

Christian Kürten *
(Vortragender)
Dr. Joachim Döring
Dr. Wolfgang Stark
Dr. Paul Thienel

**„Online“-Aushärtekontrolle bei
der Verarbeitung von
Duroplasten**

On-line Curing Control in Thermoset
Processing

Charakterisierung des Referates:

In diesem Beitrag werden Möglichkeiten einer Aushärtungskontrolle während der Vernetzung („online“) im Werkzeug vorgestellt.

„Online“-Aushärtekontrolle bei der Verarbeitung von Duroplasten

Die Qualität duroplastischer Formteile wird in wesentlichem Maße durch das Fließverhalten und den Vernetzungszustand beeinflusst.

Daher sollte die ständige Überprüfung des Verarbeitungsverhaltens und des Vernetzungsgrads Bestandteil der Qualitätssicherung in der Fertigung sein.

Da eine nachträgliche Bestimmung des Vernetzungsgrads oftmals schwierig ist oder Abweichungen im Prozeß zu spät erkannt werden, verspricht eine „online“-Methode viele Vorteile.

Es werden Möglichkeiten für eine zerstörungsfreie Prüfung vorgestellt, die während der Formteilmontage angewandt werden können.

On-line Curing Control in Thermoset Processing

The quality of thermoset mouldings is mainly influenced by the flow behaviour and the state of crosslinking. For this reason continuous process monitoring should be an important part of any quality system in the production. As a post control of the crosslinking state is often difficult or because variations in the process are detected to late, an on-line method offers many advantages. Potential non-destructive methods which can be applied in production will be presented.

1. Einleitung

Bei duroplastischen Formmassen laufen Formgebung und chemische Vernetzungsreaktion parallel bzw. unmittelbar nacheinander im Werkzeug ab. Erst in Folge der Vernetzung werden die geforderten Gebrauchseigenschaften erreicht; die Qualität der Formteile (z.B. Oberflächenfehler, elektrische und mechanische Eigenschaften) wird in wesentlichem Maße durch das Fließverhalten und vom erreichten Vernetzungszustand beeinflusst. Daher sollte die ständige Überprüfung des Fließ- und Härteverhaltens Bestandteil der Qualitätssicherung in der Fertigung sein.

Hierzu wurden in den vergangenen Jahren zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, bei denen verschiedenste Prüfverfahren hinsichtlich der Eignung für eine Qualitätsüberwachung der Fertigung getestet wurden /1-6/.

Neben „einfachen“ Prüfungen am fertigen Teil (z.B. „Kochprobe“, Shore-D und Barcol-Härte) wurden auch aufwendige Laborprüfungen durchgeführt (z.B. Torsionspendel, Thermoanalyse, Zugversuch), um Aussagen über den Vernetzungszustand am gefertigten Produkt treffen zu können.

Bei den Untersuchungen hat es sich gezeigt, daß Prüfungen bei Raumtemperatur keine eindeutigen Aussagen über den erreichten Vernetzungszustand zulassen, bzw. Unterschiede im Vernetzungsgrad (z.B. zwischen 80% und 90 %) nicht quantitativ zuzuordnen sind /1/.

Diese Unterschiede stellen sich erst bei höheren Temperaturen (Bereich von ca. 100°C bis oberhalb der Verarbeitungstemperatur, z.B. durch DSC-Analyse) heraus.

Als weiterer Nachteil ist anzuführen, daß die zuvor genannten Prüfmethode erst nach der Fertigung durchgeführt werden können und z.T. relativ kosten- und zeitintensiv sind bzw. die Zerstörung des Produktes voraussetzen.

Daher wurde nach Möglichkeiten gesucht, den Prozeßablauf bereits im Werkzeug zeitgleich mit der Vernetzungsreaktion zu erfassen und gegebenenfalls durch Variation von Fertigungsparametern den Vernetzungszustand zu regeln.

