

Einflüsse von Füllstoffen auf die Aushärtung von Epoxidharzen

Eine laborpraktische Arbeit

Wissenschaftliche Arbeit zur Erlangung des Grades

M.Sc.

an der Technischen Universität München und Universität für Bodenkultur Wien.

Betreuer/-in	Univ.-Prof. Dr. Cordt Zollfrank Lehrstuhl für Biogene Polymere
Aufgabensteller/-in	Univ.-Prof. Mag. Dr. Helga Lichtenegger Institut für Physik und Materialwissenschaften
Eingereicht von	Moritz Brandt Werdenfelsstr. 83 81377 München +49 157 34684930
Eingereicht am	Wien, den 03.07.2022

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	V
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
Literaturverzeichnis.....	VIII
Tabellenverzeichnis.....	XII
1. Kurzzusammenfassung	1
2. Einleitung.....	2
3. Theoretischer Hintergrund	5
3.1. Epoxidharze	5
3.1.1. Herstellung von Epoxidharzen	5
3.1.2. Reaktion und Vernetzung von Epoxidharzen	6
3.2. Der Dynamische Verlauf der Schrumpfung von Epoxidharzen	8
3.3. Dynamische Differenzkalorimetrie	12
3.4. Einflüsse von mineralischen Füllstoffen auf die Aushärtung von Epoxidharzen	13
3.5. Methoden zur Untersuchung der Schrumpfung von Epoxidharzen.....	13
3.5.1. Quecksilberdilatometrie	14
3.5.2. Dynamisch-mechanische Analyse in der Schrumpfungsforschung.....	15
3.5.3. Pyknometrie.....	16
3.5.4. Rheologie.....	17
3.5.5. Schrumpfungsmessung über Dichtebestimmung.....	18
3.5.6. Werte der Harz-Schrumpfung in der Literatur	19
3.5.7. Optische Ansätze der Schrumpfungsforschung	21
3.6. Das Prinzip von DIC.....	23
4. Material und Methoden	25
4.1. Material	25
4.1.1. das Epoxidharzsystem	25
4.1.2. Füllstoffe	27
4.2. Methoden.....	29
4.2.1. Protokollentwicklung	29
4.2.2. Herstellung des Kontrastmusters.....	30

4.2.3.	Durchführung des Ölschwimmversuches	30
4.2.4.	Herstellung eines Probenkörpers und Entgasungsversuche	31
4.2.5.	DIC-Versuchsaufbau und Temperaturmessung	34
4.2.6.	DSC-Versuchsaufbau und -messung	35
4.2.7.	Dichtemessungen.....	37
4.3.	Datenauswertung	38
4.3.1.	Auswertung der DIC-Daten	38
4.3.2.	Auswertung der DSC-Daten	39
5.	Ergebnisse	40
5.1.	Ergebnis des Ölschwimmversuchs.....	40
5.2.	Ergebnisse der Entgasungsversuche	40
5.3.	Ergebnisse der DIC-Messungen.....	44
5.4.	Ergebnisse der Temperaturmessungen.....	53
5.5.	Ergebnisse der DSC-Messungen	54
5.6.	Ergebnisse der Dichtemessung.....	58
6.	Diskussion	59
6.1.	Diskussion der Versuchsdurchführung	59
6.2.	Diskussion der DIC-Ergebnisse.....	63
6.3.	Diskussion der DSC- und Temperatureergebnisse.....	66
7.	Conclusio	68
8.	Ausblick	70
Anhang I	71

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anwendungsfelder von Epoxidharzen.	2
Abbildung 2: Veranschaulichung der Umsatzentwicklung nach Epoxidharzen in Mio. US\$ in den USA innerhalb von zehn Jahren.	3
Abbildung 3: Allgemeines Reaktionsschema von einer Hydroxygruppe zu einer Epoxidgruppe durch die Umsetzung der Hydroxygruppe mit Epichlorhydrin.	6
Abbildung 4: Struktur der Harzkomponenten Bisphenol A und Bisphenol F.	6
Abbildung 5: Reaktionsschema von Bisphenol-A-diglycidylether mit Bisphenol A zu einer Kette.	7
Abbildung 6: Quervernetzung von Bisphenol A mittels eines Diaminhärter.	7
Abbildung 7: Vorgang der chemischen Schrumpfung eines Epoxidharzes.	8
Abbildung 8: Die Phasen während der Aushärtung eines Epoxidharzes.	9
Abbildung 9: Temperatur und Aushärtungsgrad über die Zeit.	10
Abbildung 10: Darstellung der x-Verschiebung und z-Verschiebung in Millimetern.	11
Abbildung 11: Messtechniken für Duroplastharze.	14
Abbildung 12: Aufbau eines Quecksilberdilatometers.	15
Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Pyknometers.	16
Abbildung 14: Aufbau einer Volumensmessung mit dem Rheometer.	17
Abbildung 15: Versuchsaufbau zur Schrumpfungsmessung über die Dichte.	18
Abbildung 16: Laborgerätschaften.	22
Abbildung 17: Hauptkomponenten der Harz- und der Härterkomponente.	27
Abbildung 18: Mikroskopaufnahmen der Silicakörner bei unterschiedlichen Maßstäben.	28
Abbildung 21: Versuchsaufbau im Labor.	35
Abbildung 22: Entwicklung der Rampentestdurchführung.	36
Abbildung 23: Dehnungsverlauf der Ultralene folie auf Öl über knapp eineinhalb Stunden.	40
Abbildung 24: Querschnitte zweier Epoxidharzkörper.	41
Abbildung 25: Vergleich der Querschnitte beider Probenkörper unter dem Mikroskop.	42

Abbildung 26: quantitativer Vergleich der unterschiedlichen Oberflächenstrukturen....	43
Abbildung 27: Dehnungen der Oberfläche sowie in die Vertikale für das Reinharz (blau), 5%-HSS und 10%-HSS.....	44
Abbildung 28: Verlauf eines Reinharzversuches.	45
Abbildung 29: Verlauf der Schrumpfung einer 5%-HSS.	46
Abbildung 30: Verlauf der Schrumpfung einer 9%-HSS.	47
Abbildung 31: Volumensverlust nach 24 h.	48
Abbildung 32: Zeitlicher Verlauf der Schrumpfung.	49
Abbildung 33: Angeglichene Kurven der Harzsysteme.....	50
Abbildung 34: Anteile des Harzvolumens an der Schrumpfung des Gesamtvolumens.	52
Abbildung 35: Mittlere Temperaturverläufe der Schrumpfversuche.	53
Abbildung 36: Mittlere Enthalpien der DSC-Versuche bei einer Heizrate von 10 K min ⁻¹	54
Abbildung 37: Exotherme Energien der Reaktionen.....	55
Abbildung 38: Enthalpiekurven der Isothermentests.	56
Abbildung 39: Darstellung der Restenthalpie nach den Isothermentests.....	57
Abbildung 40: Reaktions- und Restenergien der Isothermentests.	57
Abbildung 41: Modell zur Spannungsentwicklung auf der Probenoberfläche.....	63
Abbildung 42: Polymerisation im Reinharz.	69
Abbildung 43: Polymerisation im Harz-Silica-System mit niedriger Silicakonzentration.	69
Abbildung 44: Polymerisation im Harz-Silica-System mit hoher Silicakonzentration....	69

Abkürzungsverzeichnis

ASTM	Amerikanische Gesellschaft für Testung und Materialien
DIC	Digitale Bildkorrelation
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DoC	Aushärtungsgrad
DSC	Dynamische Differenzkalometrie
HSS	Harz-Silica-System
Sh	Schrumpfung
TMA	Thermo-mechanische Analyse
T	Temperatur
V	Volumen

Literaturverzeichnis

Abenojar, J.; del Real, J. C.; Ballesteros, Y.; Martinez, M. A. (2018): Kinetics of curing process in carbon/epoxy nano-composites. In: IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 369, S. 12011. DOI: 10.1088/1757-899X/369/1/012011.

Afendi, Md; Banks, W. M.; Kirkwood, D. (2005): Bubble free resin for infusion process. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 36 (6), S. 739–746. DOI: 10.1016/j.compositesa.2004.10.030.

Bajaj, P.; Jha, N. K.; Kumar, R. Ananda (1990): Effect of mica on the curing behavior of an amine-cured epoxy system: Differential scanning calorimetric studies. In: J. Appl. Polym. Sci. 40 (12), S. 203–212. DOI: 10.1002/app.1990.070400116.

Baurova, N. I.; Sergeev, A. Yu. (2014): Application of differential-scanning calorimetry for studying the properties of filled adhesive materials. In: Polym. Sci. Ser. D 7 (2), S. 140–144. DOI: 10.1134/S1995421214020038.

Billotte, C.; Bernard, F. M.; Ruiz, Edu (2013): Chemical shrinkage and thermomechanical characterization of an epoxy resin during cure by a novel in situ measurement method. In: European Polymer Journal 49 (11), S. 3548–3560. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.07.013.

Bing Pan; Kemao Qian; Huimin Xie; Anand Asundi (2009): Two-dimensional digital image correlation for in-plane displacement and strain measurement: a review. In: Measurement Science and Technology 20 (6), S. 62001. DOI: 10.1088/0957-0233/20/6/062001.

BOWEN, R. L. (1956): Use of epoxy resins in restorative materials. In: Journal of dental research 35 (3), S. 360–369. DOI: 10.1177/00220345560350030501.

Brostow, Witold; Goodman, Sidney H.; Wahrmund, Joshua (2014): Epoxies. In: Handbook of Thermoset Plastics: Elsevier, S. 191–252.

Chen, Li; Chai, Songgang; Liu, Kai; Ning, Nanying; Gao, Jian; Liu, Qianfa et al. (2012): Enhanced epoxy/silica composites mechanical properties by introducing graphene oxide to the interface. In: ACS applied materials & interfaces 4 (8), S. 4398–4404. DOI: 10.1021/am3010576.

Deutsches Institut für Normung (2001): Beschichtungsstoffe: Vincentz. Online verfügbar unter <https://books.google.de/books?id=ed-rKqRMyLOC>.

Dong, Y. L.; Pan, B. (2017): A Review of Speckle Pattern Fabrication and Assessment for Digital Image Correlation. In: *Exp Mech* 57 (8), S. 1161–1181. DOI: 10.1007/s11340-017-0283-1.

Exner, Wibke; Kühn, Alexandra; Szewieczek, Artur; Opitz, Mark; Mahrholz, Thorsten; Sinapius, Michael; Wierach, Peter (2016): Determination of volumetric shrinkage of thermally cured thermosets using video-imaging. In: *Polymer Testing* 49, S. 100–106. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2015.11.014.

Ferrari, MARCO; Vichi, ALESSANDRO; Garcia-Godoy, FRANKLIN (2000): Clinical evaluation of fiber-reinforced epoxy resin posts and cast post and cores. In: *Am J Dent* 13 (Spec No), 15B-18B.

Grand View Research (2016): Epoxy Resin Market Size, Share, and Trends Analysis Report, By Application (Paints & Coatings, Wind Turbine, Composites, Construction, Electrical & Electronics, Adhesives) And Segment Forecasts To 2024. Online verfügbar unter <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/epoxy-resins-market>, zuletzt geprüft am 21.08.2021.

Hild, F.; Roux, S. (2006): Digital Image Correlation: from Displacement Measurement to Identification of Elastic Properties - a Review. In: *Strain* 42 (2), S. 69–80. DOI: 10.1111/j.1475-1305.2006.00258.x.

Hunkel, Martin; Surm, Holger; Steinbacher, Matthias (2018): Chapter 3 - Dilatometry. In: Sergey Vyazovkin, Nobuyoshi Koga und Christoph Schick (Hg.): *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry : Recent Advances, Techniques and Applications*, Bd. 6: Elsevier Science B.V, S. 103–129. Online verfügbar unter <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044464062800019X>.

IHS Markit (2020): Bisphenol A. *Chemical Economics Handbook*. Online verfügbar unter <https://ihsmarkit.com/products/bisphenol-chemical-economics-handbook.html>, zuletzt geprüft am 26.08.2021.

Jin, Fan-Long; Li, Xiang; Park, Soo-Jin (2015): Synthesis and application of epoxy resins: A review. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 29, S. 1–11. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.

Kahlert, Elvira (1999): Synthese von modifizierten Epoxidharzsystemen über intermediär gebildete spirocyclische Verbindungen. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale). Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät. Online verfügbar unter <https://opendata.uni-halle.de/bitstream/1981185920/10344/1/prom.pdf>, zuletzt geprüft am 08.07.2021.

Khoun, Loleï; Hubert, Pascal (2010): Cure shrinkage characterization of an epoxy resin system by two in situ measurement methods. In: *Polym Compos* 31 (9), S. 1603–1610. DOI: 10.1002/pc.20949.

Kravchenko, Oleksandr G.; Kravchenko, Segii G.; Casares, Aaron; Pipes, R. Byron (2015): Digital image correlation measurement of resin chemical and thermal shrinkage after gelation. In: *J Mater Sci* 50 (15), S. 5244–5252. DOI: 10.1007/s10853-015-9072-3.

Li, Chun; Potter, Kevin; Wisnom, Michael R.; Stringer, Graeme (2004): In-situ measurement of chemical shrinkage of MY750 epoxy resin by a novel gravimetric method. In: *Composites Science and Technology* 64 (1), S. 55–64. DOI: 10.1016/S0266-3538(03)00199-4.

Mahrholz, T.; Stängle, J.; Sinapius, M. (2009): Quantitation of the reinforcement effect of silica nanoparticles in epoxy resins used in liquid composite moulding processes. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40 (3), S. 235–243. DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.11.008.

Motagi, Samarth (2019): In-Situ Measurement of Resin Shrinkage for Aerospace Components.

Nascimento, Lucio Fabio Cassiano; da Luz, Fernanda Santos; Costa, Ulisses Oliveira; Braga, Fábio de Oliveira; Lima Júnior, Édio Pereira; Monteiro, Sergio Neves (2019): Curing Kinetic Parameters of Epoxy Composite Reinforced with Mallow Fibers. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 12 (23). DOI: 10.3390/ma12233939.

Nawab, Yasir; Shahid, Salma; Boyard, Nicolas; Jacquemin, Frédéric (2013): Chemical shrinkage characterization techniques for thermoset resins and associated composites. In: *J Mater Sci* 48 (16), S. 5387–5409. DOI: 10.1007/s10853-013-7333-6.

Odegard, G. M.; Bandyopadhyay, A. (2011): Physical aging of epoxy polymers and their composites. In: *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 49 (24), S. 1695–1716. DOI: 10.1002/polb.22384.

Palanca, Marco; Tozzi, Gianluca; Cristofolini, Luca (2016): The use of digital image correlation in the biomechanical area: a review. In: *International Biomechanics* 3 (1), S. 1–21. DOI: 10.1080/23335432.2015.1117395.

Prileschajew, Nikolaus (1909): Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde. In: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 42 (4), S. 4811–4815. DOI: 10.1002/cber.190904204100.

- Reu, Phillip (2014): All about speckles: Speckle size measurement. In: *Experimental Techniques* 38 (6), S. 1–2. DOI: 10.1111/ext.12110.
- Schoch, Karl F.; Panackal, Philip A.; Frank, Paul P. (2004): Real-time measurement of resin shrinkage during cure. In: *Thermochimica Acta* 417 (1), S. 115–118. DOI: 10.1016/j.tca.2003.12.027.
- Shah, Darshil U.; Schubel, Peter J. (2010): Evaluation of cure shrinkage measurement techniques for thermosetting resins. In: *Polymer Testing* 29 (6), S. 629–639. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2010.05.001.
- Shnawa, Hussein Ali (2022): Studies on thermal properties and curing kinetics of talc-filled epoxy resin composite using differential scanning calorimetry. In: *Polym. Bull.* DOI: 10.1007/s00289-021-04012-1.
- Singla, Manoj; Chawla, Vikas (2010): Mechanical properties of epoxy resin–fly ash composite. In: *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 9 (3), S. 199–210.
- Starkweather, Howard W.; Taylor, Guy B. (1930): THE KINETICS OF THE POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE. In: *J. Am. Chem. Soc.* 52 (12), S. 4708–4714. DOI: 10.1021/ja01375a011.
- Tarrio-Saavedra, J.; Lopez-Beceiro, J.; Naya, S.; Gracia, C.; Artiaga, R. (2010): Controversial effects of fumed silica on the curing and thermomechanical properties of epoxy composites. In: *Express Polym. Lett.* 4 (6), S. 382–395. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2010.48.
- Tian, Wendy; Hodgkin, Jonathan (2010): Long-term aging in a commercial aerospace composite sample: Chemical and physical changes. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 115 (5), S. 2981–2985. DOI: 10.1002/app.31394.
- Unnikrishnan, K. P.; Thachil, Eby Thomas (2006): Toughening of epoxy resins. In: *Designed Monomers and Polymers* 9 (2), S. 129–152. DOI: 10.1163/156855506776382664.
- Wang, Chun-Shan; Shieh, Jeng-Yueh (1999): Phosphorus-containing epoxy resin for an electronic application. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 73 (3), S. 353–361. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19990718)73:3<353::AID-APP6>3.0.CO;2-V.
- Zarrelli, M.; Skordos, A. A.; Partridge, I. K. (2002): Investigation of cure induced shrinkage in unreinforced epoxy resin. In: *Plastics, Rubber and Composites* 31 (9), S. 377–384. DOI: 10.1179/146580102225006350.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Aufstellung von Schrumpfwerten in der Literatur.	19
Tabelle 2: Überblick über die Programmeinstellungen.	22
Tabelle 3: Zusammensetzung der Harzkomponente	26
Tabelle 4: Zusammensetzung der Härterkomponente.	26
Tabelle 5: Versuchsdauer der Isothermentests.	37
Tabelle 6: Einstellungen zur Auswertung der einzelnen DIC-Versuche.	38
Tabelle 7: Koeffizienten und Exponenten der in Abbildung 31 gezeigten Kurven	50
Tabelle 8: Extrempunkte und Monotonieverhalten der gefitteten Funktionen $f_0(x)$, $f_5(x)$ und $f_9(x)$	51
Tabelle 9: Zusammenfassung der DIC-Ergebnisse.	51
Tabelle 10: Energien der Isothermentests.	57
Tabelle 11: Ergebnisse der Dichtemessungen.	58

1. Kurzzusammenfassung

Epoxidharze stellen eine wichtige Gruppe der Polymere in der heutigen Zeit dar. Aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften werden sie in vielen Feldern und zu unterschiedlichen Zwecken eingesetzt. Zur Anpassung dieser mechanischen Eigenschaften werden Epoxidharze oft mit Füllstoffen versehen. Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss von mineralischen Füllstoffen auf das Schrumpfverhalten eines kalthärtenden Epoxidharzsystems zu untersuchen. Hierfür wurde die Methode der digitalen Bildkorrelation (Digital Image Correlation, DIC) verwendet. Es wurden mit Silica gefüllte Harzsysteme (Harz-Silica-System, HSS) hergestellt und ihr Schrumpfverhalten mit dem des Reinharzes verglichen. Das Silica hierfür hat eine heterogene Zusammensetzung in Korngröße und Partikelform. Für das Reinharz wurde das Kontrastmuster auf eine 4 μm dicke Polymerfolie aufgetragen, da die Viskosität des Reinharzes die Messung mit aufgestreuten Partikeln nicht zulässt. Beladene Harze konnten mit aufgetragenen Partikeln vermessen werden. Luft einschließen wurden durch Entgasung nach der Mischung von Harzkomponente und Silicapartikeln aus dem Harz entfernt. Bei beladenen HSS mit höherer Silicakonzentration musste die Viskosität des Härter durch Zugabe von Silicapartikeln an das Harz-Silica-Gemisch angepasst werden. Es konnte gezeigt werden, dass vor allem eine Schrumpfung in z-Richtung (parallel zur Gravitation) vorzuherrschen ist. Es konnte keine wärmebedingte Ausdehnung, die durch exotherme Reaktionen hervorgerufen worden wäre, nachgewiesen werden. Es wurde positive Dehnung auf der Probenkörperoberfläche nachgewiesen. Anhand der Verschiebung der Punkte in z-Richtung wurde das Volumen zum jeweiligen Zeitpunkt bestimmt. Die Schrumpfung findet in den ersten 11-15 Stunden statt. Der Volumensverlust des Reinharzes liegt insgesamt bei 7,17 % (Standardabweichung $\pm 2,11$), das 5%-HSS verliert 3,62 % ($\pm 0,13$). Das 9%-HSS verliert am wenigsten mit 1,52 % ($\pm 0,39$). Die parallel aufgezeichneten Temperaturdaten lassen auf einen Isolationseffekt der Silicapartikel schließen. Tatsächlich legen die in dieser Arbeit gemessenen DSC-Ergebnisse nahe, dass die Silica-Partikel einen beträchtlichen Einfluss in der Wärmeentwicklung innerhalb des HSS während der Aushärtung haben. Im Rampentest wurden für das Reinharz eine Enthalpie von 383,18 J g^{-1} gemessen, für das 5%-HSS 346,08 J g^{-1} und für das 9%-HSS 305,55 J g^{-1} . Entstehende Energie wird somit in den Silicapartikeln gespeichert und der Reaktion entzogen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mineralische Füllstoffe Epoxidharze in ihrer Schrumpfung je nach Konzentration beeinflussen. Sie nehmen Einfluss auf Volumensveränderungen während der Aushärtung und verringern die entstehende Reaktionsenergie. In zu hoher Konzentration verhindern sie die Aushärtung und verschlechtern die Festigkeit des Harzes.

2. Einleitung

Epoxidharze sind seit ihrer Entdeckung im frühen 20. Jahrhundert (Prileschajew 1909) für die unterschiedlichsten Anwendungen herangezogen worden (Jin et al. 2015). Aufgrund ihrer physikalischen und mechanischen Eigenschaften, können Epoxidharze in vielen Bereichen verwendet werden (Brostow et al. 2014; Unnikrishnan und Thachil 2006). Diese Eigenschaften sind insbesondere eine hohe spezifische Steifheit, eine hohe spezifische Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber Korrosion und Entflammung. Daher sind Epoxidharze für viele Anwendungen unter schwierigen Bedingungen interessant (Tian und Hodgkin 2010). Hinzu kommt, dass Epoxidharze mit Füllstoffen, wie mineralische Partikel oder Fasern, kombiniert werden können, um Steifigkeit, Festigkeit und Dichte zu beeinflussen (Chen et al. 2012; Singla und Chawla 2010). In der Elektrotechnik werden sie aufgrund ihrer Isolationseigenschaften genutzt. Diese physikalischen Eigenschaften und eine, im Vergleich, leichte Verarbeitbarkeit, machen Epoxidharze für die heutige Industrie zugänglich und zu den wichtigsten Werkstoffen mit vielen Anwendungsbereichen. Klassische Anwendungsbereiche sind Farben und Lacken, Klebstoff in der Konstruktion von Flugzeugen, Automobilen, Fahrrädern, Booten, Skis (Jin et al. 2015; Unnikrishnan und Thachil 2006; Odegard und Bandyopadhyay 2011) sowie in der Zahnmedizin (Jin et al. 2015; Ferrari et al. 2000; BOWEN 1956).



Abbildung 1: Anwendungsfelder von Epoxidharzen. (nach (Kahlert 1999), Quellen: Airbus.de, marco-stock.adobe.com, Marcin Wieclaw, Fotolina.com, epodex.com)

Hierbei müssen die mechanischen und physikalischen Eigenschaften den Umständen und dem Anwendungsgebiet angepasst werden. Es kann sich um eine Anpassung in der Chemie des Harzes handeln, um zum Beispiel eine erhöhte Hitzebeständigkeit zu erreichen (Wang und Shieh 1999). Mithilfe von Füllstoffen können Eigenschaften wie Dichte und Härte beeinflusst werden (Singla und Chawla 2010; Tarrío-Saavedra et al. 2010; Unnikrishnan und Thachil 2006). Verwendete Füllstoffe sind unter anderem Carbon-Nanofasern, Glasfasern und mineralische Stoffe wie Silica.

In der Industrie wächst die Nachfrage nach Epoxidharzen stetig. Die größten Märkte liegen in Asien (Grand View Research 2016; IHS Markit 2020). Abbildung 2 gibt eine Abschätzung, wie sich der Markt in den USA für die wichtigsten Anwendungen bis 2024 entwickeln kann. Demnach lässt sich prognostizieren, dass die Nachfrage für Farben und Lacke sowie für elektronische Anwendungen weiter steigen wird, und somit die erwarteten Umsätze. Für die Forschung könnte das schließen lassen, dass in Zukunft mehr Spezialprodukte, wie Nanokomposite, nachgefragt werden, was die Nachfrage nach Grundlagenforschung steigen lässt.

U.S. epoxy resin market revenue, by application, 2014 - 2024 (USD Billion)

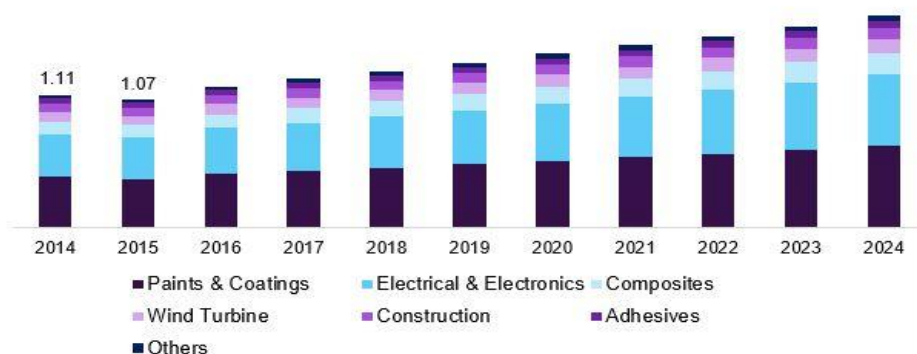


Abbildung 2: Veranschaulichung der Umsatzentwicklung nach Epoxidharzen in Mio. US\$ in den USA innerhalb von zehn Jahren. (Grand View Research 2016)

Ebenfalls steigt die Nachfrage nach Verbundwerkstoffen, für die Epoxidharze die Matrix bereitstellen. Auch aufgrund der Verwendung mit Füllstoffen, insbesondere Fasern, ist es wichtig, das Schrumpfverhalten während der Aushärtung zu kennen. Die Volumensänderungen können zu Defekten, wie Ungenauigkeiten in der Dimensionierung, lokalen Spannungen und Imperfektionen auf der Oberfläche, führen (Khoun und Hubert 2010)

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, inwieweit mineralische Füllstoffe Einfluss auf das Schrumpf- und Aushärtungsverhalten üben. Mittels der digitalen Bildkorrelationsmethode (Digital Image Correlation, DIC) soll das Schrumpfverhalten in Echtzeit

analysiert werden. Hierfür sollen Protokolle ausgearbeitet, Daten gesammelt und somit das Schrumpfverhalten eines kalthärtenden Systems charakterisiert und der Einfluss von Füllstoffen auf dieses festgestellt werden. Hierbei soll sowohl das Epoxidharz im Reinzustand, ohne Füllstoffe, untersucht werden, sowie mit halber und mit maximal möglicher Beladung mit Silica-Partikeln. Zusätzlich werden DSC-Messungen durchgeführt, um das Harz weiter zu analysieren und zu charakterisieren.

3. Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel soll ein Überblick über Epoxidharze, im Speziellen über Bisphenol A, sowie Bisphenol-F--Harze vermittelt werden. Es wird dargestellt, wie Epoxidharze allgemein hergestellt werden und es wird auf die Theorie hinter der Schrumpfung eingegangen. Des Weiteren werden verschiedene, in der Literatur beschriebene Methoden zur Untersuchung der Schrumpfung von Epoxidharzen vorgestellt. Ausführlich wird dabei die digitale Bildkorrelationsmethode untersucht, da sie die zentrale Methode dieser Arbeit ist.

3.1. Epoxidharze

Epoxidharze sind, nach Definition des Deutschen Instituts für Normung, Epoxidgruppen enthaltende Reaktionsharze (DIN 53188, (Deutsches Institut für Normung 2001). Die Herstellung des Harzchemikalien und Reaktion der Harz- und Härterkomponente sollen im Folgenden dargestellt werden.

3.1.1. Herstellung von Epoxidharzen

Epoxide entstehen nach der Reaktion einer Hydroxygruppe mit Epichlorhydrin. Epoxidgruppen sind Ether mit angehängter Epoxidgruppe. Epichlorhydrin zeichnet sich durch seine Epoxidgruppe und dem halogenen Chlor aus. Es reagiert vor allem mit nukleophilen Verbindungen. Bei der Reaktion zu einem Epoxidharz reagiert die Hydroxygruppe mit der Epoxidgruppe des Epichlorhydrins, wodurch ein Ether mit einer freien Hydroxygruppe entsteht. Diese Hydroxygruppe kann, unter Zugabe von Natronlauge, nun mit dem Chlor des Epichlorhydrins unter Abspaltung von Natriumchlorid und Wasser zu einer neuen Epoxidgruppe reagieren. Abbildung 33 zeigt das allgemeine Reaktionsschema.

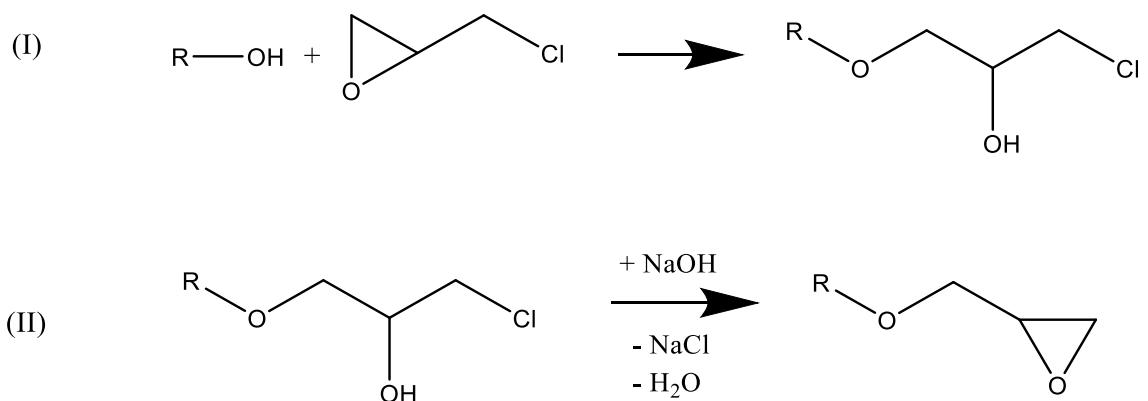


Abbildung 3: Allgemeines Reaktionsschema von einer Hydroxygruppe zu einer Epoxidgruppe durch die Umsetzung der Hydroxygruppe mit Epichlorhydrin. Die Hydroxygruppe reagiert mit der Epoxygruppe zu einem Ether (I). Im Anschluss wird die entstandene Hydroxygruppe mit dem Chlor umgesetzt (II). Durch die stattfindende Dehalogenierung entsteht die neue Epoxidgruppe.

Für die Herstellung von Epoxidharzen werden Moleküle verwendet, welche zwei Hydroxygruppen aufweisen. Bevorzugt werden Bisphenole eingesetzt. Ersetzt man im obigen Reaktionsschema R-OH mit einem Bisphenol, so ist das Reaktionsprodukt ein Bisphenol-diglycidylether, wenn beide Seitenketten reagieren. Da Bisphenolharze die in dieser Arbeit verwendeten Harze darstellen, werden diese im folgenden Absatz näher beschrieben.

3.1.2. Reaktion und Vernetzung von Epoxidharzen

Bisphenolharze sind eine wichtige Gruppe der Epoxidharze. Bisphenole sind im Allgemeinen farblose Chemikalien, welche schwer in Wasser löslich sind. Gemein ist ihnen, dass sie aus mindestens zwei Phenolringen bestehen und oft ein zentrales Kohlenstoffatom aufweisen. Wichtige Vertreter sind Bisphenol A und Bisphenol F. In dieser Arbeit wurde ausschließlich ein Harz auf der Basis von Bisphenol F (4,4'-Methylenbisphenol) verwendet. In Abbildung 4 ist die chemische Struktur der Harzkomponenten Bisphenol A und Bisphenol F dargestellt.

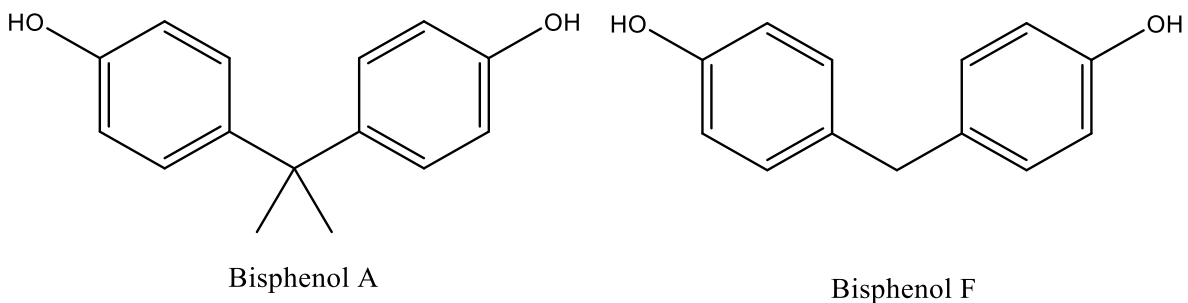


Abbildung 4: Struktur der Harzkomponenten Bisphenol A und Bisphenol F.

In Abschnitt 3.1.1 wurde die Herstellung von Bisphenol-diglycidylether beschrieben. Der entstandene Bisphenol-diglycidylether kann weiter mit Bisphenol reagieren. Da jedes Molekül zwei Seitengruppen in Metastellung besitzt, können die Moleküle wiederum Bindungen mit weiteren Molekülen eingehen, um lange Ketten zu bilden. Es entsteht ein Polyether. Das Reaktionsschema ist anhand von Bisphenol A in Abbildung 5 dargestellt.

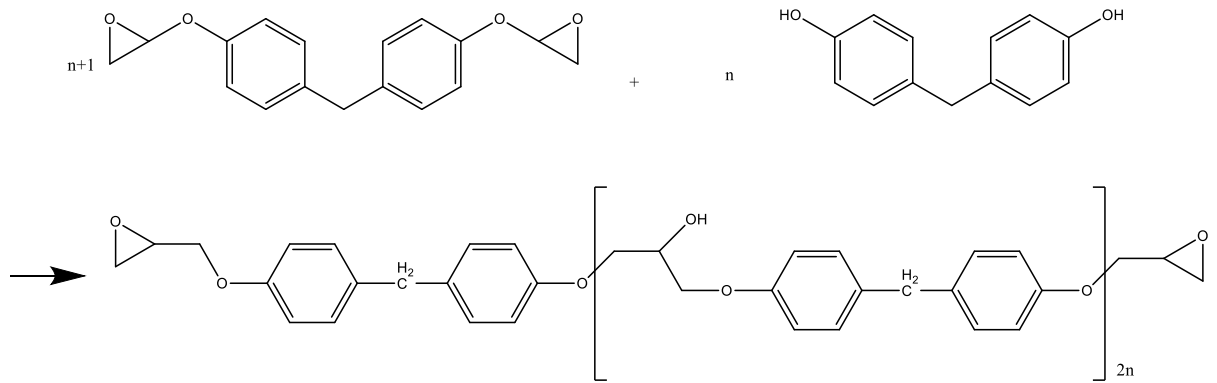


Abbildung 5: Reaktionsschema von Bisphenol-A-diglycidylether mit Bisphenol A zu einer Kette. Die Epoxidgruppen der Seitenketten reagieren mit den Hydroxygruppen. Jeweils beide Seitenketten jedes Moleküls können mit weiteren Molekülen reagieren und dadurch Polyether bilden.

