



Masterarbeit

Entwicklung des Prototyps eines Systems zur Heizzeitverkürzung im Kautschukspritzguss

verfasst von

Viktoria Buchebner, BSc

eingereicht am

Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen



SPRITZGIESSEN VON
KUNSTSTOFFEN

Leiter: Univ.-Prof. Dr. Walter Friesenbichler

Montanuniversität Leoben

Leoben, 21.11.2013

Eidesstattliche Erklärung

Eidesstattliche Erklärung:

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

Viktoria Buchebner, BSc

Danksagung

Ich bedanke mich bei Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Walter Friesenbichler, Leiter des Lehrstuhls für Spritzgießen von Kunststoffen, für das Zustandekommen und die Durchsicht dieser Masterarbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dipl.-Ing. Leonhard Perko für die vorbildliche Betreuung und Unterstützung.

Bernhard Lechner danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei den praktischen Versuchen. Weiters danke ich BSc Georg Chaloupka für die Messung der in der Arbeit verwendeten Materialdaten.

Die vorliegende Masterarbeit entstand im Rahmen des FFG-Bridge Projekts „Heizzeitverkürzung“ in Kooperation mit Semperit technische Produkte GmbH, Maplan GmbH und Erwin Mach Gummitechnik GmbH. Diesen Firmenpartnern danke ich besonders für das Zustandekommen der Arbeit und die Bereitstellung von Maschinen, Materialien und Know-How.

Ein herzlicher Dank gilt auch meiner Familie für ihren Zuspruch und die aufmunternden Worte.

Kurzfassung

Die Heizzeit nimmt bei der Herstellung von Gummiformteilen durch Spritzgießen den größten Teil der Zykluszeit ein. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Verkürzung der Heizzeit durch Erwärmung des Materials bereits beim Einspritzvorgang. Die Temperaturerhöhung beim Einspritzen wird durch die Verwendung konischer Düsen mit unterschiedlichen Öffnungsdurchmessern und Öffnungswinkeln erreicht. Mit diesen Geometrien soll neben Scherströmung und der damit einhergehenden Schererwärmung auch Dehnerwärmung durch Erzeugung einer Dehnströmung realisiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden praktische Versuche an einer Spritzgießmaschine durchgeführt. Unter Verwendung von fünf verschiedenen konischen Düsen wurden Formteile gespritzt und auf ihre Eigenschaften (Druckverformungsrest und Härte Shore A) untersucht.

Des Weiteren beschäftigt sich diese Arbeit mit der Vorhersage der benötigten Heizzeit für die Produktion eines Formteils. Dazu wurde ein Visual Basic Programm erstellt, das über die Eingabe diverser Materialdaten und Konstanten aus Vernetzungsisothermen die Temperatur und den Vernetzungsgrad über die Dicke des Formteils als Funktion der Zeit ausgibt.

Um die Berechnungen des Programms zu verifizieren, wurden sowohl isotherme als auch nicht isotherme Vernetzungskurven an einem Vulkameter aufgenommen und mit den Ergebnissen des Programms verglichen. Dabei zeigte sich eine gute Übereinstimmung der Berechnung mit den gemessenen Kurven. Somit ist eine Vorhersage der benötigten Heizzeit mit dem entwickelten Programm möglich.

Aus den praktischen Versuchen an der Spritzgießmaschine wird deutlich, dass der Haupteinflussfaktor auf die Heizzeit die Einspritzarbeit ist. Eine Heizzeitverkürzung kann somit nur durch entsprechend hohe Druckverluste erreicht werden. Diese werden umso größer, je höher die Einspritzgeschwindigkeit und je enger die Düsenöffnung sind. Eine kurze Heizzeit kann also nur durch die Kombination aus der Düsengeometrie und den Einspritzbedingungen realisiert werden.

Abstract

The curing time represents the biggest part of the whole cycle time during injection molding of rubber parts. This thesis deals with the reduction of the curing time by dissipative heating of the material during the injection phase. The increase of temperature during the injection phase is accomplished by the use of conical dies with different diameters and cone angles. Using these geometries, shear and strain dissipation should be created.

Within the scope of this work practical experiments on a rubber injection moulding machine were performed. Rubber parts were injection moulded by means of five different conical dies and tested on their properties (compression set and hardness Shore A).

Furthermore this thesis deals with the prediction of the curing time that is needed to produce a rubber part. Therefore a visual basic program for the calculation of the temperature and the state of cure over the thickness of a rubber part as function of time was developed.

To verify the calculation isothermal and non isothermal measurements on a curemeter had been performed. The results were compared with the calculations of the program. The deviation was very small, indicating a good correlation between theory and experiments. Thus using the developed program a prognosis of the needed curing time of rubber part is possible.

The experiments on a rubber injection moulding machine showed that the curing time is mainly influenced by the injection work. To shorten this time a high pressure loss is needed, which is built-up by a high injection speed and a small diameter of the die. Therefore a short curing time is only achieved by the combination of a narrow die geometry and a high injection speed.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	3
2.1	VULKAMETER.....	3
2.2	VULKANISATION	5
3	BERECHNUNGSPROGRAMM	11
3.1	ZUGRUNDELIEGENDE BERECHNUNG	11
3.1.1	<i>Temperaturprofil mittels der „Finite-Differenzen-Methode“</i>	<i>11</i>
3.1.2	<i>Scorch-Index.....</i>	<i>13</i>
3.1.3	<i>Vulkanisationsgrad</i>	<i>13</i>
3.2	STARTWERTE UND APPROXIMATION DER KONSTANTEN.....	14
3.3	BERECHNUNGSABLAUF.....	15
3.4	AUSGABE DER BERECHNETEN DATEN	24
4	MODELLVERSUCHE	26
4.1	EXPERIMENTELLES	26
4.1.1	<i>Verwendete Materialien</i>	<i>26</i>
4.1.2	<i>Vulkameter</i>	<i>26</i>
4.1.3	<i>Versuchsdurchführung.....</i>	<i>27</i>
4.2	ERGEBNISSE	28
4.2.1	<i>SBR</i>	<i>28</i>
4.2.2	<i>NBR</i>	<i>32</i>
4.2.3	<i>Verbesserung der Vorhersage des Programms</i>	<i>35</i>
4.3	SCHLUSSFOLGERUNG	39
5	HAUPTVERSUCHE.....	42
5.1	EXPERIMENTELLES	42
5.1.1	<i>Verwendete Materialien</i>	<i>42</i>
5.1.2	<i>Spritzgießmaschine</i>	<i>42</i>
5.1.3	<i>Werkzeug</i>	<i>44</i>
5.1.4	<i>Messsensorik und Messdatenerfassung</i>	<i>46</i>
5.1.5	<i>Versuchsdurchführung.....</i>	<i>46</i>
5.1.6	<i>Formteilprüfung</i>	<i>49</i>
5.2	ERGEBNISSE	50
5.3	SCHLUSSFOLGERUNG	55
6	BERECHNUNG DER HAUPTVERSUCHE MIT DEM PROGRAMM	56
7	POTENTIAL DER HEIZZEITVERKÜRZUNG MITTELS DEHNERWÄRMUNG	63
8	ZUSAMMENFASSUNG	65
9	LITERATURANGABE.....	67

Inhaltsverzeichnis

10	VERWENDETE ABKÜRZUNGEN	69
11	ANHANG	70
11.1	VOLLSTÄNDIGE ERGEBNISSE DER MODELLVERSUCHE	70
11.1.1	<i>SBR</i>	70
11.1.2	<i>NBR</i>	74
11.2	VOLLSTÄNDIGE ERGEBNISSE DER HAUPTVERSUCHE	77
11.3	VOLLSTÄNDIGE ERGEBNISSE DER BERECHNUNG DER HAUPTVERSUCHE MIT DEM PROGRAMM.....	80
11.4	GEBRAUCHSANWEISUNG FÜR DIE APPROXIMATION DER KONSTANTEN ZUR BERECHNUNG DES VERNETZUNGSGRADES	82
11.4.1	<i>Approximation der Konstanten mit erster Ordnung</i>	82
11.4.2	<i>Approximation der Konstanten mit höherer Ordnung</i>	86
11.4.3	<i>Approximation für weniger als 5 Vernetzungsisothermen</i>	88
11.5	GEBRAUCHSANWEISUNG FÜR DAS BERECHNUNGSPROGRAMM	92
11.6	QUELLCODE DES PROGRAMMS ZUR HEIZZEITBERECHNUNG.....	101

1 Einleitung

Das Spritzgießen von Elastomeren stellt verfahrens- und maschinentechnisch eine der wichtigsten Möglichkeiten zur Herstellung von Gummiformteilen dar [1, 2, 3]. Dabei wird die Kautschukmischung, in Streifen- oder selten auch Granulatform, durch eine Schnecke in die Plastifiziereinheit gefördert. Dort wird die Masse auf die notwendige Verarbeitungstemperatur erwärmt. Diese liegt abhängig vom Material zwischen 70 und 110 Grad. Daraufhin wird in die beheizte Kavität eingespritzt. Nachdem die Heizzeit abgelaufen, und somit die Vulkanisation abgeschlossen ist, wird das Formteil entformt. Die Energie, die für die Vulkanisation nötig ist, wird sowohl durch Dissipation aus Dehnung und Scherung während des Einspritzens, als auch Wärmeleitung von der heißen Werkzeugwand in das Gummi-Formteil eingebracht.

Um nun die Zykluszeit verkürzen zu können, muss ein besonderes Augenmerk auf die Heizzeit, welche den größten Zeitanteil des Zyklus einnimmt, gelegt werden. Durch eine Erhöhung der Massetemperatur während des Einspritzens wird die Inkubationszeit erheblich verkürzt, wodurch das Formteil nicht mehr so lange geheizt werden muss, um vollständig zu vulkanisieren.

Die Erhöhung der Massetemperatur durch Ausnutzen der Dissipation in Form von Schererwärmung während des Einspritzvorgangs ist bereits Stand der Technik und am Markt für Gummiverarbeitungsmaschinen vertreten. Im Rahmen dieser Arbeit soll zusätzlich zur auftretenden Schererwärmung auch die Dehnerwärmung durch Verwendung konischer Düsen ausgenutzt werden.

Des Weiteren wird in dieser Arbeit ein Visual Basic Programm (Fa. Microsoft, Redmond, USA) programmiert. Es stellt den Temperaturverlauf und den Vernetzungsgrad eines flächigen Formteils über die Dicke vom Zeitpunkt des Einspritzens bis zu einem vorgegebenen Endzeitpunkt dar. Zusätzlich kann die Heizzeit, die für einen gewünschten Vernetzungsgrad benötigt wird, vorausberechnet werden. Um die Berechnungen des Programms zu verifizieren, werden Modellversuche an einem Vulkameter durchgeführt. Dabei werden sowohl isotherme als auch anisotherme Vernetzungskurven aufgenommen und mit den Ergebnissen des Programms verglichen. Mit den daraus gewonnen Erkenntnissen wird das Programm weiter verbessert.

Die Hauptversuche werden an einer Gummispritzgussmaschine durchgeführt. Dabei wird im Versuchswerkzeug die Standarddüsenplatte durch vier Düsenplatten mit

1. Einleitung

verschiedenen Öffnungswinkeln und Düsenöffnungen ersetzt. Die fertigen Formteile werden dann auf ihren DVR untersucht, um herauszufinden, mit welcher Düse eine Heizzeitverkürzung erreicht werden kann, ohne das Material zu schädigen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Vulkameter

Die Beschreibungen in diesem Kapitel werden gekürzt und überarbeitet aus [4] wiedergegeben.

Zur Charakterisierung des Verarbeitungsverhaltens sowie für die Berechnung von Produktionsprozessen ist die quantitative Erfassung des rheologischen Verhaltens von Kautschukmischungen unabdingbar. Bei Kautschuken sind zusätzlich zu den Fließkurven (Zusammenhang zwischen Schergeschwindigkeit und Schubspannung) auch die Vulkanisationskurven (Vernetzungsisothermen) wichtig. Mit Hilfe des Vulkameters können diese aufgezeichnet und somit der Verlauf der Vernetzung verfolgt werden.

Die Vulkanisationskurven ergeben sich aus der zeitlichen Änderung des Schubmoduls, der Schubkraft beziehungsweise des Drehmoments bei konstanter Temperatur. Zur Bestimmung dieser Kurve wird eine dynamische Messung durchgeführt. Dabei wird eine sinusförmige Schwingung aufgezeichnet und die sich ergebende Hüllkurve dargestellt (siehe Abbildung 1).

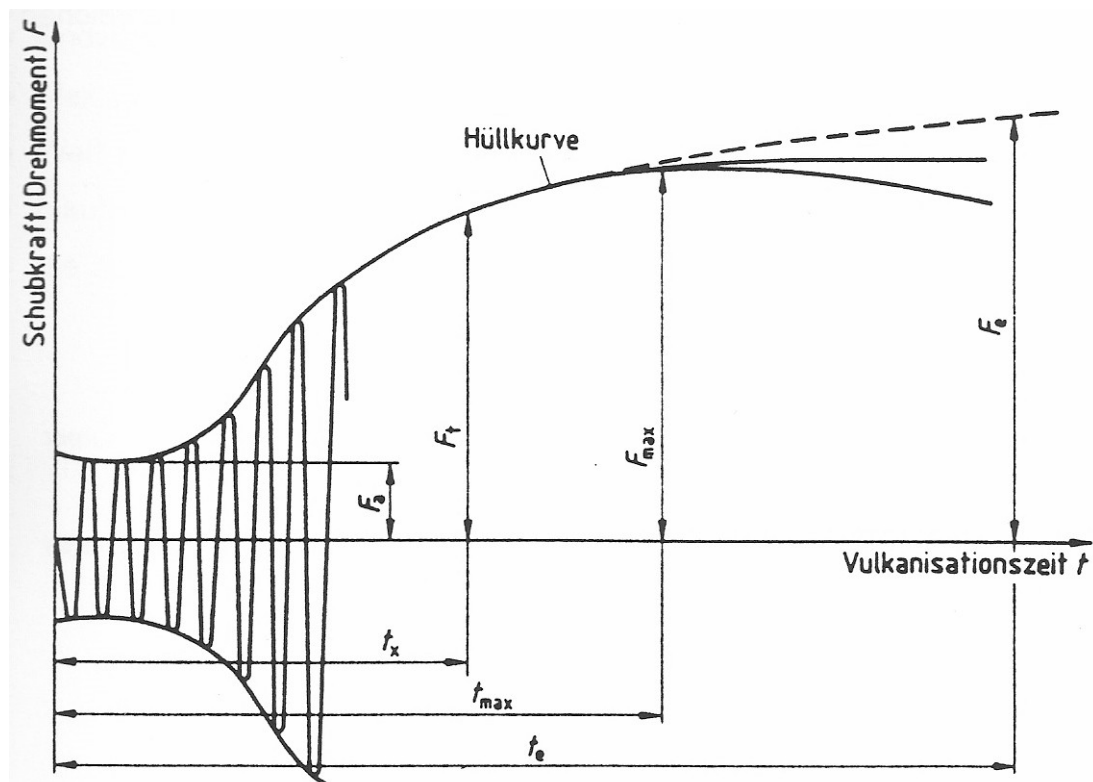


Abbildung 1: Messung einer Vernetzungsisothermen [5]

Nach DIN 53 529 gibt es generell zwei Arten der Vulkametermessung. Bei der ersten Variante wird eine Weg- oder Winkelamplitude vorgegeben und die Kräfte bzw. Drehmomente aufgezeichnet. Die andere Variante gibt eine Kraft oder ein Drehmoment vor und misst die dadurch resultierenden Weg- oder Winkelamplituden. Es wird immer unter Inertgas oder Luftabschluss geprüft. Da Kautschuke keine guten Wärmeleiter sind, sollte die Probe eine möglichst geringe Dicke (≤ 5 mm) aufweisen.

Vulkameter gibt es mit und ohne Rotor (siehe Abbildung 2). Geräte mit Rotor haben den großen Nachteil, dass dieser nicht beheizt werden kann und die Probemengen relativ groß sein müssen. Rotorlose Vulkameter haben ein Prüfkammervolumen von rund 4 cm^3 . Das entspricht der Hälfte der Größe bei Geräten mit Rotoren. Für die Verwendung von rotorlosen Vulkametern sprechen vor allem die genauere Auswertung bei hohen Vernetzungsgeschwindigkeiten sowie die bessere Ermittlung der Vulkanisationskinetik für die Vulkanisationszeitberechnung.

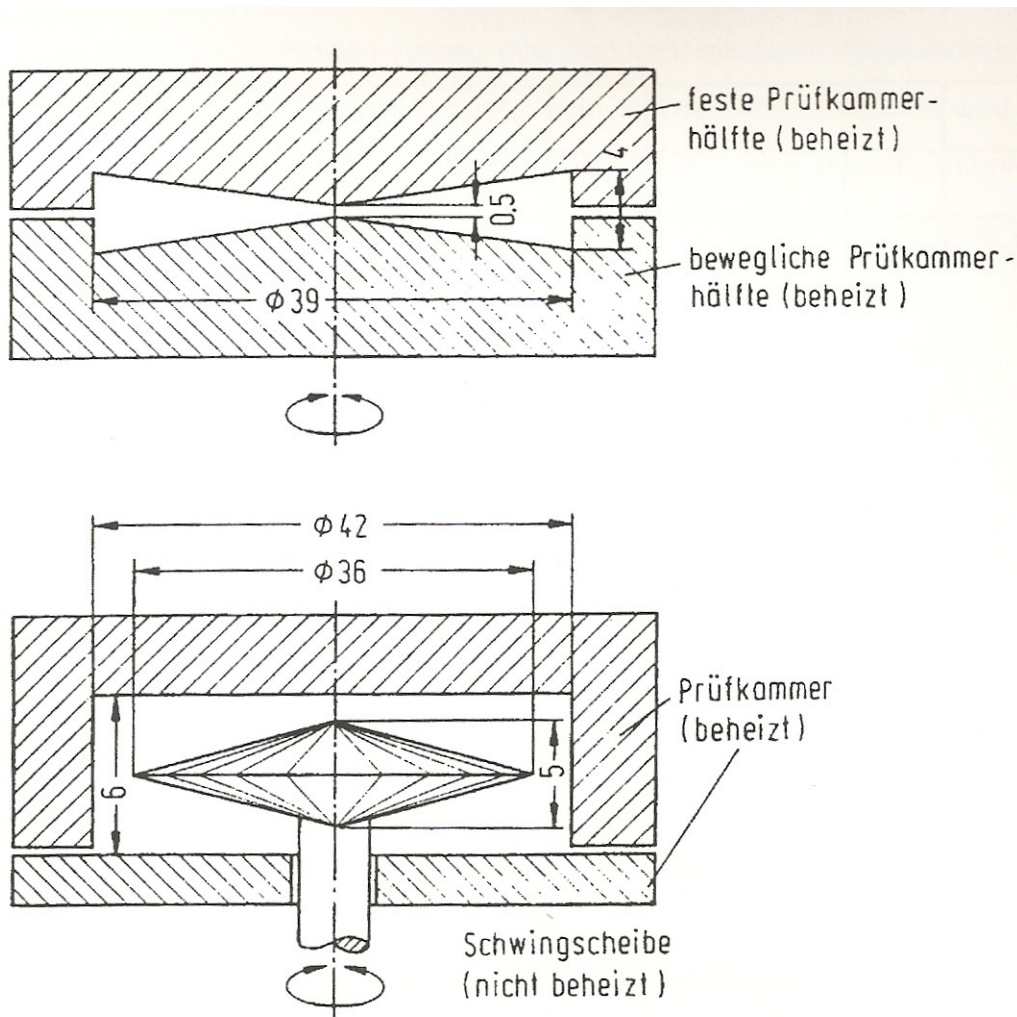


Abbildung 2: Vulkameterbauformen [6]

2.2 Vulkanisation

Beim Spritzgießen von Elastomeren erfolgt die Vernetzungsreaktion direkt in der Kavität. Die dafür benötigte Energie wird über die Ober- und Unterseite des Werkzeuges durch Wärmeleitung eingebracht [6].

Berührt die Masse die Wand, so strebt ihre Temperatur gegen die des Werkzeuges. Da die Oberseite und die Unterseite des Werkzeuges auf gleicher Temperatur gehalten werden, kann die Temperaturverteilung über den Querschnitt als symmetrisch angenommen werden. Die Kavität wird für die Beschreibung des Erwärmungsvorgangs als zweidimensionale ebene Platte betrachtet. Da Länge und Breite der Platte um ein vielfaches größer sind als deren Dicke, kann von einem eindimensionalen Wärmetransport in Dickenrichtung ausgegangen werden.

Somit ergibt sich die Differentialgleichung für die Wärmeleitung in die Kautschukmasse laut Formel 1 (aus [7]):

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (1)$$

ρ ... Dichte in kg/m³

c_p ... Wärmekapazität bei konstantem Druck in J/kgK

λ ... Wärmeleitfähigkeit in W/mK

T ... Temperatur in K

t ... Zeit in s

x ... Ort in m

Mit der Einbringung der Wärme beginnt die Vulkanisation. Der gesamte Vulkanisationsverlauf lässt sich in folgende drei Phasen unterteilen [8] (siehe Abbildung 3):

- Inkubationsphase
- Vernetzungsphase
- Kühlphase

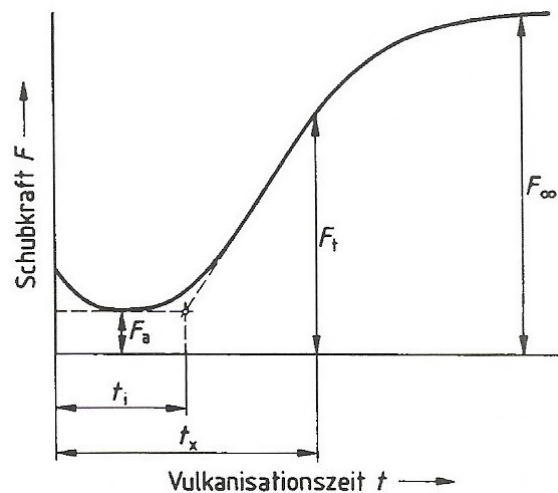


Abbildung 3: Schmatischer Vulkanisationsverlauf [9]; t_i ...Inkubationszeit in s, t_x ...Reaktionszeit in s, F_a ...minimale Schubkraft in N, F_t ...Schubkraft zur Reaktionszeit t_x in N, F_∞ ...maximale Schubkraft in N

Die Inkubationsphase wird mit dem Scorch-Index laut Gleichung 2 beschrieben. Dieser gibt das Verhältnis der laufenden Zeit zur Inkubationszeit wieder. Am Beginn der Vernetzungsreaktion hat der Scorch-Index den Wert 0 und nach Ablauf der Inkubationszeit ergibt sich der Wert 1.

$$S = \int_t \frac{dt}{t_i(T)} \quad (2)$$

S ... Scorch-Index

t_i ... Inkubationszeit in s

Je höher die Temperatur bei der Vulkanisation ist, umso geringer ist die Inkubationszeit. Diese Temperaturabhängigkeit kann durch die folgende Arrheniusfunktion (Gleichung 3) beschrieben werden:

$$t_i(T) = t_i(T_0) \cdot e^{-\frac{E_{t_i}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (3)$$

E_{t_i} ... Aktivierungsenergie der Inkubationszeit in J/mol

R ... Gaskonstante in J/(mol·K)

T_0 ... Referenztemperatur in K

Erreicht der Scorch-Index den Wert 1, ist die Inkubationszeit abgelaufen und die Vernetzung beginnt. Bei der Vernetzung werden chemische Brücken zwischen den makromolekularen Ketten aufgebaut. Das somit entstehende Netzwerk bestimmt im Wesentlichen die Eigenschaften des Elastomers. Die Vernetzungsreaktion kann durch das Geschwindigkeitsgesetz laut Gleichung 4 (aus [9]) beschrieben werden [9].

$$\frac{dx}{dt} = k^{(n)} \cdot (1 - x)^n \quad (4)$$

x ... Vernetzungsgrad

dx/dt ... Vernetzungsgeschwindigkeit

k ... Vernetzungsgeschwindigkeitskonstante n-ter Ordnung in s

n ... Reaktionsordnung

Der Vernetzungsgrad x wird dabei aus der isothermen Vulkameterkurve (Vernetzungsisotherme, siehe Abbildung 4) nach Gleichung 5 bestimmt [4].

$$x = \frac{M_t - M_a}{M_\infty - M_a} \quad (5)$$

M_t ... Drehmoment zur Zeit t in Nm

M_a ... Anfangswert des Drehmoments in Nm

M_∞ ... Endwert des Drehmoments in Nm

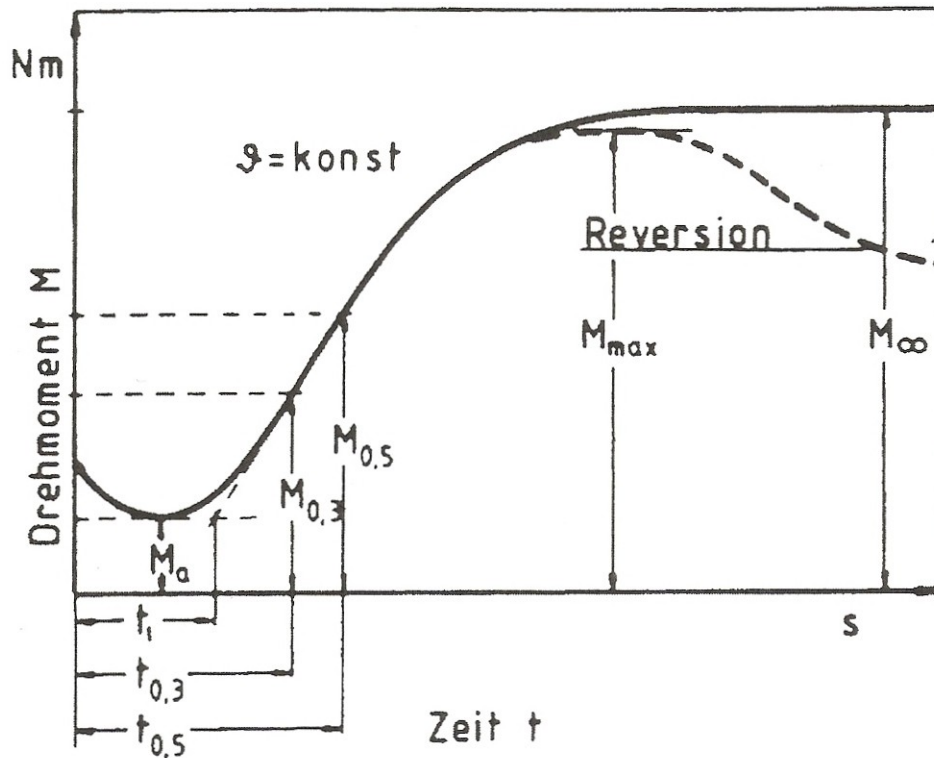


Abbildung 4: Schematischer Verlauf von Vernetzungsisothermen [10]

Ein Index für die Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion ist die Vernetzungsgeschwindigkeitskonstante k . Diese ist abhängig von der Temperatur und kann wiederum mittels der Arrheniusfunktion (Gleichung 6) beschrieben werden.

$$k(T) = k(T_0) \cdot e^{-\frac{E_k}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (6)$$

E_k ... Aktivierungsenergie der Vernetzungsgeschwindigkeitskonstanten in J/mol

Die Reaktionsordnung kann über die Auftragung von $\ln(1-x)$ über die Zeit bestimmt werden (Abbildung 5).

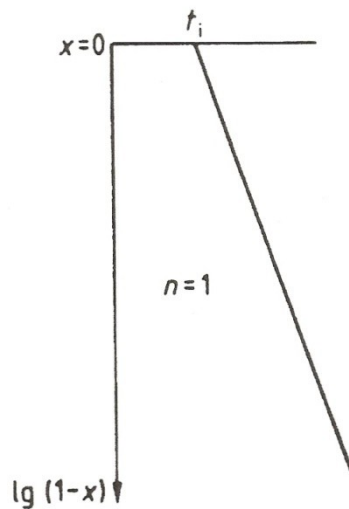


Abbildung 5: Auftragung zur Bestimmung der Reaktionsordnung n [9]

Ergibt sich bei dieser Auftragung eine Gerade, handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung. Krümmt sich die Umsatzkurve konkav gegen die Zeitachse, ist die Ordnung höher als eins. Bei einer Krümmung konvex gegen die Zeitachse handelt es sich um eine Reaktionsordnung kleiner eins (siehe Abbildung 6) [9].

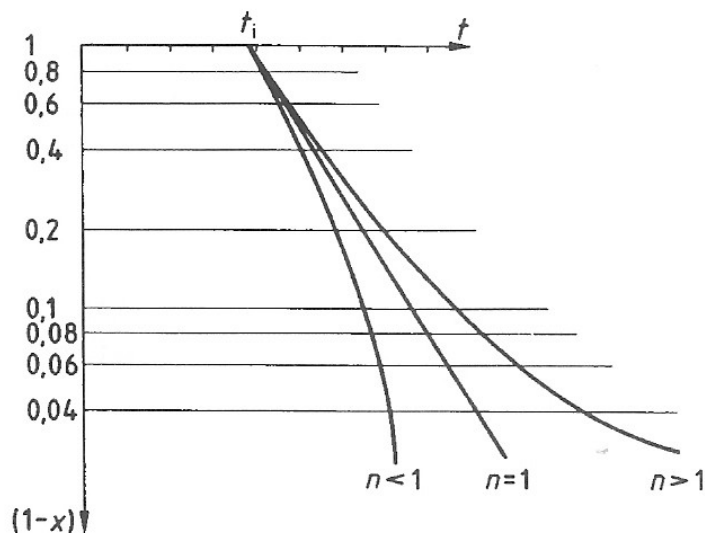


Abbildung 6: Umsatzkurve für Ordnung $n=1$ und Ordnung $n \neq 1$ [9]

Die Reaktionsordnung zweier Vernetzungsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen kann voneinander abweichen. Diese Temperaturabhängigkeit lässt sich durch die Arrheniusfunktion laut Gleichung 7 beschreiben.

$$n(T) = n(T_0) \cdot e^{-\frac{E_n}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (7)$$

Der Reaktionsordnung n kommt in den oben angeführten Geschwindigkeitsgesetzen nur eine formale Bedeutung zu, wenn über den Chemismus der Vernetzungsreaktion nichts weiter bekannt ist. Weiters kann sie in keinem Fall mit der Molekularität der Vernetzungsreaktion gleichgesetzt werden. Treten zusammengesetzte Reaktionen wie Parallel- oder Folgereaktionen auf, wird dies durch eine gebrochene Reaktionsordnung erkennbar. In diesem Fall dürfte das allgemein gültige Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung 4) nicht mehr angewendet werden. Für verfahrenstechnische Berechnungen gibt Gleichung 4 jedoch den Verlauf der Vernetzungsisothermen hinreichend genau wieder [9].

Im Programm zur Abschätzung der Heizzeit von Formteilen (Kapitel 3) wird die Ordnung nicht nach der in Abbildung 6 dargestellten Methode bestimmt, da mit dieser die Ordnung nur angenähert werden kann. Aufgrund dieser Ungenauigkeit lässt sich die Vernetzungsreaktion nicht gut abbilden. Deshalb wurde zur genauen Bestimmung der Ordnung n eine Excel-Datei (siehe Kapitel 3.2) erstellt.

Nach der Entformung aus dem Werkzeug beginnt die Kühlphase, die somit die dritte Phase des Vulkanisationsprozesses ist. Aufgrund der Restwärme im Formteil wird die Vernetzung nicht sofort gestoppt, sondern läuft weiter, obwohl das Teil nicht mehr direkt beheizt wird. Diese Nachvernetzung ist ein wichtiger Aspekt der wirtschaftlichen Fertigung, da Formteile bereits vor dem Erreichen des optimalen Vernetzungsgrades entformt werden können. Außerhalb des Werkzeugs laufen meist unkontrollierbare und somit schwer simulierbare Vorgänge ab, weshalb sich die Berechnung dieser dritten Phase als sehr schwierig herausstellt. Die Entformung mit Pressluft, stark unterschiedliche Umgebungstemperaturen bzw. die Lagerung in Drahtkörben oder auf Ablegeplatten mit unterschiedlichen Oberflächentemperaturen erfordert große Erfahrung auf dem Gebiet der Wärmeübertragung. Für die praktische Anwendung von Vulkanisationsberechnungen ist die Berechnung der Vernetzung in der Kavität ausreichend [4].

3 Berechnungsprogramm

Das erstellte Programm berechnet die Temperatur, den Scorch-Index und den Vulkanisationsgrad über die Formteildicke eines einfachen, flachen Formteils. Dadurch kann die Heizzeit für das betreffende Formteil abgeschätzt werden. Verwendet wurde die Software Visual Basic Express 2010 der Firma Microsoft, Redmond, USA. Die Ergebnisse der Berechnung werden im Programm angezeigt und können auch als Excel-Datei ausgegeben und gespeichert werden. Der Quellcode ist dieser Arbeit im Anhang beigefügt.

3.1 Zugrundeliegende Berechnung

3.1.1 Temperaturprofil mittels der „Finite-Differenzen-Methode“

Die Wärmeleitung von der Werkzeugwand in den Kautschuk und das sich somit ergebende Temperaturprofil lässt sich mit Gleichung 1 beschreiben. Die analytische Lösung dieser Gleichung erfolgt über die Methode der Finiten Differenzen. Dafür wird die Differentialgleichung zuerst diskretisiert. Dabei ist n der Laufindex für die Gitterpunkte (Ort) und i der Laufindex für die Zeitschritte. Somit ergibt sich ein Netz wie in Abbildung 7.

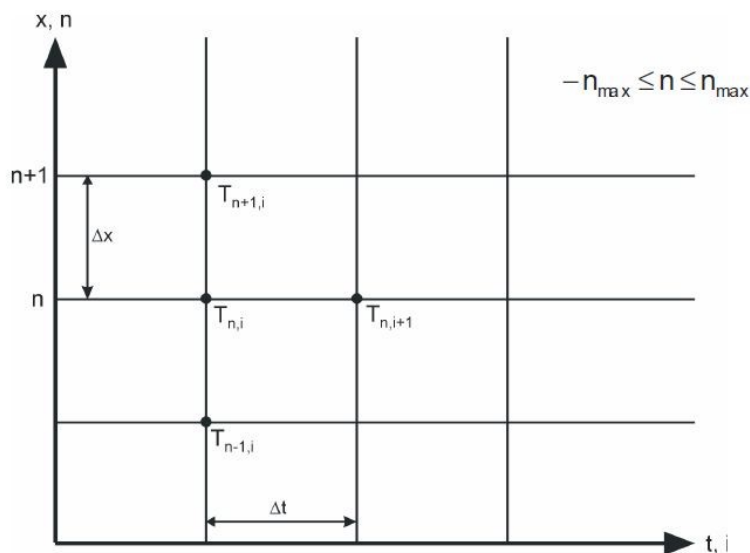


Abbildung 7: Gitter des Finite-Differenzen Verfahrens [7]

Weiters gilt unter Verwendung der expliziten Differenzen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{n,i} = \frac{T_{n,i+1} - T_{n,i}}{\Delta t} \quad (8)$$

und

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)_{n,i} = \frac{T_{n+1,i} - 2 \cdot T_{n,i} + T_{n-1,i}}{\Delta x^2} \quad (9)$$

Bringt man nun die Differentialgleichung 1 in folgende Form

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right) \quad (10)$$

und setzt Gleichung 8 und Gleichung 9 unter Annahme konstanter Materialparameter in Gleichung 10 ein, erhält man die Formel zur Berechnung des Temperaturprofils (Gleichung 11):

$$T_{n,i+1} = T_{n,i} + \frac{\lambda \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p} \cdot \frac{T_{n+1,i} - 2 \cdot T_{n,i} + T_{n-1,i}}{\Delta x^2} \quad (11)$$

Der Koordinatenursprung wurde zur Berechnung des Temperaturprofils an den oberen Rand der Kavität gelegt. Dadurch ergeben sich die zwei Randbedingungen, die berücksichtigt werden müssen, wie folgt:

Zwischen der Werkzeugwand und der Masse in der Kavität bildet sich die Kontakttemperatur T_K nach den Gleichungen 12 und 13.

$$T_K = \frac{T_1 \cdot b_1 + T_2 \cdot b_2}{b_1 + b_2} \quad (12)$$

$$b = \sqrt{\lambda \cdot \rho \cdot c_p} \quad (13)$$

Daher ergibt sich die erste Randbedingung wie folgt (Gleichung 14):

$$T(x = 0, t) = T_K(t) \quad \text{und} \quad T(x = s, t) = T_K(t) \quad (14)$$

Die zweite Randbedingung folgt aus der Annahme, dass zu Beginn des Erwärmungsvorgangs die Temperatur der Kautschukmasse über die Dicke konstant und bekannt ist (Gleichung 15):

$$T(x, t = 0) = T_{\text{Start}} \quad \text{mit} \quad 0 \leq x \leq s \quad (15)$$

3.1.2 Scorch-Index

Der Scorch-Index beschreibt die Inkubationsphase. Er gibt das Verhältnis zwischen der laufenden Zeit und der Inkubationszeit wieder (siehe Gleichung 2). Durch Integration von Gleichung 2 lässt sich der Scorch-Index an einem bestimmten Punkt x zu einem bestimmten Zeitpunkt t unter isothermen Bedingungen berechnen. Für eine anisotherme Berechnung wird der Scorch-Wert nur für einen kurzen Zeitschritt Δt (siehe Gleichung 16) bestimmt und danach die einzelnen Werte aufsummiert.

$$\Delta S = \frac{1}{t_i(T)} \cdot \Delta t \quad (16)$$

3.1.3 Vulkanisationsgrad

Ausgehend vom Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung 4) lässt sich durch Integration der Vernetzungsgrad des Formteils bestimmen. Für eine Reaktion erster Ordnung ($n=1$) erhält man folgende Gleichung 17 (aus [11]).

$$X = 1 - (1 - X_{\text{alt}}) \cdot e^{-k \cdot dt} \quad (17)$$

X ... Vernetzungsgrad in %

X_{alt} ... Vernetzungsgrad vor dem Zeitschritt in %

Handelt es sich bei der Reaktion um eine Reaktion mit von eins abweichender Ordnung ($n \neq 1$) kommt Gleichung 18 (aus [11]) zur Anwendung.

$$X = 1 - \sqrt[1-n]{(1 - X_{\text{alt}})^{1-n} - k \cdot (1 - n) \cdot dt} \quad (18)$$

3.2 Startwerte und Approximation der Konstanten

Vor dem Start der Berechnung müssen folgende Werte eingegeben werden:

- Temperatur der Kautschukmischung beim Einspritzen
- Temperatur des Werkzeugs
- Dicke des Formteils
- Anzahl der Berechnungspunkte über die Formteildicke

Weiters werden folgende Materialdaten der Kautschukmischung und des Werkzeugstahls benötigt:

- Wärmeleitfähigkeit λ
- Dichte ρ
- Wärmekapazität c_p

Zuletzt müssen noch die folgenden Konstanten eingegeben werden:

- Referenztemperatur T_0 für die Arrheniusfunktion
- Reaktionsgeschwindigkeit k , die Inkubationszeit t_i und die Reaktionsordnung n bei Referenztemperatur
- Aktivierungsenergien E_k , E_{t_i} , E_n für die jeweiligen Temperaturverschiebungen

Für die Ermittlung dieser Konstanten benötigt man mindestens zwei Vernetzungsisothermen, welche bei zwei verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden. Aus diesen Kurven überträgt man bestimmte Stützpunkte (Zeit t und zugehöriger Vulkanisationsgrad X) in ein Excel Sheet. In diesem werden dann die gemessenen Stützpunkte mittels Minimierung der Fehlerquadrate approximiert. Abbildung 8 zeigt den schematischen Verlauf der Stützpunkte der Vernetzungsisothermen und deren Approximation.