Hierzu wurden zwei Prüfverfahren eingesetzt:

- Dielektrische Meßmethode
- Meßverfahren mit Ultraschall

2. „Online“-Aushärtungskontrolle

2.1. Dielektrische Meßmethode

Mit der dielektrischen Meßmethode werden die Änderungen der elektrischen Eigenschaften während des Erweichens und der anschließenden Härtung erfaßt. Sowohl der dielektrische Verlust als auch die Dielektrizitätszahl reagieren auf Änderungen der Viskosität (Beweglichkeit von Ladungsträgern und Dipolgruppen).

Im Bereich der Epoxid- und SMC-Verarbeitung sind Anwendungen der dielektrischen Vernetzungskontrolle bereits seit längerem bekannt /7,8/, aber auch bei der Verarbeitung von polykondensierenden Formmassen (MF-, MP-, PF und UF-Formmassen) sind in den vergangenen Jahren zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden /1-4/.

So konnten speziell bei der Anwendung der dielektrischen Meßmethode bei der Verarbeitung von UF-Formmassen sehr positive Resultate erzielt werden. In der nachfolgenden Abb. 1 wird der dielektrische Verlust in Abhängigkeit der Zeit bei der Verarbeitung einer UF-Formmasse vom Typ 131.5 gezeigt. In der Abbildung sind neun Meßkurven dargestellt, bei denen die Formteile nach unterschiedlichen Härtezeiten aus einem Spritzgießwerkzeug entformt und anschließend durch einen erfahrenen Prüfer mittels der Kochprobe nach dem Aushärtezustand bewertet wurden. Während der Erweichungsphase steigt der dielektrische Verlust in Folge der abnehmenden Viskosität bis zum Zeitpunkt der überlagernden Vernetzungsreaktion an. Durch die Vernetzungsreaktion steigt die Viskosität wieder an, der Verlust fällt bis auf einen nahezu stationären Endwert bei Ende der Reaktion ab.

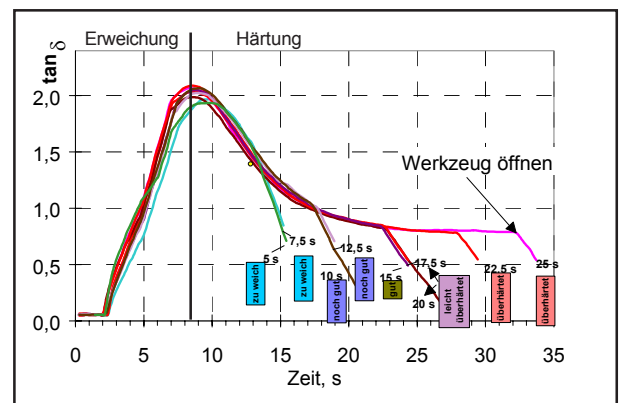


Abb. 1: Dielektrisches Meßsignal bei der Spritzgießverarbeitung von UF 131.5 bei Variation der Härtezeit /1/

Die so erhaltenen Meßkurven lassen sich eindeutig interpretieren und bestimmten Formteilqualitäten zuordnen. Dies gilt für EP-, UP- und UF-Formmassen.

Bei der Messung der dielektrischen Eigenschaften von MF-, MP- und PF-Formmassen zeigt sich eine andere Charakteristik. Bei diesen Formmassen steigt der dielektrische Verlust bei der Verarbeitung in „geschlossenen“ Systemen, wie z.B. einem Spritzgießwerkzeug, auch beim Einsetzen der Vernetzungsreaktion weiterhin an, so daß die Aushärtung nur schwierig oder nicht meßbar ist. Diese Erhöhung des dielektrischen Verlustes wird vermutlich durch die Leitfähigkeitszunahme in Folge der Bildung von Wasser und Ammoniak bei der Polykondensationsreaktion und den eingesetzten Stearaten verursacht.