Unter Zugabe einer diaminhaltigen Härterkomponente kommt es zu einer Vernetzung der Bisphenolmoleküle. Diese Reaktion verläuft bereits auf Raumtemperatur. Diese Reaktion auf Raumtemperatur ohne größere Energiezufuhr wird als Kalthärtung bezeichnet.

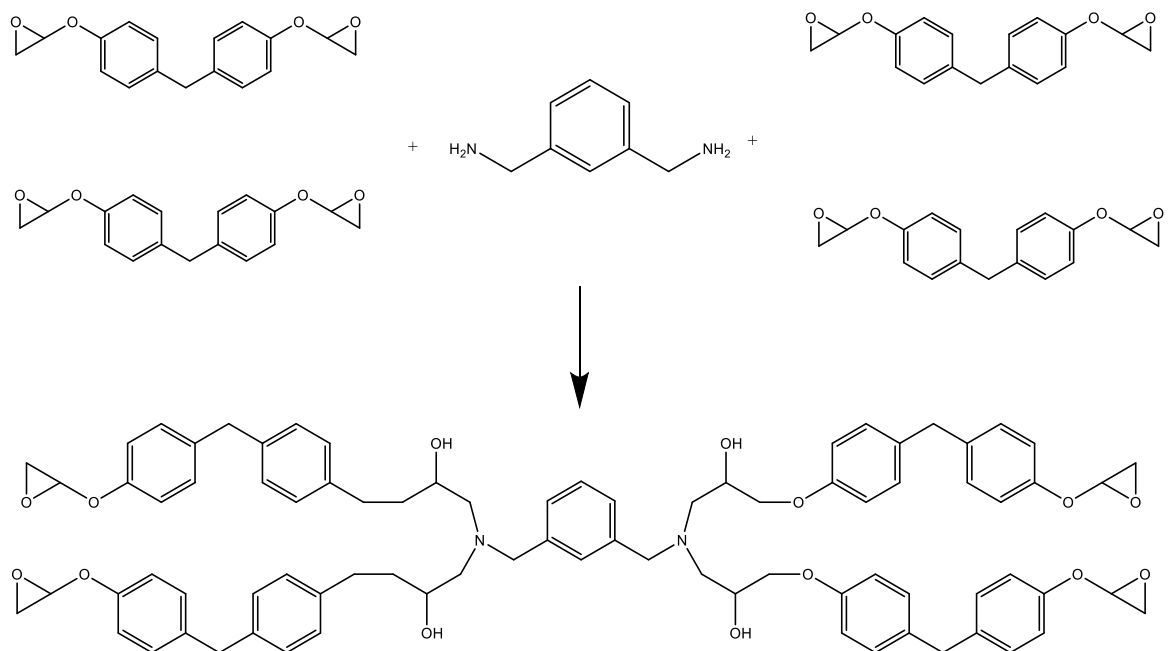


Abbildung 6: Quervernetzung von Bisphenol A mittels eines Diaminhärter. Der hier gezeigte Härter ist 1,3-Benzoldimethanamin.

Aus dieser Vernetzung resultiert ein Feststoff, der eine hohe Schlagzähigkeit aber geringe Temperaturfestigkeit aufweist. Die Vernetzung sorgt dafür, dass das Epoxidharz aushärtet und einen Feststoff bildet. Es sorgt aber auch dafür, dass eine Volumensänderung in Form von Schrumpfung vom Ursprungszustand in den Festzustand vollzo-

gen wird. Dies geschieht vor allem durch die engere Lagerung der Molekülketten. Zu- vor ausgebildete Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Molekülen konvertieren zu enge- ren und kürzeren kovalenten Bindungen (Motagi 2019). Die daraus resultierende Re- duktion des spezifischen Volumens wird chemische Schrumpfung genannt. Der Vor- gang wird in Abbildung 7 bildlich dargestellt.

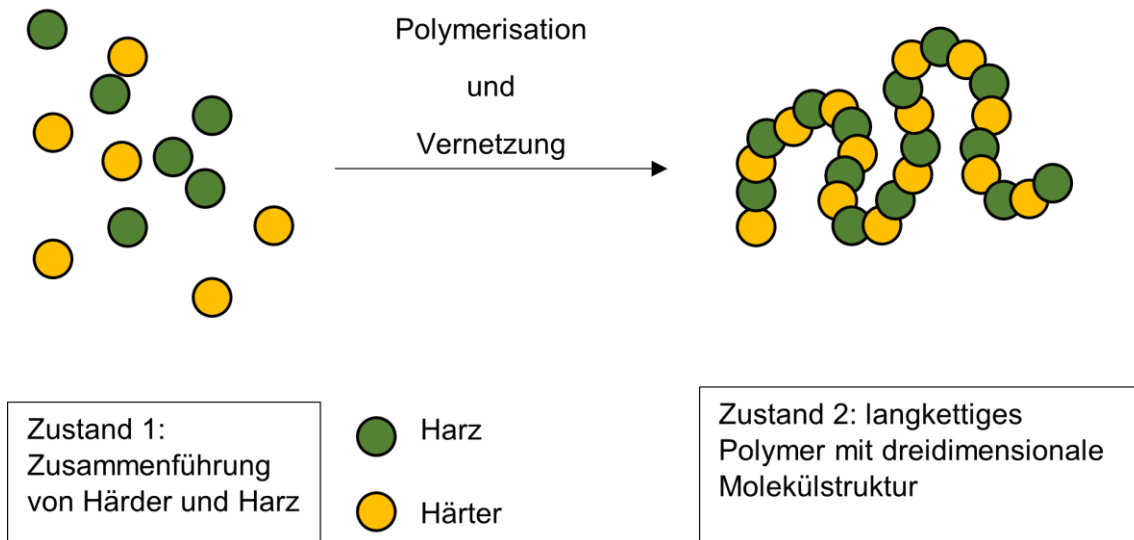


Abbildung 7: Vorgang der chemischen Schrumpfung eines Epoxidharzes. Harz und Härter polymerisieren zu einer Polymerkette. Die Glieder in der Kette können untereinander und mit anderen Ketten ebenfalls Kräfte ausüben, wodurch eine dreidimensionale Tertiärstruktur entsteht.

Der nachfolgende Abschnitt 3.2 beleuchtet das Thema der chemischen Schrumpfung genauer.

3.2. Der Dynamische Verlauf der Schrumpfung von Epoxidharzen

Die Schrumpfung eines Epoxidharzes verläuft in verschiedenen Phasen, wobei jeweils eine andere treibende Kraft in der jeweiligen Phase wirkt (Li et al. 2004). In der Theorie werden vier Phasen unterschieden. Die erste Phase lässt sich als thermische Expansion beschreiben. Die durch die exothermen Reaktionen der Komponenten entstehende Wärme führt zu einer Volumensvergrößerung des Körpers. Die Temperatur steigt bis zur maximalen Aushärtungstemperatur. Bei dieser Temperatur finden die meisten Vernetzungsreaktionen pro Zeiteinheit statt. Nachdem die Maximaltemperatur erreicht wurde, finden immer noch Vernetzungsreaktionen statt. Sie wird nun jedoch von chemischer Schrumpfung überlagert. Diese findet auf einem konstanten Temperaturniveau statt. Die letzte Phase ist das Auskühlen des Harzes. Die Temperatur im Harz sinkt

wieder, das Harz unterschreitet die Glasübergangstemperatur und schrumpft auf unterhalb des Ausgangsniveau. Abbildung 8 veranschaulicht den Prozess graphisch.

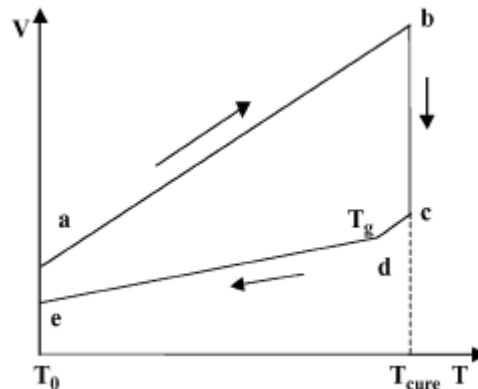


Abbildung 8: Die Phasen während der Aushärtung eines Epoxidharzes. Anfangs findet, getrieben durch thermische Expansion, eine Volumensvergrößerung statt (a-b). Ist das Niveau der Aushärtungstemperatur (T_{cure}) erreicht, setzt die chemische Schrumpfung ein, das Volumen verringert sich bei konstanter Temperatur (b-c). Haben die reaktiven Gruppen im Harz vollständig reagiert, schrumpft das Harz weiter durch Abkühlung (c-e). (Li et al. 2004)

Eine weitere Interpretationsweise führt den Aushärtungsgrad ein. Der Aushärtungsgrad ist ein Maß dafür, wie weit die Chemische Reaktion bereits abgelaufen ist. Typischerweise wird er im Wertebereich von 0 bis 1 oder in Prozent angegeben. Die chemische Schrumpfung hängt stark vom Aushärtungsgrad ab, wie Abbildung 9 zeigt. Die chemische Schrumpfung kommt dann erst zum Tragen, wenn die Aushärtungstemperatur erreicht ist und der Aushärtungsgrad exponentiell zunimmt. Ist der Aushärtungsgrad von 1 erreicht, also konnte das reaktive Material vollständig reagieren, sinkt die Temperatur wieder.

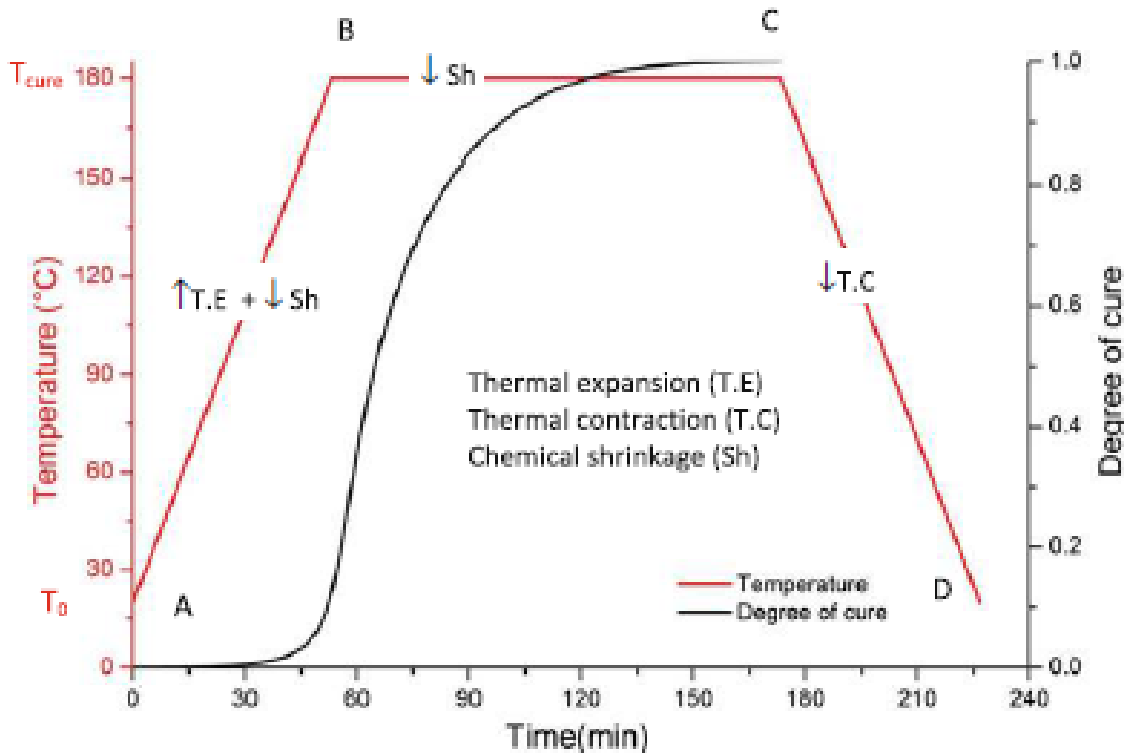


Abbildung 9: Temperatur und Aushärtungsgrad (Degree of Cure) über die Zeit. In dieser Abbildung wird deutlich, dass die chemische Schrumpfung (shrinkage, Sh) stark vom Aushärtungsgrad abhängt. Im ersten Teil der Reaktion (A-B) ist die Thermische Expansion (T.E.) vorherrschend. Ist die Aushärtungstemperatur T_{cure} erreicht, nimmt der Aushärtungsgrad exponentiell zu und chemische Schrumpfung setzt ein (B-C). Die chemische Schrumpfung ist so lange vorherrschend, bis sich der Aushärtungsgrad der 1 maximal angeglichen hat. Ab dann setzt die thermische Kontraktion (thermal constration, T.C.) ein (Nawab et al. 2013).

Der oben geschilderte Verlauf von thermischer Expansion und anschließender thermischer Schrumpfung ist im Experiment mittels digitaler Bildkorrelation nachzuweisen (Motagi 2019). Wird von außen Energie eingebracht, so lässt sich diese Expansion in z-Richtung (parallel zur Gravitation) beobachten. Die chemische Schrumpfung ist in der isothermen Phase zu sehen. Der oszillierende Verlauf der Verschiebung in x-Richtung lässt sich auf die gegensätzliche Wirkung von thermischer Expansion und chemischer

Schrumpfung zurückführen. Abbildung 10 stellt den Vorgang grafisch dar.

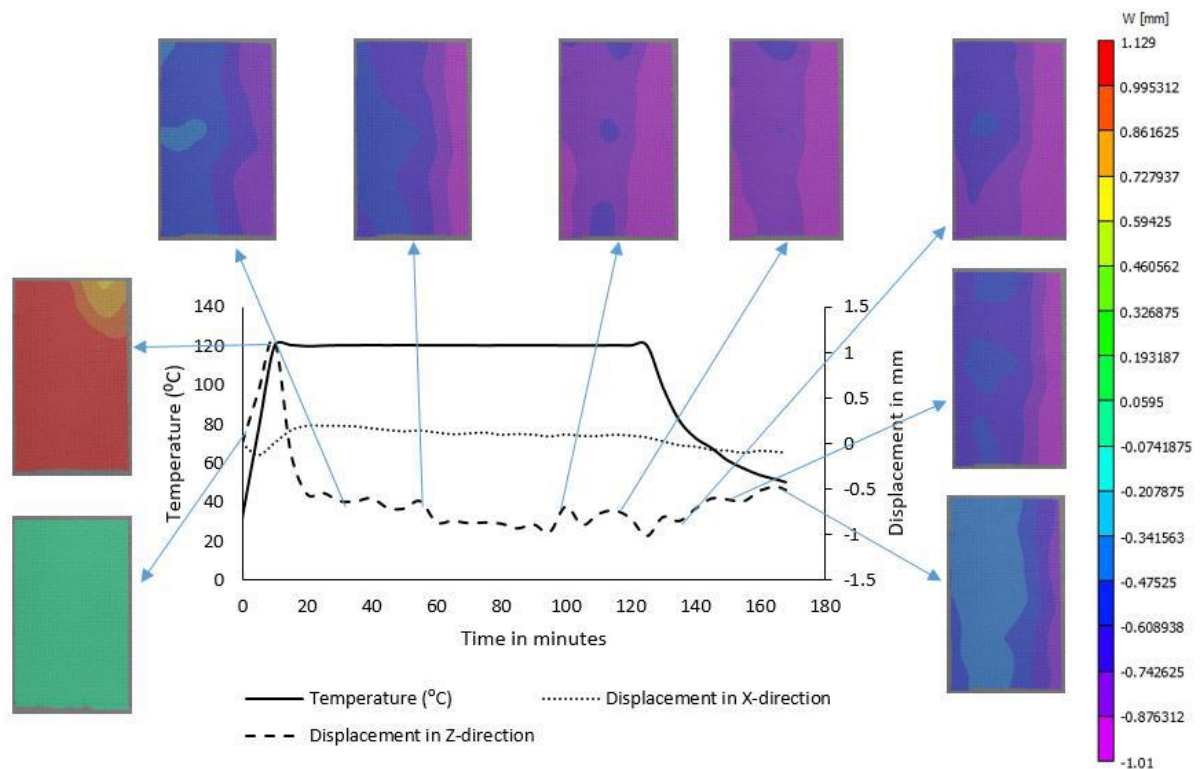


Abbildung 10: Darstellung der x-Verschiebung (gepunktet) und z-Verschiebung (gestrichelt) in Millimetern. Die thermische Expansion ist während der Zugabe von Energie von außen zu erkennen. Während der isothermen Phase setzt die chemische Schrumpfung ein. In der Abkühlphase steigt der Wert der Verschiebung wieder leicht an. Die Farbskala zeigt die Verschiebung in Millimeter an (Motagi 2019).

Nach dem Standard ASTM D2566 wird die Volumensänderung zwischen der Reaktionsstart und der vollständigen Aushärtung bei gleichbleibender Temperatur gemessen. Dies vernachlässigt allerdings sowohl die Dynamik der thermischen Ausdehnung als auch der chemischen Schrumpfung (Li et al. 2004; Motagi 2019; Billotte et al. 2013). Ebenfalls werden Einflüsse einer sich ändernden Außentemperatur ausgeschlossen (Schoch et al. 2004; Motagi 2019) Aus diesem Grund wurden in der Literatur verschiedene Wege aufgezeigt, von denen im Folgenden eine Auswahl beschrieben wird und in der Theorie mit der DIC-Methode verglichen wird.

Füllstoffe können ebenfalls Einflüsse auf das Schrumpfverhalten und die Temperaturentwicklung im Harz haben. Die Einflüsse wurden in dieser Arbeit untersucht. Dies wurde sowohl durch Temperaturmessung im Harz während der DIC-Messung getan als auch in DSC (Differential Scanning Calorimetry, Dynamische Differenzkalorimetrie) -Messungen. Daher soll diese Methode im folgenden Abschnitt erläutert werden.

3.3. Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) basiert auf unterschiedlichen Wärmeströmen in einer Probe im Vergleich zu einer Referenz. Bezogen auf Epoxidharze können mithilfe der DSC-Messungen Unterschiede in den Enthalpien und somit in den exothermen Energien, welche während der Aushärtung entstehen, ausgemacht werden. Mithilfe der DSC werden die Aushärtungsdynamik untersucht (Zarrelli et al. 2002), der Aushärtungsgrad (Degree of Cure, DoC) bestimmt (Motagi 2019) oder die DSC wird als Vergleichsmethode genutzt (Billotte et al. 2013). In dieser Arbeit wird anhand von DSC-Messungen des Reinharzes und der mit mineralischen Füllstoffen beladenen Harzsysteme dahingehend untersucht, wie sich die Füllstoffe auf die Temperaturentwicklung während der Aushärtung auswirken.

Es wird die Temperatur parallel in zwei geschlossenen Tiegeln in einem abgeschlossenen Raum gemessen. Je nach Versuchsaufbau wird dabei der umgebende Raum kontinuierlich aufgeheizt und nach Erreichen einer festgelegten Maximaltemperatur wieder abgekühlt (Rampentest) oder es wird über eine bestimmte Zeit eine bestimmte Temperatur aufrechterhalten (Isothermentest). Die Differenz der entstehenden (oder abgeführten) Energie während des Versuchs in den zwei Tiegeln wird als Reaktionsenergie, beziehungsweise unter Einbeziehung der Masse, als Reaktionsenthalpie interpretiert. Trägt die Enthalpie dabei ein positives Vorzeichen, so gibt die Reaktion Energie an die Umgebung ab. Sie verläuft exotherm. Ist die Enthalpie negativ, wird Umgebungswärme für die Reaktion benötigt. Die Reaktion verläuft endotherm.

Mithilfe der Rampentest wurde in dieser Arbeit die unterschiedliche Wärmeentwicklung in den untersuchten Harzsystemen Reinharz, 5%-HSS und 9%-HSS untersucht. Isothermentests werden angewandt, um die Glasübergangstemperatur zu ermitteln. Es kann auch die minimale Umgebungstemperatur ermittelt werden, auf der die Reaktion stattfinden kann. Im Anschluss eines Isothermentests sollte ein Rampentest durchgeführt werden, um entsprechend die Restenergie zu ermitteln, welche nicht im Versuch nicht freigesetzt (oder aufgenommen) wurde. Das lässt Rückschlüsse auf das verbleibende nicht-reagierte Material im Harzsystem zu.

Es wurden DSC-Rampen-Messungen durchgeführt, um energetische Einflüsse der Silicapartikel, zum Beispiel auf die Temperatur innerhalb der Probe, beobachten zu können. Hierbei wird der Probenraum von einer vorgegebenen Temperatur T_{Start} auf eine ebenfalls vorgegebene Maximaltemperatur T_{max} erhitzt. Die Methode des Rampentests wurde ausgewählt, da dieser schnell und unkompliziert durchzuführen ist und

wichtige Erkenntnisse über die exotherme bzw. endotherme Enthalpie liefern kann. Daraus lässt sich die entstandene (oder abgeführte) Wärmeenergie berechnen.

3.4. Einflüsse von mineralischen Füllstoffen auf die Aushärtung von Epoxidharzen

In der Literatur werden diverse Füllstoffe genannt, die für Kleber und Epoxidharze geeignet sind. Untersucht wurden dabei verschiedenste Metalle, wie Eisenspäne, Kupfer und Aluminium. Des Weiteren wurden organische Materialien wie Kohlen und Graphite getestet. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich ausschließlich auf Silicapartikel, die einen mineralischen Füllstoff darstellen.

Die oben genannten Füllstoffe werden in die Matrix miteingebracht, um die thermischen Eigenschaften zu verbessern (Baurova und Sergeev 2014). Es konnte gezeigt werden, dass Füllstoffe aus Graphit die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der Füllstoffmenge erhöhen können (Baurova und Sergeev 2014). Ähnliches konnte auch mit dem Mineralien Glimmer und Talk als Füllstoffe beobachtet werden. So beschleunigt Glimmer die Aushärtung und verringert die Glasübergangstemperatur des Harzsystems (Bajaj et al. 1990). Ähnliche Ergebnisse liefert Talk in DSC-Untersuchungen (Shnawa 2022). Die Aushärtungsprofile der beladenen Systeme im Vergleich zum Reinmaterial bleiben identisch. Jedoch konnte festgestellt werden, dass die Aushärtungstemperatur und die Aushärtungsrate mit erhöhter Talkkonzentration abnehmen. Ebenfalls konnte die Abnahme der Glasübergangstemperatur und der Reaktionsenthalpie bestätigt werden. Die Untersuchungen von (Shnawa 2022) führen zu dem Fazit, dass Füllstoffe insgesamt einen erheblichen Einfluss auf das thermische Verhalten der Harzsysteme beziehungsweise Klebstoffsysteme haben, ohne die Aushärtung negativ zu beeinflussen.

3.5. Methoden zur Untersuchung der Schrumpfung von Epoxidharzen

In der Literatur werden zwei Ansätze zur Bestimmung von Schrumpfung duroplastischer Harze beschrieben: dilatometrische und lineare (axiale) Messmethoden (Nawab et al. 2013; Shah und Schubel 2010). In dieser Arbeit stehen die dilatometrischen Methoden im Fokus. Unter der Technik der Dilatometrie wird die Messung der Dimensi-

onsänderung einer unbelasteten Probe verstanden. Die Dimensionsänderung wird dabei als Funktion der Temperatur verstanden. Es wird somit die Ausdehnung und Schrumpfung der Probe bei verschiedenen Temperaturen untersucht (Hunkel et al. 2018).

Die dilatometrische Methoden werden unterteilt in volumetrische Dilatometrie und nicht-volumetrische Dilatometrie. Abbildung 11 gibt einen Überblick über die Messtechniken.

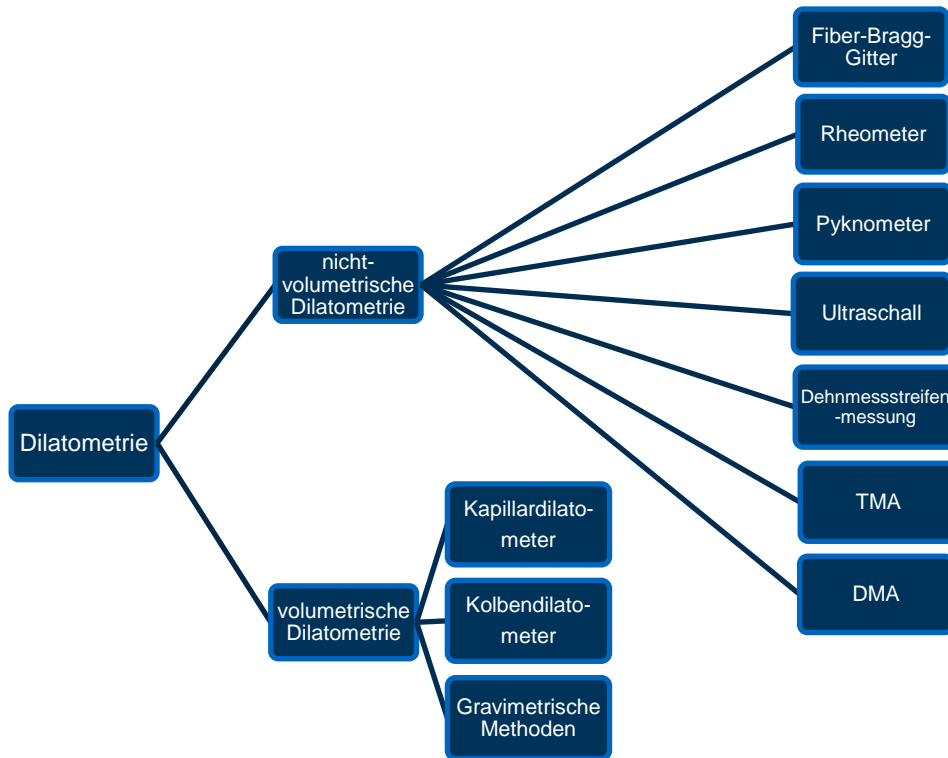


Abbildung 11: Messtechniken für Duroplastharze (Nawab et al. 2013).

Es werden in der Folge einige der oben angeführten Methoden vorgestellt werden.

3.5.1. Quecksilberdilatometrie

Dilatometrietechiken wurden bereits in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts genutzt, um die Reaktionen von Kunststoffen zu beschreiben (Starkweather und Taylor 1930). Insgesamt werden eine Vielzahl von Dilatometrietechiken genutzt, um die Schrumpfung von Harzen zu bestimmen (Nawab et al. 2013). Hier soll auf die Quecksilberdilatometrie eingegangen werden.

Ein Beispiel für den Versuchsaufbau wird in Abbildung 12 gezeigt. Die Harzprobe wird in eine Kapillare eingebracht und mit Quecksilber versiegelt. Im gezeigten Beispiel kann die Probe über ein Wärmebad von außen temperiert werden. Während der Aushärtung wird der Meniskus des Quecksilbers mit einer Laserapparatur aufgenommen. Das Volumen des Harzes wird aus dem Höhenniveau des Quecksilbers berechnet. Mithilfe der Quecksilberdilatometrie lässt sich sowohl die Schrumpfung vor als auch nach dem Gelierpunkt berechnen (Exner et al. 2016).

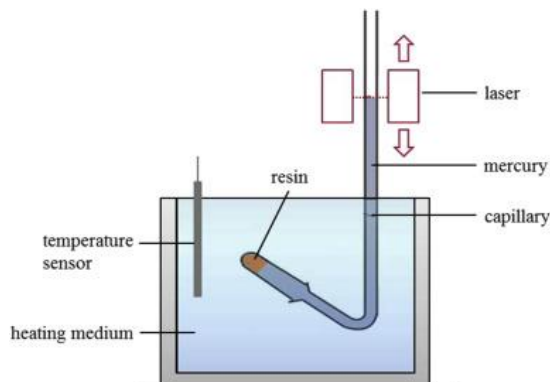


Abbildung 12: Aufbau eines Quecksilberdilatometers. Das Harz wird in eine Kapillare eingebracht und mit Quecksilber abgeschlossen. Von außen kann es durch ein Wärmebad temperiert werden. Mithilfe der Laser wird die Volumensänderung des Harzes aufgenommen. (Exner et al. 2016)

3.5.2. Dynamisch-mechanische Analyse in der Schrumpfungsuntersuchung

Die Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) gehört zu den wichtigsten Methoden zur Charakterisierung von Kunststoffen. Die Materialeigenschaften werden als Funktion von Zeit, Temperatur, Spannung und Frequenz betrachtet. Im Falle von Kunststoffen können mit Hilfe von DMA Alterungsprozesse, Vernetzungsgrade, Aushärtungsgrade und Aushärtungsverhalten untersucht werden. Die DMA bringt einige Vorteile zur Untersuchung von Schrumpfverhalten von Epoxidharzen mit, jedoch auch Nachteile im Vergleich zu anderen Methoden.

Die Probe wird zwischen zwei horizontalen Platten eingebracht. Diese Platten erzeugen durch Drehung Scherkräfte in der Probe. Abhängig von der Viskosität der Probe, wird mehr Kraft aufgewendet. Dadurch lässt sich für Epoxidharze der Gelierpunkt bestimmen, da sich bei über die Zeit durch chemische Aushärtung die Viskosität des Harzes erhöht. Zusätzlich kann die Schrumpfung als Abstandsänderung zwischen den Platten gemessen werden. Dies ist möglich, da in flachen Proben mit hohen Flächen-Dicken-Verhältnis die Schrumpfung in axialer Richtung überwiegt (Schoch et al. 2004). Die Volumensabnahme wird dann nach Formel berechnet:

$$\% \text{ Schrumpfung} = \frac{L - L_0}{L_0} * 100 \quad (1)$$

L stellt die Breite des Spaltes zu einem bestimmten Zeitpunkt dar, L_0 die Startbreite.

Es können verschiedene wichtige Kenngrößen, wie Schrumpfung und Gelierungspunkt in einem Experiment untersucht werden. Durch Messung von Viskosität und Schermodul lässt sich auf die Schrumpfung und die Gelierung rückschließen. Diese beiden Größen lassen sich in Korrelation bringen, ebenso können gleichzeitig mechanischen Eigenschaften betrachtet werden. Ein weiterer Vorteil ist die Untersuchung auf unterschiedlichen Temperaturniveaus. Hohe Außentemperaturen führen hierbei zu einer geringeren Schrumpfung (Schoch et al. 2004) Tabelle 1 gibt hierzu eine Übersicht.

3.5.3. Pyknometrie

Die Pyknometrie arbeitet mit dem Prinzip der Verdrängung. Ein Pyknometer enthält zwei miteinander verbundenen Kammern mit bekanntem Volumen. Die Probe wird in einer der Kammern eingelegt, welche evakuiert und mit Helium gefüllt wird. Die Verdrängung des Heliumgases aus der Probenkammer zeigt die Volumensänderung der Probe an.

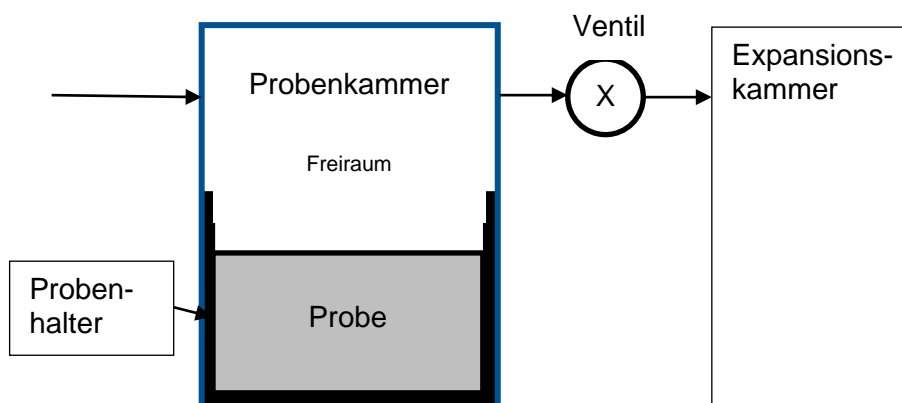


Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Pyknometers. Gas wird in die Probenkammer geleitet. (eigene Abbildung)

Zuerst wird das Volumen der Kammer, V_C bestimmt. Im Anschluss wird die Probe in die Kammer gegeben und deren Volumen bestimmt. Das Anfangsvolumen V_i der Probe ergibt sich aus der Differenz von V_C und dem Volumen in der Kammer nach Zugabe der Probe. Die chemische Schrumpfung ε_v ergibt sich dann aus Formel 2:

$$\epsilon_v = \left(1 - \frac{V_f}{V_i}\right) \quad (2)$$

mit V_f als Harzvolumen zu einem bestimmten Zeitpunkt und V_i als Volumen des ungehärteten Harzes.

In Kombination mit rheologischen Messungen können mit Pyknometrie akkurate Ergebnisse erzielt werden (Shah und Schubel 2010).

3.5.4. Rheologie

Rheometer können zur Bestimmung der Volumensänderung eingesetzt werden. Das Prinzip ist dem der TMA ähnlich. Das Harz wird zwischen zwei horizontale Platten eingebracht. Die untere Platte ist nicht beweglich, die obere Platte kann mit einem bestimmten Moment gedreht werden. Der Aufbau wird in Abbildung 14 gezeigt.

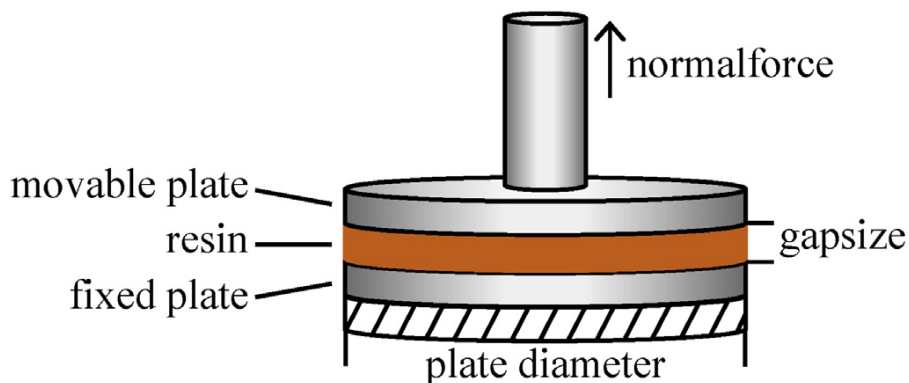


Abbildung 14: Aufbau einer Volumensmessung mit dem Rheometer (Exner et al. 2016). Die untere Platte ist fixiert, sodass die Volumensänderung nur über die obere Platte aufgenommen werden kann. Anhand der Höhenunterschiede kann die Volumensänderung berechnet werden.

Während der Messung können gleichzeitig sowohl die Harzschrumpfung als auch die rheologischen Eigenschaften, wie die Viskosität über die Zeit, untersucht werden. Für einige Harze kann dadurch der Gelierpunkt bestimmt werden (Shah und Schubel 2010). Ein Nachteil der rheologischen Messung ist, dass nur die Schrumpfung nach dem Gelierpunkt detektiert werden kann. Des Weiteren muss angenommen werden, dass das Harz inkompressibel ist.

Die chemische Schrumpfung wird über die Änderung des Spaltens zwischen den zwei Platten bestimmt:

$$\epsilon_V = \left(1 + \frac{1}{3} \left(\frac{h - h_0}{h_0}\right)\right)^3 - 1 \quad (3)$$

Die Höhe h stellt die Höhe des eingeschlossenen Harzkörpers zwischen den Platten zu einem bestimmten Zeitpunkt dar, h_0 ist die Starthöhe.

