

Hybrid-Matrix-Systeme aus Polyurethanen und Polymethacrylaten für Composite-Anwendungen



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades „doctor rerum naturalium“

(Dr. rer. nat.)

im Fach Technische Chemie

vorgelegt von

Zuhal Tuncay

geboren am 06.01.1985

Dezember 2016

1. Gutachter

Prof. Dr. Wolfgang Bremser

2. Gutachter

Prof. Dr. Thomas Tröster

Tag der Einreichung:

20.12.2016

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2013 bis Dezember 2016 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bremser am Institut für „Coating Materials and Polymers“ der Universität Paderborn durchgeführt. Ich möchte an dieser Stelle die Gelegenheit nutzen, um mich bei allen zu bedanken, die mich während dieser Zeit unterstützt haben.

Zuerst möchte ich mich besonders bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bremser für die Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bedanken. Ebenso danke ich auch Herrn Prof. Thomas Tröster für die Übernahme des Koreferates.

Weiter möchte ich mich bei meinem Arbeitgeber, der Evonik Industries AG dafür bedanken, dass ich als Doktorandin dieses interessante Thema bearbeiten durfte.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Team-Mitgliedern des „Projekthaus Composites“ für die angenehme Arbeits-Atmosphäre, die offenen Gespräche, die gegenseitige Hilfsbereitschaft und die wertvollen, informativen und kreativen Kaffeepausen.

Auch bedanke ich mich herzlich beim Projekt-Team für die Unterstützung, diesbezüglich bei Herrn Michael Kube für die Betreuung des Projekts und bei Frau Martina Inhester und Frau Derya Ünal für die Unterstützung im Labor. Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Daniel Schmidt für das Mitwirken in Form einer Studienarbeit.

Ein weiterer besonderer Dank gilt der Analytik-Abteilung des Chemieparks Marl, für die Unterstützung bei der Charakterisierung tausender Proben.

Zudem danke ich Frau Dr. Christina Cron für die fachliche Unterstützung, sowie die Mithilfe in Form einer Korrekturlesung.

Von Herzen danke ich meiner Familie und meinen Freunden, für die jahrelange Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Insbesondere möchte ich mich bei meinem Mentor Herrn Dr. Friedrich Georg Schmidt bedanken, der mir während meiner Promotionszeit stets zur Seite stand und mir durch seine hohe fachliche Kompetenz unglaublich viel geholfen und beigebracht hat.

Zu guter Letzt und ganz besonders danke ich meinem Lebensgefährten für sein liebevolles Feingefühl und die stetigen Ermutigungen auf meinem Pfad. Ihm widme ich diese Doktorarbeit.

Zusammenfassung

Das primäre Ziel der Arbeit war es ein neues Matrix-System für faserverstärkte Kunststoffe zu entwickeln, das die Vorteile der Materialeigenschaften und der Verarbeitbarkeit von kommerziellen, duroplastischen und thermoplastischen Matrix-Systemen kombiniert. Dabei sollte das System dahingehend entwickelt werden, dass es zukünftig für einen marktreifen Serieneinsatz für Strukturbauteile verwendet werden kann.

Um diese Ziele zu erfüllen, sollte eine Hybrid-Matrix aus Polyurethanen und Polymethacrylaten entwickelt werden, mit der die Verstärkungsfasern lösemittelfrei und einfach bei Raumtemperatur zu imprägnieren sind. Daraus wiederum sollten bei Raumtemperatur lagerstabile Halbzeuge, nämlich Prepregs resultieren, die eine schnelle Verarbeitung ermöglichen, sodass damit Bauteile mit duroplastischen Materialeigenschaften hergestellt werden können.

Die Synthese der Hybrid-Matrix, die aus Uretidion-Präpolymeren als latente Härter (Markenname VESTAGON[®]), einem Reaktivverdünner ((Meth-)Acrylat), einem funktionalisierten Reaktivverdünner (Hydroxyl-(Meth-)Acrylat) und zusätzlichen Additiven besteht, erfolgt über zwei Reaktionsschritte. Zunächst entsteht aus den Reaktivverdünnern mittels freier radikalischer Polymerisation ein Poly(meth-)Acrylat-Polyol. Nach der Polymerisation wird somit ein thermoplastisches System erhalten. Anschließend findet bei hohen Temperaturen eine Polyaddition zwischen den OH-Gruppen des Polyols und den Isocyanatgruppen des Härters statt, wodurch das System vernetzt wird.

Für jeden der Reaktionsschritte stellen sich unter Berücksichtigung der späteren Verarbeitungsprozesse unterschiedliche Anforderungen an die Matriceigenschaften. Dafür wurden z.B. die Viskosität, Lagerstabilität und Reaktivität der Rein-Matrix im Voraus untersucht. Zusätzlich wurden die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Materials betrachtet.

Die Untersuchungen der Reinmatrix zeigten, dass die Lösungsviskosität sowohl durch die Reaktivverdünner-Konzentration als auch durch die Molekulargewichte des eingesetzten Uretidion-Präpolymers eingestellt werden kann. Es wurde außerdem gefunden, dass die

Polymerisationsgeschwindigkeit wie erwartet von der Art und der Konzentration des Initiators, der Reaktionstemperatur und zusätzlich auch indirekt von der Füllhöhe des Reaktionsgefäßes abhängt und auch über die Lösungsviskosität gesteuert werden kann. Es wurde auch festgestellt, dass die Molekulargewichte der Polymerketten durch den Ketten-Regler sowie auch durch die Füllhöhe des Reaktionsgefäßes reguliert werden können. Über das Molekulargewicht kann in erster Linie die Funktionalität der Polyol-Polymerketten beeinflusst werden. Darüber hinaus kann so der Umsatz am Gelpunkt, sowie die Vernetzungsgeschwindigkeit, die Katalyse-Wirkung und der maximal erreichbare Vernetzungsgrad eingestellt werden. Die Eigenschaften im Netzwerk werden hauptsächlich durch den Polyurethan-Anteil und die Netzbogenlänge des Netzwerkes bestimmt.

Anschließend wurde ein Prepreg-Prozess entwickelt, bei dem die zuvor entwickelte Matrix eingesetzt wurde. Eine der Herausforderungen bei der Prozess-Entwicklung stellte die Flüchtigkeit des in der Matrix eingesetzten Methylmethacrylats dar. Um der Verdampfung entgegen zu wirken, wurde in der verwendeten Anlage direkt nach der Imprägnierung Abdeck-Folien für die Unter- und Oberseite des Prepregs zugeführt, wodurch der Masseverlust deutlich reduziert werden konnte.

Die für die Prepreg-Herstellung verwendete Formulierung wurde so optimiert, dass sie lange Topfzeiten und kurze Reaktionszeiten aufweist, weshalb sie sich für den automatisierbaren Herstellungsprozess gut eignet.

Der Einsatz des Katalyse-Systems wirkt sich auch auf die Lagerstabilität der Prepregs aus. So beginnt das katalysierte Matrix-System eine Vernetzung nach 7 Wochen Lagerzeit, wohingegen das unkatalysierte System nach über 12 Wochen keine Veränderungen zeigt. Es muss also immer ein Kompromiss zwischen Lagerstabilität und Verarbeitungszeit abhängig von der Anwendung eingegangen werden.

Es wurde gezeigt, dass die Verarbeitungs-Bedingungen von der Schmelzviskosität abhängen, wobei die Prepregs mit niedriger Matrix-Schmelzviskosität einen niedrigeren Press-Druck benötigen, um die einzelnen Prepreg-Lagen zu Faserverbundplatten (Laminaten) zu verbinden. Außerdem zeigten die Prepregs generell eine höhere Schmelzviskosität bei der gewählten Verarbeitungs-Temperatur als die Standard-Epoxy-Harze, sodass hier kein stufenweises Druckprofil gefahren werden musste.

Die hergestellten Lamine wurden mechanisch charakterisiert. Es zeigte sich, dass die katalysierten Prepregs bei 185°C bereits ab 5 Minuten Aushärungszeit konstante Werte für die Biegefestigkeit lieferten.

Vergleicht man die Matrix- und Prepreg-Eigenschaften mit denen der Referenzmaterialien, die für Strukturbauteile in der Automobilindustrie eingesetzt werden, kann festgestellt werden, dass die Endeneigenschaften der Lamine bei gleicher Faserverstärkung nach vollständiger Aushärtung auf einem vergleichbaren Niveau wie kommerzielle Epoxy-Harze lagen. Somit sind die faserverstärkten Kunststoffe aus dem neuen Hybrid-System in Hinsicht der Materialeigenschaften durchaus konkurrenzfähig, wobei das neue System deutliche Vorteile gegenüber den Referenzmaterialien bezüglich der Verarbeitbarkeit aufweist.

Abstract

The primary goal of the present thesis is to develop a new matrix system for fiber-reinforced plastics, which combines the advantages of the material properties and processability of the commercial, thermoset and thermoplastic matrix systems. At the same time, the matrix system should be developed in a way that it will be viable for future serial productions of structural components.

To achieve these objectives, the developed matrix should also allow to impregnate the fibers without any solvents at room temperature, resulting in storage stable semi-finished products, named Prepregs. Thereby allowing a rapid processing for the production of components with thermoset material properties.

The developed matrix system is a hybrid polymer of polyurethanes and polymethacrylates. The educts are uretdione prepolymers as latent hardeners (brand name VESTAGON®), a reactive diluent ((meth)acrylate), a functionalized reactive diluent (hydroxyl-(meth)acrylate) and additional additives. The synthesis is achieved by two reaction steps.

A poly(meth)acrylate polyol is first formed from the reactive diluents due to free-radical polymerization. This results in a thermoplastic system. In the second step, at high temperatures, a polyaddition takes place between the OH groups of the polyol and the isocyanate groups of the hardener thereby the system becomes crosslinked.

Taking the upcoming production processes in account, there are different requirements for the material properties of the matrix for each production step. Therefore the viscosity, storage stability and reactivity of the pure matrix were initially investigated. In addition, the relations of the structure-properties and the influences of the reaction conditions on the thermal and mechanical properties of the material were observed.

The investigations of the pure matrix showed that the viscosity can be adjusted by the reactive diluent concentration as well as by the molecular weights of the uretdione prepolymer. It was also found that the polymerization rate depends on the type and concentration of the initiator, the reaction temperature, and additionally also indirectly on the fill level of the reaction vessel and can also be controlled via the viscosity. Furthermore, it was observed that the molecular

weights of the polymer chains can be regulated by the chain transfer agent as well as by the fill level of the reaction vessel. The functionality of the polyol polymer chains can primarily be influenced by the molecular weight. In addition, the conversion at the gel point, as well as the crosslinking rate, the catalysis effect and the maximally achievable crosslinking degree can also be adjusted by molecular weight. The properties in the network are mainly determined by the amount of polyurethane and the crosslinking density.

Subsequently, a prepreg process was developed in which the previously developed matrix was used. One of the challenges in the development of the process was the volatility of the methylmethacrylate used in the matrix. In order to counteract the evaporation, cover foils were fed to the bottom and top of the prepreg immediately after the impregnation. This resulted in significant reduction of mass loss.

The formulation used for prepreg preparation has been optimized for a long pot life and short reaction times, which is well suited for the automated production process.

The use of the catalysis system also affects the storage stability of the prepreps. The catalyzed matrix system starts crosslinking after 7 weeks of storage, whereas the uncatalyzed system shows no changes after 12 weeks. Therefore, there is a compromise between storage stability and processing time.

The investigation showed, that the processing conditions of the prepreps further depends on the melt viscosity. The prepreps with lower melt viscosity need lower pressure to consolidate the single layers to one composite laminate. Compared to state-of-the-art epoxy-matrix systems, the developed prepreps generally had a higher melt viscosity at the selected processing temperature. Therefore, the hybrid prepreps need a higher pressure for consolidation.

The mechanical properties of the produced laminates have been characterized. The maximum value of bending strength was already achieved by curing at 185°C for 5 minutes.

The final properties of our hybrid matrix system are comparable with the characteristics of reference materials used for structural components in the automotive industry. In addition, the new hybrid matrix systems provides more advantages due to its processabilities.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Motivation	1
1.1	Aufgabenstellung	4
2.	Stand der Technik	5
2.1	Grundlagen zu Verbundwerkstoffen	5
2.1.1	Herstellungsverfahren von FVK	10
2.1.2	Fasern	13
2.1.3	Matrixsysteme	19
3.	Ablauf der Vernetzung	32
4.	Das Polymer-Hybrid-Konzept	38
5.	Der Verarbeitungs-Prozess und die damit verbundenen Anforderungen an die Matrix	49
6.	Charakterisierungsmethoden	52
6.1	Mechanische Analysen	52
6.1.1	Zugversuch	52
6.1.2	3-Punkt Biegeversuch	55
6.1.3	Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeit	55
6.1.4	Schubversuch	56
6.2	Rheologische Messungen	56

6.3	Differential Scanning Calorimetry	57
6.4	Thermogravimetrischen Analyse	58
6.5	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	58
6.6	Gel-Permeations-Chromatographie	59
6.7	Gaschromatographie	60
6.8	Ultraschall	61
6.9	Lichtmikroskopie	61
7.	Ergebnisse und Diskussion	63
7.1	Matrix Entwicklung und Charakterisierung	63
7.1.1	Auswahl des Reaktivverdünners	63
7.1.2	Präpolymer Auswahl	65
7.1.3	Charakterisierung der (Meth-)Acrylat-Copolymerisation in Gegenwart von Uretdion-Präpolymeren	69
7.1.4	Analysen des thermoplastischen Zustands	77
7.1.5	Analyse der Einflussfaktoren auf die Vernetzungsreaktion	84
7.1.6	Analysen zu dem vernetzten Zustand	109
7.1.7	Zusammenfassung der Matrix-Entwicklung	117
7.2	Composite Herstellung und Charakterisierung	123
7.2.1	Auswahl der Faser	123

7.2.2	Prozessentwicklung zur Prepreg-Herstellung	127
7.2.3	Prepreg Verarbeitung	139
7.2.4	Composite Charakterisierung	150
7.2.5	Zusammenfassung der Composite-Entwicklung	160
8.	Experimentelles	163
8.1	Versuchsanleitung	163
8.1.1	Durchführung der Titrationsen zur NCO-Zahl Bestimmung	163
8.1.2	Herstellung der Matrix-Lösung	165
8.1.3	Reinmatrixplatten Herstellung	165
8.1.4	Laminat-Herstellung	166
8.1.5	Mechanische Untersuchungen	167
8.2	Bestimmung des Temperaturanstiegs	169
8.3	Bestimmung der Chemikalien-Beständigkeit	170
8.4	Rheologie- und Viskositäts-Messungen	170
8.5	DSC-Messungen	171
8.6	GPC-Messungen	171
8.7	TGA-Messungen	171
8.8	GC-Messungen	171

8.9	Weitere verwendeten Geräte	172
8.10	Chemikalien	173
9.	Literaturverzeichnis	174
Anhang		194

1. Einleitung und Motivation

Seit dem letzten Jahrzehnt des zwanzigsten Jahrhunderts tritt das Thema Leichtbau immer stärker in den Vordergrund. Dabei ist das Ziel durch die maximale Gewichtsreduzierung Ressourcen, Kosten und Energie bei der Nutzung eines Produkts über den gesamten Lebenszyklus einzusparen [1]. Gerade in Autos und Flugzeugen werden Leichtbauwerkstoffe eingesetzt, da durch die gezielte Gewichtseinsparung moderne Fortbewegungsmittel energieeffizienter betrieben werden können. Dies ermöglicht z.B. bei Autos mit Verbrennungsmotoren eine Reduzierung der CO₂-Emission und erhöht die Reichweite von mit Elektromotoren betriebenen Wagen [2] [3] [4]. Die Herausforderung ist dabei die Beibehaltung der relevanten Materialeigenschaften, wie z.B. Festigkeit und Steifigkeit bei geringem Gewicht bzw. bei geringer Dichte [5] [6]. Hier kommen unterschiedliche Werkstoffklassen zum Einsatz. Mit den metallischen Leichtbauwerkstoffen, z.B. hochfeste Stähle, Titan, Magnesium, und Aluminium stehen die faserverstärkten Kunststoffe (FVK) im Wettbewerb [7].

Die FVK, als Kombination von Endlosverstärkungsfasern und einer polymeren Matrix, bieten neben dem Leichtbaupotenzial zusätzlich viele Vorteile durch Eigenschaften wie z.B. einstellbare Richtungsabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften, Korrosionsbeständigkeit, und Energieabsorptionsvermögen [8] [1]. Außerdem ist die Formgebung der Bauteile im Herstellungsprozess meist wesentlich einfacher und energieeffizienter als bei den metallischen Umformungsverfahren [9].

Damit die FVK sich gegenüber anderen Werkstoffen auf dem Markt durchsetzen können, müssen sie die Anforderungen der Qualitätssicherung sowie der vollständigen Automatisierung zur Großserien-Tauglichkeit erfüllen [10] [11].

Für die Herstellung der FVK werden zahlreiche Verfahren angeboten. Zurzeit das gängigste Verfahren ist Resin-Transfer-Moulding (RTM), bei dem der Faserlagenaufbau in der Form zunächst vorbereitet wird und dann mit einer flüssigen, reaktiven Matrix zum Bauteil verarbeitet wird. Ein gravierender Optimierungsbedarf besteht bei der benötigten Prozesszeit und der Sicherstellung einer gleichbleibenden Qualität [12] [13] [14].

Einen Lösungsansatz kann das Prepreg-Verfahren (engl. *preimpregnated fibres*) bieten. Hierbei werden einzelne Gewebe und/oder Faserlagen mit einer Matrix imprägniert und zu einem späteren Zeitpunkt unter Temperatur und Druck zu Bauteilen verarbeitet. Je nach Anforderungen des Anwendungsgebiets kann hier auf zwei verschiedene Matrix-Materialklassen zugegriffen werden. Einerseits werden aus einer vernetzten Polymer-Matrix aufgebaute Duroplaste (auch Thermoset genannt) und andererseits unvernetzte, in der Schmelze verarbeitbare Polymere (Thermoplaste) verwendet, wobei sich beide Materialien sowohl in den Gebrauchseigenschaften als auch in der Verarbeitung signifikant unterscheiden [15].

Die aus thermoplastischer Matrix hergestellten Prepregs sind wiederverwertbar, lagerstabil und lassen sich aufgrund ihrer Umformbarkeit unter Temperatur schneller verarbeiten. Bei den duroplastischen FVKs hingegen lassen sich die Fasern aufgrund der niedrigen Viskosität der reaktiven Edukte besser imprägnieren und bieten auch nach der Verarbeitung eine höhere Performance. Hervorzuheben ist hierbei, dass Prepregs mit aus reaktiven Edukten bestehender Matrix fast ausschließlich bei tiefen Temperaturen (z.B. -18°C) und auch nur zeitlich begrenzt lagerstabil sind [15].

In dieser Arbeit sollen die positiven Aspekte beider Systeme kombiniert werden. Durch die Analyse der chemischen und prozessualen Einflussfaktoren auf die Materialeigenschaften soll ein Prepreg-Hybrid-System mit einer Kombination von thermoplastischen und duroplastischen Eigenschaften dahingehend entwickelt werden, dass es zukünftig für einen marktreifen Serieneinsatz für Strukturbauteile verwendet werden kann. Dafür soll eine Matrix entwickelt werden, mit der die Verstärkungsfasern lösemittelfrei und einfach bei Raumtemperatur (RT) zu imprägnieren sind. Gleichzeitig sollen daraus bei RT lagerstabile Prepregs resultieren, die eine schnelle Verarbeitung ermöglichen und mit denen Bauteile mit duroplastischen Materialeigenschaften hergestellt werden können.

Um diese Ziele zu erreichen soll eine Formulierung aus niedrigviskosen Reaktivverdünnern und einem latenten Vernetzungssystem untersucht werden. Durch das latente Vernetzungssystem soll eine hohe Lagerstabilität der Prepregs bei RT ermöglicht werden.

Erste explorative Ansätze für die Entwicklung einer solchen Hybrid-Matrix wurden in vorangegangenen Arbeiten durchgeführt [16] [17] [18]. In dieser Arbeit sollen nun Struktur-Eigenschaft-Beziehungen und Material-Eigenschafts-Abhängigkeiten von den Prozessbedingungen systematisch untersucht werden.

1.1 Aufgabenstellung

Das Hybrid-System aus Reaktivverdünnern und einem latenten Vernetzungssystem soll entwickelt und vollständig charakterisiert, sowie die Prozessparameter herausgearbeitet und anschließend soweit optimiert werden, dass das Endprodukt anwendungsnahe thermische und mechanische Eigenschaften besitzt und sich mit kurzen Taktzeiten herstellen lässt. Hierzu lassen sich die Aufgaben dieser Arbeit in folgende Bereiche gliedern:

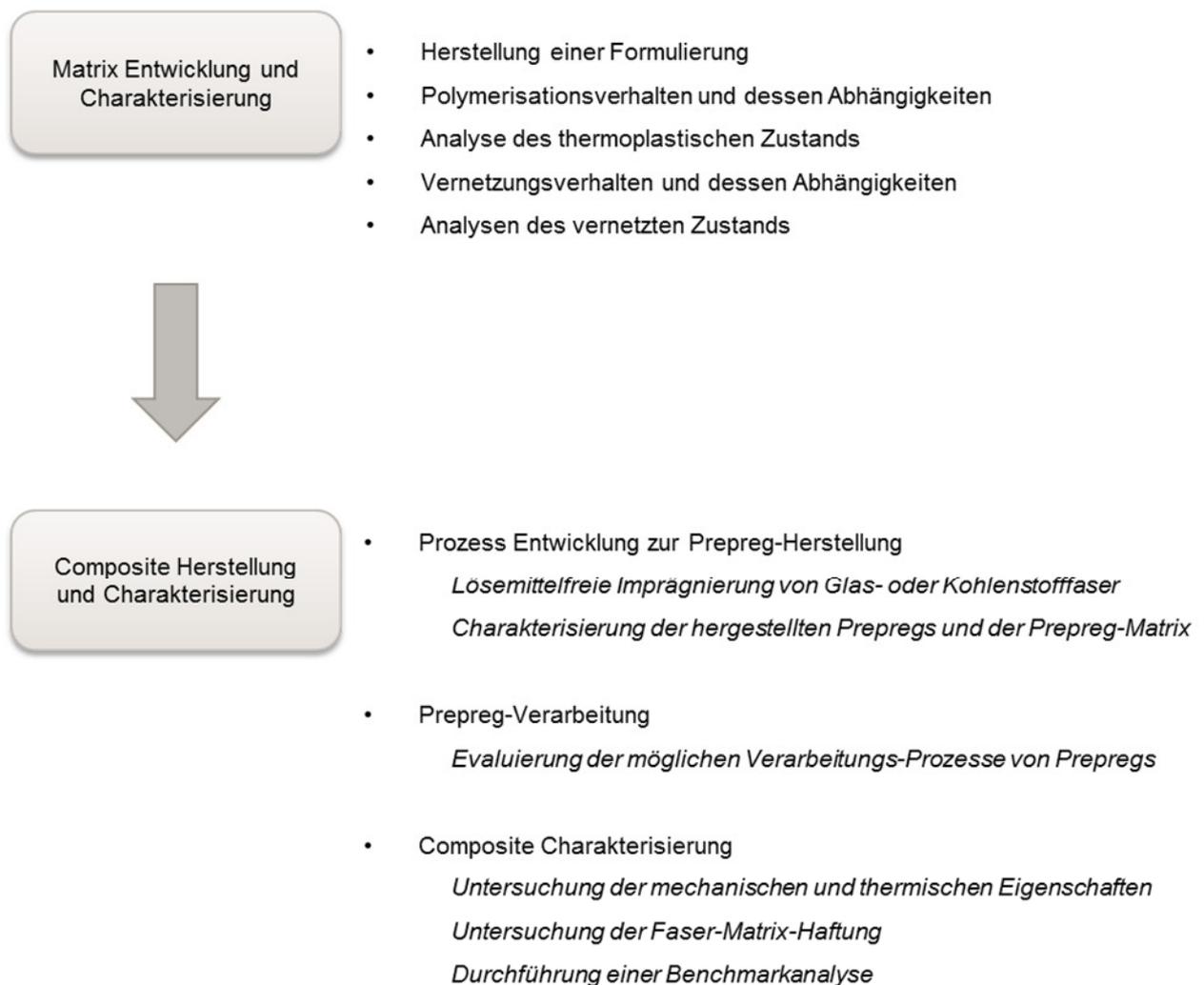


Abbildung 1: Aufgaben im Rahmen der Doktorarbeit.

2. Stand der Technik

2.1 Grundlagen zu Verbundwerkstoffen

In einem Verbundwerkstoff (VW) werden mindestens zwei unterschiedliche Werkstoffe kombiniert, die ineinander unlöslich sind. Durch die Kombination wird ein Synergieeffekt erzeugt, der zu besseren Eigenschaften im Vergleich zu den eingesetzten Ausgangsstoffen führt. Dabei sind die Ausgangsstoffe hauptsächlich das Verstärkungsmaterial in Form einer Faser und die kontinuierliche Matrix. Welche Verstärkungsmaterialien mit welchen Matrices versehen werden können, unterliegt verschiedenen Bedingungen, jedoch lassen sich zahlreiche Kombinationen bilden. In der Tabelle 1 sind die gängigen Fasern und Matrices aufgelistet.

Tabelle 1: Faser und Matrices [19].

Matrix	Keramik, Metall, Beton, Kunststoffe
Faser	Metallfaser, Mineralfaser, Glasfaser, Kohlenstofffaser, Aramidfaser, Naturfaser

Am weitesten verbreitet sind die Verbundwerkstoffe aus einer Kunststoff-Matrix, in die verschiedene Fasern – wie z.B. Glas, Kohlenstoff oder Aramid – eingebettet sind. Sie sind auch bekannt unter dem Begriff faserverstärkte Kunststoffe (FVK).

Fasern und Matrix übernehmen im Verbund unterschiedliche Aufgaben. Zu den Aufgaben der Matrix zählen [19]:

- die Fixierung der Fasern im Verbund
- die Verteilung der wirkenden Kräfte auf die Fasern
- das Abstützen der Fasern gegen Biegebelastung
- der Schutz der Fasern gegen Umwelteinflüsse.

Die Faser selbst dominiert jedoch die Verbundeigenschaften, da sie als übergeordnetes Stützwerk fungiert und innere Rissbildungen verhindert [19]. Die Anforderungen an das Endprodukt entscheiden letztlich über die Art der benötigten Faser und Matrix. Hierbei ist zu

beachten, dass die Fasern generell eine höhere Festigkeit als die Matrices aufzuweisen haben, die Matrices hingegen eine höhere Streckgrenze als die der Fasern. Das Zusammenspiel von Matrices und Fasern äußert sich in der gemeinsam getragenen Belastung. Während die jeweils schwächere Komponente versagen würde, nimmt die entsprechend stärkere Komponente die Kräfte auf und verhindert somit ein Materialversagen [20] [21]. Das beste Resultat wird erzielt, wenn sich die positiven Eigenschaften jeweils um den Faktor 3 unterscheiden [20] [22]. Demnach würde sich das E-Modul der Matrix im Verbund mit der Faser, wie in der Abbildung 2 gezeigt, verbessern [23].

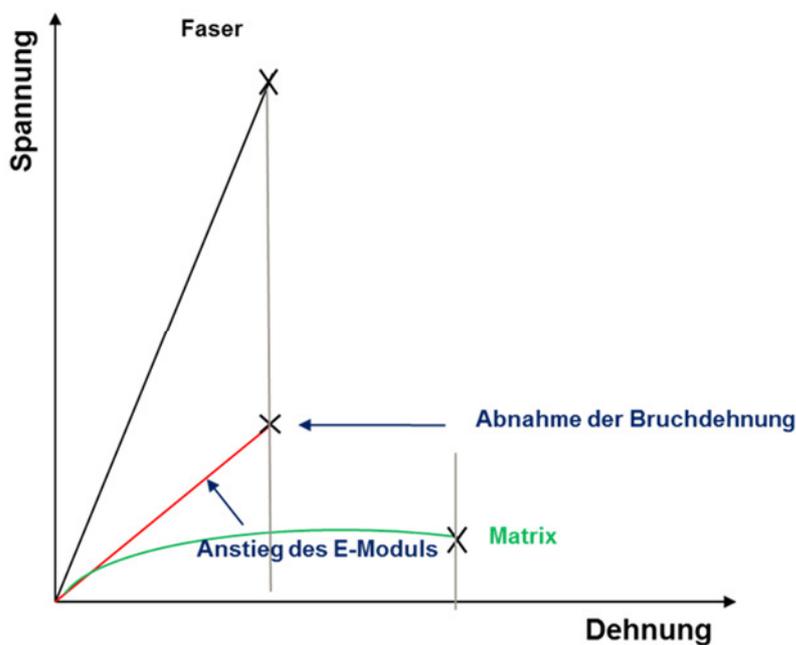


Abbildung 2: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines FVK nach [23].

FVK verhalten sich anisotrop, weshalb sich ihre mechanischen Eigenschaften abhängig von der Belastungsrichtung verändern. Dieses ist in der Literatur gut beschrieben [23]. Während somit entlang der Faserrichtung, im Falle einer Zugbelastung, die höchstmögliche Festigkeit und Steifigkeit erreicht wird, sind diese quer zur Faser stark vermindert oder sogar rückläufig (siehe Abbildung 3). Die Faser kann im Bauteil jedoch schon bei der Auslegung entsprechend ihrer zukünftigen Belastung ausgerichtet werden.

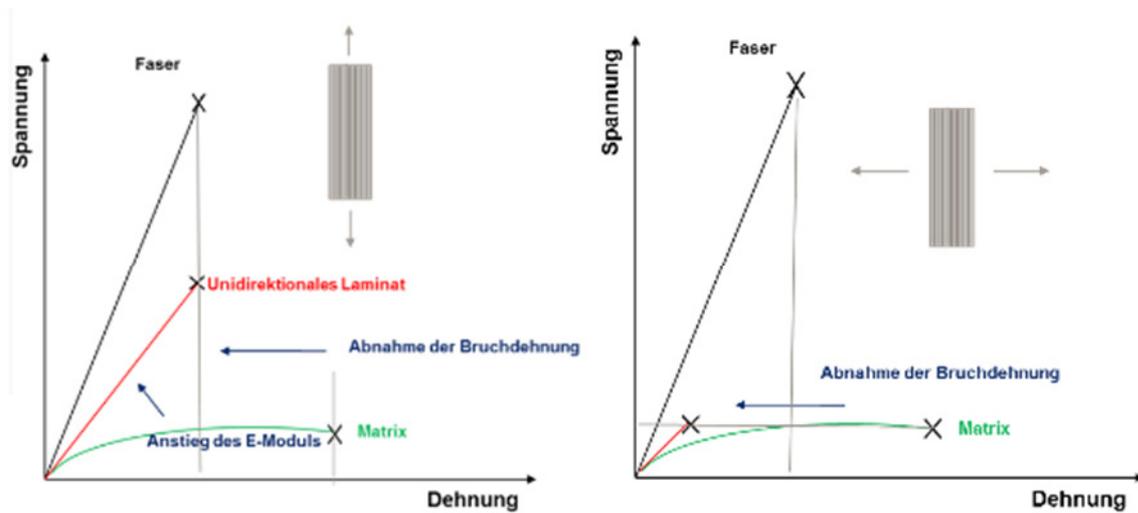


Abbildung 3: Spannungs-Dehnungs-Diagramme eines FVK in Abhängigkeit der Faserrichtung nach [23].

Neben der Faserrichtung spielt auch das Verhältnis der Komponenten zueinander eine ausschlaggebende Rolle für die mechanischen Eigenschaften des Verbunds. So muss zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Matrixmaterials ein kritischer Faservolumengehalt (φ_{Fkrit}) überschritten werden [24]. Ab diesem Punkt verbessern sich mit zunehmendem Faservolumengehalt die mechanischen Eigenschaften der Matrix immer weiter, bis ein Maximum erreicht ist. Ab diesem Maximum nimmt die Wahrscheinlichkeit von Fehlstellen durch unbenetzte Fasern zu, was sich folglich negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Der in der Praxis ermittelte maximale Faservolumengehalt liegt bei ca. 60% [1].

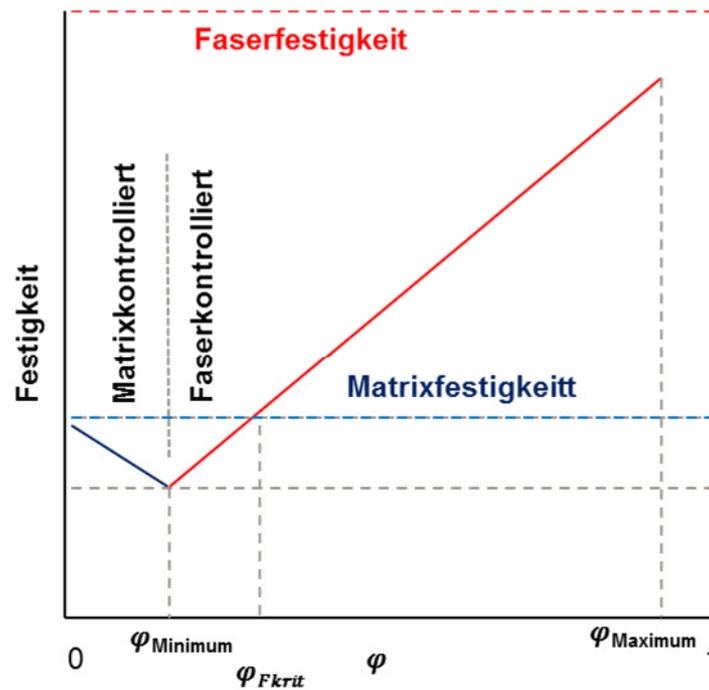


Abbildung 4: Einfluss des Faservolumenanteils auf die Festigkeit [24].

Experimentell kann der Faservolumenanteil durch das Veraschen und Auswiegen oder Abhängig von Faserart durch chemische Extraktion mit Schwefelsäure oder Salpetersäure ermittelt werden.

Er lässt sich außerdem über die Mischungsformel berechnen (siehe Gleichung 1) [25]. Bei der Gleichung wird angenommen, dass keine Lufteinschlüsse im Bauteil vorliegen.

$$\frac{\delta_{VF} - \delta_M}{\delta_F - \delta_M} = V_F \quad \text{Gleichung 1}$$

mit δ : Dichte von Faser, Matrix und Faserverbund [g/cm^3]

V_F : Faservolumenanteil

Die mechanischen Eigenschaften der FVK werden in der Regel durch die Kurzzeit-Prüfungen ermittelt. Diese lassen sich aber auch theoretisch mithilfe der Mikromechanik aus den Eigenschaften der einzelnen Komponenten annähernd vorhersagen. Hierzu existieren bereits

mehrere Verfahren zur Berechnung der Eigenschaften, jedoch unterscheiden sich diese stark im Aufwand sowie deren Informationsgehalt. Außerdem werden auch wichtige Faktoren, wie die Grenzfläche zwischen Faser und Matrix, sowie Einflüsse des Herstellungsprozesses vernachlässigt. Zudem liefern die Faserhersteller selten alle für diese Berechnungen notwendigen Produktdaten. Alternativ kann jedoch auf die Folgenden, von Tsai, Kardos, und Halpin entwickelten, halbempirischen Gleichungen zurückgegriffen werden, mit deren Hilfe alle mechanischen Eigenschaften abgeschätzt werden können [26]:

$$\frac{p}{p_m} = \frac{1 + \xi \eta v_f}{1 + \xi v_f} \quad \text{Gleichung 2}$$

$$\eta = \frac{\frac{p_f}{p_m} - 1}{\frac{p_f}{p_m} + \xi} \quad \text{Gleichung 3}$$

Hier steht p für eine Eigenschaft des Verbunds und p_m bzw. p_f für die entsprechenden Eigenschaften der Matrix und der Faser. Der Wert von ξ wird empirisch festgelegt. Für die Funktion η gilt:

$$p = \begin{cases} p_m, & v_f = 0 \\ p_f, & v_f = 1 \end{cases}$$

So ergibt sich aus der Gleichung 2 für η bei $\xi \rightarrow \infty$ die bekannte Mischungsregel, nach dem Modell der parallel geschalteten Federn:

$$p = p_f * v_f + p_m * v_m \quad \text{Gleichung 4}$$

und bei $\xi \rightarrow 0$ nach dem Modell der hintereinander geschalteten Federn:

$$\frac{1}{p} = \frac{v_f}{p_f} + \frac{v_m}{p_m} \quad \text{Gleichung 5}$$

Die gezielte Einstellung eines definierten Faservolumengehalts stellt eine große Herausforderung dar. Der Grund hierfür sind Schwankungen, sowohl durch die Prozessbedingungen als auch durch das verwendete Werkzeug. Hier muss der Schwankungseinfluss im Faservolumengehalt auf die mechanischen Eigenschaften bewertet werden. Dazu wird wieder auf die Gleichung 4 und Gleichung 5 zurückgegriffen. Die Vorgehensweise wird folgend erläutert [26]:

- Die mechanischen Eigenschaften des Verbundes werden bestimmt
- Der Faservolumengehalt wird berechnet oder experimentell bestimmt
- Die mechanischen Eigenschaften der Reinmatrix liegen vor
- Die unbekanntes Faserdaten werden mit der Gleichung 4 und Gleichung 5 aus Verbunddaten und Matrixdaten, bei gegebenem Faservolumengehalt, zurückgerechnet
- Die Verbundeigenschaften werden für den gewünschten Faservolumengehalt aus den Matrixdaten und den berechneten Faserdaten neu berechnet.

Die Voraussetzung für einen funktionierenden Verbund ist u.a. eine gute Faser-Matrix-Haftung, da diese zu besseren Verbundeigenschaften führt. Die Anhaftung der Matrix an die Faser kann durch chemische Adhäsion (z.B. Reaktion zwischen Matrix und Faser), physikalische Adhäsion (z.B. Van der Waals Wechselwirkungen zwischen Matrix und Faser) und mechanische Adhäsion (z.B. Oberflächenrauheit der Faser) erfolgen [20].

Neben der Auswahl der Fasern und Matrices bestimmen somit Faktoren wie Faserorientierung, Faservolumengehalt, Faser-Matrix-Haftung und ein geeigneter Fertigungsprozess die Endeigenschaften der FVK.

2.1.1 Herstellungsverfahren von FVK

Der Herstellungsprozess von FVK umfasst grundsätzlich die Art der Faser-Imprägnierung, die Formgebung und die Aushärtung. Wie dieser genau gestaltet werden soll, hängt allerdings von der Matrix ab. Ist die Matrix thermoplastischer Natur, wird sie erst aufgeheizt, aufgeschmolzen und anschließend in ein kaltes Werkzeug gespritzt und dort abgekühlt. Beim Abkühlen erstarrt die thermoplastische Matrix und wird formfest, sodass das entstehende Bauteil leicht aus dem Werkzeug entnommen werden kann. Der Herstellungsprozess mit duroplastischen Matrices läuft wie bei den thermoplastischen Matrices in einem Werkzeug oder in einer Presse ab. Die

Erstarrung der Matrix wird allerdings nicht durch Abkühlung, sondern durch Vernetzung hervorgerufen. Bedingt durch die Vernetzungsreaktion bei den duroplastischen Matrices dauert die Erstarrung länger als bei den thermoplastischen Matrices. Duroplastische Matrices sind niederviskoser als geschmolzene thermoplastische Matrices, sodass sie bei der Verarbeitung niedrigere Prozessdrücke brauchen. Durch die gute Fließfähigkeit können mit duroplastischen Matrices komplexe, große Bauteilgeometrien hergestellt werden. Aus diesen Gründen werden endlosfaserverstärkte Bauteile bevorzugt mit duroplastischen Matrices hergestellt [15].

Es kommen viele Fertigungsverfahren für duroplastische Matrices zum Einsatz, die sich u.a. im Automatisierungsgrad unterscheiden.

Die manuelle Herstellung ist hiervon das einfachste Verfahren. Hierbei werden Fasern in eine mit Trennmittel beschichtete Form gegeben, mithilfe eines Pinsels o.ä. mit den niedrigviskosen Matrix-Edukten imprägniert und anschließend ausgehärtet. Diese Methode bietet jedoch keine hohe Reproduzierbarkeit und ist mit hohen Personalkosten verbunden, wohingegen die Kosten für Werkzeuge und Maschinen, im Vergleich zu den übrigen Herstellungsverfahren, am geringsten ausfallen [23].

Bei den vollautomatisierten Verfahren werden Fasern zur Imprägnierung zunächst durch ein Tränkbad geführt, an dessen Ende überschüssige Matrix wieder abgestreift wird, und anschließend in einem formgebenden, beheizten Werkzeug ausgehärtet. Diese Methode wird Strangziehen oder auch Pultrusion genannt und gehört außerdem zu den kontinuierlichen Herstellungsverfahren [27].

Zu den unterschiedlichen teilautomatisierten Verfahren zählen Überdruck-Verfahren wie z.B. das Drucksack-Verfahren, das Press-Verfahren und das Autoklav-Verfahren, sowie Niederdruck-Verfahren wie z.B. das Vakuumsack-Verfahren und das Resin-Transfer-Molding-Injektions-Verfahren (RTM). Im Rahmen dieser Arbeit wird nur auf einige wenige ausgewählte Verfahren eingegangen.

Im Autoklav-Verfahren, sowie im Press-Verfahren werden die Formteile zumeist mithilfe vorimprägnierter Fasern (Prepregs) hergestellt. Zwei Hauptvorteile der Vorimprägnierung bzw. der Prepreg-Herstellung sind, dass dadurch hohe Faservolumenanteile sowie eine homogene

Imprägnierung erreicht werden und dass der Imprägnierungs- und der Formgebungsvorgang getrennt voneinander stattfinden können. Die Prepreg-Herstellung ist ein kontinuierlicher Vorgang. Hierzu werden die Fasern oder die textilen Gewebe in Form von Rollenware abgewickelt, in einem Tränkbad imprägniert und anschließend direkt wieder aufgewickelt. Die Imprägnierung selbst kann mithilfe von Lösungsmitteln oder Temperatur verbessert werden. Bei der Lösemittelimprägnierung wird die Viskosität der Matrix mithilfe eines Lösungsmittels herabgesetzt, welches anschließend in einer Trockenstrecke wieder möglichst vollständig entfernt wird. Eine weitere Methode ist die Schmelzharzimprägnierung. Die Matrix wird hierbei vollständig aufgeschmolzen, um deren Viskosität so weit wie möglich herabzusetzen, woraufhin die Faser anschließend unter Druck und Temperatur imprägniert werden kann. Für beide Verfahren eignen sich sowohl thermoplastische als auch ungehärtete duroplastische Matrices, wobei bei den duroplastischen Matrices das Aufschmelzen mit dem Risiko der unerwünschten Vorvernetzung verbunden ist. Die so entstandenen Prepregs können nun zur späteren Formgebung gelagert werden, jedoch müssen die Prepregs mit duroplastischer Matrix bei niedrigen Temperaturen gelagert werden, um auch hier wieder eine Vorvernetzung zu vermeiden. Für die Fertigung eines Bauteils mithilfe von Prepregs werden diese zugeschnitten, in mehrere Lagen geschichtet und anschließend in einem Autoklav-Ofen oder einer Presse verpresst [15].

Der Vergleich des unterschiedlichen Herstellungsverfahrens besonders für die endlosfaserverstärkten duroplastischen Matrices ist in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Herstellungsverfahren im Vergleich [15].

Verfahren	Personalaufwand	Investitionskosten	Automatisierungsgrad	Produktionsrate	Bauteilqualität	Bemerkung
Handlaminieren	3	0	0	0	0	offenes Verfahren (gesundheitsgefährdend)
Vakuuminfusion	3	0	0	0	1	Für große Bauteile geeignet
Pultrusion	0	3	3	3	3	nur für Profile geeignet
RTM	1	2	2-3	2	2	großserientauglich
Prepreg/ Autoklav	2	2	1-2	1	3	begrenzte Haltbarkeit von Prepregs

0: gering 1: mittel 2: hoch 3: sehr hoch

Welches Fertigungsverfahren für ein Produkt infrage kommt, kann von der gewünschten Stückzahl, der Geometrie, den Werkstoffeigenschaften oder den Produktionskosten abhängig gemacht werden [15] [23].

2.1.2 Fasern

Um die Festigkeit und Steifigkeit eines FVK zu erhalten, werden ganz unterschiedliche Fasermaterialien eingesetzt. Nach Ehrenstein ist ein Werkstoff in Faserform erheblich fester als in jeder anderen Form [20] [21]. So ist die Wahrscheinlichkeit von Mikrorissen oder anderen Fehlstellen niedriger, je geringer die Oberfläche bzw. das Volumen der Faser ist. Darüber hinaus ist die gemessene Festigkeit umso größer, je kürzer die Einspannlänge ist, da auch hier die Wahrscheinlichkeit für Fehlstellen geringer wird.

Die Fasern können nach unterschiedlichen Kriterien, wie z.B. ihrem Aufbau (organisch/anorganisch), ihrer Herstellung oder Gewinnung (künstlich/natürlich) sowie ihren Eigenschaften (hochfest/hochsteif) und ihrer Länge nach eingeordnet werden [10] [22].

Bei den Fasern wird zwischen Kurz- (0,2-0,3 mm), Lang- (3-26 mm) und Endlosfasern unterschieden [28]. Für Hochleistungs-FVK werden ausschließlich Endlosfasern eingesetzt, da

nur mit diesen die geforderten hohen mechanischen Eigenschaften erreicht werden können [9] [29] [15].

Neben synthetischen-, keramischen- und natürlichen Fasern sind insbesondere Aramid-, Kohlenstoff- und Glasfasern für den Leichtbau von Bedeutung.

Glas-Fasern zeigen neben einer hohen Festigkeit eine hohe chemische und thermische Beständigkeit [25]. Nachteilig ist im Vergleich zu Kohlenstoff- und Aramid-Fasern jedoch ihre höhere Dichte ($2,55 \text{ g/cm}^3$), was allerdings wiederum geringeren Beschaffungskosten gegenübersteht. Je nach Zusammensetzung besitzen Glasfasern unterschiedliche Bezeichnungen. Die gängigsten Glasfasern sind [10]:

- E-Glas, welches für den elektronischen Einsatz entwickelt wurde
- C-Glas, welches bessere Chemikalien-Beständigkeit durch höheren Borgehalt aufweist
- S-Glas, welches höhere Bruchfestigkeit und Steifigkeit als E-Glas aufweist

Die gängigen Kohlenstofffasern werden durch Pyrolyse von Polyacrylnitril (PAN) gefertigt. Wegen ihrer geringen Dichte von $\rho \sim 1,7 \text{ g/cm}^3$ und ihrer extrem hohen Festigkeit und Steifigkeit finden sie teilweise Anwendung in z.B. Druckbehältern, Automobil-, Schifffahrt- sowie Luftfahrtbauteilen und im Sportbereich bei z.B. Tennisschlägern, Angelruten oder Fahrrädern. Zu den weiteren spezifischen Eigenschaften zählen sowohl die thermische und elektrische Leitfähigkeit als auch der negative Wärmeausdehnungskoeffizient. Nachteilig ist jedoch ihre geringe Bruchdehnung. Je nach Behandlungsbedingungen (Temperatur- und Zeitverlauf) nach der Faserherstellung gelangt man zu unterschiedlichen Eigenschaften. Die Fasertypen, welche unterschiedlich nachbehandelt sind, lassen sich wie folgt gruppieren [25] [20]:

- HT – hochfest (High Tensile),
- IM – intermediate (Intermediate Modulus),
- HM – hochsteif (High Modulus),
- UM – (Ultra High Modulus),
- HMS – hochsteif/hochfest.

Aramid-Fasern bestehen aus über Wasserstoffbrücken miteinander verbundenen, aromatischen Polyamidketten. Da sie relativ teuer sind, auf kurzweilige UV-Strahlung mit starkem Festigkeitsabfall reagieren und zur Feuchtigkeitsaufnahme von bis zu 7% neigen [10], werden sie jedoch seltener in Faserverbundwerkstoffen verarbeitet. Eingesetzt werden sie aufgrund ihrer extrem hohen Reißfestigkeit überwiegend als Textilfaser in schusssicheren Westen und Motorradbekleidung sowie zur Verstärkung von Reifen [8].

Die wichtigsten Eigenschaften der gängigsten Fasern werden in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 3: Eigenschaften verschiedener Fasern [8].

	Kohlenstofffasern (aus PAN, hochfest)	Glasfasern (E-Glas)	Aramidfasern (Typ Kevlar 49)
Dichte [g/cm ³]	1,78	2,55	1,44
Zugmodul [GPa]	240	73	124
Bruchdehnung [%]	1,5	4,5	2,9
Zugfestigkeit [GPa]	3,6	3,5	3,6
Schmelzpunkt [°C]	-	840	-
Zersetzungstemperatur [°C]	-	-	>500°C

Während der Faserherstellung werden diese mit Schichten beschichtet. Unter Schlichte wird in der Textilindustrie eine Imprägnier-Flüssigkeit verstanden, die auf textile Fäden vor der Verarbeitung aufgebracht wird, wodurch die Fäden geschmeidiger und widerstandsfähiger gegen mechanische Belastung werden. Ohne eine derartige „Beschichtung“ können z.B. die Fäden durch die ständige Reibung bei der Weiterbearbeitung (z.B. Spinnen, Weben) leicht brüchig werden und reißen [30]. Die Hauptbestandteile der Schlichte sind Gleitmittel und Haftvermittler. Letztere erhöhen die Haftung zwischen Fasern und Matrix. Wirken die in der Schlichte eingesetzten Gleitmitteln jedoch der Faser-Matrix-Haftung entgegen, so muss die Faser entschlichtet und anschließend wieder mit dem Haftvermittler versehen werden. Glasfasern werden meistens mit funktionalisierten Silanen und Kohlenstofffasern mit Epoxyharz-Haftvermittler versehen. Für Aramid-Fasern ist dagegen kein chemischer Haftvermittler vorhanden [20].

2.1.2.1 Textile Halbzeuge

Textile, flächige Halbzeuge bestehen aus Endlosfilamenten in Form von Strängen (engl. *Rovings*). Üblich sind z.B. Gewebe, Gelege, Vliese oder Matten [10] [8].

Die Abbildung 5 zeigt schematisch die Einflüsse der Länge und Orientierung der Fasern auf die Festigkeit eines FVK.

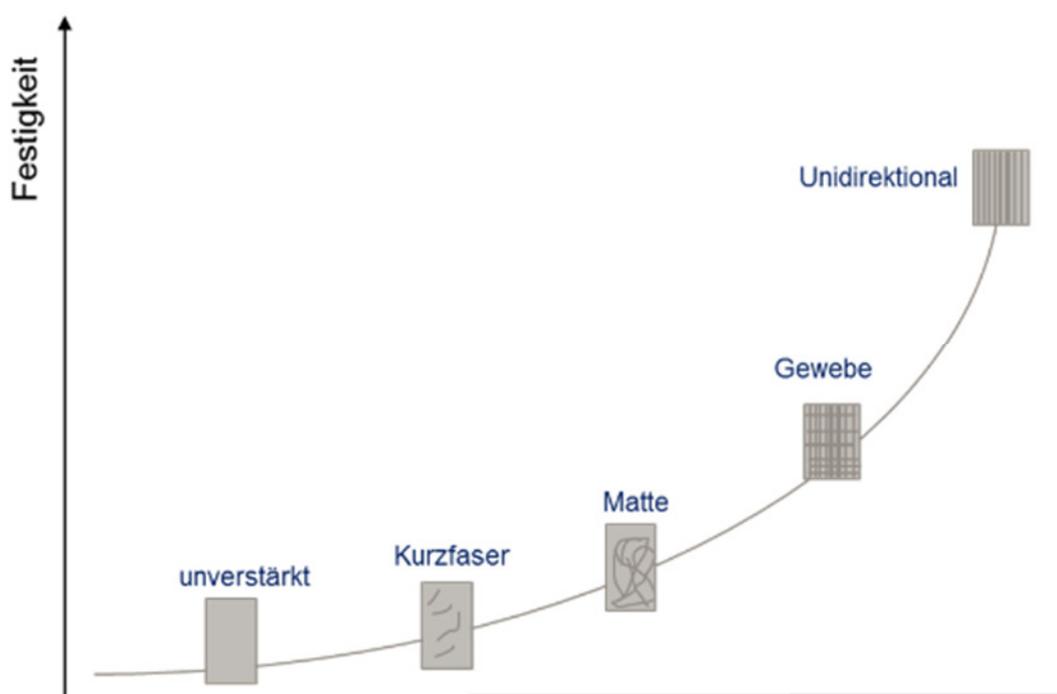


Abbildung 5: Einfluss der Verstärkungsart auf die Festigkeit eines Kunststoffes [15].

2.1.2.2 Gewebe-Strukturen

Die Gewebe sind aus rechtwinklig zueinander gekreuzten Fadensystemen aufgebaut, wodurch diese stabilisiert werden und eine bessere Handhabung bieten. Durch die verschiedenen Möglichkeiten der Fadenkreuzungen entstehen unterschiedliche Faserhalbzeuge, von denen die gängigen in der Abbildung 6 gezeigt werden. Dabei wird die Kettfaden-Richtung als 0°-Richtung und die Schussfadenrichtung als 90°-Richtung bezeichnet. Hier kann das Fadengewicht zwischen den Richtungen bis zu einem Verhältnis von 1:20 differieren. Über dieses Verhältnis hinaus werden die Gewebe als quasi unidirektional bezeichnet [10].

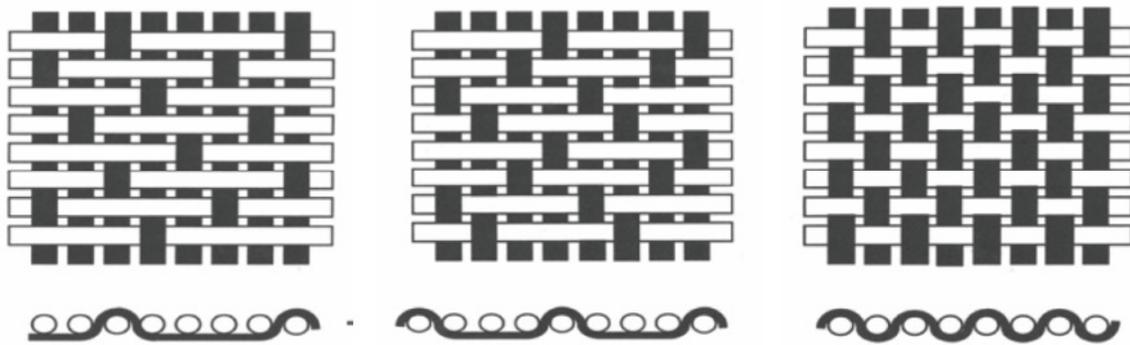


Abbildung 6: Verschiedene Webarten für Verstärkungssysteme (von links nach rechts: Atlasbindung, Kreuzkörperbindung und Leinwandbindung [31]).

Die Wahl der Webstruktur und der damit einhergehenden Welligkeit des Gewebes (Faserondulation) hat einen großen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit, sowie auf die mechanischen Eigenschaften des FVK. Die Faserondulation steigt durch die Anzahl der Fadenkreuzungen zwischen den Kett- und Schussfäden [7]. Die Leinwandbindung bietet also aufgrund ihrer vielen Fadenkreuzungen eine einfachere Handhabung als die Kreuzkörperbindung, jedoch hat sie aufgrund der Faserondulation ein reduziertes Eigenschaftenprofil und eine reduzierte Drapierbarkeit [15].

2.1.2.3 Gelege-Strukturen

Alternativ können nicht gewebte Fäden in einer oder mehreren gestreckten, parallelen Lagen als textiles Gewebe fungieren. Gelege weisen im Gegensatz zu Geweben keine Faserondulationen auf und lassen sich in unterschiedlichen Winkeln wie 0° , 90° und $\pm 45^\circ$ ausrichten und durch Nähfäden fixieren [15]. Dieses Vorgehen ist in Abbildung 7 veranschaulicht.

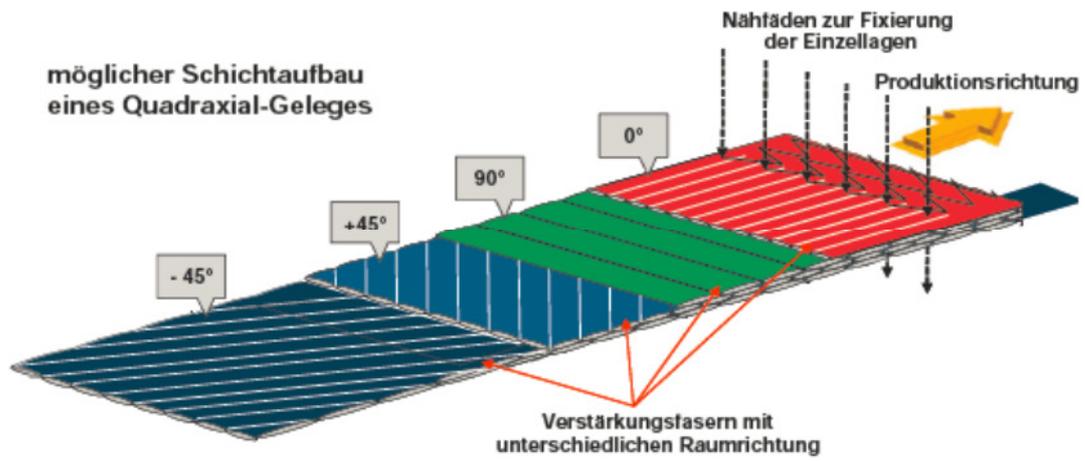


Abbildung 7: Gelege-Struktur [15].

2.1.3 Matrixsysteme

Bei den als Matrix eingesetzten Kunststoffen unterscheidet man zwischen Duroplasten und Thermoplasten [7]. Diese unterscheiden sich in vielerlei Hinsicht, vor allem in ihrer Molekülstruktur und den daraus resultierenden Materialeigenschaften.

Thermoplaste sind lineare oder leicht verzweigte Polymerketten, die lediglich durch sich reversibel ausbildende Verschlaufungen oder durch kleinere kristallisierte Bereiche miteinander verbunden sind. Sie können immer wieder aufgeschmolzen werden und sind *a priori* wiederverwertbar [22]. Duroplaste hingegen sind durch kovalente Primärbindungen vernetzte, große dreidimensionale Netzwerke, deren Struktur daher nicht mehr schmelzbar ist. Unter Energiezufuhr werden Duroplaste nur erweicht und zersetzen sich bei zu hohen Temperaturen. Darüber hinaus sind sie nur begrenzt quellbar und weisen ein geringeres Kriechverhalten und eine höhere Steifigkeit und Wärme- sowie Chemikalienbeständigkeit auf. Die Thermoplaste haben hingegen den Vorteil, dass sie eine höhere Schlagzähigkeit und Bruchdehnung aufweisen.

Außerdem unterscheiden sich die verschiedenen Matrixsysteme auch in den Verarbeitungseigenschaften. Die Duroplaste haben hierbei den Vorteil, dass ihre Ausgangsmaterialien im Normalfall niedermolekular sind und bereits bei RT eine niedrige Viskosität aufweisen, weshalb bei der Imprägnierung die Fasern leichter benetzt werden können. Die Thermoplaste hingegen müssen vor der Imprägnierung erst aufgeschmolzen werden, um überhaupt eine für die Faserimprägnierung notwendige Viskosität zu zeigen. Selbst dann muss normalerweise zusätzlich ein hoher Druck verwendet werden, um eine genügende Durchdringung der Faserbündel zu erreichen [20].

Während der Faservolumenanteil bei Duroplasten zwischen 50-60% liegen kann, fällt er bei Thermoplasten, aufgrund der schlechteren Durchdringung und Benetzbarkeit der Fasern, auf 15-50% [22] [20].

Da Fasern, wie Kohlenstoff- oder Glasfasern, temperaturbeständiger als die Matrix sind, bestimmt die Matrix das Temperatureinsatzspektrum der FVK und bildet damit den

limitierenden Faktor des Einsatzgebietes. Um z.B. die hohen mechanischen Anforderungen bei Strukturbauteilen zu erfüllen, werden überwiegend FVK aus Kohlenstofffaser und Duroplaste eingesetzt, damit vor allem eine hohe Temperaturbeständigkeit sowie eine geringe Feuchteaufnahme erzielt werden können. Zusätzlich sprechen günstige Materialkosten und eine große Auswahl kommerziell verfügbarer, unterschiedlicher Matrices für Duroplaste [15].

Ein Großteil der heutigen Faserverbundwerkstoffe wird daher mit Duroplasten gefertigt. Hierzu zählen im Wesentlichen Epoxyharze (EP), Methacrylatharze (MA), Phenolharze (PF), ungesättigte Polyesterharze (UP), Polyurethanharze (PUR) und ungesättigte Vinylesterharze (VE) [10].

In der Tabelle 4 werden die mechanischen Eigenschaften von ausgewählten Matrixsystemen vorgestellt.

Tabelle 4: Typische Eigenschaften von Duroplasten.

	Zug-			Biege-		Tg [°C]
	Modul [GPa]	Festigkeit [MPa]	Dehnung [%]	Modul [GPa]	Festigkeit [MPa]	
Ungesättigte Polyesterharze (UP) [10]	2,8-3,5	40-70	1,3-3,3	3,4-3,8	80-130	80-140
Vinylesterharze (VE) [10]	2,9-3,1	75-85	3,5-5,5	3,0-3,7	120-140	100-150
Epoxyharze (EP) [10]	2,8-3,4	45-85	1,3-5	2,6-3,6	100-130	50-175
Polyurethanharze (PU) [32]	2,8	80	5-10	-	-	115

Je nach Polymerisationsmechanismus werden Duroplaste in zwei Gruppen unterteilt: der Stufenwachstum- und Kettenwachstum-Reaktion. Bei der Stufenwachstumsreaktion entstehen zu Beginn Dimere, die im weiteren Reaktionsverlauf mit Monomeren oder mit anderen Polymerketten weiterreagieren können. So steigt in einer Stufenpolymerisation die Molmasse erst gegen Ende der Reaktion stark an. Bei den Kettenwachstumsreaktionen wird ein Kettenstarter wie Initiatoren oder Katalysatoren benötigt. Nach der Initiierung wächst eine Kette rapide, bis diese durch eine Abbruchreaktion gestoppt wird. Außerdem reagiert die wachsende Kette ausschließlich nur mit Monomeren. Im Gegensatz zu Stufenwachstumsreaktionen werden schon bei niedrigen Umsätzen fertige Polymerketten erhalten bzw. ist die Kettenlänge von Beginn an sehr hoch, wohingegen sie bei höherem Umsatz aufgrund von Übertragungsreaktionen möglicherweise sogar abnimmt. In der Abbildung 8 ist

das Wachstumsverhalten der Kettenlängen je nach Reaktionsmechanismus in Abhängigkeit des Umsatzes dargestellt [33].

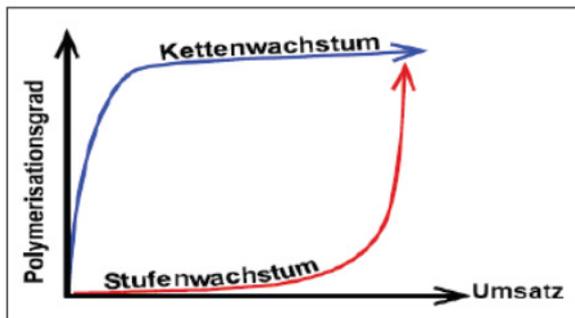


Abbildung 8: Kettenlänge in Abhängigkeit vom Umsatz bei unterschiedlichen Reaktionsmechanismus [34].

Zu den Stufenwachstumsreaktionen zählen die Polykondensation und die Polyaddition und zu den Kettenwachstumsreaktionen die radikalische Polymerisation. Die Einteilung der Reaktionen ist in der Abbildung 9 dargestellt. Während die gängigsten Duroplaste wie UP und VE durch die radikalische Polymerisation entstehen, erfolgt die Reaktion von EP und PU durch Polyaddition.

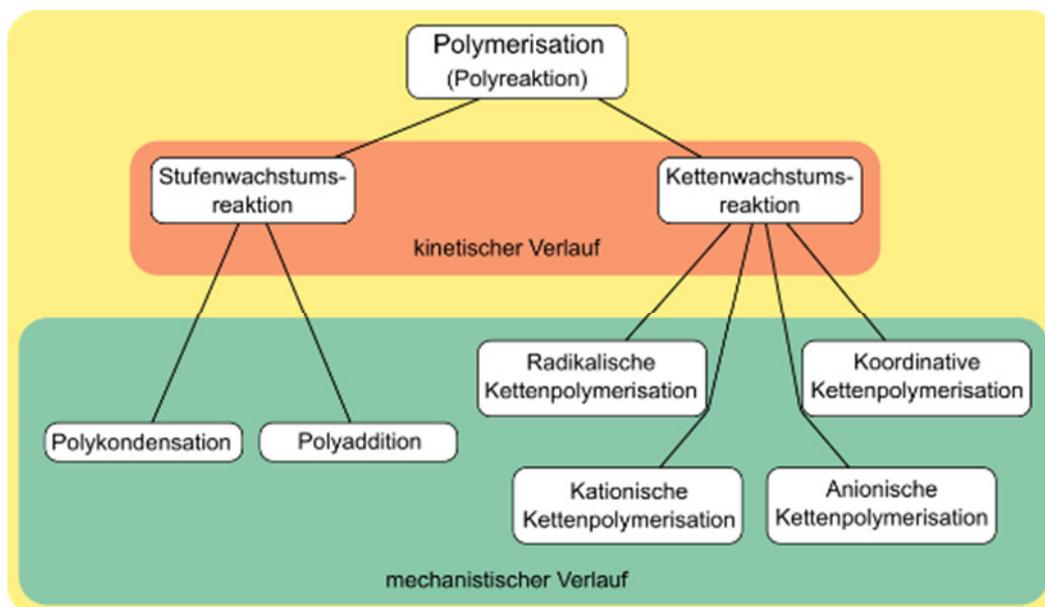


Abbildung 9: Einteilung der Polymerisationsreaktionen [35].

Als Thermoplaste kommen, je nach Anwendungsgebiet, Polypropylen (PP), Polyoxymethylen (POM), Polyamid 66 (PA 66), Polyamid 6 (PA 6) oder Polycarbonat (PC) zum Einsatz.