Daher wurde nach einer anderen Meßmethode gesucht, mit der die Charakterisierung der Härtungsreaktion für alle klassischen, härtbaren Formmassen einfacher und eindeutiger durchgeführt werden kann.

2.2. Ultraschall-Meßmethode

Die Ultraschalltechnik findet seit vielen Jahren im Bereich der zerstörungsfreien Prüfung Anwendung und dient u.a. zur Bestimmung der Funktionssicherheit von Bauteilen und Anlagen. Für die Anwendung im Bereich der Kunststoffverarbeitung wurden spezielle Sensoren entwickelt, die für den Einsatz in Werkzeugen für die Verarbeitung von Duroplasten geeignet sind.

Als Grundlage der Messungen dienen hierbei akustische Signale, deren charakteristische Größen (Schalldämpfung und Schallgeschwindigkeit) ausgewertet werden. Anhand dieser Meßgrößen sind Aussagen über die mechanischen Eigenschaften des Prüflings möglich.

Grundsätzlich gibt es zwei Verfahren, die angewandt werden können:

- Impuls / Echo-Verfahren
- Durchschallungsverfahren

2.2.1. Impuls / Echo-Verfahren

Bei dieser Meßmethode wird nur ein Ultraschallsensor benötigt, der gleichzeitig als Sender und Empfänger genutzt wird. Dieses Verfahren findet in der zerstörungsfreien Prüfung breite Anwendung.

2.2.2. Durchschallungsverfahren

Bei dieser Meßmethode werden zwei gegenüberliegende Ultraschallsensoren eingesetzt:

Ein Sensor dient als Sender, der andere als Empfänger.

Wie Voruntersuchungen gezeigt haben, bietet die Anregung mit longitudinalen Schallwellen im Gegensatz zu transversalen Schallwellen mehr Informationen. Die Messungen an Formmassen wurden daher mit longitudinal schallenden Sensoren vorgenommen.

Die Formmasse wird mit hochfrequenten Impulsen durchschallt. Die durch Wechselwirkung mit der Formmasse verzögerten und gedämpften Impulse werden vom zweiten Sensor empfangen und an das Ultraschallmeßgerät zur Verarbeitung weitergeleitet. Die daraus aufbereiteten Informationen über Laufzeit und Amplitude werden von einem PC ausgelesen, über eine spezielle Software aufbereitet und „online“ als Schallgeschwindigkeit und Dämpfung am Monitor ausgegeben. Die Kurvenverläufe können zur Dokumentation automatisch abgespeichert werden.

In Abb. 2 ist der schematische Versuchsaufbau am Beispiel eines Preßwerkzeuges dargestellt /6/.

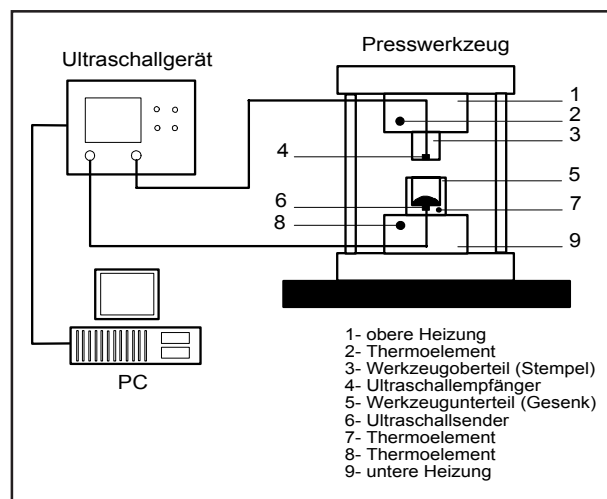


Abb. 2: Schematischer Meßaufbau mit Ultraschall-Sensoren /6/

Diese Meßmethode ist für die Kontrolle der Vernetzung an härtbaren Formmassen am geeignetsten, da bei dieser Methode eine Reihe störender Einflüsse (z.B. Reflektion des Signals an

Werkzeugkanten) vernachlässigt werden können.