3.5.5. Schrumpfungsmessung über Dichtebestimmung

Bei dieser Methode wird das Archimedische Prinzip angewandt (Li et al. 2004). Die Voraussetzung ist, dass sich während der Aushärtung die Dichte des Harzes ändert. Das Harz wird verpackt und in eine Flüssigkeit gehängt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 15 dargestellt

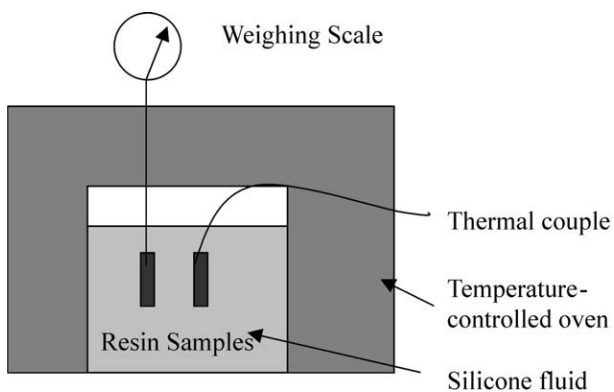


Abbildung 15: Versuchsaufbau zur Schrumpfungsmessung über die Dichte. Die Probe wird eingepackt und in die Flüssigkeit gehängt. Während der Aushärtung verändert sich die Dichte der Probe.

Die Volumensänderung ergibt sich dann aus Formel (4)

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta G_{T_c}}{\rho_{f, T_t} V_{r, T_c}} \quad (4)$$

mit dem scheinbaren Gewicht des Harzes im Fluid bei Aushärtungstemperatur T_c , ΔG_{T_c} , Der Dichte des Fluids ρ_{f, T_t} bei der gemessenen Temperatur des Fluids und dem Volumen des ungehärtetem Harzes bei Aushärtungstemperatur V_{t, T_c} .

Der Vorteil nach (Li et al. 2004) ist , die In-situ-Messung der Aushärtung ohne Stresseinfluss von außen. Die Methode ist sensitiv und die Ergebnisse können automatisiert aufgenommen werden.

3.5.6. Werte der Harz-Schrumpfung in der Literatur

Tabelle 1: Aufstellung von Schrumpfwerten in der Literatur. T: Temperatur, RT: Raumtemperatur

	Harzsystem (Harz/ Härter)	Wert [vol%]	Anmerkung	Quelle
Dichtemessung				
	MY750/HY917/DY073	6,9%		(Li et al. 2004)
	Araldite LY556/ Aradur HY917	Reinharz: 2,6% 5%-HSS: 2,2% 15%-HSS: 1,7%	Nach DIN EN ISO 3521:1999- 10	(Mahrholz et al. 2009)
Thermal Flux Cell mit DMA				
	DGEBA	3%	Aushärtung bei 120°C	(Billotte et al. 2013)
DMA				
	Bisphenol A/ Aminhär- ter	3,2%	T: Raumtempera- tur	(Schoch et al. 2004)
		2,8%	T:65°C	
Rheologie				
	Ampreg 21 epoxy	3,7%	Erwartete Werte:	(Shah und

	Harzsystem (Harz/ Härter)	Wert [vol%]	Anmerkung	Quelle
	resin/ Ampreg 21 slow hardener		3,5-4,5	Schubel 2010)
Pyknometrie				
	Ampreg 21 epoxy resin/ Ampreg 21 slow hardener	4,10%		(Shah und Schubel 2010)
Quecksilberdilatometrie				
	RTM6 (Hexcel)	7,0 %	T = 23°C	(Exner et al. 2016)
		2,00-3,42%	Nicht-fleißbare Harze	
		4,17-5,63%	Fließbare Harze	

3.5.7. Optische Ansätze der Schrumpfungsuntersuchung

In dieser Arbeit wurde auf die Methode der Digitalen Bilderkorrelation (engl.: Digital Image Correlation, DIC) zurückgegriffen. Sie wird in vielen Bereichen angewandt, da sie für unterschiedliche Anwendungsfelder Vorteile liefert (Palanca et al. 2016; Hild und Roux 2006):

- Vollflächige Dehnungsmessungen, um Spannungsgradienten und -konzentrationen sichtbar zu machen. Proben können dadurch ganzheitlich und über die Zeit beobachtet werden.
- Kontaktloses Messen ohne Beeinflussung der Spannungen. Dies ist ein Vorteil bei weichen oder aushärtenden Materialien, wie Epoxidharzen.
- Einfache Probenpräparation und Durchführung
- Flexibilität in der Versuchsdurchführung durch Variation des Aufnahmewinkels, Anzahl der Kameras zur zweidimensionalen oder dreidimensionalen Aufnahme, Temperaturzufuhr und -abfuhr, Versuchsdauer etc.

Die oben genannten Punkte machen die DIC für diese Arbeit interessant. Mithilfe der DIC kann die Schrumpfung von Epoxidharz über den gesamten Zeitraum der Aushärtung beobachtet und numerisch ausgewertet werden. Das Prinzip der DIC soll im folgenden Abschnitt erläutert werden. Danach wird im Detail auf die Anwendung in dieser Arbeit eingegangen.

Für die DIC-Messungen wurden zwei Kameras von Dantec benutzt. Die Kameras sind ein Modell von Schneider Kreuznach Optiken mit 5MP Auflösung. Die Temperatur im Reinharz wurde mit dem Thermometer PCE-T390 aufgenommen. Die Aluminiumform für die DIC-Messungen wurden am Institut hergestellt. Diese besteht aus zwei runden Platten, welche mit Schrauben miteinander verbunden werden. Diese Zweiteilung soll die Reinigung der Form erleichtern. Die obere Scheibe weist Fräsungen in Form eines Kreises, eines Quadrats und eines Hexagons auf. Die Anordnung wird in Abbildung 16, mittleres Bild, gezeigt. Die Unterscheibe weist kleine Bohrungen auf, durch die der Temperaturmessdraht eingeführt wird.



Abbildung 16: Laborgerätschaften. Von links nach rechts: eine der Kameras, Aluminiumform mit verschiedenen Aussparungen, Thermometer.

Die DIC-Software ist Istra 4.7 VC 14. Temperaturen während des DIC-Versuches wurden mit einem Thermometer von PC Electric des Typs PCE-T360 auf der Type K-Einstellung benutzt. Zur Auswertung der Daten und zur Erstellung der Plots wurde Matlab R2021b genutzt.

Die DIC-Versuche wurden in einem abgedunkelten Raum bei konstanter Temperatur durchgeführt. Die DIC-Daten wurden für jedes Harzsystem im Triplet gemessen. Hierbei wurde sowohl darauf geachtet, dass immer dieselbe Charge an Harz- und Härterkomponente verwendet wurde als auch, dass ein Mischverhältnis mit möglichst geringer Abweichung ($\pm 1\%$) eingehalten wurden. Das DIC-Protokoll wurde wie folgt eingestellt: die Aufnahmefrequenz f_A wurde auf 0,1 Hz (6 Bilder/min) eingestellt. Insgesamt besteht ein Versuch in 3 Loops. Im ersten Loop werden zwei Bilder gemacht, im Abstand von 10 Sekunden. Dadurch soll gewährleistet werden, dass die Schrumpfung von Anfang an dokumentiert werden kann. Auch eventuelle Verschiebungen des Kontrastmusters, vor allem bei den Reinharzversuchen, sollen dadurch neutralisiert werden. Im zweiten Loop werden 17 Bilder gemacht im Abstand von einer Minute. In Loop 3 werden 269 Bilder alle fünf Minuten gemacht. Tabelle 2: Überblick über die Programmeinstellungen. fasst die Einstellungen im Überblick zusammen.

Tabelle 2: Überblick über die Programmeinstellungen.

Loop	Gespeicherte Bilder	Wiederholungen
1	2	1
2	17	6
3	269	30

Die Temperaturmessung wurde ebenfalls auf 0,1 Hz eingestellt.

Der Gelierpunkt des Reinharzes wurde einmalig festgestellt. Dazu wurde mit einer Nadel alle 10 Minuten von der Ausgießung an in das Harz gestochen. Der Gelierpunkt wurde zu dem Zeitpunkt festgestellt, als Material beim Entfernen der Nadel an dieser haften bleibt und die Oberfläche des Harzes verformt wurde.

3.6. Das Prinzip von DIC

Das Prinzip der DIC liegt in der Messung der Verschiebung eines oder mehrerer Punkte relativ zu einem Referenzwert (Bing Pan et al. 2009, Palanca et al. 2016). Die Gesamtheit der gemessenen Punkte wird Kontrastmuster (engl. Speckle Pattern) genannt. Dadurch können mit einer Kamera 2D-Modelle bzw. 3D-Modelle des Körpers mit zwei Kameras erstellt werden (Motagi 2019).

Zur Initialisierung muss eine Kalibration der Kameras vorgenommen werden (Palanca et al. 2016). Nach der Aufnahme wird ein Referenzbild definiert. Ein Raster wird über die Bilder gelegt, sodass diese in Facetten unterteilt werde. Mithilfe der Facetten kann das Bild g nun mit dem Referenzbild f verglichen werden. Formell kann das deformierte Bild g wie folgt dargestellt werden:

$$\mathbf{g}(\mathbf{x} + \mathbf{u}) = \mathbf{f}(\mathbf{x}) + \mathbf{b}(\mathbf{x}) \quad (5)$$

Die Störvariable $b(x)$ stellt das Rauschen der Daten dar. Es wird in der Folge als vernachlässigbar erachtet, da seine Amplitude im Vergleich zu f und g gering ist. Die Variable u stellt das ebene Verschiebungsfeld dar und liefert ein Maß für die Verschiebung relativ zur Referenz f . Das Verschiebungsfeld kann im Anschluss von einem Algorithmus anhand von Referenz und Folgebild(ern) ermittelt werden. Daraus können dann Spannungsfelder abgeleitet werden. Hierfür ist es ebenfalls notwendig, einen Referenzpunkt P auf dem Referenzbild f zu definieren.

Die Bildkorrelation lässt sich nur auf kontrastreichen Oberflächen durchführen. Ist kein oder zu wenig Kontrast gegeben beziehungsweise können keine definierten Punkte im Raster ausgemacht werden, kann der Algorithmus keine Verschiebungen dieser Punkte feststellen. Aus diesem Grund wurden auf die Proben Pigmente beziehungsweise Folien mit aufgetragenem Muster aufgetragen. Auf die Durchführung in dieser Arbeit wird in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.5 eingegangen.

Generell werden folgende Ansprüche an das Kontrastmuster (engl.: Speckle Pattern) gestellt (Dong und Pan 2017; Reu 2014):

- **Hoher Kontrast.** Das Muster muss sich deutlich vom Untergrund abheben. Innerhalb des Musters müssen unterschiedliche Graustufen variieren und einen relativ großen Intensivitätsgradienten abdecken. Für die Praxis bedeutet dies, dass durchsichtige Proben grundiert werden sollten, bevor das eigentliche Kontrastmuster aufgetragen wird. Zum Beispiel kann Farbe aufgesprüht werden

(Bing Pan et al. 2009). Zum Tragen kommt dies in dieser Arbeit im Unterabschnitt 4.2.2.

- **Zufälligkeit.** Das Muster darf nicht periodisch und nicht wiederkehrend sein. Sonst können einzelne Flächen nicht unterschieden werden.
- **Isotropie.** Das Muster darf keine offensichtliche Richtung aufweisen. Die Abstände und die Punkte sollten dieselbe Größe aufweisen.
- **Stabilität.** Das Muster muss fest und vollständig auf dem Probenkörper haften und darf nicht von außen beeinflussbar sein. Dies ist einfach zu bewerkstelligen, wenn das Muster in Form von Pigmenten auf die Oberfläche aufgetragen werden und natürlich auf dieser haftet. Dies ist nur für Proben entsprechender Dichte mit hoher Viskosität der Fall. Bei niederviskosen Proben, wie zum Beispiel reines Epoxidharz, muss eine andere Methode angewandt werden. Hier kann eine Folie als Musterträger auf die Probenoberfläche gelegt werden. Dabei muss Folgendes beachtet werden:
 - Die Folie darf sich nicht horizontal bewegen. Es ist daher sinnvoll, sie über den Rand der zu messenden Form überlappen zu lassen.
 - Die Folie muss die Fläche vollständig bedecken. Es ist darauf zu achten, dass sich keine Luftschicht zwischen Probe und Folie befindet oder sich im Laufe des Versuchs bildet.
 - Die Folie darf nicht durchscheinend sein. Es kann kein scharfer Kontrast entstehen, wenn das Muster nicht von der unterliegenden Fläche unterscheiden kann (siehe oben). Außerdem können Schattenwürfe das Ergebnis verfälschen. Daher bietet es sich an, die Folie weiß zu grundieren und dann das feinere Kontrastmuster aufzutragen. Es ist darauf zu achten, die Farbschichten so dünn wie möglich zu halten.

Zur Herstellung eines Kontrastmusters können verschiedene Ansätze gewählt werden (Dong und Pan 2017). In dieser Arbeit wurde das Muster auf eine Folie gesprüht beziehungsweise durch aufgestreute Pigmente direkt auf der Probenoberfläche erzeugt.

4. Material und Methoden

Im Folgenden werden die verwendeten Materialien und Methoden vorgestellt. Im Einzelnen werden die verwendeten Füllstoffe vorgestellt, die bekannten Kennzahlen des Harzes werden vorgestellt und verwendete Computerapplikationen genannt. Im Methodenteil wird der praktische Teil der Arbeit im Detail dargestellt. Hierbei sollen die Entwicklungsschritte der einzelnen Protokolle und Versuchsdurchführungen vorgestellt werden.

4.1. Material

In diesem Abschnitt werden das verwendete Epoxidharzsystem, die Füllstoffe sowie verwendete Gerätschaften vorgestellt.

4.1.1. das Epoxidharzsystem

Das Epoxidharz 4305 und der Epoxidhärter 140-F wurden von der DD Composite GmbH (Bad Liebenwerda, Deutschland) bezogen. Das Harz zeichnet sich durch eine niedrige Viskosität sowie Lösemittel- und Füllstofffreiheit aus. Angaben über die genaue Zusammensetzung werden vom Hersteller nicht gemacht. Eine Übersicht der beiden Komponenten ist in Tabelle 3 und

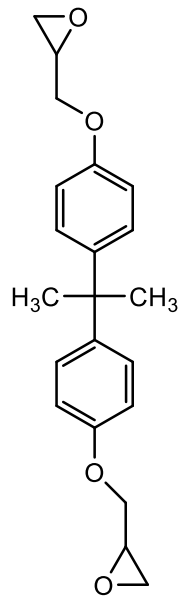
Tabelle 4 gegeben. Die Hauptkomponenten der Harz- und Härterkomponente sind in Abbildung 17 dargestellt.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Harzkomponente (nach Herstellerangaben).

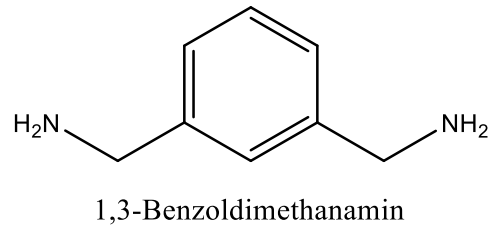
Inhaltsstoff	Konzentration [%]
Bis-[4-(2,3-Epoxypropoxy)phenyl]-propan	50-100
Bisphenol-F-Epichlorhydrin-Harz	10-25
Alkyl-(C ₁₂ -C ₁₄)-glycidylether	10-25

Tabelle 4: Zusammensetzung der Härterkomponente (nach Herstellerangaben).

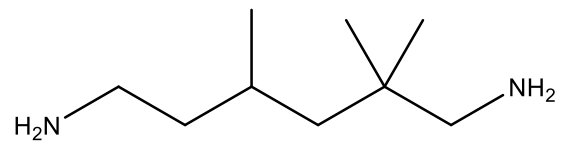
Inhaltsstoff	Konzentration [%]
Phenol, styrolisiert	25-50
1,3-Benzoldimethanamin	10-25
2,2,4-Trimethylhexan-1,6-diamin	10-25
Phenol methylstyrolisiert	10-25
Polyoxypropylenediamine	2,5-10
Salicylsäure	2,5-10



Bis-[4-(2,3-Epoxypropoxy)phenyl]-propan



1,3-Benzoldimethanamin



2,2,4-Trimethylhexan-1,6-diamin

Abbildung 17: Hauptkomponenten der Harz- (links) und der Härterkomponente (rechts).

4.1.2. Füllstoffe

Als Füllstoff wurde hydrophobes Thixotropierpulver Aerosil R 812 S (Silica), bezogen von S u. K Hock GmbH, verwendet. Die Korngrößenverteilung ist heterodispers und die Kornform ist variabel, wie Abbildung 18 zeigt.

Die durchschnittlich gemessene Größe der Körner liegt bei 50,43 μm mit einer Standardabweichung von 18,97 μm (37,6 %). **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt den Boxplot über die gemessene Korngrößenverteilung. Zu erwarten ist, dass der tatsächliche Größendurchschnitt niedriger ist, da sehr kleine Körner nicht ausgewertet wurden und nicht alle Schichten im Mikroskop ausgewertet wurden. Andererseits zeigt die Auswertung, dass die Daten nicht einer Standardverteilung folgen, sondern einer linksschiefen Verteilung, siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**

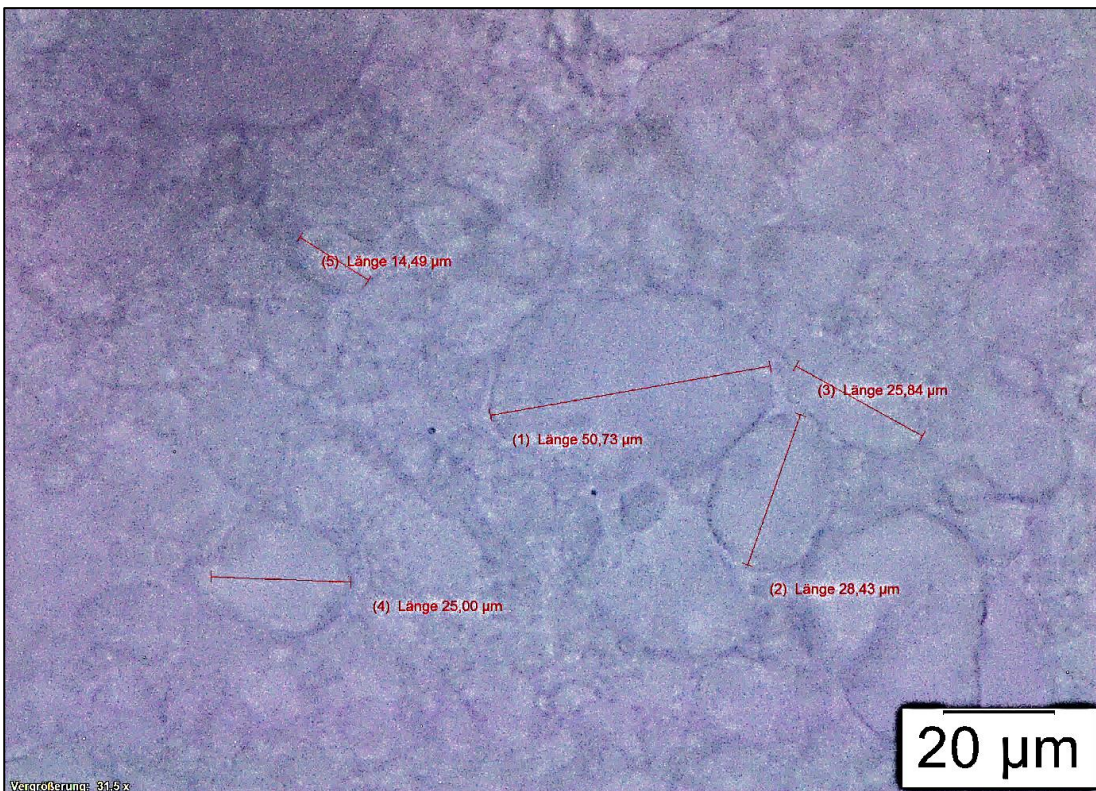
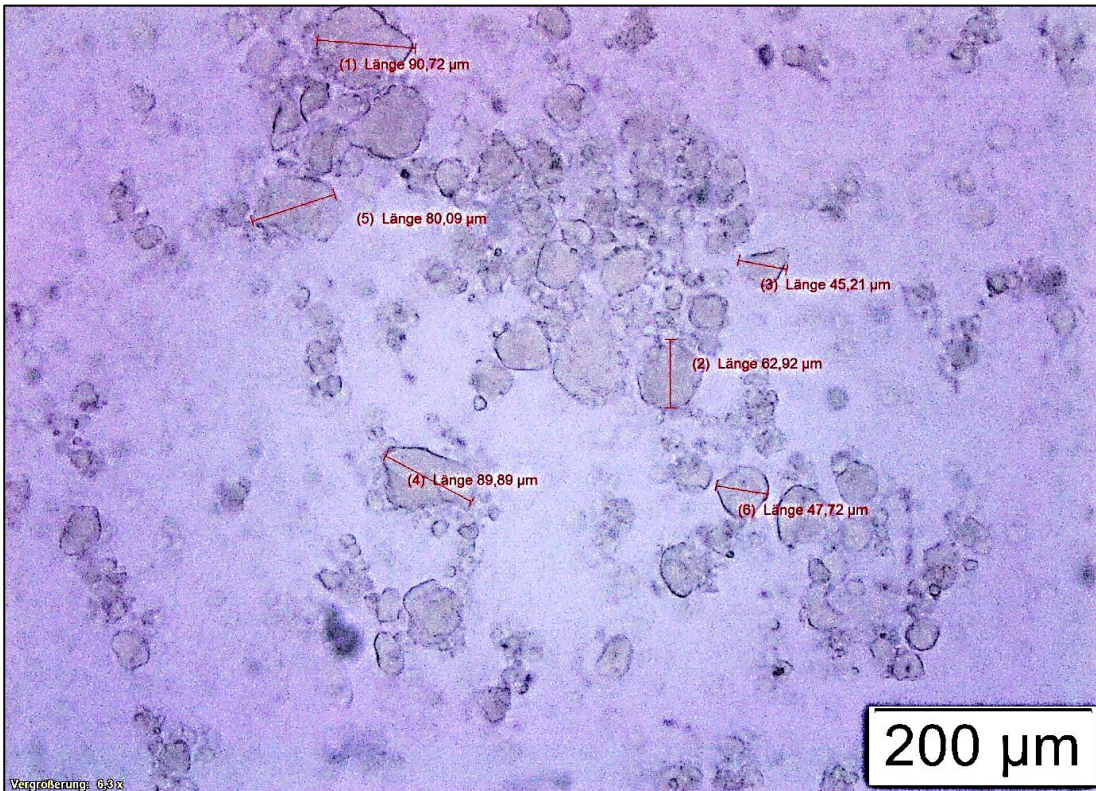


Abbildung 18: Mikroskopaufnahmen der Silicakörner bei unterschiedlichen Maßstäben. Die gemessenen Korngrößen reichen von 14,5 – 90,7 µm. Die Kornform variiert ebenfalls stark von sphärisch bis ellipsenförmig.

4.2. Methoden

In diesem Kapitel werden die Methoden und Techniken vorgestellt, mit denen in dieser Arbeit gearbeitet wurde. Insbesondere die Durchführungen der DIC-Versuche und der DSC-Messungen werden vorgestellt. Es wird ebenfalls die Protokollentwicklung aufgezeigt, aus der dann die endgültige Vorgehensweise abgeleitet wurde. Die Methoden untergliedern sich in die Herstellung eines Kontrastmusters für die Reinharzmessungen, in die Durchführung der Entgasungsversuche beladener Harzsysteme sowie die Durchführung der DIC- und DSC-Messungen

4.2.1. Protokollentwicklung

Der erste Schritt war die Entwicklung des Kontrastmusters, auf dessen Grundlage die DIC-Messung des Reinharzes durchgeführt wurde. Aufgrund der niedrigen Viskosität des Reinharzes vor der Aushärtung, wurde auf 4 µm dicke Polymerfolie zurückgegriffen. Diese Herangehensweise wird durch die Literatur bestätigt (Kravchenko et al. 2015). Es konnte auch im Experiment gezeigt werden, dass keine Verzerrungen durch die Folie auftreten (siehe hierzu Kapitel 5.1). Hierfür wurde die Folie auf einem Ölfleck aufgelegt und gemessen.

Da das mit Silica beladene Harz eine wesentlich höhere Viskosität aufweist, konnte hier ein einfacheres Kontrastmuster verwendet werden. Hierfür wurden dunkle Farbpartikel durch ein Sieb über die Probe gegeben.

Aufgrund der höheren Viskosität des beladenen Harzes, kommt es beim Vermischen der Komponenten zu Lufteinschlüssen, welche nicht ausgasen können. Es wird ein Einfluss dieser Lufteinschlüsse auf das Aushärtungsverhalten des Harzes vermutet. Daher wurden verschiedene Techniken ausprobiert, Luftblasen im Probenkörper zu eliminieren. Der erste Ansatz war, die Silicapartikel nur in die Harzkomponente zu mischen. Dies geschah mechanisch mit anschließender Entgasung im Vakuumofen auf Raumtemperatur. Zusätzlich wurde ein Additiv mit in die Harzkomponente eingerührt, welches die Durchmischung mit mineralischen Füllstoffen optimieren soll. Das beste Ergebnis wurde mit einer zweifachen Entgasung unter Rühren erzielt. Hierbei wurde nach der Mischung von Harzkomponente und Silica im Vakuumrührer unter Rühren entgast, sowie nach der Beimengung der Härterkomponente. Während des zweiten Entgasungsschrittes beginnt jedoch schon die Reaktion, doch die Messung wird hinausgezögert. Da die Reaktion nicht mehr vollständig beobachtet werden kann, wurde für die DIC-Messung auf den zusätzlichen Entgasungsschritt verzichtet.

Diese Prozedur ist für Silica-Harz-Gemische bis 5 vol% geeignet. Wird ein höher beladenes Harz mit Härter gemischt, so lässt sich keine gute Durchmischung erreichen, da der Unterschied in den Viskositäten der beiden Substanzen zu groß ist. Daher wurden Experimente durchgeführt, wobei auch die Härterkomponente mit Silicapartikeln beladen wurde. Die Komponenten wurden separat beladen und im Vakuumofen entgast. Es zeigte sich, dass durch die Aufteilung der Silicapartikel die Viskosität der Harz- und Härtersubstanzen angepasst werden konnte und die Mischbarkeit optimiert wurde.

Es wurden ebenfalls Dichtemessungen von ausgehärteten Probenkörper des Reinharzes, des 5%-HSS und des 9%-HSS durchgeführt.

4.2.2. Herstellung des Kontrastmusters

Es wurden verschiedene Methoden für die Reinharzversuche sowie für die beladenen Systeme angewandt. Die Reinharzversuche wurden durchgeführt, indem eine mit Kontrastmuster besprühte Polymerfolie auf die Probe aufgelegt wurde. Die beladenen Proben wurden mit dunklen Partikeln bestreut.

Eine Ultralenefolie ($d = 4 \mu\text{m}$) wurde auf eine Unterlage gelegt und von oben in einem 90° -Winkel mit matter weißer Lackfarbe besprüht. Es wurde ein Sprühstoß von ungefähr einer Sekunde aus 40- 50 cm Höhe abgegeben. Im Anschluss wurde die Farbe 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet. Es wurde darauf geachtet, dass diese Grundierung flächendeckend ausfällt. Im Anschluss wurde das Kontrastmuster mit mattschwarzem Lack möglichst fein aufgesprüht. Es wurde ebenfalls von oben im Abstand von 40-50 cm im rechten Winkel aufgesprüht. Aus der getrockneten Folie wurden dann Teile für die Versuche ausgeschnitten. Die Größe der Schnittteile wurde so gewählt, dass sie großflächig über die Oberfläche der Probe ragen. Zum Ausschneiden wurden handelsübliche Einfachrasierklingen benutzt.

Für die befüllten Versuche war keine Folie notwendig. Es wurden dunkle Künstlerpartikel (manganswarz) durch ein 200 Mesh-Sieb über die Probe gestreut. Hier wurde darauf geachtet, dass die Partikel gleichmäßig verteilt wurden und nicht zu dicht gestreut wurden.

4.2.3. Durchführung des Ölschwimmversuches

Der Ölschwimmversuch wurde durchgeführt, um die Eigenspannung der Ultralenefolie zu quantifizieren. Das Öl (Speiseöl) wurde in eine Silikonform gegeben. Anschließend wurde die Ultralenefolie mit einer Pinzette mittig auf dem Öl platziert. Die

Folie stieß nicht an den Rändern der Form an. Der Versuch wurde über eineinhalb Stunden bei einer Bildrate von 2 Bildern pro Minute mit dem DIC gemessen.

4.2.4. Herstellung eines Probenkörpers und Entgasungsversuche

100 g der Harzkomponente und die Silicapartikel (für die 5-vol% Mischung 14 g, für die 10-vol% Mischung 28 g), sowie 1 g Additiv BYK-W 903 (1 m% der Harzkomponente) wurden mechanisch vermengt. Die Berechnung der Silicamenge ergab sich wie folgt:

$$m_{\text{Harz}} = x \text{ g}; \quad (6)$$

$$m_{\text{Härter}} = 0,4 * m_{\text{Harz}};$$

$$m_{\text{ges}} = m_{\text{Harz}} + m_{\text{Härter}}$$

Mit Harzmasse m_{Harz} , Härtermasse $m_{\text{Härter}}$ und der Gesamtmasse m_{ges} . Aus m_{ges} ergibt sich das Volumen des Harzes V_{ges} :

$$V_{\text{ges}} = \frac{m_{\text{ges}}}{\rho_{\text{ges}}} \quad (7)$$

Die Dichte ρ_{ges} ist $1,1 \text{ g cm}^{-3}$. Das Volumen der Silicapartikel V_{Silica} wird aus dem Gesamtvolumen des Harzes ermittelt:

$$V_{\text{Silica}} = z * V_{\text{ges}} \quad (8)$$

mit dem Anteilfaktor $z = 0,05$ beziehungsweise $0,1$. Daraus ergibt sich die Silicamasse m_{Silica}

$$m_{\text{Silica}} = V_{\text{Silica}} * \rho_{\text{Silica}} \quad (9)$$

mit der Dichte ρ_{Silica} von $2,2 \text{ g cm}^{-3}$. Daraus ergibt sich die zusammenfassende Formel

$$m_{\text{Silica}} = z * \frac{\rho_{\text{Silica}}}{\rho_{\text{ges}}} * (m_{\text{Harz}} + m_{\text{Härter}}) \quad (10)$$

Das 5%-HSS konnte im Vakuumrührer hergestellt werden. Die Zugabe des Silica in die Harzkomponente erfolgte schrittweise. Dies geschah unter Atmosphärendruck. Eine optimale Rührgeschwindigkeit ist unter 400 rpm, um Aufwirbelungen der Silicapartikel zu vermeiden. Wird der Rührer, wie ein Vakuumrührer, geschlossen betrieben, sind wesentlich höherer Geschwindigkeiten von bis zu 1200 rpm möglich. Es muss allerdings auf Hitzeentstehung durch Reibung der Silicapartikel geachtet werden. Ein offener Rührer hat den Vorteil, dass tote Winkel, die nicht vom Rührer bewegt werden, manuell bewegt werden können. Es wurde der offene Betrieb angewandt. Anschließend wurde das Harz-Silica-Gemisch entgast. Es wurde Vakuum angelegt und für eine halbe Stunde gehalten. Zusätzlich wurde langsam bei 400 rpm gerührt, sobald der Rührer vollständig evakuiert war.

Die Mischung des 9%-HSS erfolgte ebenfalls mechanisch. Hierfür wurden die oben genannten 28 g Silica in 100 g Harzkomponente eingebracht. Es wurde ebenfalls 1 m% Additiv eingebracht. Da die Viskosität zu groß war, um die Mischung zu rühren, wurde viel manuell zugearbeitet. Im Anschluss wurde das Harz-Silica-Gemisch für eine Woche unter 50 mbar auf Raumtemperatur entgast.

Die entgasten Harz-Silica-Gemische wurde in ein sauberes Kunststoffgebinde mit Schraubdeckelverschluss gegeben und für nachfolgende Versuche aufbewahrt. Hier von wurden Teile für die DIC- und DSC-Messungen verwendet.

Die Zugabe der Härterkomponente zu einem Teil Harz-Silica-Gemisch (hier für das 5-vol% Gemisch) berechnet sich folgendermaßen:

$$m_{\text{Harz}} = \frac{m_{\text{Harz+Silica}}}{1,14} \quad (11)$$

Daraus ergibt sich die Härtermasse:

$$m_{\text{Härter}} = 0,4 * m_{\text{Harz}} \quad (12)$$

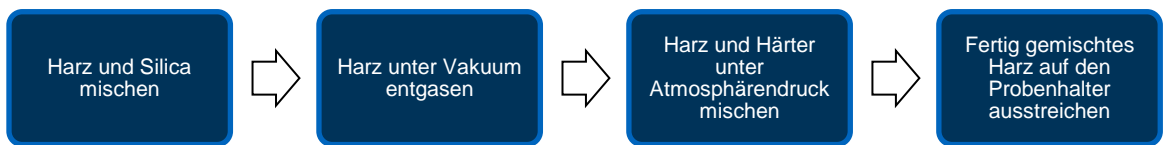
Für die 9%-HSS wurden zusätzliche Silicapartikel in die Härterkomponente eingebracht. Diese Zugaben beläuft sich auf 12,5 m% der Härtermasse. Die Härterzugabe die 9%-HSS wurde vollgengermaßen berechnet:

$$m_{\text{Harz}} = \frac{m_{\text{Harz+Silica}}}{1,28} \quad (14)$$

Daraus wieder die Härtermasse

$$m_{\text{Härter}} = 0,4 * m_{\text{Harz}} \quad (15)$$

Zur Probenpräparation wird die Härterkomponente mit der Hand in das Harz-Silica-Gemisch eingerührt. Nach der Vermengung wird das Harz auf den Probenhalter gestrichen. Schema 1 veranschaulicht den gesamten Prozess.



Schema 1: Prozessschema des ersten Entgasungsprotokolls. Die Komponenten werden separat entgast und nach dem Mischen ohne weitere Entgasung direkt auf den Probenhalter ausgebracht.

Für den Blankversuch musste eine Ultralene-Folie mit Muster vorbereitet werden. Dafür wurde die Folie mit einem handelsüblichen matten Sprühlack besprüht. Das Harz wird eingewogen, danach der Härter im Verhältnis 40 Massen-% zum Harz nach Herstellerangabe. Der Härter wurde vorsichtig in das Harz gegeben. Die Komponenten wurden mit mittlerer Rührgeschwindigkeit mit einem Glasstab vermengt, um Blasenbildung zu vermeiden. Es wurde darauf geachtet, die Mischzeit von einer Minute nicht zu überschreiten. Anschließend wurde die Mischung in die vorbereitete Silikonform gegossen, sodass ein Meniskus übersteht. Das überschüssige Harz wurde dann mit einer glatten Glasscheibe abgezogen. Daraufhin wurde die Ultralene-Folie aufgelegt. Nach diesem Schritt wurde sofort die DIC- sowie die Temperaturmessung gestartet.

Es wurden Harze mit 5 vol%, 7,5 vol% und 10 vol% Silica vorbereitet. Die Volumenprozent beziehen sich dabei auf das Gesamtvolumen von Harzkomponente und Härterkomponente in nichtausgehärteter Form. Die Harzkomponente und das Silica in einem offenen Vakuumrührer bei Atmosphärendruck mechanisch vermengt. Es wurde jeweils 1 m% Additiv, bezogen auf Harzmasse, zugegeben. Das Silica wurde schrittweise zu-

gegeben. Für den Rührer unerreichbare Regionen wurden mit der Hand bewegt, um eine homogene Mischung herbeizuführen. Nachdem die gewünschte Menge Silica in die Harzkomponente eingearbeitet wurde, wurde der Vakuumrührer verschlossen und evakuiert. Anschließend wurde die Mischung 15 Minuten gerührt. Die Rührerdrehzahl wurde manuell angepasst, sodass die Mischung bewegt wurde, aber die Wärmeentwicklung durch Reibung minimiert wurde.

