
Bachelorarbeit

Haotian Wang

Analyse und Bewertung von Möglichkeiten zur Bestimmung der Fließfähigkeit und des Aushärtegrades von Duroplasten sowie deren experimentelle Umsetzung

2011

Fakultät Maschinenbau

Bachelorarbeit

Analyse und Bewertung von Möglichkeiten zur Bestimmung der Fließfähigkeit und des Aushärtegrades von Duroplasten sowie deren experimentelle Umsetzung

Autor:

Haotian Wang

Studiengang:

Maschinenbau

Seminargruppe:

MB07w2-B

Erstprüfer:

Prof. Dr.- Ing. Eckhard Wißuwa

Zweitprüfer:

Dipl.- Ing. Michael Jost

Vorgelegte Arbeit verteidigt am:

Mittweida, Juli 2011

Bibliographische Beschreibung

Haotian, Wang:

Analyse und Bewertung von Möglichkeiten zur Bestimmung der Fließfähigkeit und des Aushärtegrades von Duroplasten sowie deren experimentelle Umsetzung

- 2011. - 129 Seiten.

Mittweida, Hochschule Mittweida, Fakultät Maschinenbau, Bachelorarbeit

Referat:

Das Ziel der Bachelorarbeit ist die Analyse und Bewertung von Prüfverfahren zur Bestimmung der Fließfähigkeit und des Aushärtegrades von Duroplasten. Der Messprinzip, Probekörper, und die Prüfeinrichtungen sowie die Versuchsdurchführung und Auswertung der Prüfverfahren werden in diese Arbeit beschrieben, um die Fließfähigkeit und der Aushärtegrade von Duroplasten zu Bestimmen. Durch Vergleich der Vorteile und Nachteile dieser zahlreiche Prüfverfahren wird für Bestimmung der Fließfähigkeit und Aushärtegrade von Duroplasten jeweils ein einfaches und Kostengünstiges Prüfverfahren gefunden.

Inhaltverzeichnis

| | |
|-----------------------------------|-------------|
| Abbildungsverzeichnis..... | IX |
| Tabellenverzeichnis..... | XIII |
| Abkürzungsverzeichnis..... | XV |

| | |
|---|----------|
| 1 Einführung in die Thematik..... | 1 |
| 1.1 Einleitung..... | 1 |
| 1.2 Aufbau der Arbeit..... | 1 |
| 2 Duroplast..... | 2 |
| 2.1 Definition der Kunststoffe..... | 2 |
| 2.2 Einteilung der Kunststoffe..... | 2 |
| 2.3 Definition von Duroplast..... | 2 |
| 2.4 Molekularer Aufbau von Duroplast..... | 2 |
| 2.5 Eigenschaften von Duroplaste..... | 3 |
| 2.6 Wichtige Duroplaste..... | 3 |
| 2.6 Duroplast Formmmasse..... | 3 |
| 2.7 Einsatzgebiet..... | 5 |
| 2.8 Duroplast Verarbeitung..... | 5 |
| 3 Phenolharz-Formmassen..... | 6 |
| 3.1 Aufbau der Formmassen..... | 6 |
| 3.1.1 Novolake und Resole..... | 6 |
| 3.1.2 Füll-oder Verstärkungsstoffe..... | 7 |
| 3.2 Aufbereitungsprinzip..... | 8 |
| 3.2.1 Schmelzflussverfahren..... | 8 |
| 3.2.2 Flüssigharzverfahren..... | 9 |
| 3.2.3 Trocknung..... | 10 |
| 3.3 Normung der PF-Formmasse..... | 10 |
| 3.4 Eigenschaften der PF-Formmasse..... | 11 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.5 | Herstellung der Probekörpern..... | 12 |
| 3.5.1 | Vorbehandlung der Formmasse..... | 12 |
| 3.5.2 | Herstellung der Probekörper durch Spritzgießen..... | 12 |
| 3.5.3 | Herstellung der Probekörper durch Formpressen..... | 13 |
| 4 | Melamin- und Melamin/Phenolharz-Formmassen..... | 13 |
| 4.1 | Aufbau der Formmassen..... | 13 |
| 4.2 | Aufbereitungsprinzip..... | 15 |
| 4.3 | Lieferformen..... | 15 |
| 4.4 | Verarbeitung..... | 16 |
| 5 | Der Begriff des Aushärtegrads..... | 17 |
| 5.1 | Definition Aushärtegrad..... | 17 |
| 5.2 | Verfahren zur Charakterisierung der Aushärtung..... | 17 |
| 5.3 | Verfahren der Thermischen Analyse..... | 18 |
| 5.4 | DSC-Verfahren..... | 18 |
| 5.4.1 | Messprinzip..... | 18 |
| 5.4.2 | Proben..... | 19 |
| 5.4.3 | Wärmestrom-DSC und Leistungskompensations-DSC..... | 20 |
| 5.4.4 | Messkurve und Auswertung..... | 21 |
| 5.4.4.1 | Bestimmung der Enthalpie Änderung und des Aushärtegrad A_{DSC} | 21 |
| 5.4.4.2 | Bestimmungen der Glasübergangstemperatur..... | 23 |
| 5.4.5 | Vorteile und Nachteile von DSC-Verfahren..... | 26 |
| 5.5 | Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)..... | 26 |
| 5.5.1 | Messprinzip..... | 26 |
| 5.5.2 | Begriffe..... | 27 |
| 5.5.3 | Prüfeinrichtung..... | 29 |
| 5.5.4 | Probekörper und Herstellung..... | 31 |
| 5.5.5 | Versuchsdurchführung..... | 31 |
| 5.5.6 | Messkurve und Auswertung..... | 31 |
| 5.5.7 | Vorteile und Nachteile von DMA-Verfahren..... | 33 |
| 5.6 | Gaschromatographien..... | 33 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 5.6.1 | Messprinzip..... | 33 |
| 5.6.2 | Prüfmittel und Geräte..... | 33 |
| 5.6.4 | Versuchsbedingungen..... | 35 |
| 5.6.5 | Probenvorbereitung und Herstellung der Prüflösung..... | 35 |
| 5.6.6 | Versuchsdurchführung..... | 36 |
| 5.6.7 | Berechnung des Aushärtegrades..... | 37 |
| 5.6.8 | Vorteile und Nachteile von GC-Verfahren..... | 38 |
| 5.7 | Zugversuch..... | 38 |
| 5.7.1 | Messprinzip..... | 38 |
| 5.7.2 | Begriffe..... | 39 |
| 5.7.3 | Probekörper Herstellung und Geometrie..... | 39 |
| 5.7.4 | Prüfeinrichtung..... | 41 |
| 5.7.5 | Versuchsdurchführung..... | 42 |
| 5.7.6 | Beurteilung der Aushärtezustand..... | 42 |
| 5.7.6.1 | E-Modul als Maß für Beurteilung des Aushärtegrades..... | 43 |
| 5.7.6.2 | Bruchdehnungen als Maß für Beurteilung des Aushärtegrades..... | 44 |
| 5.7.6.3 | Bruchspannungen als Maß für Beurteilung des Aushärtegrades..... | 45 |
| 5.7.7 | Vorteile und Nachteile von Zugversuch..... | 46 |
| 5.8 | Barcolhärteprüfung..... | 47 |
| 5.8.1 | Messprinzip..... | 47 |
| 5.8.2 | Probekörper..... | 47 |
| 5.8.3 | Gerät..... | 47 |
| 5.8.3.1 | Justierung des Barcol-Härteprüfgerät..... | 49 |
| 5.8.4 | Durchführung der Prüfung..... | 49 |
| 5.8.5 | Auswertung..... | 49 |
| 5.8.5.1 | Berechnungen der Barcol-Härtewerte..... | 49 |
| 5.8.5.2 | Beurteilung der Aushärtungszustand von Duroplasten..... | 50 |
| 5.8.5.3 | Vorteile und Nachteile von Barcolhärteprüfung..... | 51 |
| 5.9 | Der abgekürzter Zeitstandbiegversuch..... | 52 |
| 5.9.1 | Messprinzip..... | 52 |

| | | |
|-------------|--|-----------|
| 5.9.2 | Begriffe..... | 52 |
| 5.9.3 | Probekörper..... | 53 |
| 5.9.3.1 | Abmessungen des Probekörpers..... | 53 |
| 5.9.3.2 | Herstellung des Probekörpers..... | 54 |
| 5.9.4 | Prüfeinrichtung..... | 55 |
| 5.9.5 | Versuchsdurchführung..... | 57 |
| 5.9.5.1 | Vorbereitungen..... | 57 |
| 5.9.5.2 | Durchführung..... | 58 |
| 5.9.6 | Auswertung und Berechnung des Aushärtegrades von Duroplasten..... | 59 |
| 5.9.7 | Vorteile und Nachteile des abgekürzter Zeitstandbiegeversuch..... | 60 |
| 5.10 | Kochversuch an Fertigteilen aus härtbaren Formmassen..... | 61 |
| 5.10.1 | Messprinzip..... | 61 |
| 5.10.2 | Probekörper..... | 61 |
| 5.10.3 | Prüfeinrichtungen..... | 62 |
| 5.10.3.1 | Prüfflüssigkeiten..... | 63 |
| 5.10.4 | Durchführung des Versuch..... | 64 |
| 5.10.4.1 | Kochen des Probekörpers..... | 64 |
| 5.10.4.2 | Nachbehandlungen des Probekörpers..... | 64 |
| 5.10.5 | Aufwertung..... | 65 |
| 5.11 | Löslich Versuch(nach DIN 53700)..... | 65 |
| 5.11.1 | Messprinzip..... | 65 |
| 5.11.2 | Prüfeinrichtung..... | 66 |
| 5.11.3 | Probe..... | 67 |
| 5.11.4 | Durchführung des Versuch..... | 67 |
| 5.11.5 | Auswertung..... | 68 |
| 5.12 | Kochversuch zur Beurteilung des Aushärtungsgrades der Fertigteilen aus Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl und Melaminharz-Formmassen..... | 68 |
| 5.12.1 | Ziele des Versuchs..... | 68 |
| 5.12.2 | Prüfeinrichtungen und Prüfflüssigkeiten..... | 69 |
| 5.12.3 | Kochprobe Herstellung und Vorbehandlung..... | 69 |

| | | |
|-------------|---|-----------|
| 5.12.3.1 | Abmessungen der Proberkörper | 69 |
| 5.12.3.2 | Probe-Herstellung und Vorbehandlungen | 70 |
| 5.12.3.3 | Durchführungen des Versuchs | 71 |
| 5.12.3.4 | Auswertungen | 72 |
| 5.13 | Vergleich der verschiedene Verfahren zur Bestimmung des Aushärtegrades von Duroplasten | 73 |
| 5.14 | Schlussfolgerungen | 77 |
| | | |
| 6 | Definition der Fließfähigkeit von Kunststoffen | 78 |
| 6.1 | Begriffe der Fließfähigkeit | 78 |
| 6.1.1 | Newtonsche Flüssigkeit | 78 |
| 6.1.2 | Nicht-newtonsche Flüssigkeiten | 78 |
| 6.1.3 | Fließkurve für newtonsche Flüssigkeit und nicht-newtonsche Flüssigkeiten | 78 |
| 6.1.4 | Fließverhalten von Duroplasten | 79 |
| 6.2 | Werkzeug-Methoden zur Bestimmung der Fließfähigkeit von Duroplasten | 80 |
| 6.3 | Plattenverfahren | 81 |
| 6.3.1 | Messprinzip | 81 |
| 6.3.2 | Probekörper | 82 |
| 6.3.2.1 | Geometrie und Abmessung des Probekörpers | 82 |
| 6.3.2.2 | Herstellung des Probekörpers | 82 |
| 6.3.3 | Prüfeinrichtungen | 83 |
| 6.3.4 | Durchführung des Versuchs | 83 |
| 6.3.5 | Bewertung | 83 |
| 6.3.6 | Vorteile und Nachteile von Platten-Verfahren | 84 |
| 6.4 | Stäbchenverfahren | 84 |
| 6.4.1 | Messprinzip | 84 |
| 6.4.2 | Probekörper | 85 |
| 6.4.3 | Prüfeinrichtungen | 85 |
| 6.4.4 | Versuchsdurchführung | 86 |
| 6.4.4.1 | Bestimmungen der Fließgeschwindigkeit von Duroplasten | 87 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 6.4.4.2 | Bestimmungen der Fließfähigkeit von Duroplasten..... | 87 |
| 6.4.4.3 | Vorbehandlungen um den Einfluss der Aushärtung auf der Fließfähigkeit zu bestimmen..... | 87 |
| 6.4.5 | Auswertung des Versuchsergebnis..... | 87 |
| 6.4.5.1 | Die Fließweg-Fließzeit-Kurve..... | 87 |
| 6.4.5.2 | Der Einfluss der Aushärtung auf der Fließfähigkeit..... | 89 |
| 6.4.6 | Vorteile und Nachteile von Stäbchen-verfahren..... | 89 |
| 6.5 | Becherverfahren..... | 90 |
| 6.5.1 | Messprinzip..... | 90 |
| 6.5.2 | Probe..... | 90 |
| 6.5.3 | Prüfeinrichtungen..... | 90 |
| 6.5.4 | Durchführung der Prüfung..... | 92 |
| 6.5.4.1 | Version A nach DIN 53465..... | 92 |
| 6.5.4.2 | Version B..... | 93 |
| 6.5.5 | Auswertung..... | 93 |
| 6.5.5.1 | Auswertungen der Version A..... | 93 |
| 6.5.5.2 | Auswertungen der Version B..... | 94 |
| 6.5.6 | Vorteile und Nachteile von Becher-Verfahren..... | 94 |
| 6.6 | Rotationsviskosimeter-Verfahren..... | 95 |
| 6.6.1 | Messprinzip..... | 95 |
| 6.6.2 | Probekörper..... | 95 |
| 6.6.3 | Prüfeinrichtung..... | 96 |
| 6.6.3.1 | Standardgeometrie für Zylinder-Rotationsviskosimeter..... | 98 |
| 6.6.4 | Begriffe und Formeln..... | 98 |
| 6.6.4.1 | Die Formeln von der Schubspannung..... | 99 |
| 6.6.4.2 | Die Formeln von der Schergeschwindigkeit..... | 100 |
| 6.6.5 | Durchführung des Versuchs..... | 100 |
| 6.6.6 | Auswertung der Messkurve und Fließ-Härtungs-Verhalten von Duroplasten..... | 101 |
| 6.6.7 | Vorteile und Nachteile von Rotationsviskosimeter-Verfahren..... | 102 |

| | |
|--|------------|
| 6.7 Messknetter-Verfahren..... | 103 |
| 6.7.1 Messprinzip..... | 103 |
| 6.7.2 Probekörper..... | 103 |
| 6.7.3 Prüfeinrichtungen..... | 104 |
| 6.7.4 Durchführung des Versuchs..... | 105 |
| 6.7.5 Auswertung..... | 105 |
| 6.7.6 Vorteile und Nachteile von Messknetter-Verfahren..... | 108 |
| 6.8 Spiraltest..... | 109 |
| 6.8.1 Messprinzip..... | 109 |
| 6.8.2 Probe:..... | 109 |
| 6.8.3 Prüfeinrichtungen..... | 109 |
| 6.8.3.1 Spiral-Werkzeuge..... | 109 |
| 6.8.3.2 Spritzgießmaschinen..... | 111 |
| 6.8.4 Durchführung des Versuchs..... | 113 |
| 6.8.4 Auswertung..... | 113 |
| 6.8.5 Vorteile und Nachteile von Spiraltest..... | 113 |
| 6.9 Spiraltest zur Messung der Fließfähigkeit von Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl und Melaminharz..... | 114 |
| 6.9.1 Ziele des Versuchs..... | 114 |
| 6.9.2 Prüfeinrichtungen..... | 114 |
| 6.9.3 Durchführung des Versuchs..... | 114 |
| 6.9.3.1 Messung der Spiral Länge und Untersuchung der Einfluss des Spirtzdrucks auf die Spiral Länge von Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl und Melaminharz-Formmasse..... | 114 |
| 6.9.3.2 Messung der Spiral Länge und Untersuchung der Einfluss der Werkzeugtemperatur auf die Spiral Länge von Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl und Melaminharz-Formmasse..... | 116 |
| 6.10 Vergleich der verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Fließfähigkeit von Duroplasten..... | 118 |
| 6.11 Schlussfolgerungen..... | 121 |

7 Zusammenfassung und Ausblick..... 122

Literaturverzeichnis..... 123

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|--------------|---|----|
| Abbildung 1 | Molekularer Aufbau von Duroplast..... | 2 |
| Abbildung 2 | Strukturformel eines Novolaks..... | 6 |
| Abbildung 3 | Strukturformel einer Resole..... | 7 |
| Abbildung 4 | Herstellung Pressmassengranulat durch Schmelzflussverfahren..... | 9 |
| Abbildung 5 | Herstellung Pressmasse durch Flüssigharzverfahren..... | 10 |
| Abbildung 6 | Strukturformel des Melamin..... | 14 |
| Abbildung 7 | Strukturformel des Melamin-Formaldehydharz..... | 14 |
| Abbildung 8 | pulverförmige Melamin-Formmasse..... | 15 |
| Abbildung 10 | DSC 200 F3 Maia® | 19 |
| Abbildung 11 | Schematischer Aufbau Wärmestrom-DSC | 20 |
| Abbildung 12 | Schematischer Aufbau Leistungskompensations-DSC | 21 |
| Abbildung 13 | DSC-Messkurven eines unvollständig ausgehärteten UP-Harzformstoffs auf Basis Palatal® A 420-01. | 22 |
| Abbildung 14 | Ermittlung der Peak Fläche mit Hilfe von Basislinien | 23 |
| Abbildung 15 | "Halbe Höhe" Methode für die Bestimmung T_g aus DSC-Messkurve | 24 |
| Abbildung 16 | DSC-Kurven von UP-Reinharz mit verschiedenen Härtingszeiten bei unterschiedlichen Temperaturen | 25 |
| Abbildung 17 | Verhalten einer viskoelastischen Probe bei harmonischer Anregung..... | 27 |
| Abbildung 18 | schematischer Aufbau der DMA-Geräte | 29 |
| Abbildung 19 | Messgerät Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA)/38/..... | 30 |
| Abbildung 20 | Messgerät Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA) von Aton Paar GmbH | 30 |
| Abbildung 21 | DMA-Messkurve mit Torsionsspeichermodul G' und Torsionsverlustfaktor $\tan \delta$ in Abhängig von der Temperatur..... | 32 |
| Abbildung 22 | DMA-Messkurve mit Torsionsspeichermodul G' und Torsionsverlustfaktor $\tan \delta$ und Torsionsverlustmodul G'' in Abhängig von der Temperatur..... | 32 |
| Abbildung 23 | Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen | 34 |

| | | |
|--------------|---|----|
| Abbildung 24 | Gaschromatographie-System | 35 |
| Abbildung 25 | Gaschromatogramm des Methylenchloridextraktes UP-Harz-Formstoffs | 36 |
| Abbildung 26 | Abmessungen des Probekörpers für Zugversuche an Reinharzen | 40 |
| Abbildung 27 | Abmessungen des Probekörpers für Zugversuche an Mattenlaminaten | 40 |
| Abbildung 28 | Abmessungen des Probekörpers für Zugversuche an Gewebelaminaten..... | 40 |
| Abbildung 29 | Zugprüfmaschine..... | 41 |
| Abbildung 30 | schematischer Aufbau des Zugversuchs | 42 |
| Abbildung 31 | Spannung-Dehnung-Diagramme für ein Phenolreinharz DW 247 bei drei unterschiedlichen Aushärtzuständen..... | 44 |
| Abbildung 32 | Bruchdehnungen bei verschiedenen Nachhärtungstemperaturen und Zeiten.. | 45 |
| Abbildung 33 | Bruchspannung(Zugfestigkeit) bei verschiedenen Nachhärtungstemperaturen und -zeiten..... | 45 |
| Abbildung 34 | Einfluss der Nachhärte Temperaturen und -zeiten auf die Bruchspannung von Phenolreinharz DW 247, 7% Säurehärter-gehalt..... | 46 |
| Abbildung 35 | schematischer Aufbau des Barcol-Härteprüfgerät | 48 |
| Abbildung 36 | Barcol-Härteprüfgerät Model 934-1 von TX Testing Instruments Company..... | 48 |
| Abbildung 37 | Barcolhärte von UP- Reinharz in Abhängigkeit der Nachhärtezeit bei verschiedenen Nachhärtungstemperaturen..... | 50 |
| Abbildung 38 | Barcolhärte von PF-Reinharz in Abhängigkeit der Nachhärtezeit bei verschiedenen Nachhärtungstemperaturen..... | 51 |
| Abbildung 39 | bevorzugte Abmessungen des Probekörpers für abgekürzten Zeitstandbiegeversuch..... | 54 |
| Abbildung 40 | Die Querschnitte von spritzgegossenen Probekörpers mit Einfallstellen..... | 55 |
| Abbildung 41 | Universalprüfmaschine Z010 | 55 |
| Abbildung 42 | Prüfgestelle für den Biegekrechversuch /47/..... | 56 |
| Abbildung 43 | Prüfgestellen für den 3-Punkt-Biegekrechversuch /62/..... | 56 |
| Abbildung 44 | schematischen Darstellungen von abgekürztem Zeitstandbiegeversuch | 58 |
| Abbildung 45 | Aufbau des Prüfgeräts für Kochversuch | 62 |
| Abbildung 46 | Kunststoff -Becher vor und nach dem Kochversuch | 65 |
| Abbildung 47 | Aufbau des Soxhlet-Aufsatz | 66 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Abbildung 48 | Die Abmessung des Probekörpers (Oben) und Verteilung der Probekörpers durch sägen (Unten)..... | 70 |
| Abbildung 49 | Fließkurven newtonscher und nichtnewtonscher Flüssigkeit | 79 |
| Abbildung 50 | Schematische Darstellungen Viskositätsverlauf härtpbarer Formmassen in Abhängigkeit von der Temperatur..... | 80 |
| Abbildung 51 | Plattenverfahren | 81 |
| Abbildung 52 | Geometrie des Probekörpers..... | 82 |
| Abbildung 53 | Labor-Plattenpresse Modell P 200 | 83 |
| Abbildung 54 | Schematischer Aufbau des Werkzeugs für Stäbchenverfahren | 86 |
| Abbildung 55 | Fließweg-Fließzeit-Diagramm | 88 |
| Abbildung 56 | Fließkurven verschiedener Fließereinstellungen von Duroplasten..... | 88 |
| Abbildung 57 | Einfluss der Vorwärmung auf den Verlauf der Fließkurven..... | 89 |
| Abbildung 58 | Becher-Werkzeug | 91 |
| Abbildung 59 | Becherverfahren für Phenolharze | 93 |
| Abbildung 60 | Formsteifigkeitsprüfungen am Becher | 94 |
| Abbildung 61 | Rotationsviskosimeter | 96 |
| Abbildung 62 | Der innen und außen geriffelter Zylinder des Rotationsviskosimeters nach kanaves..... | 97 |
| Abbildung 63 | Schematischer Darstellung des Rotationsviskosimeter | 97 |
| Abbildung 64 | Standardgeometrie für Zylinder-Rotationsviskosimeter | 98 |
| Abbildung 65 | Schematische Schubspannung- Zeit- Kurven, ermittelt mit dem Rotationsviskosimeter..... | 101 |
| Abbildung 66 | Knetkammer-Verfahren | 103 |
| Abbildung 67 | Brabender® Messknetter verbinden mit Plasti-Corder® Lab-Station oder Plastograph® | 104 |
| Abbildung 68 | Messknetter | 104 |
| Abbildung 69 | Knetkammer und Knetschaufel von Messknetter MB 30 | 104 |
| Abbildung 70 | Plastogramm von Messknetter-Verfahren nach DIN 53764..... | 106 |
| Abbildung 71 | Drehmoment- Zeit- Diagramm verschieden eingestellter haftpbarer Formmassen..... | 108 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Abbildung 72 | halbkreisförmiger kanalquerschnitt für Spiral-Kanal | 109 |
| Abbildung 73 | Probekörperabmessungen von Spiral-test..... | 110 |
| Abbildung 74 | Spritzgießwerkzeug für die Fließspirale und Spiral-Probekörper | 110 |
| Abbildung 75 | Spritzgussteilen vom Spiraltestwerkzeug mit Markierungspunkte | 111 |
| Abbildung 76 | Duroplast-Spritzgießmaschine ALLROUNDER S | 111 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|------------|--|----|
| Tabelle 1 | wichtige Duroplaste und ihre Kurzzeichnungen..... | 3 |
| Tabelle 2 | Anteil und Funktion des Bindemittels und Füllstoffes von Duroplasten | 4 |
| Tabelle 3 | Füllstoffart und Einfluss auf der Eigenschaften der härtbare Formmasse | 4 |
| Tabelle 4 | Rezepturbeispiel für eine härtbare PF-Formmasse | 8 |
| Tabelle 5 | Eingeschaft typischer Phenolharzpressmassen, gemessen am Normprobekörper | 11 |
| Tabelle 6 | Bedingungen zum Spirtzgießen von PF-PMC Probekörpern | 12 |
| Tabelle 7 | Bedingungen zum Formpressen von PF-PMC Probekörpern | 13 |
| Tabelle 8 | Verarbeitungsbedingungen für Melaminharz- und Melamin/Phenolharz- Formmassen (Richtwerte) | 16 |
| Tabelle 10 | Technische Daten von Barcol-Härteprüfgerät Model 934-1 | 48 |
| Tabelle 11 | Werte der Probekörper-breite b in Abhängigkeit von der Dicke h | 54 |
| Tabelle 12 | Nachhärtungstemperaturen und die Härtungszeiten für Herstellung einen nahezu vollständigen ausgehärteten Harzprobe..... | 60 |
| Tabelle 13 | Martens-Temperatur von Duroplaste nach DIN53458 | 61 |
| Tabelle 14 | Kosten der Prüfeinrichtung für Kochversuch..... | 63 |
| Tabelle 15 | Prüfflüssigkeiten für Kochversuch | 63 |
| Tabelle 16 | Verfahren und Kochzeit für PF, MF, UF-Harze | 64 |
| Tabelle 17 | Die Kosten für Löslich-Versuch von Phenoplast..... | 67 |
| Tabelle 18 | Herstellung des Probekörpers für Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl | 70 |
| Tabelle 19 | Herstellung des Probekörpers für Melaminharz-Formmasse | 71 |
| Tabelle 20 | Auswertung der Kochprobe von Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl | 72 |
| Tabelle 21 | Auswertung der Kochprobe von Melaminharz-Formmasse | 72 |
| Tabelle 22 | Vergleich die Verfahren zur Bestimmung des Aushärtegrad von Duroplasten..... | 74 |
| Tabelle 23 | Vergleich die Verfahren zur Bestimmung des Aushärtegrad von Duroplasten..... | 75 |
| Tabelle 24 | Vergleich die Verfahren zur Bestimmung des Aushärtegrad von Duroplasten..... | 76 |
| Tabelle 25 | Die Kosten für Hydraulische Presse und Stoppuhr/97/..... | 91 |
| Tabelle 26 | Kosten für einen Rotationsviskosimeter..... | 96 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Tabelle 27 | Technische Daten für Brabender® Messkneteter MB 30 /108/..... | 105 |
| Tabelle 28 | Technische Daten von Duroplast-Spritzgießmaschine ALLROUNDER S | 112 |
| Tabelle 29 | Typische Spritzgießen-Parameter vernetzender Polymere | 112 |
| Tabelle 30 | Experimente Parameter und Messergebnisse der Spiralttest von Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl | 115 |
| Tabelle31 | Experimente Parameter und Messergebnisse der Spiralttest von Melaminharz- Formmasse..... | 116 |
| Tabelle 32 | Experimente Parameter und Messergebnisse der Spiralttest von Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl | 117 |
| Tabelle33 | Experimente Parameter und Messergebnisse der Spiralttest von Melaminharz- Formmasse..... | 118 |
| Tabelle 34 | Vergleich der Prüfverfahren zur Bestimmung der Fließfähigkeit..... | 119 |
| Tabelle 35 | Vergleich der Prüfverfahren zur Bestimmung der Fließfähigkeit..... | 120 |

Abkürzungsverzeichnis

| Formelzeichen | Einheit | Bezeichnung |
|-----------------|-------------------|---------------------------------|
| A_{DSC} | % | Aushärtegrad nach DSC-Verfahren |
| T_g | °C | Glasübergangstemperatur |
| ΔH_r | W | Enthalpie- Änderung |
| ΔH_g | W | Gesamtreaktionsenthalpie |
| σ_A | m | Amplitude der Eingang Signal |
| ε_A | m | Amplitude der Antwortsignal |
| M^* | Pa | Der Komplexer Modul |
| δ | rad | Phasenverschiebung |
| ω | rad/s | Kreisfrequenz |
| M' | Pa | Speichermodul |
| M'' | Pa | Verlustmodul |
| G_t^* | Pa | Komplexer-Torsionsmodul |
| G' | Pa | Torsionsspeichermodul |
| G'' | Pa | Torsionsverlustmodul |
| $\tan \delta$ | - | Verlustfaktor |
| l | mm | Länge |
| b | mm | Breite |
| A_{GC} | % | Aushärtegrad nach GC-Verfahren |
| F_k | - | Umrechnungsfaktor |
| S | % | Reststyrolgehalt |
| S_g | % | Gesamtstyrolgehalt |
| σ_B | N/mm ² | Bruchspannung(Zugfestigkeit) |
| ε_B | % | Bruchdehnung |
| L_0 | mm | Anfangslänge der Probe |
| L_u | mm | Länge der Probe nach dem Bruch |
| ΔL | mm | Längenänderung der Probe |

| Formelzeichen | Einheit | Bezeichnung |
|--|-------------------------|--|
| E | N/mm² | E-Modul |
| E_{norm} | N/mm² | normierten E-Modul |
| E_{100%} | N/mm² | E-Modul der vollständig ausgehärtete Probe |
| E_{probe} | N/mm² | E-Modul der zuprüfende Probe |
| h_t | mm | Eindruckstiefe |
| S | mm | Durchbiegung |
| σ_b | MPa | Biegespannung |
| F | N | Kraft |
| L | mm | Auflagerabstand |
| ε_t | % | Biege-Kriech-Dehnung zum Zeitpunkt t |
| S_t | mm | Durchbiegung zum Zeitpunkt t |
| E_t | MPa | Biegekriechmodul |
| Δh | mm | Dickedifferenz |
| A_{ZSB} | % | mechanischer Aushärtegrad |
| E_{10⁵, Probe} | MPa | Biegekriechmodul der Probe bei Belastungszeit von 10⁵ Stunden |
| E_{10⁵, 100%} | MPa | Biegekriechmodul der vollständig ausgehärtete-Probe bei Belastungszeit von 10⁵ Stunden |
| E_{1, Probe} | MPa | Biegekriechmodul der Probe bei einer-Belastungszeit von 1 Stunden |
| E_{1, 100%} | MPa | Biegekriechmodul der vollständig ausgehärtete-Probe bei Belastungszeit von 1 Stunden. |
| E_{24, Probe} | MPa | Biegekriechmodul der Probe bei einer-Belastungszeit von 24 Stunden |
| E_{24, 100%} | MPa | Biegekriechmodul der vollständig ausgehärtete Probe bei einer Belastungszeit von 24 Stunden. |

| Formelzeichen | Einheit | Bezeichnung |
|----------------------------------|-------------------------|---|
| PF | - | Phenolformaldehyd-Harzen |
| UF | - | Harnstoffformaldehyd-Harzen |
| MF | - | Melaminformaldehyd-Harzen |
| MP | - | Melamin-Phenolharze |
| EP | - | Epoxidharze |
| VE | - | Vinylesterharze |
| UP | - | ungesättigten Polyesterharze |
| M_v | g | Gewichtsverlust |
| M_g | g | Gesamtgewicht |
| M_r | g | Restgewicht nach Extraktion |
| φ | 1/(Pa · s) | Fluidität |
| τ | N/mm² | Schubspannung |
| $\dot{\gamma}$ | s⁻¹ | Schergeschwindigkeit |
| η | Pa · s | dynamische Viskosität |
| D | mm | Durchmesser der Formmasse vor dem Versuch |
| D₁ | mm | Durchmesser der Formmasse nach dem Versuch |
| h | mm | Dicke der Formmasse vor dem Versuch |
| h₁ | mm | Dicke der Formmasse nach dem Versuch |
| V | mm³ | Volumen der Probemenge |
| R_i | mm | Außenradius des Innenzylinders |
| β | Grad | Kegelwinkel |
| R_a | mm | Innenradius des Außenzylinders |
| η_{ap} | Pa · s | scheinbare Viskosität |
| M | N · m | Drehmoment |
| τ_{rep} | N/mm² | repräsentative Schubspannung |
| δ | - | Radien Verhältnis |

| Formelzeichen | Einheit | Bezeichnung |
|----------------------|-------------|--|
| C_L | - | Stirnflächenfaktor |
| $\dot{\gamma}_{rep}$ | s^{-1} | repräsentative Schergeschwindigkeit |
| X | $N \cdot m$ | Drehmoment Maximum |
| B | $N \cdot m$ | Drehmoment Minimum |
| t_c | s | Aushärtezeit |
| t_M | s | Plastifizier-zeit |
| L_{max} | mm | maximalen Länge der Spirale |
| P | bar | Spritzdruck |
| Q | cm^3/s | Einspritzstrom |
| t_e | s | Einspritzzeit |
| T_p | $^{\circ}C$ | Plastifizierungstemperatur |
| T_w | $^{\circ}C$ | Werkzeugtemperatur |
| d | mm | Dicke der Spiral-Kanal |

1. Einführung in die Thematik

1.1 Einleitung

In meiner Bachelorarbeit werde ich die Analyse und Bewertung von Prüfverfahren zur Bestimmung der Fließfähigkeit und des Aushärtegrades von Duroplasten aufzeigen. Die Fließ-Härtungsverhalten von Duroplasten spielt eine wichtige Rolle in Duroplasten-Verarbeitungen. Hoch fließfähige Duroplasten machen Bauteile mit dünneren Wänden möglich. Die hoch fließfähige Harzformmasse können auch für die Bauteile, die kompliziert Geometrie haben, gut verarbeitet werden. Hoch fließfähige Duroplasten kann die Verarbeitung beschleunigen. So bei der Verarbeitung ist die hoch fließfähige Formmasse wirtschaftlicher als die niedrige fließfähige Formmasse.

Der Aushärtegrad ist eine wichtige Eigenschaft von Duroplasten. Die Verarbeitung von Duroplasten hängen in entscheidendem Maße von der Qualität der Aushärtung dieser Materialien ab. Eine maximale Aushärtung ist meist eine wichtige Forderung für die Verarbeitung duroplastischer Systeme.

1.2 Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Bachelorarbeit besteht aus insgesamt 7 Kapiteln. Kapitel eins besteht aus einer kurzen Einführung in die Thematik, mit welcher sich die Arbeit auseinandersetzt. In Kapitel zwei wird Grundsätzliches zum Duroplasten wie Grundbegriffe, sowie Eigenschaft, Verarbeitung erläutert. In Kapitel drei wird den Aufbau, Eigenschaften sowie die Formmasse-Aufbereitung von Phenolplasten erläutert. In Kapitel vier wird Aufbau, Eigenschaften sowie die Formmasse-Aufbereitung von Melaminharz erläutert. In Kapitel fünf wird die Analyse, Auswertung der Prüfverfahren zur Bestimmung des Aushärtegrades aufzeigen. In Kapitel sechs wird die Analyse, Auswertung der Prüfverfahren zur Bestimmung der Fließfähigkeit aufzeigen. In Kapitel sieben wird das Ergebnis Zusammengefasst und ein Ausblick gegeben

2 Duroplast

2.1 Definition der Kunststoffe

"Kunststoffe sind Werkstoffe, die künstlich oder durch Abwandlung von Naturprodukten entstehen und aus organischen Makromolekülen aufgebaut sind." /1/

2.2 Einteilung der Kunststoffe

Kunststoffe lassen sich in drei Hauptgruppen einteilen:

- Thermoplaste
- Duroplaste
- Elastomere

2.3 Definition von Duroplast

"Duroplaste sind harte, glasartige Kunststoffe, die über chemische Hauptvalenzbindungen dreidimensional fest vernetzt sind."/4/

2.4 Molekulare Aufbau von Duroplast

Makromoleküle von Duroplaste sind über chemische Hauptvalenzbindungen dreidimensional fest vernetzt. (Abbildung 1)

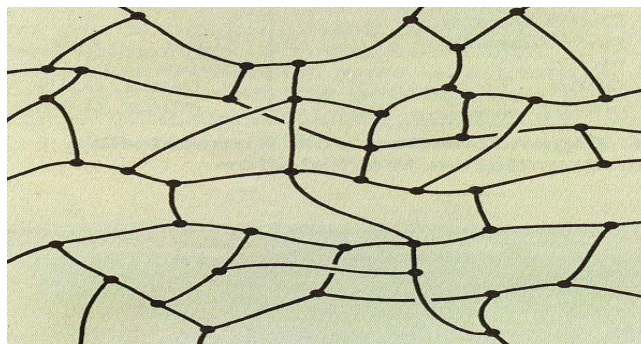


Abbildung 1 Molekularer Aufbau von Duroplast /6/

2.5 Eigenschaften von Duroplaste

Duroplaste sind wegen der räumlichen Vernetzung hart und spröde. Sie haben durch die Vernetzung hohe Wärmeformbeständigkeit, hohe Oberflächenhärte und eine gute Lösungsmittelbeständigkeit. Sie bei hohen Temperaturen weisen noch einen hohen Elastizitätsmodul auf. /7/

2.6 Wichtige Duroplaste

Die wichtige Duroplaste sind in folgende Tabelle zusammengefasst.

| Kurzzeichnung | Formmassen basierend auf |
|----------------------|---|
| PF | Phenolformaldehydharzen |
| MF | Melaminharzen |
| MF/MP | Melamin-/Melamin-Phenolharze |
| UF | Harnstoffharzen |
| UP | ungesättigten Polyesterharzen |
| EP | Epoxidharze |
| Si | Silikonharze |
| DAP/DIAP | Diallylphthalatharze/Diisallylphthalatharze |
| VE | Vinylesterharze |

Tabelle 1 wichtige Duroplaste und Ihre Kurzzeichnungen /8/

2.6 Duroplast Formmasse

Duroplast Formmasse besteht aus Bindermitteln (Harz) und Füllstoffen. (Tabelle 2) /8/

| Rohstoff | Anteil | Funktion |
|---------------------|-----------|--------------------------------------|
| Bindemittel | 20 - 50 % | Vernetzung/Festigkeit |
| Faser | 0 - 60 % | Festigkeit |
| Füllstoffe | 20 - 40 % | Festigkeit / Elastizität |
| Additive | 1 - 5 % | Verarbeitbarkeit Prozessfähigkeit |
| Farbstoffe/Pigmente | < 1 - 2 % | Farbgebung |

Tabelle 2 Anteil und Funktion des Bindemittels und Füllstoffes von Duroplasten /8/

Die Füllstoffe bestehen aus anorganischen und organischen Füllstoffen. Die Füllstoffe haben viele Teilchenform (z.B. pulverförmige, faserige und Blättchen förmige). Die Teilchenform der Füllstoffe hat einem großen Einfluss auf die Eigenschaften der Formstoffe. (Tabelle 3)

| Füllstoffart | Teilchenform | Beispiel | Vorteile | Nachteile |
|--------------|--------------|-----------------|--|---------------------|
| Anorganisch | Pulver | Gesteinsmehl | hoch Temperatur | Hoher Dichte |
| | Kurzfaser | Asbest | Beständigkeit | niedrige |
| | Langfaser | Glasfaser | Gleichmäßige | mechanische Werte |
| | Blättchen | Glimmer | Verteilung hoch mechanische Wert | |
| organisch | Pulver | Holzmehl | Niedrige Dichte | Niedrige Temperatur |
| | Kurzfaser | Zellstoff | Gleichmäßige | Beständigkeit |
| | Langfaser | Textilfäden | Verteilung | niedrige |
| | Blättchen | Gewebeschnitzel | hoch mechanische Wert | mechanische Werte |

Tabelle 3 Füllstoffart und Einfluss auf der Eigenschaften der härtable Formmasse /9/

Das Bindemittel sind Phenolharze, Harnstoffharze, Melaminharze, ungesättigte Polyesterharze und Epoxidharze. Die Eigenschaften von ausgehärtetem Formstoff sind die Summe der Eigenschaften der Harze und der Füllstoffe. /9/

2.7 Einsatzgebiet

- Motorraumanwendungen
- Schutzhelme
- Kabelbahnen
- Leistungs- und Leitungsschutzschalter
- Karosserieteile
- Reflektoren (Autoscheinwerfer) /4/
- Haushalt

2.8 Duroplast Verarbeitung

Duroplaste können mit Pressen, Strangpressen, Spritzgiessen, und Spritzpressen verarbeitet werden. Um das Verhalten der Formmasse während des Fließens zu beschreiben, müssen folgende Größen ermittelt werden:

- Temperatur in °C
- Zeit in s
- Verformungsdruck in N/mm²
- Fließweg in mm

Wir haben im Ablauf des Fließvorgangse folgende drei Phasen zu erwarten:

- Das Erweichen der Masse beim Erwärmen auf die Verarbeitungstemperatur
- Leichtes Fließen bei der Verarbeitungstemperatur
- Abnahme des Fließvermögens wegen zunehmender Aushärtung.