Da sich die Arbeit mit PUR und MA befasst, werden diese beiden ausgewählten Systeme im Folgenden näher beschrieben.

2.1.3.1 Polyurethane

Die Polyurethane sind eine vielseitige Materialklasse, die sich vor allem durch ihre hohe Verschleißfestigkeit und Elastizität in allen Härtebereichen auszeichnet. Daher eignen sie sich je nach Herstellung und Komponentenauswahl für eine breite Palette von Anwendungsbereichen. So können sie als weiche, halbhart und harte Schaumstoffe für z.B. Matratzen, Polstermöbel, Schwämme, in Winterbekleidung, als Bauschaum zur Wärmedämmung, als Verpackungsmaterial, als thermoplastische Elastomere (TPU) oder als Beschichtungs- und Kleb- oder Lackrohstoffe verwendet werden [23] [33] [36].

PUR sind Makromoleküle, die Urethan-Bindungen enthalten. Die Urethan-Bindungen sind chemisch inerte und stabile Bindungen, die durch die Reaktion von Isocyanaten mit Alkoholgruppen-haltigen Verbindungen entstehen. Dabei wird an dem positiv polarisierten Kohlenstoffatom der Isocyanatgruppe eine Alkohol-Gruppe addiert. Dies ist in der Abbildung 10 dargestellt, wobei R^1 und R^2 aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch sein können.

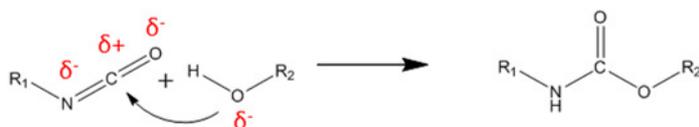


Abbildung 10: Bildung der Urethangruppe.

In PUR-Reaktionen wirken Polyole als Reaktionspartner der Diisocyanate. So können beide Komponenten zu linearen, sowie weniger oder stark vernetzten Polyurethanen reagieren, wobei die Diisocyanate als Härter fungieren. Gängige Polyole hierfür sind z.B. Polyesterpolyole, Polyetherpolyole und niedermolekulare Polyole [23].

Die Anzahl an Diisocyanaten, die sowohl als Vernetzer in Polymeren, Klebstoffen und Lacken als auch direkt als Baustein für die PUR-Synthese eingesetzt werden, ist sehr übersichtlich. Darunter sind die aromatischen (Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) und Methylendiphenylisocyanate (MDI)) und die aliphatischen bzw. cycloaliphatischen

Diisocyanate (Hexamethylen-diisocyanat (HDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI)) zu finden, wobei die aromatischen Varianten preisgünstiger, aber weniger UV-beständig sind [37].

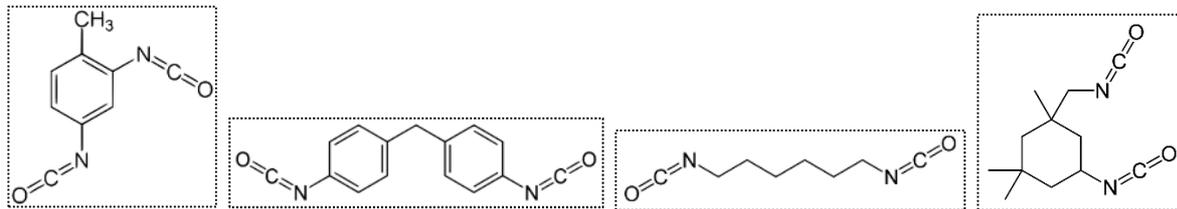


Abbildung 11: Häufig eingesetzte Diisocyanate (von links nach rechts TDI, MDI, HDI und IPDI) [38].

Fast alle monomeren Diisocyanate sind als giftig eingestuft, da die Isocyanat-Gruppen mit OH- und NH₂-Gruppen des Körpers reagieren und somit toxisch auf den Körper wirken. Wie schnell diese in den Körper gelangen, hängt von dem Dampfdruck des Monomers ab. Mit sinkendem Dampfdruck bzw. mit geringer Flüchtigkeit wird die Toxizität herabgesetzt. Beispielsweise gelten Polymere, dessen Bestandteile dieselben Gruppen besitzen, nicht als toxisch, da diese einen ziemlich niedrigen oder sogar keinen Dampfdruck aufweisen. Aus diesem Grund werden aus den Diisocyanaten Oligomere oder Polymere aufgebaut, wodurch gleichzeitig die Funktionalität erhöht wird und sie dann als Vernetzter eingesetzt werden [37].

Da Isocyanat-Gruppen chemisch hochreaktiv sind und schnell mit OH-Gruppen reagieren, werden beide Komponenten getrennt geliefert und kurz vor der Verarbeitung zusammengemischt. Ist der Prozess anlagentechnisch mit zwei Komponenten nicht realisierbar, muss das Harz direkt als fertige Mischung verarbeitet werden. In diesem Fall wird eine vorzeitige Reaktion vermieden, indem die Isocyanatgruppen mit einem Blockierungsmittel versehen werden, bevor sie mit der Polyol-Komponente gemischt werden. Als Blockierungsmittel kommen acide Nukleophile (H-acide Verbindungen) bzw. Verbindungen wie Oxime, Phenole, Caprolactam, Diethylmalonat oder 3,5-Dimethylpyrazol zum Einsatz [37] [39]. Die Reaktion dieser Verbindungen mit Isocyanaten ist reversibel [37] [39] bzw. durch Wärmezufuhr spaltbar. Ein Vorteil der Blockierung ist, dass die Reaktionen somit in einem bestimmten Temperaturbereich regulierbar sind. Als Nachteil ist jedoch anzusehen, dass die frei werdenden Blockierungsmittel unerwünschte Eigenschaften, wie z.B. Kristallisations- oder Vergilbungsneigungen, Umweltbelastung, kritische physiologische Auswirkungen sowie mangelnde Wirtschaftlichkeit mit sich bringen können [40].

Alternativ können Isocyanate (NCO) „intern“ auch durch Bildung von Uretidion-Gruppen blockiert werden, da Uretidion-Gruppen nicht in der Lage sind bei Raumtemperatur mit Hydroxylgruppen zu reagieren. Eine Aufspaltung findet erst ab 180°C statt, wobei zwei reaktive NCO-Gruppen entstehen, die in Anwesenheit von OH-Gruppen Urethan-Gruppen bilden (siehe Abbildung 12).

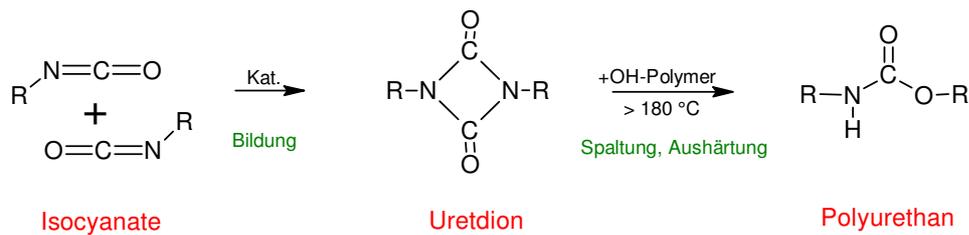


Abbildung 12: Herstellung, Spaltung und Reaktion von Uretidionen [41].

Die Härtungstemperatur lässt sich durch Katalysatoren (Kat) auf ca. 140°C herabsetzen [41]. Dazu können z.B. zinkhaltige Katalysatoren, Amidine sowie tertiäre Amine und Ammoniumsalze eingesetzt werden.

Bei katalysierten Systemen besteht die Möglichkeit der Bildung von Nebenprodukten. In diesem Fall können, ab einer Temperatur von 140°C, die Uretidion-Gruppen mit Polyolen zu Allophanaten und Isocyanuraten reagieren [41] [42]. Allophanate werden bei der Reaktion mit weiteren Hydroxyl-Gruppen dann auch in Urethan-Verknüpfungen umgewandelt. Die Isocyanuratbildung ist irreversibel und führt zu in den meisten Fällen nicht erwünschten Vernetzungsstellen. Dieser Vorgang ist schematisch in der Abbildung 13 gezeigt.

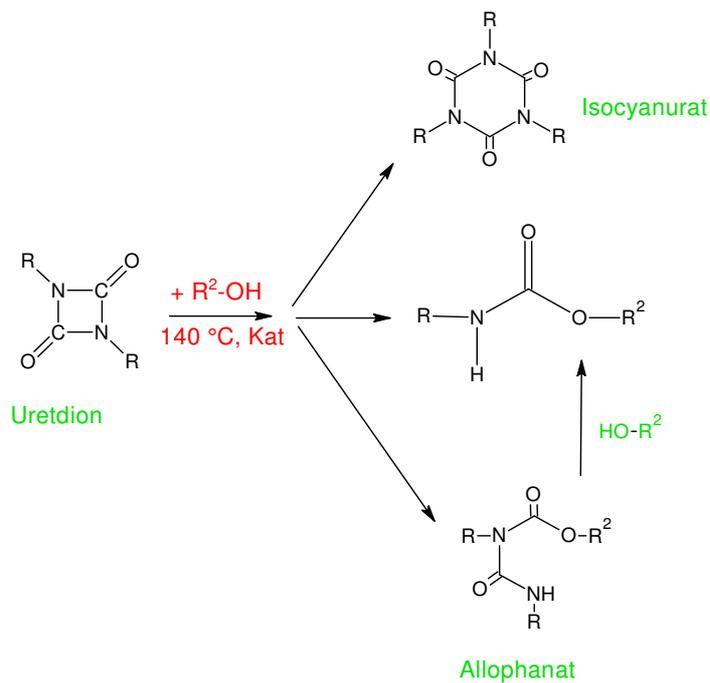


Abbildung 13: Haupt- und Nebenprodukte katalysierter PUR-Systeme [41].

PU als Matrix in FVK

Bereits seit einigen Jahren kommen PUR-Harze als Matrices in FVK zum Einsatz. Dies ist z.B. in der Automobilindustrie sowie im Bereich der Sport- und Freizeitgeräteherstellung der Fall. Die Firma Bayer bietet hierzu ihre 2-Komponenten Polyurethanmatrix Baypreg[®] an. Diese ist lösemittelfrei, eignet sich für Formpressverfahren und ist mit unterschiedlichen Kernmaterialien wie z.B. Papierwaben, Holz, Aluminium, Polyurethan, Polystyrol und weiteren Kunststoffen kompatibel [43].

Die Firma Henkel hat für das Harzinjektionsverfahren das PUR-Harz Loctite MAX2[®] entwickelt, welches aufgrund seiner niedrigen Viskosität die Fasern leichter benetzt und im Vergleich zu üblichen Epoxy-Harzen schneller aushärtet [44].

Ein weiteres PU-Matrix-System kommt von der Firma Evonik unter den Namen „Vestanat PP“, welches auf aliphatischen Diisocyanaten basiert. Hier handelt es sich um Prepregs, die durch das Lösemittel-Verfahren hergestellt werden und anders als die Standard Epoxy-Prepregs bei RT 4 Wochen lagerstabil sind. Außerdem weisen die Verbund-Bauteile, die aus Vestanat PP hergestellt sind, hohe Festigkeit bei einer hohen Elastizität auf [45].

2.1.3.2 Poly(meth-)acrylate

Die Einsatzgebiete von (Meth-)acrylate sind vielfältig, so kommen sie u.a. in der Herstellung von polymeren Werkstoffen wie Lacken und Reaktionsharzen zum Einsatz. Aus Methylmethacrylat lässt sich z.B. ein glasklarer Kunststoff (auch Plexiglas® genannt) herstellen, der aufgrund seiner Härte und Bruchsicherheit, sowie des geringen Gewichts als Scheiben in z.B. Flugzeugen, Wohnwagen oder Motorrädern verwendet wird.

Um das Fließverhalten von polymerhaltigen Lacksystemen zu verbessern, werden Acrylat- oder Methacrylat-Monomere auch als Reaktivverdünner eingesetzt. Diese reagieren in dem Lacksystem mit und werden chemisch an die Lackpolymere gebunden, wodurch sie die Eigenschaften des gesamten Systems beeinflussen. Jedoch müssen bei der Auswahl der Monomere Aspekte wie deren geringe Flüchtigkeit, Bindemittelverträglichkeit oder die benötigte Flexibilität der ausgehärteten Schicht, sowie die allgemeine Umweltverträglichkeit beachtet werden [46].

Acrylsäure und Methacrylsäure sind orthogonal bifunktional und besitzen eine Carboxyl-Gruppe (für Kondensationsreaktionen) und eine für zum Beispiel Radikal-Polyreaktionen verfügbare Vinyl-Gruppe, was eine Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten bietet.

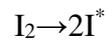


Abbildung 14: Molekülstrukturen (links: Acrylsäure; rechts Methacrylsäure).

Die Polymerisation kann anionisch, kationisch oder radikalisch durchgeführt werden, wobei die ersten beiden Reaktionen gegen Verunreinigungen wie Wasser empfindlich reagieren und daher in der Lackchemie die robustere radikalische Polymerisation bevorzugt eingesetzt wird [46].

Die radikalische Polymerisation läuft in den folgenden drei Schritten ab (I = Initiator, M = Monomer, R = wachsende Polymerkette):

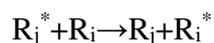
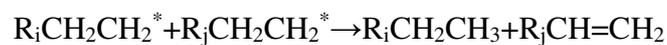
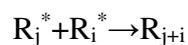
1) Radikalbildung und Kettenstart



2) Kettenwachstum durch Monomeraddition



3) Kettenabbruch durch Rekombination, Disproportionierung oder durch Kettenübertragung



Die radikalische Polymerisation kann sowohl thermisch wie auch photochemisch gestartet werden. Hierzu zerfallen bei den thermisch initiierten Systemen radikalliefernde Substanzen, wie Azoverbindungen (z.B. Azodiisobutyronitril) oder Peroxide (z.B. Dibenzoylperoxid), durch Wärmezufuhr in Radikale. Bei den photochemischen Reaktionen werden durch Strahlung Photosensibilisatoren (auch Photoinitiatoren genannt) angeregt, woraufhin das angeregte Molekül, z.B. durch die α -Spaltung von Ketoverbindungen, in ein oder mehrere Radikale zerfallen kann. Der Vorteil ist hierbei, dass die Reaktion bei niedrigen Temperaturen, innerhalb von Sekunden, am Ort der Bestrahlung durchgeführt, sowie durch das Abschalten der Bestrahlung beliebig abgebrochen werden kann [46].

Peroxide sind die am häufigsten eingesetzten Initiatoren. Sie bestehen aus zwei Sauerstoffatomen, die über eine Einfachbindung miteinander verbunden sind. Die z.B. in

Peroxiden, Hydroperoxiden und Persäuren vorkommenden O-O-Sauerstoff-Gruppen sind wegen der hohen Elektronegativität von Sauerstoff formal zweifach negativ geladen. Die Bindung ist schwach und zerfällt unter Temperatureinfluss oder unter UV-Bestrahlung. Die dabei entstehenden Radikale sind die eigentlichen Starter der Polymerisation [46].

Die Bindungslänge einer C-C-Einfachbindung ist 154 pm und die Bindungsenergie beträgt 368 kJ/mol [47]. Bei einer C-C-Doppelbindung ist die Bindungslänge 133 pm und die Bindungsenergie beträgt 636 kJ/mol [47]. Durch die Umwandlung einer Doppelbindung in zwei Einfachbindungen wird bei Acrylsäure 75 kJ/mol und bei Methylmethacrylat 58 kJ/mol Reaktionsenthalpie freigesetzt. Damit ist die Reaktion der Polymerisation der Methacrylate stark exotherm. Der Zerfall des Initiators ist hingegen mit 120 kJ/mol endotherm und auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [46].

Um vorzeitige Reaktionen zu vermeiden werden sogenannte Stabilisatoren wie z.B. das Molekül Hydrochinon (1,4-Dihydroxybenzen) eingesetzt [46]. Dieses Phenol dient als Radikalfänger und verhindert eine frühzeitige Polymerisation, indem sich die abgespaltenen H-Atome mit den Radikalen verbinden (siehe Abbildung 15).

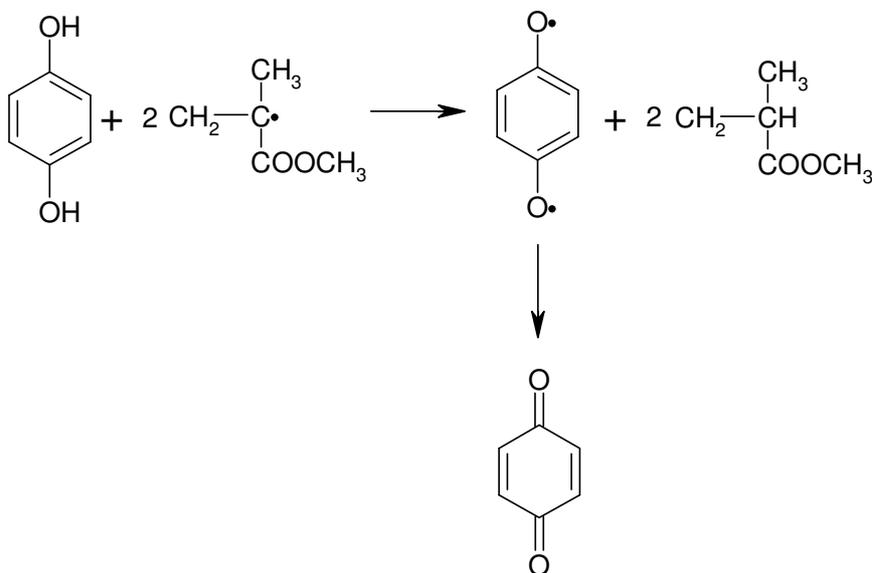


Abbildung 15: Wirkungsweise des Hydrochinons als Stabilisator bei der MMA-Polymerisation [48].

2.1.3.2.1 Polymerisationsverhaltens von (Meth-)Acrylaten

Im Allgemeinen sind die Herstellungsverfahren von Acrylat-Polymeren so ausgelegt, dass die Exothermie optimal abgeführt werden kann und eine hohe Reproduzierbarkeit gewährleistet wird, wobei sich diese auf die Molmassen und deren Verteilung, sowie eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Monomere bei der Copolymerisation bezieht. Die gängigen Herstellungsmöglichkeiten für Polyacrylate sind die Perlpolymerisation (Suspensionspolymerisation), die Emulsionspolymerisation, die Lösungspolymerisation und die Substanzpolymerisation, wobei in dieser Arbeit nur auf letztere weiter eingegangen wird.

Der Fortschritt des Polymerisationsgrades bei der Substanzpolymerisation kann über die Viskosität des flüssigen Gemisches verfolgt werden. Wenn der größte Teil der Monomere an das Netzwerk angebunden ist, steigt die Viskosität stark an und die freiwerdende Reaktionswärme kann nicht mehr so leicht abgeführt werden.

Je nach Wärmeabführung (z.B. durch die Wandstärke des Harzes oder der Art und Menge des Füllstoffes wie z.B. Verstärkungsfasern) kann die Temperatur bis auf 140°C ansteigen, wodurch im Formkörper Risse und Verbrennungen entstehen können [46].

Die Wärmeentwicklung durch die Polymerisationsreaktion kann als Maß für den Aushärtegrad genutzt werden, sofern der Doppelbindungsgehalt bzw. die Monomer-Menge bekannt ist [46] [20].

Beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand ist bei (Meth-)Acrylaten außerdem eine hohe Reaktionsschwindung von bis zu 10% zu beobachten [46].

2.1.3.2.2 Problematik der Leichtsieder

Die Verarbeitung von MMA ist, ähnlich wie bei Styrol, mit Emission verbunden. Grund hierfür ist der hohe Dampfdruck der Monomere. Mit der Erhöhung der Temperatur und der Vergrößerung der Oberfläche steigt die Emission proportional an.

Bei einigen offenen Verfahren der FVK-Herstellung kann die Emission jedoch durch den Zusatz von Hautbindern auf Paraffinbasis um bis zu 50% reduziert werden [49]. Diese dürfen

jedoch die Eigenschaften wie das Imprägnier-Verhalten, die Faser-Matrix-Haftung und die Oberflächeneigenschaften nicht negativ beeinflussen. In anderen Literaturstellen wird hingegen aufgezeigt, dass durch den Zusatz von Hautbildnern die Emission, speziell beim Prepreg-Verfahren, nicht reduziert wird [16].

2.1.3.2.3 Copolymerisation

Bei der Polymerisation einer Monomermischung besteht die Wahrscheinlichkeit, dass die unterschiedlichen Monomere bevorzugt mit sich selbst reagieren und somit keine Copolymerisation stattfindet. Dies ist zum einen abhängig von dem Mischungsverhältnis und zum anderen von den Geschwindigkeitskonstanten der Homopolymerisation der einzelnen Monomere. So ist die Wahrscheinlichkeit einer Homopolymerisation höher, wenn die Geschwindigkeitskonstanten und/oder das Mischungsverhältnis der Monomere weit auseinanderliegen [46].

Häufig sind jedoch mehr als zwei Monomerarten an einer Polymerisation beteiligt. Um das Copolymerisationsverhalten dieser Monomerarten abschätzen zu können kann ein e/Q -Diagramm nach Alfrey und Price verwendet werden. Q ist dabei ein Maß für die Resonanzstabilität des Radikals und e für die Polarität des Monomers. Allgemein gilt, dass Monomere, deren Werte im Diagramm nah beieinander liegen, statistische Copolymere bilden können [46]. Je nach Anordnung der Comonomere wird zwischen statistischen, alternierenden, blockförmigen und gepfropften Copolymeren unterschieden (siehe Abbildung 16).

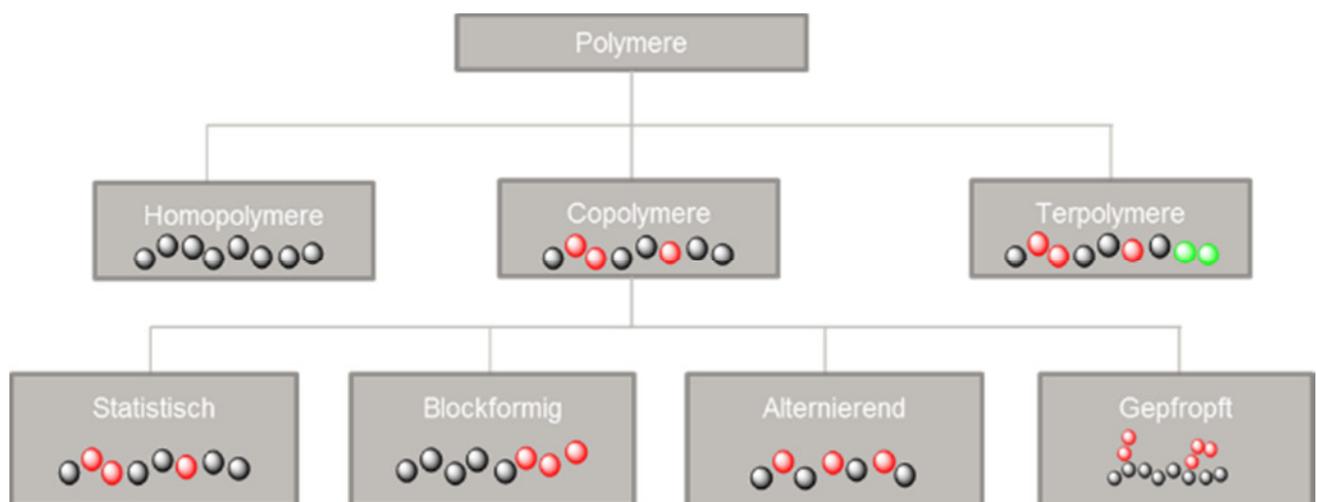


Abbildung 16: Klassifizierung der Polymere nach Anordnung der Monomere [50].

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur einer Mischung aus zwei Polymersystemen mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen kann anhand der Theorie von Fox und Loshaek erfolgen. Hierbei wird der Einfluss der Vernetzung auf die Glasübergangstemperatur jedoch nicht betrachtet. Die Herangehensweise wird anhand der Gleichung 6 aufgezeigt.

$$\frac{1}{Tg(AB)} = \frac{wA}{Tg(A)} + \frac{wB}{Tg(B)} \quad \text{Gleichung 6}$$

Tg(AB)	Glasübergangstemperatur der Mischung aus Polymer A und B
Tg(A)	Glasübergangstemperatur von Polymer A
Tg(B)	Glasübergangstemperatur von Polymer B
wA	Gewichtsanteil von Polymer A
wB	Gewichtsanteil von Polymer B

3. Ablauf der Vernetzung

Eine duroplastische Matrix durchläuft, je nach Temperatur, während der Vernetzung unterschiedliche morphologische Phasen. So liegt das System anfangs als Monomer oder Oligomer in flüssiger oder fester Form vor. Zu dieser Zeit hat noch keine Vernetzung stattgefunden und das System ist fließfähig und löslich (Sol-Zustand, Abbildung 17a). Wird die Vernetzung in Gang gesetzt, so entstehen anfänglich lokale, mikroskopische Gelierungen, wodurch vernetzte Bereiche neben der flüssigen Phase vorliegen. Das System ist jedoch noch fließfähig (Sol-Gel-Zustand, Abbildung 17b). Erst sobald sich ein durchgängiges Netzwerk gebildet hat, wird von der Gelierung der Matrix bzw. vom Gelpunkt gesprochen. Der Gelpunkt wird unter isothermen Bedingungen auch Gelzeit genannt und ist dadurch definiert, dass sowohl die Molmasse als auch die Viskosität der Matrix unendlich werden und sie somit nicht mehr fließfähig oder verformbar ist. Daher ist der Gelpunkt für die Verarbeitung bzw. für den Formprozess von großer Bedeutung und sollte für jede Matrix genau charakterisiert werden (Gel-Zustand, Abbildung 17c). Bei weiterer Vernetzung kann die Matrix beim Unterschreiten der durch die Vernetzung ansteigenden Glas temperatur vom Gelzustand in einen Glaszustand übergehen (Glas-Zustand, Abbildung 17d) [20].

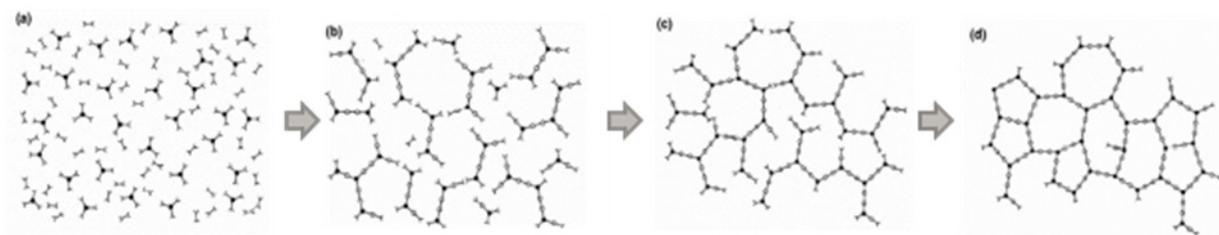


Abbildung 17: Vernetzungsablauf einer duroplastischen Matrix [51].

Anhand eines Time-Temperatur-Transition-Diagramms (TTT) können die morphologischen Phasen der Vernetzung und ihre Abhängigkeiten von der Vernetzungsdauer und Vernetzungstemperatur veranschaulicht werden. Hierzu wird die Vernetzungstemperatur gegen den Logarithmus der Zeit aufgetragen. Entlang einer horizontalen Linie im Diagramm wird eine isotherme Vernetzung bei der gewählten Temperatur gezeigt (siehe Abbildung 18).

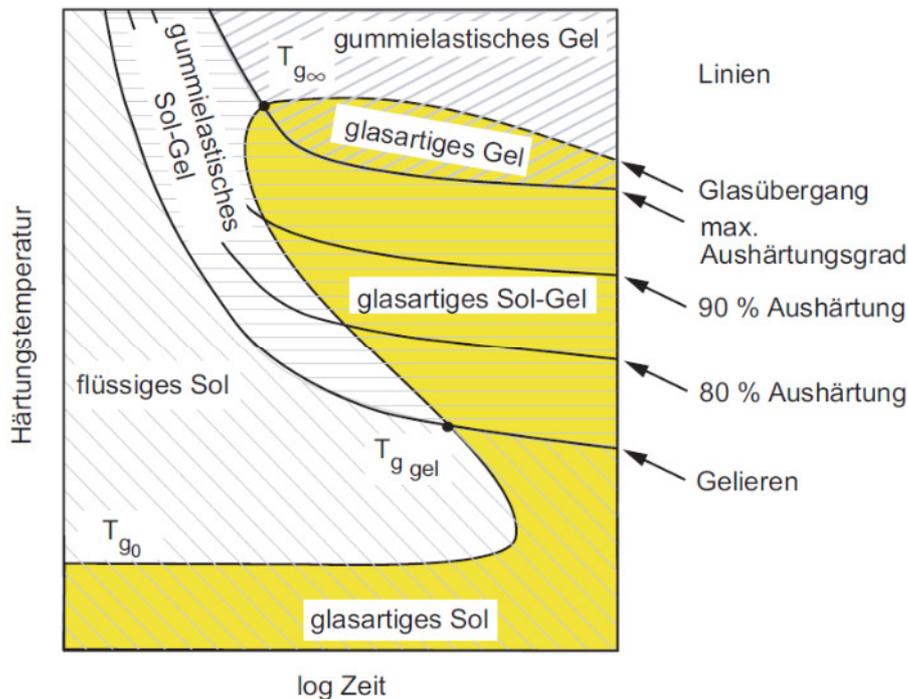


Abbildung 18: Morphologie einer duroplastischen Matrix im TTT-Diagramm [20].

T_{g_0} bezeichnet die Glasübergangstemperatur im nicht reagierten Zustand. Unterhalb dieser Temperatur befindet sich die Matrix in einem glasartigen Zustand, was eine Vernetzung weitestgehend ausschließt, da kaum eine Diffusion der Edukte stattfindet. $T_{g\text{ gel}}$ kennzeichnet die Glasübergangstemperatur am Gelpunkt und T_{g_∞} die maximale Glasübergangstemperatur bei einer vollständig vernetzten Matrix.

Neben den Umsatz-Linien sind die Gel-Linie und die Verglasungs-Linie im Diagramm dargestellt. Entlang der Gel-Linie kann entnommen werden, ab wann eine Matrix in Abhängigkeit von Zeit und Vernetzungstemperatur nicht mehr fließfähig ist. Die Verglasungs-Linie verläuft dagegen S-förmig und zeigt an, wann eine Verglasung des Harzes in Abhängigkeit von der Temperatur einsetzt.

Ist die Verglasungs-Linie erreicht, so geht die Matrix in den glasartigen Sol-Gel-Zustand über, in welchem sie noch nicht vollständig ausgehärtet ist, da hier noch lösliche Anteile neben bereits unlöslichen Anteilen vorliegen. Jedoch finden auch in diesem Zustand weiterhin Diffusionsvorgänge statt, mit denen eine fortschreitende Vernetzung einhergeht, weshalb das System nach einiger Zeit vollständig aushärtet. Ist eine direkte vollständige Aushärtung der

Matrix erwünscht, so müssen Temperaturen oberhalb von $T_{g_{\infty}}$ angewandt werden. Wird nach einer bestimmten Verarbeitungszeit der Grad der maximalen Aushärtung überschritten, so wird der Bereich des glasartigen Gels erreicht. Hier ist jedoch Vorsicht geboten, da sich die Matrix nun in der Nähe des Zersetzungsbereiches befindet und unter anhaltender Temperatureinwirkung Materialschädigungen möglich sind [20].

Eine vollständige Vernetzung beschreibt den theoretischen Zustand, in dem alle möglichen Reaktionspartner der Edukte zueinander gefunden haben. Dieser Zustand ist allerdings praktisch nicht zu erreichen. Mit fortschreitender Vernetzung wird das Matrixsystem zunehmend unbeweglicher, wobei die freien Monomere nicht mehr diffundieren können, um ihre Reaktionspartner zu finden. Im Praktischen ist mit dem vollständigen Umsatz ein maximal möglicher Umsatz gemeint, wobei sich die Eigenschaften des Matrixsystems, wie z.B. die freigesetzte Reaktionsenthalpie oder die Glasübergangstemperatur, bei weiterer Aushärtung nicht mehr ändern. Dies bedeutet auch, dass eine vollständige Vernetzung nur bei korrekt eingehaltenen Vernetzungsbedingungen zu erwarten ist. Der tatsächliche Umsatz kann also als Maß für die zu erwartende Qualität der vernetzten Matrix betrachtet werden.

Die Vorgehensweise zur Erstellung eines TTT-Diagramm wird im Folgenden erläutert (siehe Abbildung 19) [52].

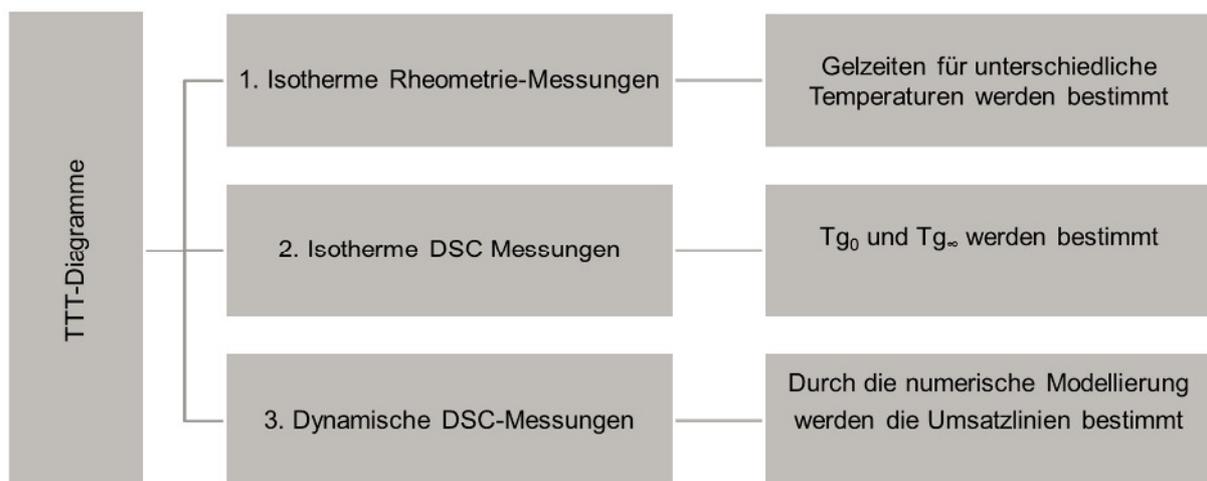


Abbildung 19: Ablauf zur Erstellung eines TTT-Diagramms.

Hierbei werden zuerst mithilfe dynamischer Differential-Scanning-Calorimetry-Messungen (DSC) die Tg_0 und Tg_∞ ermittelt.

Die Umsatz-Linien im Diagramm können durch die modellfreie Kinetik ermittelt werden. Bei dieser Methode werden dynamische DSC-Messungen mit verschiedenen Heizraten durchgeführt. Dabei wird angenommen, dass die Aktivierungsenergie keine Konstante ist, sondern nur für einen bestimmten Umsatz konstant ist und die Geschwindigkeitsgleichung mit dem Ansatz von Arrhenius gilt [53].

Die Geschwindigkeitsgleichung von Arrhenius ist in Gleichung 7 dargestellt:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 * e^{\frac{-E(\alpha)}{R*T}} * f(\alpha) \quad \text{Gleichung 7}$$

$\frac{d\alpha}{dt}$	Reaktionsgeschwindigkeit
k_0	Geschwindigkeitskonstante bei unterschiedlichen Temperaturen
$f(\alpha)$	Reaktionsmodell
$E(\alpha)$	Aktivierungsenergie als Funktion des Umsatzes α
R	Allgemeine Gaskonstante
T	Temperatur

Die Arrhenius-Gleichung in der Integralform ist:

$$\beta * g(\alpha) = k_0 * \frac{RT^2}{E(\alpha)} e^{\frac{-E(\alpha)}{R*T}} \quad \text{Gleichung 8}$$

β	Heizrate
k_0	Geschwindigkeitskonstante bei unterschiedlichen Temperaturen
$f, g(\alpha)$	Reaktionsmodell
$E(\alpha)$	Aktivierungsenergie als Funktion des Umsatzes α
R	Allgemeine Gaskonstante
T	Temperatur

Durch die Arrhenius-Gleichung kann nun die Aktivierungsenergie für jeden Umsatz berechnet werden, wenn mindestens drei dynamische Messungen mit unterschiedlichen Heizraten durchgeführt werden. Nun kann der Umsatz beliebig für jede Temperatur und Zeit berechnet werden [53].

Auch komplexe Reaktionen, für welche es keine passenden Reaktionsmodelle gibt, lassen sich anhand dieses Vorgehens berechnen. Grund dafür ist, dass der fehlerhafte Schritt der Modellwahl $f, g(\alpha)$, in dieser numerischen, modellfreien Kinetik bereits in der Messung enthalten ist [53]. Da es zu zeitaufwändig ist die Verglasungs-Linie experimentell zu erstellen, werden die bei einem bestimmten Umsatz auftretenden Tg anhand numerischer Berechnungen bestimmt. Hierzu wird die Di-Bendetto-Gleichung angewandt [53] [54].

$$Tg(\alpha) = T_{g0} + \frac{(T_{g\infty} - T_{g0})}{1 - (1 - \lambda)\alpha} \quad \text{Gleichung 9}$$

$$\lambda = \frac{\Delta c_{p0}}{\Delta c_{p\infty}} \quad \text{Gleichung 10}$$

Tg(α)	Glasübergangstemperatur bei einem bestimmten Umsatz
Tg ₀	Glasübergangstemperatur im nicht reagierten Zustand
α	Umsatz
Δc_{p0}	Änderungen der spezifischen Wärmekapazität des unvernetzten Systems
$\Delta c_{p\infty}$	Änderungen der spezifischen Wärmekapazität des vernetzten Polymers
λ	Konstante

Durch den Parameter λ kann die Beziehung zwischen Glasübergangstemperatur und Reaktionsumsatz stoffspezifisch angepasst werden. Hier wird vorausgesetzt, dass keine Nebenreaktionen auftreten [55].

Um die Gel-Linie zu bestimmen, wird die Gelzeit über mehrere isotherme Messungen bei verschiedenen Temperaturen mit einem Rheometer gemessen. Nach der Theorie von Macosko und Miller wird der Umsatz am Gelpunkt als kritischer Umsatz (X_{gel}) bezeichnet, welcher anhand der Funktionalität der Edukte mit der Formel in Gleichung 11 berechnet werden kann [56] [57] [58]:

$$X_{gel} = [r(f_e - 1) * (g_e - 1)]^{-0,5} \quad \text{Gleichung 11}$$

Nach dieser Theorie hängt X_{gel} von der Funktionalität einer Härterkomponente g_e (z.B. einem Amin) und der Anzahl der funktionellen Gruppen im Monomer bzw. Polymer f_e (z.B. einem Epoxyharz) und dem stöchiometrischen Verhältnis der Komponenten (r) ab [52]. Hierbei soll

eine Komponente mindestens bifunktional und die andere Komponente mindesten trifunktional sein. Es wird hier angenommen, dass eine Verknüpfung von zwei Molekülen zufällig gebildet wird und keine Schleifen bzw. Ringe entstehen. Außerdem ist die Reaktivität aller funktionellen Gruppen einer Komponente gleich und es sind keine sterischen Hindernisse bei der Vernetzung vorhanden [56] [59] [60].

4. Das Polymer-Hybrid-Konzept

Um die in Kapitel 1 genannten Ziele zu erfüllen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Polymer-Hybrid-Konzept entwickelt, wobei ein Hybrid-System aus Polyurethane und Polymethacrylate geschaffen wurde. In der Ausgangsformulierung wurden (Meth-)Acrylat-Monomere als Reaktivverdünner eingesetzt. Diese haben wie Lösemittel die Aufgabe, den Feststoff des Uretidion-Präpolymers zu lösen und gleichzeitig die Viskosität herabzusetzen. Im Gegensatz zu Lösemitteln müssen die (Meth-)Acrylat-Monomere nicht aus dem System entfernt werden. Sie reagieren bei der Polymerisationsreaktion mit und bilden so einen Teil des Netzwerkes. Das Hybrid-System entsteht über zwei Reaktionsschritte. Im ersten Schritt reagieren ausschließlich die (Meth-)Acrylat-Monomere durch radikalische Polymerisation zu linearen Polymerketten. Die Uretidion-Präpolymere bleiben dabei unberührt. Das entstehende System verhält sich bis zu einer bestimmten Temperatur thermoplastisch, da durch die Uretidion-Chemie eine Lagerstabilität bei RT für das Zwischenprodukt gewährleistet werden kann. Im zweiten Schritt findet bei hohen Temperaturen eine Polyaddition zwischen den OH-Gruppen der (Meth-)Acrylat-Ketten und den Isocyanatgruppen (Aufspaltungsprodukt des Uretidion-Präpolymers) statt, wodurch das System vernetzt wird. Eine vereinfachte Darstellung der Reaktionsschritte ist in der Abbildung 20 aufgeführt.



Abbildung 20: Schematische Darstellung des Systems [14].

Die einzelnen Bestandteile der Matrix und deren Funktionen sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Edukte der Matrix.

Bestandteile der Matrix	Funktion
Uretdion-Präpolymer	Vernetzer/Härter
Acrylate/Methacrylate	Reaktivverdünner
Hydroxygruppen-haltige Methacrylate	OH-Reaktivverdünner
Thiole	Regler/Kettenübertragungsmittel
Peroxide	Initiator
3-Komponenten-System (TEAB, Epoxydharz und Oxalsäure)	Katalysator

Dabei besteht die Hauptkomponente aus der Uretdion-haltigen Härterkomponente, dem Reaktivverdünner ((Meth-)Acrylat) und Hydroxylgruppen-haltigem Reaktivverdünner (Hydroxy-(Meth-)Acrylat).

Bei der Härter/Vernetzer-Komponente handelt es sich um ein Präpolymer aus Isophorondiisocyanat-Uretdion und mehrfunktionellen Alkoholen. Hierbei wird die Alkoholkomponente im Überschuss hinzugegeben, damit im Präpolymer keine freien Isocyanate mehr vorhanden sind. Die Eigenschaften des Präpolymers können dabei anhand der Art des eingesetzten Alkoholes verändert werden. Je mehr Alkohol eingesetzt wird, desto kürzer sind die entstehenden Ketten und so geringer ist deren Molmasse. Das entstehende Präpolymer ist ein Feststoff und lässt sich in (Meth-)Acrylaten lösen.

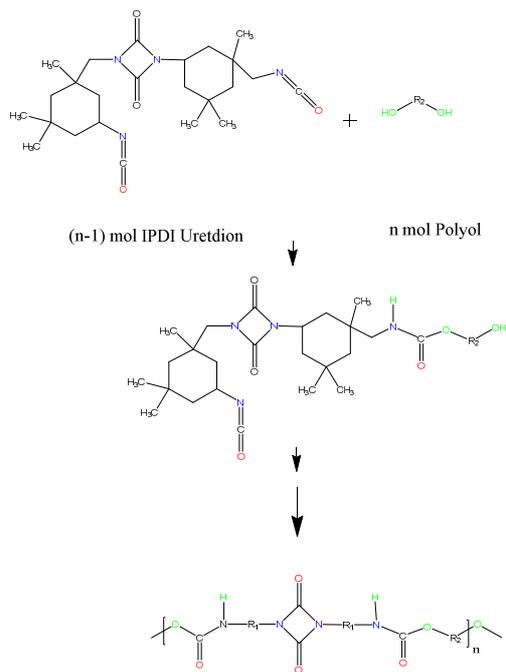


Abbildung 21: Struktur eines Uretidion-Präpolymers [16].

Werden bei der Herstellung als zweite Komponente nur Diole eingesetzt, entstehen lineare Strukturen. Werden jedoch Triole in kleinen Mengen dazugegeben, bilden sich wie in der Abbildung 22 gezeigt, verzweigte Strukturen.

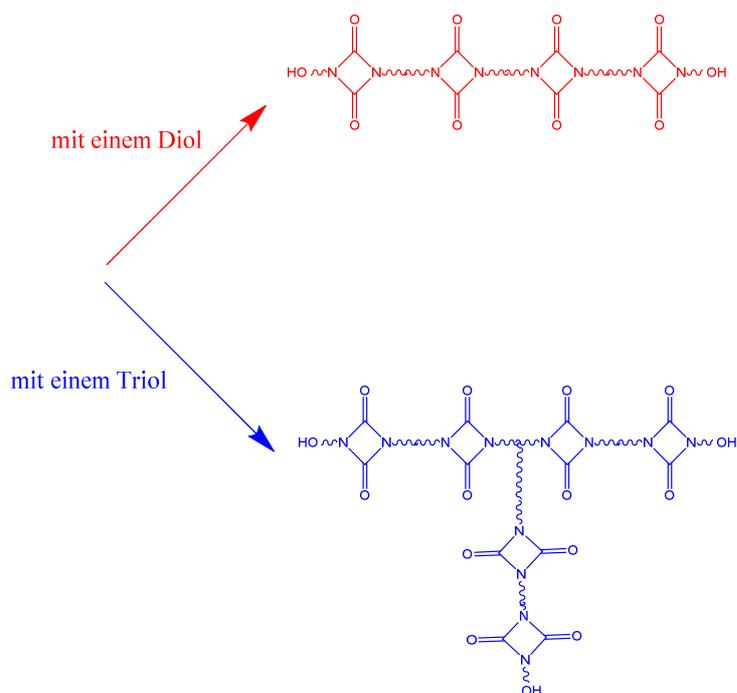


Abbildung 22: Schematische Darstellung von linearen und verzweigten Präpolymere.

Bei der radikalischen Copolymerisation der Reaktivverdünner-Monomere entstehen aus monofunktionellen (Meth-)Acrylaten lineare Kettenmoleküle, die OH-Gruppen besitzen und als Polyole betrachtet werden können (Abbildung 23). Diese Polymerisations-Reaktion kann thermisch, photochemisch oder durch eine Redoxreaktion initiiert werden. Die Polymerisationsbedingungen müssen jedoch so gewählt werden, dass die Uretidion-Präpolymere in der Matrix unberührt bleiben, bzw. keine unerwünschten Vorvernetzungen stattfinden, damit das System noch schmelzbar bzw. verformbar bleibt.

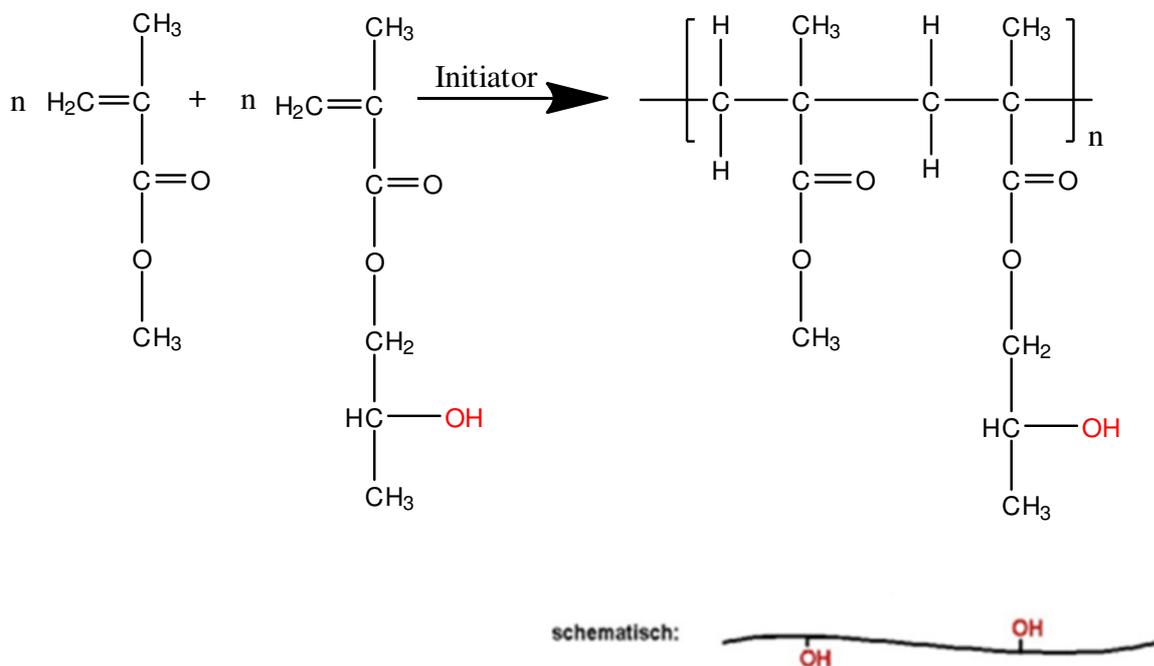


Abbildung 23: Schematische Darstellung der radikalischen Copolymerisation [17].

Als thermischer Initiator wird zumeist Dibenzoylperoxid (DBPO) eingesetzt, das unter Temperatureinfluss oder einer Redoxreaktion in Radikale zerfällt. Die bei dem Zerfall zuerst entstehenden Benzoylradikale zerfallen teilweise weiter zu Phenylradikalen und CO_2 . Die radikalische Polymerisation startet, indem die Doppelbindungen der (Meth-)Acrylate von den entstehenden Radikalen angegriffen werden, wobei eine Kettenreaktion in Gang gesetzt wird.

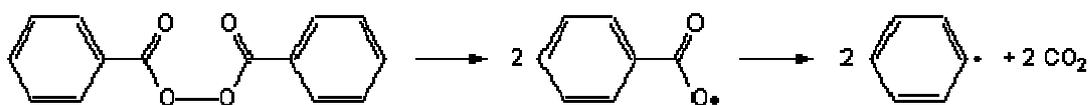


Abbildung 24: Thermischer Zerfall von DBPO [61].

Als Übertragungsmittel (Regler) des reaktiven Kettenendes werden Schwefelverbindungen wie Thiole (Mercaptane) und Thiokohlensäureester eingesetzt. Durch die Übertragungsreaktion wird das Wachstum einer Kette nach kurzer Zeit abgebrochen, woraufhin eine neue Kette entsteht. Dadurch wird das Molekulargewicht der Polymere gering gehalten. Der Regler startet eine neue Kette und ist daher wie der Initiator an die Kettenenden der entstandenen Polymere gebunden [46].

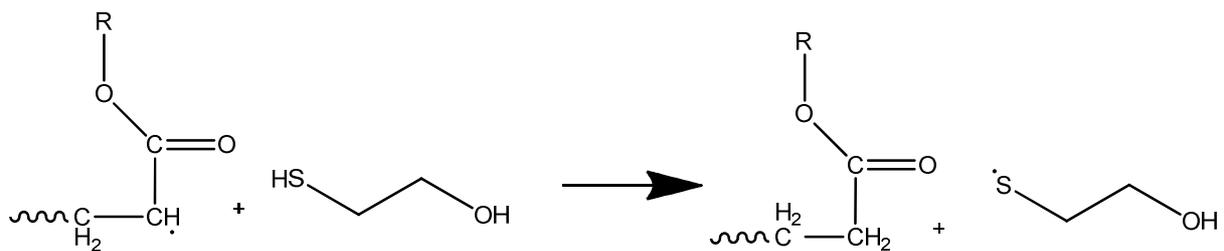


Abbildung 25: Übertragungsreaktion eines Reglers [46].

Für die Vernetzung des Systems müssen zuerst die Uretdion-Gruppen unter Temperatur aufgespalten werden, sodass reaktive freie Isocyanat-Gruppen entstehen. Diese können nun mit den Hydroxy-Gruppen der Acrylat-Ketten über eine Polyaddition ein dreidimensionales Netzwerk bilden. Das Endprodukt ist ein Hybridnetzwerk aus (Meth-)Acrylaten und Polurethanen. Ein solches Netzwerk ist schematisch in der Abbildung 26 verdeutlicht. Die Geschwindigkeit der Vernetzung kann über die Temperatur oder anhand des Katalysatoreinsatzes reguliert werden.

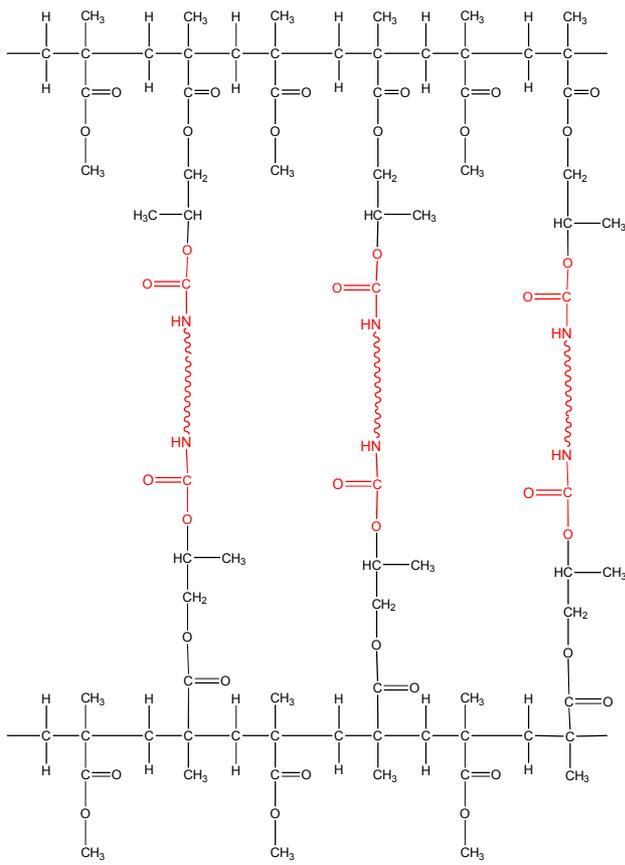


Abbildung 26: Schematische Darstellung des nach der Polyaddition entstandenen Netzwerks.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Katalysatorsystem aus drei Komponenten eingesetzt. Dieses besteht aus Oxalsäure, einem Epoxy (PT 912) sowie einem Ammoniumsalz (Tetraalkylammoniumcarboxylat (TAAC)).

Das TAAC reagiert mit dem Epoxy zu einem Alkoholat. Dieses ist reaktiver als das TAAC, jedoch wird die Katalyse durch Oxalsäure inhibiert, bis diese komplett verbraucht ist oder bei erhöhter Temperatur zerfällt wird, wodurch eine lange Lagerstabilität gewährleistet wird [62] [63]. Die Kreislaufreaktion wird in Abbildung 27 veranschaulicht.

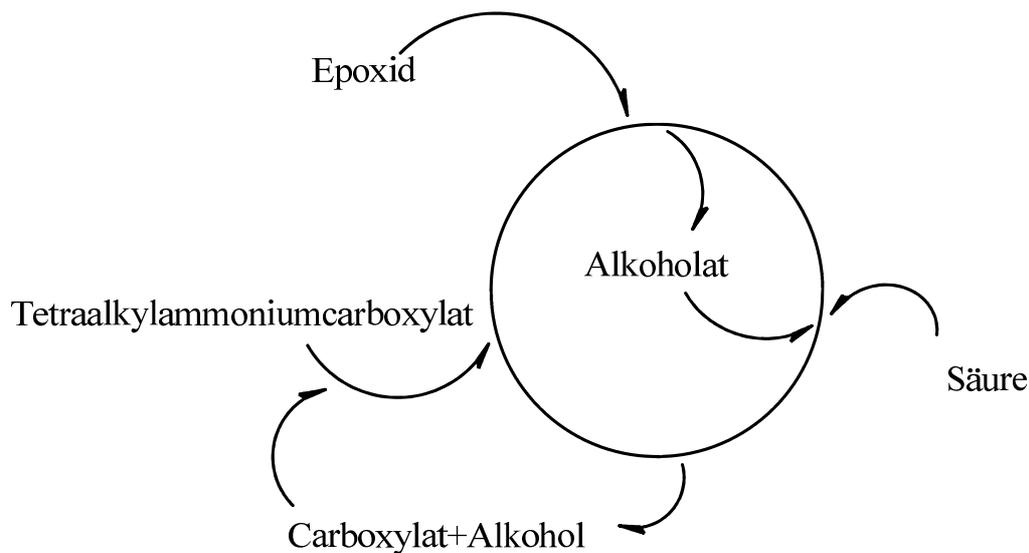


Abbildung 27: Reaktionskreislauf zur Katalysatoraktivierung [64].

Die Eigenschaften des Endprodukts sind, neben der chemischen Struktur der eingesetzten Komponenten, auch vom Aufbau des Netzwerks abhängig. Entscheidend hierbei sind die Vernetzungsdichte, die Molekulargewichte zwischen den Netzpunkten und der Vernetzungsgrad. Durch Variation dieser Größen lassen sich mechanische Kenngrößen wie die Glasübergangstemperatur, das Elastizitätsmodul und die Bruchdehnung einstellen [46].

Hierbei darf jedoch die Vernetzungsdichte nicht mit dem Vernetzungsgrad (Gelanteil) verwechselt werden. Die Vernetzungsdichte beschreibt die Anzahl von Netzbögen pro Volumenanteil des Polymers. Der Vernetzungsgrad hingegen gibt den Anteil der vernetzten Polymere in der Gesamtmasse an [65]. So nimmt mit steigendem Vernetzungsgrad und höherer Vernetzungsdichte die Härte der Polymere zu, während ihre Elastizität bzw. Flexibilität gleichzeitig abnimmt [46].

Ein ideales Netzwerk wird so definiert, dass dieses aus einem einzigen Makromolekül mit unendlichem Molekulargewicht besteht und ein gleichmäßiges, homogenes Gitter besitzt [66] [67]. Nach Rempp et al. zeigt ein ideales Netzwerk die gleiche Zahl an Vernetzungspunkten pro Volumeneinheit und somit hat dieses die gleiche Vernetzungsdichte über das gesamte Netzwerk. Die Homogenität im Netzwerk wird u.a. durch die Positionierung der reaktiven Gruppen im Molekül bestimmt. Hierbei wird zwischen aktiven Kettenenden und unreaktiven Kettenenden im Netzwerk unterschieden. Bei den aktiven Kettenenden sind die reaktiven

Gruppen an den Enden des Moleküls wie z.B. bei den klassischen Epoxy-Harzen positioniert. Bei den unreaktiven Kettenenden sind die Reaktiven-Gruppen wie bei den ungesättigten Polyester-Harzen meistens unregelmäßig über das Polymermolekül verteilt (siehe Abbildung 28).



Abbildung 28: Darstellung der aktiven Kettenenden (links) und unreaktiven Kettenenden (rechts)

Die aktiven Kettenenden sind mit allen Enden an verschiedene Vernetzungspunkte gebunden. Somit stehen die Vernetzungspunkte immer im gleichen Abstand zueinander und die Molekulargewichte zwischen den Netzpunkten bleiben über das Netzwerk konstant [68] [66] [67]. In der Realität ist dieser Idealzustand allerdings schwer zu erreichen, da durch unterschiedliche Faktoren (wie z.B. unterschiedliche Reaktivitäten der Monomere, Verdünnungseffekte, eine Vorordnung der Monomere vor der Vernetzung) im Netzwerk „Fehler“ auftreten [69]. Diese können in Form von freien Kettenenden, Kettenschlaufen oder nur einseitig abreagierten Vernetzermolekülen oder unterschiedlichen Kettenlängen (Molekulargewichtsverteilungen) auftreten [67] [69] [70]. Durch diese Netzwerk-Inhomogenitäten wird die Vernetzungsdichte bzw. das gesamte Eigenschaftsbild des Netzwerks beeinflusst und somit die Vernetzungsdichte verändert [70]. Sowohl die mechanischen Eigenschaften wie beispielsweise die Festigkeit und Steifigkeit, als auch die Glasstemperatur nehmen ab.

Die gleichen Netzwerkstörungen können auch bei den Systemen mit unreaktiven Kettenenden auftreten. Zusätzlich kommen Störstellen im Netzwerk durch die losen unreaktiven Kettenenden hinzu.

Das vorgestellte Hybridsystem ist als Model mit unreaktiven Kettenenden zu betrachten. Je nachdem, wie die reaktiven Gruppen -in diesem Fall OH-Gruppen an der Acrylat-Kette- über die Kette verteilt sind, kann mit inhomogenen Stellen gerechnet werden. Im Idealfall kann die Vernetzungsdichte des Hybrid-Systems durch die unterschiedlichen Molekulargewichte

gesteuert werden. Inwiefern dabei die Vernetzungsdichte von den Molekulargewichten abhängt, wird in der Abbildung 29 in einem Modell schematisch dargestellt.

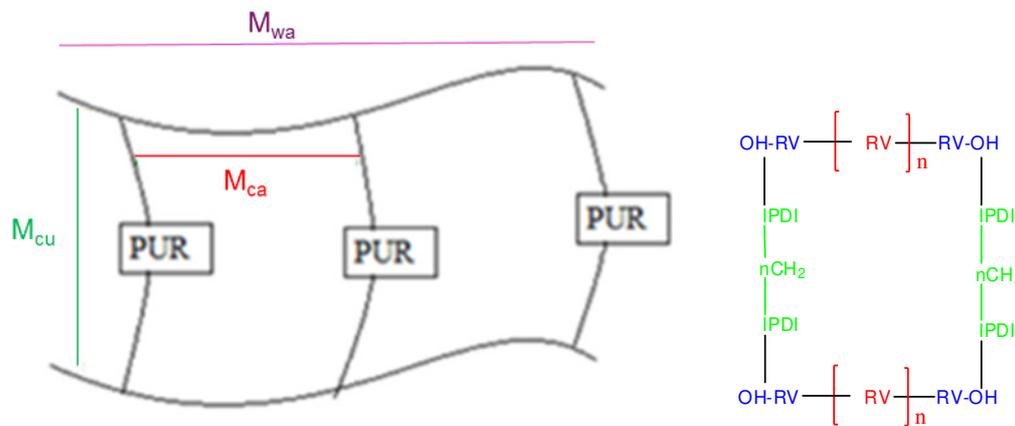


Abbildung 29: Netzwerkbau des Hybrid-Systemes [16].

M_{ca} ist das mittlere Molekulargewicht zwischen den OH-funktionellen (Meth-)Acrylaten und kann durch das Verhältnis von (Meth-)Acrylaten zu OH-(Meth-)Acrylaten gesteuert werden. Bzw. beschreibt M_{ca} die Molekulargewichte der Wiederholungseinheiten in (Meth-)Acrylat-Kette.

M_{cu} ist das mittlere Molekulargewicht zwischen zwei (Meth-)Acrylat-Ketten und kann durch das Molekulargewicht der Aufspaltungsprodukte der Uretdion-Präpolymere eingestellt werden.

M_{wa} steht für das mittlere Molekulargewicht der (Meth-)Acrylat-Ketten, das durch den Initiatorgehalt, den Monomer-Gehalt und/oder den Reglerzusatz verändert werden kann. Daher werden kürzere Ketten erhalten, je höher die Initiatorkonzentration bei gleichbleibender Monomerkonzentration ist.

Somit kann die Netzbogenlänge (M_c) für das Hybridsystem folgendermaßen hergeleitet werden:

$$M_c = M_{cu} + (M_{ca} + M_a(\text{HPMA})) \quad \text{Gleichung 12}$$

$$\text{Bsp. } M_c = (2 * M_a(\text{IPDI}) + M_a(\text{Diol})) + (M_a(\text{HPMA}) + n * M_a(\text{MMA}) + M_a(\text{HPMA}))$$

M_a = Molekulare Molmassen [mol/g]

Während die Funktionalität der Aufspaltungsprodukte von den Präpolymeren (f_u) konstant 2 beträgt, hängt die Funktionalität der (Meth-)Acrylat-Kette (f_a) von der Anzahl der Wiederholungseinheiten in der (Meth-)Acrylat-Kette ab. Diese ergibt sich aus dem Verhältnis aus dem Molekulargewicht der (Meth-)Acrylat-Monomere und dem Molekulargewicht der (Meth-)Acrylat-Monomere mit OH-Funktionalität (M_{ca}) und zusätzlich aus dem nach der Polymerisation entstehenden Polymerketten (M_{wa}). Der Zusammenhang lässt sich wie folgt berechnen:

$$f_a = M_{wa}/M_{ca} \quad \text{Gleichung 13}$$

Da wie oben beschrieben f_u im Kontext dieser Arbeit stets auf zwei gesetzt wird, hängt X_{gel} nur von dem Molekulargewicht der (Meth-)Acrylat-Kette und von dem Molekulargewicht der Wiederholungseinheit (M_{ca}) ab.

Die Zahl der Knüpfungsstellen wird neben dem stöchiometrischen Verhältnis von OH zu NCO, welche in diesem System immer 1:1 eingestellt wird, durch die Funktionalität der Edukte gesteuert. Je mehr Verknüpfungsstellen vorhanden sind, desto weniger Moleküle müssen verknüpft werden um den Gelpunkt zu erreichen. Das heißt, der Gelpunkt ist bei niedrigeren Umsätzen zu erwarten, wenn die Funktionalität der Edukte erhöht wird. Um den kritischen Umsatz für dieses System zu bestimmen, wird die Gleichung 11 von Carothers folgendermaßen abgeleitet:

$$X_{Gel} = [(f_a - 1) * (f_u - 1)]^{-0,5} \quad \text{Gleichung 14}$$

Somit gilt:

$$X_{Gel} = [((M_{wa}/M_{ca}) - 1) * (2 - 1)]^{-0,5}$$

$$X_{Gel} = \frac{1}{\left(\frac{M_{wa}}{M_{ca}}\right) - 1}$$

Gleichung 15

Ist das Molekulargewicht der (Meth-)Acrylat-Kette (M_{wa}) zum Beispiel durch eine GPC-Messung bekannt, kann nach der Gleichung 15 die Funktionalität f_a berechnet werden. Liegt eine (Meth-)Acrylat-Kette mit einem Molekulargewicht von 30.000 g/mol vor und das Verhältnis von unfunktionalisierten (Meth-)Acrylat-Monomeren zu den OH funktionalisierten (Meth-)Acrylat-Monomeren 5:1 beträgt, kann X_{gel} wie folgt beispielhaft berechnet werden:

$$M_{ca} = (M_a(HPMA) + n * M_a(MMA))$$

$$M_{ca} = 144 + 5 * 100 = 644 \text{ [g/mol]}$$

$$f_a = M_{wa}/M_{ca} = 30000/644 = 46,5 \text{ [-]}$$

$$X_{gel} = 1/(46,5 - 1) = 0,02\%$$

5. Der Verarbeitungs-Prozess und die damit verbundenen Anforderungen an die Matrix

Der Verarbeitungsprozess des vorgestellten Hybrid-Systems aus MA und PUR besteht aus zwei Schritten. Der erste Schritt ist die kontinuierliche Prepreg-Herstellung und der zweite die Prepreg-Verarbeitung. In jedem dieser Schritte werden unterschiedliche Anforderungen u.a. an die Viskosität, die Lagerstabilität und die Reaktivität der Matrix gestellt.

