

Beitrag zur Charakterisierung von
regeneratfaserverstärkten Duroplasten

Vom Fachbereich Produktionstechnik

der

UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Henrik Dommès

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Gerhard Ziegmann (TU Clausthal)
Prof. Dr.-Ing. Hans-Werner Zoch (Universität Bremen)

Tag der mündlichen Prüfung: 24.11.2014

Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit

1. ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt,
2. keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und
3. die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Weiterhin erkläre ich, dass ich mich weder bereits einem Promotionsverfahren unterzogen, noch ein solches beantragt habe.



Henrik Dommès

Danksagung

Herrn Prof. Ziegmann danke ich als meinem Doktorvater für die wohlwollende und richtungsweisende Begleitung im Studium an der TU Clausthal und für die in jeder Hinsicht vorbildliche Betreuung in meiner Zeit am Faserinstitut Bremen sowie für die vorbehaltlose Übernahme der Gutachterfunktion in einer schwierigen Phase und dem damit verbundenen großen persönlichen Einsatz.

Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Zoch für die Unterstützung und die Übernahme des Korreferats.

Bedanken möchte ich mich bei allen Studenten, die mir ihr Vertrauen gegeben haben und mit meiner Betreuung ihre Abschlussarbeit an der Universität Bremen und dem Faserinstitut Bremen geschrieben haben:

Markus Krieger, Kristoffer Rahe, Dennis Leusder, Marco Gack, Stefan Thiel, Tayfun Buzkan, Andreas Tholen, Tim Schmohl, Nancy Moritz, Helge Hertzen, Christian Netzel und Alexander Buhse.

Zudem bedanke ich mich bei Kristoffer Rahe und Marco Murken für die zweijährige Mitarbeit, sowie bei Niels Albers und allen weiteren studentischen Mitarbeitern für ihre Unterstützung.

Meinem Bruder Karsten und Max Müller danke ich für die mehrfache Korrekturlesung und die vielen hilfreichen Kommentare.

Bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern, die mir im Laufe der Jahre ihr Wertesystem basierend auf Strebsamkeit, Verlässlichkeit, Willenskraft und Arbeitsfreude vermittelt haben. Ein Wertesystem, das ich als wichtig empfinde, um eigene Wege im Leben zu beschreiten.

Zuletzt, aber im Grunde vor allen stehend, danke ich meiner Frau Brit. Seit vielen Jahren steht sie mir immer bei und unterstützt mich bedingungslos. Eigene Ziele selbst hinten an zu stellen, damit ich diese Arbeit und zukünftige Träume realisieren kann, und die Erziehung unserer Kinder bei gleichzeitiger Berufstätigkeit, ist eine der vorliegenden Arbeit ebenbürtige Leistung, auf die ich sehr stolz bin.

Als Lebensmotto dienen mir zwei Sprichworte, die sich insbesondere in den vergangenen Jahren immer wieder bewahrheitet haben:

„Carpe diem“ und „Per aspera ad astra“.

Glück Auf!

Bremen, den 04.12.2014

Henrik Dommes

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Formelzeichen	III
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	X
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Herstellverfahren für Celluloseregeneratfasern	3
2.2 Untersuchungen an regeneratfaserverstärkten Thermoplasten	7
2.3 Naturfaserverstärkte Duroplaste	13
2.4 Plasmabehandlung von Fasern	19
2.5 Prüfmethoden zur Bestimmung der Faser-Matrix-Haftung	23
2.6 Pultrusion – Kontinuierliches Herstellverfahren für faserverstärkte Kunststoffe	29
3 Ziel der Arbeit	33
4 Charakterisierung der verwendeten Matrices	35
4.1 Epoxidharze	35
4.2 Polyurethan	39
4.3 Ungesättigtes Polyesterharz	41
5 Charakterisierung der Regeneratfaser	43
5.1 Mechanische Eigenschaften der ausgewählten Regeneratfaser	44
5.2 Querschnitt und Oberfläche	48
5.3 Feuchtaufnahme und Trocknung	50
5.3.1 Feuchtaufnahmeverhalten	50
5.3.2 Trocknung	53
5.4 Bestimmung der Faser-Matrix-Haftung über den Einzelroving-Auszugversuch	57
5.4.1 Haftvermittler	57
5.4.2 Probenfertigung für den Einzelroving-Auszugversuch	62
5.4.3 Prüfung	63
5.4.4 Ergebnisse und Bewertung des Einzelroving-Auszugversuchs	64
6 Probenfertigung mit Pultrusion	68
6.1 Pultrusionsverfahren für Glasfasern	69
6.2 Haftvermittlerauftrag	72
6.3 Trocknung der Viskosefasern	73
6.4 Faserimprägnierung	74
6.5 Profilwerkzeug	78
6.6 Prozessparameter und Nachweisführung	79

7	Analyse des Verbundwerkstoffs	82
7.1	Porengehaltsbestimmung	83
7.2	Interlaminare Scherfestigkeiten im Normklima	85
7.2.1	Einfluss der Pultrusionsparameter	86
7.2.2	Einfluss des Matrixsystems in Abhängigkeit des Haftvermittlers	89
7.3	Zugeigenschaften	106
7.4	Zusammenfassende Bewertung des Werkstoffs im Normklima	111
7.5	Eigenschaften von feuchtigkeitsgesättigten regeneratfaserverstärkten Kunststoffen	115
7.5.1	Feuchtekonzentration	117
7.5.2	Quellkoeffizienten	118
7.5.3	Interlaminare Scherfestigkeiten	122
7.6	Zusammenfassende Bewertung des gesättigten Werkstoffs	129
7.7	Prozess-Werkstoffkennwerte-Beziehung	131
8	Vergleich der Eigenschaften von RFK zu GFK	136
8.1	Spezifische Zugeigenschaften	136
8.2	Interlaminare Scherfestigkeiten	141
8.3	Ganzheitliche Bewertung des Verbundwerkstoffs	144
9	Zusammenfassung und Ausblick	146
9.1	Zusammenfassung	146
9.2	Ausblick	148
10	Literaturverzeichnis	152
A	Anhang	159
	Lebenslauf	169

Verzeichnis der Formelzeichen

Abkürzungen, Begriffe

AFM	Atomic Force Microscopy	MAH-PP	Mit Maleinsäureanhydrid gefropftes PP
ASTM	American Society for Testing and Materials	MDI	Diphenylmethandiisocyanat
BET	Verfahren nach Brunauer, Emmett und Teller	MEK	Methylethylketon
BISFA	Bureau International pour la Standardisation des Fibres Artificielles	NaOH	Natriumhydroxid, Natronlauge
BMS	Bayer MaterialScience AG	NFK	Naturfaserverstärkter Kunststoff
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff	NMMO	N-Methyl-Morpholin-N-Oxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	OCV	Owens Corning Reinforcements
CS ₂	Schwefelkohlenstoff	OH	Hydroxygruppe chemischer Verbindungen
dpi	Dots per Inch	PA	Polyamid
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse	PE	Polyethylen
DSC	Differential Scanning Calorimetry	PLA	Polylactid
EP	Epoxidharz	POM	Polyoxymethylen
FGG	Fasergewichtsgehalt	PP	Polypropylen
FVG	Faservolumengehalt	PS	Polystyrol
FVK	Faserverbundkunststoff	PUR	Polyurethan
GF	Glasfaser	REM	Rasterelektronenmikroskop
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff	RF	Regeneratfaser
HDPE	High Density Polyethylen	RFK	Regeneratfaserverstärkter Kunststoff
HV	Haftvermittler	RH	Relative Luftfeuchtigkeit
IAP	Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung	RT	Raumtemperatur
I-Box	Injektionsbox	RTM	Resin Transfer Molding
IFSS	Interfacial Shear Strength	SiH ₄	Monosilan
ILS	Interlaminare Scherfestigkeit	Si ₃ H ₈	Trisilan
ILSS	Scheinbare interlaminare Scherfestigkeit	UD	Unidirektional
		UP	Ungesättigtes Polyesterharz

Symbole, lateinisch

A	Ausnutzungsgrad der Faser	[%]
A_F	Querschnittsfläche des Filaments	$[\mu\text{m}^2]$
$A_{F, \text{spez}}$	Spezifische Faseroberfläche	$[\text{m}^2/\text{g}]$
$A_{K, \text{ges}}$	Gesamte Querschnittsfläche der Kavitäten	$[\text{mm}^2]$
$A_{O, \text{spez}}$	Spezifische Benetzungsoberfläche des Organosilans	$[\text{m}^2/\text{g}]$
$A_{P, \text{Kerb}}$	Querschnittsfläche der Probe im Kerbgrund	$[\text{mm}^2]$
$A_{P, S}$	Scherfläche der Probe	$[\text{mm}^2]$
$A_{\text{Pro}, \text{real}}$	Reale Querschnittsfläche des Profils	$[\text{mm}^2]$
A_R	Querschnittsfläche des Rovings	$[\text{mm}^2]$
$A_{R, \text{Ober}}$	Oberfläche des eingebetteten Rovings	$[\text{mm}^2]$
b	Breite	[mm]
b_P	Breite der Probe	[mm]
f	Feuchtegehalt	[%]
f_t	Feuchtegehalt zum Zeitpunkt t	[%]
f_0	Feuchtegehalt zum Zeitpunkt 0	[%]
f_1	Feuchtegehalt der schnellen Absorption	[%]
f_2	Feuchtegehalt der langsamen Absorption	[%]
t_1	Charakteristische Zeit für f_1	[min]
t_2	Charakteristische Zeit für f_2	[min]
F_{max}	Maximale Kraft	[N]
h	Höhe	[mm]
h_P	Höhe der Probe	[mm]
K	Kelvin	[-]
l	Länge	[mm]
m_1	Masse der absolut trockenen Fasern	[g]
m_2	Masse der gesättigten Fasern	[g]
m_F	Masse der Faser	[g]
$m_{F, P}$	Masse der Fasern in der Probe	[g]
$m_{H, \text{max}}$	Maximale Harzmasse im tatsächlichen Profil	[g]
m_O	Masse des Organosilans	[g]
m_P	Masse der Probe	[g]
n	Anzahl der verwendeten Rovings	[-]

n_F	Anzahl der Filamente im Roving	[-]
n_R	Anzahl der verwendeten Rovings im Profil	[-]
T	Temperatur	[°C]
t_{ex}	Lineare Dichte	[g/km]
T_g	Glasübergangstemperatur	[°C]
v	Geschwindigkeit	[m/s]

Symbole, griechische und sonstige

ρ_F	Dichte der Faser	[g/cm ³]
ρ_H	Dichte des Harzes	[g/cm ³]
σ_{max}	Zugfestigkeit	[MPa]
τ	Schubspannung	[MPa]
$\Phi_{F, real}$	Realer Faservolumengehalt	[%]
$\Phi_{F, theo}$	Theoretischer Faservolumengehalt	[%]
$\Phi_{H, real}$	Realer Harzvolumengehalt	[%]
$\Phi_{H+P, real}$	Realer Harz-Poren-Gehalt	[%]
Φ_P	Porengehalt	[%]
	Parallel zur Faserorientierung	[-]
⊥	Senkrecht zur Faserorientierung	[-]

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Wissenschaftliche Methodik zur Charakterisierung von regeneratfaserverstärkten Duroplasten	2
Abb. 2.1:	Schematische Darstellung des hierarchischen Aufbaus von Pflanzenzellen nach [BSW07]	4
Abb. 2.2:	Schematische Darstellung des Viskoseverfahrens nach [Wul98]	4
Abb. 2.3:	Spezifische Zugfestigkeit von RFK und GFK in Abhängigkeit des Faservolumengehalts.....	12
Abb. 2.4:	Spezifischer Zug-E-Modul von RFK und GFK in Abhängigkeit des Faservolumengehalts.....	12
Abb. 2.5:	Übersicht der Naturfasern nach [Lam01]	13
Abb. 2.6:	REM-Aufnahme der Bruchfläche von Proben mit schlechter (links) und guter Faser-Matrix-Haftung [Ehr05].....	23
Abb. 2.7:	Schematische Darstellung der Faser-Matrix-Interphase [Koc96]	24
Abb. 2.8:	Probekörper und Vorrichtung der Iosipescu-Scherung nach [AST05].....	25
Abb. 2.9:	Versuchsanordnung der Dreipunkt-Biegeprüfung nach [DIN97].....	26
Abb. 2.10:	Versuchsaufbau und Probekörper der Zugscherprüfung [DIN86].....	27
Abb. 2.11:	Probenwerkzeug für Einzelroving-Auszug-Proben nach [Föl92]	28
Abb. 2.12:	Schematische Darstellung des Einzelroving-Auszugversuchs [Föl92]	28
Abb. 2.13:	Schematische Darstellung des Pultrusionsverfahrens [Fib11].....	30
Abb. 2.14:	Verkehrsbrücke aus GFK-Profilen mit Stahlträgern [ITK09]	31
Abb. 3.1:	Systematik zur wissenschaftlichen Charakterisierung von regeneratfaserverstärkten Duroplasten	33
Abb. 4.1:	Reaktionsgleichung von Bisphenol A und Epichlorhydrin zu Bisphenol-A-Diglycidylether [Erm07].....	36
Abb. 4.2:	Polyadditionsreaktion eines EP-Harzes mit einem Diamin [Erm07].....	36
Abb. 4.3:	Viskosität von Amin-EP in Abhängigkeit der Temperatur nach [Hex05].....	37
Abb. 4.4:	Viskosität von Anhydrid-EP in Abhängigkeit der Temperatur nach [Hex09]	38
Abb. 4.5:	Polyaddition von 1,6-Hexandiisocyanat mit 1,4-Butandiol nach [Oer93].....	39
Abb. 4.6:	Viskositätsverlauf des Polyurethans bei RT nach [Weg10]	40
Abb. 4.7:	Herstellung von ungesättigten Polyestern durch Polykondensation nach [Fle95]	41
Abb. 4.8:	Polymerisation von ungesättigten Polyestern und Styrol zu UP-Harz [Fle95]	41
Abb. 5.1:	Untersuchungen zur Charakterisierung der ausgewählten Regeneratfaser	43
Abb. 5.2:	Dehnungsverhalten der Regeneratfasern im Vergleich zu Flachs- und Glasfasern nach [Adu06].....	44
Abb. 5.3:	Prüfgerät Dia-Stron zur Einzelfaser-Zugprüfung.....	45
Abb. 5.4:	Zugeigenschaften der Regenerat-Einzelfaser und des Regeneratfaser-Rovings im Vergleich	46
Abb. 5.5:	REM-Aufnahme der Viskosefasern	48
Abb. 5.6:	Funktionsprinzip eines Rasterkraftmikroskops [Fuc08]	49

Abb. 5.7:	AFM-Bildaufnahmen der Viskosefaser.....	50
Abb. 5.8:	Feuchtegehalt der Viskosefaser in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte bei 25 °C....	51
Abb. 5.9:	Doppellogarithmische Darstellung der zeitabhängigen Feuchteaufnahme	52
Abb. 5.10:	Restfeuchtegehalt der Regeneratfasern nach Ofentrocknung	54
Abb. 5.11:	Heizung mit Trocknungswerkzeug	55
Abb. 5.12:	Restfeuchtegehalt in Abhängigkeit von Ziegeschwindigkeit und Temperatur.....	56
Abb. 5.13:	Schematische Darstellung der Einbaureaktionen von Organosilanen an Polymeren nach [Wac08]	58
Abb. 5.14:	Molekülstruktur der Isomere des MDI [Wik08]	60
Abb. 5.15:	Schematische Darstellung einer Niederdruckplasmaanlage [Die08]	61
Abb. 5.16:	Versuchsaufbau zur Prüfkörperherstellung und Querschnitt des Probekörperwerkzeugs.....	62
Abb. 5.17:	Probekörperleiste und zur Prüfung vorbereiteter Probekörper des Einzelroving- Auszugs	63
Abb. 5.18:	Prüfvorrichtung des Einzelroving-Auszugversuchs	63
Abb. 5.19:	Darstellung des Rovingumfangs im Schwarz/Weiß-Modus.....	64
Abb. 5.20:	Scherfestigkeit der Prüfkörper nach dem Einzelroving-Auszugversuch.....	65
Abb. 6.1:	Abhängigkeiten des entwickelten Pultrusionsverfahrens für Regeneratfasern	68
Abb. 6.2:	Schematische Darstellung der Pultrusionsanlage der Universität Bremen.....	69
Abb. 6.3:	Fasergatter (a), Werkzeugheizung (b) und Zieheinheit (c) der Pultrusionsanlage	70
Abb. 6.4:	Schematische Darstellung des Anlagenkonzepts.....	71
Abb. 6.5:	Haftvermittler-Lösemittelbad zum kontinuierlichen Haftvermittlerauftrag	72
Abb. 6.6:	Versuchsaufbau zur Verarbeitung der Viskosefasern	73
Abb. 6.7:	Prinzipieller zeitlicher Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit der Materialtemperatur ...	75
Abb. 6.8:	Harzbad mit Heizplatte und Faserführungen.....	76
Abb. 6.9:	Unidos 200 Mischanlage der Dekumed GmbH [Dek07]	76
Abb. 6.10:	Injektionsbox mit Faserführungsplatte	78
Abb. 6.11:	Pultrusionswerkzeug zur Probekörperherstellung	78
Abb. 7.1:	Darstellung der Analysemethoden, deren Abhängigkeiten und Korrelationen bei RFK	82
Abb. 7.2:	Schliffbilder von RF-Amin-EP (A), RF-Anhydrid-EP (B), RF-PUR (C) und RF-UP (D) zur Visualisierung von Poren.....	84
Abb. 7.3:	Kompressionskräfte während der Pultrusion.....	84
Abb. 7.4:	Spannungsverläufe während der Prüfungen von unbehandelten RF-Anhydrid-EP- Proben	86
Abb. 7.5:	Scherfestigkeiten von unbehandeltem RF-Amin-EP in Abhängigkeit des Faservolumengehalts.....	87
Abb. 7.6:	Scherfestigkeiten von unbehandeltem RF-Amin-EP in Abhängigkeit der Ziegeschwindigkeit bei variiertem Harzbadtemperatur	88
Abb. 7.7:	Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B und C) von RF-Amin-EP ohne Haftvermittler.....	90

Abb. 7.8:	Scherfestigkeiten von RF-Amin-EP	91
Abb. 7.9:	Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B und C) von RF-Amin-EP mit 2 g/l HV II.....	92
Abb. 7.10:	Spannungsverläufe bei der Biegeprüfung von RF-Amin-EP vor und nach der Faserbehandlung.....	93
Abb. 7.11:	Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B und C) von RF-Anhydrid-EP ohne Haftvermittler.....	94
Abb. 7.12:	Scherfestigkeiten von RF-Anhydrid-EP	95
Abb. 7.13:	Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B) von RF-Anhydrid-EP mit 5 g/l HV III.....	96
Abb. 7.14:	Wirk- und Bruchebene (a und b) bei Quer-Längs-Schubbeanspruchung sowie realer Bruch (c) und mikroskopische Matrixrisse (d) nach [Sch07].....	97
Abb. 7.15:	REM-Aufnahme von RF-Anhydrid-EP mit 5g/l HV III und Faserbrüchen in der Scherebene.....	98
Abb. 7.16:	Spannungsverläufe von RF-Anhydrid-EP mit 5 g/l HV III.....	98
Abb. 7.17:	Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B und C) von Fasern mit PUR ohne Haftvermittler.....	99
Abb. 7.18:	Scherfestigkeiten von RF-PUR	100
Abb. 7.19:	Inhomogene Faserverteilung bei RF-PUR mit HV III.....	101
Abb. 7.20:	Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B und C) von RF-PUR mit 8g/l HV I.....	102
Abb. 7.21:	Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B) von RF-PUR mit 5 g/l Isocyanat	103
Abb. 7.22:	Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B und C) von RF-UP ohne Haftvermittler.....	104
Abb. 7.23:	Scherfestigkeiten von RF-UP	104
Abb. 7.24:	Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B und C) von RF-UP mit 5 g/l HV I.....	105
Abb. 7.25:	Zug-E-Modul der RFK.....	108
Abb. 7.26:	Zugfestigkeit und Bruchdehnung der RFK.....	109
Abb. 7.27:	Spannungsverläufe von unbehandelten RF-Anhydrid-EP und RF-UP während der Zugprüfung.....	110
Abb. 7.28:	Korrelationen der Ergebnisse der Analysemethoden bei RFK.....	112
Abb. 7.29:	Darstellung der möglichen Abhängigkeiten und Korrelationen bei der Analyse gesättigter RFK-Proben	116
Abb. 7.30:	Feuchtekonzentration bei behandelten und unbehandelten RFK-Proben in Abhängigkeit der Zeit.....	117
Abb. 7.31:	Feuchtekonzentration und Quellgrad der RFK	118
Abb. 7.32:	Darstellung der richtungsabhängigen Quellkoeffizienten in einem unidirektionalen Faserverbundwerkstoff nach [Her06]	119
Abb. 7.33:	Quellkoeffizienten der RFK.....	120
Abb. 7.34:	Bestimmung der Quellkoeffizienten über die Mischungsregeln [Her06].....	122
Abb. 7.35:	Vergleich der ILS von gesättigtem RF-Amin-EP zu normalfeuchten Proben in Abhängigkeit des FVG und der Harzbadtemperatur	123
Abb. 7.36:	Vergleich der ILS gesättigter zu normalfeuchten RFK-Proben.....	124
Abb. 7.37:	Änderung des Spannungsverlaufs durch Feuchteabsorption bei RF-PUR.....	125
Abb. 7.38:	REM-Aufnahmen gesättigter RF-Amin-EP (A) und RF-PUR (B)	126