3 Phenolharz-Formmassen

3.1 Aufbau der Formmassen

Phenolharz-Formmasse bestehen aus dem Bindemittel (hier Phenolharz) und Füll- oder Verstärkungsstoffen. Sie enthalten noch Gleitmittel, Trennmittel, Farbmittel.

3.1.1 Novolake und Resole

Es gibt zwei Art Phenolharz-Formmasse, Resole(selbsthärtende Harze) und Novolake. /8/

Die Novolake sind häufig angewendet (z.B. PF-Formmasse Typ31). Ich werde die Entstehung und Bestandteile von Novolake kurz beschreiben. Novolake werden aus Phenol und Formaldehyd bei saurer Reaktion gebildet. Phenol und Formaldehyd bilden o- und p-Methylolphenol, die mit Phenol zu di-Hydroxydiphenylmethan(DPM) kondensieren. Drei isomere DPM können sich bilden. Diese isomere DPM reagieren mit dem noch vorhandenen Formaldehyd und schnell mit Phenol zur höhere Verbindung bilden. Phenolharze werden durch einen Polykondensationsprozess hergestellt. Sie härten durch Polykondensation./4/ In Abbildung 2 ist eines der möglichen Strukturformel von Novolak dargestellt.

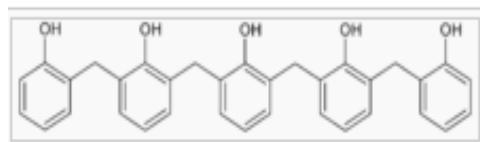


Abbildung 2 Strukturformel eines Novolaks /10/

Die Resole sind selbsthärtend. Bei 140 bis 180 °C kann die Aushärtungsreaktion sehr schnell laufen. Die Aushärtungsreaktion von Resole kann auch durch Säurezugabe bei Raumtemperatur beschleunigt werden (sogenannt Kalthärtung)./11/ /12/ In Abbildung 3 ist eines der möglichen Strukturformel von Resole dargestellt,

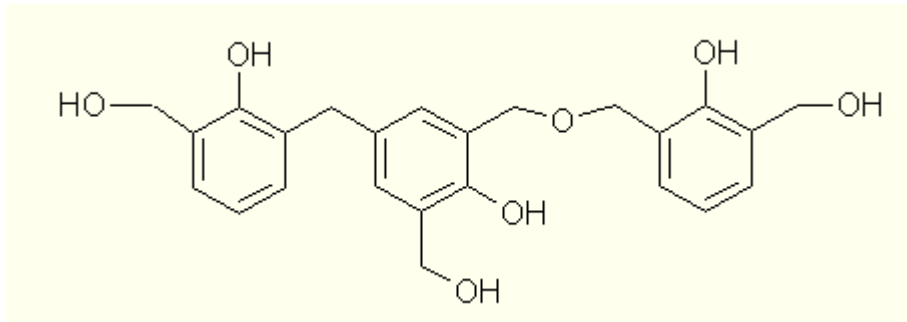


Abbildung 3 Strukturformel einer Resole /12/

3.1.2 Füll-oder Verstärkungsstoffe

Bei Holzmehl unterscheidet man zwischen Weich- und Hartholzmehl. Als Gleit- und Trennmittel werden Fettsäuren und Stearate verwendet. Man unterscheidet zwischen inneren und äußeren Gleitmitteln. Innere Gleitmittel können die Fließfähigkeit verbessern. Äußere Gleitmittel können als Trennmittel und die Entformung fördern. /13/

Als Farbmittel werden lösliche Farben oder Pigmente verwendet. Für Phenolharz-Formmassen werden Fett- oder Ceresfarbstoffe als lösliche Farbstoffe verwendet. Als Pigmente werden feingemahlene Kohle, Ruß oder Braunkohle, Erdfarben, organische Pigmente verwendet. /13/

Als Beispiele ist einer Rezeptur für Phenolharz-Formmassen Typ 31/1649 in Tabelle 4 dargestellt. Mit Tabelle 4 kann man festlegen, dass das Holzmehl und die Novolak die Hauptbestandteile von Phenolharz-Formmassen Typ 31/1649 sind.

| Typ 31/1649 | Anteil in % |
|------------------|-------------|
| Phenol- Novolak | 43 |
| Hexa | 7 |
| Weichholzmehl | 45 |
| Magnesiumoxid | 1 |
| Magnesiumstearat | 2 |
| Phenolschwarz | 2 |

Tabelle 4 Rezepturbelispiel für eine härtbare PF-Formmasse /13/

Zur Herstellung einer Phenolharz-Formmasse mit Holzmehl wird feinstgemahlener Phenol-Novolak mit Hexa, Holzmehl in einem Trockenmischer gemischt.

3.2 Aufbereitungsprinzip

Die Duroplaste Formmasse können als Fest oder Flüssigen- Phase vorliegen. Weil die Imprägnierung der Füllstoffe in der Flüssigen Phase erfolgen muss, so müssen die Festharze aufgeschmolzen/8/

"Die Duroplaste Formmasse können mit dem "Schmelzflussverfahren" hergestellt werden, wenn von Festharzen ausgegangen wird." /14/

3.2.1 Schmelzflussverfahren

Bei Schmelzflussverfahren wird zuerst ein Vorgemenge hergestellt, die aus dem gemahlenen Festharz, den Füllstoffen, den Farbstoffen, den Gleit- und Trennmitteln und sonstigen Zusätzen in Mischern bestehen. Mit geheizten Walzen oder Schneckenknetern wird das Vorgemenge dann weiterverarbeitet. Dabei schmilzt das Harz auf. Die Füllstoffe werden imprägniert. Am Ende werden die entstehenden Produkte abgekühlt und zu den fertigen "härtbaren Formmassen" gemahlen und gesiebt (Abbildung 4). /14/

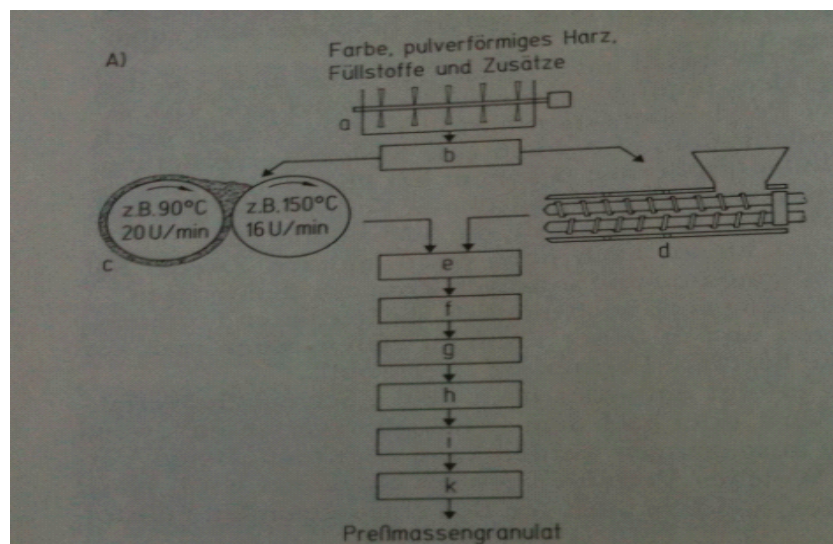


Abbildung 4 Herstellung Pressmassengranulat der härtbarer Formmassen-Schmelzflussverfahren

/14/

a: Vormischer; b: Vorgemenge; c: imprägnieren und homogenisieren durch Walze

d: imprägnieren und homogenisieren durch Schneckenkneteter; e: kühlen; f: vorzerkleinern; g: mahlen; h: sieben; i: sichten; k: mischen

Für das Schmelzflussverfahren werden vorwiegend pulverige Füllstoffe wie Holzmehl oder Gesteinsmehl eingesetzt. Langfaserige Füllstoffe werden nicht eingesetzt, weil sie durch die auftretenden hohen Scherkräfte zerstört werden. Kurzfasrige Füllstoffe(z.B. Asbest und Zellstoff) werden für Schmelzflussverfahren eingesetzt.

3.2.2 Flüssigharzverfahren

Das Flüssigharzverfahren ist geeignet, wenn die langfaserigen Füllstoffe imprägniert werden sollen, oder die Harze in flüssiger Form bzw. als harzlösung vorliegen. Als Mischaggregate werden Kollergänge oder Kneteter verwendet. Kollergänge sind geeignet nur für die Textilfasern oder papierschnitzel. Das Flüssigharzverfahren ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt.

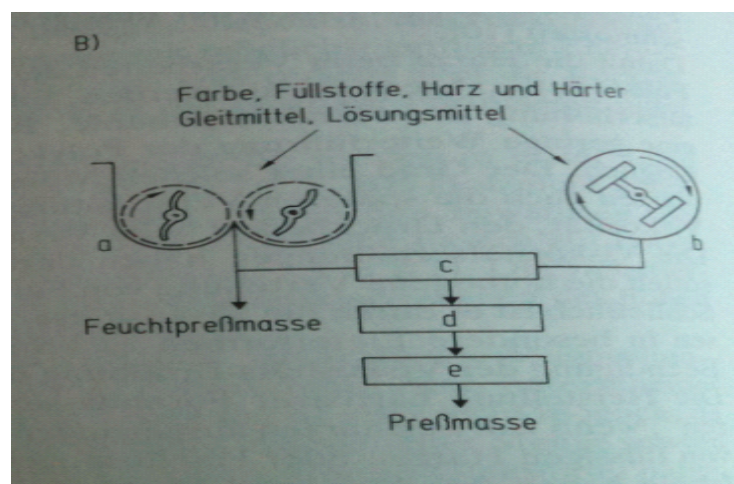


Abbildung 5 Herstellung Pressmasse der härter Formmassen-Flüssigharzverfahren /14/

a: mischen und imprägnieren mit Kneteter; b: mischen und imprägnieren mit Kollergang;

c: trocknen; d: Kühlen; e: schroten

3.2.3 Trocknung

Phenolharz-Formmassen dürfen getrocknet werden. Zum Trocknen ist die Formmasse in einer dünnen Schicht zu verteilen und im Ofen 30 min bei $(90 \pm 3) ^\circ\text{C}$ oder 15 min bei $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$ zu

trocknen. /21/

3.3 Normung der PF-Formmasse

Die rieselfähigen PF-Formmassen werden in DIN EN ISO 14526 genormt. "Die rieselfähige Formmasse sind Granulat, Pulver oder Mahlgut, das drucklos durch die Beschickungssysteme von Verarbeitungsmaschinen befördert werden kann, und flockige Formmassen, die gewöhnlich nicht als Pulver zu betrachten sind." /17/

PF-PMC: Abkürzung für rieselfähige Formmassen auf Basis von Phenolharzen zum Spritzgießen und Formpressen.

Die Bezeichnungssysteme von PF-PMC werden in DIN EN ISO 14526 genormt. Als Beispiele werde ich die Bedeutungen für PMC ISO 14526- PF(WD30+MD20), Q und PMC ISO 14526- PF(WD20+GB20), M, R beschreiben.

1. Beispiel : /122/

PMC ISO 14526- PF(WD30+MD20), Q

PF: Phenolharz

WD30: 27.5% bis 32.5% Massenprozent Holzmehl

MD20: 17.5% bis 22.5% Massenprozent Mineralmehl

Q: Empfohlenes Verarbeitungsverfahren: Formpressen

2. Beispiel /122/

PMC ISO 14526- PF (WD20+GB20), M, R

PF: Phenolharz

WD20: 17.5% bis 22.5% Massenprozent Holzmehl

GB20: 17.5% bis 22.5% Massenprozent Glaskugeln

M: Empfohlenes Verarbeitungsverfahren Spritzgießen

R: enthält Recyclingmaterial

3.4 Eigenschaften der PF-Formmasse

Als Beispiele werden die Eigenschaften von Phenoharzpressmassen Typ 31 mit Holzmehl sind in Tabelle 5 dargestellt.

| | |
|---|---------------|
| Typbezeichnung nach DIN 7708 | 31 |
| Füllstoffart | Holzmehl |
| Formbeständigkeit in der Wärme nach Martens °C Mindestens ¹⁾ | 125 |
| Elastizitätsmodul N/mm ² | 5500 bis |
| Verarbeitungsschwindigkeit % | 0.5 bis 0.8 |
| Kugeldruckhärte N/mm ² | 130 |
| Mindestens ²⁾ Zugfestigkeit N/mm ² | 25 |
| Mindestens ²⁾ Druckfestigkeit N/mm ² | 200 |
| Mindestens ²⁾ Kerbschlagzähigkeit kJ/m ² | 1.5 |
| Schlagzähigkeit kJ/m ² | 6 |
| Biegefestigkeit N/mm ² | 76 |
| Mindestens ¹⁾²⁾ Schüttdichte g/l (Stopfdichte) g/l ¹⁾ | 520 bis 630 |
| Rochdichte g/cm ³ | 1.37 bis 1.43 |

Tabelle 5 Eigenschaft typischer Phenoharzpressmassen, gemessen am Normprobekörper /16/

1) Typenwerte aus DIN 7708, Beiblatt ²⁾ Die Angaben in kp wurden in SI-Einheiten umgerechnet

3.5 Herstellung der Probekörpern

3.5.1 Vorbehandlung der Formmasse

Die Vorbehandlung der Formmasse ist normalerweise nicht notwendig, wenn die Probekörper durch Spritzgießen aus Formmasse hergestellt werden.

Wenn die Probekörper durch Formpressen hergestellt werden, ist eine Vorbehandlung der Formmasse nach ISO 295 Abschnitt 5.2(Vorformen). 6.2(Trocknen) .6.3 (Hochfrequenzvorwärmen) oder 6.4 (Vorplastizieren) zulässig.

3.5.2 Herstellung der Probekörper durch Spritzgießen

Die Herstellung von Probekörpern durch Spritzgießen muss nach ISO 10724-1 und/oder ISO 10724-2 unter den in Tabelle 6 vorgegebene Bedingungen erfolgen. /17/

| Art der Formmasse (PMC) ²⁾ | Schmelztemperatur T_M °C | Formwerkzeug-Temperatur T_C °C | Mittlere Fließfrontgeschwindigkeit v_1 mm/s | Härtezeit t_{CR} s |
|--|----------------------------|----------------------------------|---|----------------------|
| Phenolharz-Formmassen für das Spritzgießen | 110 bis 120 | 165 bis 175 | 50 bis 150 | Freiausgewählt 1) |

Tabelle 6 Bedingungen zum Spritzgießen von PF-PMC Probekörpern /17/

Anmerkung: 1) "Die Härtezeit t_{CR} darf abhängig von Härungsverhalten und der Vorbehandlungsart der PF-PMC frei ausgewählt werden. Die Härtezeit ist bei allen aus ein und derselben PF-PMC hergestellten Probekörpern von der gleicher Dicker gleich. Die gewählte Härtezeit muss sicherstellen, dass sämtliche Probekörper möglichst vollständig und gleichmäßig ausgehärtet sind."

/17/

2) PMC = rieselfähigen duroplastischen Formmassen

3.5.3 Herstellung der Probekörper durch Formpressen

Die Herstellung von Probekörpern durch Formpressen muss nach ISO 295 unter den in Tabelle 7 festgelegten Bedingungen erfolgen

| Art der Formmasse (PMC) | Formwerkzeug-Temperatur T_c °C | Pressdruck P_M MPa | Härtezeit t_{CR} s |
|---|----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| PF-PMC ¹⁾ für das Formpressen mit feinem Füllstoff | 165 bis 175 | 25 bis 40 | 20 bis 60 je mm Dicke |
| PF-PMC für das Formpressen mit grobem Füllstoff | 165 bis 175 | 40 bis 60 | 20 bis 60 je mm Dicke |

Tabelle 7 Bedingungen zum Formpressen von PF-PMC Probekörpern /17/

Anmerkung: Die Bedingungen dürfen innerhalb des in Tabelle 7 festgelegten Bereichs frei ausgewählt werden.

1)PF-PMC = rieselfähigen Phenolplasten Formmassen

4 Melamin- und Melamin/Phenolharz-Formmassen

4.1 Aufbau der Formmassen

Wie bei den Phenoplasten bestehen die Melamin- und Melamin/Phenolharz-Formmasse auch aus dem Bindemittel, Füll- und Verstärkungsstoffen, Gleit- und Trennmitteln, Farbmitteln und anderen Zusatzstoffen. Die Herstellung von Melaminharz-Formmasse erfolgt durch eine Polykondensation von Formaldehyd mit Melamin. (Abbildung 6 und Abbildung 7)

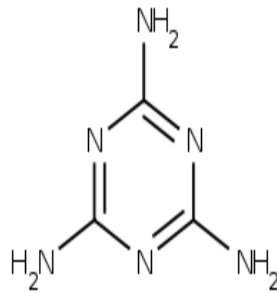


Abbildung 6 Strukturformel des Melamin /19/

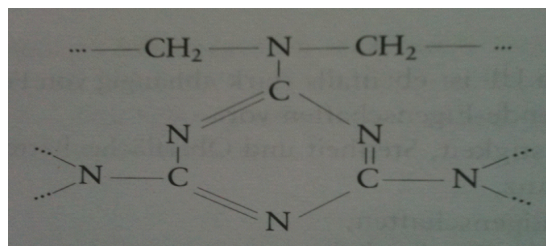


Abbildung 7 Strukturformel des Melamin-Formaldehydharz /20/

Als Füll- und Verstärkungsstoffe können anorganische Pulverfüllstoffe, Holzmehl, Asbest, Textilfasern und Glasfasern verwendet werden. Das sind saure oder säureabspaltende Verbindungen. Als Farbmittel werden organische oder anorganische verwendet. /16/

Zum Beispiel besteht die Typ 152 Melaminharz-Formmasse nach DIN 7708 folgende aus: /16/ /21/

- 50% Melamin-Formaldehydharz
- 35%gebleichte Sulfitcellulose
- 1% Gleitmittel z.B. Zinkstearat
- 10% Weisspigment z.B. Lithopone
- 1% Härtungskatalysator
- 3% Weichmacher

4.2 Aufbereitungsprinzip

Die Melaminharz-Formmasse können mit flüssigen Harzen in Knetern hergestellt werden. Die Massen werden durch "Flüssigharzverfahren"(siehe Kapitel 3.1.5) getrocknet und weiterkondensiert,

anschließend gemahlen und gesiebt.

Heute können auch fest und lagerfähige Melaminharze hergestellt werden. Mit diesen Festharzen werden Melamin- und Melamin/Phenolharz-Formmassen durch "Schmelzflussverfahren" (siehe Kapitel 3.1.4) hergestellt. Das Verfahren ist nur für kurzfasrige Füllstoffe geeignet. /13/ /16/

Melamin- und Melamin/Phenolharz-Formmassen dürfen getrocknet werden. Zum Trocknen ist die Formmasse in einer dünnen Schicht zu verteilen und im Ofen 60 min bei $(90 \pm 3) ^\circ\text{C}$ zu trocknen. /21/

4.3 Lieferformen

"Die Melaminharz- und Melamin/Phenolharz-Formmasse werden als Granulate angeliefert, wenn die Füllstoffe kurzfasrig sind. Bei Textilfasern und Textilschnitzeln als Füllstoff werden die Formmassen wie Phenoplaste Grobstrukturformen angeboten." /16/



Abbildung 8 pulverförmige Melamin-Formmasse /15/

4.4 Verarbeitung

Die Melaminharz-Formmasse kann mit Formpressverfahren, Spritzpressverfahren und Spritzgießen verarbeitet werden. Es empfiehlt sich, die in Tabelle 8 gegebenen Verarbeitungsbedingungen zu verwenden. /16/

| Verfahren | Arbeitsbedingungen | Bereiche |
|---------------|-------------------------|-------------------|
| Pressen | Werkzeugtemperatur | 150°C bis 170°C |
| | Pressdruck | Ab 150 bar |
| | Härtezeit je mm | 20 s bis 40 s |
| | Wanddicke | |
| Spritzpressen | Werkzeugtemperatur | 150°C bis 170°C |
| | Spritzdruck | Ab 500 bar |
| | Härtezeit | 20 s bis 120 s |
| Spritzgießen | Temperaturen: | |
| | Zylinder (Förderzone) | 65°C bis 80°C |
| | Düse | 85°C bis 110°C |
| | Schnecke | 65°C bis 80°C |
| | Massetemperatur | 120°C bis 140°C |
| | Werkzeugtemperatur | 155°C bis 180°C |
| | Spritzdruck | 1000°C bis 2500°C |
| | Härtezeit ¹⁾ | 15 s bis 80 s |

Tabelle 8 Verarbeitungsbedingungen für Melaminharz-und Melamin/Phenolharz- Formmassen (Richtwerte) /16/

Anmerkung: 1) Die Härtezeit ist für größere Wanddicken(bis ca. 20 mm) weitgehend unabhängig von der Wanddicke.

5 Der Begriff des Aushärtegrads

5.1 Definition Aushärtegrad

Der Aushärtegrad von Duroplaste ist das Verhältnis zwischen der Anzahl vorhandener Vernetzungsstellen eines Duroplaste und der maximal Anzahl dieses Duroplaste. Er kann als Prozentzahl quantitativ ermittelt werden. Er kann auch als eine qualitativ Aussage für "vollständig" oder "unvollständig" ausgehärtet Duroplast verwendet werden./22/

Eine vollständige Aushärtung ist eine wichtige Forderung für die Verarbeitung von Duroplaste. Ein Harzformstoff ist theoretisch vollständig ausgehärtet, wenn alle möglichen Bindungen zwischen den in der Harzmasse funktionellen Gruppen geknüpft sind. Aber ein 100%igen Aushärtegrad von Duroplaste ist unmöglich. Es gibt keine Methode, um die Anzahl der Vernetzungsstellen direkt quantitativ zu bestimmen. Man kann Kenngrößen (z.B. Glasübergangstemperatur, E-Modul, Styrol Gehalt) ermitteln. Diese Kenngröße hat ein Zusammenhang mit dem Aushärtegrad von Duroplaste. Diese Kenngröße werden zur Bestimmung der Aushärtung mit jeweiligen Kenngröße bei vollständiger Aushärtung verglichen (z.B. DSC-Verfahren mit Glasübergangstemperatur Bestimmung, Zugversuch, Barcolhärteprüfung) oder ins Verhältnis gesetzt werden (z.B. DSC-Verfahren mit Restenthalpie Bestimmung, GC-Verfahren, abgekürzte Zeitstandbiegversuch). "Die Definition der "vollständigen" Aushärtung ist mehr oder weniger willkürlich, z.B. derart, wenn sich ein Wert(z.B. E-Modul oder Entalpieänderung) bei weiterer Härtung nicht mehr verändert." Diese mit verschiedenen Prüfmethode gemessenen Aushärtegrade sind oft ungleich./22/

Eine hoch Aushärtegrad von Duroplasten sind meist eine wichtige Forderung für die Duroplasten-Verarbeitung, weil sie gegenüber niedrige ausgehärtete Duroplasten vielen Vorteile haben, z.B. hoch Festigkeit, hoch Oberfläche-Beständigkeit gegen Chemikalie usw./22/

5.2 Verfahren zur Charakterisierung der Aushärtung

Alle Verfahren zur Bestimmung des Aushärtegrades kann in folgende zwei Arte Messgrößen zusammengefasst:

- Direkten Messgrößen. Diese Messgröße können den Umsatz der Vernetzungsreaktion. (z.B.

Restenthalpie, Reststyrolgehalt) direkt bestimmen. Der Aushärtegrad kann mit dieser Messgröße als Prozent Zahl angegeben werden.

- Indirekten Messgrößen. Diese Messgrößen können die Eigenschaften, die spezielle mit der Aushärtung von Duroplasten verknüpft, bestimmen. (z.B. Glasübergangstemperatur, E-Modul, Barcolhärte). Sie müssen zur jeweiligen Messgröße bei vollständiger Aushärtung verglichen werden, damit eine Aussage über den Aushärtezustand erhalten zu können

5.3 Verfahren der Thermischen Analyse

Im Folgenden Kapitel werde ich zuerst das DSC-Verfahren und das DMA-Verfahren als Beispiele der Thermischen Analyse erläutern.

Bei der Aufheizung duroplastischer Formstoffe kann man mit der thermischen Analyse die Glasübergangstemperatur bewerten. Die Glasübergangstemperatur wird als Maß für Aushärtegrad verwendet. "Für alle Prüfmethode der Thermische Analyse gilt, dass ein gemessener Wert für die Glasübergangstemperatur nur als Vergleichswert dienen können, da je nach Gerätetyp, Bauart, Geräteparametern und Kurvenauswertung große Differenzen in den Absolut werten resultieren können." /22/

5.4 DSC-Verfahren

5.4.1 Messprinzip

"Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) (engl.: Differential Scanning Calorimetry – DSC) ist ein thermisches Verfahren zur Messung von abgegebener/aufgenommener Wärmemenge einer Probe bei isothermer Arbeitsweise, Aufheizung oder Abkühlung."/24/ Wenn der Duroplaste eine Aushärtungsreaktion unterliegt, verändert sich ihr Wärmeinhalt. Diese Wärmeeinhaltänderung wird als den differentielle Wärmefluss ΔH (auch "Entalpieänderung") bezeichnet. Daher ist der differentielle Wärmefluss ΔH ein Maß für die Charakterisierung des Aushärtegrads. Mit DSC Verfahren kann der differentielle Wärmefluss ΔH als ein Peak Fläche in der DSC-Messkurve

ermittelt wird. Dem differentiellen Wärmefluss ΔH entspricht eine Aushärtungsreaktion der Probe. Wenn die Probe ein schwach ausgehärteter Duroplasten ist, zeigt in der Messkurve eine große Peak Fläche (Größe ΔH). Wenn die Probe ein stark ausgehärteter Duroplasten ist, zeigt in der Messkurve eine kleine Peak Fläche. Wenn die Probe ein vollständig ausgehärteter Duroplasten ist, zeigt keine Peak Fläche in der Messkurve, weil die Probe schon vollständig ausgehärtet und mit weiterer Wärmezufuhr nicht mehr aushärten kann. Nach dem Prinzip des Aushärtegrad kann man mit der Gleichung $A_{DSC} = (1 - \Delta H_r / \Delta H_g) \times 100\%$ eine quantitative Aussage über den Aushärtegrad erhalten. Die Bedeutung für die Gleichung werde ich in Auswertung erklären. /22/ /25/

Der Glasübergangstemperatur T_g kann auch zur Bestimmung des Aushärtegrads verwendet werden. Mit DSC-Verfahren kann man in der Messkurve die Glasübergangstemperatur ermitteln. Er kann eine qualitative Aussage für den Aushärtegrad von Duroplasten machen. Der Glasübergangstemperatur von Duroplasten steigt mit zunehmendem Aushärtegrad.



Abbildung 10 DSC 200 F3 Maia® /32/

5.4.2 Proben

Die Probe können fest (Pulver oder Tablette) oder flüssig sein. Die Probe sollte keiner weiteren Erwärmung unterzogen und nicht längere Zeit im Normklima gelagert werden, um einer Nachhärtung des ursprünglichen Zustands zu vermeiden. Das Gewicht der Probe beträgt ca. 5-40 mg. Einwaagen von ca. 20mg sind optimal. "Eine zu kleine Einwaage führt zu einer schlechten Messgenauigkeit und einem geringen Messeffekt. Für T_g -Messung werden wegen des geringen Messeffektes bevorzugt etwas höhere Probeneinwaagen als bei ΔH -Messung verwendet. Eine zu

große Einwaage führt zu einem ungleichmäßigen und verzögerten Aufheizen der Probe." /22/

5.4.3 Wärmestrom-DSC und Leistungskompensations-DSC

Es gibt zwei verschiedene Differentialkalorimeter: Das Wärmestrom-Differentialkalorimeter (Heat-flux DSC) und das Leistungskompensations-Differentialkalorimeter (Powercompensation DSC). Bei beiden Varianten werden jeweils ein Tiegel mit einem Probekörper und eine Referenz (meist leerer Tiegel) geheizt. Der differentielle Wärmefluss ΔH und der Glasübergangstemperatur T_g wird in DSC-Messkurve in der Abhängigkeit der Temperatur ermittelt. /22//25/

Bei der Wärmestrom-DSC werden Proben und Referenztiegel gemeinsam in einem Ofen aufgeheizt. (vgl. Abbildung 11) Der Tiegel besteht meist aus Aluminium. Die Heiztemperature sind vereinbart. Die Heiztemperature sind Abhängig von Art der Probe. Aus der entstehenden Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz kann der differentielle Wärmefluss ΔH (Enthalpie-änderung) ermittelt werden. /22//27/

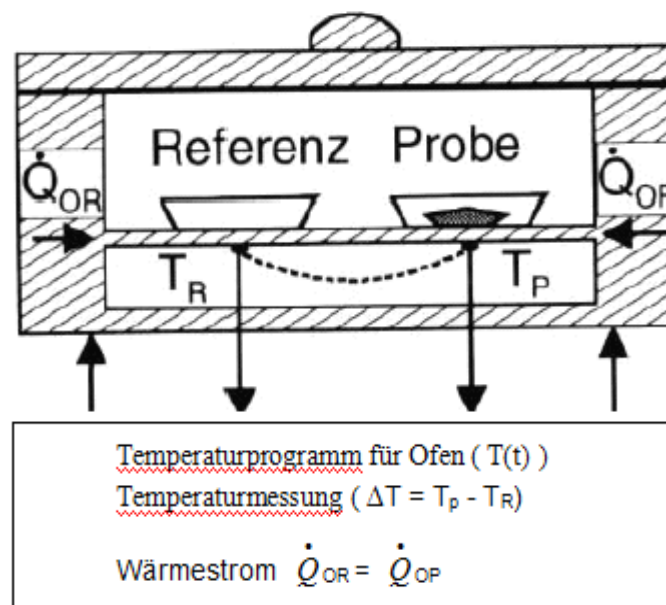


Abbildung 11 Schematischer Aufbau Wärmestrom-DSC /27/

T_R = Temperatur der Referenz, T_P = Temperatur der Probe, \dot{Q}_{OR} = Wärmestrom vom Ofen zum Referenztiegel, \dot{Q}_{OP} = Wärmestrom vom Ofen zum Probentiegel

Bei Leistungskompensations-DSC werden Proben- und Referenzziegel in getrennten Öfen aufgeheizt. (Abbildung 12) Die Temperaturdifferenz zwischen den Öfen wird aufgrund von Aushärtung der Probe ständig durch Heizen zu Null geregelt, d.h. Probe und Referenz haben stets die gleiche Temperatur. Die zur Regelung benötigte Heizenergie ist gleich der Enthalpie-Änderung der Probe. /22/ /27/

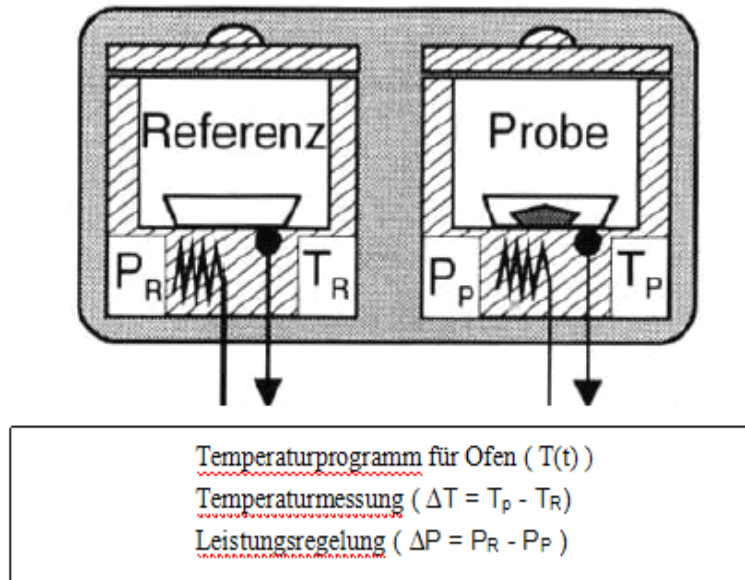


Abbildung 12 Schematischer Aufbau Leistungskompensations-DSC /27/

T_R = Temperatur der Referenz, T_P = Temperatur der Probe, P_R = Heizleistung des Referenzofens, P_P = Heizleistung des Probenofens

5.4.4 Messkurve und Auswertung

5.4.4.1 Bestimmung der Enthalpie-Änderung und des Aushärtegrad A_{DSC}

Die DSC-Messkurve besteht aus dem Wärmefluss und der Temperatur. Die Kurvenabschnitte wie Glasübergang und die Enthalpie-Änderung (der differentielle Wärmefluss ΔH) sind die Messgrößen für den Aushärtegrad. Mit der Enthalpie-Änderung kann man eine quantitative Aussage über den Aushärtegrad erhalten. Die Enthalpie-Änderung ΔH_r wird als Peak-Fläche in der DSC-Messkurve dargestellt.