Nachfolgend werden einige Ergebnisse der Untersuchungen vorgestellt, die an einem Spritzgieß- und einem Presswerkzeug ermittelt wurden /5, 6/.

In Abb. 3 werden beispielhaft die Änderungen der Schallgeschwindigkeit an einer Vielzahl von Formmassen (EP-, MF-, MP-, PF-, UF- und UP-Formmasse) bei der Verarbeitung in einem Preßwerkzeug dargestellt.

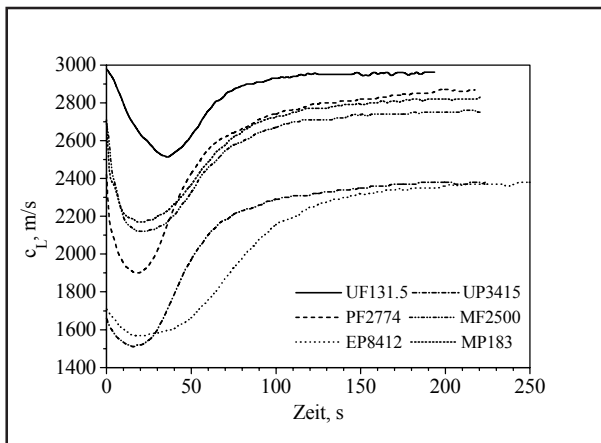


Abb. 3: Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Härtezeit für verschiedene Formmassen /6/

Die Aufzeichnung der Schallgeschwindigkeit wurde unmittelbar nach dem Schließen des Werkzeuges gestartet. Es zeigt sich zunächst ein Abfall der Kurven in Folge der Erweichung der jeweiligen Formmasse. Nach dem Erreichen eines Minimums der Viskosität zeigt sich die Wirkung der einsetzenden Vernetzungsreaktion. Die fortlaufende Vernetzung führt zu einer Viskositätserhöhung und somit zu einem Anstieg der Schallgeschwindigkeit. Schließlich ist das Ende der Reaktion beim Übergang in stationäre Werte zu erkennen.

Alle Formmassen zeigen sehr ähnliche Kurvenverläufe.

Die Ultraschallmethode wurde nachfolgend eingesetzt, um den Einfluß verschiedener Verarbeitungsparameter auf die Vernetzungsreaktion darzustellen und die Aussagekraft dieser Meßmethode zu unterstreichen.

In Abb. 4 wird der Einfluß der Werkzeugwandtemperatur auf den Härtenverlauf am Beispiel

einer UF-Formmasse vom Typ 131.5 bei der Spritzgießverarbeitung dargestellt.

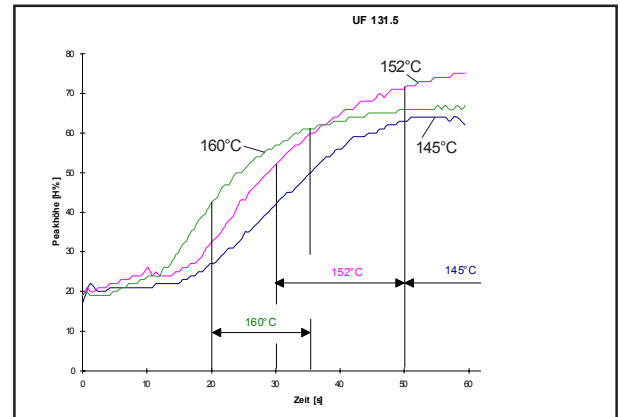


Abb. 4: Schallintensität einer UF-Formmasse (Typ 131.5) bei Variation der Werkzeugwandtemperatur /5/

Die Werkzeugwandtemperaturen liegen bei ca. 145°C, 152°C und 160°C; die Düsentemperatur der Plastifiziereinheit beträgt ca. 105°C.