Abb. 7.39: Vergleich der ILSS gesättigter mit normalfeuchten RFK-Proben.....	127
Abb. 7.40: Steigende Verformung von gesättigten RF-PUR-Proben nach der Faserbehandlung ...	128
Abb. 7.41: Spannungsverlauf bei gesättigtem RF-Anhydrid-EP während der Biegeprüfung in Abhängigkeit der Haftvermittler-Konzentration.....	129
Abb. 7.42: Schematische Darstellung der Prozess-Werkstoff-Beziehung	132
Abb. 8.1: Prüf- und Analysemethoden der GFK zum Eigenschaftsvergleich.....	136
Abb. 8.2: Spannungsverläufe während der Zugprüfung von GF- und RF-Anhydrid-EP im Vergleich	138
Abb. 8.3: Auf GF-Anhydrid-EP normierte Reiß- und Dehnlängen der RFK.....	139
Abb. 8.4: Scherfestigkeiten der RFK und GFK im Vergleich.....	141
Abb. 8.5: Spannungsverläufe bei der Zugscherprüfung von GF-Amin-EP (links) und bei der Biegeprüfung von GF-PUR.....	142
Abb. 8.6: REM-Aufnahmen von GF-Amin-EP (A) und GF-Anhydrid-EP (B)	143
Abb. 9.1: Rohrpultrusion mit Vorwerkzeug.....	150

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Eigenschaften von Regeneratfasern im Vergleich zur E-Glasfaser [Gan08, Fle95]....	7
Tabelle 2.2:	E-Modul von PP und RF-PP bei unterschiedlicher Verstreckung nach [Ama00].....	8
Tabelle 2.3:	Vergleich der mechanischen Kennwerte von RF- und GF-PP-Verbunden (FGG 30 %) nach [Wei02 und Bor10]	9
Tabelle 2.4:	Vergleich der mechanischen und thermischen Kennwerte (FVG 16,6 %) nach [Kha09].....	10
Tabelle 2.5:	Vergleich der mechanischen Kennwerte von PLA-Verbunden (FVG 26,3 %) nach [Bax08]	10
Tabelle 2.6:	Mechanische Eigenschaften von verschiedenen Naturfasern nach [Fle95, Gan08, Müs10]	14
Tabelle 2.7:	Mechanische Kennwerte von behandelten Flachs-PUR-Verbunden (FVG 15 %) nach [Gas99]	16
Tabelle 2.8:	Mechanische Kennwerte von UD-Agave-PE-Verbunden (FVG 38 %) nach [Her04]	17
Tabelle 2.9:	Mechanische Kennwerte von Jute-UP-Verbunden (FGV 35 %) nach [Sev10]	17
Tabelle 2.10:	Prozentuale Verbesserung mechanischer Kennwerte durch Haftvermittler	18
Tabelle 2.11:	Ergebnisse der Plasmabehandlung von Viskosefasern nach [Vra07]	19
Tabelle 2.12:	Ergebnisse der Plasmabehandlung von Jutefasern nach [Sin08]	20
Tabelle 2.13:	Ergebnisse der Plasmabehandlung von Sisalfasern und PP-Pulver nach [Cou02] ...	21
Tabelle 2.14:	Ergebnisse der Plasmabehandlung von Lyocellfasern nach [Gra13]	22
Tabelle 4.1:	Mechanische Kennwerte der Matrices	42
Tabelle 5.1:	Mechanische Kennwerte der Cordenka 700 Super 3	45
Tabelle 5.2:	Parametervariationen der Viskosefaser-Trocknung	55
Tabelle 6.1:	Parametervariationen der Viskosefaser-Pultrusion	81
Tabelle 7.1:	Maße und Porengehalte unbehandelter RFK-Proben	83
Tabelle 7.2:	Zeitliche Parametervariationen während der PUR-Pultrusion.....	100
Tabelle 7.3:	E-Modul der verschiedenen RFK im Vergleich	107
Tabelle 7.4:	Ergebnisse der Prüfungen von RFK.....	111
Tabelle 7.5:	Änderung der mechanischen Kennwerte durch Feuchtigkeit nach [Miy00]	120
Tabelle 7.6:	Kristallinitätsgrade und Molekulargewichte von Baumwoll- und Regeneratfasern nach [Miy00]	121
Tabelle 7.7:	Scherfestigkeitswerte der normalfeuchten und gesättigten RFK.....	130
Tabelle 7.8:	Auswirkungen der Änderung von Prozessparametern auf Prozess und Werkstoff ...	134
Tabelle 8.1:	Mechanische Kennwerte der Glasfaser [OCV08 und OCV14]	137
Tabelle 8.2:	Reiß- und Dehnlänge der Faserverbundkunststoffe.....	139
Tabelle 8.3:	Ausnutzungsgrad der Fasereigenschaften im Faserverbundkunststoff.....	140

1 Einleitung

Im 21. Jahrhundert ist die Reduzierung der CO₂-Emissionen eine der wichtigsten Aufgaben der Industrienationen, um den durch ein Ansteigen der globalen Durchschnittstemperatur verursachten Klimawandel zu begrenzen. Leichtbau aus faserverstärkten Kunststoffen nimmt schon heute eine Schlüsselposition bei dieser Aufgabe ein. Glas- und kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (GFK und CFK) besitzen ein großes Leichtbaupotenzial, da sie eine hohe spezifische Steifigkeit und Festigkeit aufweisen. Schon heute bestehen in der Fahrzeugtechnik und im Maschinenbau Forderungen nach Leichtbaulösungen aus GFK/CFK, um durch das verringerte Bauteilgewicht die zum Betrieb notwendige Energie zu minimieren und um CO₂-Emissionen zu reduzieren.

Trotz dieser Vorteile weisen die faserverstärkten Kunststoffe auch Nachteile auf. So ist neben dem hohen Energiebedarf zur Erzeugung der Fasern das Recycling der Faserverbundkunststoffe problematisch. Die Verwertungsprozesse beschädigen und kürzen die Fasern, so dass die mechanischen Kennwerte eines Kunststoffs mit Recyclingfasern geringer als die eines Kunststoffs mit Neufasern sind. Eine Alternative zu den synthetischen Fasern stellen Naturfasern dar. Beispielsweise können die spezifischen mechanischen Kennwerte der Hanffaser die der Glasfaser erreichen. Hanf und alle anderen Naturfasern weisen allerdings ein schwankendes Eigenschaftsprofil auf, dessen Ursache in der Abhängigkeit von den klimatischen und meteorologischen Bedingungen während der Wachstums-, Ernte- und Röstzeit begründet liegt [Han99]. Eine Homogenisierung der mechanischen Eigenschaften kann durch Chargenmischung erreicht werden. Weiterhin sind die Fasern nicht endlos, so dass bei Belastung in einem naturfaserverstärkten Kunststoff (NFK) die aufgebrachten Kräfte durch Schubspannungen von einer Faser über die Matrix auf die nächste Faser übertragen werden. Die Faser-Matrix-Haftung bestimmt demnach maßgeblich die mechanischen Eigenschaften des Bauteils [Her04].

NFK haben im Vergleich zu GFK den Vorteil, dass bei der Verbrennung des Altbauteils zur Energiegewinnung die Faserkomponente nur so viel CO₂ abgibt, wie vorher während des Wachstums aus der Atmosphäre aufgenommen wurde. In Kombination mit einer biobasierten Matrix entsteht ein Verbundwerkstoff, der CO₂-neutral thermisch genutzt werden kann und somit die Umweltbelastungen reduziert [Han99].

Gesellschaftlich umstritten ist die Nutzung von Ackerflächen für den Anbau von Industriepflanzen statt für den zur Ernährung der Weltbevölkerung notwendigen Getreideanbau. Auf einem Hektar landwirtschaftlich genutzter Fläche können durchschnittlich 2,4 t nutzbare Hanffasern oder 7,5 t Weizen pro Jahr geerntet werden [Boc00, Bun11].

Optional zu den Naturfasern bieten sich endlose Cellulose regeneratfasern an, bei denen der Grundstoff Cellulose aus minderwertigen mitteleuropäischen Hölzern gewonnen werden kann, welche nicht für die Möbel- oder Bauindustrie geeignet sind. So könnte die Ackerfläche für den Getreideanbau statt für den Anbau von Industriepflanzen genutzt werden. Der Vorteil der industriell hergestellten Regeneratfasern (RF) im Vergleich zu den Naturfasern sind eine gleichbleibende Qualität der Fasern und die Möglichkeit zum Auftrag eines auf den späteren Kunststoff optimal abgestimmten Haftvermittlers bei der Faserherstellung.

Regeneratfasern werden bislang nahezu ausschließlich im textilen Bereich verwendet und zeichnen sich durch eine hohe Feuchtigkeitsaufnahme, einen schnellen Feuchtigkeitstransport, gute Färbereigenschaften und ein angenehmes Tragegefühl aus [Har03]. In elastomeren Kunststoffbauteilen werden die Regeneratfasern im Bereich der Karkasse von Hochgeschwindigkeitsreifen als Trägermaterial verwendet [Cor09]. Die Verstärkung von Thermoplasten durch Regeneratfasern ist anhand wissenschaftlicher Untersuchungen belegt [Wei02, Bax08, Kha09]. Gänzlich fehlen in der Wissenschaft bislang Untersuchungen und Erkenntnisse zur Verstärkungswirkung in Duroplasten und dem Feuchteverhalten der regeneratfaserverstärkten Kunststoffe (RFK).

Aus diesem Mangel heraus wird in der vorliegenden Arbeit eine wissenschaftliche Methodik vorgestellt, mit der regeneratfaserverstärkte Duroplaste charakterisiert werden und die einen Vergleich mit glasfaserverstärkten Kunststoffen ermöglicht.

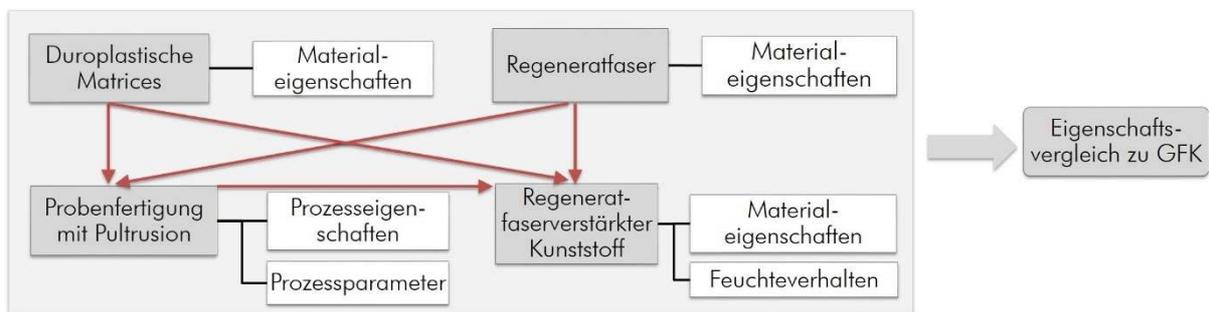


Abb. 1.1: Wissenschaftliche Methodik zur Charakterisierung von regeneratfaserverstärkten Duroplasten

Abb. 1.1 zeigt eine vereinfachte Darstellung der gewählten Methodik, die in den folgenden Kapiteln detaillierter erläutert wird.

Ausgehend von der Eigenschaftsbeschreibung exemplarisch ausgewählter duroplastischer Matrices werden die Materialeigenschaften einer zu bestimmenden Regeneratfaser umfassend charakterisiert und mögliche Korrelationen und Abhängigkeiten der Ergebnisse diskutiert. Diese Ergebnisse und weitere Eigenschaften von Fasern und Matrices fließen in die Probekörperfertigung und den Verarbeitungsprozess Pultrusion ein. Durch Modifikationen ermöglicht dieses Verfahren unmittelbar vor der Verarbeitung zu faserverstärkten Kunststoffen online Eingriffe in die Faseroberfläche wie Schlichteapplikation oder Fasertrocknung. Die Minimierung der Handhabungseinflüsse sowie die gleichzeitige Herstellung verschiedener Profile erhöht die Aussagesicherheit bezüglich der Materialkennwerte bei den anschließenden Werkstoffprüfungen.

Die folgende systematische Charakterisierung und Potenzialbewertung des Verbundwerkstoffs berücksichtigt die Eigenschaften und Einflüsse von Fasern und Matrices. Aus den gefertigten Profilen werden zur Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeiten und Zugeigenschaften Probekörper entnommen, die im Feucht- und Normklima gelagert und anschließend geprüft werden.

Zwischen diesen Ergebnissen und zusätzlichen optischen Analysen sollen mögliche Korrelationen gefunden und theoretisch belegt werden. Der Einfluss des Fertigungsverfahrens auf die mechanischen Kennwerte der RFK wird anhand einer aufgestellten Prozess-Werkstoffkennwerte-Beziehung dargelegt. Ein abschließender Vergleich mit den im selben Verfahren gefertigten GFK-Probekörpern stellt den Einsatzbereich der RFK dar und zeigt deren Entwicklungsbedarfe, um den neuen Werkstoff industriell und umweltschonend zu verwenden.

2 Theoretische Grundlagen

Die analytische Betrachtung des regeneratfaserverstärkten Kunststoffs baut auf theoretischen Grundlagen auf, die in den folgenden Abschnitten dargestellt werden und auf denen die wissenschaftliche Methodik nach Abb. 1.1 basiert.

Zunächst werden im Zusammenhang mit einer Erläuterung unterschiedlicher Herstellverfahren für Cellulose regeneratfasern die bisherigen wissenschaftlichen Untersuchungen an regeneratfaserverstärkten Thermoplasten zusammengefasst und bewertet. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften dieses Werkstoffs werden Haftvermittler verwendet. Da bislang die regeneratfaserverstärkten Duroplaste in geringem Umfang wissenschaftlich betrachtet wurden, werden in weiteren Abschnitten Untersuchungen an naturfaserverstärkten Duroplasten mit verschiedenen Haftvermittlern sowie die Plasmabehandlung von Fasern erläutert. Mit diesen Methoden ist die Optimierung der Faser-Matrix-Haftung als wesentliche Einflussgröße der Verbundfestigkeiten möglich. Im Folgenden werden Prüfmethoden beschrieben, mit denen indirekt die Faser-Matrix-Haftung analysiert wird. Abschließend wird die Pultrusion als Herstellverfahren der Prüfkörper aus Regeneratfasern und Duroplasten vorgestellt. Die Pultrusion eignet sich insbesondere zur Verarbeitung von unidirektionalen Rovings und ermöglicht in hohem Maße eine automatisierte Herstellung der Probekörper, so dass der manuelle Einfluss auf die Probekörperherstellung minimiert ist. Dadurch sind die mechanischen Kennwerte der Probekörper reproduzierbar und somit die einzelnen Einflussfaktoren auf die Kennwerte gezielt steuerbar. Als automatisiertes Verfahren ermöglicht die Pultrusion eine effiziente und wirtschaftliche Fertigung von faserverstärkten Kunststoffen mit einem hohen Materialdurchsatz. Als weiteren Vorteil können Faserbehandlungsmethoden integriert und die jeweiligen Verweilzeiten präzise beeinflusst werden.

2.1 Herstellverfahren für Cellulose regeneratfasern

Als Grundstoff der Zellwand von Holz und anderen natürlichen Fasern ist Cellulose (Zellstoff) in weiches Lignin eingebettet. Die molekulare Struktur der Cellulose bewirkt eine hohe Steifigkeit und Zugfestigkeit der Pflanze (Abb. 2.1). Als Haftvermittler (HV) zwischen Cellulose und Lignin dient Hemicellulose, die zusammen mit Lignin vor der Weiterverarbeitung der Cellulose zu beispielsweise Papier durch chemische Prozesse entfernt werden muss. Die Cellulose in den Pflanzen hat eine Faserlänge von 1-5 mm. Sie kann allerdings nicht direkt als Verstärkung in Kunststoffen eingesetzt werden, da das Lignin zunächst entfernt werden muss [Alb91].

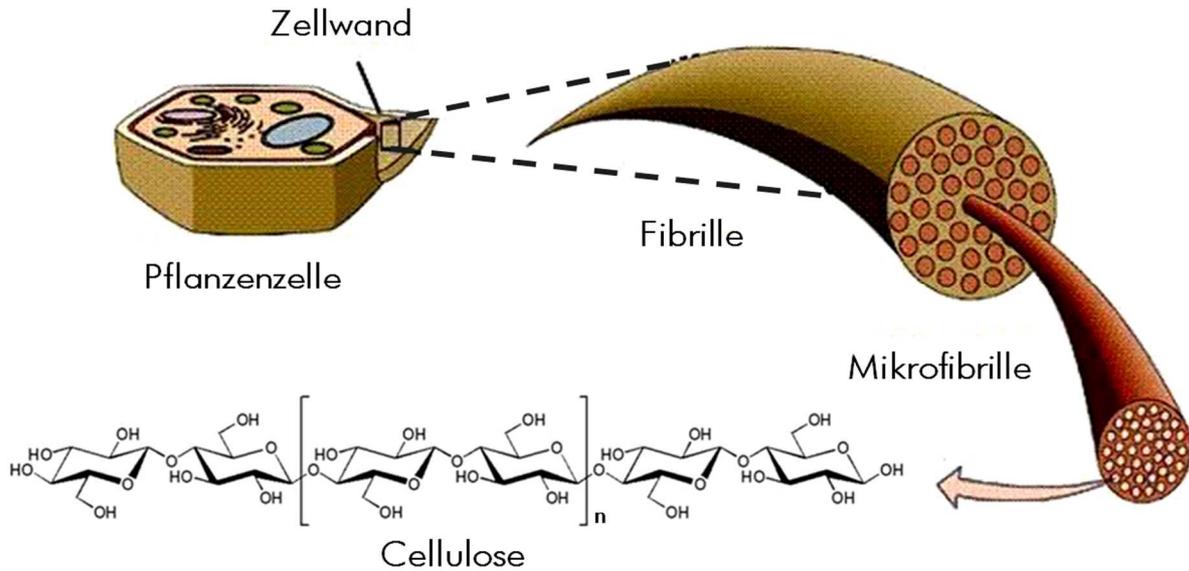


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des hierarchischen Aufbaus von Pflanzenzellen nach [BSW07]

Regeneratfasern entstehen über chemische Verfahren und werden nach DIN 60001 als cellulosische Chemiefasern aus natürlichen Polymeren bezeichnet. Zu den Regeneratfasern zählen die Viskose-, Cupro-, Lyocell- und Carbamatfasern [DIN01].

Einen Überblick über die geschichtliche Entwicklung der Regeneratfasern und eine ausführliche Beschreibung der Herstellverfahren geben die Faserstoff-Tabellen nach Koch [Alb91]. Im Folgenden werden neben dem sehr bedeutenden Viskoseverfahren das Lyocell- und das Carbamatverfahren erläutert, da die Verfahren technologisch unterschiedlich sind.

Viskoseverfahren

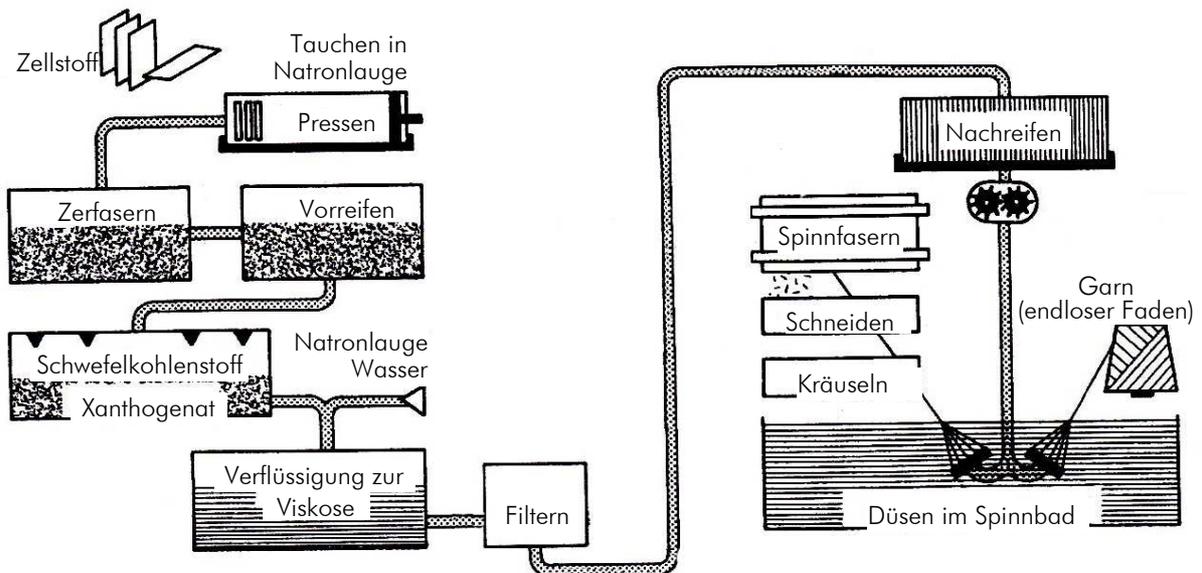


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Viskoseverfahrens nach [Wul98]

Das Viskoseverfahren (Abb. 2.2) ist das am weitesten verbreitete Verfahren zur Herstellung von Regeneratfasern. Es gliedert sich in drei Stufen, die folgend erläutert werden:

- 1) Herstellen der Spinnlösung
 - 2) Erspinnen der Filamente
 - 3) Nachbehandlung der Filamente
- 1) Zuerst wird Zellstoff bei einer Temperatur von 17-45 °C mit 18-20%iger Natronlauge versetzt. Dabei bildet sich Alkalicellulose, die nach einer bestimmten Lagerzeit (Vorreife) zur Verringerung des Polymerisationsgrades mit zugegebenem Schwefelkohlenstoff zu Natriumcellulosexanthogenat reagiert, welches wiederum in Natronlauge löslich ist. Diese metastabile, orangefarbene Lösung heißt Viskose.
 - 2) Nach weiteren 24-48 Stunden Lagerzeit (Nachreife) wird die Viskose durch Spinndüsen gedrückt. Das Spinnbad enthält 7-12 % Schwefelsäure, 12-24 % Natriumsulfat und 0,5-4 % Zinksulfat. In diesen Bedingungen koaguliert und regeneriert die Cellulose mit Hilfe der Schwefelsäure durch Spaltung des Natriumcellulosexanthogenats in Cellulose, Schwefelkohlenstoff und Natriumsulfat zu einem endlosen Filament.
 - 3) Die Nachbehandlung der ersponnenen technischen Filamentgarne durch Waschen und Avivage-Auftrag (Schicht zum Schutz der Fasern bei der weiteren Verarbeitung) hat folgende Ziele:
 - Entfernen von Restfremdstoffen wie Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff
 - Einstellen der Haft- und Gleiteigenschaften für die Weiterverarbeitung

Nach Abschluss der Nachbehandlung werden die Fasern getrocknet und die Filamentgarne auf Hül- sen gespult [Alb91, Fin09].