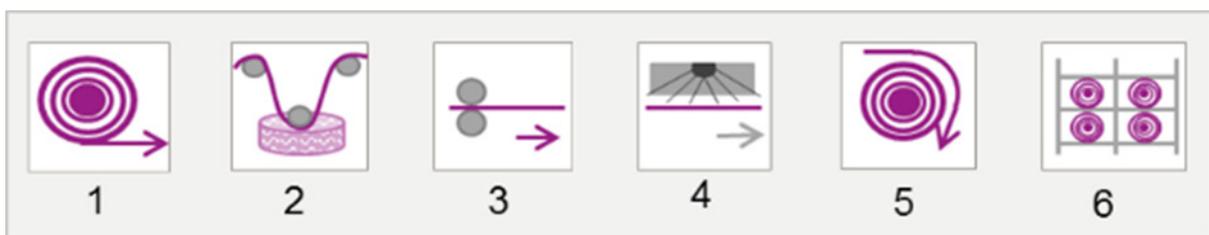


Abbildung 30: Arbeitsschritte der Prepreg-Herstellung [14].

Die Arbeitsschritte der Prepreg-Herstellung sind (vgl. Abbildung 30):

1. Das Abwickeln der zu imprägnierenden Faserrolle
2. Die Imprägnierung der Faser mit der Matrix
3. Das Einstellen des Matrixgehalts
4. Das Polymerisieren der Matrix zu Thermoplasten durch in-situ Polymerisation
5. Das Aufwickeln der thermoplastischen Prepregs
6. Das Lagern der Prepreg-Rollen

Zur Imprägnierung soll die Matrix im Tränkbad eine Viskosität von 500-6000 mPas bei RT aufweisen. Erfahrungswerte zeigen, dass unterhalb dieses Viskositätsspektrums die Matrix zu dünnflüssig ist und bei einer horizontal gefahrenen Beschichtungsanlage von der Faser tropft. Liegt der Wert hingegen über 6000 mPas, kann die Faser nicht vollständig benetzt werden, da die Matrix nicht in die Faserbündel eindringen kann [14].

Zusätzlich soll die Reaktivität der Matrix so eingestellt sein, dass sie während der Polymerisation schnell reagiert, im Tränkungsbad bei RT jedoch keine Vorreaktion stattfindet. Vorreaktionen im Tränkungsbad können zu Viskositäts erhöhungen führen und infolgedessen eine homogene Imprägnierung verhindern. Die Stabilität der Matrix im Tränkungsbad wird

auch als Topfzeit bezeichnet. Sie gibt die allgemeine Verarbeitbarkeitsdauer von reaktiven Materialien an, in denen alle Komponenten der Endformulierung enthalten sind [71] [72].

Hinzukommend müssen die Polymerisationsparameter so gewählt werden, dass alle Monomere bei der Polymerisation möglichst vollständig polymerisieren, ohne dass eine Vorvernetzung stattfindet, sodass thermoplastische Prepregs erhalten werden, die nicht klebrig sind. Sie dürfen jedoch auch nicht zu spröde sein, da sich sonst beim Aufwickeln die Matrix wieder von der Faser trennt. Außerdem sollen sie bei RT mehrere Wochen lagerstabil sein, bzw. chemisch unverändert bleiben.

Die Arbeitsschritte der Prepreg-Verarbeitung sind (vgl. Abbildung 31):

1. Das Abwickeln der Prepreg-Rollen
2. Das Zuschneiden von einzelnen Prepreg-Lagen
3. Das Stapeln der Prepreg-Lagen
4. Das Aushärten der Prepregs unter Temperatur und Druck
5. Das Entformen des Composite-Bauteils
6. Das Lagern der fertigen Bauteile

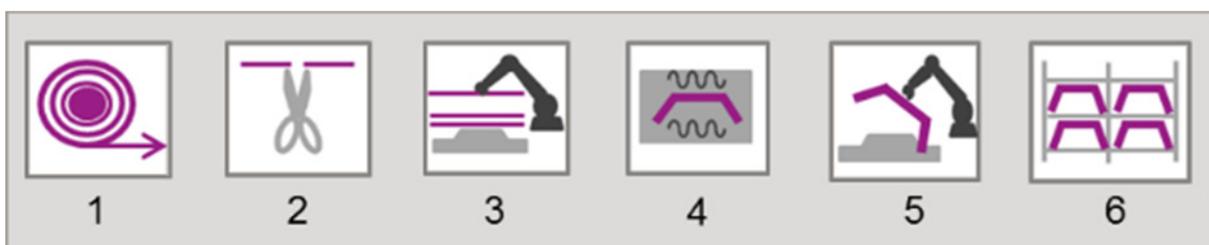


Abbildung 31: Arbeitsschritte der Prepreg-Verarbeitung [14].

Die Aushärte- bzw. Vernetzungsbedingungen müssen auf das Matrixsystem abgestimmt werden. Um vollständigen Umsatz zu erzielen, müssen die Verarbeitungszeit und die Temperatur entsprechend gewählt werden. Die Verarbeitungszeit sollte fünf Minuten nicht überschreiten um kurze Takzeiten und somit hohe Stückzahlen zu gewährleisten [14]. Darüber hinaus ist der Pressdruck entscheidend für die Lagenkonsolidierung. Da dieser jedoch überwiegend von der Schmelzviskosität abhängig ist, wird hierzu Kenntnis über das rheologische Verhalten der Matrix vorausgesetzt. Wenn der Druck vor dem Gelpunkt zu hoch gewählt ist, kann übermäßig viel Matrix aus den Prepreg-Lagen herausgedrückt und/oder diese

gegeneinander verschoben werden. Ist der Druck hingegen nicht ausreichend, werden die Prepreg-Lagen nicht miteinander verbunden.

Die Anforderungen an das Laminat hängen von dem jeweiligen Einsatzgebiet ab. Die in dieser Arbeit angestrebten Material-Eigenschaften sollen einen Einsatz als Strukturbauteile in der Autoindustrie ermöglichen. Dazu muss das Laminat zuerst die folgenden Anforderungen erfüllen:

1. homogene Matrixbenetzung
2. Formstabilität beim Entformen
3. kein Verzug beim Abkühlen
4. keine Blasenbildung
5. kein Faserverzug
6. keine Delamination

Zusätzlich muss das Laminat zum einen eine Glasstemperatur von über 120°C und zum anderen hohe mechanische Eigenschaften aufweisen.

6. Charakterisierungsmethoden

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Methoden vorgestellt, die zur Charakterisierung der hergestellten Polymermatrices und FVW dienen.

6.1 Mechanische Analysen

Zu den mechanischen Eigenschaften eines Kunststoffes zählen u.a. die Festigkeit und die Steifigkeit (Elastizitätsmodul, E-Modul), die zum einen durch die Molekularstruktur und die Temperatur, zum anderen von der Belastungsart und -dauer und Umweltbedingungen abhängen. Diese können durch unterschiedliche Methoden ermittelt werden. Zu den gängigsten Methoden können die Kurzzeit-Prüfungen gezählt werden, wobei Spannungs-Dehnungs-Diagramme bei zügiger Belastung ermittelt werden. Im Vergleich zu anderen Werkstoffen werden die Eigenschaften der Kunststoffe stark durch Zeit und Temperatur beeinflusst. Daher sollten die Prüfbedingungen immer neben den gemessenen Spannungs- und Dehnungs-Werte mit angegeben werden. Die Spannung ist die Kraft, die auf die Querschnittsfläche der Probe wirkt, um die Probe zu verformen. Die Dehnung ist die Verformung der Probe in Prozent. Aus der Spannung und Dehnung kann der Elastizitätsmodul oder auch Young Modulus abgeleitet werden, welcher den Werkstoff-Widerstand gegen die Verformung angibt. Die genannten Parameter (Spannung, Dehnung, E-Modul) können aus den Zug-, Druck- oder Biegeversuchen ermittelt werden, auf die im Folgenden näher eingegangen werden. Die Berechnungs-Grundlagen zur Ermittlung der jeweiligen Kennwerte kann den Normen entnommen werden.

6.1.1 Zugversuch

Der Zugversuch ist eine der gängigsten Methoden zur Bestimmung des Verhaltens eines Materials bei Verformung. Dazu wird ein definierter Prüfkörper in die Spannbacken der Zugmaschine eingespannt und in eine Richtung bis zum Bruch gezogen, wobei die entstehenden Zugkräfte und die Längenänderung ΔL aufgenommen werden. Anschließend werden die Zugkraft und Längenänderung in einem Diagramm aufgetragen. Die Zugkraft ist allerdings von dem Belastungsquerschnitt abhängig. Mit größeren Querschnitten können mehr Kräfte abgefangen werden. Ist die Zugkraft in Abhängigkeit zum Belastungsquerschnitt gesetzt,

wird die Spannung σ erhalten, die nun eine werkstoffspezifische Größe ist. Somit kann dementsprechend auch ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm erzeugt werden (Abbildung 32).

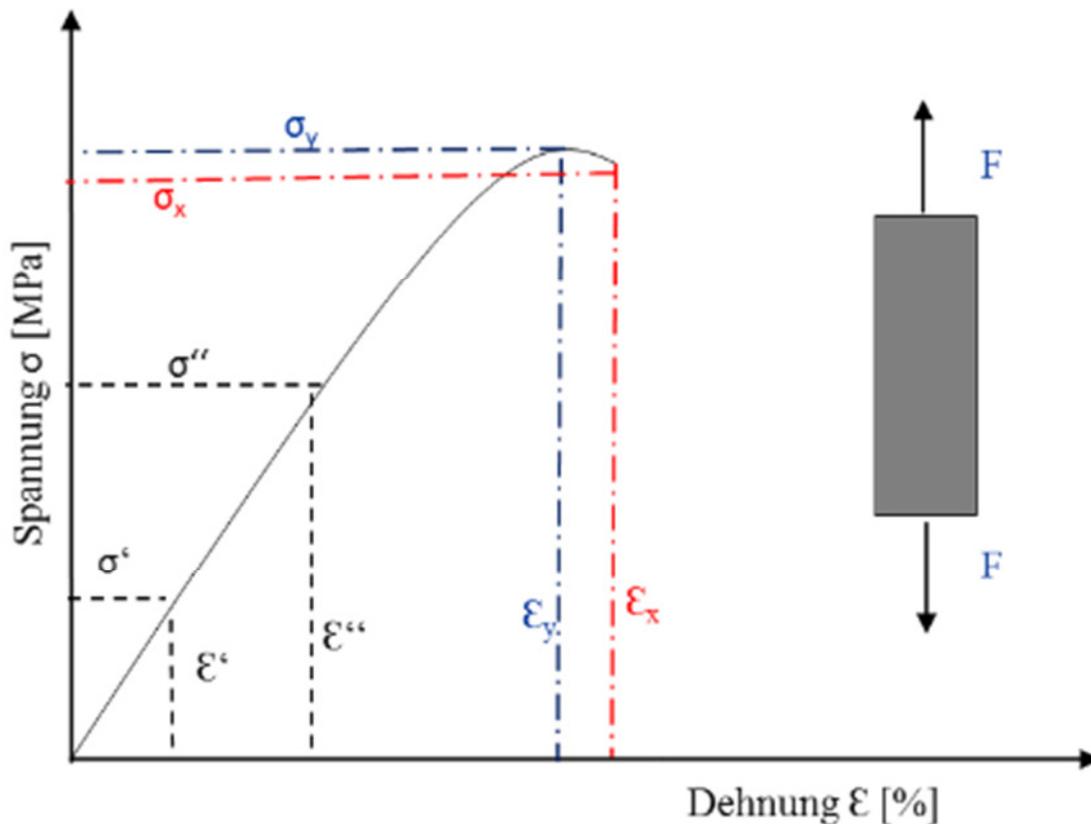


Abbildung 32: Schematische Darstellung eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms aus dem Zugversuch nach DIN EN ISO 527-01.

Durch das Spannungs-Dehnungs-Diagramm können folgende Eigenschaften bestimmt werden:

- E-Modul E: Steigung im linearen Bereich, in dem das Hooksche Gesetz gilt (für Duroplaste meistens bei $< 0,5\%$ Dehnung) [20]. Das E-Modul lässt sich wie folgt berechnen:

$$E = \frac{\sigma'' - \sigma'}{\varepsilon'' - \varepsilon'}$$

Gleichung 16

- die Zugfestigkeit σ_y : Spannung bei Höchstkraft (F)

$$\sigma_y = \frac{F}{s}$$

Gleichung 17

s= Querschnittsfläche der unverformten Probe

- Zugdehnung ε_y : Dehnung bei der Zugfestigkeit
- Bruchdehnung ε_x : Dehnung beim Bruch der Probe

Durch diese Kennwerte können Materialeigenschaften wie die Sprödigkeit oder Duktilität eingeschätzt werden. Erwartet wird z.B. von spröden duroplastischen Systemen mit hoher Vernetzungsdichte ein hohes Elastizitätsmodul und eine niedrige Bruchdehnung.

Der Zugversuch wird u.a. nach den Normen DIN EN ISO 527-1 für Kunststoffe und DIN EN ISO 527-4 für isotrope und anisotrope Verbundwerkstoffe durchgeführt. Das Prinzip ist für beide Normen identisch. Diese unterscheiden sich allerdings in einigen Verfahrensparametern wie der Prüfkörpergeometrie oder der Verformungsgeschwindigkeit.

Durch den Druckversuch kann das Druckverformungsverhalten bei festgelegten Bedingungen untersucht werden. Dabei wird das Material parallel zu seiner Hauptachse mit konstanter Geschwindigkeit im Gegensatz zum Zugversuch zusammengedrückt bzw. gestaucht, bis dieses bricht oder bis die Spannung oder die Längenänderung einen bestimmten Wert erreicht hat. Dabei werden die Kraft und die Längenänderung durch Stauchungsverformung aufgenommen. Anschließend wird daraus ähnlich wie bei einem Zugversuch die Druckfestigkeit und das Druckmodul und abgeleitet.

Der Druckversuch ist sehr empfindlich gegen Ungleichheiten in den Probendimensionen, da die Prüfkörper an diesen unebenen Stellen schon bei kleinerer Druckspannung zur Seite ausknicken können. So kommt es zum Versagen durch geometrische Instabilität vor allem bei größeren Messlängen [20]. Das Material versagt bei duktileren, zäheren Systemen eher als bei spröden Materialien [20]. Die Zug- und Druckfestigkeiten können sehr unterschiedlich sein. Bei homogenen Materialien kann die Zugfestigkeit auf Grund von Fehlstellen oder Rissen niedriger sein als die Druckfestigkeit. Dabei können die Fehlstellen beim Zusammendrücken der Materialien z.B. Kräfte übertragen oder aufnehmen.

Der Druckversuch wird u.a. nach den Normen DIN EN ISO 604 für Kunststoffe und DIN EN ISO 14126-B1 für isotrope und anisotrope Verbundwerkstoffe durchgeführt.

6.1.2 3-Punkt Biegeversuch

Ein weiteres mechanisches Prüfverfahren ist der 3-Punkt Biegeversuch, wodurch die Festigkeit und die Steifigkeit eines Materials ermittelt werden können. Dazu wird der Prüfkörper an beiden Enden in einem definierten Abstand mit Balken unterstützt und in der Mitte horizontal zu seiner Hauptachse mit konstanter Geschwindigkeit belastet, wodurch Zug- und Druckkräfte gleichzeitig erzeugt werden. An der Oberseite wirken dabei die Druckkräfte und an der Unterseite Zugkräfte. Hier wird vorausgesetzt, dass die ausgeübten Kräfte homogen über den Prüfkörper verteilt werden. Daher wird der Biegeversuch bevorzugt zur Ermittlung der Biegefestigkeiten für spröde Materialien verwendet. Erzeugt werden bei der Messung ebenfalls Spannungs-Dehnungs-Diagramme, anhand dessen die mechanischen Kennwerte abgelesen werden können. Der Biegeversuch wird u.a. nach den Normen DIN EN ISO 178 für Kunststoffe und DIN EN ISO 14125 für isotrope und anisotrope Verbundwerkstoffe durchgeführt. Die Berechnungen zur Ermittlung der Kennwerte sind den Normen zu entnehmen. Daher wird hier nicht auf die Gleichungen näher eingegangen.

6.1.3 Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeit

Der Versuch zur Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeit (ILSS) wird ähnlich wie der 3-Punkt Biegeversuch nach der Norm DIN EN ISO 14130 durchgeführt. Hier werden allerdings die Prüfkörper kleiner gewählt. So ist das Probendicke-Länge-Verhältnis sehr gering, so dass durch eine Biege-Belastung Schubspannungen erzeugt werden können. Je nach Bruchart kann auf diese Weise die Schubfestigkeit bzw. Scherfestigkeit gemessen werden. Durch die ermittelten Werte können Aussagen über die Faser-Matrix Haftung getroffen werden.

6.1.4 Schubversuch

Eine weitere Methode zur Untersuchung der Faser-Matrix-Haftung ist der Schubversuch nach der Norm DIN EN ISO 14129. Hierbei wird ein definierter Prüfkörper mit einer Faserorientierung von $\pm 45^\circ$ ähnlich wie beim Zugversuch in die Spannbacken der Zugmaschine eingespannt und in eine Richtung gezogen, bis er bricht. Dabei wirken Scherkräfte zwischen Matrix und Faser. Die entstehenden Kräfte und die Längen-Änderung werden bei der Messung aufgenommen und daraus die Schubfestigkeit des Materials ermittelt. Auch hier kann die Berechnungsgrundlage zur Ermittlung der Kennwerte aus der Norm entnommen werden.

6.2 Rheologische Messungen

Mit Hilfe von rheologischen Analysen können das Fließverhalten von Flüssigkeiten und das Deformationsverhalten von Feststoffen in Abhängigkeit von der Temperatur und Scherung bestimmt werden. In beiden Verhaltensformen werden durch Scherkräfte Deformationen in vielen Materialien hervorgerufen, die elastische (Speichermodul G') und viskose (Verlustmodul G'') Eigenschaften aufweisen. Daher werden diese als visko-elastische Materialien bezeichnet. Je nach Viskositätsänderung durch die Scherung wird zwischen newtonschen Fluiden (z.B. Wasser), dilatanten Fluiden (Stärke-Lösung) und strukturviskosen Fluiden (Polymere) unterschieden [73].

Bei den Messmethoden wird zwischen zylindrischen, Kegel-Platte- bzw. Platte-Platte-Messmethoden unterschieden. Bei beiden Messmethoden wird durch das Drehen des Rotors bzw. durch die erzeugte Scherung (Searle-Methode) die Scherrate ($\dot{\gamma}$), die Schubspannung (τ) und die Viskosität (η) in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Die zylindrischen Messsysteme werden bevorzugt für die Viskositätsbestimmung von Flüssigkeiten verwendet. Durch die Kegel-Platte-Methode bzw. Platte-Platte kann neben der Viskosität von Feststoffen die Viskositätsänderung während einer Reaktion ermittelt werden. Somit kann detektiert werden, unter welchen Bedingungen (Zeit und Temperatur) eine Reaktion in Gang gesetzt wird. Ebenso können dadurch Aussagen über den Fortschritt der Reaktion getroffen werden.

Auch der Gelpunkt kann durch die Kegel-Platte oder Platte-Platte-Methode ermittelt werden. Bei der Messung wird dabei der Gelpunkt durch den Schnittpunkt zwischen dem

Speichermodul G' und dem Verlustmodul G'' bestimmt, der bei $\tan \delta$ (Verlustfaktor) gleich eins liegt.

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta = 1 \quad \text{Gleichung 18}$$

Der Speichermodul bzw. Verlustmodul ist die bei einem Scherprozess aufgenommene bzw. abgegebene Deformationsenergie. Die aufgenommene Deformationsenergie wird nach der Entlastung vollständig beibehalten und wieder zurück deformiert, wohingegen die abgegebene Deformationsenergie des Verlustmoduls verloren geht und nicht zurück deformiert wird. Zudem sind folgende Beziehungen bei den Prozessen des Speicher- und Verlustmoduls gegeben:

$\tan \delta > 1$ ($G'' > G'$) und $\tan \delta < 1$ ($G'' < G'$)

Das bedeutet, wenn $\tan \delta > 1$ ist, befindet sich das Polymer im flüssigen Zustand. Bei $\tan \delta < 1$ ist das Polymer im festen/gelartigen Zustand.

6.3 Differential Scanning Calorimetry

Die Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry; DSC) ist eine thermoanalytische Methode zur Untersuchung der abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemenge einer Probe bei Aufheizung, Abkühlung oder auch bei einem isothermen Prozess [74] und gehört zu den relativen Methoden. Bei der Messung werden die Wärmeströme zwischen einer Probe und einer Referenzprobe (inhaltslose Tiegel) gleichzeitig aufgenommen, woraus die Wärmekapazität abgeleitet werden kann [52]. Über die Differenz der aufgenommenen (endothermen) oder abgegebenen (exothermen) Wärmemenge kann die Änderung von Aggregatzuständen, Phasenübergänge oder chemische Reaktionen detektiert werden. In der Abbildung 33 wird beispielhaft eine Thermokurve dargestellt. Dabei ist T1 der Glasübergang und Δc_p die Wärmekapazität; T2 die Verdunstung flüchtiger Substanzen oder das Schmelzen eines Substrats (endotherm); T3 eine chemische Reaktion (exotherm) und T4 Zersetzung (endotherm) [75].

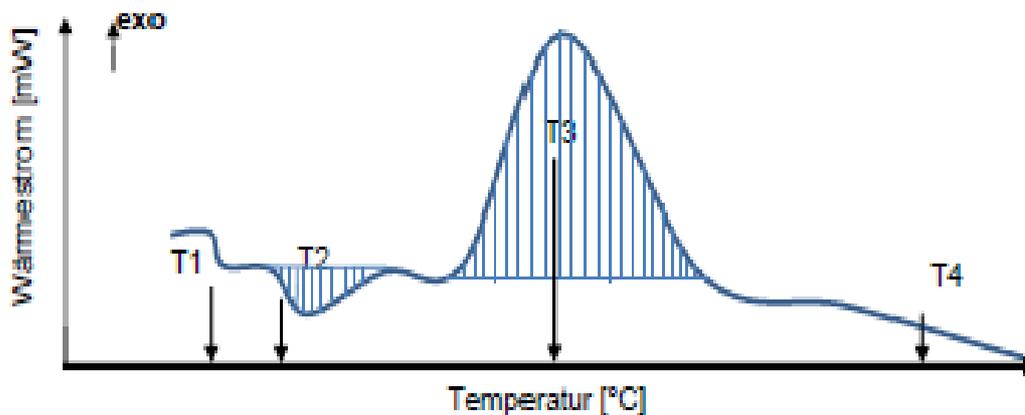


Abbildung 33: Schematische Darstellung einer Thermokurve durch eine DSC-Messung [75].

6.4 Thermogravimetrischen Analyse

Durch die Thermogravimetrische Analyse (TGA) wird in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Zeit die Masse bzw. die Massenänderung einer Probe ermittelt, wobei die Messungen unter definierter Atmosphäre wie Argon oder Stickstoff durchgeführt wird. Dabei wird die Probe bei einer Heizrate bis zu einer bestimmten Temperatur aufgeheizt und die Massenänderung durch eine Waage an dem Probenhalter bestimmt. So wird eine kontinuierliche Bestimmung der Probenmasse in Abhängigkeit von der Temperatur gewährleistet.

6.5 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR) ist eine absorptionsspektroskopische Methode, mit der Proben zerstörungsfrei detektiert werden. Dazu wird IR-Strahlung durch eine Probe geschickt, wobei die Moleküle in der Probe in Schwingung oder in Rotation versetzt werden. Anschließend wird der Absorptionspeak gemessen. Durch die Fourier-Transformation wird eine schnelle Messung und Auswertung der Prüfsubstanz gewährleistet. Dabei wird nicht jede einzelne Wellenzahl abgefahren, sondern alle Wellenzahlen gleichzeitig aufgenommen [76].

Die absorbierten Wellenlängen sind charakteristisch für die Verbindung bzw. jede funktionelle Gruppe besitzt charakteristische Valenz- (ν) und Deformationsschwingungen (δ), die symmetrisch oder asymmetrisch sein können. Durch die Intensitäten und Bandenlagen der

Schwingungen können neue Substanzen charakterisiert werden. Außerdem können dadurch unbekannte Substanzen identifiziert und bekannte Substanzen auf ihre Reinheit untersucht werden.

Bei der IR-Spektroskopie wird die Wellenlänge häufig als Wellenzahl (in cm^{-1}) angegeben, die die Anzahl der elektromagnetischen Wellen in einer Strecke von 1 cm angibt. Die IR-Spektroskopie umfasst dabei die Wellenzahlen zwischen 3 cm^{-1} und 12500 cm^{-1} , wobei der ferne Infrarot-Bereich bei $3 - 400 \text{ cm}^{-1}$, der mittlere Infrarot-Bereich bei $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ und der nahe Infrarot-Bereich bei $4000 - 12\,500 \text{ cm}^{-1}$ liegt.

Einige ausgewählte Valenz- und Deformationsschwingungen für die charakteristischen Gruppen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6: Charakteristische Valenz- und Deformations-Schwingungen [77] [78].

Schwingungsart	Wellenzahl [cm^{-1}]
ν (NH) ; δ (NH)	350-3350 (breit); 1580-1490
ν (Uretdion)	1780 [14]
ν (C=O)	1750-1690
ν (N=C=O) (frei)	2275-2850 (scharf)
ν (NH ₂) ; δ (NH ₂)	2960-2850 (scharf); 1470-1430
ν (C-N)	1560-1350
ν (Urethan)	1740-1690
ν (CH ₂) ; ν (CH ₃)	2925, 2850; 2960-2870
ν (C=C)	1675-1630

6.6 Gel-Permeations-Chromatographie

Durch die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) werden Molekulargewichte von löslichen Polymeren bestimmt; sie zählt zu den relativen Methoden. Dazu wird das Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel zuerst gelöst und anschließend durch eine Säule geleitet, die mit porösen Gelpartikeln gefüllt ist. Durch die porösen Gelpartikeln werden Polymere mit unterschiedlichem Molekulargewicht getrennt. Bei dem Trennprozess dringen Polymere mit kleineren Molekulargewichten in die Poren der Gelpartikeln ein und werden dort zurückgehalten. Diese können nun nur durch Diffusion die Poren wieder verlassen [79]. Die Polymere mit größeren Molekulargewichten fließen dagegen schneller durch die Säule, da diese nicht in die Poren eindringen können. Als Referenz bzw. zur Kalibrierung werden Polystyrol

oder Polymethylmethacrylat-Standards mit einer engen Molekulargewichtsverteilung verwendet. Die Molekulargewichte werden durch den Vergleich der Elutionszeiten mit den Kalibriersubstanzen bestimmt.

6.7 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) ist eine Analysenmethode zum Auftrennen von Gemischen. Hierbei können nur Analyten getrennt werden, die sich unzerstört verdampfen lassen [80]. Die Methode ist sowohl eine Adsorptions- als auch eine Verteilungschromatographie. Bei der Messung wird zwischen gasförmigen mobilen Phasen (Trägergase) und stationären Phasen unterschieden. Die stationäre Phase ist dabei eine Flüssigkeit, die auf der Säulenwand oder einem festen Träger aufgebracht ist.

Die Probe wird zuerst in einem Lösemittel gelöst und dann in einem Injektor stark erhitzt und verdampft. Anschließend werden die Analyten in eine temperierte Säule mit Hilfe eines Trägergasstroms unter Druck geleitet, wo die Analyten voneinander getrennt werden. Als Trägergase werden z.B. Wasserstoff, Helium und Stickstoff verwendet. Die Säule beinhaltet dabei eine flüssige stationäre Phase. Wenn die Analyten die Säule verlassen, werden diese mit einem Detektor aufgenommen. Erhalten wird am Ende ein Chromatogramm, das die Elutionsreihenfolge und Retentionszeiten (Zeitdifferenz zwischen Injektion und Erscheinen des Signals eines Analyten) angibt. Nun können die Analyten den Retentionszeiten zugeordnet werden. Die Fläche unter dem Signal im Chromatogramm ist dabei proportional zu den Stoffmengen der Analyten. Somit kann festgestellt werden, welcher Komponente in welcher Menge in der Mischung vorhanden war.

Die Trennung basiert auf der unterschiedlichen Löslichkeit bzw. dem unterschiedlichen Adsorption-Verhalten der Analyten in der stationären Phase und wird durch Siedepunktunterschiede (bzw. Dampfdruckunterschiede) und Polaritätsunterschiede beeinflusst [80].

6.8 Ultraschall

Anhand der Ultraschallprüfung können sowohl Oberflächenfehler als auch innere Fehlstellen eines FVKs zerstörungsfrei untersucht werden. Dazu wird der Prüfkörper in ein Koppelmedium wie Wasser oder Gel getaucht, wodurch die Messung kontaktfrei laufen kann. Anschließend wird der Prüfkörper mit Hilfe eines Prüfkopfes abgerastert. Durch einen Impulsgenerator werden kurze elektrische Impulse hintereinander erzeugt, die im Prüfkopf als Schallimpulse empfangen werden. Der Prüfkopf empfängt gleichzeitig die aus dem Prüfkörper zurückkommenden Echos und wandelt diese wieder zurück in elektrische Signale, die durch einen Rechner bzw. mit einer Software ausgewertet werden können.

6.9 Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie zählt zu den ältesten Mikroskopie-Techniken, wobei ein vergrößertes Bild eines Objektes durch optische Abbildung mit sichtbarem Licht erzeugt wird. Hiermit kann eine Auflösung von etwa 0,0002 mm und eine 1000-fache Vergrößerung erzielt werden. Zu den Nachteilen der Lichtmikroskopie kann die abnehmende Tiefenschärfe mit der Vergrößerung gezählt werden.

Durch die Lichtmikroskopie können die Oberflächentopographie, Strukturen auf den Oberflächen und Materialfehler untersucht werden.

In der Tabelle 7 werden alle verwendeten Methoden zusammengestellt:

Tabelle 7: Zusammenstellung der verwendeten Methoden und ihre Messgrößen.

Messmethode	Messgröße
Zugversuch	Zugmodul, Zugfestigkeit, Zugdehnung
Biegeversuch	Biegemodul, Biegefestigkeit, Biegedehnung
Druckversuch	Druckmodul, Druckfestigkeit
ILSS	Interlaminare Scherfestigkeit
IPS	Schubfestigkeit
Rheometer	Viskosität, Gelpunkt, Speicher- und Verlustmodul
DSC	Glasübergangstemperatur, Exothermie und Endothermie, Schmelzpunkt, Zersetzung
IR	Wellenzahl zur Strukturaufklärung
GPC	Molekulargewichte, Polydispersität
Lichtmikroskopie	Optische Beurteilung zur Qualität der Imprägnierung und Konsolidierung
Ultraschall	Optische Beurteilung zur Qualität der Konsolidierung

7. Ergebnisse und Diskussion

7.1 Matrix Entwicklung und Charakterisierung

Im Folgenden wird die Entwicklung einer für die Prepreg-Herstellung optimierten Matrix, unter Beachtung der im Abschnitt 5 genannten Anforderungen, erläutert. Zusätzlich werden die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Materials anhand der Reinmatrix-Untersuchungen diskutiert.

7.1.1 Auswahl des Reaktivverdünners

In vorangegangenen Arbeiten wurden bereits erste Ergebnisse mit dem vorgestellten Hybrid-System erzielt, wobei am Beispiel des Präpolymers Vestagon® B11604 u.a. verschiedene (Meth-)Acrylat-Monomere auf ihre Eignung als Reaktivverdünner getestet wurden. Die untersuchten Monomere können der Tabelle 8 entnommen werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde MMA als Monomer für die Matrixentwicklung ausgewählt.

Tabelle 8: Physikalische Eigenschaften von (Meth)-Acrylat Monomeren [14] [81].

	Abk.	Siedepunkt [°C]	Molmasse [g/mol]	HQME ¹ -Anteil [ppm]	Tg ² [°C]
Methylmethacrylat	MMA	101	100	100±10	105
Isobornylacrylat	IBOA	275	208	250±25	96
Hydroxypropylmethacrylat	HPMA	213	144	200±20	73
Hydroxethylmethacrylat	HEMA	213	130	200±20	55
i-Butylmethacrylat	i-BuMA	155	142	100±10	53
n-Butylmethacrylat	n-BuMA	163	142	100±10	20
Ethylheylmethacrylat	EHMA	218	198	50±10	-10

HQME¹ = Hydroquinone monomethyl ether

Tg² = Glasübergangstemperatur von Homopolymeren

Wird MMA als Reaktivverdünner in der beschriebenen Formulierung eingesetzt, so ist diese wie gewünscht niederviskos und kann nach Vernetzung eine Glasübergangstemperatur von über 120°C aufweisen [17] [16]. Jedoch verdampft von der eingesetzten MMA-Menge wegen des hohen Dampfdrucks bei offenen Prepreg-Verfahren noch vor der Polymerisation mehr oder

weniger unkontrollierbar bis zu 50%, was wiederum einen entsprechend großen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials hat. Durch den Einsatz von Acrylat-Monomeren mit niedrigeren Dampfdrücken, wie z.B. IBOA, IBOMA und BuMA, kann der Masseverlust reduziert oder sogar vermieden werden. Es resultiert jedoch, im Vergleich zu MMA, eine Abnahme der Festigkeit und Steifigkeit des Materials, weshalb MMA weiterhin bevorzugt wird. Um der Verdampfung entgegen zu wirken, wird deshalb in einem möglichst geschlossenen System gearbeitet.

Als Hydroxylgruppen-haltiger Reaktivverdünner wird bei gleicher Flüchtigkeit HEMA verwendet, da das HEMA-Homopolymer eine höhere Glasübergangstemperatur als das HEMA-Homopolymer aufweist. Die Temperatur-Dampfdruck-Kurven einiger (Meth-)Acrylat-Monomere sind in der Abbildung 34 gezeigt.

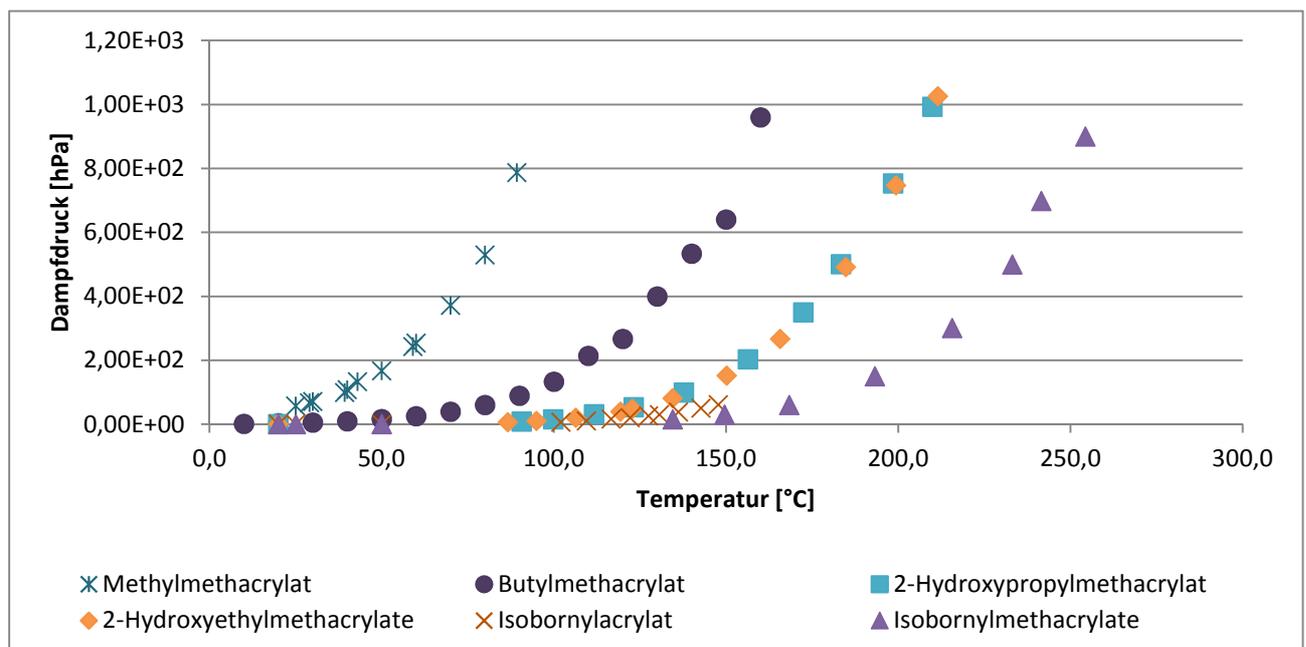


Abbildung 34: Dampfdruckkurven von (Meth)-Acrylat Monomeren in Abhängigkeit der Temperatur [14].

7.1.2 Präpolymer Auswahl

7.1.2.1 Herstellung und Charakterisierung von Präpolymeren

Wie bereits im Kapitel 4 beschrieben, bestehen die Präpolymere aus Isophorondiisocyanat-Uretdionen und multifunktionellen Alkoholen. Die Eigenschaften des Präpolymers lassen sich anhand des gewählten Alkohols und dem Molverhältnis der Edukte einstellen.

Eine Auswahl synthetisierter Präpolymere und ihre Zusammensetzung kann der Tabelle 9 entnommen werden.

Tabelle 9: Zusammensetzung der hergestellten Präpolymeren.

Molare Verhältnisse [mol]	B11604	B13127	B1353-1	B1353-2	B10622
Uretdion [mol]	6	6	6	6	3
Diol [mol]	6	7	7	7	4
Triol [mol]	1	-	-	-	-
Kettenlänge an C-Atomen der Diole	3	3	2	2	2

Bei den über die GPC-Messungen ermittelten Molekulargewichten handelt es sich in diesem Fall um das Zahlenmittel (M_n) und das Gewichtsmittel (M_w). Das Zahlenmittel beschreibt dabei die durchschnittliche Molmasse aller vorhandenen Moleküle und wird arithmetisch berechnet. Beim Gewichtsmittel hingegen ist nicht die Anzahl der Moleküle, sondern ihre unterschiedlichen Molmassen entscheidend. So resultieren große Differenzen zwischen den Molmassen der unterschiedlichen Moleküle in einem höheren Durchschnittswert. Daher ist M_n z.B. für die stöchiometrische Berechnung von benötigten Vernetzungspartnern interessant und M_w für die Schmelzviskosität entscheidend [34].

Die NCO-Zahlen der Präpolymere wurden durch die Titration, die im Kapitel 8.1.1 beschrieben ist, bestimmt und die T_g anhand dynamischer DSC-Messungen bei einer Aufheizungsrate von 10K/min ermittelt. In der Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Analysen dargestellt.

Tabelle 10: Charakterisierung der hergestellten Präpolymeren.

	B11604	B13127	B1353-1	B1353-2	B10622
Temperatur bei der Synthese [°C]	> 60	> 60	> 60	<40	> 60
NCO _{gesamt} [Gew.-%]	13,3	15,3	15,2	15,5	12
NCO _{frei} [Gew.-%]	0	0	0	0	0
NCO _{latent} [Gew.-%]	16,9	17,7	17,5	17,8	16,8
Mw [g/mol]	16000	-	12000	8000	3700
Mn [g/mol]	5000	-	4900	4000	2100
Polydispersität	3,2		2,2	2,1	1,7
Tg [°C]	90	-	70	54	33

Die Präpolymere sind OH-terminiert. Sobald der Uretdion-Ring aufgespalten wird, findet die Reaktion zwischen den vom Uretdion-Ring freiwerdenden NCO-Gruppen und OH-Gruppen der Präpolymere statt. Die NCO_{latent}-Zahl gibt dabei den NCO-Anteil aller latenten-Gruppen an und die NCO_{gesamt}-Zahl gibt den NCO-Anteil an, die nach der Eigenreaktion für die Netzwerk-Bildung zur Verfügung steht.

Aus der Tabelle 10 zu entnehmen, dass die Molekulargewichte der Präpolymere durch das Molverhältnis von Uretdion-IPDI-Molekülen zu mehrfach funktionellen Alkoholen eingestellt werden können. So führt z.B. eine Erhöhung des Alkoholanteils zu kürzeren Ketten und niedrigen Molgewichten. Wird das Molverhältnis von 6:7 zu 3:4 abgeändert, so wird das Mw um den Faktor 4 verringert, auch die T_g sinkt um den Faktor 3.

Erstaunlich ist es hier, dass auch durch die Änderung der Synthesetemperatur andere Molekulargewichte bei der gleicher Zusammensetzung eingestellt werden können (siehe B1353-1 und B1353-2). Unter 40°C entstehen trotz gleichem Umsatz kürzere Ketten als bei der über 60°C abgelaufenen Reaktion. Eine nähere Untersuchung dieses Einzel-Ergebnisses wurde nicht durchgeführt.

Infolge der Molekulargewichtsreduzierung verändert sich auch das Erweichungs- bzw. Schmelzverhalten der Präpolymere. Hierzu wurden diese in einem Rheometer von 120°C bis 200°C bei 2K/min aufgeheizt und die Viskositäten anhand der Kegel-Platte-Methode ermittelt. Die entsprechenden Temperatur-Viskosität-Kurven sind in der Abbildung 35 dargestellt. Vergleicht man die Präpolymere untereinander, fällt das besondere Verhalten des Präpolymers B11604 auf, dessen Schmelzviskosität bei 120 Grad deutlich über den Schmelzviskositäten der

übrigen getesteten Präpolymere liegt. Außerdem nimmt die Schmelzviskosität von B11604 mit steigender Temperatur stark linear ab, während die Präpolymere mit kleineren M_w erst ab ca. 160°C eine signifikante Abnahme der Schmelzviskosität aufweisen.

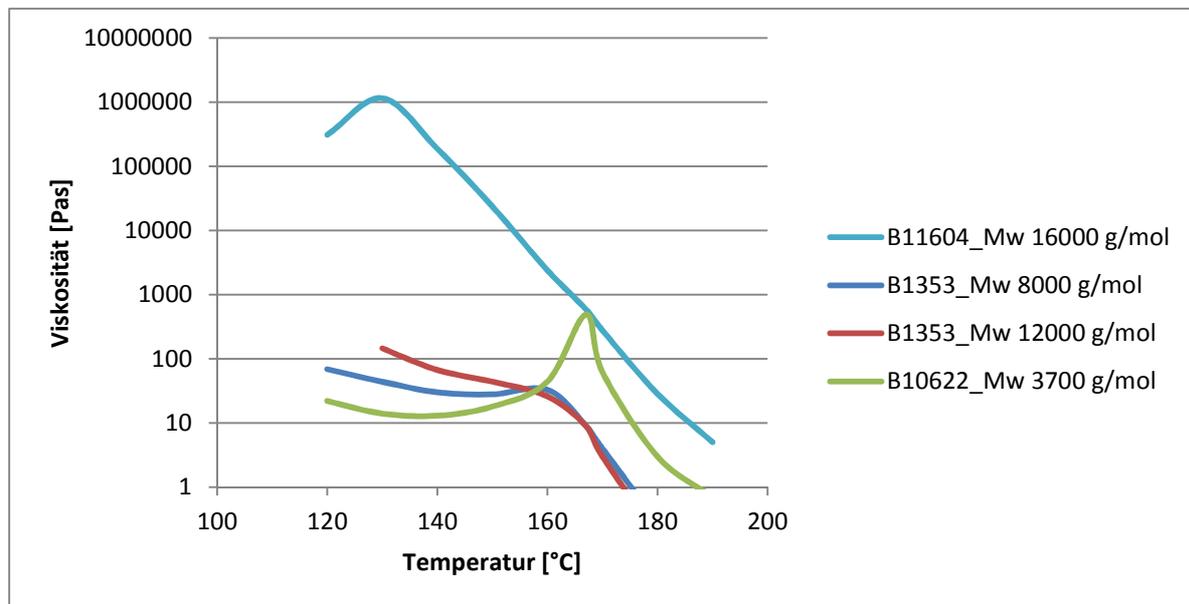


Abbildung 35: Schmelzviskosität von Präpolymeren mit unterschiedlichen Molmassen.

Die starken Viskositätsabnahmen entstehen durch die thermische Aufspaltung der Präpolymere, wohingegen die leichten Viskositätserhöhungen durch Eigenreaktionen zwischen freiwerdenden NCO-Gruppen und OH-Gruppen entstehen. Das Diagramm verdeutlicht, dass das Präpolymer B10622 (grüne Kurve) mit dem M_w von 3700 g/mol vor der Aufspaltung am fließfähigsten ist.

7.1.2.2 Löslichkeitsverhalten von Präpolymeren in Reaktivverdünnern

Um das Löslichkeitsverhalten der in Tabelle 9 aufgeführten Präpolymere festzustellen, wurden diese mit HPMA und MMA vermischt und untersucht, ob die erhaltenen Mischungen klar sind und bei Lagerung keine Phasentrennung aufweisen. Der HPMA-Anteil wurde hierbei so gewählt, dass die OH-Gruppen von HPMA in einem äquivalenten Molverhältnis zu den NCO-Gruppen der Präpolymere stehen. Um dieses Verhältnis zu berechnen, wurde das Rechnungstool im Anhang verwendet. Alle aufgeführten Präpolymere zeigten ein den Anforderungen entsprechendes Lösungsverhalten. Anschließend wurde die Viskosität der Mischungen bei RT gemessen und dazu der Einfluss von MMA durch mehrmalige Erhöhung

der Konzentration untersucht. Die Viskositäten der Mischungen unter Einfluss der MMA-Konzentration sind in der Abbildung 36 dargestellt.

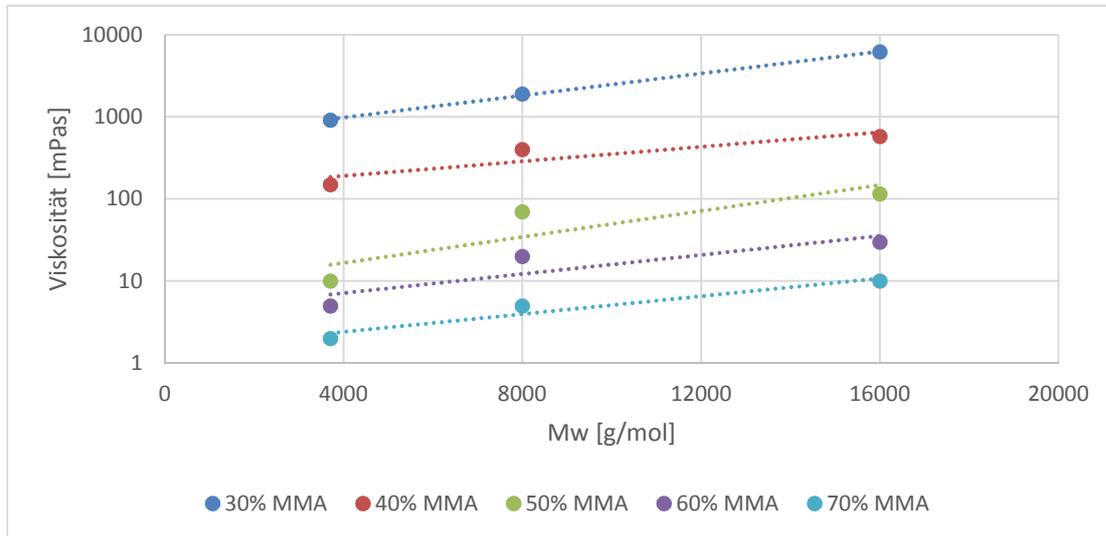


Abbildung 36: Lösungviskosität von Präpolymeren mit unterschiedlichen Molmassen in Abhängigkeit der MMA-Konzentration.

Für eine bessere Veranschaulichung der Abhängigkeiten wurde die ermittelten Werte in einem 3D Diagramm dargestellt:

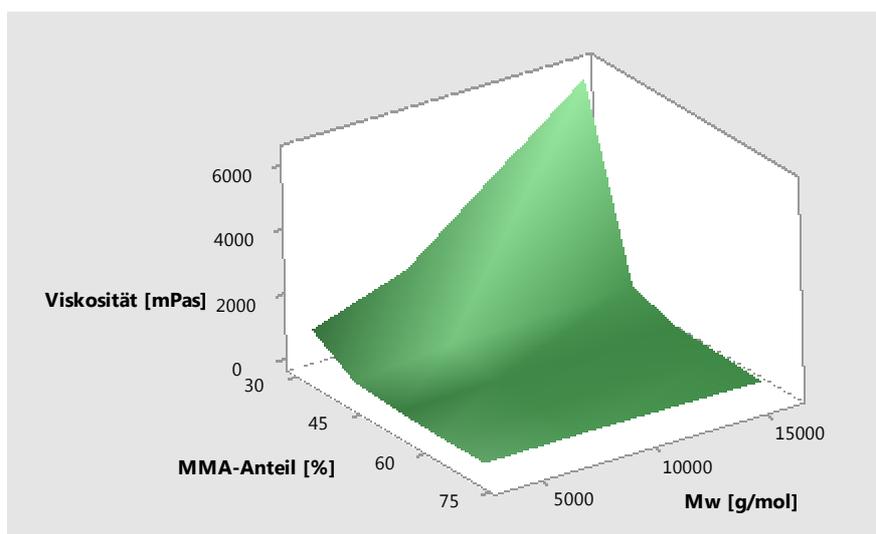


Abbildung 37: Darstellung der Lösungviskosität von Mischungen von Präpolymeren unterschiedlicher Molmassen in Abhängigkeit der MMA-Konzentration in der Lösung.

Hier wird deutlich, dass nicht nur die MMA-Konzentration, sondern auch die Molekulargewichte der Präpolymere die Viskosität stark beeinflussen. Somit kann die für den

Verarbeitungsprozess erforderliche Viskosität der Matrix eingestellt werden. Mit Erhöhung der Molekulargewichte steigt diese an, wohingegen sie bei steigender MMA-Konzentration verringert wird. Die niedrigste Viskosität weisen daher erwartungsgemäß Mischungen mit einem hohen MMA-Anteil und einem niedrigen Mw des Präpolymers auf. Somit entsprechen diese Ergebnisse der Theorie, dass die Viskosität von Flüssigkeiten eng mit der Verfügbarkeit von freiem Volumen zusammenhängt und alle Maßnahmen zur Volumenreduktion diese erhöhen. Dies hängt wiederum von der Stärke der Wechselwirkung der Kettensegmente (Polarität, Wasserstoff-Brückenbildung) und der Molekulargewichte ab [46].

7.1.3 Charakterisierung der (Meth-)Acrylat-Copolymerisation in Gegenwart von Uretdion-Präpolymeren

Im ersten Reaktionsschritt wird eine radikalische Polymerisation der Methacrylat-Monomere durchgeführt. Wie in Kapitel 5 beschrieben sollen alle Monomere bei der Polymerisation möglichst vollständig zu linearen Polymer-Ketten reagieren, ohne dass dabei eine Vorvernetzung mit den Uretdion-Präpolymeren stattfindet. Hierbei soll, wie in Abbildung 38 dargestellt, ein unter erhöhter Temperatur fließfähiges, thermoplastisches System entstehen.

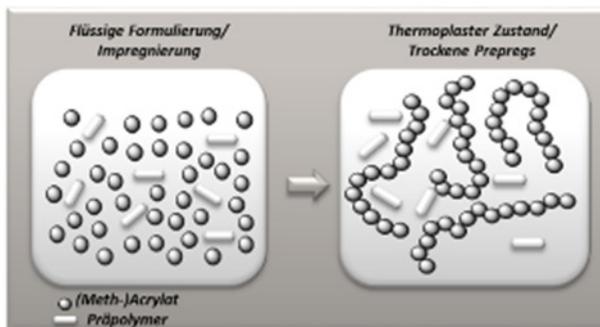


Abbildung 38: Schematische Darstellung des Polymerisationsschritts [14].

Im Folgenden werden die Einflüsse der Monomer-Menge, die Wahl der Initiatoren (Typ, Konzentration) und der Reaktionsbedingungen (Zeit, Temperatur, O₂-Inhibierung und Füllhöhe) auf das Reaktionsverhalten analysiert.

Als Initiatoren wurden zwei Peroxide eingesetzt, die thermisch aktiviert werden und sich vor allem in den Halbwert-Zeiten $T_{(1/2)}$ unterscheiden (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11: Halbwert-Zeiten der eingesetzten Initiatoren.

Initiator	Abk.	$T_{(1/2)}$ 10 min	$T_{(1/2)}$ 1h	$T_{(1/2)}$ 10h
Dibenzoylperoxid	BPO	113°C	91°C	73°C
Di(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat	BCHPC	82°C	64°C	48°C

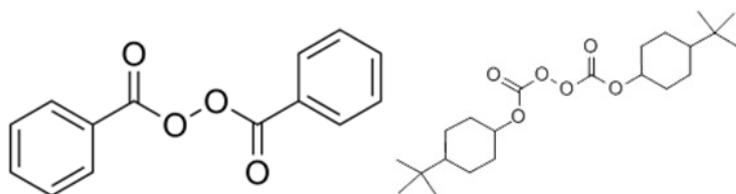


Abbildung 39: Strukturformeln der eingesetzten Initiatoren (links BPO; rechts BCHPC) [82] [83].

Bei BPO handelt es sich um ein Pulver, das mit dem Phlegmatisierungsmittel Dicyclohexyl-Phthalat im Verhältnis 1:1 vermengt ist. Das Phlegmatisierungsmittel wird im Allgemeinen eingesetzt, um die Empfindlichkeit der zur Explosion neigenden Stoffe wie Peroxiden zu reduzieren. Das BCHPC hingegen ist ein Pulver mit 98%-iger Reinheit.

Als Stammlösung für die Versuche wird eine Formulierung aus 40 Gew.-% Uretidion Präpolymer B1353, 40 Gew.-% MMA und 20 Gew.-% HPMA verwendet. In der Literatur wurde belegt, dass MMA mit HPMA statistische Copolymere bildet [84] [85]. Die verwendeten Methacrylat-Monomere sind bereits mit unterschiedlichen Mengen an Hydrochinonmonomethylether (MeHQ oder HQME) stabilisiert, wie der Tabelle 8 zu entnehmen ist. Vor der Polymerisation wurde keine Aufreinigung der Monomere vorgenommen. Der Stabilisator HQME inhibiert eine frühzeitige Polymerisation in Anwesenheit von Sauerstoff. Die Radikale reagieren mit dem Sauerstoff zu Peroxyradikalen, die dann mit dem Stabilisator weiterreagieren. So werden pro Stabilisatormolekül zwei Peroxyradikale abgefangen (siehe Abbildung 40).

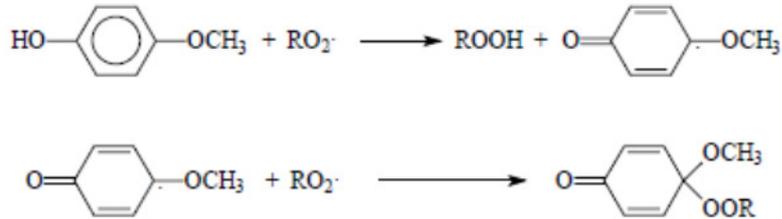
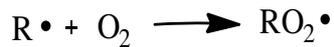


Abbildung 40: Funktionsprinzip des Stabilisatormoleküls HQME [86] [87].

Um festzustellen wie schnell das System vom flüssigen in den festen Zustand übergeht, wurde der Stammlösung BPO in unterschiedlichen Konzentrationen beigemischt und dazu jeweils isotherme, rheometrische Messungen anhand der Kegel-Platte-Methode durchgeführt. Der Zeitpunkt, an dem die Speichermodul-Linie die Verlustmodul-Linie überkreuzt, wird hier als t_w bezeichnet und beschreibt den Zustandswechsel des Systems vom flüssigen in den festen Zustand.

Bei der Untersuchung wurde die Reaktionstemperatur schrittweise von 55°C bis auf 95°C erhöht. Die t_w -Temperatur-Kurven sind in der Abbildung 41 dargestellt.

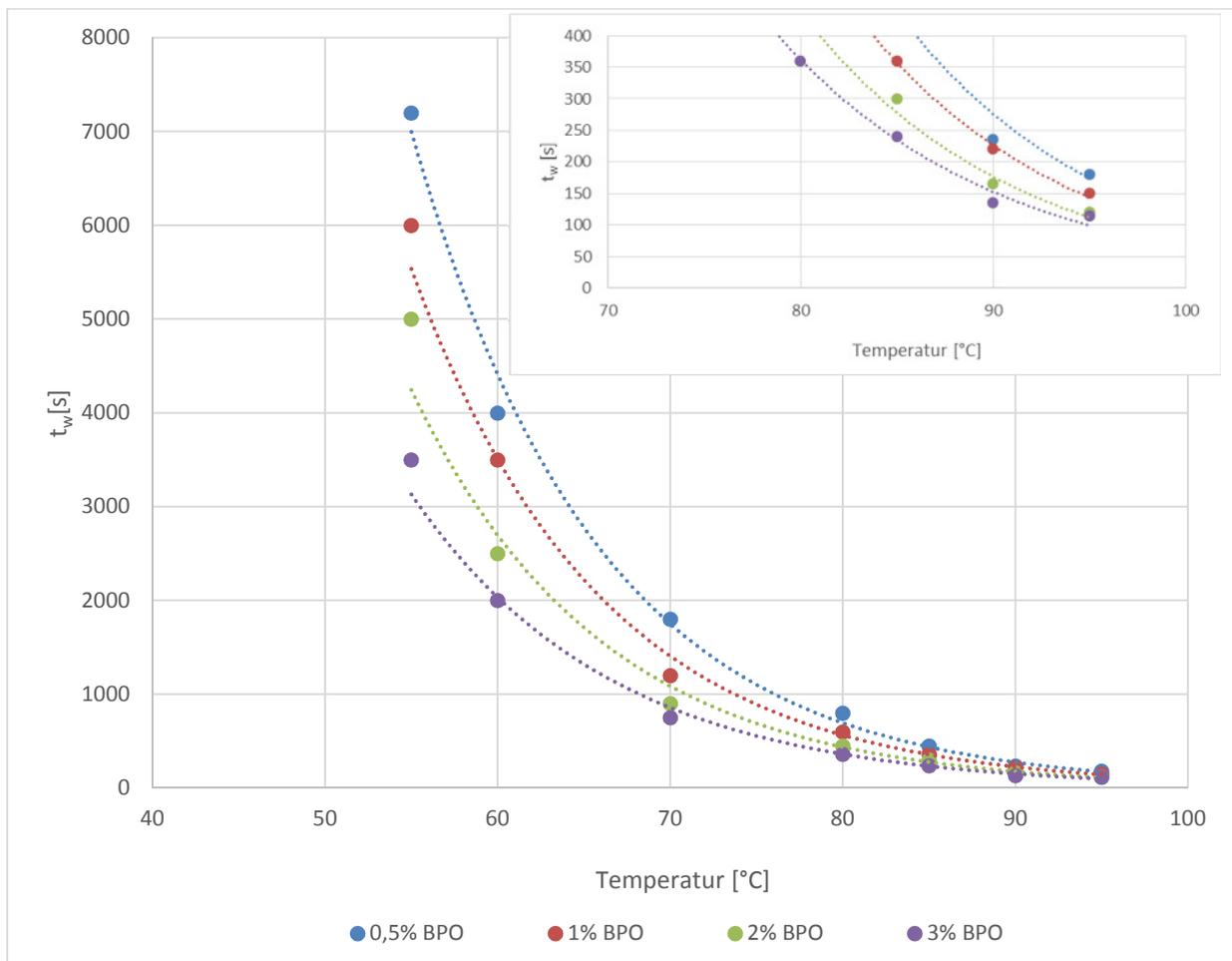


Abbildung 41: t_w in Abhängigkeit der Temperatur und Initiator Konzentration. (rechts oben ist ein Vergrößerungsabschnitt dargestellt).

Hier wird erkennbar, dass der t_w durch die Erhöhung der Initiator-Konzentration bei niedrigen Temperaturen schneller erreicht wird, dieser Effekt jedoch mit steigender Temperatur kleiner wird und ab 80°C so gut wie keine Bedeutung mehr hat.

Um den Zeitpunkt der vollständigen Polymerisation festzustellen, wurde die Formulierung mit 3% BPO mithilfe isothermer DSC-Messungen bei 90°C untersucht, wobei der Umsatz zu den jeweiligen Zeitpunkten anhand der Flächen der exothermen Peaks bestimmt wurde. Unter diesen Bedingungen ist der t_w bei einem Umsatz von 81% erreicht und ein vollständiger Umsatz ist nach 270 s erfolgt (siehe Abbildung 42).

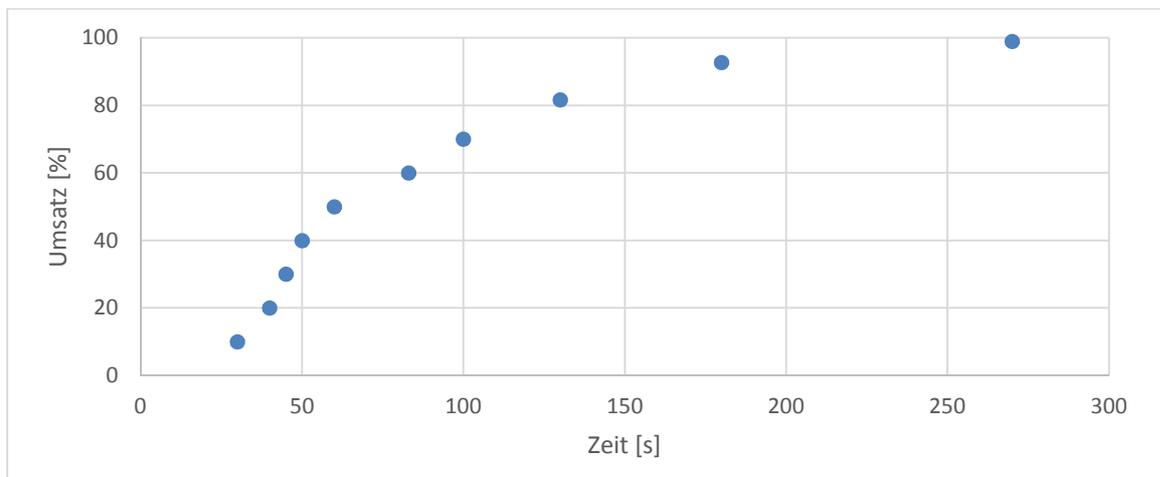


Abbildung 42: Umsatzkurve in Abhängigkeit von Zeit bei 90°C mit 3% BPO.

Um das Polymerisationsverhalten der Acrylat-Monomere mit dem zweiten Initiator BCHPC festzustellen, wurde die gleiche Stammlösung mit unterschiedlichen Mengen BCHPC vermengt. Anschließend wurden jeweils 7g der Mischungen in einheitlichen Reagenzgläsern (ca. 2 cm Füllhöhe) in einem Wasserbad auf unterschiedliche Temperaturen gebracht und die dabei freiwerdende Exothermie gemessen.



Abbildung 43: Füllhöhe der Proben.

Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ist durch das Maximum der gemessenen Temperatur (hier bezeichnet als T_{\max}) gekennzeichnet (siehe Abbildung 44).

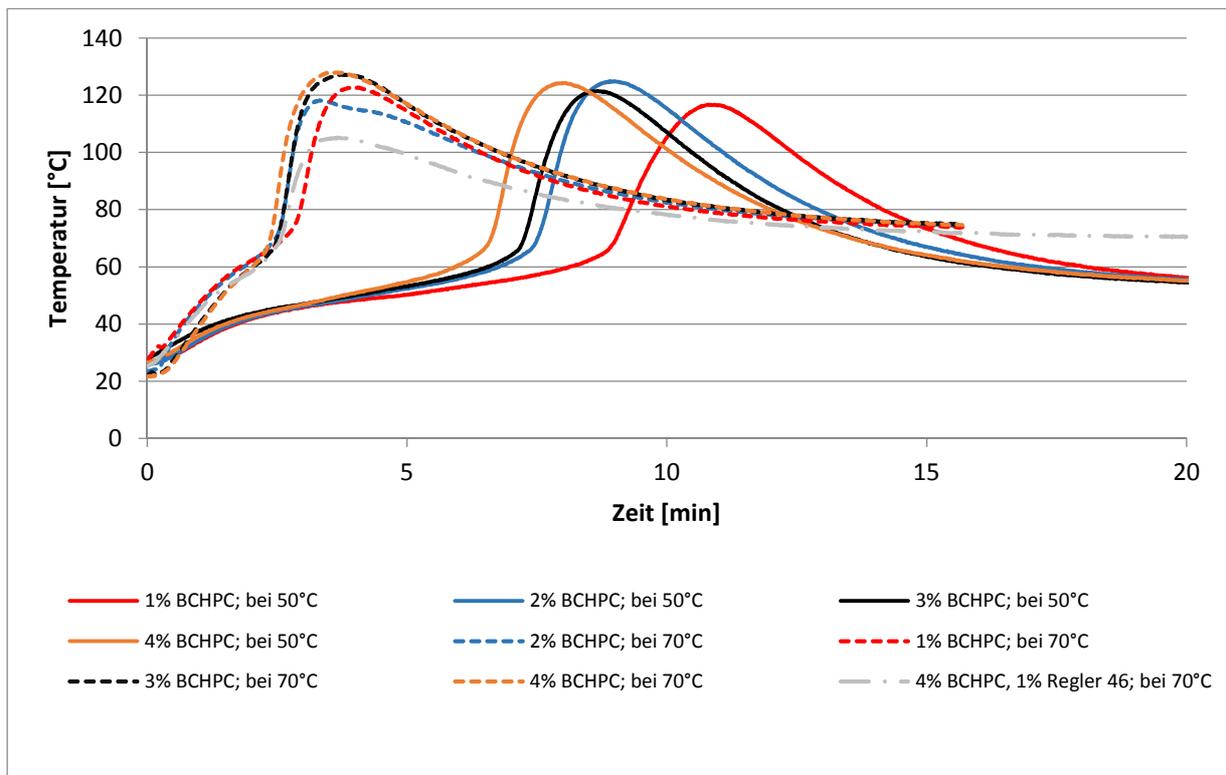


Abbildung 44: Polymerisationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur und Initiatorkonzentration.

