

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Chemorheologie von Duromeren mit hybrider und interpenetrierender Struktur. Als Duromere werden fünf verschiedene Harze untersucht: ein Vinylester-Harz (VE-Harz), ein Vinylester-Urethan-Hybridharz (VEUH-Harz), ein schlagzähmodifiziertes VEUH-Harz (VEUH/ETBN-Harz), ein Vinylester-Epoxid-Harz (VE/EP-Harz) und das reine aminhärtende Epoxid (EP-Harz), das kommerziell als Reinstoff nicht eingesetzt wird, sondern als Verdünnungsmittel dient. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Chemorheologie der genannten Harze zu messen und zu modellieren.

Einige der untersuchten Harze sind bekannt, aber ihre Kombination, besonders in der Form des VE/EP-Harzes sind völlig neu, so dass die Harze im Rahmen dieser Arbeit zunächst untersucht und charakterisiert werden. Im experimentellen Teil der Arbeit werden zur in situ Messung der Vernetzung die Thermogravimetrie, die Differenz-Kalorimetrie, die Infrarot-Spektroskopie, die Rheometrie und die Dielektrometrie angewendet. Es wird nachgewiesen, dass das VE-Harz radikalisch polymerisiert, das VEUH-Harz und auch das schlagzähmodifizierte VEUH/ETBN-Harz in einer Kombination aus Polyaddition und radikalischer Polymerisation vernetzen, das VE/EP-Harz in einer Polyaddition mit überlagerten geringen Anteilen der radikalischen Polymerisation und das EP-Harz in einer Polyaddition mit einer autokatalytischen Komponente zu Beginn der Reaktion vernetzt. Anschließend werden die Netzwerke mit Hilfe von Wasseraufnahme, Dynamisch-Mechanischer Thermoanalyse (DMTA) und Dichtebestimmungen charakterisiert. Die Wasseraufnahme gibt einen ersten Hinweis auf die Netzwerkstruktur und zeigt, dass das VE-, das VEUH- und das VEUH/ETBN-Harz sehr ähnliche Netzwerke zu haben scheinen. Aus den Ergebnissen kann man weiterhin schließen, dass das VE/EP-Harz ein deutlich weitmaschigeres Netzwerk im Vergleich zu den anderen untersuchten Harzen hat. Da das EP-Harz während des Versuchs hydrolytisch degradiert, kann keine Aussage über das Netzwerk getroffen werden. Aus den DMTA-Messungen erkennt man, dass die Glasübergangstemperatur des VE/EP-Harzes wie erwartet zwischen denen der beiden reinen Komponenten liegt. Der Peak des Verlusttangens ist deutlich breiter als die Peaks der anderen Harze. Die Dichtemessungen zeigen, dass die Dichte sowohl des flüssigen als auch des festen VE/EP-Harzes am geringsten ist, die prozentuale Dichtezunahme vom flüssigen zum festen Harz jedoch am größten ist.

Da die Schrumpfmessung von Harzen während der Vernetzung eine für die Praxis sehr interessante Größe darstellt, jedoch kein kommerzielles Messgerät zur Verfügung steht, wird diese Messgröße gesondert behandelt und mit einem in dieser Arbeit entwickelten Gerät bestimmt. Es wird erfolgreich die Änderung des chemischen Schrumpfes der Harzproben wie auch ihre thermische Volumenausdehnung gemessen.

Abschließend wird ein mathematisches Modell aufgestellt, das die Chemorheologie des VE-, EP-, und VE/EP-Harzes erfolgreich vorhersagt. Die Entwicklung der Modellgleichungen beruht auf einer einheitlichen, systematischen Strategie und setzt ausschließlich bekannte Komponenten ein. Der systematische Einsatz der einzelnen Komponenten ist neu. Insgesamt ist das Modell in der Lage, die Viskositätsänderung der Harze, die sie während ihrer Härtung erfahren, sowohl unter isothermen als auch dynamischen Temperaturbedingungen zu berechnen.

Abstract

The thesis at hand deals with chemorheology of duromeric materials having hybrid and interpenetrating structures. Five different resins are investigated: a vinylester resin (VE-resin), a vinylester-urethane resin (VEUH-resin), a toughness modified VEUH-resin (VEUH/ETBN-resin), a vinylester-epoxy resin (VE/EP-resin) and the pure amin-curing epoxy (EP-resin). Commercially, the latter is not used on its own but only as solvent.

The aim of this work is to measure the crosslinking behaviour of these resins experimentally and to simulate it mathematically.

Some of the resins named above are known but their combination, especially in the form of VE/EP-resin, is completely new. Therefore the resins have to be characterised first. Thermogravimetry, differential calorimetry, infrared spectroscopy, rheometry and dielectrometry are used in the experimental part for in situ measurements of the crosslinking. It is seen that the VE-resin crosslinks by radical polymerisation, the VEUH-resin and the toughness modified VEUH/ETBN-resin by a combination of polyaddition and radical polymerisation, the VE/EP-resin by polyaddition with small overlapping effects caused by radical polymerisation whereas the EP-resin crosslinks by polyaddition with autocatalytic components in the beginning of the reaction. Thereafter the crosslinked resins are characterised with the help of water penetration, dynamic mechanical thermoanalysis (DMTA) and density measurements. Water penetration gives first information about the network structure; the VE-, the VEUH- and the VEUH/ETBN-resin seem to have very similar networks. Moreover, it can be concluded from these experiments that the network of the VE/EP-resin is wider compared to the other resins. Since the EP-resin degrades hydrolytically during the experiment its network cannot be analysed by this method. The DMTA-experiments show that the glass transition temperature of the VE/EP-resin is inbetween the glass transition temperatures of its pure components. The peak of the loss modulus $\tan\delta$ is clearly wider compared to the other resins. Density measurements show, that the density of the liquid as well as of the solid VE/EP-resin is the lowest, whereas the percentage of the density increase during solidification is highest.

Since shrinkage measurements during crosslinking are very interesting from the industrial point of view and there is no commercially available instrument at hand, an instrument is developed within this thesis and shrinkage measurements are discussed separately. The chemical shrinkage of the resins is successfully measured with this new method. Also their thermal volume expansion is measured.

Finally, a mathematical model is presented that simulates the chemorheology of the VE-, EP-, and VE/EP-resin. The model for the chemorheology is based on a unified and systematic approach and uses well known components only. The combination of the components is new. The model is able to predict the resins' viscosity during

isothermal and dynamic experiments at the same time. The target of modelling the viscosity of a resin independent from the time-temperature-profile is still discussed in the open literature and the results of this thesis provide a contribution to this discussion. Furthermore the mathematical approach of the chemorheological model is simple and only a small number of isothermal experiments is needed to determine the model's parameters. Thus its handling is easy, even in a commercial environment.