Das Viskoseverfahren benötigt zur Herstellung von 1000 kg Regeneratfasern 1400 kWh Strom, 1000 m³ Wasser und 220-400 kg Schwefelkohlenstoff (CS₂) [Alb91]. Mit einem zusätzlich hohen technischen und energetischen Aufwand ist es gelungen, 97 % des eingesetzten Schwefelkohlenstoffs wieder rückzuführen oder in Form elementaren Schwefels zu gewinnen [Ill85]. Angesichts der welt- weiten Produktionsmasse von 2,5 Millionen Tonnen Viskose pro Jahr bedeutet dieses dennoch eine jährliche Freisetzung von ca. 22 500 t CS₂ über den Abluftstrom der Viskosefaserherstellung. Seit Beginn der Regeneratfaserherstellung wird bis heute nach alternativen Herstellverfahren geforscht, um die Emissionen und den Energieaufwand zu reduzieren. Zwei dieser Verfahren werden nachste- hend vorgestellt.

Lyocellverfahren

Bereits 1939 wurde Gränacher und Sallmann ein Patent erteilt, welches einen Prozess zur Zuberei- tung einer Celluloselösung mit Hilfe von tertiären Aminoxiden beinhaltet. Doch erst 1989 ist es der Firma Akzo gelungen, ein Filament aus einer Celluloselösung zu spinnen. In einem Aminoxidverfah- ren hergestellte Cellulosefasern werden nach der BISFA (Bureau International pour la Standardisation des Fibres Artificielles, Brüssel) als Lyocell (Lyo...von griech. lyein = lösen; Cell von Cellulose) be- zeichnet.

Als optimales Lösemittel hat sich das System N-Methyl-Morpholin-N-Oxid (NMMO) erwiesen. NMMO ist in Verbindung mit Wasser angesichts des starken N-O-Dipols in der Lage, Cellulose ohne vorherige Aktivierung oder Derivatisierung zu lösen. Dazu wird eine Suspension aus 67 % NMMO,

20 % Wasser und 13 % Cellulose erstellt. Geht die Suspension nach einer Verweildauer und einem teilweisen Entzug des Wassers in eine Lösung über, wird diese anschließend bei Temperaturen von über 100 °C durch Spinndüsen gedrückt. In Spinnbädern, deren Konzentration außerhalb des Lösungsgebietes liegen, regeneriert die Cellulose, die anschließend gewaschen und aufgewickelt wird. Die Rückgewinnung des NMMO aus den Regenerierungsbädern erfolgt durch Filtrierung und Aufkonzentration. Somit lassen sich über 99,5 % des verwendeten NMMO wieder in den Prozess zurückführen [Fin09, Alb97, Röd03].

Carbamatverfahren

Das Carbamatverfahren wurde in den 1990er Jahren am Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung (IAP) entwickelt und basiert auf der Reaktion der Cellulose mit Harnstoff bei hohen Temperaturen zu Cellulosecarbamat. Das Reaktionsprodukt ist in Natronlauge löslich und formbar. Die CarbaCell®-Technologie geht von einer Synthese des Cellulosecarbamats in Xylen als Übertragungsmedium aus. Der technologische Ablauf ist dem Viskoseverfahren ähnlich. Der Ausgangszellstoff wird zunächst alkalisiert und vorgereift, in der Synthesestufe derivatisiert und anschließend in Natronlauge gelöst. Um einen hydrolytischen Abbau des Carbamats in der Spinnlösung zu vermeiden, erfolgen Lösen und Spinnen bei relativ niedrigen Temperaturen. Die Spinnlösung wird filtriert, entgast und in ein Säurefällbad gefördert, wo das Cellulosecarbamat koaguliert. Es folgt ein alkalisches Zersetzungsbad zur Abspaltung der Carbamatgruppen bei erhöhter Temperatur, so dass als Endprodukt eine regenerierte Cellulosefaser mit einem der Viskosefaser vergleichbarem Eigenschaftsspektrum entsteht. Neben dem Einsatz von unbedenklichem Harnstoff anstelle des toxischen Schwefelkohlenstoffs weist das Carbamatverfahren gegenüber dem Viskoseverfahren weitere Vorteile auf. So ist keine zeitaufwendige Reife der Cellulosecarbamatlösung notwendig und das Auflösen und Spinnen können in einem Arbeitsgang erfolgen. Trotz dieser Vorteile wurde dieses Verfahren bislang noch nicht großtechnisch umgesetzt [Fin09, Ebe09, IAP08].

Für den Einsatz der über verschiedene Verfahren hergestellten Regeneratfaser zur Verstärkung in Thermo- und Duroplasten, ist zu Beginn das Leichtbaupotenzial der Fasern zu beurteilen. Anschließend ist eine Faser auszuwählen, die eine größtmögliche Erhöhung der mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe gewährt.

Tabelle 2.1: Eigenschaften von Regeneratfasern im Vergleich zur E-Glasfaser [Gan08, Fle95]

Faser	Dichte [g/cm ³]	Zugfestig- keit [MPa]	E-Modul [GPa]	Reißlänge [km]	Dehnlänge [km]	Bruchdeh- nung [%]
Viskose Cordenka 700, Cordenka GmbH	1,50- 1,55	840	19,5	57	1325	13
Viskose Danufil, Kehlheim Fibres GmbH		345	12,5	23	849	22
Viskose Modal, Lenzing AG		525	k. A.	36	k. A.	13
Lyocell Tencel, Lenzing AG		552	22,5	38	1529	11
CarbaCell		365	22	24,8	1495	8
E-Glas [Fle95]	2,55	3500	73	139	2918	4,5

Tabelle 2.1 zeigt neben den mechanischen Kennwerten gewichtsspezifische Größen wie die Reiß- und Dehnlänge von fünf unterschiedlichen Regeneratfasern im Vergleich zur E-Glasfaser. Die spezifischen Kennwerte entsprechen weniger als 50 % der Werte der E-Glasfaser. Das Leichtbaupotenzial der Regeneratfasern ist trotz der niedrigen Dichte von 1,5 g/cm³ deutlich geringer als das der Glasfasern. Weiterhin ist die Bruchdehnung mit über 8 % sehr hoch gegenüber der von Glasfasern mit 4,5 %. Um die Verstärkungswirkung der dehnbaren Regeneratfasern vollständig nutzen zu können, müssten duroplastische Matrices mit einer deutlich höheren Bruchdehnung als heute üblich verwendet werden. Andernfalls ist das Potenzial der Regeneratfasern nicht vollständig ausgeschöpft, da bei entsprechend hoher Krafteinwirkung die Matrix vor den Fasern versagt.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Viskosefaser der Cordenka GmbH die höchste Zugfestigkeit und einen hohen E-Modul aufweist. Daher wird trotz der genannten Umweltbelastungen während der Herstellung diese Faser für die wissenschaftlichen Betrachtungen in der vorliegenden Arbeit verwendet. Nach der Tabelle hat zwar die umweltschonendere Lyocellfaser den höchsten E-Modul, sie ist aber nicht als Endlosfaser, sondern nur als geschnittene Stapelfaser verfügbar. Damit ist sie nicht für das gewählte Verarbeitungsverfahren Pultrusion geeignet, welches Endlosfasern erfordert.

2.2 Untersuchungen an regeneratfaserverstärkten Thermoplasten

Die Viskosefaser wird seit Jahren in der Karkasse von Hochgeschwindigkeitsreifen verwendet. Beim Abrollen des Reifens entsteht durch das Walken innere Reibung. Aufgrund der geringen Wärmeleitung von Gummi erwärmt sich bei sehr hohen Geschwindigkeiten der Reifen bis auf 130 °C. In diesem Temperaturbereich weist die Regeneratfaser im Gegensatz zu den in Reifen gewöhnlich verwendeten Polyamid- oder Polyesterfasern einen höheren E-Modul auf, der für ein sicheres Fahren auch bei Geschwindigkeiten über 250 km/h sorgt [Cor09].

Regeneratfaserverstärkte Thermoplaste

Regeneratfasern werden erst seit einigen Jahren und somit deutlich später als Naturfasern zur Verstärkung von Kunststoffen wissenschaftlich-systematisch untersucht. Gründe hierfür sind zum einen das im Vergleich zu Glasfasern geringere Leichtbaupotenzial aufgrund des niedrigeren E-Moduls nach Tabelle 2.1 und die in Abb. 2.1 gezeigte hydrophile Molekülstruktur. Diese führt zu einer geringen Bindung an den unpolaren, hydrophoben Matrices Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE), so dass die Verstärkung der Thermoplaste geringer ist, als es die Kennwerte der Fasern erwarten ließen.

Um eine Verbesserung der Verstärkungswirkung zu erreichen, verwenden Amash und Zugenmaier bei ihren Untersuchungen als Haftvermittler mit Maleinsäureanhydrid gepropftes Polypropylen (MAH-PP) und charakterisieren das mechanisch-dynamische Verhalten von RF-PP-Verbunden. Mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Thermo-Analyse bestimmen sie den E-Modul. Bei einem Faservolumengehalt von 14 % wird dieser von 1558 MPa bei unverstärktem PP auf 2142 MPa erhöht. Allerdings ist zu beachten, dass in diesen Proben die Fasern ohne Orientierung vorliegen. Daher verstreckt Amash Proben zur Molekül- und Faserorientierung bis zu einem maximalen Verhältnis von 1:9. Bereits ohne Zugabe von Fasern wird der E-Modul des Polypropylens durch die Molekülorientierung auf 3863 MPa gesteigert (Verstreckverhältnis 1:6,5). Eine deutliche Erhöhung wird mit der Zugabe von Fasern erreicht, so dass der E-Modul bei einem Streckverhältnis von 1:6 auf 7503 MPa ansteigt. Amash zeigt somit, dass die Regeneratfasern mit einem geeigneten Haftvermittler Thermoplaste verstärken können und dass die Faserorientierung einen Einfluss auf den Kristallinitätsgrad des Kunststoffs sowie auf die mechanischen Kennwerte des Verbundwerkstoffs hat (Tabelle 2.2) [Ama00].

Tabelle 2.2: E-Modul von PP und RF-PP bei unterschiedlicher Verstreckung nach [Ama00]

Werkstoff	Verstreckfaktor	E-Modul [MPa]	Kristallinitätsgrad [%]
PP	1	1558	52,5
	2,5	2186	k. A.
	6,5	3863	k. A.
RF-PP 20 %	1	2142	55,5
	2,5	4085	k. A.
	6	7503	k. A.

Trejo-O'Reilly et al. bestimmen die Eigenschaften der Interphase von RF-PS-Verbunden (Polystyrol). Sie geben den Fasern verschiedene kommerziell erhältliche und selbst hergestellte Haftvermittler zu, betten Einzelfasern in Chloroform gelöstes PS ein und analysieren das mikromechanische Verhalten über den Einzelfaser-Fragmentationstest. Die Haftvermittler weisen unterschiedlich reaktive Isocyanatgruppen und verschiedene Molmassen auf. Die im Faserfragmentationstest bestimmte Schubspannung von unbehandelten Verbunden kann von 10,2 MPa auf 13 MPa gesteigert werden. Wesentlichen Einfluss auf die gesteigerte Schubspannung haben dabei die Anzahl der reaktiven Isocyanatgruppen, die eine kovalente Bindung mit den Fasern eingehen [Tre00].

Weigel et al. bestimmen die mechanischen Kennwerte von RF-PP-Verbunden und vergleichen diese mit identisch compoundingierten und gefertigten Glasfaser-PP-Verbunden (GF-PP). Als Haftvermittler wird MAH-PP eingesetzt. Mittels Extrusionstechnik erfolgt die Herstellung eines Granulats, welches ein Fasergewichtsgehalt (FGG) von 30 % (FVG von 20,5 %) aufweist und in einer Spritzgießmaschine zu Zug- und Biegeprüfkörpern verarbeitet wird.

Aus den Ergebnissen nach Tabelle 2.3 folgert Weigel, dass regeneratfaserverstärktes PP bei identischem Fasergewichtsgehalt dem glasfaserverstärkten PP nahezu gleichwertig ist und dass es bei niedrigen Temperaturen eine höhere Kerbschlagzähigkeit aufweist [Wei02]. Es wäre daher ein höherer Nutzungsgrad der Regeneratfaser als der der Glasfaser anzunehmen. Weigel vergleicht allerdings die RF-PP-Proben nicht mit kommerziell erhältlichen GF-PP-Materialien. So ist in Tabelle 2.3 bei diesem Vergleich zu sehen, dass das industrielle Produkt einen höheren E-Modul, eine höhere Festigkeit und bei Raumtemperatur (RT) eine höhere Kerbschlagzähigkeit aufweist [Bor10]. Lediglich bei extrem tiefen Temperaturen haben die RF-PP-Proben eine höhere Schlagzähigkeit als die kommerziellen GF-PP-Materialien.

Tabelle 2.3: Vergleich der mechanischen Kennwerte von RF- und GF-PP-Verbunden (FGG 30 %) nach [Wei02 und Bor10]

Werkstoff	Biege-E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Zug-E-Modul [GPa]	Schlagzähigkeit bei RT [kJ/m ²]	Kerbschlagzähigkeit bei -40 °C [kJ/m ²]
RF-PP [Wei02]	2,37	79	2,9	12,1	50
GF-PP [Wei02]	4,10	80	-	15	17
GF-PP [Bor10]	6,20	97	6,8	50	45 bei -20 °C

Wird in diesem Zusammenhang beispielsweise der Einsatz von RFK im Automobilssektor betrachtet, so hat nach Khan regeneratfaserverstärktes PP einen zu geringen E-Modul und eine zu geringe Wärmeformbeständigkeit [Kha09]. Auf der anderen Seite weisen naturfaserverstärkte Kunststoffe bei einer ähnlichen Zugfestigkeit nur eine sehr geringe Schlagzähigkeit auf. Aus diesem Grund vermischt Khan bei einem gleichbleibenden Gesamtfaservolumengehalt von 16,6 % Jute- und Regeneratfasern in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und stellt daraus mit Polypropylen als Matrix und MAH-PP als Haftvermittler Proben im Spritzgießverfahren her.

Ein Optimum bezüglich der analysierten Kennwerte findet Khan bei Proben, in denen 75 % Regeneratfasern und 25 % Jutefasern verwendet wurden. Bei einer weiteren Erhöhung des Jutefaseranteils würden zwar die Steifigkeit und Festigkeit erhöht, die Kerbschlagzähigkeit jedoch von 79 auf 60 kJ/m² reduziert werden (Tabelle 2.4). Die durch Zugabe von Naturfasern verbesserte Wärmeformbeständigkeit, die von Khan über die DMA-Prüfung bestimmt wird, könnte nach Khan ein entscheidender Schritt zur Etablierung der Regeneratfaser als Verstärkungsfaser in Thermoplasten darstellen [Kha09]. Allerdings sind durch zukünftige Untersuchungen des Langzeitverhaltens die Aussagen von Khan zu verifizieren.

Tabelle 2.4: Vergleich der mechanischen und thermischen Kennwerte (FVG 16,6 %) nach [Kha09]

Werkstoff	Zugfestigkeit [MPa]	Zug-E-Modul [GPa]	Biegefestigkeit [MPa]	Biege-E-Modul [GPa]	Schlagzähigkeit bei RT [kJ/m ²]	Wärmeformbeständigkeit [°C]
RF-PP	69	2,8	60,5	2,57	84	76
Jute-PP	45	3,6	58	3	22	114
RF-Jute-PP (75:25)	72	3,4	73	2,78	79	112

Vollständig biobasierte Verbundwerkstoffe untersuchen Bax und Müssig auf Basis von Polylactid (PLA), Flachs- und Regeneratfasern. Die Proben mit einem Faservolumengehalt von jeweils 26,3 % werden zur Ermittlung mechanischer Kennwerte im Spritzgießverfahren aus selbst compoundingem Granulat ohne zusätzliche Haftvermittler gefertigt. Die Bruchflächen der Probekörper werden über REM-Aufnahmen analysiert. Die Fasern sind bei beiden Verbundwerkstoffen aus der Matrix herausgezogen und zeigen keinerlei Anhaftungen der Matrix. Folglich besteht nach Bax eine geringe Faser-Matrix-Haftung [Bax08].

Bax beschreibt bei der ansonsten ausführlich dargestellten Probenherstellung nicht die Entfernung der auf den Regeneratfasern vorhandenen Schlichte. Diese verhindert beim Verbleib auf den Fasern möglicherweise eine Anbindung zur PLA-Matrix, so dass die Prüfergebnisse deutlich geringer als erwartet ausfielen. Aufgrund der geringen Haftung ist jedoch die Schlagzähigkeit im Vergleich zum unverstärktem Kunststoff um den Faktor 4,5 erheblich gesteigert worden (Tabelle 2.5). Die Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Arbeiten von Ganster, der durch die Zugabe der Fasern eine Erhöhung der Schlagzähigkeit um 100 % erreicht [Gan06]. Eine Vergleichbarkeit beider Untersuchungen ist jedoch nicht gegeben, weil die Fasern vor der Verarbeitung mit PLA unterschiedlich behandelt wurden und weil die Verarbeitungsparameter im jeweiligen Spritzgießprozess nicht bekannt sind.

Tabelle 2.5: Vergleich der mechanischen Kennwerte von PLA-Verbunden (FVG 26,3 %) nach [Bax08]

Werkstoff	Zugfestigkeit [MPa]	Zug-E-Modul [GPa]	Schlagzähigkeit bei RT [kJ/m ²]
PLA	44,5	3,1	16,1
Flachs-PLA	54,2	6,3	11,1
RF-PLA	58	4,9	72,2

Zusammenfassende Bewertung

Dem Stand der Forschung nach können Regeneratfasern grundsätzlich zur Verstärkung von Kunststoffen eingesetzt werden. Das Leichtbaupotenzial ist zwar nicht so hoch wie das der Glasfasern, allerdings zeichnen sich die Regeneratfasern bei allem technischen Aufwand in ihrer Herstellung durch positive Umweltaspekte aus. Die heute bestehende Entsorgungsproblematik von faserverstärkten Kunststoffen kann durch eine Verbrennung der Altbauteile mit Regeneratfaserverstärkung gemindert werden. Die Verbrennung ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn der Kunststoff ebenfalls aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt wird. Weitere Vorteile der Regeneratfasern sind die bereits

vorhandene großindustrielle, endlose Herstellweise mit konstantem Qualitätsniveau und die Möglichkeit zur Applikation von notwendigen, auf die Matrix abgestimmten Haftvermittlern während der Faserherstellung. Zudem weisen die Fasern bei der Verarbeitung in Spritzgießmaschinen eine deutlich verringerte Abrasivität gegenüber Glasfasern auf, so dass der Verschleiß an Maschinenkomponenten reduziert wird.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass vielfältige Parameter einen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte und folglich auch auf die Beurteilung des Werkstoffs haben. Bislang wurden Proben in unterschiedlichen Verfahren hergestellt und mit verschiedenen Prüfmethoden analysiert. Es sind weder die Einflüsse des Probenherstellverfahrens, die des Imprägnierverfahrens noch die des Haftvermittlers bekannt.

Gesicherte, umfassende Materialkennwerte als Grundbedingung eines industriellen Einsatzes liegen bislang nicht vor. Ein wesentlicher Aspekt, die Endlosigkeit der Regeneratfasern, ist bislang nicht mit in die Betrachtung des Werkstoffs einbezogen worden. Das Potenzial der regeneratfaserverstärkten Kunststoffe ist daher noch gar nicht vollständig wissenschaftlich beschrieben worden, so dass hier weiterer Forschungsbedarf besteht.

Abschließend sind in Abb. 2.3 die spezifische Zugfestigkeit (Reißlänge) und in Abb. 2.4 der spezifische Zug-E-Modul (Dehnlänge) der analysierten Verbundmaterialien im Vergleich zu kommerziellem GF-PP dargestellt. Bedingt durch die mechanischen Kennwerte der Verstärkungsfasern können nur bei deutlich höheren Faservolumengehalten ähnliche Reißlängen wie die der GFK erreicht werden. Aus Abb. 2.4 ist ersichtlich, dass die Regeneratfaser im Bereich niedriger Faservolumengehalte und im Spritzgießverfahren nicht die Dehnlänge der GFK erreichen kann. Die von Weigel getroffene Aussage, dass RFK den GFK gleichwertig sind, kann folglich bei diesem Vergleich weder in den Aspekten absoluter Steifigkeit und Festigkeit noch in den Aspekten der Reiß- und Dehnlänge bestätigt werden. Weigel zeigt nur anhand einer Ausschnittsbetrachtung die Vergleichbarkeit mit GFK. Eine systematische und vollständige Erfassung von Kennwerten ist daher notwendig, um die These von Weigel verifizieren zu können.