Als Beispiel ist die DSC-Messkurve eines nicht vollständig ausgehärteten UP-Harzformstoffs in Abbildung 13 dargestellt. Man kann folgende Informationen erfassen: /22/ /26/

- Die Abszisse ist die Temperatur des Harzprobes in Abhängigkeit der Zeit. (z.B. mit Heizrate 20K/min). Die Aufheiz-Temperatur bis 200°C (in diesem Fall)
- Die Ordinate ist Einwaagbezogene Wärmefluss in Einheit [W/g]
- Zuerst tritt ein Abfall in die endotherme Richtung auf (Einschwingvorgang)
- Dann tritt eine kleine endotherme Stufe auf, als Glasübergang und der Glasübergangstemperatur T_g
- Am Ende tritt der Enthalpie Änderung (Peak Fläche) ΔH_r auf (in exotherm Richtung)

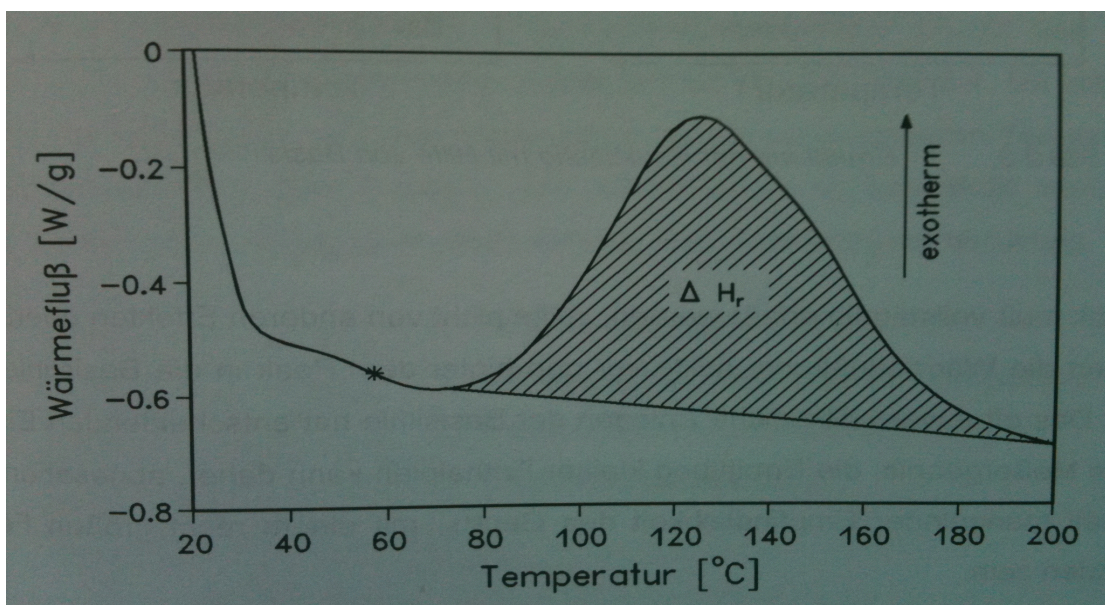


Abbildung 13 DSC-Messkurven eines unvollständig ausgehärteten UP-Harzformstoffs auf Basis Palatal® A 420-01. Heizrate 20K/min. T_g wird mit * markiert. Die Peak Fläche ΔH_r entspricht der Enthalpie Änderung /22/

Beim Aufheizen nicht vollständig ausgehärteter Duroplaste ist einem exothermen Peak in der DSC-Messkurve erkennbar. Die Nachaushärtung ist als dieser Peak Fläche ΔH_r erkennen. Um die Peak Fläche zu bestimmen, muss man die Flächenbegrenzung ermitteln. Die Flächenbegrenzung des Peaks kann durch eine Basislinie ermitteln. "Bei einem Peak ohne großen Wärmeflussunterschied vor und hinter dem Peak wird die tangentielle Verbindungsgerade zwischen der Messkurve vor und hinter dem Peak verwendet. (Abbildung 14 links). Bei großer Wärmeflussänderung wird eine Integral-Basislinie aus den jeweiligen Tangenten vor und hinter

dem Peak gebildet"(Abbildung 14 rechts). /22/

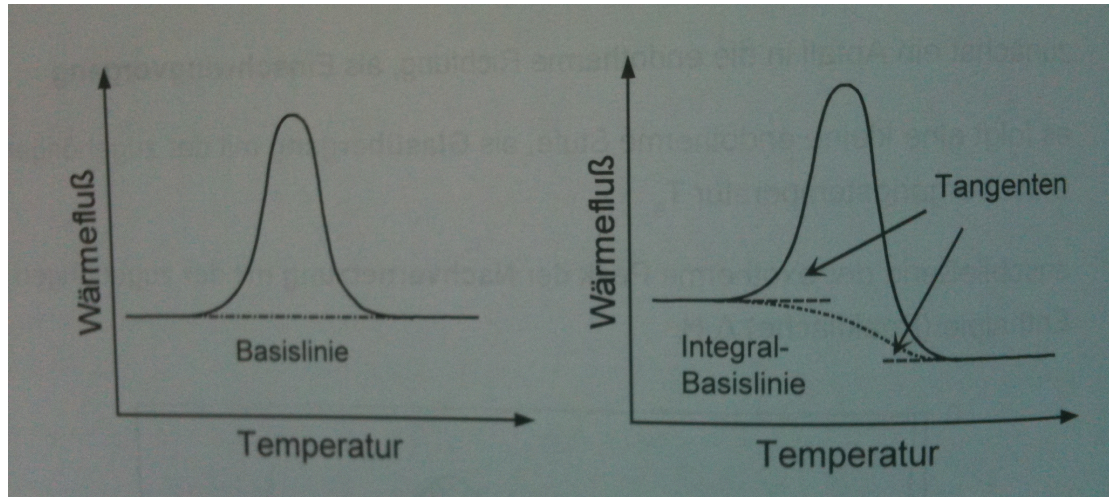


Abbildung 14 Ermittlung der Peak Fläche mit Hilfe von Basislinien /22/

Aus der Fläche zwischen Wärmeflusskurve und Basislinie wird die Enthalpie Änderung ΔH_r berechnet. Je kleiner die Peak Fläche, desto stärker ist die Probe ausgehärtet. Zur Bestimmung des Aushärtegrads A_{DSC} werden die Enthalpie Änderung ΔH_r einer Probe und Gesamtreaktionsenthalpie ΔH_g einer "frisch angesetzte Probe" gleicher Zusammensetzung benötigen. Es gibt Folgend Gleichung:

$$A_{DSC} = (1 - \Delta H_r / \Delta H_g) \times 100\% \quad (1)$$

A_{DSC} = durch DSC-Verfahren ermitteltem Aushärtegraden

ΔH_r = die Enthalpie Änderung der Probe ΔH_g = Gesamtreaktionsenthalpie einer "frisch angesetzte Probe"

Anmerkung: Die "frisch angesetzte Probe" ist eine Probe direkt nach Anmischen. /22/

5.4.4.2 Bestimmungen der Glasübergangstemperatur

Der Glasübergangstemperatur T_g kann eine qualitativ Aussage für den Aushärtegrad einer Harzprobe liefern. Der Glasübergangstemperatur einer Harzprobe steigt mit zunehmendem Aushärtegrad. Mathematisch wird T_g aus dem Wendepunkt der DSC-Messkurve aus der 1. Ableitung bestimmt. Die "Halbe Höhe" Methode wird am häufigsten zur Bestimmung T_g in DSC-Messkurve verwendet. Man muss zuerst die Tangenten an die Kurve vor und hinter dem Glasübergangsbereich kennzeichnen. Dann machen wir die Tangente am Wendepunkt. Es ergeben sich zwei Schnittpunkte, die als Onset und Ende des Glasübergangs bezeichnet. Sie können die

Höhe des Glasübergangsbereichs kennzeichnen. Der Glasübergangstemperatur T_g liegt auf halber Höhe zwischen den Onset und Ende. (Abbildung 15) /22/

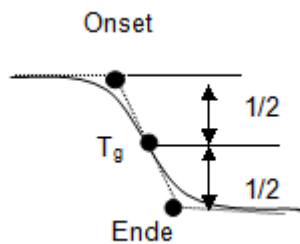


Abbildung 15 "Halbe Höhe" Methode für die Bestimmung T_g aus DSC-Messkurve /22/

Der Wert der T_g steigt mit zunehmendem Aushärtegrad, so dient sie als Maß für den Aushärtezustand von Duroplasten. Die bei vollständiger Aushärtung erreichbare T_g sollte als Referenzwert bekannt sein. Die Harzprobe wird mit der Temperatur erhitzt, bei der keine Peak Fläche mehr festgestellt werden kann. (sogenannt "ersten Fahrt"). Anschließend kann die Glasübergangstemperatur des in "ersten Fahrt" schon vollständig ausgehärteten Harzes bestimmt werden. ("zweiten Fahrt"). Jeder Probe sollte mit mindestens zwei aufeinanderfolgenden Versuchsläufen durchgeführt werden. Der "ersten Fahrt" zeigt den Glasübergang der noch kaum ausgehärtete Probe bei sehr niedrigen Temperaturen und eine die Enthalpie-Änderung(vgl. die unterste Kurve von Abbildung 16). Ist die Probe während der ersten Fahrt vollständig ausgehärtet, so zeigt sich bei dem "zweiten Fahrt" keine Enthalpie-Änderung mehr, sondern nur die Glasübergangstemperatur der Probe(vgl. die oberste Kurve von Abbildung 16). /27/ /28/

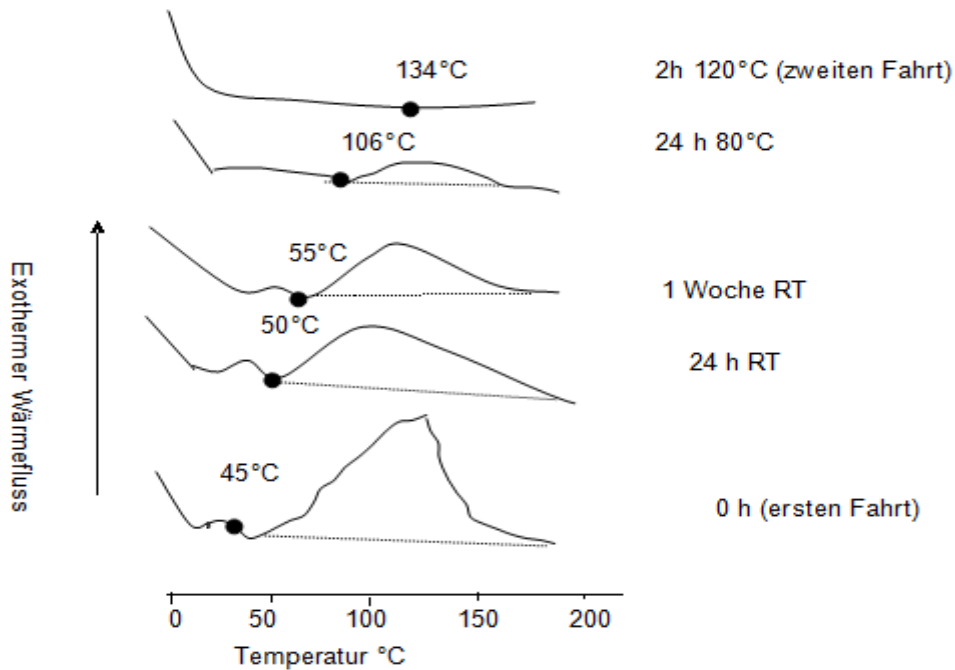


Abbildung 16 DSC-Kurven von UP-Reinharz mit verschiedenen Härtingszeiten bei unterschiedlichen Temperaturen, Heizrate 20K/min /22/

In Abbildung 16 sind mit verschiedener Aushärtungstemperatur und Härtingszeit ausgehärtete UP-Reinharz in DSC-Messkurve dargestellt. Die Schwarze Punkte sind Glasübergangstemperaturen. Man kann sehen, dass ein mit langer Aushärtung Zeit und Hoher Temperatur verarbeitetem Harzformstoff eine hohe Glasübergangstemperatur hat. Die unterste Kurve zeigt einem UP-Harz direkt nach Anmischen, die besitzt die kleinste Glasübergangstemperatur ca. 45°C. Die oberste Kurve zeigt die „zweiten Fahrt“. Die besitzt die größte Glasübergangstemperatur ca. 134°C und hat keine erkennbare Peak Fläche, d.h. Nach der "zweiten Fahrt" erreicht die Probe näherungsweise den Zustand "vollständiger Aushärtung".

Der Heizrate in °C/min und die Endtemperatur haben auch Einfluss auf die Glasübergangstemperatur. Mit einem hoch Aufheizrate und Endtemperatur vergrößert der Glasübergangstemperatur. Ein mit langer Aushärtung Zeit und Hoher Temperatur verarbeitetem Harzformstoff hat eine hohe Glasübergangstemperatur. Häufig liegt die notwendige Temperatur zur völligen Aushärtung des Duroplasten in der Nähe der maximal erreichbaren Glasübergangstemperatur des Duroplasten. /22/ /29/

5.4.5 Vorteile und Nachteile von DSC-Verfahren

Vorteile von DSC-Verfahren

- Das DSC-Verfahren arbeitet mit sehr kleinen Probenmenge /31/
- Das DSC-Verfahren ist eine einfache, rasche Verfahren
- Bei DSC-Verfahren braucht keine komplizierte Probenvorbehandlung /30/
- Die notwendigen Auswerteroutinen können in der zugehörigen Software integriert werden/32/

Nachteile von DSC-Verfahren

- Der Glasübergänge von Duroplasten ist im DSC-Diagramm wenig ausgeprägt, vor allem bei hochvernetzten Systemen ($T_g > 150^\circ\text{C}$) /22/
- Bei geringerer Aushärtung können sich Glasübergang und Peak Fläche ganz oder teilweise überdecken. So ist die Bestimmung Glasübergangstemperatur und Peak Fläche problematisch. /22/
- DSC-Verfahren ist nicht geeignet, wenn die Probe Wasser oder andere Flüchtige Substanzen enthält. Wegen der tretende endotherme des Wassers im Verlauf der Härtingsreaktion, kann die Enthalpie-Änderung nicht genau bestimmt werden. /22/
- Hoch Investitionsaufwand ca. 25.000 bis 50.000 Euro /22/

5.5 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

5.5.1 Messprinzip

Die dynamisch-mechanische Analyse(DMA), auch dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA) genannt dient zur Bestimmung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften einer Körperprobe von Duroplasten in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz. Mit DMA-Verfahren kann man die für Duroplaste wichtigen Modul-Temperatur-Kurven und auch die Glasübergangstemperatur T_g messen. Durch die Glasübergangstemperatur T_g kann man den Aushärtungszustand bestimmen. Bei DMA wird die Probe durch eine harmonische Spannung $\epsilon(t)$

bestastet. Die harmonische Spannung wird als Anregungssignal angesehen und bewirkt eine Probenantwort(Dehnung $\varepsilon(t)$). Die Probenantwort hat die gleiche Frequenz wie das Anregungssignal. Das Probenantwort-Signal und Eingangssignal werden analysiert(Abbildung 17).

/33/

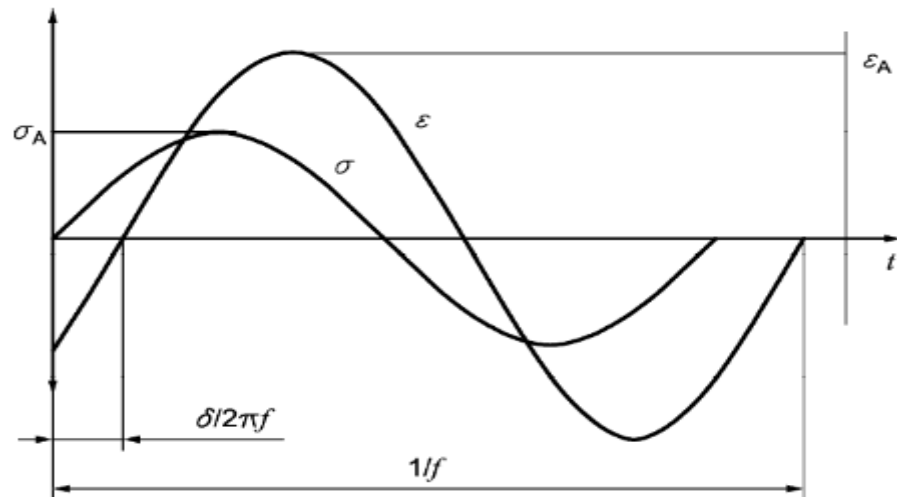


Abbildung 17 Verhalten einer viskoelastischen Probe bei harmonischer Anregung/33/ /36/

Eingang-Signal σ und Antwortsignal ε .

$\delta / 2 \pi f$ = Phasenverschiebung zwischen Spannung σ und Dehnung ε (δ = Phasenwinkel; f = Frequenz)

σ_A = Amplitude der Eingang Signal σ

ε_A = Amplitude der Antwortsignal ε

Es gibt unterschiedliche Verfahren, die für unterschiedliche aufgebrauchte mechanische Beanspruchung entsprechend sind. Diese mechanischen Beanspruchungen sind Zugschwingung, Druckschwingung, Biegeschwingung, oder Torsionsschwingung. Als Beispiel werde ich nur die Torsionsschwingversuch in meine Arbeit auswählen.

5.5.2 Begriffe

Der Komplexer Modul M^* in Pascal(Pa) ist das Verhältnis aus dynamischer Spannung $\sigma(t) = \sigma_A \cdot$

$\sin(\omega t)$ und dynamischer Verformung $\varepsilon(t) = \varepsilon_A \cdot \sin(\omega t - \delta)$ eines Kunststoffes, der einer Sinusförmigen Schwingung ausgesetzt ist. **M* kann nach Gleichung (2) berechnet werden.** /36/

$$\mathbf{M}^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \cdot (\cos \delta + i \cdot \sin \delta) \quad (2)$$

ω ist die Kreisfrequenz mit $\omega = 2\pi f$;

δ ist die Phasenverschiebung

Abhängig von der Verformungsart kann der komplexe Modul M^* von unterschiedlichem Typ sein: G_t^* (Torsion), E_t^* (Zug) oder G_s^* (Schub). Für Torsionsbeanspruchung wird der Komplexer-Torsionsmoduls G_t^* verwendet.

Der komplexe Modul M^* besteht aus Speichermodul M' und Verlustmodul M'' /36/

$$M^* = M' + iM'' \quad i = \sqrt{-1} \quad (3)$$

$$\text{Betrag } |M^*|^2 = (M')^2 + (M'')^2 = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right)^2 \quad (4)$$

σ_0 und ε_0 sind die Spannungs- und Dehnungsamplituden.

Das Einheit von $|M^*|$ ist Pascal(Pa).

"Der Speichermodul M' in Pascal(Pa) ist der Realteil des Komplexen Moduls M^* und entspricht der während eines Belastungszyklus elastisch gespeicherten Arbeit je Volumeneinheit (Gleichung 5)".

/33/ Er kann die elastischen Eigenschaften der Probe beurteilen. /37/

$$M' = |M^*| \cdot \cos \delta \quad (5)$$

Für Torsionsbeanspruchung gilt: G' in Pa

Der Verlustmodul M'' in Pascal(Pa) ist der imaginär Teil des komplexen Moduls M^* . "Er ist proportional die während eines Belastungszyklus im Werkstoff verloren gegangene, volumenspezifische Arbeit und entspricht hauptsächlich der in Wärme umgesetzten volumenspezifischen Arbeit. Der Verlustmodul M'' dient zur Beurteilung der viskosen Eigenschaften einer Probe." /33/

$$M'' = |M^*| \cdot \sin \delta \quad (6)$$

Für Torsionsbeanspruchung gilt: G'' in Pa

δ ist die Phasenverschiebung zwischen der dynamischen Spannung und dynamischen Verformung von Kunststoffen.

Das Einheit von δ ist Radiant(rad)

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ ist das Verhältnis zwischen Verlustmodul und Speichermodul (Gleichung 7). "Ein hoher $\tan \delta$ bedeutet einen Werkstoff mit einem hohen, nichtelastischen oder viskosen Verformungsanteil." /33/

$$\tan \delta = \frac{M''}{M'} \quad (7)$$

5.5.3 Prüfeinrichtung

Für die DMA -Untersuchung werden DMA oder DMTA Messgeräte verwendet. (vgl. Abbildung 19 und Abbildung 20). Der schematischer Aufbau des DMA-Messgeräts und dazu gehörige Elemente sind in Abbildung 18 dargestellt.

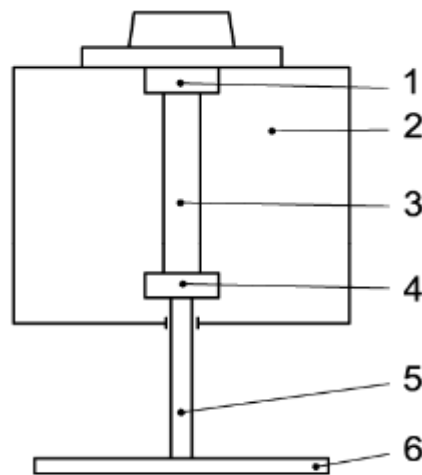


Abbildung 18 schematischer Aufbau der DMA-Geräte /34/

1. Obere(feste) Klemme²⁾
2. Temperierkammer³⁾
3. Probekörper
4. Untere(bewegliche) Klemme²⁾
5. Stab
6. Trägheitselement ¹⁾

Anmerkung: 1) Das Trägheitselement kann aus Aluminium bestehen. Das Trägheitsmoment für

Normprobekörper beträgt ca. $3 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$. Die Gesamtmasse von Trägheitselement (der unteren Klemme und Stab) darf nicht zu groß sein. 2) Die Obere Klemmen dienen zur Verhinderung der Bewegung des eingeklemmten Teils der Probekörpers. Ein Stab wird mit dem Unterem Klemme verbindet. Der Stab ist nicht wärmeleitend. 3) Der Probekörper und die Klemmen müssen von der Temperier Kammer umschlossen sein. Die Temperier Kammer enthält die Luft oder Inert Gas. Die Temperier Kammer dient zur eine Aufheizung des Probekörper in Temperaturbereich von -100°C bis $+300^\circ\text{C}$. Die Kammer kann ein Temperaturprogramm ausrüsten. /34/

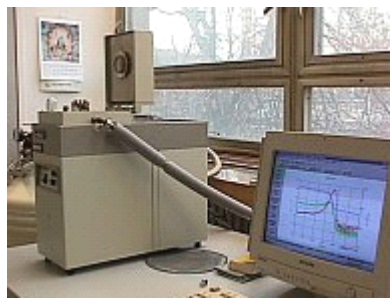


Abbildung 19 Messgerät Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMA)/38/

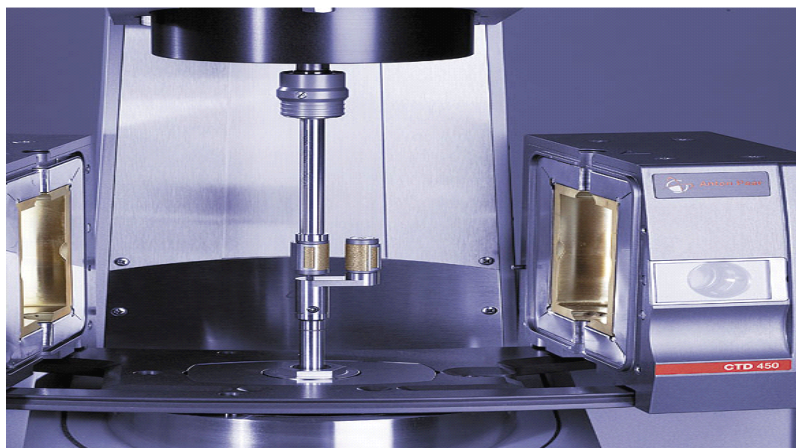


Abbildung 20 Messgerät Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMA) von Aton Paar GmbH /39/

Technische Daten:

- Beanspruchungsarten Zug, Druck, Biegung, Scherung, Torsion
- Frequenzbereich: 0,001 bis 200 Hz
- Temperaturbereich: -100°C bis 300°C
- Aufnahme und Darstellung der Messgrößen in der Software

5.5.4 Probekörper und Herstellung

Rechteckige Probekörper mit folgende Maßen werden verwendet.

Länge L: 40mm bis 120mm, bevorzugt 50mm

Breite b: 5mm bis 11mm, bevorzugt 10mm

Dicke h: 0.13mm bis 2mm, bevorzugt 1mm

Die bevorzugt Maßen des rechteckigen Probekörpers sind: 50mm x 10mm x 1mm /36/

Die Probekörper kann durch spannend oder zerteilende Verfahren aus gepressten Platten entnommen werden. Die Probekörper können auch durch Spritzgießen hergestellt werden. /36/ /40/

5.5.5 Versuchsdurchführung

Der Probekörper wird zwischen die obere und untere Klemme eingespannt. Die obere Klemme ist fest. Die untere Klemme ist über einen Stab mit einer Scheibe verbunden. Die untere Klemme dient als Trägheitselement. Das mit der Scheibe verbundene Ende wird zu frei abklingenden Torsionsschwingungen angeregt. Das Trägheitselement wird durch den Probekörper getragen. Die Längsachse des Probekörpers muss mit der Drehachse des Schwingungssystems übereinstimmen. Beim Einbau des Schwingungssystems in die Kammer darf der Probekörper nicht belastet wird. Nach dem Aufbau des Schwingungssystems wird die Heizung eingeschaltet. /33/ /35/

Der Probekörper wird durch eine periodisch sinusförmige Torsionsschwingung belastet. Der Torsionsspeichermodul G' des Komplexer-Torsionsmoduls G^* und der Torsionsverlustmodul G'' des Komplexer-Torsionsmoduls G^* werden in abhängig von Temperatur in Frequenzbereich von 0.1 Hz bis 10 Hz bestimmt. Die Dämpfung (Verlustfaktor) $\tan \delta$ kann auch in abhängig von Temperatur bestimmt werden. /22/ /33/

5.5.6 Messkurve und Auswertung

Mit DMA-Verfahren werden Torsionsspeichermodul G' , Torsionsverlustmodul G'' oder Verlustfaktor $\tan \delta$ in Abhängigkeit von Temperatur in Messkurve dargestellt. (Abbildung 21 und Abbildung 22). Die zur Bestimmung der Aushärtezustand notwendige Glasübergangstemperatur T_g kann aus diese Kurve ermittelt werden.

Es gibt folgende drei Auswertungsmethode für T_g Bestimmung: /22/

1. T_g kann als Wendepunkt der Torsionsspeichermodul G' bestimmt werden. Die sogenannte "halben Höhe" Methode wie bei DSC-Kurve wird verwendet. (vgl. Abbildung 21 und Abbildung 22)
2. T_g kann als den Maximal Punkt des Torsionsverlustfaktor $\tan \delta$ bezeichnet werden. (vgl. Abbildung 28 und Abbildung 29)
3. T_g kann als den Maximal Punkt des Verlustmodul G'' bezeichnet werden. (vgl. Bild 22)

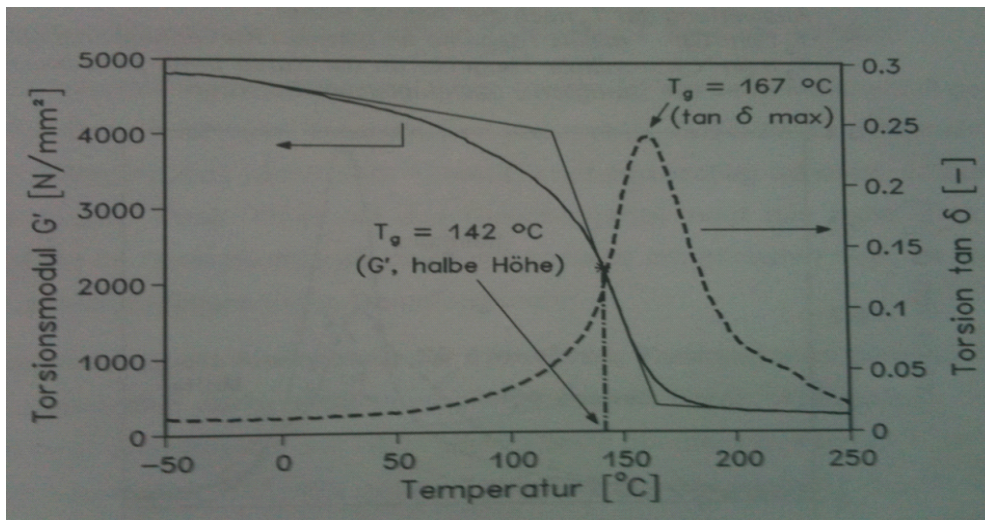


Abbildung 21 DMA-Messkurve mit Torsionsspeichermodul G' und Torsionsverlustfaktor $\tan \delta$ in Abhängig von der Temperatur; vollständig ausgehärtetes UP-Mischlaminat (Matte/Gewebe, 33 Gew.%) auf Basis Palatal A420-01 /22/

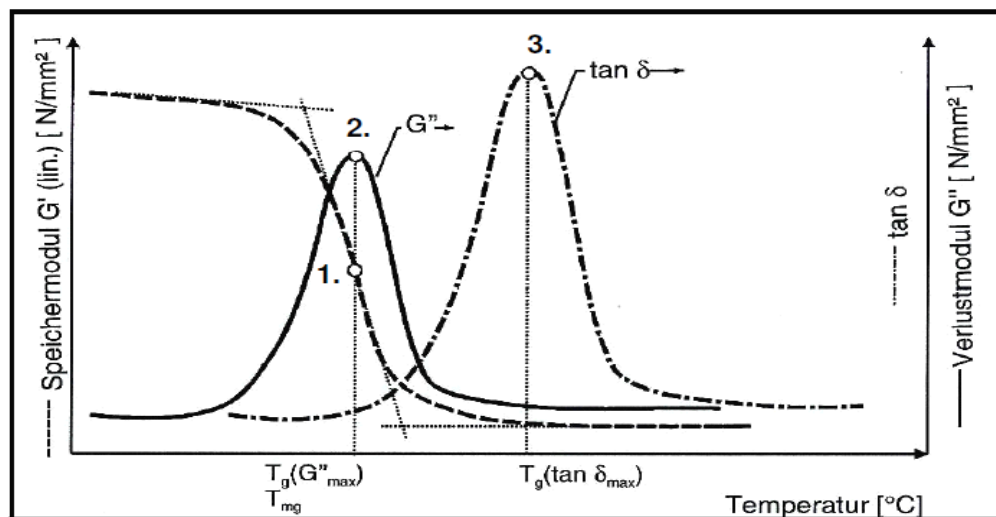


Abbildung 22 DMA-Messkurve mit Torsionsspeichermodul G' und Torsionsverlustfaktor $\tan \delta$ und Torsionsverlustmodul G'' in Abhängig von der Temperatur. /27/

Anmerkung: Die Glasübergangstemperatur T_g kann je nach angewendet Auswertungsmethode in

Punkt 1, 2 oder 3 angegeben werden.

Punkt 1: Wendepunkt des Torsionsspeichermoduls

Punkt 2: Maximum des Torsionsverlustmoduls

Punkt 3: Maximum des Torsionsverlustfaktors

5.5.7 Vorteile und Nachteile von DMA-Verfahren

Vorteil:

- DMA-Messkurve hat ein deutlich ausgeprägter Glasübergang, so ist DMA für die Glasübergangstemperatur-Bestimmung besser geeignet als DSC.

Nachteile:

- Hoch Kosten für DMA-Geräte (ca.75.000€) /22/
- Die Analysenzeit vom DMA ist höher als beim DSC-Verfahren /22/

5.6 Gaschromatographien

5.6.1 Messprinzip

"Das Styrol ist ein zur Aushärtung Reaktion befähigte Monomere von Styrolgehalt-Harze."/22/ Das Gaschromatographie(GC) Verfahren dient zur quantitativen Bestimmung von Reststyrolgehalt in der Styrolgehalt-Harze. Für die Aushärtegradbestimmung werden Reststyrol aus dem Harzprobe extrahiert und ihre Menge bestimmt. Die nicht extrahierbare Styrol sind schon wegen Aushärtung in Harz vernetzt. Diese Methode eignet sich vor allem für ungesättigten Polyesterharze und Vinylesterharze. Man kann mit diesem Verfahren eine quantitative Aussage über den Aushärtegrad erhalten. /22/

5.6.2 Prüfmittel und Geräte

Folgende Prüfmittel und Geräte(in einzelnen Bausteine) werden für GC-Verfahren verwendet /41/

- Lösungsmittel (Dichlormethan oder Aceton)
- Trägergas: Helium
- Brenngas: Wasserstoff, Pressluft
- Standard(z.B. Butylbenzol)
- Schneideinrichtung mit einer diamantbesetzten, wassergekühlten Trennscheibe, damit die Probe in 1mm bis 2mm breite Streifen geschnitten wird.
- Waage (Auflösung 0.0001g)
- Ampulle mit Rollwand(25 ml) mit Bördekkappe.
- Gaschromatograph mit einem Flammenionisations-detektor
- Mikroliterspritze
- "Trennsäule(Kapillarsäulen): Fused-Silica WCOT mit chemisch gebundener stationärer Phase
25m Länge, innerer Durchmesser: 0.32mm, Filmdicke: 1.28 μ m" /41/
- Auswertungseinrichtung, z.B. Integrator oder Computer

Die schematische Aufbau des Gaschromatographen und das GC System in der Realität sind in Abbildung 23 und Abbildung 24 dargestellt.

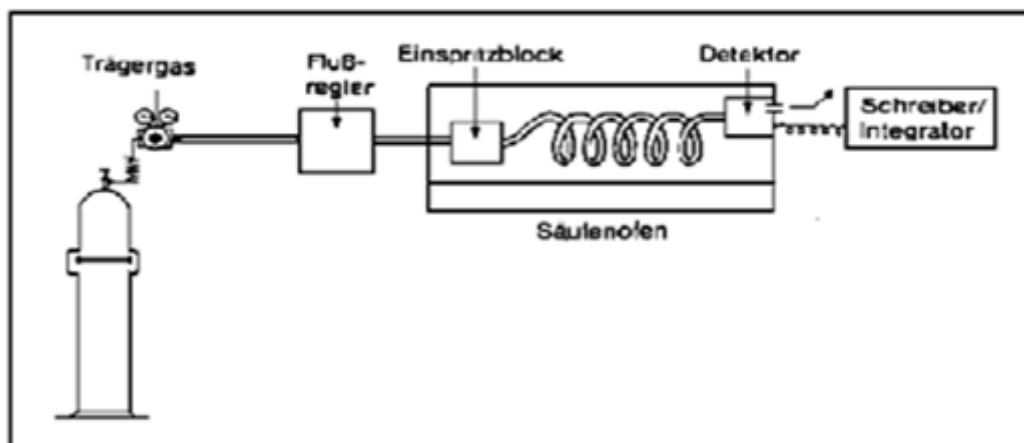


Abbildung 23 Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen /43/



Abbildung 24 Gaschromatographie-System /42/

Anmerkung: Abbildung 24 zeigt ein Kompakt Gaschromatographie-System, so sind die einzelnen Bausteine kaum erkennbar. Die Tastatur befindet sich unten links. Der Regler für die Kontrolle der Gasströmungen befindet sich rechts oben./42/

5.6.4 Versuchsbedingungen

Die folgenden Versuchsbedingungen sind nur für die unter Abschnitt 5.6.2 ausgewählte Kapillartrennsäule geeignet. /41/

- Die Einspritzblock- Temperatur beträgt 240°C
- Die Säulenofen -Temperatur beträgt 100°C
- Die Detektor(FID)-Temperatur beträgt 250°C
- Trägergas Helium: Der Säulenvordruck beträgt 1.3 bar
- Brenngase FID: Entsprechend den Empfehlungen von Gaschromatographiesystem-Hersteller, z.B. Das Fördervolumen von Wasserstoff beträgt 40 ml/min. Das Fördervolumen von Luft beträgt 300 ml/min

5.6.5 Probenvorbereitung und Herstellung der Prüflösung

Die Probekörperform ist beliebig. Aber die Abmessung sollte eine Größe von 1mm bis 2mm Breite und 5mm bis 10mm Länge nicht überschreiten, um ein für die Extraktion günstigen Verhältnisses

von Oberfläche zu Volumen zu erzielen. /41/

5.6.6 Versuchsdurchführung

2g Probekörper werden in eine 25ml-Ampulle gefüllt, dazu 20 ml Dichlormethan und 2mg Butylbenzol gegeben. Die Ampulle wird mit einer Bördelkappe verschlossen und über 24 Stunden auf einen Rütteltisch geschüttelt. Mit einer Mikroliterspritze wird ca. 1µl diese Lösung in die Kapillarsäulen eingespritzt. Wenn die Lösung in die Kapillarsäulen durchläuft, treten eine Trennung der Gemisch-Lösung in Einzelkomponenten auf. Der Grund dafür ist die unterschiedliche Durchlaufzeit von verschiedenen Einzelkomponenten. Wenn die Lösung das Säulen End erreicht, werden sie in einem Flammionisationsdetektor verbrannt. Die Analyse beginnt bei erhöhter Temperatur, wobei zuerst das Lösungsmittel verdampft. Dann wird die Temperatur in einem Temperaturprogramm bis zu einem Endwert erhöht, wobei die höhersiedenden Einzelkomponent verdampft. Mit Auswertungssystem wird die Stromkurve in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet.

(Abbildung 25) /22/ /41/

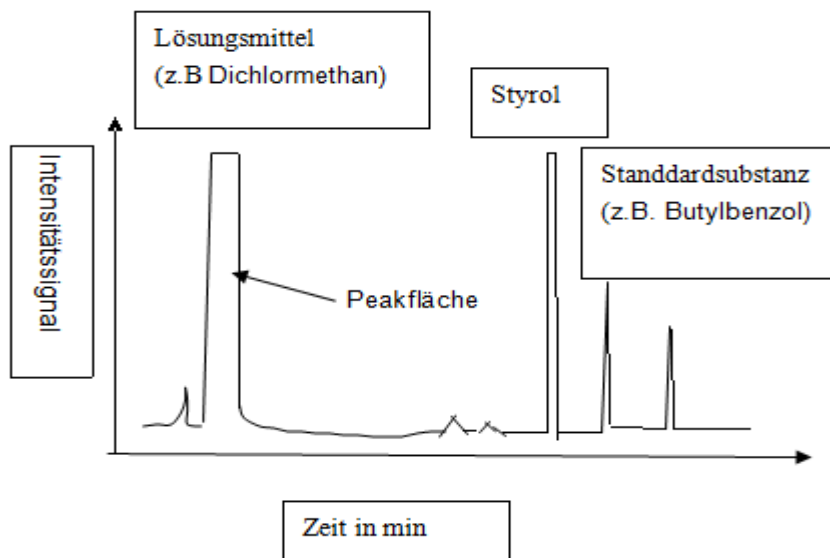


Abbildung 25 Gaschromatogramm des Methylchloridextraktes eines UP-Harz-Formstoffs /22/

5.6.7 Berechnung des Aushärtegrades

Der Reststyrolgehalt S

Der Reststyrolgehalt wird als Massenanteil S in % mit Gleichung(8) berechnet. /41/

$$\text{Reststyrolgehalt S} = \frac{m_1}{m_0} * F_k * \frac{A_2}{A_1} \quad (8)$$

m_0 : Masse des zu prüfenden Harzformstoffes in g

m_1 : Masse des Standardsubstanz in g

F_k : der Umrechnungsfaktor

A_1 : Flächen des Standardsubstanz-peaks in Gaschromatogramm

A_2 : Flächen des Styrol Peaks in Gaschromatogramm

kalibrieren

F_k ist der Umrechnungsfaktor. Mit reinen Styrol (C_2) und reinen Standardsubstanz(C_1) wird F_k

ermittelt. /41/
$$F_k = \frac{C_2}{C_1} * \frac{A_{k1}}{A_{k2}} \quad (9)$$

C_1 : Masse des Standardsubstanz in g

C_2 : Masse des Styrols in g

A_{k1} : Flächen des Standardsubstanz-peaks in Kalibrierung-Gaschromatogramm

A_{k2} : Flächen des Styrol Peaks in Kalibrierung-Gaschromatogramm

Der Aushärtegrad A_{GC}

Je höher die Aushärtung eines Harzformstoffs, desto niedriger ist sein Reststyrolgehalt. Der Aushärtegrad A_{GC} einer Probe wird aus dem Reststyrolanteil S_r des Harzes und dem Gesamtstyrolgehalt S_g des Harzes vor der Härtung ermittelt. /22/

$$A_{GC} = (1 - S/S_g) * 100\% \quad (10)$$

S: Reststyrolgehalt

S_g : Gesamtstyrolgehalt des Harzes vor der Härtung(bei UP-harz beträgt S_g ca. 40%; bei VE-Harz beträgt S_g ca. 36%) /22/

5.6.8 Vorteile und Nachteile von GC-Verfahren

Vorteile:

- Das GC-Verfahren ist einfach und zuverlässig. "Viele Details sind oft schon abgespeichert. So braucht man oft kein spezielles Wissen über die Gaschromatographie." /89/
- "Das GC-Verfahren kann auch zur Überprüfung der Tauglichkeit des Formstoffs z.B. für Innenraumanwendungen und im Lebensmittelbereich dienen, bei denen Reststyrolgehalte besonders niedrig sein müssen." /22/

Nachteile:

- Das GC-Verfahrens ist nur für Styrol haltige Duroplaste geeignet, vor allem für UP-und VE-Harze. /22/
- Bei einer zu großen Komponentenzahl in Gemisch Lösung kann die Messung erschwert oder unmöglich gemacht werden. /22/
- Der Styrol Gehalt korreliert nicht unbedingt mit dem Aushärtegrad, z.B. Wenn das Styrol durch schädigenden Medienangriff aus der Probe herausgelöst wurde, kann die Aushärtegrad der Duroplaste nicht so richtig ermittelt werden. /22/
- Hoch Kosten für GC-Geräte

5.7 Zugversuch

5.7.1 Messprinzip

Der Zugversuch ist eine Mechanische Prüfmethode. Er dient zur Ermittlung mechanischen Kenngrößen wie Zugfestigkeit, E-Modul, Verformbarkeit bei statischer Belastung. Eine Probe wird bei definiertem Klima(Temperatur und Luftfeuchte, z.B. Normalklima 23/50) mit konstanter Dehngeschwindigkeit bis zum Bruch belastet. Die auftretende Kraft wird gemessen. Als Messergebniss wird ein Spannung-Dehnungs-Diagramm aufgezeichnet. Es existiert eine Korrelation zwischen diese mechanische Kenngrößen und Aushärtegrad von Duroplaste. /33/

5.7.2 Begriffe

"Die **Bruchspannung(Zugfestigkeit)** σ_B ist die Spannung, die im Zugversuch aus der maximal erreichten Zugkraft bezogen auf den ursprünglichen Querschnitt der Probe errechnet wird." Maßeinheiten von Bruchspannung ist N/mm². /45/

"Die **Bruchdehnung** ε_B ist die Dehnung, die als Verhältnis zwischen die bleibende Verlängerung der Probe nach dem Bruch, bezogen auf die Anfangsmesslänge angibt." Sie kann mit Gleichung (11) berechnet werden. /41/ /45/

$$\varepsilon_B = \frac{\Delta L}{L_0} * 100\% = \frac{L_u - L_0}{L_0} * 100\% \quad (11)$$

L_0 ist Anfangslänge der Probe L_u ist Länge der Probe nach dem Bruch

"Die **Streckspannung** ist der erste Spannungswert im Spannungs-Dehnungs-Diagramm, bei dem ein Zuwachs der Dehnung ohne Steigerung der Spannung auftritt." /45/

Der **Elastizitätsmodul E-Modul** ist eine mechanische Größe, die als Verhältnis zwischen Spannung und Dehnung bei Zugversuch eines festen Körpers berechnet wird /51/ Der E-Modul wird nach Gleichung (12) berechnet. /52/

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (12)$$

σ ist die Normalspannung und ε ist die Dehnung.

E in N/mm² σ in N/mm² ε hat keine Einheit

5.7.3 Probekörper Herstellung und Geometrie

Der Probekörper können durch Pressen direkt aus Material(DIN EN ISO 295) oder durch Spritzgießen-Verfahren(DIN EN ISO 10724-1) hergestellt werden.

Für die Reinharz werden den Probekörper von 4mm Dicke und 10mm Breite im Bereich der Messlänge und einer Länge von mindesten 150mm hergestellt. (vgl. Abbildung 26).

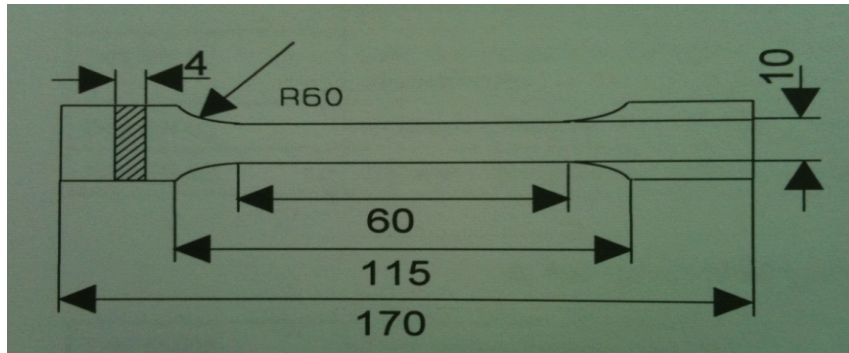


Abbildung 26 Abmessungen des Probekörpers für Zugversuche an Reinharzen /22/

Für Mattenlaminat Streifenproben beträgt die Abmessung der Probe 250 x 20 x 3.5 mm (vgl. Abbildung 27).