Während sich die Wasserbad-Temperatur geringfügig auf T_{\max} auswirkt, was im Rahmen des Messfehlers vernachlässigt werden kann, bestimmt sie stark den Zeitpunkt des Erreichens von T_{\max} . So wird T_{\max} bei 70°C im Vergleich zu 50°C nach der Hälfte der Zeit erreicht. Wie zuvor bei dem Initiator BPO beobachtet (Abbildung 41), hat die Erhöhung der Konzentration von BCHPC lediglich bei niedrigen Temperaturen (in diesem Fall 50°C) einen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Jedoch setzt dieser Effekt aufgrund der kürzeren Halbwertszeit von BCHPC schon bei 70°C ein. Hier ist der Initiator-Zerfall der geschwindigkeitsbestimmende Faktor. Wird zusätzlich ein Regler eingesetzt, um kürzere Ketten zu erhalten, so dämpft dieser die aufgrund der Exothermie der Reaktion auftretende Temperatursteigerung ohne dabei die Reaktionsgeschwindigkeit zu reduzieren. Dieses Phänomen ist bereits in der Literatur beschrieben [46].

Da bei den Reaktionen teilweise Temperaturen von über 120°C erreicht werden, besteht die Gefahr der Aufspaltung der Uretidion-Ringe, womit eine Vorvernetzung einherginge. Dies wurde mit einem Lösungstest in MMA-Monomeren untersucht, wobei die MMA-Monomere

nicht reagieren bzw. als Lösemittel dienen. Nach 1h bei Raumtemperatur waren die Proben komplett gelöst und keine Gelpartikeln zu beobachten, weswegen angenommen werden kann, dass keine Vorvernetzung stattgefunden hat.

Um den Einfluss der Füllhöhe der Proben auf die Reaktionszeit festzustellen wird die Stammlösung mit 1% BCHPC bei unterschiedlichen Temperaturen und Füllhöhen zur Reaktion gebracht und anschließend die Temperatur-Zeit-Kurven analysiert. In der Abbildung 45 wird der Zeitpunkt der maximalen Temperatursteigerung (t_{Tmax}) gegen die Füllhöhe aufgetragen.

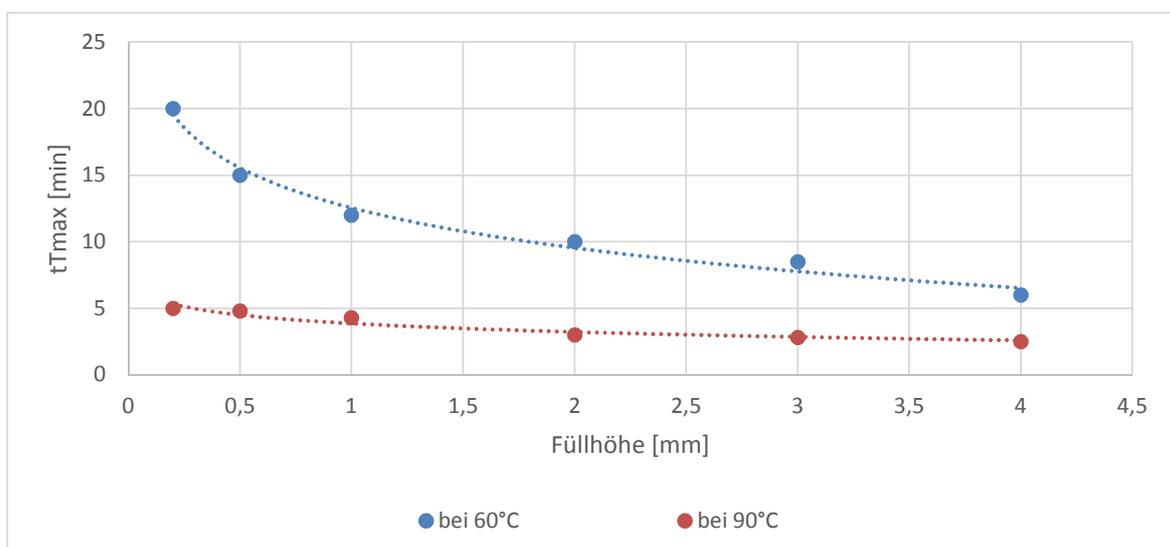


Abbildung 45: der Zeitpunkt der maximalen Temperatursteigerung (t_{Tmax}) in Abhängigkeit der Temperatur und Füllhöhe.

Hier ist festzustellen, dass durch die Erhöhung der Füllhöhe die Polymerisationszeit nur bei 60°C verkürzt wird. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist die verminderte Temperatur-Abführung aufgrund des größeren Volumens. Das Reaktionsverhalten bei niedrigen Füllhöhen ist im Hinblick auf die Prepreg-Herstellung von Bedeutung, da es sich dabei überwiegend um Füllhöhen von unter 0,5 mm handelt.

Um die Reaktionsgeschwindigkeiten der weiteren in der Abbildung 36 aufgeführten Formulierungen festzustellen, wurden diese mithilfe von Temperatur-Zeit-Kurven bei 70°C mit 1% BCHPC (bezogen auf den Acrylat-Anteil) und 0,5 mm Füllhöhe untersucht.

Hierzu wurde $t_{T_{max}}$ gegen die in Abbildung 36 aufgeführten Viskositäten der jeweiligen Formulierungen aufgetragen.

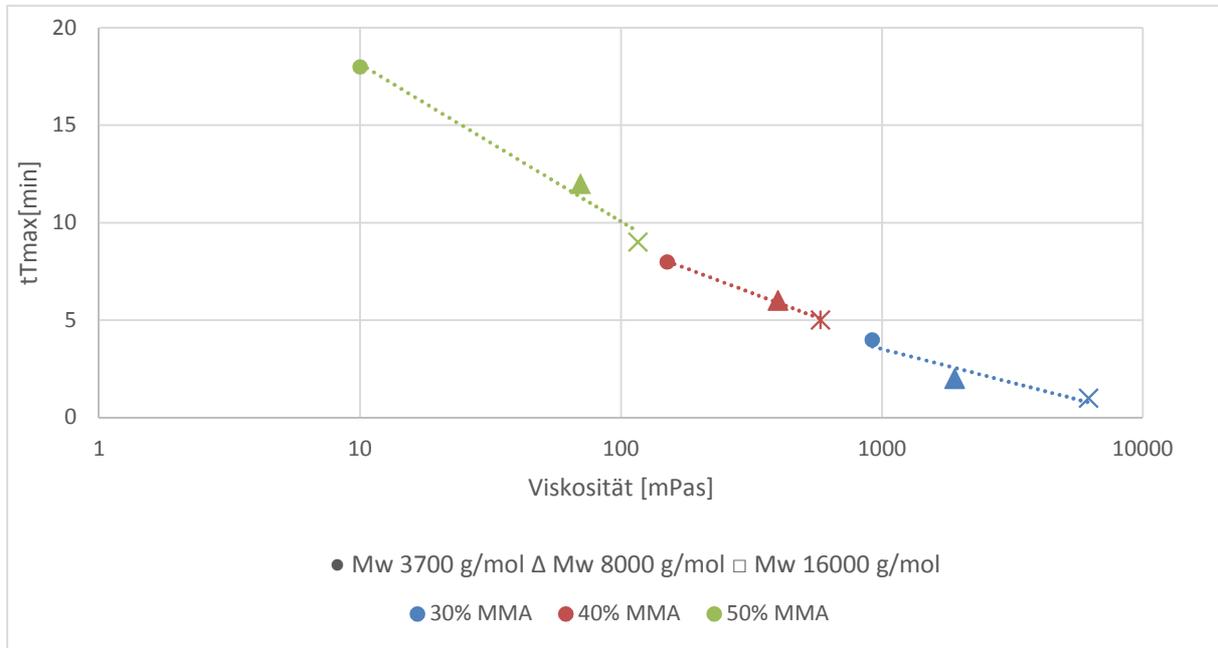


Abbildung 46: der Zeitpunkt der maximalen Temperatursteigerung ($t_{T_{max}}$) in Abhängigkeit der Lösungs-Viskosität und Molekulargewichte des Uretidion-Präpolymers.

Wie der Abbildung 46 zu entnehmen ist, verlängert eine Erhöhung der Acrylat-Konzentration die Polymerisationszeit. Überraschenderweise bewirkt die Erhöhung der Molekulargewichte der Uretidion-Präpolymere bei gleichbleibender Acrylat- und Initiator-Konzentration eine Erhöhung der Viskosität, die wiederum die Polymerisation beschleunigt. Ein möglicher Grund hierfür kann wieder die verminderte Temperatur-Abführung sein.

7.1.4 Analysen des thermoplastischen Zustands

7.1.4.1 Molekulargewichte in Abhängigkeit vom Regler-Einsatz

Durch den Einsatz von Reglern können die Molekulargewichte der Methacrylaten begrenzt werden, indem das Kettenwachstum der Polymerisation frühzeitig abgebrochen wird und somit kürzere Ketten mit niedrigen Molmassen entstehen. Der Funktionsmechanismus ist in Kapitel 4 aufgeführt.

Der Effekt des Reglers wurde anhand der Formulierung aus 40 Gew.-% B1353, 40 Gew.-% MMA und 20 Gew.-% HPMA getestet. Dazu wurde die Formulierung mit unterschiedlichen Konzentrationen des Reglers vermengt und bei 70°C für 30 min mit 1% BCHPC zur Reaktion gebracht. Als Regler wurde Pentaerythritoltetra(3-mercaptopropionat) (PETMP) mit einer Thiofunktionalität von vier verwendet.

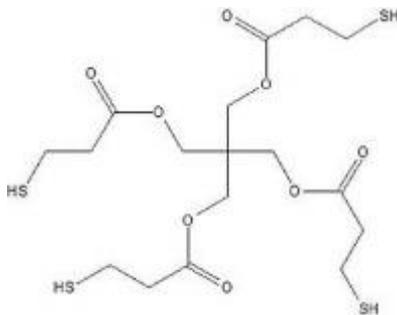


Abbildung 47: Strukturformel von PETMP.

Um festzustellen, ob durch den Einsatz des vierfach funktionellen Reglers eine Vorvernetzung stattgefunden hat, wurde ein Löslichkeitstest durchgeführt und die Formulierung zusammen mit dem Regler für eine Stunde in THF bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst. Durch den Erhalt einer klaren Lösung konnte eine Vorvernetzung ausgeschlossen werden. Ob dabei lineare oder verzweigte Polymere entstanden sind, wurde nicht weiter untersucht. Die erhaltenen Polymere können als Blends aus 60% Acrylat-Ketten und 40% Uretidion-Präpolymeren (B1353 mit M_w von 8000 g/mol) betrachtet werden.

Wie stark sich der PETMP-Zusatz auf die Molekulargewichte (Massenmittel M_w und Zahlenmittel M_n) auswirkt, wurde mithilfe von GPC-Messungen der Blends analysiert.

Die Glasübergangstemperaturen der entstehenden Polymere wurden mittels dynamischer DSC-Messungen bei 10K/min bestimmt. Die Molekulargewichte und Glasübergangstemperaturen der jeweiligen Polymere sind in der Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Molekulargewichte und die Tg der hergestellten Blends.

PETMP Konz. [%]	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	PD	$T_{g_gemessen}$ [°C]
-	206300	10800	19,2	85
0,25	52300	6600	7,9	83
0,5	27100	6000	4,52	84
0,75	23600	6400	3,7	82
1	19000	5300	3,59	81

Ohne Regler entstehen Polymere, die eine relativ breite, monomodale Molmassenverteilung und sehr hohe mittlere Molmassen aufweisen. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Substanzpolymerisation (auch Block- oder Massenpolymerisation genannt) uneinheitliche Polymermoleküle gebildet werden [46]. Dies liegt an der anfänglich hohen Radikalkonzentration und der damit einhergehenden unkontrollierten Kettenbildung. Dieses Phänomen tritt bei der Lösungspolymerisation nicht auf, da die Molekulargewichte dabei besser kontrolliert werden können, indem die Initiator- und Monomer-Konzentrationen während der Reaktion durch dosierte Hinzugabe konstant gehalten werden können [46]. Die Molekulargewichte können durch den Zusatz von PETMP um den Faktor 10 verringert werden, wobei gleichzeitig einheitlichere Ketten erhalten werden.

Die Glasübergangstemperatur der Polymere bleibt trotz der Reduzierung der Molekulargewichte unverändert. Im Allgemeinen steigt die Tg eines Polymers proportional mit zunehmendem Molekulargewicht bis ein kritisches Molekulargewicht (M_{krit}) erreicht ist und bleibt bei höheren Molekulargewichten konstant. Laut Fetters besitzt PMMA ein M_{krit} von 29.500 g/mol, die erzeugten Polymere liegen also oberhalb des kritischen Wertes.

Mit dem Überschreiten des kritischen Molekulargewichts wird zusätzlich die Schmelzviskosität, sowie die Festigkeit und Steifigkeit der Polymere stark erhöht, was mit dem Ausbilden von intramolekularen Schlaufen begründet werden kann [88] [89].

Das Schmelzverhalten der in Tabelle 12 aufgeführten Blends wurde mithilfe eines Rheometers bei 185°C isotherm analysiert. Dabei weisen die Schmelzviskositäten der Polymere mit niedrigeren Molmassen zunächst ein Minimum auf, bei höheren Molmassen ist durch die einsetzende Vernetzung eine Erhöhung der Viskosität zu beobachten. Die Polymere mit höheren Molmassen hingegen weisen eine entsprechend höhere Schmelzviskosität auf und haben das Minimum bereits nach kurzer Zeit erreicht (siehe Abbildung 48). Das Minimum kann durch die Kombination von einerseits des temperaturbedingten Viskositätsabfalls und die Scherverdünnung und andererseits durch die Viskositätssteigerung aufgrund der einsetzenden Vernetzungsreaktion erklärt werden.

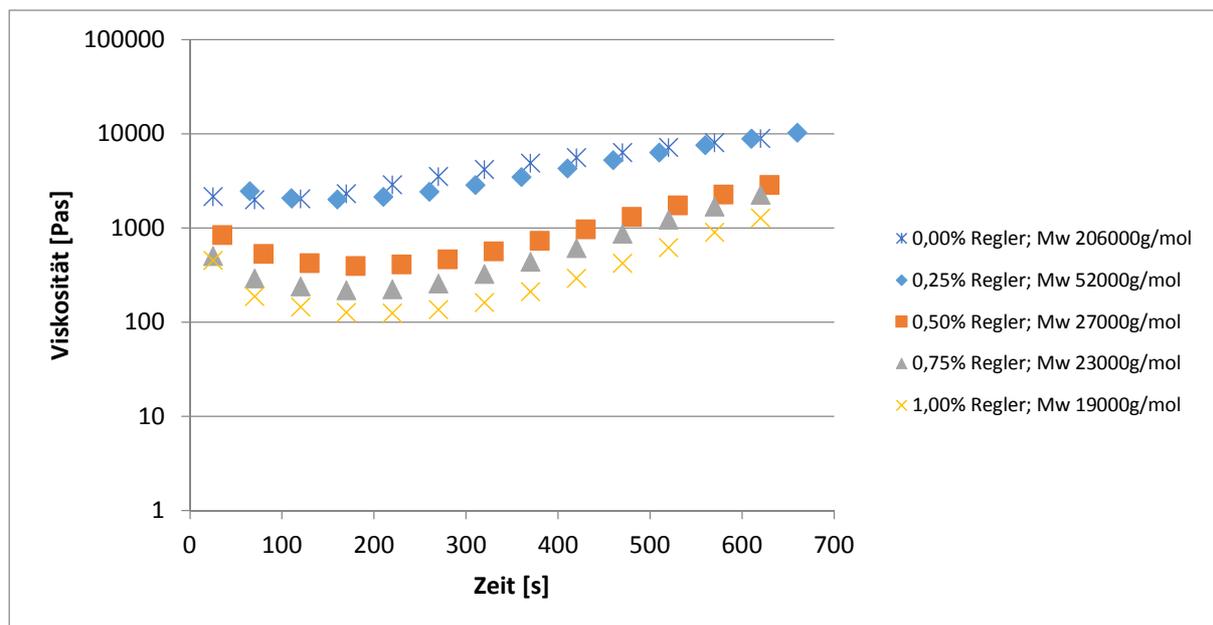


Abbildung 48: Schmelzviskosität der Blends mit unterschiedlichen Molekulargewichten.

7.1.4.2 Molekulargewichte in Abhängigkeit von der Füllhöhe im Reaktionsgefäß und der Gasraum-Intertisierung

In dem vorherigen Kapitel wurde die Abhängigkeit der Molekulargewichte von der Regler-Konzentration untersucht. Da jedoch auch andere Faktoren das Molekulargewicht

beeinflussen können, wird im Folgenden die Sauerstoffinhibierung und die Füllhöhe sowie die Wechselwirkungen und Kombinationen dieser untereinander und mit dem Regler untersucht um festzustellen welcher dieser Faktoren überwiegt oder welche Faktoren sich gegebenenfalls gegenseitig aufheben.

Je nach Füllhöhe wird die durch die Reaktions-Exothermie erzeugte Wärme unterschiedlich schnell abgeführt. Bei relativ dünnen Schichten wird die Wärme schnell abgeführt, wohingegen sie bei dicken Schichten länger gespeichert. Allein dadurch herrschen schon unterschiedliche Bedingungen für die durchgeführte Polymerisation, die sich u.a. bei der Molmassenverteilung aber auch bei den mittleren Molmassen bemerkbar machen können. Zusätzlich vergrößert sich die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen durch die Reduzierung der Füllhöhe, was in einem offenen System z.B. zu mehr Kontakt mit Sauerstoff führt.

Da Sauerstoff ein Diradikal ist, liegt die Vermutung nahe, dass er bei der radikalischen Polymerisation als Initiator wirkt. Jedoch wurde 1939 für Styrol-Monomere nachgewiesen, dass er hingegen als Polymerisationsinhibitor fungiert [87], indem die Primärradikale mit dem Sauerstoff zu reaktionsträgen Peroxyradikalen reagieren. Somit wird die Polymerisation inhibiert, sofern genug Sauerstoff in Lösung vorhanden ist. Wenig später konnten diese Ergebnisse auch auf Acryl- und Methacryl-Monomere übertragen werden. 1959 wurde der Wirkungsmechanismus der Sauerstoffinhibierung erstmals von Schulz und Henrici beschrieben [88]. Bei der Inhibierung wird neben dem (Meth-)Acrylmonomer zusätzlich Sauerstoff als Comonomer in das Polymer mit eingebaut. Weiterhin werden wie in Abwesenheit von Sauerstoff Primärradikale durch die homolytische Spaltung eines Initiatormoleküls gebildet, wodurch mit Start, Wachstum und Abbruch insgesamt drei Prozesse ablaufen. Viele Literaturstellen belegen, dass bei der der Inhibierung einer radikalischen Polymerisation durch Sauerstoff kürzere Ketten entstehen [88] [46].

Um die Wirkung dieser Einflussgrößen und ihre Wechselwirkungen untereinander zu analysieren, wurden diese mittels statistischer Versuchsplanung am Beispiel der Formulierung aus 40 Gew.-% B1353, 20 Gew.-% HPMA und 40 Gew.-% MMA untersucht. Der Aufbau der statistischen Versuchsplanung ist in der Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Systematische Versuchsplanung zu Untersuchung der Einflußgrößen auf die Molekulargewichte.

N ₂ -Zufuhr	PETMP Konz [%]	Füllhöhe [mm]	Flüchte [%]
ja	0	0,1	1,0
nein	0	0,1	0,9
ja	0,5	0,1	1,1
nein	0,5	0,1	1,0
ja	0	1	1,0
nein	0	1	0,9
ja	0,5	1	0,7
nein	0,5	1	0,9

Dazu wurde die Formulierung mit 4% BCHPC bei 70°C für 30 min in einem Reagenzglas zur Reaktion gebracht und der Massenverlust gravimetrisch bestimmt. Der Massenverlust wird durch die flüchtigen Komponenten wie Restmonomere, Wasser und Zersetzungsprodukte der eingesetzten Initiatoren verursacht.

Nach der gravimetrischen Messung ist der Flüchte-Anteil von 2% bei allen Proben nach der Reaktion ähnlich. In der Abbildung 49 sind die entstandenen Molekulargewichte in Abhängigkeit vom PETMP-Zusatz und der Füllhöhe, sowie der Sauerstoffinhibierung dargestellt.

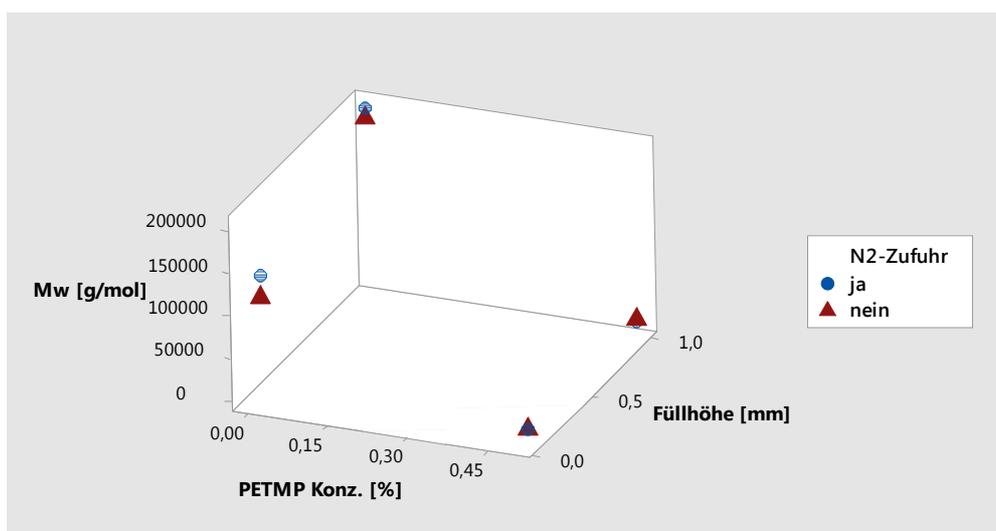


Abbildung 49: 3D-Darstellung der Molekulargewichte in Abhängigkeit vom PETMP-Zusatz, der Füllhöhe und der Sauerstoffinhibierung.

Es lässt sich anhand der Ergebnisse belegen, dass die Molekulargewichtsreduzierung am stärksten mit der Auswirkung des Reglers PETMP zusammenhängt. Es wird eine umgekehrt proportionale, von der N₂-Zufuhr unabhängige Beziehung zwischen den Molekulargewichten und der PETMP-Konzentration beobachtet, d.h. je höher die PETMP-Konzentration, desto niedrigere Molekulargewichte werden bestimmt. Der zweitstärkste Einflussfaktor bei der Veränderung der Molekulargewichte ist die Füllhöhe. Bei größeren Füllhöhen ist eine deutliche Zunahme der Molekulargewichte zu beobachten, was durch die schlechtere Wärmeabfuhr begründet werden kann. Durch die schlechtere Wärmeabfuhr steigt die Temperatur und die Viskosität sinkt, dadurch eine bessere Diffusion und somit eine schnellere Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht wird. Hierbei ist der Effekt ohne den Zusatz des Reglers deutlich stärker ausgeprägt, d.h. die Füllhöhe beeinflusst das Molekulargewicht nur bei niedrigen PETMP-Konzentrationen deutlich. Ähnlich den Befunden bei PETMP, ist der Einfluss der Füllhöhe auf die Molekulargewichte weitgehend unabhängig von der Auswirkung der Sauerstoffinhibierung.

7.1.4.3 Bestimmung der Glasübergangstemperatur des Thermoplasten ($T_{g\text{thermoplast}}$)

Im Weiteren wurden die Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Formulierung untersucht. Hierzu wurden Formulierungen mit unterschiedlichen Anteilen des Härter B11604, MMA und HPMA hergestellt und die T_g nach der Polymerisation (mit 1% BCHPC 1h bei 60°C) mittels einer DSC-Messung mit einer Aufheizrate von 10K/min ermittelt. Die genauen Zusammensetzungen der Lösungen können der Tabelle 14 entnommen werden.

Die entstandenen Systeme können wie bereits weiter oben ausgeführt als Blends aus Polyacrylat-Ketten und Uretidion-Präpolymeren betrachtet werden. Die T_g kann wie folgt mithilfe der Fox-Gleichung theoretisch berechnet werden:

$$\frac{1}{T_g(\text{Thermoplast})} = \frac{w(\text{MMA})}{T_g(\text{MMA})} + \frac{w(\text{HPMA})}{T_g(\text{HPMA})} + \frac{w(\text{Härter})}{T_g(\text{Härter})}$$

$$T_g(\text{MMA}) = 105^\circ\text{C}$$

$$T_g(\text{HPMA}) = 73^\circ\text{C}$$

$$T_g(\text{Härter}) = 90^\circ\text{C}$$

Nachfolgend ist ein Beispiel zur Berechnung der Thermoplast-Tg dargestellt.

$$\frac{1}{T_g(\text{Thermoplast})} = \frac{32}{105} + \frac{20}{73} + \frac{48}{90}$$

$$\frac{1}{T_g(\text{Thermoplast})} = 0,01116$$

$$T_g(\text{Thermoplast}) = 90^\circ\text{C}$$

Die Ergebnisse der gemessenen und berechneten Werte sind in der Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Die gemessenen und die berechneten Tgs der unterschiedlichen Formulierungen im thermoplastischen Zustand.

	Einheit	Formulierung 1	Formulierung 2	Formulierung 3	Formulierung 4	Formulierung 5
MMA-Anteil	[%]	32	40	50	60	70
HPMA-Anteil	[%]	20	19	16	13	10
B11604-Anteil	[%]	48	41	34	27	20
Tg-thermoplast (gemessen)	[°C]	95	95	92	91	96
Tg-thermoplast (berechnet)	[°C]	90	91	93	95	97

Der Tabelle kann entnommen werden, dass sich die T_g's der thermoplastischen Blends nicht stark voneinander unterscheiden. Die berechneten Werte stimmen mit den gemessenen Werten im Rahmen der Messgenauigkeit ($\pm 3^\circ\text{C}$) gut überein. Daraus lässt sich ableiten, dass es zu keiner Vorvernetzung gekommen ist.

7.1.5 Analyse der Einflussfaktoren auf die Vernetzungsreaktion

Im Kapitell 7.1.4.1 wurde gezeigt, dass durch die unterschiedlichen PETMP-Konzentrationen unterschiedliche Molekulargewichte zu erreichen sind, was sich u.a. im rheologischen Verhalten bemerkbar macht und auch unterschiedliche Funktionalitäten zur Folge hat. Daher wird im folgenden Abschnitt der Einfluss der Molekulargewichte bzw. der Funktionalitäten auf das Reaktionsverhalten bei der Vernetzung diskutiert. Nachfolgend wird auch diskutiert, wie schnell eine Vernetzung des vorgestellten Hybrid-Systems durchgeführt werden kann.

7.1.5.1 Die Gelzeit in Abhängigkeit vom Molekulargewicht

Dass die Gelzeit eine wichtige Rolle für die Verarbeitung eines Harzes spielt, wurde schon in Kapitel 3 diskutiert. Die Gelzeit bestimmt, ab welchem Zeitpunkt bei einer bestimmten Temperatur das Harz nicht mehr als fließfähige Formmasse verarbeitbar ist [52]. Bei welchem Umsatz der Gelpunkt (X_{gel}) erreicht wird, hängt von unterschiedlichen Größen (wie z.B. den Funktionalitäten der Edukte oder dem Reaktionsmechanismus) ab. Während bei Additions- und Kondensationsreaktionen hohe X_{gel} (etwa 30-60%) erreicht werden, bleibt X_{gel} bei Polymerisationen üblicherweise unterhalb von 20% [52].

Im Folgenden wird der Einfluss der Molekulargewichte auf die Gelzeit und X_{gel} behandelt. Hierfür wurden in der Tabelle 12 vorgestellte Blends aus Polyacrylat-Ketten und Uretdion-Präpolymeren mit unterschiedlichen Molekulargewichten verwendet. Die Vernetzung lief unter hohen Temperaturen ab, wobei die Uretdion-Ringe sich zu Isocyanaten aufspalten, die anschließend mit den OH-Gruppen der Acrylat-Ketten reagierten.

Um den X_{gel} experimentell zu bestimmen, wurde folgendermaßen vorgegangen: Zuerst wurden die Gelzeiten isotherm bei 170°C durch die Kegel-Platte-Methode ermittelt. Daraufhin wurden unvernetzte Proben im DSC vollständig bei 170°C ausgehärtet und somit festgestellt, wie schnell die vollständige Vernetzung bei dieser Temperatur abläuft und wie hoch die dabei freigesetzte Gesamt-Reaktionsenthalpie (ΔH_1) ist. Daraufhin wurden unvernetzte Proben im Ofen für die Dauer der experimentell bestimmten Gelzeiten ausgehärtet und danach im DSC

die Rest-Reaktionsenthalpie (ΔH_2) gemessen. X_{gel} wird mit der Gleichung 19 durch das Verhältnis der Differenz der Reaktionsenthalpien zur Gesamt-Reaktionsenthalpie berechnet:

$$X_{gel} = (\Delta H_{Gesamt} - \Delta H_{Rest}) / \Delta H_{Gesamt} \quad \text{Gleichung 19}$$

X_{gel} kann auch theoretisch mit der Gleichung 20 berechnet werden, was im Folgenden beispielhaft für Probe mit 10800 g/mol M_n aus 40 Gew.-% B1353, 20 Gew.-% HPMA und 40 Gew.-% MMA gezeigt wird. Wie in Kapitel 4 beschrieben, ist M_n das Zahlenmittel, welches durch GPC-Analysen bestimmt wurde und gibt die mittlere Molmassen der entstandenen Acrylat-Ketten nach der Polymerisation an. M_{ca} steht für die Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkte in der Acrylat-Kette. Bei den ausgewählten Proben liegt das Mol-Verhältnis von HPMA zu MMA bei 1 zu 3. Das bedeutet, dass die Acrylat-Kette so aufgebaut ist, dass nach drei aufeinanderfolgenden MMA Molekülen ein HPMA Molekül gebunden ist. Die Anzahl an HPMA Molekülen, welche an einer Kette eingebaut ist, gibt die Funktionalität dieser Kette an.

$$X_{Gel} = \frac{1}{\left(\frac{M_n}{M_{ca}}\right) - 1} \quad \text{Gleichung 20}$$

$M_n =$ steht für das Zahlenmittel der Probe (M_n der Probe beträgt 10800 g/mol)

$$M_{ca} = M_a(\text{HPMA}) + 3 * M_a(\text{MMA}) = 143 \text{ g/mol} + 3 * 100 \text{ g/mol}$$

$$M_{ca} = 443 \text{ g/mol}$$

$$X_{gel} = 4,34\%$$

Die berechneten sowie gemessenen X_{gel} und die Molekulargewichte, die in der Tabelle 12 vorgestellt sind, sind in der Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: X_{gel} in Abhängigkeit der Molekulargewichte.

PETMP Konz [%]	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	Funktionalität (berechnet)	X_{gel} berechnet aus der Funktionalität und M_n [%]	Gelzeit bei 170°C [s]	X_{gel} gemessen [%]
-	206300	10800	24,0	4,3	10	4,4
0,25	52300	6600	15,0	7,2	150	7,2
0,5	27100	6000	13,5	8,0	360	8,3
0,75	23600	6400	14,4	7,5	400	8,0
1	19000	5300	12,0	9,1	480	9,0

Die gemessenen X_{gel} -Werte stimmen mit den berechneten Werten sehr gut überein. Die experimentell ermittelten X_{gel} -Werte liegen deutlich unterhalb der üblichen Werte, die man für Polyadditionsreaktionen findet, die mit „kleinen“ Bausteinen und Funktionalitäten von 2 bis 4 ermittelt sind [52]. Diese niedrigeren X_{gel} -Werte sind auf die hohen Funktionalitäten der Acrylat-Ketten zurückzuführen. Durch die Anhebung der Molekulargewichte und die damit verbundene Erhöhung der Funktionalität bei gleichen prozentualen Anteilen wird X_{gel} weiter gesenkt, d.h. dass der Gelpunkt bereits bei niedrigeren Umsätzen auftritt und somit schneller erreicht werden kann. Dieses kann für kurze Aushärtezyklen vorteilhaft sein. So kann das System nach dem Erreichen des Gelpunktes aus dem Werkzeug entnommen werden und anschließend im Ofen nachgehärtet werden.

7.1.5.2 Vernetzung und Vernetzungsgrad

Ein weiterer wichtiger Punkt für die Verarbeitung ist der zeitliche Verlauf des Vernetzungsgrads bei gegebener Temperatur. Hier ist es erwünscht, dass das System möglichst vollständig vernetzt wird. Theoretisch ist das System erst dann vollständig vernetzt, wenn alle reaktiven Gruppen miteinander verknüpft sind. In der Praxis ist dies allerdings kaum zu erreichen, da es statistisch sehr unwahrscheinlich ist, dass sämtliche Vernetzungspartner zueinander gelangen können.

Eine praktische Methode um den Reaktionsumsatz und damit den Vernetzungsgrad festzustellen, bietet die Wärmefluss-Messung (Reaktionswärme) im DSC. Nach der vollständigen Vernetzung finden keine weiteren Reaktionen mehr statt und es ist keine Reaktionswärme mehr detektierbar.

Bei einer unvollständigen Reaktion kann der Vernetzungs**grad** über die Restreaktionswärme mit Hilfe des DSC bestimmt werden. Dazu wird der Vernetzungsgrad aus dem Verhältnis der noch messbaren Restreaktionsenthalpie zur Gesamtreaktionsenthalpie berechnet:

$$X = (\Delta H_{\text{Gesamt}} - \Delta H_{\text{Rest}}) / \Delta H_{\text{Gesamt}} \quad \text{Gleichung 21}$$

Nachfolgend wird mittels Untersuchungen des Vernetzungsgrades analysiert, inwieweit die Molekulargewichte bzw. der Funktionalitäten der hergestellten thermoplastischen Blends den Vernetzungsverlauf beeinflussen. Hierfür wurden zuerst die im Kapitel 7.1.4.1 hergestellten Blends im DSC isotherm bei 185°C bis zum maximal erreichbaren Umsatz ausgehärtet. Hierbei wurde beobachtet, dass tendenziell die gemessene Gesamtenthalpie mit steigenden Molekulargewichten der Polyacrylate geringer wird (siehe Tabelle 16). Eine mögliche Erklärung ist, dass die Diffusion bei höheren Molekulargewichten von Beginn an geringer ist und sich daher insgesamt weniger Gruppen umsetzen als bei den niedrigen Molekulargewichten.

Tabelle 16: Der exotherme Peak bei der DSC-Messungen in Abhängigkeit der Molekulargewichte.

PETMP Konz [%]	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	ΔH [J/g]
-	206300	10800	68
0,25	52300	6600	73
0,5	27100	6000	79
0,75	23600	6400	83
1	19000	5300	85

Um den Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei unterschiedlichen Temperaturen zu ermitteln, wurden Reaktionen im DSC bei bestimmten Temperaturen zu ausgewählten Zeitpunkten abgebrochen und die bis dahin entstandene Reaktionsenthalpie gemessen. Der Umsatz wird wie weiter oben erläutert aus dem Verhältnis der gemessenen Reaktionsenthalpie zur Gesamt-Reaktionsenthalpie berechnet. Außerdem wurde angenommen, dass ein 100%-iger Umsatz nur bei einem Molekulargewicht von 19000 g/mol mit der exothermen Peak-Fläche von 85 J/g realisiert wurde. Die berechneten Umsätze wurden nun zusätzlich zu diesem System relativiert. In der Abbildung 50 sind die so bestimmten relativen Umsätze gegen die Zeit aufgetragen.

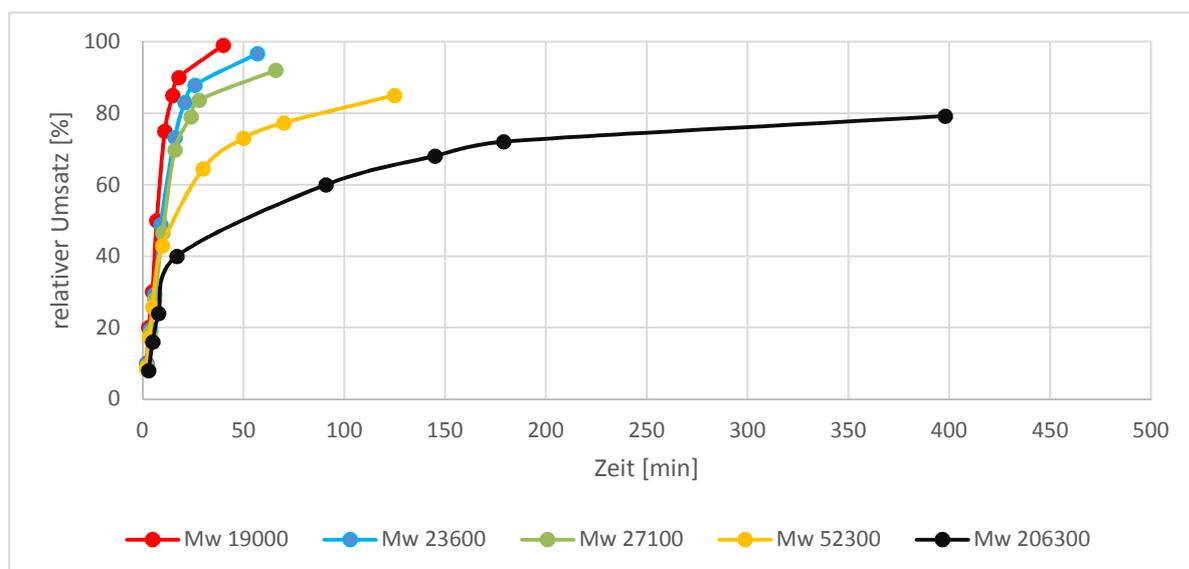


Abbildung 50: Umsatz-Zeit-Kurven von unkatalysierten Formulierungen mit unterschiedlichen Molekulargewichten während einer isothermen Aushärtung bei 185°C im DSC.

Vergleicht man den Verlauf des Umsatzes der Blends mit unterschiedlichen Molekulargewichten, so stellt man fest, dass der Umsatzaufbau anfänglich ähnlich schnell abläuft, dieser jedoch bei fortschreitendem Umsatz stark variiert. Der Umsatzaufbau des Blends mit einem Molekulargewicht von 206300 g/mol unterscheidet sich signifikant von den anderen, obwohl diese Systeme auf derselben Chemie beruhen bzw. gleiche reaktive Gruppen besitzen. Der gemessene maximale, relative Umsatz liegt hier bei 80%. Es ist denkbar, dass die Reaktionspartner wegen der sterischen und zusätzlich kinetischen Hinderungen bei hohen Molekulargewichten mehr Zeit benötigen, um sich zu finden bzw. diese teilweise gar nicht reagieren können.

Um den Vergleich zwischen der Aushärtung im DSC und der Aushärtung im Ofen herzustellen, wurde 1g des Blends mit 19.000 g/mol Mw im Ofen entsprechend der ausgewählten Zeitpunkte bei 185°C vernetzt und die Restenthalpie anschließend im DSC gemessen. In der Abbildung 51 sind die so bestimmten Umsätze gegen die Zeit aufgetragen.

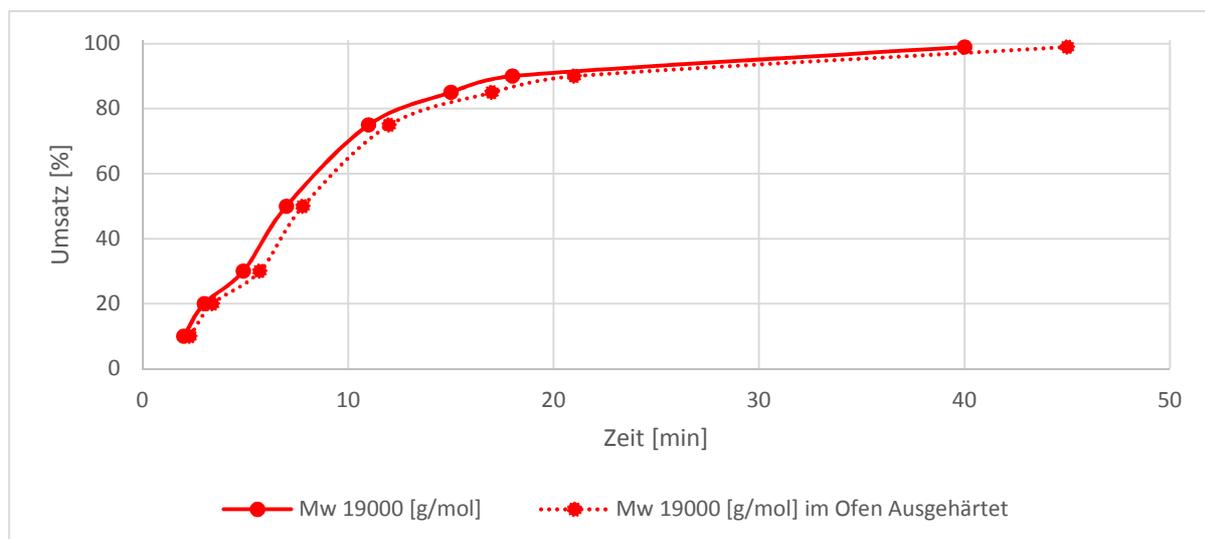


Abbildung 51: Umsatz-Zeit-Kurven von unkatalysierten Formulierungen während einer isothermen Aushärtung bei 185°C im Ofen und DSC.

Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, benötigt die Reaktion des direkt im DSC ausgehärteten Blends einige Minuten weniger für den gleichen Umsatz als die im Ofen ausgehärteten Proben, was auf die veränderte Wärme-Übertragungsgeschwindigkeit Ofen/DSC-Pfännchen zurückgeführt werden kann.

In der folgenden Tabelle sind die Tgs der zuvor vollständig ausgehärteten Blends aufgelistet. Für die Bestimmung der Tgs wurden die Proben im DSC mit 10K/min von -20°C bis 230°C dreimal aufgeheizt und mit 20K/min jeweils abgekühlt.

Tabelle 17: die Glasübergangstemperaturen der vernetzten Systeme in Abhängigkeit der Molekulargewichte.

PETMP Konz [%]	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Tg ₁ [°C]	Tg ₂ [°C]	Tg ₃ [°C]
-	206300	10800	126	127	125
0,25	52300	6600	137	137	138
0,5	27100	6000	134	135	134
0,75	23600	6400	132	132	133
1	19000	5300	131	130	132

Bei keiner der Messungen wurde eine Restenthalpie beobachtet. Zwischen den ermittelten Tg₁, Tg₂ und Tg₃ der jeweiligen Proben waren keine signifikanten Unterschiede festzustellen, weshalb hier davon ausgegangen werden kann, dass auch keine weitere Reaktion mehr stattgefunden hat. Vergleicht man nun die Tgs der jeweiligen Systeme, so stellt man fest, dass die Probe mit 206300 g/mol Mw die niedrigste Tg erzielt hat.

Dieses scheint zunächst die Theorie von Flory und Fox zu widerlegen. Nach deren Theorie ist die Glasübergangstemperatur reziprok proportional zum Molekulargewicht und sinkt folglich bei sinkendem Molekulargewicht [90]. Auf der anderen Seite kann dieses Phänomen durch die geringe Netzwerkdicke aufgrund einer niedrigen Anzahl von Vernetzungspunkten erklärt werden.

Auf der anderen Seite sinkt die Tg tendenziell mit steigender PETMP-Konzentration, was wiederum die Theorie von Flory und Fox unterstützt. Außerdem ist hier denkbar, dass durch die kürzeren Ketten im Netzwerk mehr freie Kettenenden vorhanden sind, was zu Defekten im Netzwerk führt und somit die Tg beeinflusst. Auch dieses Phänomen wurde in der Literatur vielfach diskutiert [67] [69] [70]. Dort wurde berichtet, dass es bei chemisch gebundenen Netzwerken durch lose Kettenenden, Kettenschlaufen oder Ringbildung sowie durch nur einseitig abreagierte Moleküle zu Defekten kommen kann. Durch die Defekte wird folglich die Vernetzungsdichte beeinflusst [70]. Die mechanischen Eigenschaften wie bspw. die Festigkeit oder in diesem Fall die Tg, werden reduziert.

Im Folgenden wurden die Proben anhand von IR-Messungen auf mögliche nicht reagierte funktionale Gruppen untersucht.

Dafür wurden Spektren der reinen HPMA-MMA-Copolymere sowie der unvernetzten und der im DSC vollständig vernetzten Blends mit 206300 g/mol und 19000 g/mol M_w aufgenommen. Alle Spektren wurden mittels Fourier-Transformation ausgewertet (siehe Abbildung 52-Abbildung 54).

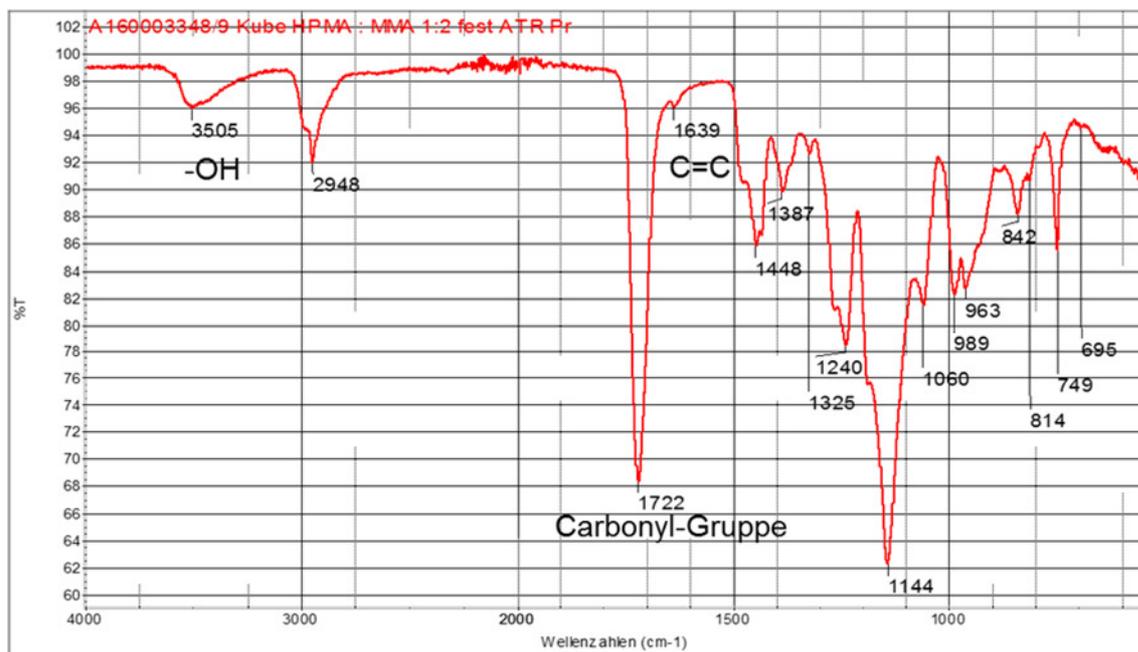


Abbildung 52: IR-ATR-Spektren von HPMA-MMA-Copolymeren im Verhältnis 1:3.

In der Abbildung 52 sind die typischen IR-Banden von HPMA-MMA-Copolymeren sichtbar, die auch in der Abbildung 53 und Abbildung 54 zu finden sind. Hierbei ist bei 3505 cm^{-1} die Valenzschwingung der Alkoholgruppe von HPMA deutlich zu erkennen. Der Peak bei 2948 cm^{-1} kann den gesättigten Kohlenstoffatomen (CH_2 und CH_3) und bei 1722 cm^{-1} der Carbonylverbindung zugeordnet werden. Außerdem ist die Valenzschwingung der Doppelbindungen von Restmonomeren bei 1639 cm^{-1} zu sehen.

Schaut man sich den blauen Verlauf der unvernetzten Polymermatrix des Transmissions-Spektrums in Abbildung 53 an, so sind die typischen Banden der Uretdione zu erkennen: Das Spektrum zeigt einen breiten Peak bei 3370 cm^{-1} an, welcher der Schwingung der N-H-

Bindungen des Urethans entspricht und im Grundgerüst des IPDI wiedergefunden werden kann. Das scharfe Signal bei 2951 cm^{-1} stellt die Valenzschwingung der CH_2 -Bindungen dar. Das Signal bei 1763 cm^{-1} entspricht der Valenzschwingung des Uretidion-Rings. Die Bande bei 1719 cm^{-1} entspricht der Schwingung der im Molekül enthaltenen $\text{C}=\text{O}$ Bindungen. Freie NCO -Gruppen im Bereich von $2275\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ sind nicht zu erkennen.

Schaut man sich den roten Verlauf der ausgehärteten Formulierung an, ist zu erkennen, dass der Peak des Uretidion-Rings bei 1763 cm^{-1} vollständig verschwindet. Der Transmissions-Peak bei 1711 cm^{-1} stellt sowohl den Peak für die Urethan-Bindungen als auch für die übrigen vorhandenen $\text{C}=\text{O}$ -Bindungen dar. Aufgrund des Verschwindens des Uretidion-Peaks bei 1763 cm^{-1} ist bei der Umsetzung der Uretidion-Präpolymere und dem Acrylat-Polyol von einer vollständigen Vernetzung auszugehen oder diese liegt zumindest nicht mehr im messbaren Bereich.

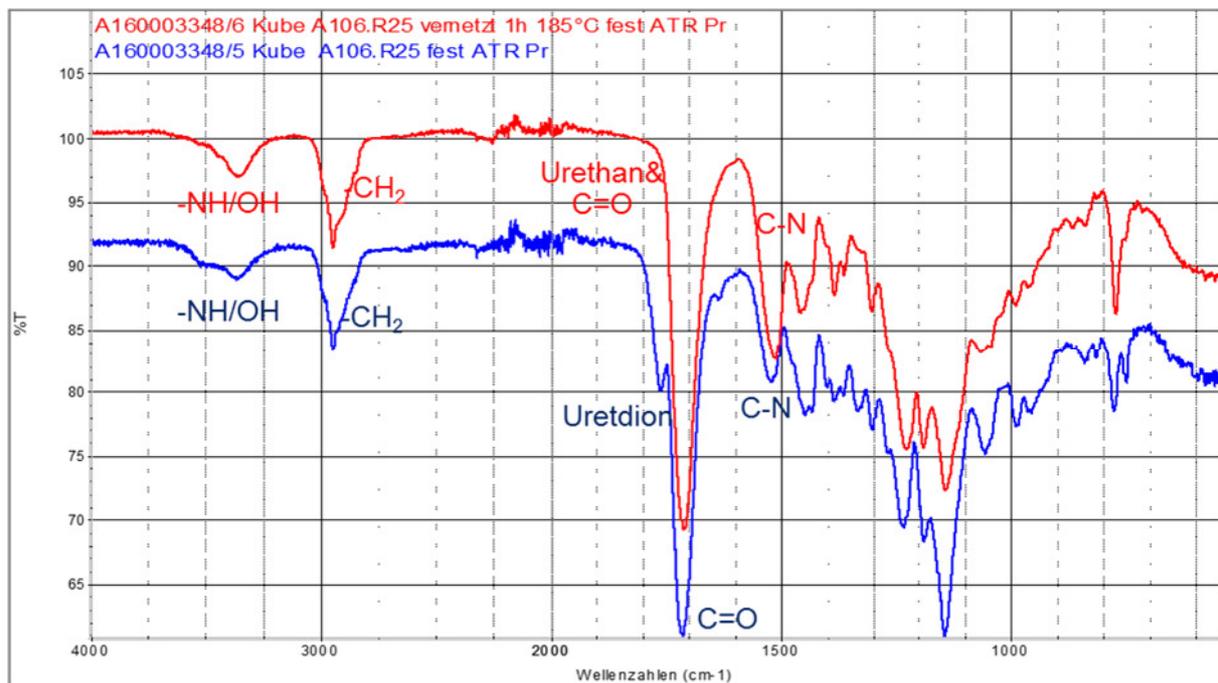


Abbildung 53: IR-ATR-Spektren von dem Blend mit den Molekulargewichten von 19000 g/mol im vernetzten und unernetzten Zustand.

In der Abbildung 54 ist die Farbkodierung umgekehrt dargestellt als in der Abbildung 53. Die rote Linie zeigt das unernetzte Blend und die blaue Linie zeigt das vernetzte System. Hier sind dieselben Banden wie in der Abbildung 53 wiederzufinden, mit der Ausnahme, dass in diesem Fall nach der maximal möglichen Aushärtung noch freie NCO -Gruppen bei 2265 cm^{-1} zu sehen

sind, obwohl bei dieser Probe im DSC keine weitere Reaktion zu beobachten war. Das IR-Ergebnis unterstützt somit die Theorie, dass im Netzwerk noch unreaktierte reaktive Gruppen vorhanden sind, die wegen einer sterischen Hinderung keine Reaktionspartner gefunden haben und somit zu einer niedrigeren Tg führen.

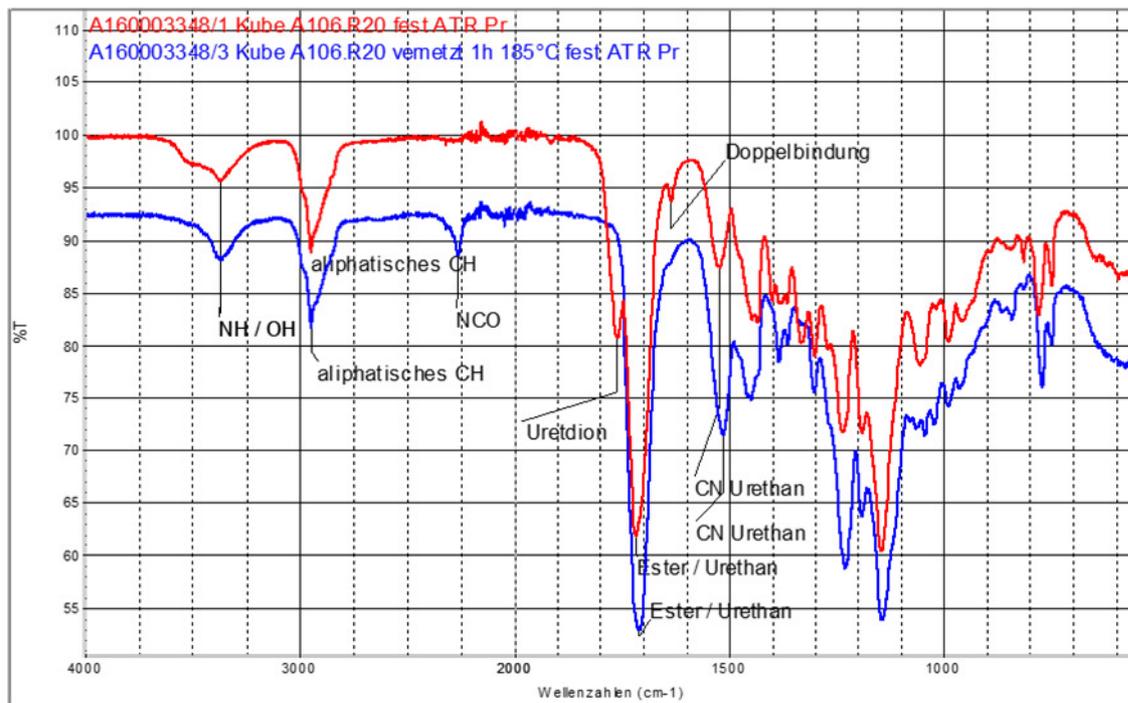


Abbildung 54: IR-ATR-Spektren von dem Blend mit den Molekulargewichten von 206300 g/mol im vernetzten und unernetzten Zustand.

Wie die genannten Faktoren die Mechanik der mit den in Tabelle 12 aufgeführten Blends hergestellten Netzwerke beeinflussen, wurde anhand von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen aus Biegeversuchen untersucht. Dabei wurden die Festigkeiten, die Dehnungen und die Moduli (Steifigkeiten) bestimmt. Die Festigkeit beschreibt die maximale Spannung, die in der Biegerichtung aufgebracht werden kann, bis der Prüfkörper bricht. Die Dehnung beschreibt die Längenänderung der Proben bei Beanspruchung in die Biege-Richtung. Das Biegemodul stellt die Steifigkeit dar.

Die Rein-Matrix-Platten wurden wie im Kapitel 8.1.3 beschrieben hergestellt und die Biegeprüfung entsprechend der Norm DIN EN ISO 178 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 18 aufgelistet.

Tabelle 18: Ergebnisse zu den Biege-Versuchen in Abhängigkeit der Molekulargewichte.

PETMP-Konz [%]	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Tg-end [°C]	Biegefestigkeit [MPa]	Biegedehnung [MPa]
-	206300	10800	126	110±20	3,0±0,2
0,25	52300	6600	137	108±18	3,2±0,3
0,5	27100	6000	134	105±25	3,5±0,2
0,75	23600	6400	132	103±30	3,7±0,4
1	19000	5300	131	112±8	3,8±0,2

Nach der Aushärtung bei 185°C für 6 h wurden die Tgs nochmals aus den Biegeprüfkörpern bestimmt. Diese bestätigen die bereits gemessenen Werte in der Tabelle 17. Bei den Biegefestigkeiten bleiben die Werte im Rahmen der Messgenauigkeit auf gleichem Niveau. Die Biegedehnungen zeigen eine leichte Erhöhung bei **abfallendem** Molekulargewicht. Eine Erklärung kann der gegenläufige Effekt von Molekulargewicht und Vernetzungsgrad sein.

7.1.5.3 Time-Temperatur-Transition-Diagramme für unkatalysierte Systeme

In Kapitel 3 wurden die morphologischen Phasen der Vernetzung und ihre Abhängigkeiten von der Vernetzungsdauer und Vernetzungstemperatur anhand eines Time-Temperatur-Transition-Diagramms (TTT) bereits detailliert erläutert. Hierbei lassen sich die morphologischen Phasen in Abhängigkeit des Vernetzungsgrads bzw. des Umsatzes (X_{ist}) in drei Gruppen aufteilen:

- Sol-Zustand: löslicher, unvernetzter oder nur gering vernetzter Zustand
- Sol-Gel- Zustand: Zustand aus löslichen und unlöslichen Anteilen
- Gel-Zustand: komplett unlöslicher Zustand.

Je nach Einsatz-Temperatur (T_{ist}) können sich diese, wie in Abbildung 18 gezeigt, flüssig, gummielastisch oder glasartig verhalten. So lässt sich folgende Schlussfolgerungen für die Phasen ziehen:

Tabelle 19: Die Abhängigkeit der morphologischen Phasen von dem Umsatz und Temperatur.

Umsatz-Bereich [%]	Temperatur [°C]	morphologische Phasen
$X = 0$	$T_{ist} < T_{g0}$	glasartiges Sol
$X_{ist} < X_{gel}$	$T_{ist} > T_{g0}$	flüssiges Sol
$X_{gel} < X_{ist} < X_{max}$	$T_{ist} > T_{g,gel}$	gummielastisches Sol-Gel
$X_{ist} = X_{gel}$	$T_{ist} > T_{g\infty}$	gummielastisches Gel
$X_{gel} < X_{ist} < X_{max}$	$T_{ist} < T_{g\infty}$	glasartiges Sol-Gel

Um ein besseres Verständnis der Morphologie ausgewählter Blends (mit 206300 g/mol bzw. 19000 g/mol M_w) während der Aushärtung zu gewinnen, werden hier TTT-Diagramme erstellt. Außerdem soll in diesem Abschnitt diskutiert werden, inwiefern die Molekulargewichtsunterschiede die Phasenübergänge in dem TTT-Diagramm und die Verarbeitung eines solchen Hybrid-System beeinflussen.

Für die Erstellung des TTT-Diagrammes wurde der Leitfaden aus Abbildung 19 gefolgt. Diese lauteten:

1. Isotherme Rheometrie-Messungen für die Gelzeit Bestimmung
2. Isotherme DSC-Messungen zur Bestimmung von T_{g0} und $T_{g\infty}$ und $T_{g,gel}$
3. Dynamische DSC-Messungen, um durch die numerische Modellierung den Umsatz zu bestimmen.

Demnach wurden zuerst isotherme rheometrische Messungen durchgeführt und die Gelzeit für die unterschiedlichen Temperaturen bestimmt (Abbildung 55).

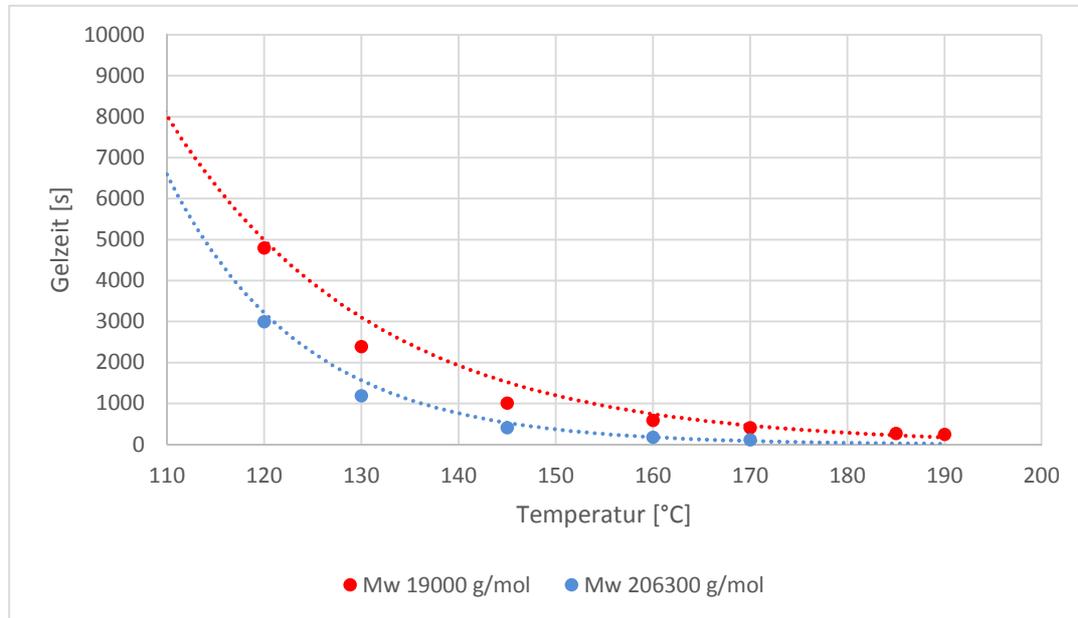


Abbildung 55: Gelzeit-Bestimmung durch isotherme Rheologie- Messungen.

Als nächstes sollten die T_{g0} (T_g 's der unvernetzten Blends) und $T_{g\infty}$ (T_g 's der vernetzten Blends) der ausgewählten Blends aus den dynamischen DSC-Messungen bestimmt werden. Die Messungen wurden bereits durchgeführt und die Ergebnisse in Tabelle 12 und Tabelle 17 dargestellt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse aus diesen Tabellen ist in der Tabelle 20 aufgelistet:

Tabelle 20: Dynamische DSC-Daten für die TTT-Diagramm-Erstellung.

	Mw 19000 [g/mol]	Mw 206300 [g/mol]
ΔH [J/g]	85	68
ΔC_{p0} [J/g*°C]	0,527	0,756
$\Delta C_{p\infty}$ [J/g*°C]	0,238	0,369
λ	2,21	2,05
T_{g0} [°C]	81	85
$T_{g\infty}$ [°C]	131	126

Als weiteres wurde die $T_{g_{gel}}$ ermittelt. Dafür wurde die Probe entsprechend der Gelzeit bei einer bestimmten Temperatur gehärtet und anschließend die T_g im DSC ermittelt. Alle Proben, die bis zum Gelpunkt ausgehärtet wurden, lieferten wie erwartet identische T_g 's. Diese wurden zusammen mit der T_{g_0} und T_{g_∞} jeweils für die beiden Blends in einem Diagramm aufgetragen (Abbildung 56 und Abbildung 57). Diese Darstellungen werden später als Grundgerüst für die TTT-Diagramme verwendet.

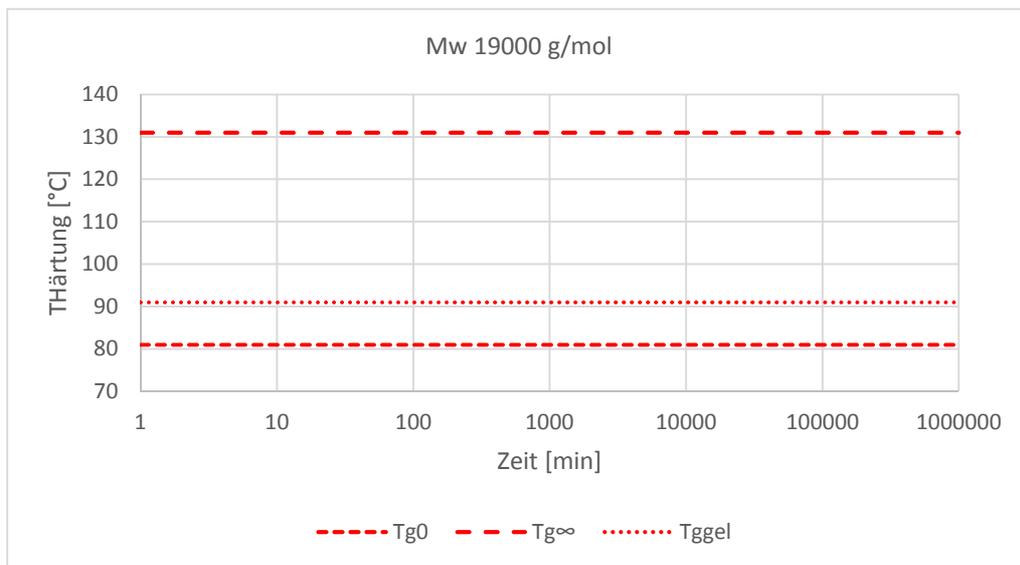


Abbildung 56: Darstellung der Glasübergangstemperatur vom Blend mit einem Mw von 19000 g/mol.

