

## Kurzfassung

Die Herstellung duroplastischer Werkstoffe verlangt nicht nur ein präzises Kenntnis des Materialverhaltens in Abhängigkeit der Prozessführung, sondern auch den Einsatz geeigneter Analysemethoden zur Charakterisierung und Beurteilung des Werkstoffes. Eine wesentliche Herausforderung bei der Vernetzung von Polymeren stellen innere Spannungen dar, die durch chemischen Reaktionsschwund und thermische Ausdehnung verursacht werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Vernetzungsvorgang und die daraus resultierenden Eigenschaften eines Epoxidharzes mit bestehenden materialwissenschaftlichen Analyseverfahren zu charakterisieren und durch die Implementierung einer neuartigen Dehnungsmesstechnik einen idealen thermischen Vernetzungsprozess für einen spannungsminimierten Zustand zu definieren.

Den Untersuchungen liegt ein kommerzielles Epoxidharz (EP-Harz) auf der Basis von anhydridgehärtetem Bisphenol A zugrunde. Es wurden sowohl das reine, d.h. das ungefüllte Polymer, als auch ein mit Calciumsilikat und -carbonat gefülltes System analysiert. Eine Materialcharakterisierung mit kalorimetrischen und rheologischen Verfahren in Verbindung mit der Anpassung an reaktionskinetische und chemorheologische Modelle liefert eine quantitative Beschreibung des Vernetzungsvorganges sowohl des ungefüllten als auch des gefüllten EP-Harzes. Die während der Vernetzung auftretenden Kräfte der beiden Harzsysteme wurden mit Normalkraftmessungen erfasst und mathematisch erfolgreich modelliert. Das Erweichungsverhalten sowie die (bruch)mechanischen Werte der Werkstoffe wurden mit statischen und dynamischen mechanischen Analysen im unterschiedlich stark vernetzten, festen Zustand geprüft. Maximale mechanische Eigenschaften werden erst bei vollständiger Umsetzung erreicht.

Ein neuartiges Verfahren basierend auf einer faseroptischen Messsensorik wurde für das gefüllte EP-Harz entwickelt und ermöglicht die Bestimmung reaktionsinduzierter Dehnungen im vernetzenden Polymer. Fibre Bragg Grating (FBG)-Sensoren, die direkt im Reaktionsharz eingebettet wurden, ermöglichen die Bestimmung von charakteristischen Phasenübergängen während der chemischen Vernetzung, d.h. Gelierung und Verglasung, ebenso wie die Erfassung des Ausdehnungsverhaltens unter Temperatureinfluss. Die Ergebnisse zeigen exzellente Übereinstimmungen zu den Daten aus etablierten Messverfahren wie Kalorimetrie, Rheologie, Volumendilatometrie und thermisch-mechanischer Analyse. In umfangreichen Serien wurde mithilfe der FBG-Technik der Einfluss verschiedener Phasen des thermischen

Vernetzungsprozesses auf die reaktionsinduzierte Dehnungsentwicklung des EP-Harzes ermittelt.

Die erzielten Ergebnisse in Kombination mit ergänzenden Untersuchungen zum Erweichungsverhalten sowie zur Eigenerwärmung durch exotherme Reaktion erlauben die Definition eines idealisierten thermischen Prozesses mit dem Ziel einer Minimierung innerer Spannungen im vernetzenden Werkstoff. Das ideal spannungsoptimierte Härteprofil wird dadurch erzielt, dass bei zunächst moderater Temperatur die Vernetzung in Gang gesetzt wird. Die anschließende Aufheizphase auf Härtetemperatur startet noch im flüssigen Zustand und wird unter Berücksichtigung von Exothermieeffekten so zügig durchgeführt, dass die Gelierung des Materials bei möglichst hoher Temperatur stattfindet, idealerweise beim maximalen Glasübergangspunkt  $T_{g,\infty}$ . Erst nach einer vollständigen Vernetzung bei entsprechend hoher Härtetemperatur tritt die Materialverglasung bei Unterschreitung des  $T_{g,\infty}$  ein. Durch die gezielte Temperaturführung wird erreicht, dass die thermische Ausdehnung gegenüber der chemischen Volumenreduktion dominiert und das Auftreten von Zugkräften im vernetzenden Polymer unterbunden wird. Eine frühzeitige Gelierung und besonders eine vorzeitige Verglasung während des Vernetzungsprozesses hingegen verursachen bereits in einem niedrigen Umsatzstadium Zugkräfte und Spannungen im Material, die sich in einem frühen Materialversagen etwa in Form von Rissen äußern.