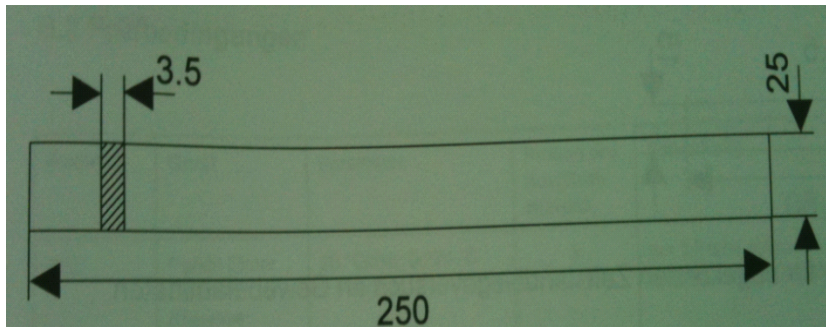


Abbildung 27 Abmessungen des Probekörpers für Zugversuche an Mattenlaminaten /22/

Für Gewebelaminat beträgt die Abmessung der Probe 200 x 20 x 1.5 mm (vgl. Abbildung 28).

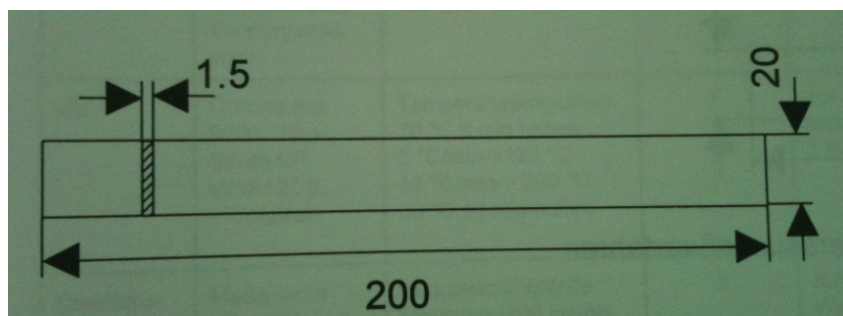


Abbildung 28 Abmessungen des Probekörpers für Zugversuche an Gewebelaminaten /22/

5.7.4 Prüfeinrichtung

Der Zugversuch wird mit einer Zugprüfmaschine(vgl. Abbildung 29) durchgeführt.

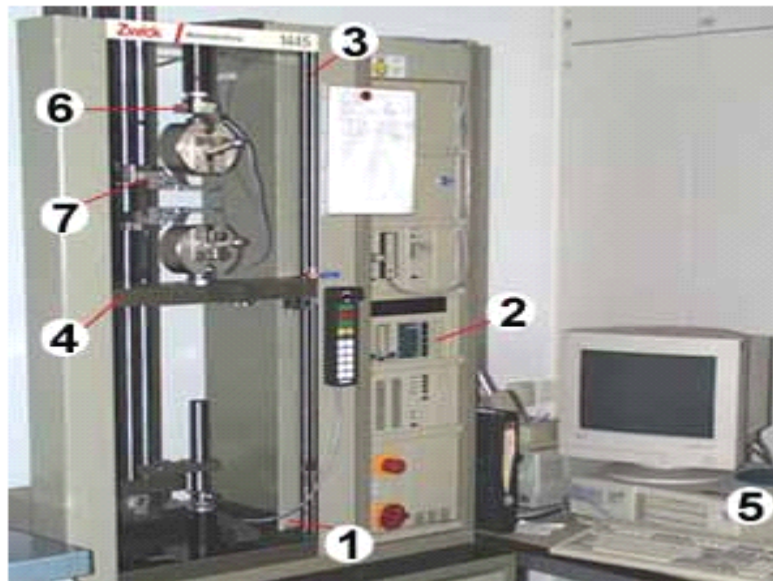


Abbildung 29 Zugprüfmaschine /49/

Der Zugprüfmaschine besteht aus:

1. Rammern mit Antrieb und Getriebe
2. Regeleinrichtung
3. Spindel
4. Verfahrbare Traverse
5. Auswertungssystem
6. Kraftmessdose
7. Längenmesseinrichtung

In Abbildung 30 sind der schematische Aufbau des Zugversuchs und die wichtige Messgröße wie Probendurchmesser und Messlänge dargestellt.

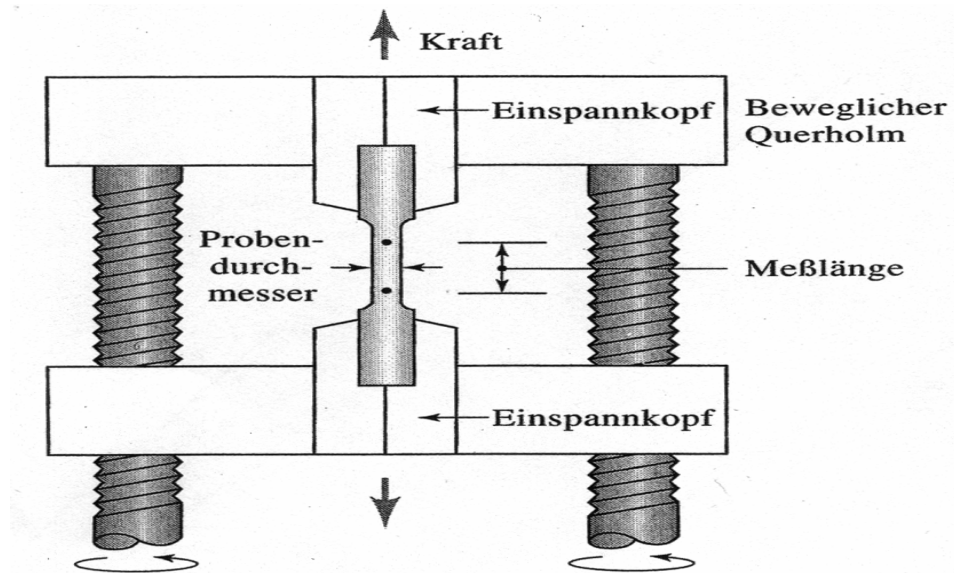


Abbildung 30 schematischer Aufbau des Zugversuchs /50/

5.7.5 Versuchsdurchführung

Zu Beginn werden die Zugprüfmaschine und der Rechner eingeschaltet. Dann werden die Proben kennzeichnet. Die Dicke t und Breite b des Probekörpers werden innerhalb der Messlänge an 3 Stellen gemessen und der Probenquerschnitt A wird nach Gleichung (13) berechnet

$$A = b \cdot t \quad (13)$$

Zur Bestimmung der Dehnung ϵ muss man eine Messmarken auf die Probe machen. Der Abstand der Messmarken ist die Anfangslänge L_0 der Probe. Die Messlänge L_0 (vgl. Abbildung 30) beträgt bei Reinharzen 50mm, bei Laminaten 100mm. Die Längenänderung ΔL wird nur zwischen den Messmarken bestimmt.

Die Vorlage des Zugversuchs wird in dem Rechner geladen. Danach kann man die Probe einspannen. Dann wird die Dehngeschwindigkeit von z.B. 2 mm/min eingestellt. Die Bezeichnung und Maße vom Probekörper werden in dem Rechner eingegeben. Am Ende wird die Probe entnommen und gemessen.

5.7.6 Beurteilung der Aushärtezustand

Die durch Zugversuch ermittelten Messgröße wie der E-Modul, die Bruchspannung und die

Bruchdehnung können als Maß für Bestimmung der Aushärtungszustand verwendet werden.

5.7.6.1 E-Modul als Maß für Beurteilung des Aushärtegrades

Der Zusammenhang zwischen E-Modul und Aushärtegrad von Duroplasten ist: Mit zunehmende Aushärtung steigt der E-Modul. Je größer der Aushärtegrad, desto größer ist der E-Modul der Harzprobe. Zum Beispiel ist in Abbildung 31 ein Phenolreinharz Spannung-Dehnung-Diagramm bei drei unterschiedlichen Aushärtezuständen dargestellt. /22/

Zur Bestimmung des Aushärtegrades kann analog zur DSC-Verfahren oder GC-Verfahren eine Art "Aushärtegrad" anhand E-Modul formuliert werden. Dafür wird der E-Modul der Probe auf den E-Modul der "vollständiger Aushärtung" der gleichen Proben normiert. Für einen "normierten" E-Modul E_{norm} gilt: $E_{norm} = E_{probe} / E_{100\%}$ (14) /22/

Dieser Prozent Wert E_{norm} kann als die Aushärtegrad des Probe ansehen.

Der E-Modul von einer vollständig ausgehärteten Probe wird als $E_{100\%}$ bezeichnet. Je kleiner der Wert von E_{norm} , desto größer ist der Aushärtegrad der Probe. Die notwendige Härtungstemperatur und die Härtungszeit für Herstellung einen "vollständigen" ausgehärteten Probekörper können mit DSC-Verfahren bestimmt werden. Die Härtungstemperatur und Härtungszeit sind so ausgewählt, dass bei der sich mittels DSC-Verfahren keine Restenthalpie zeigt. Zum Beispiel wurde für Phenolharz eine 12h bei 130°C nachgehärtete Probe als "vollständiger" ausgehärteter Probe gewählt. Für Vinylester-Harz wurde eine 2h bei 100°C nachgehärtete Probe als "vollständiger" ausgehärteter Probe gewählt. Für UP-Harze wurde eine 24h bei 120°C nachgehärtete Probe gewählt. /22/

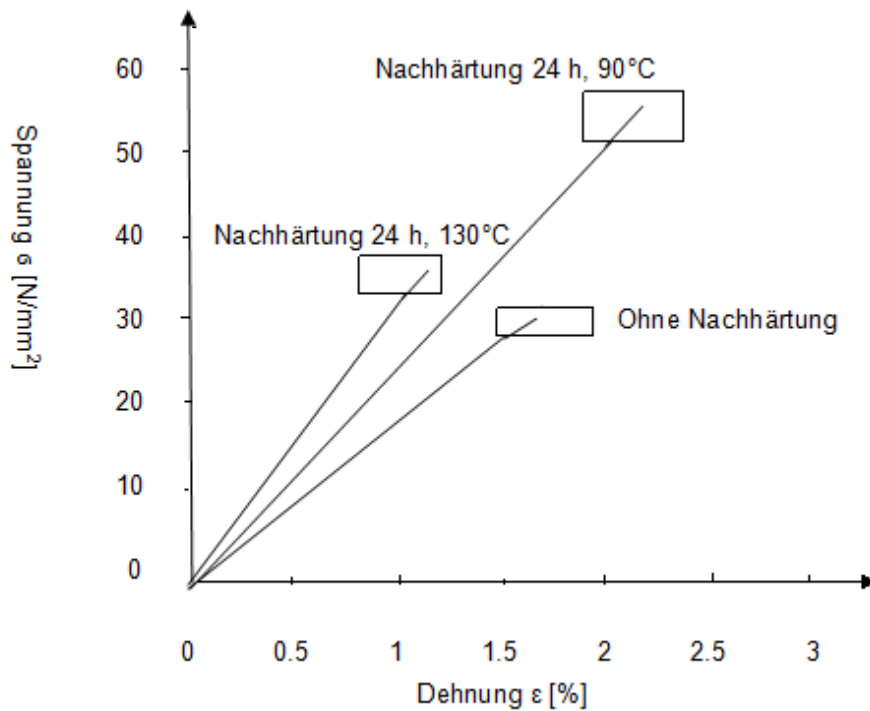


Abbildung 31 Spannung-Dehnung-Diagramme für ein Phenolreinharz DW 247 bei drei unterschiedlichen Aushärtezuständen, 7% Säurehärter-gehalt. Der Anstieg des Geraden wird als E-Modul angesehen /22/

5.7.6.2 Bruchdehnungen als Maß für Beurteilung des Aushärtegrades

Der Aushärtegrad von Duroplast ist abhängig von der Nachhärtungstemperaturen und Nachhärtungszeiten. Eine lange Nachhärtungszeit bei hoher Nachhärtungstemperatur erfolgt einen hohen Aushärtegrad von Duroplaste. Zum Beispiel hat eine mit 5h bei 120°C nachgehärtete EP-harz größerer Aushärtegrad als die mit 5h bei 60°C nachgehärtete EP-Reinharz.

In Abbildung 32 wird die Beziehung zwischen Bruchdehnungen und Härtingsbedingungen dargestellt. Die Aushärtegrade von EP-Reinharz steigen von links nach rechts auf die Abszisse, die entsprechenden Bruchdehnungen fallen von links nach rechts ab. Mit zunehmendem Aushärtegrad des Duroplastes nimmt die Bruchdehnung ab.

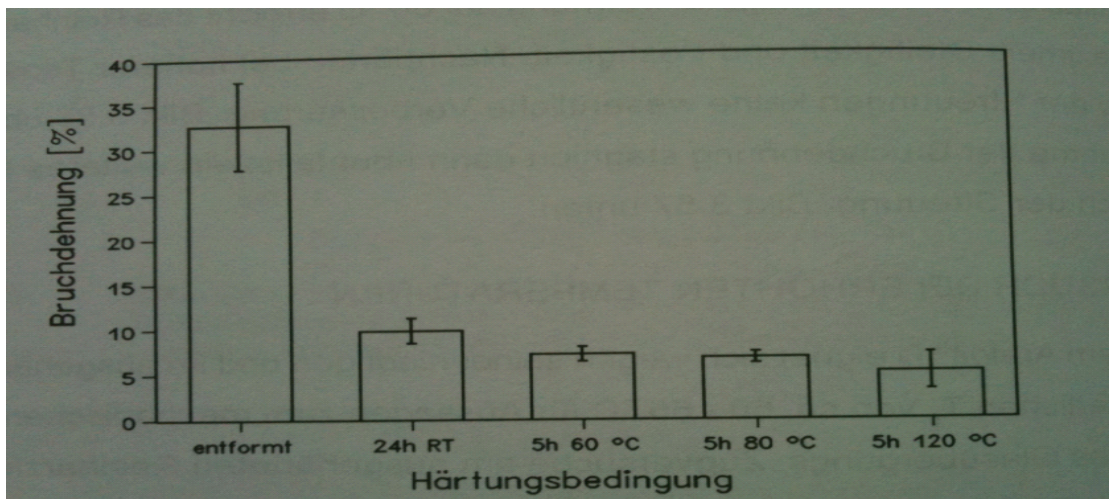


Abbildung 32 Bruchdehnungen bei verschiedenen Nachhärtungstemperaturen und -zeiten; EP-Reinharz auf Basis Araldit D /22/

5.7.6.3 Bruchspannungen als Maß für Beurteilung des Aushärtegrades

Mit zunehmendem Aushärtegrad des Duroplastes nimmt die Bruchspannung (Zugfestigkeit) zu. In Abbildung 32 wird die Beziehung zwischen Bruchspannungen und Härtingsbedingungen dargestellt. Die Aushärtegrade von EP-Reinharz steigen von links nach rechts auf die Abszisse, die entsprechenden Bruchspannungen (Zugfestigkeit) steigen von links nach rechts an.

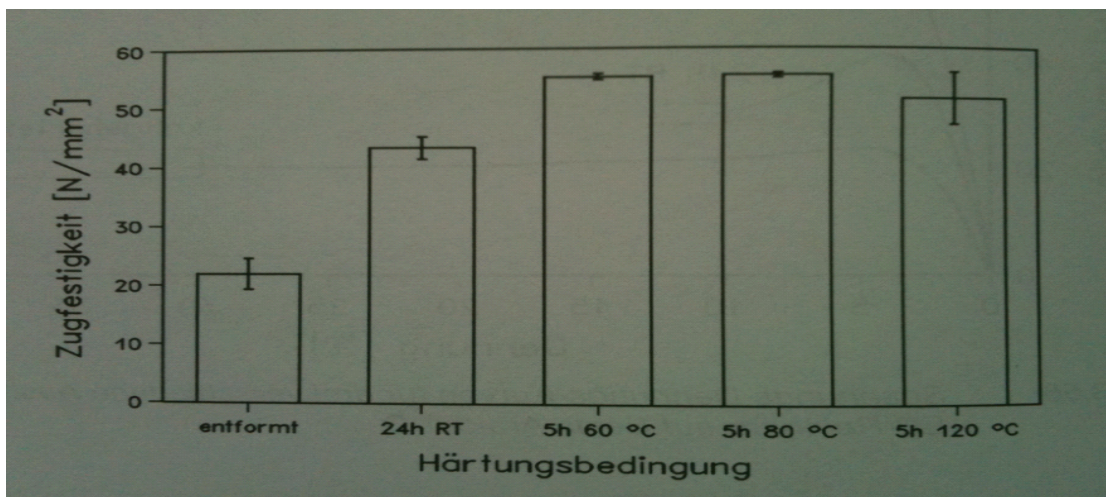


Abbildung 33 Bruchspannung (Zugfestigkeit) bei verschiedenen Nachhärtungstemperaturen und -zeiten; EP-Reinharz auf Basis Araldit D /22/

Aber "die Bruchspannung ist sowohl bei Reinharzen als auch bei Laminaten stark von Sprödigkeit und Kerbanfälligkeit abhängig und daher als Aushärtegradkennwert weniger geeignet." /22/ Zum Beispiel kann die Bruchspannung von PF-Reinharz bei starker Aushärtung aufgrund Versprödung zu

einer Erniedrigung kommen. Zum Beispiel ist die Bruchspannung von Phenolreinharz DW 247 (10h 130°C Nachhärtung) kleiner als die Bruchspannung von Phenolreinharz DW 247(10h 90°C Nachhärtung). (vgl. Abbildung 34)

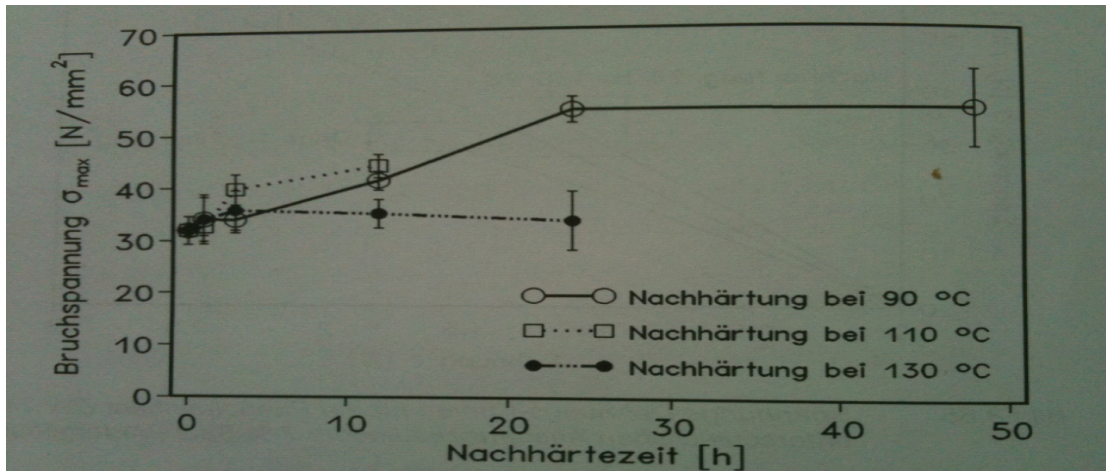


Abbildung 34 Einfluss der Nachhärte Temperaturen und -zeiten auf die Bruchspannung von Phenolreinharz DW 247, 7% Säurehärter-gehalt [22]

5.7.7 Vorteile und Nachteile von Zugversuch

Vorteile

- Die mechanischen Größe(E-Modul, Bruchspannung, Bruchdehnung) haben auch große Bedeutung für Duroplaste. Bei Zugversuch kann man sowohl den Aushärtegrad als auch die wichtige mechanische Größe von Duroplasten ermitteln.

Nachteile

- Zur Beurteilung des Aushärtezustand von verstärkter Duroplaste verbunden mit großen Kennwertstreuungen. Der Grund dafür ist der geringere Einfluss des Aushärtegrads auf die Kennwerte. [22]
- Hoch Kosten für Zugprüfmaschinen

5.8 Barcolhärteprüfung

5.8.1 Messprinzip

Die Barcolhärte von Duroplaste haben einen direkten Zusammenhang mit dem Aushärtegrad. So kann man durch Bestimmung des Barcolhärte von Duroplasten den Aushärtezustand bestimmen. Bei Barcolhärteprüfung wird der Kegel-Indenter über ein Federsystem in die Oberfläche der Probe eingedrückt. Der Kegelstumpf-Indenter wird aus gehärtetem Stahl hergestellt. Der Kegelstumpf-Indenter hat einen Winkel von 26° und einer flachen Spitze von 0,157 mm. Der Messweg beträgt 0.76 mm. Mit einer Messzelle kann die Eindruckstiefe ermittelt werden. Der Härtewert wird in Skalenwert von 0 bis 100 angezeigt. /53/ /54/

5.8.2 Probekörper

Die Teilen oder Einzel von Duroplast können als Probekörpern verwendet werden. Die Dicke von Probekörper muss mindestens 1.5mm betragen. "Die Oberfläche der Probekörper muss ausreichend sein, um in allen Richtungen einen Mindestabstand von 3mm zwischen den einzelnen Messpunkten untereinander sowie auch zu den Rändern der Probekörper zu haben." /54/ Der Kratzer und die Poren in die zuprüfende Oberfläche des Probekörpers sind zu vermeiden.

Eine Vorbehandlung des Probekörpers ist nach Vereinbarung. Die Prüfungen sollen im Normalklima 23°C und 50% relative Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden. /54/

5.8.3 Gerät

Das Barcol-Härteprüfgerät ist ein tragbares Gerät, d.h. es kann die Härte von Probekörpern während der Produktion prüfen. Der Aufbau einem Typischen Barcol-Härteprüfgerät ist in Abbildung 35 dargestellt.

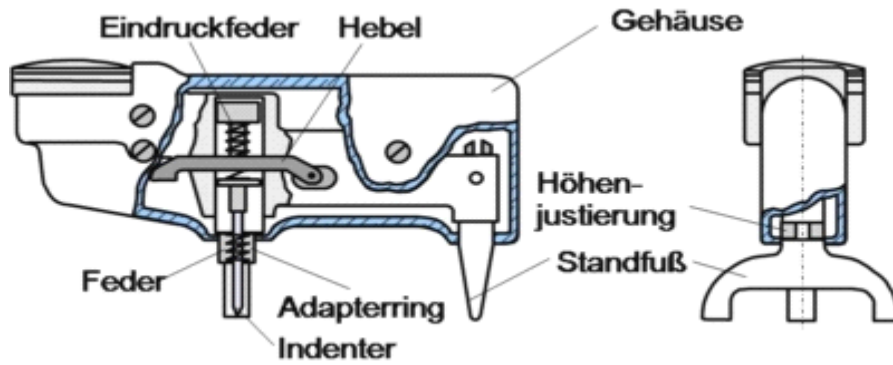


Abbildung 35 schematischer Aufbau des Barcol-Härteprüfgerät /56/



Abbildung 36 Barcol-Härteprüfgerät Model 934-1 von TX Testing Instruments Company/55/

Technische Daten

| | |
|---------------|------------------------------------|
| Prüfbereiche | 0~100HBa (25~150HBW) |
| Auflösung | 0.5HBa |
| Indenter | 26° Kegel, Durchmesser von 0.176mm |
| Fehler | ≤ ±1~2HBa |
| Anzeigefehler | Härtebereiche 45~55HBa ±2HBa |
| | Härtebereiche 84~88HBa ±1HBa |
| Gewicht | 0.5kg |

Tabelle 10 Technische Daten von Barcol-Härteprüfgerät Model 934-1 /55/

Bemerkung: HBa ist Einheit von Barcol-Härte HBW ist Einheit von Brinell-Härte

5.8.3.1 Justierung des Barcol-Härteprüfgerät

Das Barcolhärte-Gerät wird mit der unteren Führungsmutter entsprechend den Anweisungen von Gerät-Hersteller so eingestellt, dass die Messuhr die Zahl 100 erreichen kann, die Messwerte vom den Eichplatten muss mit den zugehörigen Angaben übereinstimmen. Die Eichplatte wird vom Barcol-Härteprüfgerät Hersteller geliefert. /54/

5.8.4 Durchführung der Prüfung

Man legt die zu prüfende Probe auf eine harte Oberfläche. Diese Oberfläche darf sich während der Prüfung nicht verbiegen oder verformen. Der Kegelstumpf-Indenter muss senkrecht zu der Oberfläche stehen. Das Prüfgerät steht mit dem Zweibeiner auf der Oberfläche fest. Mit der Hand ist dann schnell eine genügend große Kraft auf die Oberfläche der Probe auszuüben, damit die höchste Zahl auf der Messuhr notiert wird. Bei Harzporbe mit Füll-und Verstärkungsstoffe können die Messwerte stark streuen, so ist die Anzahl der Messungen so zu wählen, dass für den gemessenen Mittelwert ein Vertrauensbereich $\pm 4\%$ (bei einer statistischen Sicherheit von 95%) erreicht werden muss. /22/ Der Mittelwert aus mehreren Messungen ist die Bacolhärte der Probe. "Die einzelnen Messpunkte dürfen nicht weniger als 3mm voneinander oder von der Probekörperkante entfernt liegen."/54/

Man muss beachten:

- Bei nicht vollständig ausgehärteter Probe kann der Anzeigewert an Messuhr während des Eindringens des Probekörpers sich verändern. In solchen Fällen muss man den höchsten an der Messuhr angezeigten Wert erfassen. /22/
- Ein Abrutschen des Kegelstumpf-Indenter auf der Oberfläche des Probekörpers ist zu vermeiden. /54/

5.8.5 Auswertung

5.8.5.1 Berechnungen der Barcol-Härtewerte

Der Skalenwert 0 auf der Messuhr bedeutet einem maximalen Eindruckstief, Dem maximalen

Eindruckstief entspricht die minimale Härte. Der Skalenwert 100 auf der Messuhr bedeutet keinem Eindruck-tief. Der Skalenwert 100 entspricht die maximale Härte./56/

Die Barcol-Härte wird nach Gleichung (15) berechnet.

$$\text{Barcol-Härte} = 100 - (h_t / 0,0076) \quad (15)$$

mit Eindruckstiefe $h_t \leq 0,5 \text{ mm}$. /56/

5.8.5.2 Beurteilung der Aushärtungszustand von Duroplasten

Die Barcolhärte von Duroplaste haben einen direkten Zusammenhang mit dem Aushärtegrad. Die Barcolhärte von Duroplasten steigt mit zunehmendem Aushärtegrad. Als Beispiele werde ich die Beziehung zwischen Barcolhärte und Aushärtungszustand für UF-Reinharze und Phenolreinharz DW 247 erklären.

Die Barcolhärte von UP-Reinharz in der Abhängigkeit von Aushärtungszustand (abhängig von Härungszeit und Härungstemperaturen) sind in Abbildung 37 dargestellt. Die Härtewerte unter 20(entspricht eine schwach ausgehärteten Reinharzproben) kann man in Abbildung 37 nicht erfassen. Die Barcolhärte des UF-Reinharzes nimmt mit steigender Nachhärtezeit und Härungszeit zu. Insgesamt sind die Standardabweichungen der Härte sehr klein, so sind sehr gute Zuordnungen der Aushärtestufen möglich. /22/

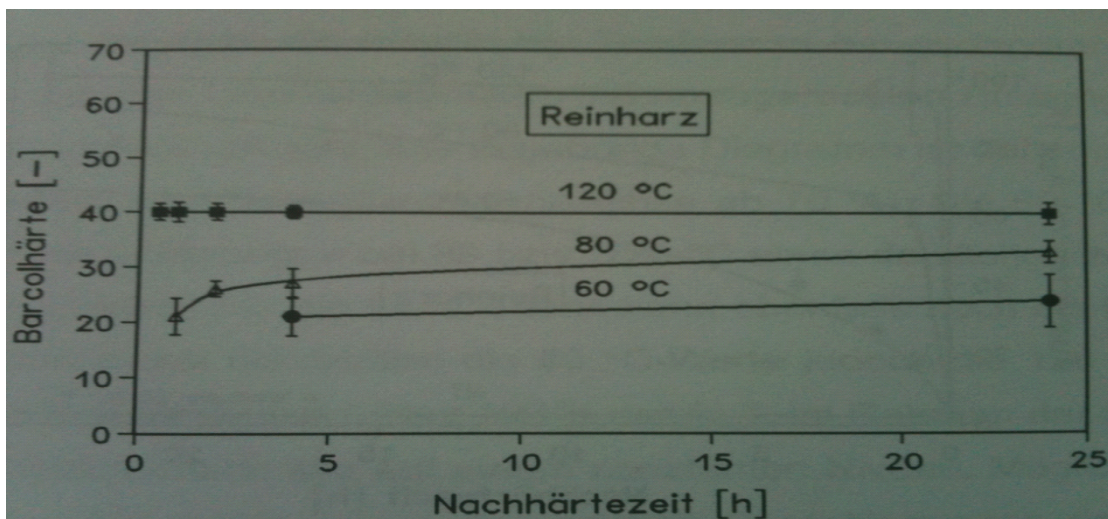


Abbildung 37 Barcolhärte von UP-Reinharz in Abhängigkeit der Nachhärtezeit bei verschiedenen Nachhärtezeitstemperaturen; UP-Harz auf Basis Palatal A 420-01 /22/

Die Barcolhärte von Phenolreinharz DW 247 in der Abhängigkeit von Aushärtungszustand (abhängig von Härungszeit und Härungs Temperaturen) sind in Abbildung 38 dargestellt. Die Barcolhärte des Phenolreinharzes nimmt mit steigender Nachhärtezeit und Nachhärte Temperatur zu.

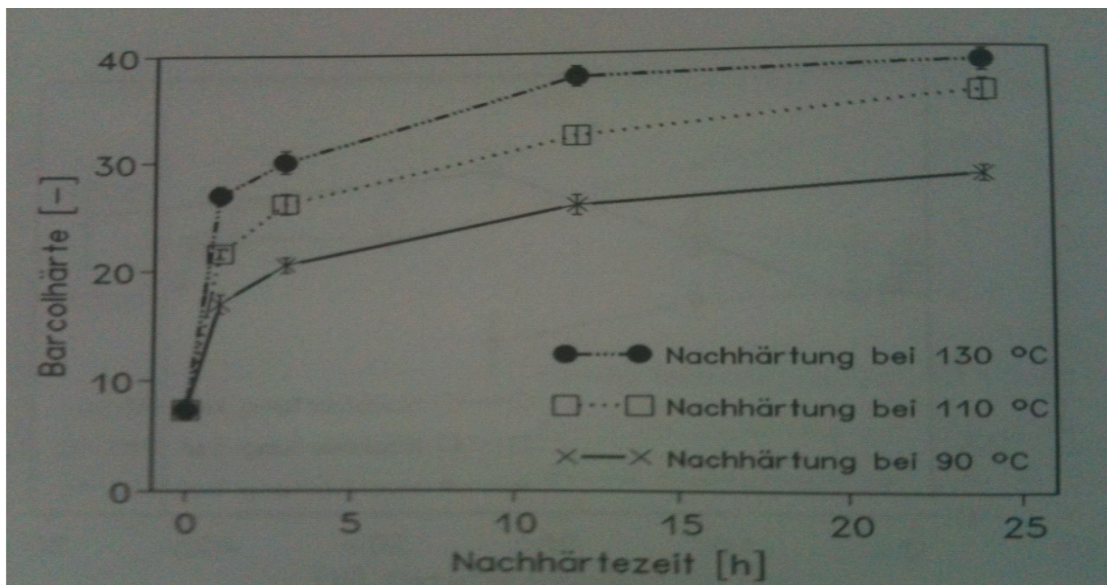


Abbildung 38 Barcolhärte von PF-Reinharz in Abhängigkeit der Nachhärtezeit bei verschiedenen Nachhärte Temperaturen; Phenolreinharz DW 247, 7% Säurehärter /22/

5.8.5.3 Vorteile und Nachteile von Barcolhärteprüfung

Vorteile:

- einfachste und universell einsetzbare mechanische Prüfmethode für Aushärtezustand von Duroplasten /22/
- einfach Operation mit Hand /55/
- Das Bracol-Härteprüfgerät ist ein tragbares Gerät, d.h. es kann die Härte von Probekörpern während der Produktion prüfen. /54/
- geringer Kosten als DSC, DMA-Verfahren, GC-Verfahren, Zugversuch und abgekürzte Zeitstandbiegeversuch.

Nachteile:

- Die Füllstoffe und Verstärkungsstoffe, die Duroplaste enthält, können zu einer lokalen Verfälschung der gemessene Härte wert führen./22/
- Die zu prüfende Oberfläche des Probekörpers ist nicht unbedingt repräsentativ für den ganze

Probekörper. /22/

- Hoch Anforderungen an die Oberfläche des Probekörpers(muss glatt und ohne Kratze)
- Die Härtewerte von eine schwach ausgehärteten Reinharzproben kann nicht ermittelt werden.

/22/

5.9 Der abgekürzter Zeitstandbiegversuch

5.9.1 Messprinzip

Der abgekürzte Zeitstandbiegeversuch ist ein 3-Punkt-Kriechversuch, der über 24 Stunden dauern./57/ Er ist besonders geeignet für Bestimmung des Aushärtegrades von Bauteilen. Die Durchbiegen wird bei Belastung nach 1 und 24h mit einer Traversenwegaufnehmer gemessen./22/ Mit der Durchbiegung kann man den Biege-Kriechmodul E_t nach Gleichung(18) berechnen. Der Aushärtegrad wird mit Biege-Kriechmodul E_t charakterisiert.

5.9.2 Begriffe

Durchbiegung S ist die Verschiebung der Ober-oder Unterseite des Probekörpers in der Mitte der Auflag während des Biegeversuchs gegenüber der ursprünglichen Lage. Die Einheit von S ist mm.

/33/ /60/

Biegespannung

Die Biegespannung σ_b sind so zu wählen, dass die Durchbiegung S deutlich erkennbar kann, der Probekörper aber noch nicht geschädigt wird. Die Biegespannung σ_b beträgt bei Reinharzproben ca. 6-10 N/mm², bei Gewebelaminaten 60 N/mm². bei Mattenlaminaten 30 N/mm²./22/

Für die Biegespannung σ_b gilt: $\sigma_b = \frac{3 * F * L}{2 * b * h^2}$ (16) /22/

F = aufgebrachte Kraft in N

h = Probendicke in mm

b = Probenbreite in mm

L= Auflagerabstand in mm

Biege-Kriech-Dehnung ϵ_t

"Die Biege-Kriech-Dehnung ϵ_t ist die Dehnung in der Randfaser des Probekörpers, die durch eine

Spannung zu jedem Zeitpunkt t des Versuchs hervorgerufen wird. Sie wird in Verhältnis oder in Prozent angegeben."/57/ Die Biege-Kriech-Dehnung kann nach Gleichung (17) berechnet werden.

$$\varepsilon_t = \frac{6S_t h}{L^2} \quad (17) \quad /62/$$

ε_t : die Biege-Kriech-Dehnung zum Zeitpunkt t (als dimensionsloses Verhältnis oder in Prozent)

S_t : die Durchbiegung in der Mitte der Auflagedistanz zum Zeitpunkt t, in mm

h : die Dicke des Probekörpers in mm

L : die Auflagedistanz in mm

Biege-Kriechmodul E_t

Der Biege-Kriechmodul E_t in MPa ist zu jedem ausgewählten Zeitpunkt der Prüfung nach Gleichung (18) zu berechnen.

$$E_t = \frac{\sigma_b}{\varepsilon_t} = \frac{L^3 * F}{4b * h^3 * S_t} \quad (18) \quad /62/$$

F = aufgebrachte Kraft in N

σ_b : die Biegespannung in MPa (zeitlich konstant)

ε_t : die Biege-Kriech-Dehnung

L = Auflagerdistanz in mm

b = Probenbreite in mm

h = Probendicke in mm

S_t : die Durchbiegung in der Mitte von Auflage zum Zeitpunkt t, in mm

Die Auflagedistanz L in mm ist der Abstand zwischen den zwei Berührungspunkten zwischen dem Probekörper und den Auflagern.

5.9.3 Probekörper

5.9.3.1 Abmessungen des Probekörpers

Der Querschnitt des Probekörpers ist rechteckig und ohne abgerundete Kanten.

Die bevorzugte Abmessungen des Probekörpers sind: Länge l = 80.0mm ± 0.2 mm; Breite b = 10.0mm ± 0.2mm; Dicke h = 4.0mm ± 0.2mm (vgl. Abbildung 39) /54/

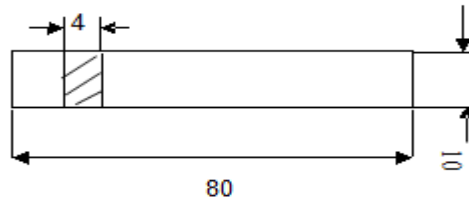


Abbildung 39 bevorzugte Abmessungen des Probekörpers für abgekürzten Zeitstandbiegeversuch

Wenn der bevorzugten Probekörper nicht verwendet wird, kann auch die Maße des Probekörpers aus Tabelle 11 verwendet werden.

| Nennstärke h mm | Breite b ¹⁾ (± 0.5) mm |
|--------------------|---|
| 1 < h ≤ 3 | 25.0 |
| 3 < h ≤ 5 | 10.0 |
| 5 < h ≤ 10 | 15.0 |
| 10 < h ≤ 20 | 20.0 |
| 20 < h ≤ 35 | 35.0 |
| 35 < h ≤ 50 | 50.0 |

Tabelle 11 Werte der Probekörper-breite b in Abhängigkeit von der Dicke h /60/

Anmerkung: 1) Bei Duroplaste mit sehr grobem Füllstoff muss die Breite b mindest 30mm betragen.

5.9.3.2 Herstellung des Probekörpers

Der Probekörper können durch Pressen direkt aus Material /58/ oder durch Spritzgießen-Verfahren/59/ hergestellt werden.

Die Oberfläche des Probekörpers muss zueinander senkrecht stehen. Die Einfallstelle, Kratzern, Vertiefungen und Graten von Oberfläche des Probekörpers sind zu vermeiden. Aber es gibt bei spritzgegoßene Probekörper eine Ausnahme:" Spritzgegoßenen Probekörpers haben gewöhnlich Entformungsschrägen zwischen 1° und 2° zur Erleichterung des Entformens." /54/ So sind die

Seitenflächen des Spritzgegoßenen Probekörpers meisten nicht parallel. Die Dicke in der Mittel des Probekörpers meisten geringer als am Rand, da die spritzgegoßene Probekörper die Einfallstelle haben. Eine Differenz der Dicke Δh von maximal 0.1mm (vgl. Abbildung 40) ist zulässig. /54/ /59/

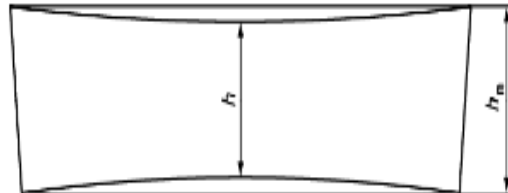


Abbildung 40 Die Querschnitte von spritzgegossenen Probekörpers mit Einfallstellen. /54/

h_m : größte Dicke des Probekörpers in diesem Querschnitt

h : kleinste Dicke des Probekörpers in diesem Querschnitt. Anforderung: $\Delta h = h_m - h \leq 0.1\text{mm}$

5.9.4 Prüfeinrichtung

Die Universalprüfmaschine (Abbildung 41) kann für 3-Punkt-Biegekrecheversuch angewendet werden. Die Prüfmaschine für Biegekrecheversuch besteht aus dem Prüfgestell, Messeinrichtung für die Durchbiegung, Messeinrichtung für die Zeit und Belastungssystem.