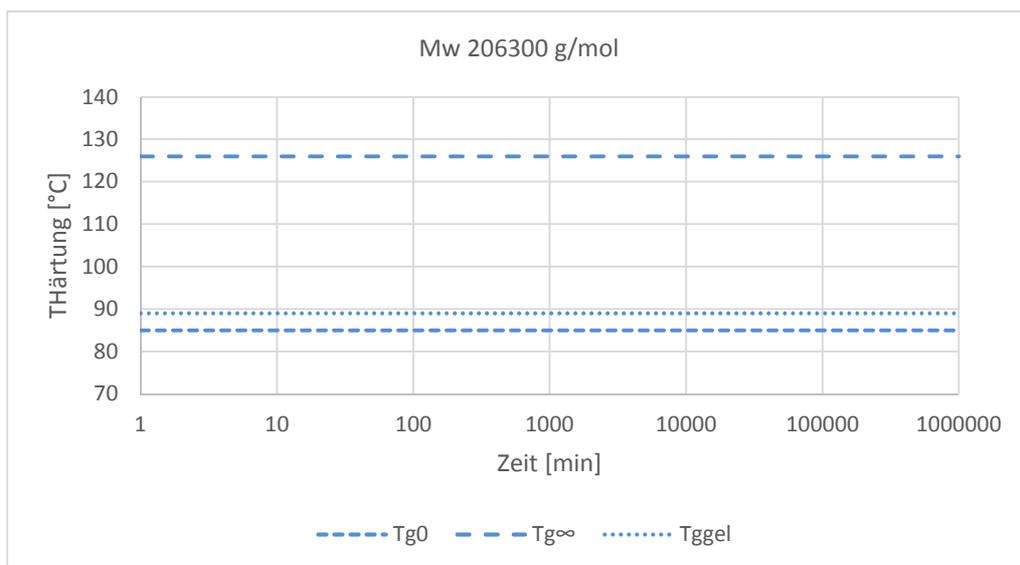


Abbildung 57: Darstellung der Glasübergangstemperatur vom Blend mit einem Mw von 206300 g/mol.

Mithilfe dynamischer Messungen bei vier verschiedenen Heizraten (5K/min, 10K/min, 20K/min und 30K/min) wurden von den unvernetzten Blends DSC-Kurven aufgenommen. Es konnte nun mit der Software DSC STARe SW 10.00 von Mettler Toledo über die Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie berechnet werden. Im Anschluss wurde der Umsatz durch die modellfreie Kinetik für beliebige Temperaturen und Zeiten berechnet (Abbildung 58 und Abbildung 59). Die gemessenen DSC-Kurven und daraus abgeleiteten Aktivierungsenergie-Umsatz-Kurven sind beispielhaft im Anhang zu finden.

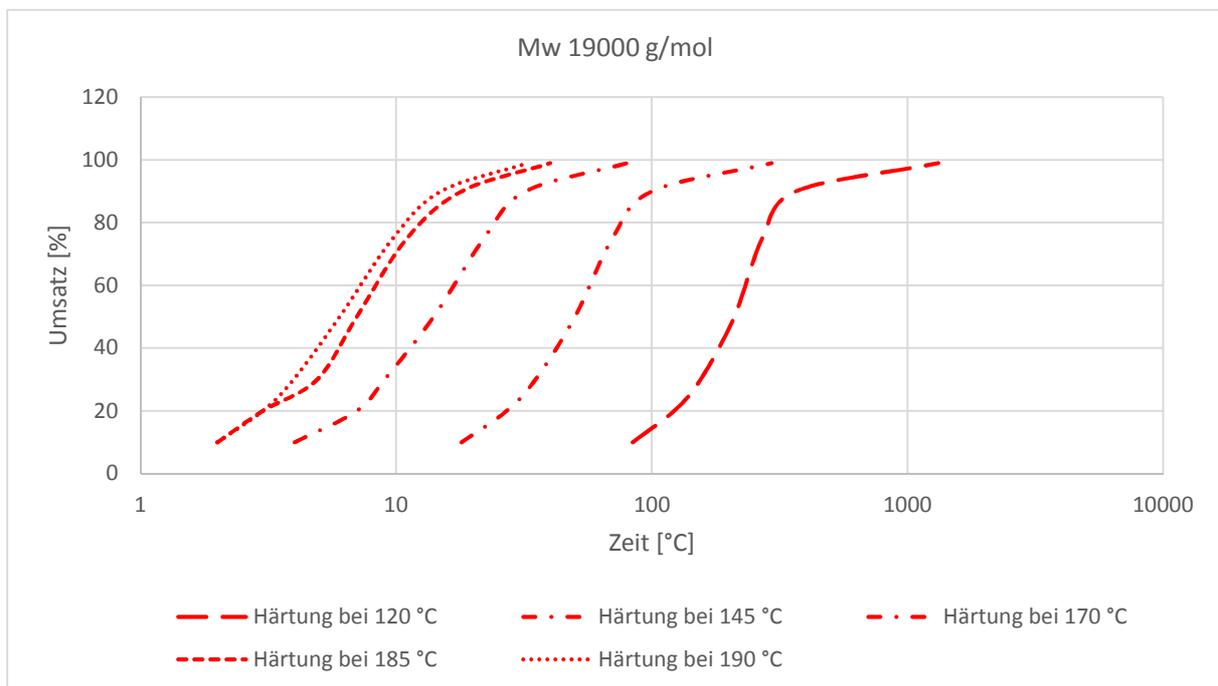


Abbildung 58:Umsatz -Zeit-Kurven aus den kinetischen Messungen für die Probe mit 19000 g/mol Mw.

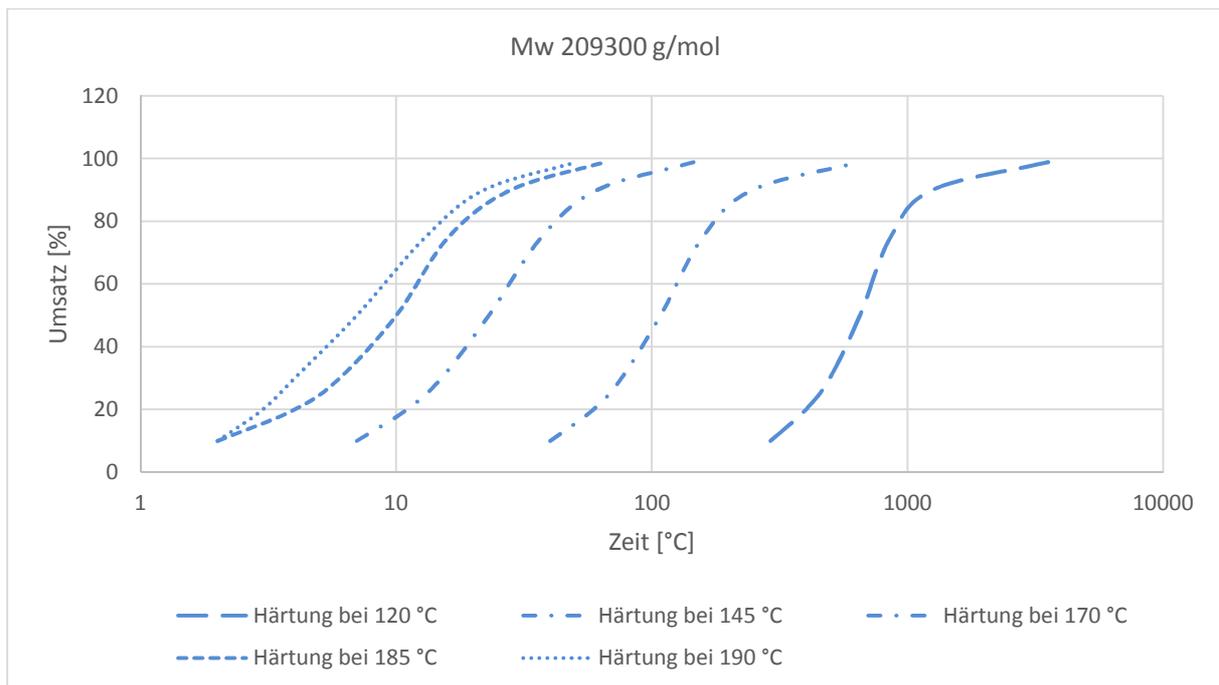


Abbildung 59: Umsatz -Zeit-Kurven aus den kinetischen Messungen für die Probe mit 209300 g/mol Mw.

Anhand der Di-Benedetto-Gleichung (Gleichung 9) lassen sich nun die T_g 's berechnen, welche bei einem bestimmten Umsatz erzielt werden (Abbildung 60).

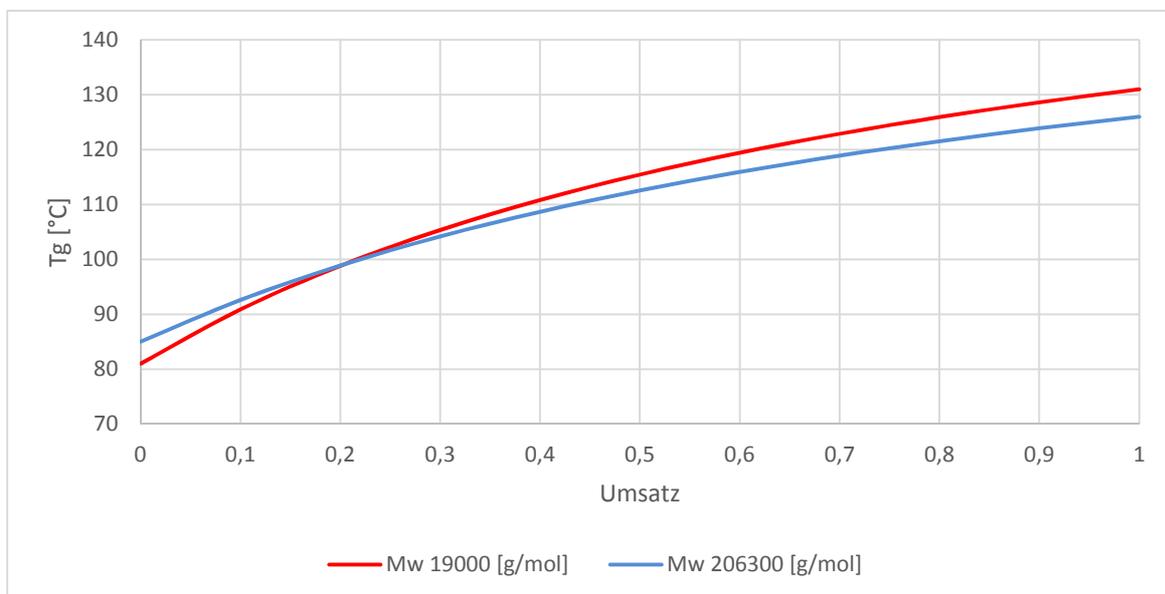


Abbildung 60: Durch die Di-Benedetto-Gleichung berechnete T_g s in Abhängigkeit des Umsatzes.

Die Verglasungs-Linie, die im Allgemeinen in den TTT-Diagrammen als S-förmige Kurve vorkommt, ist aufgrund des Einsatzes von latenten Isocyanaten experimentell zeitaufwendig zu

bestimmen. Daher wird hier auf die durch die numerische Modellierung bestimmten Reaktionszeiten und anschließend auf die durch die Di-Beneditto bestimmte Umsatz-Tg-Beziehung zurückgegriffen. Es wurde angenommen, dass auf der Verglasungs-Linie die Tg bei einem bestimmten Umsatz mit der Härtungstemperatur zusammenfallen [ehrenstein]. Hierzu wurde die Aushärtezeit errechnet, die benötigt wird, um eine Tg zu erreichen, die der Aushärtungstemperatur entspricht. Die Temperaturen wurden zwischen T_{g0} und $T_{g\infty}$ gewählt.

Die Vorgehensweise wird beispielhaft im Folgenden erläutert:

1. Wie lange soll bei 100°C ausgehärtet werden, um eine Tg von 100°C zu erzielen?
2. Welchen Umsatz X braucht man um die Tg von 100°C zu erreichen?
3. Wie lange braucht man bei 100°C für den Umsatz X?

Zum Erstellen der TTT-Diagramme wurden nun die zuvor ermittelten Ergebnisse, wie die T_{g0} , die $T_{g\infty}$, die $T_{g\text{gel}}$, sowie die Gel-Linie, die Verglasungs-Linie und die Umsatz-Kurven (50%, 90 und 99%) in der Abbildung 61 und Abbildung 62 für die beiden Blends zusammengefasst.

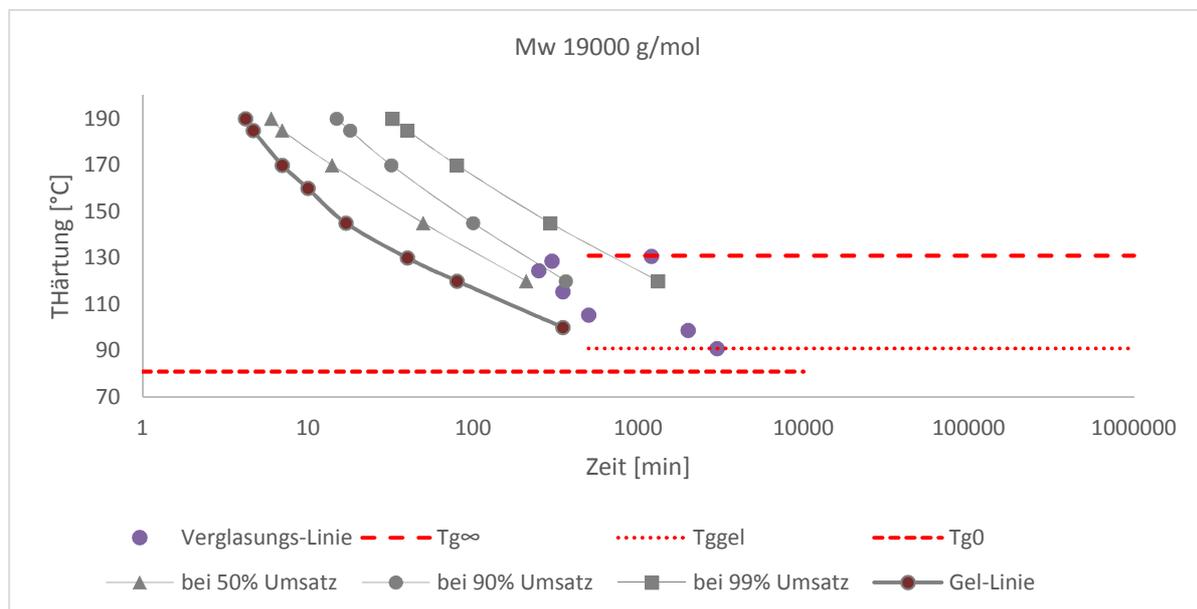


Abbildung 61: Charakteristische Linien des TTT-Diagramms von dem Blends mit einem Mw von 19000g/mol.

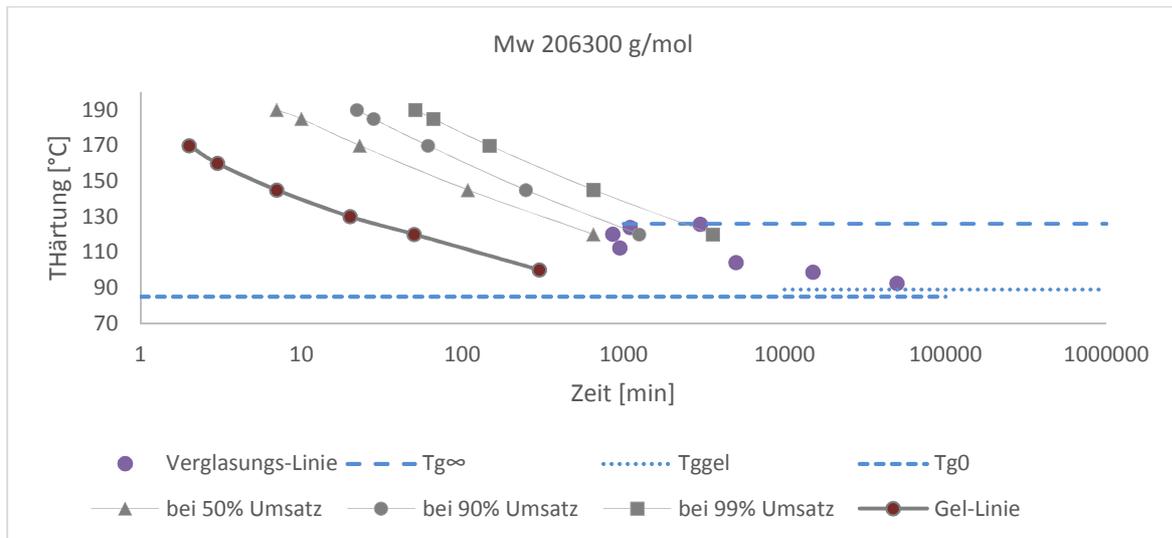


Abbildung 62: Charakteristische Linien des TTT-Diagramms von dem Blends mit einem Mw von 206300 g/mol.

Nun können die morphologischen Phasen bzw. Übergänge markiert werden (Abbildung 63 und Abbildung 64).

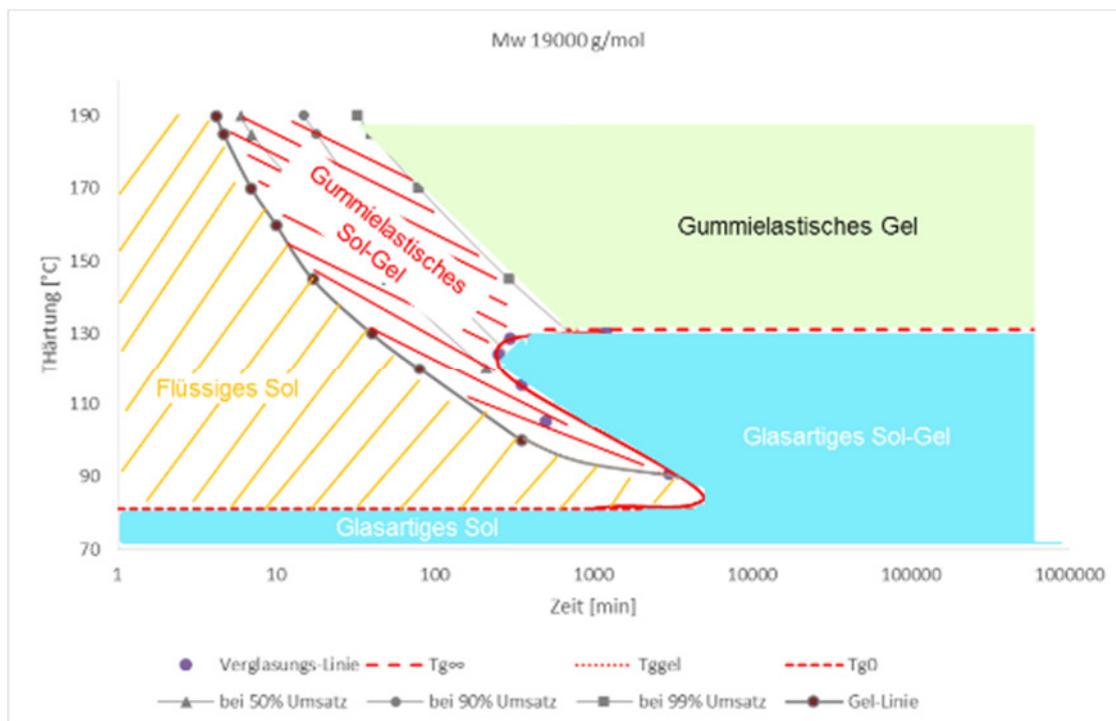


Abbildung 63: Darstellung des TTT-Diagramms von dem Blends mit einem Mw von 19000g/mol.

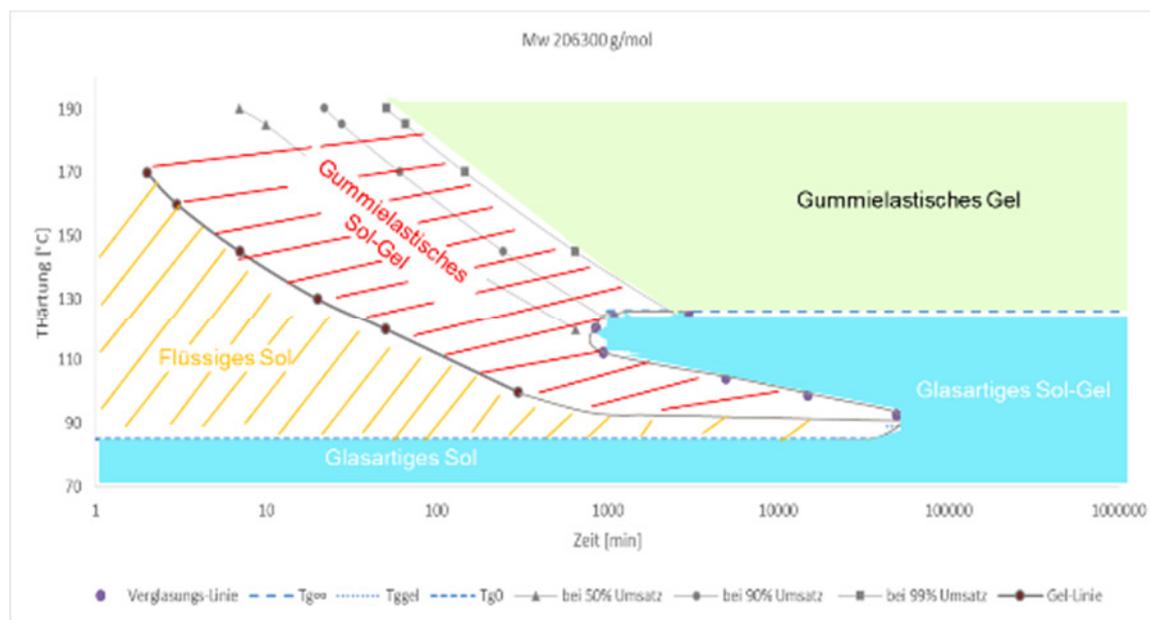


Abbildung 64: Darstellung des TTT-Diagramms von den Blends mit einem Mw von 206300 g/mol.

So lässt sich für die beiden Systeme Folgendes ableiten:

Tabelle 21: Zusammenfassung der TTT-Diagramme für den Blend mit mit einem Mw von 19000 g/mol.

Umsatz-Bereich [%]	Temperatur [°C]	morphologische Phasen
$X = 0$	$T_{\text{ist}} < 81$	glasartiges Sol
$X_{\text{ist}} < 9$	$T_{\text{ist}} > 81$	flüssiges Sol
$9 < X_{\text{ist}} < 100$	$T_{\text{ist}} > 91$	gummielastisches Sol-Gel
$X_{\text{ist}} = 9$	$T_{\text{ist}} > 131$	gummielastisches Gel
$9 < X_{\text{ist}} < 100$	$T_{\text{ist}} < 131$	glasartiges Sol-Gel

Tabelle 22: Zusammenfassung der TTT-Diagramme für den Blend mit mit einem Mw von 206300 g/mol.

Umsatz-Bereich [%]	Temperatur [°C]	morphologische Phasen
$X = 0$	$T_{\text{ist}} < 85$	glasartiges Sol
$X_{\text{ist}} < 4,4$	$T_{\text{ist}} > 85$	flüssiges Sol
$4,4 < X_{\text{ist}} < 100$	$T_{\text{ist}} > 89$	gummielastisches Sol-Gel
$X_{\text{ist}} = 4,4$	$T_{\text{ist}} > 126$	gummielastisches Gel
$4,4 < X_{\text{ist}} < 100$	$T_{\text{ist}} < 126$	glasartiges Sol-Gel

Zusammenfassend lässt sich für die beide Systeme sagen, dass eine Vernetzung bei einer Temperatur zwischen T_{g0} und $T_{g\infty}$, wie erwartet, aufgrund der latenten Isocyanate sehr langsam verläuft, was zu einer hohen Lagerstabilität führt. Im Hinblick auf den späteren Prozess sind die Reaktionszeiten erst ab 180°C interessant. Ab diesen Temperaturen liegt das System nur für eine kurze Zeit flüssig vor, bevor es den gummielastischen Sol-Gel Zustand erreicht hat und braucht sehr lange um in den gummi-elastischen Gel-Zustand zu gelangen. Das bedeutet, dass

beide Systeme bei sehr niedrigen Umsätzen in den Gelzustand übergehen bzw. nur ein sehr kleines Verarbeitungsfenster bei der Vernetzung bieten, obwohl diese für die vollständige Vernetzung sehr lange brauchen. Außerdem wird durch die höheren Molekulargewichte die Fläche für den flüssigen Sol-Zustand enger und für den gummielastischen Sol-Gel-Zustand breiter. Das bedeutet, dass die Verarbeitungszeit kürzer und die Zeit für die vollständige Vernetzung länger werden.

7.1.5.4 Beschleunigung der Vernetzung

Für einige Anwendungen beispielsweise der automobilen Großserie werden kurze (<5 min) Zykluszeiten bzw. Vernetzungszeiten gefordert [14]. Dies ist allerdings mit den bisher im Rahmen dieser Arbeit getesteten Systemen nicht zu erreichen. Um die Vernetzungszeit zu verkürzen wurde das im Kapitel 2.1.3.1 thematisierte 3-komponentige Katalyse-System aus Oxalsäure, einem Epoxy sowie einem Ammoniumsalz eingesetzt. Das Ammoniumsalz und das Epoxy sind für den tatsächlichen Katalyse-Effekt zuständig. Oxalsäure inhibiert den Katalyse-Effekt der beiden Komponenten, sodass diese nicht frühzeitig bei niedrigen Temperaturen aktiviert werden. Somit wird eine hohe Lagerstabilität gewährleistet.

Die Dosierung der Komponente ist jeweils von dem System abhängig. Enthält das System z.B. von vornherein säurehaltige Komponenten, sollte dies bei der Dosierung der Oxalsäure berücksichtigt werden bzw. es sollte dann weniger Oxalsäure hinzugegeben werden.

Im Folgenden wurde untersucht, in welcher Konzentration das 3-komponentige System einzusetzen ist, was anhand von DSC-Messungen festgestellt werden kann.

Als Referenz-System ohne Acrylat-Anteil wurde eine Formulierung aus dem Härter B1353 und einem 4-fach funktionalen Polyol (360 g/mol) ausgewählt, wobei das NCO/OH-Verhältnis bei 1/1 lag. Als Katalyse-System wurden 0,5 Gew.-% Tetraethylammoniumbromid (TEAB), 1,5 Gew.-% Epon 828 und 0,3 Gew.-% Oxalsäure hinzugefügt. Die DSC-Kurven des unkatalysierten sowie katalysierten Referenz-Systems sind in der Abbildung 65 dargestellt.

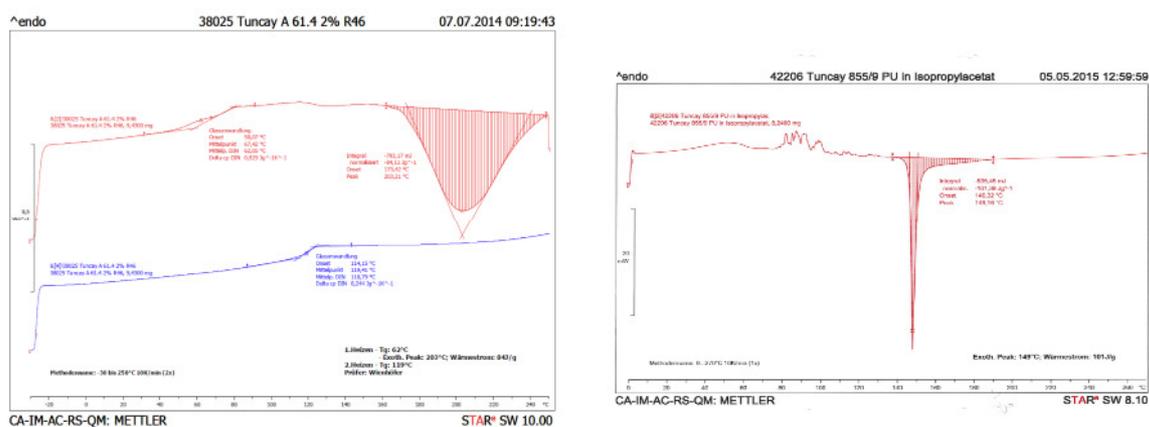


Abbildung 65: DSC-Kurven des Referenz-PU-Systems mit einer Heizrate von 10K/min (links: unkatalysiert; rechts katalysiert)

Der breite Peak des unkatalysierten Systems bei 200°C wurde durch die Katalyse zu tieferen Temperaturen (148°C) verschoben und dabei deutlich schärfer. Es wurde zusätzlich eine isotherme DSC-Messung bei 185°C für die beiden Systeme durchgeführt. Während bei dem unkatalysierten System erst nach 30 Minuten die Reaktion beendet war, war das katalysierte System schon nach 3 Minuten vollständig ausgehärtet.

Ein unkatalysiertes Hybrid-System aus 40 Gew.-% B1353, 40 Gew.-% MMA und 20 Gew.-% HPMa (mit auf den Acrylat-Anteil bezogenen 0,5% BCHPC) sieht im DSC folgendermaßen aus:

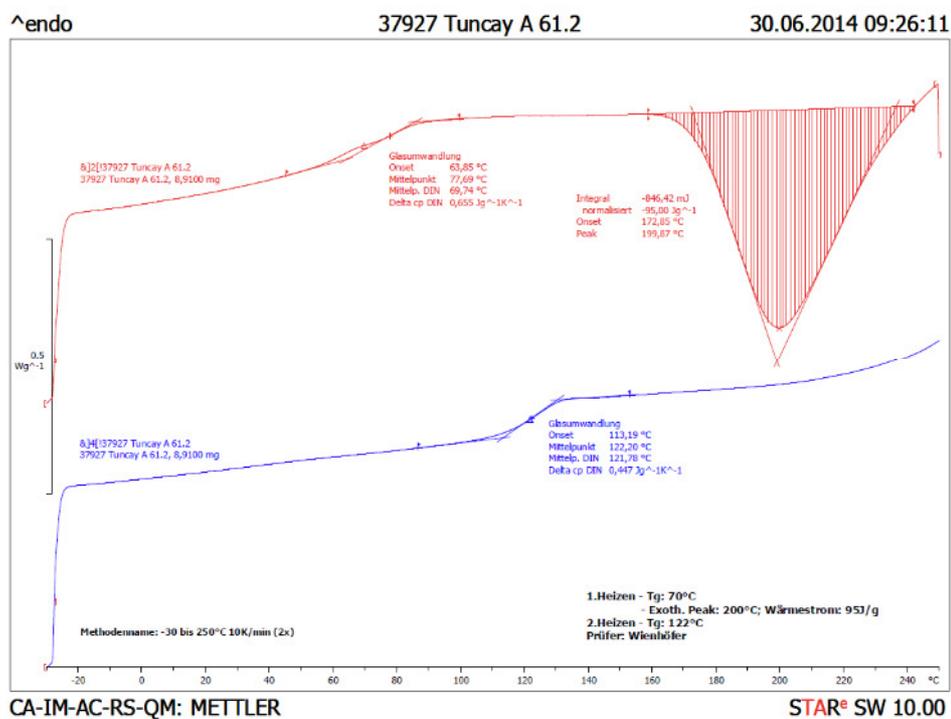


Abbildung 66: DSC-Kurven zu unkatalysiertem Hybrid-System bei einer Heizrate von 10K/min.

Überträgt man nun die gleiche Dosierung wie bei dem Referenz-System auf das Hybrid System ergibt sich folgende DSC-Kurve:

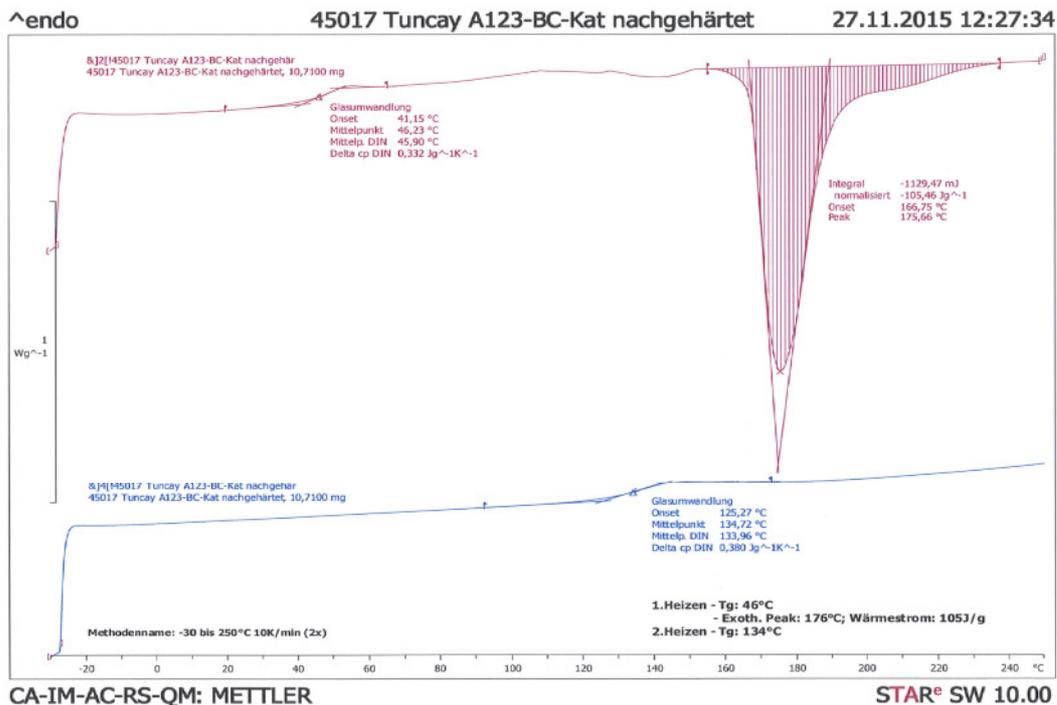


Abbildung 67: DSC-Kurven zu katalysiertem Hybrid-System mit 0,5 Gew.-% TEAB, 1,5 Gew.-% Epon 828 und 0,3 Gew.-% Oxalsäure bei einer Heizrate von 10K/min.

Der Reaktionspeak tritt im Vergleich zu dem unkatalysierten System bei 10°C niedrigerer Temperatur auf und endet bei Temperaturen, die für unkatalysierte Systeme üblich sind. Offenbar wurde der Katalyse-Effekt nicht vollständig in Kraft gesetzt. Halbiert man nun den Oxalsäure-Anteil wird der Peak zu noch tieferen Temperaturen verschoben, die beim Referenz-System auch erreicht wurden (siehe Abbildung 67). Im Vergleich zum Referenz-System hat der Peak allerdings eine breite Schulter, die erst bei 240°C endet. Gibt man zum einen 0,5 Gew.-% und zum anderen 1 Gew.-% des Reglers PETMP dazu, wird der Peak spitzer, die Schulter verschwindet und man erhält ein dem Referenz-System ähnlichen Verlauf mit einer 10°C Verschiebung. Es kann angenommen werden, dass die Molekulargewichte der entstehenden Acrylat-Ketten die Vernetzungs-Geschwindigkeit herabsetzen. Die erhöhte Katalyse-Menge zeigt die volle Wirkung und sorgt für die Spaltung der Uretidion-Ringe bei niedrigeren Temperaturen. Allerdings ist das System bei den höheren Molekulargewichten sterisch gehindert, sodass die nach der Spaltung entstehenden freien NCO-Gruppen ihre Reaktionspartner erst bei höheren Temperaturen erreichen können, da das System dann beweglicher wird.

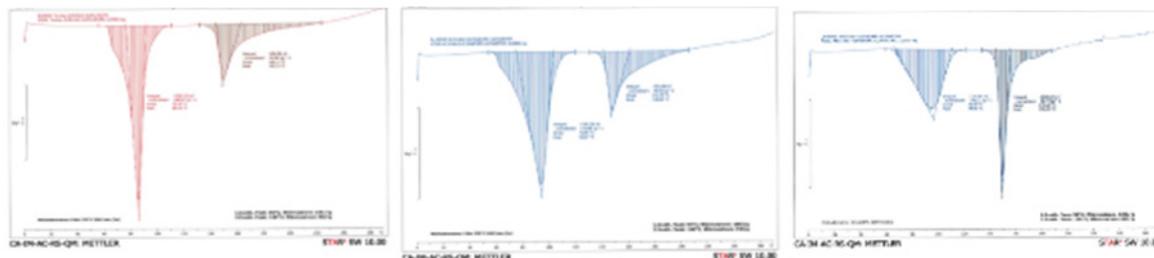


Abbildung 68: DSC-Kurven der katalysierten Hybrid-Systemen mit 0,5 Gew.-% TEAB, 1,5 Gew.-% Epon 828 und 0,15 Gew.-% Oxalsäure (von links nach rechts: ohne PETMP; mit 0,5% PETMP; 1% PETMP).

Die katalysierte Formulierung (40 Gew.-% B1353, 40 Gew.-% MMA und 20 Gew.-% HPMa mit auf den Acrylat-Anteil bezogenen 0,5 Gew.-% BCHPC und 1 Gew.-% PETMP) wurde nun im Ofen für 1h bei 60°C polymerisiert. Anschließend wurden mittels GPC die Molekulargewichte des entstandenen Blends bestimmt. Dieser hat ein M_w von 20000 g/mol. Zum Schluss wurden anhand der modellfreien Kinetik mit DSC die Umsatz-Zeit-Kurven entsprechend des Vorgehens aus Kapitel 7.1.5.2 ausgewertet (siehe in Abbildung 69).

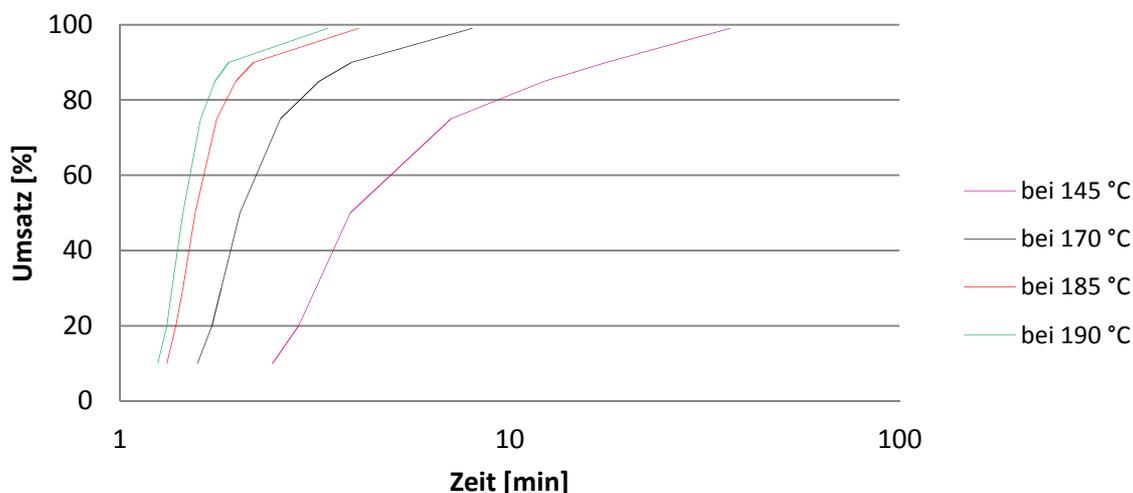


Abbildung 69: Umsatz-Zeit-Kurven des katalysierten Hybrid-Systems.

Das katalysierte System kann innerhalb von 5 min ab 185°C vollständig vernetzt werden, was den am Anfang des Kapitels aufgeführten Anforderungen entspricht.

Zum Schluss wurde untersucht, welchen Effekt die Halbierung der Oxalsäure-Menge auf die Lagerstabilität ausübt. Dafür wurden die bereits hergestellten Blends bei 23°C gelagert, im Wochentakt DSC-Messungen durchgeführt und die T_g im thermoplastischen Zustand verfolgt

(siehe in der Abbildung 70). Eine Erhöhung der Tg würde hierbei bedeuten, dass eine Vernetzung stattgefunden hat.

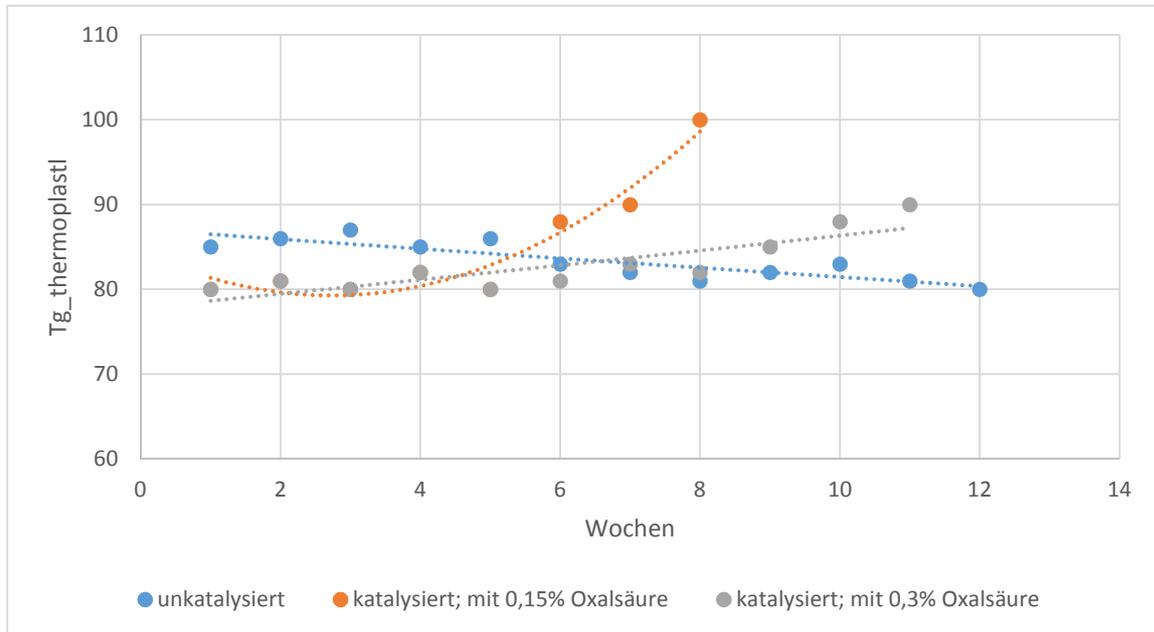


Abbildung 70: Lagerstabilität des unkatalysierten Hybrid-Systems im Vergleich zu den katalysierten Systemen.

Aus dem Verlauf der Tg im Diagramm ist zu entnehmen, dass das unkatalysierte System über den Zeitraum von 12 Wochen bei 23°C lagerstabil ist, wohingegen die katalysierten Systeme bei der Lagerung anfällig sind. Durch die Halbierung der Oxalsäure-Menge wird die Lagerstabilität um bis zu 3 Wochen verkürzt, wobei diese immer noch eine 6-wöchige Lagerstabilität bietet und somit die Anforderungen erfüllt.

7.1.6 Analysen zu dem vernetzten Zustand

Wie in Kapitel 4 beschrieben, werden die Eigenschaften des Hybrid-Systems von dem Netzwerkaufbau mitbestimmt. Hierbei stehen Größen wie die Molekulargewichte M_{wa} , M_{ca} und M_{cu} im Vordergrund. Durch die Molekulargewichte zwischen zwei Vernetzungspunkten wird die Netzbogenlänge eingestellt. Wird der Anteil des Reaktivverdünners wie MMA erhöht, wird dadurch der M_{ca} größer bzw. rücken zwei Vernetzungspunkte wie in der Abbildung 71 dargestellt weiter auseinander. Somit werden die Netzbogenlänge größer und die Netzwerkdichte kleiner. Zusätzlich hat dies zur Folge, dass die IPDI-Einheiten pro Volumen weniger werden.

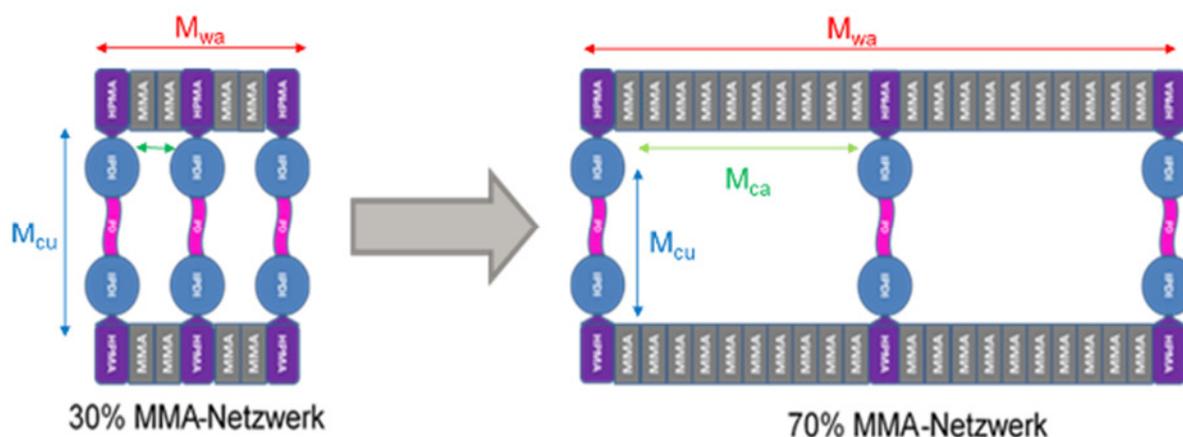


Abbildung 71: Schematische Darstellung des Netzwerkes mit unterschiedlichen Netzbogenlänge.

Inwieweit die M_{wa} für eine bestimmte Formulierung die Eigenschaften beeinflusst, wurde bereits in den Kapitel 7.1.5.1 und 7.1.5.2 diskutiert. Hier wurde gezeigt, dass die Einflussfaktoren miteinander konkurrieren. Bei gleichbleibenden Konzentrationen überlappen die Effekte der Netzwerk-Defekte mit den Effekten der Reaktivität bzw. der maximal erreichbaren Umsätze. Wird die Konzentration der Edukte variiert, sind zusätzlich komplexere Effekte zu erwarten. Daher soll in diesem Abschnitt untersucht werden, welche Folgen die Erhöhung des MMA-Anteils und die Änderung der Funktionalität und Molekulargewichte der MethAcrylat-Kette auf die T_g und Mechanik haben.

Um den Einfluss der genannten Faktoren auf das vorliegende Polymernetzwerk darstellen zu können, wurden Formulierungen mit unterschiedlichen MMA-Konzentrationen (zwischen 32% und 70%) hergestellt. Das Verhältnis von HPMA zu B1353 wurde so gewählt, dass das Molverhältnis NCO/OH bei 1,0 liegt. Wird die MMA-Konzentration erhöht, werden Gewichtsanteile sowohl von HPMA, als auch von B1353 geringer. Die flüssige Formulierung wurde mit 4 Gew.-% BCHPC bezogen auf den Methacrylat-Monomer-Anteil bei 60°C 1h zur Reaktion gebracht. Eine Serie wurde jeweils mit 1% PETMP versehen, wodurch die Molekulargewichte (M_w) reduziert wurden. Nach der Polymerisation wurde jeweils durch GPC das Molekulargewicht von dem Zwischenprodukt bestimmt. Anschließend wurden daraus Rein-Matrix-Platten bei 185°C für 1h hergestellt. Die Anleitung zu der Platten-Herstellung wurde im Kapitell 8.1.3 detailliert erklärt. Aus den Platten wurden schließlich Biegeprüfkörper gefräst, welche nach Norm DIN ISO 178 geprüft wurden und die T_g bestimmt. Im folgenden Abschnitt sind die Ergebnisse dargestellt.

Die Netzbogenlänge (M_c) ergibt sich aus M_{cu} und M_{ca} . Sind die Konzentrationen bzw. Molverhältnisse der Einsatzstoffe bekannt, kann man M_c unabhängig von M_w mit der Gleichung 22 berechnen:

$$M_c = M_{cu} + (M_{ca} + Ma(HPMA)) \quad \text{Gleichung 22}$$

$$\text{Bsp. } M_c = (2 * Ma(IPDI) + Ma(Diol)) + (Ma(HPMA) + n * Ma(MMA) + Ma(HPMA))$$

$$Ma = \text{Molekulare Molmassen [g/mol]}$$

In der Abbildung 72 sind die berechneten M_c -Werte gegen die MMA- und B1353-Anteile aufgetragen. Durch die Erhöhung der MMA-Konzentration von 32% auf 70% sinkt der Anteil von B1353 von 50% auf 20% und steigt die M_c von 1025 g/mol auf 1800 g/mol. Der PETMP-Anteil hat keinen Einfluss auf den M_c , sondern nur auf die M_w und wird nicht weiter berücksichtigt.

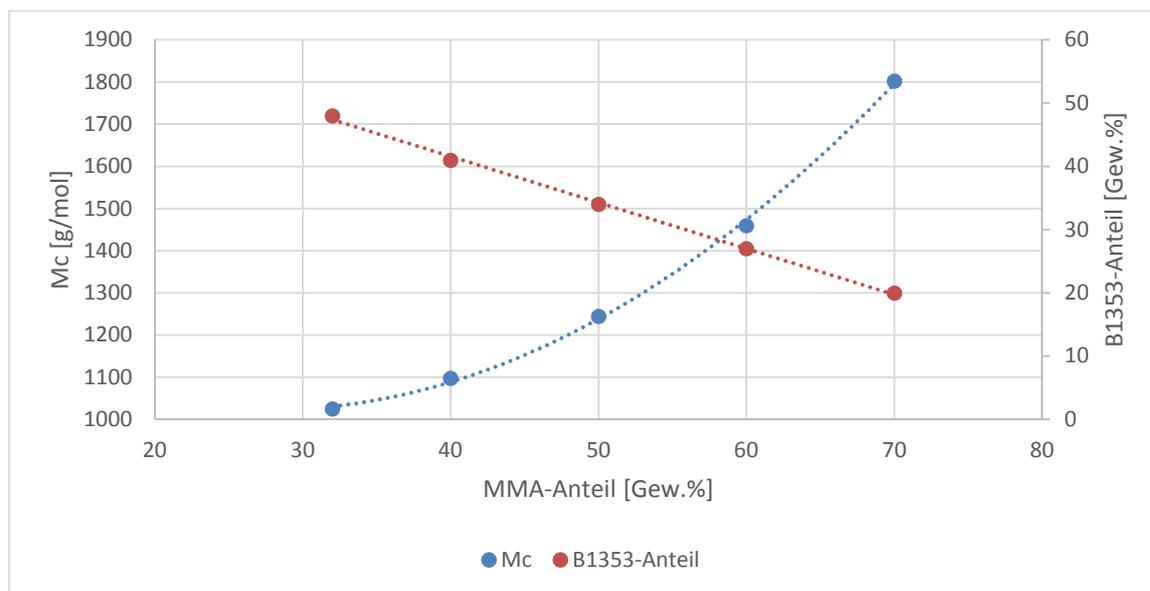


Abbildung 72: berechnete Netzbogenlänge in Abhängigkeit der Konzentrationen von den Edukten.

Die Funktionalität der jeweiligen Polymere ergibt sich aus dem Verhältnis aus der Wiederholungseinheit M_{ca} und durch die GPC bestimmte M_{wa} (M_n), welche in der Tabelle 23 aufgelistet sind. Zusätzlich werden in der Tabelle die ermittelten T_g -Werte dargestellt. Die DSC-Messungen zeigen, dass die Proben ihre maximal möglichen Reaktionsumsätzen erreicht haben, da bei den DSC-Kurven keine Reaktionsenthalpie zu detektieren ist und keine T_g -Änderung bei der zweiten Aufheizkurve zu sehen ist.

Tabelle 23: Ergebnisse zu T_g s von unterschiedlichen Formulierungen mit unterschiedlichen Molekulargewichten.

MMA-Anteil [Gew.%]	32		40		50		60		70	
PETMP-Anteil [%]	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
M_{ca} [g/mol]	374	374	447	447	594	594	809	809	1152	1152
M_n [g/mol]	4500	10000	5300	15500	7000	25000	8000	40000	10800	55000
Funktionalität*	12	27	12	35	12	42	10	49	9	48
T_g [°C]	127	130	122	123	119	120	109	115	100	110

*(berechnet durch M_n/M_{ca})

Aus der Tabelle kann entnommen werden, dass das Molekulargewicht M_n bei der 32-%-igen MMA-Formulierung am kleinsten ist. Dieses steigt tendenziell mit Erhöhung des MMA-Anteils an. Durch den 1%-igen Regler-Einsatz wird M_n um den Faktor 2 bis 5 reduziert.

Dementsprechend fallen die Funktionalitäten bei den konstanten M_{ca} kleiner aus. Um die Effekte besser darzustellen, wurde die T_g gegen unterschiedliche Größen aufgetragen.

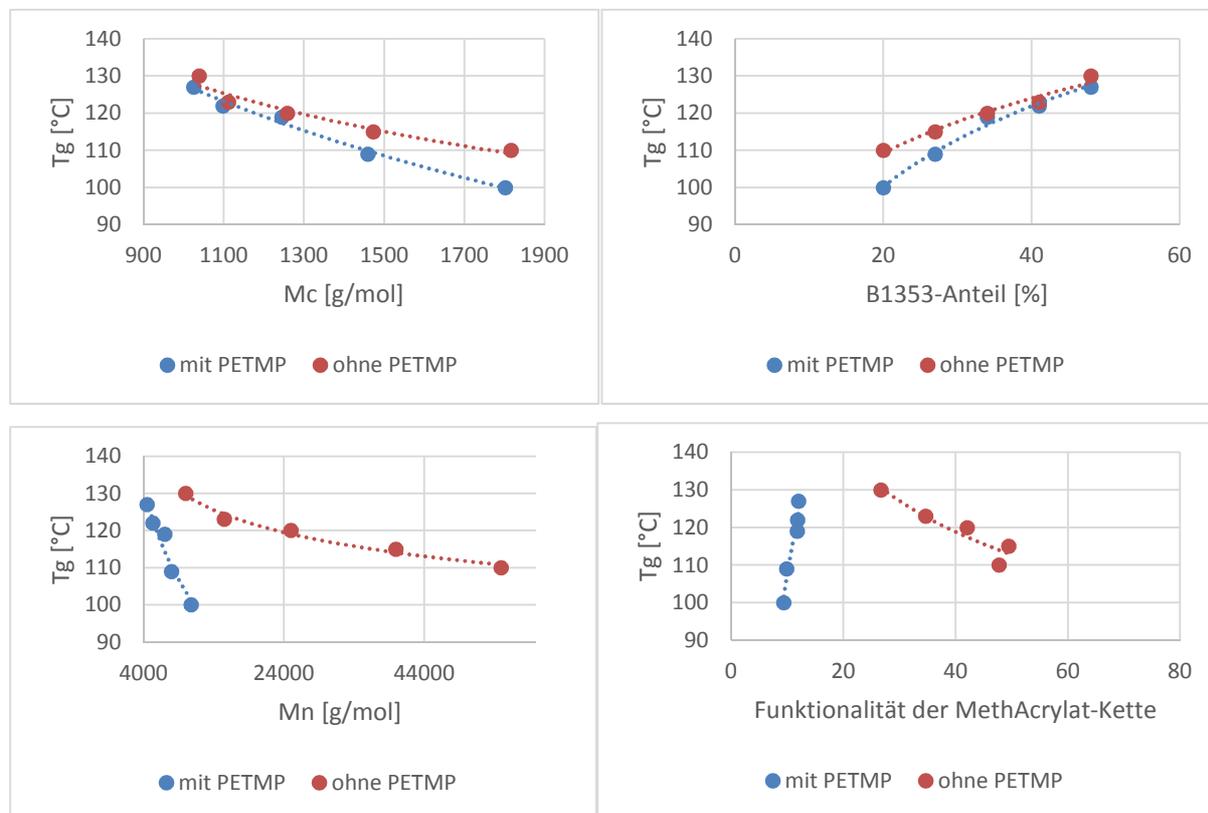


Abbildung 73: Auftragung der T_g gegen unterschiedlichen Einflussgrößen (a gegen M_c , b gegen B1353-Anteil, c gegen M_n und d gegen Funktionalität der Methacrylat-Kette).

Wird die M_c - T_g Auftragung (Abbildung 73-a) näher betrachtet, sinkt die T_g bei steigenden M_c -Werten, wobei dieser Effekt bei den Formulierungen mit PETMP stärker auftritt als ohne PETMP. Hier wird durch die M_c -Erhöhung die Vernetzungsdichte bzw. T_g reduziert. Zusätzlich werden durch die kleineren Moleküle mehr lose Kettenenden im Netzwerk gebildet, was zu den Störfaktoren zählt und die T_g herabsetzt. Somit ist hier eine T_g -Senkung auch zu erwarten. Auf der anderen Seite wird durch die Erhöhung der Molekulargewichte M_n bzw. M_{ca} der Effekt kompensiert bzw. reduziert. Liegen die M_c Werte unter 1300 g/mol kann der Effekt von losen Kettenenden und der Vernetzungsdichte-Reduzierung vernachlässigt werden.

Bei der T_g Auftragung ist zu sehen, dass durch die Erhöhung des B1353-Anteils gleichzeitig die T_g erhöht wird. Der Trend bleibt derselbe wie in Abbildung 73-a. Die B1353-Erhöhung bedeutet, dass mehr Vernetzungsstellen im Netzwerk vorhanden sind bzw. die Vernetzungsdichte erhöht ist. Auf der anderen Seite wird gleichzeitig der Anteil an sterisch

anspruchsvollen IPDI-Einheiten pro Fläche erhöht. Um den Effekt besser zu beurteilen, wurde hier als Referenz-System der Härter B1353 (86 Gew.-%) mit 1,1,1-Trimethylolpropan (TMP; 14 Gew.-%) vollständig vernetzt, wobei eine Tg von 145°C erreicht wurde. Wird anstelle von TMP Ethylenglycol (10 Gew.-%) als zweite Komponente eingesetzt, so wird ein thermoplastisches System erhalten, das eine Tg von 122°C besitzt. So kann festgestellt werden, dass die Tg ca. 23°C durch die maximale Vernetzung erhöht werden kann. Die Tgs von dem Hybrid-System liegen zwischen 100 und 130°C. Es kann hier festgehalten werden, dass nicht nur die Vernetzungsdichte und die Molekulargewichte die Tg beeinflusst, sondern auch der prozentuale Anteil an IPDI-Einheiten pro Volumen einen Einfluss nimmt.

Aus der Abbildung 73-c ist zu entnehmen, dass mit steigenden Molekulargewichten (M_n) die Tg sinkt, wobei der Effekt bei den kleineren Molmassen, welche durch den PETMP-Einsatz verursacht wurde, stärker ist.

Ein Tendenz zur Abhängigkeit der Tg von den Funktionalitäten ist nicht zu erkennen (Abbildung 73-d). Die Formulierungen mit PETMP besitzen ähnliche Funktionalitäten. Bei der Serie steigt die Tg unabhängig von der Funktionalität an. Bei den Formulierungen ohne PETMP sinkt die Tg bei steigenden Funktionalitäten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es sich hierbei um ein komplexes System handelt, bei dem viele Effekte sich überlappen. Jedoch ist der Einfluss von M_c und B1353-Gehalt auf die Tg im Vergleich zu den anderen Faktoren signifikanter.

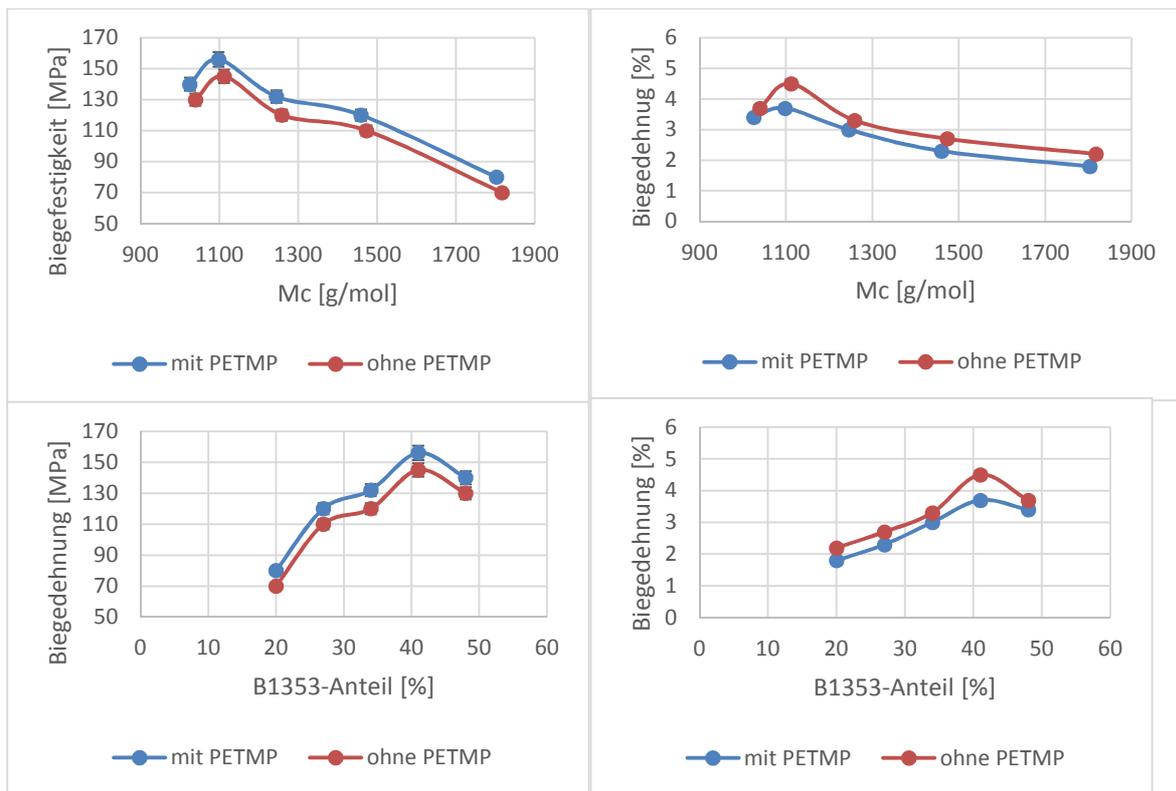


Abbildung 74: Auftragung der Biegefestigkeit und Biegedehnung gegen unterschiedliche Einflussgrößen. Aus der Abbildung 74 ist zu entnehmen, dass die Biegefestigkeiten der Formulierungen mit PETMP im Vergleich zu den Formulierungen ohne PETMP höher liegen und die Biegedehnung dafür niedriger ist. Wie erwartet besitzen die Netzwerke mit größeren Molekulargewichten niedrigere Festigkeiten, sind aber dafür flexibler. Sowohl bei der Mc-Auftragung (Abbildung 74-a), als auch der B1353-Anteil-Auftragung (Abbildung 74-b) ist ein Maximum zu sehen. Bei steigendem B1353-Anteil und sinkender Mc-Werte erhöhen sich die Biegefestigkeiten und Biegedehnungen bis auf ein Maximum. Ab dem Maximum werden diese wieder kleiner. Hier ist denkbar, dass ab einer bestimmten Vernetzungsdichte das Netzwerk spröder wird.

7.1.6.1 Vergleich der mechanischen Eigenschaften mit einem Referenz-System

Unter den getesteten Formulierungen zeigte sich die Formulierung mit 40 Gew.-% B1353, 40 Gew.-% MMA und 20 Gew.-% HPMA mit auf den Acrylat-Anteil bezogenen 4 Gew.-% BCHPC und 1 Gew.-% PETMP in Hinblick auf den Prepreg- und anschließend Composite-Prozess am geeignetsten. Diese hat eine Viskosität von <500 mPas, kann schnell polymerisiert (<10 min) und vernetzt (<5 min) werden. Außerdem lassen die Eigenschaften wie T_g gegen die Molekulargewichtsänderungen weniger beeinflussen. Daher wird in den weiteren Schritten dieser Arbeit mit dieser Formulierung weitergearbeitet. Im Folgenden wurden weitere mechanische Eigenschaften der Formulierung bestimmt und gegenüber einem Referenz-System verglichen. Bei dem Referenz-System handelt es sich um ein Epoxy-Netzwerk.

Die Anleitung zur Herstellung der Rein-Matrix-Platten ist im Kapitel 8.1.3 detailliert erläutert. Die Normen, nach denen die Prüfungen durchgeführt wurden, sowie die entsprechenden Prüfkörper-Geometrien sind in der Tabelle 24 aufgelistet:

Tabelle 24: Normen zu den durchgeführten mechanischen Prüfungen.

Prüfung	Norm	Dicke [mm]	Breite [mm]	Länge [mm]
Zug-Prüfung	DIN EN ISO 527	4±0,2	10±0,2	170±2
Biege-Prüfung	DIN EN ISO 178	4±0,2	10±0,2	80±2
Druck-Prüfung	DIN EN ISO 604	4±0,2	10±0,2	50±2

Die Ergebnisse zu den unterschiedlichen Prüfungen sind in der Tabelle 25 dargestellt.

Tabelle 25: Ergebnisse zu den durchgeführten mechanischen Prüfungen.

Eigenschaften	Einheit	Hybrid-System	Referenz
Zugfestigkeit	[MPa]	87±6	54±8
Zugmodul	[GPa]	3,8±0,3	3,6±0,4
Zugdehnung	[%]	3±0,2	2,5±0,2
Biegefestigkeit	[MPa]	156±10	80±5
Biegemodul	[GPa]	3,7±0,2	3,5±0,1
Druckfestigkeit	[MPa]	160±5	140±7
Druckmodul	[GPa]	4,04±0,4	3,8±0,3
Tg	[°C]	123	120

Im Vergleich zu dem Referenz-System liegen sowohl die Festigkeiten als auch die Module des Hybrid-Systems höher. Gleichzeitig ist das Hybrid-System flexibler.

7.1.7 Zusammenfassung der Matrix-Entwicklung

Das primäre Ziel der Arbeit war es ein neues Matrix-System zu entwickeln, das die Vorteile bei der Verarbeitung und die Materialeigenschaften von am Markt erhältlichen duroplastischen und thermoplastischen Matrixsystemen kombiniert. Die Eigenschaften der neuen Matrix sollen für die Herstellung von Strukturbauteilen in einer Automobilsérie geeignet sein.

Um diese Ziele zu erfüllen, sollte eine Hybrid-Matrix aus Polyurethanen und Polymethacrylaten entwickelt werden, mit der die Verstärkungsfasern lösemittelfrei und einfach bei Raumtemperatur (RT) zu imprägnieren sind. Gleichzeitig sollten daraus bei RT lagerstabile Prepregs resultieren, die eine schnelle Verarbeitung ermöglichen, und aus denen Bauteile mit duroplastischen Materialeigenschaften hergestellt werden können.