Die vorliegende Arbeit präsentiert durch die Implementierung des FBG-Verfahrens nicht nur ein ausgezeichnetes Werkzeug für die Polymerentwicklung, sondern bietet auch durch die überzeugenden faseroptischen Messergebnisse in Kombination mit gängigen Analyseverfahren eine höchst effektive Strategie zur Erreichung eines idealen Härteprozesses zur spannungsarmen Vernetzung von Epoxidharzen.

## **Abstract**

The preparation of thermosets not only requires a precise knowledge of the material behaviour as mode of the process operation, but also the application of qualified analysis methods for a detailed characterization and evaluation of the substances. A decisive challenge in the field of crosslinking polymers are inner stresses that are caused by volume shrinkage, due to chemical reaction and by thermal expansion.

The aim of the present work is to study the curing procedure and the resulting mechanical properties of an epoxy resin. In addition to the analysis by standard examination techniques of material science, a novel method for in-situ strain detection was implemented. Based on the results, an ideal time-temperature process is defined with the object to achieve a stress-minimized status of the crosslinked thermoset.

Experiments were carried out with a commercial Bisphenol A-type epoxy resin, cured with an anhydride as hardener. Beside the neat resin, i.e. without any additives, a filled version containing inorganic particles of calcium silicate and calcium carbonate was investigated. A characterization of these materials by calorimetric and rheological techniques, combined with a fit of the results to kinetic and chemorheological models, provides the quantitative description of the curing process of the unfilled as well as the filled epoxy resin. Arising stresses during chemical reaction were investigated in both materials by the measurement of normal forces. Mathematical models were compiled successfully, reflecting the experimental results. From the static and dynamic mechanical analyses the mechanical and crack properties, as well as the softening behaviour of partially and fully cured polymer, were obtained. Best performance was reached for a completely reacted substance.

An innovative fibre optical sensor method was developed and applied to the filled epoxy resin. This approach enables the determination of reaction induced strain in a crosslinking polymer. Fibre Bragg Grating (FBG) sensors, directly embedded in the reacting resin, determined the characteristic phase transitions during chemical curing procedure. Thereby, the phenomena of gelation and vitrification, as well as thermal expansion behaviour, were detected. Results show an excellent agreement with current measurement techniques such as calorimetry, rheology, volume dilatometry and thermo-mechanical analysis. Numerous FBG-measurements were conducted to investigate the effect of different steps of the curing cycle on the reaction induced strain of the epoxy resin.

The related results along with those on the softening behaviour and on the heating up effect, caused by exothermal reaction, enable the definition of an idealized thermal process that leads to a minimum of inner stresses within the reacting material. An ideal stress-optimized curing process is achieved by launching crosslinking at relatively moderate temperature. The subsequent heating ramp up to the curing temperature still starts in the liquid status of the thermoset. Regarding exothermal effects, the polymer is heated up so fast that gelation takes place at the highest possible temperature, ideally at the maximum glass transition temperature  $T_{g,\infty}$ . After completed curing at adequate high temperature the material vitrifies when temperature drops below  $T_{g,\infty}$ . This defined time-temperature process provides that the thermal expansion dominates the chemical reaction shrinkage and that the occurrence of tensile forces in the curing polymer is prevented. However, an early gelation and particularly a premature vitrification during crosslinking create tensile forces and stresses within the polymer already at a low conversion stage and lead to an early material failure, e.g. in terms of cracks.

By the implementation of the FBG technique the work presents not only an excellent tool for research on polymers but also yields - by highlighting convincing fibre optical results combined with established analysis methods - a greatly effective strategy to achieve an ideal curing process for stress-minimized crosslinking of epoxy resins.