4.2.5. DIC-Versuchsaufbau und Temperaturmessung

Im Folgenden wird der DIC-Versuchsaufbau vorgestellt. Als Grundlage der Probenplatzierung dient eine Hebebühne. Auf dieser Hebebühne wird eine Schutzschicht aus Papiertücher gelegt. Auf den Papiertücher wird die Aluminiumform platziert. Zuvor werden die Temperaturmessdrähte von unten in die ausgewählte Aussparung eingebracht. Der überschüssige Raum zwischen Draht und Aluminium wird von oben mit Patafix ausgefüllt. Im Anschluss wird die Form mit Silikontrennpaste dünnsschichtig ausgestrichen.

Diese Anordnung wird von einer Lichtquelle von oben seitlich bestrahlt. Senkrecht über der Probe nehmen zwei Kameras das Experiment auf. Diese schicken die Informationen an die bildverarbeitende Einheit. Diese besteht aus einem Laptop mit der DIC-Software. Um Schwingungen abzdämpfen, wird dieser auf Schaumstoffplatten gelagert. Die temperaturmessende Einheit, ebenfalls ein Laptop mit entsprechender Software, wird schwingungsdämpfend gelagert. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 19 dargestellt.

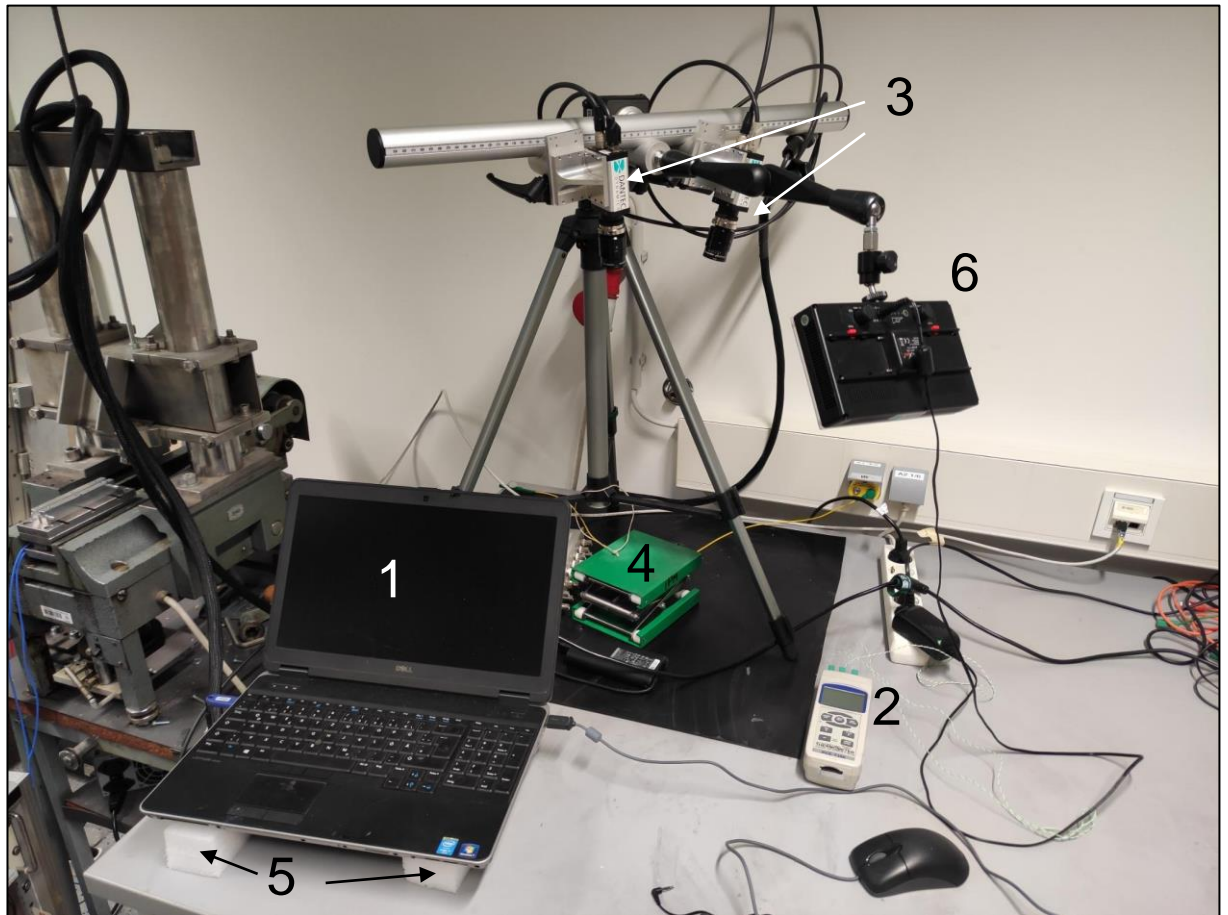


Abbildung 19: Versuchsaufbau im Labor. 1: bildverarbeitende Einheit, 2: Thermometer, 3: zwei Kameras zur dreidimensionalen Bildaufnahme, 4: Podest, 5: Schaumstoffdämpfung, 6: Beleuchtung

4.2.6. DSC-Versuchsaufbau und -messung

Ein Referenztiegel wurde gewogen und in der DSC-Kammer platziert. Harz und Härter wurden im Verhältnis 10:4 vermengt. Dieses Mischverhältnis wurde auch für die beladenen Proben beibehalten. Dafür wurde der Silicaanteil in der Harzkomponente rausgerechnet. (siehe Abschnitt 4.2.4). Anschließend wurden die Komponenten händisch vermengt. Davon wurden rund 10 mg in den Aluminiumtiegel gegeben und der Tiegel wurde verschlossen. Das genaue Füllgewicht des Tiegels wurde notiert und in das DSC-Programm übertragen. Der Tiegel wurde umgehend in der DSC-Kammer platziert. Nach Schließung der Kammer wurde das Programm gestartet. Die Kammer wurde auf -20 °C runtergekühlt. Bei Erreichen einer stabilen Temperatur wurde das Programm automatisch gestartet.

Für die DSC-Messungen wurde das Gerät DSC 214 Polyma von Netzsch benutzt. Das Gerät wurde freundlicherweise vom Institut für Holztechnologie und Nachwachsende

Rohstoffe zur Verfügung gestellt. Für die Durchführung der DSC-Versuche wurden Aluminiumtiegel mit Deckel verwendet. Zur Auswertung der Daten und zur Erstellung der Plots wurde Matlab R2021b genutzt.

In Folge der Reinharzversuche wurde ein Temperaturprotokoll entwickelt, welches auch auf die beladenen Proben angewandt wurde. Es wurden drei verschiedene Testprotokolle erprobt. Anhand des Ergebnisses des vorangehenden Versuchs wurde das Protokoll jeweils angepasst. Das erste Protokoll sah eine Startphase auf 0 °C vor, die Temperatur geht auf $T_{\max} = 150 \text{ °C}$. T_{\max} wurde für weitere Experimente auf 200 °C angepasst. Für das endgültige Protokoll wurde T_{Start} auf -20 °C hinuntergesetzt und für 3 Minuten gehalten.

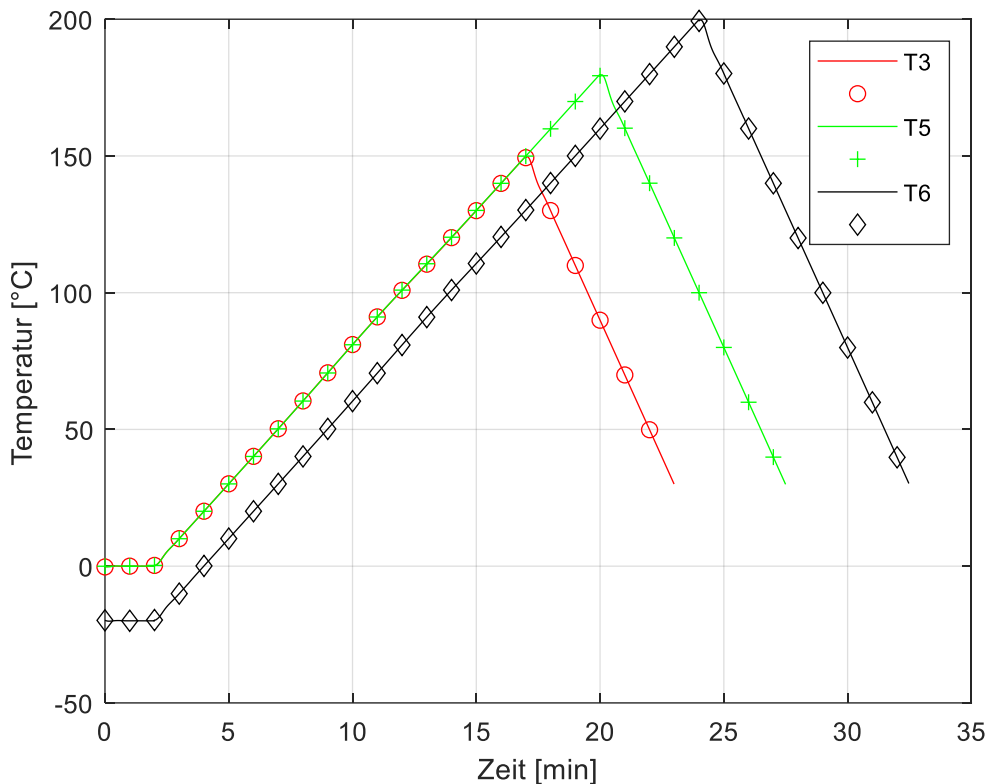


Abbildung 20: Entwicklung der Rampentestdurchführung. Hier sind die Temperaturkurven des jeweiligen Versuches zu sehen. Die Erhitzungsrate liegt bei 10 K min^{-1} . Es wurden drei Protokolle getestet, die Ziffern beziehen sich auf den durchgeführten Versuch. Zwischen Versuch 1 (hier nicht dargestellt) und Versuch 3 (T3) wurde eine Verzögerung des Temperaturanstiegs zu Anfang eingestellt. Die Probe wird für drei Minuten bei 0 °C gehalten. Die Maximaltemperatur liegt bei 150 °C. Die Maximaltemperatur wurde in Versuch 5 (T5) auf 175 °C angehoben. Das endgültige Protokoll (T6) sieht eine Kühlung der Probe bei -20 °C vor, bis die Temperatur stabil ist, anschließend erfolgt die Erhitzung auf 200 °C.

Die Rampentests wurden für das Reinharz und 9%-HSS dreimal durchgeführt, für 5%-HSS fünfmal.

Es wurden auch Isothermentests am Reinharz durchgeführt. Diese wurden auf 10, 20, 40, 60 und 80°C durchgeführt. Die Versuchsdauern sind in Tabelle 5 aufgelistet. Die Versuche auf 10 °C und 20 °C wurden jeweils über Nacht angesetzt und am nächsten Tag manuell abgebrochen. Die Durchläufe wurden nur jeweils einmal durchgeführt. Für die beladenen Harzsysteme wurden keine Isothermentests durchgeführt.

Tabelle 5: Versuchsdauer der Isothermentests.

Temperatur [°C]	Versuchsdauer [min]
10	1034
20	982
40	141
60	44
80	42

4.2.7. Dichtemessungen

Probenkörper wurden für die Dichtemessungen geschliffen, sodass die Oberfläche keine Unregelmäßigkeiten mehr aufwies. Anschließend wurden die Probenkörper jeweils gewogen. Ein durchsichtiger Glasmesskolben mit einem Fassungsvermögen von 200 ml wurde mit 100 ml Wasser gefüllt und anschließend auf einer Waage tariert. Die Probenkörper wurden anschließend an einem Ultradünnen Draht aus Metalllegierung in das Wasser gehalten. Das Gewicht des Probenkörpers wurde gemessen, sobald der Probenkörper ohne Bewegung und ohne die Gefäßwand zu berühren im Wasser hing. Es wurden jeweils zwei Reinharzkörper, zwei 5%-HSS-Körper und 9%-HSS-Körper gemessen und der Mittelwert ermittelt.

4.3. Datenauswertung

Im Folgenden wird die Datenauswertung der DIC- und der DSC-Daten beschrieben. Die Daten der DIC-Messungen wurden jeweils in ASCII-Dateien exportiert, die DSC-Daten in Excel-Tabellen.

4.3.1. Auswertung der DIC-Daten

Für die DIC-Datenauswertung mussten teilweise die Evaluationseinstellungen in der DIC-Software angepasst werden. Typische Einstellungen sind eine Facettengröße von 25-27 und ein Gitterabstand von 27-29. Maximal wurde die Facettengröße auf 37 und der Gitterabstand auf 35 eingestellt. Anschließend wurden die Daten in einer ASCII-Datei exportiert.

Tabelle 6: Einstellungen zur Auswertung der einzelnen DIC-Versuche.

Probe	Datum	Facettengröße [px] (Facet Size)	Gitterabstand [px] (Grid Spacing)
01	23.02.2022	37	35
02	10.02.2022	25	23
51	01.02.2022	25	23
52	13.01.2022	35	33
53	27.01.2022	25	23
91	28.01.2022	25	23
92	04.02.2022	25	23
93	05.02.2022	27	25

Es wird davon ausgegangen, dass sich die Volumensänderung nur in vertikaler Richtung vollzieht. Für die Auswertung der DIC-Daten wurden die Daten der Aufnahmezeit

sowie der mittleren Verschiebung in z-Richtung (z-Displacement, mean) in Millimetern herangezogen. Das Volumen wurde nach der Formel

$$V(t_i) = \left(\frac{D}{2}\right)^2 * \pi * h(t_i) \quad 13)$$

mit dem Volumen $V(t_i)$ zum Zeitpunkt t_i , Fassungsdurchmesser (15 mm), sowie die Höhe zum jeweiligen Zeitpunkt $h(t_i)$ berechnet. Die Starthöhe $h(0)$ ist 4mm. Für das Startvolumen $V(0)$ ergeben sich somit 706,5 mm³.

Im Anschluss wurden die Daten in Plots zusammengefasst.

4.3.2. Auswertung der DSC-Daten

Die DSC-Rohdaten wurden von der DSC-Software in eine EXCEL-Arbeitsmappe exportiert. Die Daten wurden anschließend in Matlab geplottet und bereinigt. Für die Auswertung überflüssige Datenpunkte wurden rausgenommen.

Die Basislinie wurde von den DSC-Daten subtrahiert. Anschließend wurde die Fläche unter der so erhaltenen Kurve über das Trapezverfahren berechnet. Auch diese Ergebnisse wurden in Plots graphisch dargestellt.

5. Ergebnisse

Dieses Kapitel präsentiert die Ergebnisse dieser Arbeit. Von den gewonnenen Erkenntnissen ausgehend, wurden jeweils Vorgehensweisen und Protokolle angepasst.

5.1. Ergebnis des Ölschwimmversuchs

Der Versuch zeigt nur eine geringe Dehnung der Ultralenefolie auf dem Öl. In Abbildung 21 wird der Dehnungsverlauf der Folie über die Zeit dargestellt.

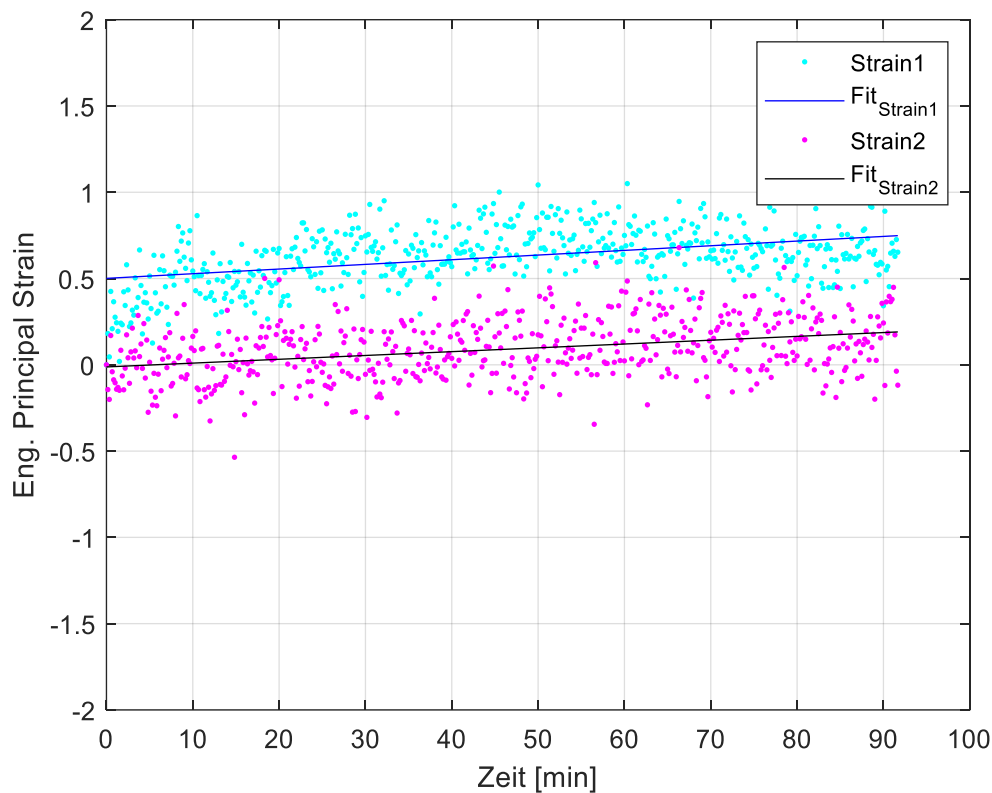


Abbildung 21: Dehnungsverlauf der Ultralenefolie auf Öl über knapp eineinhalb Stunden.

Die Änderung in der Dehnung wurde als zu gering angesehen, um die Versuchsergebnisse zu deutlich zu verzerren.

5.2. Ergebnisse der Entgasungsversuche

Die Untersuchungen im Mikroskop zeigen die Unterschiede in Effektivität der Entgasung in beiden Protokollen. Es wird gezeigt, dass das Protokoll nach Schema 2 einen

vollkommen entgasten, luftfreien Körper erzeugen kann, bei Schema 1 ist mit erheblichem Lufteinschluss zu rechnen. Abbildung 22 zeigt den Querschnitt durch zwei Probenkörper. Körper A wurde unter Atmosphärendruck gemischt, Körper B unter Vakuum. Die helle Färbung und die unregelmäßige Oberflächenstruktur des Körpers A lassen sich auf Lufteinschlüsse zurückführen.

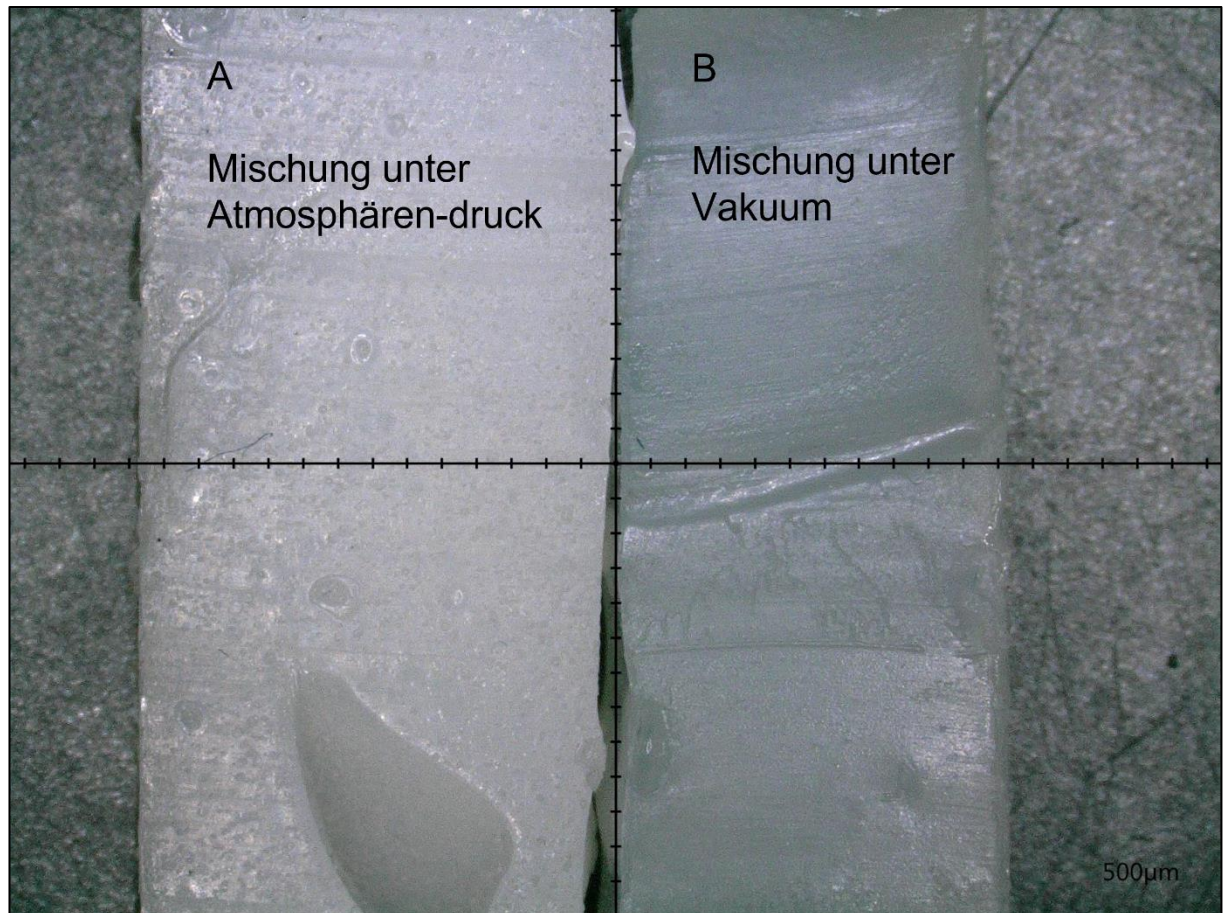


Abbildung 22: Querschnitte zweier Epoxidharzkörper. Die Komponenten von Körper A (links) wurden unter Atmosphärendruck gemischt und ausgebracht. Die Komponenten von Körper B wurden unter Vakuum vermengt.

In Abbildung 23 werden die Querschnitte beider Proben im Detail qualitativ verglichen. Der Querschnitt, welcher nach Schema 2 (Vakuumentgasung vor der Ausbringung) entstand, ist wesentlich gleichmäßiger und weist keinerlei Lufteinschlüsse auf. Dahingegen weist der Körper nach Schema 1 (ohne Entgasungsschritt vor dem Ausstreichen) eine erhebliche Menge an Lufteinschlüssen in unterschiedlichen Größen auf. Abbildung 24 stellt einen quantitativen Vergleich dar. Diese Darstellung verdeutlicht noch einmal die Unterschiede in der Oberflächenstruktur. Es handelt sich um dieselben Querschnitte wie in Abbildung 23.

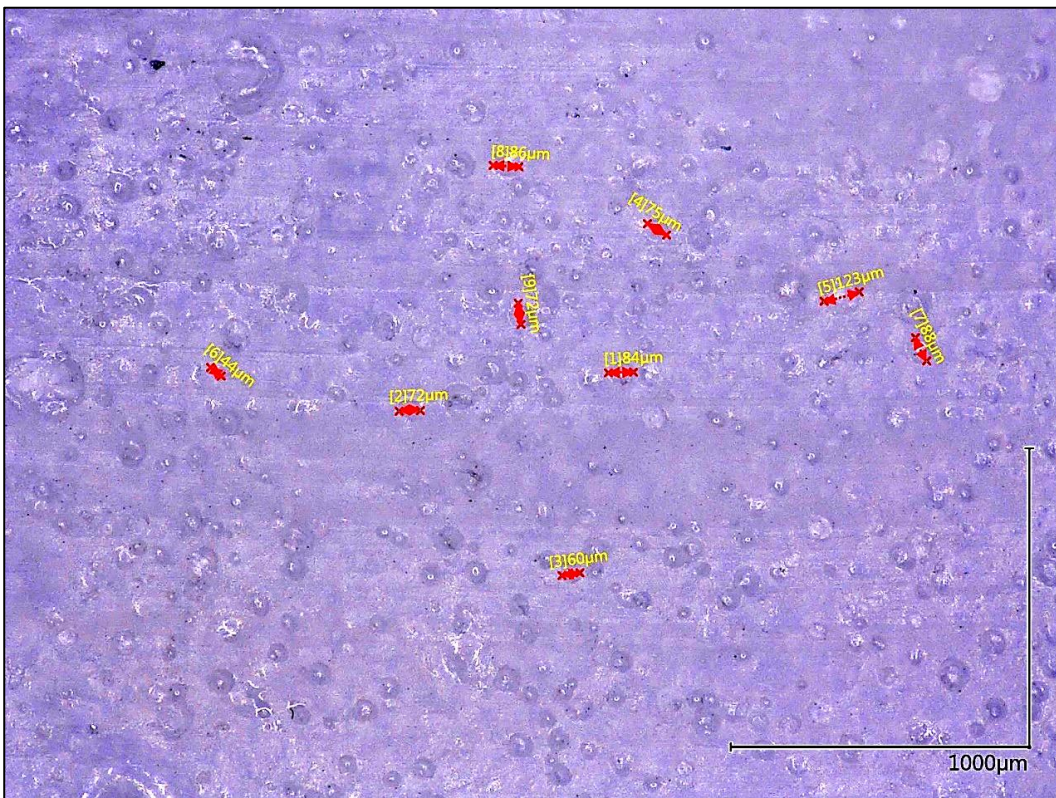
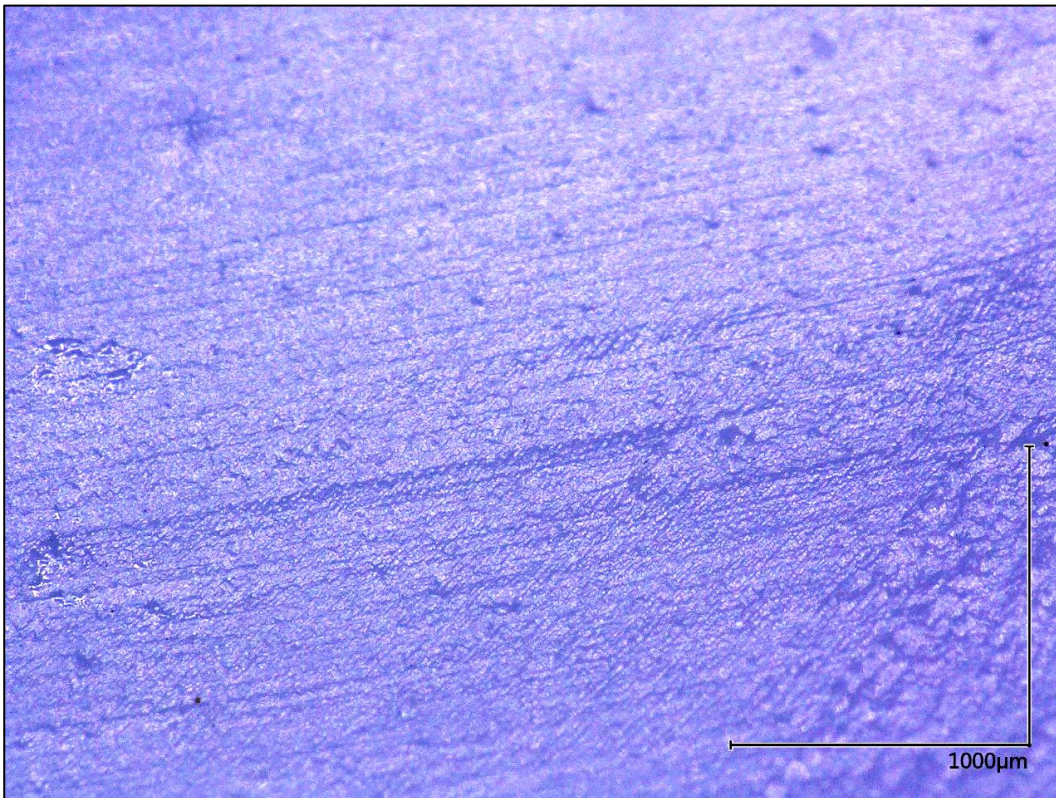


Abbildung 23: Vergleich der Querschnitte beider Probenkörper unter dem Mikroskop. Zu sehen ist, dass Schema 1 (unten) mehr und größere Lufteinschlüsse produziert, als Schema 2. Schema 2 produziert keine Lufteinschlüsse. Die Zahlen geben den Durchmesser der Lufteinschlüsse in µm an.

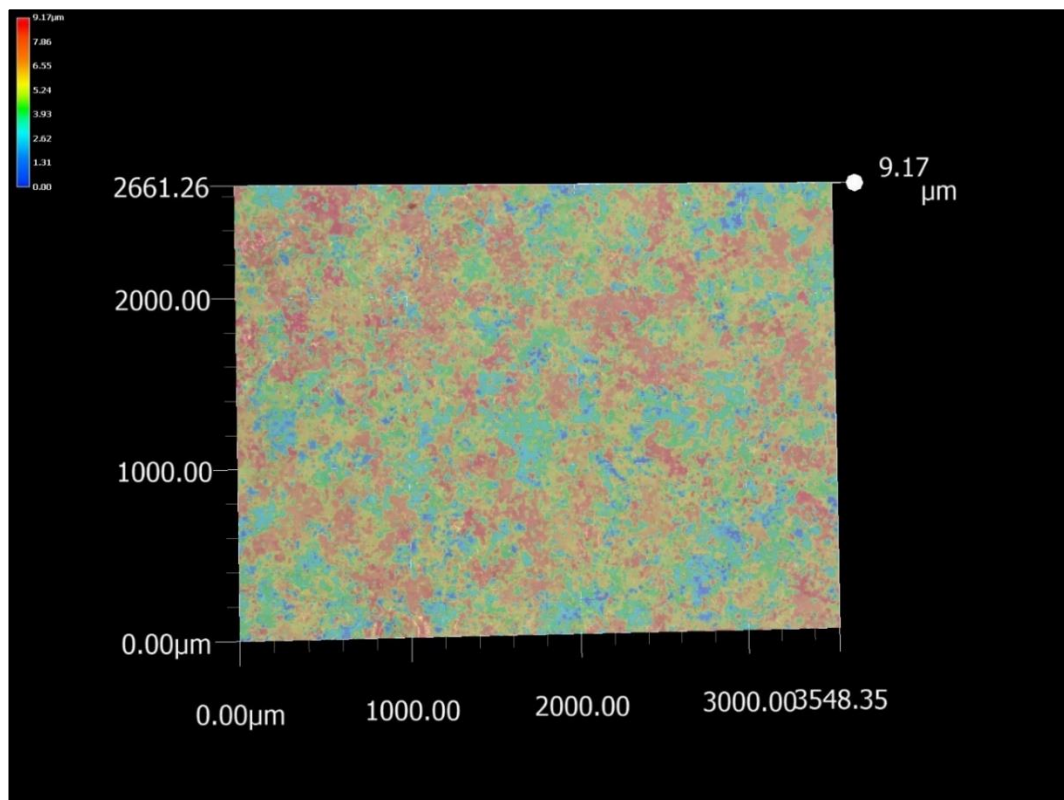
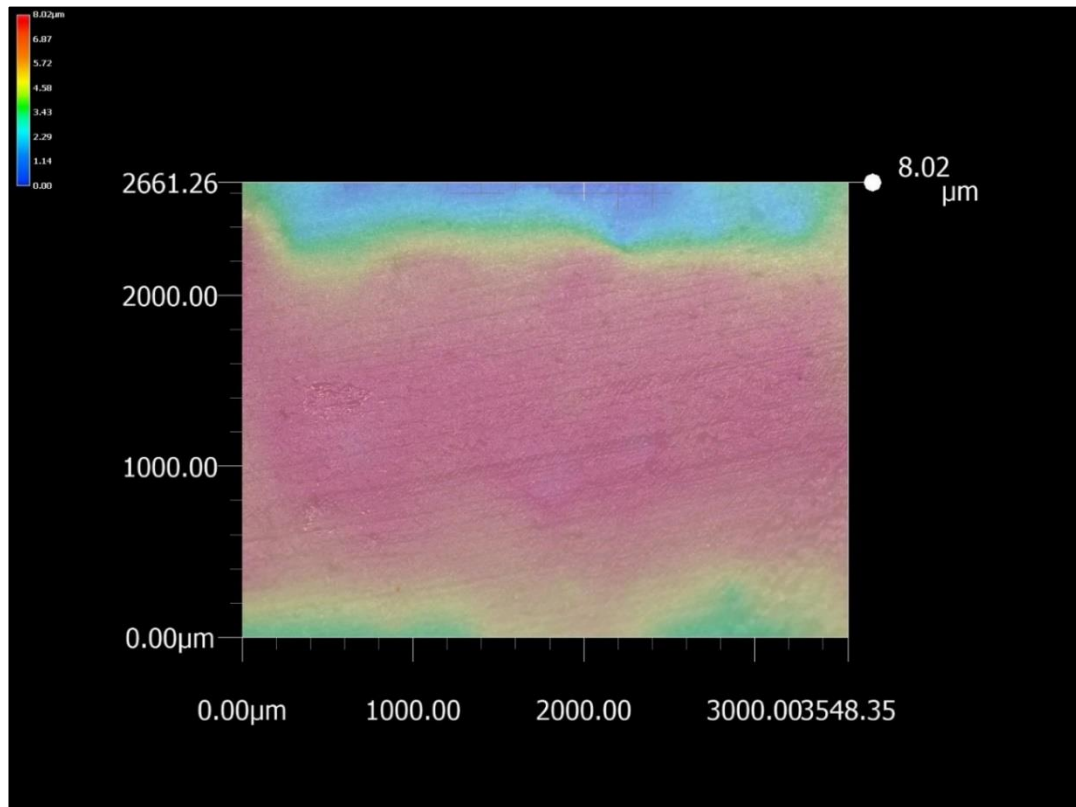


Abbildung 24: quantitativer Vergleich der unterschiedlichen Oberflächenstrukturen. Die Höhenfarbskala verläuft von 0,00 μm (dunkelblau) bis 8,02 μm im oberen Bild beziehungsweise 9,17 μm (dunkelrot). Die obere und untere Kante des oberen Bildes scheinen abzufallen. Dies liegt am Winkel der Körperoberfläche zum Mikroskop (vergleiche Abbildung 23).

5.3. Ergebnisse der DIC-Messungen

Die Schrumpfversuche zeigen, dass die vorherrschende Schrumpfung in z-Richtung verläuft. Werden die Dehnungen auf der Oberfläche, der Engineered Principal Strain 1 (x) und der darauf normal liegende Engineered Principal Strain 2 (y), betrachtet, können Dehnungen erkannt werden. Abbildung 25 zeigt die Dehnungen des Reinharzes und zweier HSS über die Zeit.