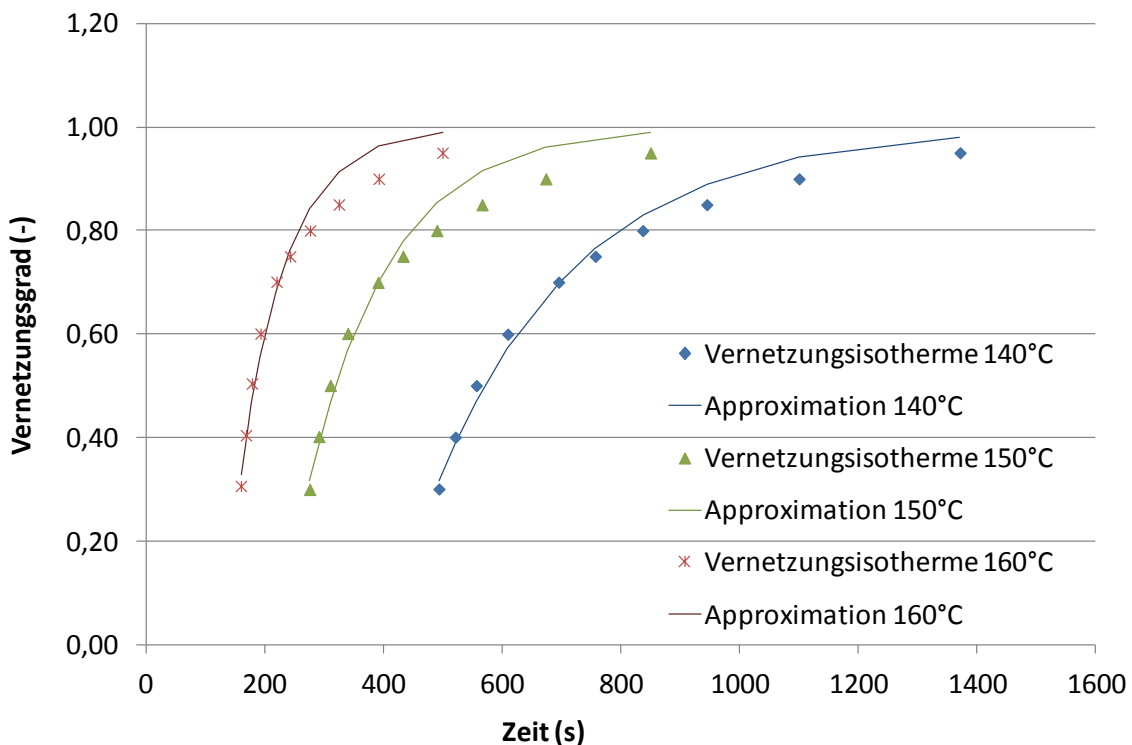


Abbildung 8: Schematischer Verlauf der Approximation der SBR-Mischung

Aus dieser Approximation erhält man dann die Reaktionsgeschwindigkeit k , die Inkubationszeit t_i und die Reaktionsordnung n der Referenztemperatur T_0 . Desweiteren ergeben sich daraus auch die Aktivierungsenergien für die Inkubationszeit E_{ti} , die Reaktionsgeschwindigkeit E_k und die Ordnung E_n . Diese Konstanten werden für die jeweiligen Arrheniusfunktionen der Temperaturverschiebung benötigt.

3.3 Berechnungsablauf

Das Programm verfügt über zwei Berechnungsmodi. Der erste Modus „Heizzeit“ berechnet für ein bestimmtes Formteil mit den gegebenen Startwerten die erforderliche Heizzeit. Der zweite Modus „Vulkanisationsgrad“ gibt den Vulkanisationsgrad des Formteils über die Dicke nach einer bestimmten vorgegebenen Zeit aus.

Die Berechnung erfolgt immer bis zur Mitte der Kavität, da sich aufgrund der gleichen Temperaturen oben und unten im Werkzeug ein symmetrisches Profil ergibt.

Abbildung 9 veranschaulicht den gesamten Berechnungsablauf des Programms. Am Anfang der Berechnung werden bei beiden Berechnungsmodi die eingegebenen Startwerte, Materialdaten und Konstanten ins Programm eingelesen. Danach werden die Randbedingungen festgelegt und die Anzahl der Berechnungspunkte mittels Konvergenzkriterium (Gleichung 19 aus [7]) geprüft.

$$\frac{2 \cdot \lambda \cdot \Delta t}{\rho \cdot c_p \cdot \Delta x^2} \leq 1 \quad (19)$$

Durch ein zu kleines Δx wird dieses Kriterium nicht mehr erfüllt und das Finite-Differenzen-Verfahren konvergiert nicht. In diesem Fall errechnet das Programm automatisch die maximal mögliche Punkteanzahl aus und gibt sie vor.

Direkt nach der Füllung der Kavität, zum Zeitpunkt $t=0$, ist die Temperatur des Materials über die gesamte Dicke des Formteils konstant. Der Wert der Temperatur wird über den Eingabewert „Starttemperatur“ festgelegt. Der Scorch-Index hat zu diesem Zeitpunkt über die gesamte Dicke den Wert 0.

Im nächsten Zeitschritt wird für den ersten Punkt m_1 über die Dicke die aktuelle Temperatur berechnet. Für denselben Punkt wird anschließend die Inkubationszeit bei dieser Temperatur mittels der zugehörigen Arrheniusfunktion ermittelt. Da jetzt die Inkubationszeit bekannt ist, kann auch der Scorch-Index dieses Punktes berechnet werden.

Die Temperatur und der Scorch-Index werden dann für jeden Punkt m_x über die Dicke des Formteils kalkuliert. Im nächsten Schritt wird die Zeit um einen kurzen Zeitschritt Δt erhöht. Es wird wieder für jeden Punkt m_x die aktuelle Temperatur und der Scorch-Index bestimmt. Überschreitet nun der Scorch-Index in einem Punkt den Wert 1, wird in diesem Punkt der zugehörige Vulkanisationsgrad berechnet. Sind die Berechnungen der aktuellen Temperatur, des Scorch-Index und des Vulkanisationsgrades für jeden Punkt m_x über die Dicke erfolgt, wird die Zeit wieder um Δt erhöht.

Im Berechnungsmodus „Heizzeit“ wird dieser Kreislauf solange wiederholt, bis die vorgegebene Vernetzungsbedingung am Rand und in der Mitte erfüllt ist. Im Modus „Vernetzungsgrad“ stoppt die Berechnung, wenn die dem Programm eingegebene maximale Zeit t_{\max} („Berechnungsende“) erreicht ist.

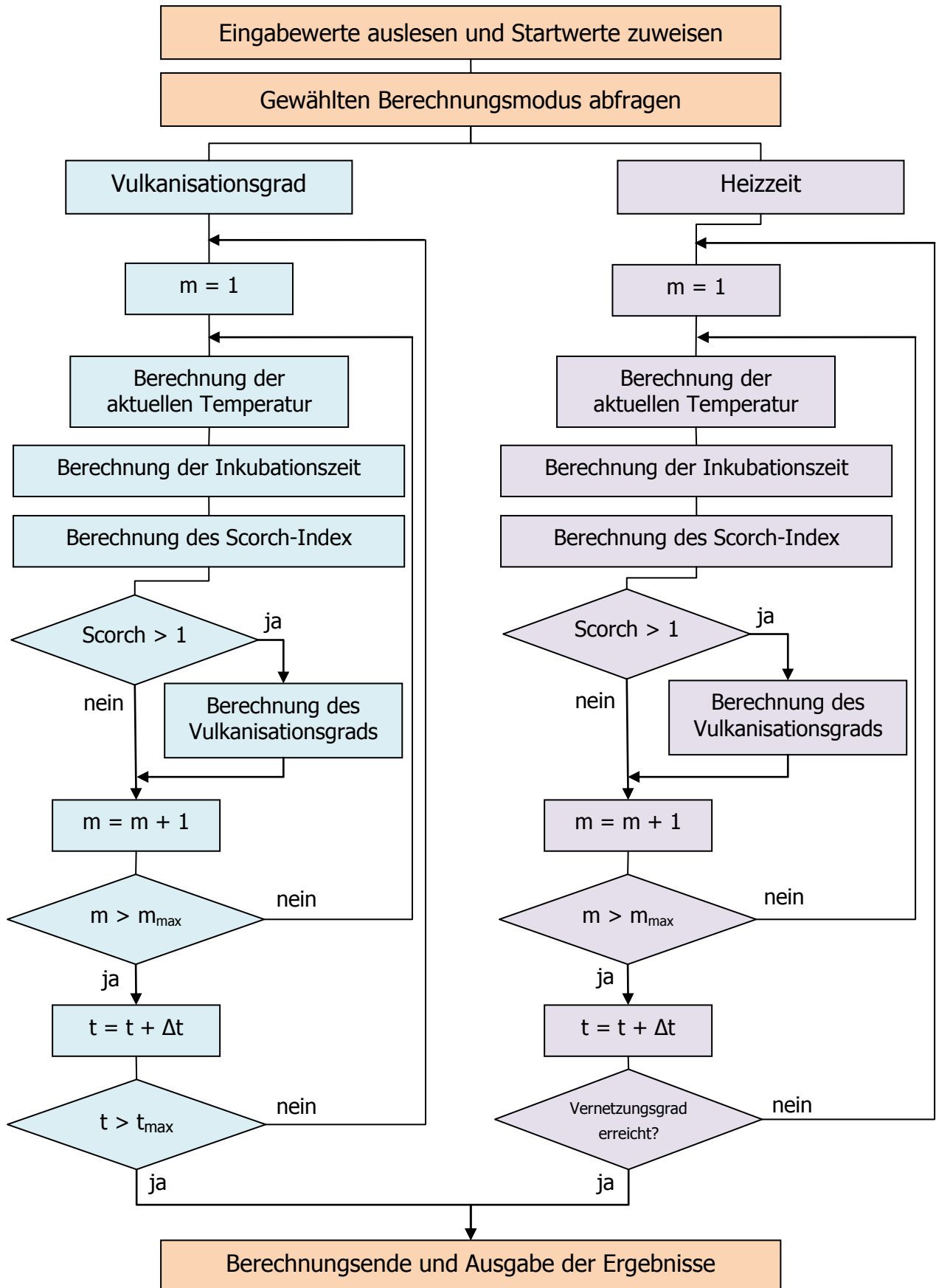


Abbildung 9: Berechnungsablauf des Programms

3.4 Präsentation des Programms

Das Programm zur Berechnung des Vulkanisationsgrades beziehungsweise der Heizzeit wird als stand-alone Anwendung (.exe) aufgerufen. Der Startbildschirm verfügt über drei Hauptbedienfelder (Buttons). Über den Button „Berechnen“ wird der jeweilige Berechnungsmodus ausgeführt. Mithilfe von „Speichern“ können die errechneten Daten in einer Excel-Datei ausgegeben werden. Der Button „Beenden“ beendet schließlich das Programm (siehe Abbildung 10).

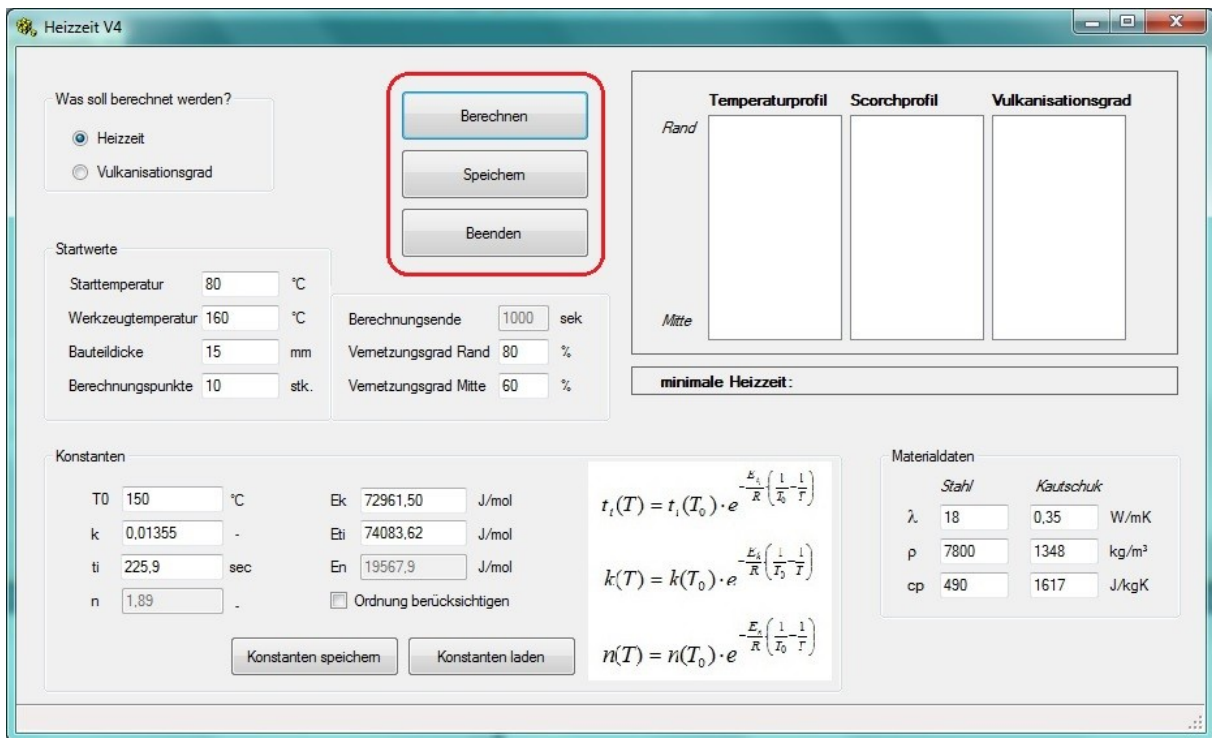


Abbildung 10: Benutzeroberfläche des Programms zur Heizzeitberechnung

Vor jeder Berechnung müssen die Startwerte für die Konstanten der Temperaturverschiebung sowie die Materialdaten des Kautschuks und des Werkzeugstahls eingegeben werden. Abbildung 11 zeigt die jeweiligen Eingabefelder.

3. Berechnungsprogramm

Abbildung 11: Eingabe der Startwerte, der Materialdaten und der Konstanten der Temperaturverschiebung

Über die beiden Buttons „Konstanten speichern“ und „Konstanten laden“ (Abbildung 12) können die eingegebenen Daten in ein Excel Sheet gespeichert, beziehungsweise schon gespeicherte Konstanten wieder ins Programm geladen werden.

3. Berechnungsprogramm

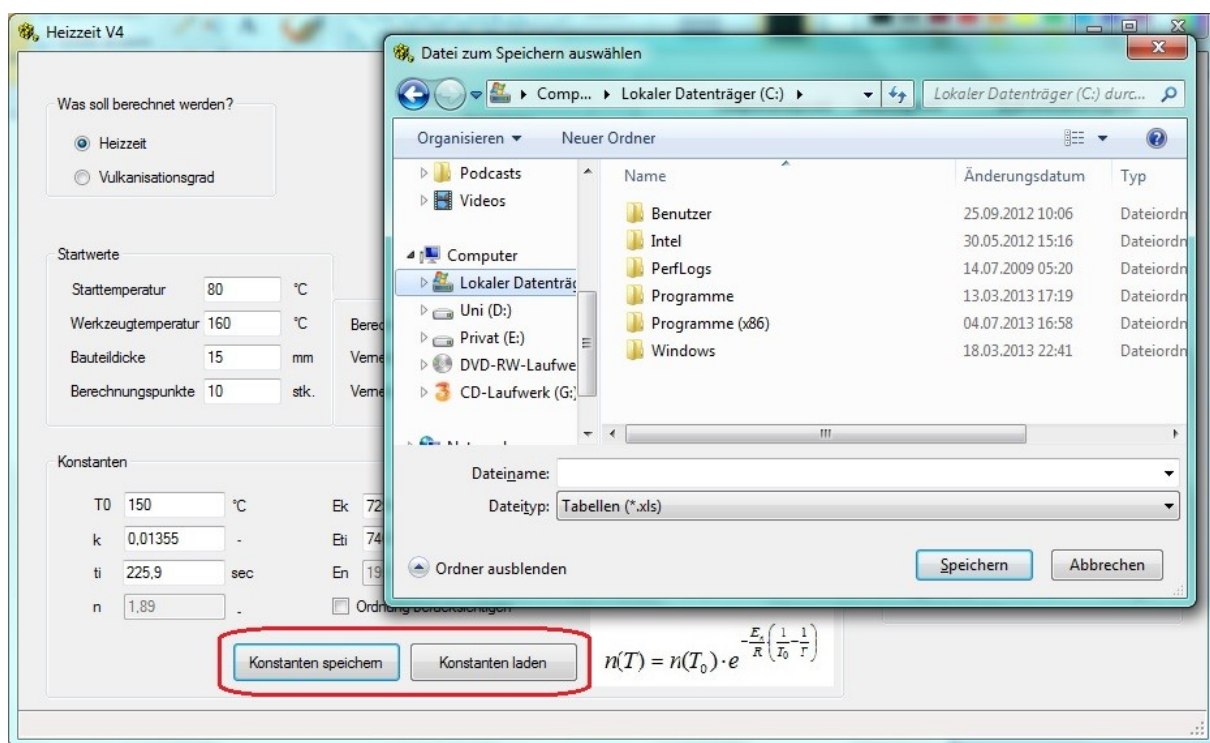


Abbildung 12: Konstanten speichern oder laden

Des Weiteren kann im Programm ausgewählt werden, ob die Reaktionsordnung berücksichtigt wird oder nicht (siehe Abbildung 13). Wird diese mit einbezogen, müssen die Ordnung n der Referenztemperatur T_0 sowie die Aktivierungsenergie E_n eingegeben werden. Weiters ist zu beachten, dass sich durch die Berücksichtigung der Ordnung die Konstanten k , t_i , E_k sowie E_{t_i} ebenfalls ändern. Aus diesem Grund gibt es für die Approximation der Konstanten ein Excel-Sheet mit, und eines ohne Berechnung der Ordnung.

3. Berechnungsprogramm

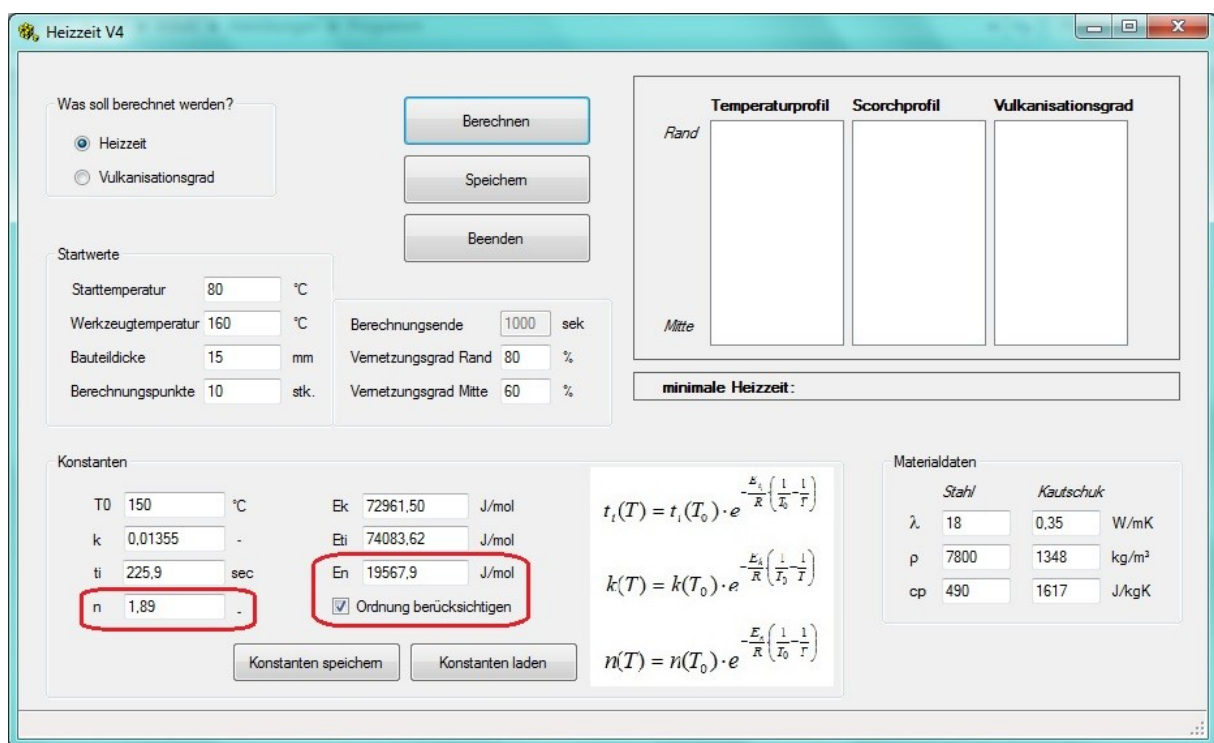


Abbildung 13: Berücksichtigung der Ordnung

Das Programm verfügt über zwei Berechnungsmodi. Im ersten Modus „Heizzeit“ wird die benötigte Heizzeit für ein Formteil berechnet. Dafür muss man zuerst den gewünschten Vernetzungsgrad am Rand und in der Mitte vorgeben, wie Abbildung 14 (links) zeigt. Der zweite Berechnungsmodus „Vulkanisationsgrad“ gibt den Temperaturverlauf und den Vulkanisationsgradverlauf über die Dicke des Formteils bis zum eingegebenen Berechnungsende wieder (siehe Abbildung 14, rechts).

3. Berechnungsprogramm

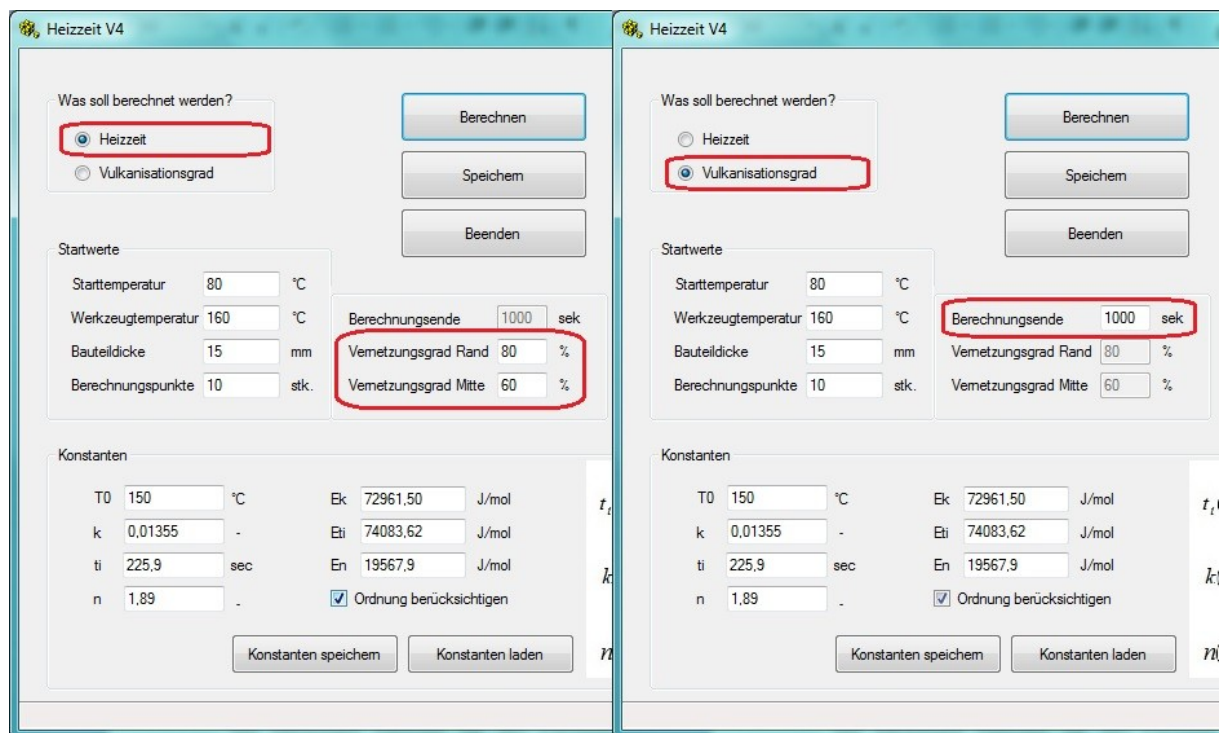


Abbildung 14: Berechnungsmodi des Programms und die dafür benötigte Eingaben; links: Modus „Heizzeit“, rechts: Modus „Vulkanisationsgrad“

Die Ergebnisse am Berechnungsende sowie die errechnete Heizzeit werden direkt im Programm dargestellt (Abbildung 15). Die gesamten kalkulierten Daten des Temperaturprofils, des Scorchprofils und des Vulkanisationsgradprofils über die Dicke zu jedem Zeitpunkt können über den Button „Speichern“ in einer Excel-Datei ausgegeben werden (Abbildung 16).

3. Berechnungsprogramm

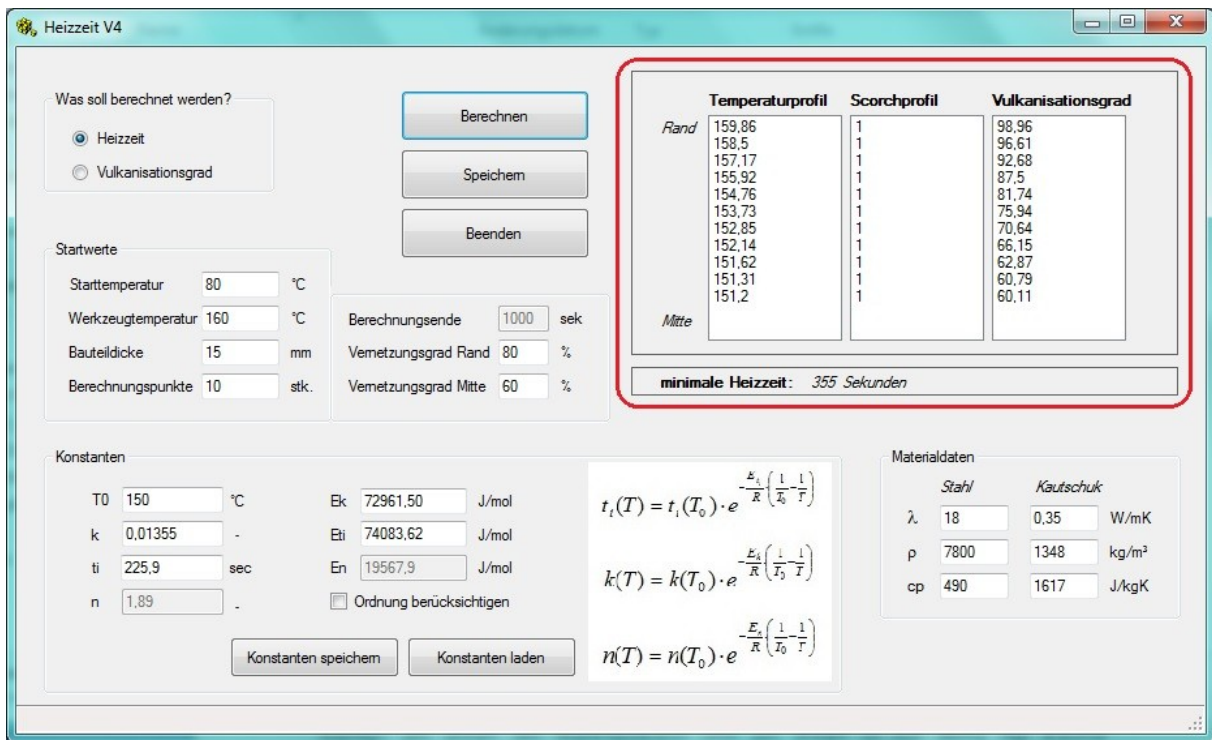


Abbildung 15: Ausgabe der berechneten Daten im Programm

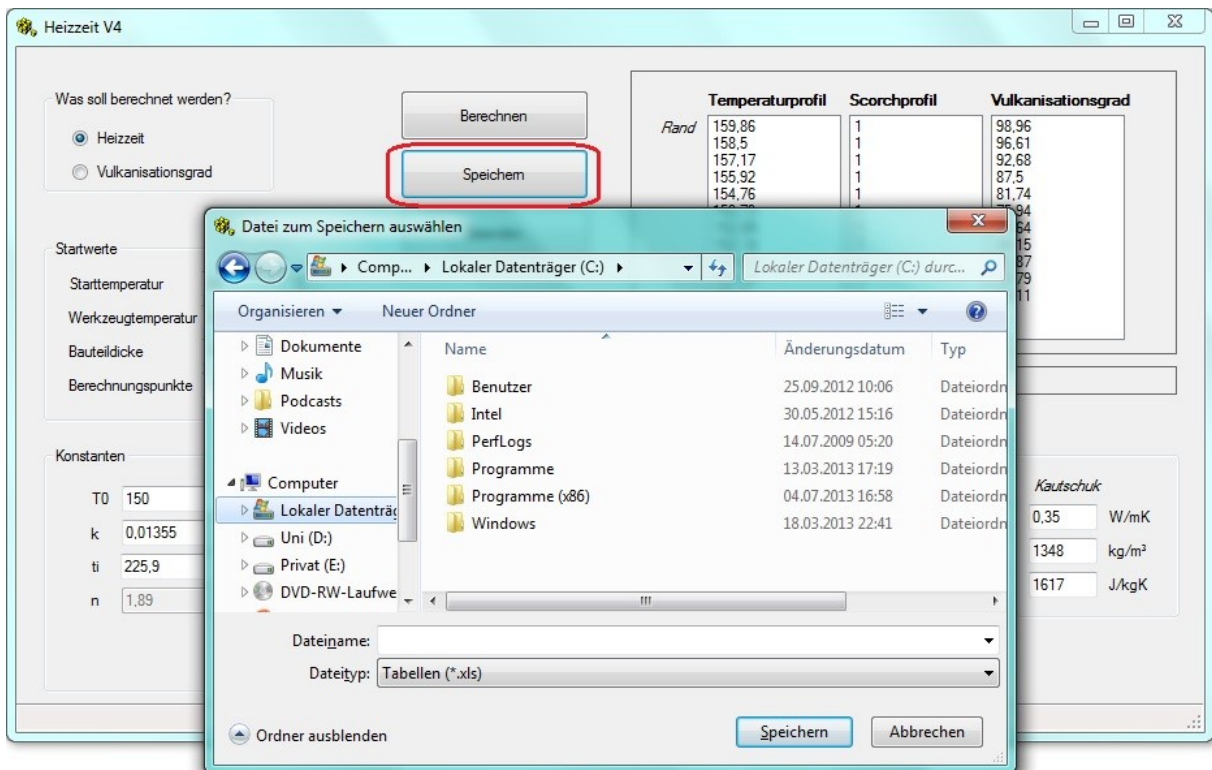


Abbildung 16: Speichern der berechneten Ergebnisse

3.4 Ausgabe der berechneten Daten

Das berechnete Profil der Temperatur, des Scorch-Index und des Vulkanisationsgrades am Berechnungsende wird direkt im Programm ausgegeben (siehe Abbildung 15). Zusätzlich verfügt das Programm über die Funktion, die Berechnung als Excel-Datei zu speichern. Dies geschieht mittels des Buttons „Speichern“.

In dieser Excel-Datei werden im ersten Tabellenblatt die gesamten Eingabewerte gespeichert. Auf dem nächsten Blatt wird die Berechnung im Zeitformat ausgegeben. Bei dieser Art der Ausgabe wird für einen Punkt am Rand und einen Punkt in der Mitte der Kavität die Temperatur, der Scorch-Index und der Vulkanisationsgrad vom Zeitpunkt $t=0$ bis zum Berechnungsende gespeichert (vgl. Abbildung 17).

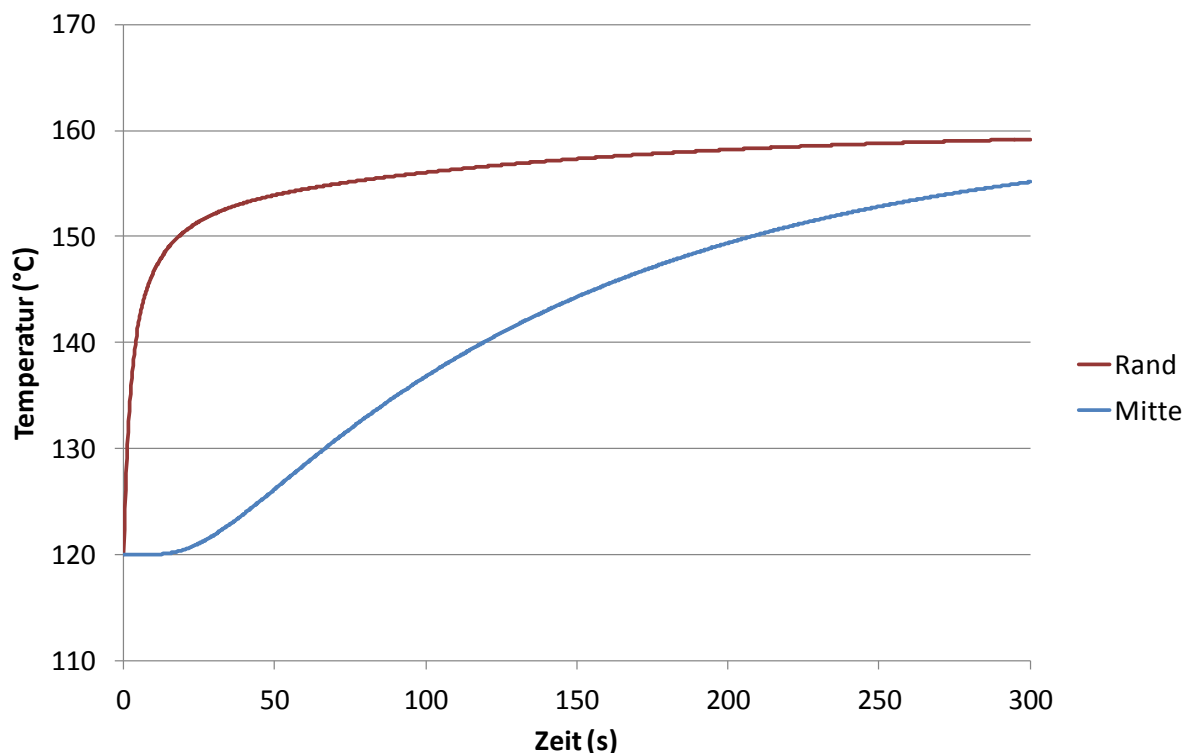


Abbildung 17: Ausgabe der Temperatur im Zeitformat

Des Weiteren wird das Ergebnis der Berechnung über die Dicke gespeichert. Dabei werden bei 10 Zeitschritten die Temperatur, der Scorch-Index und der Vernetzungsgrad über die gesamte Formteildicke ausgegeben. Die Darstellung der Ausgabe im Dickenformat ist am Beispiel der Temperatur in Abbildung 18 ersichtlich.

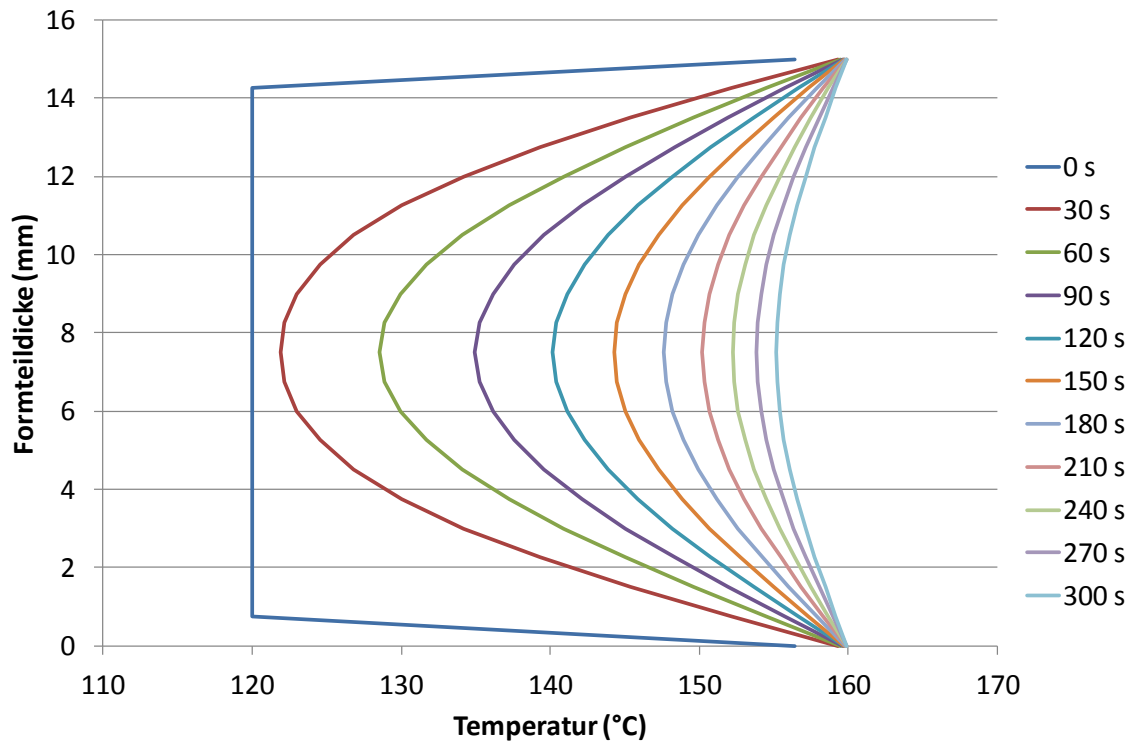


Abbildung 18: Ausgabe der Temperatur im Dickenformat

4 Modellversuche

4.1 Experimentelles

4.1.1 Verwendete Materialien

Tabelle 1 zeigt die für die Modellversuche verwendeten Materialien.