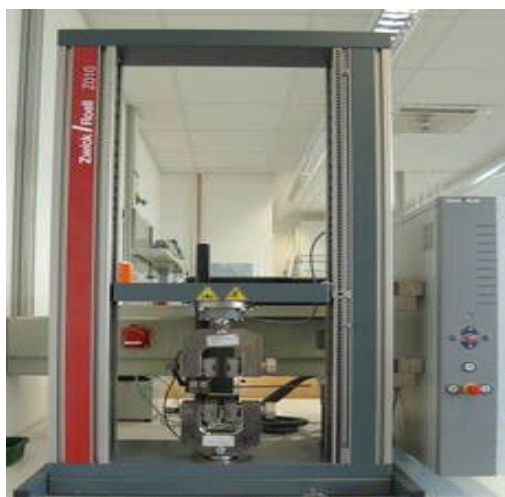


Abbildung 41 Universalprüfmaschine Z10 /61/

Anmerkung: Hersteller: Zwick/Roell GmbH

Anwendung:

- Zug, Druck-, 3-Punkt- und 4-Punkt-Biege-Versuch
- Maximal last: 10 kN

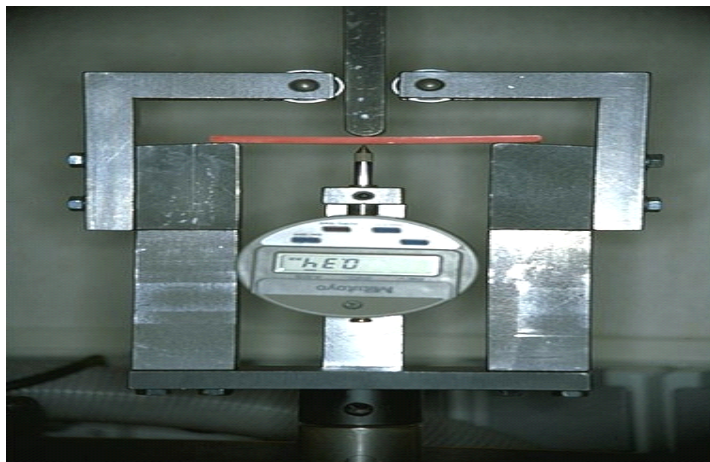


Abbildung 42 Prüfgestelle für den Biegekrechversuch /47/

Die Abmessungen von der Auflager und der Druckfinne werden in Abbildung 43 dargestellt. Die Auflager und die Druckfinne müssen über die Breite des Probekörpers innerhalb von ± 0.2 mm parallel liegen. /62/

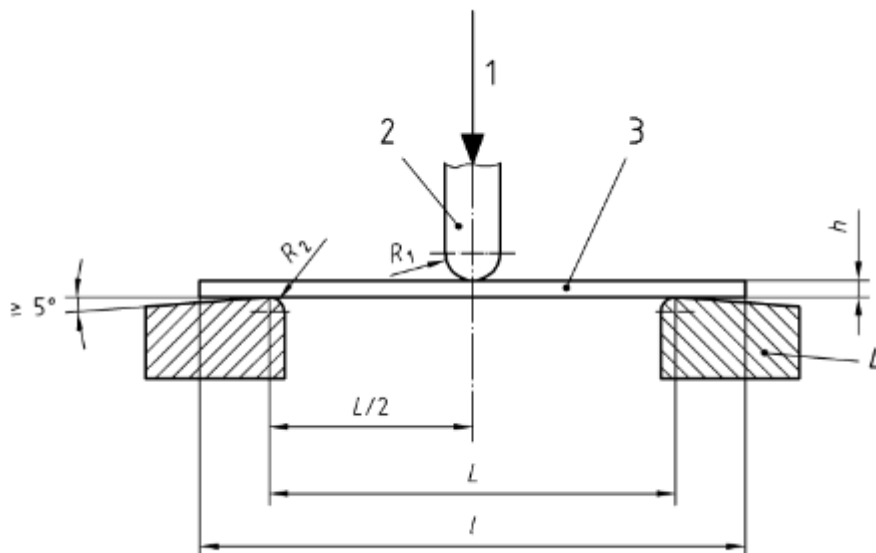


Abbildung 43 Prüfstellungen für den 3-Punkt-Biegekrechversuch /62/

1: aufgebrachte Kraft 2: Druckfinne 3: Probekörper 4: Auflager h: Dicke des Probekörpers
 l: Länge des Probekörpers L: Auflagerdistanz(muss einstellbar)
 R₁ ist der Radius von Druckfinne und R₂ ist der Radius von Auflager /62/

$R_1 = 5.0\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$

$R_2 = 2.0\text{mm} \pm 0.2\text{mm}$ wenn die Dicke des Probekörpers $\leq 3\text{mm}$

$R_2 = 5.0\text{mm} \pm 0.2\text{mm}$ wenn die Dicke des Probekörpers $> 3\text{mm}$

Die Belastungssystem dient zur Erzeugung die Kraft, die stoß frei und ohne kurzzeitiges Überschwingen aufgebracht wird. Die kraft ist konstant und müssen innerhalb von $\pm 1\%$ aufgehalten. /62/

Die Messeinrichtung dient zur Messung der Durchbiegung. Die bestehen aus dem berührungslosen oder berührenden Meßsystem. (z.B. ein Wegaufnehmer, der mittig unter der Probe angesetzt wird) (vgl. Abbildung 42). Die Fehlergrenzen der Messeinrichtung für die Durchbiegung betragen innerhalb von $\pm 1\%$ der Durchbiegung von Prüfkörpern. /62//63/

Messschraube mit einem Aufteilung von 0.01mm oder besser. Die wird zur Bestimmung der Anfangsdicke und Breite des Probekörpers verwendet. /62/

Messschieber wird zur Messung der Auflagedistanz verwendet.

5.9.5 Versuchsdurchführung

5.9.5.1 Vorbereitungen

- Die Probekörperdicke wird mit einem Messschrauben innerhalb von $\pm 2\text{mm}$ von der Mittellinie des Probekörpers gemessen. Die Fehlergrenze von Messschrauben beträgt $\pm 0.01\text{ mm}$. /62/
- Die Probekörpersbreite wird mit einem Messschrauben mit Fehlergrenze von $\pm 0.02\text{ mm}$ gemessen. /62/
- Der Probekörper wird vorbelastet. Die Vorbelastung muss die Prüfergebnisse nicht beeinflussen. Nachdem die Vorbelastung aufgebracht wurde, wird das Messgerät zur Ermittlung der Durchbiegung auf null gestellt. Die Vorbelastung muss während der gesamten Dauer des Versuchs aufgebracht bleiben. /60/ /62/
- Die Prüfkraft ist die Gesamtkraft (mit der Vorkraft). Die Prüfkraft wird innerhalb 1s bis 5s auf der Probe erreicht. Für jede Prüfserie an einer Probe muss die gleiche Belastungsgeschwindigkeit

verwendet werden. /60/ /62/

- Die Zeit, an der die Probe vollbelastet ist, wird als $t=0$ aufgezeichnet. /62/

5.9.5.2 Durchführung

Der Versuch wird in Normklima 23 °C/ 50 % relative Luftfeuchte durchgeführt, wenn es keine andere Vereinbarung gibt.

Der Probekörper wird auf 2 Auflagen positioniert und in der Mitte mit dem Stempel(Druckfinne) durchgebogen(vgl. Abbildung 42). Eine Vorbelastung ist notwendig. Für die Vorbelastung wird eine Traversengeschwindigkeit von 1 mm/min verwendet. Nachdem die Vorbelastung muss das Durchbiegungsmesssystem auf null gesetzt werden. Der Versuch sollte innerhalb von 1 min nach der Vorbelastung mit konstanter Prüfgeschwindigkeit beginnen.

Der Probekörper wird mit konstanter Kraft¹⁾ in der Mitte durchgebogen. (vgl. Abbildung 44) Die Durchbiegung S_t des Probekörpers wird in Abhängig von der Zeit gemessen. Der Biegekriechmodul E_t wird aus der Durchbiegung S_t der belasteten Probe nach 1 Stunde und nach 24 Stunden nach Gleichung (18) in Abschnitt 5.9.2 berechnet.

Anmerkung: 1) Die Kraft wird nach Gleichung(16) in Abschnitt 5.9.2 aus die definiert Biegespannung σ_b berechnet. Die Biegespannung σ_b beträgt bei den Reinharzproben ca. 6-10 N/mm², bei Gewebelaminaten 60 N/m m². Bei Mattenlaminaten 30 N/mm². /22/ /62/

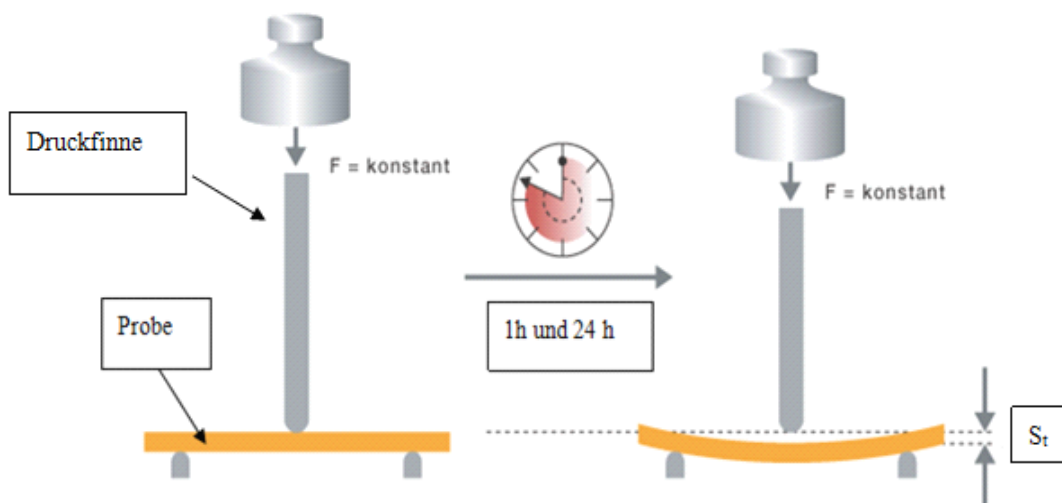


Abbildung 44 schematischen Darstellungen von abgekürztem Zeitstandbiegeversuch /64/

S_t = Durchbiegung der Probe nach 1 Stunde und nach 24 Stunden

F = die konstant Kraft auf der Durchrinne

5.9.6 Auswertung und Berechnung des Aushärtegrades von Duroplasten

Der Aushärtegrad A_{ZSB} kann als das Verhältnis zwischen ein auf 10^5 h Belastungszeit hochgerechneter Biegekriechmodul $E_{10^5, Probe}$ des Duroplastes und dem analogen Biegekriechmodul eines vollständig ausgehärteten Duroplasten $E_{10^5, 100\%}$ nach Gleichung (19) berechnet werden. /22/

$$A_{ZSB} = E_{10^5, Probe} / E_{10^5, 100\%} \quad (19)$$

A_{ZSB} = "mechanischer Aushärtegrad"

$E_{10^5, Probe}$ = Biegekriechmodul der Probe bei einer Belastungszeit von 10^5 Stunden

$E_{10^5, 100\%}$ = Biegekriechmodul der vollständig ausgehärtete Probe bei einer Belastungszeit von 10^5 Stunden.

"Der Biegekriechmodul bei einer Belastungszeit von 10^5 h lässt sich unter Annahme eines linearen Verlaufes der Kriechkurve im doppeltlogarithmischen Maßstab durch die Biegekriechmodul nach E_1 und nach E_{24} durch eine Punkt-Steigungsformel nach Gleichung (20) ausdrücken." /22/

$$\log E_{10^5} = \log E_1 - \frac{5 \cdot \log 10}{\log 24} * \log \left(\frac{E_1}{E_{24}} \right) \quad (20)$$

Durch einigem Umformen wird A_{ZSB} nach Gleichung (21) berechnet: /22/

$$A_{ZSB} = \frac{E_{1, Probe} * \left(\frac{E_{24, Probe}}{E_{1, Probe}} \right)^{3.62}}{E_{1, 100\%} * \left(\frac{E_{24, 100\%}}{E_{1, 100\%}} \right)^{3.62}} \quad (21)$$

Mit $3.62 = 5 \cdot \log 10 / \log 24$

$E_{1, Probe}$ = Biegekriechmodul der Probe bei einer Belastungszeit von 1 Stunden

$E_{1, 100\%}$ = Biegekriechmodul der vollständig ausgehärtete Probe bei einer Belastungszeit von 1 Stunden.

$E_{24, Probe}$ = Biegekriechmodul der Probe bei einer Belastungszeit von 24 Stunden

$E_{24, 100\%}$ = Biegekriechmodul der vollständig ausgehärtete Probe bei einer Belastungszeit von 24

Stunden.

Die notwendige Härtungstemperatur und die Härtungszeit für Herstellung einen "vollständigen" ausgehärteten Probekörper können mit DSC-Verfahren bestimmt werden. Die Härtungstemperatur und Härtungszeit sind so ausgewählt, dass bei der sich mittels DSC-Verfahren keine Restenthalpie mehr zeigt. Als Beispiele werden in die Tabelle 12 die Nachhärtungstemperaturen und die Härtungszeiten für eine nahezu vollständige Aushärtung der Harzprobe zusammengefasst.

| | |
|------------------|---------------------------------------|
| Duroplaste | nahezu vollständig ausgehärtete Probe |
| Vinylester-Harze | 24h bei 100°C nachhärtete Probe |
| Epoxidharze | 5h bei 60°C nachhärtete Probe |
| Phenolharze | 12h bei 130°C nachhärtete Probe |

Tabelle 12 Nachhärtungstemperaturen und die Härtungszeiten für Herstellung einen nahezu vollständig ausgehärteten Harzprobe /22/

5.9.7 Vorteile und Nachteile des abgekürzter Zeitstandbiegeversuch

Vorteile:

- Beim abgekürzten Zeitstandbiegeversuch kann man sowohl den Aushärtegrad als auch den Biegekriechmodul von Duroplasten ermitteln.
- Der abgekürzte Zeitstandbiegeversuch kann gut zwischen einzelnen Aushärtezuständen differenzieren. /22/

Nachteile:

- Er ist nur für Vergleich verschiedener Aushärtezustände ein und desselben Duroplasten geeignet. /22/
- Die Füll und Verstärkungsstoffe von Duroplasten führen zur Streuungen. Bei schwach ausgehärteten Duroplasten muss man den Nachhärteeffekt während der 24 Stunden Prüfung berücksichtigen. /22/
- Hoch Kosten für die Universalprüfmaschine
- Sehr dauernder Zeitverbrauch

5.10 Kochversuch an Fertigteilen aus härtbaren Formmassen

5.10.1 Messprinzip

"Der Kochversuch ist ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der richtigen Aushärtung von Fertigteilen(Formteilen) aus Phenoplast-, Aminoplast- und Aminoplast/Phenoplast-Formmassen. Er gibt einen Anhalt über die Aushärtung, Verdichtung und Homogenität des Fertigteils an der Oberfläche, bei aufgeschnittenen Teilen auch im Innern."/65/ Die groben Aushärtungsfehler werden nach dem Koch deutlich bemerkbar. Der Kochversuch ist nur für solche Duroplaste geeignet, die eine Formbeständigkeit nach Martens(siehe Tabelle 13) mindestens 100 °C haben. "Nach dem Kochen der Probe wird visuell festgestellt, ob und welche Veränderungen an die Probe stattgefunden haben. Diese Veränderungen können z.B. Verfärbungen, Risse, Blasen, Verzug und Verminderung des Glanzes sein."/65/ /66/

| Duroplaste | PF | UF | MF | MP |
|--------------------|--------|---------|---------|---------|
| | Typ 31 | Typ 131 | Typ 152 | Typ 181 |
| Martens-Temperatur | 125°C | 100°C | 120°C | 120 |

Tabelle 13 Martens-Temperatur von Duroplaste nach DIN53458 /67/

Anmerkung: PF=Phenol-Formaldehyd ; UF =Harnstoff-Formaldehyd ; MF = Melamin-Formaldehyd ; MP = Melamin-Phenol-Formaldehyd ;

5.10.2 Probekörper

Für den Kochversuch können ganze Fertigteile oder nur Abschnitte von Fertigteilen als Probekörper verwendet werden./65/ Die Fertigteile von Duroplasten können durch Spritzgießen oder Formpressen aus der Harzformmasse hergestellt werden. Die Geometrie und Abmessung des Probekörpers ist nicht genormt.

5.10.3 Prüfeinrichtungen

- Kochgefäß, dessen Größe ist so zu wählen, dass die Prüflüssigkeit mindestens die zweifache Höhe der Probekörper einnehmen kann. /65/
- Ein Sieb wird verwendet, um eine direkte Berührung des Probekörpers mit dem Boden von Kochgefäß zu vermeiden. /65/
- Heizplatt
- Rückflusskühler (z.B. Kugelkühler nach DIN 12581) /65//68/

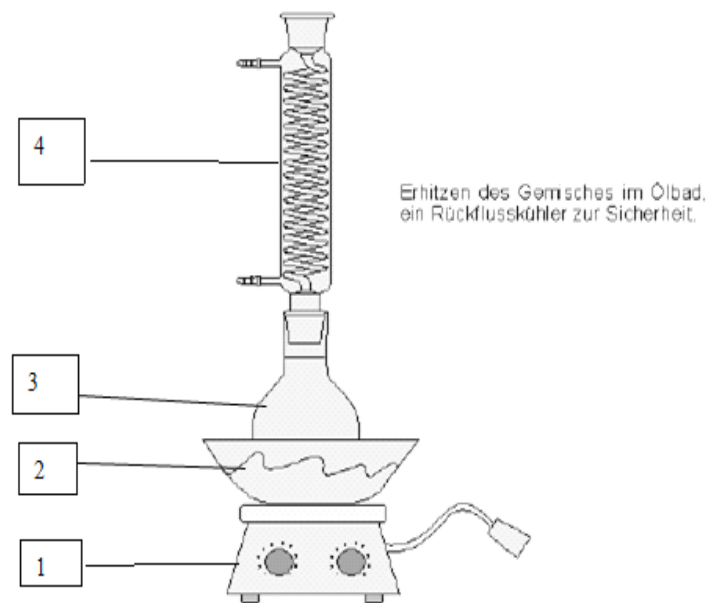


Abbildung 45 Aufbau des Prüferäts für Kochversuch /69/

1. Heizplatte(z.B. aus Magnetrührer oder Pilzheizhaube)
2. Ölbad (z.B. Pflanzenöl aus Supermarkt) /70/
3. Kolben
4. Rückflusskühler (z.B. Kugelkühler) /71/

Die Kosten der einzelne Baustein werden in die Tabelle 14 zusammengefasst.

| Prüfgerät | Kosten |
|---|----------------------------|
| Labor Heizplatte | ca. 46-169 € /73/ |
| Kolben (z.B. Stehkolben Borosilikat3.3, enghalsig, 50- 2000ml) | ca. 4-15 € /72/ |
| Rückflusskühler (z.B. Kugelkühler DURAN®, mit 2 Normschliffen, ML 160 mm) | ca. 36-58 € pro Stück /71/ |
| Sieb aus Edelstahl | ca. 3-12 € /74/ |
| Natriumhydroxid | ca. 1.04 €/kg /75/ |
| Gesamtkosten | ca. 90-255 € |

Tabelle 14 Kosten der Prüfeinrichtung für Kochversuch

5.10.3.1 Prüflüssigkeiten

Es gibt 4 Kochversuchsverfahren, die nach DIN 53499 für verschiedene Duroplaste angewendet werden. Für verschiedene Verfahren werden verschiedene Prüflüssigkeit verwendet. Die zur Kochversuch notwendigen Prüflüssigkeiten sind in Tabelle 15 dargestellt.

| Verfahren | Prüflüssigkeit | Zusammensetzung der Prüflüssigkeit |
|-----------|-------------------------------|---|
| A | Wasser | Destillierten Wasser |
| B | Farbstofflösung | 1 ml einer 2,5%igen Lösung von Tetraäthyl-diamino-2-carboxyphenyl-xantylumchlorid ¹⁾ , in 3 Litern destillierten Wassers |
| C | Schwefelsaure Farbstofflösung | 1 ml einer 2.5%igen Lösung von Tetraäthyl-diamino-2-carboxyphenyl-xantylumchlorid ¹⁾ , in 3 Litern mit destillierten Wasser hergestellten 1%igen Schwefelsäure |
| D | Natronlauge | 20g Natriumhydroxid-plätzchen, reinste, in 1 Liter destillierten Wassers |

Tabelle 15 Prüflüssigkeiten für Kochversuch /65/

Anmerkung: 1)"Auskünfte über Lieferanten erteilt der Fachnormenausschuss Kunststoffe, 1 Berlin

5.10.4 Durchführung des Versuch

5.10.4.1 Kochen des Probekörpers

Die Probekörper werden in der Prüfflüssigkeit bei angegebener Zeit(vgl. Tabelle 16) und bei einem Luftdruck von 800 bis 1060 mbar gekocht. (normal-Luftdruck auf Meeresniveau = 101.325 kPa=1013.25 mbar). Die Kochzeit für verschiedene Kochverfahren und dazu geeignete Duroplasten werden in der Tabelle 16 dargestellt.

| Verfahren | Kochzeit Minuten | Vorzugsweise anzuwenden für Formstoffe aus |
|-----------|---------------------|--|
| A | 30 | Aminoplast-,Phenoplast-und Aminoplast/Phenoplast-Formmasse |
| B | 30 | Aminoplast- und Aminoplast/Phenoplast-Formmasse |
| C | 10 | Aminoplast- und Aminoplast/Phenoplast-Formmasse, jedoch nicht für Harnstoff-Formaldehydharz-Formmasse |
| D | 15 | Phenoplast-Formmasse |

Tabelle 16 Verfahren und Kochzeit für PF, MF, UF-Harze /65/

5.10.4.2 Nachbehandlungen des Probekörpers

Nach der Kochzeit wird der Probekörper aus dem Kochgefäß entnommen und mit heißem Wasser abgespült. Dann gibt es folgende 3 verschiedene Nachbehandlungsvarianten: /65/ /76/

Nachbehandlung 1: Der Probekörper wird abgetrocknet. Dann wird er auf Raumtemperatur abgekühlt (nicht abschrecken)

Nachbehandlung 2: Der Probekörper wird abgetrocknet. Dann wird er 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gelagert.

Nachbehandlung 3: Der Probekörper wird 24 Stunden lang bei $[(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ und $(50 \pm 5)\%$ relative

Luffeuchte gelagert.

Anmerkung: Bei Verfahren D im Tabelle 16 sollte die Probe vor der Spülung mit reinem Wasser zunächst mit säurehaltigem Wasser abgespült werden./65/

5.10.5 Aufwertung

"Eine vollständig ausgehärtete Probe dürfen nach 15min Kochzeit bei Phenoplasten und 30min bei Aminoplasten keine nachteiligen Veränderungen aufweisen. Diesen nachteiligen Veränderungen sind z.B. Blasen, Risse, Glanzverlust, Anfärbungen(wenn dem Kochwasser Farbstoffe enthalten)"/77/ Nach der Nachbehandlung wird durch Augen in der Sehweite von 250mm diese Veränderungen der

Probe bestimmt. /65/

In Abbildung 46 ist die Rissbildung von Kunststoff-Becher vor und nach dem Kochversuch dargestellt. Diese Rissbildung bedeutet einem schwach ausgehärteten Kunststoff-Becher.



Abbildung 46 Kunststoff -Becher vor und nach dem Kochversuch /78/

5.11 Löslich Versuch(nach DIN 53700)

5.11.1 Messprinzip

Mit dem Löslich Versuch kann man die Aushärtegrad von Phenolplasten bestimmen. Bei dieses Verfahren werden die Formteile oder ein Stück des Formteils von Phenolplasten geraspelt und dann in einem Soxhlet-Aufsatz mit Aceton extrahiert./16//80/

"Extraktion ist ein physikalisches Stofftrennverfahren bei dem mit Hilfe eines Extraktionsmittels (ein Lösungsmittel, wie Aceton) eine Komponente aus einem festen oder flüssigen Stoffgemisch, dem sogenannten Extraktionsgut, gelöst wird. Das Lösungsmittel zieht den in ihm besser löslichen Stoff aus dem Gemisch." /79/

5.11.2 Prüfeinrichtung

Die Prüfeinrichtung für Löslich-Versuch besteht aus einem Soxhlet-Aufsatz und einem Laborwaage.

"Der **Soxhlet-Aufsatz** dient zur kontinuierlichen Extraktion von löslichen Inhaltsstoffen aus Feststoffen" /81/ Der Aufbau des Soxhlet-Aufsatz ist in Abbildung 47 dargestellt.

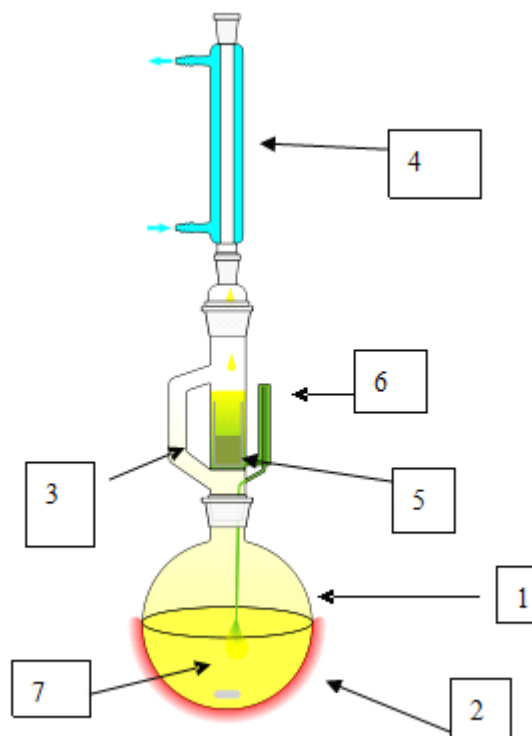


Abbildung 47 Aufbau des Soxhlet-Aufsatz /82/ /83/

1. Kolben (dessen Größe so zu wählen, dass die Prüflüssigkeit mindestens die zweifache Höhe der Probekörper einnehmen kann)
2. Heizgerät(z.B. Pilzheizhaube)
3. Dampfrohr

4. Rückflusskühler(z.B. Kugelkühler)
5. Extraktionshülse(mit zu extrahierende Feststoff)
6. dünnes Röhrchen
7. Aceton Lösungsmittel

Die Kosten für die einzelne Baustein des Soxhlet-Aufsatzes und die Laborwaage werden in Tabelle 17 zusammengefasst.

| Prüfeinrichtung | Kosten |
|--|--------------------------|
| Pilzheizhaube | ca. 25-69 € /84/ |
| Soxhlet Apparat - Kolben 500ml - Extractor 200ml-Kühler | ca.49-69 € /85/ |
| Aceton Lösungsmittel | ca. 4-5 € pro Liter /86/ |
| Laborwaage | ca. 75-150€ /87/ |
| Gesamtkosten | ca. 153-293 € |

Tabelle 17 Die Kosten für Löslich-Versuch von Phenoplast

5.11.3 Probe

Für den Löslich-Versuch werden Formteile oder ein Stück des Formteils aus Phenolharz als Probekörper verwendet. Am besten werden die Formteile geraspelt. Die Anzahl der zu prüfenden Probe ist zu vereinbaren. Die Formteile können durch Spritzgießen oder Formpressen aus der Harzformmasse hergestellt werden. Die Geometrie und Abmessung des Probekörpers ist nicht genormt. /80/

5.11.4 Durchführung des Versuch

Die zu extrahierende geraspelten Phenolplaste-Proben werden getrocknet. Mit Waage wird der Gewicht M_g der Probe bestimmt. Füllt man der zu extrahierende Phenolplaste-Probe in eine Extraktionshülse. Dann wird Aceton Lösungsmittel im Kolben mit Heizgerät erhitzt bis ca.60°C im zum Sieden. Die Aceton-Dämpfe können durch das Dampfrohr aufsteigen und im Rückflusskühler

kondensieren. Das kondensierte Aceton Lösungsmittel tropft in die Extraktionshülse und löst dort den ungehärtetem Phenolharz und auch Farbstoffe, Gleitmittel, Weichmacher aus dem Phenolharz-Formteile heraus. /80/ /88/

"Der Flüssigkeitsspiegel im Soxhlet-Aufsatz steigt durch weiter zu tropfendes Lösungsmittel, bis der Flüssigkeitsspiegel die Höhe der Biegung des dünnen Röhrchens erreicht hat. Die dann auftretende Saugheber Wirkung fördert den Extrakt zurück in den Kolben mit dem Aceton Lösungsmittel."/88/ Dieser kontinuierliche Vorgang wiederholt sich. Die im Aceton-Lösungsmittel gelösten Extrakte werden sich immer mehr im Kolben angereichert. Zur Isolation des Extraktes wird der Soxhlet-Aufsatz demontiert. Nach einer Extraktionszeit von ca. 6 Stunden wird die in Extraktionshülse bleibend Phenolplasten trocknet. Mit Waage bestimmt man den Gewicht M_r von den in Extraktionshülse bleibenden Phenolplasten. /16/

5.11.5 Auswertung

Der Gewichtsverlust M_v besteht aus ungehärtetem Phenolharz und Farbstoff, Treibmittel, Weichmacher und sonstige Additive. So bleibt ausgehärtetem Phenolharz in Extraktionshülse und hat den Gewicht M_r . Mit der Prozentzahl M_r/M_g kann man eine Aussage über Aushärtungsgrad des Phenolplastes bekommen, aber nicht sehr genau, da der Gesamtgewicht M_g noch Farbstoff, Treibmittel, Weichmacher und sonstige Additive enthält. Je kleiner der Wert M_r/M_g , desto größer ist der Aushärtungsgrad von Phenolplasten. "Die Phenoplaste des Typ31 bei richtiger Aushärtung beträgt M_r/M_g etwa 95 bis 94 % bei einer Extraktionszeit von 6 Stunden." /16/

5.12 Kochversuch zur Beurteilung des Aushärtungsgrades der Fertigteilen aus Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl und Melaminharz-Formmassen

5.12.1 Ziele des Versuchs

- Beurteilung des Aushärtungszustand von gekochte Harzformteile aus Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl und Melaminharz-Formmassen.
- Festlegung der Veränderungen z.B. Blasen, Risse ,Glanzverlust, Veränderung der Steifigkeit, Verzug und Veränderung der Farbe(auch Anfärbung) an der Oberfläche und Innen der Harzformteils, die nach Kochversuch entstehen.
- Vergleichen solche Veränderungen bei verschiedenen ausgehärteten Harzformteilen.

5.12.2 Prüfeinrichtungen und Prüfflüssigkeiten

- Kochgefäß, dessen Größe so zu wählen ist, dass die Prüfflüssigkeit mindestens die zweifache Höhe der Probekörper einnehmen kann.
- Ein Einsatz(z.B. Ein Sieb) wird verwendet, um eine direkte Berührung des Probekörpers mit dem Boden des Gefäßes zu verhindern.
- Wärmequelle
- Rückflusskühler (z.B. Kugelkühler nach DIN 12581) preis ca. 36-58 € pro Stück
- Prüfflüssigkeiten: (siehe Kapitel 5.10.3.1 Kochverfahren D und B)

Für Phenolharz-Formteile: Natronlauge (20g Natriumhydroxid-plätzchen, reinst, in 1 Liter destillierten Wassers) ; säurehaltigem Wasser zur Nachbehandlung /65/

Für Melaminharz-Formteile: Farbstofflösung (1ml einer 2,5%igen Lösung von Tetraäthyl-diamino-2-carboxyphenyl-xantylumchlorid, in 3 Litern destillierten Wassers) /65/

- Säge
- Ofen

5.12.3 Kochprobe Herstellung und Vorbehandlung

5.12.3.1 Abmessungen der Probekörpers

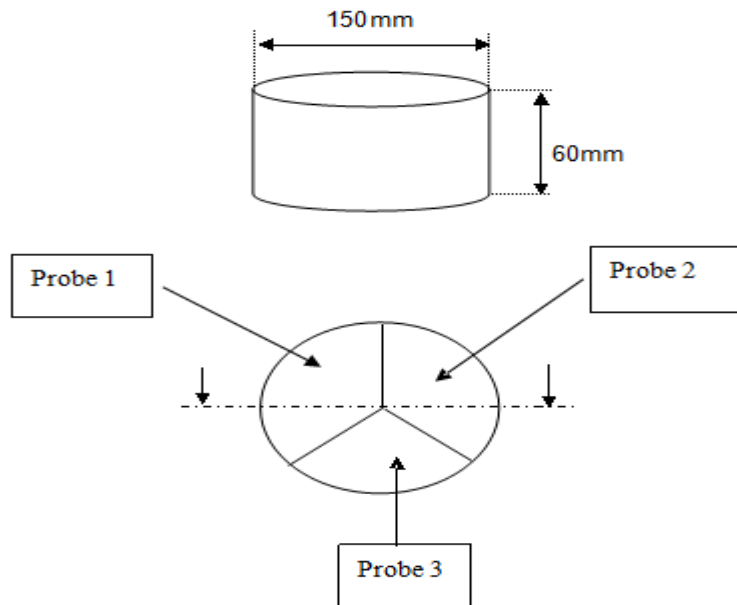


Abbildung 48 Die Abmessung des Probekörpers (Oben) und Verteilung der Probekörpers durch sägen (Unten)

5.12.3.2 Probe-Herstellung und Vorbehandlungen

Der Probekörper wird mit einem Werkzeug, das eine Zylinderförmige innere Hohlraum hat, durch Spritzgießen oder Pressen unter in Tabelle 18 und 19 vorgeschriebene Verarbeitungsbedingungen hergestellt. Hier habe ich die Spritzgießen zur Herstellung des Probekörpers gewählt.

| Probe Nr. | Herstellungsverfahren | Spritzgieß-Bedingungen | Vorbehandlung |
|-----------|-----------------------|--|---------------------------------------|
| Probe 1 | Spritzgießen | Werkzeugtemperatur 165°C Spritzdruck 1000bar Einspritzzeit 15s Aushärtungszeit 20s | ohne |
| Probe 2 | Spritzgießen | Wie oben | Nachhärtung mit Ofen: 165°C 15 min |
| Probe 3 | Spritzgießen | Wie oben | Nachhärtung mit Ofen: 165°C 30 min |

Tabelle18 Herstellung des Probekörpers für Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl /14/ /22/

| Probe Nr. | Herstellungsverfahren | Spritzgieß-Bedingungen | Vorbehandlung |
|-----------|-----------------------|--|---------------------------------------|
| Probe 4 | Spritzgießen | Werkzeugtemperatur 145°C Spritzdruck 1000bar Einspritzzeit 15s Aushärtungszeit 20s | ohne |
| Probe 5 | Spritzgießen | Wie oben | Nachhärtung mit Ofen: 145°C 15 min |
| Probe 6 | Spritzgießen | Wie oben | Nachhärtung mit Ofen: 145°C 30 min |

Tabelle 19 Herstellung des Probekörpers für Melaminharz-Formmasse /14/ /22/

5.12.3.3 Durchführungen des Versuchs

5.12.3.3.1 Die Probe wird unter in Tabelle vorgegebene Parameter mit Spritzgießmaschine hergestellt und in Probe 1, Probe 2 und Probe 3 (Probe 4, Probe 5 und Probe 6) durch sägen eingeteilt.

5.12.3.3.2 Die Probe 2 und Probe 3 (Probe 5 und Probe 6) werden unter Tabelle 18 und 19 vorgeschriebene Temperatur und Zeit nachgehärtet.

5.12.3.3.3 Die Probe 1, 2 ,3 werden in Kochversuch-einrichtung 15min mit 110°C Prüfflüssigkeit gekocht. (nach Kochverfahren D)

Die Probe 4, 5 ,6 werden in Kochversuch-einrichtung 30min mit 110°C Prüfflüssigkeit gekocht. (nach Kochverfahren B)

5.12.3.3.4 Nachbehandlungen:

Nach der Kochzeit werden die Probekörper aus dem Kochgefäß entnommen, mit heißem Wasser abgespült. Danach werden die Probekörper abgetrocknet und auf Raumtemperatur abgekühlt (nicht

abschrecken)

Anmerkung: Die Probe 1, 2, 3 vor der Spülung mit reinem Wasser die Probekörper zunächst mit säurehaltigem Wasser abzuspülen. /65/

5.12.3.4 Auswertungen

Nach der Nachbehandlung werden durch Augen in der Sehweite(250mm) die Veränderung der Probekörper festgestellt, z.B. Verminderung des Glanzes, Veränderung der Farbe(auch Anfärbung), Risse, Blasen, Verzug und Veränderung der Steifigkeit. /16/ /65/ Die Ergebnisse werden in Tabelle 20 und Tabelle 21 eingetragen.

| Probe Nr. | Verminderung des Glanzes | Risse | Blasen | Verzug | Veränderung der Steifigkeit |
|-----------|--------------------------------|-------|--------|--------|-----------------------------------|
| Probe 1 | | | | | |
| Probe 2 | | | | | |
| Probe 3 | | | | | |

Tabelle 20 Auswertung der Kochprobe von Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl /65/

| Probe Nr. | Verminderung des Glanzes | Risse | Blasen | Verzug | Veränderung der Steifigkeit | Veränderung der Farbe |
|-----------|-----------------------------|-------|--------|--------|--------------------------------|--------------------------|
| Probe 4 | | | | | | |
| Probe 5 | | | | | | |
| Probe 6 | | | | | | |

Tabelle 21 Auswertung der Kochprobe von Melaminharz-Formmasse /65/

5.13 Vergleich der verschiedene Verfahren zur Bestimmung des Aushärtegrades von Duroplasten

Es gibt mehrere Methoden, den Aushärtegrade von Duroplasten zu bestimmen. Je nach Art des zu prüfenden Duroplastes und Investitionsaufwand der Prüfeinrichtungen muss man sich ein günstiges Verfahren entscheiden. Mit dieser verschiedene Prüfverfahren werden entweder "direkten" Messgrößen, die den Umsatz der Vernetzungsreaktion charakterisieren oder "indirekten" Messgrößen, die spezielle mit der Aushärtung verknüpfte Eigenschaften von Duroplasten charakterisieren, gemessen. Als Messergebnis liefern diese Verfahren eine quantitative Aussage oder eine qualitative Aussage über den Aushärtegraden von Duroplasten. Die Verfahren, die ich in diese Arbeit geschrieben habe, sind zum Vergleich in Tabelle 22, Tabelle 23, Tabelle 24 aufgelistet.