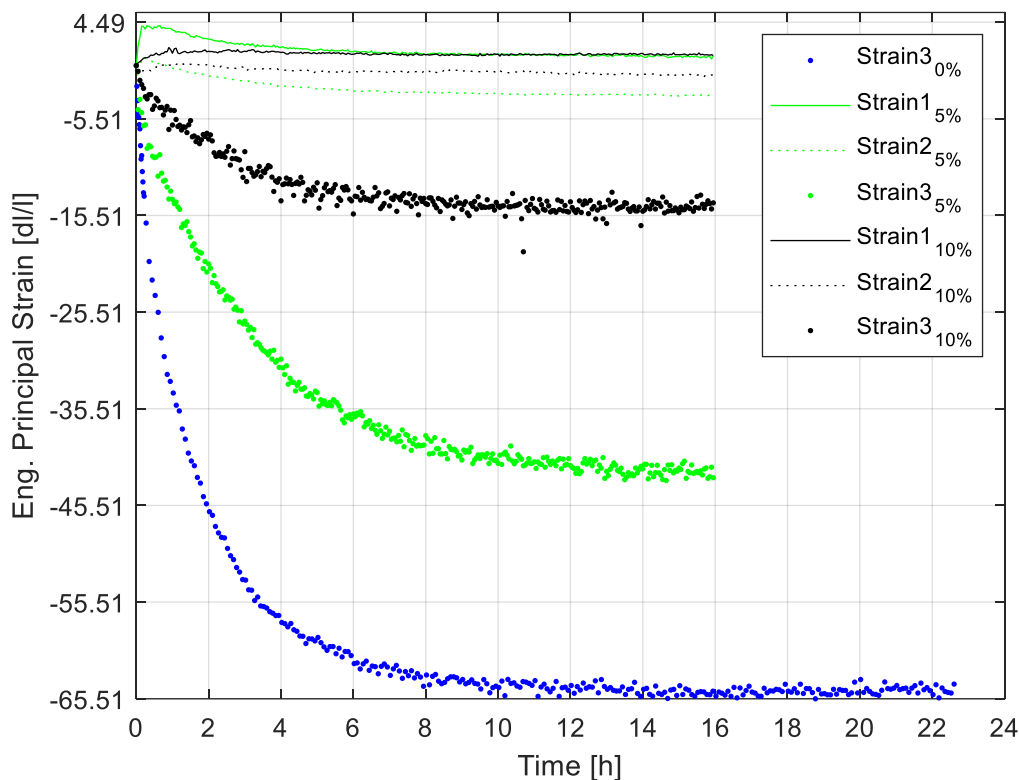


Abbildung 25: Dehnungen der Oberfläche (Strain1 und 2) sowie in die Vertikale (Strain 3) für das Reinharz (blau), 5%-HSS (grün) und 10%-HSS (schwarz). Die Daten der 10%-HSS sind nicht vertrauenswürdig, da dieser Versuch nicht ausgehärtet ist. Dennoch zeichnet sich ein Trend ab, der mit den folgenden Ergebnissen bestätigt wird. Strain 3 errechnet sich aus der Verschiebung in z-Richtung.

Aus diesen Ergebnissen wurde abgeleitet, dass für die Volumensberechnung nur die Verschiebung in z-Richtung herangezogen wird.

Dem Schrumpfverhalten der jeweiligen Harzsysteme ist eine schnelle Schrumpfung innerhalb der ersten 5 Stunden gemein. Der Gelierpunkt des Reinharzes wurde experimentell nach 45-60 Minuten festgestellt. Nach 12 Stunden ist ein Plateau erreicht. Nur im 9%-HSS ist nach der maximalen Schrumpfung eine Expansion zu erkennen, wie aus Abbildung 30 hervorgeht.

In den Abbildung 26-32 sind exemplarisch die Ergebnisse einzelner Experimente dargestellt. Die Bilder des Probenkörpers zeigen die tatsächliche Schrumpfung des Probenkörpers an, die Kurve veranschaulicht die mittlere Z-Verschiebung zum jeweiligen Zeitpunkt.

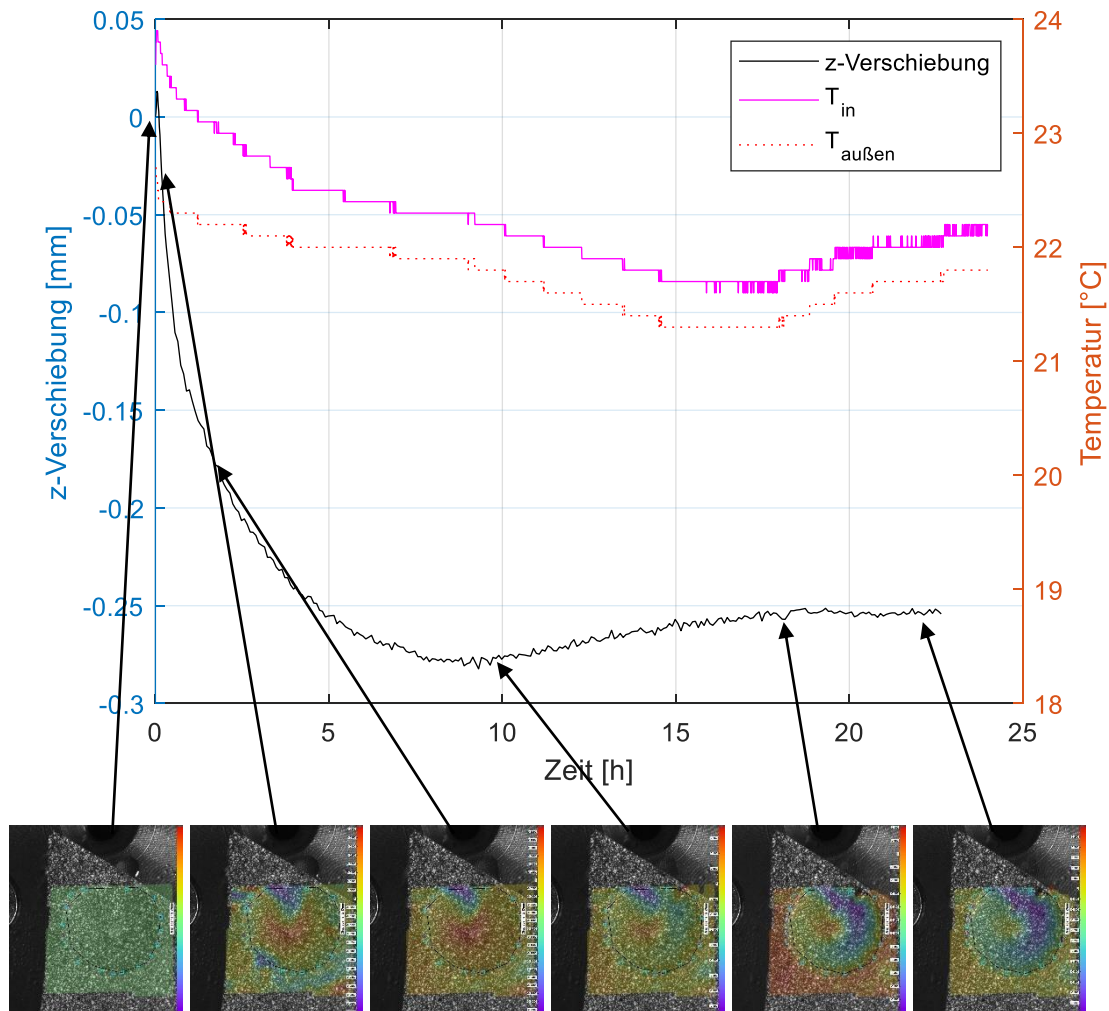


Abbildung 26: Verlauf eines Reinharzversuches. Rote Flächen zeigen Erhebungen an, blaue Flächen zeigen Senken.

In Abbildung 26 ist der zeitliche Verlauf eines Reinharzversuchs dargestellt. Das größte Gefälle der Kurve liegt in den ersten 45-60 Minuten. Zu diesem Zeitpunkt wurde auch der Gelierpunkt im Experiment festgestellt. In der statistischen Betrachtung erreicht die Schrumpfung hier ein konstantes Plateau. In diesem Beispiel jedoch zeigt die Kurve nach Erreichen des Tiefpunkts bei Stunde 9 bei -0,27 mm relativ zum Startpunkt ist wieder eine Expansion bis Stunde 19 auf ein Niveau von -0.25 mm. In diesem Beispiel ist in den ersten Minuten ebenfalls eine Expansion von + 1 mm zu beobachten, dieser Effekt ist aber statistisch nicht zu relevant, da er im Mittel verschwindet (vergleiche dazu Abbildung 30). Die Bilder des Probenkörpers lassen darauf schließen, dass am

Rand des Probenkörpers die Schrumpfung am stärksten ist. Die daraus folgende Kontraktion führt dazu, dass das Material im Zentrum nach oben gedrückt wird

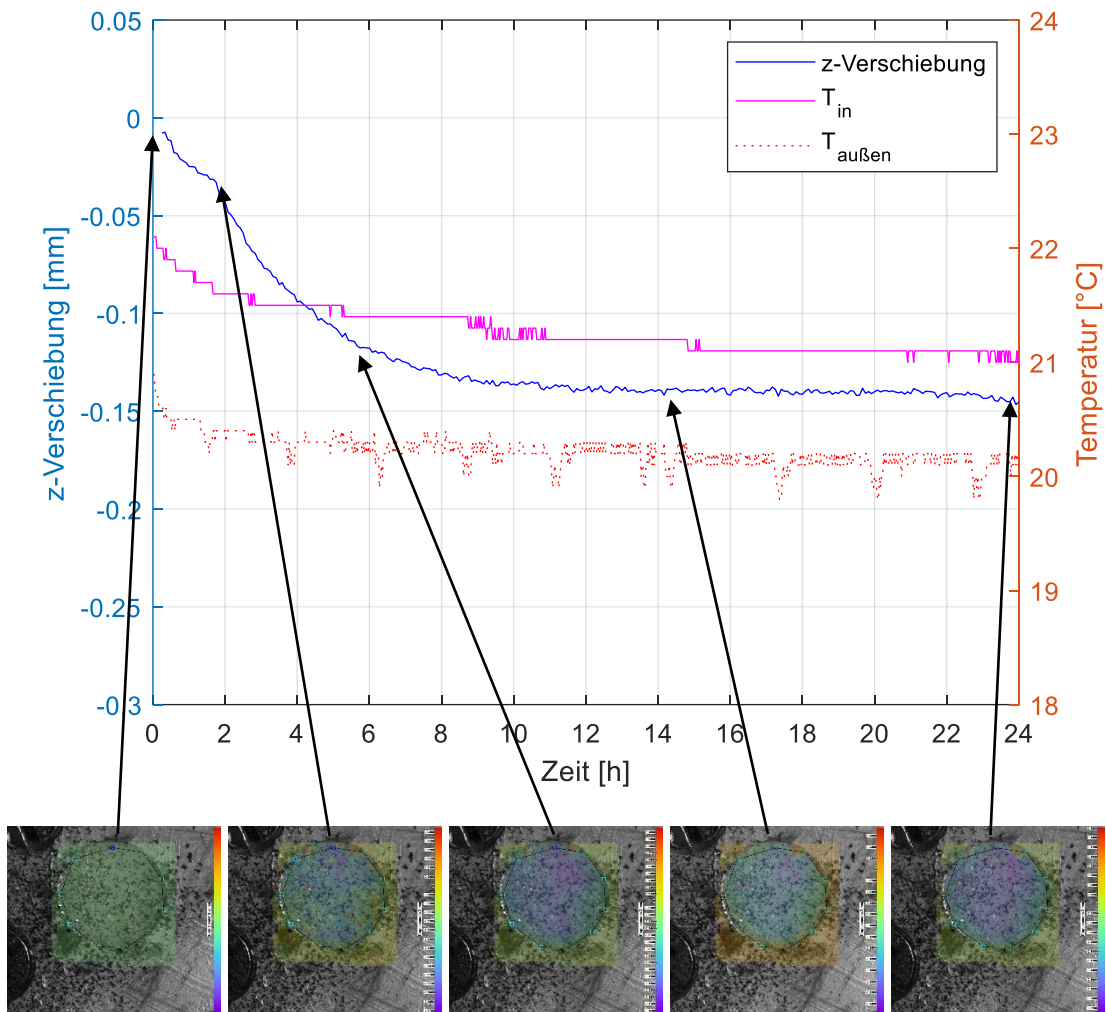


Abbildung 27: Verlauf der Schrumpfung einer 5%-HSS.

Das 5%-HSS folgt einer ähnlichen Dynamik wie das Reinharz, wie das Beispiel in Abbildung 27. Es erreicht den Tiefpunkt ebenfalls nach ungefähr 10 Stunden und weist danach ein konstantes Plateau auf, allerdings auf einem deutlich höheren Niveau von -0,16 mm, im Vergleich zum Reinharz.

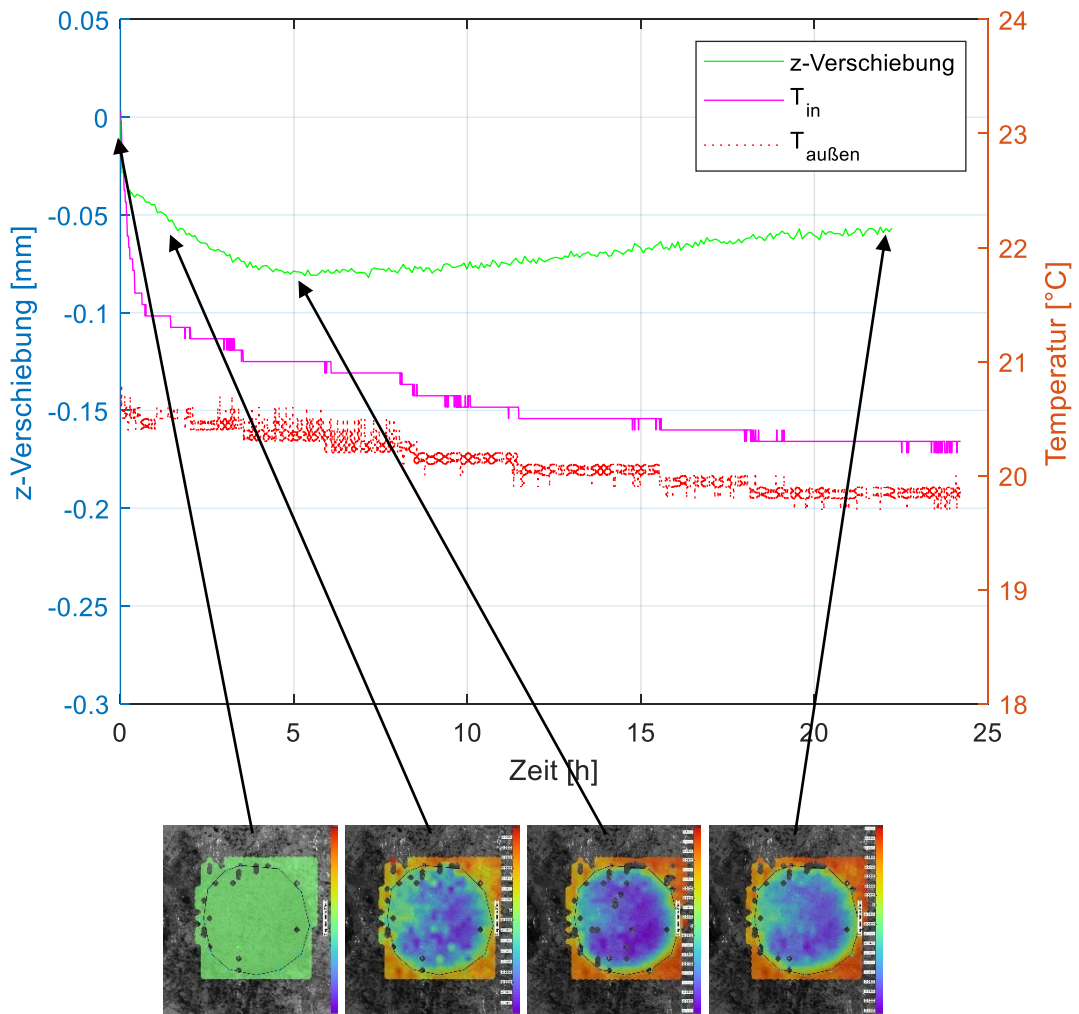
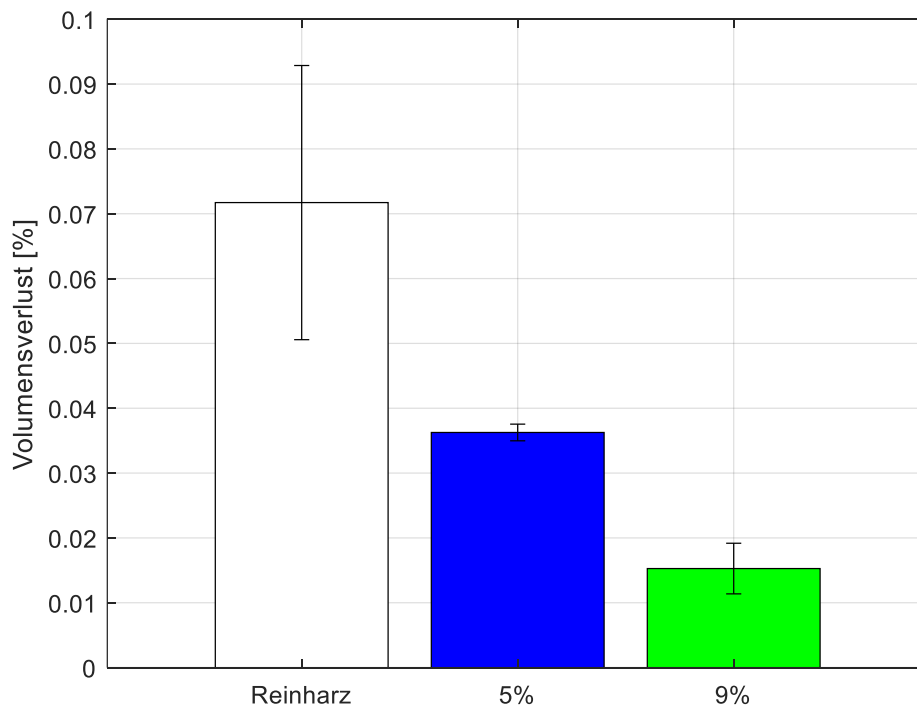


Abbildung 28: Verlauf der Schrumpfung einer 9%-HSS.

Das 9%-HSS erreicht den Tiefpunkt der Schrumpfung statistisch gesehen gleich wie die vorher betrachteten Harzsysteme. Hier ist allerdings auch im Mittel eine anschließende Expansion bis Stunde 20 zu beobachten.

Die Ergebnisse der Schrumpfversuche zeigen, dass das Reinharz die größte Schrumpfung aufweist. In Abbildung 31 sind die Volumensverluste der Harzsysteme nach 24 Stunden zusammengefasst. Der Verlust des Reinharzes beträgt 7,65 % (Standardabweichung $\pm 2,91$), die 5%-Mischung verliert 3,62 % ($\pm 0,12$) und die 9%-Mischung 1,52 % ($\pm 0,38$).



Ab-

bildung 29: Volumensverlust nach 24 h. Das Reinharz verliert über die Zeit 7,17 % ($\pm 2,11$ %), die 5%-Mischung 3,62 % ($\pm 0,13$ %) und die 9%-Mischung 1,52 % ($\pm 0,39$ %).

Der Zeitliche Verlauf ist in Abbildung 30 dargestellt. Analog zu den Volumensverlusten ist die Schrumpfungskurve des Reinharzes die Steilste, die Kurve der 9%-Mischung fällt am flachsten. Anzuleiten aus der Darstellung ist, dass nach 15 Stunden die Schrumpfung abgeschlossen ist. Der Variationskoeffizient (VK) für das Reinharz am größten mit 0,0284 im Mittel. Der mittlere VK der 5%-Mischung liegt bei 0,013, für 9% bei 0,0039.

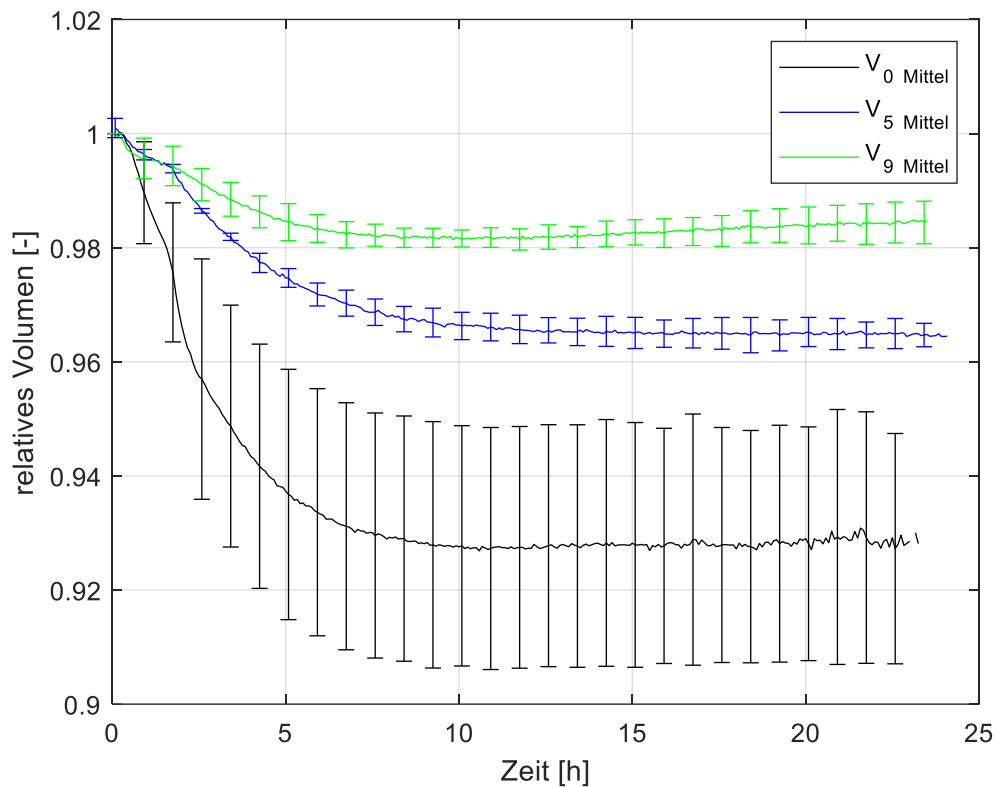


Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf der Schrumpfung. Dargestellt ist der Mittelwert aus drei Versuchen mit Variationskoeffizient. Der Variationskoeffizient wurde zur besseren Darstellung gewählt. Der Variationskoeffizient des Reinharz ist im Mittel 0,0284, für 5% 0,013, für 9% 0,0039

Die Kurven wurden einem exponentiellen Modell nach Formel (14) angeglichen.

$$f(x) = ae^{bx} + ce^{dx} \tag{14}$$

Daraus ergeben sich die Kurven, die in Abbildung 31 abgebildet sind. Die genauen Koeffizienten a und c sowie die Exponenten b und d sind in Tabelle 6 aufgelistet. Der Term c^{dx} ist für die drei Harzsysteme vergleichbar. Demnach ist der Term a^{bx} ausschlaggebend. Der Koeffizient a des Reinharzes ist fast doppelt so groß wie der a-Koeffizient des 5%-HSS und dreimal so groß wie der a-Koeffizient des 9%-HSS. Die angeglichenen Kurven zeigen auch mathematisch, dass die Schrumpfung des Reinharzes am stärksten von den hier gezeigten Harzsystemen ausfällt.

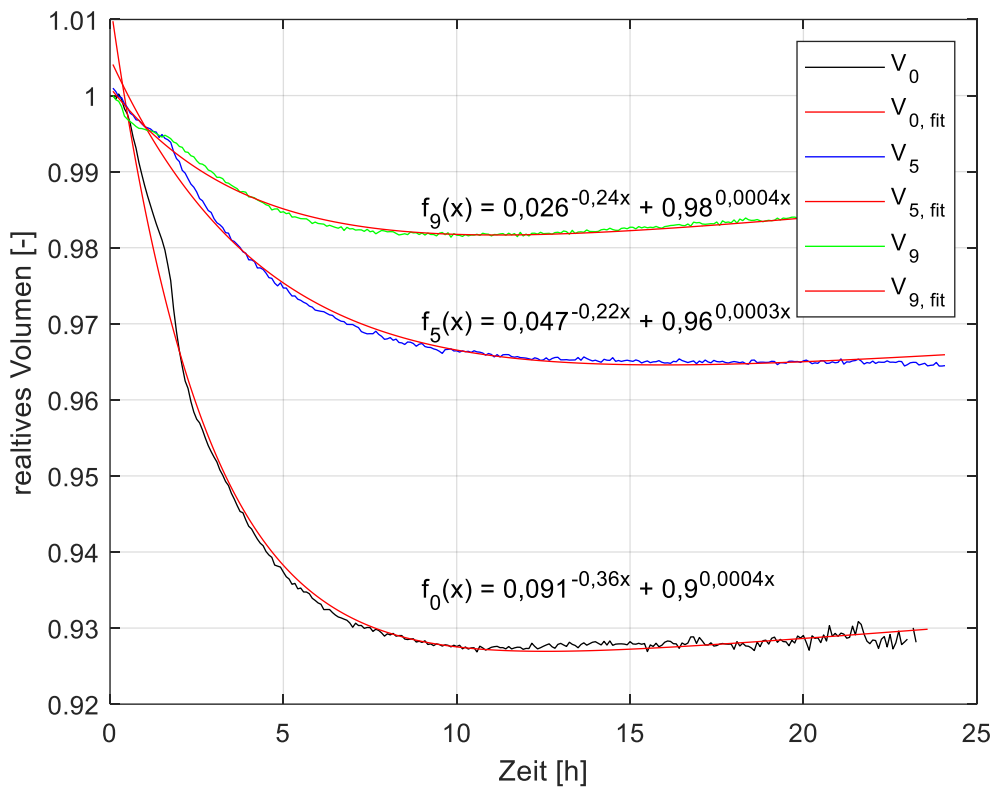


Abbildung 31: Angeglichene Kurven der Harzsysteme. Der Term c^{dx} ist für die Harzsysteme vergleichbar. Im Term a^{bx} weist das Reinharz den größten Koeffizienten und den größten Exponenten auf.

Tabelle 7: Koeffizienten und Exponenten der in Abbildung 31 gezeigten Kurven (Vertrauensgrenze: 95 %)

HSS	a	b	c	d
Reinharz	0,09085	-0,3613	0,9216	0,0003772
5%-HSS	0,04661	-0,2197	0,9583	0,0003196
9%-HSS	0,02603	-0,2376	0,975	0,0004425

Von den jeweiligen Funktionsgleichungen $f_0(x)$, $f_5(x)$ und $f_9(x)$ wurden die erste und die zweite Ableitung gebildet. Als Definitionsbereich wurde $D_f = [0, 24]$ gewählt. Die erste Ableitung der Funktion lautet

$$f'(x) = ab e^{bx} + cd e^{dx} \quad (18)$$

Die zweite Ableitung lautet

$$f''(x) = abb e^{bx} + cdd e^{dx} \quad (19)$$

Die Stammfunktion steht in Formel (14). Für $f_0(x)$ ergibt das einen Tiefpunkt am Punkt 12,57, für $f_5(x)$ an der Stelle 11,16 und für $f_9(x)$ an der Stelle 15,95. Die Extrempunkte und das Monotonieverhalten der jeweiligen Funktionen sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 8: Extrempunkte und Monotonieverhalten der gefitteten Funktionen $f_0(x)$, $f_5(x)$ und $f_9(x)$.

f(x)	Verhalten	Extrem- punkt	Koordinaten (x y)	Verhalten
$f_0(x)$	Streng monoton fallend	Tiefpunkt	(12,57 0,9269)	Streng monoton steigend
$f_5(x)$	Streng monoton fallend	Tiefpunkt	(11,16 0,9657)	Streng monoton steigend
$f_9(x)$	Streng monoton fallend	Tiefpunkt	(15,95 0,9825)	Streng monoton steigend

Daraus folgt, dass das Volumen im Reinharz seinen Tiefpunkt im Mittel nach 12:34 h erreicht, bei einem mittleren Volumensverlust von 7,3 %. Das 5%-HSS erreicht den Tiefpunkt früher, im Schnitt nach 11:09 h. Es verliert im Mittel 3,43 % des Ursprungsvolumens. Das 9%-HSS verliert am Tiefpunkt am wenigsten (1,75 % im Mittel) und erreicht das kleinste Volumen nach 15:57 h.

Das Gefälle der Funktionen ist jeweils im ersten Punkt am größten. Für $f_0(x)$ ergibt sich ein maximales Gefälle von -0,0325, für $f_5(x)$ -0,01 und für $f_9(x)$ ein maximales Gefälle von -0,006. Daraus ergibt sich die größte Volumens-Abnahmerate in den ersten 10 Sekunden für das jeweilige Harzsystem. Tabelle 8 fasst die Ergebnisse der DIC-Messungen zusammen.

Tabelle 9: Zusammenfassung der DIC-Ergebnisse.

Harzsystem	Volumensverlust nach 24 h [%]	Maximaler Vo- lumensverlust [%]	Zeit- punkt [h]	Größte Abnahmerate	Zeit- punkt [h]
Reinharz	7,17 (\pm 2,11)	7,3	12:34	-0,0325	0-0,003

Harzsystem	Volumensverlust nach 24 h [%]	Maximaler Volumensverlust [%]	Vo-zeitpunkt [h]	Größte Abnahmerate	Zeitpunkt [h]
5%-HSS	3,62 (± 0,13)	3,43	11:09	-0,0099	0-0,003
9%-HSS	1,52 (± 0,39)	1,75	15:57	-0,0058	0-0,003

Die Schrumpfung entfällt für einen Großteil auf die Harzmatrix im jeweiligen Harzsystem. Im Reinharz entfällt naturgemäß die Schrumpfung vollständig auf das Harz. Im 5%-HSS und im 9%-HSS ist eine kleine Abweichung zu sehen. Diese Abweichung geschieht jeweils in den ersten 12 Stunden. Demnach ist nicht die komplette Schrumpfung dieser zwei Harz-Silica-Systeme dem Harz zuzuweisen. Abbildung 32 stellt die Schrumpfung des Harzanteils im Verhältnis zum Gesamtvolumen zum jeweiligen Zeitpunkt über die Zeit grafisch dar. In der Darstellung wurden die Silicaanteile rausgerechnet.

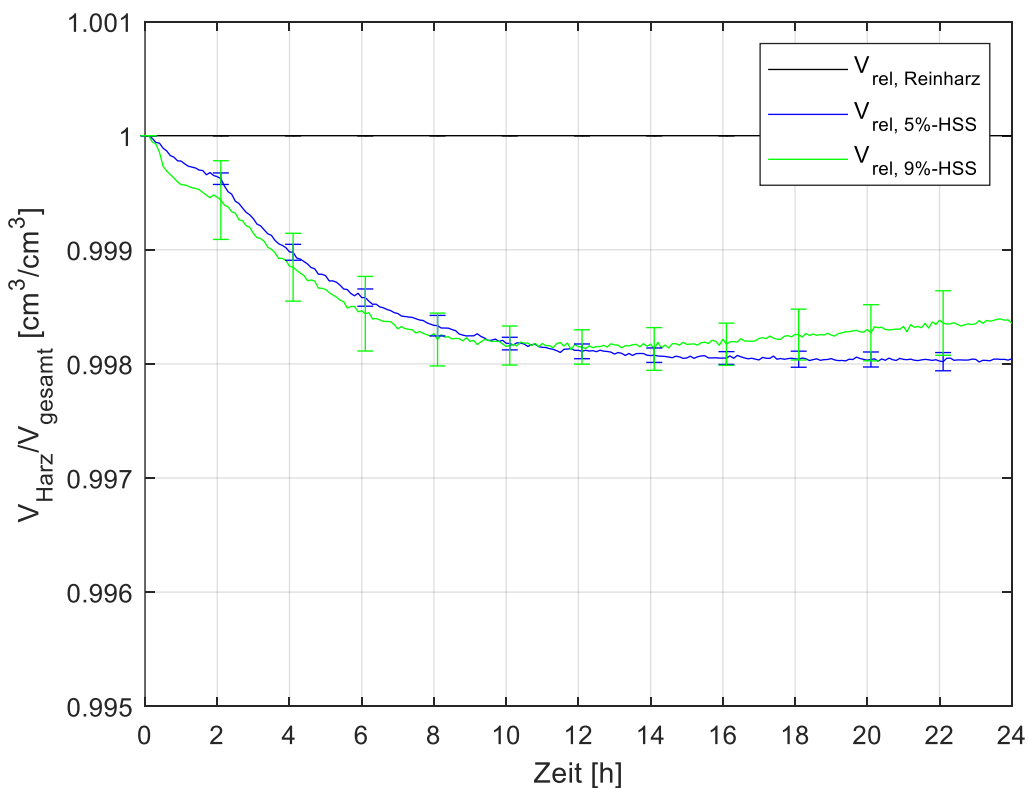


Abbildung 32: Anteile des Harzvolumens an der Schrumpfung des Gesamtvolumens. In den beladenen Harzsystemen 5%-HSS und 9%-HSS ist eine geringe Abweichung zu erkennen. Die

Abweichungen in den Harz-Silica-Systemen von weniger als 2% kann nicht als chemische Schrumpfung interpretiert werden.

5.4. Ergebnisse der Temperaturmessungen

Die gemessenen Temperaturen verlaufen analog zu den gemessenen Volumensänderungen, jedoch in umgekehrter Reihenfolge. Die mittleren Temperaturverläufe relativ zur Raumtemperatur sind in Abbildung 33 dargestellt. Die relative Temperatur wurde deshalb gewählt, da die Außentemperaturen der verschiedenen Experimente sehr unterschiedlich waren und durch Berechnung der Relativen Temperatur eine Vergleichbarkeit hergestellt wurde. Zu erkennen ist, dass die Innentemperatur in der 9%-Mischung relativ zur Raumtemperatur am höchsten beginnt, bei 109 % der Raumtemperatur und am tiefsten fällt. Die 9%-Mischung ist die einzige Mischung, die nahe um 1 oszilliert. Die mittlere Temperatur im Reinharz und in der 5%-Mischung verläuft stets über der Raumtemperatur. Die Temperatur in der 5%-Mischung ist im Vergleich am höchsten relativ zu Raumtemperatur über die Zeit und weist die geringste Abnahme auf.

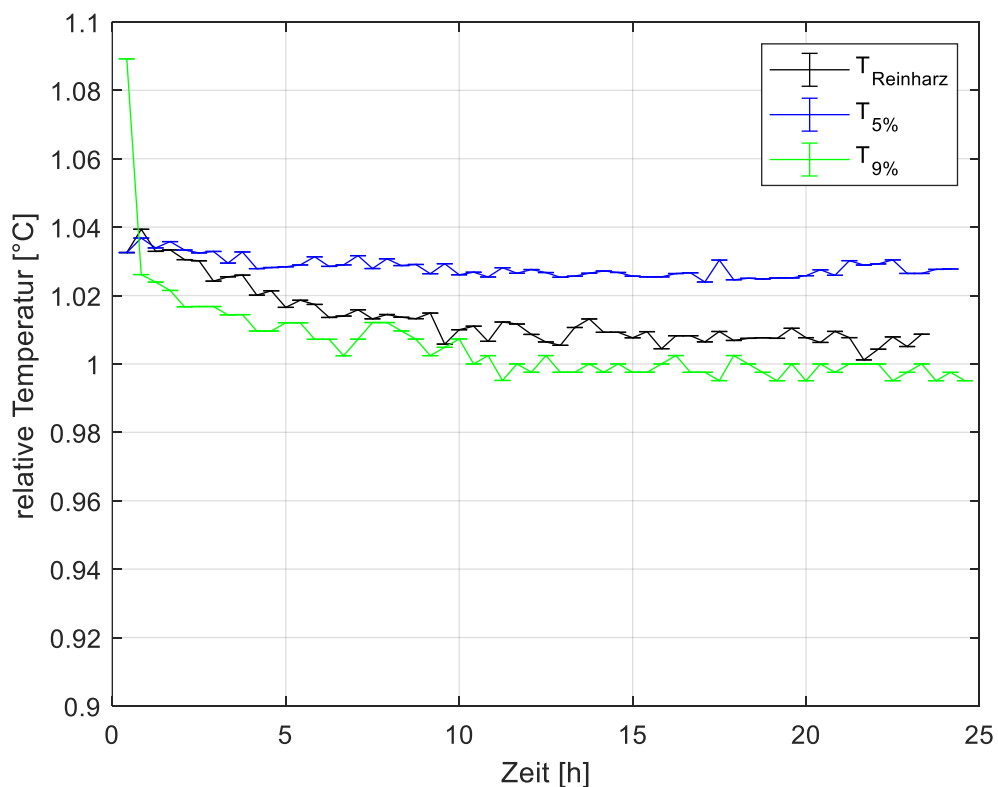


Abbildung 33: Mittlere Temperaturverläufe der Schrumpfversuche.