Tabelle 1: Verwendete Materialien für die Modellversuche

Kautschuktyp	Füllstoffe	Hersteller
SBR	52 phr Ruß 62 phr nicht-rußartige Füllstoffe	Semperit, Wimpassing, AT
NBR	35 phr Ruß	Kraiburg, Waldkraiburg, GE

SBR (Styrol-Butadien-Copolymer) ist der weltweit am meisten verwendete Synthetikgummi und wird durch seinen guten Kompromiss zwischen Abrieb und Nassrutschfestigkeit vor allem in der Reifenproduktion eingesetzt [12].

Die verwendete Mischung wurde an einem GK 190E Innenmischer (Harburg Freudenberg Maschinenbau GmbH, Freudenberg, GE) in einem 5-minütigen Mischprozess mit einer maximalen Massetemperatur von 150 °C hergestellt. Dabei wurde zuerst der Kautschuk, anschließend die Füllstoffe und alle anderen Komponenten in den Mischer gefüllt.

NBR (Nitril-Butadien-Copolymer) wird wegen seiner guten Fett-, Öl-, und Kraftstoffbeständigkeit in der KFZ-Industrie, der Lebensmittelindustrie, für technische Schläuche und Förderbänder verwendet. Es wird sowohl als Festgummi als auch in Form von Latex angeboten. In Form von Latex wird NBR als Bindemittel und zur Herstellung von Tauchartikeln wie Handschuhen eingesetzt [13].

Die Herstellbedingungen dieser Mischung sind nicht bekannt.

4.1.2 Vulkameter

Die Versuche zur Überprüfung und Weiterentwicklung des Programms wurden an einem Vulkameter Typ D-RPA-3000 der Firma MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH, Buchen, DE durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein rotorloses,

dynamisches Rotationsschubvulkameter mit geschlossenem Prüfkammersystem (siehe Abbildung 19).

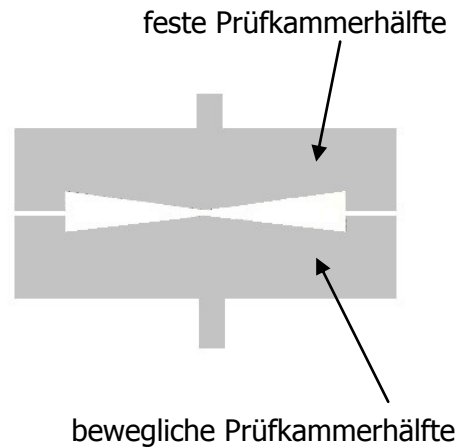


Abbildung 19: Vulkameter MonTech D-RPA-3000 und schematische Skizze der bikonischen Prüfkammer

4.1.3 Versuchsdurchführung

Die Modellversuche wurden einerseits isotherm als auch nicht-isotherm (anisotherm) durchgeführt.

Bei den isothermen Messungen handelt es sich um standardmäßig nach DIN 53 529 aufgezeichnete Vulkanisationskurven. Für jede Temperatur wurden mindestens drei Kurven aufgenommen, um sicherzugehen, dass es sich bei der aktuell erfassten Messung um keinen Ausreißer handelt. Der Mittelwert dreier sich kaum unterscheidender Kurven ergibt dann die Vernetzungsisotherme dieser Temperatur.

Für die anisothermen Messungen wurde ein bestimmter Temperaturverlauf vorgegeben und das sich daraus ergebende Drehmoment aufgezeichnet. Die Probe wird zuerst vorgewärmt, um über die gesamte Dicke dieselbe Starttemperatur zu erreichen. Danach wird linear in 100 bzw. 500 Sekunden auf eine vorgegebene Endtemperatur aufgeheizt. Diese Temperatur wird gehalten bis die Probe einen Vernetzungsgrad von 100% erreicht hat.

Mit dem Programm wurden zuerst die isothermen Vulkanisationskurven errechnet und mit den Ergebnissen der gemessenen Kurven verglichen. Das Ziel war, die Abweichung zwischen den am Programm berechneten und den aufgezeichneten Vernetzungsisothermen zu minimieren. Das geschah durch Verbesserung der Approximation der Materialdaten und Optimierung des Algorithmus des Programms zur Abschätzung der Heizzeit.

Nachdem die Berechnungen des Programms mit den gemessenen Vernetzungsisothermen eine gute Übereinstimmung aufwies, wurden auch die anisothermen Kurven nachgerechnet. Dazu wurde dem Programm der anisotherme Temperaturverlauf übergeben und anhand dessen die Vernetzung des Materials berechnet.

4.2 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Berechnung der Vernetzungskurven mithilfe des Programms im Vergleich zu den gemessenen Kurven dargestellt. Die hier nicht gezeigten anisothermen Messungen sind dieser Arbeit im Anhang (Kapitel 11.1) beigelegt.

4.2.1 SBR

Mit dem Material SBR wurden Vernetzungsisothermen von 150 °C bis 190 °C in 10 °C-Schritten aufgenommen. Aus diesen Kurven wurden die Aktivierungsenergien für die Inkubationszeit E_{ti} , die Reaktionsgeschwindigkeit E_k und die Ordnung E_n mit der dafür entwickelten Excel-Datei und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt (siehe Kapitel 3.2). Diese Konstanten wurden dem Programm übergeben und somit die Vernetzungsisothermen nachgerechnet. Abbildung 20 zeigt den Vergleich der mit dem Programm errechneten Vernetzungskurven zu den mit dem Vulkameter gemessenen Kurven. Bei der Berechnung wurde von einer Reaktion erster Ordnung ausgegangen. Die mit dem Programm ermittelten Kurven sind strichliert, die am Vulkameter gemessenen als durchgezogene Linie dargestellt.

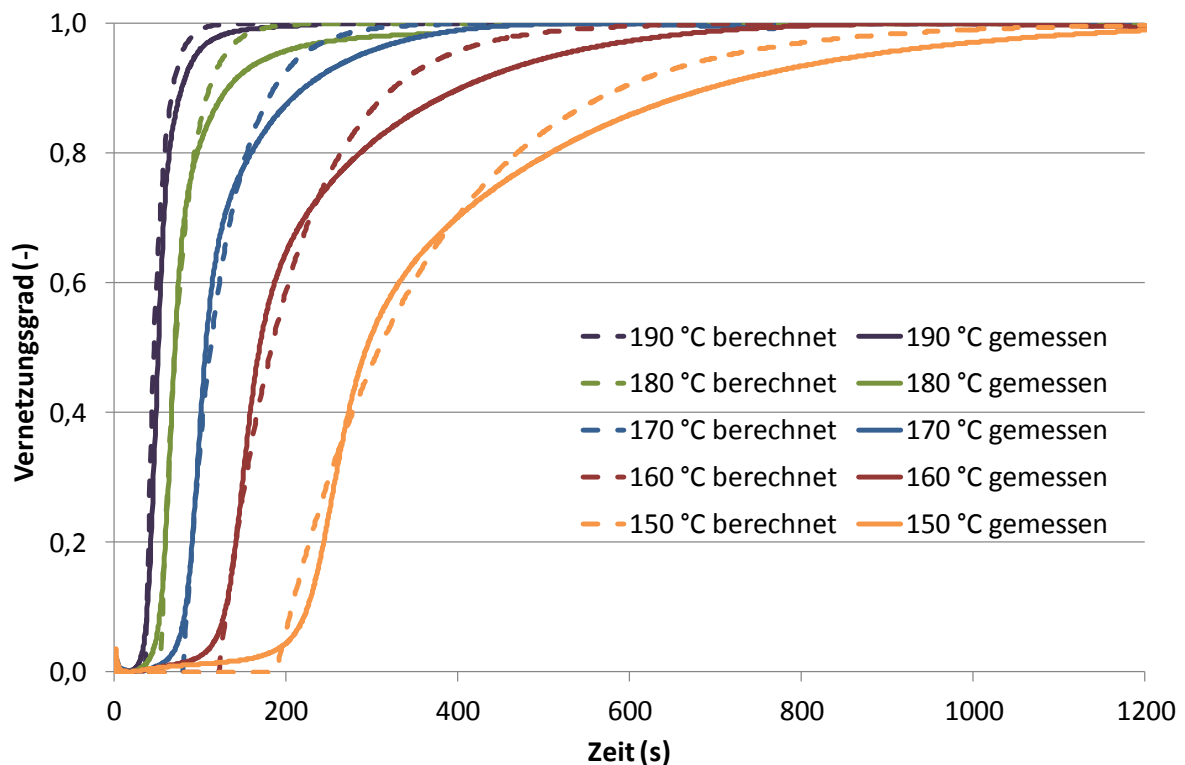


Abbildung 20: Vergleich der berechneten und gemessenen Vernetzungsisothermen am Material SBR (höhere Ordnung nicht berücksichtigt)

Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 21 dieselben gemessenen Vernetzungsisothermen, wobei dieses Mal bei der Berechnung mit dem Programm eine höhere Ordnung berücksichtigt wurde. Bei der Ordnung n handelt es sich um die Reaktionsordnung der Vernetzung. Die Vernetzungsreaktion ist in der Regel eine Gruppe von Reaktionen und unterliegt zugeordnet insgesamt einer höheren Ordnung als „1“. Sie wird mit Hilfe einer Excel-Datei (siehe Kapitel 3.2) ermittelt.

Bei beiden isothermen Vernetzungen (Abbildung 21 und Abbildung 22) ergibt sich eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Kurven. Wird die Berechnung mit erster Ordnung durchgeführt, wird der obere Teil der gemessenen Kurve (also bei höheren Vernetzungsgraden) gut beschrieben. Berücksichtigt man eine höhere Ordnung werden vor allem die Inkubationszeit und der Beginn der Vernetzung gut abgebildet.

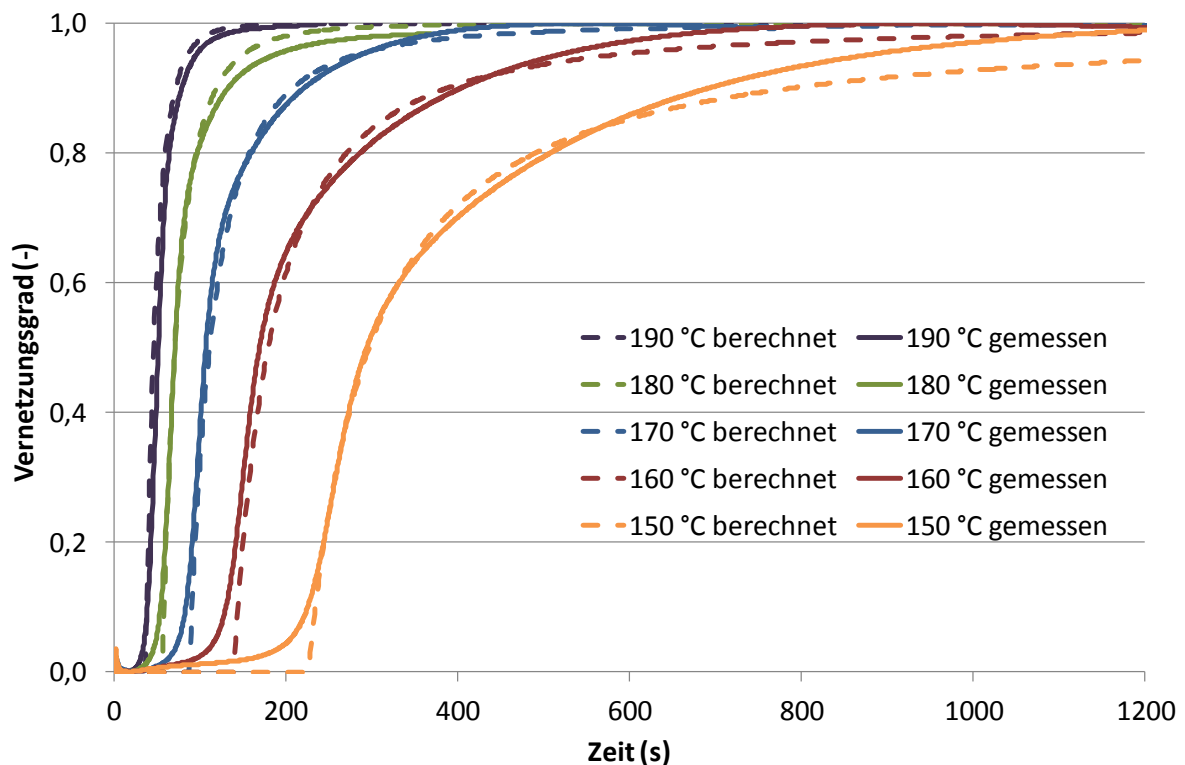


Abbildung 21: Vergleich der berechneten und gemessenen Vernetzungsisothermen am Material SBR (mit Berücksichtigung höherer Ordnung)

Des Weiteren wurde eine anisotherme Vernetzung gemessen und mit den Informationen aus den isothermen Vulkameterkurven berechnet. Dem Vulkameter wurde dafür ein bestimmtes Temperaturprofil vorgegeben und die sich daraus ergebende Vernetzung aufgezeichnet. Dasselbe Temperaturprofil wurde dem Programm übergeben und damit der Vulkanisationsgradverlauf berechnet. Abbildung 22 zeigt die gemessene anisotherme Vulkanisationskurve beim Aufheizen von 80 °C auf 160 °C in 100 Sekunden (schwarze durchgezogene Linie). Die gestrichelten Linien stellen die mit dem Programm ermittelten Vulkameterkurven sowohl als Vernetzungsreaktion erster Ordnung als auch mit höherer Ordnung dar. VG bezeichnet dabei den Vernetzungsgrad. Weiters ist im Diagramm auch das vorgegebene Temperaturprofil zu erkennen.

Abbildung 23 zeigt ebenfalls eine beim Aufheizen von 80 °C auf 160 °C aufgenommene Vernetzungskurve. Dieses Mal wurde jedoch in einer Zeit von 500 Sekunden auf die Endtemperatur erhitzt.

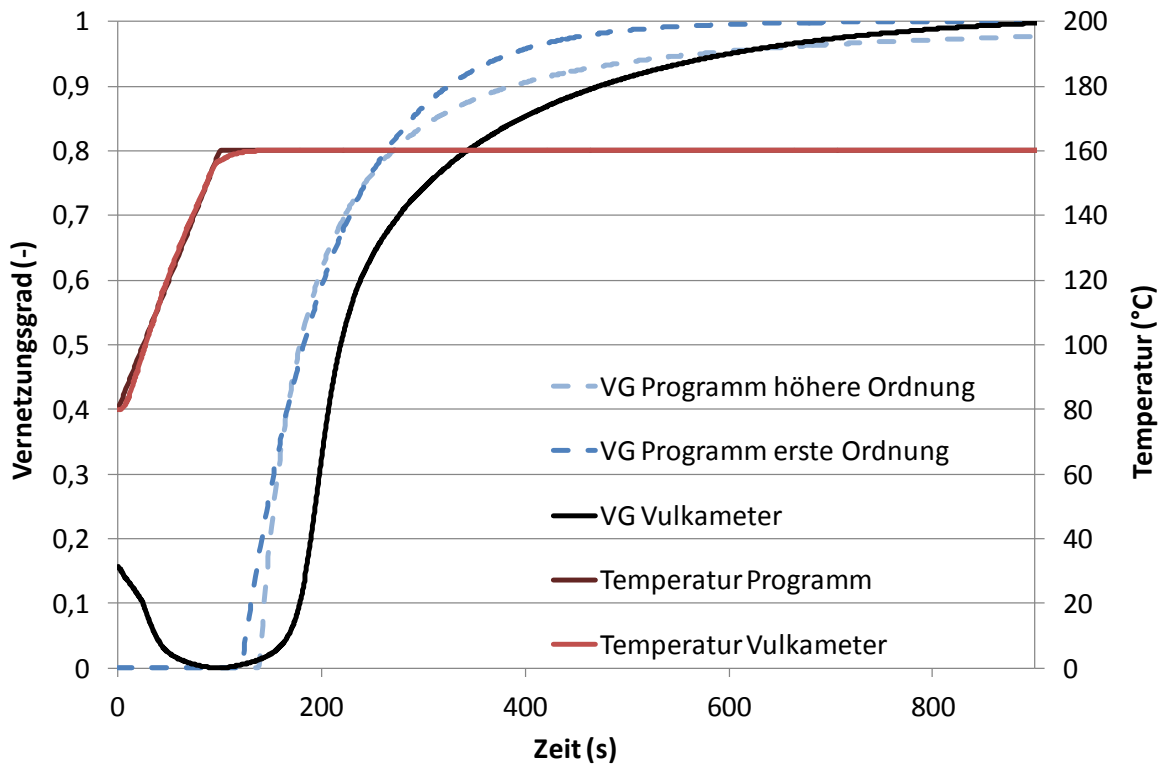


Abbildung 22: Anisotherme Vulkanisationskurve von SBR; Aufheizen von 80 °C auf 160 °C in 100 Sekunden

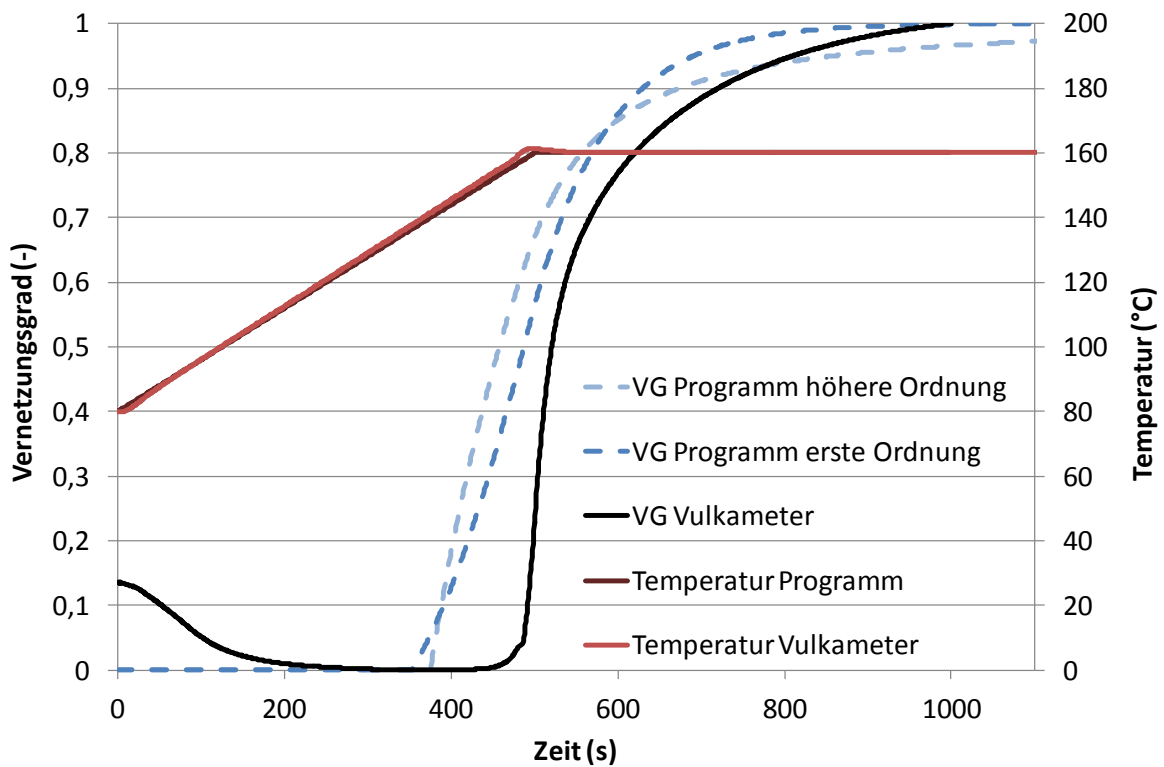


Abbildung 23: Anisotherme Vulkanisationskurve von SBR; Aufheizen von 80 °C auf 160 °C in 500 Sekunden

Sowohl in Abbildung 22 als auch in Abbildung 23 startet die berechnete Vulkanisation schon weit vor der gemessenen Vulkanisationskurve. Grund hierfür sind die der Berechnung zugrundeliegenden Aktivierungsenergien für die Inkubationszeit E_{ti} , die Inkubationszeit E_k und die Ordnung E_n . Diese wurden aus den gemessenen Vernetzungsisothermen zwischen 150°C und 190°C ermittelt. Der anisotherme Heizvorgang in den obigen Abbildungen startet jedoch schon bei 80°C und endet bereits bei 160°C. In diesen tiefen Temperaturbereichen sind die Aktivierungsenergien höher. Daher wird eine zu kurze Inkubationszeit errechnet und die Vulkanisation startet früher. In Kapitel 4.2.3 wird gezeigt, dass die Abweichung zwischen der Berechnung und der gemessenen Vulkanisationskurve durch die Ermittlung der Konstanten im Temperaturbereich des zu berechnenden Vorgangs deutlich minimiert wird. Somit kann auch ein als im Programm ideal angenommener Wärmübergang als Grund für die Abweichungen in Abbildung 22 und Abbildung 23 ausgeschlossen werden.

4.2.2 NBR

Mit dem Material NBR wurden mit Hilfe des Vulkameters Vernetzungsisothermen zwischen 140 °C und 180 °C aufgenommen. Mit der dafür entwickelten Excel-Datei (Kapitel 3.2) wurden die Aktivierungsenergien für die Inkubationszeit E_{ti} , die Reaktionsgeschwindigkeit E_k und die Ordnung E_n aus den gemessenen isothermen Vulkameterkurven ermittelt. Das Programm benötigt diese Konstanten, um die jeweiligen Vernetzungsisothermen nachrechnen zu können. Das Ergebnis der Berechnung im Vergleich zu den gemessenen Werten ist in Abbildung 24 veranschaulicht. Die am Vulkameter aufgenommenen Vernetzungsisothermen sind als durchgezogene Linien, die errechneten Kurven strichliert dargestellt. Bei der Ermittlung der Kurven mit dem Programm wurde die Ordnung der Reaktion als „1“ angenommen.

Im Gegensatz dazu wurde bei der Berechnung, die in Abbildung 25 ersichtlich ist, eine höhere Ordnung berücksichtigt. Die vom Programm ausgegebenen Vulkanisationskurven sind strichliert, die am Vulkameter gemessenen Kurven als durchgezogene Linie abgebildet.

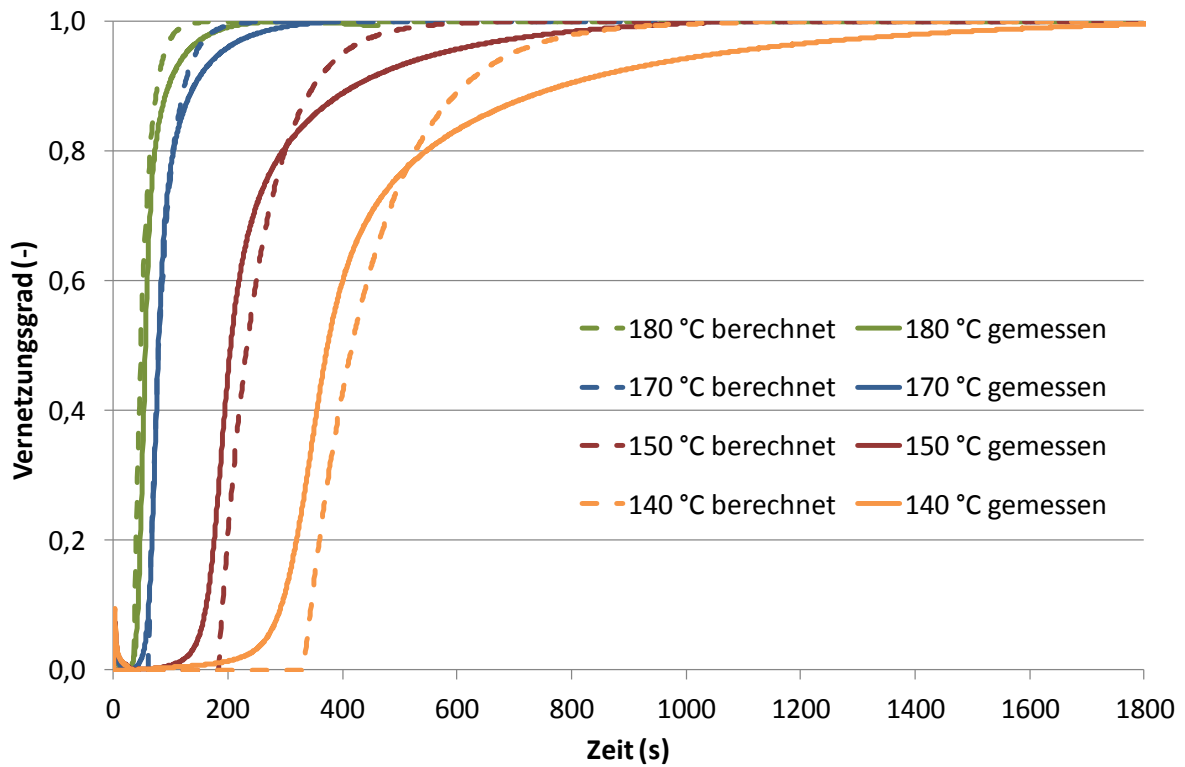


Abbildung 24: Vergleich der berechneten und gemessenen Vernetzungsisothermen am Material NBR (höhere Ordnung nicht berücksichtigt)

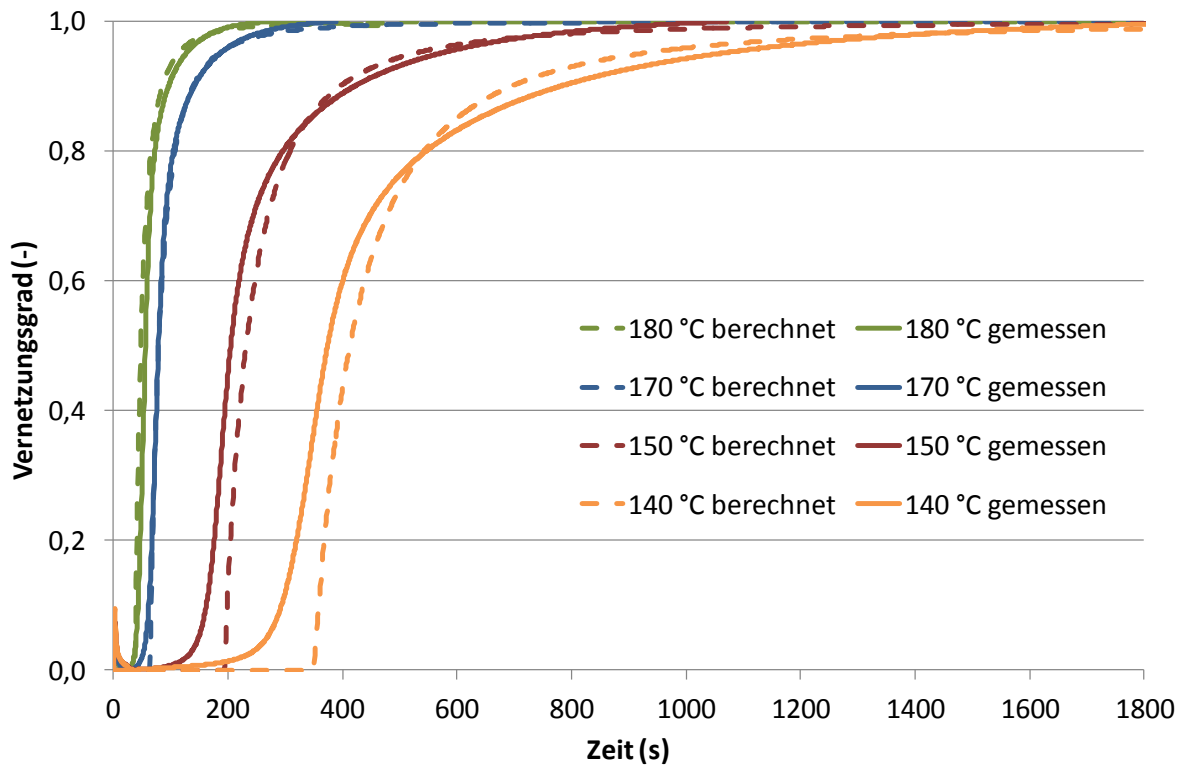


Abbildung 25: Vergleich der berechneten und gemessenen Vernetzungsisothermen am Material NBR (mit Berücksichtigung höherer Ordnung)

Im Gegensatz zur SBR-Mischung konnten hier die isothermen Vernetzungen durch das Programm nicht gut vorhergesagt werden. Zwar wird bei Berücksichtigung höherer Ordnung die Kurve bei höheren Vernetzungsgraden gut beschrieben, jedoch kann weder mit noch ohne höhere Ordnung die Inkubationszeit vorhergesagt werden.

Zusätzlich zu den isothermen Vulkameterkurven wurden auch anisotherme Vernetzungen gemessen. Dazu wurde am Vulkameter ein Temperaturprofil eingestellt und von 80 °C in 100 Sekunden auf 160 °C aufgeheizt. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 26 als durchgezogene schwarze Linie dargestellt. Das vorgegebene Temperaturprofil wurde auch dem Programm zur Berechnung des Vernetzungsgrades übergeben und damit die gemessene Vulkameterkurve sowohl unter Vernachlässigung als auch unter Berücksichtigung höherer Ordnung nachgerechnet. Die Resultate sind im Diagramm als strichlierte Linien dargestellt.

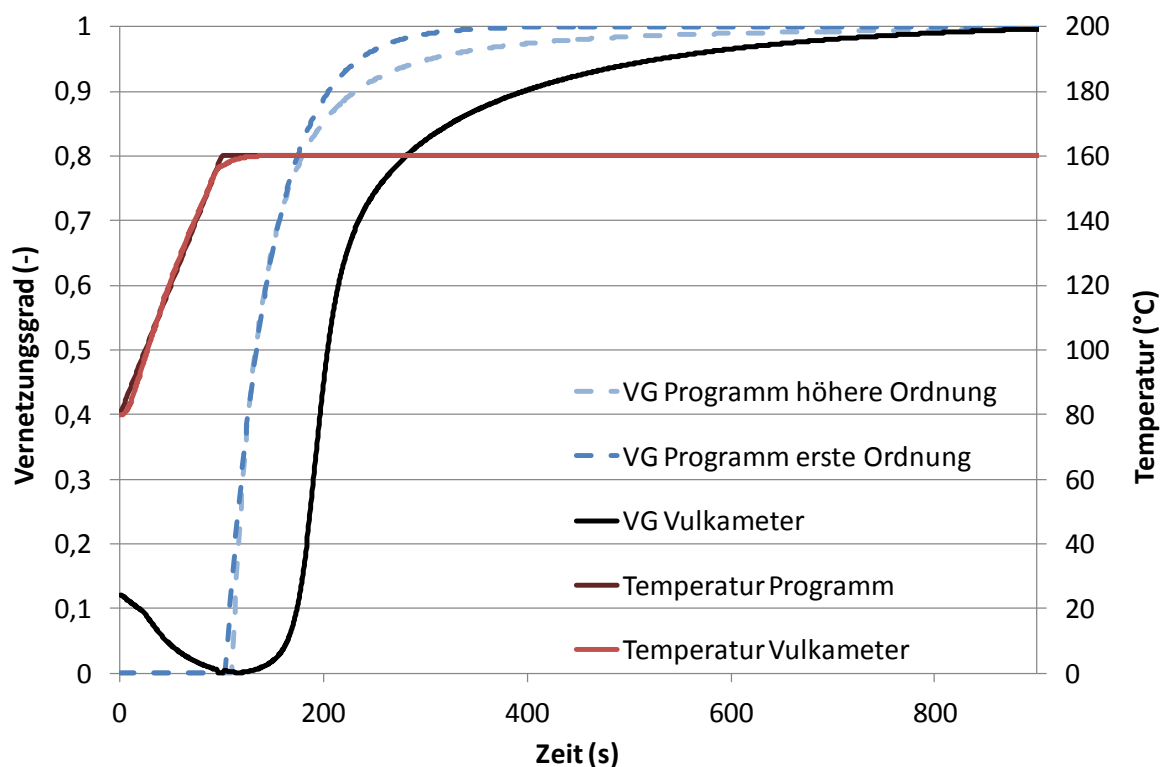


Abbildung 26: Anisotherme Vulkanisationskurve von NBR; Aufheizen von 80 °C auf 160 °C in 100 Sekunden

Die zweite anisotherme Vernetzungskurve wurde beim Aufheizen von 80 °C auf 160 °C in 500 Sekunden aufgenommen. Das Temperaturprofil wurde dem Programm zur Berechnung des Vulkanisationsgrades übergeben und die gemessene Kurve

nachgerechnet. Der Vergleich der berechneten und der am Vulkameter aufgezeichneten Vernetzungskurve ist in Abbildung 27 dargestellt.

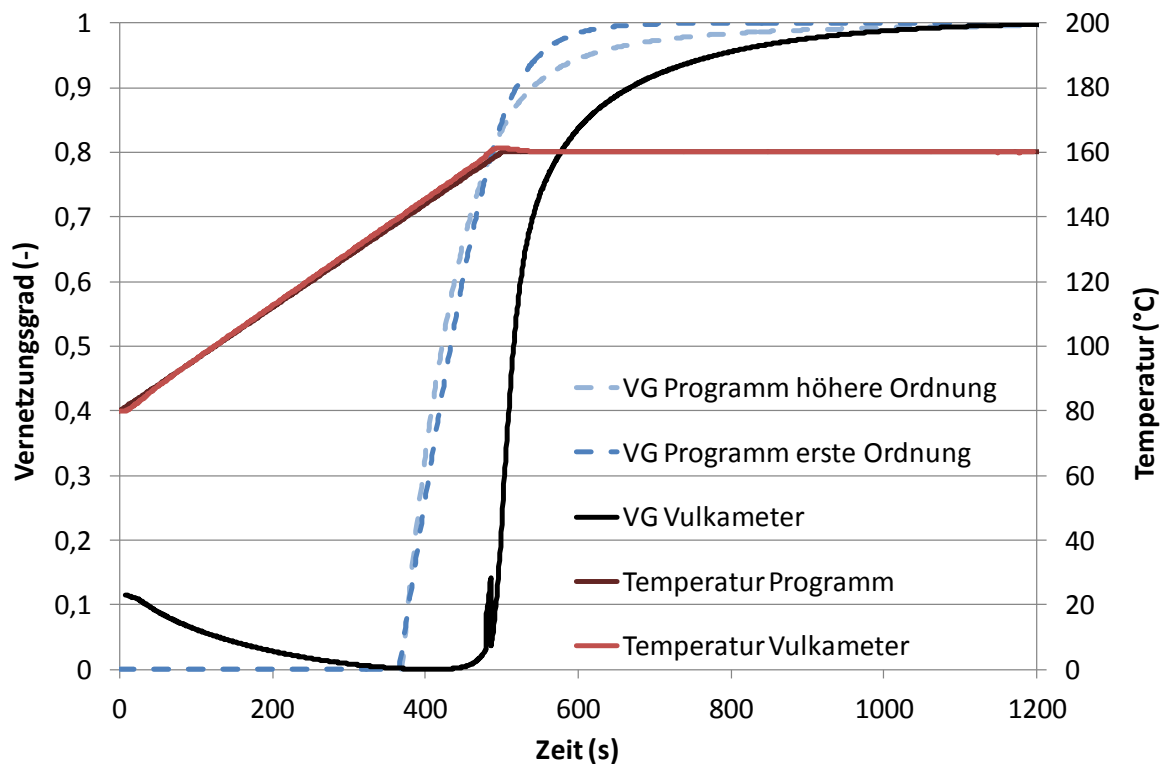


Abbildung 27: Anisotherme Vulkanisationskurve von NBR; Aufheizen von 80 °C auf 160 °C in 500 Sekunden

Wie auch schon bei der SBR-Mischung zeigt sich zwischen den berechneten und den gemessenen anisothermen Vulkanisationskurven in Abbildung 26 und Abbildung 27 ein Zeitversatz. Grund hierfür sind wiederum die der Berechnung zugrundeliegenden Aktivierungsenergien E_{ti} , E_k und E_n . Diese wurde aus den gemessenen Vernetzungsisothermen zwischen 150°C und 190°C ermittelt, während der Aufheizvorgang zwischen 80°C und 160°C stattfindet. Dadurch werden die tatsächlich auftretenden Aktivierungsenergien unterschätzt und eine kürzere Inkubationszeit als gemessen berechnet.

4.2.3 Verbesserung der Vorhersage des Programms

Um die Differenz zwischen der Berechnung des Programms und der Messung bzw. der Realität möglichst klein zu halten, ist es wichtig, die Vernetzungsisothermen, die für die Approximation der Konstanten verwendet werden, möglichst im Temperaturbereich der Anwendung zu wählen.

Um das zu veranschaulichen, wurden hier Vernetzungsisothermen mit dem Vulkameter zwischen 140 °C und 160 °C aufgenommen, um einen Aufheizvorgang von 130°C auf 170°C zu beschreiben. Unter Zuhilfenahme der Excel-Datei wurden daraus die Aktivierungsenergien für die Inkubationszeit E_{ti} , die Reaktionsgeschwindigkeit E_k und die Ordnung E_n approximiert. Die Ergebnisse der isothermen Berechnung des Programms unter Verwendung erster Ordnung sowie höherer Ordnung sind in Abbildung 28 und Abbildung 29 dargestellt. Es ist eindeutig ersichtlich, dass die Abweichung zwischen den berechneten und den gemessenen Kurven minimiert werden konnte, obwohl am Programm selbst keine Änderungen vorgenommen wurden.