In jedem dieser Schritte werden unterschiedliche Anforderungen u.a. an die Viskosität, die Lagerstabilität und die Reaktivität der Matrix gestellt, die in Kapitel 5 detailliert definiert wurden.

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse zu der Entwicklung bzw. zu der Optimierung und Charakterisierung der Hybrid-Matrix aus Polyurethanen und Polymethacrylaten unter Beachtung der im Abschnitt 5 genannten Anforderungen zusammengefasst. Zusätzlich werden die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Materials anhand der Reinmatrix-Untersuchungen erläutert.

Die erste Anforderung an die Matrix lautete: „Zur Imprägnierung soll die Matrix eine Lösungs-Viskosität von 500-6000 mPas bei RT aufweisen“. Für die Untersuchung wurden zunächst nur die Hauptbestandteile der Formulierung ausgewählt, die hauptsächlich aus drei Komponenten besteht: Uretdion-Präpolymer (Feststoff), (Meth-)Acrylat-Monomere (flüssig) und OH-haltige (Meth-)Acrylat-Monomere.

In Rahmen dieser Arbeit wurden verzweigte und lineare Uretdion-Präpolymere aus Isophorondiisocyanat-Uretdionen und multifunktionellen Alkoholen mit unterschiedlichen

Molekulargewichten synthetisiert und charakterisiert. Die Eigenschaften des Präpolymers hängen von dem eingesetzten Alkohol und dem Molverhältnis der Edukte ab. Anhand der GPC Ergebnisse wurde gezeigt, dass durch das Verhältnis von Uretdion zu Diol bzw. Triol die Molekulargewichte beeinflusst werden können. Eine Erhöhung des Alkoholanteils führt zu kürzeren Ketten und niedrigeren Molgewichten. Wird das Molverhältnis von Uretdion zu Alkohol beispielsweise von 6:7 zu 3:4 verringert, so sinkt M_w um den Faktor 4. Wie erwartet wurden durch die Molekulargewichts-Reduzierung auch die T_g und die Schmelzviskosität erniedrigt. Zusätzlich wurde bei der Synthese der Präpolymeren beobachtet, dass auch durch die Änderung der Synthesetemperatur die Molekulargewichte bei der konstanten Zusammensetzung gesteuert werden können. Trotz gleichem Umsatz werden bei Temperaturen unter 40°C kürzere Ketten erhalten, als bei Reaktionen über 60°C, die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht werden.

Es wurde gezeigt, dass die synthetisierten Präpolymere eine gute Verträglichkeit zu den Reaktivverdünnern aufweisen. Die Molekulargewichte der Präpolymere beeinflussen die Viskosität stark. Mit Erhöhung der Molekulargewichte steigt die Viskosität an, wohingegen sie bei steigender MMA-Konzentration exponentiell sinkt. Die niedrigste Viskosität weisen daher erwartungsgemäß Mischungen mit einem hohen MMA-Anteil und einem niedrigen M_w des Präpolymers auf. Die Lösungsviskositäten, die für den Prozess erforderlich sind und die im Kapitel 5 zwischen 500-6000 mPas definiert wurden, sind durch die unterschiedlichen Kombinationen mit allen Uretdion-Präpolymeren und einem MMA-Anteil zwischen 30-50% realisierbar.

Die zweite Anforderung an die Matrix wurde wie folgt definiert: *„Die Reaktivität der Matrix soll so eingestellt sein, dass sie während der Polymerisation schnell reagiert aber gleichzeitig längere Topfzeiten aufweist. Hinzukommend müssen die Polymerisationsparameter so gewählt werden, dass alle Monomere bei der Polymerisation möglichst vollständig polymerisieren, ohne dass eine Vorvernetzung stattfindet, sodass ein thermoplastisches System erhalten wird, das nicht klebrig ist“*.

Hierzu wurde eine radikalische Polymerisation der Methacrylat-Monomere in Anwesenheit von Uretdion-Präpolymeren durchgeführt und die Einflüsse wie die Monomer-Konzentrationen und Initiatoren-Typen mit unterschiedlichen Halbwertzeiten (BPO und BCHPC) in

Abhängigkeit der Konzentration untersucht. Zusätzlich wurde der Effekt der „Füllhöhe“ und der Einsatz eines Reglers auf das Reaktionsverhalten analysiert. Des Weiteren wurde untersucht, wie diese Parameter auf die Eigenschaften der entstehenden Polymer-Ketten wirken.

Hier wurde gezeigt, dass durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur bei beiden Initiatoren bei konstanter Initiator- und Monomerkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell sinkt. Durch die Erhöhung der Initiator-Konzentration vor allem bei tieferen Temperaturen wird die Geschwindigkeit der Polymerisation beschleunigt. Wird die Temperatur erhöht, fallen die Reaktionsgeschwindigkeits-Kurven mit unterschiedlichen Initiator-Konzentrationen (bei BPO ab 85°C und bei BPHPC ab 70°C) zusammen und der Einfluss der Umgebungstemperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird schwächer.

Außerdem wurde hier gezeigt, dass die Polymerisation bei einer Formulierung aus 40 Gew.-% B1353, 40 Gew.-% MMA und 20 Gew.-% HPMA mit 3% BPO bei 90°C innerhalb von 5 Min vollständig stattfindet. Die gewählte Formulierung geht unter diesen Bedingungen nach 130sek mit 81% Umsatz von den flüssigen Zustand in den festen Zustand über.

Die mit BPHPC initiierten Systeme sind wie erwartet reaktiver und es lassen die gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten bei im Vergleich zu BPO bei 20°C tieferen Temperaturen realisieren.

Wird die Monomerkonzentration (MMA und HPMA-Konz.) erhöht, läuft die Polymerisation langsamer. Außerdem wurde beobachtet, dass die Polymerisation bei gleichbleibendem Monomer- und Initiator-Anteil schneller abläuft, wenn die Lösungs-Viskosität durch die hohen Molekulargewichte der eingesetzten Uretdion-Präpolymere erhöht wird.

Auch die Füllhöhe beschleunigt die Polymerisationsgeschwindigkeit, vor allem bei tieferen Temperaturen.

Das Maximum des Temperaturanstiegs durch die Reaktions-Exothermie liegt bei 120°C unabhängig von der Umgebungstemperatur und Initiator-Konzentration. Durch den Regler-Einsatz (PETMP) wird weniger Reaktionswärme bei den gleichen Bedingungen erzeugt.

Alle Systeme sind nach der Polymerisation in MMA-Monomeren löslich, weshalb hier ausgegangen werden kann, dass keine Vorvernetzung stattgefunden hat. Somit kann hier gezeigt werden, dass die Anforderungen an diesem Schritt erfüllt wurden.

Es wurde gezeigt, dass ohne Regler Polymerketten entstehen, die eine relativ breite, monomodale Molmassenverteilung und sehr hohe mittlere Molmassen aufweisen. Die Molekulargewichte können durch den Zusatz von PETMP um den Faktor 10 verringert werden, wobei gleichzeitig einheitlichere Ketten erhalten werden. Bei kürzeren Ketten ist die Schmelzviskosität zwar niedriger, aber die Glasübergangstemperatur der Polymere bleibt trotz der Reduzierung der Molekulargewichte unverändert.

Auch die Füllhöhe des Reagenzglases beeinflusst die Molekulargewichte der Polymethacrylate. Bei größeren Füllhöhen ist eine deutliche Zunahme des Molekulargewichts zu beobachten. Die Molekulargewichte sind unabhängig von der Auswirkung der Sauerstoffinhibierung. Der Einfluss der einzelnen Parameter auf das Molekulargewicht sinkt in der Reihenfolge PETMP-Konzentration, Füllhöhe und Ausmaß der Sauerstoffinhibierung.

Werden die Konzentrationen der Monomere variiert, bleibt der Tg der erzeugten Polymere im thermoplastischen Zustand auf einem vergleichbaren Niveau.

Die dritte Anforderung wurde definiert als: „*Die Vernetzung soll möglichst vollständig in 5 min durchführbar sein*“. Da die Vernetzung nur bei hohen Temperaturen diese Anforderungen erfüllt, wurde außerdem ein Katalysatorsystem untersucht. Außerdem wurde für ein besseres Verständnis der Einfluss des Molekulargewichts auf das Vernetzungsverhalten u.a. anhand eines TTT-Diagramms diskutiert.

Es wurde gezeigt, dass die Molekulargewichte bzw. die Funktionalitäten auf das Reaktionsverhalten bei der Vernetzung einen deutlichen Einfluss haben. Durch die längeren Ketten werden höhere Funktionalitäten an den Methacrylat-Ketten erhalten. Diese beeinflussen den kritischen Umsatz. Durch die Erhöhung der Funktionalität wird der Gelpunkt bei niedrigeren Umsätzen erreicht. Die kann durch die für das Hybrid-System abgeleitete Carothers-Gleichung gut berechnet werden.

Die Erhöhung der Molekulargewichte bzw. der Funktionalitäten kann auch zu gegenläufigen Effekten führen. Es ist hier denkbar, dass die Reaktionspartner wegen der sterischen und zusätzlich kinetischen Hinderungen bei hohen Molekulargewichten mehr Zeit benötigen, um sich zu finden bzw. diese teilweise gar nicht reagieren können. Auf der anderen Seite entstehen durch die Herabsetzung der Molekulargewichte mehr freie Kettenenden im Netzwerk, welches zu Defekten im Netzwerk führt und somit die Eigenschaften beeinflusst.

Es wurde anhand von DSC und FT-IR-Ergebnissen gezeigt, dass durch die Erhöhung der Molekulargewichte der maximal erreichbaren Umsatz insgesamt um 20% sinkt. Die gummielastische Sol-Gel-Phase im TTT-Diagramm wird größer. Außerdem ist die Zeit bis zu einer vollständigen Vernetzung länger und die Tg der hohen Molekulargewichte wird im vernetzten Zustand kleiner. Die Biegedehnungen zeigen ganz leichte Erhöhungen bei abfallendem Molekulargewicht. Eine Erklärung kann wieder der gegenläufige Effekt von Molekulargewicht und Vernetzungsgrad darstellen.

Die Molekulargewichte beeinflussen auch die Katalyse, indem sie die Vernetzungsgeschwindigkeit herabsetzen. Eine erhöhte Katalysatormenge zeigt wirkt dem entgegen und sorgt für die vollständige Spaltung der Uretidion-Ringe bei niedrigeren Temperaturen. Allerdings ist das System bei den höheren Molekulargewichten sterisch gehindert, sodass die nach der Spaltung entstehenden freien NCO-Gruppen ihre Reaktionspartner erst bei höheren Temperaturen erreichen können, da das System dann beweglicher wird. Bei kleineren Molekülen unter 20000 g/mol ist es allerdings möglich die vollständige Vernetzung durch die Katalyse innerhalb von 5 min durchzuführen, was den aufgeführten Anforderungen entspricht.

Die letzte Anforderung war: *„Die thermischen und mechanischen Material-Eigenschaften sollen mit einem Standard Matrix-System, das für Strukturbauteile in der Automobilindustrie bereits eingesetzt wird, vergleichbar sein“*. Bevor ein Vergleich gemacht wird, soll geklärt werden, welche Parameter die Endeigenschaften bestimmen.

Daher wurde der Einfluss der Netzwerkstruktur auf die Eigenschaften im vernetzten Zustand untersucht. Hierfür wurden sowohl die Konzentration der Edukte, als auch die

Molekulargewichte der Polymethacrylat-Ketten sowie deren Netzbogenlänge genauer betrachtet.

Es wurde gezeigt, dass nicht nur die Vernetzungsdichte und die Molekulargewichte die T_g beeinflussen, sondern auch der prozentuale Anteil an IPDI-Einheiten pro Volumen. Es wurde dargelegt, dass die Einflussfaktoren miteinander konkurrieren. Bei gleichbleibenden Konzentrationen überlappen die Effekte der Netzwerk-Defekte mit den Effekten der Reaktivität bzw. der maximal erreichbaren Umsätze. Wird die Konzentrationen der Edukte variiert, sind zusätzlich komplexere Effekte zu erwarten. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es sich hierbei um ein komplexes System handelt, bei dem sich viele Effekte überlappen.

Bei der Benchmark-Analyse wurden weitere mechanische Eigenschaften der optimierten Formulierung (aus 40 Gew.-% B1353, 40 Gew.-% MMA und 20 Gew.-% HPMA mit auf den Acrylat-Anteil bezogenen 4 Gew.-% BCHPC und 1 Gew.-% PETMP) bestimmt und gegenüber einem Epoxy-Referenz-System verglichen. Im Vergleich zu dem Referenz-System liegen sowohl die Festigkeiten als auch die Module des Hybrid-Systems höher. Gleichzeitig ist das Hybridsystem flexibler. Somit wurde hier gezeigt, dass auch die letzte Anforderung mit dem Hybridsystem erfüllt werden kann.

7.2 Composite Herstellung und Charakterisierung

7.2.1 Auswahl der Faser

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben ist die Faser-Matrix-Haftung für die mechanischen Eigenschaften des FVW von großer Bedeutung. Hierbei spielt es eine Rolle, inwiefern der eingesetzte Haftvermittler auf die Matrix abgestimmt ist. Die hier verwendeten und im Markt erhältlichen Fasern werden allerdings bereits mit Haftvermittlern geliefert, zu denen die Hersteller jedoch keine Informationen angeben. Daher ist eine Vorhersage der Kompatibilität solcher Fasern zur Matrix ausgeschlossen und muss experimentell ermittelt werden.

Damit später beim Einspannen der Faser in die Imprägnier-Anlage kein Faser-Verzug entsteht, wurden als Fasertextilien Gelege und Gewebe gewählt. Die technischen Produktdatenblätter zu den Textilien sind im Anhang aufgelistet.

Um einen Eindruck bezüglich der Faser-Matrix-Haftung zu gewinnen, wurde folgendermaßen vorgegangen: Zuerst wurden mit einem Elektronenmikroskop Aufnahmen mit 50-facher Vergrößerung von jedem ausgewählten Faser-Fabrikat gemacht. Anschließend wurden jeweils zwei Zuschnitte von 10x10 cm zwischen Teflon-Folien manuell mit einer Matrix (40 Gew.-% B1353, 40 Gew.-% MMA, 20 Gew.-%HPMA und zusätzlich auf den Monomer-Anteil gerechnet 4 Gew.-% BCHPC) imprägniert. Dabei sollte die Folie flüchten, Sauerstoffzufuhr und ein Verkleben in den Werkzeugen verhindern. Diese Sandwiches wurden bei 60°C für 30 Minuten im Ofen *in situ* polymerisiert, die Folie daraufhin wieder entfernt und man erhielt so trockene, sogenannte Hand-Prepregs. Anschließend wurden zwei dieser Prepregs erneut zwischen zwei neue Teflon-Folien gelegt. Dieser Aufbau wurde bei 20 bar und 185°C für eine Stunde in der Presse vernetzt und anschließend auf Lufteinschlüsse untersucht. Die Einzellagen des so erhaltenen zweilagigen Laminats wurden nun an den überstehenden Ecken gegriffen und manuell auseinandergezogen. Das Bruchverhalten (kohäsiv oder adhäsiv) wurde an den Einzellagen unter dem Elektronenmikroskop untersucht und mit den ursprünglichen Aufnahmen der Fasern verglichen. Die entsprechenden Aufnahmen sind in den Abbildungen 75-79 dargestellt.

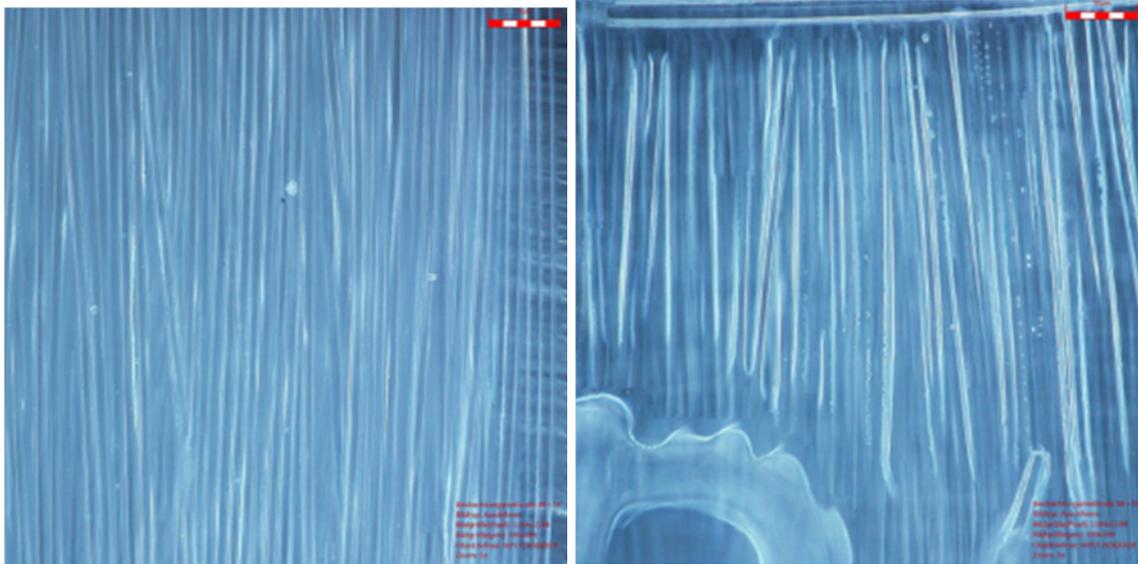


Abbildung 75: Lichtmikroskop-Aufnahmen des Glasfaser-Leinwand-Gewebes von dem Hersteller Interglas Style 92111, Finish FK 144 (links: Unbeschichtete Faser; rechts: Nach der Behandlung).

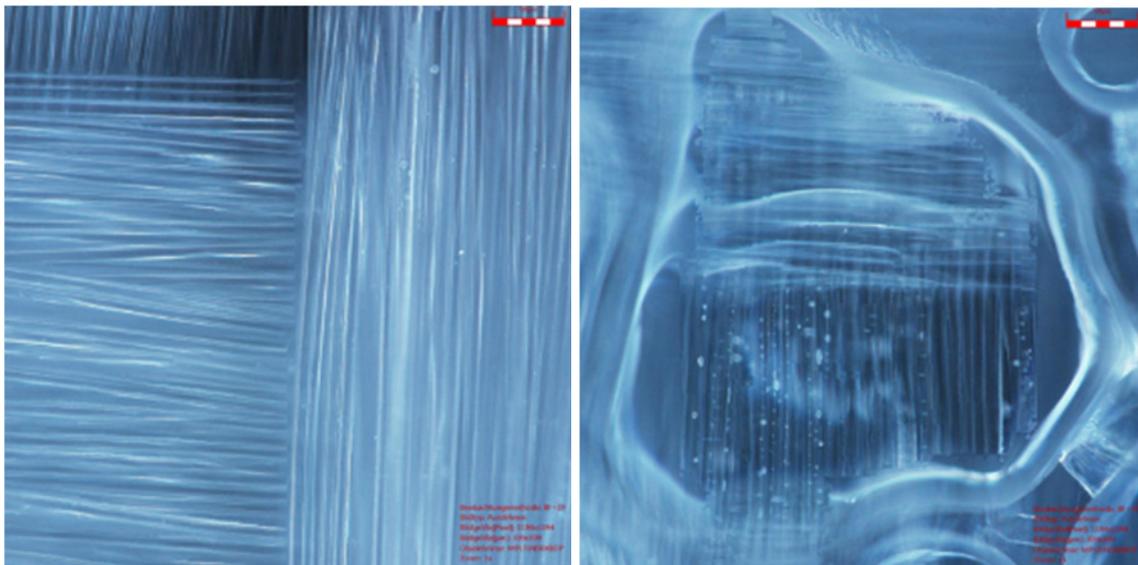


Abbildung 76: Lichtmikroskop-Aufnahmen des Glasfaser-Leinwand-Gewebes von dem Hersteller Interglas Style 92111, Finish FK 800 (links: Unbeschichtete Faser; rechts: Nach der Behandlung).

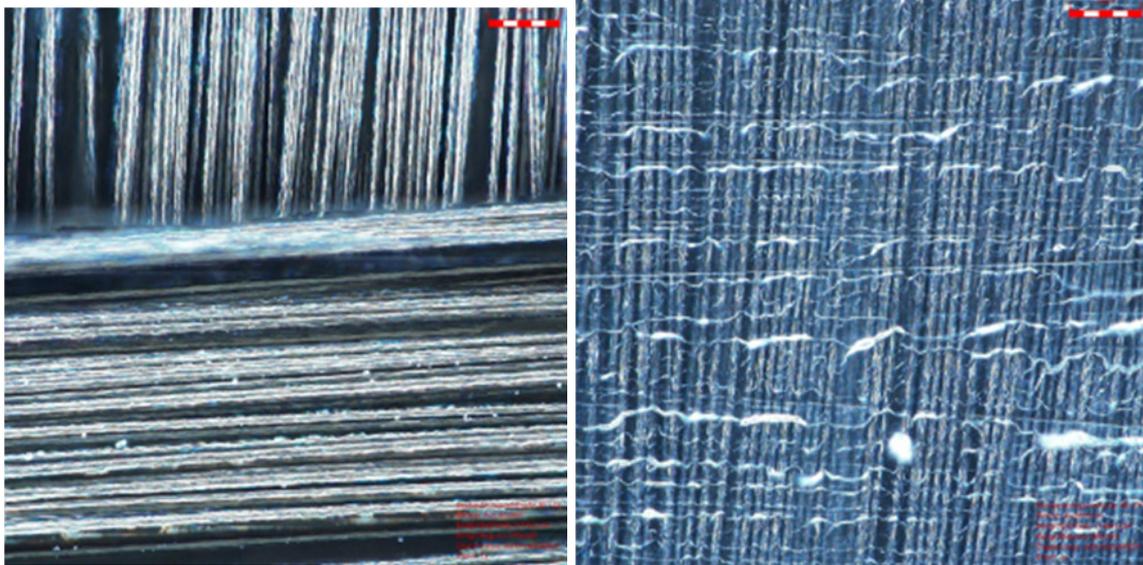


Abbildung 77: Lichtmikroskop-Aufnahmen des Kohlenstofffaser- Körper-Gewebes von dem Hersteller Saertex Style 452 FT 300B 3K, 200tex (links: Unbeschichtete Faser; rechts: Nach der Behandlung).

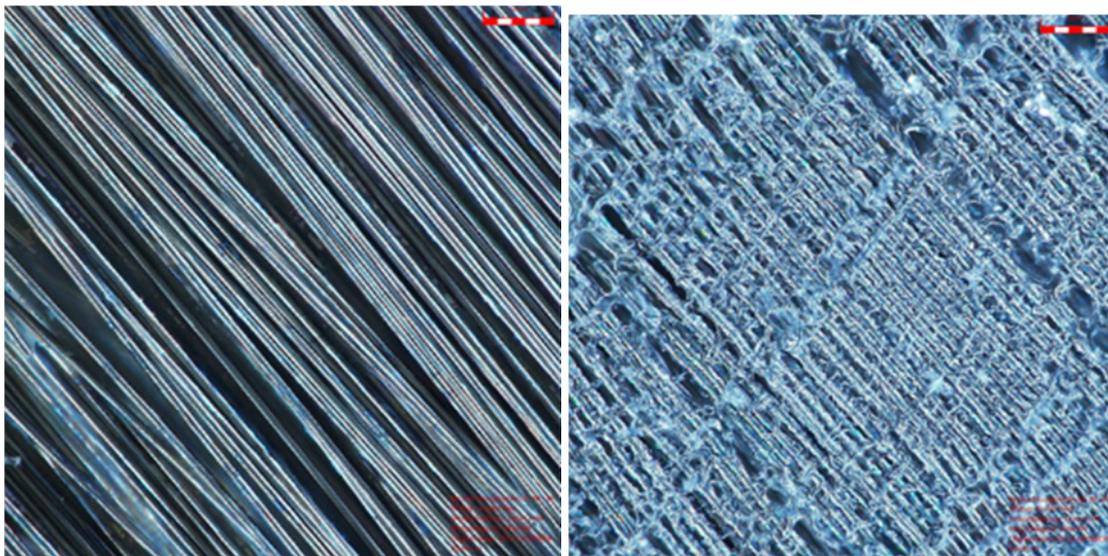


Abbildung 78: Lichtmikroskop-Aufnahmen des Kohlenstofffaser-Biaxial-Geleges von dem Hersteller Saertex TENAX-J STS40 F13 (links: Unbeschichtete Faser; rechts: Nach der Behandlung).

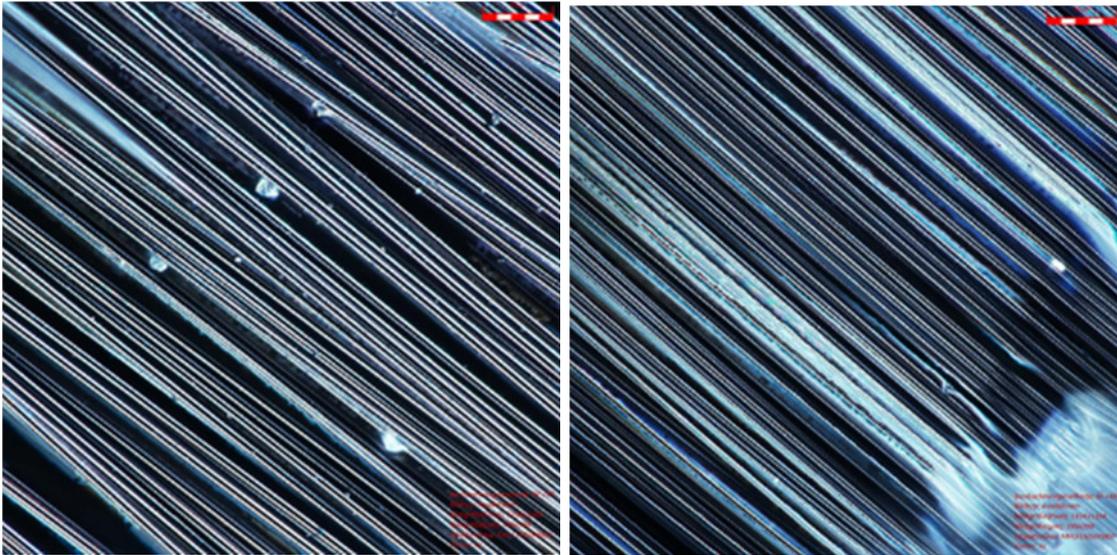


Abbildung 79: Lichtmikroskop-Aufnahmen des Kohlenstofffaser-Biaxial-Geleges von dem Hersteller Saertex TORAY T700 SC 50C 24K (links: Unbeschichtete Faser; rechts: Nach der Behandlung).

Fazit: Da alle Lagen kohäsive Brüche aufwiesen, kann insgesamt von einer Kompatibilität der Matrix mit den eingesetzten Haftvermittlern der verwendeten Fasern ausgegangen werden.

7.2.2 Prozessentwicklung zur Prepreg-Herstellung

In Kapitel 7.1 wurde gezeigt, dass die hohen thermischen und mechanischen Eigenschaften der Reinmatrix durch die Kombination aus Methacrylaten als Reaktivverdünner und Uretdion-Präpolymeren als latente Härter erreicht wurden. Dieses ist über zwei Reaktionsschritte (1. Polymerisation und 2. Vernetzung) erfolgt, welche mit einer geeigneten Kontrolle der Reaktionsbedingungen gut separiert werden können. Damit werden die gewünschten Voraussetzungen zur Verarbeitbarkeit erfüllt. Um die so gewonnenen Erkenntnisse auf ihre Eignung für einen fortlaufenden Composite-Herstellungsprozess zu testen, wird im folgenden Kapitel ein Prepreg-Herstellungsverfahren entwickelt, dass von der Imprägnierung des Fasermaterials bis hin zur fertigen Rollenware semi-kontinuierlich automatisiert abläuft. Die an die Prepregs gestellten Anforderungen sind bereits im Kapitel 5 ausgeführt.

7.2.2.1 Beschreibung der eingesetzten Fasern und Matrix

In der vorliegenden Arbeit wurde als Glasfaser ein Leinwand-Gewebe aus E-Glas von der Firma Interglas mit der Typennummer 92145 verwendet. Das Gewebe besitzt eine Webstruktur, bei der 80% der Garne in Schussrichtung (0° Richtung) und 20% der Garne in Kettrichtung (90° Richtung) verarbeitet sind. Die Garne in Schuss- und Kettrichtung unterscheiden sich in der Dicke, wodurch es in dem Gewebe zu einer unterschiedlich stark ausgeprägten Faserondulation kommt [13]. Wie in Abbildung 80 zu sehen ist, werden die Fasern entlang der 0° Richtung wegen des dickeren Garns kaum durch die Webstruktur beeinflusst. Die dünneren Garne entlang 90° Richtung ondulieren dagegen sehr stark, was einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat. Hier dienen die in 90° gerichteten Garne als Fixierung der Fasern in 0° Richtung. So wird in 0° eine hohe mechanische Performance des Laminates erhalten, während in 90° fast nur die Matriceigenschaften dominieren [13]. Die bei der Faserherstellung verwendeten Schichten haben die Bezeichnung FK 800, welche laut der Herstellerangaben für den Einsatz als Haftvermittler zwischen den Glasfasern und einer

duroplastischen Matrix geeignet sein sollen. Das Flächengewicht des Gewebes beträgt 223 g/m^2 und die entsprechende Dichte $2,6 \text{ g/cm}^3$ [91].

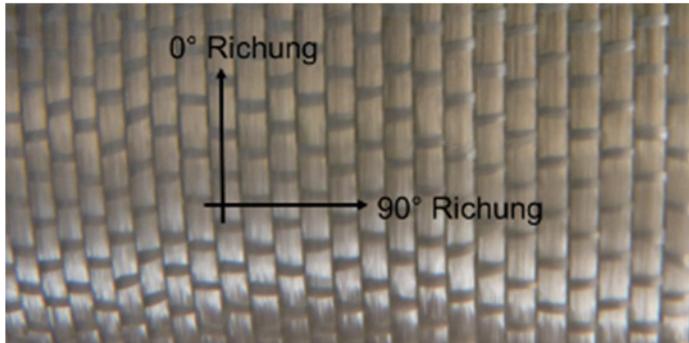


Abbildung 80: Struktur des Glasfaser Leinwandgewebes.

Als Kohlenstofffaser wurde ein Biaxial-Gelege der Firma Saertex mit der Firmenbezeichnung 30002675 verwendet, bei der die Faser TORAY T700S C 5 0 C 24K eingesetzt wurde. Die Informationen zu der Faser sind in der Typbezeichnung codiert, welche wie folgt zu entziffern ist:

T700S	Fasertyp
C	Die Fasern sind nicht verdreht
5	Schlichte Typ (5 ist geeignet für Epoxy-, Phenol-, Polyester- und Vinylester-Harze)
0	Oberflächenbehandlung
C	Menge an Schlichte
24K	Filament Anzahl

Bei dem Biaxial-Gelege geht es um parallel verlaufende Faser-Lagen mit gleichen Massenanteil, die im Winkel von $\pm 45^\circ$ ausgerichtet sind (siehe Abbildung 81). Das bedeutet, dass die Eigenschaften in $\pm 45^\circ$ der Faserrichtung gleich sind. Eine Faserondulation ist hier nicht zu erkennen. An den Kreuzungspunkten sind die Lagen mit Polyester-Fäden fixiert. Das Flächengewicht beträgt 308 g/m^2 und die Dichte $1,7 \text{ g/cm}^3$ [92].

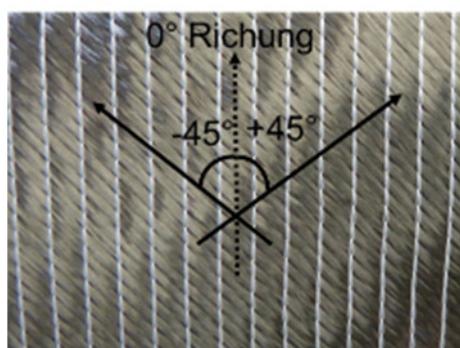


Abbildung 81: Struktur des Kohlenstoff Biaxial-Geleges.

Der Tabelle 26 können die mechanischen Eigenschaften der in dieser Arbeit bei der Prepreg-Herstellung verwendeten Fasern entnommen werden:

Tabelle 26: Die Eigenschaften der verwendeten Fasern.

Faser-Textilien	Faser-Typ	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Bruchdehnung [%]
Carbon Biaxial-Gelege	Torayca T700S	4900	230	2,1
Glas Leinwand-Gewebe	Interglas Style 92145-FK 800	2080	58,4	3,0

Hierzu wurde als Basis-Matrix die Stammlösung aus 40 Gew.-% B1353, 40 Gew.-% MMA und 20 Gew.-%HPMA verwendet, die eine Anfangsviskosität von 500 mPas aufweist. Dazu wurde 4% BCHPC (Feststoff) zugegeben, wodurch die Viskosität auf 650 mPas erhöht wurde. Des Weiteren wurde die Lösung mit unterschiedlichen Kombinationen von PETMP und dem Katalyse-System aus Kapitel 7.1.5.4 vorbereitet, welche der Tabelle 27 entnommen werden können.

Tabelle 27: Weitere Komponenten der Matrix-Formulierungen.

Weitere Komponenten	V.1	V.2	V.3	V.4
Katalysiert	nein	ja	nein	ja
PETMP-Konz. [%]	0	0	1	1

Um die Verarbeitungszeiten (Topfzeit) und die Reaktionszeiten (Taktzeit) der Formulierungen festzustellen, wurden deren Viskositäten mit dem Kegel-Platte-Rheometer in bestimmten Zeitabständen gemessen. Diese Viskositätsverläufe sind in der Abbildung 82 dargestellt.

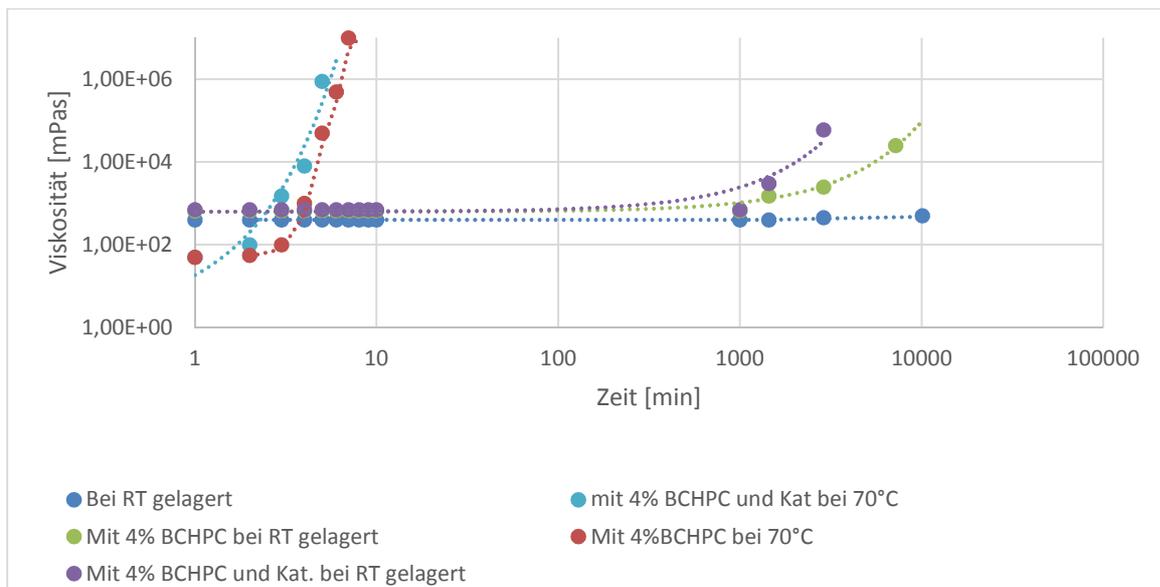


Abbildung 82: Topfzeit und Taktzeit der Matrix-Formulierungen anhand der ermittelten Viskositäten in Abhängigkeit der Zeit.

Aus den Viskositätskurven ist zu entnehmen, dass die Verarbeitbarkeit bei RT für 1000 Minuten oder ca. 16 Stunden gegeben ist, die Reaktion hingegen bei 70°C bereits nach wenigen Minuten beginnt. Somit eignen sich die Formulierungen aufgrund ihrer langen Topfzeiten und kurzen Reaktionszeiten für den automatisierbaren Herstellungsprozess. Bei den katalysierten Formulierungen kann beobachtet werden, dass die Reaktionen sogar früher beginnen.

7.2.2.2 Beschreibung des verwendeten Coaters

Die Faser wird über einen wie in Abbildung 83 dargestellten Coater mit der Matrix imprägniert.

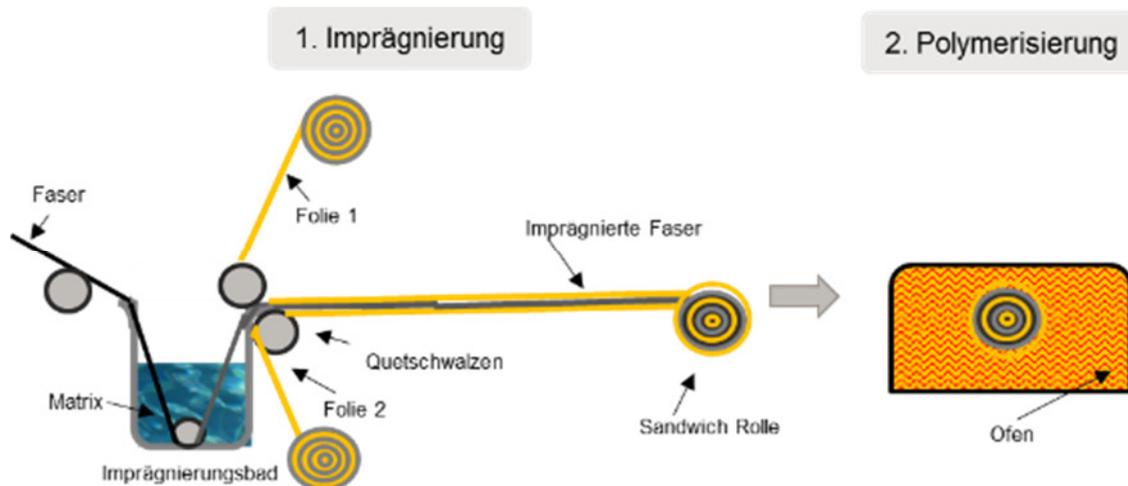


Abbildung 83: Schematische Darstellung des verwendeten Prepreg-Coaters [14].

Dieser Coater ist für gängige Gewebe und Gelege bis zu einer Breite von 30 cm geeignet. Nach der Faserabwicklung durchläuft diese ein Imprägnierungsbad, welches mit der Matrix gefüllt ist und passiert anschließend zwei Quetschwalzen, durch deren Abstand zueinander der Matrix-Gehalt reguliert wird. Zusätzlich wird die imprägnierte Faser über die Quetschwalzen geführt und beidseitig mit Folien umschlossen, wodurch die Oberfläche sofort abgedeckt ist und somit Flüchte, Sauerstoffzufuhr und ein Verkleben der Matrix mit der Anlage vermieden wird. Das so gewonnene Sandwich wird anschließend bei einer Geschwindigkeit von 1 m/min nass aufgewickelt und für 30 min bei 70°C in einem Umluftofen polymerisiert. Um festzustellen wann die Reaktionstemperatur im Inneren der Sandwich-Rolle erreicht wird, werden vom Rand zur Mitte der Rolle hin mehrere Temperatursensoren platziert. Die Reaktionstemperatur wurde nach 5 Minuten in der gesamten Rolle erreicht. Alternativ kann der semi-kontinuierliche Prozess durch den Einsatz einer Trockenstrecke oder einer um den Coater applizierten IR-Lampe kontinuierlich gefahren werden.

Abbildung 84 zeigt Photographien des verwendeten Coaters.

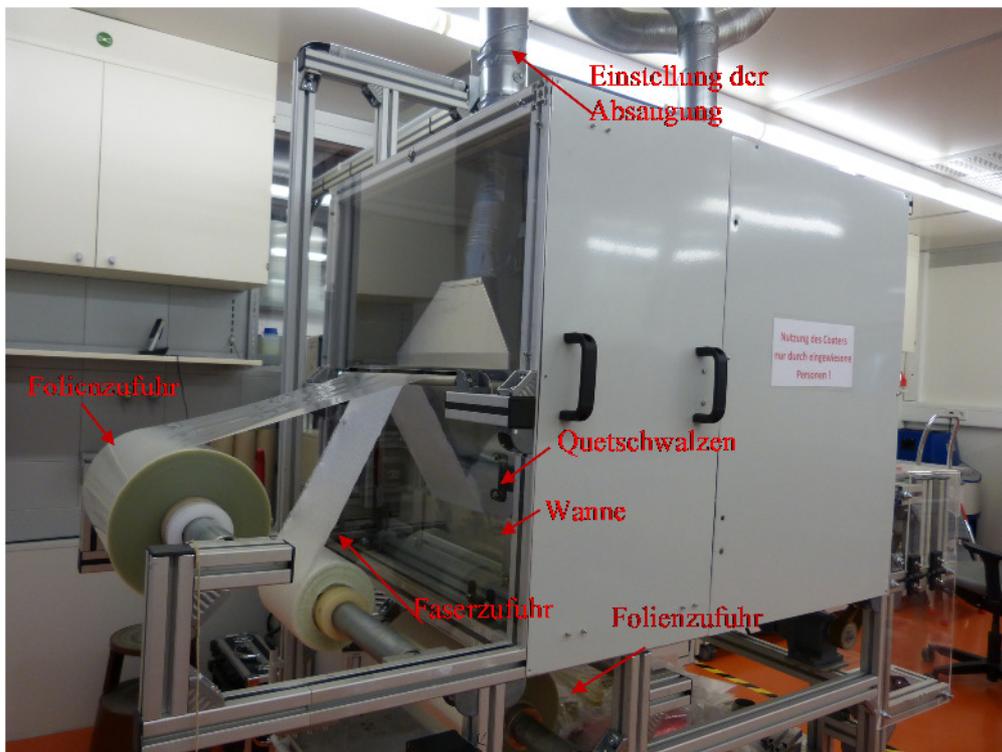


Abbildung 84: Beschichtungscoater.

7.2.2.3 Analyse der hergestellten Prepregs

Untersuchungen zu den Masseverlusten

Zuerst wurde untersucht, inwiefern die Folienführung den Masseverlusten durch die Verdampfung von MMA entgegenwirkt. Dies bezieht sich auf die Strecke zwischen den Quetschwalzen und der Aufwicklung, die bei diesem Coater-Modell ca. 80 cm beträgt und bei der Wickelgeschwindigkeit von 1 m/min folglich zu einem Offenliegen unfolierter Fasern von ca. 50 Sekunden führt. Zur Feststellung des Masseverlusts wurde eine Faserbahn lediglich auf der Unterseite foliert und nach der Polymerisation die NCO-Zahlen untersucht. Diese wurden durch Titration (siehe Kapitel 8.1.1) ermittelt und anschließend mit den NCO-Zahlen der Ausgangs-Formulierung verglichen. Sind die NCO-Zahlen identisch, so hat kein Masseverlust durch die Verdampfung von MMA stattgefunden. Die NCO-Zahlen und die daraus abgeleiteten Masseverluste sind in der Tabelle 28 aufgeführt.

Tabelle 28: Untersuchung des Masseverlustes.

	NCO-Zahl _{Gesamt} der Ausgangs- Formulierung [%]	NCO-Zahl _{Gesamt} ohne Folien Führung [%]	NCO-Zahl _{Gesamt} mit Folien- Führung [%]	Masseverlust der Formulierung [%]
Vr. 1	5,7±1	8,5±2	-	32,0
Vr. 2	5,7±1	-	5,9±2	3,4

Somit lässt sich feststellen, dass sich der Masseverlust durch den Einsatz der Folien nicht vollständig verhindern lässt, dieser jedoch durch die Folienführung deutlich reduziert werden kann.

Untersuchungen zur Homogenität der Prepreg-Rollen

Im Folgenden werden die Formulierungen aus Tabelle 27 auf die Faser-Textilien aus Tabelle 26 angewandt und daraus wie in der Tabelle 29 aufgelistet ist, folierte Prepreg-Rollen hergestellt und diese wieder im Ofen bei 70°C für 30 min polymerisiert.

Tabelle 29: Hergestellte Prepreg-Rollen mit den verwendeten Fasern und Bedingungen.

	Rolle 1	Rolle 2	Rolle 3	Rolle 4	Rolle 5
Katalysiert	nein	ja	nein	ja	ja
PETMP-Konz. [%]	0	0	ja	1	1
Faserart	Glas Leinwand- Gewebe	Glas Leinwand- Gewebe	Glas Leinwand- Gewebe	Glas Leinwand- Gewebe	Carbon Biaxial- Gelege
Fasertyp	Interglas Style 92145-FK 800	Interglas Style 92145-FK 800	Interglas Style 92145-FK 800	Interglas Style 92145-FK 800	Torayca T700S
Eingestellter Abstand der Quetschwalzen [mm]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,35

Um die Homogenität der Imprägnierung zu bestimmen, wurden die Rollen der Länge nach auf ihr Faser-Volumen-Gehalt untersucht. Dazu wurden aus den Rollen in gleichbleibenden Abständen 10x10 cm große Abschnitte entnommen, gewogen und anschließend mit gleichgroßen Abschnitten aus der unbehandelten Faser verglichen.

Dadurch konnte der Fasergewichtsanteil Ψ mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\Psi = \frac{FG_{Faser}}{FG_{Prepreg}}$$

FG_{Faser} Flächengewicht der Faser [kg/m²];

$FG_{Prepreg}$ Flächengewicht des Prepregs [kg/m²];

Über den Fasergewichtsanteil kann der Faservolumenanteil folgendermaßen berechnet werden:

$$\text{Faservolumenanteil} = \frac{\delta_{Matrix} * \Psi}{\delta_{Matrix} * \Psi + \delta_{Faser} * (1 - \Psi)}$$

δ = Dichte ($\delta_{Matrix} = 1,1 \text{ g/cm}^3$; $\delta_{Faser-Glas} = 2,6 \text{ g/cm}^3$; $\delta_{Faser-Carbon} = 1,78 \text{ g/cm}^3$)

Die Ergebnisse zu den Faservolumenanteilen sind in der Abbildung 85 aufgeführt.

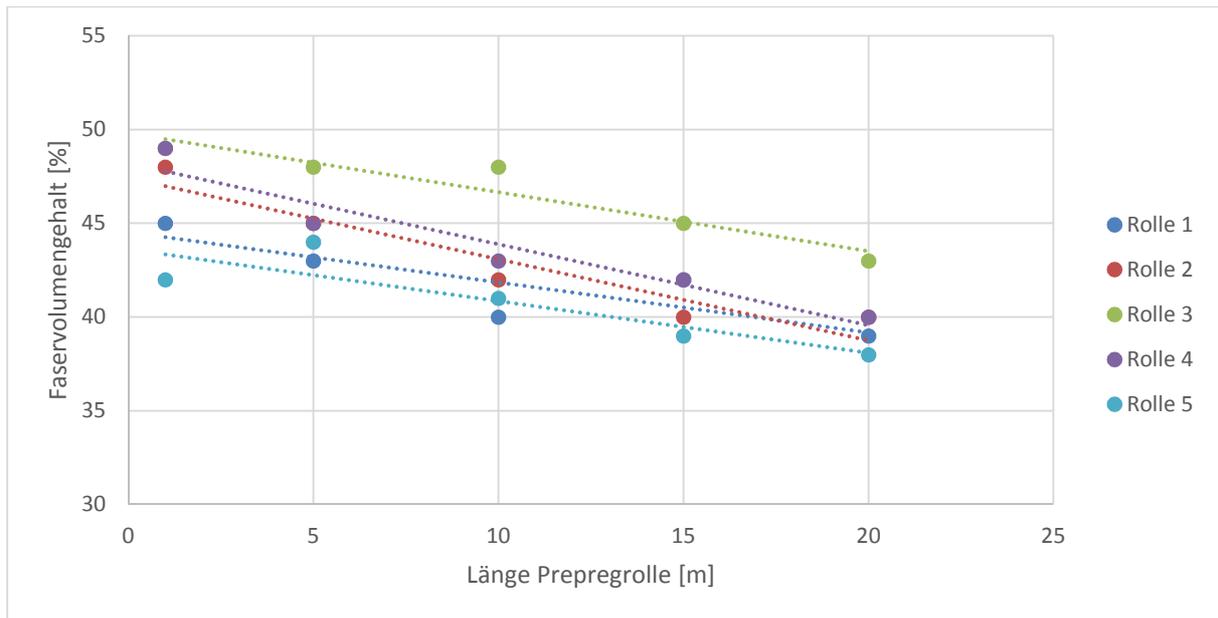


Abbildung 85: Homogenität der Prepreg-Rollen.

Wie in der Abbildung 85 zu sehen ist, nimmt der Faservolumengehalt in allen Fällen über die Länge der Sandwichrolle hinweg ab. Dies kann mehrere Gründe haben. So ist zum einen ein Verstellen der Quetschwalzen durch die auf sie einwirkenden Ziehkräfte möglich, zum anderen kann es beim Aufwickeln der Rolle zum seitlichen Austreten der Matrix aufgrund des Wickeldrucks kommen. Jedoch liegen die Unterschiede bei lediglich unter 10%. Vergleicht man den Faservolumengehalt der Rollen untereinander, fällt auf, dass Rolle 3 den höchsten und Rolle 5 den niedrigsten Faservolumengehalt aufweist. Die Rolle 5 lässt sich allerdings mit den anderen nur schwer vergleichen, da Fasern und Abstand der Quetschwalzen nicht identisch waren. Die Rolle 4 zeigt die größte Abweichung mit 9%.

7.2.2.4 Untersuchungen zu den Molekulargewichten

In der folgenden Tabelle sind die Molekulargewichte der Prepreg-Matrices aufgeführt.

Tabelle 30: Molekulargewichte der Matrix nach der Polymerisation.

	Rolle 1	Rolle 2	Rolle 3	Rolle 4	Rolle 5
Katalysiert	nein	ja	nein	ja	ja
PETMP-Konz. [%]	0	0	1	1	1
Mw [g/mol]	190000	189000	21000	20800	20500

Die GPC-Analysen der Prepreg-Matrices zeigen auf, dass die Molekulargewichte der Formulierungen ohne den Einsatz des Reglers um das 10-fache höher ausfallen. Bei den Matrices mit PETMP treten untereinander kaum Differenzen auf. Daher können die Auswirkungen des Katalyse-Systems auf die Molekulargewichte als vernachlässigbar betrachtet werden.

Untersuchungen zur Schmelzviskosität und Gelzeiten

Die Schmelzviskosität steigt mit zunehmendem Molekulargewicht an. So weisen die Rolle 1 und die Rolle 2 die höchsten Viskositätswerte auf, während die Unterschiede zwischen den Rollen 4 und 5 minimal ausfallen. Die Rolle 3 hat anfänglich vor dem Gelpunkt aufgrund der fehlenden flüssigen Epoxy-Komponente des Katalyse-Systems, im Gegensatz zu den Rollen 4 und 5, eine etwas höhere Schmelzviskosität.

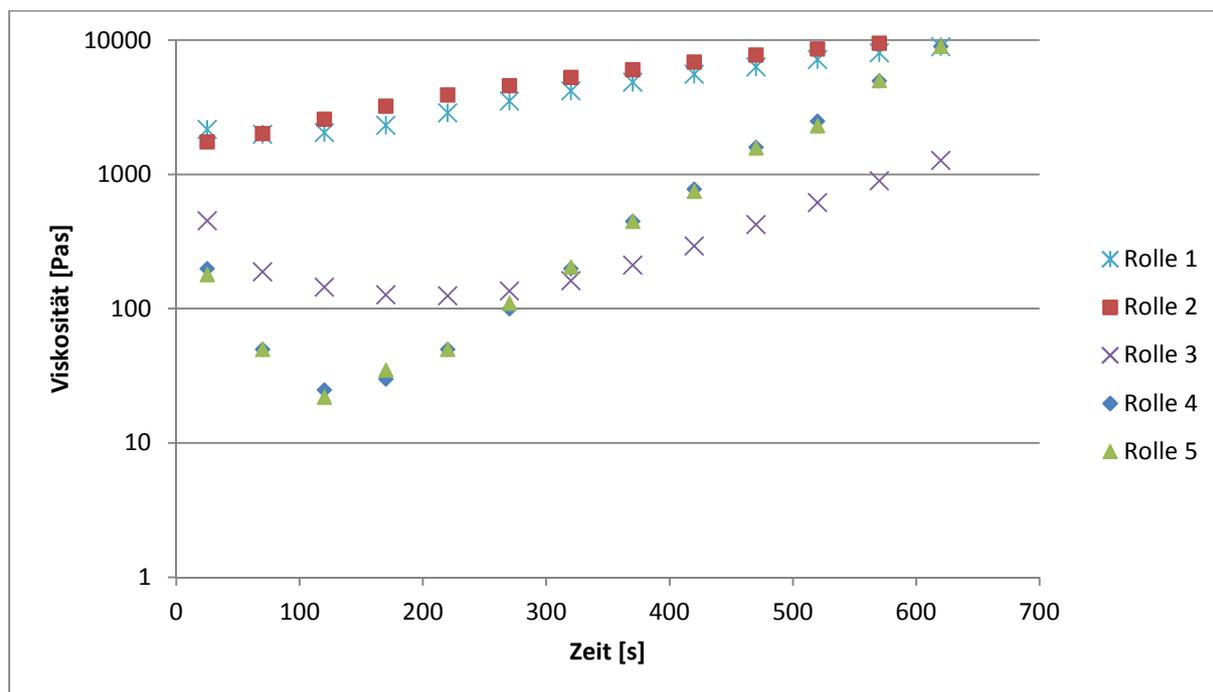


Abbildung 86: Viskositätsveränderungen in Abhängigkeit der Zeit (gemessen bei 185°C isotherm).

Bei den Formulierungen lassen sich auch Unterschiede bei den Gelzeiten feststellen. So steigen die Viskositäten der unkatalysierten Rollen 1 und 2 bei 185°C sofort an, woraufhin das System innerhalb weniger Sekunden geliert. Dieses Verhalten ist im Kapitel 7.1.5.1 beschrieben. Der Gelpunkt wird bei diesen Systemen bereits bei niedrigen Umsätzen erreicht. Die Viskosität der Rollen 3, 4 und 5 sinkt unter dem Einfluss der Temperatur hingegen zunächst ab und steigt erst am Gelpunkt stark an, wobei der Viskositätsaufbau bei den katalysierten Rollen 4 und 5 schneller ist. Insgesamt fällt die Gelzeit bei den katalysierten Systemen der Rollen 4 und 5 wie erwartet kürzer aus, als bei Rolle 3. Die entsprechenden Gelzeiten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 31: Gelzeiten der Prepreg-Matrix.

	Rolle 1	Rolle 2	Rolle 3	Rolle 4	Rolle 5
Katalysiert	nein	ja	nein	ja	ja
PETMP-Konz. [%]	0	0	1	1	1
Gelzeit bei 185°C [s]	20	< 10s	450	115	120

Untersuchungen zur Lagerstabilität der Prepreg-Rollen

Der Einsatz des Katalyse-Systems wirkt sich auch auf die Lagerstabilität der Prepregs aus. Für diese Untersuchung wurden die Rollen 3 und 4 bei 40°C im Lufttrockenschrank gelagert und im wöchentlichen Rhythmus DSC-Messungen aufgenommen. Anhand des Anstiegs der Tg wurde der Beginn der Vernetzung festgestellt.

Wie in der Abbildung 87 zu sehen hat sich die Tg von Rolle 4 nach 7 Wochen Lagerung signifikant erhöht, wohingegen das unkatalysierte System der Rolle 3 auch nach über 12 Wochen keine Veränderungen aufzeigte.

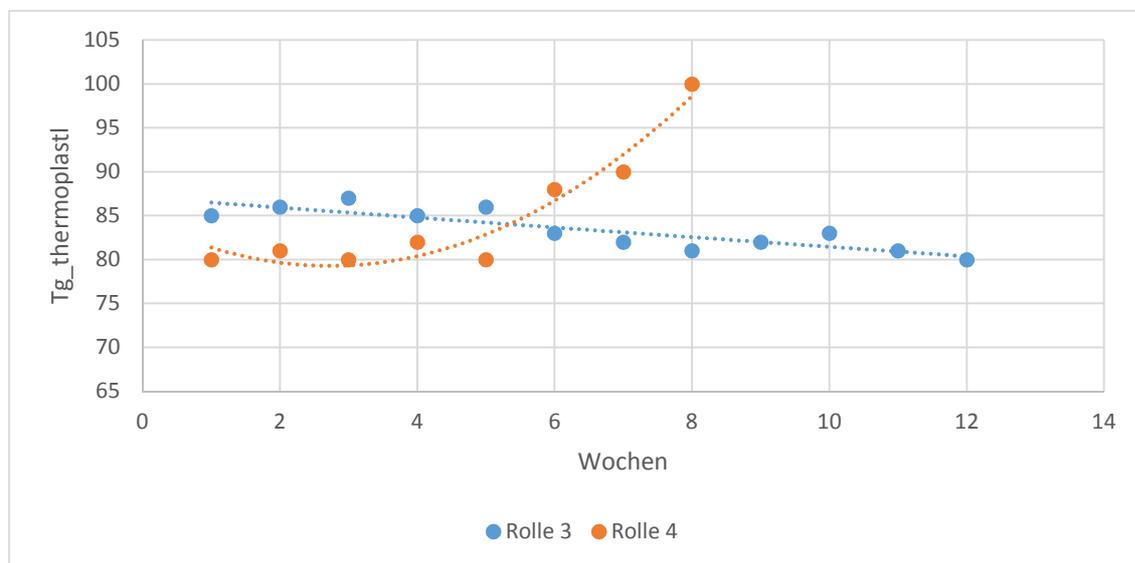


Abbildung 87: Einfluss des Katalyse-systems auf die lagerstabilitäten der Rolle 3 und Rolle 4.

7.2.3 Prepreg Verarbeitung

Aus den im vorangegangenen Kapitel hergestellten Prepregs sollen im weiteren Schritt Lamine gefertigt werden. Dazu werden mehrere Lagen Prepregs aufeinander geschichtet und unter Temperatur und Druck zu Platten verpresst. Hierbei ist die Viskosität der Matrix von entscheidender Bedeutung, denn durch die Viskosität wird bestimmt, inwiefern sich die Grenzflächen der einzelnen Prepreg-Lagen schließen und sich das Laminat somit homogenisieren lässt. Dazu zählt auch das Entweichen von Lufteinschlüssen oder flüchtigen Bestandteilen, was durch den Harzfluss vor Erreichen des Gelpunkts erleichtert wird [15].

In der folgenden Abbildung ist ein Beispiel für den Härtingszyklus eines Prepreg-Bauteils aus der Luftfahrtindustrie dargestellt. Bei steigender Temperatur nimmt die Viskosität der Matrix zuerst stark ab. Hat sie ihr Minimum erreicht, so wird Druck auf das Bauteil ausgeübt. Hier entweichen zuerst Lufteinschlüsse und flüchtige Bestandteile, bevor der Aushärtungsprozess durch eine weitere Erhöhung der Temperatur beschleunigt wird, wobei die Matrix ihren Gelpunkt erreicht und die Viskosität somit wieder ansteigt.

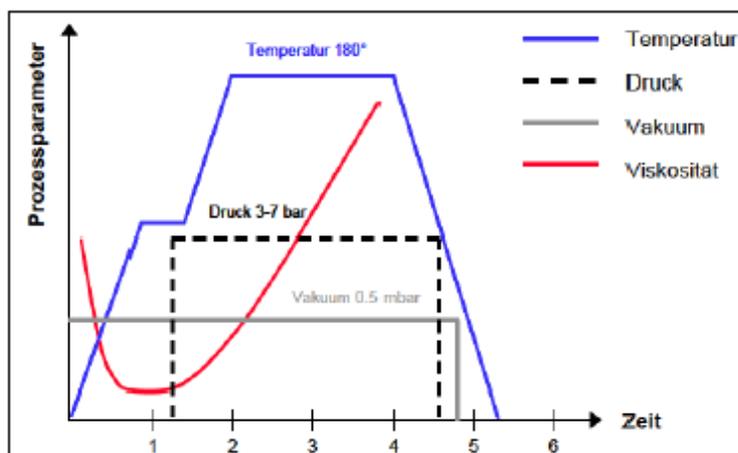


Abbildung 88: Aushärte-Zyklus im Autoklav-Ofen [1].

Um die hergestellten Lamine analysieren und beurteilen zu können, werden zunächst die dazu benötigten Kriterien festgelegt und beschrieben [93].

Formstabilität beim Entformen

Wird das Bauteil der Presse entnommen, so kann es sich dabei aus verschiedenen Gründen verformen. Befindet sich die Matrix des Laminats noch im gummielastischen Gelzustand, reicht dazu die mechanische Belastung durch manuelle Handhabung aus. Doch auch beim Abkühlen des Bauteils können Volumen- und Maßänderungen durch das Schwindungsverhalten vorkommen. Oft hat dies Eigenspannungen im Material zur Folge, die eine Verformung begünstigen.

Um die Formstabilität zu beurteilen wird das Laminat nach der Werkzeugentnahme flach auf eine plane Fläche gelegt und beobachtet, ob Wölbungen erkennbar werden.

Benetzung

Ein Teilprozess der Prepreg-Herstellung ist die Imprägnierung, bei der die Faser möglichst vollständig mit der Matrix durchtränkt wird. Eine unvollständige Imprägnierung führt zur Reduktion der Kraftübertragung an der Grenzfläche zwischen der Matrix und der Faser, wodurch die Festigkeit der Fasern nicht mehr optimal genutzt werden kann.

Sowohl vor als auch nach der Verarbeitung der Prepregs sind diese auf unvollständig imprägnierte und somit trockene Bereiche zu untersuchen und gegebenenfalls auszusortieren.

Blasenbildung

Die Luft zwischen den Prepreg-Lagen muss im Pressvorgang noch vor der Aushärtung vollständig herausgedrückt werden. Ist die Viskosität der Matrix zu hoch, so ist dies nicht möglich und führt zur Blasenbildung, was die Eigenschaften des Laminats negativ beeinflusst. Auch können sich noch Restmonomere im System befinden, die bei der Prepreg-Herstellung nicht vollständig polymerisiert wurden. Wird durch die Temperaturerhöhung z.B. der Siedepunkt von MMA überschritten, ist dieses bestrebt aus dem System zu diffundieren, was aufgrund des im Werkzeug wirkenden Drucks nur bedingt möglich ist und somit auch zur Blasenbildung führt.

Um festzustellen, ob Lufteinschlüsse im Laminat (Glasfaser-Platten) vorhanden sind, kann es zur Beurteilung mit dem Auge gegen eine Lichtquelle gehalten und auf lokale Aufhellungen hin untersucht werden. Für das Auffinden kleinerer Lufteinschlüsse kann ein Ultraschallgerät verwendet werden.

Faserverzug

Durch einen Faserverzug sind die Fasern nicht mehr der Belastungsrichtung entsprechend ausgerichtet, was die mechanischen Eigenschaften des Bauteils stark verringert. Sie können durch Querströmungen der Matrix beim Verpressen oder durch zu hohen Druck entstehen, bei dem das Fasergewebe verzerrt und verschoben wird.

Faserverzüge können festgestellt werden, indem das Laminat gegen eine Lichtquelle gehalten und auf Ungleichmäßigkeiten im Faserverlauf hin untersucht wird. Hier kann ein Haarlineal zur besseren Beurteilung verwendet werden.

Delamination

Delamination bezeichnet das Ablösen der Prepreg-Lagen voneinander und kann auftreten, wenn die einzelnen Lagen beim Verpressen keine stoffschlüssige Verbindung eingehen. Grund hierfür kann eine zu hohe Viskosität der Matrix und ein entsprechend nicht ausreichender Pressdruck sein oder dass eine unvollständige Vernetzung stattgefunden hat. Auch führt eine Blasenbildung zur Delamination, da sie die Prepreg-Lagen während der Vernetzung voneinander trennt.

Um Delaminationen im Laminat festzustellen, wird es unter einer Lichtquelle auf Ablösungen der einzelnen Prepreg-Lagen hin untersucht.

Matrixfluss

Als Matrixfluss wird das Verdrängen der Matrix aus dem Fasertextil in der Presse bezeichnet. Dies kann durch zu hohe Drücke und Temperaturen verursacht werden, so dass die Matrix bei niedriger Viskosität aus dem Verbund gepresst wird. Der Matrixfluss kann jedoch für das

Entweichen von Lufteinschlüssen und flüchtigen Bestandteilen von Wichtigkeit sein. Um einen Matrixfluss festzustellen, werden die Randbereiche des Laminats untersucht.

7.2.3.1 Methode zur Qualitätsbeurteilung der Lamine

Zunächst werden die in Kapitel 7.2.3 gestellten Anforderungen mit Hilfe der in der Tabelle 32 dargestellten Präferenzmatrix gewichtet, um die Qualität der hergestellten Lamine zu beurteilen. Die mechanischen Eigenschaften werden hierbei nicht berücksichtigt, da die Vergleichbarkeit der Lamine nur unter bestimmten Bedingungen gegeben ist, die hier nicht bei allen bewerteten Laminen eingehalten werden konnten.

Tabelle 32: Präferenzmatrix zur Beurteilung der Gewichtung mit den Anforderungen an die Lamine.

Punkteverteilung 2 Zeilenkriterium wichtiger als Spaltenkriterium 1 Zeilenkriterium gleich wichtig wie Spaltenkriterium 0 Spaltenkriterium wichtiger als Zeilenkriterium	Formstabilität beim Entformen	Benetzung	Blasenbildung	Faserverzug	Delamination	Matrixfluss	Summe	Gewichtsfaktor (normiert)
Formstabilität beim Entformen	1	0	0	0	0	0	1	0,03
Benetzung	2	1	0	1	0	2	6	0,17
Blasenbildung	2	2	1	1	2	2	10	0,28
Faserverzug	2	1	1	1	2	2	9	0,25
Delamination	2	2	0	0	1	2	7	0,19
Matrixfluss	2	0	0	0	0	1	3	0,08
Summe							36	1,00

Durch den Vergleich der Zeilenkriterien mit den Spaltenkriterien wird die Gewichtung der Anforderungen ermittelt. Welches der beiden Kriterien wichtiger ist, wird für jedes Spalten-Zeilen-Paar einzeln entschieden. Hierbei werden dem wichtigeren Kriterium zwei Punkte und dem unwichtigeren null Punkte zugewiesen. In Fällen, in denen beide Kriterien als gleichwertig betrachtet werden, wird jedem Kriterium jeweils ein Punkt vergeben. Um die jeweilige Gewichtung des Zeilenkriteriums zu ermitteln, werden die Punkte jeder Zeile aufsummiert.