Um Rückschlüsse auf den optimalen Aushärtungszustand bei unterschiedlichen Werkzeugwandtemperaturen zu erhalten, werden die bei diesen Parametern zu unterschiedlichen Zeitpunkten entformten Formteile einer „Kochprobe“ unterzogen und der Vernetzungszustand beurteilt.

Die als „optimal“ bezeichneten Qualitätsbereiche sind in Abb. 4 eingetragen.

Mit zunehmender Werkzeugwandtemperatur verschieben sich diese Bereiche erwartungsgemäß zu kürzeren Härtezeiten (aufgrund der schnelleren Härtenreaktion); die Toleranzbereiche werden aber enger.

Ähnliche Tendenzen sind auch bei Variation anderer Verarbeitungsparameter (z.B. Variation der Düsendurchmesser, Fließfrontgeschwindigkeiten, Zyl./Düsentemperaturen) ermittelt worden; die Einflüsse auf die Härtezeit sind jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt.

Der Einfluß der Formteildicke auf die Härtezeit wird in Abb. 5 am Beispiel einer PF-Formmasse (Typ 31) bei der Verarbeitung in einem Preßwerkzeug dargestellt.

Mit abnehmender Wanddicke setzt die Vernetzungsreaktion erwartungsgemäß schneller ein. Aufgrund der schneller einsetzenden Reaktion wird die jeweilige Probe zudem nicht so niedrigviskos wie eine dickere Formteilprobe.

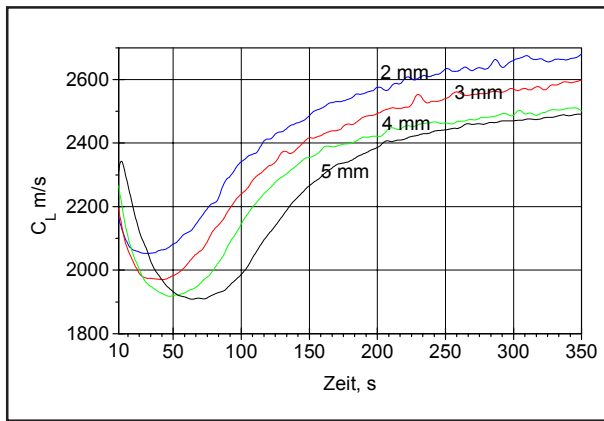


Abb. 5: Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Härtezeit bei Variation der Wanddicke (PF 31) /6/

Der Einfluß der Vernetzung auf die Viskosität zeigt sich auch in der folgenden Abb. 6. In dieser Versuchsreihe wurden verschiedene Proben einer PF-Formmasse mit unterschiedlichem Härteranteil (Hexamethylentetramin, HMTA) hinsichtlich des Fließ-/Härteverhaltens in einem Preßwerkzeug untersucht.

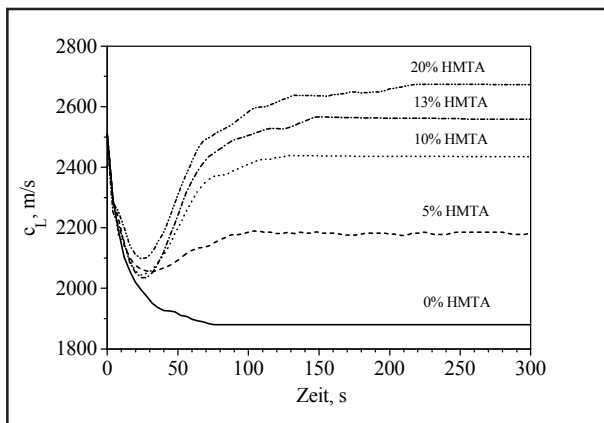


Abb. 6: Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Härtezeit bei Variation des Härteranteils (PF 31) /6/

Bei den in Abb. 6 dargestellten Kurvenverläufen wird der Härteranteil in der PF-Formmasse zwischen 0% und 20% variiert.