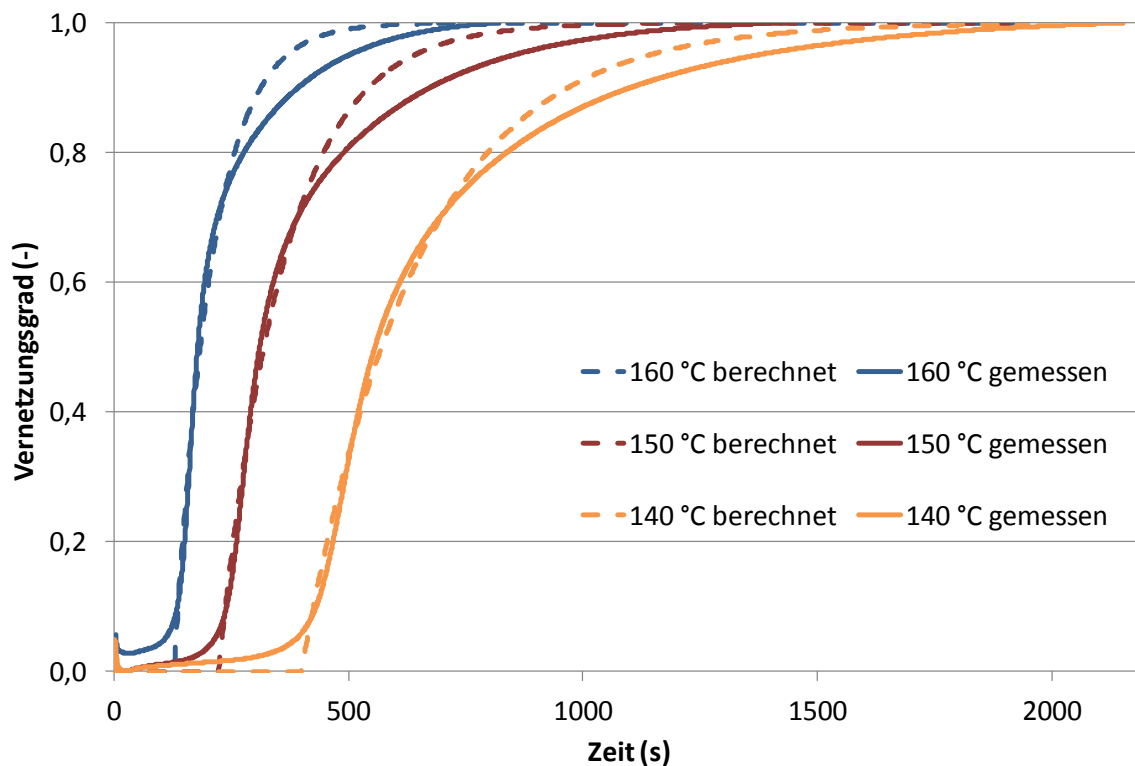


Abbildung 28: Vergleich der berechneten und gemessenen Vernetzungsisothermen am Material SBR (höhere Ordnung nicht berücksichtigt)

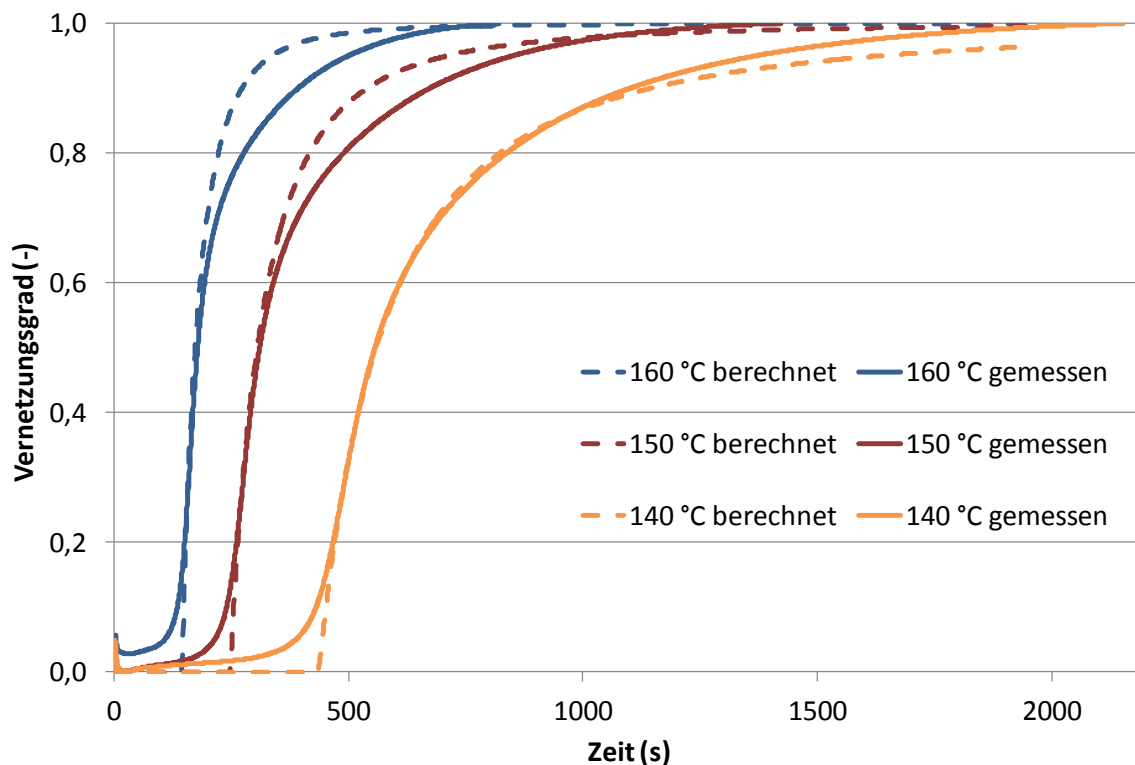


Abbildung 29: Vergleich der berechneten und gemessenen Vernetzungsisothermen am Material SBR (mit Berücksichtigung höherer Ordnung)

Weiters wurde eine anisotherme Vernetzungskurve, wie in Abbildung 30 ersichtlich, beim Aufheizen von 130 °C auf 170 °C in 100 Sekunden aufgezeichnet. Über das eingegebene Temperaturprofil errechnete das Programm die zugehörigen Vulkanisationskurven sowohl unter Annahme, dass es sich bei der Vernetzungsreaktion um eine Reaktion erster Ordnung handelt, als auch mit Berücksichtigung einer höheren Ordnung. Die mit dem Vulkameter gemessene Kurve ist als schwarze durchgezogene Linie, die berechneten Kurven als strichlierte Linien dargestellt. Der Zeitversatz zwischen der berechneten und der gemessenen Kurve konnte durch die neuen Aktivierungsenergien ebenfalls definitiv verkleinert werden.

Eine zweite anisotherme Vernetzungskurve wurde wieder beim Aufheizen von 130 °C auf 170 °C aufgezeichnet. Dieses Mal erfolgte die Erwärmung in einer Zeit von 500 Sekunden (siehe Abbildung 31). In diesem Fall schafft das Programm die exakte Vorhersage der Inkubationszeit.

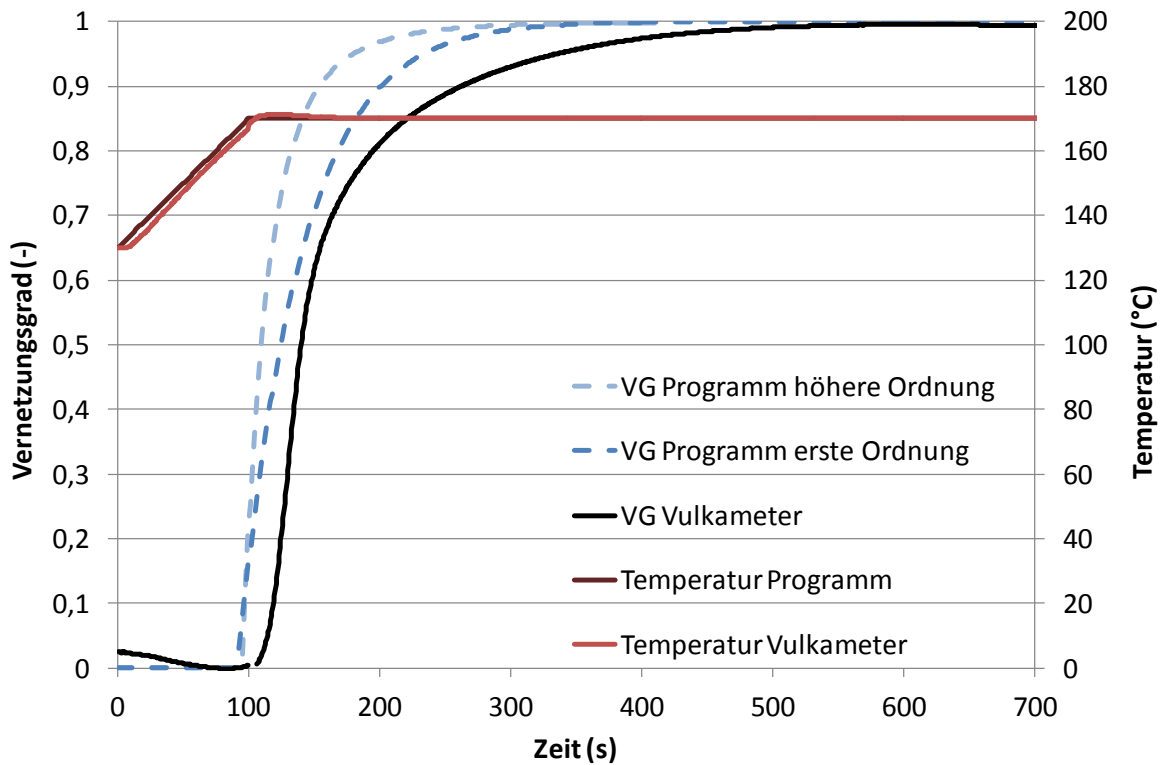


Abbildung 30: Anisotherme Vulkanisationskurve von SBR; Aufheizen von 130 °C auf 170 °C in 100 Sekunden

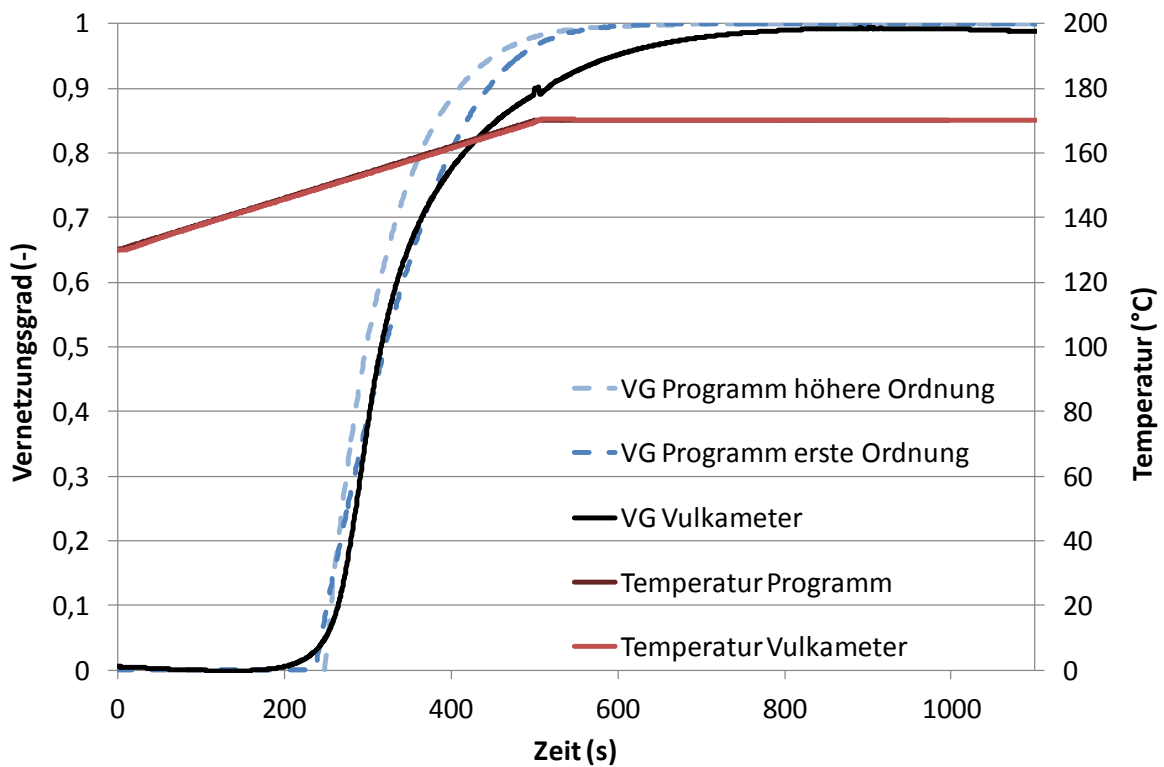


Abbildung 31: Anisotherme Vulkanisationskurve von SBR; Aufheizen von 130 °C auf 170 °C in 500 Sekunden

Im isothermen Fall weisen die berechneten eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven auf, im anisothermen Fall ist die Übereinstimmung sehr gut. Durch die Verwendung von Vernetzungsisothermen zur Approximation der Konstanten, die im Temperaturbereich der Anwendung liegen, konnte die Abweichung der Berechnung von der anisotherm gemessenen Vernetzung deutlich verringert werden.

4.3 Schlussfolgerung

Die isothermen Berechnungen des Programms liefern eine gute Voraussage der Messung. Die Abweichung der errechneten Kurven im Vergleich zu den am Vulkameter gemessenen Vernetzungsisothermen ist gering. Werden zur Approximation der Konstanten (Kapitel 3.2) Vernetzungsisothermen im Temperaturbereich der praktischen Anwendung gewählt, wird die Übereinstimmung von berechneter zur gemessenen Kurve noch besser.

Sowohl unter Vernachlässigung als auch unter Berücksichtigung höherer Ordnung kann die Inkubationszeit t_i der Vernetzungsreaktion gut vorhergesagt werden. Generell wird diese Zeit etwas überschätzt, jedoch hat die Ordnung auf diese Konstante so gut wie keinen Einfluss. Ganz anders stellt sich das bei der Zeit, die zur 90%-igen Vernetzung t_{90} nötig ist, dar. Dieser Wert wird sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung höherer Ordnung unterschätzt, wird jedoch bei der Berechnung die höhere Ordnung mit einbezogen wird t_{90} bei geringen Temperaturen überschätzt. In Tabelle 2 sind die genauen Werte für die Inkubationszeit und den Zeitpunkt 90%-iger Vernetzung aus Abbildung 28 und Abbildung 29 dargestellt.

Tabelle 2: Inkubationszeit und Zeit 90%-iger Vernetzung der berechneten und gemessenen isothermen Vernetzung der SBR-Mischung

Temperatur (°C)	Inkubationszeit t_i (s)			90%-ige Vernetzung t_{90} (s)		
	gemessen	berechnet mit erster Ordnung	berechnet mit höherer Ordnung	gemessen	berechnet mit erster Ordnung	berechnet mit höherer Ordnung
140	391	400	436	1100	967	1142
150	217	223	248	673	543	540
160	116	128	145	392	313	272

Bei der Berechnung der anisothermen Messungen fällt auf, dass sowohl die Inkubationszeit t_i als auch der Wert der 90%-igen Vernetzung t_{90} nicht gut vorhergesagt werden können. Das Programm gibt eine zu kurze Inkubationszeit und einen zu hohen t_{90} -Wert aus (vgl. Abbildung 22, Abbildung 23 sowie Abbildung 26, Abbildung 27). Das gilt sowohl für die Vorhersage unter Verwendung erster Reaktionsordnung als auch unter Berücksichtigung höherer Ordnung. Diese Abweichung ist auf die Approximation der zugrundeliegenden Vernetzungsisothermen zurückzuführen. Die anisothermen Vulkanisationskurven wurden beim Aufheizen von 80 °C auf 160 °C aufgenommen und berechnet. Die Vernetzungsisothermen, aus denen die benötigten Konstanten zur Eingabe im Programm approximiert wurden, wurden jedoch zwischen 150 °C und 190 °C gemessen. Da diese Konstanten in einem anderen Temperaturbereich ermittelt wurden, verglichen zur anisothermen Berechnung, ergibt sich die Diskrepanz zwischen der mit dem Programm ermittelten und der am Vulkameter gemessenen Vernetzungskurve.

Wählt man die Vernetzungsisothermen, die zur Approximation der Konstanten verwendet werden, zwischen der Start- und Endtemperatur des Aufheizens, wird die Übereinstimmung von berechneter und gemessener Kurve viel besser (siehe Kapitel 4.2.3). Der Zeitversatz zwischen den Kurven verschwindet, wodurch auch der Wärmeübergang als Grund für die Abweichungen in den Abbildungen Abbildung 26, Abbildung 27 sowie Abbildung 30 und Abbildung 31 ausgeschlossen werden kann. Sowohl die Inkubationszeit t_i als auch der Wert t_{90} werden gut vorhergesagt. In Tabelle 3 sind diese Werte aus Abbildung 30 und Abbildung 31 dargestellt.

Tabelle 3: Inkubationszeit und Zeit 90%-iger Vernetzung der berechneten und gemessenen anisothermen Vernetzung der SBR-Mischung

Aufheizen von 130 °C auf 170 °C in	Inkubationszeit t_i (s)			90%-ige Vernetzung t_{90} (s)		
	gemessen	berechnet mit erster Ordnung	berechnet mit höherer Ordnung	gemessen	berechnet mit erster Ordnung	berechnet mit höherer Ordnung
100 s	114	91	96	263	202	155
500 s	249	237	249	516	445	410

Während die Inkubationszeit, unter Verwendung der Konstanten im Temperaturbereich des Aufheizvorgangs, mit der Annahme, dass es sich bei der

vorliegenden Vernetzungsreaktion um eine Reaktion höherer Ordnung handelt, sehr gut vorhergesagt wird, wird der Zeitpunkt 90%-iger Vernetzung mit Reaktionsordnung „1“ besser approximiert. Um eine schnelle Aussage über die benötigte Heizzeit eines Formteils zu erhalten reicht es also völlig aus, mit erster Reaktionsordnung zu rechnen. Möchte man genauere Informationen im Inkubationszeitbereich, sollte eine höhere Ordnung berücksichtigt werden.

Generell ist zu sagen, dass die Vorhersage des Programms noch immer nicht genau mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Eine exakte Vorausberechnung ist jedoch durch die Vereinfachungen, die getroffen werden müssen, um die Realität formell beschreiben zu können, nicht möglich.

5 Hauptversuche

5.1 Experimentelles

5.1.1 Verwendete Materialien

Tabelle 4 zeigt die für die Hauptversuche untersuchte Kautschukmischung. Diese wurde von der Firma Semperit technische Produkte GmbH, Wimpassing, Österreich zur Verfügung gestellt.

Tabelle 4: Verwendetes Material für die Hauptversuche

Kautschuktyp	Füllstoffe	Hersteller
SBR	52 phr Ruß 62 phr nicht-rußartige Füllstoffe	Semperit, Wimpassing, AT

Diese SBR-Mischung wurde auch schon für die Modellversuche verwendet.

5.1.2 Spritzgießmaschine

Die praktischen Versuche wurden auf einer Elastomerspritzgießmaschine Typ MTF 750/160 edition der Firma Maplan, Ternitz, Österreich, durchgeführt. Die technischen Daten dieser Maschine sind in Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 5: Technische Daten der Maplan- Elastomerspritzgießmaschine MTF 750/160 edition [14]

Eigenschaft	Einheit	Wert
maximale Schließkraft	kN	1600
maximales Hubvolumen	cm ³	750
maximaler Einspritzvolumenstrom	cm ³ /s	78
maximaler Einspritzdruck	bar	1900
Schneckendurchmesser	mm	32
maximaler Öffnungshub	mm	450

Die verwendete Maschine ist mit einem „FIFO“ (First In- First Out) Aggregat ausgestattet. Somit wird das zuerst plastifizierte Material auch zuerst eingespritzt. Das ist bei der Verarbeitung von vernetzenden Materialien sehr wichtig, da dadurch die Prozessfähigkeit sichergestellt und die Gefahr von zu früh anvernetztem Material verhindert wird. Die Einspritzkammer und der Plastifizierzylinder werden mit zwei Temperiergeräten vom Typ MTG 188 der Firma Maplan temperiert. Die Temperatur des Werkzeugs wird über die Aufspannplatten, die als Heizplatten ausgeführt sind, und ein Temperiergerät Typ TT-139 der Firma Tooltemp AG eingestellt. Abbildung 32 zeigt die Maschine in ihrem Lieferzustand ohne eingebautes Werkzeug.



Abbildung 32: Elastomerspritzgießmaschine Maplan MTF 750/160 edition [14]

5.1.3 Werkzeug

Um die praktischen Versuche durchführen zu können, wurde ein Werkzeug, in Abbildung 33 ersichtlich, konstruiert.

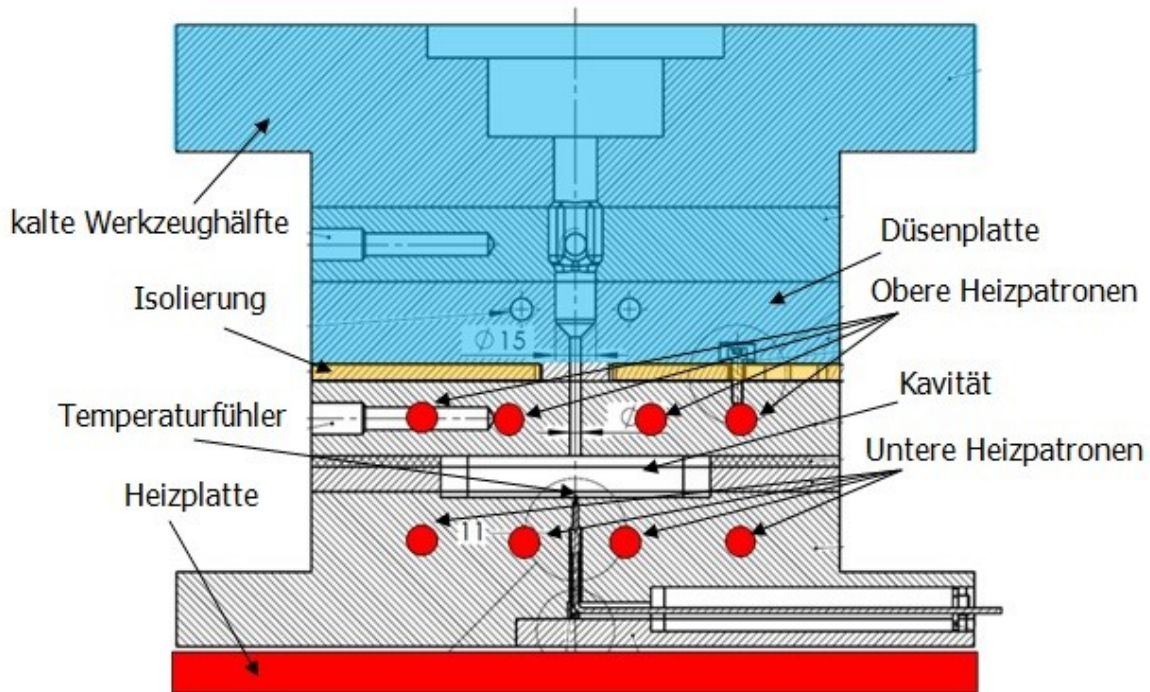


Abbildung 33: Schematische Skizze des verwendeten Spritzgießwerkzeuges [15]

Dieses Werkzeug wird in die Elastomerspritzgießmaschine, die in Kapitel 5.1.2 beschrieben wurde, eingebaut. Das Material wird durch die Oberplatte der kalten Werkzeughälfte eingespritzt, durchläuft dann die Düsenplatte mit der konischen Düse und fließt daraufhin in die beheizte Kavität. Direkt oberhalb und unterhalb der Kavität wurden jeweils vier Heizpatronen in das Werkzeug integriert, um die Temperaturverteilung über die Formteildicke möglichst konstant zu halten. Die Heizpatronen vom Typ Z110, Fa. Hasco, Lüdenscheid, D, haben eine Heizleistung von jeweils 315 Watt. Insgesamt wurden fünf Düsenplatten mit verschiedenen Düsenwinkeln und Düsenöffnungen gefertigt. Abbildung 34 zeigt die verwendeten Düsengeometrien und in Tabelle 6 sind die Maße angeführt. Abbildung 35 zeigt eine schematische Skizze der konischen Düse. Bei Düse Nummer 0 handelt es sich um eine Referenzdüse. Diese wird standardmäßig in Elastomerspritzgießwerkzeugen der Firma Erwin Mach Gummitechnik verwendet.

5. Hauptversuche

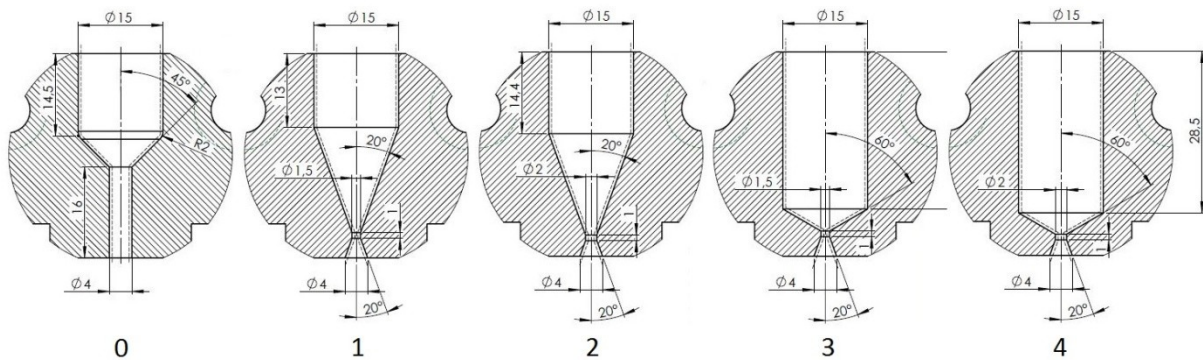


Abbildung 34: Geometrien der verwendeten Düsen [15]

Tabelle 6: Maße der verwendeten Düsen

Düse (-)	Durchmesser (mm)	Öffnungswinkel (°)
0	4	45
1	1,5	20
2	2	20
3	1,5	60
4	2	60

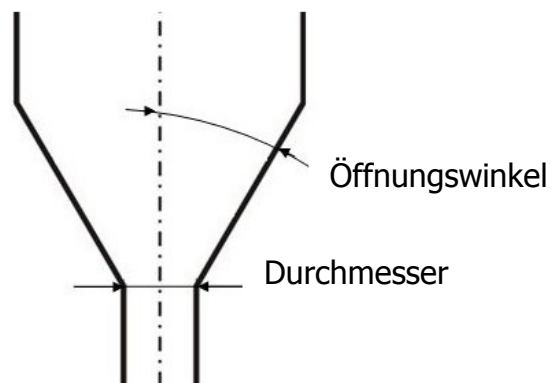


Abbildung 35: Schematische Skizze der Düsengeometrie

Vor der konischen Düse befindet sich ein Drucksensor, und an der Unterseite der Kavität ist ein Temperaturfühler installiert.

5.1.4 Messsensorik und Messdatenerfassung

Bei jedem Schuss wurden der Druck im Düsenorraum und die Temperatur an der Unterseite der Kavität gemessen. Der mit einem Drucksensor vom Typ MDA422-1/2-2M, Fa. Dynisco, Franklin, Massachusetts, USA, erfasste Druck entspricht dem Düsendruckverlust plus dem Druckverlust der Kavität. Der verwendete Sensor misst Drücke bis 2000 bar und hat eine Genauigkeit von $\pm 0,25\%$.

Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Temperaturfühler, Typ 6193 B0.4, Fa. Kistler, Winterthur, CH. Dieser kann bei Temperaturen bis zu 450 °C eingesetzt werden und ist ein Thermoelement des Typs K.

Die Signale beider Messsensoren wurden über das Messdatenerfassungssystem Spider8 und der zugehörigen Software Catman Easy der Firma Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH, Darmstadt, D, aufgezeichnet.

5.1.5 Versuchsdurchführung

Die Formteilversuche wurden mit einer Massetemperatur von 80 °C und einer Werkzeugtemperatur von 160°C durchgeführt. Mit jeder der fünf verschiedenen Düsen wurden mindestens eine langsame (1,5 mm/s) und eine maximale Einspritzgeschwindigkeit (variabel) gefahren. Die langsame Geschwindigkeit ist für alle Versuchsdüsen einheitlich, während die jeweils höchste Geschwindigkeit für jede Düse durch den Maschinendruck begrenzt wird. Mit jeder Einspritzgeschwindigkeit wurde die Heizzeit beginnend von 370 Sekunden in 1-Minuten-Schritten bis zu einer maximalen Heizzeit von 580 Sekunden erhöht. Pro Heizzeit wurden fünf Formteile erstellt. Tabelle 7 zeigt den gesamten durchgeführten Versuchsplan.

Tabelle 7: Versuchsplan der Hauptversuche

Vers.Nr. (-)	Masse- temperatur (°C)	Werkzeug- temperatur (°C)	Düse (-)	Einspritz- geschwindigkeit (mm/s)	Heizzeit (s)
1	80	160	0	1,5	580
2					550
3					490
4					430
5					370
6				3	580
7					550
8					490
9					430
10					370
11				5	580
12					550
13					490
14					430
15					370
16				8	580
17					550
18					490
19					430
20					370
21				15	580
22					550
23					490
24					430
25					370
26			1	1,5	580
27					550
28					490
29					430
30					370
31				3	580
32					550
33					490
34					430
35					370

5. Hauptversuche

36	80	160	2	1,5	580
37					550
38					490
39					430
40					370
41				580	
42				550	
43				490	
44				430	
45				370	
46				580	
47				550	
48				490	
49				430	
50				370	
51			330		
52			580		
53			550		
54			490		
55			430		
56			370		
57			580		
58			550		
59			490		
60			430		
61			370		
62			580		
63			550		
64			490		
65			430		
66			370		
67			580		
68			550		
69			490		
70			430		
71			370		

Es wurde darauf geachtet, den gesamten Versuchsplan in möglichst kurzer Zeit ohne Pausen durchzuführen. Bei jedem Schuss wurde kurz vor dem Einspritzen eine Messung über die Software Catman Easy gestartet und somit die Temperatur an der unteren Hälfte der Kavität sowie der Druck im Düsenorraum während des gesamten Zyklus bis zum Ende der Heizzeit aufgezeichnet. Nach dem Entformen des Formteils wurde dieses direkt in einen Kübel mit Eiswasser gegeben, um die Nachvernetzung

zu vermeiden. Weiters erzielte man dadurch eine definierte Abkühlbedingung für alle Teile.

Zusätzlich zum oben gezeigten Versuchsplan wurde noch eine Referenzkurve mit der Düse 0 und einer Einspritzgeschwindigkeit von 1,5 mm/s gefahren. Es wurden dabei Teile mit einer Heizzeit von 280 bis 600 Sekunden produziert (siehe Tabelle 8), um die Entwicklung des DVR mit zunehmender Heizzeit dazustellen.

Tabelle 8: Versuchsplan der Referenzmessung

Vers.Nr. (-)	Masse- temperatur (°C)	Werkzeug- temperatur (°C)	Düse (-)	Einspritz- geschwindigkeit (mm/s)	Heizzeit (s)
1	80	160	0	1,5	280
2					300
3					340
4					370
5					400
6					430
7					460
8					490
9					520
10					550
11					580
12					600

5.1.6 Formteilprüfung

Die laut Versuchsplan (Tabelle 7 und Tabelle 8) gespritzten Teile wurden auf ihre Härte Shore A und den Druckverformungsrest (DVR, 70°C/24h) geprüft. Der DVR gibt den Anteil der Verformung des Probekörpers an, der nach dem Komprimieren des Probekörpers auf 75% seiner Ausgangshöhe zurückbleibt. Die Probenentnahme ist in Abbildung 36 dargestellt. An der Unterseite des Formteils wird die Härte an drei verschiedenen Positionen gemessen (Rot markierte Bereiche). In den grün gezeichneten Bereichen wurden die Proben für den DVR entnommen. Dieser wurde sowohl im oberen, im mittleren als auch im unteren Drittel des Formteils gemessen.

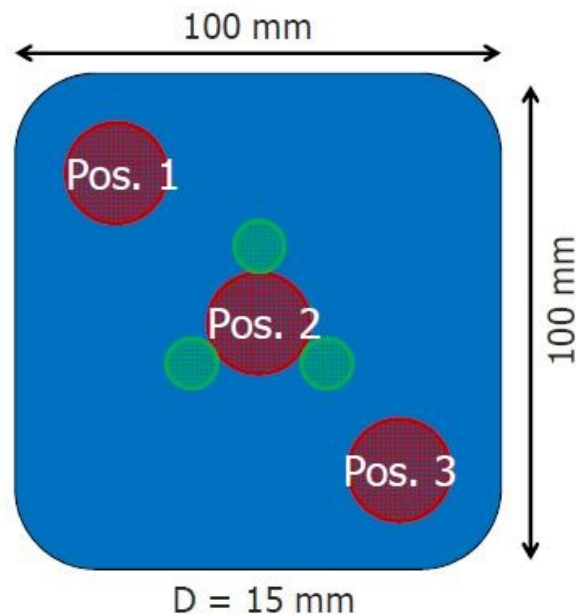


Abbildung 36: Skizze der Probeentnahmestellen zur Untersuchung der Formteile [16]

5.2 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der laut Versuchsplan (Tabelle 7) durchgeführten Formteilprüfungen dargestellt. Die DVR-Werte und die Härte Shore A der Referenzmessung, die mit Düse 0 und einer Einspritzgeschwindigkeit von 1,5 mm/s durchgeführt wurden, sind im Anhang (Kapitel 11.2) aufgelistet.

In den folgenden Diagrammen (Abbildung 37 bis Abbildung 43) sind jeweils die DVR-Werte des mittleren Dickenbereichs aufgetragen. Dadurch wird der Unterschied der einzelnen Einstellungen deutlicher.

Für jede Düse wurde ein eigenes Diagramm erstellt, in dem alle Geschwindigkeiten, die mit dieser Düse gefahren wurden, eingetragen sind (siehe Abbildung 37 bis Abbildung 41). Als Vergleich ist in jedem Diagramm die Referenzmessung eingetragen.

Im Labor wurde ein DVR-Wert von unter 16% als gut definiert. In den praktischen Versuchen konnte dieser Wert auch mit längeren Heizzeiten nicht erreicht werden. Aus diesem Grund wurde dieser Grenzwert auf 20% erhöht. In der Norm für die DVR-Messung ist eine Standardabweichung von $\pm 2,55\%$ (Absolutwert DVR) angegeben. Berücksichtigt man diese Streuung, erfüllen alle überprüften Formteile (außer der Referenz mit kürzerer Heizzeit als 450 Sekunden) diese Bedingung.

5. Hauptversuche

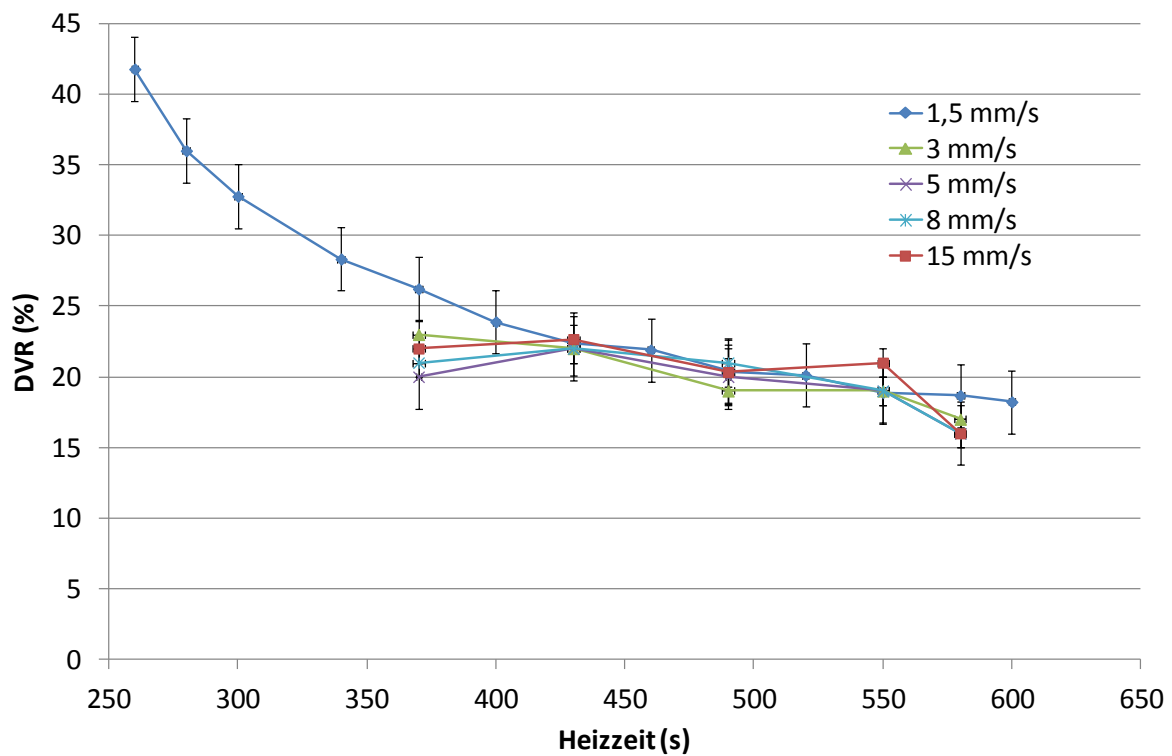


Abbildung 37: Ergebnisse der DVR-Messung im mittleren Dickenbereich der Düse 0

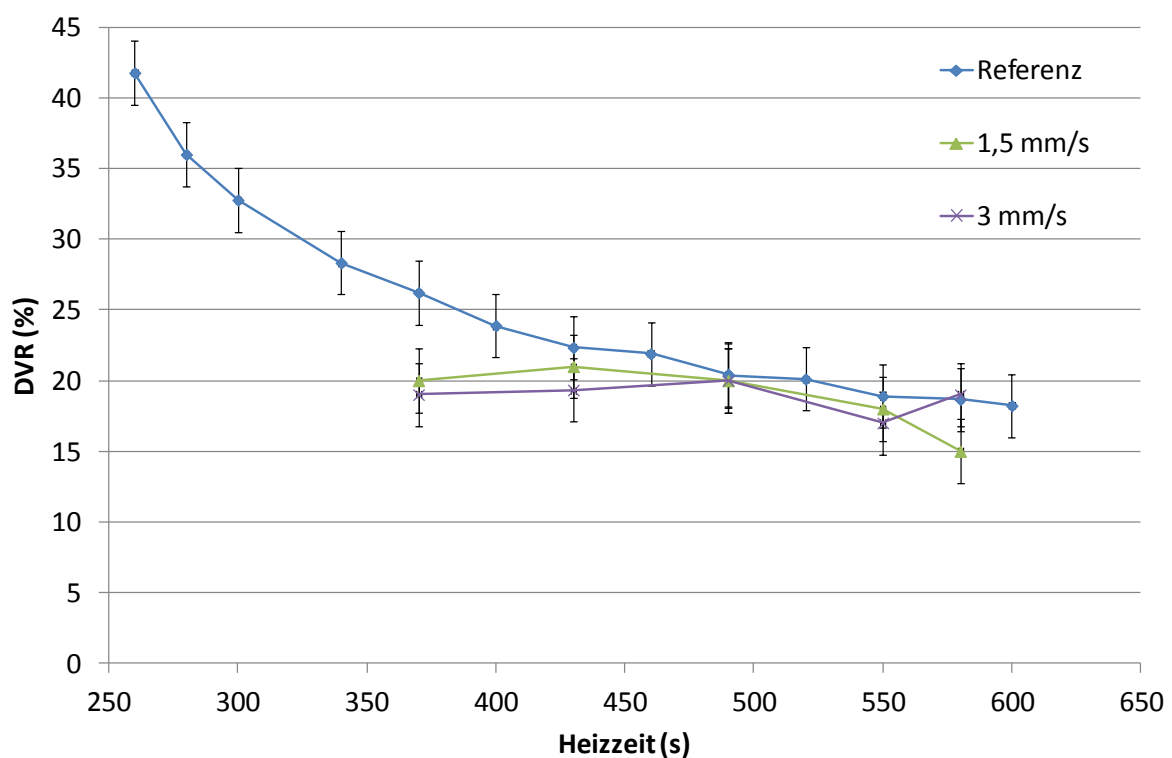


Abbildung 38: Ergebnisse der DVR-Messung im mittleren Dickenbereich der Düse 1 im Vergleich zur Referenz