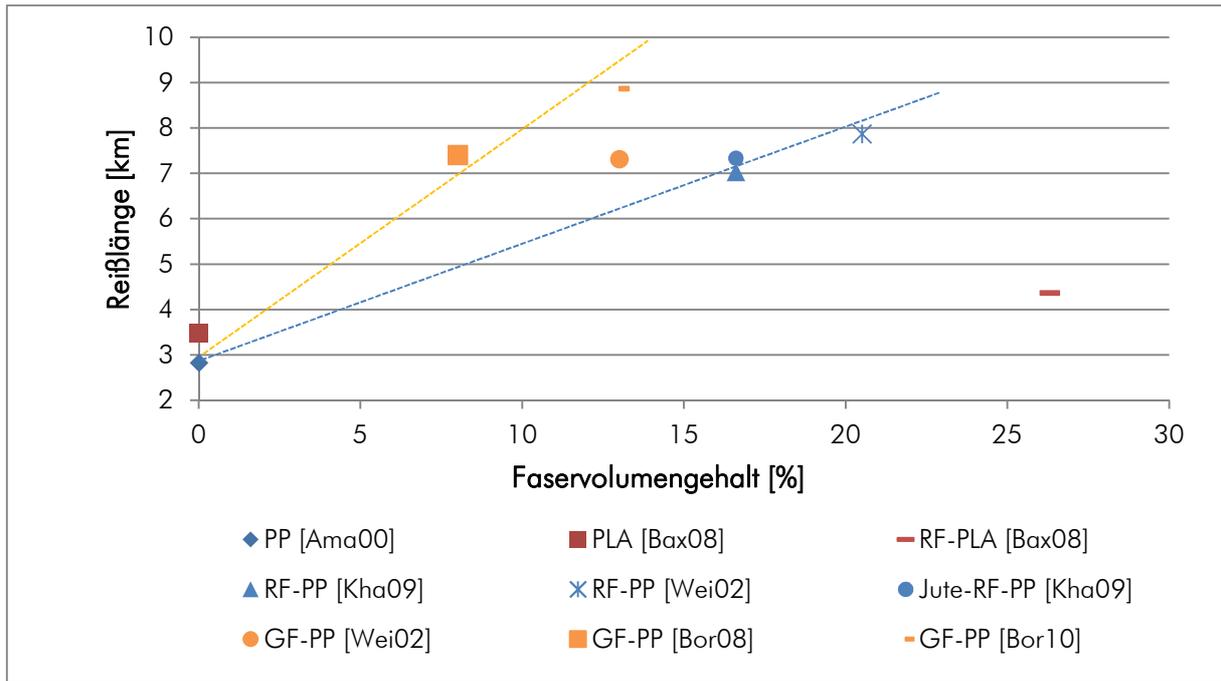


Abb. 2.3: Spezifische Zugfestigkeit von RFK und GFK in Abhängigkeit des Faservolumengehalts

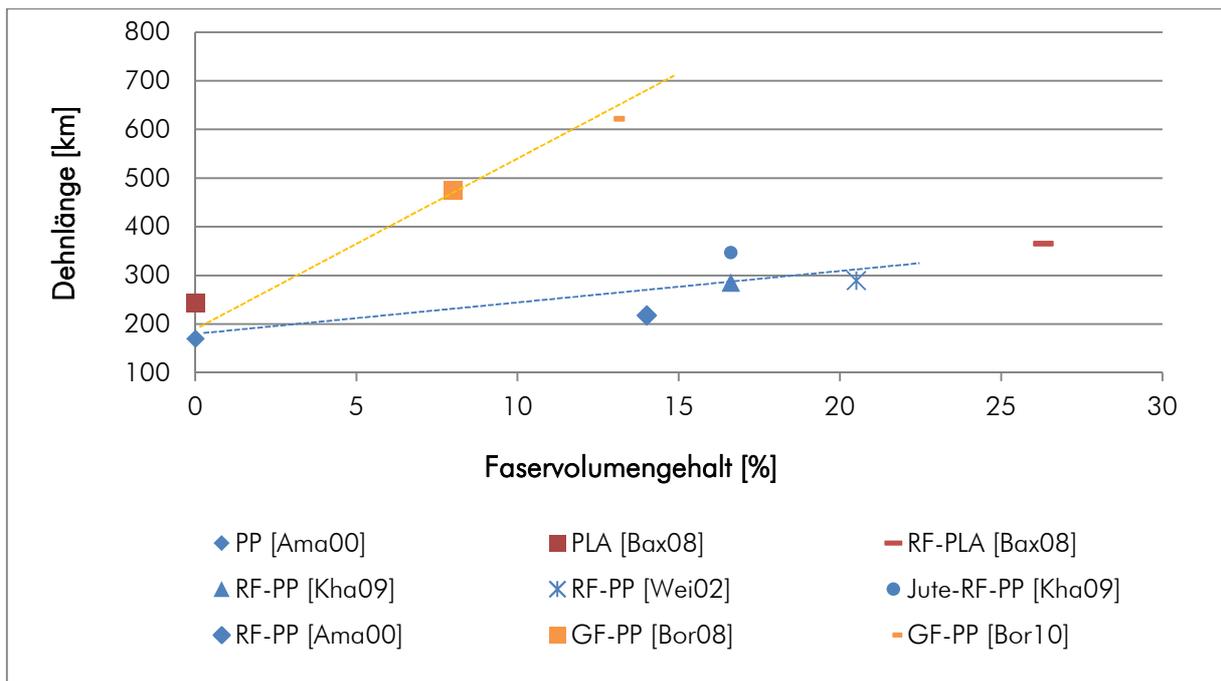


Abb. 2.4: Spezifischer Zug-E-Modul von RFK und GFK in Abhängigkeit des Faservolumengehalts

2.3 Naturfaserverstärkte Duroplaste

Da bei regeneratfaserverstärkten Duroplasten noch keine wissenschaftlichen Untersuchungen zur Charakterisierung und Optimierung der Faser-Matrix-Haftung dokumentiert sind, werden im Folgenden diese Methoden anhand von naturfaserverstärkten Duroplasten aufgezeigt. Die Techniken werden anschließend hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit auf RFK überprüft und bewertet.

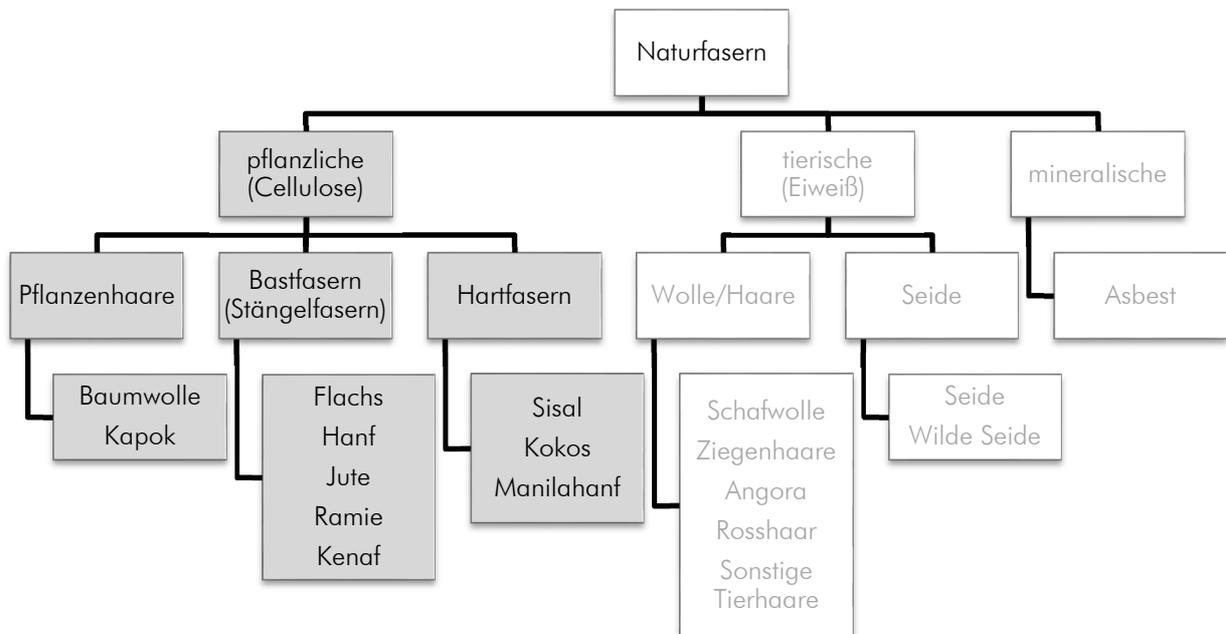


Abb. 2.5: Übersicht der Naturfasern nach [Lam01]

Naturfasern werden nach Abb. 2.5 im Allgemeinen in pflanzliche, tierische und mineralische Fasern eingeteilt. Zur Verstärkung in Kunststoffen werden aufgrund des niedrigen Preisniveaus und den hohen, spezifischen mechanischen Eigenschaften ausschließlich Pflanzenfasern verwendet, die aus unterschiedlichen Bestandteilen verschiedener Pflanzen gewonnen werden. Der Begriff Pflanzenfasern umfasst Pflanzenhaare, Bastfasern und Blatt- oder Hartfasern.

Die Vorteile der seit längerem in der Industrie etablierten naturfaserverstärkten Kunststoffe (NFK) gegenüber den GFK liegen einerseits in der geringeren Dichte und andererseits in den ökologischen Aspekten und der nahezu unbegrenzten Verfügbarkeit. Die Fasern können mit einem niedrigen Energieeintrag aus den Pflanzen gewonnen und am Bauteillebensende nahezu CO₂-neutral verbrannt werden. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick zu den mechanischen Kennwerten einiger technisch bedeutsamer Pflanzenfasern im Vergleich zur Viskose- und der E-Glas-Faser.

Tabelle 2.6: Mechanische Eigenschaften von verschiedenen Naturfasern nach [Fle95, Gan08, Müs10]

Faser	Dichte [g/cm ³]	Zugfestigkeit [MPa] (häufig veröffentlicht)	Bruchdehnung [%] (häufig veröffentlicht)	E-Modul [GPa] (häufig veröffentlicht)	Reißlänge [km]	Dehnlänge [km]
E-Glas [Fle95]	2,55	3500	4,5	73	139	2918
Viskose (Cordenka) [Gan08]	1,5	840	13	19,5	57	1325
Bastfasern [Müs10]						
Flachs	1,4-1,52	343-1500 (700)	1,2-4 (4)	8-100 (70)	51	5100
Hanf	1,4-1,6	310-1110 (800)	1,3-6 (3)	3-90 (65)	58	4730
Jute	1,3-1,5	187-800 (500)	0,2-3,1 (1,8)	3-64 (30)	39	2350
Ramie	1,5-1,56	290-1060 (800)	1,2-4,6 (3)	5-128 (65)	54	4420
Kenaf	1,2-1,4	180-1191 (700)	1,6-6,9 (3)	22-128 (55)	59	4670
Hart-/Blattfasern [Müs10]						
Sisal	1,0-1,5	80-855 (600)	1,9-14 (3)	9-38 (12)	61	1220
Abacá	1,4-1,5	12-980 (600)	1-12 (4)	12-72 (50)	44	3640
Pflanzenhaare [Müs10]						
Baumwolle	1,5-1,6	220-840 (450)	2-10 (8)	4,5-12,6 (8)	31	540

Das Leichtbaupotenzial der Fasern wird durch die Reiß- und Dehnlänge charakterisiert. Die Reißlänge von Naturfasern reicht nicht an die der Glasfaser heran, jedoch sind die Dehnlängen der Flachs- und Hanffasern im Vergleich um mehr als 50 % höher.

Trotz der hohen spezifischen Steifigkeit einiger Naturfasern haben die naturfaserverstärkten Kunststoffe bislang nicht den potentiell möglichen Markterfolg erreichen können. Die Ursachen sind hierfür vielschichtig:

Wie bei allen natürlichen Produkten zeigen die Naturfasern eine Schwankungsbreite in ihren mechanischen Eigenschaften, die mehrere Gründe hat. Zum einen sind nicht veränderbare klimatische Einflüsse wie Niederschlag oder Temperatur zu nennen. Weiterhin beeinflussen das Saatgut, die Pflege, der Boden und der Standort die Qualität der Pflanzen. Zum anderen hat das Faseraufschlussverfahren Einfluss auf die Qualität der erhaltenen Fasern. Bei der Feldröste werden beispielsweise Flachsstängel nach dem Raufen ca. 30 Tage auf dem Feld abgelegt. Mikroorganismen sollen das faserumschließende Stängelgewebe abbauen. Bei ungünstigen Witterungsverhältnissen wie bei hoher Feuchtigkeit kann der Flachs schnell verderben. Die aus den genannten Faktoren resultierenden Qualitätsschwankungen können durch Chargenmischung teilweise ausgeglichen werden [Han99]. Es bleibt allerdings festzuhalten, dass die Naturfasern nur durch optimierte Aufschlussverfahren und verbesserte Pflanzenqualität im Wettbewerb mit anderen Fasern bestehen können.

Als weitere Gründe für die niedrigen Marktanteile sind die geringe thermische Stabilität der Fasern und die endliche Faserlänge zu nennen. Um aus den einzelnen Fasern handhabbare textile Halbzeuge zu fertigen, müssen die Fasern erst durch Verdrehungen zu endlosen Garnen versponnen und anschließend zu Geweben oder Gewirken verarbeitet werden. Die notwendige Garnherstellung führt allerdings neben der Minderung der mechanischen Eigenschaften zu einer reduzierten Permeabilität, so dass eine Imprägnierung mit niedrigviskosen Matrices nur unter erhöhtem Druck erfolgen kann.

Die auf Bauteile eingebrachten Kräfte werden durch Schubspannungen von der Faser über die Matrix auf die nächste Faser übertragen. Die maximal übertragbare Schubspannung hängt im Wesentlichen von der Höhe der Faser-Matrix-Haftung ab. Wie bereits bei den Regeneratfasern gezeigt, ist auch der Molekülaufbau der Naturfasern polar und geht nur eine sehr geringe Verbindung zu unpolaren Matrices ein.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Auswahl bisheriger Untersuchungen vorgestellt, die sich auf die Verbesserung der Haftung zwischen Fasern und duroplastischer Matrix und das Feuchteverhalten fokussieren:

Nach Bledzki haben die Naturfasern trotz ihres hohen Leichtbaupotenzials die Nachteile der hohen Feuchteaufnahme, der geringen Benetzbarkeit und damit der ungenügenden Haftung zu polymeren Matrices [Ble961]. Eine Faserbehandlung sei daher unumgänglich. Bledzki gibt einen generellen Überblick zu Behandlungsmethoden von Naturfasern vor der Verarbeitung in Kunststoffen zur Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung. Er unterscheidet zwischen physikalischen Modifizierungen wie Corona- oder Plasmabehandlung und chemischen Modifizierungen wie Merzerisierung, Silanisierung, Triazin-, Methylol- oder Isocyanatbehandlung und erläutert die prinzipiellen Reaktionen der chemischen Modifizierungen. Nach seiner Meinung seien die Behandlungen mit Isocyanat oder mit Organosilanen sehr gut zur Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung geeignet, da die chemischen Reaktionen beider Methoden zu kovalenten Bindungen zwischen Fasern und Haftvermittler führen [Ble961].

In einer weiterführenden Arbeit ist nach Bledzki die Trocknung der Fasern vor der Verarbeitung mit Kunststoffen von hoher Bedeutung, da Wasser an den Fasern als Trennmittel in der Faser-Matrix-Grenzschicht wirkt [Ble96]. Zudem geht bei den notwendigen Aushärtetemperaturen über 100 °C das Wasser in den dampfförmigen Zustand über und verursacht Poren im Laminat, die die Verbundfestigkeit negativ beeinflussen.

Zur Untersuchung des Feuchteverhaltens des Verbundwerkstoffs stellt Bledzki Zugproben aus Jutegewebe und Epoxidharz im RTM-Verfahren (Resin Transfer Molding) her. Allein mit der Vortrocknung der Fasern lassen sich die Zugfestigkeit um 10 % und der E-Modul um 20 % erhöhen. Gleichzeitig ist der Porenanteil von 7 % auf 1 % verringert.

Als zusätzlichen Haftvermittler zur weiteren Steigerung der mechanischen Kennwerte verwendet Bledzki ein kommerzielles Epoxisilan. Die Proben werden im Norm- und Feuchtklima bis zur maximalen Sättigung gelagert und anschließend geprüft.

Die Faserbehandlung mit Silan hat einen positiven Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des mit 5,2 Gew.-% gesättigten Kunststoffverbundes. Während bei unbehandelten Fasern die Zugfestigkeit auf 65 % und der E-Modul auf 40 % bezogen auf den Ausgangswert im Normklima reduziert wurde, konnte bei silanisierten Fasern eine nahezu gleichbleibende Festigkeit und eine Verringerung des E-Moduls auf 60 % festgestellt werden [Ble96].

Gassan und Bledzki analysieren die Festigkeit und die Schlagzähigkeit an Flachs-Vlies-PUR-Verbunden (Polyurethan). Sie verwenden zur Festigkeitssteigerung ein isocyanat-funktionalisiertes Silan, welches eine gute Anbindung an die Matrix ermöglichen soll. Gassan weist auf die maximale Konzentration hin, so dass die Schichtdicke lediglich eine Moleküllage betragen soll. Eine Erhöhung der Konzentration bewirke eine Weichmachung der Grenzschicht und somit eine Reduzierung der Faser-Matrix-Haftung. Eine Optimierung der Biegefestigkeit und des Biege-E-Moduls kann bei einer Konzentration von 1,2 Gew.-% des verwendeten Silans bei gleichzeitiger Reduzierung der Schlagzähigkeit gefunden werden (Tabelle 2.7) [Gas99].

Tabelle 2.7: Mechanische Kennwerte von behandelten Flachs-PUR-Verbunden (FVG 15 %) nach [Gas99]

Haftvermittler	Biegefestigkeit [MPa]	Biege-E-Modul [GPa]	Schlagzähigkeit [kJ/km ²]
-	61,5	3,0	11
Silan; 1,2 Gew.-%	100	3,4	8,5

Reich et al. untersuchen neben den chemischen Behandlungen von Sisalfasern und deren Auswirkungen auf die mechanischen Kennwerte von Sisal-PP-Verbunden die chemische Modifikation von PP und Flachsfasern sowie die mechanischen Kennwerten von Flachs-PP-Verbunden.

Im Ergebnis führt die Behandlung der Sisal-Fasern mit verschiedenen Chemikalien zu keiner Verbesserung der mechanischen Kennwerte in Verbindung mit einer PP-Matrix. Vielmehr wird durch die chemischen Prozesse die Wasseraufnahme der Fasern erhöht, wodurch die mechanischen Kennwerte verringert werden.

Zugproben aus Flachs-PP stellt Reich nach Matrix- oder Fasermodifikation sowie der Compoundierung im Spritzgießverfahren mit Fasergewichtsgehalten bis 50 % her. Die Modifikation der PP-Matrix mit MAH-PP und die Merzerisierung (Waschen in Natronlauge) der Flachsfasern resultiert bis zu einem Fasergewichtsgehalt von 30 % in den höchsten mechanischen Kennwerten aller untersuchten Modifikationen. Bei höheren Fasergehalten bis 40 % kann zwar der E-Modul noch gesteigert werden, die Zugfestigkeit ist hingegen aufgrund der schlechteren Kraftübertragung verringert. Eine zusätzliche Beimengung von Vinylsilan zur Matrix oder eine Faserbehandlung mit diesem Silan resultieren nicht in einer Steigerung der Zugfestigkeit oder des E-Moduls. Allerdings kann damit die Schlagzähigkeit der Verbundmaterialien geringfügig gesteigert und die Feuchteaufnahme verringert werden. Im Ergebnis ist jedoch nach Reich die Merzerisierung der Fasern und die Zugabe von MAH-PP zur Matrix für eine gute Faser-Matrix-Haftung und somit hohen mechanischen Kennwerten ausreichend [Rei08].

Valadez-Gonzalez und Herrera-Franco bestimmen an unidirektionalen (UD) Agavenfasern in Kombination mit HDPE (high density Polyethylen) den Einfluss von Fasermodifizierungsmethoden. Dazu geben sie die Fasern in Natronlauge, behandeln sie mit Silan und imprägnieren die Fasern mit in Xylol gelöstem HDPE. Aus gepressten Verbundproben entnehmen sie Prüfkörper für die Dreipunkt-Biegeprüfung, Iosipescu-Scherung und Zugprüfung, um die mechanischen Kennwerte zu bestimmen (Tabelle 2.8). Herrera-Franco bestätigt, dass ein bestimmter Gewichtsanteil Silan zu einem Maximum in der Steigerung der Festigkeitskennwerte führt. Weder Zug- noch Biege-E-Modul können durch eine Faserbehandlung wesentlich verbessert werden. Jedoch wird die Faser-Matrix-Haftung durch

die Silanisierung und Sprühvorimprägnierung signifikant erhöht, so dass das Versagen von Zwischenfaserbruch bei unbehandelten Proben zu Matrixbruch wechselt [Her04].