5.5. Ergebnisse der DSC-Messungen

Bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} und einer Maximaltemperatur von 200 °C weist das Reinharz eine Enthalpie von $383,17 \text{ J g}^{-1}$ auf. Das Harz mit 5 % Silica und das Harz mit 9 % Silica weisen deutlich niedrigere Enthalpien mit $346,08 \text{ J g}^{-1}$ beziehungsweise $305,55 \text{ J g}^{-1}$ auf. Abbildung 34 stellt die Kurven bildlich dar.

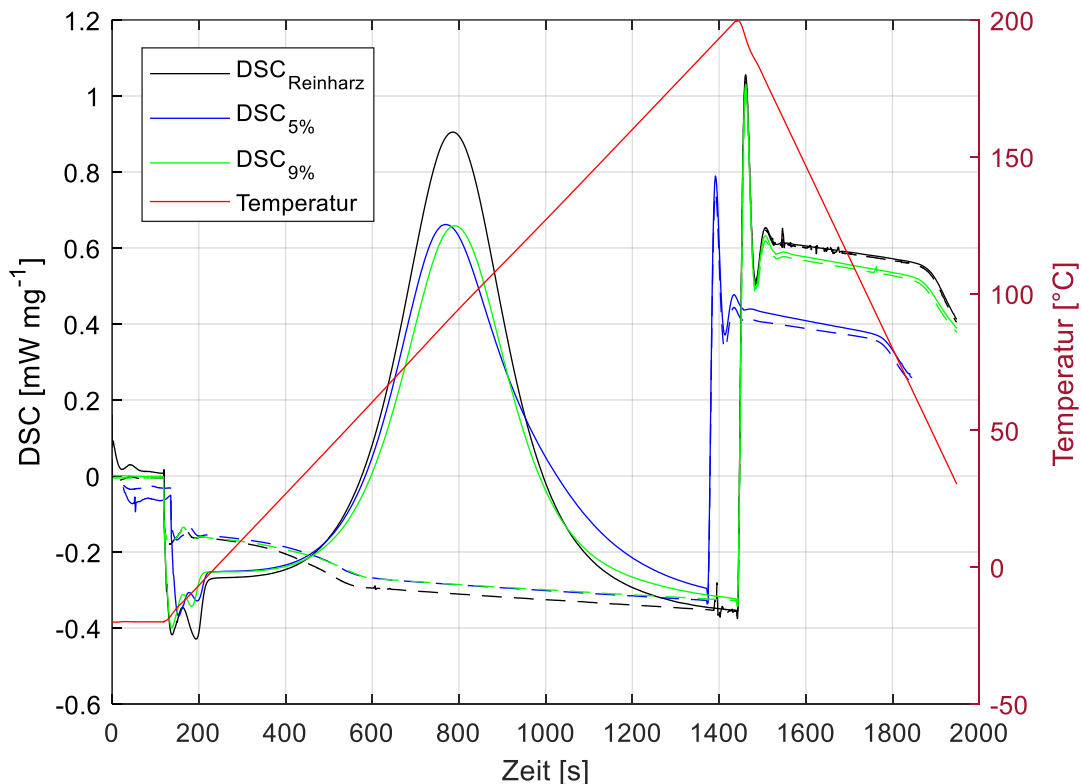


Abbildung 34: Mittlere Enthalpien der DSC-Versuche bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} . Das Reinharz weist eine spezifische Energie von $383,17 \text{ J g}^{-1}$, das 5%ige Gemisch $346,08 \text{ J g}^{-1}$ und das 9%ige $305,55 \text{ J g}^{-1}$.

Bezogen auf die mittlere Harzmasse (reine Harzmasse aus der mittleren Probenmasse) ergeben sich die Energien der exothermen Reaktionen. Diese sind für das Reinharz $38,99 \text{ J} (\pm 0,1103)$, für das Harz mit 5 % Silica $30,56 \text{ J} (\pm 0,0924)$ und für das $9 \text{ % Harz-Silica-Gemisch}$ $24,78 \text{ J} (\pm 0,1046)$, wie in Abbildung 35 dargestellt. Demnach entstehen in 5%-HSS nur mehr $78,38 \text{ %}$ der Energie im Reinharz, im 9%-HSS $63,55 \text{ %}$.

Die Verhältnisse von den beladenen Proben zu den Reinharzproben sind im 5%-HS: $86,74 \text{ %}$, 9%-HSS: $79,67 \text{ %}$.

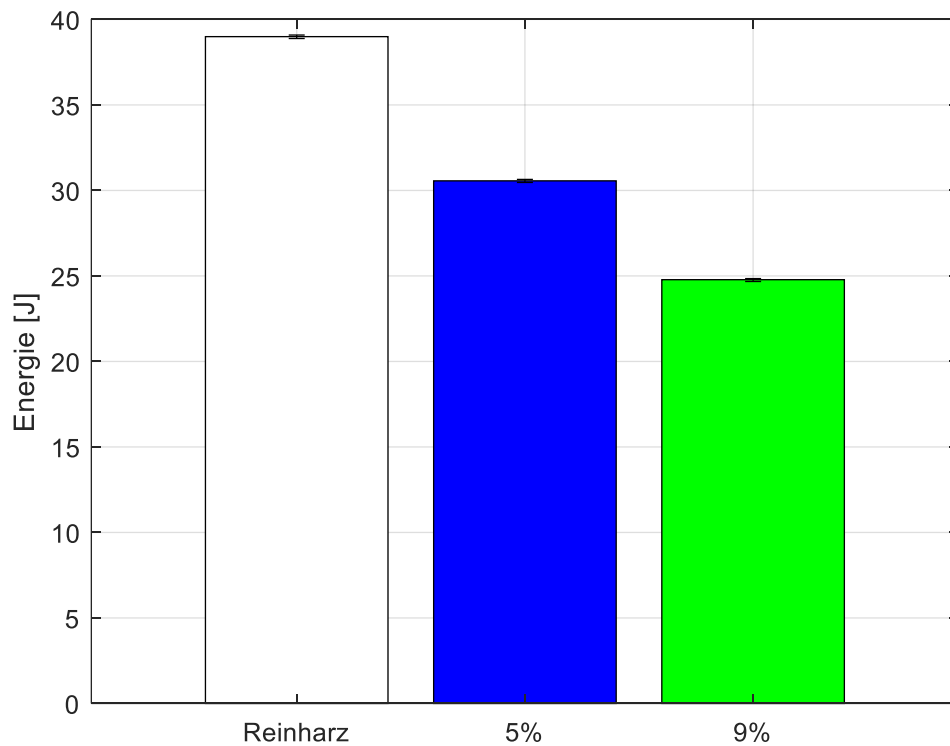


Abbildung 35: Exotherme Energien der Reaktionen. Im Reinharz entstehen 38,99 J ($\pm 0,1103$), im 5%-HSS 30,56 J ($\pm 0,0924$) und im 9%-HSS 24,78 J ($\pm 0,1046$).

Enthalpiekurven der Isothermentests sind in Abbildung 36 dargestellt. Einen Überblick über die Reaktionsenergien und Restenergien gibt Abbildung 38. Die Werte der Energien sind in Tabelle 9 aufgelistet. Auf die Isothermentests folgten Rampentests (Abbildung 37), um die Restenthalpie zu erhalten.

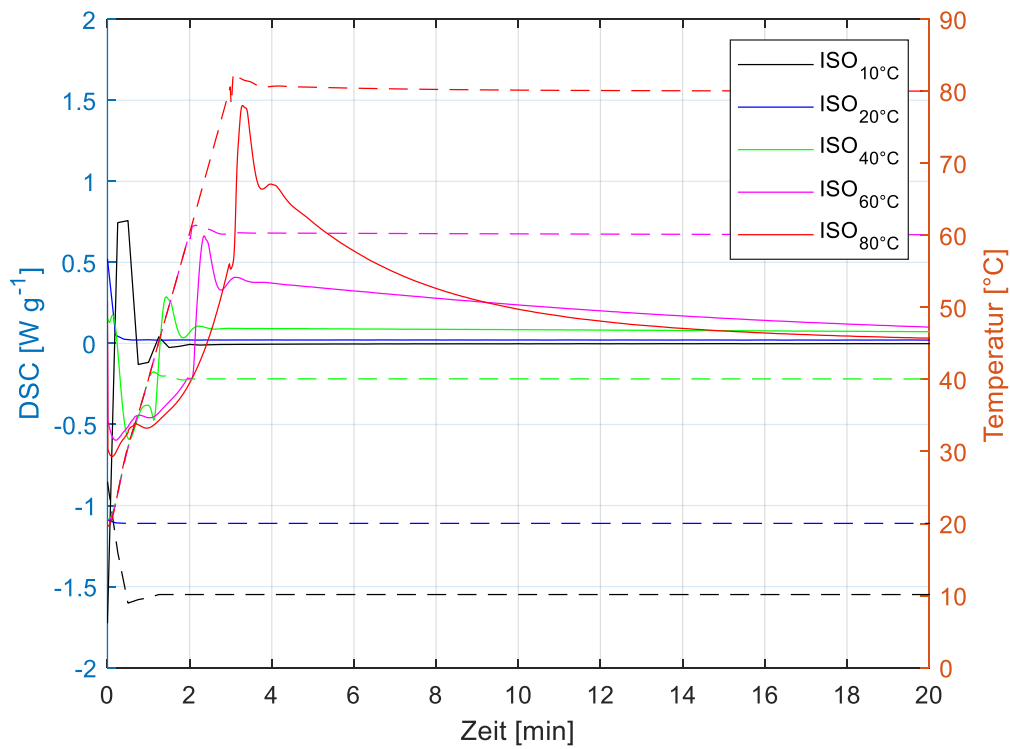


Abbildung 36: Enthalpiekurven der Isothermentests. ISO80 (rot) weist den höchsten Peak auf, gefolgt von ISO60 und ISO40. Die gestrichelten Linien stellen die Temperatur des jeweiligen Versuches dar.

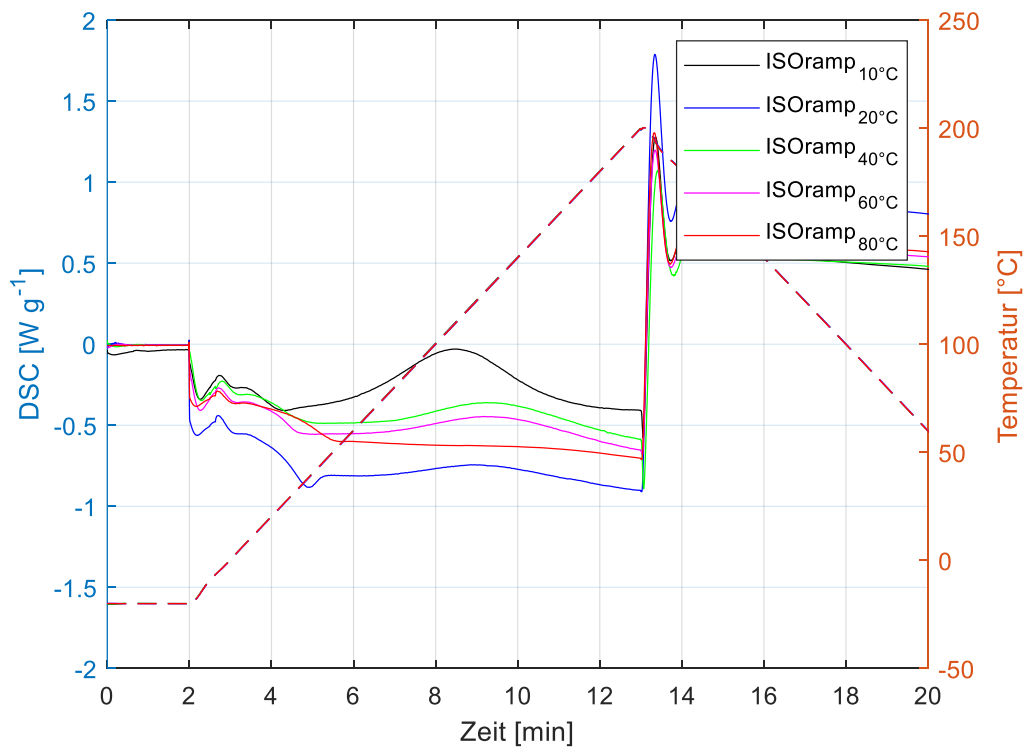


Abbildung 37: Darstellung der Restenthalpie nach den Isothermentests. Es ist zu erkennen, dass auf ISO₈₀ jedes reaktive Material während der Versuchszeit reagieren konnte. In allen weiteren Durchgängen ist Restenthalpie im Material nachweisbar.

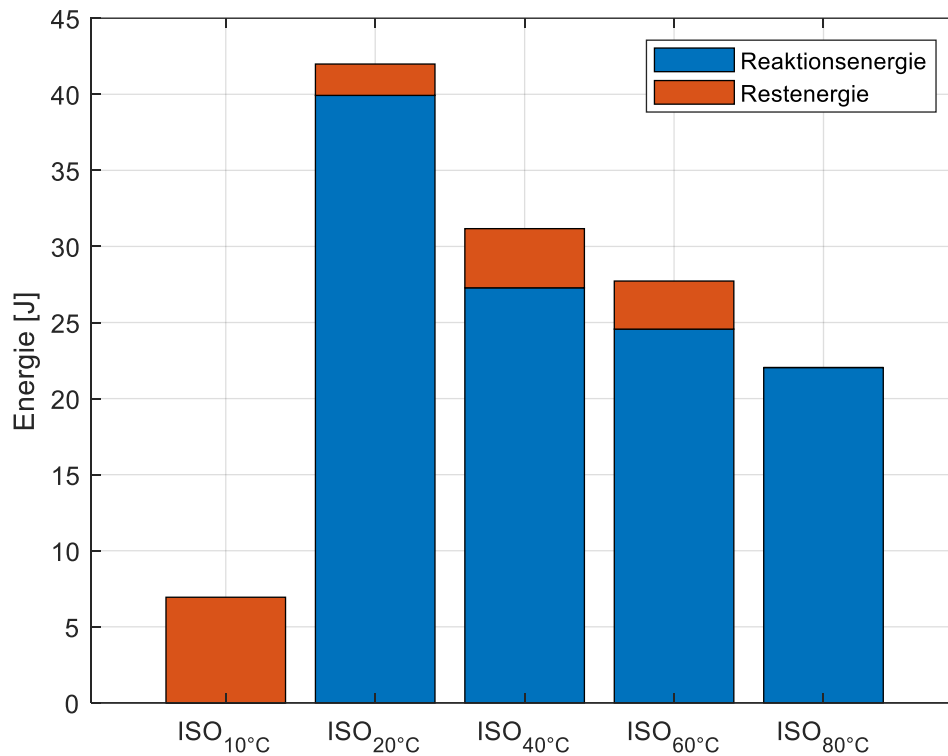


Abbildung 38: Reaktions- und Restenergien der Isothermentests.

Tabelle 10: Energien der Isothermentests.

Temperatur [°C]	Energie [J]	Restenergie [J]
10	-	6,94
20	39,92	2,06
40	27,28	3,89
60	24,57	3,16

Temperatur [°C]	Energie [J]	Restenergie [J]
80	22,04	-

5.6. Ergebnisse der Dichtemessung

Die Ergebnisse der Dichtemessungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 11: Ergebnisse der Dichtemessungen.

Masse [g]	0%_1	0%_2	5%_1	5%_2	9%_1	9%_2
an Luft	1,793	0,756	0,646	0,698	5,640	5,721
im Wasser	1,566	0,656	0,546	0,593	4,702	4,804
$m_{\text{Luft}} / m_{\text{Wasser}}$	1,145	1,152	1,183	1,177	1,199	1,191
$\rho_{\text{Mittel}} [\text{g cm}^{-3}]$	1,1485		1,18		1,195	

Es ist erkennbar, dass mit zunehmender Silicakonzentration im Harz-Silica-System die Dichte zunimmt.

6. Diskussion

In diesem Kapitel werden die Versuchsdurchführung, die DIC- sowie DSC-Ergebnisse diskutiert und mit der Literatur verglichen. Eine zusammenführende Diskussion diesen Teil abschließen.

6.1. Diskussion der Versuchsdurchführung

Für diese Arbeit wurden mit mineralischen Füllstoffen beladenen Harzsysteme mit dem Reinharzsystem in ihrer Aushärtung verglichen. Die Herausforderung war die reproduzierbare Herstellung eines Probenkörpers. Um die Replizierbarkeit zu gewährleisten, wurde erst ein geeignetes Protokoll gesucht. Dieses Protokoll sollte gewährleisten, dass der Körper nur von den inneren Reaktionen des Harzes beeinflusst werden kann. Als große Herausforderung stellten sich im Harz eingeschlossene Luftblasen heraus. Diese sind ein ungewünschter Einfluss, welche im Nachhinein nicht nur die physikalischen Eigenschaften, wie die Härte des Harzes herabsenken, sie können auch Einfluss auf die Reaktion nehmen, zum Beispiel durch Isolation. Ebenfalls verfälschen ausgasende Luftpartien die gemessenen Daten durch die Verschiebung der Oberfläche. Dieses Problem konnte durch das Entgasen der mit Silica versetzten Harzkomponente gelöst werden. Um reines Harz ohne Lufteinschlüsse zu generieren, können Harz- und Härterkomponente unter Vakuum vermengt werden (Afendi et al. 2005). Dies wurde aus folgenden Gründen nicht ausgeführt:

- Zu großer Materialaufwand: der benutzte Vakuumrührer benötigt eine Füllhöhe, die mindestens 50-100 g Harz entsprechen. Für jeden Versuchsansatz kann aber nur ein kleiner Teil davon für die DIC-Messung verwertet werden. Gerechtfertigt würde dieser Aufwand nur, wenn zusätzlich noch Proben für Zugversuche aus dem übrig gebliebenen Material hergestellt werden.
- Zeitaufwand der Durchmischung: Der Kraft- und damit Zeitaufwand der Mischung steigt proportional zur Silicakonzentration in der Harzkomponente, da die Viskosität steigt. Das hat zur Folge, dass die ersten Reaktionsminuten nicht aufgenommen werden konnten. Da es der Anspruch dieser Arbeit war, die Reaktion so vollständig wie möglich abzubilden, wurde dieser Ansatz nicht angewandt. Ebenfalls muss bei dieser Durchführung auch die Topfzeit des Harzes bedacht werden. Nach Überschreitung der Topfzeit können Verluste von Material und Laborgerätschaften entstehen.

- Begrenzter Anwendungsbereich des Vakuurnührers: Der Vakuurnührer kann das Material nur so lange durchmischen, solange die Viskosität niedrig genug ist. Ist die Viskosität aufgrund einer zu hohen Silicakonzentration zu hoch, kann der Härter nicht mit der Harzkomponente zu einem homogenen Harz-Silica-System vermengt werden. Selbst wenn die Viskosität der Härterkomponente angepasst werden würde, würde wieder der Zeitaufwand zum Tragen kommen.

Für ausreichend gute Ergebnisse reicht es, das Harz-Silica-Gemisch eine genügend lange Zeit im evakuierten Vakuumofen stehen zu lassen (Afendi et al. 2005). Die Zugabe von Netz- und Dispergieradditiven kann ebenfalls zu einer besseren Einmischung der Silicapartikel in die Harzkomponente beisteuern. Dieser wurde zugegen, um eine Höhere Silicakonzentration zu erzielen.

Versuchsdurchführung der Reinharzversuche

Die Verwendung einer ultradünnen Polymerfolie als Träger eines Kontrastmusters ist zielführend und wird auch in der Literatur beschrieben (Kravchenko et al. 2015; Motagi 2019). (Kravchenko et al. 2015) wandten diese Methode auf ein vorgehärtetes Harzsystem an. Damit ist eine Verschiebung der Folie, welche auf Grund von Strömungen im noch hochviskosen Harz auftreten können, wahrscheinlich ausgeschlossen. (Motagi 2019)) konnte diese Methode bereits anwenden. Es wurde allerdings darauf verzichtet, die gesamte Fläche des Harzes zu bedecken. Stattdessen wurde eine, nach Angaben des Autors, repräsentative Fläche des Harzes mit einer mit Kontrastmuster besprühter Folie abgedeckt. Zum Schutz vor Verschiebung durch äußere Einflüsse (zum Beispiel Luftströmungen) wurde eine Aluminiumkonstruktion als Abdeckung über die Folie gesetzt. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass weder eine ausreichende Vorhärtung noch eine Fixierung der aufgelegten Folie notwendig sind. Zwar kann es zu Verschiebungen der Folie unmittelbar nach Auflegung kommen. Diesem Effekt sollte durch Anpassung des DIC-Protokolls mit mehreren in kurzen Abständen folgenden Startbildern begegnet werden. Die Daten der Reinharzmessungen weisen jedoch eine solche Verschiebung nicht auf. Es kann ebenfalls durch eine Flächenvergrößerung der aufgelegten Folie ein verbesserter Verschiebungsschutz erreicht werden. Die Folie muss dabei deutlich größer als die zu messende Fläche ausgelegt werden, sodass sie nicht nur auf dem Harz, sondern auch auf dem Probenhalter aufliegt. Durch die Haftung am Probenhalter ist einer Verschiebung in den ersten 30 Minuten vorgebeugt und es können immer noch verlässliche Ergebnisse erzielt werden. Hinsichtlich der gemessenen Fläche ist es sinnvoll eine möglichst große Fläche zu messen, um eine große Anzahl an Punkten aufnehmen zu können. Es wurde im Laufe der Arbeit festgestellt,

dass auf die ausreichende Feinheit des Musters geachtet werden muss, um auf der sehr begrenzten Fläche ausreichend Messpunkte über die Zeit sicherzustellen.

Es wurde nachgewiesen, dass die Folie selbst kleine Dehnungseffekte im Ölschwimmversuch aufweist. Da diese Effekte erst nach eineinhalb Stunden ein kritisches Ausmaß erreichen, wurden sie nicht weiter berücksichtigt. Der Gelpunkt des Harzes liegt bei 30-45 Minuten, die Haftung der Folie am Harz sollte groß genug sein, sodass die Eigendehnungseffekte der Folie unterdrückt werden.

Andererseits weisen die Reinharzversuche insgesamt große Abweichungen unter den drei Messungen auf. Dies liegt vor allem daran, dass das niederviskose Harz in den Zwischenraum der Aluminiumform ausgeronnen ist. Dies ist eine der Auslegung des Probenhalters und soll unter dem Punkt Versuchsaufbau in diesem Abschnitt betrachtet werden.

Versuchsdurchführung der Harz-Silica-Systeme

Die Herausforderung der mit Silicapartikeln beladenen Versuche war die Eliminierung von Gaseinschlüssen in der fertig gemischten Harz-Silica-Matrix. Es wurde angenommen, dass diese Gaseinschlüsse potenziell die Ergebnisse verfälschen. Diese Fehler können durch Gasaustritte an der Oberfläche, und der damit verbundenen Bewegung der Oberfläche, auftreten. Es wurde gezeigt, dass die meiste Luft beim Mischen der Silicapartikel in die Harzkomponente eingebracht wurden.

Die DIC-Versuchsdurchführung der 5%-HSS gestaltete sich einfach. Der Viskositätsunterschied zwischen der Harz-Silica-Mischung und der Härterkomponente erschwerte die Durchmischung nicht. Beim 9%-HSS musste die Viskosität der Härterkomponente durch Zugabe von Silicapartikel angepasst werden. Die Härter-Silica-Mischung musste ebenfalls entgast werden.

Versuchsaufbau

Die Verwendung zweier Kameras für die DIC führte zu der Möglichkeit, nicht nur die Verschiebung von Punkten auf der Oberfläche, sondern auch parallel zur Gravitation zu messen. Dadurch wurde es ermöglicht, die Schrumpfung in z-Richtung als treibende Kraft der Volumensänderung festzustellen.

Der gesamtheitliche DIC-Versuchsaufbau ist jedoch verbesserungswürdig. Die Versuche wurde in einem nichtisolierten, südseitlich gelegenen Raum mit beschränkten Abdunklungsmöglichkeiten durchgeführt. Die DIC wurde trotz sich ändernden Lichtverhältnissen scheinbar schwach beeinflusst. Die Temperatur wurde durch eine Klimaanlage möglichst konstant gehalten, jedoch könnten dadurch Luftströmungen innerhalb des Raumes entstanden sein. Auch die Sonneneinstrahlung kann die Luftströmungen be-

einflusst haben. Durch Aufheizen des Raumes und dem Aufstieg der erwärmten Luft kann es zu den Luftströmungen gekommen sein. Diese, im Verhältnis zum Harz, kalten Luftströmungen können Einfluss auf die Experimente genommen haben. Die Einflüsse wären die Herabsenkung der Raumtemperatur durch Umschichtung der Luft sowie Abtransport von Energie vom Versuchsaufbau.

Eine generelle Frage war die Auslegung des Probenhalters. Die in dieser Arbeit präsentierten Daten wurden einheitlich in einer runden Aluminiumform gemessen. Aus diesem Grund wurden ebenfalls Experimente mit einer Silikonform durchgeführt. Hier war die Herausforderung, die Ultralene-Folie faltenfrei auf das Harz zu legen. Da sowohl Silikonform als auch Folie elektrostatisch aufgeladen waren, wurde die Folie von der Form abgestoßen und fiel unkontrolliert auf das Harz. Dies war für die Messungen nicht geeignet. Daher wurde auf die Aluminiumform zurückgegriffen, auch um die Ergebnisse der Temperaturentwicklung mit denen der befüllten Messversuche vergleichbar zu halten. In Zukunft sollte entweder eine Aluminium- oder Stahlform aus einem Stück benutzt werden, oder die zweiteilige Form muss extra an den Spalten abgedichtet werden. Der Nachteil der Form aus einem Stück wäre die sehr aufwändige Reinigung nach der Aushärtung des Harzes. Die Schwierigkeit der Abdichtungsmethode wäre das genaue Berechnen des Volumens. Hier müsste man sich mit einer genauen Dosierung des Harzes behelfen. Ein weiterer Ansatz wäre das Annehmen eines abgeschätzten Volumens, um dann jeweils durch die Höhenänderung das relative Volumen (Volumen zum Zeitpunkt t pro Startvolumen) berechnen zu können. Es wäre auch denkbar, eine Silikonform zu nutzen. Dann müsste diese auf einem Untergrund platziert werden, auf dem sie elektrostatisch entladen werden könnte. Generell wären für dieses Harz alle möglichen Formen aus Silikon, Hartplastik oder Metall geeignet, da weder Außen- noch Innentemperatur besonders hoch sind und dadurch das Umgebungsmaterial nicht signifikant in seinen Dimensionen schwanken würde. Harze, deren Reaktionen mit höherer exothermer Energie ablaufen, sollten daher in Metallformen mit geringer Ausdehnung vermessen werden, um eine Verfälschung der Messergebnisse zu vermeiden.

Versuchsdurchführung der DSC-Versuche

Die DSC-Rampen-Messungen wurden nur auf einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Es wäre interessant, die Versuche unter weiteren Heizraten zu wiederholen. Um die gesamte Reaktion messen zu können, ist es notwendig, die vermengten Komponenten auf -20 °C abzukühlen, um bereits stattfindende Reaktionen zu verlangsamen. Durch diese Verlangsamung kann auf eine akkurate Einwaage des Materials in den Messtiegel geachtet werden.

6.2. Diskussion der DIC-Ergebnisse

Ziel der Arbeit war die Erforschung der Einflüsse von mineralischen Füllstoffen auf die Schrumpfung und Aushärtung auf ein Epoxidharzsystem. Es wurde gezeigt, dass Füllstoffe einen bemerkenswerten Einfluss auf die Schrumpfung und Aushärtung haben. Dabei wurde weder auf Form noch Korngrößenverteilung der hier verwendeten Silicapartikel geachtet.

Datenauswertung

Die Vernachlässigung der x- und y-Komponente der Punkteverschiebung (Verschiebungen auf der Harzoberfläche) zur Berechnung des Volumens wurde als richtig angenommen. Dafür sprechen Effekte, welche bei der Schrumpfung des Harzes auftreten. In den Experimenten zeigte sich, dass die Schrumpfung im Zentrum stärker ausfällt als an den Rändern. Die Punkte, welche anfangs auf einer Ebene lagen, weisen am Ende der Messung einen leichten Niveauunterschied auf. Die Punkte an den Rändern haben sich weniger parallel zur Gravitation bewegt als die Punkte in der Mitte. Dies liegt an der Adhäsion zwischen Harz und Aluminiumform. Von oben betrachtet entsteht der Eindruck, dass die Abstände der Punkte zueinander größer geworden sind. Abbildung 41 verdeutlicht das Argument.

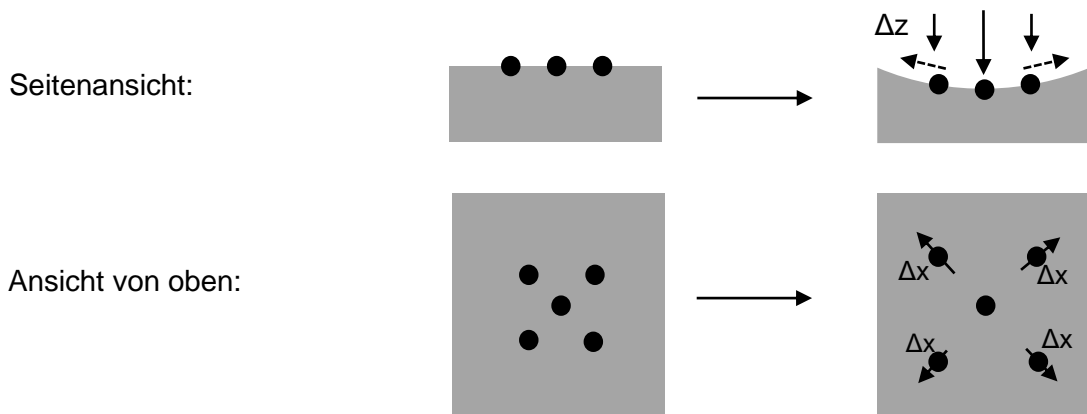


Abbildung 39: Modell zur Spannungsentwicklung auf der Probenoberfläche. Das Harz am Rand haftet durch Adhäsion länger am Rand der Aluminiumform und schrumpft dadurch langsamer als in der Mitte. Die Punkte befinden sich dadurch am Ende der Messung auf unterschiedlichen Höhenniveaus. Von oben betrachtet wirkt es, als hätten sich die Punkte voneinander weg bewegt. Daher wurde nur die z-Verschiebung bei der Volumensberechnung berücksichtigt.

Dieses Modell funktioniert ebenfalls, wenn sich eine Kuppel statt einer Schüssel bildet. Eine Kuppel würde entstehen, wenn an den Rändern die Schrumpfung die größte Ausprägung erfahren würde. Dann würde sich durch Kontraktion an den Seiten das Mate-

rial im Zentrum aufschieben. Dieses Schrumpfverhalten wurde teilweise auch im Versuch beobachtet. Der Effekt der unterschiedlichen Höhenniveaus wurde dadurch ausgeglichen, dass der Mittelwert der z-Verschiebung über die Fläche berechnet und zur Volumensberechnung verwendet wurde. So konnte die Zylinderformel auf das Harz angewandt werden.

Schrumpfung

In den durchgeführten Experimenten konnte über die Oberfläche eine konstante Schrumpfung beobachtet werden, jedoch keine anfängliche thermische Expansion. Das Reinharz weist dabei den größten Volumenschwund auf. Ein geringer Teil der Schrumpfung in den beladenen Proben entfällt scheinbar auf die Neuordnung der Silicapartikel.

Ein Grund, warum keine thermische Expansion beobachtet werden konnte, kann im Bezug auf das Reinharz auf seine Viskosität zurückgeführt werden. Wie im Abschnitt 6.1 diskutiert, fand Materialschwund beim Reinharz durch Abfließen statt. Es wäre demnach unter Umständen möglich, exotherme Expansion im Reinharz zu beobachten. Dadurch lässt sich auch die relativ starke Schrumpfung zu Beginn der Messung erklären.

Dass keine exotherme Expansion beobachtet werden konnte, könnte an vielen Faktoren liegen. Zum einen kann es an der chemischen Zusammensetzung des Harzes liegen. Der Vergleich mit anderen Epoxidharzen mit einer anderen Komponentenzusammensetzung könnte bei der Einordnung helfen, ob es bei dem vorliegenden Harz um ein Harz mit starker oder schwächerer exothermer Startreaktion handelt. Ein weiterer Faktor könnte die Umgebungstemperatur, beziehungsweise eine geringe Aktivierungstemperatur der Reaktion sein. Motagi (2019) konnte in DIC-Experimenten im Autoklaven zeigen, dass eine Expansion während der Zugabe von externer Energie stattfindet. Diese Energiezugabe wird bei gewissen Epoxidharzen als Aktivierungsenergie der Polymerisierungsreaktionen benötigt. Die Expansion findet während der Erhitzung der Umgebung statt. Bei konstanter Temperatur ist ein stetiger Abfall in z-Richtung zu beobachten. Das in dieser Arbeit untersuchte Harzsystem härtet bei Raumtemperatur aus. Daher ist bei den durchgeführten Experimenten keine zugeführte Aktivierungsenergie nötig. Ein weiterer Grund, warum keine Expansion erkennbar war, ist eine zu lange Mischzeit der Komponenten. Beim ersten Kontakt der Harz- und Härterkomponenten kommt es zu den ersten Reaktionen und dadurch zur Temperaturentwicklung. Dies wurde bei den DSC-Versuchen versucht zu unterbinden, indem die gemischten Chemikalien im ersten Schritt auf -20 abgekühlt wurden. Für den DIC-Versuch wäre eine Kühlung zu aufwendig, dadurch können allerdings die ersten Sekunden der Reak-

tion nicht beobachtet werden. Der Versuchsaufbau könnte insoweit erweitert werden, dass die Mischung im Probenhalter geschieht und dadurch bereits Temperaturmessungen durchgeführt werden können. Diese Temperaturdaten könnten dann Aufschluss über die exothermen Reaktionen geben. Auch die Mischung mithilfe einer Mischpistole wäre denkbar, allerdings wesentlich materialaufwendiger, da viel Material im Lauf der Pistole verbleiben würde. Des Weiteren müsste das Harz die richtige Konsistenz aufweisen. Ein zu flüssiges Harz würde einfach unkontrolliert auslaufen, ein zu viskoses Harzsystem würde einen hohen Druck erfordern, um in dieser Apparatur durchmischt zu werden. Daher wurden in dieser Arbeit die Komponenten per Hand gemischt und ausgebracht. Ein vierter Grund einer niedrigen Exothermen Expansion könnte der Reaktionsmechanismus des Harzes sein. Im Modell wird angenommen, dass die exotherme Reaktion die erste treibende Kraft ist, die festgestellt werden kann. Weitere Mechanismen laufen ebenfalls, haben aber nur einen geringen Einfluss auf die Volumensänderung. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche lassen allerdings darauf schließen, dass auch schon statische Druckeffekte beziehungsweise chemische Schrumpfung in allen Phasen vorherrschend sind. Mit Druckeffekt ist der Luftdruck gemeint, der auf die Oberfläche des Probenkörpers einwirkt. Dieser Effekt kann nur auf die freie Oberfläche wirken, da die sonstigen Flächen von Aluminium umgeben sind, welches keine Kräfte auf den Probenkörper auswirkt. Ob der statische Luftdruck einen Einfluss auf die Schrumpfung eines Probenkörpers ausübt, lässt sich durch weitere Experimente zeigen. Geeignete Methoden wären unter anderem der Standard ASTM D2566 oder die Volumensbestimmung mittels Dichtemessung. Der Standard ASTM D2566 betrachtet dabei die Schrumpfung des Materials nach der Aushärtung relativ zum Startvolumen ohne mechanische Kraftwirkung. Im Gegensatz dazu steht die Volumensmessung mittels Dichtemessung. Dabei wird das Material in einer flexiblen Folie luftdicht verschlossen und in einem Medium gemessen. Dadurch herrscht von allen Seiten ein gleichmäßiger und konstanter Druck auf das zu messende Material. Etwaige Einflüsse des Umgebungsdrucks auf die Schrumpfung könnten so quantifiziert werden. Die gemessenen Werte der Schrumpfung liegen im Rahmen der in der Literatur angegebenen Werte (siehe dazu Absatz 3.5.6 Werte der Harz-schrumpfung in der Literatur). Das Reinharz weist mit einer mittleren Schrumpfung von 7,17 % einen sehr hohen Wert auf, verglichen mit angegeben Werten, Hier ist die Standardabweichung der Messungen allerdings relativ groß. Des Weiteren wurden die Methoden nicht am selben Harz erprobt, was einen direkten Vergleich der Werte unmöglich macht. Man kann daher davon ausgehen, dass die gewählte Methode der digitalen Bildkorrelation verlässliche Daten liefert, welche vergleichbar mit den Werten bereits beschriebener Methoden sind. Um absolute Gewissheit zu erlangen, müssten weitere Experimente mithilfe un-

terschiedlicher Methoden durchgeführt werden. Anbieten würden sich Dichtemessungen nach Li et al. (2004) und Quecksilberdilatometrie nach Exner et al. (2016), da die in diesen angegebenen Daten sehr ähnlich zu den in dieser Arbeit gemessenen Daten sind.