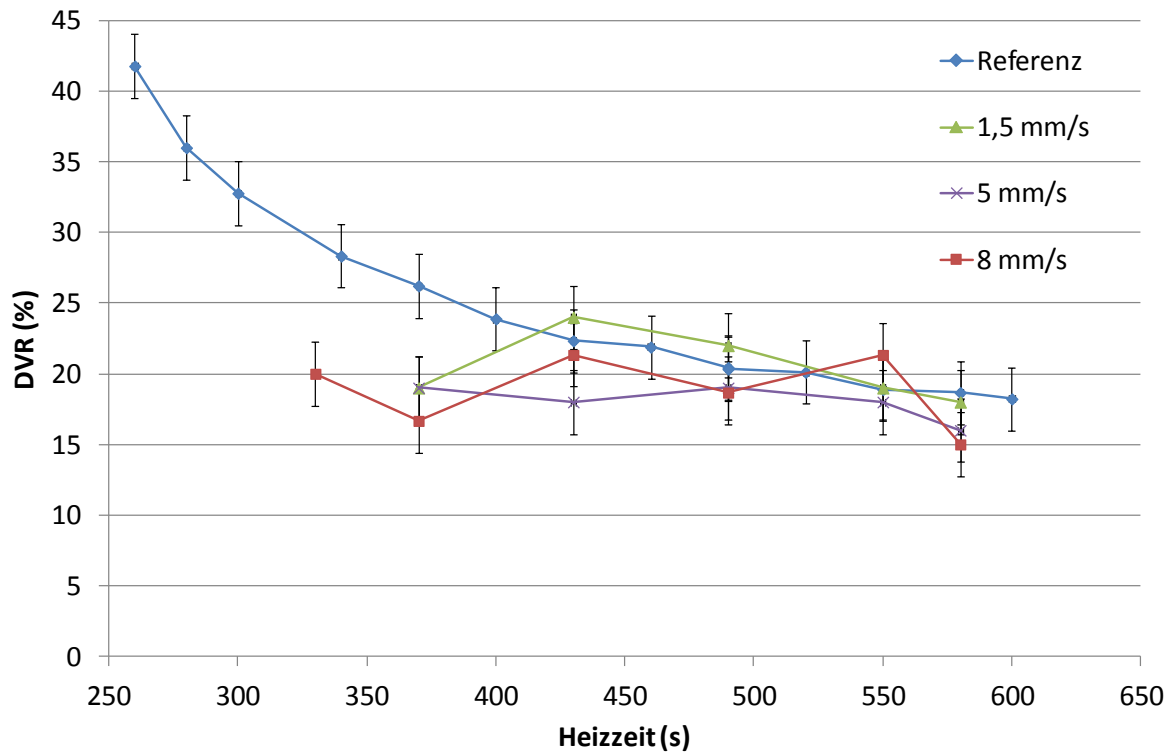


Abbildung 39: Ergebnisse der DVR-Messung im mittleren Dickenbereich der Düse 2 im Vergleich zur Referenz

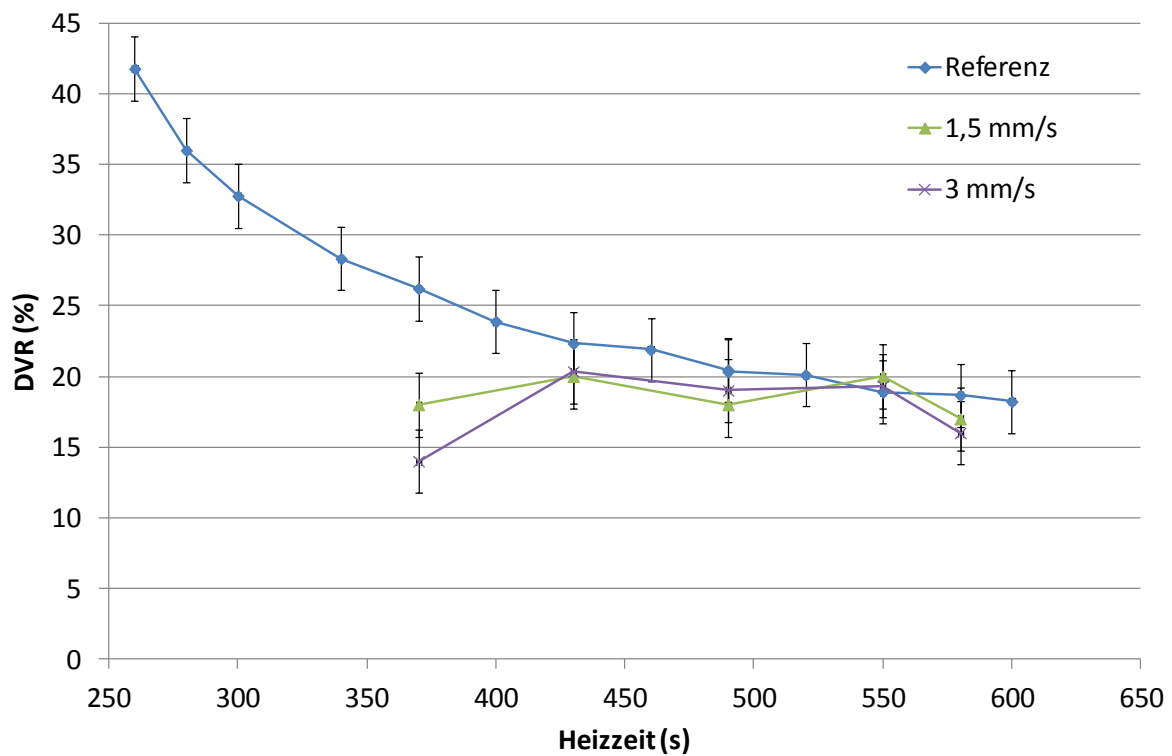


Abbildung 40: Ergebnisse der DVR-Messung im mittleren Dickenbereich der Düse 3 im Vergleich zur Referenz

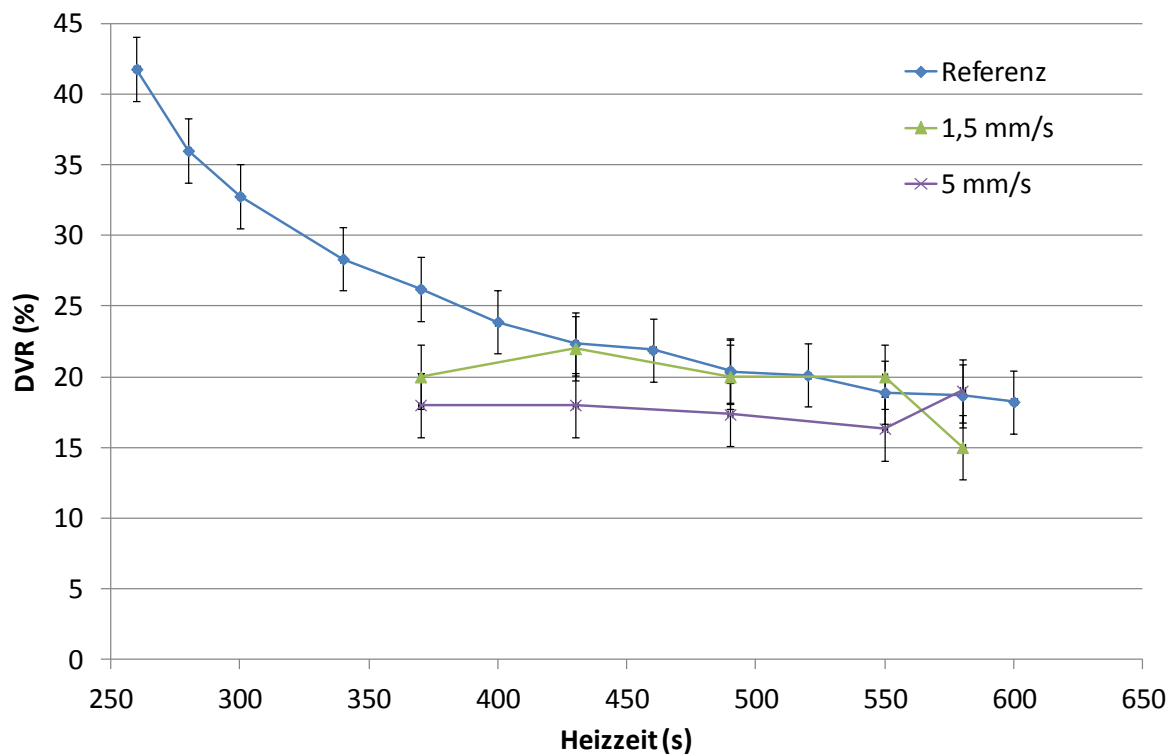


Abbildung 41: Ergebnisse der DVR-Messung im mittleren Dickenbereich der Düse 4 im Vergleich zur Referenz

Die gesamten Ergebnisse der Druckverformungs- und Härtemessung laut Versuchsplan sind zusätzlich im Anhang (Kapitel 11.2) tabellarisch dargestellt. Um die verschiedenen Düsen miteinander vergleichen zu können, wurden die DVR-Werte der jeweils höchsten Geschwindigkeit jeder Düse, die im Wesentlichen dem höchsten erreichbaren Druckverlust entsprechen, aufgetragen. Das Ergebnis ist in Abbildung 42 ersichtlich. Die DVR-Werte der Düsen liegen alle im Streubereich der Messung und unter der Referenzkurve. Zwischen den einzelnen Düsen lässt sich jedoch kein großer Unterschied feststellen.

In Abbildung 43 ist der Druckverformungsrest über den Druckverlust jeder Düse bei der kürzesten Heizzeit aufgetragen. Dieses Diagramm zeigt eindeutig die Abhängigkeit des Druckverformungsrests von der Einspritzarbeit beim Elastomerspritzguss. Ab einem Druckverlust von 700 bar ist keine signifikante Verringerung des DVR erkennbar.

5. Hauptversuche

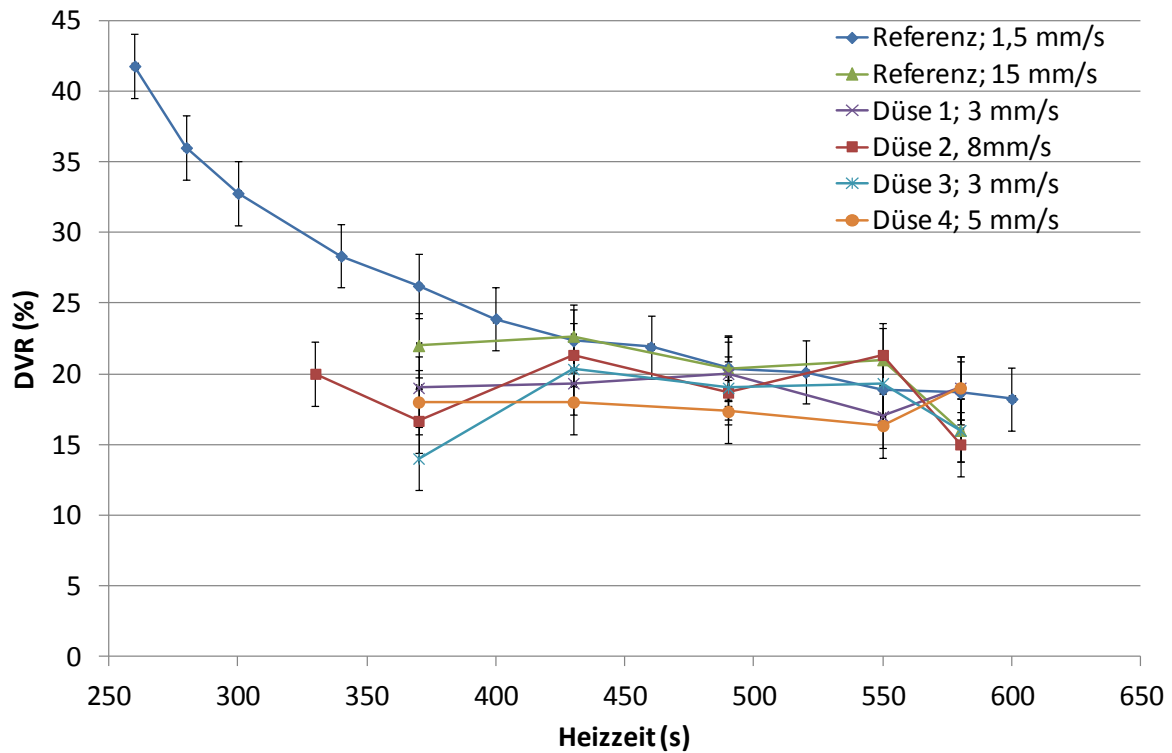


Abbildung 42: Ergebnisse der DVR-Messung des höchsten Druckverlustes jeder Düse im Vergleich zur Referenz

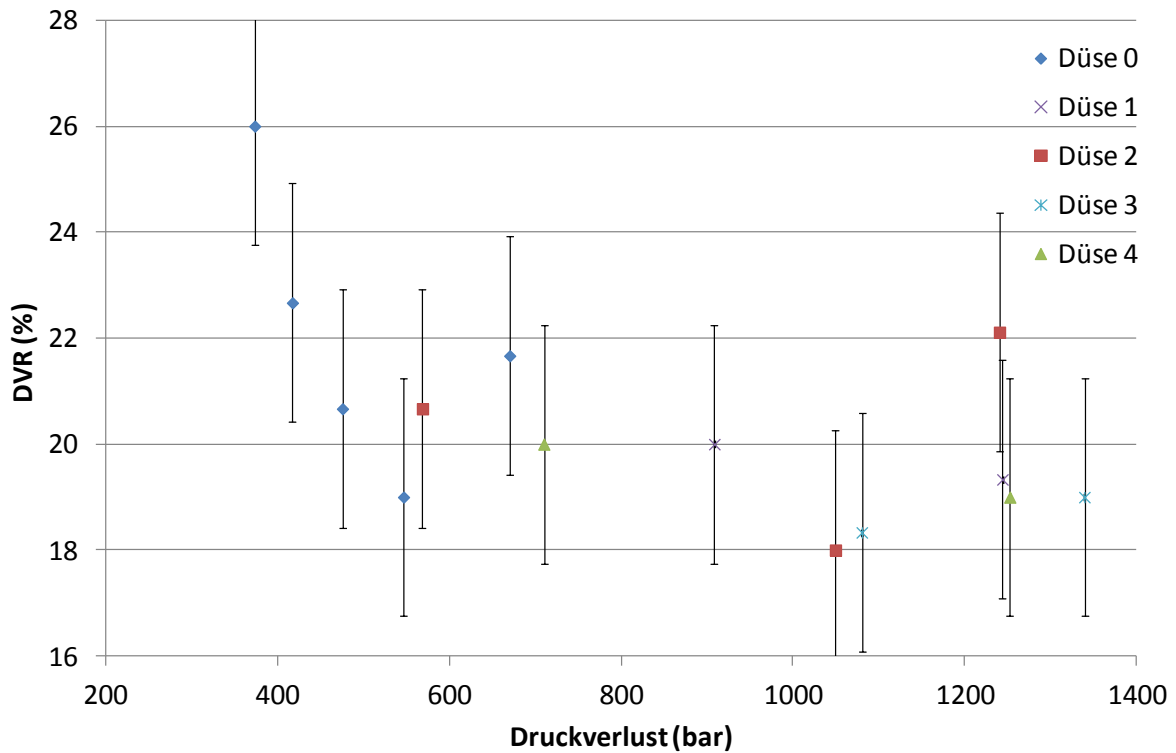


Abbildung 43: Ergebnisse DVR vs. Druckverlust bei kürzester Heizzeit (370 Sekunden)

5.3 Schlussfolgerung

Aus der Messung der Referenzkurve ist eindeutig erkennbar, dass sich beim DVR ab einer bestimmten Heizzeit, in diesem Fall liegt diese bei ungefähr 550 Sekunden, ein Plateau einstellt. Auch wenn man das Formteil weiter heizt, wird der DVR nicht mehr signifikant kleiner.

Aus Abbildung 37 bis Abbildung 41 ist erkennbar, dass alle ermittelten DVR-Werte der Düsen 1 bis 4 unter der Referenzkurve liegen. Die verwendeten Düsen führen aufgrund der Erhöhung der Massetemperatur beim Einspritzen zu einer schnelleren Vernetzung des Formteils. Somit liegt der DVR bei den gezeigten Heizzeiten, wie erwartet, unter der Referenzkurve. Ein chemischer Abbau kann weitestgehend ausgeschlossen werden, da sonst die Werte über der Referenzkurve liegen würden. Um sich dahingehend abzusichern, werden in einer weiterführenden Arbeit die Formteile mittels Zugprüfung auf Materialschädigung geprüft.

Die Düsen 1-4 wurden, um sie miteinander vergleichen zu können, mit gleichem Druck gefahren. Abbildung 42 zeigt diesen Vergleich. Dabei wird deutlich, dass kein großer Unterschied zwischen den DVR-Werten festgestellt werden kann. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass der Haupteinflussfaktor auf den Druckverformungsrest und somit auch auf die kürzeste erreichbare Heizzeit der Druckverlust und damit die Einspritzarbeit ist. Dieser Einfluss wird in Abbildung 43 veranschaulicht. Eine eindeutige Abhängigkeit des DVRs vom Druckverlust ist erkennbar. Kürzere Heizzeiten werden also nur erzielt, wenn die entsprechenden Druckverluste umgesetzt werden können. Die Druckverluste sind umso höher, je enger die Düsenöffnung und je höher die Einspritzgeschwindigkeit sind. Somit wird deutlich, dass die optimale Heizzeitverkürzung nur durch eine Kombination aus der Düsengeometrie und den Einspritzbedingungen erreicht werden kann.

6 Berechnung der Hauptversuche mit dem Programm

Mit dem für [14] konstruierten Werkzeug (siehe Abbildung 44) wurde die Temperaturerhöhung des Materials beim Durchlaufen einer konischen Düse gemessen. In diesem Werkzeug können Düsenplatten mit verschiedenen konischen Düsen eingesetzt werden. Die angefertigten Düsen verfügen alle über einen Eintrittsdurchmesser von 15 mm und einem Durchmesser am Düsenaustritt von 1,5 mm.

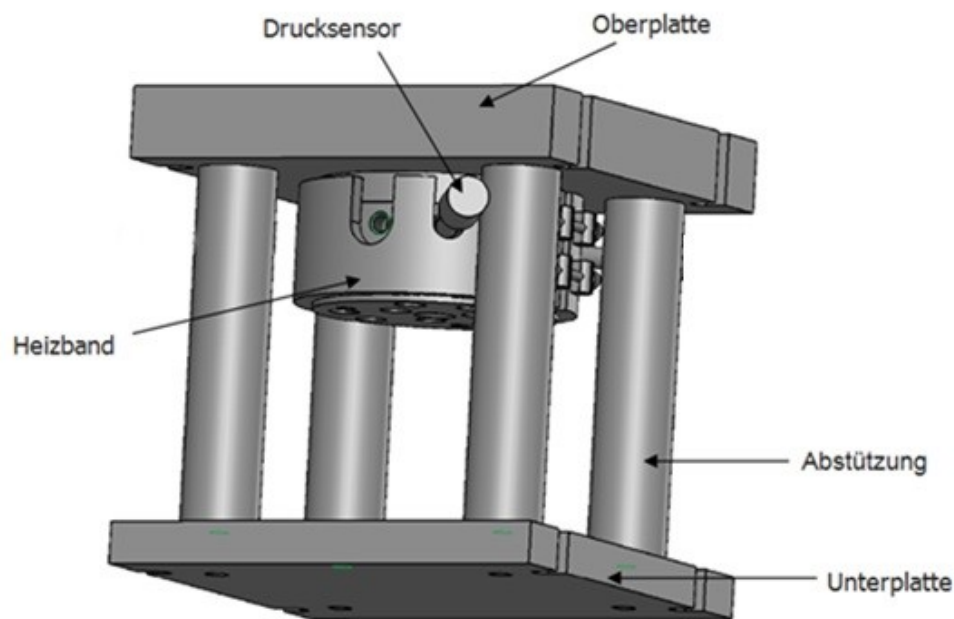


Abbildung 44: 3D-Ansicht des Versuchswerkzeugs zur Messung der Temperaturerhöhung [14]

Das Material wird durch die jeweilige Düse ins Freie gespritzt. Nachdem etwa das halbe Spritzvolumen ausgetreten ist, wird ein Thermodraht-Temperaturfühler (Thermoelement Typ K) in den Massekuchen gehalten. Sobald der Rest des Materials aufgespritzt wurde, wird der Materialklumpen zusammengedrückt, um einen möglichst guten Kontakt zwischen dem Material und dem Thermofühler zu gewährleisten. Diese Methode hat den großen Vorteil, dass der rasch ansprechende Temperaturfühler eine schnelle und gut reproduzierbare Aussage über die Temperatur des ausgespritzten Massekuchens liefert. Zur Messung der Temperatur mittels Infrarotkamera müsste der Massekuchen zuerst mit einem vorgewärmten Messer durchtrennt werden, um den inneren Bereich zugänglich zu machen. Dabei verfälschen jedoch die durch das heiße Messer beeinträchtigten Randbereiche sowie der gewählte Bildausschnitt (Lage, Größe) das Ergebnis.

Die mittels Temperaturfühler ermittelten Austrittstemperaturen sind in Abbildung 45 und tabellarisch im Anhang (Kapitel 11.3, Tabelle 12) dargestellt.

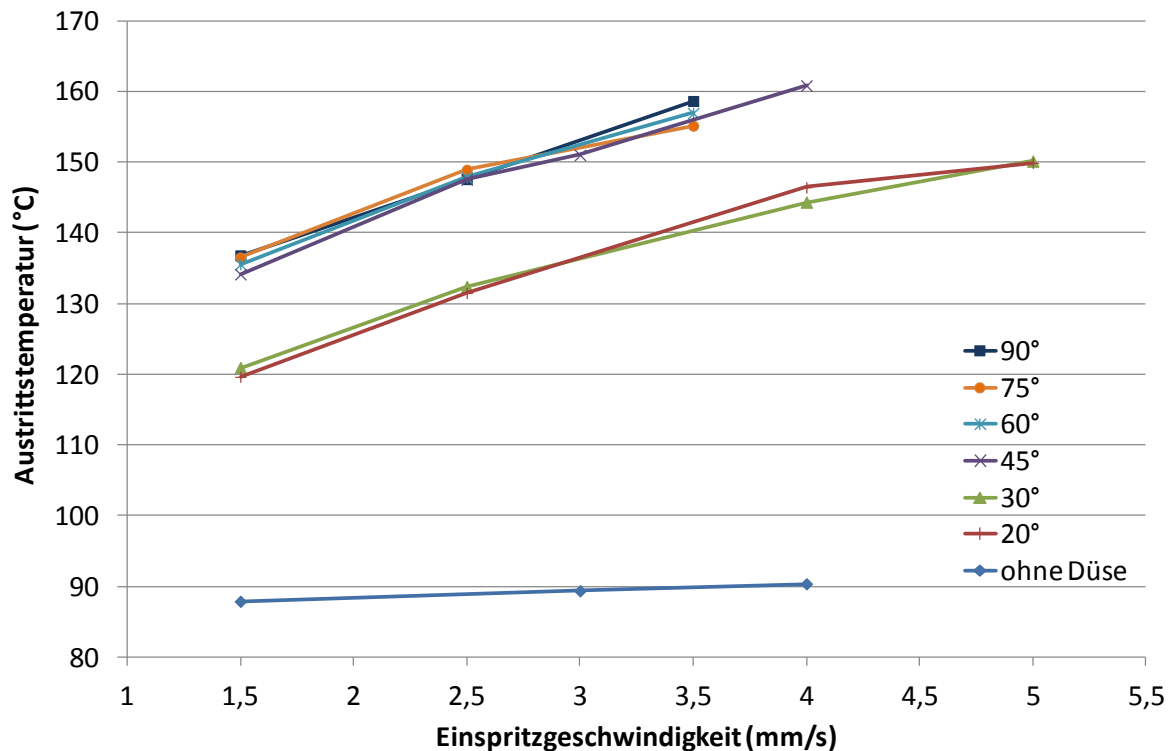


Abbildung 45: Austrittstemperaturen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Starttemperatur: 80 °C) unter Verwendung von konischen Düsen mit verschiedenen Öffnungswinkeln

Mit den gemessenen Austrittstemperaturen als Startwert wurde die Referenzreihe der praktisch durchgeführten Hauptversuche (siehe Tabelle 8, S. 49) mit dem Programm nachgerechnet. Aus der gemessenen Starttemperatur und der dementsprechenden Heizzeit ergibt sich ein bestimmter Vernetzungsgrad des Formteils. Das Diagramm in Abbildung 46 zeigt den gemessenen DVR der Referenzreihe und den zugehörigen, mit dem Programm errechneten Vernetzungsgrad (jeweils im mittleren Dickenbereich). In der Norm zur DVR-Messung wird die Standardabweichung mit $\pm 2,55\%$ (Absolutwert DVR) angegeben. Die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Messungen liegen mit einem Wert von $\pm 1\%$ deutlich darunter.

6. Berechnung der Hauptversuche mit dem Programm

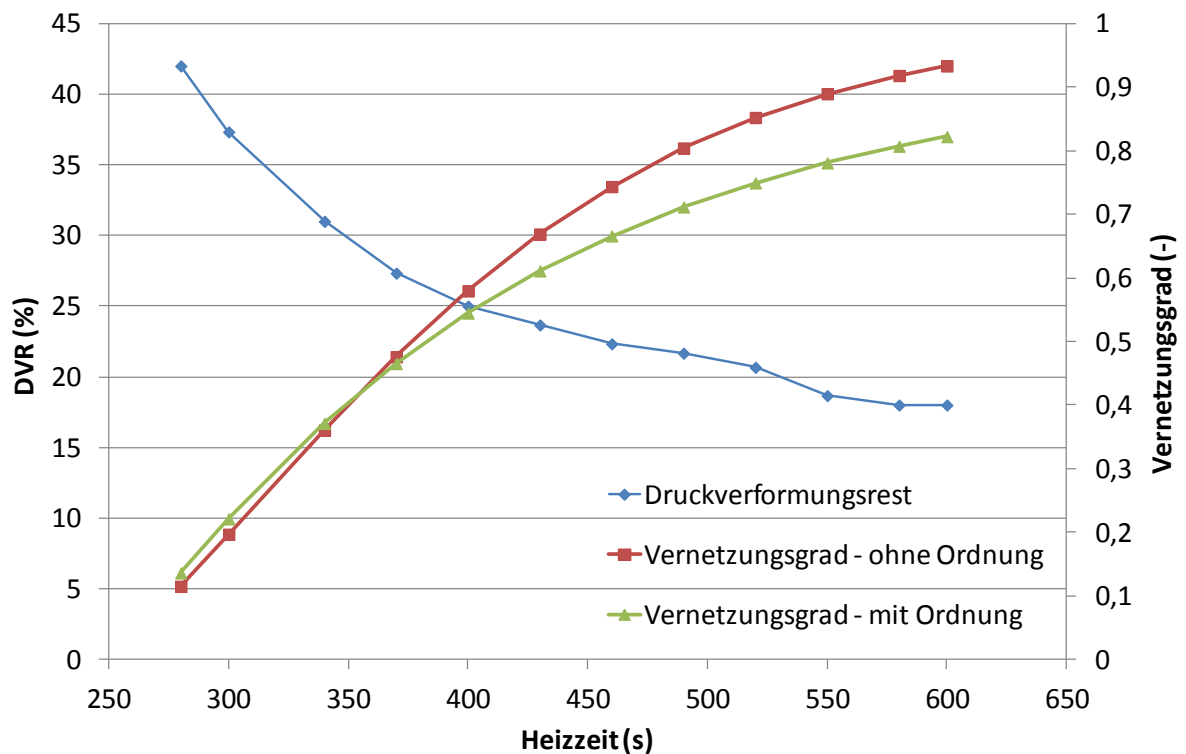


Abbildung 46: Gemessener DVR und errechneter Vernetzungsgrad der Referenzreihe

Trägt man nun den DVR über den Vernetzungsgrad für jede Heizzeit auf, erhält man einen degressiven Zusammenhang. Je höher der Vernetzungsgrad des Bauteils ist, umso geringer ist sein Druckverformungsrest. Aus einer linearen Approximation der Auftragung in Abbildung 47 erhält man eine Kalibrierkurve, mit der jeder errechnete Vernetzungsgrad in den DVR umgerechnet werden kann und umgekehrt.

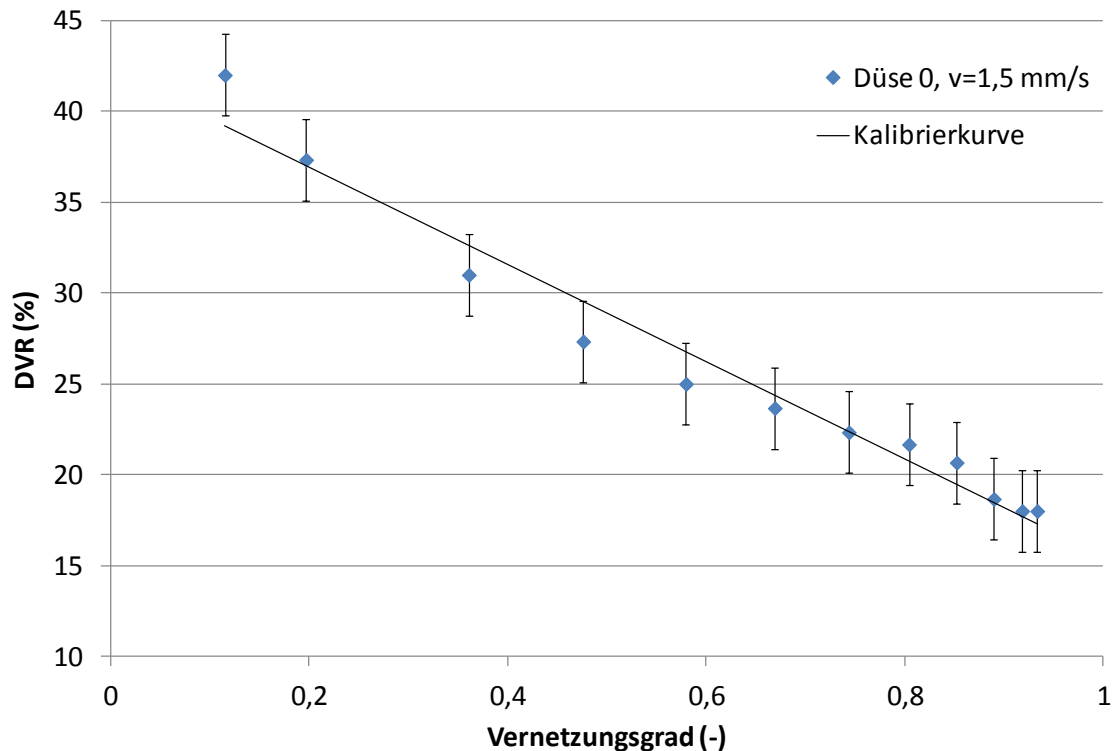


Abbildung 47: Zusammenhang von DVR und Vernetzungsgrad (erste Ordnung)

Um die Richtigkeit der Berechnung des Programms zu überprüfen, wurden die praktisch durchgeführten Hauptversuche nachgerechnet. Als Starttemperatur für die Kalkulation dient der gemessene Wert aus Tabelle 12. Da für das Werkzeug zur Messung der Temperaturerhöhung nur zwei Düsen mit der Geometrie der in den Hauptversuchen verwendeten Düsen übereinstimmten, konnten auch nur diese beiden und die Referenzdüse nachgerechnet und mit den experimentellen Werten verglichen werden. Der mit dem Programm ermittelte Vernetzungsgrad wird unter Zuhilfenahme der linearen Approximation der Messwerte (Kalibrierkurve) in Abbildung 47 in den DVR umgerechnet. Diese Kalibrierkurve wird auch für alle anderen Düsen verwendet. Somit kann der errechnete DVR mit dem gemessenen DVR verglichen werden (siehe Abbildung 48 bis Abbildung 50 und Tabelle 13 im Anhang).

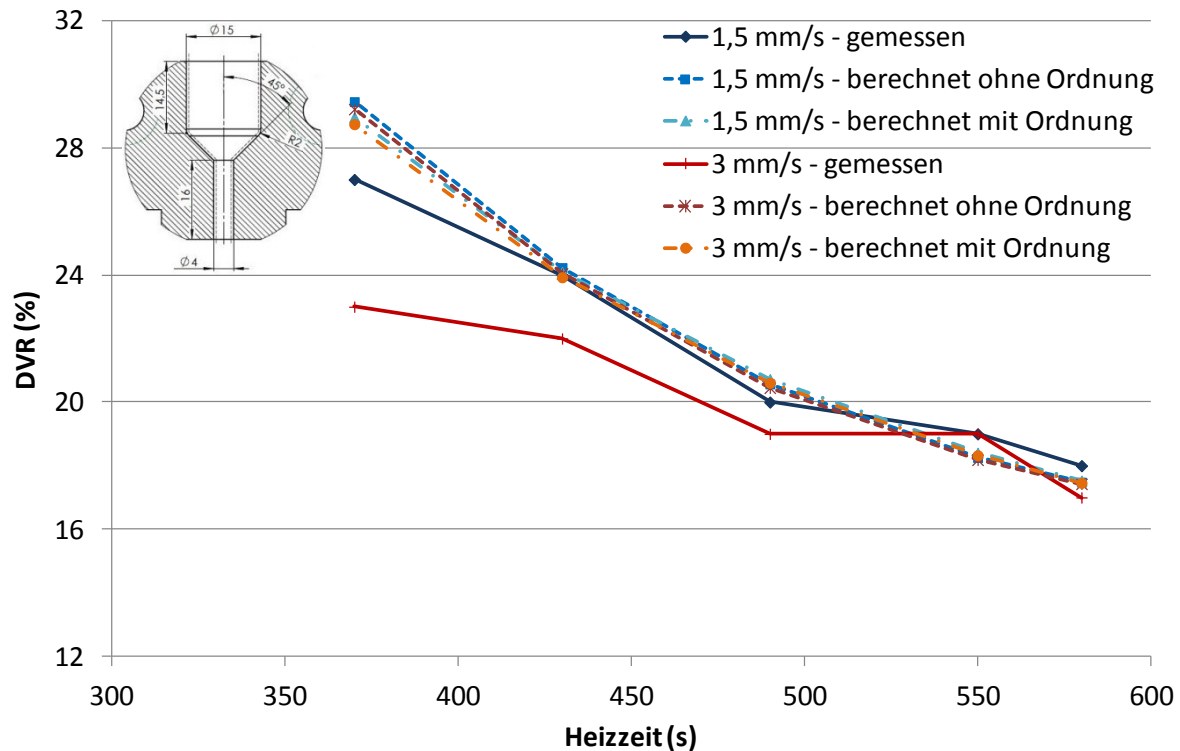


Abbildung 48: Vergleich der gemessenen und mit dem Programm errechneten DVR-Werte im mittleren Dickenbereich der Düse 0

In Abbildung 48 weisen die bei der höheren Einspritzgeschwindigkeit von 3 mm/s errechneten Werte eine viel größere Abweichung von den gemessenen Druckverformungsresten auf als die bei 1,5 mm/s errechneten Werte. Da für die Temperaturerhöhungsmessung mit dem für [14] konstruierten Werkzeug keine Düse mit der Geometrie der Düse 0 zur Verfügung stand, wurde für die Berechnung angenommen, dass die Austrittstemperatur des Materials ähnlich der Temperatur beim Ausspritzen ins Freie ohne konische Düse (zylindrische Düse mit Durchmesser von 15 mm) ist. Dieser Wert wurde mit dem Werkzeug aus der Masterarbeit Fasching [14] (siehe Abbildung 44) ohne Verwendung einer Düsenplatte ermittelt. Dieses Werkzeug wurde auch für alle anderen Temperaturerhöhungsmessungen verwendet. Die getroffene Annahme der Starttemperatur liefert bei einer geringen Einspritzgeschwindigkeit von 1,5 mm/s eine sehr gute Übereinstimmung mit den tatsächlich gemessenen Werten. Bei einer höheren Geschwindigkeit von 3 mm/s wird die tatsächliche Starttemperatur jedoch unterschätzt. Dadurch errechnet das Programm einen geringeren Vernetzungsgrad und somit einen höheren DVR, als in der Praxis erreicht. Dieser Effekt wird bei kurzen Heizzeiten noch verstärkt.