Tabelle 2.8: Mechanische Kennwerte von UD-Agave-PE-Verbunden (FVG 38 %) nach [Her04]

Haftvermittler	Biegefestigkeit [MPa]	Biege-E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Zug-E-Modul [GPa]	ILSS [MPa]
-	95,9 ± 6,2	2,6 ± 0,4	71,8 ± 2,75	2,6 ± 0,5	9
Silan; 0,015 Gew.-%	130,5 ± 15,6	2,8 ± 0,5	79,3 ± 3,95	2,7 ± 0,5	13,5

Sgriccia et al. analysieren an Hanf- und Kenaffaser-EP-Verbunden (FVG 11,5 und 13 %) deren Feuchtaufnahme bei Lagerung in demineralisiertem Wasser. Die Fasern werden vor der Verarbeitung merzerisiert. Nach Sgriccia hat die Faserbehandlung einen direkten Einfluss auf die Faserzusammensetzung. Durch die alkalische Behandlung werden Hemicellulose und Lignin verätzt. Daraus resultiert eine rauere Faseroberfläche, die eine Verbindung mit einer Matrix, aber auch eine höhere Wasseraufnahme begünstigt. Sie beträgt bei unbehandelten Hanf-EP-Verbunden 19,5 % und bei Kenaf-EP-Verbunden 18,5 %. Eine anschließende Silanisierung führt zu einer leicht verringerten Feuchtaufnahme von 17 und 16 % der Verbundproben [Sgr08]. Die im Vergleich zu Bledzki deutlich höhere Feuchtaufnahme resultiert aus den unterschiedlichen Lagerungsbedingungen, da Bledzki die Proben im Gegensatz zu Sgriccia in einer gesättigten Wasserdampf-atmosphäre gelagert hat.

Sever charakterisiert die mechanischen Eigenschaften von Jutegeweben-UP-Verbunden (ungesättigtes Polyesterharz) mit einem Faservolumengehalt von 35 % durch Merzerisierung und Silanisierung (Tabelle 2.9). Die ermittelten Kennwerte haben bei einer Konzentration von 0,3 Gew.-% Silan ein Maximum. Sever zeigt insbesondere eine Verbesserung der interlaminaren Scherfestigkeit, die er über die Dreipunkt-Biegeprüfungen bestimmt. Durch die Silanisierung kann die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) um 88,5 % verbessert werden [Sev10].

Tabelle 2.9: Mechanische Kennwerte von Jute-UP-Verbunden (FGV 35 %) nach [Sev10]

Haftvermittler	Biegefestigkeit [MPa]	Biege-E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Zug-E-Modul [GPa]	ILSS [MPa]
-	63,71	3,54	47,6	4,35	8,91
Silan; 0,3 Gew.-%	81,54	5,93	74,6	6,3	16,8

Zusammenfassende Bewertung

Die dargelegten Arbeiten zeigen, dass bei der Verwendung von Naturfasern zur Verstärkung von Kunststoffen vor der Verarbeitung eine Behandlung der Fasern erforderlich ist. Eine Merzerisierung der Fasern resultiert im Abbau von Begleitstoffen wie Pektinen, Hemicellulose und Lignin und zu einer raueren Faseroberfläche, so dass die Faser-Matrix-Haftung verbessert wird. Allerdings kann diese Methode nicht auf Regeneratfasern übertragen werden. Die Merzerisierung hat als Ziel die Entfernung der störenden Begleitstoffe, die in Regeneratfasern per se nicht vorhanden sind.

In den zitierten Quellen werden unterschiedliche Silane zur Oberflächenmodifizierung verwendet. Die Angaben zur Konzentration des Silans sind jedoch voneinander abweichend, so dass für wissenschaftlich tragfähige Ergebnisse die Haftvermittler in einem großen Bereich variiert werden müssen. Die Silane können zur Verbesserung der Haftung nicht beliebig zugegeben werden. Vielmehr tritt nach einem Optimum ein Weichmachereffekt ein, der zu einer Verringerung der mechanischen Kennwerte führt.

Aufgrund der Vielzahl an zur Verfügung stehenden Matrices, Fasern, textilen Halbzeugen, Haftvermittlern und Probenherstellverfahren sind die Ergebnisse nicht miteinander vergleichbar. Weiterhin werden in den Arbeiten primär die Zug- und Biegeeigenschaften und sekundär die Schubeigenschaften analysiert. Diese gelten hingegen als Maß für die Faser-Matrix-Haftung, die durch die Faserbehandlungen verbessert werden soll. Die Untersuchungen von Sever und Herrera-Franco zeigen, dass die Faser-Matrix-Haftung mit Haftvermittlern deutlich verbessert wird. Es bedarf jedoch einer Vereinheitlichung der Prüfmethode und Materialien, um hier die Aussagen widerspruchsfrei zu verifizieren und verfeinern zu können.

Die folgende Tabelle zeigt abschließend die prozentuale Verbesserung der Zug- und Biegeeigenschaften, wenn Haftvermittler auf Silanbasis in der optimalen Konzentration eingesetzt werden. Insbesondere quer zur Faserorientierung, wo die Eigenschaften besonders von der Faser-Matrix-Haftung abhängen, ist eine erhebliche Steigerung der mechanischen Kennwerte belegbar.

Tabelle 2.10: Prozentuale Verbesserung mechanischer Kennwerte durch Haftvermittler

Faser-Matrix	Haftvermittler	FVG [%]	Verbesserung der Eigenschaften gegenüber den un-				Quelle
			behandelten Proben [%]				
			Biegefestig-	Biege-E-	Zugfestigkeit	Zug-E-	
			keit	Modul		Modul	
Flachs-PUR	Silan	15	35	70			[Gas99]
UD-Agave-PE	Merz. + Silan	38	36; ± 251	0; ± 0	10; ± 43	0; ± 0	[Her04]
Jute-UP	Merz. + Silan	36	28	68	57	45	[Sev10]

2.4 Plasmabehandlung von Fasern

Plasma wird als der vierte Aggregatzustand bezeichnet. Es entsteht, wenn einem Gas sehr viel Energie zugeführt wird und sich daraufhin die negativ geladenen Elektronen von den positiv geladenen Protonen (Ionen) trennen. Plasma wird daher auch als ionisiertes Gas bezeichnet und kommt in der Natur als Blitz, Polarlicht, Flammen und in der Sonne vor. Künstlich erzeugtes Plasma entsteht in Leuchtstoffröhren oder beim Schweißen.

Morent zeigt in seiner Zusammenfassung wissenschaftlicher Arbeiten die vielfältigen Möglichkeiten der Plasmabehandlung zur Modifikation von Fasern und Textilien. So können durch eine optimierte Wahl der Prozessgase und -parameter folgende Attribute der Materialien geändert werden:

- Die hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften
- Die Haftung zu Kunststoffmatrices
- Die Färbeeigenschaften
- Die optischen, elektrischen und mechanischen Merkmale [Mor08]

Die Verbesserung der interlaminaeren Scherfestigkeit (ILS) bei faserverstärkten Kunststoffen ist nach Morent auf die Vergrößerung der Faseroberfläche durch Erhöhung der Faserrauigkeit sowie auf eine geänderte chemische Zusammensetzung der Faseroberfläche zurückzuführen.

Ebenfalls sei eine dünne Beschichtung der Fasern mit geeigneten Molekülen möglich, die eine starke Bindung zur Matrix eingehen könnten.

Allerdings sei eine Übertragbarkeit der Plasmaparameter und der Verweilzeiten nicht von einer Faser-Matrix-Kombination auf eine andere möglich, da Plasma jeweils eine spezifische Wirkung auf die Fasern hinsichtlich der Oberflächenmodifizierung oder des Faserabtrags habe [Mor08].

Vrabič et al. untersuchen Viskosefasern, die sie mit Niederdruck-Plasma in Argonatmosphäre behandelt haben. Die Fasern werden 5, 10 und 15 Minuten dem Plasma ausgesetzt. Anschließend analysiert Vrabič die Fasern hinsichtlich der Zugfestigkeit, des Sorptionsverhaltens und der Molekularstruktur.

Tabelle 2.11 zeigt einige Ergebnisse der Plasmabehandlung. Dem Plasma ausgesetzte Fasern können im Vergleich zu unbehandelten Fasern mehr Wasser schneller aufnehmen und speichern. Der Kristallinitäts- und der Polymerisationsgrad werden durch das Plasma verringert. Ebenso wird die Zugfestigkeit der Fasern reduziert, die Bruchdehnung hingegen leicht erhöht.

Tabelle 2.11: Ergebnisse der Plasmabehandlung von Viskosefasern nach [Vra07]

Einwirkzeit [min]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Polymerisationsgrad [-]	Wasserrückhaltevermögen [%]	Kristallinitätsgrad [%]
0	394,2	21,5	405	60	62
5	393,9	21,7	365	69	50
10	379,4	22,3	400	70	50
15	370,5	22,5	390	71	48

Vrabič schließt aus den Ergebnissen, dass eine fünfminütige Plasmabehandlung eine wesentliche Verbesserung der Sorptionseigenschaften von Feuchtigkeit bei einer noch zu tolerierenden Reduzierung der Zugfestigkeit ergibt. Bei längeren Zeiten überwiegen die negativen Effekte der Plasmabehandlung [Vra07].

Sinha und Panigrahi analysieren die Effekte der Argon-Plasmabehandlung im Niederdruckverfahren auf die Struktur und die Benetzbarkeit von Jutefasern und auf die Biegefestigkeit von Jute-UP.

Die Fasern werden für 5, 10 und 15 Minuten dem Plasma ausgesetzt und anschließend wird über die Kontaktwinkelmessung die Hydrophobierung der Fasern analysiert.

Durch die Plasmabehandlung wird mit steigender Auslagerungszeit der Kontaktwinkel zu Wasser erhöht und zu Aceton verringert (Tabelle 2.12)

Weiterhin werden Lamine mit 15 Gew.-% Jutefasern und UP-Matrix im Handlaminatverfahren hergestellt und über die Drei-Punkt-Biegeprüfung bis zum Versagen belastet. Die Bruchfläche analysiert Sinha mit Hilfe der REM. Während unbehandelte Fasern beim Versagen des Prüfkörpers aus der Matrix herausgezogen werden, ist bereits nach einer 5minütigen Plasmabehandlung der Anteil der gebrochenen Fasern erheblich gestiegen. Nach Sinha basiert dieses auf der verringerten Feuchteaufnahme und der aufgerauten Faseroberfläche.

Die Ergebnisse der Biegeprüfung sind nach Tabelle 2.12 hingegen mit zunehmender Verweildauer im Plasma nicht kontinuierlich besser geworden und korrelieren weder mit den REM-Aufnahmen noch mit der Kontaktwinkelmessung.

Tabelle 2.12: Ergebnisse der Plasmabehandlung von Jutefasern nach [Sin08]

Behandlungszeit im Plasma [min]	Kontaktwinkel zu Wasser [°]	Kontaktwinkel zu Aceton [°]	Biegefestigkeit [MPa]
0	81	68	159
5	84	60	152
10	86	53	181
15	90	50	145

Nach Sinha werden bereits ab einer kurzen Verweilzeit im Plasma die Fasern geschädigt. Jedoch tritt ab einer bestimmten Verweilzeit eine intermolekulare Vernetzung innerhalb der Fasern ein, die in einer höheren Biegefestigkeit resultiert. Bei längeren Verweilzeiten über 10 Minuten überwiegen allerdings die Faserschädigungen, so dass der Verbundwerkstoff trotz der Vernetzung innerhalb der Fasern geschwächt wird.

Im Gegensatz zu Sinha untersuchen Couto et al. die mechanischen Eigenschaften von Verbunden aus Sisalfasern und PP-Matrix [Cou02]. Für verschiedene Proben werden zunächst ebenfalls im Niederdruckplasma mit Argonatmosphäre einerseits die Fasern und andererseits das PP-Pulver ausgelagert. Anschließend werden im Extruder aus den beiden Materialien Granulate hergestellt, die im Spritzgießverfahren zu unterschiedlichen Probekörpern für verschiedene Prüfungen verarbeitet werden. Zum Vergleich werden Proben mit MAH-PP als Haftvermittler hergestellt.

Die Ergebnisse der jeweiligen Untersuchungen sind in Tabelle 2.13 zusammengefasst.

Tabelle 2.13: Ergebnisse der Plasmabehandlung von Sisalfasern und PP-Pulver nach [Cou02]

Faser-Matrix-Kombination	Biege-E-Modul [GPa]	Biegefestigkeit [MPa]	Zug-E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Schlagzähigkeit [kJ/m ²]
Sisal/PP	2,44	49,2	1,06	30	106
Plasma-Sisal/PP	2,42	48,2	1,02	31	130
Sisal/Plasma-PP	2,51	48,2	1,05	30,4	93
Sisal-PP + MAH-PP	2,7	61	1,23	39	127

Eine Verbesserung aller mechanischen Kennwerte wird ausschließlich durch den Haftvermittler MAH-PP erreicht. Mit einer 15minütigen Plasmabehandlung der Fasern ist lediglich die Schlagzähigkeit zu verbessern. Dieses für Couto unerwartete Ergebnis resultiert ihrer Meinung nach aus der unzureichenden Probenherstellung, da die Fasern im Plasma nicht kontinuierlich gewendet wurden, so dass eine Oberflächenmodifizierung nicht allseitig wirken konnte. Allerdings kann aus den Untersuchungen von Couto ebenfalls auf eine Faserschädigung durch die Plasmabehandlung geschlossen werden, die sich allerdings nicht so gravierend wie bei den Untersuchungen von Sinha auswirkt.

Eine Plasmabehandlung der Polymermatrix ist nach Couto zur Verbesserung der Haftungseigenschaften ungeeignet, da das Polymer während der Probenherstellung aufgeschmolzen wird und somit die funktionalisierte Oberfläche nicht mehr gegeben ist [Cou02].

Wie bereits von anderen Wissenschaftlern erläutert, hat Feuchtigkeit einen negativen Einfluss auf die Kennwerte. Couto erwähnt bei der Probenherstellung nicht die Trocknung der Fasern vor der Plasmabehandlung oder der Compoundherstellung. Die geringen Kennwerte können daher nicht nur auf die unzureichende Probenherstellung und auf die Faserschädigung, sondern auch auf die ungenügende Fasertrocknung zurückzuführen sein.

Hossain beschreibt die Beschichtung von Textilien mit nanoporösen Materialien, um neben der großen Oberfläche zusätzlich funktionelle Gruppen innerhalb des Beschichtungsvolumens zu erzielen. Durch gleichzeitige Abscheidungs- und Ätzprozesse während der Plasma-Copolymerisation von Ammoniak mit Kohlenwasserstoffen wird eine nanoporöse Struktur mit großer Oberfläche erzeugt. Eine deckende Färbung des Textils kann somit bereits in der nanoporösen Oberfläche erfolgen und muss nicht alle Filamente der Garne des Textils durchdringen. Zusätzlich analysiert Hossain die hydrophile Änderung von plasmabehandelten Textilien. Diese enthalten an der Oberfläche durch die Plasmabeschichtung funktionelle Gruppen wie Amine oder Carboxylgruppen, die nach Hossain zusätzlich mit der stark angerauten Faser Oberfläche eine besonders gute Haftung zu Matrixmaterialien eingehen können [Hos08].

Auf den Arbeiten von Hossain aufbauend, analysieren Graupner et al. die Scherfestigkeit zwischen Lyocellfasern und PLA-Matrix. Dazu behandeln sie die Fasern im Niederdruck-Plasma bei 0,1 mbar

mit zusätzlichen Reaktionsgasen, betten die behandelten Filamente in eine PLA-Matrix und bestimmen im Einzelfaser-Auszugversuch die Scherfestigkeit (interfacial shear strength, IFSS). Zusätzlich prüfen sie über Einzelfaserzugversuche, ob durch die Plasmabehandlung die mechanischen Eigenschaften der Fasern gemindert werden.

Tabelle 2.14: Ergebnisse der Plasmabehandlung von Lyocellfasern nach [Gra13]

Prozessgas	Gasverhältnis	Behandlungszeit [min]	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Bruchdehnung [%]	IFSS [MPa]
-			328	6,5	8,3	10,3
C ₂ H ₄		15	339	9,8	9,1	9,1
NH ₃ und C ₂ H ₄	1:1	30	315	8,8	8,2	16,8
NH ₃ und C ₂ H ₄	5:3	40	300	7,1	7,3	13,6
CO ₂ und C ₂ H ₄ + CO ₂	4:3	5+5	315	9,9	7,3	13,6
H ₂ O und C ₂ H ₄ + H ₂ O	3:2	5+5	298	7,5	7,5	17,8

Die Ergebnisse nach Tabelle 2.14 zeigen, dass durch die Plasmabehandlung die mechanischen Eigenschaften der Fasern in Abhängigkeit der Behandlungszeit nur geringfügig gemindert werden. Im Falle der reinen Ethylen-Plasmabehandlung ergeben sich erhöhte mechanische Eigenschaften, da nach Graupner die aufgetragene und vernetzte Schicht mit einer Dicke von 75 nm einen Teil der Zugkräfte aufnimmt. Allerdings kann damit keine Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung erzielt werden.

Mit einem Gemisch aus Ethylen und Wasserdampf als Prozessgas und einer zusätzlichen Plasma-Nachbehandlung mit Wasserdampf kann die höchste Steigerung der Faser-Matrix-Haftung erreicht werden. Graupner führt die Scherfestigkeitserhöhung auf die Einbettung von funktionellen OH-Gruppen in der aufgetragenen Schicht zurück, die eine Wechselwirkung mit der PLA-Matrix eingehen. Einen ähnlichen Effekt kann ebenfalls durch die Einbettung von funktionellen NH-Gruppen erreicht werden. Nach Graupner ist somit die Plasma-Behandlung zur Oberflächenmodifizierung von Lyocellfasern und zur Scherfestigkeitssteigerung in Lyocell-PLA-Verbunden sehr gut geeignet [Gra13].

Zusammenfassend lässt eine geeignete Plasmabehandlung der Regeneratfasern von unter 15 Minuten eine im Vergleich zu den chemischen Haftvermittlern ähnliche Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung bei geringfügiger Reduzierung der mechanischen Eigenschaften der Fasern erwarten.

Sollten bei zukünftigen Untersuchungen mit Atmosphärendruckplasma ähnliche Eigenschaftsverbesserungen wie mit der Niederdruckplasmabehandlung erzielt werden, ist diese Methode vorteilhaft gegenüber den chemischen Haftvermittlern, da keine weiteren Stoffe verwendet werden. Zudem ließe sich eine Faserbehandlung bei Atmosphärendruck einfach in den Herstellprozess von Faserverbundwerkstoffen, insbesondere bei der Pultrusion, integrieren.

2.5 Prüfmethode zur Bestimmung der Faser-Matrix-Haftung

In einem Verbundwerkstoff werden die bei Beanspruchung von außen eingeleiteten Kräfte von der Matrix durch Schubkräfte auf die Fasern übertragen. Die Faser-Matrix-Haftung ist neben dem Faservolumengehalt und der Faserverteilung ein entscheidendes Kriterium für die Verbundfestigkeit. Abb. 2.6 zeigt REM-Aufnahmen im Vergleich von Proben mit einer ungenügenden (links) mit einer guten Faser-Matrix-Haftung. Deutlich sind im rechten Bild Anhaftungen des Kunststoffes an der sonst glatten Faser zu erkennen. Bei einer schlechten Haftung kann die Faser in der Matrix gleiten und hat reduzierte Verstärkungswirkung im Kunststoff bei Druck- oder Schubbeanspruchung.

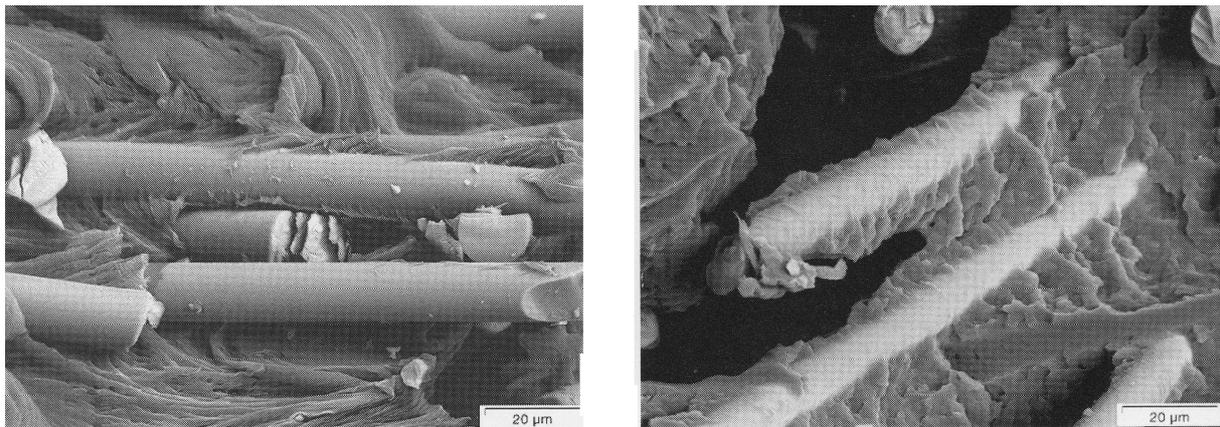


Abb. 2.6: REM-Aufnahme der Bruchfläche von Proben mit schlechter (links) und guter Faser-Matrix-Haftung [Ehr05]

In der Vergangenheit gingen die Wissenschaftler zur Qualifizierung der Faser-Matrix-Haftung von einer zweidimensionalen Grenzschicht aus (Shear-Lag-Theorie von Cox, 1952). Die Kontaktfläche wurde idealisiert als Interface und Fasern und Matrix als vollständig homogen angenommen, ohne die Grenzfläche genauer zu ergründen. Erst weiterführende Untersuchungen zeigten, dass es sich nicht um eine Faser-Matrix-Grenzfläche, sondern um eine komplexe Interphase handelt, bei der die Eigenschaften nicht genau einer der beiden Komponenten zugeordnet werden können (Abb. 2.7). Die Dicke dieser Grenzschicht kann je nach den beteiligten Stoffsystemen von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern betragen [Mer94, Ges98, Pri05].