6.3. Diskussion der DSC- und Temperaturergebnisse

Die freiwerdende messbare Energie scheint mit der Silicakonzentration im Harz zu korrelieren. Wie stark die Korrelation ist, muss mit einer Messreihe mit unterschiedlichen Silicakonzentrationen untersucht werden. Durch eine Messreihe könnte des Weiteren die maximal möglich Beladungsmenge herausgefunden werden. Es würde dadurch auch die Frage geklärt werden, ob die Menge der Silicapartikel oder das Herabsetzen der Reaktionsenergie die Aushärtung des Epoxidharzsystems verhindert.

Theoretisch können die Silicapartikel auf zweierlei Arten wirken. Sie können als Wärmespeicher dienen, beziehungsweise kann entstehende Reaktionsenergie in den Partikeln gespeichert werden. Die Partikel haben anfänglich dieselbe Temperatur wie die Harz- und Härterkomponenten. Die bei der Reaktion von Härter und Harz entstehende Wärme fließt in die bislang kalten Silicapartikel und wird nicht im DSC detektiert. Die Folge ist eine reduzierte Reaktionsenthalpie. Wäre es zu einem Wärmefluss aus dem HSS gekommen, müsste in der Basislinie ein entsprechendes Signal detektierbar gewesen sein, welches näherungsweise der aufgenommenen Energie entsprechen müsste. Die Energierückgabe konnte im DSC allerdings nicht gezeigt werden.

Daher ist es wahrscheinlicher, dass die Silicapartikel eine Barriere gegenüber der Reaktionspartner darstellen (Mahrholz et al. 2009). Eine höhere Silicakonzentration führt automatisch zu einer geringeren Menge an Harz- und Härterkomponenten im Probenkörper. Daraus folgen weniger Reaktionen sowie eine geringere Möglichkeit der Reaktionspartner lange Polymere zu bilden. Im Reinharz können die Reaktionspartner frei fließen und lange Polymerketten bilden. Es können theoretisch alle möglichen Reaktionen ablaufen und dadurch die größtmögliche Reaktionsenthalpie erzeugen. Eine leicht erhöhte Silicakonzentration führt zu einer Einschränkung der Monomere in ihrer Bewegung und in der Kettenbildung, da diese von der Anordnung der Partikel abhängt. Eng lagernde Partikel verhindern eine parallele Anordnung von Ketten zusätzlich. Bei einer sehr hohen Partikelkonzentration fällt auch die Lagerung der Partikel stärker ins Gewicht. Hier bildet das Harz einen Film um die Partikel. Die Ausbildung von langkettigen

Polymeren ist reduziert. Die Reaktionsenthalpie verringert sich durch die erwähnten Mechanismen.

7. Conclusio

Füllstoffe haben einen starken Einfluss auf die Aushärtung und dadurch auf die Schrumpfung von Epoxidharzsystemen. Abbildung 40-44 vergleichen die Reaktionen vom Reinharz und Silica-Harz-Systemen mit niedriger beziehungsweise hoher Silica-Konzentration. Im Reinharz fließen die Monomere frei und es können theoretisch die maximale Anzahl der Harz-Härterreaktionen stattfinden. Daraus folgen die maximal mögliche Reaktionsenthalpie und dementsprechend eine hohe Temperaturentwicklung im Harz. Die entstandenen Polymerketten können sich parallel anordnen oder dreidimensionale Tertiärstrukturen bilden (Abbildung 40). Eine Parallele Anordnung würde zur maximalen Schrumpfung führen, da der Zwischenraum zwischen den Polymeren bei dieser Anordnung minimiert werden würde. In den beladenen Harzsystemen hängt die Bewegungsfreiheit der Monomere von der Konzentration der Partikel ab. Bei der Schrumpfung lagern sich diese enger zusammen. Dadurch entsteht ein nichtchemischer Teil der Schrumpfung. Des Weiteren behindern die Partikel die Ausbildung eines umfassenden Netzwerkes (Abbildung 41). Die Konzentration von reaktivem Material wird ebenfalls durch die Zugabe der Partikel reduziert. Daraus folgt, dass weniger Reaktionspartner zur Verfügung stehen und diese unter Umständen durch Partikel getrennt werden. Polymerketten werden in ihrer Länge begrenzt. Mit der reduzierten Konzentration an reaktivem Material geht eine Reduzierung der Schrumpfung sowie der Reaktionsenthalpie und der freiwerdenden Energie einher. Die Schrumpfung wird dadurch begrenzt, dass die Partikel selbst nicht an der Schrumpfung teilnehmen und die Anordnung der Polymerketten nicht optimal vollzogen werden kann (Abbildung 42). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass gute und zielführende Ergebnisse mithilfe der DIC-Methode sowie der DSC-Methode gesammelt und zu einem zusammenhängenden Bild zusammengefügt werden konnten. Diese Ergebnisse waren vergleichbar mit den in der Literatur angegebenen Erkenntnissen.

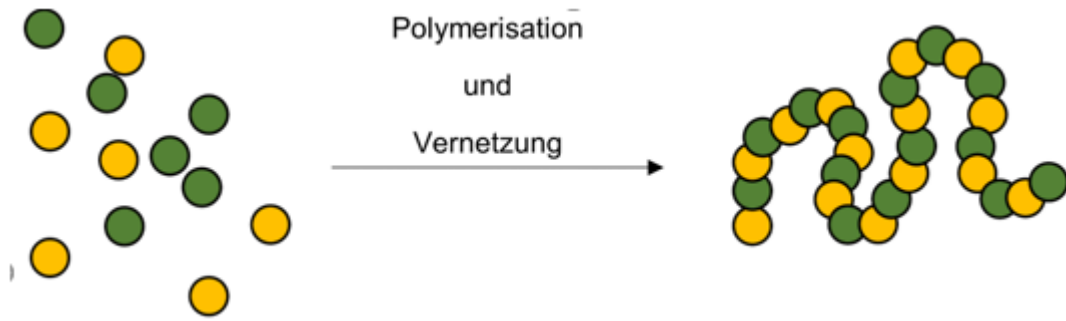


Abbildung 40: Polymerisation im Reharz. Die Komponenten können sich ungehindert bewegen und miteinander reagieren. Es entstehen lange Polymerketten. Polymere können sich frei falten oder parallel anordnen.

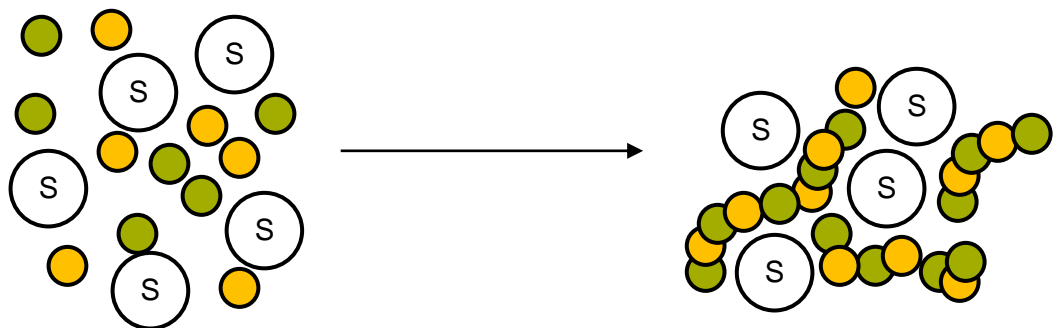


Abbildung 41: Polymerisation im Harz-Silica-System mit niedriger Silicakonzentration. Die Polymere bilden sich um die Partikel (weiße Kugeln). Polymerkettenlänge, freie Windungen oder parallele Anordnung der Polymerketten sind von den Abständen zwischen den Partikeln abhängig.

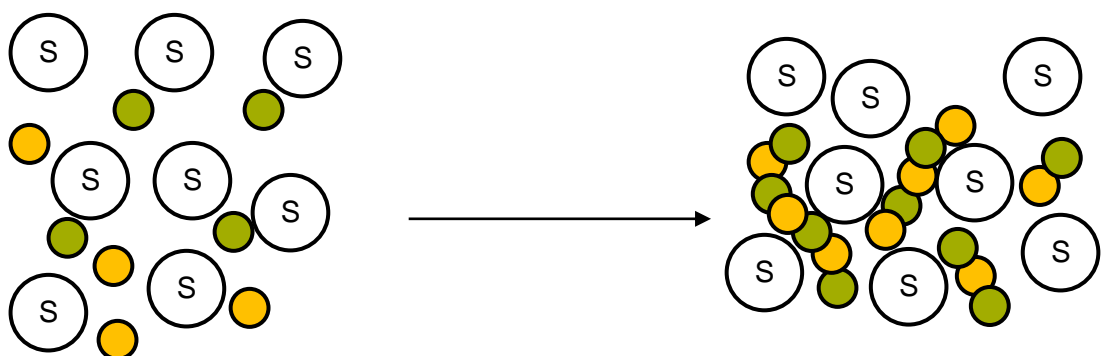


Abbildung 42: Polymerisation im Harz-Silica-System mit hoher Silicakonzentration. Bei der Schrumpfung lagern sich auch die Partikel enger zusammen. Das Harz ist nun ein Film zwischen den Silicapartikeln. Die Harzmatrix kann kaum fließen, wodurch Ketten kurz bleiben und Bindungen zwischen Ketten schwach ausgeprägt sind.

8. Ausblick

Die vorliegende Arbeit hat aufgezeigt, dass der hier besprochene Versuchsaufbau ziel führend, aber verbesserungswürdig ist. Es müssen Verbesserungen des Probenhalters erreicht werden, um vermehrt niederviskose Epoxidharze vermessen zu können.

Zur Weiterentwicklung dieser Arbeit ist der Einsatz von in Teil 3.5 beschriebenen Methoden zur Schrumpfunguntersuchung von Epoxidharzen notwendig. Dies würde die Zuverlässigkeit der in dieser Arbeit angewandten DIC-Methode entweder unterstützen oder Fehler aufzeigen. Des Weiteren werden dadurch die hier präsentierten Daten vergleichbar mit der Literatur.

Die DSC-Rampenversuche, welche in dieser Arbeit nur auf einer Heizrate von 10 K min^{-1} durchgeführt wurden, sollten auch auf niedrigeren, beziehungsweise höheren, Heizraten ausgeführt werden. Das Aushärten des Harzsystems mit und ohne Füllstoffe auf verschiedenen Heizraten könnte viele Informationen zur Aushärtungszeit und Aktivierungsenergie der Harzsysteme liefern (Nascimento et al. 2019). In der Literatur wird beschrieben, dass organische Füllstoffe die Aushärtungstemperatur senken (Nascimento et al. 2019; Abenojar et al. 2018). Ebenfalls sollten Isotherme Tests der Silica-Harz-Systeme im Vergleich zum Reinharz unternommen werden. Dadurch können die Mindesttemperatur bestimmt werden, die für die Reaktion und die Aushärtung des jeweiligen Harzsystem benötigt wird. Signifikante Unterschiede in der Mindesttemperatur können einerseits weitere Hinweise auf eine Isolierende und energieableitende Wirkung der Silicapartikel liefern. Andererseits könnte es auch Hinweise auf die Wärmeleitung innerhalb des Silica-Harzsystem liefern und die Frage beantworten, ob die von Silicapartikel aufgenommene Energie wieder der Reaktion zugeführt wird.

Weitere Untersuchungen werden Zugversuche sein, welche die physikalischen Eigenschaften des Reinharzes und der HSS untersuchen werden.

Anhang I

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die von mir eingereichte Abschlussarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Wien, 01.07.2022,

Ort, Datum, Unterschrift

Moritz Brandt

Anhang II

Matlab-Auswertungsskript DIC

```
close all; clear all;

%% Rohdaten einlesen

% 0
opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 3);opts.DataLines = [4,
Inf];opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "Polygon1ReferenceStep5", "VarName3"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double"];opts.ExtraColumnsRule =
"ignore";opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Polygon1ReferenceStep5", "VarName3"],
"DecimalSeparator", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Polygon1ReferenceStep5", "VarName3"],
"ThousandsSeparator", ".");
z001 = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\0%\24h
0%030222\z.txt", opts);
z001 = table2array(z001);
clear opts
opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 2);opts.DataLines = [4,
Inf];opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "TimeReferenceStep5"];
opts.VariableTypes = ["double", "double"];opts.ExtraColumnsRule = "ig-
nore";opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep5"], "DecimalSepara-
tor", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep5"], "ThousandsSepara-
tor", ".");
t001 = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\0%\24h
0%030222\Time.txt", opts);
t001 = table2array(t001);
clear opts

opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 3);
opts.DataLines = [4, Inf];
```

```

opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "Polygon2ReferenceStep0", "VarName3"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double"];
opts.ExtraColumnsRule = "ignore";
opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Polygon2ReferenceStep0", "VarName3"],
"DecimalSeparator", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Polygon2ReferenceStep0", "VarName3"],
"ThousandsSeparator", ".");
z002 = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\0%\24h
0%230222\z.txt", opts);
z002 = table2array(z002);
clear opts
opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 2);
opts.DataLines = [4, Inf];
opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "TimeReferenceStep0"];
opts.VariableTypes = ["double", "double"];
opts.ExtraColumnsRule = "ignore";
opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep0"], "DecimalSepara-
tor", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep0"], "ThousandsSepara-
tor", ".");
t002 = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\0%\24h
0%230222\t.txt", opts);
t002 = table2array(t002);
clear opts
opts = spreadsheetImportOptions("NumVariables", 11);
opts.Sheet = "TMA03008";
opts.DataRange = "A2:K2801";
opts.VariableNames = ["Place", "Date", "Time", "Value", "Unit", "Value_1",
"Unit_1", "Value_2", "Unit_2", "Value_3", "Unit_3"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double", "double", "double", "dou-
ble", "double", "double", "double", "double", "double"];
T002 = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\0%\24h
0%230222\T230222.xlsx", opts, "UseExcel", false);

```

```

T002 = table2array(T002);
clear opts

opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 3);
opts.DataLines = [6, Inf];
opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "Polygon1ReferenceStep2", "VarName3"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double"];
opts.ExtraColumnsRule = "ignore";
opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Polygon1ReferenceStep2", "VarName3"],
"DecimalSeparator", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Polygon1ReferenceStep2", "VarName3"],
"ThousandsSeparator", ".");
z011 = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\0%\24h
0%190322\z.txt", opts);
z011 = table2array(z011);
clear opts

opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 2);
opts.DataLines = [6, Inf];
opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "TimeReferenceStep2"];
opts.VariableTypes = ["double", "double"];
opts.ExtraColumnsRule = "ignore";
opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep2"], "DecimalSepara-
tor", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep2"], "ThousandsSepara-
tor", ".");
t003 = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\0%\24h
0%190322\t.txt", opts);
t003 = table2array(t003);
clear opts

opts = spreadsheetImportOptions("NumVariables", 11);
opts.Sheet = "Tabelle1";
opts.DataRange = "A1:K2879";

```

```

opts.VariableNames = ["VarName1", "Jan2000", "VarName3", "VarName4",
"TKTempC", "VarName6", "TKTempC", "VarName8", "TKTempC", "VarName10",
"TKTempC"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double", "double", "double", "dou-
ble", "double", "double", "double", "double", "double"];
T003 = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\0%\24h
0%190322\T190322.xlsx", opts, "UseExcel", false);
T003 = table2array(T003);
clear opts

% 5%
opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 3);opts.DataLines = [4,
Inf];opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double"];opts.ExtraColumnsRule =
"ignore";opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"],
"DecimalSeparator", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"],
"ThousandsSeparator", ".");
z501 = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\5%\24h
5%010222\zDisp.txt", opts);
z501 = table2array(z501);
clear opts
opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 2);opts.DataLines = [4,
Inf];opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "TimeReferenceStep0"];opts.VariableTypes =
["double", "double"];
opts.ExtraColumnsRule = "ignore";opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep0"], "DecimalSepara-
tor", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep0"], "ThousandsSepara-
tor", ".");
t501 = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\5%\24h
5%010222\Time.txt", opts);
t501 = table2array(t501);
clear opts

```

```

opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 3);
opts.DataLines = [4, Inf]; opts.Delimiter = "\t"; opts.VariableNames = ["Var-
Name1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double"]; opts.ExtraColumnsRule =
"ignore"; opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"],
"DecimalSeparator", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"],
"ThousandsSeparator", ".");
z502 = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\5%\48h
5%13012022\zDisp.txt",opts);
z502 = table2array(z502); clear opts

```

```

opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 3);
opts.DataLines = [4, Inf];
opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double"];
opts.ExtraColumnsRule = "ignore";
opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"],
"DecimalSeparator", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"],
"ThousandsSeparator", ".");
t502 = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\5%\48h
5%13012022\Time.txt", opts);
t502 = table2array(t502);
clear opts

```

```

opts = spreadsheetImportOptions("NumVariables", 11);
opts.Sheet = "Tabelle1";
opts.DataRange = "A2:K2880";
opts.VariableNames = ["Place", "Date", "Time", "Value", "Unit", "Value_1",
"Unit_1", "Value_2", "Unit_2", "Value_3", "Unit_3"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double", "double", "double", "dou-
ble", "double", "double", "double", "double", "double"];

```



```

T502 = readtable(
"C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\5%\48h
5%13012022\T130122.xlsx", opts, "UseExcel", false);
T502 = table2array(T502);
clear opts

opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 3);
opts.DataLines = [4, Inf];
opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "Polygon1ReferenceStep0", "VarName3"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double"];
opts.ExtraColumnsRule = "ignore";
opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Polygon1ReferenceStep0", "VarName3"],
"DecimalSeparator", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Polygon1ReferenceStep0", "VarName3"],
"ThousandsSeparator", ".");
z503 = readtable(
"C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\5%\24h
5%270122_3\z.txt", opts);
z503 = table2array(z503);
clear opts

opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 2);
opts.DataLines = [4, Inf];
opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "TimeReferenceStep0"];
opts.VariableTypes = ["double", "double"];
opts.ExtraColumnsRule = "ignore";
opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep0"], "DecimalSepara-
tor", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep0"], "ThousandsSepara-
tor", ".");
t503 = readtable(
"C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\5%\24h
5%270122_3\Time.txt", opts);
t503 = table2array(t503);
clear opts

% 9%

```

```

opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 3);opts.DataLines = [4,
Inf];opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double"];opts.ExtraColumnsRule =
"ignore";opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"],
"DecimalSeparator", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"],
"ThousandsSeparator", ".");
z901 = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\9%\24h
9%040222\zDisp.txt", opts);
z901 = table2array(z901);
clear opts
opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 2);
opts.DataLines = [4, Inf];
opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "TimeReferenceStep0"];
opts.VariableTypes = ["double", "double"];
opts.ExtraColumnsRule = "ignore";
opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep0"], "DecimalSepara-
tor", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep0"], "ThousandsSepara-
tor", ".");
t901 = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\9%\24h
9%040222\Time.txt", opts);
t901 = table2array(t901);
clear opts

opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 3);
opts.DataLines = [4, Inf];
opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double"];
opts.ExtraColumnsRule = "ignore";
opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"],
"DecimalSeparator", ",");

```

```

opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"],
"ThousandsSeparator", ".");
z902 = readtable(
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\9%\24h
9%050222\zDisp.txt", opts);
z902 = table2array(z902);
clear opts
opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 2);
opts.DataLines = [4, Inf];
opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "TimeReferenceStep0"];
opts.VariableTypes = ["double", "double"];
opts.ExtraColumnsRule = "ignore";
opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep0"], "DecimalSepara-
tor", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep0"], "ThousandsSepara-
tor", ".");
t902 = readtable(
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\9%\24h
9%050222\Time.txt", opts);
t902 = table2array(t902);
clear opts

opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 3);
opts.DataLines = [4, Inf];
opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double"];
opts.ExtraColumnsRule = "ignore";
opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"],
"DecimalSeparator", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "Circle1ReferenceStep0", "VarName3"],
"ThousandsSeparator", ".");
z903 = readtable(
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\9%\24h
9%280122\zDisp.txt", opts);
z903 = table2array(z903);
clear opts

```

```

opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 2);
opts.DataLines = [4, Inf];
opts.Delimiter = "\t";
opts.VariableNames = ["VarName1", "TimeReferenceStep0"];
opts.VariableTypes = ["double", "double"];
opts.ExtraColumnsRule = "ignore";
opts.EmptyLineRule = "read";
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep0"], "DecimalSeparator", ",");
opts = setvaropts(opts, ["VarName1", "TimeReferenceStep0"], "ThousandsSeparator", ".");
t903 = readtable(
"C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\9%\24h9%280122\Time.txt", opts);
t903 = table2array(t903);
clear opts
[T903 txt raw] = xlsread(
"C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\Blasenfrei\9%\24h9%280122\T280122.xlsx");

```

%% Implementierung

% Reinharz

```

%z01 = z01(:,2); t01 = ([1:length(z01)].*30)./360; T01in = T01(:,2); T01out = T01(:,4);
z002 = z002(:,2); t02 = t02(:,2)./3600; T02out = T02(:,2);
T04in = T04(:,2); T04out = T04(:,3);
z001 = z001(:,2); t001 = t001(:,2)./3600;
z002 = z002(:,2); t002 = t002(:,2)./3600;

```

% 5%

```

z501 = z501(:,2); t501 = t501(:,2)./3600;
z502 = z502(:,2); t502 = t502(:,2)./3600;
z503 = z503(:,2); t503 = t503(:,2)./3600;

```

% 9%

```

z901 = z901(:,2); t901 = t901(:,2)./3600;
z902 = z902(:,2); t902 = ([1:length(z502)].*30)./360;
z903 = z903(:,2); t903 = t903(:,2)./3600;

```

```

%% Temperatur

% Reinharz
%T01in = T01(:,2); T01out = T01(:,4); T01 = T01in./T01out; tT01 =
((1:length(T01)).*10)./360;
T07in = T002(:,6); T07out = T002(:,8); T002 = T07in./T07out; tT07 =
((1:length(T002)).*10)./360;
T010in = T010(:,4); T010out = T010(:,8); T010 = T010in./T010out; tT010 =
((1:length(T010)).*30)./360;
T011in = T003(:,4); T011out = T003(:,8); T003 = T011in./T011out; tT011 =
((1:length(T003)).*30)./360;
minT0 = [ length(T002) length(T010) length(T003)]; minlength = min(minT0);
T0 = [ T002(1:minlength) T010(1:minlength) T003(1:minlength)]; T0std =
std(T0, 0, 2); T0 = mean(T0, 2); tT0 = tT07(1:minlength); cvT0 = T0std./T0;
% von T02 fehlt die Innentemperatur, T06 existiert nicht

% 5%
T51in = T51(:,4); T51out1 = T51(:,2); T51out2 = T51(:,3); T51out = [T51out1
T51out2]; T51 = T51in./mean(T51out, 2); tT51 = ((1:length(T51)).*10)./360;
T93in = T502(:,8); T93out = T502(:,6); T502 = T93in./T93out; tT93 =
((1:length(T502)).*10)./360;
T94in = T94(:,4); T94out1 = T94(:,6); T94out2 = T94(:,8); T94out = [T94out1
T94out2]; T94 = T94in./mean(T94out, 2); tT94 = (1:length(T94))./36;

% 9%
T510in = T903(:,8); T510out1 = T903(:,4); T510out2 = T903(:,6); T510out =
[T510out1 T510out2]; T903 = T510in./mean(T510out, 2); tT510 =
(1:length(T903))./36;

%%

figure(1)
plot(t001, z001, t002, z002, 'r-', t003, z011, 'g-');
legend('06','07','011');
grid on

figure(2)
plot(t51, z51, t55, z55, t503, z503, 'k.', t59, z59, t511, z511, t513, z513);
legend('51','55','96','59','511');
grid on

```

```

figure(3)
plot(t501, z501, 'b:', t502, z502, 'y:', t503, z503, 'k. ');
legend('91','93','96');
grid on

figure(4)
plot(t901, z901, t903, z903, t902, z902, 'k: ');
legend('95','510','512');

figure(5)
plot(t001, z001, 'k-', t002, z002, 'k-', t501, z501, 'b-', t502, z502, 'b-',
t503, z503, 'b-', t901, z901, 'g-', t903, z903, 'g-', t902, z902, 'g-', t94,
z94, 'r- ');
legend('01','06','07','59','91','96','95','510','512','94');
grid on

%% z-Displacement Mittelwert

% 0%
lengthmin0 = [length(z001) length(z002) length(z003)]; min0 =
min(lengthmin0); %length(z01)
z0 = [z002(1:min0) z08(1:min0) z010(1:min0) z011(1:min0)]; z0std =
std(z0,0,2); z0 = mean(z0,2); z0short = z0(1:20:end); z0stdshort =
z0std(1:20:end); t0 = t002(1:min0) ; t0short = t0(1:20:end); %z01(1:min0)
cv0 = z0std./z0; cv0short = cv0(1:20:end);

% 5%
lengthmin5 = [length(z501) length(z502) length(z503)]; min5 =
min(lengthmin5); % length(z511) length(z91) length(z93) length(z96)
length(z513)]; min5 = min(lengthmin5);
z5 = [z501(1:min5) z502(1:min5) z503(1:min5)]; z5std = std(z5,0,2); z5 =
mean(z5,2); z5short = z5(1:20:end); z5stdshort = z5std(1:20:end); t5 =
t501(1:min5) ; t5short = t5(1:20:end);% z59(1:min5) z511(1:min5)
z513(1:min)]; z5std = std(z5,0,2); z5 = mean(z5,2); z5short = z5(1:20:end);
z5stdshort = z5std(1:20:end); t5 = t51(1:min5) ; t5short = t5(1:20:end);

u = [length(z5) length(z5std)]; u = min(u); cv5 = z5std(1:u)./z5(1:u);
cv5short = cv5(1:20:end);

% 9%

```

```

lengthmin9 = [length(z901) length(z903) length(z902)]; min9 =
min(lengthmin9);
z9 = [z901(1:min9) z903(1:min9) z902(1:min9)]; z9std = std(z9,0,2); z9 =
mean(z9,2); z9bshort = z9(1:20:end); z9bstdshort = z9std(1:20:end); t9b =
t901(1:min9) ; t9bshort = t9b(1:20:end);
cv9b = z9std./z9; cv9bshort = cv9b(1:20:end);

```

```
figure(6)
```

```

plot(t0, z0, 'k-', t5, z5, 'b-', t9b, z9, 'g-'); hold on; %t9a, z9a,
er0 = errorbar(t0short, z0short, cv0short); er0.Color = [0 0 0];
er0.LineStyle = 'none'; hold on;
er5 = errorbar(t5short, z5short, cv5short); er5.Color = [0 0 1];
er5.LineStyle = 'none'; hold on;
%er9a = errorbar(t9ashort, z9ashort, cv9ashort); er9a.Color = [0 0 0];
er9a.LineStyle = 'none'; hold on;
er9b = errorbar(t9bshort, z9bshort, cv9bshort); er9b.Color = [0 1 0];
er9b.LineStyle = 'none'; hold off
legend('z0','z5','z9'); %'z9a',
xlabel('Zeit [h]'); ylabel('z-Displacement [mm]');
set(gca, 'XTick', [0:15], 'XLim', [0 15]);
grid on

```

```
% Volumen
```

```
D = 15;
```

```
A = (D/2)^2*pi;
```

```
h = 4;
```

```
h01 = h + z001; h02 = h + z002; h03 = h + z003; t001 = t001; t02 = t002; t03
= t003; %t02 = t08; t03 = t07; %h01 = h + z01;
```

```
h51 = h + z501; h52 = h + z502; h53 = h + z503; t51 = t501; t52 = t502; t53 =
t503;
```

```
h91 = h + z901; h92 = h + z902; h93 = h + z903; t901 = t901; t92 = t902; t902
= t903;
```

```
V01 = h01 .* A; V02 = h02 .* A; V03 = h03 .* A; %V01 = h01 .* A;
```

```
V51 = h51 .* A; V52 = h52 .* A; V53 = h53 .* A;
```

```
V91 = h91 .* A; V92 = h92 .* A; V93 = h93 .* A;
```

```

rV01 = V01./V01(1); rV02 = V02./V02(1); rV03 = V03./V03(1); %rV01 =
V01./V01(1);
rV51 = V51./V51(1); rV52 = V52./V52(6); rV53 = V53./V53(1);
rV91 = V91./V91(1); rV92 = V92./V92(1); rV93 = V93./V93(1);

figure(7);
plot(t001, rV01,'k-', t02, rV02,'k-', t03, rV03, t51, rV51,'b-', t52,
rV52,'b-', t53, rV53,'b-',t501, rV91,'g-', t92, rV92, 'g-', t502, rV93,'g-');
%t01, rV01,'k-', t03, rV03,'k-',
legend('01','02','51','52','53','91','92','93'); %'01',
set(gca, 'XTick', [0:2:24], 'XLim', [0 24]);
grid on

figure(8)
plot(t001, rV01, t02, rV02, t03, rV03); %t01, rV01, , t03, rV03
legend('01','02','03'); %'01',

figure(9)
plot(t51, rV51, t52, rV52, t53, rV53);
legend('51','52','53','54','55','56','57');

figure(10)
plot(t501, rV91, t92, rV92, t502, rV93);
legend('91','92','93');

%%

% Mittel 0%
length0 = [length(V01) length(V02) length(V03)]; %length(V01) length(V03)
lengthmin = min(length0);

mV0 = [rV01(1:lengthmin) rV02(1:lengthmin) rV03(1:lengthmin)]; V0 =
mean(mV0,2); %rV01(1:lengthmin) rV03(1:lengthmin)
std0 = std(mV0, 0 ,2); er0 = std0./V0; %std(mV5,0,2); er5short =
er5(1:10:end); er5low = V5 - er5; er5high = V5 + er5;
t0 = ([1:length(V0)].*30)./360;

V0short = V0(1:10:end); t0short = t0(1:10:end);
er0short = er0(1:10:end);

```



```

% Mittel 5%
length5 = [length(V51) length(V52) length(V53)];
lengthmin = min(length5);

mV5 = [rV51(1:lengthmin) rV52(1:lengthmin) rV53(1:lengthmin)]; V5 =
mean(mV5,2);
std5 = std(mV5, 0 ,2); er5 = std5./V5; %std(mV5,0,2); er5short =
er5(1:10:end); er5low = V5 - er5; er5high = V5 + er5;
t5 = ([1:length(V5)].*30)./360;

V5short = V5(1:10:end); t5short = t5(1:10:end);
er5short = er5(1:10:end); %er5lowshort = er5low(1:10:end); er5highshort =
er5high(1:10:end);

% Mittel 9%
length9 = [length(V91) length(V92) length(V93)];
lengthmin = min(length9);

mV9 = [rV91(1:lengthmin) rV92(1:lengthmin) rV93(1:lengthmin)]; V9 =
mean(mV9,2);
std9 = std(mV9, 0 ,2); er9 = std9./V9; %std(mV5,0,2); er5short =
er5(1:10:end); er5low = V5 - er5; er5high = V5 + er5;
t9 = ([1:length(V9)].*30)./360;

V9short = V9(1:10:end); t9short = t9(1:10:end);
er9short = er9(1:10:end); %er5lowshort = er5low(1:10:end); er5highshort =
er5high(1:10:end);

figure(11);
grid on;
plot(t0, V0, 'k-', t5, V5, 'b-', t9, V9, 'g-'); hold on;
err0 = errorbar(t0short, V0short, er0short); hold on;
err0.Color = [0 0 0]; err0.LineStyle = 'none';
err5 = errorbar(t5short, V5short, er5short); hold on;
err5.Color = [0 0 1]; err5.LineStyle = 'none';
err9 = errorbar(t9short, V9short, er9short); hold on;
err9.Color = [0 1 0]; err9.LineStyle = 'none';
legend ('V_0 _{Mittel}', 'V_5 _{Mittel}', 'V_9 _{Mittel}');

```

```

ylabel('relatives Volumen [-]'); xlabel('Zeit [h]');
grid on;

%% Exponentialfunktion

V0fit = V0(1:276); t0fit = t0'; t0fit = t0fit(1:length(V0fit));
f0 = fit(t0fit, V0fit, 'exp2')

figure(19)
plot(f0, t0, V0, 'k-')
ylabel('relatives Volumen [-]'); xlabel('Zeit [h]');
legend('V_{0}','V_{0, fit}');
grid on;

V5fit = V5(1:276); t5fit = t5'; t5fit = t5fit(1:length(V5fit));
f5 = fit(t5fit, V5fit, 'exp2')

figure(21)
plot(f5, t5, V5, 'b-');
ylabel('relatives Volumen [-]'); xlabel('Zeit [h]');
legend('V_{5}','V_{5, fit}');
grid on;

V9fit = V9(1:276); t9fit = t9'; t9fit = t9fit(1:length(V9fit));
f9 = fit(t9fit, V9fit, 'exp2')

figure(22)
plot(f9, t9, V9, 'g-');
ylabel('relatives Volumen [-]'); xlabel('Zeit [h]');
legend('V_{9}','V_{9, fit}');
grid on;

figure(23)
plot(f0, t0, V0, 'k-'); hold on
txt0 = 'f_0(x) = 0,091^{-0,36x} + 0,9^{0,0004x}'; text(9, 0.935, txt0); hold
on
plot(f5, t5, V5, 'b-'); hold on
txt5 = 'f_5(x) = 0,047^{-0,22x} + 0,96^{0,0003x}'; text(9, 0.97, txt5); hold
on
plot(f9, t9, V9, 'g-'); hold on