6. Berechnung der Hauptversuche mit dem Programm

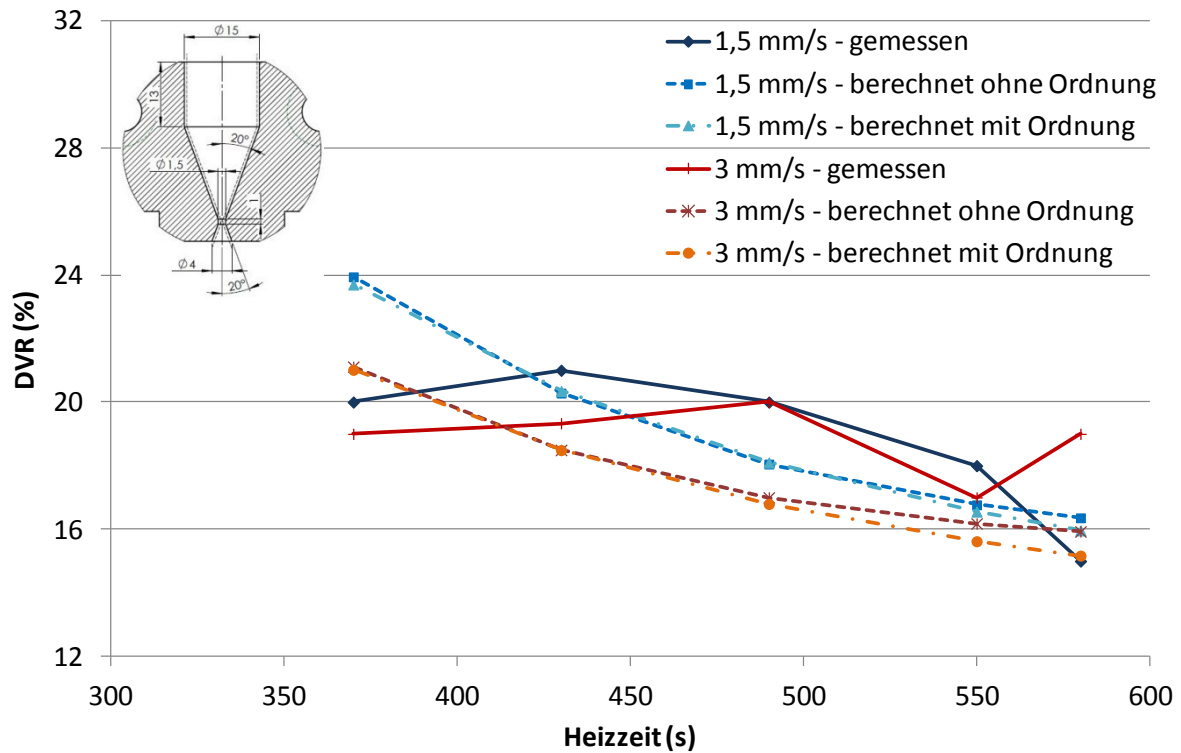


Abbildung 49: Vergleich der gemessenen und mit dem Programm errechneten DVR-Werte im mittleren Dickenbereich der Düse 1

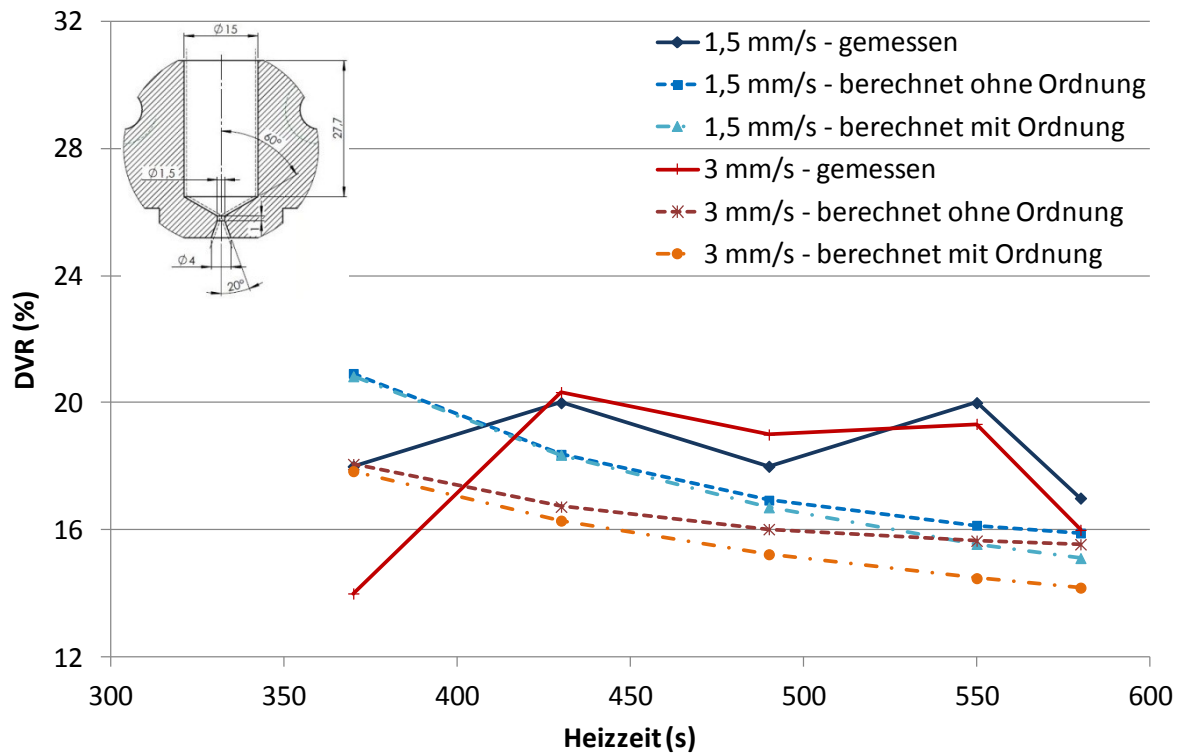


Abbildung 50: Vergleich der gemessenen und mit dem Programm errechneten DVR-Werte im mittleren Dickenbereich der Düse 3

Sowohl in Abbildung 49 als auch in Abbildung 50 konnte das Programm eine gute Vorhersage der tatsächlichen DVR-Werte liefern. Das liegt vor allem daran, dass in beiden Fällen die Starttemperaturen durch die vorhergehenden Messungen der Austrittstemperaturen exakt eingegeben werden konnten.

Generell konnten die Druckverformungsreste gut, jedoch nicht exakt abgeschätzt werden. Aus den Hauptversuchen (Referenzreihe) ist erkennbar, dass der DVR eines ausgeheizten Formteils um den Wert 20 schwankt. Die Messung an den für die Hauptversuche produzierten Formteilen ergibt eindeutig, dass die Formteile bei den gewählten Heizzeiten ausgeheizt sein müssen. Das Programm gibt diese Tatsache sehr gut wieder. Die Schwankungen können jedoch nicht berechnet werden. Vielmehr zeigt das Programm die theoretisch erwartete Tendenz, dass mit kürzer werdender Heizzeit ein geringerer Vernetzungsgrad und somit ein höherer DVR eintritt.

7 Potential der Heizzeitverkürzung mittels Dehnerwärmung

Die praktischen Hauptversuche haben gezeigt, dass ein vollständig ausgeheiztes Formteil einen DVR von 20 +/- 2,55 % aufweist. Unter Verwendung einer standardmäßig im Kautschukspritzguss eingesetzten Düse (Düse 0) bei einer Werkzeugtemperatur von 160°C und einer Einspritzgeschwindigkeit von 1,5 mm/s wird dieser Wert bei einer Heizzeit von 580 Sekunden auf jeden Fall unterschritten (siehe Abbildung 37). Bei einer Masstemperatur von 80°C wird das Material schon vor dem Durchlaufen der Düse um etwa 10°C erwärmt (siehe Tabelle 12 im Anhang). Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen ergibt sich ein mit dem Programm errechneter Vernetzungsgrad von 97% am Rand und 85% in der Mitte des Formteils.

Der Vulkanisationsgrad von 97% am Rand wird sehr schnell erreicht. Die benötigte Heizzeit wird also im Wesentlichen durch das Erreichen der 85% in der Mitte bestimmt. Mit der Verwendung konischer Düsen wird die Temperatur des Materials während des Einspritzvorgangs bei gleicher Einspritzgeschwindigkeit noch mehr erhöht als mit der Standarddüse. Durch diese höhere Temperatur kann die Heizzeit weiter verkürzt werden. Dem Programm wurden die jeweiligen gemessenen Starttemperaturen und die benötigten 85% Vernetzung in der Mitte des Formteils als Bedingungen zur Heizzeitberechnung vorgegeben. Die somit ermittelten und für dieses Formteil möglichen Heizzeitverkürzungen im Bezug auf die Referenz sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Potentielle Heizzeitverkürzung der Düsen 1 und 3 in Bezug auf die Referenzdüse 0 bei gleichen Einspritzgeschwindigkeiten

Düse (-)	Einspritzgeschwindigkeit (mm/s)	gemessene Starttemperatur (°C)	berechnete Heizzeit (s)	Verkürzung zur Referenz (%)
1	1,5	120	514	11
	3	140	451	22
3	1,5	135	469	19
	3	153	392	32

Wäre es möglich, durch eine Düse und optimale Einspritzbedingungen die Temperatur des Materials bereits während des Einspritzvorgangs auf die Temperatur

des Werkzeugs (160°C) zu erhöhen, würde eine Heizzeit von nur 349 Sekunden zur Herstellung des Versuchsformteils genügen. Das entspricht in diesem Fall einer maximal erreichbaren Heizzeitverkürzung von 40%.

Das Potential der Heizzeitverkürzung kann nicht nur der Verwendung konischer Düsen zugeschrieben werden. Die Heizzeit hängt, wie schon in Kapitel 5.2 gezeigt, im Wesentlichen vom erreichten Druckverlust, der sowohl die Scher- als auch die Dehnströmung und die sich daraus ergebende gesamte Temperaturerhöhung umfasst, und damit der Einspritzarbeit ab. Kürzere Heizzeiten können also nur durch entsprechend hohe Druckverluste erreicht werden. Bei enger Düsenöffnung und hoher Einspritzgeschwindigkeit dominiert bei der dissipativen Erwärmung die Dehnströmung. Somit wird deutlich, dass die optimale Heizzeitverkürzung nur durch eine Kombination aus der Düsengeometrie und den Einspritzbedingungen erreicht wird.

8 Zusammenfassung

Der Kautschukspritzguss ist eines der bedeutendsten Verfahren zur Herstellung von Gummiformteilen. Die zur Vulkanisation benötigte Heizzeit nimmt dabei den größten Teil der gesamten Zykluszeit ein. Um die Heizzeit verkürzen zu können, muss das Material bereits beim Einspritzen auf eine höhere Temperatur gebracht werden. Dies geschieht durch gezielte Ausnutzung der Dehnerwärmung und der ebenso überlagerten Schererwärmung, die bei der Verwendung von konischen Düsen auftreten.

Die praktischen Versuche an einer Elastomerspritzgießmaschine haben gezeigt, dass eine Heizzeitverkürzung infolge Dissipation nur durch die Kombination einer geeigneten Düsengeometrie mit darauf angepassten Einspritzbedingungen erzielt werden kann. Das liegt daran, dass zum Erreichen eines gewünschten Druckverformungsrests ein bestimmter Druckverlust beim Einspritzen und somit eine bestimmte Einspritzarbeit realisiert werden muss. Der Druckverlust wird umso höher, je kleiner die Düsenöffnung der verwendeten konischen Düsen und je höher die Einspritzgeschwindigkeit sind.

Um die erforderliche Heizzeit eines Gummiformteils abschätzen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm zur Berechnung derselben entwickelt. Zusätzlich gibt dieses die Temperaturentwicklung und den Vulkanisationsgrad über die Dicke des Formteils als Funktion der Zeit aus. Die Kalkulationen des Programms wurden mit isothermen und nicht isothermen Vernetzungskurven, die mit einem Vulkameter aufgenommen wurden, verglichen. Die isothermen Berechnungen wiesen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven auf. Die Vorhersage der anisothermen Vernetzungskurven hängt im Wesentlichen von den zur Approximation der Konstanten zugrundeliegenden Vernetzungsisothermen ab. Liegen diese im Temperaturbereich der späteren Anwendung, weisen Berechnung und Messung eine gute Übereinstimmung auf.

Des Weiteren konnten die in den Hauptversuchen gemessenen DVR-Werte der Formteile durch das Programm gut, jedoch nicht exakt, wiedergegeben werden. Für diese Berechnung wurden vorerst die Austrittstemperaturen aus den Düsen gemessen. Der für die Referenzmessung (Düse 0, Massetemperatur 80°C, Werkzeugtemperatur 160°C, Einspritzgeschwindigkeit 1,5 mm/s) ermittelte Zusammenhang zwischen Heizzeit und gemessenem DVR-Wert wird in weiterer Folge als Kalibrierkurve genutzt, um mit dem vom Programm errechneten Vernetzungsgrad den Druckverformungsrest zu bestimmen. Aus den Berechnungen mit dem

Programm ist ersichtlich, dass es sich bei den betrachteten Formteilen um ausgeheizte Teile handeln muss. Dies stimmt definitiv mit den praktisch durchgeführten DVR-Messungen überein.

Um das gesamte Potential der Heizzeitverkürzung infolge Dissipation darstellen zu können, wurden die Temperaturerhöhungen beim Durchspritzen konischer Düsen gemessen. Unter Verwendung einer Standarddüse ist das Potential zur Heizzeitverkürzung nicht sehr hoch, und es muss lange geheizt werden, um das Formteil ausreichend zu vernetzen. Gibt man dem Programm die so erreichten Vernetzungsgrade am Rand sowie in der Mitte vor und berücksichtigt die Starttemperatur, die durch die Verwendung der konischen Düsen und höherer Einspritzgeschwindigkeiten deutlich höher ist, kann die sich so ergebende Heizzeit berechnet werden. Die Differenz dieser Abschätzung zur Heizzeit der Referenz ergibt die erreichbare Heizzeitverkürzung. Wäre es möglich, durch eine Kombination aus Düsengeometrie und Einspritzgeschwindigkeit einen möglichen hohen Druckverlust und somit auch eine hohe Einspritzarbeit zu erreichen, könnte das maximale Potential der Heizzeitverkürzung von 40% für das betrachtete Versuchsformteil erreicht werden.

In der Praxis bedeutet Heizzeitverkürzung eine wesentlich kürzere Zykluszeit und somit Einsparung von Zeit und Energie. Weiters könnten durch eine verlässliche Abschätzung der benötigten Heizzeit durch das entwickelte Programm langwierige und materialverschlingende Heizreihen deutlich reduziert werden.

9 Literaturangabe

- [1] *Penn, W.S. (Ed):* Injection Moulding of Elastomers, Maclaren and Sons, London, 1968
- [2] *Wheelans, M.A.:* Injection Moulding of Rubber, Butterworth, London, 1974
- [3] *Janke, W.:* Rechnergeführtes Spritzgießen von Elastomeren, Dissertation an der RWTH, Aachen, 1985
- [4] *Holzer, C.H.:* Ein Meßverfahren zur praxisnahen rheologischen Charakterisierung von Kautschuken, Dissertation am Institut für Kunststoffverarbeitung, Montanuniversität Leoben, 1996
- [5] *Pahl, M.; Gleißle, W.; Laun, H.-M.:* Praktische Rheologie der Kunststoffe, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991
- [6] *Limper A., Barth P., Grajewski F.:* Technologie der Kautschukverarbeitung, Carl Hanser Verlag, München, 1989
- [7] *Fertschej A.:* Technologie des Blas- und Thermoformens, Institut für Kunststoffverarbeitung, 2007
- [8] *Farrer, R. S. H.:* „Curetrac“ – An Automatic Cure Correction Program for Injeciton Moulding, Papers from a two day seminar organised by Rapra Technology Limited, 22.-23. March 1990
- [9] *DIN 53529:* Vulkametrie, 1983
- [10] *Janke, W.:* Kalkulation des Vernetzungsvorganges während des Heizens, Von der Kautschukmischung zum Formteil, VDI, Düsseldorf, 1987
- [11] *Berkmeier, D.; Groth, V.; Pogatzki V.; Potthoff, A.; Timm, Th.:* Produktadaptive Prozeßregelung für das Kautschuk-Spritzgießen, Kautschuk und Gummi, Heft 8, 1990
- [12] *Domininghaus, R.; Elsner, P.; Eyerer, P.; Hirth, T.:* Kunststoffe- Eigenschaften und Anwendungen, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2008

- [13] *Domininghaus, R.; Elsner, P.; Eyerer, P.; Hirth, T.:* Kunststoffe- Eigenschaften und Anwendungen, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2008
- [14] *Fasching M.:* Berechnungsmodell für Temperaturerhöhungen während der Einspritzphase im Kautschukspritzguss, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Spritzgießen von Kunststoffen, Montanuniversität Leoben, 2012
- [15] *Perko, L.; Hosiner, R.:* Werkzeugkonzept und Konstruktion, Erwin Mach Gummitechnik, 2012
- [16] *Perko, L.:* Besprechungsprotokoll des Projektmeetings "Heizzeitverkürzung" vom 11.01.2013, unveröffentlicht

10 Verwendete Abkürzungen

bzw.		beziehungsweise
c_p	(J/kgK)	Wärmekapazität bei konstantem Druck
DVR	(%)	Druckverformungsrest
E_k	(J/mol)	Aktivierungsenergie der Reaktionsgeschwindigkeit
E_n	(J/mol)	Aktivierungsenergie der Ordnung
E_{ti}	(J/mol)	Aktivierungsenergie der Inkubationszeit
k	(s)	Vernetzungsgeschwindigkeitskonstante
λ	(W/mK)	Wärmeleitfähigkeit
M_a	(Nm)	Anfangswert des Drehmoments
M_t	(Nm)	Drehmoment zur Zeit t
M_∞	(Nm)	Endwert des Drehmoments
n (in Kapitel 3.1.1)	(-)	Laufindex
n	(-)	Reaktionsordnung
NBR		Nitril-Butadien-Copolymer
R	(J/molK)	Gaskonstante
ρ	(kg/m ³)	Dichte
S	(-)	Scorch-Index
SBR		Styrol-Butadien-Copolymer
t	(s)	Zeit
t_i	(s)	Inkubationszeit
t_{90}	(s)	Zeitpunkt 90%iger Vernetzung
T	(K)	Temperatur
T_0	(K)	Referenztemperatur
Δt	(s)	Zeitschritt
Vers.Nr.		Versuchsnummer
x	(m)	Ort
X	(%)	Vernetzungsgrad
Δx	(m)	Ortsschritt

11 Anhang

11.1 Vollständige Ergebnisse der Modellversuche

Die im Hauptteil der Arbeit nicht dargestellten Ergebnisse der Modellversuche für SBR und NBR werden nachstehend dargestellt.

11.1.1 SBR

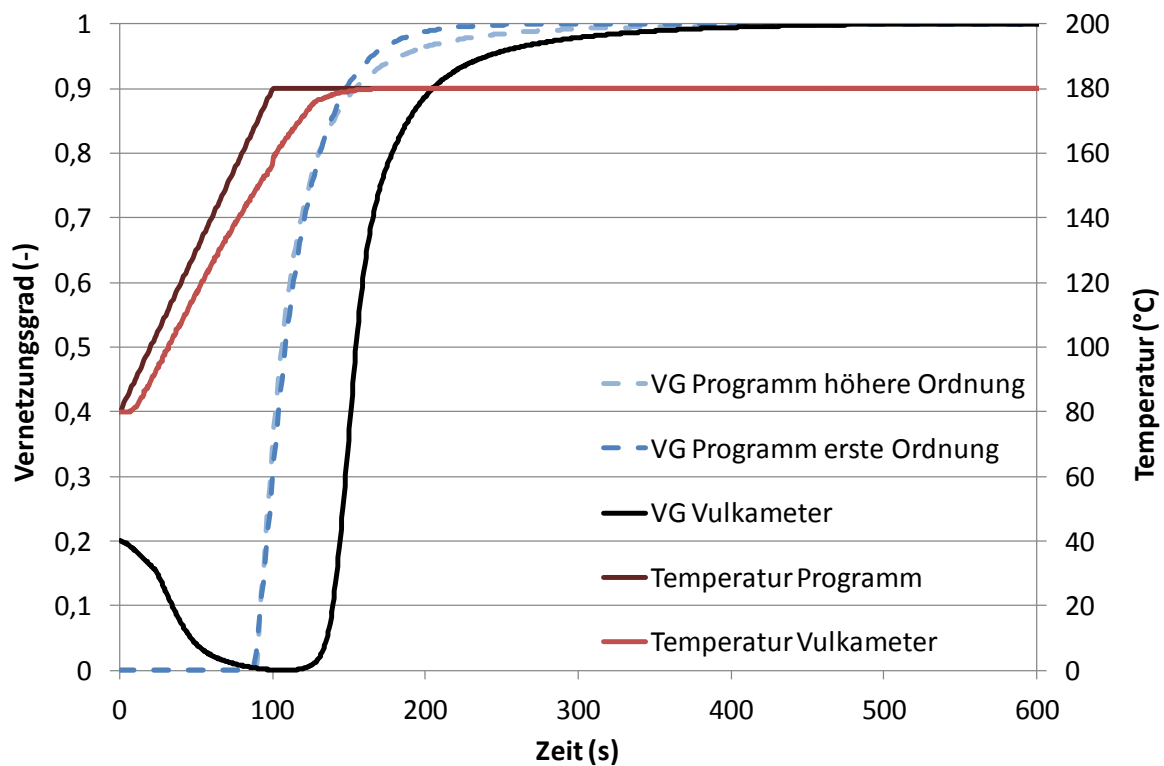


Abbildung 51: Anisotherme Vulkanisationskurve von SBR; Aufheizen von 80 °C auf 180 °C in 100 Sekunden

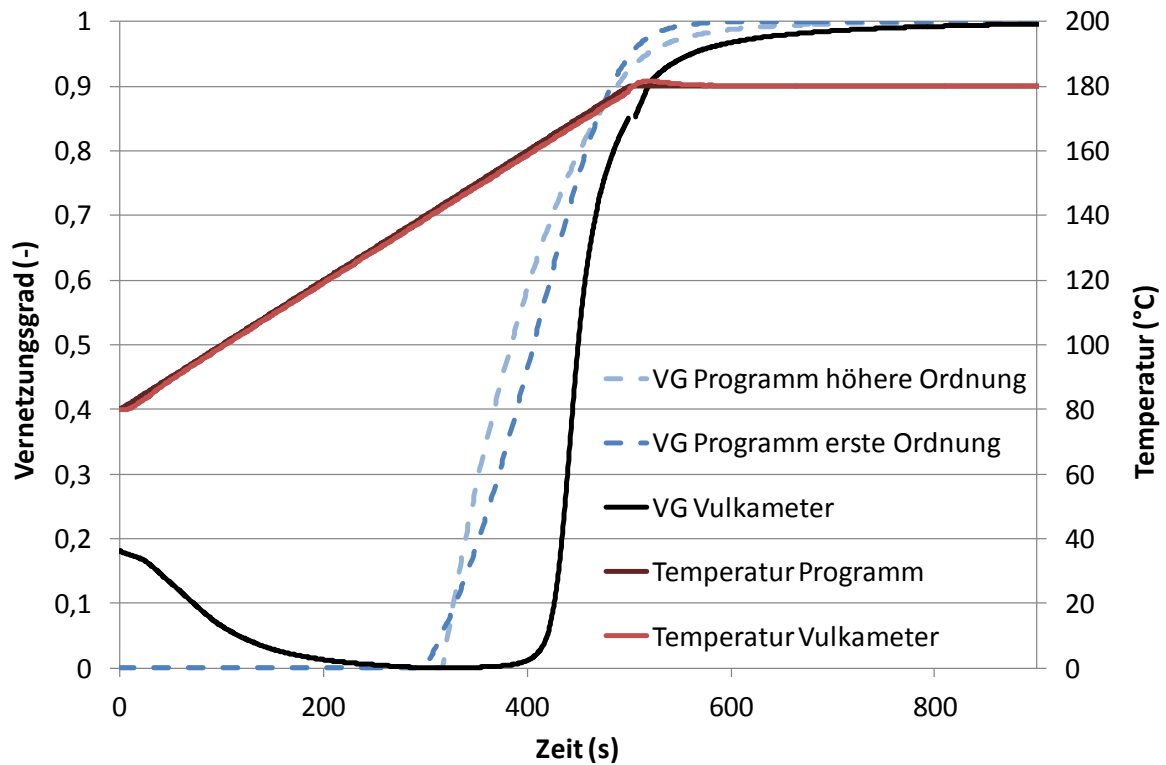


Abbildung 52: Anisotherme Vulkanisationskurve von SBR; Aufheizen von 80 °C auf 180 °C in 500 Sekunden

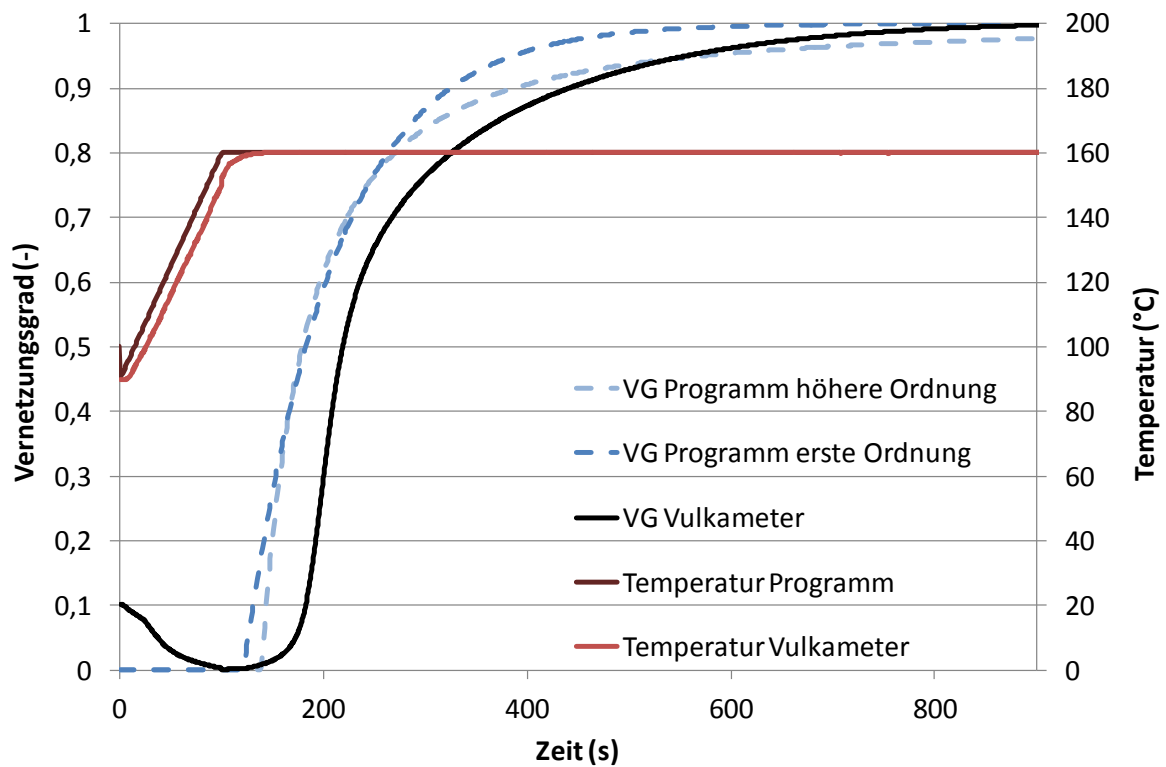


Abbildung 53: Anisotherme Vulkanisationskurve von SBR; Aufheizen von 90 °C auf 160 °C in 100 Sekunden

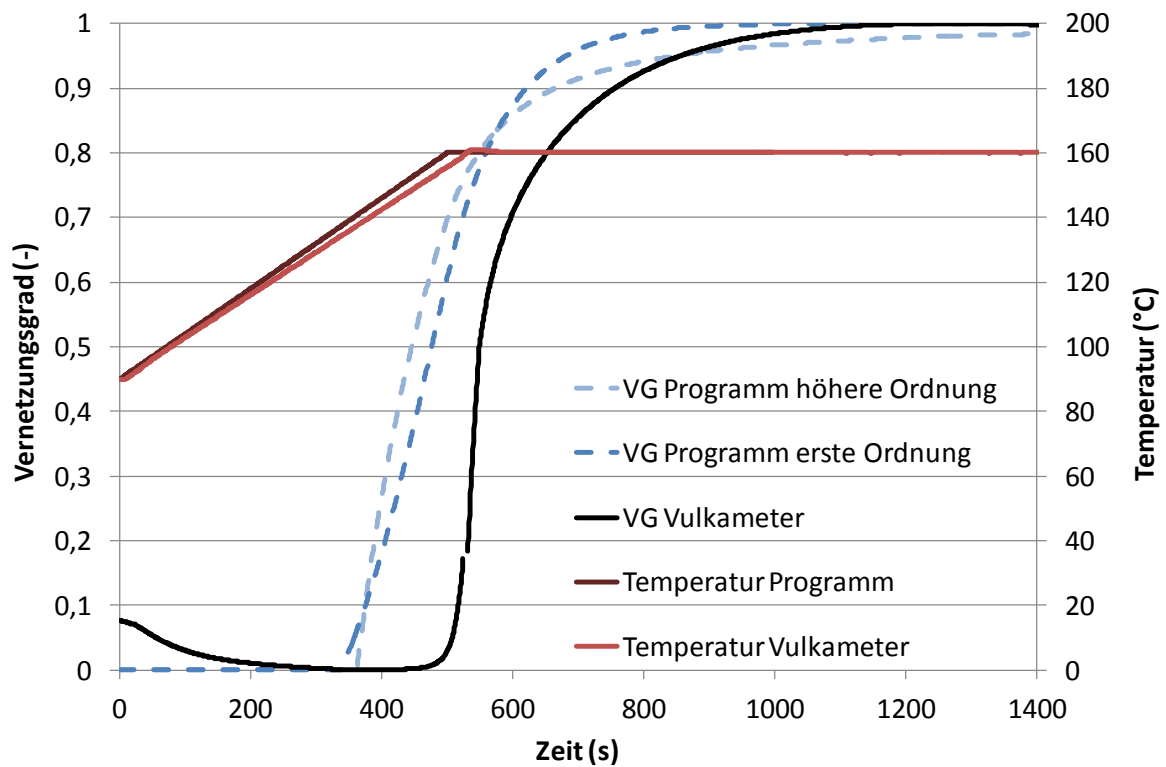


Abbildung 54: Anisotherme Vulkanisationskurve von SBR; Aufheizen von 90 °C auf 160 °C in 500 Sekunden

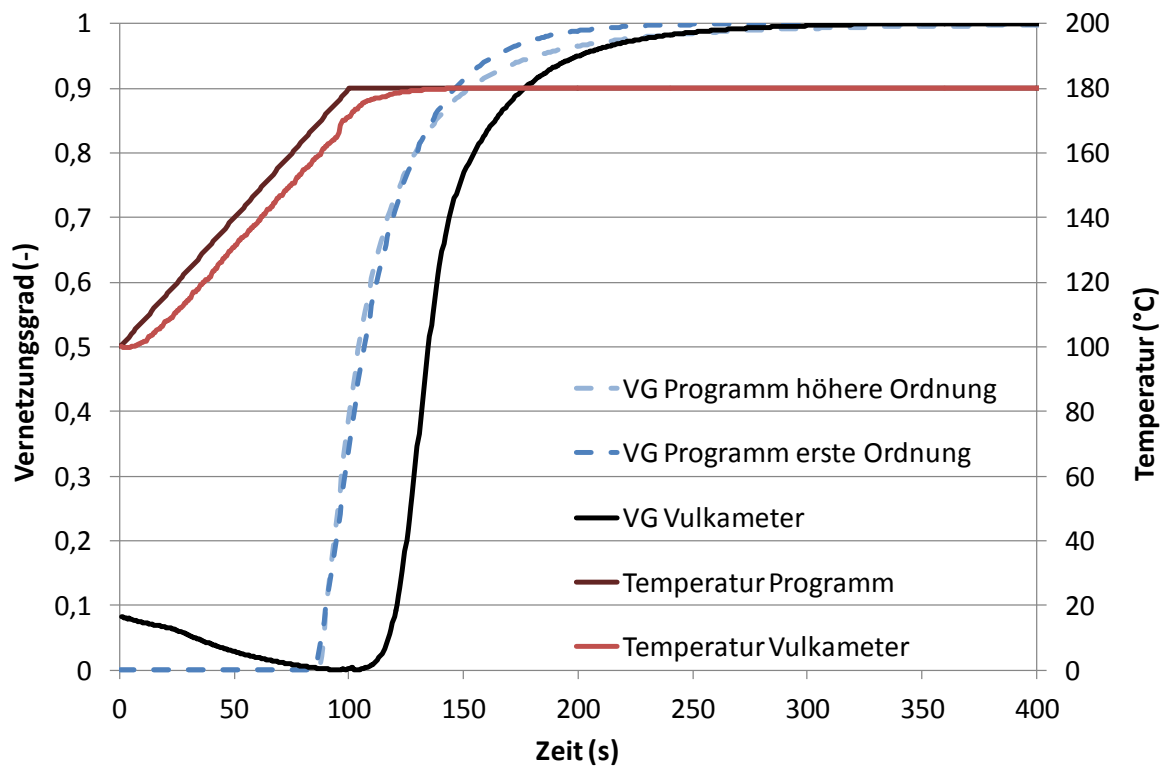


Abbildung 55: Anisotherme Vulkanisationskurve von SBR; Aufheizen von 100 °C auf 180 °C in 100 Sekunden

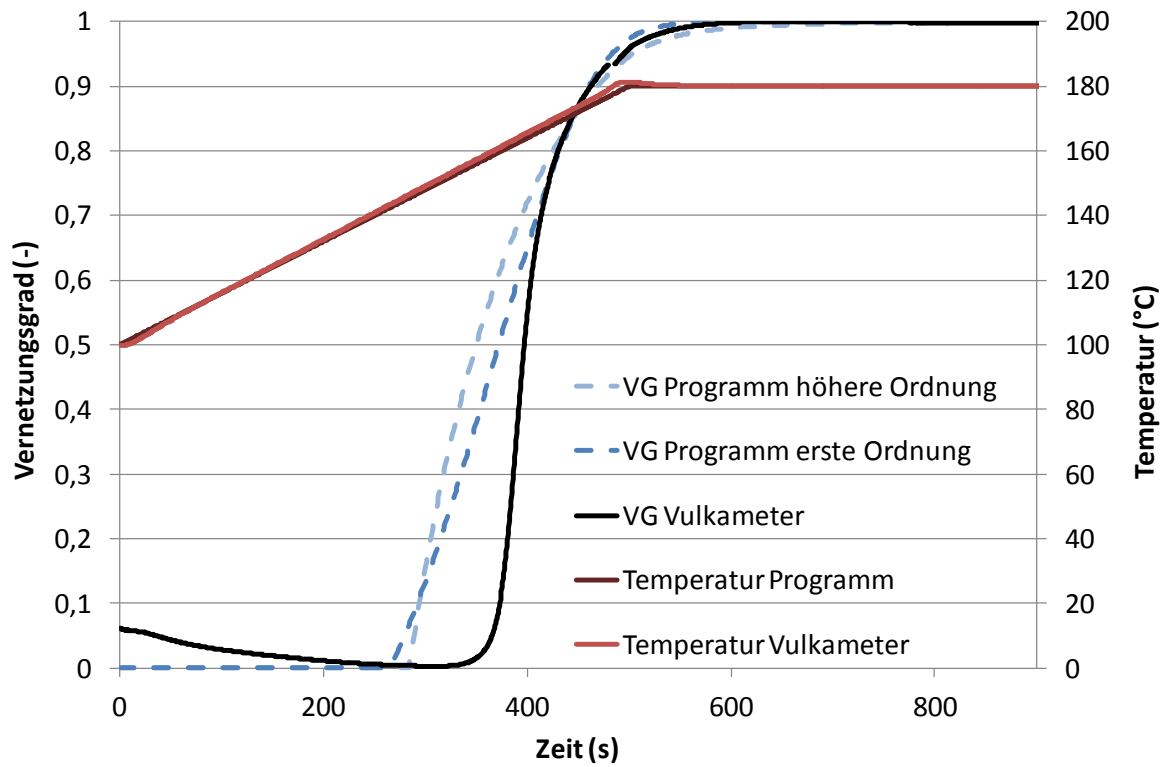


Abbildung 56: Anisotherme Vulkanisationskurve von SBR; Aufheizen von 100 °C auf 180 °C in 500 Sekunden

11.1.2 NBR

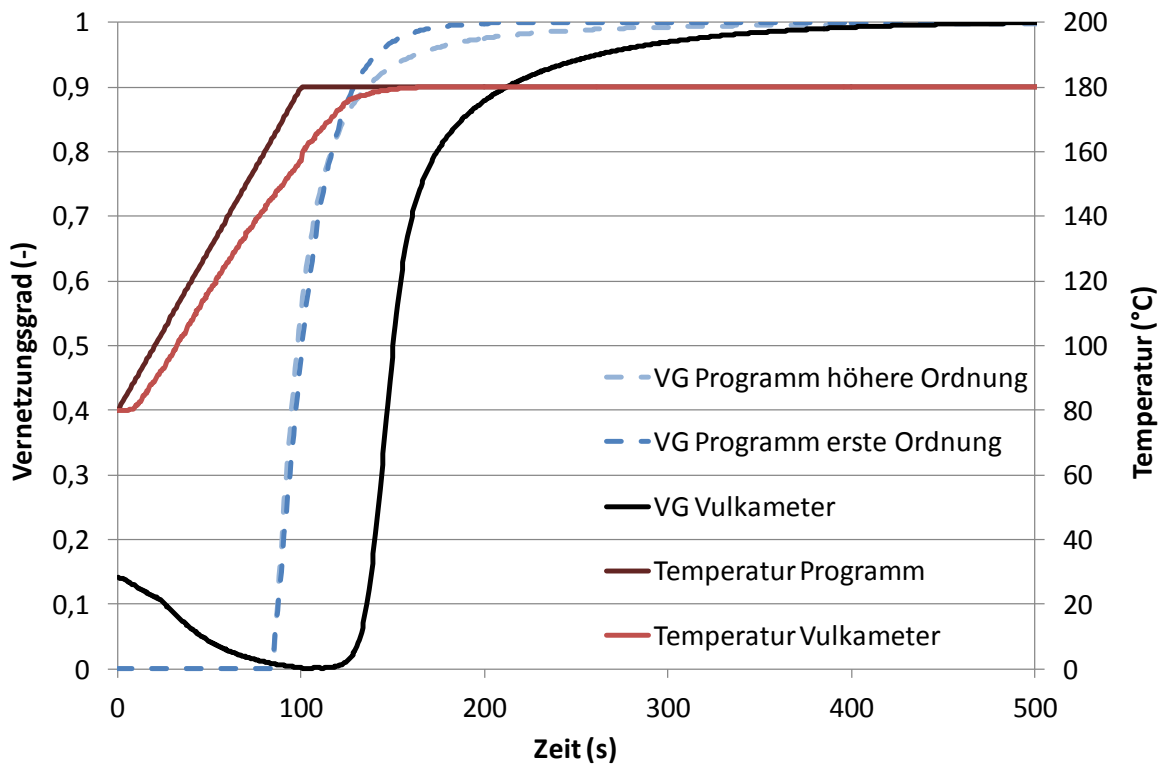


Abbildung 57: Anisotherme Vulkanisationskurve von NBR; Aufheizen von 80 °C auf 180 °C in 100 Sekunden

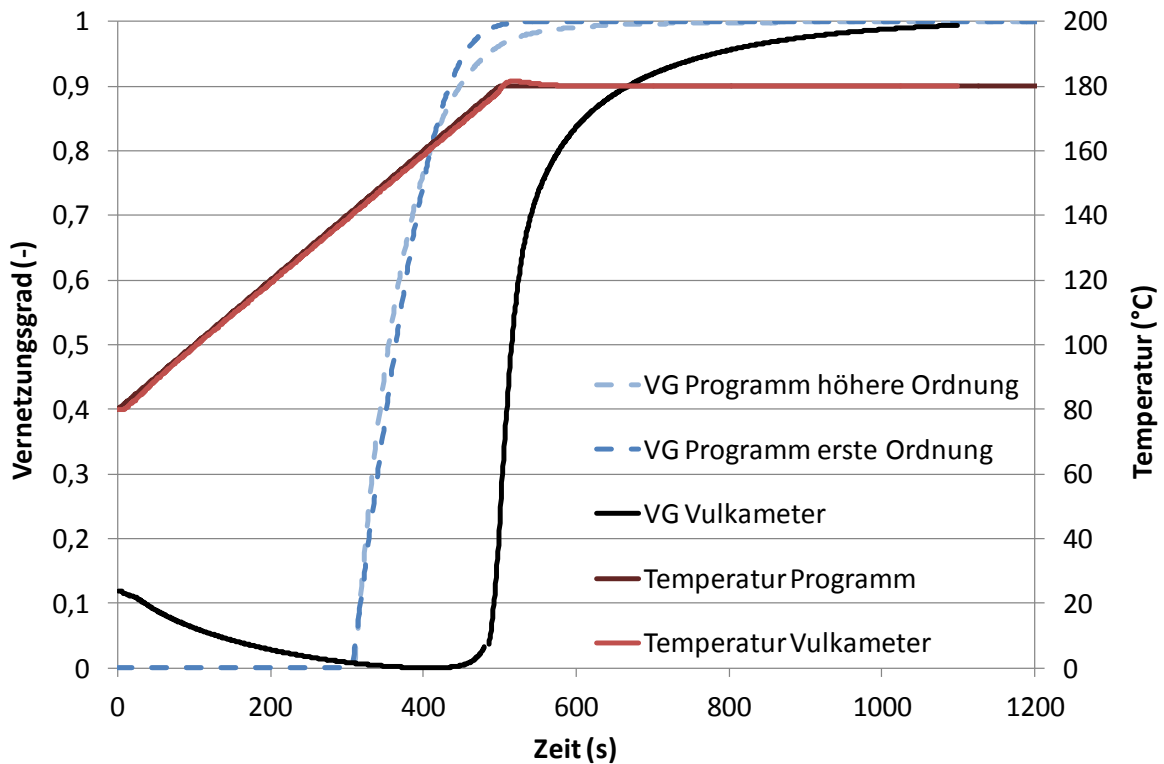


Abbildung 58: Anisotherme Vulkanisationskurve von NBR; Aufheizen von 80 °C auf 180 °C in 500 Sekunden