Indem die jeweiligen Punkte der Zeilenkriterien auf die Gesamtpunktzahl bezogen werden erfolgt die Normierung [93].

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Beurteilung der Anforderungen anhand eines Bewertungssystems mit den Dezimalnoten eins (sehr gut) bis sechs (ungenügend). Um Mehrdeutigkeit in der Interpretation der Noten bzw. in ihrer Aussage über die jeweiligen Anforderungen zu vermeiden, werden in der folgenden Tabelle die spezifischen Aussagen jeder Note definiert.

Tabelle 33: Bewertungsskala der Anforderungen an die Lamine.

Bewertung mit Vergabe von Noten						
	1	2	3	4	5	6
Formstabilität beim Entformen	Glasartiger Zustand, keine Änderung der Form erkennbar	-	Glasartiger Zustand, leichte Änderung der Form erkennbar	-	-	Gelartiger Zustand, deutliche Änderung der Form beim Entformen
Benetzung	keine Fehlstellen	-	einzelne trockene Stellen vorhanden	-	-	Großflächige trockene Stellen vorhanden
Blasenbildung	keine Blasen	-	einzelne, feine Blasen			viele Blasen
Faserverzug	Fasern sind parallel zueinander	-	leichte Krümmung im Faserverlauf vorhanden			Fasern sind stark verschoben
Delamination	Gute Lagenhaftung	-	beim leichten Biegen separieren der Lagen			lokale, großflächige Trennung der einzelnen Lagen
Matrixfluss	keine Matrixausfluss	-	wenig Matrixausfluss	-	-	sehr viel Matrixausfluss

7.2.3.2 Beschreibung der verwendeten Prepregs

Um die Abhängigkeiten der Verarbeitungsbedingungen von der Schmelzviskosität und Vernetzungsgeschwindigkeit besser zu verstehen wurden für die weitere Untersuchungen die Prepreg-Rollen 1 und 4 ausgewählt. Diese unterscheiden sich signifikant in der Schmelzviskosität. Außerdem ist die Rolle 4 katalysiert, sodass hier eine viel schnellere Vernetzung im Vergleich zu Rolle 1 durchgeführt werden kann. Dadurch kann untersucht werden, wie der ausgeübte Druck von der Vernetzungstemperatur bzw. von der Schmelzviskosität abhängt und ab welchem Umsatz, der eine Funktion von Zeit und Temperatur ist, ein stabiles Laminat mit guter Qualität hergestellt werden kann.

Vor ihrer Weiterverarbeitung wurden die Rollen auf flüchtige Anteile untersucht. Die flüchtigen Anteile können hier die Restmonomere (MMA, HPMA) sowie Wasser und das Zersetzungsprodukt CO_2 des Restgehalts an Initiators sein.

Dazu wurden zuerst einzelne Lagen der Rolle 1 und 4 im Ofen bei 170°C für einer Stunde gelagert und jeweils vor und nach der Behandlung gewogen. Es wurde jeweils ein Verlust von 1,5 Massenprozent durch die thermische Behandlung beobachtet. Durch TGA-Messungen wurde ebenfalls bestätigt, dass sich bei einer isothermen Behandlung bei 170°C in einer Stunde jeweils 2,0% Masseverlust ergeben. In Abbildung 89 ist beispielhaft der Masseverlust der Rolle 1 in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Den größten Verlust erfährt das Material in den ersten 10 Minuten.

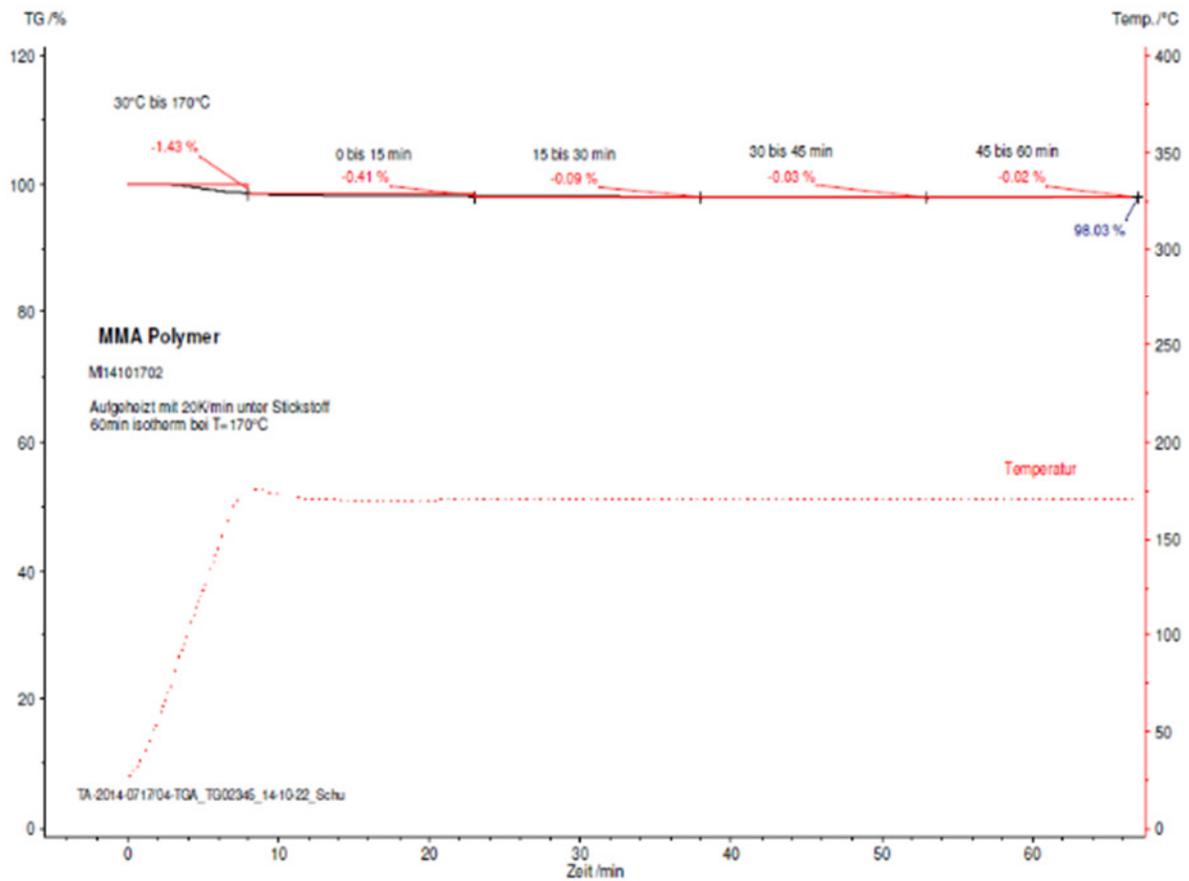


Abbildung 89: Ergebnis der TGA-Messung von der Rolle 1.

Um festzustellen, ob es sich bei der Flüchte um die Restmonomere handelt, werden die flüchtigen Bestandteile mit einer GC Analyse untersucht. Anhand der Messungen waren allerdings nur sehr geringe Restmonomer-Gehalte vorhanden (Rolle 1 mit 0,3% MMA und 0,1% HPMA und Rolle 4 mit 0,2% MMA und 0,1% HPMA). Es wird vermutet, dass es sich bei der Flüchte um Feuchtigkeit handelt. Um die Blasenbildung durch die Flüchte zu umgehen, wurden daher im Weiteren alle Prepreg-Lagen vor dem Verpressen im Ofen ohne Vakuum für 10 min bei 100°C getrocknet, um die eventuell noch vorhandenen Restmonomere vor der eigentlichen Vernetzungsreaktion auszutreiben.

7.2.3.3 Auswertung der Pressversuche

In diesem Abschnitt werden die ausgewählten Rollen (Rolle 1 und 4) bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen verpresst und die Lamine nach der Matrix-Methode beurteilt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 34 und Tabelle 35 zu finden.

Tabelle 34: Bewertungsmatrix mit den jeweiligen Versuchsbedingungen bezogen auf die Rolle 1.

					Formstabilität beim Entformen	Benetzung	Blasenbildung	Faserverzug	Delamination	Matrixfluss	Gesamtbewertung
Gewichtung (Summe=1)					0,03	0,17	0,28	0,25	0,19	0,08	1,00
Versuche mit der Rolle 1											
Vorbehandlung		Vernetzung									
Zeit [min]	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Zeit [min]	Temperatur [°C]							
10	100	2	60	185	6	6	6	1	6	1	4,33
10	100	5	60	185	6	6	6	1	6	1	4,33
10	100	10	60	185	6	5	5	1	5	1	3,69
10	100	15	60	185	6	4	4	1	4	1	3,06
10	100	17	60	185	6	3	3	1	3	1	2,42
10	100	20	60	185	6	2	2	1	2	1	1,78
10	100	30	60	185	6	1	1	1	1	6	1,56
10	100	2	60	145	6	6	6	1	6	1	4,33
10	100	5	60	145	6	6	6	1	6	1	4,33
10	100	10	60	145	6	6	6	1	6	1	4,33
10	100	15	60	145	6	6	6	1	6	1	4,33
10	100	17	60	145	6	6	6	1	6	1	4,33
10	100	20	60	145	6	6	6	1	6	1	4,33
10	100	30	60	145	6	5	5	1	5	1	3,69

Bei Rolle 1 konnte die Luft zwischen den Prepreg-Lagen erst ab 20 bar und bei 185°C rausgedrängt und/oder komprimiert werden bzw. erst ab 20 bar konnten die Prepreg-Lagen verbunden werden, so dass die Blasenbildung und die Delamination eine bessere Note als 3 aufweisen. Eine Formstabilität beim Entformen im heißen Zustand war bei der Rolle nicht gegeben, da sich alle Lamine beim Entformen verzogen haben. Ein möglicher Grund hierfür

ist, dass die Entformungstemperatur viel höher als die T_g des Laminats liegt. Trotz des verwendeten hohen Drucks war kein Faserverzug festzustellen. Offenbar hält die hochviskose Matrix die Fasern zusammen, so dass sich diese unter Druck nicht verschieben können. Der Matrixfluss trat erst bei 30 bar und 185°C auf. Trägt man die Laminatqualität gegen Druck und Temperatur auf, wird folgendes Diagramm erhalten:

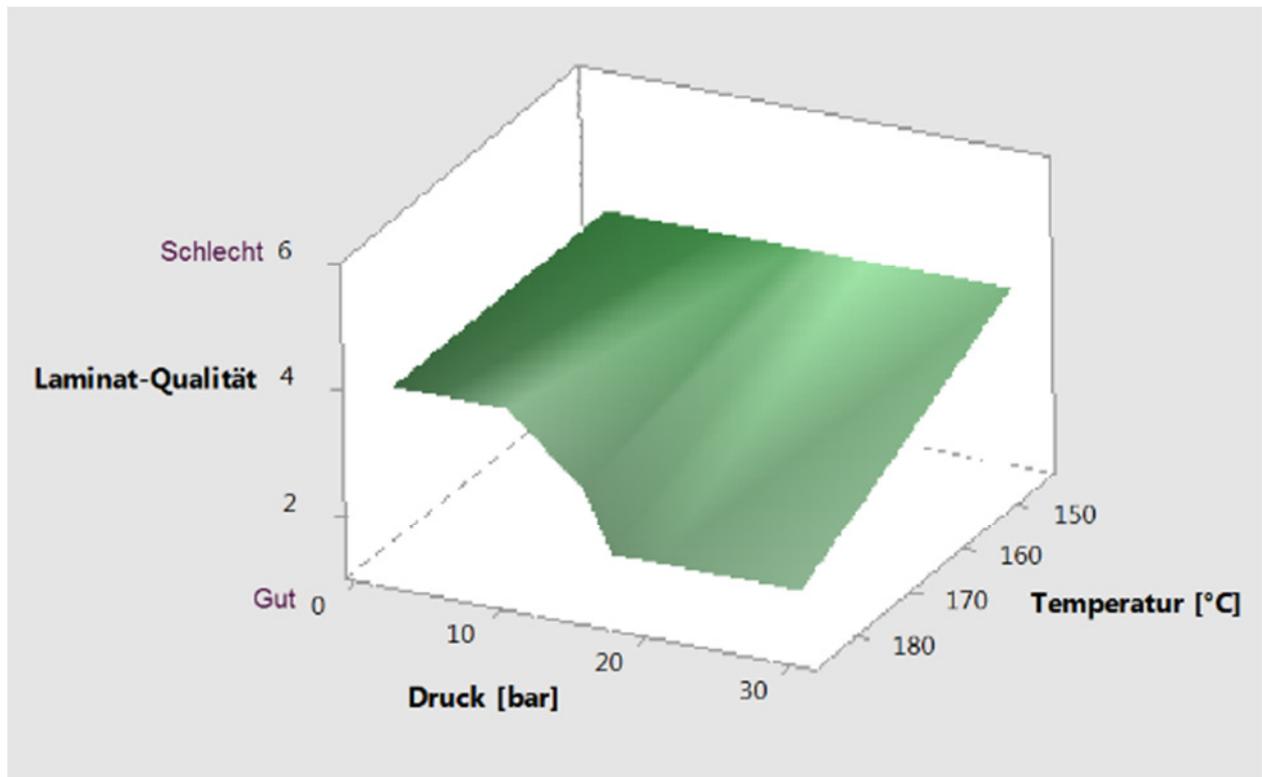


Abbildung 90: Laminat-Qualität der Rolle 1 in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

In dem Diagramm ist deutlich zu sehen, dass die optimalen Pressbedingungen für die Rolle 1 zwischen 20 und 30 bar und bei 185°C liegen.

Bei Rolle 4 wurden die gleichen Pressbedingungen verwendet. Die Formstabilität schnitt auch hier bei 185°C schlecht ab. Jedoch ist die Formstabilität im Vergleich zu Rolle 1 bei 145°C verbessert. Der Unterschied zwischen den Rollen lag nicht nur in der Viskosität, sondern darin, dass Rolle 4 zudem katalysiert ist. Bei einem ausreichenden Vernetzungsgrad und kleiner Differenz zwischen Entformungstemperatur und T_g des Laminates verzieht sich das Laminat somit weniger. Bei 185°C ab 20 bar und bei 145°C ab 30 bar kommt es zum Faserverzug. Jedoch reichen niedrigere Drücke nicht aus, um die Lagen ausreichend zu verbinden. Wie bei

der Rolle 1 war hier wieder ganz geringer Matrixfluss zu beobachten. Ein Trend zwischen Matrixfluss und Blasenbildung war nicht festzustellen.

Tabelle 35: Bewertungsmatrix mit den jeweiligen Versuchsbedingungen bezogen auf die Rolle 4.

					Formstabilität beim Entformen	Benetzung	Blasenbildung	Faserverzug	Delamination	Matrixfluss	Gesamtbewertung
Gewichtung [Summe=1]					0,03	0,17	0,28	0,25	0,19	0,08	1,00
Versuche mit der Rolle 4											
Vorbehandlung		Vernetzung									
Zeit [min]	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Zeit [min]	Temperatur [°C]							
10	100	2	60	185	6	6	6	1	6	1	4,33
10	100	5	60	185	6	6	5	1	5,5	1	3,96
10	100	10	60	185	6	3	2	1	3	1	2,14
10	100	15	60	185	6	2	1,5	1	1,5	1	1,54
10	100	17	60	185	6	1	1	1	1	1	1,14
10	100	20	60	185	6	3	1	5	1	1	2,47
10	100	30	60	185	6	6	6	6	6	6	6
10	100	2	60	145	6	6	6	1	6	1	4,33
10	100	5	60	145	6	6	6	1	6	1	4,33
10	100	10	60	145	3	4	4	1	4	1	2,97
10	100	15	60	145	3	4	3	1	3	1	2,5
10	100	17	60	145	3	4	2	1	2	1	2,03
10	100	20	60	145	3	1	1	1	1	1	1,06
10	100	30	60	145	3	6	1	6	5,5	1	4,01

Trägt man wieder die Temperatur und den Druck gegen die Laminatqualität auf, wird das folgende Diagramm für die Rolle 4 erhalten:

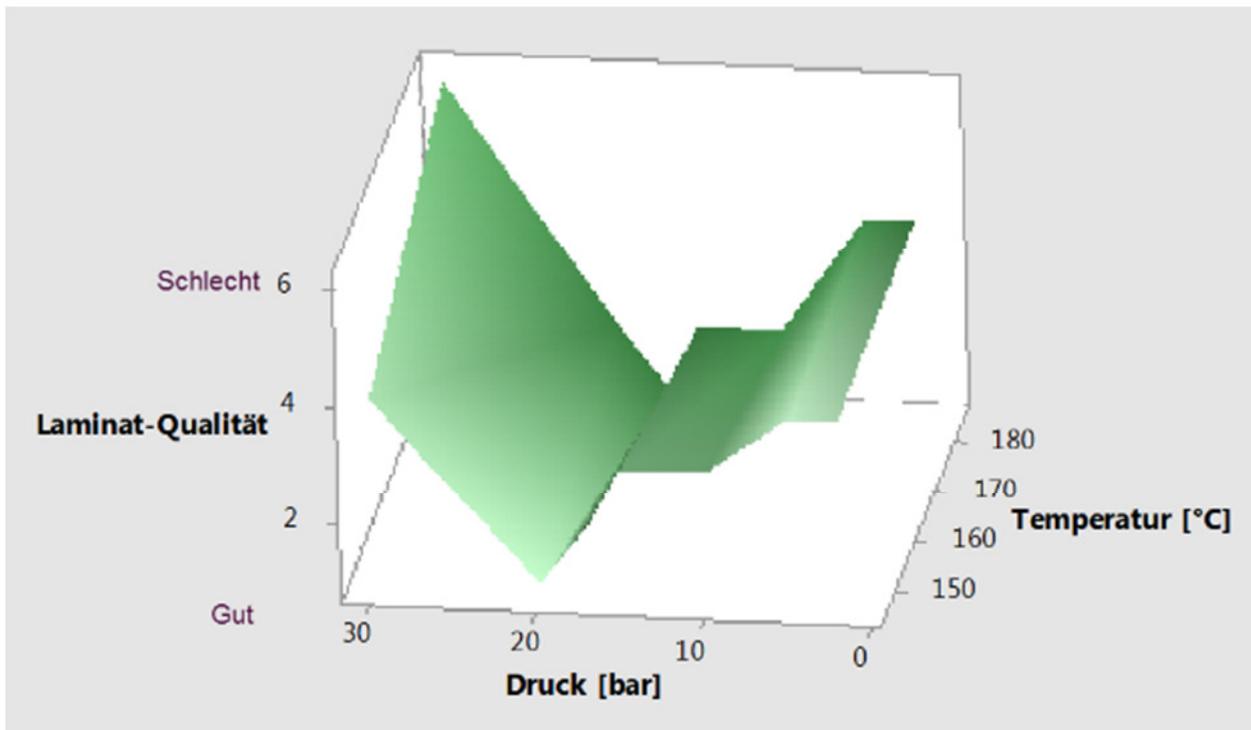


Abbildung 91: Laminat-Qualität der Rolle 4 in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

Aus dem Diagramm ist zu entnehmen, dass die optimalen Bedingungen für Rolle 4 bei 185°C und 17 bar liegen.

Insgesamt kann man sagen, dass sowohl Rolle 4 als auch Rolle 1 eine höhere Viskosität bei der Verarbeitungstemperatur als die Standard Epoxy-Harze aufweisen [15], sodass hier kein Druckprofil, wie in Abbildung 68 gezeigt, gefahren werden muss.

7.2.4 Composite Charakterisierung

7.2.4.1 Validierung der Methode

In Kapitel 7.2.2.3 wurde gezeigt, dass der Faservolumengehalt der hergestellten Prepreg-Rollen im Verlauf der kontinuierlichen Imprägnierung geringer wird. Werden unter denselben Bedingungen Lamine aus diesen Rollen hergestellt, erhält man bei gleichbleibender Lagenanzahl daher dickere Lamine bzw. einen anderen Faservolumenanteil. Um die mechanischen Eigenschaften miteinander vergleichen zu können, sollten die Rollen bei gleicher Lagenanzahl denselben Faservolumenanteil aufweisen.

Bevor der Einfluss der Prozessparameter auf die mechanischen Eigenschaften untersucht wird, sollen in diesem Abschnitt die Toleranzen der Dickenunterschiede bzw. des Faservolumengehaltes anhand von Biegeprüfungen nach Norm DIN EN ISO 14125 diskutiert werden. Dafür wurden 11 Lagen des Prepregs aus der Rolle 4 für eine Stunde bei 185°C und 17 bar verpresst. Der Druck wurde über die Zeit konstant gehalten. Die Rolle 4 zeigte die größte Abweichung bei den hergestellten Prepregs (siehe Abbildung 85), wobei die Faservolumengehalts-Werte zwischen 41-50% lagen.

Der Faservolumengehalt wurde zum einen über die gemessene Dicke mit der Gleichung 23 berechnet, zum anderen durch das Veraschen experimentell bestimmt:

$$V_f = \frac{n \cdot A_f}{p_f \cdot t} \quad \text{Gleichung 23}$$

n	Lagenanzahl
A _f	Flächengewicht der Faser [g/m ²]
p _f	Faserdichte [g/cm ³]
t	Laminatdicke

Tabelle 36: Lamine mit unterschiedlichen Dicken und Faservolumengehalte.

t [mm]	V _f berechnet [%]	V _f gemessen [%]
1,88±0,2	50	48±3
2,02±0,2	46,5	44±2
2,12±0,2	46	47±2
2,30±0,2	41	38±3

Hier zeigte sich, dass zum einen durch die unterschiedliche Faservolumengehaltsverteilung im Prepreg und zum anderen durch den Matrixfluss unterschiedliche Faservolumengehalte im Laminat erhalten werden. Die experimentell bestimmten Werte sind ca. 2% niedriger als die berechneten, welches durch die Lufteinschlüsse verursacht werden kann. Die Tendenz bleibt hierbei aber gleich. Außer Laminat 2 weichen alle Lamine von der in der Norm geforderten Dicke von 2 mm ab.

Im Anschluss wurden die Biegefestigkeiten der jeweiligen Lamine nach der Norm DIN EN ISO 14125 in 0° Faser-Richtung gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 92 dargestellt.

Zusätzlich wurden die gemessenen Biegefestigkeiten für eine bessere Vergleichbarkeit auf 2 mm Laminatdicke normiert. Für die Normierung wurde die Gleichung von Tsai, Kardos, und Halpin (Gleichung 4) angewandt:

$$p = p_f * v_f + p_m * v_m \quad \text{Gleichung 24}$$

V_f	Volumengehalt der Faser
V_m	Volumengehalt der Matrix
p_f	Biegefestigkeit der Faser
p_m	Biegefestigkeit der Matrix

Für die Berechnung wurde nach dem Leitfaden in Kapitel 2.1 verfahren. Eine beispielhafte Berechnung der Normierung für Laminat 1 ist folgende:

- Für die Biegefestigkeit der Matrix wurde bereits in Kapitel 6.1.6.6 ein Wert von 156 MPa bestimmt.
- Der FGV von Laminat 1 beträgt 50%
- Die Biegefestigkeit für 50% Faservolumengehalt beträgt 1190 MPa

Setzt man nun die Werte in die Gleichung ein, kann die unbekannte Biegefestigkeit der Faser berechnet werden:

$$1190 \text{ MPa} = p_f * 0,5 + 156 \text{ MPa} * 0,5$$

$$p_f = 2224 \text{ MPa}$$

Mit diesem Wert kann nun die Biegefestigkeit für 2 mm dicke Lamine berechnet werden. Wie bei Laminat 2 soll der Faservolumengehalt für 2 mm dicke Lamine mit 11 Prepreg-Lagen 46,5% betragen, was als Ziel- Faservolumengehalt für die Rechnung angenommen wird.

$$p = 0,465 * 2224 \text{ MPa} + 0,535 * 156 \text{ MPa}$$

$$p = 1117,6 \text{ MPa}$$

Die normierten Biegefestigkeiten sind als rote Punkte in der Abbildung 92 eingezeichnet.

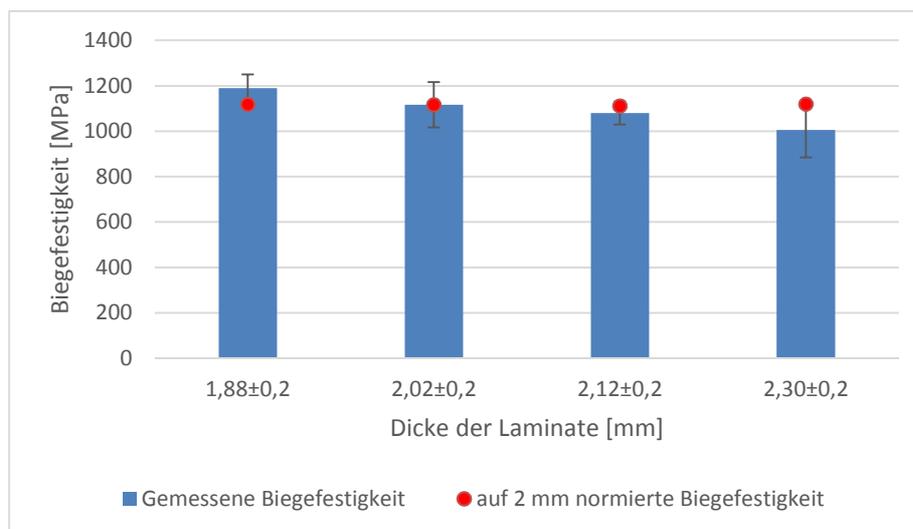


Abbildung 92: Biegefestigkeiten von Laminaten mit unterschiedlicher Laminatdicke.

Der Mittelwert der Biegefestigkeiten sinkt wie erwartet mit der Reduzierung des Faservolumengehaltes. Je dünner das Laminat ist, desto höher ist der Mittelwert. Betrachtet man die Standardabweichung der Biegefestigkeiten für alle Lamine, ist festzustellen, dass trotz der unterschiedlichen Faservolumengehalte die Werte auf demselben Niveau liegen. Auf der anderen Seite liegen die normierten Werte bei dem gleichen Wert für alle Lamine. Die Erklärung hierfür lässt sich aus der theoretischen Mikromechanik ableiten: sobald die Faservolumengehalte gleich gehalten werden, zeigen Lamine mit der gleichen Matrix und Faser dieselben Eigenschaften [26], auch wenn diese unter unterschiedlichen Bedingungen hergestellt sind. Vorausgesetzt ist hier allerdings, dass der Aushärtungsgrad der Matrix bei allen Laminen gleich ist.

Fazit: Für die weiteren Versuche wird aus dieser Studie abgeleitet, dass, wenn die Differenz des Faservolumengehalts unter 10% liegt, die Eigenschaften der Lamine verglichen werden dürfen. Liegt diese jedoch über 10%, sollte eine Normierung durchgeführt werden.

7.2.4.2 Mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Pressparameter

Auswirkung des Vernetzungsgrades

Wichtig für die Verarbeitung ist auch der Effekt der Vernetzungszeit und somit des Umsatzes auf die mechanischen Eigenschaften. Der Einfluss der Vernetzungszeit wurde anhand der Biegefestigkeiten untersucht. Hierfür wurden 11 Lagen jeweils von Rolle 3 und 4 bei 17 bar Flächendruck unterschiedlich lang bei unterschiedlichen Temperaturen verpresst. Die Schmelzviskosität der Rollen war hierbei vergleichbar. Mit Rolle 4 wurde eine katalysierte Matrix-Formulierung verwendet, welche eine schnelle Vernetzung erlaubt. Die Gelzeiten sind dementsprechend unterschiedlich, bei der Rolle 4 beträgt sie 115s und bei der Rolle 3 450s. Die Faservolumengehalte der Lamine weichen um lediglich 8% voneinander ab, sodass eine

Normierung weiterhin nicht vorgenommen werden musste. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 93 dargestellt.

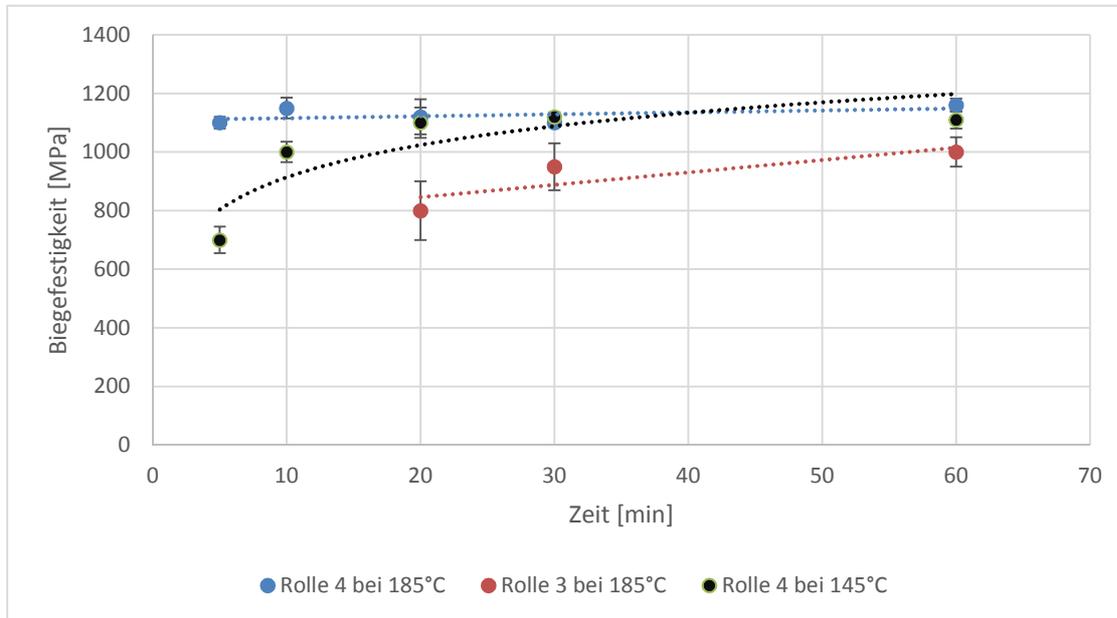


Abbildung 93: Biegefestigkeiten in Abhängigkeit des Aushärtungsgrades.

Hier wird deutlich, dass die katalysierte Rolle 4 bei 185°C und über 5 Minuten Aushärtungszeit konstante Werte für die Biegefestigkeit liefert, während dies bei 145°C erst ab 30 Minuten der Fall ist. Bei der unkatalysierten Rolle 3 wird bei 185°C erst ab 30 Minuten ein Umsatz erreicht, an dem sich Biegefestigkeit nicht mehr weiter erhöht.

7.2.4.3 Benchmark Analyse

In diesem Abschnitt sollen die mechanischen Eigenschaften des Hybrid-Systems mit weiteren Systemen verglichen werden. Als Referenz 1 wurde eine Polyurethan-Matrix und als Referenz 2 eine Epoxy-Matrix verwendet.

Für die Vergleichbarkeit wurde das in Kapitel 7.2.2.1 vorgestellte Biaxial-Gelege mit den Referenzmatrixsystemen getränkt und zu einem Laminat verarbeitet. Nach dem Verpressen wurden DSC-Messungen durchgeführt. Bei den Messungen wurde keine Restenthalpie festgestellt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Systeme bis zu einem maximal möglichen Umsatz vernetzt waren.

Des Weiteren wurden aus der Rolle 5 mit dem Biaxial-Gelege Lamine hergestellt. Dazu wurden sieben Lagen bei 185°C und 17 bar für eine Stunde verpresst und anschließend unter Druck bis 90°C abgekühlt, bevor das Laminat aus der Presse entnommen wurde.

Die Faservolumengehalte wurden über die Dicke der hergestellten Lamine mit Hilfe von Gleichung 23 berechnet.

Bevor die Lamine hinsichtlich der Mechanik untersucht wurden, wurden diese mittels Ultraschallmessungen auf Lufteinschlüsse überprüft. In den Abbildung 94-Abbildung 96 sind die Ultraschallbilder zu sehen:

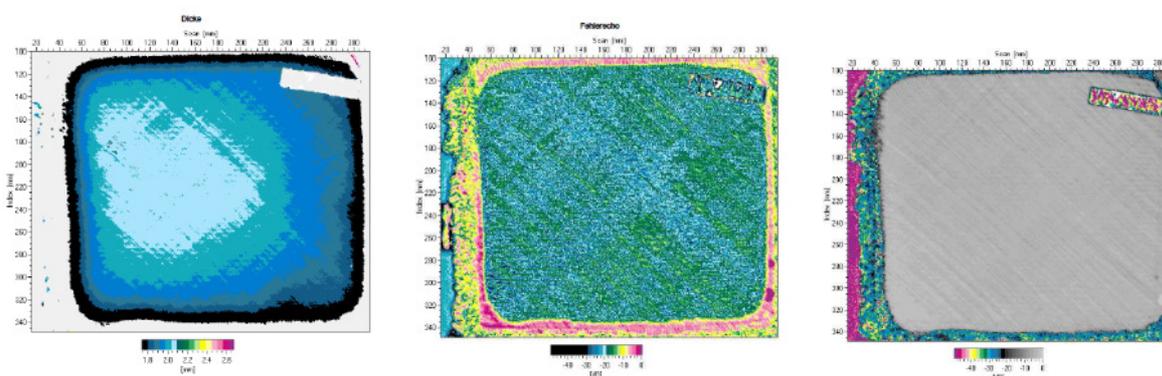


Abbildung 94: Ultraschallaufnahmen der Epoxy Lamine (von links nach rechts: Dicke; Fehlerecho; Rückwandecho).

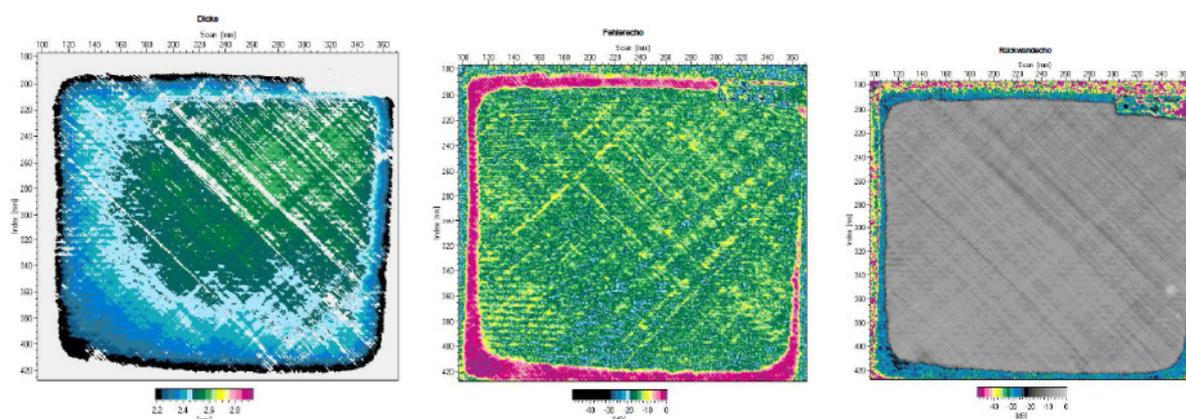


Abbildung 95: Ultraschallaufnahmen der Polyurethan Laminat (von links nach rechts: Dicke; Fehlerecho; Rückwandecho).

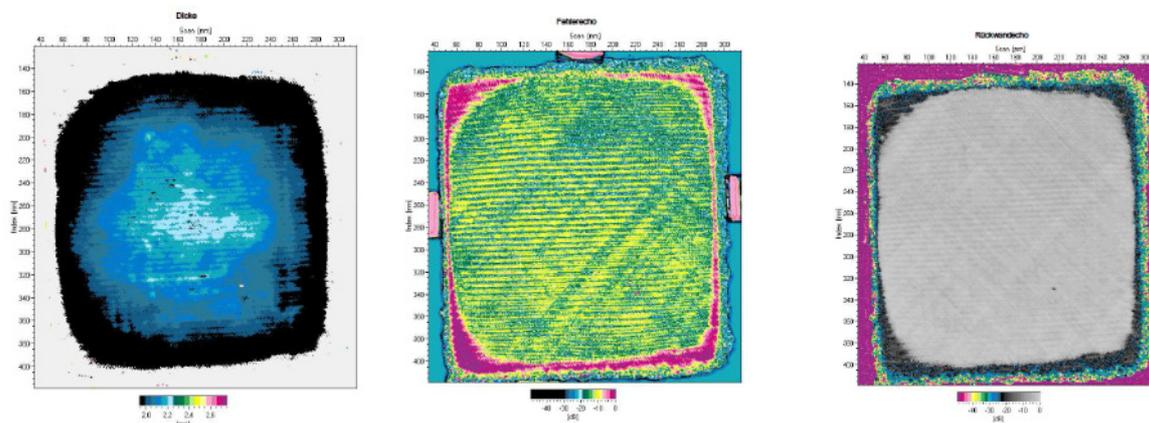


Abbildung 96: Ultraschallaufnahmen der Hybrid-System Laminat (von links nach rechts: Dicke; Fehlerecho; Rückwandecho).

Aus den Aufnahmen in Abbildung 94 bis Abbildung 96 ist zu entnehmen, dass alle verpressten Laminat blasenfrei waren. Die Dicken der Laminat unterscheiden sich allerdings trotz der gleich gehaltenen Lagenanzahl, was zu Unterschieden im Faservolumengehalt führt. Des Weiteren ist zu sehen, dass die Dickenverteilung der Laminat über die Laminat-Fläche nicht homogen war. Deshalb wurde bei der Prüfkörperanfertigung drauf geachtet, dass die Prüfkörper aus den homogenen Bereichen herausgefräst wurden.

Anschließend wurden die mechanischen Kennwerte der FVW in 0° Richtung bestimmt. Dazu wurde mit Hilfe von Zugversuchen (DIN EN ISO 527(-01 & -04)), Druckversuchen (ISO 14126-B1), Biegeversuchen (ISO 14125) und Schubversuchen (DIN EN ISO 14129) der Faserkunststoffverbund normgerecht charakterisiert. Die Herstellung der dazu benötigten

Laminat und Prüfkörper wird in Kapitel 8.1.4 und die Abprüfung in dem Kapitel 8.1.5 beschrieben.

Die Schubfestigkeit ist ein Maß dafür, wie gut sich die Polymermatrix bei Scherung von der Faser löst und erlaubt Rückschlüsse auf die Faser-Matrix-Haftung. Der Prüfkörper mit einer Faserorientierung von $\pm 45^\circ$ wird einer Zugbelastung in 0° -Richtung ausgesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 97 dargestellt. Die Ergebnisse zu den Druckversuchen sind hier nicht dargestellt, da die Prüfkörper auf Grund der inhomogenen Dickenverteilung kein normgerechtes Versagen aufweisen.

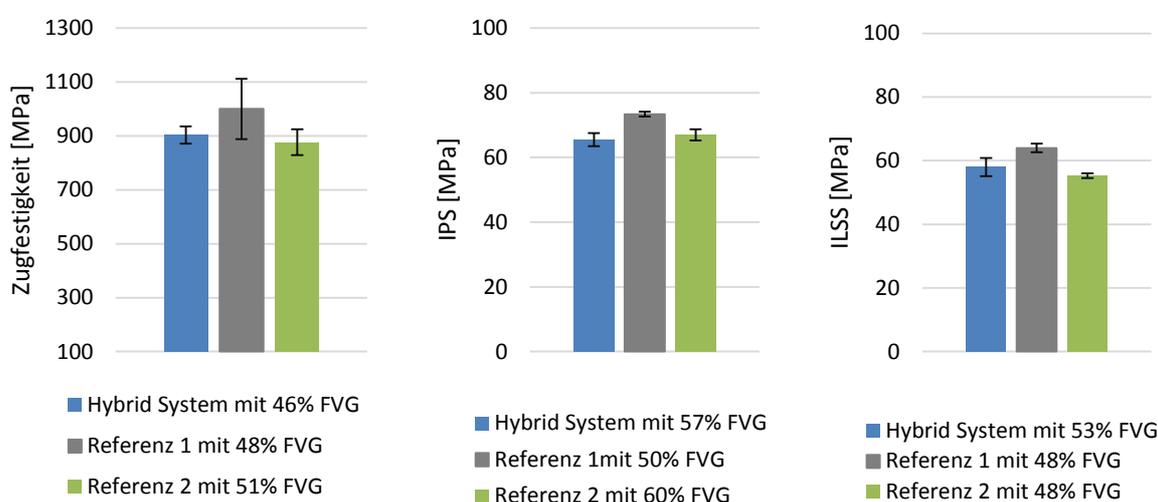


Abbildung 97: Vergleich der mechanischen Eigenschaften (von links nach rechts: Zugfestigkeit; IPS; ILSS).

Vergleicht man die Eigenschaften des Hybridsystems mit den Referenzmaterialien, kann festgestellt werden, dass diese bei gleicher Faserverstärkung ähnliche Eigenschaften liefern.

Chemikalienbeständigkeit

Um die Chemikalienbeständigkeit des Hybridsystems abzuschätzen, wurde die Beständigkeit gegen NaOH-Lauge (5%-ig) und Essigsäure (10%-ig und 30%-ig) getestet. Neben der Chemikalienbeständigkeit ist auch die Wasseraufnahme von Interesse. Standard-Epoxy-Harze nehmen laut Literatur bis zu 1% Wasser, PUR-Systeme und PMMA bis zur 2% auf [94]. Die Versuche wurden wie im Kapitel 8.3 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 98 dargestellt.

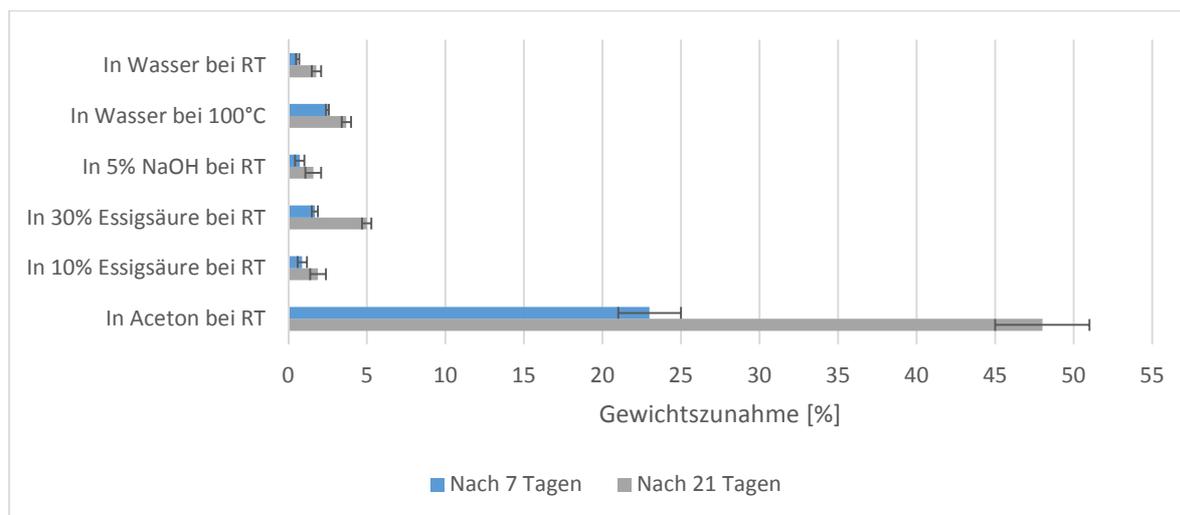


Abbildung 98: Chemikalienbeständigkeit des Hybrid-Systems.

Das neu entwickelte Hybrid-System nimmt nach 21 Tagen 1,8% Wasser auf und liegt damit wie erwartet zwischen PMMA und PU. Es ist jedoch sehr unbeständig gegen organische Lösemittel wie Aceton.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist zu untersuchen, ob sich nach der Wasseraufnahme die mechanischen Eigenschaften ändern. Dafür wurde der Prüfkörper zur Biegeprüfung 7 Tage bei RT im Wasserbad gelagert und anschließend nach Norm DIN EN ISO 14125 geprüft. Die Ergebnisse sind in Abbildung 99 aufgeführt.

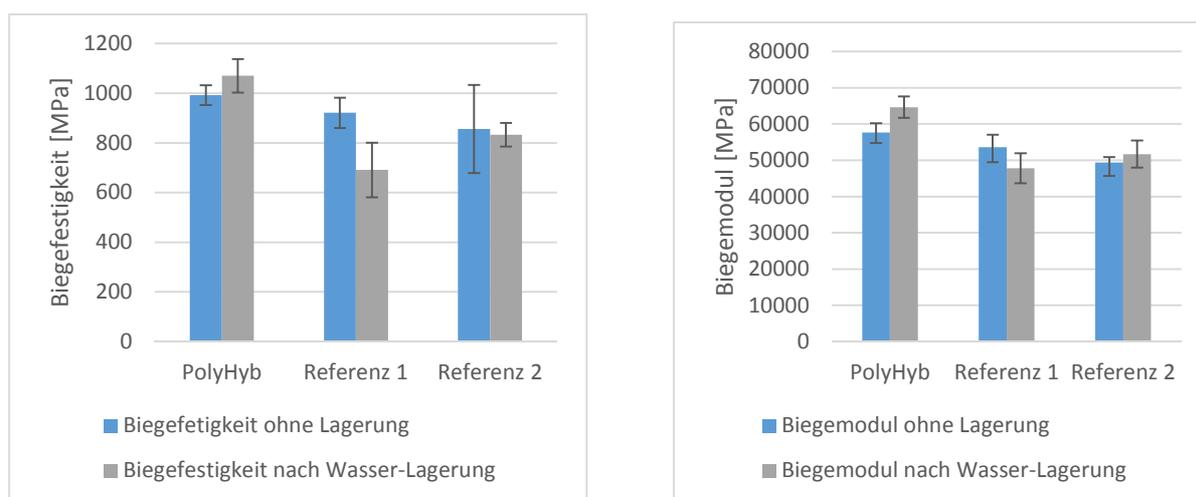


Abbildung 99: Ergebnisse der Biegeversuch nach der Wasserausnahme (links: Biegefestigkeit; rechts: Biegemodul).

Bei dem Referenz-System 1 (PU-System) ist durch die Wasser-Lagerung die Biegefestigkeit um 25% und das Biegemodul um 11% reduziert, was als ein großer Nachteil dieses Systems betrachtet werden kann. Dagegen ändern sich die Biegefestigkeit und das Biegemodul bei dem Hybridsystem und dem Referenzsystem 2 (Epoxy-System) nach der Wasseraufnahmen nicht signifikant, was einen wichtigen Vorteil im Vergleich zu dem Referenz 1 bietet. Hierbei kann der Grund die geringe Hydrophilie des PMMA/PU-Hybrids gegenüber der PU-Matrix sein.

7.2.5 Zusammenfassung der Composite-Entwicklung

Anhand der Matrix-Entwicklung wurde gezeigt, dass durch die Kombination aus Methacrylaten als Reaktivverdünner und Uretdion-Präpolymeren als latente Härter hohe thermische und mechanische Eigenschaften der Reinmatrix realisiert werden können. Die Synthese erfolgt über zwei Reaktionsschritte (1. Polymerisation und 2. Vernetzung), welche unter spezifischen Reaktionsbedingungen gut separiert werden können, womit die Voraussetzung der Verarbeitbarkeit erfüllt wird. Um die so gewonnenen Erkenntnisse auf ihre Eignung für einen fortlaufenden Composite-Herstellungsprozess zu testen, wurde ein Prepreg-Herstellungsverfahren entwickelt, das von der Imprägnierung des Fasermaterials bis hin zur fertigen Rollenware semi-kontinuierlich automatisiert abläuft. Die Anforderungen an die Prepregs und daraus hergestellten Composite sind bereits im Kapitel 5 aufgeführt.

Die größte Herausforderung bei dem Prozess stellte der Einsatz von MMA dar, welches einen sehr hohen Dampfdruck besitzt und leicht flüchtig ist. Daher kommt es bei offenen Prepreg-Prozessen durch die großen Oberflächen zu hohen MMA-Verlusten. Um der Verdampfung entgegen zu wirken sollte daher möglichst in einem geschlossenen System gearbeitet werden. Hierzu wurde in der verwendeten Beschichtungsanlage direkt nach der Imprägnierung Folien über die Quetschwalzen zugeführt, die die Unter- und Oberseite abdecken. Anhand der NCO-Zahl-Bestimmung vor und nach dem Prepreg-Herstellungs-Prozess wurde festgestellt, dass sich der Masseverlust durch den Einsatz der Folien zwar nicht vollständig vermeiden lässt, dieser dadurch jedoch deutlich reduziert werden kann.

Die Verarbeitungszeiten (Topfzeit) und Reaktionszeiten (Taktzeit) der Formulierung wurden anhand von Viskositätsmessungen untersucht. Die gefundenen langen Topfzeiten bei kurzen Polymerisationszeiten sind für einen automatisierten Herstellprozess sehr gut geeignet. Bei den katalysierten Formulierungen kann beobachtet werden, dass die Polymerisation früher beginnt und die Topfzeit somit kürzer ist, obwohl diese nur die Vernetzung beschleunigen soll.

Der Einsatz des Katalyse-Systems wirkt sich auch auf die Lagerstabilität der Prepregs aus. So beginnt das katalysierte Matrix-System eine Vernetzung nach 7 Wochen Lagerzeit bei

Raumtemperatur, wohingegen das unkatalysierte System nach über 12 Wochen keine Veränderungen zeigt.

Bei den hergestellten Prepreg-Rollen wurde festgestellt, dass der Faservolumengehalt über die Länge der Rolle hinweg abnimmt. Dies kann mehrere Gründe haben. Zum einen ist ein Verstellen der Quetschwalzen durch die auf sie einwirkenden Ziehkräfte möglich. Zum anderen kann beim Aufwickeln der Rolle, aufgrund des Wickeldrucks, Matrix seitlich heraustreten. Die dadurch entstehenden Unterschiede liegen jedoch unter 10%.

Des Weiteren wurden aus hergestellten Prepregs Lamine gefertigt. Dazu wurden mehrere Lagen Prepreg aufeinander geschichtet und unter Temperatur und Druck zu Platten verpresst. Hier wurde beim Verpressen bei allen Prepregs Blasenbildung beobachtet, weswegen die Prepreg-Rollen auf flüchtige Anteile mithilfe der GC- und TGA-Analysen untersucht wurden. Hierbei wurden die flüchtigen Anteile als $<0,5\%$ der Restmonomere (MMA, HPMA) und $<1,5\%$ Wasser und das Zersetzungsprodukt CO_2 als Restgehalt des Initiators detektiert. Um die Blasenbildung durch die Flüchte zu umgehen, wurden alle Prepreg-Lagen vor dem Verpressen im Ofen ohne Vakuum für 10 min bei 100°C vorbehandelt.

Um die Abhängigkeiten der Verarbeitungsbedingungen von der Schmelzviskosität und Vernetzungsgeschwindigkeit besser zu verstehen, wurde eine katalysierte Prepreg-Rolle mit einer unkatalysierten Prepreg-Rolle verglichen. Diese unterschieden sich zusätzlich in der Schmelzviskosität. Die optimalen Pressbedingungen für die Prepreg-Rolle mit der höheren Schmelzviskosität liegen zwischen 20 und 30 bar und bei 185°C . Für die Prepreg-Rolle mit der niedrigeren Schmelzviskosität betragen die Werte 185°C und 17 bar Press-Druck. Außerdem zeigten die Rollen eine höhere Schmelzviskosität bei der Verarbeitungs-Temperatur als die Standard-Epoxy-Harze, sodass hier kein Druckprofil gefahren werden muss.

Die benötigte Taktzeit für eine vollständige Aushärtung wurde anhand von Dreipunktbiegeversuchen ermittelt. Es wurde festgestellt, dass die katalysierte Rolle bei 185°C bereits ab 5 Minuten Aushärtungszeit konstante Werte für die Biegefestigkeit liefert, während dies bei 145°C erst nach 30 Minuten der Fall ist. Bei der unkatalysierten Rolle wird bei 185°C erst ab 30 Minuten ein Umsatz erreicht, ab dem sich die Biegefestigkeit nicht mehr weiter erhöht.

Durch Validierungsversuche wurde der Effekt von Schwankungen im Faservolumengehalt auf die Biege-Eigenschaften untersucht. Es wurde aus dieser Studie abgeleitet, dass, wenn die Differenz des Faservolumengehalts unter 10% liegt, die Eigenschaften der Lamine verglichen werden dürfen. Liegt diese jedoch über 10%, sollte eine Normierung durchgeführt werden.

Vergleicht man die Eigenschaften mit denen der Referenzmaterialien, kann festgestellt werden, dass diese bei gleicher Faserverstärkung ähnliche Eigenschaften liefern und die Composite aus dem Hybrid-System somit konkurrenzfähig sind.

Anhand dieses Kapitels ist damit eindeutig aufgezeigt worden, dass alle Anforderungen, die im Kapitel 5 aufgeführt sind, durch die eingesetzte Formulierung erfüllt werden können.

8. Experimentelles

8.1 Versuchsanleitung

8.1.1 Durchführung der Titrationsen zur NCO-Zahl Bestimmung

Um äquimolare Mengen der Isocyanat- und Hydroxylgruppen einzustellen, wird der NCO-Anteil bzw. die NCO-Zahl des Urettdion-Präpolymers benötigt. Die NCO-Zahl wird über die (Rück-)Titration der Reaktion eines Amins ((Di-)Butylamin) mit den Isocyanatgruppen mit Salzsäure (HCl) mit einem optischen Indikator bestimmt [14].

Als Indikator wird hier Bromphenolblau eingesetzt, der die Lösung bei einem pH-Wert von 3,0 grünlichgelb, bei 3,4 grün und bei 4,6 blauviolett färbt [95].

Es können drei unterschiedliche NCO-Gehalte / NCO-Zahlen definiert werden. Diese sind:

- NCO_{frei} -Zahl: Sie gibt die Anzahl an, wie viele NCO-Gruppen nach der Urettdion-Präpolymer-Herstellung vorhanden sind. Nach der Präpolymerherstellung wird gewünscht, dass keine NCO-Gruppen vorhanden sind.
- NCO_{latent} -Zahl: Sie gibt die Anzahl an, wie viele NCO-Gruppen als Urettdion-Ring geblockt sind bzw. die dann bei der Urettdion-Ring-Öffnung frei werden.
- NCO_{gesamt} -Zahl: Sie gibt die Anzahl an, wie viele NCO-Gruppen insgesamt für die Vernetzung zur Verfügung stehen und ergeben sich aus der Summe von NCO_{frei} und NCO_{latent} . Sind die Präpolymere hydroxyl-terminiert, reagieren diese mit NCO-Gruppen, die nach der Urettdion-Spaltung frei werden. Man erhält diesem Fall weniger NCO-Gruppen zu weiteren Vernetzungs-Reaktionen. So kann der Wert für die NCO_{gesamt} -Zahl niedriger als der für NCO_{frei} -Zahl liegen.

Vor der Bestimmung der einzelnen NCO-Zahlen werden zunächst Blindwerte für die Titration von (Di-)butylamin mit 1 Molarer HCl bestimmt, die dann in die weiteren Rechnungen eingehen. Das (Di-)butylamin wird vor der Titration mit 25 ml Toluol und 100 ml Isopropanol gemischt.

8.1.1.1 Bestimmung der NCO_{frei} -Zahl

Zu der Bestimmung des NCO_{frei} -Werts werden 3 g der Probe (die Mischung aus Uretdion-Präpolymer und MMA) in 100 g Isopropanol und 25 g Toluol gelöst und mit einem definierten Überschuss an Di-n-Butylamin versetzt und anschließend für 10 min gerührt. Hier reagiert Di-n-Butylamin mit freien Isocyanat-Gruppen zu einem Harnstoffderivat, wobei die Uretdion-Ringe unberührt bleiben. Die Lösung wird dann zum Schluss gegen 1 Molare HCl titriert. Die NCO_{frei} -Zahl kann nun mit Hilfe der Gleichung 25 berechnet werden:

$$NCO_{frei} = \frac{(b - a) * 4,2}{E} \quad \text{Gleichung 25}$$

b verbrauchte Salzsäure in ml für den Blindwert

a verbrauchte Salzsäure in ml für die Probe

E Einwaage der Probe in g

8.1.1.2 Bestimmung der NCO_{latent} -Zahl

Zu der Bestimmung der NCO_{latent} werden 3 g der Probe (die Mischung aus Uretdion-Präpolymer und MMA) wieder in dem Lösemittel-Gemisch aus 100 g Isopropanol und 25 g Toluol gelöst. Danach wird diese mit einem Überschuss an Butylamin und ein Tropfen DBTL (Katalysator) versetzt und anschließend für 3 Stunden bei RT gerührt. Dabei reagiert das Butylamin mit frei werdenden Isocyanat-Gruppen zu einem Biuretderivat. Die Lösung wird dann zum Schluss gegen 1 molare HCl titriert. Die NCO_{latent} -Zahl kann nun durch den so bestimmten Wert mit der Gleichung 26 berechnet werden:

$$NCO_{latent} = 2 * \left(\frac{(b - a) * 4,2}{E} - NCO_{frei} \right) \quad \text{Gleichung 26}$$

b verbrauchte Salzsäure in ml für den Blindwert
a verbrauchte Salzsäure in ml für die Probe
E Einwaage der Probe in g

8.1.1.3 Bestimmung der $\text{NCO}_{\text{gesamt}}$ -Zahl

Zu der Bestimmung der $\text{NCO}_{\text{gesamt}}$ -Zahl wird die Probe in o-Chlorbenzol gelöst und unter Rückflusskühlung bei 180°C für eine Stunde erhitzt. Danach wird die Mischung mit einem definierten Überschuss an Di-n-Butylamin versetzt. Die Lösung wird anschließend gegen 1 Molare HCl titriert. Die $\text{NCO}_{\text{gesamt}}$ -Zahl kann nun durch so den bestimmten Wert mit der Gleichung 25 berechnet werden.

8.1.2 Herstellung der Matrix-Lösung

Für die Stammlösung werden die Einsatzstoffe in eine Glasflasche in der Reihenfolge Uretdion-Präpolymer (erhältlich als 60%ige Lösung in MMA), HPMA und MMA eingewogen. Das MMA wird als letzte Komponente dazugegeben, um den MMA-Verlust möglichst gering zu halten. Die Glasflasche mit den Komponenten wird dann über Nacht auf einer Rollbank homogenisiert.

Wird die Matrix katalysiert, werden dazu die weiteren Katalyse-Komponenten TEAB, PT 912 und Oxalsäure dazugegeben und mit einem Speed-Mixer kurz homogeniert.

Da TEAB sehr hygroskopisch ist, muss die Einwaage möglichst schnell durchgeführt werden.

Die Peroxide (Feststoffe) werden kurz vor dem Prozess in den entsprechenden Mengen dazugegeben und mit Hilfe eines Speed-Mixers in wenigen Minuten vermischt und gelöst.

8.1.3 Reinmatrixplatten Herstellung

Für die Herstellung der sogenannten Reinmatrixplatten werden zwei mit Teflon-Spray beschichtete Glasplatten über eine 5 mm dicke Silikonschnur mit Klammern dicht verbunden. Der gesamte Aufbau wird mit Klammern an einem Stativ befestigt. Anschließend wird der Spalt zwischen den Glasplatten über eine Einmalspritze mit Matrix befüllt (siehe Abbildung 100). Somit werden freie Oberflächen beim Umfüllen und Aushärten der Matrix möglichst vermieden, was den Masseverlust von MMA stark vermindert.

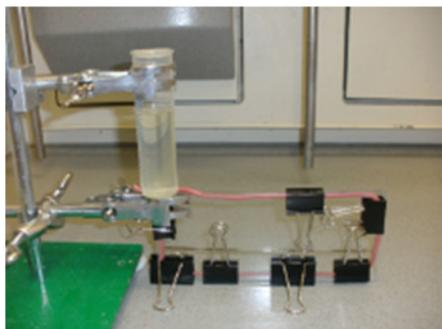


Abbildung 100: Versuchsaufbau zu ersten Reaktionsschritt bei der Rein-Matrix-Platten-Herstellung.

Nachdem der Versuchsaufbau mit Matrix befüllt ist, wird dieser nun für die Polymerisation in ein Wasserbad bei 90°C gestellt. Um Blasenbildung zu vermeiden wird die Matrix anstatt mit BPO mit BCHPC initiiert, sodass die Polymerisation in 10 min bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden kann. Außerdem sorgt das Wasserbad dafür, dass die Temperatur des Aufbaus konstant gehalten wird. Nichtsdestotrotz ist die Blasenbildung meist nicht komplett zu verhindern. Um das Ausmaß des Masseverlustes durch Blasenbildung zu bestimmen, wird die Masse des Aufbaus vor der und nach der Polymerisation gemessen. Liegt der Wert für den Masseverlust unter 1 Prozent, kann die Probe weiter verarbeitet werden. Nach dem Prozess wird die polymerisierte Matrix von den Glasplatten befreit. Erhalten wird ein unvernetztes, thermoplastisches Halbzeug in Platten-Form mit 4,8 mm Dicke.

Nach der Polymerisation wird das Halbzeug falls nötig zurechtgeschnitten und mittels einer Laborpresse auf eine Dicke von 4 mm unter Zuhilfenahme eines Rahmens auf 20x20 cm oder 10x10 cm verpresst. Die benötigte Temperatur liegt bei den Basisansätzen bei 185°C, der System-Druck bei 70 bar. Die Pressdauer wurde für die unkatalysierten Systeme auf 1 Stunde mit anschließender Kühlung von 30 min und für die katalysierten Systeme auf 5 min normiert.

8.1.4 Laminat-Herstellung

Die Laminare wurden in einer beheizbaren, hydraulischen Presse von der Firma Vogt hergestellt.

Die Pressparameter (Zeit, Temperatur und Druck) können über die Steuerung der Presse programmiert werden. In dem Programm ist ein System-Druck einzugeben, wobei allerdings auf den Flächen-Druck umgerechnet werden muss.

Werden Prepreg-Stapel zu Laminaten verarbeitet, sollte auf die Faser-Richtung der einzelnen Lagen geachtet werden.

8.1.5 Mechanische Untersuchungen

Die Normen, nach der die mechanischen Eigenschaften der Rein-Matrix-Platten untersucht wurden, sowie die entsprechenden Prüfkörper-Geometrien und Prüfbedingungen sind in der Tabelle 37 aufgelistet:

Tabelle 37: Die mechanischen Prüfungen zur Untersuchung der Rein-Matrix-Eigenschaften.

Prüfung	Norm DIN EN ISO	Dicke [mm]	Breite [mm]	Länge [mm]	Prüfgeschwindigkeit [mm/mi]	Beginn E-Modul Ermittlung [%]	Ende E-Modul Ermittlung [%]	Gerätename
Zug-Prüfung	527	4±0,2	-	170±2	5	0,05	0,25	Zwick 020
Biege-Prüfung	178	4±0,2	10±0,2	80±2	2	0,0005	0,0025	Zwick 1445
Druck-Prüfung	604	4±0,2	10±0,2	50±2	1	0,0005	0,0025	Zwick 020-K

Die Prüfkörper für den Zugversuch wurden wie in der Norm gefordert in der sog. „Knochen“-Form angefertigt (siehe Abbildung 101).

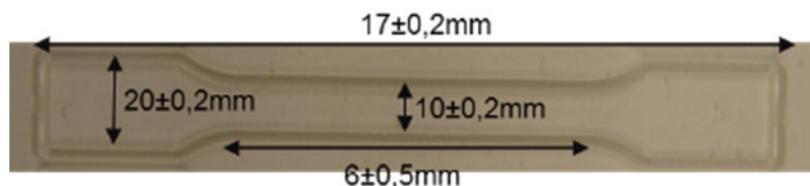


Abbildung 101: Prüfkörper für die Zug-Prüfung DIN EN ISO 527

Die Normen, nach der die mechanischen Eigenschaften der Laminate untersucht wurden, sowie die entsprechenden Prüfkörper-Geometrien und Prüfbedingungen sind in der Tabelle 38 aufgelistet:

Tabelle 38: Die mechanischen Prüfungen zur Untersuchung der Laminat-Eigenschaften.

Prüfung	Norm DIN EN ISO	Dicke [mm]	Breite [mm]	Länge [mm]	Prüfgeschwindigkeit [mm/min]	Beginn des Moduls Ermittlung	Ende des Moduls Ermittlung [%]	Gerätename
Zug-Prüfung	527-4	2±0,2	25±0,5	250	2	0,05	0,25	Zwick250
Biege-Prüfung	14125	2±0,2	15±0,5	100±0,5	1	0,0005	0,0025	Zwick1445
Druck-Prüfung	14126	2±0,2	10±0,5	125±1	1	0,0025	0,0025	Zwick250
IPS-Prüfung	14129	2±0,2	25±0,5	250	2	0,001	0,005	Zwick250
ILSS-Prüfung	14130	2±0,2	10±0,2	20±1	1	0,0005	0,0025	Zwick1445

Bei den Zug- und IPS-Versuchen müssen zusätzlich noch Dehnungsmessstreifen und Aufleimer auf die Prüfkörper aufgebracht werden. Durch die Dehnungsmessstreifen kann die Dehnung in Längs- und Querrichtung gemessen werden. Die Aufleimer dienen zu einem besseren Halt der Prüfkörper in der Zugprüfmaschine und verhindern das Verrutschen des Prüfkörpers während der Messung. Die Aufleimer sollen einen ähnlichen E-Modul wie der Prüfkörper besitzen und werden an die beiden Enden des Prüfkörpers geklebt (siehe Abbildung 102).

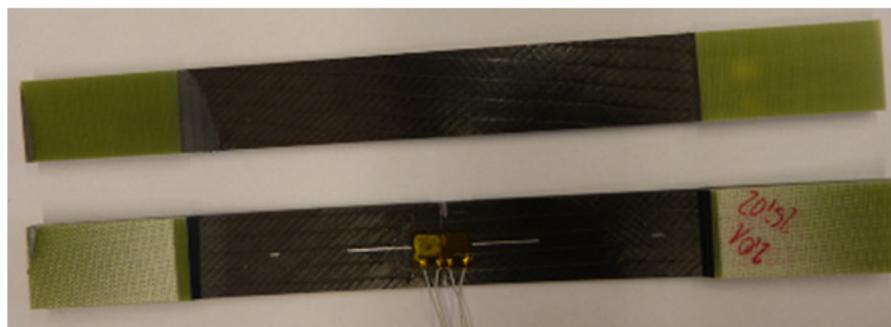


Abbildung 102: IPS-Prüfkörper mit Aufleimer und Dehnungsmessstreifen [14].