Die Probe ohne Härter (0% HMTA) verhält sich ähnlich einem Thermoplasten. Durch die Temperaturzunahme der Formmasse sinkt die Viskosität (Abnahme der Schallgeschwindigkeit) bis auf ein Minimum bei Erreichen der Werkzeugwandtemperatur ab.

Mit zunehmendem Härteranteil wird dieses Viskositätsminimum in Folge der vorher einsetzenden Vernetzung nicht mehr erreicht. Zusätzlich wird ein höherer Vernetzungsgrad erreicht,

wodurch das erreichte Endniveau bei höheren Schallgeschwindigkeiten liegt.

Anhand der vorgestellten Beispiele wird deutlich, daß die Kontrolle mittels der Ultraschalltechnik nicht nur Informationen über Änderungen der Vernetzungsgeschwindigkeit bei Schwankungen der Prozeßparameter, sondern auch Unterschiede hinsichtlich der Viskosität und der Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund schwankender Härteranteile aufzeigen kann.

Um zu prüfen, ob das Ultraschallverfahren auch bei Formmassen mit hohem Glasanteil, die bekanntlich den Schall stark absorbieren und streuen können, sicher arbeitet, wurden in die Untersuchungen auch SMC-Formmassen einbezogen.

In Abb. 7 sind die Ergebnisse von drei untersuchten SMC-Formmassen dargestellt. Die Ergebnisse zeigen Unterschiede hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit, Viskositätsminimum und erreichtem Endniveau der Schallgeschwindigkeit nach Abschluß der Reaktion.

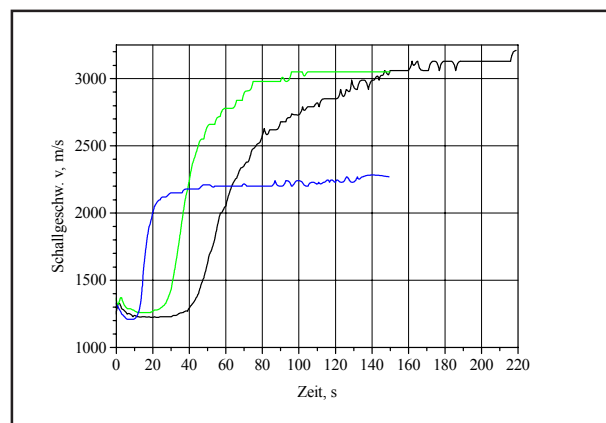


Abb. 7: Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Härtezeit von drei SMC-Formmassen

Aus der Praxis ist der Einfluß der Alterung von Formmassen, die z.B. bei unsachgemäßer Lagerung (hohe Temperaturen u.a.) die Fließ- und Härtungseigenschaften ändern können, bekannt. Der Alterungseinfluß wird in Abb. 8 am Beispiel an einer EP-Formmasse gezeigt, die bei einer Temperatur von ca. 80°C unterschiedlich lange gelagert und anschließend in einem Preßwerkzeug bei ca. 140°C Werkzeugwandtemperatur verarbeitet wurde. Das Ausgangsmaterial wird als Referenzkurve mit angegeben.