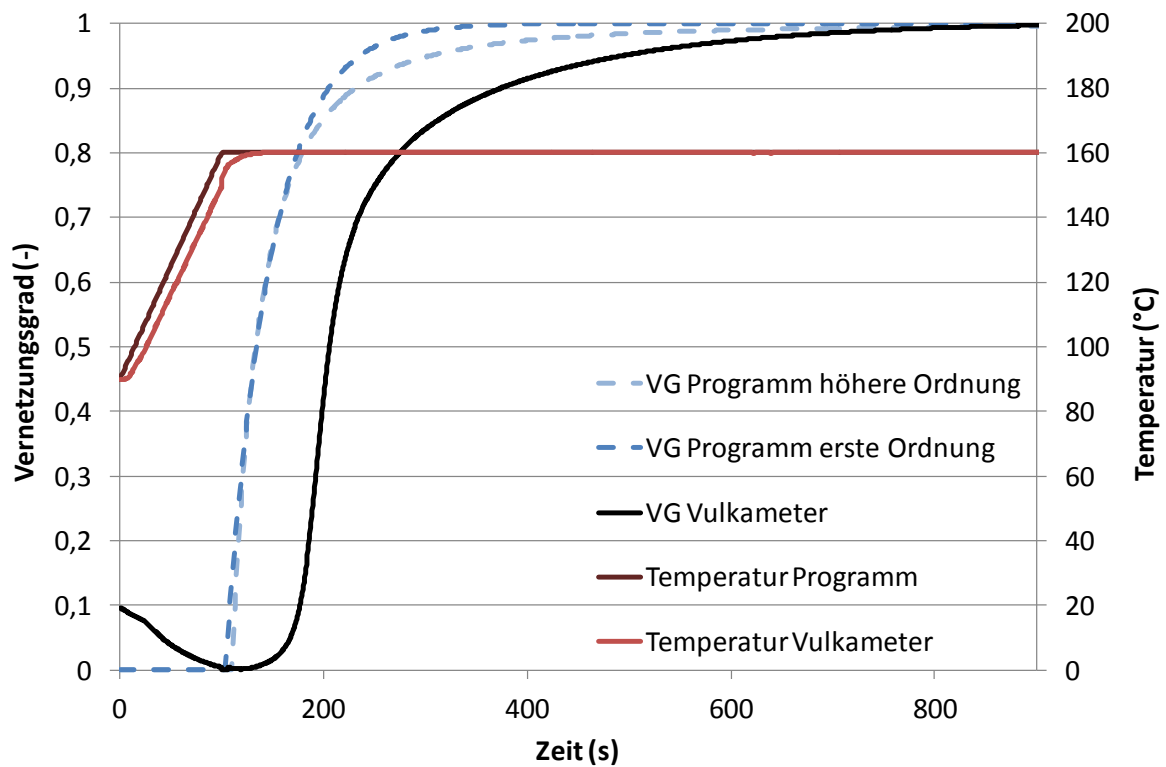


Abbildung 59: Anisotherme Vulkanisationskurve von NBR; Aufheizen von 90 °C auf 160 °C in 100 Sekunden

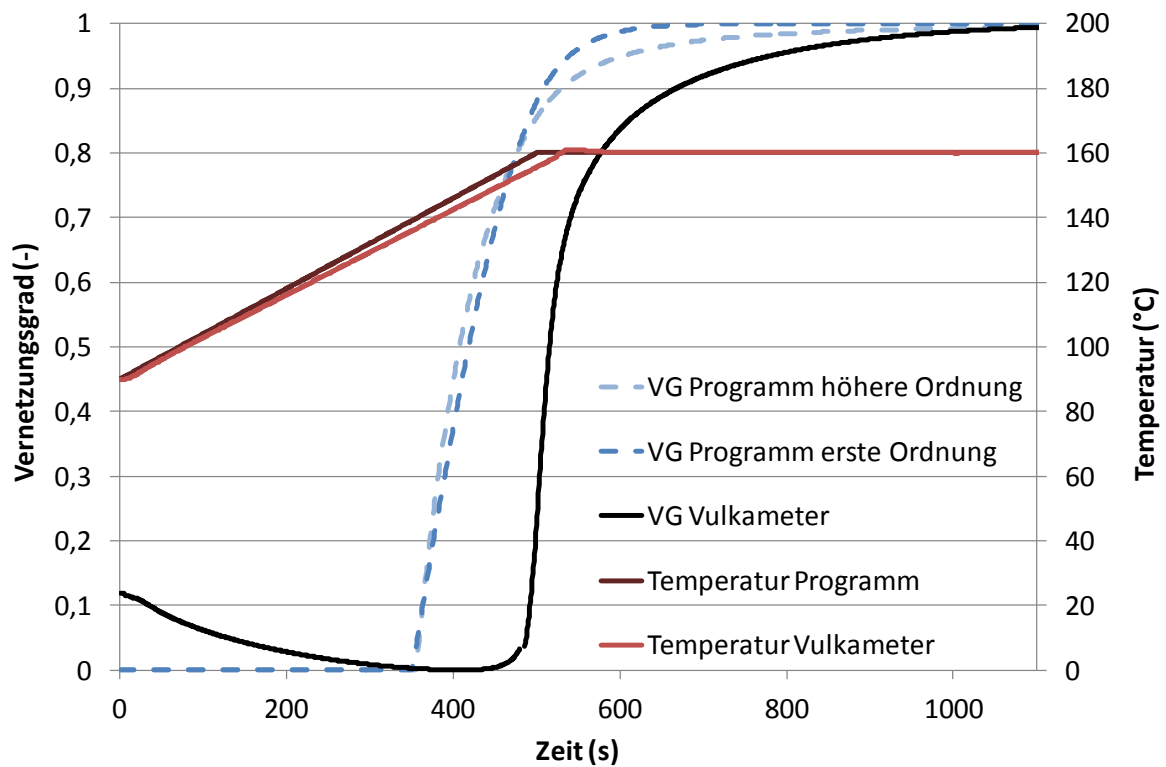


Abbildung 60: Anisotherme Vulkanisationskurve von NBR; Aufheizen von 90 °C auf 160 °C in 500 Sekunden

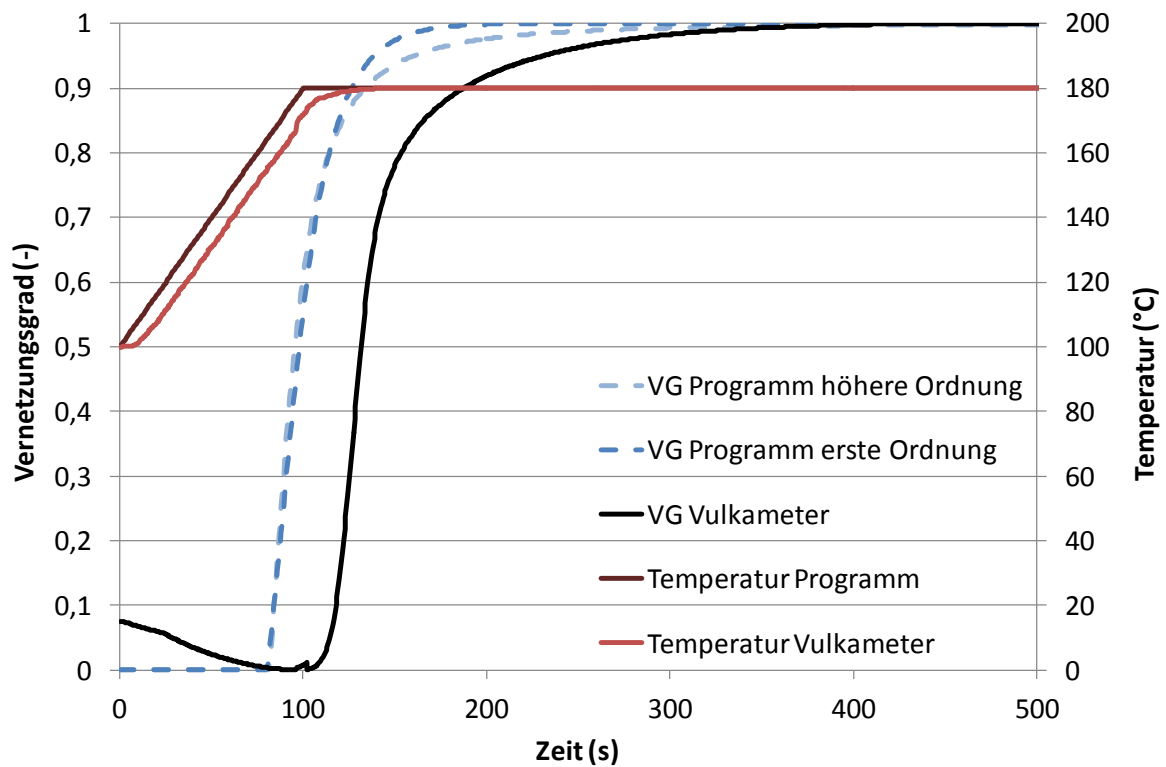


Abbildung 61: Anisotherme Vulkanisationskurve von NBR; Aufheizen von 100 °C auf 180 °C in 100 Sekunden

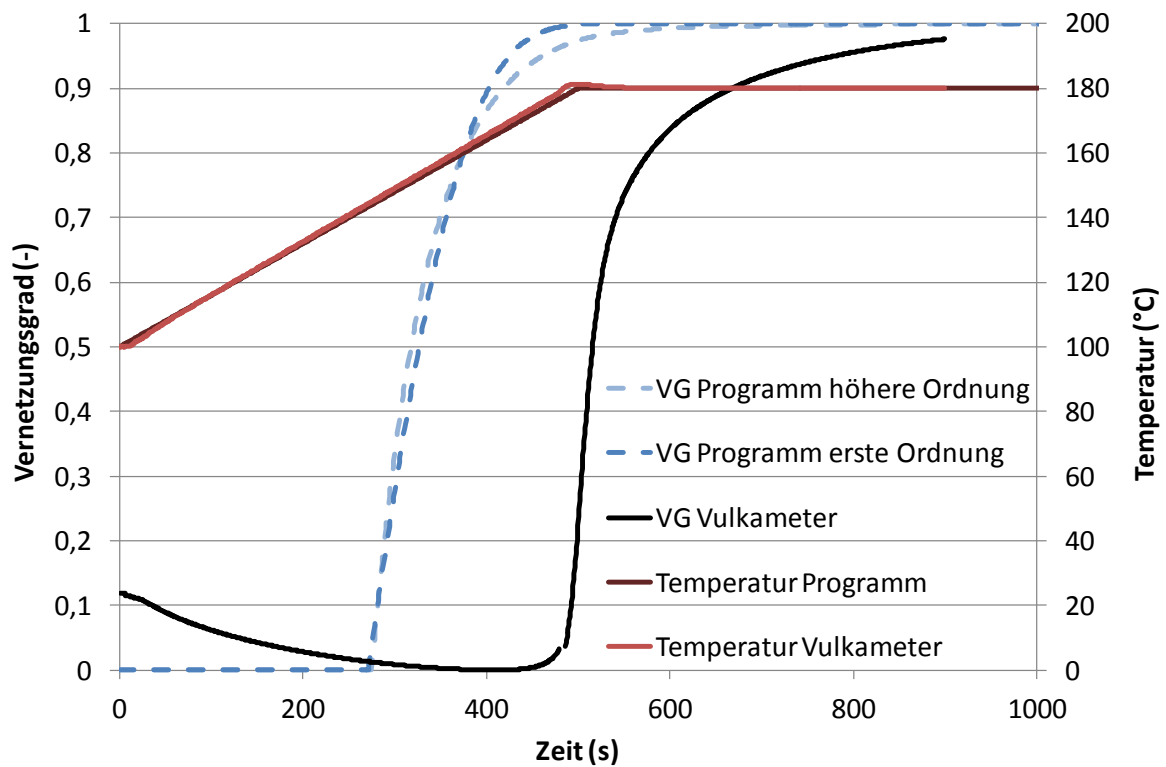


Abbildung 62: Anisotherme Vulkanisationskurve von NBR; Aufheizen von 100 °C auf 180 °C in 500 Sekunden

11.2 Vollständige Ergebnisse der Hauptversuche

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der DVR- und Härte Shore A Messung an den Formteilen der Referenzreihe und des Versuchsplans vollständig tabellarisch dargestellt.

Tabelle 10: DVR und Härtemessung der Referenz; Düse 0 mit Einspritzgeschwindigkeit von 1,5 mm/s

Heizzeit (s)	Druckverformungsrest			Härte Shore A		
	Oben (%)	Mitte (%)	Unten (%)	Pos. 1 (-)	Pos. 2 (-)	Pos. 3 (-)
280	28	42	38	68	68	69
300	27	37	34	68	68	69
340	26	31	28	71	70	71
370	24	27	27	71	71	70
400	22	25	25	71	70	71
430	20	24	23	71	71	71
460	20	22	23	71	71	71
490	17	22	23	70	71	71
520	19	21	21	68	69	69
550	18	19	20	69	69	69
580	18	18	20	69	69	70
600	17	18	20	69	69	70

Tabelle 11: Ergebnisse der DVR-Messungen laut Versuchsplan

Vers. Nr. (-)	Düse (-)	Einspritzgeschwindigkeit (mm/s)	Heizzeit (s)	Härte Shore A (-)			DVR (%)		
				Position 1	Position 2	Position 3	Unten	Mitte	Oben
1	0	1,5	580	69	69	70	20	18	18
2			550	69	69	69	20	19	18
3			490	70	71	71	22	20	19
4			430	71	71	71	23	24	20
5			370	71	71	70	27	27	24
6		3	580	69	70	70	18	17	17
7			550	70	70	71	20	19	18
8			490	70	70	70	20	19	19
9			430	70	69	70	22	22	21
10			370	70	70	70	24	23	21
11		5	580	70	69	70	18	16	17
12			550	70	70	70	21	19	18
13			490	70	70	69	23	20	19
14			430	70	70	70	23	22	21
15			370	70	69	69	23	20	19
16		8	580	69	69	69	15	16	15
17			550	70	70	70	20	19	18
18			490	70	69	70	25	21	19
19			430	70	69	70	24	22	21
20			370	69	69	70	17	21	18
21		15	580	69	69	69	13	16	18
22			550	70	70	70	19	21	22
23			490	70	70	70	21	20	23
24			430	70	70	70	20	23	26
25			370	70	70	69	25	22	18
26	1	1,5	580	70	70	70	17	15	16
27			550	70	70	70	22	18	22
28			490	70	70	70	24	20	20
29			430	70	70	70	23	21	22
30			370	70	70	70	22	20	18
31		3	580	70	70	70	16	19	15
32			550	70	70	70	21	17	19
33			490	69	70	70	19	20	22
34			430	70	70	70	19	19	22
35			370	70	70	70	20	19	19

11. Anhang

36	2	1,5	580	70	70	70	17	18	16
37			550	71	71	71	22	19	21
38			490	71	71	71	24	22	21
39			430	71	71	71	24	24	23
40			370	70	70	71	23	19	20
41		5	580	70	70	70	17	16	16
42			550	70	71	70	18	18	18
43			490	70	71	71	20	19	18
44			430	70	70	70	21	18	19
45			370	70	70	70	19	19	16
46		8	580	69	70	70	17	15	15
47			550	70	70	70	21	21	24
48			490	70	71	70	19	19	21
49			430	69	70	70	19	21	23
50			370	70	70	70	18	17	20
51		330	69	70	70	21	20	20	
52	3	1,5	580	70	70	70	17	17	16
53			550	69	70	70	22	20	22
54			490	69	70	70	23	18	21
55			430	70	70	70	25	20	24
56			370	70	70	70	18	18	19
57		3	580	69	70	70	16	16	14
58			550	70	70	70	19	19	20
59			490	70	70	70	20	19	21
60			430	70	70	70	20	20	23
61			370	69	69	69	20	14	23
62	4	1,5	580	70	70	70	17	15	16
63			550	70	70	70	20	20	19
64			490	70	70	70	22	20	22
65			430	70	70	70	26	22	22
66			370	70	70	70	20	20	20
67		5	580	69	70	70	16	19	15
68			550	70	70	70	18	16	19
69			490	70	70	70	18	17	21
70			430	70	70	70	20	18	20
71			370	70	70	70	19	18	20

11.3 Vollständige Ergebnisse der Berechnung der Hauptversuche mit dem Programm

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messung der Temperaturerhöhung mittels des Werkzeugs aus der Masterarbeit Fasching dargestellt (Tabelle 12). Des Weiteren werden die gemessenen DVR-Werte mit dem vom Programm errechneten Werten verglichen (Tabelle 13).

Tabelle 12: Temperaturerhöhung des Materials beim Durchlaufen konischer Düsen

Vers. Nr. (-)	Masse-temperatur (°C)	Winkel (°)	Einspritz-geschwindigkeit (mm/s)	Austritts-temperatur (°C)
1	80	ohne Düse	1,5	87,9
2			3	89,4
3			4	90,4
4		20	1,5	119,7
5			2,5	131,5
6			4	146,5
7			5	149,9
8		30	1,5	120,9
9			2,5	132,4
10			4	144,4
11			5	150,2
12		45	1,5	134,2
13			2,5	147,6
14			3	151,0
15			4	160,9
16		60	1,5	135,6
17			2,5	147,9
18			3,5	157,0
19		75	1,5	136,5
20			2,5	149,0
21			3,5	155,2
22		90	1,5	136,8
23			2,5	147,6
24			3,5	158,7

Tabelle 13: Vergleich des gemessenen und errechneten DVR-Werte

				gemessener DVR (%)	errechneter Vernetzungsgrad (-)		errechneter DVR (%)	
Vers. Nr. (-)	Düse (-)	Einspritz- geschwindigkeit (mm/s)	Heiz- zeit (s)	Mitte	Ordnung		Ordnung	
					mit	ohne	mit	ohne
1	0	1,5	580	18	0,9183	0,8071	17	18
2			550	19	0,8897	0,7809	18	18
3			490	20	0,8042	0,7116	21	21
4			430	24	0,6689	0,6110	24	24
5			370	27	0,476	0,4653	29	29
6		3	580	17	0,9204	0,8092	17	17
7			550	19	0,8924	0,7833	18	18
8			490	19	0,8087	0,7151	20	21
9			430	22	0,6757	0,6159	24	24
10			370	23	0,4847	0,4720	29	29
26	1	1,5	580	15	0,9598	0,8539	16	16
27			550	18	0,9447	0,8362	17	17
28			490	20	0,8973	0,7901	18	18
29			430	21	0,8148	0,7229	20	20
30			370	20	0,6797	0,6227	24	24
31		3	580	19	0,9757	0,8776	16	15
32			550	17	0,9664	0,8641	16	16
33			490	20	0,9361	0,8290	17	17
34			430	19	0,8809	0,7784	18	18
35			370	19	0,7842	0,7029	21	21
52	3	1,5	580	17	0,9767	0,8793	16	15
53			550	20	0,9677	0,8660	16	16
54			490	18	0,9385	0,8316	17	17
55			430	20	0,8852	0,7822	18	18
56			370	18	0,7912	0,7084	21	21
57		3	580	16	0,9898	0,9071	16	14
58			550	19	0,9857	0,8982	16	14
59			490	19	0,9722	0,8757	16	15
60			430	20	0,9461	0,8441	17	16
61			370	14	0,8966	0,7976	18	18

11.4 Gebrauchsanweisung für die Approximation der Konstanten zur Berechnung des Vernetzungsgrades

11.4.1 Approximation der Konstanten mit erster Ordnung

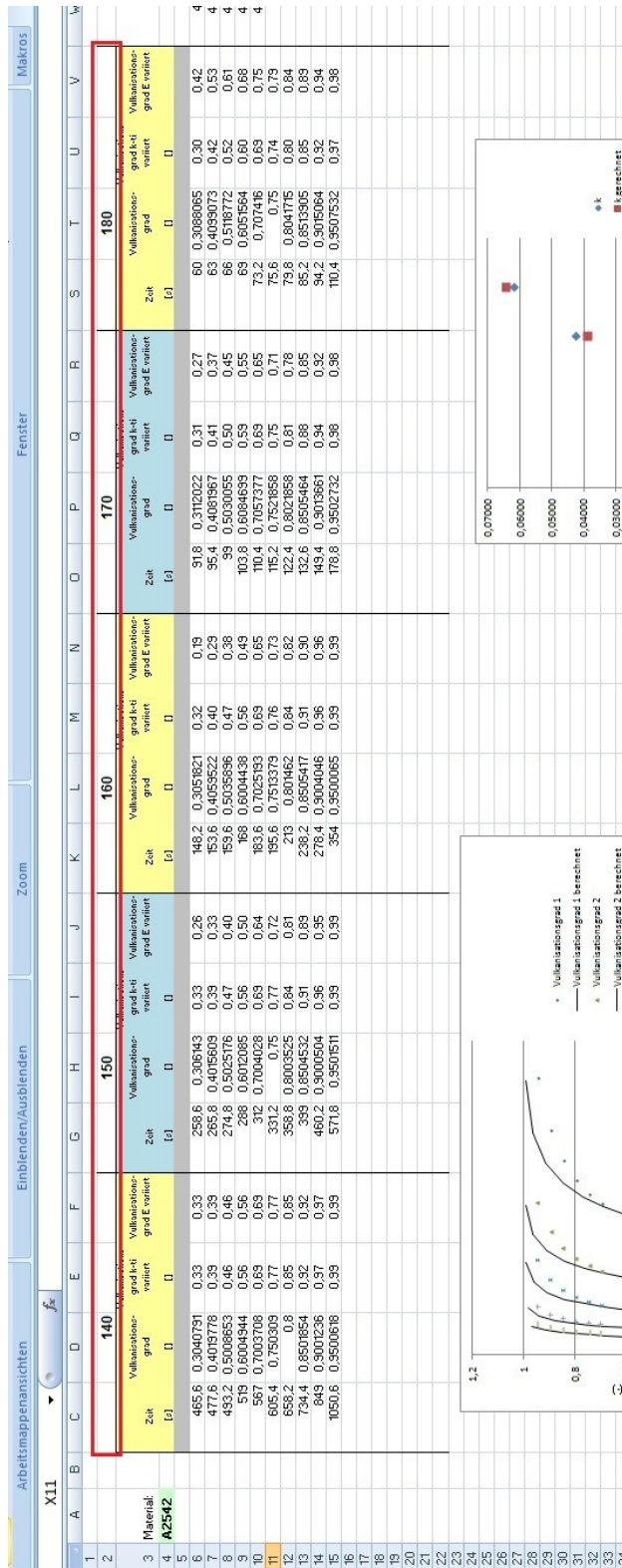


Abbildung 63: Eingabe der Temperatur der Vernetzungsisothermen

Um die Konstanten für die Berechnung des Vernetzungsgrades approximieren zu können, benötigt man mindestens zwei Vernetzungsisothermen bei zwei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Temperaturen werden dann in das Excel-Sheet „Konstantenapproximation“ in der 2. Zeile (rote Umrandung in Abbildung 63) eingegeben. Es können maximal 5 Vernetzungsisothermen angenähert werden. Die Temperatur, die in der ersten Spalte eingegeben wird, ist automatisch die Referenztemperatur T_0 für die Temperaturverschiebung (siehe Abbildung 63). Für jede Temperatur müssen dann die Zeit und der zugehörige Vernetzungsgrad aus der Auswertung der Vernetzungsisothermen eingegeben werden. Dies geschieht aber nicht für die ganze Kurve, sondern nur für bestimmte Stützpunkte. Die Stützpunkte befinden sich zwischen einem Vernetzungsgrad von 0,3-0,7 in 0,1 Schritten und zwischen 0,7 und 0,95 in 0,05 Schritten. Die Eingabe ist in Abbildung 64 dargestellt.

Arbeitsmappenansichten		Einblend	
X11			
	A	B	C
1			
2			140
3	Material:	Zeit	Vulkanisations-grad
4	A2542	[s]	[]
5			
6		465,6	0,3040791
7		477,6	0,4019778
8		493,2	0,5008653
9		519	0,6004944
10		567	0,7003708
11		605,4	0,750309
12		658,2	0,8
13		734,4	0,8501854
14		849	0,9001236
15		1050,6	0,9500618
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			

Abbildung 64: Eingabe des Vernetzungsgrads und der zugehörigen Zeit

Für jede Temperatur werden dann eine eigene Reaktionsgeschwindigkeit und eine Inkubationszeit mittels Minimierung der Fehlerquadrate ermittelt. Die Startwerte dafür werden im blauen Bereich eingegeben und die Approximation über den Button „Lösen“ gestartet, wie aus Abbildung 65 in dem roten umrahmten Bereich ersichtlich ist. In den meisten Fällen führt ein Startwert für die Reaktionsgeschwindigkeit k von 0,1 und 100 Sekunden für die Inkubationszeit t_i zu einer erfolgreichen Approximation. Wenn nicht, sollte k auf 0,01 und t_i auf 50 Sekunden gesetzt und die Berechnung erneut gestartet werden.

	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG
1															
2		180													
3	Zeit (s)	Vulkanisations-grad	Vulkanisations-grad k-b variiert	Vulkanisations-grad E variiert											
4															
5															
6	60	0,30880649	-53,60	1,00	413,15	140	k1	0,10000	(-)	ti1	100,0	(s)	0,484305885	5,136781757	5,063848
7	63	0,4099073	-39,45	1,00	423,15	150	k2	0,10000	(-)	ti2	100,0	(s)	0,357630611	2,220940364	2,107619
8	66	0,51187717	-28,96	1,00	433,15	160	k3	0,10000	(-)	ti3	100,0	(s)	0,249135483	0,98006022	0,961617
9	69	0,60515643	-21,20	1,00	443,15	170	k4	0,10000	(-)	ti4	100,0	(s)	0,159604694	0,439988874	0,440338
10	73,2	0,70741599	-13,59	1,00	453,15	180	k5	0,10000	(-)	ti5	100,0	(s)	0,089777641	0,182969908	0,179026
11	75,6	0,75	-10,47	1,00									0,062345584	0,111111111	0,109471
12	79,8	0,80417149	-6,54	1,00			Ek	-81347,39	J/mol*K				0,02244441	0,062225059	0,061357
13	85,2	0,8513905	-3,39	1,00			Eti	81209,51	J/mol*K				0,009975293	0,030921005	0,030877
14	94,2	0,90150637	-0,79	1,00			R	8,314	J/mol				0,002493823	0,01233187	0,012234
15	110,4	0,95075319	0,65	1,00										0,002752495	0,002769
16															
17															
18															
19															
20															
21															
22															
23															

$$VG = 1 - e^{-k \cdot (t - t_i)}$$

1,477713425
9,180082664
8,969160302
33,48571399
45285,64573

LÖSEN

Abbildung 65: Eingabe der Startwerte und starten der Approximation

Die Approximation der Reaktionsgeschwindigkeit k und der Inkubationszeit t_i geschieht nacheinander für jede Temperatur. Die Lösung wird direkt nach jedem Schritt angezeigt und kann entweder verwendet oder, falls sie keine realistischen

Ergebnisse liefert, wieder auf die Startwerte zurückgesetzt werden (siehe Abbildung 66). Nachdem k und t_i für jede Temperatur bestimmt wurden, werden die Aktivierungsenergien für die Reaktionsgeschwindigkeit E_k und die Inkubationszeit E_{t_i} approximiert. Auch diese Lösung kann wieder verwendet oder verworfen werden, falls zum Beispiel die Aktivierungsenergie E_k nicht negativ ist.

$$VG = 1 - e^{-k(t-t_i)}$$

	k1	t1	t2	t3	t4	t5	Fehlerquadrat1	Fehlerquadrat2	Fehlerquadrat
0880649	140	413,15	150	160	170	180	5,237771829	5,136781757	5,06384
4099073	150	423,15	160	170	180	190	2,213250924	2,20940364	2,10761
1187717	160	433,15	170	180	190	200	0,99310177	0,98006022	0,96161
0515643	170	443,15	180	190	200	210	0,442616585	0,439988874	0,44033
0741599	180	453,15	190	200	210	220	0,183025706	0,182969908	0,17902
0417149	190	463,15	200	210	220	230	6,87706E-08	0,111111111	0,10947
8513905	200	473,15	210	220	230	240	0,0625	0,062225059	0,06135
0150637	210	483,15	220	230	240	250	0,031051379	0,030921005	0,03087
5075319	220	493,15	230	240	250	260	2,61245E-06	0,01233187	0,01222
	230	503,15	240	250	260	270	3,85719E-06	0,002752495	0,00276

Ergebnis

Solver hat die aktuelle Lösung durch Konvergieren erreicht. Alle Nebenbedingungen wurden eingehalten.

Lösung verwenden

Ausgangswerte wiederherstellen

OK Abbrechen Szenario speichern... Hilfe

LÖSEN

fehler k	fehler ti
0	0
0,873551308	0,100169288
0,787659646	0,051522932
0,65781217	0,286296508
0,475883584	0,509821394

Abbildung 66: Verwenden oder Verwerfen der Lösung der Approximation

Ergibt eine Approximation eine negative Reaktionsgeschwindigkeit k oder eine utopisch hohe Inkubationszeiten t_i , müssen die Startwerte bei dieser Temperatur händisch variiert werden. Generell ist darauf zu achten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur immer größer wird, die Inkubationszeit hingegen abnimmt. Die Konstanten, die für das Programm benötigt werden, sind im blau hinterlegten Bereich (Abbildung 67) rot umrandet. Die Aktivierungsenergien werden dabei immer ohne Vorzeichen eingegeben.

$$VG = 1 - e^{-k \cdot (t - t_i)}$$

413,15	140	k1	0,00792	(-)	ti1	414,5	(s)	0,00746255	0,003884413						
423,15	150	k2	0,01457	(-)	ti2	231,6	(s)	0,000484653	0,000515353						
433,15	160	k3	0,02231	(-)	ti3	130,8	(s)	0,006375486	0,004957829						
443,15	170	k4	0,04275	(-)	ti4	83,0	(s)	0,004455344	0,004608927						
453,15	180	k5	0,06200	(-)	ti5	54,2	(s)	1,22219E-06	0,00021424						
<table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 5px;">Ek</td> <td style="padding: 5px;">-81347,39</td> <td style="padding: 5px;">J/mol*K</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Eti</td> <td style="padding: 5px;">81209,51</td> <td style="padding: 5px;">J/mol*K</td> </tr> </table>								Ek	-81347,39	J/mol*K	Eti	81209,51	J/mol*K	0,001403814	0,000442852
Ek	-81347,39	J/mol*K													
Eti	81209,51	J/mol*K													
								0,004119303	0,002886859						
								0,005854648	0,005376345						
								0,004913487	0,005090412						
								0,001912718	0,002031322						
								0,036983225							
								0,030008553							
								0,024834796							
								0,006521047							
								0,003051586							

Abbildung 67: Ergebnis der Approximation

11.4.2 Approximation der Konstanten mit höherer Ordnung

Die Eingabe der Daten erfolgt gleich wie bei der Approximation mit erster Ordnung.

Allerdings gibt es nun zusätzlich zur Reaktionsgeschwindigkeit k und zur Inkubationszeit t_i auch noch eine Reaktionsordnung n für jede Temperatur, wie in Abbildung 68 ersichtlich.

Es werden nur die Daten aus den vorhandenen Vernetzungsisothermen eingegeben. In der folgenden Erläuterung wurden als Beispiel 3 Temperaturen verwendet. Wichtig ist, dass die Daten immer vom ersten Block ausgehend eingegeben werden und nicht ein Block übersprungen wird. Die gesamte Eingabe ist in Abbildung 70 dargestellt.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V
1																						
2																						
3	Material:																					
4	A2542																					
5																						
6																						
7																						
8																						
9																						
10																						
11																						
12																						
13																						
14																						
15																						
16																						
17																						
18																						
19																						
20																						
21																						
22																						

Abbildung 70: Eingabe von drei Vernetzungsisothermen

Daraufhin werden die Startwerte für die Approximation vorgegeben (blaues Feld in Abbildung 71). In diesem Fall ergibt die Summe der Fehlerquadrate der letzten beiden Kurven ein „#DIV/0!“, da ja nur 3 Vernetzungsisothermen eingegeben wurden (siehe violettes Feld).

	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH	AI	AJ	AK
1															
2															
3															
4															
5									1,0001						
6	413,15	140	k1	0,01000	(-)	t1	100,0	(s)	n1		Fehlerquadrate1	Fehlerquadrate2	Fehlerquadrate3	Fehlerquadrate4	Fehlerquadrate5
7	423,15	150	k2	0,01000	(-)	t2	100,0	(s)	n2	1,50	3,524692593	1,563493546	0,0222296	#DIV/0!	#DIV/0!
8	433,15	160	k3	0,01000	(-)	t3	100,0	(s)	n3	1,50	1,414753182	0,55630237	0,004727115	#DIV/0!	#DIV/0!
9	443,15	170	k4	0,01000	(-)	t4	100,0	(s)	n4	1,50	0,592271023	0,17921418	0,037201237	#DIV/0!	#DIV/0!
10	453,15	180	k5	0,01000	(-)	t5	100,0	(s)	n5	1,50	0,241519522	0,049003921	0,068692785	#DIV/0!	#DIV/0!
11											0,089664368	0,008336062	0,080928769	#DIV/0!	#DIV/0!
12			Ek	-62412,49	J/mol*K	En	9739,0323	J/mol*K			0,050915602	0,002161537	0,07746171	#DIV/0!	#DIV/0!
13			Eti	86342,57	J/mol*K						0,026576628	0,000144517	0,068494581	#DIV/0!	#DIV/0!
14			R	8,314	J/mol						0,01180204	0,000170201	0,055434196	#DIV/0!	#DIV/0!
15											0,003796475	0,000934238	0,039857766	#DIV/0!	#DIV/0!
16											0,000431008	0,001665906	0,022998645	#DIV/0!	#DIV/0!
17															
18															
19															
20															
21															
22															
23															
24															
25															
26															
27															
28															
29															
30															
31															
32															

	fehler k	fehler ti	fehler n
	0	0	0
	0,287651387	0,200619368	0,004200202
	1,726637598	0,471578186	0,015057189
	5,863249756	0,668507344	0,030500778
	15,7790488	0,794352222	0,04902359

	k	k gerechnet	ti	ti gerechnet	n	n gerechnet
	0,01000	0,01	100,0	100	1,50	1,5
	0,01000	0,015363314	100,0	55,20944652	1,50	1,402786552
	0,01000	0,023139778	100,0	31,32844944	1,50	1,315938394
	0,01000	0,034214148	100,0	18,23770159	1,50	1,238032919
	0,01000	0,049722851	100,0	10,87356048	1,50	1,167880929

	5,956422441
	2,361426479
	0,478016604
	#DIV/0!
	#DIV/0!

LÖSEN

	2,70564393
--	------------

Abbildung 71: Startwerte der Approximation

Da nur mit 3 Vernetzungsisothermen gearbeitet wird, gelten auch die Aktivierungsenergien nur für diese Kurven. Aus diesem Grund wird die Summe der Fehlerquadrate nur aus den ersten 3 Kurven gebildet. Die Summenbildung muss dabei händisch durchgeführt werden (vgl. Abbildung 72). Danach kann sofort die Approximation mittels des Buttons „Lösen“ gestartet werden.

	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH	AI	AJ	AK
4															
5		140					100,0	(s)	n1	1,50	Fehlerquadrate1	Fehlerquadrate2	Fehlerquadrate3	Fehlerquadrate4	Fehlerquadrate5
6	413,15		k1	0,01000	(-)	t1					3,524692593	1,563493546	0,0222296	#DIV/0!	#DIV/0!
7	423,15	150	k2	0,01000	(-)	t2	100,0	(s)	n2	1,50	1,414753182	0,55630237	0,004727115	#DIV/0!	#DIV/0!
8	433,15	160	k3	0,01000	(-)	t3	100,0	(s)	n3	1,50	0,592271023	0,17921418	0,037201237	#DIV/0!	#DIV/0!
9			k4	0,01000	(-)	t4	100,0	(s)	n4	1,50	0,241519522	0,049003921	0,068682785	#DIV/0!	#DIV/0!
10			k5	0,01000	(-)	t5	100,0	(s)	n5	1,50	0,089664368	0,08336062	0,080928769	#DIV/0!	#DIV/0!
11											0,050915602	0,002161537	0,07746171	#DIV/0!	#DIV/0!
12			Ek	-62412,49	J/mol*K	En	9739,0323	J/mol*K			0,026576628	0,000144517	0,068494581	#DIV/0!	#DIV/0!
13			Et	86342,57	J/mol*K						0,01180204	0,000170201	0,055434196	#DIV/0!	#DIV/0!
14			R	8,314	J/mol						0,003796475	0,000934238	0,038857766	#DIV/0!	#DIV/0!
15											0,000431008	0,001665906	0,022998845	#DIV/0!	#DIV/0!
16															
17															
18															
19															
20															
21															
22															
23															
24															
25			k	gerechnet	ti	ti gerechnet	n	n gerechnet			fehler k	fehler ti	fehler n		
26			0,01000	0,01	100,0	100	1,50	1,5			0	0	0		
27			0,01000	0,015363314	100,0	55,209444652	1,50	1,402786552			0,287651387	0,200619368	0,004200202		
28			0,01000	0,023139778	100,0	31,328444944	1,50	1,315938394			1,726637598	0,471578186	0,015067189		
29			0,01000	0,034214148	100,0	16,23770159	1,50	1,238032919			5,863249766	0,668507344	0,0305000778		
30			0,01000	0,049722851	100,0	10,87356048	1,50	1,167880929			15,7790488	0,794352222	0,04902359		
31				SUMME(A5:G32)											
32				SUMME(Zahl1; [Zahl2]; ...)											
33															
34															
35															

$$t_i(T) = t_i(T_0) \cdot e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

LÖSEN

Abbildung 72: Summe der Fehlerquadrate für 3 Kurven

11.5 Gebrauchsanweisung für das Berechnungsprogramm

Das Programm wird über die Anwendung „Heizzeit.exe“ aufgerufen. Nach dem Start werden die Konstanten (Abbildung 73) eingegeben.