/22/

Tabelle 22 Vergleich die Verfahren zur Bestimmung des Aushärtegrad von Duroplasten /22/ /65/ /16/

| Verfahren Bewertungskriterium | Messgröße | Messergebnis | Prüfbare Duroplasten ¹⁾ |
|-------------------------------------|---|---|------------------------------------|
| DSC | Enthalpie-Änderung | A_{DSC} als Prozentzahl gegeben(quantitative Aussage) | PF, UF, MF, VE, UP, EP, DAP |
| DMA | Modul-Temperatur-Kurve (Speichermodul, Verlustmodul, Verlustfaktor) Glasübergangstemperatur T_g | qualitativ Aussage über Aushärtegrad | PF, UF, MF, VE, UP, EP, DAP |
| GC | Styrol Gehalt | A_{GC} als Prozentzahl gegeben(quantitative Aussage) | UP, VE |
| Barcolhärteprüfung | Barcolhärte | qualitativ Aussage über Aushärtegrad | PF, UF, MF, VE, UP |
| Zugversuch | E-Modul, Bruchdehnung, Bruchspannung | qualitativ Aussage über Aushärtegrad | PF, UF, MF, VE, UP, EP |
| Abgekürzter Zeitstandbiegversuch | Biegekriechmodul | A_{ZSB} als Prozentzahl gegeben(quantitative Aussage über Aushärtegrad) | PF, UF, MF, VE, UP |
| Löslich- Versuch | Gewichtsverlust M_v | M_i/M_0 als Prozentzahl gegeben | PF |
| Koch-Versuch | Blasen, Risse, Glanzverlust, Anfärbungen, Verzug | qualitativ Aussage über Aushärtegrad | PF, UF, MF |

Tabelle 23 Vergleich die Verfahren zur Bestimmung des Aushärtegrad von Duroplasten /Z2/ /65/ /16/

Anmerkung: 1) Die Kurzzeichnungen für Duroplasten siehe Abschnitt 2.6

| Verfahren Bewertungskriterium | Probekörper | Probemenge |
|-------------------------------------|---|--|
| DSC | Pulver, Tablette oder Flüssigkeit aus Harzformmasse | 5-40 mg |
| DMA | rechteckigen Probekörper aus gepressten Platten bevorzugte Abmessung 50mm x 10mm x 1mm | Gewicht des Probekörpers(abhängig von Materia-Dichte) |
| GC | beliebige Probekörperform Aber sollte eine Größe von 1 bis 2mm Breite und 5 bis 10mm Länge nicht überschreiten | ca. 2g |
| Barcolhärteprüfung | gepressten Platten mit ausreichende Oberflächen und mindestens 1.5mm Dicke | Gewicht des Probekörpers(abhängig von Materia-Dichte) |
| Zugversuch | Durch Pressen oder Spritzgießen hergestellte Zugprobe mit Abmessung 150mm x 10mm x 4mm | Gewicht des Probekörpers(abhängig von Materia-Dichte) |
| Abgekürzter Zeitstandbiegversuch | rechteckigen Probekörper aus gepressten Platten mit Abmessung 80mm x 10mm x 4mm | Gewicht des Probekörpers(abhängig von Materia-Dichte) |
| Löslich- Versuch | geraspelte Formteile. Die Abmessung ist nicht definiert | Gewicht des Probekörpers |
| Koch-Versuch | ganze oder nur Abschnitte von Fertigteilen. Die Abmessung ist nicht definiert | Gewicht des Probekörpers(abhängig von Materia-Dichte und Abmessung) |

Tabelle 24 Vergleich die Verfahren zur Bestimmung des Aushärtegrad von Duroplasten /22/ /65/ /16/

| Verfahren | Prüfeinrichtungen | Kosten für Prüfeinrichtungen | Präparation saufwand | Streuungen |
|----------------------------------|--|------------------------------|----------------------|---|
| Bewertungskriterium | | | | |
| DSC | DSC 204 HP <i>Phoenix</i> ® oder Perkin Elmer DSC 7 | ca. 60.000-80.000€ | Klein | z.T. schlecht erkennbares Signal von Glasübergangstemperaturen |
| DMA | DMTA-Messgerät (mit Torsionsmesskopf) | ca. 75.000€ | mittel | gut erkennbares Signal von Glasübergangstemperaturen |
| GC | Gaschromatographie-System | ca. 4.000-10.000€ | mittel | Große Streuungen bei zu vielen Harzkomponenten des Probekörpers |
| Barcolhärteprüfung | Barcol-Härteprüfgerät | ca. 603,00 bis 691,00€ | Klein | Streuungen bei inhomogenen Proben |
| Zugversuch | Universalprüfmaschine ZWICK 1476 | ca. 75.000 € | groß | Hoch Streuungen |
| Abgekürzter Zeitstandbiegversuch | Eigenbau für 3-Punkt-biegversuch | ca. 5.000 € | mittel | Streuungen bei inhomogenen Proben, vor allem Fasern |
| Löslich- Versuch | Soxhlet Apparat Prüfflüssigkeiten | ca. 153-293€ | Klein | Streuungen bei wasserhaltige Probe |
| Koch-Versuch | Heizplatte, Kolben, Rückflusskühler, Prüfflüssigkeiten | ca. 90-255 € | Klein | - |

5.14 Schlussfolgerungen

Aufwendige Laborprüfungen sind DSC, DMA, Zugversuch, Abgekürzter Zeitstandbiegversuch, Gaschromatographie(GC). Die DSC und DMA -Verfahren gehören zur der Thermische-Analyse, die die thermische Messgrößen wie Enthalpieänderung und Glasübergangstemperatur zur Bestimmung des Aushärtegrades ermitteln können. Das DSC-Verfahren hat den Vorteil, dass es mit einer sehr geringen Probenmenge durchgeführt werden kann.(vgl. Tabelle 23) Aber die Kosten für das DSC-Geräte ist sehr hoch.(vgl. Tabelle 24) Das DMA-Verfahren findet vor allem zur Glasübergangstemperatur-Bestimmung dort Anwendung, wo die DSC kein gut erkennbares Signal liefert. Die Analysenzeiten bei DMA sind höher als DSC. Die Kosten für das DMA- Geräte sind auch sehr hoch. (vgl. Tabelle 24) Der Zugversuch, Abgekürzter Zeitstandbiegversuch und Barcolhärteprüfung gehören zu den mechanischen Prüfmethode, die die mechanischen Messgrößen wie E-Modul, Barcolhärte, und Kriechbiegemodul zur Bestimmung des Aushärtegrades ermitteln können. Die mechanischen Prüfmethode stellen keine unmittelbare Aushärtegradbestimmung dar. Da die mechanischen Eigenschaften für die Anwendung von Duroplasten wichtig sind, haben diese Prüfmethode auch einen hohen Stellenwert zur Bestimmung des Aushärtegrades von Duroplasten.

Die einfache und kostengünstige Prüfmethode sind Barcolhärteprüfung, Kochversuch und Löslich Versuch. In Tabelle 24 kann man erfassen, dass die Kosten von Kochversuch noch viel kleiner als Barcolhärteprüfung. Der Kochversuch ist sehr gut geeignet für Aminoplast-, Phenoplast- und Aminoplast/Phenoplast-Formmasse. Die Barcolhärteprüfung braucht eine relativ hohe Kosten und hat eine relativ große Streuung der Härtewerte bei inhomogenen Proben. Der Löslich Versuch ist nur geeignet für Phenoplaste Probe. Daher entschied ich mich für den Kochversuch, der für die Aushärtezustand Beurteilung von Phenoplast Typ 31 mit Holzmehl und Melaminharz durchgeführt wird. Für Aushärtezustand Beurteilung von Phenoplast Typ 31 mit Holzmehl wählte ich das Kochversuch-Verfahren D aus. Für Aushärtezustand Beurteilung von Melaminharz wählte ich das Kochversuch-Verfahren A aus. (siehe Abschnitt 5.10.3.1).

6 Definition der Fließfähigkeit von Kunststoffen

6.1 Begriffe der Fließfähigkeit

"Die Fließfähigkeit ist die Fähigkeit einer Schmelze, in einem Strömungskanal bzw. in der Form entsprechend weit zu fließen."/91/ Die Fluidität ist ein Maß für die Fließfähigkeit, sie wird als ϕ bezeichnet. /90/

6.1.1 Newtonsche Flüssigkeit

"Ein Stoff, der bei Scherbeanspruchung dem Newtonschen Ansatz $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ gehorcht, wird als newtonsche Flüssigkeit bezeichnet."/90/ τ ist die Schubspannung in N / mm², $\dot{\gamma}$ ist die Schergeschwindigkeit in s⁻¹, η ist die dynamische Viskosität in Pa s.

Für newtonsche Flüssigkeit sind der Schubspannung und der Schergeschwindigkeit proportional. Der Proportionalitätsfaktor η ist die dynamische Viskosität. Bei Newtonschen Flüssigkeiten ist die dynamische Viskosität η nur von Temperatur und Druck abhängige Stoffkonstante. Ihren Kehrwert nennt man Fluidität ϕ . /91/

$$\phi = 1/\eta \quad (22)$$

In Analogie zur Schichtenströmung gilt für die Dehnströmung: $\sigma = \eta_E \cdot \dot{\epsilon}$ (23)

σ : Dehnspannung in N / mm²; $\dot{\epsilon}$: Dehngeschwindigkeit in s⁻¹; η_E : Dehnaviskosität in Pa s

Für newtonsche Flüssigkeiten besteht die Beziehung: $\eta_E = 3 \cdot \eta$ /91/ (24)

6.1.2 Nicht-newtonsche Flüssigkeiten

"Flüssigkeiten, deren Verformungsverhalten durch Nichtlinearität zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit ausgeprägt ist, werden als nicht-newtonsche Flüssigkeiten bezeichnet."/91/

6.1.3 Fließkurve für newtonsche Flüssigkeit und nicht-newtonsche Flüssigkeiten

Das Fließgesetz wird mit der Fließkurve mit der Schubspannung τ als Abszisse und der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ als Ordinate grafisch dargestellt. (vgl. Abbildung 49)

In Abbildung 49 sind schematisch Fließkurven für die newtonsche Flüssigkeit und nicht-newtonsche Flüssigkeiten dargestellt.

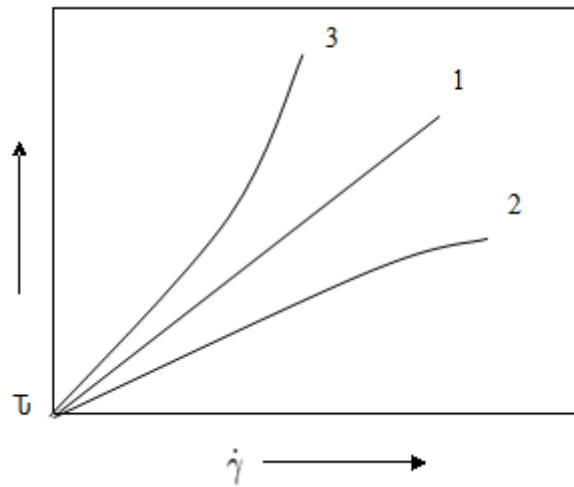


Abbildung 49 Fließkurven newtonscher und nichtnewtonscher Flüssigkeit (schematisch) /92/

1 newtonsche Flüssigkeit; 2 strukturviskose Flüssigkeit; 3 dilatante Flüssigkeit /92/

"Nicht-newtonsche Fluide lassen sich je nachdem, wie sich die Viskosität mit wachsender Scherung ändert, in strukturviskos (sinkende Viskosität) und dilatant (wachsende Viskosität) einteilen." (vgl. Abbildung 49) /93/

6.1.4 Fließverhalten von Duroplasten

Die Fließfähigkeit von Duroplasten ist sehr wichtig für Auslegung der Duroplastverarbeitung. Die Fließfähigkeit von Duroplasten ist von Aushärtegrad, Druck, Temperatur und Zeit während ihrer Verarbeitung abhängig. /14/ /16/

Duroplaste Formmasse haben ein Komplexes Fließhärtungsverfahren. Der Fließvorgang und der Härtungsvorgang sind überlagert. Bei Erwärmen von Duroplasten ist eine Viskositätserniedrigung durch die Plastifizierung(Erweichung) und eine Viskositätserhöhung durch die Aushärtung festzustellen. Aus der Überlagerung der beiden Vorgänge ergibt sich ein resultierender Viskositätsverlauf, der in Abbildung 50 schematisch dargestellt ist. /13/ /16/

Dem resultierenden Viskositätsverlauf bei der Duroplasten-Verarbeitung ist die Kurve 1 in Abbildung 50 dargestellt. Sie hat eine Form wie Buchstaben "U". Die Viskosität sinkt mit zunehmenden

Temperaturen zunächst steil ab, d.h. die Duroplaste erweicht. Im Tiefpunkt des Viskositätsverlauf "U" erreicht die niedrigste Viskosität, d.h. die größte Fließfähigkeit von Duroplasten erreicht. Je tiefer der Tiefpunkt des "U", umso weiter fließt die Formmasse bei konstant Druck. Die "harte" Formmasse hat ein flaches "U", Die "weiche" Formmasse haben ein tiefes "U". Die Breite der "U" förmigen Kurve und die Steilheit der rechten ansteigenden kurve sind Maß für die Härtungsgeschwindigkeit der Formmasse. Schnellhärtende Formmassen ergeben ein schmales "U", langsame härtende Formmassen ein breites "U". Die U-Kurve (vgl. Abbildung 50) beschreibt das Fließverhalten von Duroplaste Formmasse generalisierend. /16/

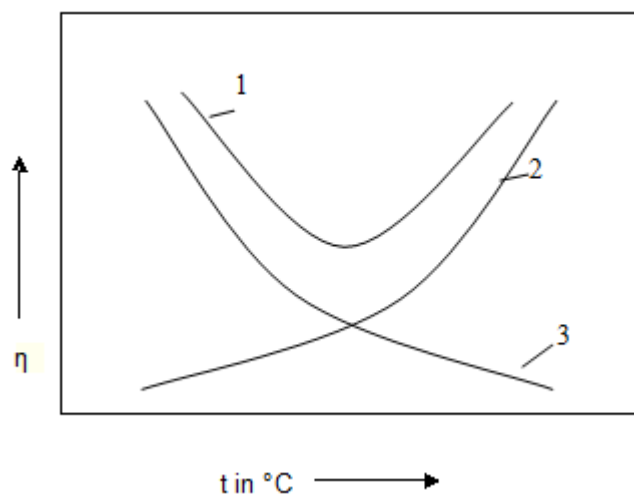


Abbildung 50 Schematische Darstellungen Viskositätsverlauf härtbarer Formmassen in Abhängigkeit von der Temperatur

Anmerkung: 1 resultierender Viskositätsverlauf; 2 Aushärtungskurve; 3 Plastifizierungskurve /16/

6.2 Werkzeug-Methoden zur Bestimmung der Fließfähigkeit von Duroplasten

Die Fließfähigkeit von Duroplasten kann bei der Herstellung von Formteilen (z.B. Platte, Stab, Becher) durch Pressen bestimmt werden. Die Fließfähigkeit einer Duroplaste Formmasse lässt sich durch jedes beliebige Formteil-Werkzeug charakterisieren. " In der Praxis geschieht dies sehr oft. Der Verarbeiter beurteilt die Formmasse letztlich nach ihrem Verhalten auf der Maschine, nicht nach

den Prüfergebnissen des Herstellers." /77/ Aber sind die Prüfverfahren erforderlich, damit man mit diesen Prüfverfahren einen Hinweis auf die Verarbeitungseigenschaften der Duroplast Formmasse erfassen kann. So werden die verallgemeinernden Prüfwerkzeuge für die Fließfähigkeit-Bestimmung verwendet. /13/ /16/

"Die Werkzeug- Methoden lassen sich in drei Kategorien einteilen": /77/

1. Das Plattenverfahren
2. Das Stäbchenverfahren
3. Das Becherverfahren

Im Folgenden Kapitel werde ich zunächst diesen drei Werkzeug-Methoden detailliert beschreiben.

6.3 Plattenverfahren

6.3.1 Messprinzip

Beim Plattenverfahren wird die Probe zu einer Platte ohne Begrenzung frei ausgepresst. Aus der Dicke und dem Durchmesser der Probe, die sich nach dem Stillstand des Druckstempels ergeben, erfasst man die Fließfähigkeit der Probe. Während des Pressvorgangs müssen Die Werkzeugtemperatur und die Presskraft konstant bleiben. Da die Presskraft konstant ist, aber der Durchmesser der Scheibe wächst während des Pressvorgangs(die Fläche der Scheibe vergrößert sich), so erfolgt das Verfahren unter fallendem Druck. /13/ /16/

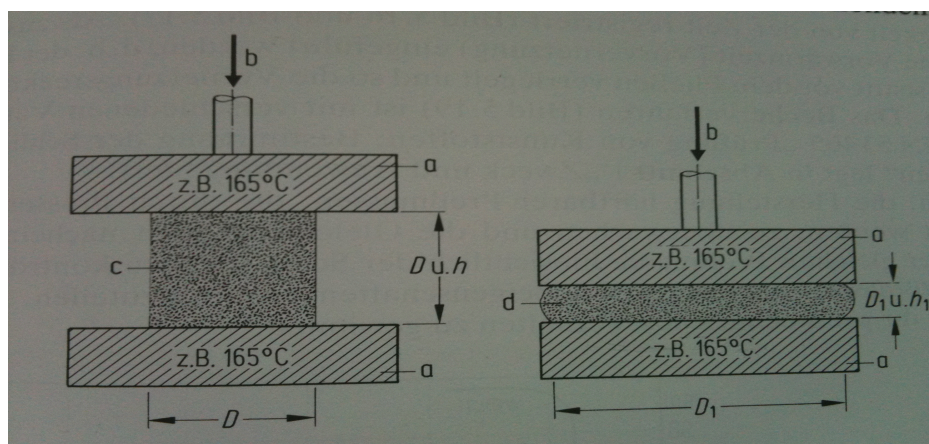


Abbildung 51 Plattenverfahren /2/

a: Heizplatten, b: Presskraft, c: Tablettierte Formmasse vor dem Versuch, d: Ausgepresste Platte nach dem Versuch, D: Durchmesser der Formmasse vor dem Versuch, h: Dicke der Formmasse vor dem Versuch, D₁: Durchmesser der Formmasse nach dem Versuch, h₁: Dicke der Formmasse nach dem Versuch

6.3.2 Probekörper

6.3.2.1 Geometrie und Abmessung des Probekörpers

Eine tablettierte Pressmasse von Harzformmassen wird als Probekörper für Platten-Verfahren angewendet. (vgl. Abbildung 52) Die Abmessungen der Tablette sind nach Vereinbarung.

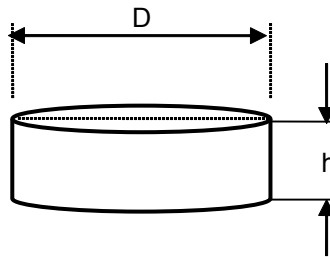


Abbildung 52 Geometrie des Probekörpers

D = Durchmesser des Probekörper; h = Dicke des Probekörper

6.3.2.2 Herstellung des Probekörpers

Die Duroplast-Formmasse wird als Pulver angeliefert. Aus Duroplaste-Pulver kann man mit Tablettierpressen Maschine die tablettierte Pressmasse herstellen. Die tablettierte Pressmasse wird als Probekörper für Plattenverfahren verwendet. In der Regel wird Pressmasse ohne vorheriges Konditionieren, Vortrocknen, Vorwärmen und Vorformen in das Presswerkzeug gegeben. Die Pressmasse wird unter Einwirkung des Pressdrucks und der Presstemperatur während der Härtezeit geformt. Die Presse muss den Druck mit $\pm 10\%$ Genauigkeit konstant halten. /13/ /16/ Die zeitlichen Temperaturschwankungen während des Pressvorganges dürfen nicht größer als $\pm 3\%$ sein. "Beim Füllen des Presswerkzeuges ist zu beachten, dass die Pressmassenmenge der Menge des fertigen Teiles entspricht, als Zugabe ist eine Menge von 7% vorzusehen."/16/ "Spätestens 30s nach Beginn des Öffnens des Werkzeuges ist der Pressling aus dem Werkzeug zu

entnehmen. Die Prüfung soll zeitigsten 16h nach der Herstellung der Probekörper erfolgen." /16/

6.3.3 Prüfeinrichtungen

- Eine hydraulische Plattenpresse mit Heizpatronen(Abbildung 53). Die Abmessungen des Plattenwerkzeugs sind nach Vereinbarung. Ich denke, dass der Durchmesser des Plattenwerkzeug muss ausreichend sind und die Rillen in Plattenwerkzeug sollen, um das Ausfließen der Formmasse zu verzögern. /13/
- Ein Messschieber für Probepdicke und Probendurchmesser Messung



Abbildung 53 Labor-Plattenpresse Modell P 200 /94/

6.3.4 Durchführung des Versuchs

Die Dicke h und der Durchmesser D des Probekörpers werden vor dem Pressen mit Messschieber gemessen. Danach wird der Probekörper auf Werkzeugplatten erhitzt und gepresst. Die Werkzeugtemperatur ist spezifisch für Art der Harze(z.B. für Phenolharz 165°C und für Melaminharz 145°C). /13/ /16/ Nach eine vereinbarte Presszeit (z.B. 60s) wird der Probekörper aus Werkzeug entnommen./95/ Die Dicke h_1 und der Durchmesser D_1 des gepresst Probekörper werden gemessen.

6.3.5 Bewertung

Nach dem Pressen werden der Verhältnisse h_1/h oder D_1/D berechnet. Je kleiner der Wert h_1/h , desto höher ist die Fließfähigkeit der Duroplaste. Je größer der Wert D_1/D , desto höher ist die

Fließfähigkeit der Duroplaste.

6.3.6 Vorteile und Nachteile von Platten-Verfahren

Vorteile:

- Der Aufbau ist einfach
- Das Platten-Verfahren gehört zur eine Verarbeitungsprüfung, so kann man die praxisorientierte Messergebnisse (Praxis wie Pressen von Duroplaste) erhalten./16/

Nachteile:

- Der Druck ändert sich während des Pressens zwangsweise./16/
- Die Seiten von hergestellte Scheibe(aussieht wie ein Kuchen) sind meist porös, weil es keine Gegendrücke für die Seiten gibt. /16/
- Das Platten-Verfahren eignet sich nur für bereits flächig vorliegende Pressmasse /16/
- Hoch Kosten für Labor-Plattenpresse
- Das Plattenverfahren kann nur die Fließfähigkeit bis zum dem Grad der Viskositätsänderung der Duroplaste bestimmen, ab welchem die Presskraft für die Dicke und Durchmesser-Veränderungen nicht mehr ausreicht. So liefern das Verfahren nur Informationen über den Anfang der Fließ-Härtungsverhalten von Duroplasten. "Der tatsächliche Verlauf der Vernetzung erfolgt in einem Bereich, der als Folge der hohen Viskosität nicht mehr erfasst werden kann."

/77/

6.4 Stäbchenverfahren

6.4.1 Messprinzip

Beim Stäbchenverfahren wird die Länge(Fließweg) des Fließstäbchens als Maß für die Fließfähigkeit der Duroplaste verwendet. Der Fließweg und die Fließgeschwindigkeit werden unter definierten Bedingungen gemessen. Diese definierten Bedingungen sind Geometrie des

Fließkanals, Einwaage, Tablettierung, Werkzeugtemperatur, Pressdruck./95/ "Im Prinzip handelt es sich beim Stäbchenverfahren schon um einem Spritzpressvorgang."/16/

6.4.2 Probekörper

Die Pressmasse wird als Tablette von 10mm Durchmesser hergestellt. Das Gewicht des Probekörpers für Phenoplaste beträgt ca. 9 g. Die Geometrie und Herstellung des Probekörpers ist analog wie beim Plattenverfahren. (siehe Kapitel 6.3.2)

6.4.3 Prüfeinrichtungen

Die Prüfeinrichtungen für das Stäbchenverfahren bestehen aus:

- Gewichtkörper (z.B. 78.5kg) oder Handpresse /16/

z.B. "Kniehebelhandpresse HK800 8kN Hub 40mm, Arb.-H.50-200mm; Hersteller: BERG&SCHMID;

Kosten ca. 303€" /121/

- Thermometer (z.B. Labor-Thermometer, 0+240 °C, Kosten ca. 2-5€)
- Waage (Auflösung 0.1g)
- Werkzeug für Stäbchenverfahren(vgl. Abbildung 54)

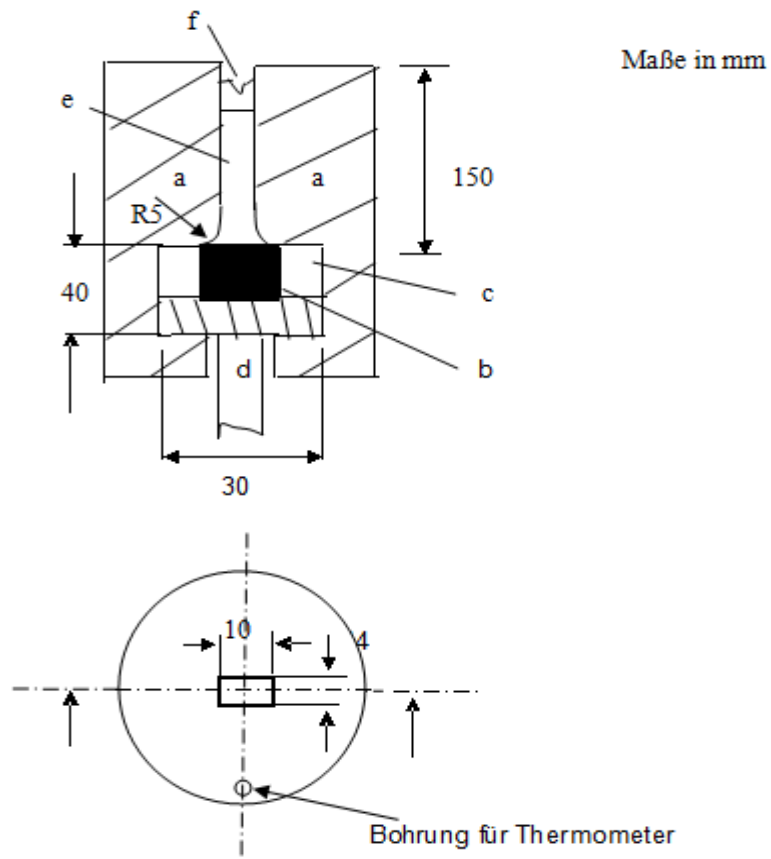


Abbildung 54 Schematischer Aufbau des Werkzeugs für Stäbchenverfahren /13/ /16/ /95/

- a= Heizplatte (mit Bohrung für Thermometer);
- b= Probekörper(10mm Durchmesser)
- c =Probenkammer(30mm Durchmesser; 40mm Höhe)
- d =Druckstempel (Verbunden mit Gewichtkörper oder Handpresse)
- e = Fließkanal mit einem Querschnitt von (4x10)mm und ein Lang von 150mm
- f = Gegenstempel

6.4.4 Versuchsdurchführung

Die tablettierte Pressmasse wird in einen beheizten Fließkanal gegen den Stempel mit konstanter Presskraft gepresst. Die Presskraft dient zur einer konstant Spannung von ca. 10 N/mm² (vgl. Abbildung 54). Die Temperatur des beheizten Fließkanal beträgt z.B. 165°C für Phenolharz und 145°C für Melaminharz. /13/ /16/

6.4.4.1 Bestimmungen der Fließgeschwindigkeit von Duroplasten

Mittels Taststift kann die Länge des rechteckigen Probestabes in Abhängigkeit von der Zeit registriert werden, damit die Fließweg-Fließzeit-Kurve aufgezeichnet wird. Aus der Fließweg-Fließzeit-Kurve kann man die Fließgeschwindigkeit ermitteln. Die Fließgeschwindigkeit wird zur Beschreibung des Fließverhaltens verwendet. /13/ /16/

6.4.4.2 Bestimmungen der Fließfähigkeit von Duroplasten

Es wird einfacher, wenn man nur die Fließfähigkeit ohne Fließgeschwindigkeit untersucht. Dabei wird einfach nur die Länge(Fließweg) des Fließstäbchens gemessen. Je länger das Fließstäbchen, desto höher ist die Fließfähigkeit der Duroplaste.

6.4.4.3 Vorbehandlungen um den Einfluss der Aushärtung auf der Fließfähigkeit zu bestimmen

Als zusätzlichen Parameter kann eine Vorwärmzeit (Vorbehandlung) eingeführt werden, um auch der Einfluss der Aushärtung auf der Fließfähigkeit zu bestimmen. Dabei wird die Tablette in der geheizten Kammer nicht sofort zum Fließen gebracht, sondern bei verriegeltem Fließkanal mit verschiedene Zeit und eine vereinbarte Temperatur vorgewärmt. Nach dieser Vorbehandlung wird die schon ausgehärtete Tablette zum Fließen gebracht. In Abbildung 57 ist der Fließweg in abhängig von der Vorwärmezeit dargestellt. Kann man sehen, je länger die Vorwärmzeit, umso kleiner ist der erreichbare Fließweg, d.h. die Aushärtung verhindert die Fließfähigkeit der Duroplaste. /13/ /16/ /95/

6.4.5 Auswertung des Versuchsergebnis

6.4.5.1 Die Fließweg-Fließzeit-Kurve

Zur Bestimmung der Fließfähigkeit und Fließverhalten wird die Fließweg-Fließzeit-Kurve ermittelt(vgl. Abbildung 55). Diese Kurve kennzeichnet der Erweichungsvorgang von Duroplasten.

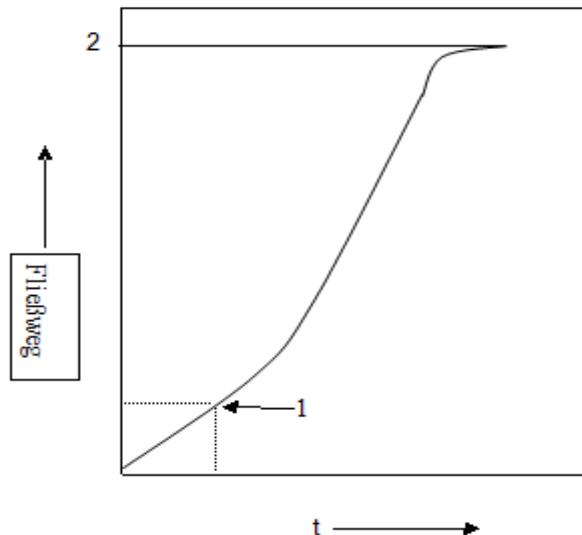


Abbildung 55 Fließweg-Fließzeit-Diagramm /57/

Anmerkung: Die Fließgeschwindigkeit in Punkt 1 kann nach Gleichung (25) berechnet werden.

$$\text{Fließgeschwindigkeit} = \frac{\text{Fließweg [mm]}}{\text{Zeit [s]}} \quad (25)$$

Der Punkt 2 ist der Endfließweg

In Abbildung 56 zeigt das Fließweg-Fließzeit-Diagramm verschiedener Formmassen, die auf Grund ihrer Fließweg-Charakteristik in extraweich, weich und hart eingestuft werden. Bei "extraweicher" Probe können der Stäbchenlänge die höchste Fließgeschwindigkeit und auch ein Maximalen Endfließweg (ca.130mm) erreichen. Bei "hart" Probe kann der Stäbchenlänge die niedrigste Fließgeschwindigkeit und auch einen minimalen Fließweg (ca. 75mm) erreichen.

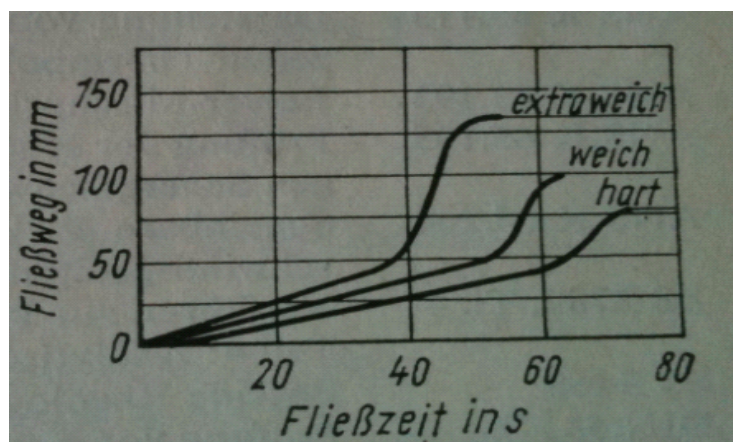


Abbildung 56 Fließkurven verschiedener Fließzustellungen von Duroplasten; Formstoff -Typ 31 /95/

6.4.5.2 Der Einfluss der Aushärtung auf der Fließfähigkeit

In Abbildung 57 ist der Fließweg in abhängig von der Vorwärmezeit dargestellt. Kann man sehen, je länger die Vorwärmezeit ist, umso kleiner ist der erreichbare Fließweg, d.h. die Aushärtung verhindert die Fließfähigkeit der Formmasse. Ein "harter" Probekörper nach ca. 43 Sekunde Vorwärmezeit kann nicht mehr fließen. Ein "weicher" Probekörper nach ca. 90 Sekunde Vorwärmezeit kann nicht mehr fließen.

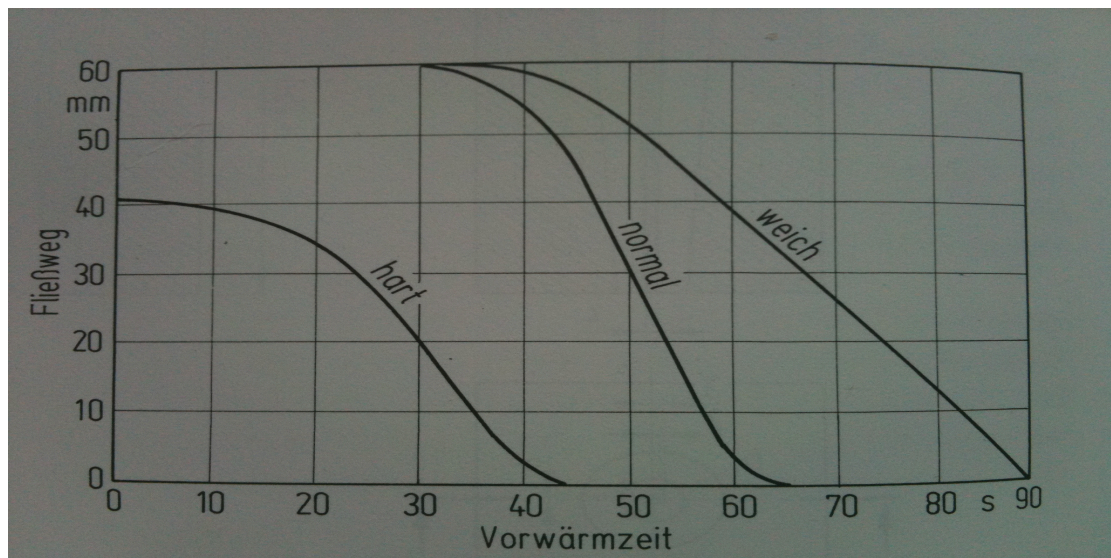


Abbildung 57 Einfluss der Vorwärmung auf den Verlauf der Fließkurven/13/

6.4.6 Vorteile und Nachteile von Stäbchen-verfahren

Vorteile:

- geringe Probemenge verbrauchen("zur Herstellung eines bis zu 60mm langen und 3mm dicken Stäbchens nur Tablette von ca. 1g Gewicht und ca. 10mm Durchmesser erforderlich sind." /16/)
- geringe Druckbedarf(ca. 10 N/mm²), daher kann der notwendige Prüfdruck durch einfache Gewichtsbelastung oder Handpresse aufgebracht werden. /16/

Nachteile:

- Das Verfahren kann nur Informationen über den Anfang der Fließ-Härtungsverhalten der Duroplaste geben. /77/

6.5 Becherverfahren

6.5.1 Messprinzip

Die Pressmasse aus Duroplasten werden unter eine konstante Presskraft und zugeführt Wärme (mit eine vereinbarte Temperatur) erweicht und fließen kann. Die Pressmasse wird zur Herstellung eines Bechers gepresst. Die benötigte Schließzeit bei eine vorgeschriebene Presskraft und Werkzeugtemperatur wird als Maß für die Fließfähigkeit von Duroplasten verwendet. (siehe Abschnitt 6.5.4.1 Version A). Die Schließzeit ist die Zeit vom Beginn des ersten Druckanstieges bis zum vollständigen Schließen des Presswerkzeuges. /13/

Oder die benötigte Schließkraft bei einer vorgeschriebene Schließzeit und Werkzeugtemperatur wird als Maß für die Fließfähigkeit verwendet. (siehe Abschnitt 6.5.4.2 Version B).

6.5.2 Probe

Als Probe für Becherverfahren wird Pressmassengranulat verwendet. Die Pressmasseprobe wird ohne Vorbehandlung oder mit Vorbehandlung (auf Grund besonderer Vereinbarung) vorbereitet. (die Herstellung von Pressmassengranulat siehe Kapitel 3.2)

Das Gewicht von Pressmassengranulat soll dem Gewicht des fertigen Bechers entsprechen mit einer Zugabe von $(5 \pm 1)\%$ des Bechergewichtes. Die Temperatur von Pressmassengranulat beträgt 15°C bis 25°C , wenn es keine Vorbehandlung gibt. /96/

6.5.3 Prüfeinrichtungen

- "Hydraulische Presse mit ein Manometer mit einer Skalenteilung von 0.5 Mp, auf Presskraft zwischen 50 kN und 400 kN einstellbar sein. " /96/
- Stoppuhr mit Teilung des Zifferblattes in 0.2 Sekunden oder feiner /96/
- HF-Vorwärmgeräte (wenn Vorbehandlung benötigt) /96/
- Becher-Werkzeug ist nach DIN 53465 genormt. (Abbildung 58)

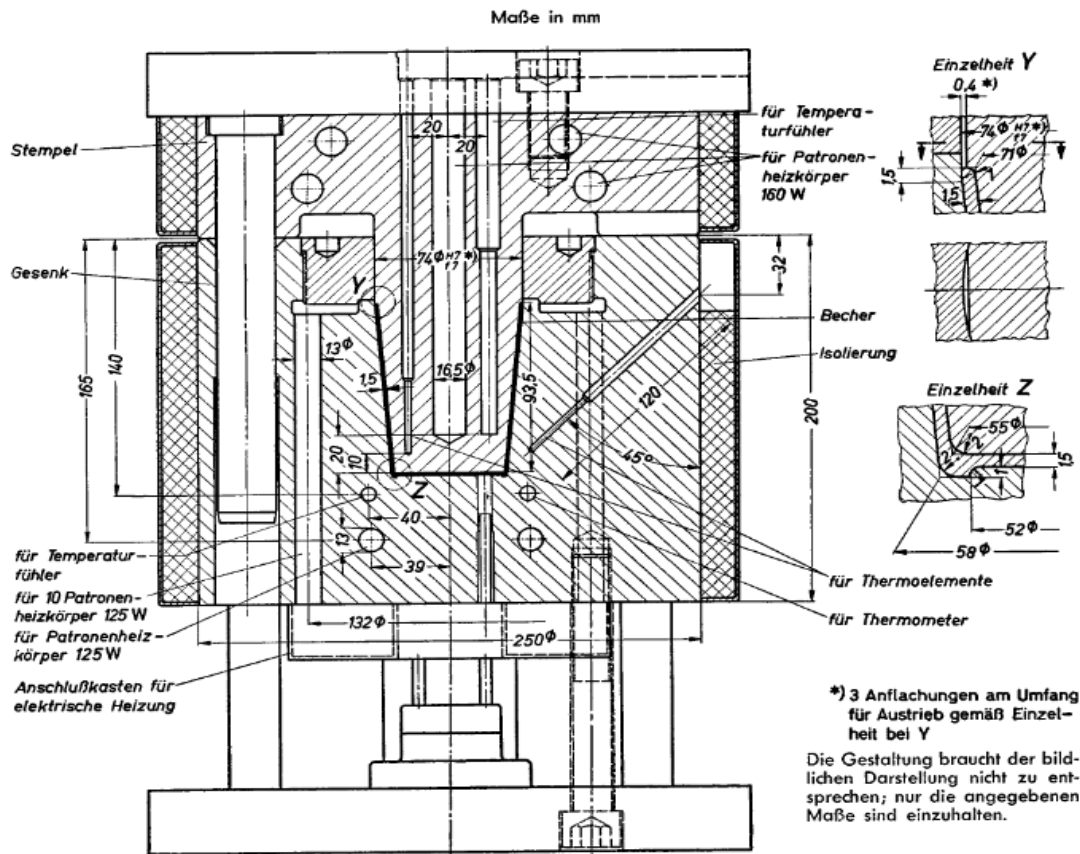


Abbildung 58 Becher-Werkzeug /96/

Anmerkung: Patronenheizkörper benötigen eine Aufnahmebohrung nach ISO H7 mit möglichst geringer Rauhtiefe. /99/

Die Kosten für Hydraulische Presse und Stoppuhr werden in die Tabelle 25 zusammengefasst.

| Geräte | Typ | Kosten |
|----------------------------------|--|------------------|
| Presse mit hydraulischen Antrieb | Werkstattpresse mit Hydraulischen Antrieb (400kN) mit Manometer zur Druckkontrolle | ab. 4000 € |
| Stoppuhr | TFA Dostmann 38.2014 "HiTrax Run" Stoppuhr 1/100 Sekunden /98/ | ca. 9 € bis 15 € |

Tabelle 25 Die Kosten für Hydraulische Presse und Stoppuhr/97/

6.5.4 Durchführung der Prüfung

6.5.4.1 Version A nach DIN 53465

Die zu prüfende Pressmasse wird in Becher-Werkzeug eingefüllt. Mit Hydraulischer Presse wird das Werkzeug geschlossen.(vgl. Abbildung 59) Mit Patronenheizkörper(vgl. Abbildung 58) wird das Becher-Werkzeug zur Prüfung von Phenoplast-Pressmassen auf $165^{\circ}\text{C} \pm 1$ Grad geheizt, zur Prüfung von Melamin-Formaldehydharze-Pressmassen und Harnstoff-Formaldehydharze auf $145^{\circ}\text{C} \pm 1$ Grad geheizt, zur Prüfung von anderen härtbaren Pressmassen ist die Temperatur zu vereinbaren. Die Werkzeugtemperatur wird bei Werkzeug an den Messstellen(vgl. Abbildung 58)mittels Thermometers oder Thermoelements gemessen. /16/ /95/ /96/

Die benötigte Presskraft beträgt $150\text{kN} \pm 1\text{kN}$ für pulvrigen und feinfaserigen Pressmassen(z.B. Phenolharzpressmassen und Melaminharzpressmassen mit Holzmehl oder Gesteinsmehl). Die benötigte Presskraft beträgt $250\text{kN} \pm 1\text{kN}$ für grobfaserigen oder geschnitzelten Pressmassen(z.B. Phenolharz- und Aminoplast-pressmassen mit Asbestfasern, Textilfasern oder -schnitzel), wenn nicht andere Presskräfte vereinbart werden. Diese Presskraft muss ausreichen, um das Werkzeug zu schließen. /16/ /95/ /96/

Die Schließzeit, die als Zeit vom Beginn des ersten Druckanstieges bis zum vollständigen Schließen des Presswerkzeuges definiert ist, wird gemessen.