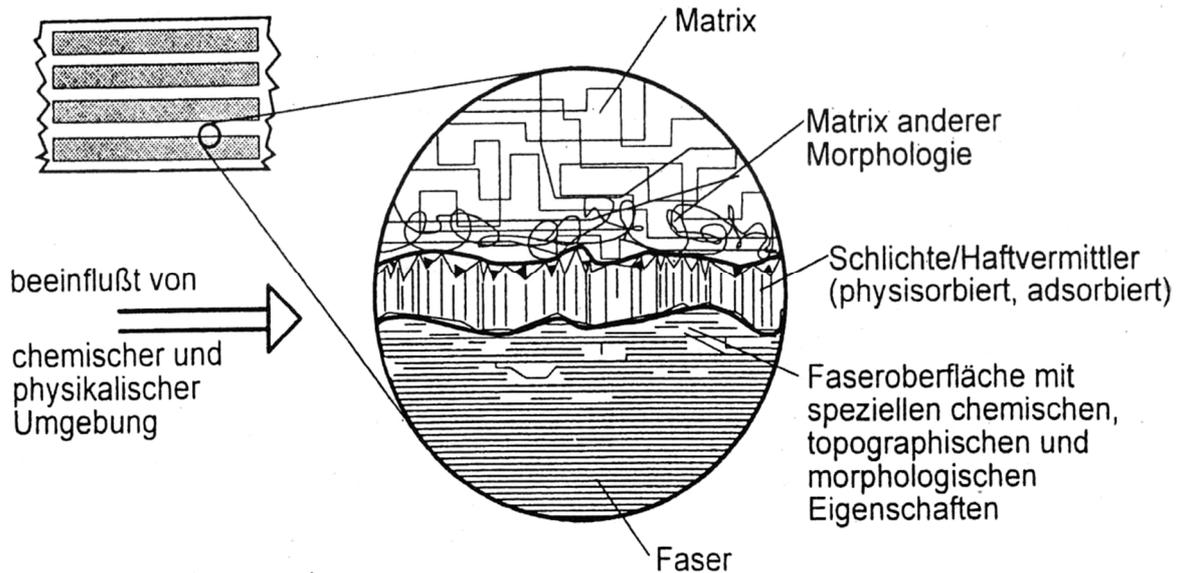


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Faser-Matrix-Interphase [Koc96]

Die Ursache für die Ausbildung des Grenzschichtbereiches beruht nach Pristavok auf verschiedenen Effekten wie Physisorption der Matrix an der Faseroberfläche, Schrumpfspannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten oder Schwindung durch chemische Reaktionen. Wasserabsorption in Fasernähe oder Einschränkungen der Ketten- und Segmentmobilität von polymeren Matrices aufgrund der Konformationsbeschränkungen in Oberflächennähe der Faser können ebenfalls den Grenzschichtbereich beeinflussen [Pri05]. Nach Meretz erfolgt bei duroplastischen Matrices die Bildung der Grenzschicht auf Grund der physikalischen und chemischen Wechselwirkungen mit der Faseroberfläche, die zu einer Abnahme der Entropie führen. Die Moleküle richten sich entsprechend der Lage der reaktiven Gruppe im Molekül relativ zur Oberfläche aus. Dieses bedeutet bei der weiteren Aushärtung eine Reduzierung der Freiheitsgrade im Vergleich zu der entfernteren Matrix. Als Folge dessen ist nach Meretz der E-Modul und die Zugfestigkeit der Matrix in unmittelbarer Nähe zur Faser erhöht [Mer94].

Verbundprüfmethoden

Zur Bestimmung der Faser-Matrix-Haftung wurden unterschiedliche Verfahren entwickelt, da diese nicht direkt gemessen werden kann. Die Verfahren sind in Einzelfaserprüfungen und in Verbundprüfungen unterteilt. Bei Einzelfaserprüfungen wird ein Filament in einer Matrix eingebettet und auf Zug oder Druck belastet. Bei Verbundprüfungen wird an makroskopischen Proben die Verbundfestigkeit über maximale Scherspannungen bestimmt, die als Maß für die Faser-Matrix-Haftung gelten. Der Vorteil der Verbundprüfung gegenüber der Einzelfaserprüfung ist die Nutzung konventioneller Prüfmaschinen unter realitätsnahen Prüfbedingungen. Jedoch sind die Beanspruchungen in der Faser-Matrix-Grenzschicht nicht klar definiert und die Haftungswerte vom Faservolumengehalt sowie dem Porenanteil abhängig [Koc96].

In Anbetracht der zahl- und variantenreichen Methoden werden im Rahmen dieser Arbeit Verbundprüfverfahren beschrieben, deren Probekörper mit unidirektional gerichteten Fasern verstärkt sind.

Ausführliche Erläuterungen zu weiteren Prüfmethoden finden sich in diverser Literatur [Bro90, Her92, Ham93, Dom05].

Iosipescu-Scherung

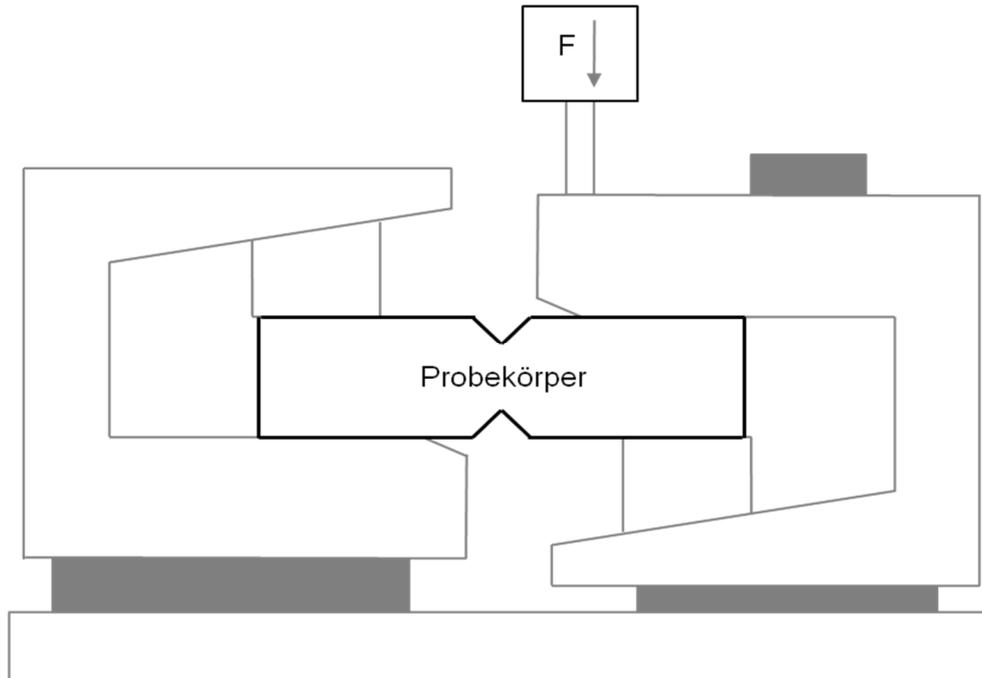


Abb. 2.8: Probekörper und Vorrichtung der Iosipescu-Scherung nach [AST05]

Die Scherprüfung nach Iosipescu wurde in der ASTM D 5379 (American Society for Testing and Materials) festgelegt [AST05]. In der Mitte des Prüfkörpers sind zwei 90°-Kerben mit einer Tiefe von 22 % der Probenbreite (Abb. 2.8). Das Laminate besteht aus 0°- oder 90°-Lagen. Die asymmetrische Krafteinleitung verursacht Schubspannungen im Kerbbereich, die zum Versagen des Bauteils führen. Die Schubspannung τ wird nach Formel (2.1) aus der maximalen Kraft und dem Querschnitt der Probe im Kerbgrund berechnet.

$$\tau = \frac{F_{\max}}{A_{P, \text{Kerb}}} \quad (2.1)$$

τ : Schubspannung [MPa]

F_{\max} : maximale Kraft [N]

$A_{P, \text{Kerb}}$: Querschnitt der Probe im Kerbgrund [mm²]

Adams und Lewis vergleichen Proben mit 0°- und 90°-Faserorientierung. Proben mit 90°-Faserorientierung weisen nach der Prüfung nur geringfügige Änderungen der Faserorientierung auf und können daher zur Bestimmung der Faser-Matrix-Haftung verwendet werden. Allerdings können bei der Handhabung während der Prüfvorbereitung Biegespannungen im Probekörper entstehen und zu einem vorzeitigem Versagen des Probekörpers führen [Ada97].

Dreipunkt-Biegeprüfung mit kurzem Biegebalken

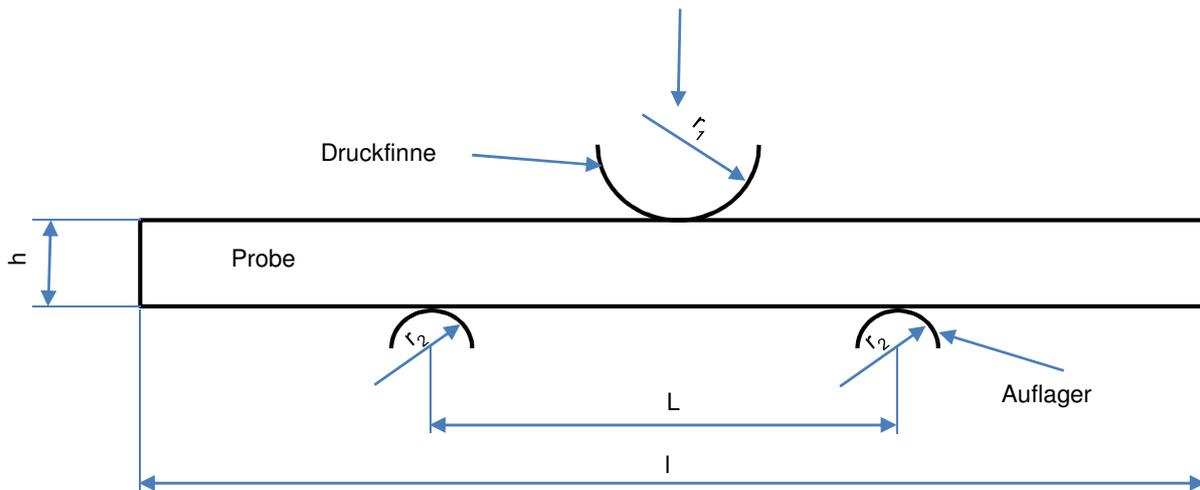


Abb. 2.9: Versuchsanordnung der Dreipunkt-Biegeprüfung nach [DIN97]

In der DIN EN ISO 14 130 wurde die Dreipunkt-Biegeprüfung mit kurzem Biegebalken für faserverstärkte Kunststoffe allgemein und im Besonderen in der DIN EN 2377 für GFK definiert (Abb. 2.9). Durch Druck des mittleren Zylinders auf die Probe wird diese gebogen. Aufgrund des geringen Verhältnisses von Auflagerabstand zu Probenkörperdicke von 5:1 entstehen in der Symmetrieebene der Probe Schubspannungen, die zum Versagen durch Abgleiten der Schichten aufeinander führen. Ein sich vom Belastungspunkt bis zum äußeren Rand der Probe über die gesamte Breite ausdehnender Riss lässt sich bei transparenten Matrices und Fasern auch ohne Hilfsmittel erkennen. Die interlaminaire Scherspannung τ als Maß für die Faser-Matrix-Haftung wird mit Formel (2.2) berechnet [DIN89].

$$\tau = \frac{3F_{\max}}{4b_P \cdot h_P} \quad (2.2)$$

b_P : Breite der Probe [mm]

h_P : Höhe der Probe [mm]

Die Formel kann verwendet werden, wenn tatsächlich Schubversagen auftritt. Adams und Lewis zeigen, dass an den Auflagepunkten Deformationen entstehen, die einen inhomogenen Spannungszustand verursachen und das Ergebnis verfälschen [Ada97]. Bei einer sehr dehnbaren Matrix verformt sich die Probe beträchtlich und es kommt zu keinem Schubversagen. Die Prüfungen liefern keinen Absolutwert und die Ergebnisse hängen von der Geometrie und den Prüfbedingungen ab. Es wurde daher der Begriff der „scheinbaren interlaminaire Scherfestigkeit“ (ILSS) eingeführt. Die Prüfungen nach ISO 14 130 und DIN EN 2377 liefern zwar ein Maß für die Faser-Matrix-Haftung, haben aber lediglich eine qualitative Aussagekraft und werden hauptsächlich in der Qualitätskontrolle verwendet [DIN97].

Zugscherversuch

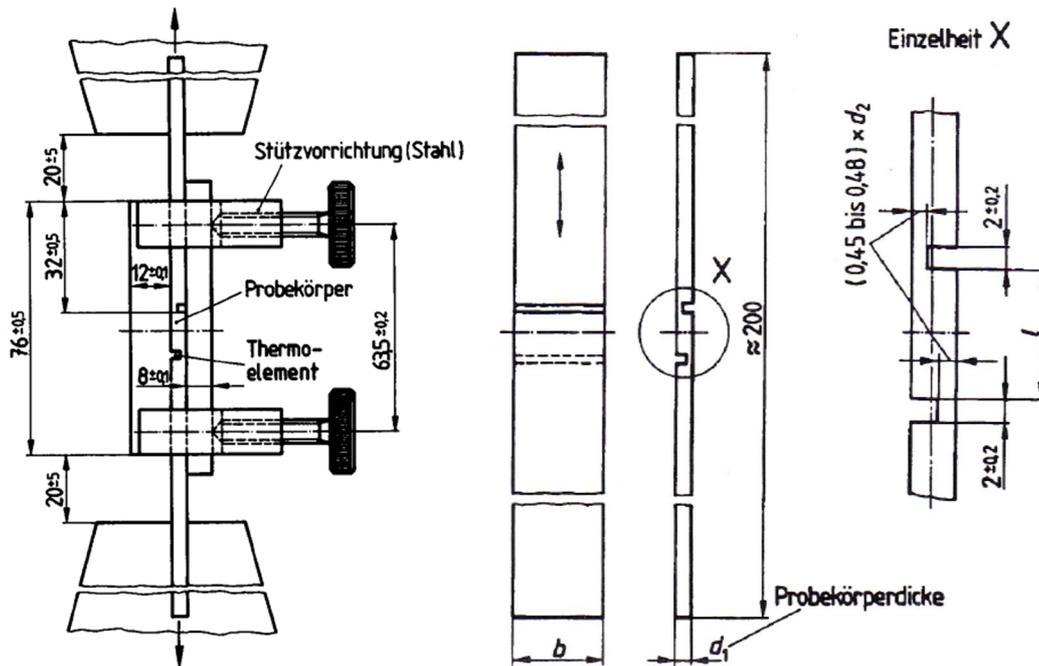


Abb. 2.10: Versuchsaufbau und Probekörper der Zugscherprüfung [DIN86]

Der Zugscherversuch nach DIN 65 148 dient der Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeit (ILS) von Faserverbundkunststoffen. Sie ist der Quotient aus der Kraft, die zum Bruchversagen innerhalb der Scherfläche führt, und der Größe der Scherfläche. Zur Prüfung werden in einem gefertigten Laminat Nuten auf der Ober- und Unterseite nach Abb. 2.10 eingebracht. Die Nuttiefen und -breiten sind bei der Bearbeitung genau einzuhalten. Anschließend werden die einzelnen Probekörper aus der Platte geschnitten und mit einer Stützvorrichtung in einer Zugprüfmaschine eingespannt. Die Probe wird durch Zug bis zum Versagen belastet. Nach Formel (2.3) wird die maximale Schubspannung τ als die interlaminare Scherfestigkeit bestimmt [DIN86].

Das Einbringen der Nuten bei der Prüfkörperherstellung erweist sich als nachteilig. Durch eine nicht exakte Bearbeitung auch innerhalb des Toleranzbereichs kann es zu Zug- und Scherspannungsspitzen kommen, die das Ergebnis verfälschen [Koc96].

$$\tau = \frac{F_{\max}}{A_{p,s}} \quad (2.3)$$

$A_{p,s}$: Scherfläche der Probe [mm²]

Einzelroving-Auszugversuch

Diese Prüfmethode wurde von Fölster als Alternative zu den Verbundprüfmethoden entwickelt, da seiner Meinung nach die Probenherstellung der Verbundprüfungen aufwändig sei und das Prüfergebnis durch Handhabung oder Spannungsüberlagerungen verfälscht werden könne [Föl92].

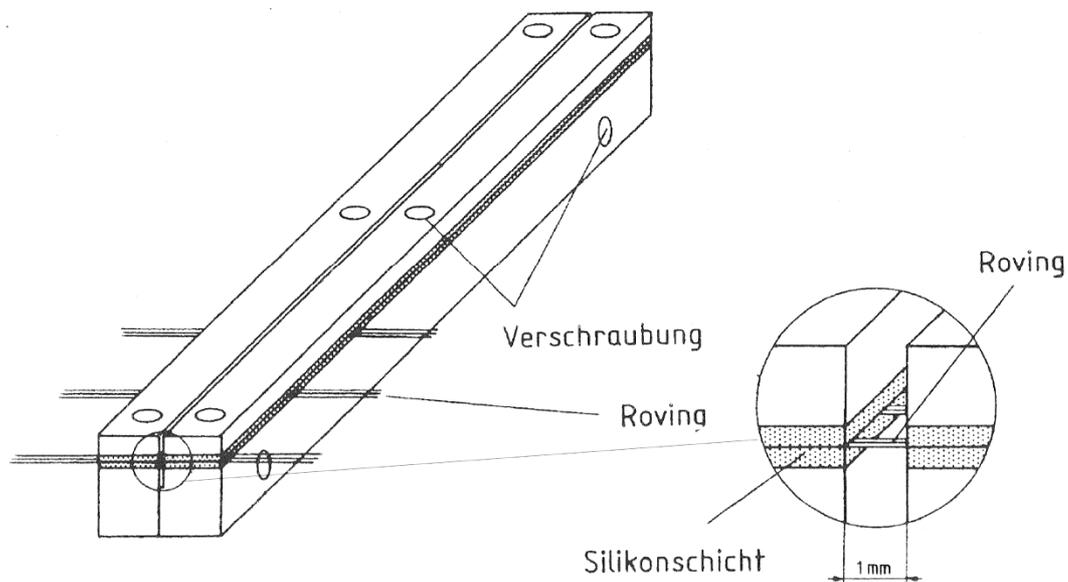


Abb. 2.11: Probenwerkzeug für Einzelroving-Auszug-Proben nach [Föl92]

Abb. 2.11 zeigt das von Fölster entwickelte Probenwerkzeug für den Einzelroving-Auszugversuch. Bis zu 14 Rovings werden in das Werkzeug eingespannt und der Kavitätsspalt von 1 mm Breite über eine Spritze mit Harz gefüllt. Nach Aushärten der Matrix und den Prüfvorbereitungen wird der Roving mit einer Zugprüfmaschine aus dem Harz gezogen und die Kraft sowie der Verfahrweg aufgenommen (Abb. 2.12).

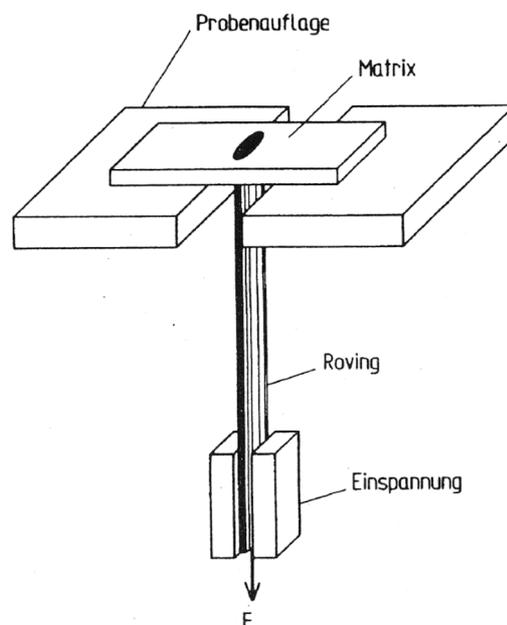


Abb. 2.12: Schematische Darstellung des Einzelroving-Auszugsversuchs [Föl92]

Die Faser-Matrix-Haftung wird über die maximale Auszugskraft bestimmt. Die beim Herausziehen auftretende Schubspannung berechnet sich über die Formel (2.4):

$$\tau = \frac{F_{\max}}{A_{R, Ober}} \quad (2.4)$$

$A_{R, Ober}$: Oberfläche des eingebetteten Rovings [mm²]

Der Umfang des in der Matrix eingebetteten Rovings wird mit Hilfe eines Bildverarbeitungsprogramms unter dem Mikroskop ausgemessen [Koc96]. Gebrochene Matrixplättchen und die daraus resultierenden fehlerhaften Messungen können unter dem Mikroskop detektiert und aussortiert werden. Die Erfolgsquote für einen korrekten Auszugversuch liegt je nach Prüftemperatur zwischen 50 und 80 % [Föl92]. Damit weist nach Fölster diese Prüfmethode zwar eine höhere Erfolgsquote als die Einzelfaserprüfungen auf (25 %), die Prüfmethode ist jedoch weiter zu optimieren und die manuelle Bearbeitung zu minimieren, um durch verringerte Probenschädigung eine höhere Auszugsquote zu erzielen.

Die erläuterten Prüfverfahren werden bis auf die Iosipescu-Scherung, deren Prüfkörper aufgrund der geometrischen Abmessungen nicht hergestellt werden können, zur Charakterisierung der Faser-Matrix-Haftung angewendet, miteinander verglichen und bewertet.

2.6 Pultrusion – Kontinuierliches Herstellverfahren für faserverstärkte Kunststoffe

Die Pultrusion ist ein automatisierter Prozess zur kontinuierlichen Fertigung unterschiedlicher faserverstärkter Kunststoffprofile mit konstanter Querschnittsgeometrie. Das Verfahren wurde 1951 von W. Brandt Goldsworthy zum Patent angemeldet und in den folgenden Jahren weiter entwickelt. Die Pultrusion basiert auf dem fortwährenden Ziehen von Fasern zunächst durch ein Harzbad zur Imprägnierung und anschließend durch ein beheiztes Formgebungswerkzeug, in dem die Matrix aushärtet und ein handhabbares, geometrisch definiertes Profil entsteht (Abb. 2.13) [Nei04].