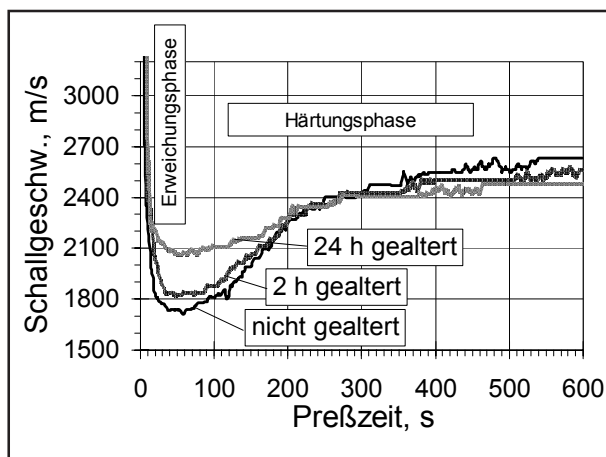


Abb. 8: Einfluß der Alterung am Beispiel einer EP-Formmasse

Deutlich ist zu erkennen, daß mit zunehmender Alterung die Formmasse in der Erweichungsphase bis zum Einsetzen der Reaktion höherviskos wird (höhere Schallgeschwindigkeit im Minimum). Bei der Verarbeitung gealterter Formmassen können in der Produktion aufgrund höherer Druckverluste z.B. Probleme mit der Formfüllung auftreten, bzw. Kavitäten nicht mehr vollständig gefüllt werden.

Bei Untersuchungen hinsichtlich der Alterung von UP-Formmassen haben sich noch dramatischere Auswirkungen gezeigt, da nach einer gewissen Alterungszeit die Formmasse nicht mehr härtet. Der Grund hierfür ist vermutlich der Verlust an Styrol, das für die Härtung benötigt wird.

Fazit

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß sowohl mit der dielektrischen als auch mit der Ultraschall-Methode eine „online“-Prozeßkontrolle bei der Preß- und Spritzgießverarbeitung duroplastischer Formmassen sehr gut möglich ist. Allerdings eignet sich die dielektrische Aushärtekontrolle nur für bestimmte Materialien. Sowohl Änderungen der Verarbeitungsparameter als auch Unterschiede in der Formmasse selbst können im Fließ- und Reaktionsverhalten nachgewiesen werden. Damit eröffnen sich interessante Perspektiven in Hinblick auf eine Erhöhung der Fertigungsqualität (Qualitätssicherung am Einzelteil, Vermeidung von Ausschuß) und eine Optimierung des Fertigungsprozesses (Zykluszeitreduzierung).

Danksagung

Die Tätigkeiten des Kunststoffverarbeitungs-labors I der Märkischen Fachhochschule (MFH) Iserlohn im Bereich der Aushärtekontrolle wurden zum großen Teil durch Fördermittel des BMBF im Rahmen des Forschungsvorhabens „Prozeßoptimierung“ in den Jahren 1996 - 1997 ermöglicht.

Für die freundliche und tatkräftige Unterstützung bei den zahlreichen Untersuchungen bedanken wir uns bei den entsprechenden Mitarbeitern der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM, Berlin), des Kunststoffverarbeitungs-labors I der MFH Iserlohn, der Iserlohner Kunststoff-Technologie GmbH (ISK) sowie zahlreichen Diplomanden und Doktoranden. Besonderer Dank gilt Herrn Jarlath McHugh (BAM) und Herrn Matthias Rath (BAM und TU Berlin) für die zahlreichen Untersuchungen und Ausarbeitungen, die in diese Untersuchungen eingeflossen sind.

Bei Herrn Michael Stahl (Bakelite AG, Iserlohn) und Herrn Dr. Gerhard Splitt (Krautkrämer GmbH, Hürth) möchten wir uns für die langjährige Zusammenarbeit und Unterstützung bedanken.

Literatur:

- /1/ Arbeitskreis „Dielektrometrie“ der TV e.V. Ergebnisprotokoll, Berlin (1995)
- /2/ Kumbier, Valerius
„Aushärtekontrolle mittels Dielektrometrie“
Diplomarbeit an der MFH Iserlohn, 1995
Betreuer: Prof. Dr.-Ing. P. Thienel
- /3/ C. Holland
„Dielektrische Untersuchungen zur Aushärtung von Phenolplast-Formmassen“
Dissertation an der TU Berlin, 1995
- /4/ A. Kemper
„Bestimmung der Härtezeit bei UF-Formmassen mittels eines dielektrischen Sensors“
Diplomarbeit an der MFH Iserlohn, 1996
Betreuer: Prof. Dr.-Ing. P. Thienel