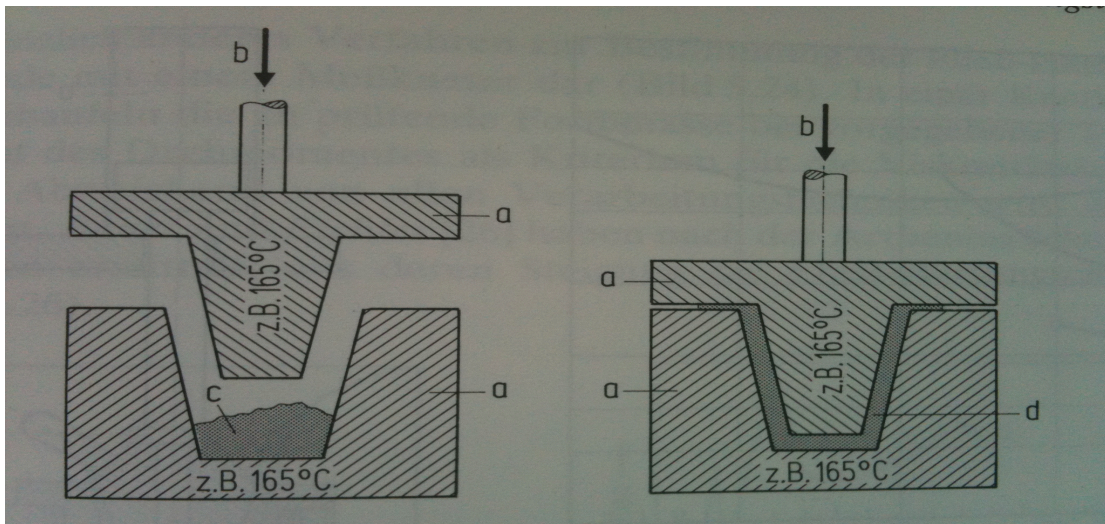


Abbildung 59 Becherverfahren für Phenolharze /16/

a: Becherwerkzeug, b: Presskraft, c: eingefüllte Pressmasse, d: geschlossenes Werkzeug mit geformtem Becher

6.5.4.2 Version B

Nach Version B des Becherverfahrens wird eine konstanter Schließzeit von 30 s vorgeschrieben. Man bestimmt die Presskraft, um diese Schließzeit von 30 s zu erreichen. /118/ Die Version B hat folgende zwei Vorteile:

- Version B hat gegen Version A den Vorteil, dass beim Version B sowohl bei weicher als auch bei harter Einstellung der Duroplaste stets ausgeformte Becher hergestellt werden kann/16/
- Die durch Version B ermittelten Schließkräfte sind ein brauchbares Relativmaß für den Druckbedarf beim Pressverfahren in der Praxis. /16/

6.5.5 Auswertung

6.5.5.1 Auswertungen der Version A

Die ermittelte Schließzeit ist ein Maß für die Fließfähigkeit von Duroplasten. Je kürzer die Schließzeit, desto höher ist die Fließfähigkeit von Duroplasten.

6.5.5.2 Auswertungen der Version B

Die ermittelte Schließkraft ist ein Maß für die Fließfähigkeit von Duroplasten. Je kleiner die Schließkraft, desto höher ist die Fließfähigkeit von Duroplasten.

6.5.6 Vorteile und Nachteile von Becher-Verfahren

Vorteile:

- Das Becher-Verfahren gehört zur einen Verarbeitungsprüfung, so kann man die praxisorientierte Messergebnisse (Praxis wie Pressen) erhalten.
- Der Aufbau ist einfach
- Mit dem fertigen Becher kann man noch über die Härtungsgeschwindigkeit erfassen. Dazu muss man die Formstefigkeit bestimmen.(Abbildung 60)

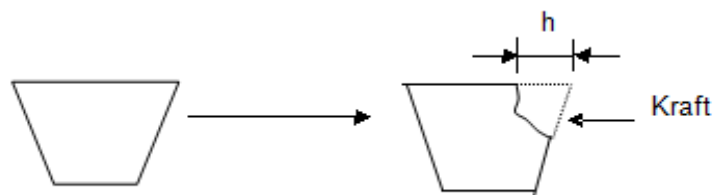


Abbildung 60 Formstefigkeitsprüfungen am Becher /16/

Anmerkung: Der noch heiße Becher wird an seiner oberen Kante über einen Hebel presst. Die Presskraft beträgt ca. 10N. Das Zusammendrücken in mm ist ein Maß für die Formstefigkeit und Härtungsgeschwindigkeit. Ein hohes Zusammendrücken bedeutet einer niedrigen Härtungsgeschwindigkeit des Pressformmasse./16/

Nachteile:

- Es kann passieren, dass bei eine "harter" Einstellung der Formmasse(sehr niedrig Viskosität) der Becher nicht ausgeformt werden kann /16/
- Hoch Kosten für hydraulische Presse
- Das Becherverfahren kann nur die Fließfähigkeit bis zum dem Grad der Viskositätsänderung der Duroplaste, ab das Becherwerkzeug vollständig geschlossen wird. So geben das

Becherverfahren nur Informationen über den Anfang der Fließ-Härtungsverhalten von Duroplasten. /77/

6.6 Rotationsviskosimeter-Verfahren

6.6.1 Messprinzip

Das Fließ-Härtungs-Verfahren von Duroplasten kann man mit dem Rotationsviskosimeter nach Kanavec bestimmen. Dieses Verfahren liefert die schwerpunktmäßig Aussagen über das Härungsverhalten der Pressmassen von Duroplasten. Kanavec hat ein Rotationsviskosimeter (auch Koaxialrheometer oder Kanaves Plastometer genannt) entwickelt. Der Rotationsviskosimeter arbeitet nach dem Prinzip eines Couette-Viskosimeters. Bei dem Couette-Viskosimeter rotiert der äußere Zylinder und bleibt der innere Zylinder stehen. Die eingefüllte Formmasse wird die Scherung zwischen innere Zylinder und äußere Zylinder unterworfen und gleichzeitig erhitzt. Das zur Drehung des Innenzylinders erforderliche Drehmoment oder Schubspannung werden in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. /13//16//67/

Die Fließfähigkeit von Duroplasten ist der Kehrwert von scheinbarer Viskosität η von Duroplasten. Es gilt $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$, Die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ist bei einem konstant Drehzahl n konstant. (siehe Gleichung 34). So sind die scheinbare Viskosität und die Schubspannung τ zueinander direkt proportional. So wird die Schubspannung τ als Maß für die Fließfähigkeit von Duroplasten verwendet. Die Beziehung zwischen dem Drehmoment M und der Schubspannung τ ist in Gleichung (32) dargestellt. So kann das Drehmoment auch als Maß für die Fließfähigkeit von Duroplasten verwendet werden. /106/

6.6.2 Probekörper

Die zu prüfende Harzformmasse sind meist Pressmassengranulat oder Tabletten. Die Herstellung von Pressmassengranulat aus Harzformmasse ist in Kapitel 3.2 geschrieben. Die Herstellung eine

Tabletten-Pressmasse von Harzformmassen ist in Abschnitt 6.3.2.2 geschrieben. Die erforderliche Probenmenge wird nach Gleichung $V = 8.17 \cdot R_i^3$ berechnet. R_i ist Außenradius des Innenzylinders (siehe Abschnitt 6.6.3.1), V ist das Volumen der Probemenge. /13/ /16/ /106/

6.6.3 Prüfeinrichtung

Der Rotationsviskosimeter (Kanaves Plastometer) mit Heizung, Thermoelement oder Thermometer, Sensoren zur Analyse von Drehmoment-Zeit-Verläufen werden zur Bestimmung der Fließfähigkeit von Duroplasten angewendet. Als Beispiel habe ich ein Rotationsviskosimeter und seinen Preis in Tabelle 26 geschrieben

| Name des Rotationsviskosimeters | Preis |
|---|-------------------------|
| Haake Viskosimeter RT 20. Hochtemperatur-Meßsystem TC 501 (bis 500°C) /101/ | ca. 3000 - 4000 € /101/ |

Tabelle 26 Kosten für einen Rotationsviskosimeter



Abbildung 61 Rotationsviskosimeter /100/

Der Rotationsviskosimeter besteht aus zwei coaxialen Zylindern. (vgl. Abbildung 62) Die zu prüfende Formmasse wird in dem Spaltraum von diesen zwei Zylindern eingefüllt. Die Oberfläche des inneren und äußeren Zylinders hat 1mm tiefe Riffelung.

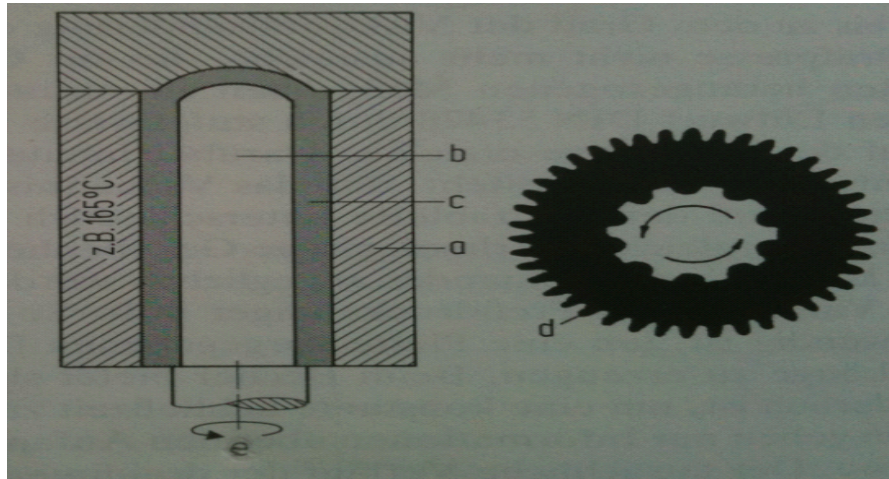


Abbildung 62 Des innen und außen geriffelten Zylinders des Rotationsviskosimeters nach Kanaves /13/

a: der äußere Zylinder mit Heizung b: der innere Zylinder c: Probekörper d: Querschnitt des Innen- und Außenzylinders

e: das Drehmoment des inneren Zylinders und wird mit Drehmomentmessnabe gemessen (siehe Abbildung 63)

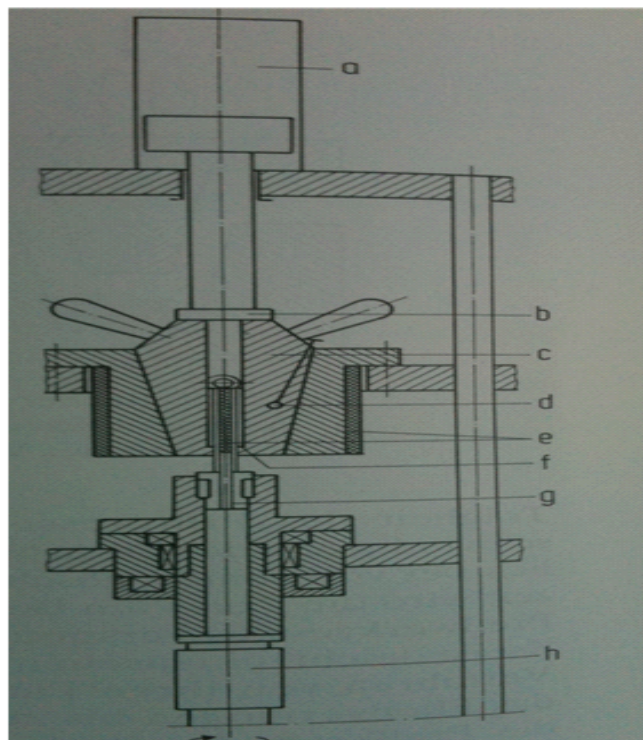


Abbildung 63 Schematische Darstellung des Rotationsviskosimeters /16/

a: Hydraulikzylinder, b: Druckstempel, c: geteiltes Werkzeug, d: Temperaturmessung und Temperaturregelung, e: Heizung, f: Formmasse, g: Rotationskörper, h:

Drehmomentmessnabe(Sensoren zur Drehmomentmessung)

6.6.3.1 Standardgeometrie für Zylinder-Rotationsviskosimeter

Bei der Standardgeometrie(Abbildung 64) ist der Kegelwinkel β mit $120^\circ \pm 1^\circ$ festgelegt.

Und es gelten folgende Festlegungen:

$$\frac{L}{R_i} = 3, \quad \frac{L'}{R_i} = 1, \quad \frac{L''}{R_i} = 1, \quad \frac{R_s}{R_i} = 0.3, \quad \delta = \frac{R_a}{R_i} = 1.0847 \quad (27)$$

R_i : Außenradius des Innenzylinders R_a : Innenradius des Außenzylinders

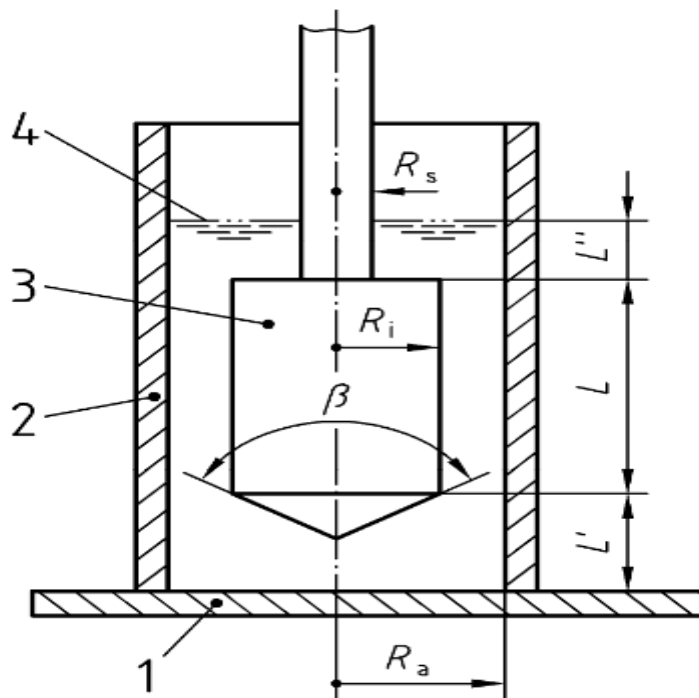


Abbildung 64 Standardgeometrie für Zylinder-Rotationsviskosimeter /106/

1: Boden des Messgefäßes 2: Außenzylinder 3:Innenzylinder 4:Füllhöhe

6.6.4 Begriffe und Formeln

Die von dem Rotationsviskosimeter ermittelte Messkurve ist eine Schubspannung-Zeit-Kurven oder Drehmoment-Zeit-Kurven. Um die Beziehung zwischen die gesuchte Viskosität(Kehrwert der Fließfähigkeit) von Duroplaste Formmassen und die Schubspannung oder den Drehmoment zu verstehen, muss man die folgende Gleichungen und Rechnungsweg verstehen.

Für newtonsche Flüssigkeit gilt: $\tau = \eta \dot{\gamma}$. (siehe Abschnitt 6.1.1). Die Harzschmelze sind nicht newtonsche Flüssigkeit, so werden als scheinbare Viskosität η_{ap} betrachtet. $\dot{\gamma}$ ist mit einem gegebenen Drehzahl konstant (Gleichung 28). So kann man durch Bestimmung der Schubspannung τ (oder Drehmoment M) die Viskosität η_{ap} bestimmen.

6.6.4.1 Die Formeln von der Schubspannung

"Bei Rotationsviskosimetern sind die Schubspannung τ und die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ im Messspalt nicht konstant, sondern nehmen von innen nach außen hin ab." /106/ Zur Berechnung von τ und $\dot{\gamma}$ werden die repräsentative Schubspannung τ_{rep} verwendet. " τ_{rep} ist in einer für die gegebenen Geometrieverhältnisse ($\delta \leq 1.1$) sehr guten Näherung als arithmetischer Mittelwert der Schubspannung am Außen- und Innenzylinder definiert." /106/

$$\tau = \tau_{rep} = \frac{\tau_i + \tau_a}{2} \quad (28) \quad /106/$$

τ_i : die Schubspannung am Innenzylinder ; τ_a : die Schubspannung am Außenzylinder

τ_{rep} : die repräsentative Schubspannung

$$\tau_i = \tau_a \cdot \delta^2 \quad (29) \quad /106/$$

δ ist das Radien Verhältnis ($\delta = \frac{R_a}{R_i}$)

Aus Gleichung (28) und Gleichung (29) wird Gleichung (30) ermittelt.

$$\tau = \frac{1+\delta^2}{2\delta^2} \tau_i = \frac{1+\delta^2}{2} \tau_a = \frac{1+\delta^2}{2\delta^2} * \frac{M}{2\pi L R_i^2 c_L} = \frac{1+\delta^2}{2} * \frac{M}{2\pi L R_a^2 c_L} \quad (30) \quad /106/$$

Mit der Standardgeometrie (vgl. Abbildung 64) gelten $\delta^2 = 1.17657$

Da die Schubspannungen sich aus dem am Innen- oder Außenzylinder gemessenen Drehmoment nach Gleichung (31) berechnen

$$\tau_i = \frac{M}{2\pi L R_i^2 c_L} \quad \text{oder} \quad \tau_a = \frac{M}{2\pi L R_a^2 c_L} \quad (31) \quad /106/$$

M: das Drehmoment

L: Höhe der Zylinder (vgl. Abbildung 64) R_i : Außenradius des Innenzylinders R_a : Innenradius des Außenzylinders

Der Stirnflächenfaktor C_L hat für die Standardgeometrie den Wert $C_L = 1.10$. Dieser Wert wird näherungsweise auch für nicht-newtonsche Flüssigkeiten benutzt.

Nun setzt man $\delta^2 = 1.17657$, $\frac{L}{R_i} = 3$ (Standardgeometrie), $\pi = 3.14$, $C_L = 1.10$ in Gleichung (30) ein, nach Vereinfachung kann man die Gleichung (32) für die Schubspannung ermitteln.

$$\text{Insgesamt gilt: } \tau = \tau_{\text{rep}} = 0.0446 \cdot \frac{M}{R_i^3} \quad (32) \quad /106/$$

6.6.4.2 Die Formeln von der Schergeschwindigkeit

Für die mit repräsentativen Schubspannung τ zugeordnete repräsentative Schergeschwindigkeit

$$\dot{\gamma} \text{ gilt: } \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\text{rep}} = \Omega \frac{1 + \delta^2}{\delta^2 - 1} \quad (33) \quad /106/$$

Ω ist die Winkelgeschwindigkeit ($\Omega = 2\pi n$)

n ist die Drehzahl

$\dot{\gamma}_{\text{rep}}$ ist die repräsentative Schergeschwindigkeit

Insgesamt gilt:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\text{rep}} = 12.33\Omega = 1.291 \cdot n \quad (34) \quad /106/$$

Einheiten: τ in Pa, M in Nm, $\dot{\gamma}$ und Ω in s^{-1} , R_i in mm, n in min^{-1}

6.6.5 Durchführung des Versuchs

Bestimmte Mengen des Probekörpers werden in das offene Werkzeug gefüllt. Nach Schließen des Systems wird der Rotor eingeschaltet. Der Probekörper wird in Werkzeug geheizt. Die Werkzeugtemperatur ist abhängig von der Art des Probekörpers. (z.B. für Phenolharz beträgt die Werkzeugtemperatur 165°C , für Melaminharz beträgt die Werkzeugtemperatur 145°C). Die Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}$ beträgt ca. $0,015\text{s}^{-1}$. Das zur Drehung des Innenzylinders erforderliche Drehmoment M oder die Schubspannung τ werden in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Die Messung ist beendet, wenn die Riffelung am Harzformmasse abschert. /13/ /16/

6.6.6 Auswertung der Messkurve und Fließ-Härtungs-Verhalten von Duroplasten

Den Prinzipiellen Verlauf einer Fließ-Härtungs-Kurve ist in Abbildung 65 dargestellt. Die y-Achse kann auch Drehmoment M gekennzeichnet werden. Die Plastifizier-Zeit und der Beginn der Härtung können in der Kurve gekennzeichnet werden.

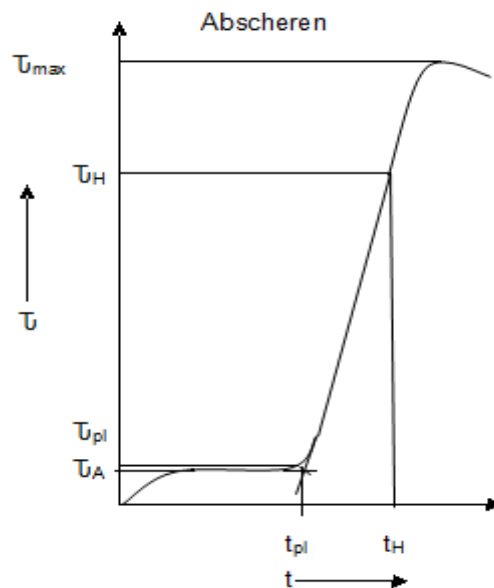


Abbildung 65 Schematische Schubspannung-Zeit-Kurven, ermittelt mit dem Rotationsviskosimeter

τ_A = die Anfangsschubspannung /16/ /92/

τ_{pl} = die festgelegte Schubspannung im plastischen Zustand

t_{pl} = die Verweilzeit im plastischen Zustand für eine festgelegte Schubspannung τ_{pl}

τ_H = eine festgelegte Härtungsschubspannung

t_H = die Härtungszeit für eine festgelegte Härtungsschubspannung τ_H

τ_{max} = die maximal registrierte Schubspannung (bei Abscheren)

Als charakteristische Kenngrößen bestimmt man /16/

- die Anfangsschubspannung τ_A ;
- die Verweilzeit im plastischen Zustand t_{pl} für eine festgelegte Schubspannung τ_{pl}
- die Härtungszeit t_H für eine festgelegte Härtungsschubspannung τ_H .

Die Verweilzeit im plastischen Zustand t_{pl} für eine festgelegte Schubspannung τ_{pl} und die Härtungszeit t_H für eine festgelegte Härtungsschubspannung τ_H werden als Maße für die Härtungsgeschwindigkeit des Probekörper verwendet. Für die Schubspannung τ_{pl} und τ_H sind Werte von 0.5 Nmm^{-2} und 2.0 Nmm^{-2} vorgegeben. Das Fließ-Härtungs-Verhalten wird sehr stark durch die Werkzeugtemperatur beeinflusst. Für die beiden Temperaturbereiche von 120°C bis 145°C und 145°C bis 170°C ergeben sich unterschiedliche Reaktionsverläufe. Der Grund dafür ist die unterschiedliche Härtungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen. Je höher die Werkzeugtemperatur, desto höher ist die Härtungsgeschwindigkeit. Je kürzer die Plastifizier-Zeit t_{pl} , desto höher ist die Härtungsgeschwindigkeit des Probekörpers. Je kürzer die Härtungszeit t_H für $\tau_H = 2.0 \text{ Nmm}^{-2}$, desto höher ist die Härtungsgeschwindigkeit des Probekörpers. /16/ /105/ /107/

6.6.7 Vorteile und Nachteile von Rotationsviskosimeter-Verfahren

Vorteile: /13/ /16/ /67/

- Mit das Verfahren können die Fließ-Härtungsverhalten von Duroplasten in Messkurve ermittelt
- Dieses Rotationsviskosimeter-Verfahren ist bisher die exakteste Methode
- Durch die Wahl des Härtungsparameters(z.B. Werkzeugs Temperatur) kann die Fließ-Härtungskurve stark beeinflusst werden; So hat das Verfahren die Möglichkeit, der Prüfvorgang im Hinblick auf die Verarbeitungstechnik zu steuern.

Nachteile: /13/ /16/ /67//102/

- Hohe Kosten der Prüfeinrichtung
- Es fehlen die Erfahrungen, die eine Beziehung zwischen Prüfergebnis und Verhalten der Duroplaste in die praktische Verarbeitung beweisen.
- Inhomogene Schergeschwindigkeit-Verteilung

6.7 Messkneteter-Verfahren

6.7.1 Messprinzip

Das Messkneteter-Verfahren wird zur Bestimmung der Fließ-Härtungs-Verhalten von Duroplasten angewendet. Die zu prüfende Formmasse wird in einer Knetkammer erhitzt und geschert. Der Widerstand von Formmassen entgegensetzt den rotierenden Schaufeln im Messkneteter. (vgl. Abbildung 66) Dabei entstehendes Drehmoment wird in Abhängigkeit von der Zeit oder Temperatur in Messkurve aufgetragen. Der Verlauf des Drehmomentes wird zur Charakterisierung für die Viskositätsänderung aufgezeichnet. /13/ /16/

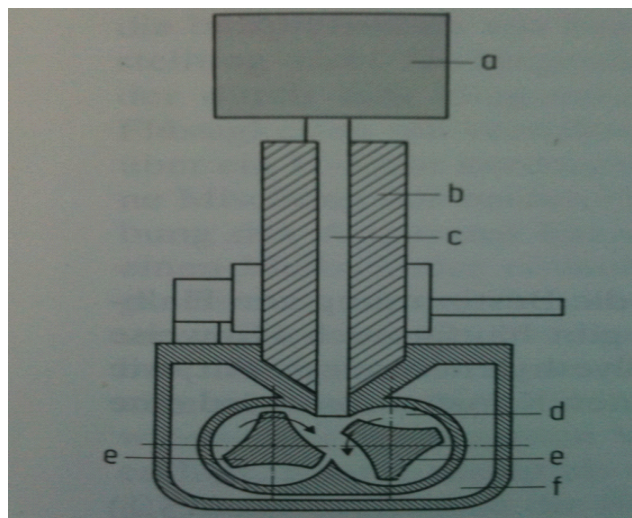


Abbildung 66 Knetkammer-Verfahren /13/

a: Belastungsgewicht(z.B. 5kg), b: Kanal, c: Druckstempel, d: Knet Kammer, e: Knetschaufel, f: Temperiergefäß

6.7.2 Probekörper

Als Probekörper für Messkneteter-Verfahren werden die rieselfähigen Duroplast-Formmassen in Granulat, Pulver oder Mahlgut verwendet. Die Vorbehandlung der Formmasse ist nicht notwendig, wenn die Formmasse durch Spritzgießen verarbeitet werden. Das Gewicht der Formmasse beträgt von 20g bis 40g üblich. /16/ /111/

6.7.3 Prüfeinrichtungen

- Messkneteter (z.B. Messkneteter MB 30 aus Brabender® GmbH Bild 67)
- Waage für Probemenge (Auflösung 0.1g)

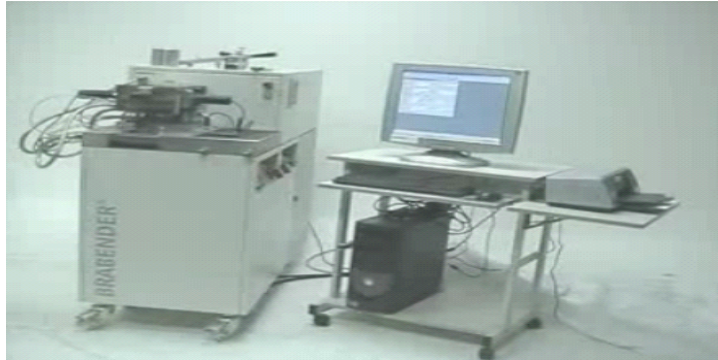


Abbildung 67 Brabender® Messkneteter verbinden mit Plasti-Corder® Lab-Station oder Plastograph® /109/



Abbildung 68 Messkneteter /110/

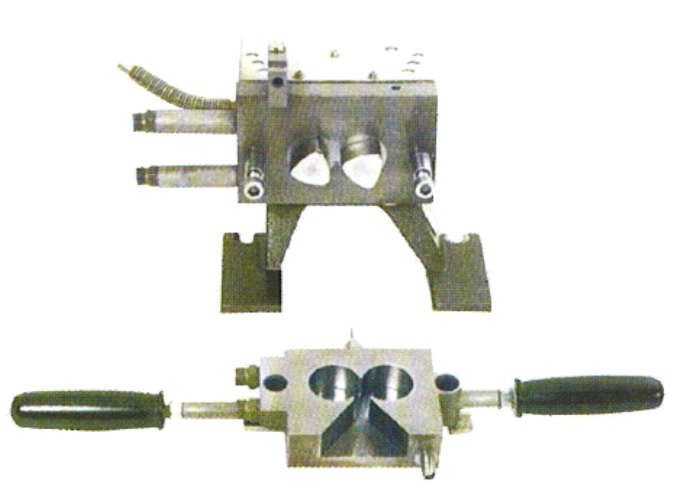


Abbildung 69 Knetkammer und Knetschaufel von Messkneteter MB 30 /108/

Die wichtige technische Daten für Messkneteter Typ MB 30 wird in Tabelle 27 zusammengefasst.

| | |
|--|-------------|
| Messkneteter | MB 30 |
| Anwendung | Duroplaste |
| Knetkammenvolumen in cm ³ | 25 |
| Probegewicht* in g | 20-40 |
| Temperierung | flüssig |
| Drehmoment max. In Nm | 200 |
| Arbeitstemperatur max. In °C | 250 |
| Abmessungen(Breite x Tiefe x Höhe) in mm | 700*200*430 |
| Nettogewicht in Kg | 13 |

Tabelle 27 Technische Daten für Brabender® Messkneteter MB 30 /108/

* abhängig von spezifischen Gewicht und der Schüttdichte des Probenmaterials /108/

Ich habe eine Auskunft über den Preis von Messkneteter MB 30 aus Brabender GmbH & Co. KG eingeholt. Der Preis für Kneteter Typ MB 30 mit Plastograph EC beträgt ca. 40.000€

6.7.4 Durchführung des Versuchs

Ca.20g bis 40g der Probenmenge wird in die Knetkammer gefüllt. Nach Schließen des Systems wird der Rotor eingeschaltet. Die Probemenge wird unter Druckstempel in die temperierte Knetkammer des Messkneteters gedrückt. Ein Belastungsgewicht (z.B. 5kg) dient zu eine definiertem Druck in Druckstempel. Die Temperatur der Knetkammer ist von Art des Duroplasten abhängig. (z.B. für Phenolplaste ist die Temperatur 165°C notwendig). Die Probemenge wird in Messkammer von zwei Rotoren mit konstanter Drehzahl(10 bis 100min⁻¹) geknetet. Zur Auswertung werden das Antriebsmoment der Kneteter-rotoren und die Massetemperatur in Plastograph EC registriert und über der Knetzeit aufgetragen./16//107/ /110/

6.7.5 Auswertung

Der Drehmoment und Massetemperatur werden in Abhängigkeit von der Zeit in der Messkurve

aufgezeichnet. Der Verlauf des Drehmomentes wird als Maß für die Viskositätsänderung aufgezeichnet. Im Allgemeinen braucht nicht alle Werte in der Kurve zur Interpretation, sondern nur einige wichtige Werte, z.B. die Plastifizier-Zeit t_M , Die Aushärtezeit t_c , der Drehmoment Maximum X und Drehmoment Minimum B (vgl. Bild 70) /16/ /107/

In Abbildung 70 sind die wichtige Messgröße z.B. Drehmoment Maximum(entspricht die größte Viskosität der Formmasse) und Minimum(entspricht die Kleinste Viskosität der Formmasse), die Aushärtezeit, die Verweilzeit und die Plastifizier-Zeit in Plastogramm dargestellt. Die zu jedem Drehmoment besitzenden Temperaturen sind auch in Plastogramm aufgetragen.

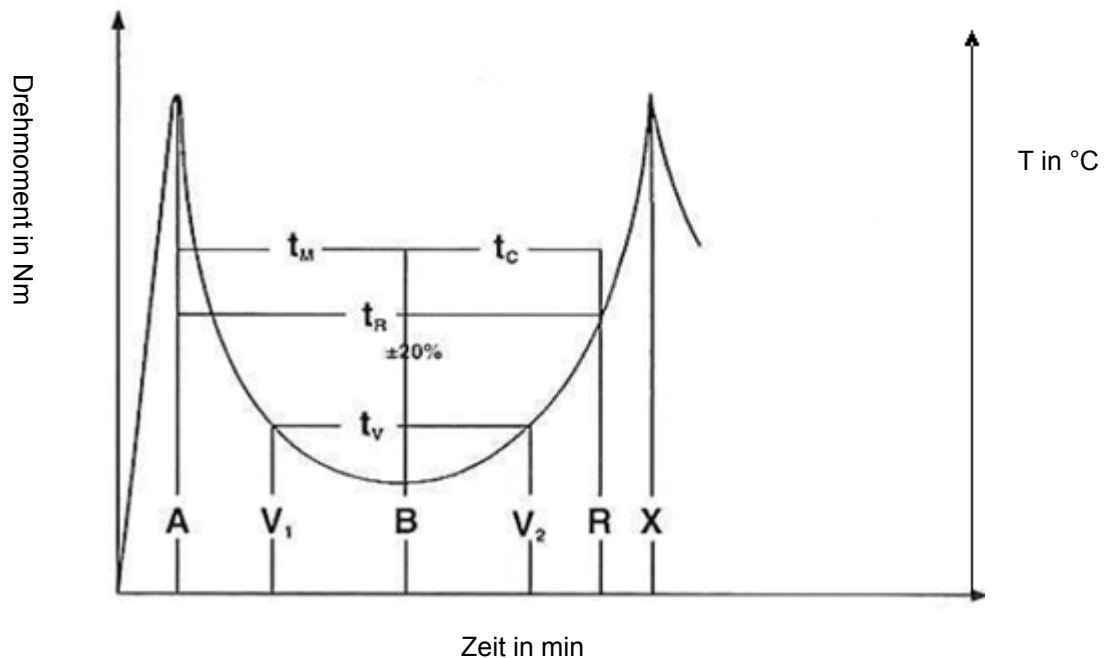


Abbildung 70 Plastogramm von Messkneten-Verfahren nach DIN 53764

- | | |
|---|---|
| A: Drehmoment Maximum(Einfüllmaximum der Formmasse) | B: Drehmoment Minimum |
| X: Drehmoment Maximum | V ₁ : Start Verweilzeit |
| V ₂ : Stopp Verweilzeit | R: Stopp Reaktion |
| t _v : Verweilzeit bei B+3.0Nm | t _M : Plastifizier-zeit |
| t _c : Aushärtezeit | t _R : Reaktionszeit bei B+10.0Nm |

Die **Plastifizier-Zeit t_M** ist die Zeit vom Einschalten des Antriebs bis zum Drehmomentanstieg durch die Plastifizierung. Die Plastifizier-Zeit kann als Maß für Bestimmung der Fließfähigkeit von Duroplasten verwendet werden. Je länger die Plastifizier-Zeit t_M , desto höher ist die Fließfähigkeit von Duroplasten. Je länger die Plastifizier-Zeit t_M , desto kleiner ist die Viskositätsänderung(Härtungsgeschwindigkeit) von Duroplasten.

Die **Verweilzeit t_v** ist die Zeit, in der die Einspritzphase liegt. /95/

Die **Reaktionszeit t_R** ist die Zeit von A bis R, die die Aussage über die Stabilität des verkondensierten Harzes bei der Verarbeitung. /95/

Die **Aushärtezeit t_c** ist die Zeit vom Drehmoment Minimum bis zum Stopp Reaktion. Diese Zeit kann als Maß für Härtungsgeschwindigkeit verwendet werden. Je länger die Aushärtezeit t_c , desto kleiner ist die Viskositätsänderung(Härtungsgeschwindigkeit) von Duroplasten.

Das **Drehmoment Maximum A** liefert die Aussage über das erwartende Drehmoment bei dem Messkneteveruch. Das Drehmoment Maximum A von einer „harten“ Formmasse ist höher als eine "normal" oder "weich" Formmasse. (vgl. Abbildung 71)

Das Drehmoment erreicht bei B ein Minimum, charakterisiert dadurch, dass sich die Plastifizier-wirkung und die Viskositätserhöhung durch die Härtungsreaktion im Gleichgewicht befinden. Das Drehmoment Minimum B ist ein Maß für die maximale erreichbare Fließfähigkeit von Duroplasten. Je kleiner der Wert vom Drehmoment Minimum B, umso höher ist die Fließfähigkeit von Duroplasten. In dieser Phase wird beim Spritzgießverfahren eingespritzt. /95/

Der Schnittpunkt bei R dient zur Bestimmung der Reaktionszeit und wird in Verbindung mit B zur Bestimmung der Härtungsgeschwindigkeit verwendet./95/

Eine Zersetzung beginnt nach dem **Drehmoment Maximum X**. "Beim Aushärtevorgang wird die erstarrende Formmasse allmählich krümelig und schließlich von der Knetschaufel zu Pulver zerrieben. Deshalb fällt das Drehmoment nach dem Aushärtevorgang wieder ab." /16/

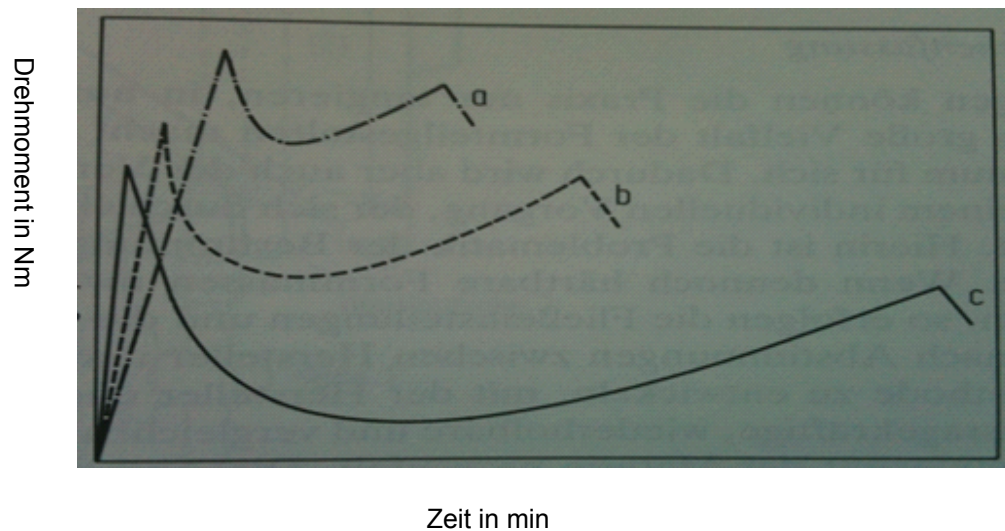


Abbildung 71 Drehmoment-Zeit-Diagramm verschieden eingestellter haftbarer Formmassen /16/

Anmerkung: a: hart, b: normal, c: weich

In Abbildung 71 zeigt, die „harte“ Formmasse(kurve a) die kürzeste Plastifizier- und Aushärtezeit hat. Das bedeutet, sie hat die niedrigste Fließfähigkeit und die größte Viskositätsänderung (Härtungsgeschwindigkeit). Die "hart" Formmasse hat auch die größte Drehmoment Maximum und Drehmoment Minimum. Im Gegensatz haben eine "weich" Formmasse(kurve c) die kleinste Werte von Drehmoment-Maximum und Minimum. Und auch die Plastifizier- und Aushärtezeit von "weicher" Formmasse ist am kürzesten. Deshalb hat die "weich" Formmasse die höchste Fließfähigkeit und die niedrigste Härtungsgeschwindigkeit.