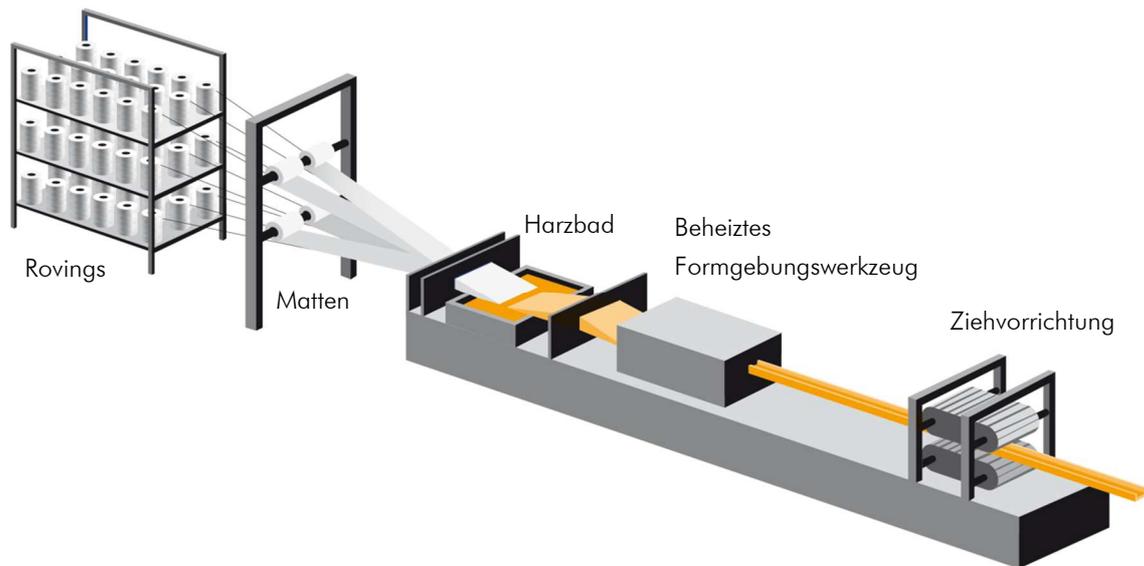


Abb. 2.13: Schematische Darstellung des Pultrusionsverfahrens [Fib11]

Es können verschiedene Fasern, Faserhalbzeuge und Matrices verarbeitet werden. Ein optimaler Profilaufbau sieht in der Mitte des Profils Rovings zur Verstärkung in Längsrichtung und im äußeren Bereich Matten zur Verbesserung der Querfestigkeit vor. An der Profiloberfläche dienen dünne Vliese mit einem niedrigen Faservolumengehalt der Verbesserung der Oberflächenqualität, der Witterungsbeständigkeit und der chemischen Beständigkeit.

Als Matrixmaterial wird aus Kostengründen hauptsächlich UP-Harz verwendet. Weitere Duromere sind Vinylester- und Epoxidharze, die eine höhere Dauergebrauchstemperatur bis 180 °C als die UP-Harze (bis 155 °C) aufweisen [Fle95].

Die Imprägnierung der Fasern mit der Matrix kann in drei unterschiedlichen Varianten erfolgen: Harzbad, Harzinjektion oder Durchziehbad.

Im Harzbad werden die Fasern mit einem Niederhalter mehrfach umgelenkt, getaucht und durchgezogen. An den Umlenkungen werden die Rovings aufgefächert, so dass die Matrix die Filamente benetzen kann. Diese gängige und einfache Variante der Imprägnierung hat bei der UP-Harz-Pultrusion den Nachteil hoher Styrolemissionen, was den Einsatz explosionsgeschützter Absaugungen erforderlich macht.

Bei der Harzinjektion wird entweder in einer vor dem Werkzeug angeflanschten Injektionsbox das Harz zugegeben oder direkt in die Kühlzone des Werkzeugs injiziert. Durch den Injektionsdruck von 2 bis 15 bar können höhere Faservolumenanteile und höhere Ziehgeschwindigkeiten als mit dem Harzbad realisiert werden, da die Faserimprägnierung im Vergleich zum drucklosen Harzbad schneller erfolgt. Der Einsatz einer Injektionsanlage erhöht die Investitionskosten, hat aber den weiteren Vorteil, dass die Mitarbeiter nicht durch Styrolemissionen belastet werden [Fle95].

Durchziehbäder finden Anwendung, wenn Matten in schräger oder senkrechter Lage imprägniert werden sollen, so dass eine Umlenkung wie im Harzbad nicht möglich ist. Zur drucklosen Imprägnierung ist das Bad bis über den Fasereinzug mit Matrix gefüllt, flexible Abdichtungen verhindern dabei ein Herausfließen.

Die zur Formgebung notwendigen Stahl-Werkzeuge sind poliert, verchromt und in Heizzonen mit ansteigenden Temperaturprofil eingeteilt. Dieses muss für jedes Profil neu festgelegt und eingehalten werden, damit die Reibkräfte im Werkzeug durch die aushärtende Matrix nicht zu hoch werden. Andererseits muss das Profil nach Verlassen des Werkzeugs vollständig ausgehärtet sein, um eine Dimensionsstabilität zu gewährleisten.

Das Ziehen des Profils erfolgt nach der Formgebung von Raupen oder Greiferpaaren, die es abwechselnd klemmen und ziehen und anschließend in die Ausgangsposition zurückfahren.

Die Ziehgeschwindigkeit zur Herstellung der Profile ist von mehreren Faktoren wie den Temperaturen im Werkzeug, der Profilgeometrie und -dicke, dem Faservolumengehalt oder der Reaktionskinetik der Matrix abhängig. Als Näherungswert zur Abschätzung der Ziehgeschwindigkeit für dünnwandige Profile gilt: Die Werkzeuglänge in Zentimetern entspricht der Ziehgeschwindigkeit in Zentimetern pro Minute. Bei einem Werkzeug der Länge von 80 cm ist demnach eine Ziehgeschwindigkeit von 80 cm/min möglich.

Zur Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit und der daraus resultierenden Maschinenproduktivität werden von den Matrixherstellern schnellaushärtende Harze mit identischen oder besseren Eigenschaften als die üblichen Matrices entwickelt. Hierbei sollen nach Schleiermacher speziell für die Pultrusion neuentwickelte Polyurethane vorteilhaft gegenüber den etablierten Matrices sein. Die Ziehgeschwindigkeit sei um den Faktor 1,5-2 höher und das Polyurethan habe bei ausschließlich unidirektionaler Verstärkung eine Quersteifigkeit, die mit der Quersteifigkeit von Profilen aus Epoxidharzen mit zusätzlichen Matten vergleichbar sei. Es ließe sich auf die kostenintensiveren Matten verzichten und die Profile könnten mit einem höheren Faservolumengehalt schneller gefertigt werden [Sch10].

Pultrusionsprofile finden heute in vielen Industriebereichen Anwendung. Sie werden im Bauwesen für Fensterrahmen, Fassadenprofile, Kabelkanäle und Brückenelemente oder im Beton als Ersatz für Stahl zur Zugfestigkeitserhöhung verwendet (Abb. 2.14). Weitere Einsatzgebiete für die elektrisch isolierenden und korrosionsbeständigen Profile sind die Bereiche der Elektrotechnik und der chemischen Industrie.



Abb. 2.14: Verkehrsbrücke aus GFK-Profilen mit Stahlträgern [ITK09]

Zusammenfassende Bewertung der theoretischen Grundlagen

Wie die Recherche gezeigt hat, können über verschiedene Prozesse Cellulose regeneratfasern endlos und bei gleichbleibender Qualität großindustriell hergestellt werden. Neuere Verfahrensentwicklungen sind im Vergleich zum seit Jahrzehnten dominierenden Viskoseverfahren deutlich umweltschonender und benötigen weniger zusätzliche Chemikalien und Energie. Allerdings sind die mechanischen Eigenschaften dieser Fasern zu niedrig, um sie als Verstärkungsfaser in Kunststoffen verwenden zu können.

Die spezifischen Steifigkeiten und Festigkeiten der Regeneratfasern sind im Vergleich zu den bewährten Glas- oder Naturfasern geringer. Als Nachteil erweist sich auch die hohe Bruchdehnung der Fasern, so dass die Verstärkung bei spröden Matrices nur bis zu deren Versagen im deutlich kleineren Dehnungsbereich wirken kann.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von regeneratfaserverstärkten Kunststoffen sind Haftvermittler bei der Herstellung unerlässlich. Bei duroplastischen Matrices eignen sich eine Plasmabehandlung der Fasern, eine Silanisierung oder eine Behandlung mit Isocyanat.

Wie bei allen cellulosischen Fasern sind die Regeneratfasern hydrophil, so dass sie bei der Verarbeitung zu Bauteilen zuverlässig auf ein Feuchteminimum getrocknet werden müssen. Die Feuchtigkeit in Bauteilen reduziert deren mechanische Kennwerte. Beim Einsatz von Haftvermittler auf Silanbasis konnte eine positive Wirkung auf die Kennwerte nachgewiesen werden.

Weiterhin zeigt die Recherche, dass ein Vergleich der Ergebnisse einzelner wissenschaftlicher Untersuchungen nicht möglich ist. Zu vielfältig sind die möglichen Faser-Matrix-Kombinationen wie auch die gewählten Herstellverfahren. Teilweise sind zudem noch eigene Compoundier-Techniken entwickelt worden. Eine industrielle Nutzung von regeneratfaserverstärkten Kunststoffen erfordert hingegen einheitliche und reproduzierbare Herstell- und Prüfbedingungen.

Als automatisiertes und seit Jahrzehnten etabliertes Verfahren ist die Pultrusion geeignet, Probekörper zur Materialcharakterisierung herzustellen. Im Gegensatz zum Spritzgießverfahren kann die Faser-Verteilung innerhalb eines Pultrusionsprofils nahezu homogen eingestellt werden, so dass die Prüfergebnisse dadurch nicht beeinflusst werden. Weiterhin können die Regeneratfasern in deren Ursprungsform als Roving ohne textilen Zwischenschritt wie Weben oder Wirken zu Profilen mit unidirektionaler Faserverstärkung verarbeitet werden. Dieses erweist sich insbesondere als Vorteil zur Analyse der Faser-Matrix-Haftung, da mehrere Prüfverfahren eine unidirektionale Faserorientierung erfordern.

3 Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit ist die grundlegende, wissenschaftlich fundierte Charakterisierung von regeneratfaserverstärkten Duroplasten mit einer anschließenden Bewertung und Beurteilung im Vergleich zu glasfaserverstärkten Duroplasten.

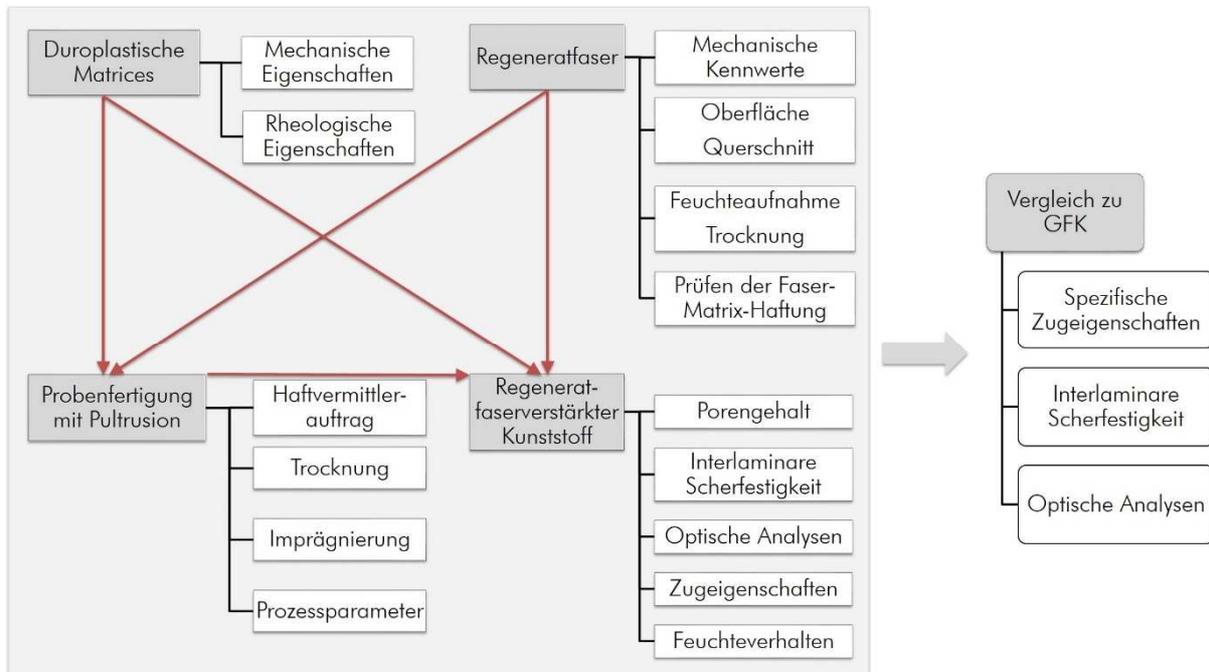


Abb. 3.1: Systematik zur wissenschaftlichen Charakterisierung von regeneratfaserverstärkten Duroplasten

In Abb. 3.1 sind die Abhängigkeiten des neuartigen Verbundwerkstoffs von den Ausgangsmaterialien und den dafür entwickelten Fertigungsprozess systematisch dargestellt. Daraus ergeben sich die wichtigsten Arbeitsschritte dieses ganzheitlichen Ansatzes zur Herstellung und Charakterisierung der regeneratfaserverstärkten Kunststoffe:

- Auswahl und Beschreibung der mechanischen und rheologischen Eigenschaften geeigneter Duroplaste
- Charakterisierung der gewählten Regeneratfaser unter folgenden Kriterien:
 - Beschreibung der mechanischen Kennwerte über Zugversuche
 - Analyse der Oberfläche und des Querschnitts über Mikroskopiebilder
 - Feststellung der zeitabhängigen sowie maximalen Feuchtaufnahme und Trocknung der Fasern durch Differenzwägung
 - Behandlung der Fasern mit den aus der Literaturrecherche entnommenen geeigneten Haftvermittlern mit anschließender Bestimmung der Haftung zu den Matrices über den Einzelroving-Auszugversuch nach Fölster
- Fertigung von Probekörpern als praktischer Schwerpunkt dieser Arbeit mit Integration einer auf die Faser abgestimmten kontinuierlichen Haftvermittlerapplikation und Fasertrocknung in das Pultrusionsverfahren unter gezielter Variierung der Prozessparameter

Die wissenschaftliche Analyse der gefertigten Probekörper beinhaltet folgende Aspekte:

- Spezifizierung des Porengehalts zur Darstellung von Abhängigkeiten der mechanischen Kennwerte von Größe und Anzahl der im Laminat vorhandenen Poren und zum Rückschluss auf die Qualität der Imprägnierung und der Faser Trocknung
- Bestimmung der maximalen interlaminaren Scherfestigkeiten zur Charakterisierung des Bruchverhaltens und zur Beurteilung der Faser-Matrix-Haftung sowie der Zugeigenschaften in Verbindung mit Schliffbild- und Mikroskopieaufnahmen
- Erläuterung des Einflusses von Feuchtigkeit auf das Verhalten des Verbundwerkstoffs über die Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeiten feuchtigkeitsgesättigter Proben, den richtungsabhängigen Quellkoeffizienten und der maximalen Feuchteaufnahme

Es soll anschließend geprüft werden, ob zwischen den mechanischen Kenngrößen der Verbundwerkstoffe, den optischen Analysen und den Porengehalten Korrelationen zu finden und theoretisch zu belegen sind. Zudem ist aus der obigen Darstellung ersichtlich, dass wie bei allen Urformverfahren für faserverstärkte Kunststoffe nicht nur die Ausgangsstoffe Fasern und Matrix, sondern zusätzlich der Fertigungsprozess mit allen Modifikationen und Parametern einen Einfluss auf das Werkstoffverhalten hat. Diese Prozess-Werkstoffkennwerte-Beziehung und das Fertigungsverfahren per se sollen eingehend analysiert und bewertet werden.

In einem abschließenden Vergleich werden die spezifischen Zugeigenschaften und interlaminaren Scherfestigkeiten der regeneratfaserverstärkten Duroplaste den Werten von gefertigten GFK-Probekörpern gegenübergestellt. Durch zusätzliche optische Analysen der GFK-Proben wird so der Werkstoff RFK und der dazu entwickelte Fertigungsprozess umfassend charakterisiert und bewertet.

4 Charakterisierung der verwendeten Matrices

Die Pultrusion stellt hohe Anforderungen an die verwendeten duroplastischen Matrices:

- Die Verarbeitungsdauer (Topfzeit) soll möglichst lang sein, damit die Harzbäder in großen Zeitabständen befüllt werden können.
- Die Viskosität soll möglichst gering sein, um alle Fasern in kurzer Zeit drucklos im Harzbad zu imprägnieren.
- Die Aushärtung soll innerhalb einer Minute soweit abgeschlossen sein, dass das spätere Verbundprofil dimensionsstabil ist.
- Ein bei zu geringer Aushärtung erforderliches Tempern der Profile ist unerwünscht, da dieses die Fertigungskosten und Durchlaufzeiten erhöht.

Weiterhin besteht vor dem Hintergrund des Klimawandels die Forderung, auch die Matrix aus biologisch basierten Ausgangsstoffen herzustellen. In Verbindung mit Regenerat- oder Naturfasern entsteht somit ein Werkstoff, der nach dem Lebensende energetisch genutzt und klimaschonend verbrannt werden könnte.

Zur Generierung neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse werden die Regeneratfasern mit vier unterschiedlichen Matrices kombiniert, die nach Aussage der jeweiligen Herstellunternehmen speziell für die Pultrusion geeignet sein sollen. Dabei handelt es sich um zwei seit längerem kommerziell verfügbare Epoxidharze und zwei Matrixneuentwicklungen, einem duroplastischen Polyurethan und einem teilweise biobasierten Polyester-Harz.

In den folgenden Abschnitten werden die allgemeinen Reaktionsmechanismen der Harzsysteme vorgestellt und die spezifischen rheologischen und mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Dabei basiert die Charakterisierung auf den jeweiligen technischen Datenblättern der Materialhersteller, da im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich die mit Regeneratfasern verstärkten Kunststoffe und nicht die Matrices an sich analysiert werden.

4.1 Epoxidharze

Epoxidharze beruhen auf der Reaktionsfähigkeit der funktionellen Oxacyclopropangruppe (Trivialname Epoxid), die aus zwei Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom besteht und durch aktive Wasserstoffatome aufgebrochen werden kann. EP-Harze sind häufig Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin und Bisphenol A. Letzteres ist ein Polyphenol, das durch Kondensationsreaktion von Phenol mit Aceton hergestellt wird. Die Reaktion zwischen Epichlorhydrin und Bisphenol A erfolgt in alkalischem Medium und es entstehen lineare Moleküle, deren Ende durch die Epoxidgruppe gekennzeichnet ist (Abb. 4.1) [Sch97].

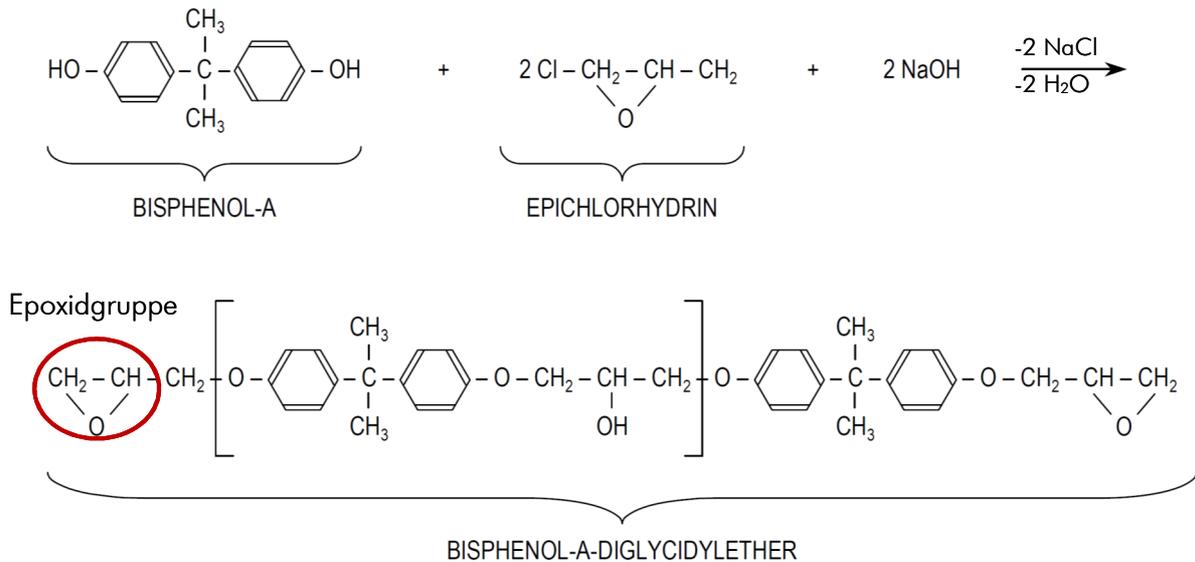


Abb. 4.1: Reaktionsgleichung von Bisphenol A und Epichlorhydrin zu Bisphenol-A-Diglycidylether [Erm07]

Das Harz wird mit Härtern wie Diaminen, Phenolen oder Säureanhydriden in einer Polyadditionsreaktion vernetzt. Die Gelierung findet ab 50-70 % Umsatz statt, so dass im Unterschied zu UP-Harzen die Volumenschwindung in Folge des chemischen Härtevorganges überwiegend in flüssiger Form eintritt. Die Schwindung kann teilweise durch Nachfließen flüssigen Harzes kompensiert werden und ist mit 2-5 % geringer als bei UP-Harzen (ca. 8 %). Dieses beeinflusst die Faser-Matrix-Haftung positiv, da Schwindungseigenstressungen deutlich niedriger ausfallen.