```

```

txt9 = 'f_9(x) = 0,026^{-0,24x} + 0,98^{0,0004x}'; text(9, 0.985, txt9); hold
off
legend('V_{0}','V_{0, fit}','V_{5}','V_{5, fit}','V_{9}','V_{9, fit}');
ylabel('realtives Volumen [-]'); xlabel('Zeit [h]');
grid on;

%%

v01i = V01(end)/V01(1); v02i = V02(end)/V02(1); v03i = V03(end)/V03(1); %v01i
= V01(end)/V01(1); ;
v0 = [v01i, v02i, v03i]; v0std = std(v0, 0, 2); v0 = mean(v0, 2); er0 =
v0std/v0; %v01i,

v51i = V51(end)/V51(1); v52i = V52(end)/V52(1); v53i = V53(end)/V53(1);
v5 = [v51i, v52i, v53i]; v5std = std(v5, 0, 2); v5 = mean(v5, 2); er5 =
v5std/v5;

v91i = V91(end)/V91(1); v92i = V92(end)/V92(1); v93i = V93(end)/V93(1);
v9 = [v91i, v92i, v93i]; v9std = std(v9, 0, 2); v9 = mean(v9, 2); er9 =
v9std/v9;

v = [(1-v0) (1-v5) (1-v9)];
l = categorical({'Reinharz', '5%', '9%'});
l = reordercats(l,{'Reinharz', '5%', '9%'});
er = [er0 er5 er9];

figure(12)
b = bar(l, v, 'FaceColor','flat');
b.CData(1,:) = [1 1 1];
b.CData(2,:) = [0 0 1];
b.CData(3,:) = [0 1 0];
hold on;
err = errorbar(l,v,er);
err.Color = [0 0 0];
err.LineStyle = 'none';
%set(gca, 'YTick', [0.5:0.05:1], 'YLim', [0.5 1]);

```

```

ylabel('Volumensverlust [%]');
grid on;

%tT01short = tT01(1:50:end); T01short = T01(1:50:end);
tT07short = tT07(1:50:end); T07short = T002(1:50:end);
tT010short = tT010(1:50:end); T010short = T010(1:50:end);
tT011short = tT011(1:50:end); T011short = T003(1:50:end);
tT51short = tT51(1:50:end); T51short = T51(1:50:end);
tT93short = tT93(1:50:end); T93short = T502(1:50:end);
tT94short = tT94(1:50:end); T94short = T94(1:50:end);
tT510short = tT510(1:50:end); T510short = T903(1:50:end);

figure(13)
plot(tT07, T002, 'k-', tT51, T51, 'k--', tT93, T502, 'b-', tT94, T94, 'r-',
tT510, T903, 'g-');
legend('07','51','93','94','510');
xlabel('Zeit [h]'); ylabel('Temperatur [°C]');
set(gca, 'XTick',[0:2:24], 'XLim',[0 24]);
grid on

figure(14)
plot(tT07short, T07short, 'k-', tT51short, T51short, 'b--', tT93short,
T93short, 'b-', tT94short, T94short, 'r-', tT510short, T510short, 'g-');
legend('01','07','51','93','94','510');
xlabel('Zeit [h]'); ylabel('Temperatur [°C]');
set(gca, 'XTick',[0:2:24], 'XLim',[0 24]);
grid on

minT = [length(T07short) length(T010short) length(T011short)]; minT =
min(minT);
T0 = [T07short(1:minT) T010short(1:minT) T011short(1:minT)]; T0 = mean(T0,
2); T0std = std(T0,0,2); T0cv = T0std./T0; tT0 = ((1:minT).*150)./360;
minT = [length(T51short) length(T93short)]; minT = min(minT);
T5 = [T51short(1:minT) T93short(1:minT)]; T5 = mean(T5, 2); T5std =
std(T5,0,2); T5cv = T5std./T5; tT5 = ((1:minT).*150)./360;
minT = [length(T510short)]; minT = min(minT);
T9 = [T510short(1:minT)]; T9 = mean(T9, 2); T9std = std(T9,0,2); T9cv =
T9std./T9; tT9 = ((1:minT).*150)./360;

figure(15);

```

```

plot(tT0, T0, 'k-', tT5, T5, 'b-', tT9, T9, 'g-');
er0 = errorbar(tT0, T0, T0cv); hold on;
er0.Color = [0 0 0]; er0.LineStyle = '-';
er5 = errorbar(tT5, T5, T5cv); hold on;
er5.Color = [0 0 1]; er5.LineStyle = '-';
er9 = errorbar(tT9, T9, T9cv); hold on;
er9.Color = [0 1 0]; er9.LineStyle = '-';
legend('T_{Reinharz}', 'T_{5%}', 'T_{9%}');
ylabel('relative Temperatur [°C]'); xlabel('Zeit [h]');
set(gca, 'YTick', [0.9:0.02:1.1], 'YLim', [0.9 1.1]);
grid on;

```

```

% Volumenänderung pro Volumen Harz

```

```

Vs0 = V01(1)*0.00;

```

```

Vs5 = V51(1)*0.05;

```

```

Vs9 = V91(1)*0.09;

```

```

V01r = V01-(V01(1).*0.00); V02r = V02 - (V02(1).*0.00); V03r = V03 -
(V03(1).*0.00);

```

```

V51r = V51-(V51(1).*0.05); V52r = V52 - (V52(1).*0.05); V53r = V53 -
(V53(1).*0.05);

```

```

V91r = V91-(V91(1).*0.09); V92r = V92 - (V92(1).*0.09); V93r = V93 -
(V93(1).*0.09);

```

```

u = [length(V01r) length(V02r) length(V03r)]; u = min(u); V01r = V01r(1:u);

```

```

V02r = V02r(1:u); V03r = V03r(1:u);

```

```

V0rm = [V01r V02r V03r]; V0r = mean(V0rm, 2); V0rstd = std(V0rm, 0, 2);

```

```

u = [length(V51r) length(V52r) length(V53r)]; u = min(u); V51r = V51r(1:u);

```

```

V52r = V52r(1:u); V53r = V53r(1:u);

```

```

V5rm = [V51r V52r V53r]; V5r = mean(V5rm, 2); V5rstd = std(V5rm, 0, 2);

```

```

u = [length(V91r) length(V92r) length(V93r)]; u = min(u); V91r = V91r(1:u);

```

```

V92r = V92r(1:u); V93r = V93r(1:u);

```

```

V9rm = [V91r V92r V93r]; V9r = mean(V9rm, 2); V9rstd = std(V9rm, 0, 2);

```

```

t0r = (1:length(V0r))./10; t5r = (1:length(V5r))./10; t9r =

```

```

(1:length(V9r))./10;

```

```

V01resin = V01r./V01r(1); V02resin = V02r./V02r(1); V03resin = V03r./V03(1);
u = [length(V01resin) length(V02resin) length(V03resin)]; u = min(u);
V01resin = V01resin(1:u); V02r = V02r(1:u); V03r = V03r(1:u);
V0rm = [V01resin V02resin V03resin]; V0resin = mean(V0rm, 2); V0rstd =
std(V0rm, 0, 2); V0rer = V0rstd./V0resin;
V51resin = V51r./V51r(1); V52resin = V52r./V52r(1); V53resin = V53r./V53r(1);
u = [length(V51resin) length(V52resin) length(V53resin)]; u = min(u);
V51resin = V51resin(1:u); V52resin = V52resin(1:u); V53resin = V53resin(1:u);
V5rm = [V51resin V52resin V53resin]; V5resin = mean(V5rm, 2); V5rstd =
std(V5rm, 0, 2); V5rer = V5rstd./V5resin;
V91resin = V91r./V91r(1); V92resin = V92r./V92r(1); V93resin = V93r./V93r(1);
u = [length(V91resin) length(V92resin) length(V93resin)]; u = min(u);
V91resin = V91resin(1:u); V92resin = V92resin(1:u); V93resin = V93resin(1:u);
V9rm = [V91resin V92resin V93resin]; V9resin = mean(V9rm, 2); V9rstd =
std(V9rm, 0, 2); V9rer = V9rstd./V9resin;

t0resin = (1:length(V0resin))./10; t5resin = (1:length(V5resin))./10; t9resin
= (1:length(V9resin))./10;

V0resins = V0resin(1:20:end); V0rcv = V0rer(1:20:end); t0resins =
t0resin(1:20:end);
V5resins = V5resin(1:20:end); V5rcv = V5rer(1:20:end); t5resins =
t5resin(1:20:end);
V9resins = V9resin(1:20:end); V9rcv = V9rer(1:20:end); t9resins =
t9resin(1:20:end);

figure(20)
plot(t0resin, V0resin, 'k-', t5resin, V5resin, 'b-', t9resin, V9resin, 'g-');
hold on;
err0 = errorbar(t0resins, V0resins, V0rcv); hold on;
err0.Color = [0 0 0]; err0.LineStyle = 'none';
err5 = errorbar(t5resins, V5resins, V5rcv); hold on;
err5.Color = [0 0 1]; err5.LineStyle = 'none';
err9 = errorbar(t9resins, V9resins, V9rcv); hold on;
err9.Color = [0 1 0]; err9.LineStyle = 'none';
legend('V_{rel, Reinharz}', 'V_{rel, 5%-HSS}', 'V_{rel, 9%-HSS}');
ylabel('relatives Volumen [V_{Harz}/V_{Harz, Start}]'); xlabel('Zeit [h]');
set(gca, 'Xtick', [0:2:24], 'XLim', [0 24]);
grid on;

```

```

u = [length(V01r) length(V02r) length(V03r) length(V01) length(V02)
length(V03)]; u = min(u); V01r = V01r(1:u); V02r = V02r(1:u); V03r =
V03r(1:u); V01 = V01(1:u); V02 = V02(1:u); V03 = V03(1:u);
V01spez = V01r./V01; V02spez = V02r./V02; V03spez = V03r./V03;
u = [length(V51r) length(V52r) length(V53r) length(V51) length(V52)
length(V53)]; u = min(u); V51r = V51r(1:u); V52r = V52r(1:u); V53r =
V53r(1:u); V51 = V51(1:u); V52 = V52(1:u); V53 = V53(1:u);
V51spez = (V51r./V51)./0.95; V52spez = (V52r./V52)./0.95; V53spez =
(V53r./V53)./0.95;
u = [length(V91r) length(V92r) length(V93r) length(V91) length(V92)
length(V93)]; u = min(u); V91r = V91r(1:u); V92r = V92r(1:u); V93r =
V93r(1:u); V91 = V91(1:u); V92 = V92(1:u); V93 = V93(1:u);
V91spez = (V91r./V91)./0.91; V92spez = (V92r./V92)./0.91; V93spez =
(V93r./V93)./0.91;

```

```

V0spezm = [V01spez V02spez V03spez]; V0spez = mean(V0spezm, 2); V0spezstd =
std(V0spezm, 0, 2); t0spez = (1:length(V0spez))./10;
V5spezm = [V51spez V52spez V53spez]; V5spez = mean(V5spezm, 2); V5spezstd =
std(V5spezm, 0, 2); t5spez = (1:length(V5spez))./10;
V9spezm = [V91spez V92spez V93spez]; V9spez = mean(V9spezm, 2); V9spezstd =
std(V9spezm, 0, 2); t9spez = (1:length(V9spez))./10;

```

```

V0sshort = V0spez(1:20:end); V0sstd = V0spezstd(1:20:end); t0sshort =
t0spez(1:20:end);
V5sshort = V5spez(1:20:end); V5sstd = V5spezstd(1:20:end); t5sshort =
t5spez(1:20:end);
V9sshort = V9spez(1:20:end); V9sstd = V9spezstd(1:20:end); t9sshort =
t9spez(1:20:end);

```

figure(16)

```

plot(t0spez, V0spez, 'k-', t5spez, V5spez, 'b-', t9spez, V9spez, 'g'); hold
on;
err0 = errorbar(t0sshort, V0sshort, V0sstd); hold on;
err0.Color = [0 0 0]; err0.LineStyle = 'none';
err5 = errorbar(t5sshort, V5sshort, V5sstd); hold on;
err5.Color = [0 0 1]; err5.LineStyle = 'none';
err9 = errorbar(t9sshort, V9sshort, V9sstd); hold on;
err9.Color = [0 1 0]; err9.LineStyle = 'none';

```

```

legend('V_{rel, Reinharz}', 'V_{rel, 5%-HSS}', 'V_{rel, 9%-HSS}');
ylabel('V_{Harz}/V_{gesamt} [cm^3/cm^3]'); xlabel('Zeit [h]');
set(gca, 'XTick', [0:2:24], 'XLim', [0 24]); set(gca, 'YTick',
[0.995:0.001:1.001], 'YLim', [0.995 1.001]);
grid on;

%% Volumen pro Masse

% Dichte
rho0 = 1.15; s0 = 0;
rho5 = 1.18; s5 = 0.1;
rho9 = 1.2; s9 = 0.2;

% Masse Reinharz
u = [length(V01) length(V02) length(V03)]; u = min(u); V01 = V01(1:u); V02 =
V02(1:u); V03 = V03(1:u);
V0m = [V01 V02 V03]; V0std = std(V0m, 0, 2); V0 = mean(V0m, 2);
m01 = V01(1).*rho0; m02 = V02(1).*rho0; m03 = V03(1).*rho0;
m0m = [m01 m02 m03]; m0 = mean(m0m, 2); m0std = std(m0m, 0, 2);

mr01 = m01./(1+s0); mr02 = m02./(1+s0); mr03 = m03./(1+s0);

% Masse 5%-HSS
u = [length(V51) length(V52) length(V53)]; u = min(u); V51 = V51(1:u); V52 =
V52(1:u); V53 = V53(1:u);
V5m = [V51 V52 V53]; V5std = std(V5m, 0, 2); V5 = mean(V5m, 2);
m51 = V51(1).*rho5; m52 = V52(1).*rho5; m53 = V53(1).*rho5;
m5m = [m51 m52]; m5 = mean(m5m, 2); m5std = std(m5m, 0, 2);

mr51 = m51./(1+s5); mr52 = m52./(1+s5); mr53 = m53./(1+s5);

% Masse 9%-HSS
u = [length(V91) length(V92) length(V93)]; u = min(u); V91 = V91(1:u); V92 =
V92(1:u); V93 = V93(1:u);
V9m = [V91 V92 V93]; V9std = std(V9m, 0, 2); V9 = mean(V9m, 2);
m91 = V91(1).*rho9; m92 = V92(1).*rho9; m93 = V93(1).*rho9;
m9m = [m91 m92 m93]; m9 = mean(m9m, 2); m9std = std(m9m, 0, 2);

mr91 = m91./(1+s9); mr92 = m92./(1+s9); mr93 = m93./(1+s9);

```



```

% Spezifisches Volumen V/m
SV01 = V01r./mr01; SV02 = V02r./mr02; SV03 = V03r./mr03; SV0m = [SV01 SV02
SV03]; SV0s = mean(SV0m, 2); SV0std = std(SV0m, 0, 2); t0 =
(1:length(SV0s))./10;
SV51 = V51r./mr51; SV52 = V52r./mr52; SV53 = V53r./mr53; SV5m = [SV51 SV52
SV53]; SV5s = mean(SV5m, 2); SV5std = std(SV5m, 0, 2); t5 =
(1:length(SV5s))./10;
SV91 = V91r./mr91; SV92 = V92r./mr92; SV93 = V93r./mr93; SV9m = [SV91 SV92
SV93]; SV9s = mean(SV9m, 2); SV9std = std(SV9m, 0, 2); t9 =
(1:length(SV9s))./10;

SV0short = SV0s(1:20:end); SV0stdshort = SV0std(1:20:end); t0short =
t0(1:20:end);
SV5short = SV5s(1:20:end); SV5stdshort = SV5std(1:20:end); t5short =
t5(1:20:end);
SV9short = SV9s(1:20:end); SV9stdshort = SV9std(1:20:end); t9short =
t9(1:20:end);

figure(17)
plot(t0, SV0s, 'k-', t5, SV5s, 'b-', t9, SV9s, 'g-'); hold on;
err0 = errorbar(t0short, SV0short, SV0stdshort); hold on;
err0.Color = [0 0 0]; err0.LineStyle = 'none';
err5 = errorbar(t5short, SV5short, SV5stdshort); hold on;
err5.Color = [0 0 1]; err5.LineStyle = 'none';
err9 = errorbar(t9short, SV9short, SV9stdshort); hold on;
err9.Color = [0 1 0]; err9.LineStyle = 'none';
legend('V_{spez, Reinharz}', 'V_{spez, 5%-HSS}', 'V_{spez, 9%-HSS}');
ylabel('Spezifisches Volumen [cm^3 g^{-1}]'); xlabel('Zeit [h]');
set(gca, 'Xtick', [0:2:24], 'XLim', [0 24]);
grid on;

SV01i = SV01(279)/SV01(1); SV02i = SV02(279)/SV02(1); SV03i =
SV03(279)/SV03(1); %v01i = V01(end)/V01(1); ; v03i = min(V03)/V03(1)
SV0 = [SV01i, SV02i]; SV0std = std(SV0, 0, 2); SV0 = mean(SV0, 2); %er0 =
SV0std/v0; %v01i,

```

```

SV51i = SV51(end)/SV51(1); SV52i = SV52(end)/SV52(1); SV53i =
SV53(end)/SV53(1);
SV5 = [SV51i, SV52i, SV53i]; SV5std = std(SV5, 0, 2); SV5 = mean(SV5, 2); er5
= SV5std/SV5;

SV91i = SV91(end)/SV91(1); SV92i = SV92(end)/SV92(1); SV93i =
SV93(end)/SV93(1);
SV9 = [SV91i, SV92i, SV93i]; SV9std = std(SV9, 0, 2); SV9 = mean(SV9, 2);
%er9 = v9std/v9;

sv = [(1-SV0) (1-SV5) (1-SV9)];
l = categorical({'Reinharz', '5%', '9%'});
l = reordercats(l,{'Reinharz', '5%', '9%'});
er = [SV0std SV5std SV9std];

figure(18);
b = bar(l, sv, 'FaceColor','flat');
b.CData(1,:) = [1 1 1];
b.CData(2,:) = [0 0 1];
b.CData(3,:) = [0 1 0];
hold on;
err = errorbar(l,sv,er);
err.Color = [0 0 0];
err.LineStyle = 'none';
ylabel('spezifischer Volumensverlust [%]');
grid on;

```

Annex III

Matlab-Skript DSC

```
clear all; close all;
```

```
% Daten
```

```
% Reinharz
```

```
opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 5, "Encoding", "UTF16-LE");opts.DataLines = [37, Inf];opts.Delimiter = ",";opts.VariableNames = ["TempC", "Timemin", "DSCmWmg", "SensituVmW", "Segment"];opts.VariableTypes = ["double", "double", "double", "double", "double"];opts.ExtraColumnsRule = "ignore";opts.EmptyLineRule = "read";n06 = readtable("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\DSC-Versuche\Alles DSC\ExpDat_Ramp_10kmin_06.csv", opts);n06 = table2array(n06);clear opts
```

```
opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 5, "Encoding", "UTF16-LE");opts.DataLines = [37, Inf];opts.Delimiter = ",";opts.VariableNames = ["TempC", "Timemin", "DSCmWmg", "SensituVmW", "Segment"];opts.VariableTypes = ["double", "double", "double", "double", "double"];opts.ExtraColumnsRule = "ignore";opts.EmptyLineRule = "read";n06BL = readtable("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\DSC-Versuche\Alles DSC\ExpDat_Ramp_10kmin_06_BL.csv", opts);n06BL = table2array(n06BL);clear opts
```

```
opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 5, "Encoding", "UTF16-LE");opts.DataLines = [37, Inf];opts.Delimiter = ",";opts.VariableNames = ["TempC", "Timemin", "DSCmWmg", "SensituVmW", "Segment"];opts.VariableTypes = ["double", "double", "double", "double", "double"];opts.ExtraColumnsRule = "ignore";opts.EmptyLineRule = "read";
```

```

n07 = readtable("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\DSC-
Versuche\Alles DSC\ExpDat_Ramp_10kmin_07.csv", opts);
n07 = table2array(n07);
clear opts

opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 5, "Encoding", "UTF16-
LE");opts.DataLines = [37, Inf];opts.Delimiter = ",";
opts.VariableNames = ["TempC", "Timemin", "DSCmWmg", "SensituVmW", "Seg-
ment"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double", "double", "dou-
ble"];opts.ExtraColumnsRule = "ignore";opts.EmptyLineRule = "read";
n07BL = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\DSC-
Versuche\Alles DSC\ExpDat_Ramp_10kmin_07_BL.csv", opts);
n07BL = table2array(n07BL);
clear opts

opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 5, "Encoding", "UTF16-
LE");opts.DataLines = [37, Inf];opts.Delimiter = ",";
opts.VariableNames = ["TempC", "Timemin", "DSCmWmg", "SensituVmW", "Seg-
ment"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double", "double", "dou-
ble"];opts.ExtraColumnsRule = "ignore";opts.EmptyLineRule = "read";
n08 = readtable("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\DSC-
Versuche\Alles DSC\ExpDat_Ramp_10kmin_08.csv", opts);
n08 = table2array(n08);
clear opts

opts = delimitedTextImportOptions("NumVariables", 5, "Encoding", "UTF16-
LE");opts.DataLines = [37, Inf];opts.Delimiter = ",";
opts.VariableNames = ["TempC", "Timemin", "DSCmWmg", "SensituVmW", "Seg-
ment"];
opts.VariableTypes = ["double", "double", "double", "double", "dou-
ble"];opts.ExtraColumnsRule = "ignore";opts.EmptyLineRule = "read";
n08BL = readtab-
le("C:\Users\brand\Dropbox\uni\Master\Masterarbeit\Versuche\DSC-
Versuche\Alles DSC\ExpDat_Ramp_10kmin_08_BL.csv", opts);
n08BL = table2array(n08BL);
clear opts

```

```
% 5%
```

```
[n51 txt raw] = xlsread('ExpDat_Limopose_5%_01.xlsx'); [n51b txt raw] =  
xlsread('ExpDat_Limopose_5%_01_baseline.xlsx');  
[n53 txt raw] = xlsread('ExpDat_Limopose_5%_03.xlsx'); [n53b txt raw] =  
xlsread('ExpDat_Limopose_5%_03_baseline.xlsx');  
[n54 txt raw] = xlsread('ExpDat_Limopose_5%_04.xlsx'); [n54b txt raw] =  
xlsread('ExpDat_Limopose_5%_04_baseline.xlsx');  
[n55 txt raw] = xlsread('ExpDat_Limopose_5%_05.xlsx'); [n55b txt raw] =  
xlsread('ExpDat_Limopose_5%_05_baseline.xlsx');  
[n56 txt raw] = xlsread('ExpDat_Limopose_5%_06.xlsx'); [n56b txt raw] =  
xlsread('ExpDat_Limopose_5%_06_basline.xlsx');
```

```
% 9%
```

```
[n91 txt raw] = xlsread('ExpDat_Limopose_9%_01.xlsx'); [n91b txt raw] =  
xlsread('ExpDat_Limopose_9%_01_baseline.xlsx');  
[n92 txt raw] = xlsread('ExpDat_Limopose_9%_02.xlsx'); [n92b txt raw] =  
xlsread('ExpDat_Limopose_9%_02_baseline.xlsx');  
[n93 txt raw] = xlsread('ExpDat_Limopose_9%_03.xlsx'); [n93b txt raw] =  
xlsread('ExpDat_Limopose_9%_03_baseline.xlsx');
```

```
%% Implementieren
```

```
% Reinharz
```

```
T01 = n06(:,1); T02 = n07(:,1); T03 = n08(:,1); T01b = n06BL(:,1); T02b =  
n07BL(:,1); T03b = n08BL(:,1);  
t01 = n06(:,2); t02 = n07(:,2); t03 = n08(:,2); t01b = n06BL(:,2); t02b =  
n07BL(:,2); t03b = n08BL(:,2);  
d01 = n06(:,3); d02 = n07(:,3); d03 = n08(:,3); d01b = n06BL(:,3); d02b =  
n07BL(:,3); d03b = n08BL(:,3);
```

```
% 5%
```

```
T51 = n51(:,1); T53 = n53(:,1); T54 = n54(:,1); T55 = n55(:,1); T56 =  
n56(:,1);  
T51b = n51b(:,1); T53b = n53b(:,1); T54b = n54b(:,1); T55b = n55b(:,1); T56b =  
n56b(:,1);  
  
t51 = n51(:,2); t53 = n53(:,2); t54 = n54(:,2); t55 = n55(:,2); t56 =  
n56(:,2);
```

```
t51b = n51b(:,2); t53b = n53b(:,2); t54b = n54b(:,2); t55b = n55b(:,2); t56b = n56b(:,2);
```

```
d51 = n51(:,3); d53 = n53(:,3); d54 = n54(:,3); d55 = n55(:,3); d56 = n56(:,3);  
d51b = n51b(:,3); d53b = n53b(:,3); d54b = n54b(:,3); d55b = n55b(:,3); d56b = n56b(:,3);
```

```
% 9%
```

```
T91 = n91(:,1); T92 = n92(:,1); T93 = n93(:,1);  
T91b = n91b(:,1); T92b = n92b(:,1); T93b = n93b(:,1);
```

```
t91 = n91(:,2); t92 = n92(:,2); t93 = n93(:,2);  
t91b = n91b(:,2); t92b = n92b(:,2); t93b = n93b(:,2);
```

```
d91 = n91(:,3); d92 = n92(:,3); d93 = n93(:,3);  
d91b = n91b(:,3); d92b = n92b(:,3); d93b = n93b(:,3);
```

```
%% Mittelwerte
```

```
% Reinharz
```

```
v = [length(T01) length(T02) length(T03) length(T01b) length(T02b)  
length(T03b) length(t01) length(t02) length(t03) length(t01b) length(t02b)  
length(t03b) length(d01) length(d02) length(d03) length(d01b) length(d02b)  
length(d03b)];  
r = min(min(v));
```

```
T0m = [T01(1:r) T02(1:r) T03(1:r)]; Tb0m = [T01b(1:r) T02b(1:r) T03b(1:r)];  
T0 = mean(T0m,2); stdT0 = std(T0m,0,2); Tb0 = mean(Tb0m,2); stdTb0 =  
std(Tb0m,0,2);  
t0 = [t01(1:r) t02(1:r) t03(1:r)]; tb0 = [t01b(1:r) t02b(1:r) t03b(1:r)]; t0  
= mean(t0,2).*60; stdt0 = std(t0,0,2); tb0 = mean(tb0,2).*60; stdtb0 =  
std(tb0,0,2);  
d0 = [d01(1:r) d02(1:r) d03(1:r)]; db0 = [d01b(1:r) d02b(1:r) d03b(1:r)]; d0  
= mean(d0,2); stdd0 = std(d0,0,2); db0 = mean(db0,2); stddb0 = std(db0,0,2);
```

```
% 5%
```

```
w = [length(T51) length(T53) length(T54) length(T55) length(T56)  
length(T51b) length(T53b) length(T54b) length(T55b) length(T56b)
```

```

length(t51) length(t53) length(t54) length(t55) length(t56) length(t51b)
length(t53b) length(t54b) length(t55b) length(t56b)
length(d51) length(d53) length(d54) length(d55) length(d56) length(d51b)
length(d53b) length(d54b) length(d55b) length(d56b)];
r = min(min(w));

```

```

T5 = [T51(1:r) T53(1:r) T54(1:r) T55(1:r) T56(1:r)]; Tb5 = [T51b(1:r)
T53b(1:r) T54b(1:r) T55b(1:r) T56b(1:r)]; T5 = mean(T5,2); stdT5 =
std(T5,0,2); Tb5 = mean(Tb5,2); stdTb5 = std(Tb5,0,2);
t5 = [t51(1:r) t53(1:r) t54(1:r) t55(1:r) t56(1:r)]; tb5 = [t51b(1:r)
t53b(1:r) t54b(1:r) t55b(1:r) t56b(1:r)]; t5 = mean(t5,2).*60; stdt5 =
std(t5,0,2); tb5 = mean(tb5,2).*60; stdtb5 = std(tb5,0,2);
d5 = [d51(1:r) d53(1:r) d54(1:r) d55(1:r) d56(1:r)]; db5 = [d51b(1:r)
d53b(1:r) d54b(1:r) d55b(1:r) d56b(1:r)]; d5 = mean(d5,2); stdd5 =
std(d5,0,2); db5 = mean(db5,2); stddb5 = std(db5,0,2);

```

```
%9
```

```

u = [length(T91) length(T92) length(T93) length(T91b) length(T92b)
length(T93b) length(t91) length(t92) length(t93) length(t91b) length(t92b)
length(t93b) length(d91) length(d92) length(d93) length(d91b) length(d92b)
length(d93b)];
r = min(min(u));

```

```

T9 = [T91(1:r) T92(1:r) T93(1:r)]; Tb9 = [T91b(1:r) T92b(1:r) T93b(1:r)]; T9
= mean(T9,2); stdT9 = std(T9,0,2) ;Tb9 = mean(Tb9,2); stdTb9 = std(Tb9,0,2);
t9 = [t91(1:r) t92(1:r) t93(1:r)]; tb9 = [t91b(1:r) t92b(1:r) t93b(1:r)]; t9
= mean(t9,2).*60; stdt9 = std(t9,0,2); tb9 = mean(tb9,2).*60; stdtb9 =
std(tb9,0,2);
d9 = [d91(1:r) d92(1:r) d93(1:r)]; db9 = [d91b(1:r) d92b(1:r) d93b(1:r)]; d9
= mean(d9,2); stdd9 = std(d9,0,2); db9 = mean(db9,2); stddb9 = std(db9,0,2);

```

```
% Standardabweichungen
```

```
% Reinharz
```

```
stdd0 = stdd0(1:50:end); stddb0 = stddb0(1:50:end); stdt0 = stdt0(1:50:end);
```

```
% 5%
```

```
stdd5 = stdd5(1:50:end); stddb5 = stddb5(1:50:end); stdt5 = stdt5(1:50:end);
```

```
% 9%
```

```
std9 = std9(1:50:end); stddb9 = stddb9(1:50:end); stdt9 = stdt9(1:50:end);
```

```
%% PLOT 1
```

```
figure(1);  
%yyaxis left  
plot(t0, d0, 'k-', t0, db0, 'k--', t5, d5, 'b-', t5, db5, 'b--', t9, d9, 'g-',  
t9, db9, 'g--'); hold on;  
%er0 = errorbar(t0(1:50:end), d0(1:50:end), stdd0); hold on;  
%er0.Color = [0 0 0]; er0.LineStyle = 'none'; hold on;  
%er5 = errorbar(t5(1:50:end), d5(1:50:end), stdd5); hold on;  
%er5.Color = [0 0 1]; er5.LineStyle = 'none'; hold on;  
%er9 = errorbar(t9(1:50:end), d9(1:50:end), stdd9); hold on;  
%er9.Color = [0 1 0]; er9.LineStyle = 'none'; hold on;  
ylabel('DSC [mW mg-1]');
```

```
yyaxis right  
plot(t0, T0, 'r-');%, t5, T5, 'r:', t9, T9, 'r-'); hold off;  
%ylabel('Temperatur [°C]');  
%legend('T_{Reinharz}', 'T_{5%}', 'T_{9%}');  
ylabel('Temperatur [°C]');  
xlabel('Zeit [s]');  
legend('DSC_{Reinharz}', '', 'DSC_{5%}', '', 'DSC_{9%}', '', 'Temperatur');  
grid on
```

```
figure(2);  
plot(T0, d0, 'k-', T0, db0, 'k--', T5, d5, 'b-', T5, db5, 'b--', T9, d9, 'g-'  
, T9, db9, 'g--');  
er0 = errorbar(T0(1:50:end), d0(1:50:end), stdd0); hold on;  
er0.Color = [0 0 0]; er0.LineStyle = 'none'; hold on;  
er5 = errorbar(T5(1:50:end), d5(1:50:end), stdd5); hold on;  
er5.Color = [0 0 1]; er5.LineStyle = 'none'; hold on;  
er9 = errorbar(T9(1:50:end), d9(1:50:end), stdd9); hold on;  
er9.Color = [0 1 0]; er9.LineStyle = 'none'; hold on;  
legend('DSC_{Reinharz}', 'DSC_{5%}', 'DSC_{9%}');  
xlabel('Temperatur [°C]'); ylabel('DSC [W g-1]');
```

```
%% Integral
```

```
d0 = d0 - db0;
```



```

d5 = d5 - db5;
d9 = d9 - db9;

l = [length(d0) length(d5) length(d9)]; l = max(max(l));
o = zeros(1);

%figure(5);
%plot(t0, d0, 'k-', t5, d5, 'b-', t9, d9, 'g-'); hold on;
%errorbar(t0(1:50:end), d0(1:100:end), stdd0); hold on;
%plot(); hold on;
%errorbar(t5(1:100:end), d5(1:100:end), stdd5, 'both', 'b*'); hold on;
%plot(t9, d9, 'g-'); hold on;
%errorbar(t9(1:100:end), d9(1:100:end), stdd9, 'both', 'g*'); hold on;
%plot(t0, o, 'r-'); hold on;
%legend('D0', 'D5', 'D9');
%ylabel('DSC [mW mg-1]');
%xlabel('Zeit [s]');
%grid on

d0 = d0(1000:end); t0 = t0(1000:end); stdd0 = stdd0(1000:end);
d5 = d5(250:end); t5 = t5(250:end); stdd5 = stdd5(1000:end);
d9 = d9(250:end); t9 = t9(250:end); stdd9 = stdd5(1000:end);
o = zeros(length(t0));

o0 = find(d0>=0); u0 = min(o0);
o5 = find(d5>=0); u5 = min(o5);
o9 = find(d9>=0); u9 = min(o9);

d0 = d0(u0:end-1); t0 = t0(u0:end-1); stdd0 = stdd0(u0:end-1);
d5 = d5(u5:end); t5 = t5(u5:end); stdd5 = stdd5(u5:end);
d9 = d9(u9:end); t9 = t9(u9:end); stdd5(u9:end);
o = zeros(length(t0));

%figure(3);
%plot(t0,d0,'k-'); hold on;
%errorbar(t0(1:100:end), d0(1:100:end), stdd0,'k*');
%plot(t5,d5,'b-'); hold on;
%errorbar(t5(1:100:end),d5(1:100:end), stdd5,'both','b*'); hold on;
%plot(t9,d9,'g-'); hold on;
%errorbar(t9(1:100:end),d9(1:100:end), stdd9,'both','g*'); hold on;

```

```

%plot(t0, o, 'r-');
%grid on

A0 = trapz(t0, d0)
A5 = trapz(t5, d5)
A9 = trapz(t9, d9)

m0 = [0.099 0.1113 0.095];
m5 = [0.0949 0.1020 0.099 0.093 0.1011 0.0928];
m9 = [0.0974 0.1111 0.0786];

mr0 = m0;
mr5 = m5 ./ 1.1;
mr9 = m9 ./ 1.18;

mm0 = mean(mr0); merh0 = mm0 + std(m0); merl0 = mm0 - std(m0);
mm5 = mean(mr5); merh5 = mm5 + std(m5); merl5 = mm5 - std(m5);
mm9 = mean(mr9); merh9 = mm9 + std(m9); merl9 = mm9 - std(m9);

errhigh = [merh0, merh5, merh9];
errlow = [merl0, merl5, merl9];

h0 = A0 * mm0;
h5 = A5 * mm5;
h9 = A9 * mm9;
h = [h0 h5 h9];
l = categorical({'Reinharz', '5%', '9%'});
l = reordercats(l, {'Reinharz', '5%', '9%'});

figure(4);
b = bar(l, h, 'FaceColor', 'flat');
b.CData(1,:) = [1 1 1];
b.CData(2,:) = [0 0 1];
b.CData(3,:) = [0 1 0];
hold on;
er = errorbar(l, h, errhigh, errlow);
er.Color = [0 0 0];
er.LineStyle = 'none';

```

```
hold off  
ylabel('Energie [J]');  
grid on
```

```
h0
```

```
h5
```

```
h9
```

```
%%
```