- /5/ S. Badura
„Aushärtekontrolle mittels Ultraschall-
technologie bei der Verarbeitung von
Duroplasten“
Diplomarbeit an der MFH Iserlohn, 1997
Betreuer: Prof. Dr.-Ing. P. Thienel
- /6/ J. Döring, C. Kürten, G. Splitt, W. Stark
Arbeitskreis „Ultraschall“, BAM
Zwischenbericht, Berlin 1997
- /7/ W. Michaeli, M. Stöger
Fachbeitrag in Kunststoffberater 1/2 (1993),
S. 38
- /8/ W. Michaeli, G. Burghardt, M. Stöger
Fachbeitrag in Kunststoffe 81 (1991),
S. 1014 ff
- /9/ W. Stark
„Aushärtekontrolle von Duroplasten mit dem
dielektrischen Meßprinzip“
Vortrag zum Seminar „Aushärtekontrolle“
an der MFH Iserlohn, 1996
- /10/ J. Döring, W. Stark
„Materialcharakterisierung mit Ultraschall-
sensoren zur Steuerung von duroplasti-
schen Spritzgießmaschinen“
Vortrag zum Seminar „Aushärtekontrolle“
an der MFH Iserlohn, 1996

Die Autoren

Dr. rer. nat. **Joachim Döring**, geb. 1947, studierte an der Humboldt-Universität Berlin Physik. Nach seiner Industrietätigkeit auf dem Sektor der Entwicklung mikroakustischer elektronischer Bauelemente promovierte er auf diesem Arbeitsgebiet bei der Akademie der Wissenschaften. Hier war er bis 1991 als wissenschaftlicher Mitarbeiter tätig. Seit dieser Zeit ist er an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (‘BAM) in Berlin als wissenschaftlicher Angestellter im Labor “Mikroakustik” tätig.

Dipl.-Ing. **Christian Kürten**, geb. 1965, studierte nach einer Ausbildung zum Werkzeugmacher an der Märkischen Fachhochschule in Iserlohn Kunststofftechnik. Nach seinem Studium war er in der Zeit von 1992 bis 1995 am Kunststoff-Institut für die mittelständische Wirtschaft NRW GmbH (K.I.M.W), Lüdenscheid, beschäftigt. Seit 1995 ist er im Drittmittelbereich der MFH Iserlohn tätig, zudem seit 1996 als Geschäftsführer der Iserlohner Kunststoff-Technologie GmbH (ISK), Iserlohn.

Dr. rer. nat. habil. **Wolfgang Stark**, geb. 1948, studierte an der Humboldt-Universität Berlin Physik. Hier promovierte er auf dem Gebiet Festkörperphysik. Von 1975 bis 1991 war er am Institut für Polymerenchemie der Akademie der Wissenschaften als wissenschaftlicher Mitarbeiter auf dem Sektor Polymerphysik tätig, wo er sich zum Thema Polymerelektrete 1995 habilitierte. 1991 wechselte er an die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (‘BAM) in Berlin in das jetzige Labor “Technische Elastomere und Referenzmaterialien, Duroplaste”.

Prof. Dr.-Ing. **Paul Thienel**, geb. 1944, studierte Kunststofftechnik an der RWTH Aachen. Nach seiner Promotion am IKV, Aachen (Prof. Dr.-Ing. G. Menges), im Jahr 1977 war er Leiter der Kunststoffverarbeitung und Montagewerkstätten von Siemens in Bocholt. Seit 1983 leitet er an der Märkischen Fachhochschule in Iserlohn das Kunststoffverarbeitungslabor, zudem in der Zeit von 1988 bis 1995 das Kunststoff-Institut für die mittelständische Wirtschaft NRW GmbH (K.I.M.W), Lüdenscheid.