- T_0 ... Referenztemperatur der Temperaturverschiebung in °C
- k ... Reaktionsgeschwindigkeit der Referenztemperatur
- t_i ... Inkubationszeit der Referenztemperatur in s
- n ... Reaktionsordnung der Referenztemperatur
- E_k ... Aktivierungsenergie der Reaktionsgeschwindigkeit in J/mol
- E_{t_i} ... Aktivierungsenergie der Inkubationszeit in J/mol
- E_n ... Aktivierungsenergie der Reaktionsordnung in J/mol

Die Konstanten stammen aus der Approximation mittels des dafür entwickelten Excel-Sheets (siehe Kapitel 11.2). Soll eine höhere Ordnung bei der Berechnung berücksichtigt werden, muss „Ordnung berücksichtigen“ angeklickt werden. ACHTUNG: Dabei müssen die Daten aus dem Approximationsheet mit Berücksichtigung höherer Ordnung verwendet werden, da nicht nur n und E_n dazukommen, sondern sich auch alle anderen Konstanten ändern!

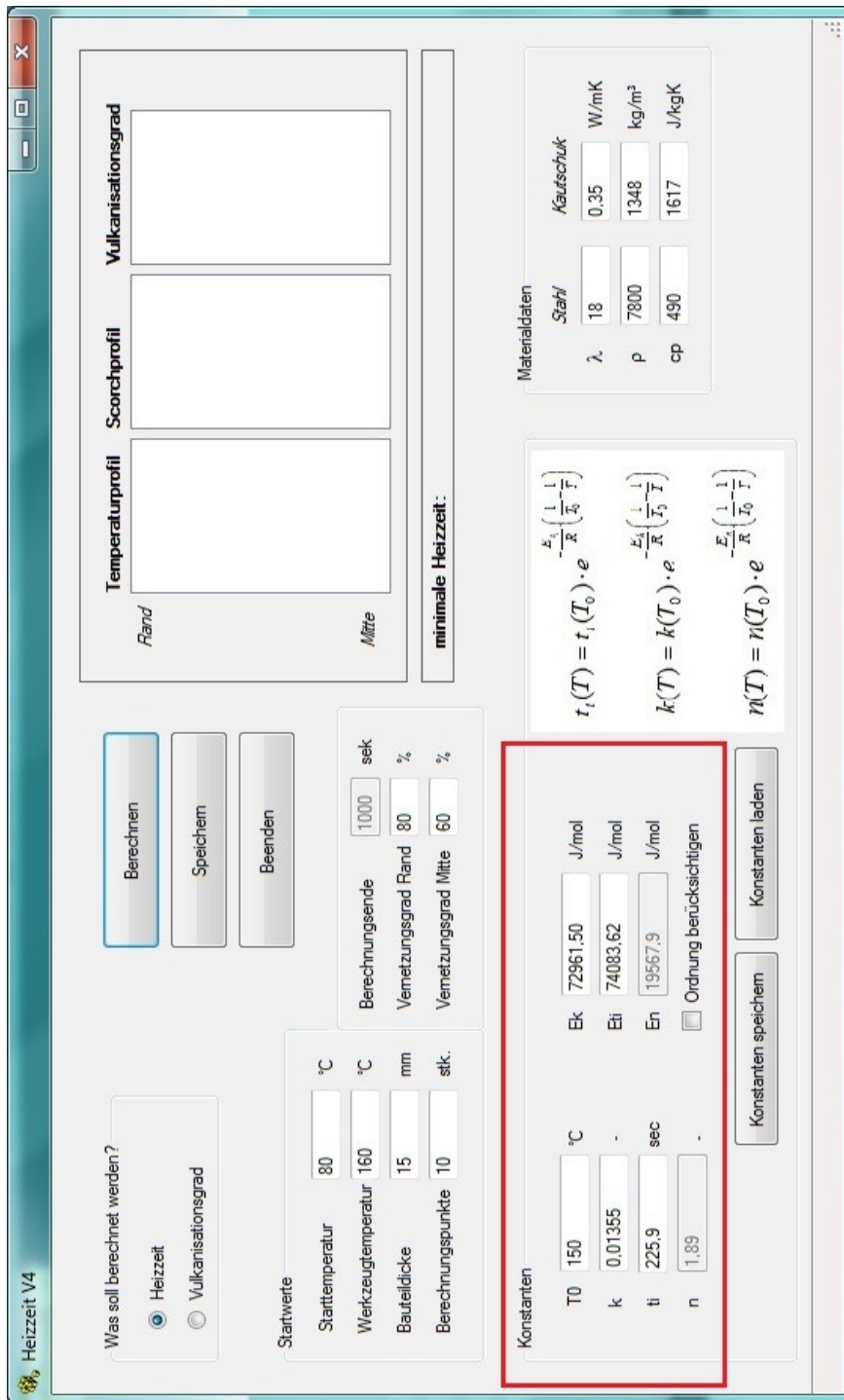


Abbildung 73: Eingabe der Konstanten

Die eingegebenen Werte können über die Buttons „Konstanten speichern“ bzw. „Konstanten laden“ in eine Excel Datei gespeichert und wieder geladen werden, wie in Abbildung 74 ersichtlich.

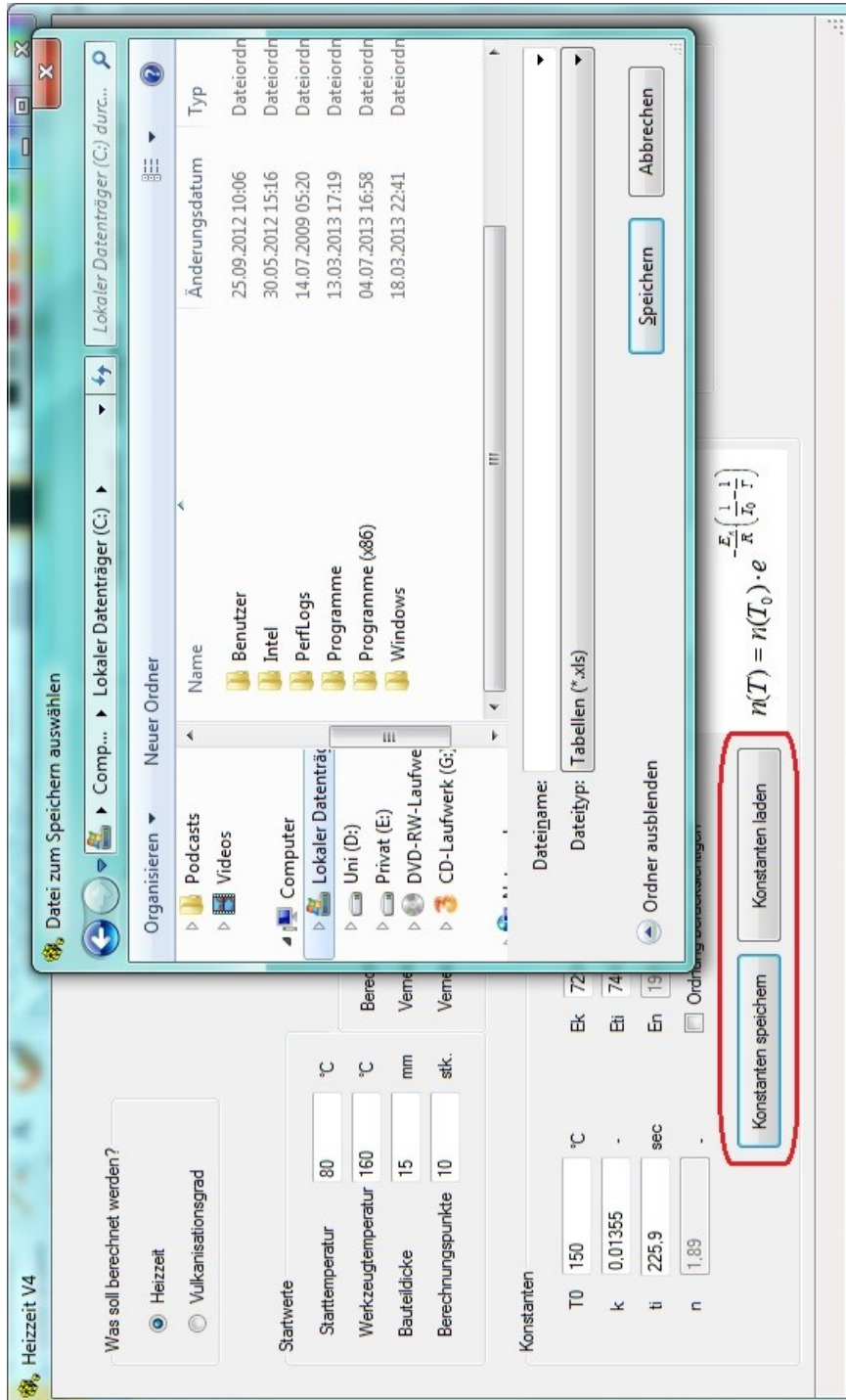


Abbildung 74: Speichern und Laden der Konstanten

Im nächsten Schritt gibt man die Materialdaten für den verwendeten Werkzeugstahl und die Kautschukmischung ein (siehe Abbildung 75). Diese sind:

- λ ... Wärmeleitfähigkeit in W/mK
- ρ ... Dichte in kg/m³
- c_p ... Wärmekapazität bei konstantem Druck in J/kgK

The screenshot shows the 'Heizzeit V4' software interface. The 'Materialdaten' section is highlighted with a red box and contains the following input fields:

Material	λ	ρ	c_p
Stahl	18	7800	490
Kautschuk	0,35	1348	1617

Other visible fields in the interface include:

- Startwerte:** Starttemperatur (80 °C), Werkzeugtemperatur (160 °C), Bauteildicke (15 mm), Berechnungspunkte (10 stk.).
- Konstanten:** T0 (150 °C), Ek (72961,50 J/mol), k (0,01355), ti (225,9 sec), n (1,89).
- Materialkonstanten:** Eki (74083,62 J/mol), Ekn (19567,9 J/mol).
- Buttons:** Berechnen, Speichern, Beenden, Konstanten speichern, Konstanten laden.
- Equations:**

$$t_f(T) = t_f(T_0) \cdot e^{-\frac{E_k}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

$$k(T) = k(T_0) \cdot e^{-\frac{E_k}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

$$n(T) = n(T_0) \cdot e^{-\frac{E_n}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

Abbildung 75: Eingabe der Materialdaten

Im Anschluss werden die Startwerte für die Berechnung des Heizvorgangs, wie in Abbildung 76 dargestellt, vorgegeben. Diese sind:

StarttemperaturTemperatur der Kautschukmischung direkt nach der vollständigen Füllung der Kavität in °C

Werkzeugtemperatur ...Temperatur des Werkzeugs in °C

BauteildickeDickste Stelle des Formteils in mm

Berechnungspunkte.....Anzahl der Punkte über die halbe Dicke, die berechnet werden (empfohlener Richtwert: 1-2 Punkte/mm)

Die Starttemperatur ist eine starke Fehlerquelle. Da es nicht immer möglich ist, einen Ausspritzversuch mit Temperaturmessung zu machen, ist es nötig, die Temperaturerhöhung beim Durchspritzen der Düse abzuschätzen. Anhaltspunkte dafür liefern die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Messungen (Tabelle 12).

Heizzeit V4

Was soll berechnet werden?

Heizzeit

Vulkanisationsgrad

Temperaturprofil

Scorchprofil

Vulkanisationsgrad

Rand

Mitte

minimale Heizzeit:

Berechnen

Speichern

Beenden

Berechnungsende 1000 sek

Vernetzungsgrad Rand 80 %

Vernetzungsgrad Mitte 60 %

Startwerte

Starttemperatur 80 °C

Werkzeugtemperatur 160 °C

Bauteildicke 15 mm

Berechnungspunkte 10 stk.

Konstanten

T0 150 °C

k 0.01355

ti 225.9 sec

n 1.89

Ek 72961.50 J/mol

Eti 74083.62 J/mol

En 19567.9 J/mol

Ordnung berücksichtigen

Konstanten speichern

Konstanten laden

Materialdaten

Stahl

λ 18 W/mK

ρ 7800 kg/m³

cp 490 J/kgK

Kautschuk

λ 0.35 W/mK

ρ 1348 kg/m³

cp 1617 J/kgK

$$t_i(T) = t_i(T_0) \cdot e^{-\frac{E_k}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

$$k(T) = k(T_0) \cdot e^{-\frac{E_k}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

$$n(T) = n(T_0) \cdot e^{-\frac{E_n}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

Abbildung 76: Eingabe der Startwerte

Nach der Eingabe aller zur Berechnung notwendigen Daten (Konstanten, Materialdaten und Startwerte) wird der gewünschte Berechnungsmodus ausgewählt.

Der Modus „Heizzeit“ errechnet die benötigte Heizzeit für das Formteil unter der Bedingung, dass der eingegebene Vernetzungsgrad am Rand und in der Mitte erreicht ist (siehe Abbildung 77, links).

Der Modus „Vulkanisationsgrad“ gibt den Vernetzungsgrad des Formteils nach dem eingegebenen Berechnungsende aus (siehe Abbildung 77, rechts).

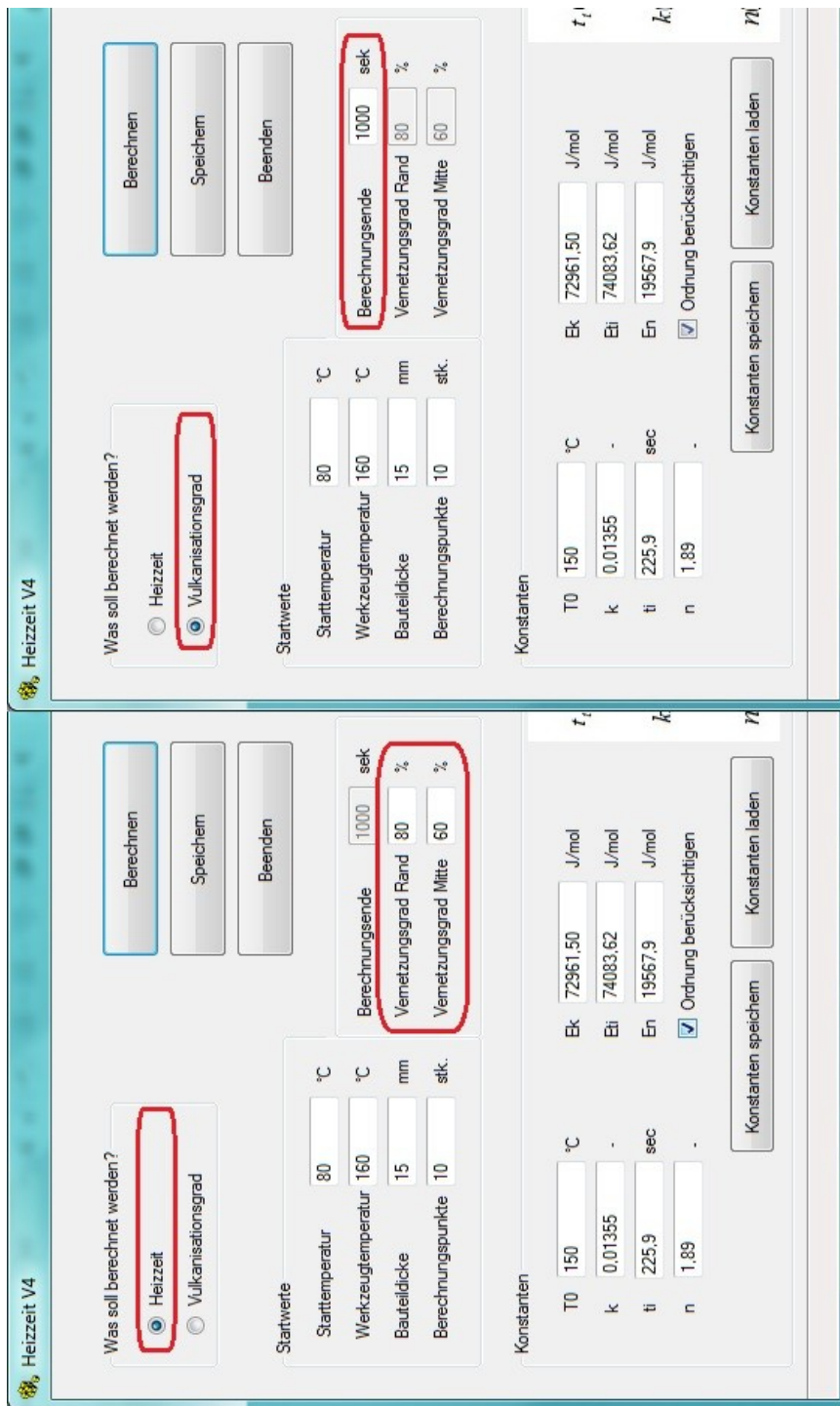


Abbildung 77: Auswahl des gewünschten Berechnungsmodus; links: Modus „Heizzeit“ und rechts: Modus „Vulkanisationsgrad“

Über den Button „Berechnen“ wird die Berechnung gestartet und das Ergebnis der Temperatur, des Scorch-Index und des Vulkanisationsgrades direkt nach dem letzten Zeitschritt im Programm ausgegeben (vgl. Abbildung 78).

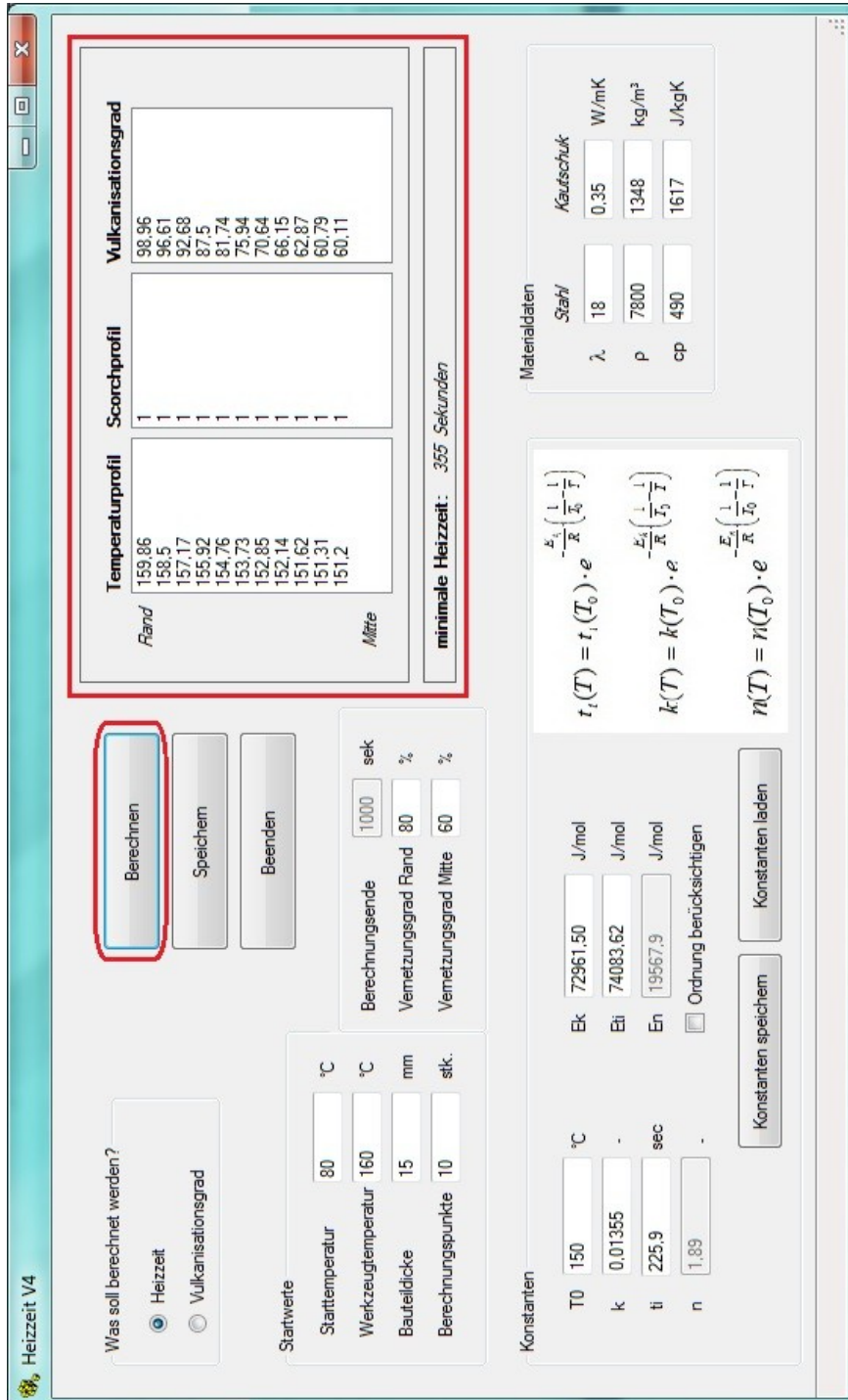


Abbildung 78: Starten der Berechnung und Ausgabe des Ergebnisses im Programm

Das gesamte Ergebnis der Berechnung (Temperatur, Scorch-Index und Vernetzungsgrad über die Dicke) vom ersten bis zum letzten Zeitschritt kann über den Button „Speichern“ in einer Excel-Datei gespeichert und ausgegeben werden. Der Speicherdialog ist in Abbildung 79 dargestellt.

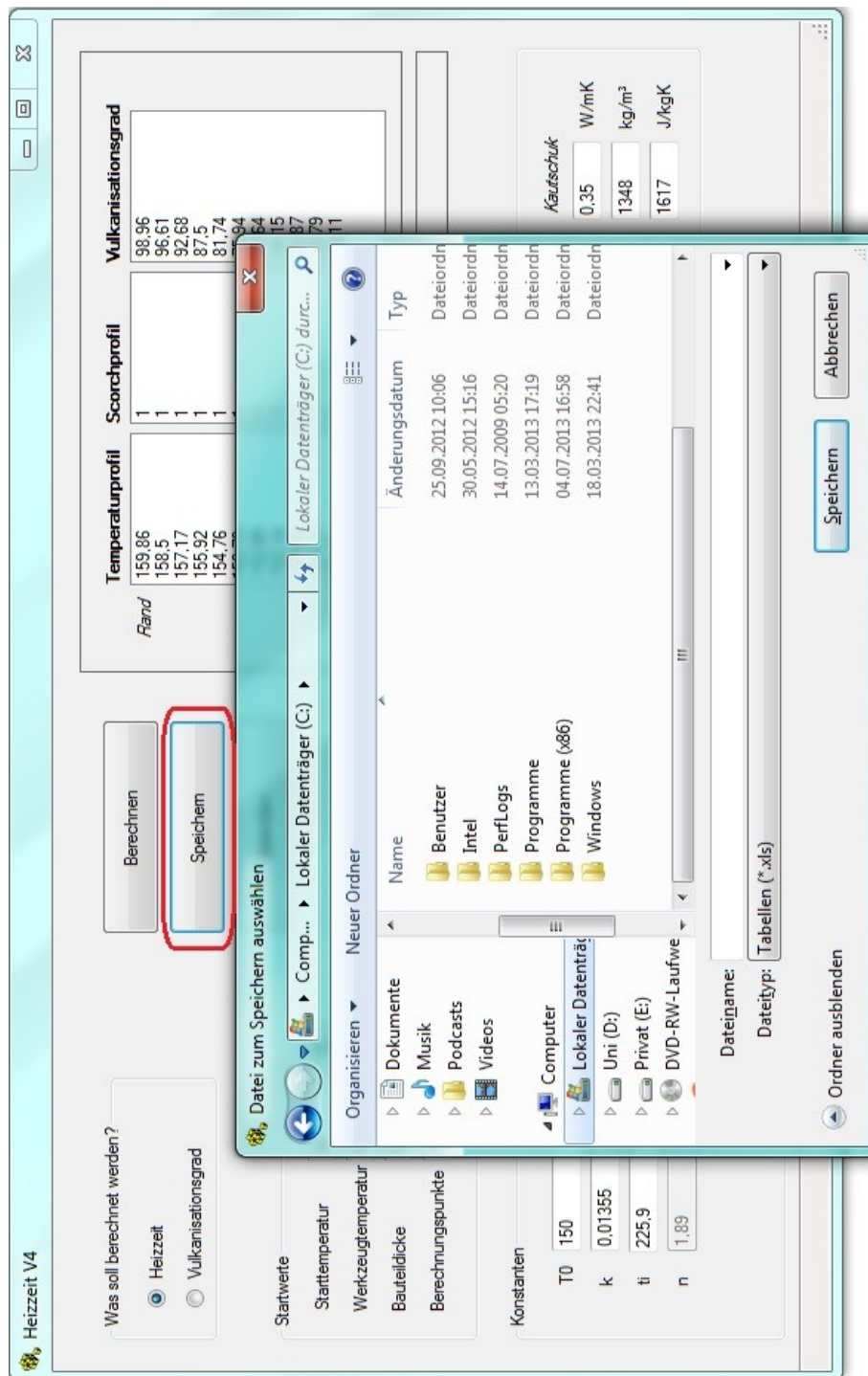


Abbildung 79: Speichern der Ergebnisse

In dieser Excel-Datei werden im ersten Tabellenblatt die gesamten Eingabewerte gespeichert. Auf dem nächsten Blatt wird die Berechnung im Zeitformat (Abbildung 17) ausgegeben. Bei dieser Art der Ausgabe wird für einen Punkt am Rand und einen Punkt in der Mitte des Formteils die Temperatur, der Scorch-Index und der Vulkanisationsgrad vom Zeitpunkt $t=0$ bis zum Berechnungsende gespeichert.

Des Weiteren wird die Berechnung im Dickenformat (Abbildung 18) gespeichert. Dabei werden bei 10 Zeitschritten die Temperatur, der Scorch-Index und der Vernetzungsgrad über die gesamte Formteildicke ausgegeben.

11.6 Quellcode des Programms zur Heizzeitberechnung

```
Public Class fm_Heizzeit
```

```
    Dim Scorch(50, 10000) As Double
    Dim VG(50, 10000) As Double
    Dim T(50, 10000) As Double
    Dim takt(10000) As Double
    Dim anzahlpunkte As Integer
    Dim anzahltemp As Integer
    Dim deltax, deltat, s As Double
    Dim tmax As Double
```

```
Private Sub btn_berechnen_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As
System.EventArgs) Handles btn_berechnen.Click
```

```
    'Variablen deklarieren
    Dim tstart, twerkzeug, tkontakt, taktv As Double
    Dim vgrand, vgmitte As Double
    Dim VE(50, 10000) As Double
    Dim landa, roh, cp, bpl, bw As Double
    Dim landaw, roh, cpw As Double
    Dim AktivEnergieTi, AktivEnergieK, AktivEnergieK150,
        AktivEnergieN, InkubZeit As Double
    Dim i, j, n As Integer
    Dim ti, k, gordnung, T0 As Double
    Dim VulkEinheit, GeschwKonstante, Energie As Double
    Dim maxPunkte As Double
    Dim ordnung As Double

    'ListBoxen leeren und Array auf Null setzen
    lb_tempprofil.Items.Clear()
    lb_scorchprofil.Items.Clear()
    lb_vulkgrad.Items.Clear()
    For i = 0 To 50
        For j = 0 To 10000
            VG(i, j) = 0
        Next
    Next
```

```

'Startwerte auslesen
tstart = tb_Tstart.Text           '°C
werkzeug = tb_Werkzeug.Text       '°C
tmax = tb_tmax.Text               'sec
T0 = tb_T0.Text                   '°C
ti = tb_ti.Text                   'sec
k = tb_k.Text                     '-'
gordnung = tb_n.Text              '-'
landa = tb_landa.Text             'W/mK
roh = tb_roh.Text                 'kg/m³
cp = tb_cp.Text                   'J/kgK
landaw = tb_landaw.Text           'W/mk
roh_w = tb_rohw.Text              'kg/m³
cpw = tb_cpw.Text                 'J/kgK
vgrand = tb_VGrand.Text / 100    '-'
vgmitte = tb_VGmitte.Text / 100  '-'
anzahlpunkte = tb_punkte.Text     'Anzahl der Punkte über die halbe Dicke

'Konvergenzkriterium prüfen
anzahlpunkte = tb_punkte.Text
s = (tb_dicke.Text / 2) / 1000    'm
deltax = s / anzahlpunkte         'm
deltat = 0.2                      'sec

maxPunkte = Math.Truncate(s / ((2 * tb_landa.Text * deltat / (tb_roh.Text *
tb_cp.Text)) ^ (1 / 2)))

If anzahlpunkte >= maxPunkte Then
    MsgBox("Maximale mögliche Punkte: " & maxPunkte)
    tb_punkte.Text = maxPunkte
End If

'Variablen zuweisen
anzahlpunkte = tb_punkte.Text
s = (tb_dicke.Text / 2) / 1000    'm
deltax = s / anzahlpunkte         'm
anzahltemp = tmax / deltat        'Anzahl der Temperaturschritte
taktv = 0
AktivEnergieTi = tb_Eti.Text
AktivEnergieK = tb_Ek.Text * (-1)
AktivEnergieK150 = BerechneExpfunktion(150, k, T0, AktivEnergieK)
AktivEnergieN = tb_En.Text
VulkEinheit = AktivEnergieK150 * 60
bw = (roh_w * landaw * cpw) ^ (1 / 2)
bpl = (roh * landa * cp) ^ (1 / 2)

'Starttemperatur über Dicke zuweisen
'Scorch-Wert für jeden Punkt zuweisen
tkontakt = (werkzeug * bw + tstart * bpl) / (bw + bpl)
T(0, 0) = tkontakt
Scorch(0, 0) = 0
j = 1
Do While j <= anzahlpunkte
    T(j, 0) = tstart
    Scorch(j, 0) = 0
    j = j + 1
Loop
takt(0) = 0

```

'Abfragen ob Heizzeit oder Vulkanisationsgradberechnung ausgewählt wurde
 Select Case True

```

'Wenn Vulkanisationsgrad ausgewählt wurde
Case rb_vulkanisationsgrad.Checked
  'Temperatur über Dicke berechnen
  'Scorch-Wert für jeden Punkt berechnen
  'Vernetzungsgrad für jeden Punkt berechnen
  i = 0
  Do While i <= anzahltemp
    n = 1
    Do While n <= anzahlpunkte - 1

      T(0, i) = tkontakt
      InkubZeit = BerechneExpfunktion(T(0, i), ti, T0,
        AktivEnergieTi)
      Scorch(0, i) = (1 / InkubZeit) * takt(i)
      GeschwKonstante = BerechneExpfunktion(T(0, i), k, T0,
        AktivEnergieK)

      If Scorch(0, i) >= 1 Then
        Scorch(0, i) = 1
        taktv = taktv + deltat
        GeschwKonstante = BerechneExpfunktion(T(0, i), k, T0,
          AktivEnergieK)

        If cb_ordnung.Checked = True Then
          ordnung = BerechneExpfunktion(T(0, i), gordnung, T0,
            AktivEnergieN)
          VG(0, i) = 1 - ((1 - VG(0, i - 1)) ^ (1 - ordnung) -
            GeschwKonstante * (1 - ordnung) * deltat) ^ (1 / (1 -
            ordnung))
        Else
          VG(0, i) = 1 - (1 - VG(0, i - 1)) * Math.Exp(-
            GeschwKonstante * deltat)
        End If
      End If

      T(n, i + 1) = T(n, i) + ((landa * deltat / (roh * cp)) * ((T(n
        - 1, i) - (2 * T(n, i)) + T(n + 1, i)) / (deltax * deltax)))
      InkubZeit = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), ti, T0,
        AktivEnergieTi)
      Scorch(n, i + 1) = (1 / InkubZeit) * takt(i)
      GeschwKonstante = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), k, T0,
        AktivEnergieK)

      If Scorch(n, i + 1) >= 1 Then
        Scorch(n, i + 1) = 1
        GeschwKonstante = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), k, T0,
          AktivEnergieK)

        If cb_ordnung.Checked = True Then
          ordnung = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), gordnung,
            T0, AktivEnergieN)
          VG(n, i) = 1 - ((1 - VG(n, i - 1)) ^ (1 - ordnung) -
            GeschwKonstante * (1 - ordnung) * deltat) ^ (1 / (1 -
            ordnung))
        Else
          VG(n, i) = 1 - (1 - VG(n, i - 1)) * Math.Exp(-
            GeschwKonstante * deltat)
        End If
      End If
    End If
  End While
  End While

```

```

        n = n + 1
    Loop

    tkontakt = (twerkzeug * bw + T(1, i + 1) * bpl) / (bw + bpl)
    T(n, i + 1) = T(n, i) + (landa * deltat / (roh * cp)) * ((T(n - 1,
    i) - (2 * T(n, i)) + T(n - 1, i)) / (deltax * deltax))

    'Symmetrie für letzten Punkt
    InkubZeit = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), ti, T0,
    AktivEnergieTi)
    Scorch(n, i + 1) = (1 / InkubZeit) * takt(i)
    GeschwKonstante = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), k, T0,
    AktivEnergieK)

    If Scorch(n, i + 1) >= 1 Then
        Scorch(n, i + 1) = 1
        GeschwKonstante = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), k, T0,
        AktivEnergieK)

        If cb_ordnung.Checked = True Then
            ordnung = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), gordnung, T0,
            AktivEnergieN)
            VG(n, i) = 1 - ((1 - VG(n, i - 1)) ^ (1 - ordnung) -
            GeschwKonstante * (1 - ordnung) * deltat) ^ (1 / (1 -
            ordnung))
        Else
            VG(n, i) = 1 - (1 - VG(n, i - 1)) * Math.Exp(-
            GeschwKonstante * deltat)
        End If
    End If

    i = i + 1
    takt(i) = takt(i - 1) + deltat
Loop

'Temperatur, Scorch-Index und Vernetzungsgrad nach letztem Zeitschritt
über die Dicke in ListBox darstellen
j = 0
Do While j <= anzahlpunkte
    lb_tempprofil.Items.Insert(j, Format(T(j, anzahltemp), "#.##,"))
    lb_scorchprofil.Items.Insert(j, Format(Scorch(j, anzahltemp),
    "#.##"))
    lb_vulkgrad.Items.Insert(j, Format(VG(j, anzahltemp) * 100,
    "#.##"))
    j = j + 1
Loop

tmax = takt(i - 1)
lbl_heizzeit.Visible = True
lbl_heizzeit.Text = Math.Round(tmax) & " Sekunden"

'Wenn Heizzeit ausgewählt wurde
Case rb_heizzeit.Checked

    'Temperatur über Dicke berechnen
    'Scorch-Wert für jeden Punkt berechnen
    'Vernetzungsgrad für jeden Punkt berechnen
    i = 0

Anfang:
    n = 1
    Do While n <= anzahlpunkte - 1

```

```

T(0, i) = tkontakt
InkubZeit = BerechneExpfunktion(T(0, i), ti, T0, AktivEnergieTi)
Scorch(0, i) = (1 / InkubZeit) * takt(i)
GeschwKonstante = BerechneExpfunktion(T(0, i), k, T0,
AktivEnergieK)

If Scorch(0, i) >= 1 Then
  Scorch(0, i) = 1
  taktv = taktv + deltat
  GeschwKonstante = BerechneExpfunktion(T(0, i), k, T0,
AktivEnergieK)

  If cb_ordnung.Checked = True Then
    ordnung = BerechneExpfunktion(T(0, i), gordnung, T0,
AktivEnergieN)
    VG(0, i) = 1 - ((1 - VG(0, i - 1)) ^ (1 - ordnung) -
GeschwKonstante * (1 - ordnung) * deltat) ^ (1 / (1 -
ordnung))
  Else
    VG(0, i) = 1 - (1 - VG(0, i - 1)) * Math.Exp(-
GeschwKonstante * deltat)
  End If
End If

T(n, i + 1) = T(n, i) + ((landa * deltat / (roh * cp)) * ((T(n -
1, i) - (2 * T(n, i)) + T(n + 1, i)) / (deltax * deltax)))
InkubZeit = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), ti, T0,
AktivEnergieTi)
Scorch(n, i + 1) = (1 / InkubZeit) * takt(i)
GeschwKonstante = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), k, T0,
AktivEnergieK)

If Scorch(n, i + 1) >= 1 Then
  Scorch(n, i + 1) = 1
  GeschwKonstante = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), k, T0,
AktivEnergieK)

  If cb_ordnung.Checked = True Then
    ordnung = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), gordnung, T0,
AktivEnergieN)
    VG(n, i) = 1 - ((1 - VG(n, i - 1)) ^ (1 - ordnung) -
GeschwKonstante * (1 - ordnung) * deltat) ^ (1 / (1 -
ordnung))
  Else
    VG(n, i) = 1 - (1 - VG(n, i - 1)) * Math.Exp(-
GeschwKonstante * deltat)
  End If
End If

n = n + 1
Loop

tkontakt = (twerkzeug * bw + T(1, i + 1) * bpl) / (bw + bpl)
T(n, i + 1) = T(n, i) + (landa * deltat / (roh * cp)) * ((T(n - 1, i)
- (2 * T(n, i)) + T(n - 1, i)) / (deltax * deltax))

'Symmetrie für letzten Punkt
InkubZeit = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), ti, T0, AktivEnergieTi)
Scorch(n, i + 1) = (1 / InkubZeit) * takt(i)
GeschwKonstante = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), k, T0,
AktivEnergieK)

```



```

If Scorch(n, i + 1) >= 1 Then
    Scorch(n, i + 1) = 1
    GeschwKonstante = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), k, T0,
    AktivEnergieK)

    If cb_ordnung.Checked = True Then
        ordnung = BerechneExpfunktion(T(n, i + 1), gordnung, T0,
        AktivEnergieN)
        VG(n, i) = 1 - ((1 - VG(n, i - 1)) ^ (1 - ordnung) -
        GeschwKonstante * (1 - ordnung) * deltat) ^ (1 / (1 -
        ordnung))
    Else
        VG(n, i) = 1 - (1 - VG(n, i - 1)) * Math.Exp(-GeschwKonstante
        * deltat)
    End If
End If

i = i + 1
takt(i) = takt(i - 1) + deltat

If VG(0, i - 1) <= vgrand Or VG(anzahlpunkte, i - 1) <= vgmitte Then
    GoTo Anfang
End If

'Temperatur, Scorch-Index und Vernetzungsgrad nach letztem Zeitschritt
über die Dicke in ListBox darstellen
j = 0
Do While j <= anzahlpunkte
    lb_tempprofil.Items.Insert(j, Format(T(j, i - 1), "#.##"))
    lb_sorchprofil.Items.Insert(j, Format(Scorch(j, i - 1), "#.##"))
    lb_vulkgrad.Items.Insert(j, Format(VG(j, i - 1) * 100, "#.##"))
    j = j + 1
Loop

tmax = takt(i - 1)
lbl_heizzeit.Visible = True
lbl_heizzeit.Text = Math.Round(takt(i - 1)) & " Sekunden"

End Select
End Sub

Public Function BerechneExpfunktion(ByVal aktuelleTemperatur As Double, ByVal
Grund As Double, ByVal GrundTemperatur As Double, ByVal E As Double) As Double
    Dim R As Double
    R = 8.314
    BerechneExpfunktion = Grund * Math.Exp((-E / R) * ((1 / (GrundTemperatur +
    273.15)) - (1 / (aktuelleTemperatur + 273.15))))
End Function
End Class

```