6.7.6 Vorteile und Nachteile von Messkneteter-Verfahren

Vorteile:

- Unter Praxisnahen Verarbeitungsbedingungen /107/
- Fließ-Härtungs-Verfahren von Duroplaste kann exakt in Plastogramm dargestellt werden.
- Geringe Materialaufwand und Zeitaufwand

Nachteile:

- Hohe Kosten der Prüfeinrichtung
- Die gesamte Viskositätskurve kann nicht erfasst werden. /16/

6.8 Spiraltest

6.8.1 Messprinzip

Bei dem Spiraltest wird in einer Spritzgießmaschine ein Probekörper hergestellt, der die Form einer Spirale hat. Die Länge der gespritzten Spirale dient zur Bestimmung der Fließfähigkeit. /16/

6.8.2 Probe:

Die rieselfähige Duroplast-Formmassen in Granulat, Pulver oder Mahlgut können als Probe für Spiraltest verwendet. Die Vorbehandlung der Formmasse ist normalerweise nicht notwendig, wenn die Formmasse durch Spritzgießen verarbeitet werden. /111/

6.8.3 Prüfeinrichtungen

6.8.3.1 Spiral-Werkzeuge

Das Spiral-Werkzeug besteht aus zwei Platten, eine ist flache Platte, die andere Platte mit Archimedische Spirale Kanal. Ich würde für einen halbkreisförmigen kanalquerschnitt vorschlagen(vgl. Abbildung 72), da es die niedriger Kosten als eine kreisförmigen Fließkanal-Querschnitt und Hoher Wirkungsgrad für den Schmelztransport in Fließkanal als eine rechteckige Fließkanal-Querschnitt hat. Mit dem halbkreisförmigen kanalquerschnitt sind der Wärmeverlust und der Druckverlust sehr geringe. Die Herstellung von halbkreisförmigen kanalquerschnitt ist auch einfacher als die rechteckige Fließkanal-Querschnitt. /112/ /113/

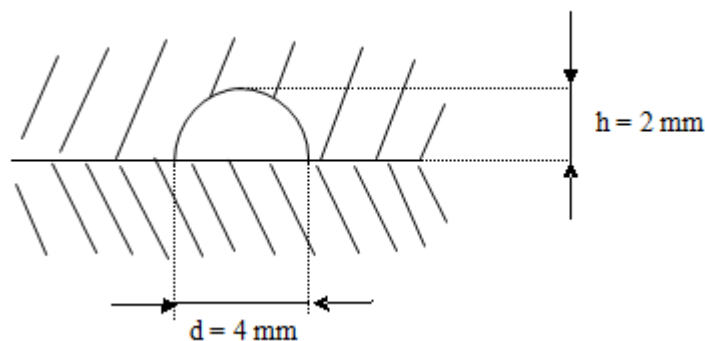


Abbildung 72 halbkreisförmiger kanalquerschnitt für Spiral-Kanal /112/ /114/

h ist die Dicke des Spiral-Kanal und kann 0,5 / 1 / 2 / 4 mm betragen. (ich wählte h = 2mm aus)
(vgl. Abbildung 73)
d ist der Durchmesser des Spiral-Kanal und beträgt z.B. 4mm (vgl. Abbildung 71)

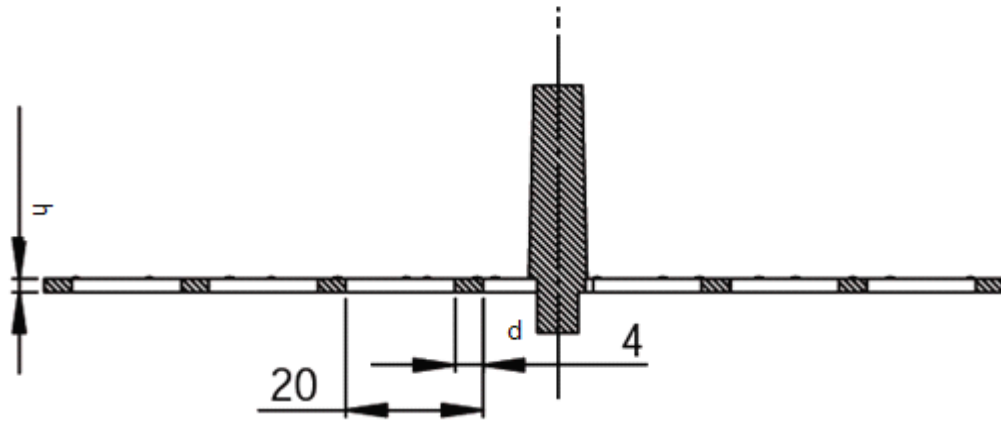


Abbildung 73 Probekörperabmessungen von Spiral-test./115/

Werkzeugabmessung(Kreisförmig): Durchmesser x Höhe = 345 x 295 mm (vgl. Abbildung 74). /115/



Abbildung 74 Spritzgießwerkzeug für die Fließspirale und Spiral-Probekörper /92/

Um die Länge von Spiralkörper leicht und schnell zu messen, sind die Markierungspunkte mit 5cm Abstand im Werkzeug notwendig. (vgl. Abbildung 75)

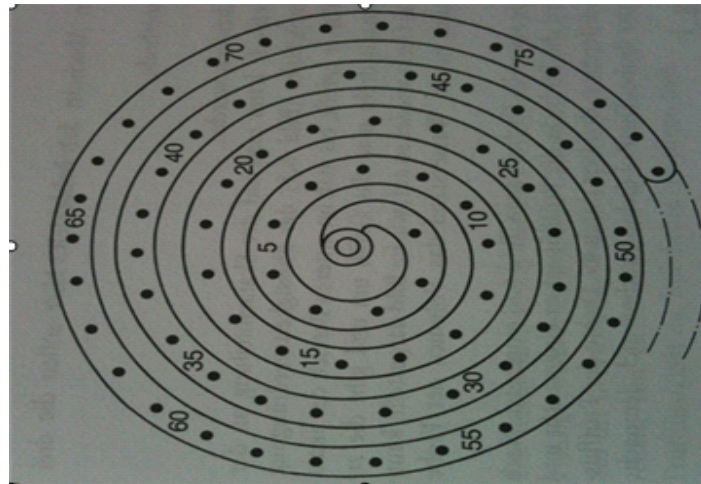


Abbildung 75 Spritzgusstellen vom Spiraltestwerkzeug mit Markierungspunkte /20/

6.8.3.2 Spritzgießmaschinen

Für Duroplast-Spritzgießen hat ARBURG GmbH die "ALLROUNDER Baureihen S"(Abbildung 76) und hat Krauss Maffei GmbH die "Krauss Maffei CX Baureihe".



Abbildung 76 Duroplast-Spritzgießmaschine ALLROUNDER S /117/

Parameter für Spritzgießen

Spritzdruck: Beim Einspritzen werden oft hohe Drücke bis zu 2500 bar erforderlich. /116/

Plastifizier-Temperatur: Die Plastifizierung von Duroplast-Formmasse erfolgt bei Temperaturen von 80°C bis 100°C. /116/

Einspritzstrom: Der Einspritzstrom ist z.B. für Schließkraft 250 kN von 42 cm³ / s bis 80 cm³ / s einstellbar. (siehe Tabelle 21)

Werkzeugtemperatur ist abhängig von der Duroplaste-Art. Das Werkzeug wird auf Härtungstemperatur temperiert, die je nach Duroplast zwischen 130°C und 250°C liegt. /116/

Zum Beispiele:

PF-Formmasse: Verarbeitungstemperatur: 140°C - 180°C /20/

MF-Formmasse: Verarbeitungstemperatur: 120°C - 165°C /20/

UF-Formmasse: Verarbeitungstemperatur: 140°C - 150°C /20/

Die wichtigen technischen Daten von Duroplast-Spritzgießmaschine ALLROUNDER S werden in Tabelle 28 zusammengefasst.

| | |
|--|------------------------------------|
| Maschinentyp | 270 S |
| EUROMAP Größenangabe ¹⁾ | 250-70 350-70 400-70 |
| Schließkraft max. kN | 250 350 400 |
| Spritzdruck max. bar | 2500 / 2000 / 1550 |
| Einspritzstrom max. cm ³ / s | 42/62/80 68/100/130 68/100/130 |
| Einspritzstrom mit Speicher max. cm ³ / s | 138 / 208 /268 |

Tabelle 28 Technische Daten von Duroplast-Spritzgießmaschine ALLROUNDER S /117/

Anmerkung: 1) 1. Zahl: Schließkraft (kN)

2. Zahl : max. Hubvolumen (cm³) x max., Spritzdruck (kbar)

Der typische Spritzgießen-Parameter von Duroplasten wird in Tabelle 29 zusammengefasst.

| Massetyp | Zylinder- Temperatur [°C] | Düsen- Temperatur [°C] | Werkzeug- Temperatur [°C] | Schnecken- Drehzahl [U/min] | Mittlerer Werkzeug- innendruck [bar] |
|---------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---|
| Phenolharz | 60-90 | 80-130 | 160-190 | 40-100 | 300-400 |
| Harnstoffharz | 60-90 | 90-110 | 120-160 | 60-120 | 300-400 |
| Melaminharz | 80-95 | 100-120 | 130-180 | 100-150 | 300-400 |
| Epoxidharz | 50-60 | 60-80 | 160-190 | 80-120 | 300-400 |
| DAP | 60-80 | 70-100 | 150-180 | 80-150 | 300-400 |

Tabelle 29 Typische Spritzgießen-Parameter vernetzender Polymere /14/

6.8.4 Durchführung des Versuchs

Die zu prüfende Duroplaste wird als Granulat in Spritzgießmaschine eingefüllt und unter bestimmten Spritzdruck (z.B. 1100 bar) in Werkzeug erhitzt. Die Werkzeugtemperatur ist abhängig von der Duroplaste-Art (z.B. für Phenoplaste 165°C; für Melaminplaste 145°C). Es macht keinen Sinn, das Fließspirale-Werkzeug komplett zu füllen, daher stellt man eine Einspritzzeit ein. Nach einer vereinbarten Einspritzzeit (z.B. 3 s) wird die Werkzeuge getrennt und die Spiral-Länge im Werkzeug mit den Markierungspunkten gemessen. /16/ /20/

6.8.4 Auswertung

Der maximalen Länge der gespritzten Spirale liefert die Aussage über die Fließfähigkeit von Duroplasten. Je länger die gespritzte Spirale innerhalb die Einspritzzeit, umso höher ist die Fließfähigkeit der Formmasse. /16/

6.8.5 Vorteile und Nachteile von Spiraltest

Vorteile:

- Die Messung ist schnell und unkompliziert.
- Durch spiral-förmigen Kanal kann einen sehr langen Fließweg in kleinem Raum gemessen werden.
- Unter Praxisnahen Verarbeitungsbedingungen

Nachteile:

- Der Spiraltest liefert keine exakten Physikalischen Werte, ist aber für vergleichende betriebsinterne Kontrollen ausreichend. /16/
- Kann nicht zur Charakterisierung des Fließ-Härtungs-Verhalten verwendet werden.
- Hoch Kosten für Spritzgießmaschinen

6.9 Spiraltest zur Messung der Fließfähigkeit von Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl und Melaminharz

6.9.1 Ziele des Versuchs

- Bestimmung der Fließfähigkeit von Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl und Melaminharz-Formmasse mit Spiraltest.
- Bestimmung des Einfluss von Spritzdruck und der Werkzeugtemperatur auf die Fließfähigkeit von Duroplasten.

6.9.2 Prüfeinrichtungen

- Spritzgießmaschinen für Duroplaste-Verarbeitung.(siehe Abschnitt 6.8.3.2)
- Die rieselfähige Formmasse als Granulate aus Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl und Melaminharz-Formmasse
- Spiral-Werkzeug(siehe Abschnitt 6.8.3.1)

6.9.3 Durchführung des Versuchs

6.9.3.1 Messung der Spiral Länge und Untersuchung der Einfluss des Spritzdrucks auf die Spiral Länge von Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl und Melaminharz-Formmasse.

6.9.3.1.1 Das Spiral-Werkzeug in Spritzgießmaschinen montieren.

6.9.3.1.2 Beim Versuch 1, 2, 3 werden Granulate aus Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl in Trichter der Spritzgießmaschine eingefüllt. Bei Versuch 4, 5, 6 werden Granulate aus Melaminharz-Formmasse in Trichter der Spritzgießmaschine eingefüllt.

6.9.3.1.3 Spritzgieß-Parameter eingeben: Konstant sind der Einspritzstrom, die Einspritzzeit, die

Plastifizierungstemperatur in Zylinder und die Werkzeugtemperatur. Mit verschiedenem Spritzdruck werden jeweils in Versuch 1, 2 und 3 und Versuch 3, 4, 5 der maximalen Länge der gespritzten Spirale L_{max} gemessen. Das Verhältnis zwischen die maximale Länge der gespritzten Spirale L_{max} und die Dicke der Spiral-Kanal d werden berechnet. Diese Messwerte werden im Tabelle 30 und Tabelle 31 eingetragen.

| | Versuch 1 | Versuch 2 | Versuch 3 |
|--------------------------------------|---|---|---|
| Einspritzstrom: Q | Konstant nach Vereinbarung [cm ³ /s] | Konstant nach Vereinbarung [cm ³ /s] wie Versuch 1 | Konstant nach Vereinbarung [cm ³ /s] wie Versuch 1 |
| Einspritzzeit: t_e | 15 s | 15 s | 15 s |
| Aushärtungszeit: t_a | 20 s | 20 s | 20 s |
| Spritzdruck : P | 1000 bar | 1400 bar | 1800 bar |
| Plastifizierungstemperatur: T_p | 80°C bis 100°C | 80°C bis 100°C | 80°C bis 100°C |
| Werkzeugtemperatur: T_w | 165 °C | 165 °C | 165 °C |
| Dicke der Spiral- Kanal: d | 2 mm | 2 mm | 2 mm |
| maximale Länge der Spirale L_{max} | | | |
| Verhältnis L_{max}/d | | | |

Tabelle 30 Experimente Parameter und Messergebnisse der Spiraltest von Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl /115/ /90/ /119/ /116/ /112/ /120/

| | Versuch 4 | Versuch 5 | Versuch 6 |
|--|---|---|---|
| Einspritzstrom: Q | Konstant nach Vereinbarung [cm ³ /s] | Konstant nach Vereinbarung [cm ³ /s] wie Versuch 4 | Konstant nach Vereinbarung [cm ³ /s] wie Versuch 4 |
| Einspritzzeit: t _e | 15 s | 15 s | 15 s |
| Aushärtungszeit: t _a | 20 s | 20 s | 20 s |
| Spritzdruck : P | 1000 bar | 1400 bar | 1800 bar |
| Plastifizierungstemperatur : T _p | 80°C bis 100°C | 80°C bis 100°C | 80°C bis 100°C |
| Werkzeugtemperatur: T _w | 145 °C | 145 °C | 145 °C |
| Dicke der Spiral-Kanal : d | 2 mm | 2 mm | 2 mm |
| der maximale Länge der Spirale: L _{max} | | | |
| Verhältnis L _{max} /d | | | |

Tabelle 31 Experimente Parameter und Messergebnisse der Spiraltest von Melaminharz- Formmasse /115/ /90/ /119/ /116/ /112/ /120/

6.9.3.1.4 Vergleich der maximale Länge der gespritzten Spirale Werte L_{max1} L_{max2} und L_{max3} . (L_{max4} L_{max5} und L_{max6}): Welche Einfluss hat den Spritzdruck P auf der maximale Länge der gespritzten Spirale.

6.9.3.2 Messung der Spiral Länge und Untersuchung der Einfluss der Werkzeugtemperatur auf die Spiral Länge von Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl und Melaminharz-Formmasse.

6.9.3.2.1 Spritzgieß-Parameter eingeben: Konstant sind der Einspritzstrom, die Einspritzzeit, die Plastifizierungstemperatur in Zylinder und der Spritzdruck. Mit verschiedenem Werkzeugtemperatures werden jeweils in Versuch 6, 7 und 8 und Versuch 9, 10, 11 der maximalen

Länge der gespritzten Spirale L_{max} gemessen. Das Verhältnis zwischen die maximale Länge der gespritzten Spirale L_{max} und die Dicke der Spiral-Kanal d werden berechnet. Diese Messwerte werden in Tabelle 32 und Tabelle 33 eingetragen.

| | Versuch 6 | Versuch 7 | Versuch 8 |
|---|--|--|--|
| Einspritzstrom: Q | Konstant nach Vereinbarung [cm ³ /s] | Konstant nach Vereinbarung [cm ³ /s] wie Versuch 1 | Konstant nach Vereinbarung [cm ³ /s] wie Versuch 1 |
| Einspritzzeit: t_e | 15 s | 15 s | 15 s |
| Aushärtungszeit: t_a | 20 s | 20 s | 20 s |
| Spritzdruck : P | 1000 bar | 1000 bar | 1000 bar |
| Plastifizierungstemperatur: T_p | 80°C bis 100°C | 80°C bis 100°C | 80°C bis 100°C |
| Werkzeugtemperatur: T_w | 145 °C | 165 °C | 180 °C |
| Dicke der Spiral-Kanal : d | 2 mm | 2 mm | 2 mm |
| der maximale Länge der Spirale: L_{max} | | | |
| Verhältnis L_{max}/d | | | |

Tabelle 32 Experimente Parameter und Messergebnisse der Spiralttest von Phenolharz Typ 31 mit Holzmehl /115/ /90/ /119/ /116/ /112/ /120/

| | Versuch 9 | Versuch 10 | Versuch 11 |
|--|--|--|--|
| Einspritzstrom: Q | Konstant nach Vereinbarung [cm ³ /s] | Konstant nach Vereinbarung [cm ³ /s] wie Versuch 1 | Konstant nach Vereinbarung [cm ³ /s] wie Versuch 1 |
| Einspritzzeit: t _e | 15 s | 15 s | 15 s |
| Aushärtungszeit: t _a | 20 s | 20 s | 20 s |
| Spritzdruck : P | 1000 bar | 1000 bar | 1000 bar |
| Plastifizierungstemperatur: T _p | 80°C bis 100°C | 80°C bis 100°C | 80°C bis 100°C |
| Werkzeugtemperatu: T _w | 125 °C | 145 °C | 165 °C |
| Dicke der Spiral-Kanal : d | 2 mm | 2 mm | 2 mm |
| der maximale Länge der Spirale: L _{max} | | | |
| Verhältnis L _{max} /d | | | |

Tabelle 33 Experimente Parameter und Messergebnisse der Spiraltest von Melaminharz- Formmasse /115/ /90/ /119/ /116/ /112/ /120/

6.9.3.2.2 Vergleich der maximale Länge der gespritzten Spirale Werte L_{max1} L_{max2} und L_{max3} . (L_{max4} L_{max5} und L_{max6}): Welche Einfluss hat die Werkzeugtemperatur T_w auf der maximale Länge der gespritzten Spirale.

6.10 Vergleich der verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Fließfähigkeit von Duroplasten

Es gibt mehrere Methoden, die die Fließfähigkeit von Duroplasten bestimmen können. Die Verfahren, die ich in meine Arbeit geschrieben habe, sind zum Vergleich in Tabelle 34 und Tabelle 35 aufgelistet.

Tabelle 34 Vergleich der Prüfverfahren zur Bestimmung der Fließfähigkeit

| Verfahren Bewertungskriterium | Messgröße | Messergebnis | Probekörper | Prüfeinrichtungen |
|----------------------------------|---|-------------------------|---|--|
| Platten-Verfahren | Dicke und Durchmesser des Probekörpers vor und nach dem Pressen | Fließfähigkeit | tablettierte Duroplasten Pressmasse von | hydraulische Plattenpresse und Messschieber |
| Stäbchen-Verfahren | Fließweg des Stäbchens in Fließkanal | Fließfähigkeit | tablettierte Duroplasten Pressmasse von | Werkzeug für Stäbchen-Verfahren mit Fließkanal und Heizpatronen; Handhebelpresse |
| Becher-Verfahren | Schließzeit oder Schließkraft | Fließfähigkeit | Pressmassengranulat von Duroplasten | Becher-Werkzeug und hydraulische Presse |
| Rotationsviskosimeter-Verfahren | Schubspannung-Zeit-Kurve oder Drehmoment-Zeit-Kurve | Fließ-Härtungsverhalten | tablettierte Pressmasse oder Pressmassengranulat | Rotationsviskosimeter(Kanaves Plastometer) |
| Messkneiter-Verfahren | Drehmoment-Zeit-Massetemperatur-Diagramm | Fließ-Härtungsverhalten | rieselfähigen Duroplast-Formmassen in Granulat, Pulver oder Mahlgut | Messkneiter MB 30 aus Brabender® GmbH |
| Spiral-Verfahren | gespritzte Spirale-Länge | Fließfähigkeit | rieselfähigen Duroplast-Formmassen in Granulat, Pulver oder Mahlgut | Spiral-Werkzeug und Spritzgießmaschine |

Tabelle 35 Vergleich der Prüfverfahren zur Bestimmung der Fließfähigkeit

Anmerkung: 1) Die Verarbeitungsprüfung hat den Vorteil, dass die Fließfähigkeit-Prüfung in der praktische Verarbeitung durchgeführt werden kann, was bei eine mit Laborgerät aufwendige Laborprüfung nicht der Fall ist.

| Verfahren Bewertungskriterium | Kosten | Verarbeitungsprüfung ¹⁾ |
|-------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| Platten-Verfahren | ca. 20.000- 40.000€ | ja |
| Stäbchen-Verfahren | - | ja |
| Becher-Verfahren | ca. 30.000 - 40.000 € | ja |
| Rotationsviskosimeter- Verfahren | ca. 3.000 - 4.000 € | nein |
| Messkneiter-Verfahren | ca. 40.000 € | nein |
| Spiral-Verfahren | ca. 3.000 - 8.000 € | ja |

6.11 Schlussfolgerungen

Zur Bestimmung der Fließfähigkeit von Duroplasten gibt es zahlreiche Prüfverfahren. In Prinzip gehen fast alle diese Verfahren davon aus, dass die Fließ-Härtungsverhalten durch Verarbeitungsdruck, Verarbeitungstemperatur, Verformung von Duroplasten und Zeit beschrieben werden kann. Je nachdem, wieviele diese Größen bei eines Versuchs konstant gehalten werden, erhält man bei dem Versuch entweder einen Zahlenwert (z.B. die Dicke von Probekörpern beim Platten-Verfahren oder die Spiral-Länge beim Spiraltest) oder eine Abhängigkeitskurve einer Größe von einer andern. (z.B. Fließweg-Zeit-Kurve beim Stäbchenverfahren, Drehmoment-Zeit-Massetemperatur-Diagramm beim Messkneteter-Verfahren und Schubspannung-Zeit-Kurve beim Rotationsviskosimeter-Verfahren) (vgl. Tabelle 34)

Die Prüfverfahren, die einen Zahlenwert als Maß für Fließfähigkeit liefern, sind meist die einfach Prüfverfahren. Diese Verfahren werden auch häufig Einpunktmethode genannt. Die Einpunktmethoden sind z.B. Platten-Verfahren, Becherverfahren, Spiral-Verfahren. Diese Verfahren werden unter Praxisnahe Verarbeitungsbedingungen durchgeführt und liefern auch einem Praxisnahen Ergebnisse. Ein Weiterer Vorteil von diesem Verfahren ist, dass man keinem aufwendigen Labor-Prüfgerät für die Fließfähigkeitbestimmung braucht. Diese Labor-Prüfgeräte sind sehr teuer. Zum Beispiel beträgt den Messkneteter MB 30 aus Brabender® GmbH ca. 40.000€. Aber mit dieser Einpunktmethode kann man das Härtungsverhalten kaum erfassen. Diese Einpunktmethoden liefern nur eine Aussage über die Fließfähigkeit in Plastifizier-Vorgang(Erweichungsvorgang). Wenn man die ganz Fließ-Härtungsverhalten erfassen will, muss diese Einpunktmethode mit dem Rotationsviskosimeter-Verfahren oder Messkneteter-Verfahren sich ergänzen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Bachelorarbeit war die Analyse und Bewertung von Prüfverfahren zur Bestimmung der Fließfähigkeit und des Aushärtegrades von Duroplasten. Der Aushärtegrad und die Fließfähigkeit spielen eine große Rolle bei Duroplast-Verarbeitung. Hohe Aushärtegrade von Duroplasten sind meist eine wichtige Forderung für die Duroplast-Verarbeitung, weil sie gegenüber niedrigem ausgehärtetem Duroplasten viele Vorteile haben, z.B. hohe Festigkeit, hohe Oberfläche-Beständigkeit und hohe Wärmebeständigkeit.

Eine hohe Fließfähigkeit ist auch eine wichtige Forderung für die Duroplast-Verarbeitung. Dies macht die Verarbeitung der Formteile mit dünneren Wänden und komplizierter Geometrie möglich. Dies ist auch wirtschaftlicher als die niedrige fließfähige Formmasse.

Es gibt zahlreiche Prüfverfahren zur Bestimmung der Fließfähigkeit von Duroplasten. Das Plattenverfahren, das Stäbchenverfahren, das Becherverfahren und der Spiraltest können nur die Fließfähigkeit bis zum dem Grad der Viskositätsänderung der Formmasse bestimmen, ab welchem die Presskraft für die Prüfpresse nicht mehr ausreicht, die zur Charakterisierung der Fließ-Härtungs-Verhalten herangezogenen Messgrößen zu verändern. So geben diese Verfahren nur Informationen über den Anfang des Fließ-Härtungsverhaltens von Duroplasten. Im Gegensatz zu dieser Methode können das Rotationsviskosimeter-Verfahren und das Messkneten-Verfahren schwerpunktmäßig das Härteverhalten bestimmen.

Es gibt zahlreiche Prüfverfahren zur Bestimmung des Aushärtegrades von Duroplasten. Das DMA-Verfahren, der Zugversuch, die Barcolhärteprüfung und der Kochversuch können eine qualitative Aussage über den Aushärtegrad von Duroplasten liefern. Das DSC-Verfahren, der abgekürzte Zeitstandbiegeversuch, das Gaschromatographie-Verfahren können eine quantitative Aussage über den Aushärtegrad von Duroplasten liefern. Je nach der zu prüfenden Duroplaste-Art und dem Investitionsaufwand muss man sich ein geeignetes Prüfverfahren entscheiden.

Literaturverzeichnis

- /1/ ULR: http://www.seilnacht.com/Lexikon/k_eint.html
- /2/ ULR: <http://plas-tec.org/html/kunststofftechnologie.html>
- /3/ Achim Frick, Claudia Stern: Praktische Kunststoff-prüfung, Carl Hanser, München 2011
- /4/ ULR: <http://de.wikipedia.org/wiki/Duroplast>
- /5/ König, W., Dipl.-Ing., Pat.-Anw: Verfahren zum Härten von duroplastischem Kunststoff in Formteilen, Achen 1996
- /6/ ULR: <http://www.chempage.de/theorie/duroplast.jpg>
- /7/ ULR: <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/duropl.htm>
- /8/ ULR: http://www.duroplast-info.de/cms/front_content.php?idcat=33
- /9/ Dr.-Ing. Bodo Carlowitz: Kunststoff Tabellen 3.Auflage Carl Hanser, München Wien 1986
- /10/ ULR: <http://de.wikipedia.org/wiki/Novolak>
- /11/ ULR: [http://de.wikipedia.org/wiki/Resol_\(Kunstharz\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Resol_(Kunstharz))
- /12/ ULR: <http://www.chemgapedia.de/>
- /13/ Becke/Braun Kunststoff Handbuch 1 Die Kunststoffe, München; Wien: Hanser 1990
- /14/ Siegfried Stitz,Walter Keller: Spritzgießtechnik: Verarbeitung, Maschinen, Peripherie, 2 Auflage, Carl Hanser Verlag, München Wien 2004
- /15/ URL: <http://german.alibaba.com/product-gs/melamine-tricyanamide-c3h6n6--378003242.html>
- /16/ Becke/Braun Kunststoff Handbuch 10 Duroplaste, München; 2 völlig bearb. Aufl. Wien: Hanser 1988
- /17/ DIN EN ISO 14526
- /18/ DIN 53464
- /19/ ULR: <http://de.wikipedia.org/wiki/Melamin>
- /20/ Schwarz/Ebeling, Kunststoffkunde, 7 Auflage Würzburg: Vorgel, 2002
- /21/ DIN 7708
- /22/ Ehrenstein und E. Bittmann, Duroplaste: Aushärtung- Prüfung- Eingechäften, München; Wien: Hanser 1997
- /23/ Ehrenstein. G.W. Faserverbund- Kunststoffe. Werkstoffe- Verarbeitung- Eigenschaften, Ca

rl Hanser Verlag. München 1992

/24/ ULR: http://de.wikipedia.org/wiki/Dynamische_Differenzkalorimetrie

/25/ Schawe, J: Temperatur- modifizierte DSC, 2. Würzburger Tage der Instrumentellen Analytik in der Polymertechnik 1995

/26/ Song, J. Ehrenstein, G.W. : Qualitätssicherung mit der DSC in der Kunststofftechnik, Ingenieur- Werkstoffe 4 (1992) 3, S. 69-75 und 4, S. 72-75

/27/ ULR: http://fb05.h-bonn-rhein-sieg.de/annamedia/Bilder/projekte/Dentalmassen/Funktionsprinzip_DSC_DMA_DEA.pdf

/28/ ULR: <http://www.chtf.stuba.sk/kach/img/powercomp.jpg>

/29/ Erwin Kaisersberger/Heinz Möhler: DSC an Polymerwerkstoffen, Würzburg 1991

/30/ Dr. Bernhard Benzler: Vernetzung und Vernetzungsgrad duroplastischer Werkstoffe, untersucht mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK), METTLER TOLEDO GmbH Giessen

/31/ URL: http://www.ibsiebert.de/files/351_dsc_infonahang.pdf

/32/ URL: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/produkte/detail/pid,1.html>

/33/ Achin Frick; Claudia Stern: Praktische Kunststoffprüfung;CARL Hanser Verlag, München 2011

/34/ DIN EN ISO 6721-2

/35/ Schermme, M. : Charakterisierung von Faserverbund-Kunststoffen mit Methoden der Dynamisch-mechanischen Analyse(DMA)

/36/ DIN EN ISO 6721-1

/37/ Ehrenstein, G.W.: Polymer- Werkstoffe. Struktur- Eigenschaften- Anwendung, 2. Aufl.; Carl Hanser Verlag, München, 1999

/38/ URL: http://www.kunststofftechnik.uni-halle.de/161919_177302/177302_1001308/

/39/ URL: http://www.anton-paar.com/Dynamisch-Mechanische-Thermoanalyse-DMTA/Rheometer/60_Corporate_de?product_id=283#Funktionalität

/40/ DIN EN ISO 2818

/41/ DIN 53394-2

/42/ URL: http://www.med4you.at/laborbefunde/techniken/chromatographie/lbef_chromatographie_hplc_gc.htm

/43/ URL: http://www.thunemann.de/daten/pc_gc.pdf

/44/ URL: http://de.labexchange.com/index.php?siteid=2002&group_key=103&PHPSESSID=5367f3bee39fd47eb53ddf52b1bc057b

/45/ DIN EN ISO 527-1

/46/ DIN 53455

/47/ DIN EN ISO 295

/48/ DIN EN ISO 10724-1

/49/ URL: http://www.lrz.de/~p3001gu/webserver/webdata/2_prakt/1_beschr/21_anleit.htm

/50/ URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Biegen.jpg&filetimestamp=20090317211942>

/51/ URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Elastizit%C3%A4tsmodul>

/52/ URL: <http://www.territorioscuola.com/wikipedia/de.wikipedia.php?title=Elastizit%C3%A4tskoefizient>

/53/ URL: <http://www.amsler-pruefssysteme.ch/maschinen/produktinfo/barcolBarcol.pdf>

/54/ DIN EN 59

/55/ URL: <http://hardnesstesters.de/6-barcol-impressor.html>

/56/ URL: <http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Barcol-H%C3%A4rte>

/57/ Heinz Schmiedel: Handbuch der Kunststoffprüfung, Carl Hanser Verlag München Wien 1992

/58/ DIN ISO 295

/59/ DIN ISO 10724-1

/60/ DIN EN ISO 178

/61/ URL: <http://www.tu-ilmenau.de/wt/ausstattunglabore/arrheniusbau/werkstoffpruefung-und-materialanalyse/>

/62/ DIN EN ISO 899-2

/63/ URL: http://www.wzr.cc/ueber_uns/ausstattung/festigkeitspruefungen_tira_2850.html

/64/ URL: <http://www.ulffc.com/de/img/zeitstandbiege.gif>

/65/ DIN 53499

/66/ AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V. (Hrsg.): Handbuch Faserverbundkunststoffe, 3 völlig überarbeitete Auflage, Wiesbaden 2010

/67/ Schwarz/Ebeling, Kunststoffkunde, 7,Auflage Würzburg:Vorgel,2002

/68/ DIN 12581

/69/ http://n.ethz.ch/student/beckerl/chemie/berichte/aocp1_adipinsaeure.pdf

/70/ URL: <http://www.chemieonline.de/forum/showthread.php?t=137907>

/71/ URL: [http://www.mercateo.com/p/272-KX81\(2e\)1/Kugelkuehler_DURAN_mit_2_Normschliffen_ML_160_mm.html](http://www.mercateo.com/p/272-KX81(2e)1/Kugelkuehler_DURAN_mit_2_Normschliffen_ML_160_mm.html)

/72/ URL: http://www.mercateo.com/p/133-33562315/Stehkolben_Borosilikat3_3_enghalsig_2000_ml.html

/73/ URL: http://www.mercateo.com/c/340-ECLASS32010819/Heizplatte_Labor_.html

/74/ URL: http://shop.ebay.de/i.html?_nkw=Sieb+Edelstahl

/75/ URL: <http://www.chemikalienportal.de/>

/76/ DIN 50014

/77/ Gerhard W. Becker: Die Kunststoffe: Chemie, Physik, Technologie, 1.vollständig überarbeitete Auflage, Hanser Verlag, 1990

/78/ URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.19670180502/pdf>
URL: [http://de.wikipedia.org/wiki/Extraktion_\(Verfahrenstechnik\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Extraktion_(Verfahrenstechnik))

/80/ DIN 53700

/81/ Brockhaus ABC Chemie, VEB F. A. Brockhaus Verlag Leipzig 1965, S. 1312

/82/ URL: [http://wopedia.mobi/de/Extraktion_\(Verfahrenstechnik\)](http://wopedia.mobi/de/Extraktion_(Verfahrenstechnik))

/83/ URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/Soxhlet>

/84/ URL: <http://cgi.ebay.de/Labor-Winkler-Heizpilz-PILZ-HEIZHAUBE-/160539435248>

/85/ URL: http://business.shop.ebay.de/Laborzubehor-/70312/i.html?_nkw=extraktor

/86/ URL: <http://www.mercateo.com/kw/acetone/acetone.html>

/87/ URL: <http://www.kaiserkraft.de/shop/product/M72268/Kompaktwaage+mit+einfacher+Eintastenedienung.html?article=609067&js=true>

/88/ URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Soxhlet-Aufsatz>

/89/ URL: <http://www.artikel-pr.de/allgemein/gaschromatographie-was-sind-die-vorteile/>

/90/ Schwarz/Ebeling, Kunststoffkunde, 7,Auflage Würzburg:Vorgel,2002

/91/Hans Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften 4 überarbeitete Auflage, Düsseldorf: VDI-Verl.1992

/92/ Henz Schmiedel, Handbuch der Kunststoffprüfung München; Wien;Hanser 1992

- /93/ URL: http://de.wikipedia.org/wiki/Nichtnewtonsches_Fluid
- /94/ URL: <http://www.karg-industrietechnik.de/produkte/probenvorbereitungsgeraete/Labor-Plattenpressen.php>
- /95/ K. Bartnig. :Prüfung hochpolymerer Werkstoffe.Grundlagen und Prüfmethode, Hanser Verlag, München-Wien 1979.
- /96/ DIN 53465
- /97/ URL: http://www.matra.de/cms/upload/Download/Hydraulische_Werkstattpressen.pdf
- /98/ URL: <http://www.amazon.de/TFA-Dostmann-38-2014-HiTrax-Stoppuhr/dp/B000I4FBFM>
- /99/ URL: <http://www.etb-bach.com/pages/lieferprogramm/patronenheizkoerper.php>
- /100/ URL: <http://www.sgersing.de/pdf/SFT052.pdf>
- /101/ URL: http://de.labexchange.com/index.php?siteid=2020&pid=139166&prodtype=used&group_key=83
- /102/ Kanavec, J.F.: Inst. F. Techn.-ökon. Information, Thema 7 Nr. V 56-66 Moskau,1956.
- /103/ Ehentraut, P.: Kunststoffe 57 (1967) 439.
- /104/ Ehentraut, P.: Kunststoffe 56 (1966) 695.
- /105/ O. Plajer: Praktische Rheologie der Kunststoffschmelzen. Zehner & Hüthiger Verlag, Speyer 1970
- /106/ /DIN 53019
- /107/ W.Bauer, W. Woebcken: Verarbeitung duroplastischer Formmassen, Carl Hanser Verlag, München/Wien 1973
- /108/ URL: http://www.brabender.com/fileadmin/dateien/de/download/kunststoff/download/broschueren/kneter/Messkneter_de.pdf
- /109/ URL: <http://www.directindustry.de/prod/brabender-gmbh-co-kg/mess-chargenkneter-50061-350627.html>
- /110/ URL: <http://www.directindustry.de/prod/brabender-gmbh-co-kg/mess-chargenkneter-50061-350627.html>
- /111/ Michaeli/Greif/Kretschmar/Ehrig 2009: Walter Michaeli, Helmut Greif,Gernot Kretschmar, Frank Ehrig: Technologie des Spritzgießens 3.Aufl. München Carl Hanser 2001
- /112/ WANG Dao-hong, JIANG Bingyan, SHEN Ruixia, DENG Yishan: Melt flow ratio in spiral mold of injection molding J. Cent. South Univ.(Science and Technology) 2008-04-09 China

- /113/ Frenz Beitzl: 1000 Tipps zum Spritzgießen 2 : Spritzgießwerkzeuge, VDE VERLAG; Auflage: 2., überarbeitete Auflage 2007
- /114/ URL: http://jpkc.lit.edu.cn/pms/show_page.asp?pageid=331
- /115/ URL: <http://www.lkt.techfak.uni-erlangen.de/laboratorien-technika/fertigungseinrichtungen/Pruef-und%20Probekoeerperwerkzeuge.pdf>
- /116/ Michaeli/Greif/Kretzschmar/Ehrig 2009: Walter Michaeli, Helmut Greif, Gernot Kretzschmar, Frank Ehrig: Technologie des Spritzgießens 3.Aufl. München Carl Hanser 2001
- /117/ URL: <http://www.groche.com/com/com/de/Products/machines/Standard/allrounder-s/index.jsp>
- /118/ Woebcken, W.; I. Basbous, K. Raschig, H. Mandler: Kunststoffe 57(1967) 974.
- /119/ Aneta Krzyżak; Janusz Sikora: Plastometryczne Wskaźniki, Przetwarzalności Tworzyw , Fenolowo-Formaldehydowych, Lublin 2010
- /120/ URL: http://jpkc.lit.edu.cn/pms/show_page.asp?pageid=331
- /121/ URL: http://www.mercateo.com/p/106WZ-4000830967/Kniehebelhandpresse_HK800_8kN_Hub_40mm_BERG_SCHMID_Arb_H_50_200mm.html
- /122/ DIN EN ISO 14526

Erklärung zur selbständigen Anfertigung der Arbeit

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Mittweida, 21.07.2011