Bei der Prüfung der Lamine mit unterschiedlichen Dicken soll das Verhältnis des Auflagerabstands zur Laminatdicke eingehalten werden. Dazu muss der Auflagerabstand je nach Prüfkörperdicke angepasst werden.

Die akzeptierbaren Versagensarten sind in den Normen beschrieben. Demnach soll das Versagen von den Auflagepunkten entfernt sein. Außerdem ist bei spröden Materialien ein schlagartiges Versagen zu erwarten. Erfüllt das Versagen eines Prüfkörpers die Anforderungen der Normen NICHT, sollen diese bei der Auswertung aussortiert werden. Die unterschiedlichen Versagensarten durch die unterschiedlichen Prüfungen sind in der Abbildung 103 beispielhaft gezeigt. Die nicht akzeptierbaren Versagen sind mit einem roten Kreuz gekennzeichnet.

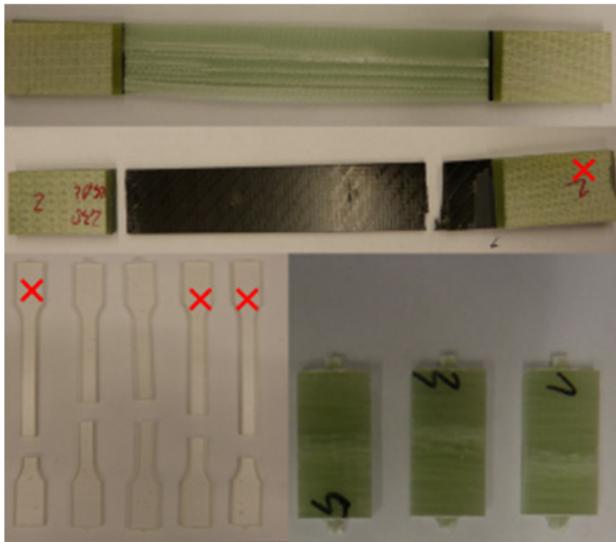


Abbildung 103: Unterschiedliche Versagensarten.

Die mechanischen Prüfungen wurden durch das Service Labor der Evonik Industries AG RE-IM-HP-TQ-PT-MTA durchgeführt.

8.2 Bestimmung des Temperaturanstiegs

Für die Bestimmung des Temperaturanstiegs wird ein wie in der Abbildung 104 gezeigter Versuchsaufbau vorbereitet. Für eine bessere Wärmeleitung wird ein mit einem Thermosensor ausgestattetes Glasröhrchen zur Hälfte mit Silikonöl gefüllt. Die Zeit wird gestartet, wenn ein mit 7g Matrix-Initiator-Mischung gefülltes Reagenzglas in das temperierte Wasserbad so eingetaucht wird, dass das Harzspiel unter dem Wasserspiel bleibt. Der zeitliche Verlauf des

Temperaturanstiegs wird dann mittels einer Thermosensor aufgenommen. So kann festgestellt werden, in welcher Zeit die maximale Temperatur erreicht wird und wie viel die maximale Temperatur beträgt.

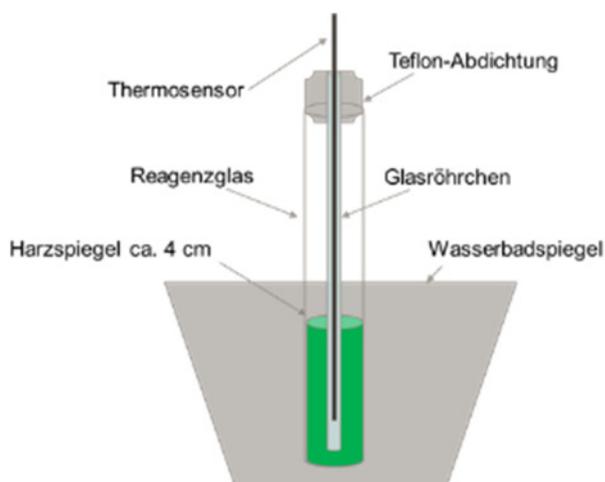


Abbildung 104: Versuchsaufbau zur Temperaturanstiegsbestimmung.

8.3 Bestimmung der Chemikalien-Beständigkeit

Für die Untersuchung werden Prüfkörper mit 4mm Dicke und 5x5cm Fläche vorbereitet. Die Prüfkörper werden zuerst ausgewogen und anschließend in ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäß so gegeben, so dass sie von der Testflüssigkeit komplett bedeckt sind. Während der Lagerung werden die Prüfkörper bei bestimmten Zeitabständen für eine kurze Zeit aus den Gefäßen entnommen, mit Wasser gespült und mit Hilfe eines saugfähigen Papiers getrocknet und gewogen. Über die Masse-Differenz wird die Aufnahme der Test-Flüssigkeit in Gew.-% berechnet. Sind die Prüfkörper teilweise oder ganz zerstört, wird dies vermerkt und die Prüfung wird abgebrochen.

8.4 Rheologie- und Viskositäts-Messungen

Alle Messungen zur Schmelzviskositäten wurden an dem Kegel-Platte-Rheometer „MCR301“ von der Fa. Anton Paar bei einer Scherrate von 1 s^{-1} durchgeführt, wobei die Frequenz 1 Hz, die Deformation-Amplitude 0,5% und die Vorkraft 1 N betrug. Die Viskositäten der Flüssigkeiten wurden bei RT mit dem zylindrischen Viskosimeter „Viscolite 700 D21“ gemessen. Die

Messungen wurden durch das Service Labor RE-IM-AC-RS-QM der Evonik Industries durchgeführt.

8.5 DSC-Messungen

Die DSC-Messungen wurden mit dem DSC-Gerät „Star System DSC1“ von der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Dabei wurde für die Auswertung die Software „SW 10.00“ verwendet. Die Messungen wurden durch das Service Labor RE-IM-AC-RS-QM der Evonik Industries durchgeführt.

8.6 GPC-Messungen

Die Molekulargewichte wurden anhand einer Gelpermeations-Chromatographie (GPC) ermittelt, wobei THF mit 0,1% Trifluoressigsäure als Eluent eingesetzt wurde und eine Kalibrierung mit Polymethylmethacrylat-Standards stattfand. Für die Messungen wurde das Gerät „SECcurity GPC System“ von der Firma PSS Polymer und für die Auswertung die Software „WinGPC UniChrom“ verwendet. Das Injektionsvolumen war 100 μ m und dieses wurde mit einer Flußrate von 1 ml/min hinzugegeben. Es wurden 4 saure Säulen vom Typ SDV mit 4 unterschiedlichen Porengrößen (107 Å, 106 Å, 105 Å, 103 Å) der Firma PSS benutzt. Die Detektion lief durch einen Brechungs-Index Detektor (RID 1). Die Messungen wurden durch das Service Labor RE-IM-AC-AR-A der Evonik Industries durchgeführt.

8.7 TGA-Messungen

Hierzu wurde die Thermowaage STA 449C der Firma Netzsch verwendet, wobei der Temperaturbereich der Thermowaage zwischen Raumtemperatur und ca. 1500°C liegt. Die Messungen wurden durch das Service Labor RE-IM-HR-TQ der Evonik Industries durchgeführt.

8.8 GC-Messungen

Für die GC Messungen wurde ein Gerät von der Firma Thermo Fischer mit einer apolaren Säule benutzt. Als Lösemittel bei der Probenvorbereitung wurde Ethylacetat eingesetzt. Die

Messungen wurden durch das Service Labor RE-IM-AC-AR-A der Evonik Industries durchgeführt.

8.9 Weitere verwendeten Geräte

In der Tabelle 39 sind weitere Geräte aufgelistet, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Tabelle 39: Geräte und deren Hersteller.

Geräte	Gerätename/ Hersteller
Lichtmikroskopie	VHX-100 Digital Microscope/ Keyence
Ultraschall	HILL-SCAN3010HF/Dr. Hillinger
Fräser zur Probenvorbereitung	ML1500C2/ Datron
Laborpresse	LaborPress P400S/Vogt
Temperatur Messungen	Mehrkanallogger EBI 40
IR-Messungen	RFS-100S/BRUKER
Waagen	Sartorius Quintix
Umluft-Trockenschrank	LUT 6050/Heraeus
Speedmixer	SpeedMixer TM DAC 600.1 V
Rollbank	Labinco Model L209

8.10 Chemikalien

In der Tabelle 40 sind die verwendeten Chemikalien mit der Chargen-Nummern aufgelistet:

Tabelle 40: verwendete Chemikalien

Stoff	Abkürzung	Charge	Hersteller
Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat	BCHPC	282800834	United Initiators
Benzoyl peroxide blend with dicyclohexyl phthalate	BPO	317356407	Aldrich
THIOCURE_ PETMP	PETMP	47646	Bruno Bock
Oxalsäure	-	BCBP9505V	Aldrich
Epikote Resin 828	-	PH5G0525	Huntsman
Tetraethylammonium bromide	TEAB	R062442/1V	Sigma Aldrich
B1353 in Methylmethacrylat	-	182-14UD	Evonik
B11604 in Methylmethacrylat	-	782-1	Evonik
B10622 in Methylmethacrylat	-	814-1	Evonik
Visiomer HPMA 98	HPMA	1033090903	Evonik

9. Literaturverzeichnis

- [1] P. Ermanni, Vorlesungsskript zur ETH-Vorlesung 151-0307-00L "Composites Technologien", Bd. Version 4.0, Zürich: ETH Zürich, 2007.
- [2] P. Ermanni, Skript zur Vorlesung 151-3207-00L "Leichtbau", Zürich : ETH Zurich, 2015.
- [3] C.-S. Ernst, L. Eckstein und I. Olschewski, „CO₂-Reduzierungspotenziale bei Pkw's bis 2020; Abschlussbericht 113510,“ Aachen, 2012.
- [4] M. Goede, Karosserieleichtbau als Baustein einer CO₂-Reduzierungsstrategie, Aachen, 2007.
- [5] N. Asnafi, G. Langstedt, C. H. Andersson und N. u. H. Östergren, „A new lightweight metal-composite-metal panel for applications in the automotive and other industries,“ *Thin-Walled Structures*, Bd. 36, pp. 289-310, 2000.
- [6] J. Wiedemann, Leichtbau. Elemente und Konstruktion, Berlin: Springer Verlag, 2007.
- [7] F. Henning, „Handbuch Leichtbau,“ Carl Hanser Verlag, München, Wien, 2011.
- [8] M. Flemming, G. Zeigemann und S. Roht, Faserverbundbauweisen-Fasern und Matrices, Berlin/Heidelberg: Springer, 1995.

- [9] H. Schürmann, *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*, Berlin Heidelberg : Springer, 2007.
- [10] M. Neitzel, P. Mischang und U. Breuer, „Handbuch Verbundwerkstoffe -Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung-“, München, Hanser-Verlag, 2014.
- [11] M. Geiger und R. F. (. Singer, „Robuste, verkürzte Prozessketten für flächige Leichtbauteile,“ in *Tagungsband zum Industriekolloquium des SFB 396 in Erlangen*, Bamberg, 2006.
- [12] Gurit, „www.gurit.com,“ Guide to composites, 2015. [Online]. [Zugriff am 18 12 2016].
- [13] B. Haspel, *Doktorarbeit: Werkstoffanalytische Betrachtung der Eigenschaften von mittels neuartiger RTM-Fertigungsprozesse hergestellten glasfaserverstärkten Polymerverbunden*, Karlsruhe: KIT, 2014.
- [14] Evonik, „Interne Dokumentation“ 2015.
- [15] H. Lengsfeld, F. Wolff-Fabris, J. Krämer, J. Lacalle und V. Altstädt, *Faserverbundwerkstoffe-Prepregs und ihre Verarbeitung*, Hanser, 2014.
- [16] Z.Tuncay, „Strahlenhärtbare PUR-Prepregs,“ TU Dortmund, Masterarbeit, 2013.
- [17] M. Spittler, „Herstellung von PUR-Prepregs,“ Bachelorarbeit, Hochschule Niederrhein Krefeld, 2012.

- [18] Evonik, Patent „Composite-Halbzeuge und daraus hergestellte Formteile sowie direkt hergestellte Formteile auf Basis von hydroxyfunktionalisierten (Meth)Acrylaten, die mittels Uretdionen duroplastisch vernetzt werden“. 12 Mai 2013.
- [19] L. Wolters, H. Dersch, G. Krott und L. Linneman, Faserverbundkunststoffe, Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH Aachen.
- [20] G. Ehrenstein, Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe - Verarbeitung - Eigenschaften, Carl Hanser Verlag GmbH & CO. KG, 2006.
- [21] Swiss Composite, „<http://www.swiss-composite.ch>,“ [Online]. Available: <http://www.swiss-composite.ch/pdf/i-FVW-Einfuehrung.pdf>. [Zugriff am 15 April 2013].
- [22] P. Eyerer, T. Hirth und P. Elsner, „Polymer Engineering - Technologie und Praxis 4,“ in *ISBN 978-3-540-72402-5*, Berlin/Heidelberg, Springer Verlag, 2008, p. 4.
- [23] AVK - Industrievereinigung Verstärkter Kunststoffe e.V., Faserverbundkunststoffe Handbuch, 3. Auflage, Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2012.
- [24] D. U. Shah, P. J. Schubel, P. Licence und M. J. Clifford, „Determining the minimum, critical and maximum fibre content for twisted yarn reinforced plant fibre composites,“ *Composites Science and Technology*, p. 72 (2012) 1909–1917, 2012.
- [25] P. K. Mallick, Fiber-reinforced composites, Bd. 3., Boca Rotan: CRC Press, 2008.

- [26] G. K. Paolo Ermanni, *Leichtbau III-Faserverbundstrukturen*, Zürich: ETH-Zürich, 2004.
- [27] R. W. Meyer, *Handbook of Pultrusion Technology*, Bde. 1 von 2 ISBN 978-1-4684-7766-5, New York, London: Chapman and Hall.
- [28] H.-P. Zepf, „Faserverbundwerkstoffe mit Thermoplastischer Matrix,“ Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1997.
- [29] R. Lässig, „Serienproduktion von hochfesten Faserverbundbauteilen,“ VDMA, 2012.
- [30] „<http://www.grosswaescherei.de/LEXIKON.html>,“ [Online]. [Zugriff am 19.12.2016].
- [31] W.-A. Büsgen, *Neu Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Textilien für den Einsatz in Faserverbundwerkstoffen*, Diss. RWTH Aachen, 1993.
- [32] „http://www.henkel-adhesives.de/industrielle-anwendungen/news-10250_20130429-zusammenarbeit-revolutioniert-den-fahrzeugbau-48037.htm,“ 03.10.2016. [Online].
- [33] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, 3. Auflage.
- [34] W. Bremser, *Vorlesungs-Skript Lacksysteme Einführung*, Paderborn, 2015.
- [35] „<https://de.wikipedia.org/wiki/Polymerisation>,“ 08.10.2016. [Online].
- [36] „www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/urethan,“ [Online].

- [37] E. Spyrou, Powder Coatings -Chemistry and Technology-, Hanover: Vincentz, 2012.
- [38] „<https://de.wikipedia.org>,“ [Online]. [Zugriff am 19.12.2016].
- [39] B. Müller und W. Raht, Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen, Hannover: Vincentz Network, 2004, p. 144.
- [40] M. Schelhaas, C. Gürtler, B. Baumbach und F. Tönisvorst, „Blokierete Isocyanate“. Patent EP 1 375 548 B1, 2003.
- [41] E. Spyrou, H. Lösch und V. Weiss, „Runter mit der Temperatur,“ *Farbe&Lack*, Bd. 05/2005, p. 25, 2005.
- [42] A. Lapprand, F. Boisson, F. Delolme, F. Mechin und J. Pascault, „Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation,“ *Science Direkt*, 2005.
- [43] „[http://www.pu-systems.bayermaterialscience.com/BMS/BMS_Resource_Center.nsf/id/WebsiteIndependent_Baypreg_-_No_Limit/\\$file/de_BMS00026876.pdf](http://www.pu-systems.bayermaterialscience.com/BMS/BMS_Resource_Center.nsf/id/WebsiteIndependent_Baypreg_-_No_Limit/$file/de_BMS00026876.pdf),“ 04.2013. [Online].
- [44] „http://www.henkel.de/de/content_data/Loctite_MAX_2_Matrixharz_Haertungszeit_eine_Minute.pdf,“ 06.04.2013. [Online].
- [45] „<http://crosslinkers.evonik.com/product/crosslinkers/en/products-services/vestanat/Pages/VESTANAT-PP.aspx>,“ 08.10.2016. [Online].

- [46] U. Poth, R. Schwalm und M. Schwartz, Acrylatharze, Farbe und Lack Edition Hrsg., Hannover: Vincentz Network, 2011.
- [47] B. Schrader und P. Rademacher, Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie, Berlin: Walter de Gruyter, 2009.
- [48] M. Müller, „Praktikumsbericht-PMMA durch radikalische Polymerisation von MMA“.
- [49] J. Vanek, „Styrolemissionsminderung und Kontrollmessungen bei der industriellen Fertigung von GF-UP-Großbauteilen im Naßverfahren,“ Vortrag an der 22. AVK-Tagung, 1989.
- [50] I. Polenz, *Doktorarbeit: Neuartige Radikalische Polymerisation von Vinylmonomeren über eine Iminbase / Isocyanat- vermittelte Initiierung*, Chemnitz, 2011.
- [51] R. B. Prime, „www.primethermosets.com,“ AN INTRODUCTION TO THERMOSETS-IBM (Retired) / Consultant. [Online]. [Zugriff am 19 12 2016].
- [52] M. Wacker, P. Trawiel und G. W. Ehrenstein, *Härtung von Reaktionsharzen Time-Temperature-Transition-Diagramm*, Nürnberg: Sonderdrucke.
- [53] M. Toledo, „Modellfreie Kinetik-Thermal Analysis,“ Mettler Toledo AG, Schwerzenbach, 2002.
- [54] R. Riesen, „V2 Thermal Analysis-Application Handbook,“ Schwerzenbach, Mettler Toledo, 2006.

- [55] T. Blumenstock, *Doktorarbeit: Analyse der Eigenspannungen während der Aushärtung von Epoxidharzmassen*, Stuttgart: Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde Universität Stuttgart, 2002.
- [56] C. W. Macosko und D. R. Millerlb, „A New Derivation of Average Molecular Weights of Nonlinear Polymers“ *.Molecular Weights of Nonlinear Polymers 199*.
- [57] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, 1973: Cornell University Press,, Ithaca / London.
- [58] J. Enns und J. Gillham, „Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram: Modeling the Cure Behaviour of Thermosets,“ *J. Appl. Pol. Sci.*, Bd. 28, pp. 2567-2591, 1984.
- [59] P. J. Flory, „Chem. Soc. 63, 3083, 3091, 3096 (1941); *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca (NY), Cornell University Press 1953“.
- [60] W. H. Stockmayer, „J. Chem. Phys. 11, 45 (1943); 12, 125 (1944)“.
- [61] „<http://www.chemgapedia.de/vsengine/tra/vsc/de/ch/9/mac/radpolystyren/radpolystyren.tra/Vlu/vsc/de/ch/9/mac/radpolystyren/grundreaktionen/initiation.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/radpolystyren/grundreaktionen/initiation/initiatoren/peroxide.vscml.html>,“ [Online]. [Zugriff am 19 12 2016].
- [62] E. Spyrou, „highly reactive but storage stable powder coatings, Folien zum Vortrag für den European Coatings Congress,“ 2007.

- [63] E. Spyrou, fluidized bed sintering with novel low temperature curable polyurethane powder coatings, Vortragsfolien, Berlin, 2008.
- [64] E. Spyrou, „Gelingt immer und klebt nicht,“ *Farbe&Lack*, Bd. 07/2007, p. 22, 2007.
- [65] Brock, Groteklaes und Mischke, Lehrbuch der Lacktechnologie, Hannover: Vincentz.
- [66] T. Epple, Entwicklung und Bau einer Anlage zur Durchführung von statischen Kleinwinkellichtstreuuntersuchungen an Polymerlösungen und -gelen, Clausthal: Logos Verlag Berlin GmbH, 2013.
- [67] D. B. Brunner, Untersuchungen zur inneren Struktur von Hydrogelen aus N-Isopropylacrylamid mittels statischer Lichtstreuung, Stuttgart: Fakultät Chemie der Universität Stuttgart, 2005.
- [68] T. Tanaka, *Phys. Rev.* , Nr. A17, 1097 , 1978.
- [69] H. Elias, Makromoleküle, Basel/Heidelberg: Hüthig & Wepf, 4. Aufl. 1981.
- [70] S. Frahn, Einfluß der Stoffzustände des Quellmittels auf das Quellverhalten von chemisch vernetzten Polymeren in Lösemitteln, Essen: Universität Duisburg Essen, 1997.
- [71] „<https://de.wikipedia.org/wiki/Topfzeit>,“ [Online]. [Zugriff am 19 12 2016].
- [72] „<https://de.wikipedia.org/wiki/Taktzeit>,“ [Online]. [Zugriff am 19 12 2016].

- [73] T. Mezger, *Rheologie Handbuch*, Hannover, Vincentz Network (2012).
- [74] „https://de.wikipedia.org/wiki/Dynamische_Differenzkalorimetrie,“ [Online]. [Zugriff am 19 12 2016].
- [75] R. Riesen, „V1 Thermal Analysis-Application Handbook,“ Schwerzenbach, Mettler Toledo, 2006.
- [76] „http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/_Unterlagen_Spektroskopie/ir.pdf,“ [Online]. [Zugriff am 19 12 2016].
- [77] M. Hesse, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Stuttgart: Georg Thieme Verlag., 2005.
- [78] M. Kindermann, *Anorganische Chemie*.
- [79] D. Schmaljohann, *Funktionalisierung von hochverzweigten Polyestern für den Einsatz als Beschichtungs- und Blendmaterial*, München: Herbert Utz Verlag, 1998.
- [80] „http://www.analytik.ethz.ch/vorlesungen/biopharm/Trennmethoden/AnalytischeChemie_Skript_1_Einleitung.pdf,“ [Online]. [Zugriff am 19 12 2016].
- [81] „<http://methyl-methacrylate-monomers.evonik.com/product/visiomer/Documents/VISIOMER-the-first-choice-in-methacrylate-solutions-EN.pdf>,“ [Online]. [Zugriff am 19 12 2016].

- [82] „<https://de.wikipedia.org/wiki/Dibenzoylperoxid>“, [Online]. [Zugriff am 19 12 2016].
- [83] „http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB5502620.htm“, [Online]. [Zugriff am 19 12 2016].
- [84] C. Carraher und J. Mooere, *Modification of Polymers*, New York: Plenum Press , ISBN 139781461337485, 1983.
- [85] K. J und K. P., „HPMA copolymers: Origins, early developments, present, and future,“ *Adv Drug Deliv Rev.* , Bd. 62, Nr. 2, pp. 122-49, 2010.
- [86] L. B. Levy, „Inhibitor-Oxygen Interactions in Acrylic Acid Stabilization,“ *Plant/Operations Progress*, pp. 6 (4), 188-189, 1987.
- [87] H. Becker, *Doktorarbeit: Polymerisationsinhibierung von (Meth-)Acrylaten – Stabilisator- und Sauerstoffverbrauch* –, Darmstadt, 2003.
- [88] J. G. Schurz, *Physikalische Chemie der Hochpolymere*, Berlin Heidelberg New York: Springer Verlag, ISBN 978-3-540-06708-05., 1974.
- [89] L. Fetters, Chain Dimensions and Entanglement Spacings, *Physical properties of Polymers Handbook*, Kapitel 25, 2006.
- [90] T. Fox und P. Flory, „Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene,“ *Journal of Applied Physics* 21: 581–591, doi:10.1063/1.1699711, 1950.
- [91] „http://www.pd-interglas.com/?page_id=17“, [Online]. [Zugriff am 19 12 2016].

- [92] „<http://www.toraycfa.com/pdfs/T700SDataSheet.pdf>,“ [Online]. [Zugriff am 19 12 2016].
- [93] D. Schmidt, *Studienarbeit: Parameterstudie zur Optimierung der Qualität und des Herstellprozesses eines Composite-Materials aus Prepregs*, Paderborn: Universität Paderborn, 2015.
- [94] „<http://www.plexiglas.de/product/plexiglas/de/ueber/faq/Pages/eigenschaften.aspx>,“ [Online]. [Zugriff am 05 09 2016].
- [95] „<https://de.wikipedia.org/wiki/Bromphenolblau>,“ [Online]. [Zugriff am 19 12 2016].
- [96] P. Ermanni und G. Kress, *Leichtbau III-Faserverbundstrukturen*, Zürich: ETH-Zürich, 2004.
- [97] G. J. Davies und A. Kelly, „The Principles of the Fibre Reinforcement of Metals,“ *International Materials Reviews*, Bde. 1 von 210, Nr. 1, pp. 1 - 77, 1965.
- [98] G. Z. S. R. M. Fleming, *Faserverbundbauweisen-Halbzeuge und Bauweisen*, Berlin: Springer, 1999.
- [99] B. Klein, *Leichtbau-Konstruktion. Berechnungsgrundlagen und Gestaltung*, Wiesbaden: Vieweg Verlag, 2007.

Abkürzungsverzeichnis

A

a *verbrauchte Salzsäure in ml für die Probe*
 A_f *Flächengewicht der Faser*

B

b *verbrauchte Salzsäure in ml für den Blindwert*
 BCHPC *Di(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat*

D

DBPO *Dibenzoylperoxid*
 DSC *Differential-Scanning-Calorimetry-Messungen*

E

E *Einwaage der Probe*
 E(α) *Aktivierungsenergie als Funktion des Umsatzes α*
 EHMA *Ethylheylmethacrylat*
 E-Modul *Elastizitätsmodul*
 EP *Epoxyharze*

F

F *Kraft*
 f(α) *Reaktionsmodell*
 fa *Funktionalität der (Meth-)Acrylat-Kette*
 FG_{Faser} *Flächengewicht der Faser*
 FG_{Prepreg} *Flächengewicht des Prepregs*
 FT-IR *Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie*
 fu *Präpolymere*
 FVK *Faservertärkte Kunststoffe*

G

G^{\prime}	Speichermodul
$G^{\prime\prime}$	Verlustmodul
GC	Gaschromatographie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie

H

HDI	Hexamethylendiisocyanat
HEMA	Hydroxethylmethacrylat
HM	hochsteife Kohlenstofffaser
HMS	hochsteif/hochfest Kohlenstofffaser
HPMA	Hydroxypropylmethacrylat
HQME	Hydroquinone monomethyl ether
HT	hochfeste Kohlenstofffaser

I

I	Initiator
IBOA	Isobornylacrylat
i-BuMA	i-Butylmethacrylat
IM	intermediate Kohlenstofffaser
IPDI	Isophorondiisocyanat

K

k_0	Geschwindigkeitskonstante bei unterschiedlichen Temperaturen
Kat	Katalysatoren

M

M	Monomer
M_a	Molekulare Molmassen
MA	Methacrylatharze
M_c	Netzbogenlänge
M_{ca}	das mittlere Molekulargewicht zwischen den OH-funktionellen (Meth-)Acrylaten
M_{cu}	das mittlere Molekulargewicht zwischen zwei (Meth-)Acrylat-Ketten
MDI	Methylen-diphenylisocyanate

M_{krit}	<i>kritisches Molekulargewicht</i>
MMA	<i>Methylmethacrylat, Methylmethacrylat</i>
M_n	<i>Zahlenmittel</i>
mPas	<i>miliPascalsekunde, miliPascalsekunde</i>
M_w	<i>Gewichtsmittel</i>
M_{wa}	<i>das mittlere Molekulargewicht der (Meth-)Acrylat-Ketten</i>

N

n	<i>Lagenanzahl</i>
N_2		<i>Stickstoff</i>
n-BuMA	<i>n-Butylmethacrylat</i>
NCO	<i>Isocyanate</i>

O

OH-Gruppen	<i>Hydroxyl Gruppen</i>
------------	-------	-------------------------

P

p	<i>eine Eigenschaft des Verbunds</i>
PA 6	<i>Polyamid 6</i>
PA 66	<i>Polyamid 66</i>
PAN	<i>Polyacrylnitril</i>
PC		<i>Polycarbonat</i>
PETMP	<i>Pentaerythritoltetra(3-mercaptopropionat)</i>
ρ_f		<i>Faserdichte</i>
PF		<i>Phenolharze</i>
ρ_m	<i>Biegefestigkeit der Matrix</i>
POM	<i>Polyoxymethylen</i>
PP		<i>Polypropylen</i>
PT 912	<i>Epoxyharz</i>
PUR	<i>Polyurethanharze</i>

R

r	<i>stöchiometrisches Verhältnis der Komponente</i>
R	<i>Allgemeine Gaskonstante, wachsende Polymerkette</i>
RT		<i>Raumtemperatur</i>

RTMResin-Transfer-Moulding

S

sQuerschnittsfläche der unverformten Probe

T

tLaminatdicke

TTemperatur

TAACTetraalkylammoniumcarboxylat

tan δ Verlustfaktor

TDIToluol-2,4-diisocyanat

TEABTetraethylammoniumbromid

T_g Glasübergangstemperatur

T_g(α)Glasübergangstemperatur bei einem bestimmten Umsatz

T_{g0}die Glasübergangstemperatur im nicht reagierten Zustand

T_{g ∞} die maximale Glasübergangstemperatur bei einer vollständig vernetzten Matrix

TGAThermogravimetrische Analyse

T_{g_{gel}}Glasübergangstemperatur am Gelpunkt

T_{ist}Einsatz-Temperatur

T_{max}maximale Temperatur

TPUthermoplastische Elastomere

t_{Tmax}Zeitpunkt der maximalen Temperatursteigerung

TTTTime-Temperatur-Transition-Diagramm

twDer Zeitpunkt, an dem die Speichermodul-Linie die Verlustmodul-Linie überkreuzt

U

UMUltra high Modulus Kohlenstofffaser

UPungesättigte Polyesterharze

V

V_f Faservolumengehalt

VE ungesättigte Vinylesterharze

V_f Volumengehalt der Faser

vglvergleichen

V_m Volumengehalt der Matrix

VW Verbundwerkstoff

W

w Gewichtsanteil

X

X_{Gel} kritischer Umsatz

X_{ist} ist Umsatz

Z

z.B zum Beispiel

A

α Umsatz

B

β Heizrate

 Δ

δ Deformationsschwingungen

E

ϵ Dehnung

ϵ_x Dehnung beim Bruch der Probe

H

η Viskosität

 Λ λ Konstante

 N ν Valenzschwingung

 P ρ Dichte

 Σ σ Spannung σ_y Spannung bei Höchstkraft

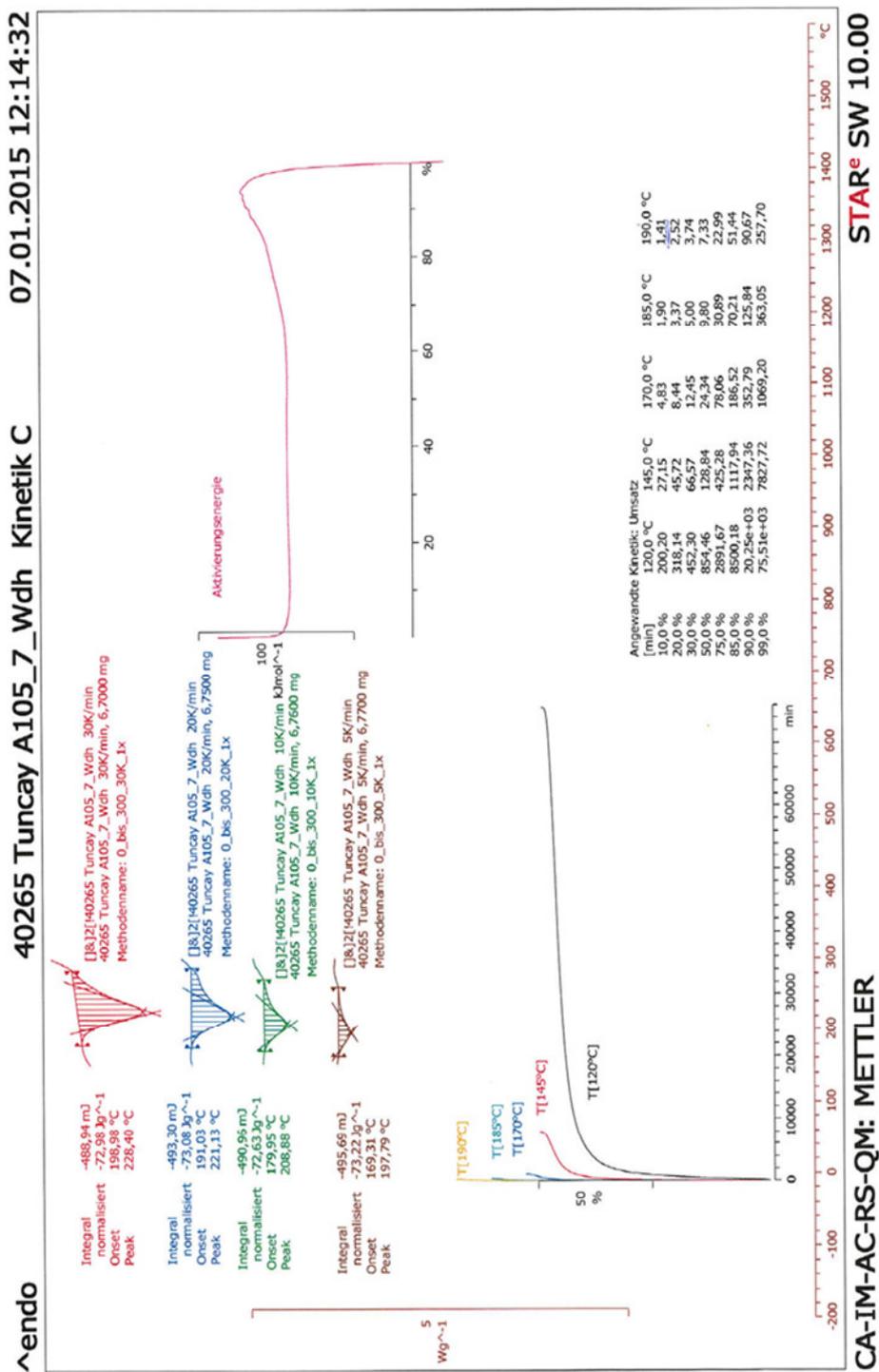
 Ψ ψ Fasergewichtsanteil

 γ Scherrate τ Schubspannung φ_{Fkrit} kritischer Faservolumengehalt

 Δ Δc_{p0} Änderungen der spezifischen Wärmekapazität des unvernetzten Systems $\Delta c_{p\infty}$ Änderungen der spezifischen Wärmekapazität des vernetzten Polymers ΔH Reaktionsenthalpie

Anhang

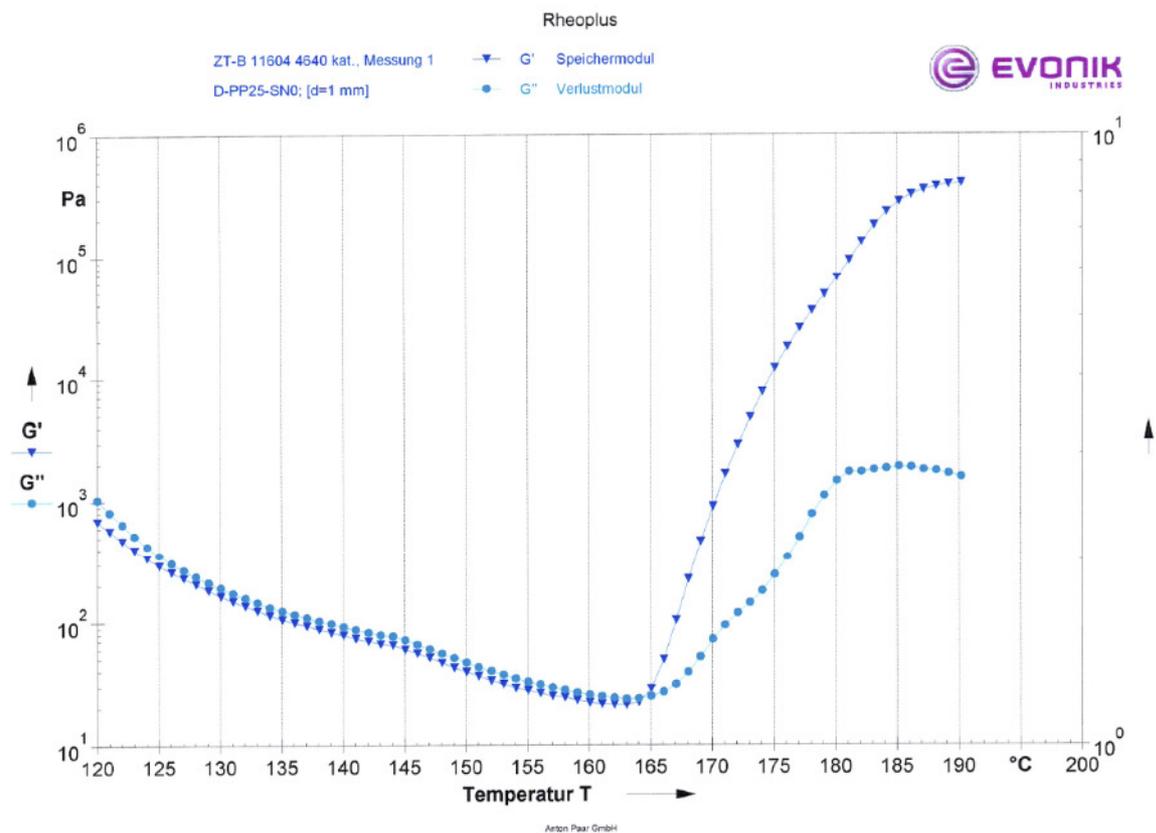
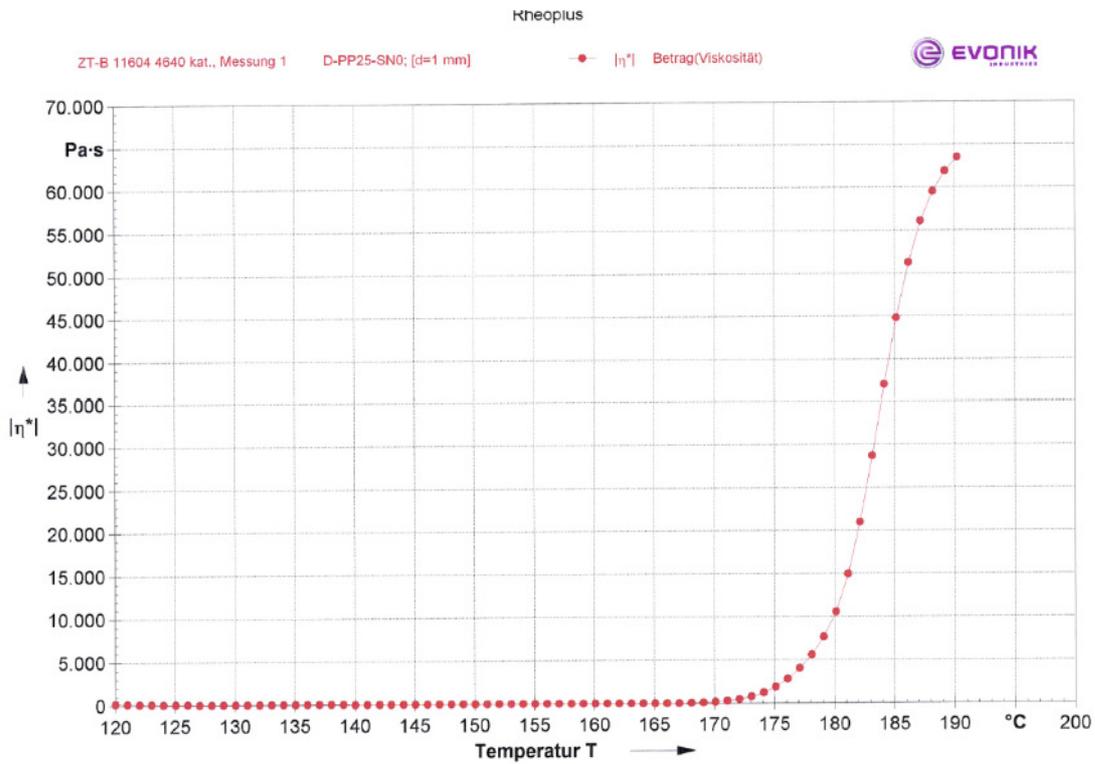
Umsatzkurven aus modell-freien Kinetik-Messungen



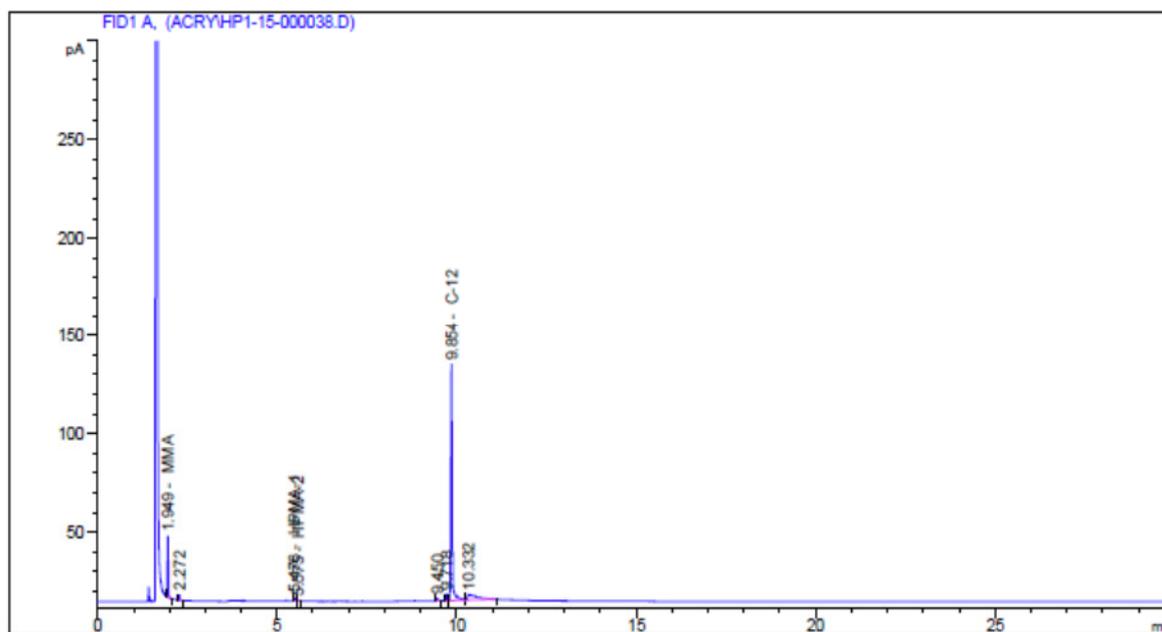
Rechnungstool der Formulierungen

	B11604 in MMA Lsg. (Charge 728-1)	Gesamt
B11604 Anteil [%]	60,00	100,00
MMA Anteil [%]	40,00	-
NCO Zahl,latent [%]	10,16	16,93
NCO Zahl,gesamt [%]	7,98	13,30
M(NCO) [g/mol]	42,00	
M(HPMA) [g/mol]	144,17	
Reinheit(HPMA) [%]	98,00	0,98
Ansatzgröße [g]	100	
Reaktive Anteil [%]	50	
Reaktive Anteil [g]	50	
$n \text{ [funktionelle Gruppen]} = \frac{M(\text{reaktive Anteil})}{\frac{M(\text{HPMA})}{\text{Reinheit}} + \frac{M(\text{NCO})}{\text{NCO Zahl,gesamt}}}$		
n (HPMA)	0,108	
n (B11604)	0,108	
	m(Sustanz) [g]	Anteil [%]
HPMA	15,89	15,89
B11604	34,11	34,11
B11604 in MMA	56,85	56,85
MMA,rein	27,26	27,26
MMA, gesamt	50,00	50,00

Dynamische Rheologie-Messungen



GC-Messungen



RetTime [min]	Type	ISTD used	Area [pA*s]	Amt/Area ratio	Amount %	Grp	Name
1.949	BB	+	1	56.35630	1.78070	5.686961	MMA
2.272	VB			4.39056	1.00000	0.248810	?
5.103			1	-	-	-	HEMA
5.476	BV	+	1	5.17491	1.96750	0.576985	1 HPMA-1
5.575	VB	+	1	1.80605	1.96750	0.201368	1 HPMA-2
9.450	BB			3.59244	1.00000	0.203581	?
9.718	BV			9.34481	1.00000	0.529563	?
9.854	WV	+I	1	316.55780	1.00000	17.939075	C-12
10.332	VB			59.85734	1.00000	3.392067	?
14.227			1	-	-	-	I BOA
17.066			1	-	-	-	I BOMA

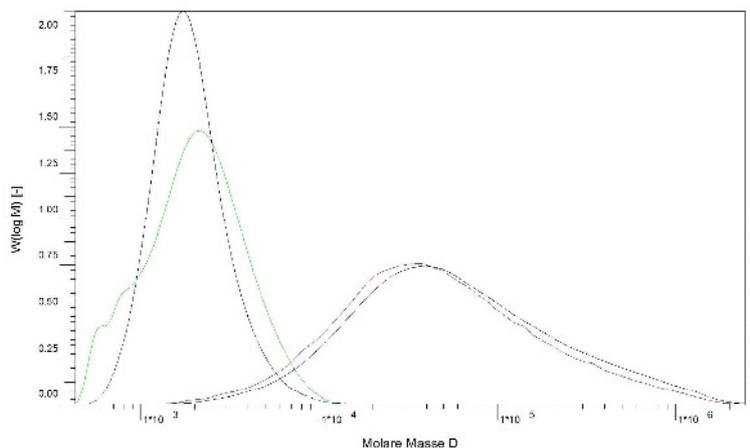
Totals without ISTD(s) : 10.839335

Group ID	Group Use [pA*s]	Area %	Amount	Group Name
1	6.98096	0.778354	HPMA	

GPC-Messungen



Molekulargewichtsverteilung



Die Kalibration erfolgte gegen Polystyrol

Kurve	Probe	Mw g/mol	Mn g/mol	D	Aussehen der Verteilung
—	A30_1 011181211289	133700 135400	27500 25400	4,87 5,32	monomodal mit ausgeprägtem hochmolekularem Tailing. * GL:32, *1
—	A30_2 011181211289	107900 108200	23000 23500	4,70 4,61	monomodal mit ausgeprägtem hochmolekularem Tailing. * GL:32, *2
—	A30_3 011181211289	2400 2500	1600 1700	1,49 1,47	monomodal mit niedermolekularem Fingerprint. *3
—	A30_4 011181211289	2100 2100	1700 1700	1,25 1,24	monomodal. *4

Methode: G:\SEC\PSS_WINGPC_7\Methods\Methox Kalibration: 4873-A2-PSS M-PS RI-Poly3.CAL
 Eluent: THF Int. Standard Kal.: 44,50 ml
 Injektvolumen: 100 µl Projekt: G:\SEC\PSS WinGPC UniChrom
 8\SEC-Projekte\SEC_Projekte_4861_489
 \4873-A2-PSS M.FSX

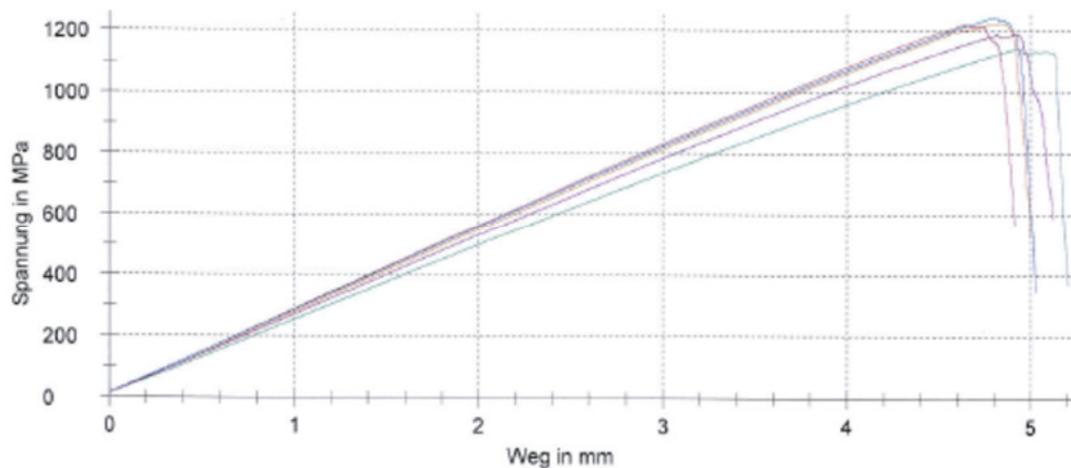
Flußrate: 1,00 ml/min
 Säule 1: PSS E+3
 Säule 2: PSS E+5
 Säule 3: PSS E+6
 Säule 4: PSS E+7
 Detektor 1: Thermo RI 150
 Ofentemperatur: 35 °C
 Anmerkungen:

Biege-Versuch

Biegeprüfung DIN EN ISO 14125

Auftrags-Nr.	: T24082015MP	Radius des Biegestempels	: 5	mm
Auftraggeber	: Fr.Tuncay	Radius der Auflagerrollen	: 2	mm
Bau /Tel.-Nr.	: 1420 / 84675	Stützweite	: 41,66	mm
Eingangsdatum	: 24.09.2015	Vorkraft	: 15	N
Prüfdatum	: 28.09.2015	Geschwindigkeit Vorkraft	: 1	mm/min
Prüfnorm	: Biegeprüfung DIN EN ISO 14125	Beginn E-Modulermittlung	: 0,05	%
Probentyp	: Biegestab nach DIN EN ISO 14125	Ende E-Modulermittlung	: 0,25	%
Prüfverfahren	: Verfahren A (3-Pkt.-Biege)	Geschwindigkeit E-Modul	: 1	mm/min
Werkstoff	: Klasse III	Prüfgeschwindigkeit	: 1	mm/min
Material	: GF-Composite	Prüfmittel - Nr.	:	
Probenbez.	: 868-4-12-08-2015-C	Arbeitsanweisung	:	
Vorbehandlung	: /.	Prüfer	:	
Prüfbedingung	: 23°C , 50%rF			

Seriengrafik:



Prüfresultate:

Legende	Nr	h mm	b mm	E _{mod} MPa	F _{max} N	σ _{max} MPa	ε _{Fmax} %	F _{Bruch} N	σ _{Bruch} MPa	ε _{Bruch} %	Versagensart / Bemerkung
	1	2,13	14,98	36590	1328,9	1221,9	3,4	1328,9	1221,9	3,4	siehe Probe
	2	1,96	14,98	34220	1052,7	1143,2	3,3	1052,7	1143,2	3,3	siehe Probe
	3	2,09	14,98	37255	1306,3	1247,5	3,5	1306,3	1247,5	3,5	siehe Probe
	4	2,11	15,00	35349	1310,9	1226,6	3,5	1310,8	1226,6	3,5	siehe Probe
	5	2,07	14,97	35464	1221,6	1190,1	3,4	1221,6	1190,1	3,4	siehe Probe

Statistik:

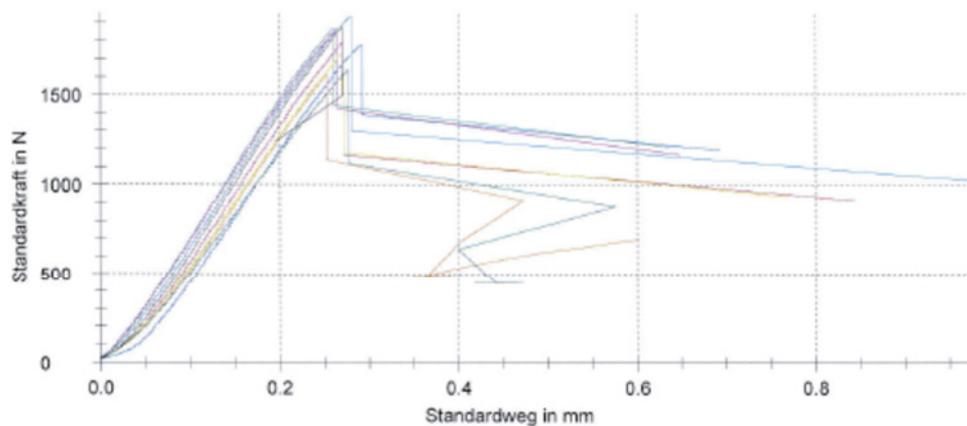
Serie	h	b	E _{mod}	F _{max}	σ _{max}	ε _{Fmax}	F _{Bruch}	σ _{Bruch}	ε _{Bruch}
n = 5	(mm)	(mm)	MPa	N	MPa	%	N	MPa	%
x	2,07	14,98	35776	1244,1	1205,8	3,4	1244,1	1205,8	3,4
s	0,07	0,01	1177,9	114,7	40,6	0,1	114,7	40,6	0,1
v	3,21	0,07	3,3	9,2	3,4	2,0	9,22	3,4	2,0

ILSS-Versuch

Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit nach dem Dreipunktverfahren mit kurzen Balken DIN EN ISO 14130

Auftrags-Nr.	: T26082015	Radius des Biegestempels	: 5	mm
Auftraggeber	: Fr. Tuncay	Radius der Auflagerrollen	: 2	mm
Bau / Teil.-Nr.	: 1420 / 84675	Stützweite	: 11,55	mm
Eingangsdatum	: 26.08.2015	Vorkraft	: 20	N
Prüfdatum	: 01.09.2015	Geschwindigkeit Vorkraft	: 1	mm/min
Probentyp	: ILSS nach EN ISO 14130	Prüfgeschwindigkeit	: 1	mm/min
Material	: Composite-CF	Prüfmittel - Nr.	:	
Probenbez.	: A106_PB	Arbeitsanweisung	:	
Prüfbedingung	: 23°C, 50%rF	Prüfer	:	

Seriengrafik:



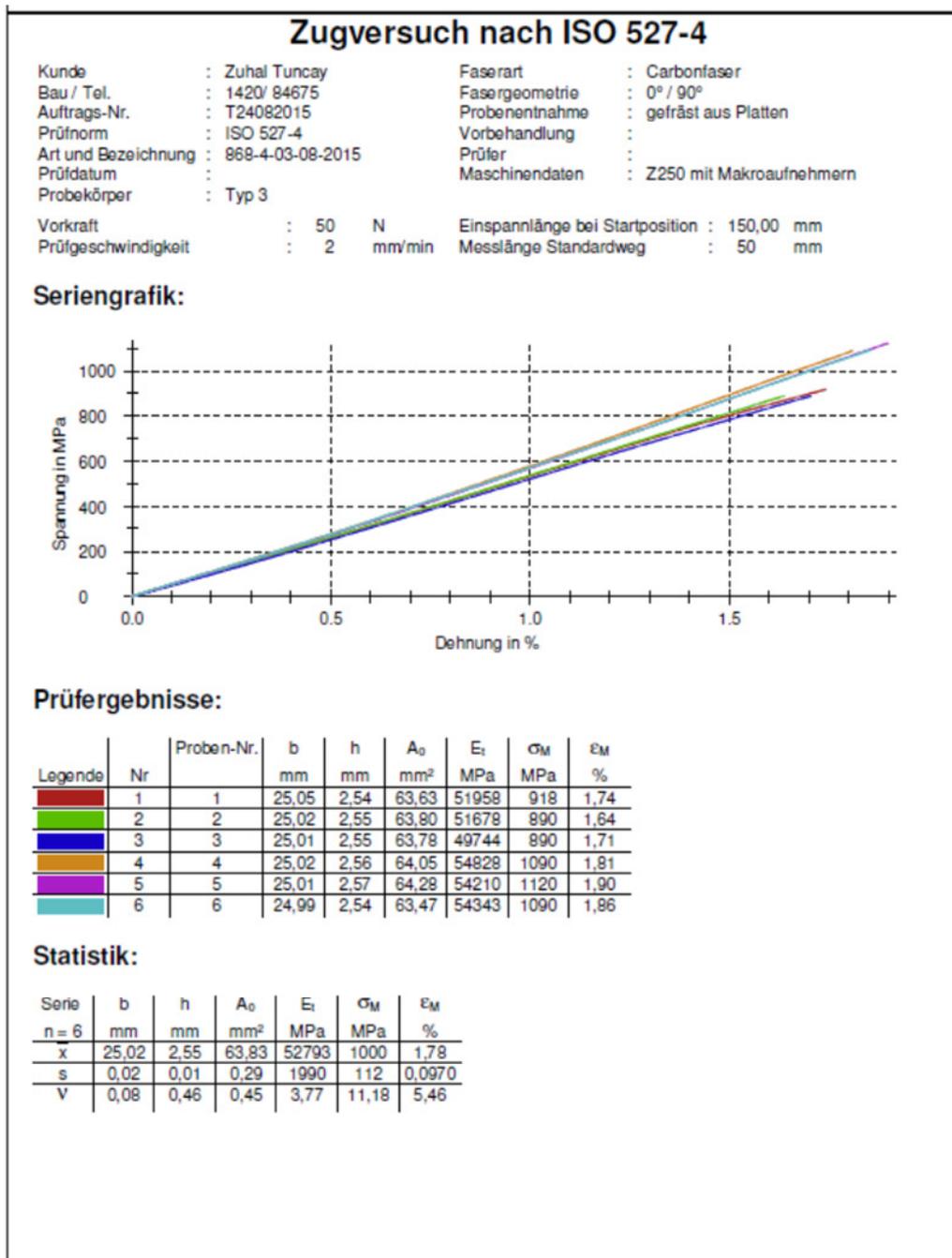
Prüfergebnisse:

Legende	Nr	Probe	Pr.-Dicke mm	Pr.-Breite mm	F _{max} N	Weg bei F _{max} mm	F _{Bruch} N	Weg bei F _{Bruch} mm	τ _M MPa	Bemerkungen / Versagensart
	1		2,31	10,01	1792,6	0,27	1792,6	0,27	58,14	siehe Probenreste
	2		2,32	10,00	1864,6	0,26	1864,6	0,26	60,28	siehe Probenreste
	3		2,22	10,01	1779,6	0,29	1779,6	0,29	60,06	siehe Probenreste
	4		2,32	10,01	1609,3	0,25	1609,3	0,25	51,97	siehe Probenreste
	5		2,38	10,00	1867,1	0,27	1867,1	0,27	58,84	siehe Probenreste
	6		2,35	10,01	1934,6	0,28	1934,6	0,28	61,68	siehe Probenreste
	7		2,29	10,00	1735,2	0,27	1735,2	0,27	56,83	siehe Probenreste
	8		2,40	10,01	1876,6	0,27	1876,6	0,27	58,59	siehe Probenreste
	9		2,21	10,01	1633,8	0,28	1633,8	0,28	55,39	siehe Probenreste

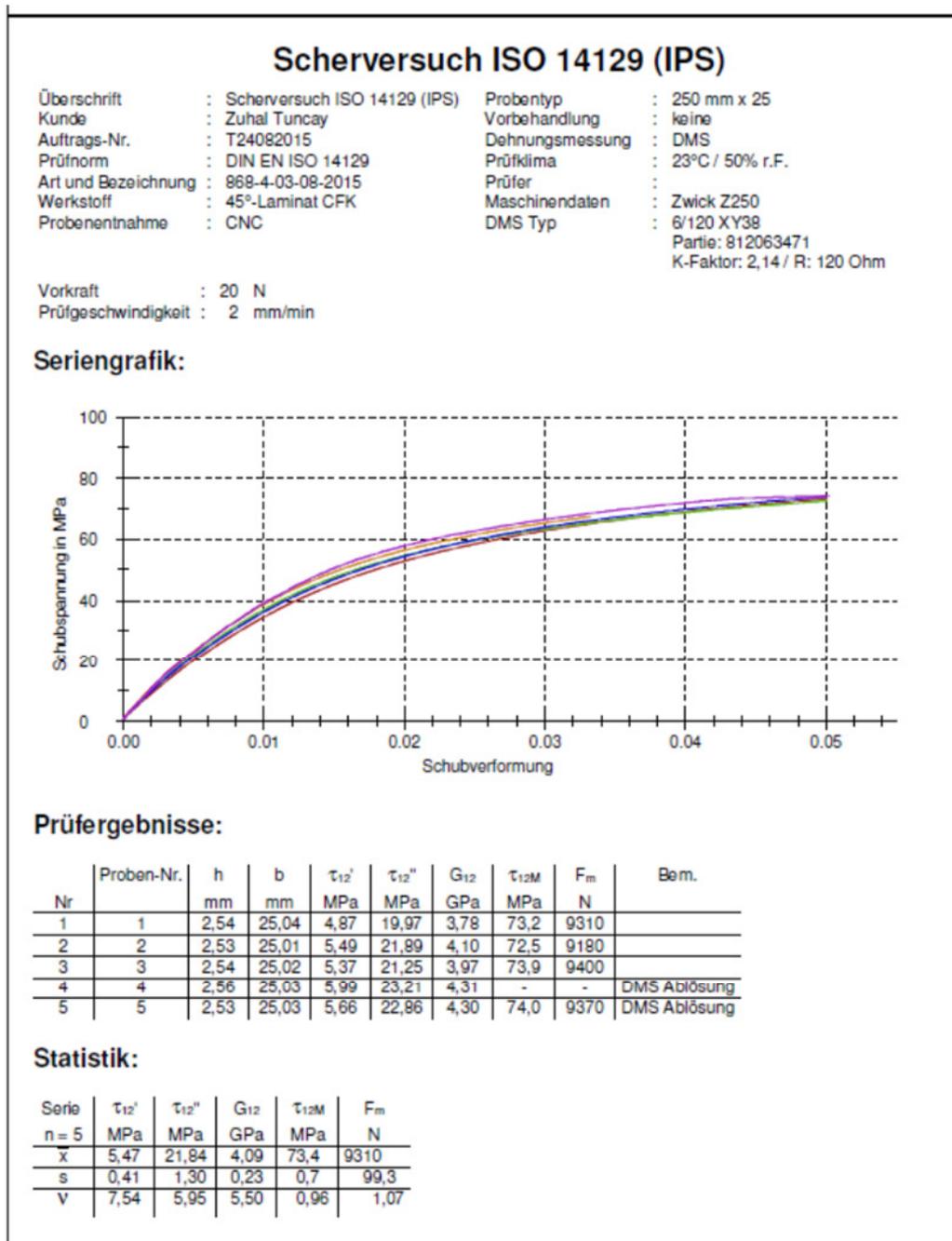
Statistik:

Serie	Pr.-Dicke mm	Pr.-Breite mm	F _{max} N	Weg bei F _{max} mm	F _{Bruch} N	Weg bei F _{Bruch} mm	τ _M MPa
n = 9							
\bar{x}	2,31	10,01	1788,2	0,27	1788,2	0,27	57,98
s	0,06	0,00	111,8	0,01	111,8	0,01	2,93
v	2,79	0,05	6,25	4,30	6,25	4,30	5,05

Zug-Versuch



IPS-Versuch



TDS-Glasfaser



P-D INTERGLAS TECHNOLOGIES GmbH
 89155 Erbach
 Phone +49(0)7305 955 0
 Fax +49(0)7305 955 513
 info@interglas-technologies.com
 www.pd-interglas.com

Produktinformation

Interglas Type	92145
US Type	
Bindung	Leinwand
Garntiter Kette Schuss Kette Schuss	EC 9 - 68 tex x 5 t0 EC 7 - 22 tex ECG 75 5/0 ECE 225 1/0
Fadenzahl Kette (pro cm) Schuss (pro cm) Kette (pro inch) Schuss (pro inch)	5,9 7 14,986 17,78
Gewicht g/m ² oz/yd ²	223 6,58
Notizen	

TDS-Kohlenstofffaser

**TECHNICAL
DATA SHEET**
No. CFA-005

TORAYCA® T700S DATA SHEET

Highest strength, standard modulus fiber available with excellent processing characteristics for filament winding and prepreg. This never twisted fiber is used in high tensile applications like pressure vessels, recreational, and industrial.

FIBER PROPERTIES

		<i>English</i>	<i>Metric</i>	<i>Test Method</i>
Tensile Strength		711 ksi	4,900 MPa	TY-030B-01
Tensile Modulus		33.4 Msi	230 GPa	TY-030B-01
Strain		2.1 %	2.1 %	TY-030B-01
Density		0.065 lbs/in ³	1.80 g/cm ³	TY-030B-02
Filament Diameter		2.8E-04 in.	7 μm	
Yield	6K	3,724 ft/lbs	400 g/1000m	TY-030B-03
	12K	1,862 ft/lbs	800 g/1000m	TY-030B-03
	24K	903 ft/lbs	1,650 g/1000m	TY-030B-03
Sizing Type	50C		1.0 %	TY-030B-05
& Amount	60E		0.3 %	TY-030B-05
	FOE		0.7 %	TY-030B-05
	Twist	Never twisted		

FUNCTIONAL PROPERTIES

CTE	-0.38 $\alpha \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Specific Heat	0.18 Cal/g·°C
Thermal Conductivity	0.0224 Cal/cm·s·°C
Electric Resistivity	$1.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$
Chemical Composition: Carbon	93 %
Na + K	<50 ppm

COMPOSITE PROPERTIES *

Tensile Strength	370 ksi	2,550 MPa	ASTM D-3039
Tensile Modulus	20.0 Msi	135 GPa	ASTM D-3039
Tensile Strain	1.7 %	1.7 %	ASTM D-3039
Compressive Strength	215 ksi	1,470 MPa	ASTM D-695
Flexural Strength	245 ksi	1,670 MPa	ASTM D-790
Flexural Modulus	17.5 Msi	120 GPa	ASTM D-790
ILSS	13 ksi	9 kgf/mm ²	ASTM D-2344
90° Tensile Strength	10.0 ksi	69 MPa	ASTM D-3039

* Toray 250°F Epoxy Resin. Normalized to 60% fiber volume.

TORAY CARBON FIBERS AMERICA, INC.