Für die Kalthärtung der EP-Harze bei Raumtemperatur werden vor allem aliphatische und cycloaliphatische Amine verwendet. Für die Warmhärtung (> 80 °C) eignen sich aromatische Amine und Säureanhydride. Die folgende Abbildung zeigt die Reaktion mit einem Diamin.

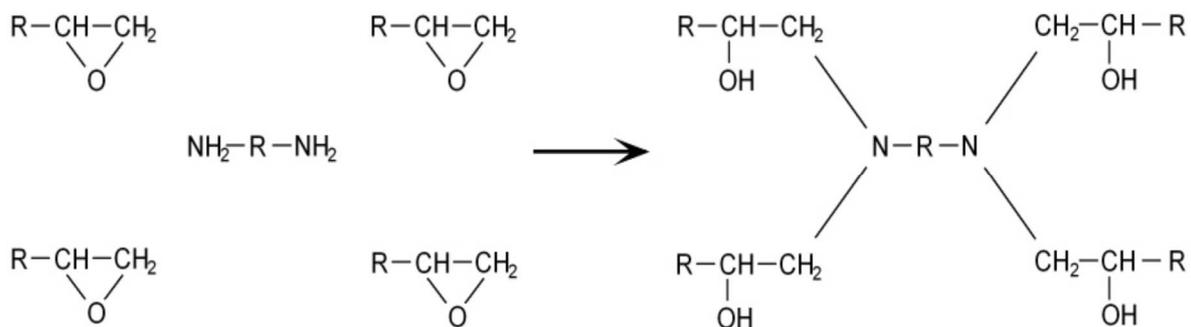


Abb. 4.2: Polyadditionsreaktion eines EP-Harzes mit einem Diamin [Erm07]

Aminhärtendes Epoxidharz (Amin-EP)

Das verwendete Epoxidharz RIM 135 der Hexion Speciality Chemicals GmbH, Duisburg, ist das Standard-EP-Harz, mit welchem an der Universität Bremen eine langjährige Erfahrung in Bezug auf die Verarbeitung im Pultrusionsverfahren vorliegt. Es zeichnet sich in Kombination mit dem Aminhärter RIMH 137 durch eine sehr geringe Misch- und Verarbeitungsviskosität aus und hat bei Raumtemperatur eine bis zu vierstündige Topfzeit.

RIM 135 härtet bei Temperaturen zwischen 180 °C und 230 °C in weniger als zwei Minuten aus, so dass hohe Ziehgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Profilgeometrie und Werkzeuglänge erreicht werden können. Durch eine Erhöhung der Harzmassestemperatur kann die Viskosität bis auf 150 mPas abgesenkt werden, was eine schnellere und bessere Imprägnierung ermöglicht (Abb. 4.3).

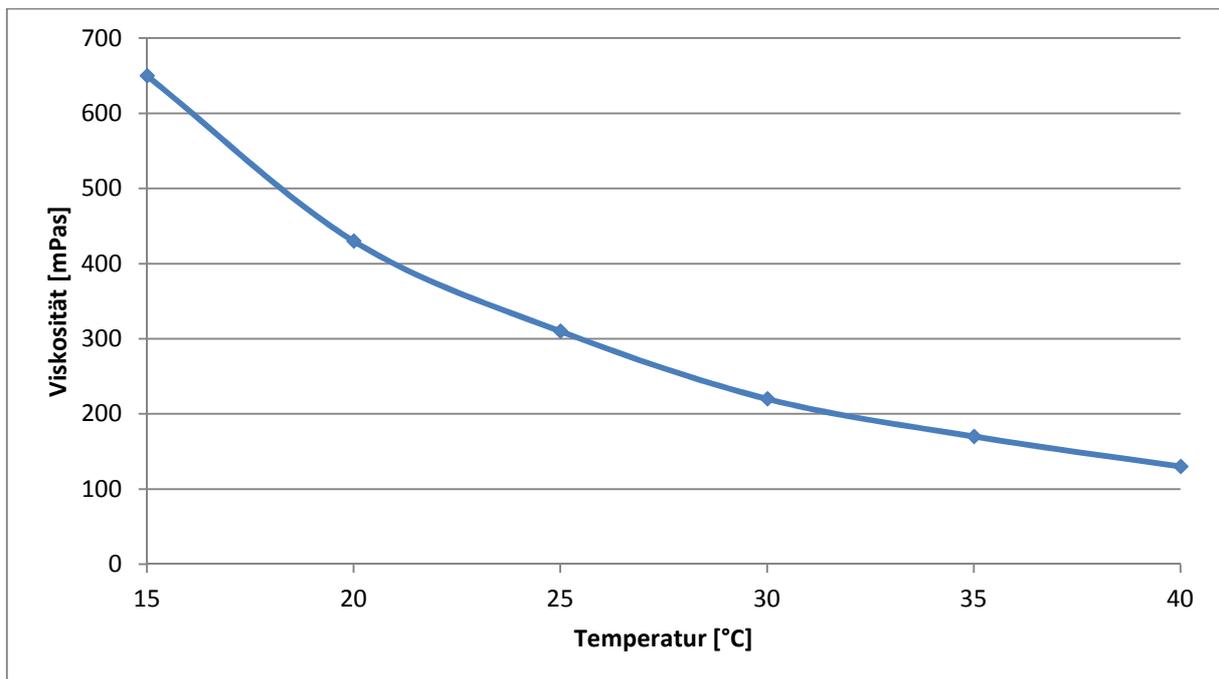


Abb. 4.3: Viskosität von Amin-EP in Abhängigkeit der Temperatur nach [Hex05]

Eine Erhöhung der Harzbadtemperatur um 10 K bewirkt jedoch eine Verringerung der Topfzeit um 50 %. Beispielsweise beträgt die Viskosität bei einer Harztemperatur von 40 °C nach 60 Minuten schon ca. 500 mPas, was eine schlechtere Imprägnierung der Fasern zur Folge hat.

Die Luftfeuchtigkeit hat ebenfalls einen Einfluss auf die Topfzeit, da ein aminbasierter und somit hygroskopischer Härter verwendet wird und Wasser als Beschleuniger wirkt. Daher ist die Temperatur des Harzbades zu überwachen, um ein vorzeitiges Aushärten der Matrix im Harzbad vor Erreichen der eigentlichen Topfzeit zu vermeiden. Die mechanischen Kennwerte der Matrix bleiben hingegen nach Hexion von der Luftfeuchtigkeit unbeeinflusst [Hex05].

Anhydridhärtendes Epoxidharz (Anhydrid-EP)

Zu vergleichenden Untersuchungen wird ein zweites EP-Harz der Hexion Speciality Chemicals GmbH auf Basis eines anhydridhärtenden Systems ausgewählt, welches speziell für die Pultrusion entwickelt wurde. Es besteht aus:

- dem Harz Epikote 04976
- dem Härter Epicure 04976
- dem Beschleuniger Epicure 04976

Das Mischungsverhältnis beträgt 100 Gewichtsteile Harz : 80 Gewichtsteile Härter : 1,5 Gewichtsteile Katalysator. Eine Mischung der Komponenten erfolgt bei 40 °C, um die Viskosität der Harzkomponente von 11 000 mPas bei RT auf 1000 mPas zu verringern. Die Topfzeit ist abhängig von der Menge des Beschleunigers und beträgt beispielsweise bei 20 °C und einem Beschleunigeranteil von 1 Gew.-% 6 Stunden. Nach Abb. 4.4 ist die Viskosität bei Raumtemperatur zu hoch für eine schnelle und vollständige Imprägnierung aller Fasern. Eine Verarbeitung des Harzsystems bis 40 °C kann nach Hexion ohne Verkürzung der Topfzeit erfolgen. Eine weitere Erhöhung der Verarbeitungstemperatur um 10 K reduziert zwar die Viskosität des Harzes, verringert aber auch die Topfzeit unabhängig vom Beschleunigeranteil um 50 % [Hex09].

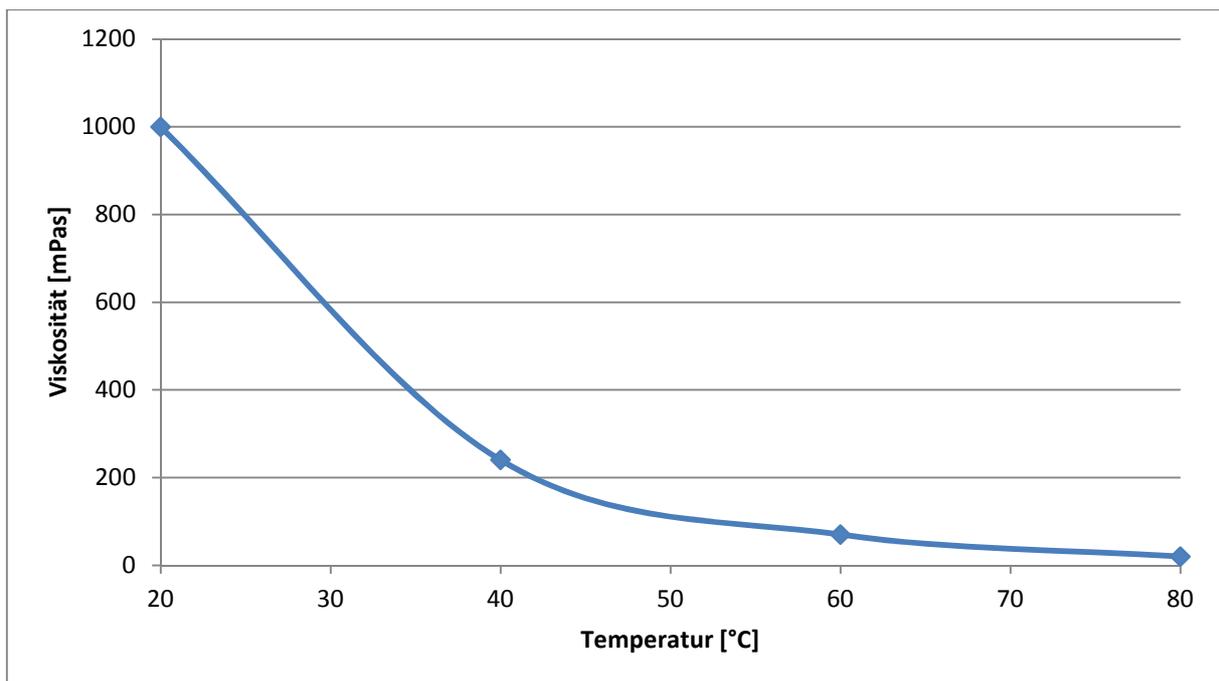


Abb. 4.4: Viskosität von Anhydrid-EP in Abhängigkeit der Temperatur nach [Hex09]

4.2 Polyurethan

Polyurethane entstehen aus der Polyadditionsreaktion von Isocyanaten mit Polyolen. Je nach Anzahl der reaktiven Gruppen entstehen thermoplastische oder duroplastische Polyurethane.

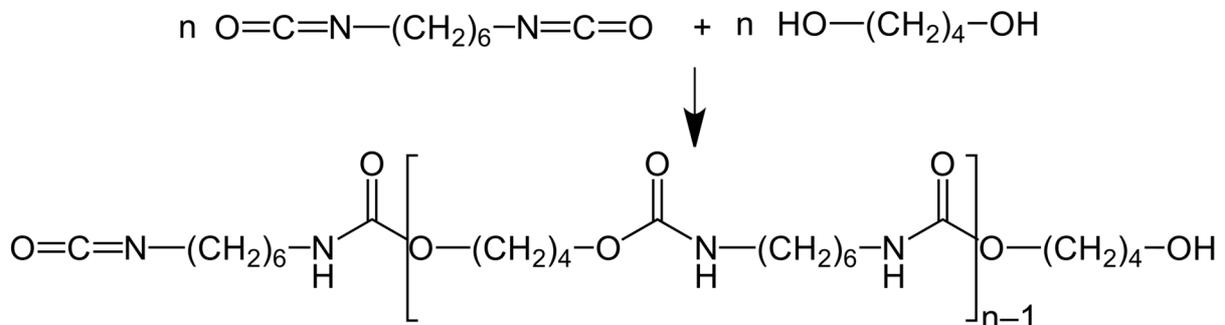


Abb. 4.5: Polyaddition von 1,6-Hexandiisocyanat mit 1,4-Butandiol nach [Oer93]

Abb. 4.5 zeigt die Reaktionsgleichung für ein thermoplastisches Polyurethan mit je zwei reaktiven Gruppen der Ausgangskomponenten. Die duroplastischen und elastomeren PUR mit einer Vielzahl an Ausgangsstoffen haben allerdings industriell eine weit höhere Bedeutung. Ein großes Einsatzgebiet ist die Herstellung von PUR-Schäumen. Das Schäumen wird zum einen durch Zugabe chemischer oder physikalischer Treibmittel und zum anderen über die Reaktion des Isocyanats mit zuge-setztem Wasser, bei der als Reaktionsprodukt CO_2 entsteht, ermöglicht. Polyurethane können in einem weiten Härtebereich und mit stark unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften hergestellt werden. Neben der Verwendung in Schäumen finden sie auch Anwendung in Lacken, Klebstoffen, oder Gießharzen [Sch97].

Baydur Pul 2500 (PUR)

Als junge Gruppe der Pultrusionsmatrices werden Polyurethane bislang in geringem Umfang eingesetzt. Die Verarbeitung zu faserverstärkten Kunststoffprofilen stellt grundsätzlich andere Anforderungen an die Maschinen- und Verfahrenstechnik als die üblicherweise verwendeten Polyesterharze. Aufgrund der hohen Reaktivität des Isocyanats mit dem Polyol und der damit verbundenen geringen Topfzeit ist eine Verarbeitung über das Harzbad ausgeschlossen. Zudem reagiert das Isocyanat sehr schnell mit Luftfeuchtigkeit, so dass sich ein Schaum während der offenen Verarbeitung bilden würde. Ein Kontakt mit der Umgebungsluft ist folglich zu vermeiden. Aus diesen Gründen sind beide Komponenten bis unmittelbar vor der Faserimprägnierung getrennt zu fördern und zu dosieren sowie anschließend mit statischen oder dynamischen Mischern homogen zu vermengen. Anstelle des Harzbades wird vor das Pultrusionswerkzeug eine Injektionsbox (I-Box) angeflanscht, in die das Reaktionsgemisch über die Dosieranlage eingefüllt wird.

In dieser Arbeit wird ein Polyurethan der Bayer MaterialScience AG (BMS), Leverkusen, verwendet, um beispielhaft für hochreaktive und feuchtigkeitsempfindliche Duroplaste ein Imprägnierverfahren in der Pultrusion zu entwickeln und zu charakterisieren. Diese Methode ist ebenfalls für die bislang im Harzbad verarbeiteten Matrices geeignet, um die spezifischen Emissionen zu verringern und um die Arbeitssicherheit zu erhöhen.

Das verwendete Polyurethan Baydur Pul 2500 basiert auf:

- Polyol Baydur PUL 20PL05, einem Polyether-Polyol-Gemisch
- Isocyanat Desmodur PUL TP.PU 10PL01, einem modifizierten Diphenylmethandiisocyanat (MDI)
- Internes Trennmittel, BAYDUR PUL VP.PU 30PL01

Das Mischungsverhältnis beträgt 100 Gewichtsteile Polyol : 4 Gewichtsteile Trennmittel : 118 Gewichtsteile Isocyanat. Nach Vorgaben von BMS ist die I-Box derart zu gestalten, dass es keine Totwassergebiete gibt, in denen die Matrix durch ungünstige Strömungen länger als die Topfzeit verbleibt und bereits in der I-Box polyaddiert. Zudem müssen die Fasern innerhalb der I-Box auf die Endkontur komprimiert werden [BMS10].

Der Viskositätsverlauf des Reaktionsgemisches ist in Abb. 4.6 dargestellt. Direkt nach Erstellen eines homogenen Gemisches beträgt die Viskosität 1400 mPas. Durch die Reaktionsenthalpie wird Wärme freigesetzt, die zu einer Temperaturerhöhung der Mischung und einer Verringerung der Viskosität innerhalb der ersten 7 Minuten auf ein Minimum von 860 mPas führt. Das Polyurethan ist ungefähr 11 Minuten bei einer Viskosität bis 1000 mPas verarbeitbar, bevor die fortschreitende Reaktion der Mischungskomponenten mit einem verbundenen Viskositätsanstieg eine Imprägnierung der Fasern stark beeinträchtigt.

Die Mischviskosität ist deutlich höher als die von Amin-EP. Eine Verarbeitung bei höheren Temperaturen ist zwar möglich, allerdings wird dadurch die Topfzeit weiter reduziert. Es bestünde die Gefahr, dass die Matrix innerhalb der Injektionsbox vollständig reagiert, bevor diese mit den Fasern durch das Profilwerkzeug gezogen wird.

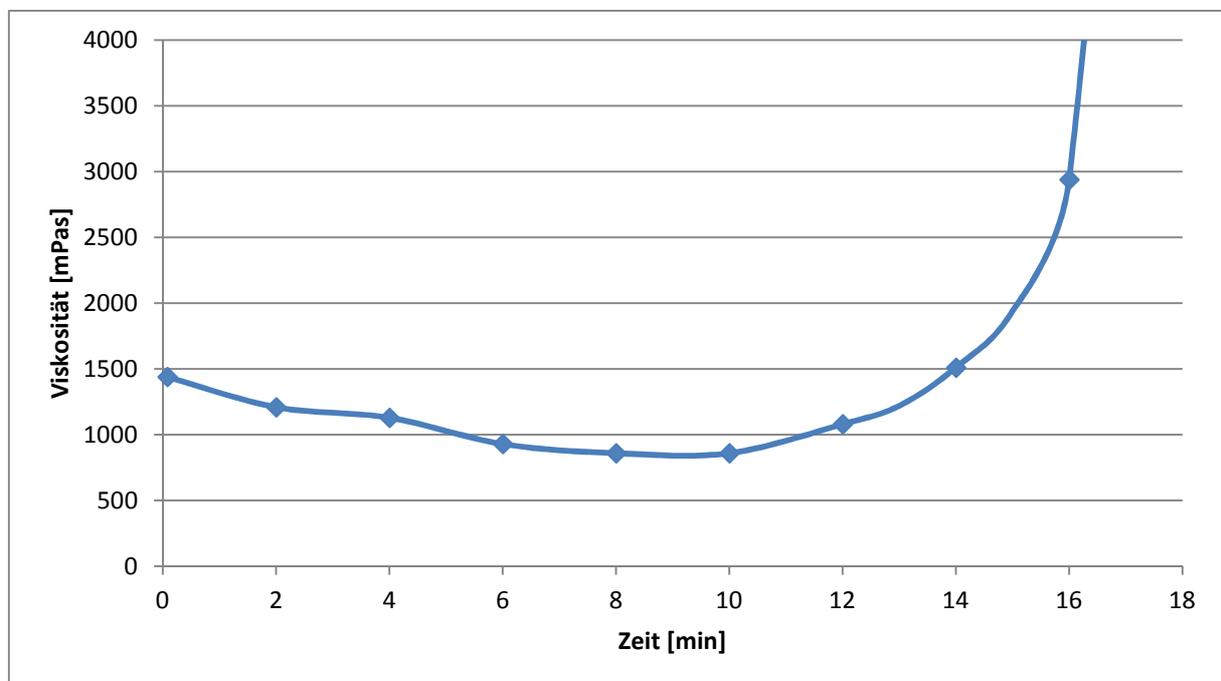


Abb. 4.6: Viskositätsverlauf des Polyurethans bei RT nach [Weg10]

4.3 Ungesättigtes Polyesterharz

Ungesättigte Polyester entstehen nach Abb. 4.7 durch eine Veresterung von ungesättigten Dicarbonsäuren (z. B. Fumarsäure) mit niedermolekularen Diolen (z. B. Ethylenglykol). Durch Zugabe gesättigter Dicarbonsäuren oder Verwendung langkettiger Diole können der Vernetzungsgrad beeinflusst und die mechanischen Kennwerte verändert werden.

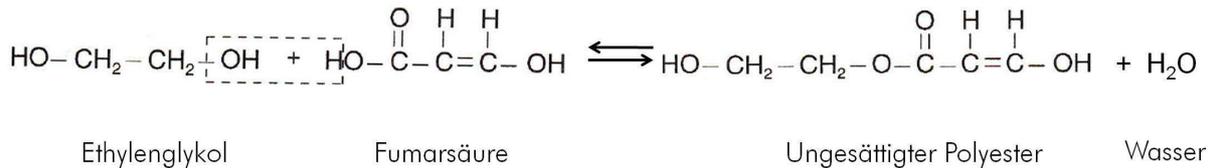


Abb. 4.7: Herstellung von ungesättigten Polyestern durch Polykondensation nach [Fle95]

Der entstandene Polyester wird in Styrol gelöst. Zu Beginn der Verarbeitung werden Initiatoren (z.B. Peroxid) zugegeben, deren Doppelbindungen durch Wärme oder UV-Licht zu Radikalen gespalten werden. Die freien Bindungen der Moleküle reagieren unter Ausbildung von Styrolbrücken in einer radikalischen Polymerisation miteinander [Sch97, Domi05]. Das Styrol fungiert dementsprechend als Lösungsmittel und zusätzlich als Reaktionspartner. Es entsteht wie in der folgenden Abbildung dargestellt ein dreidimensionales Netzwerk.

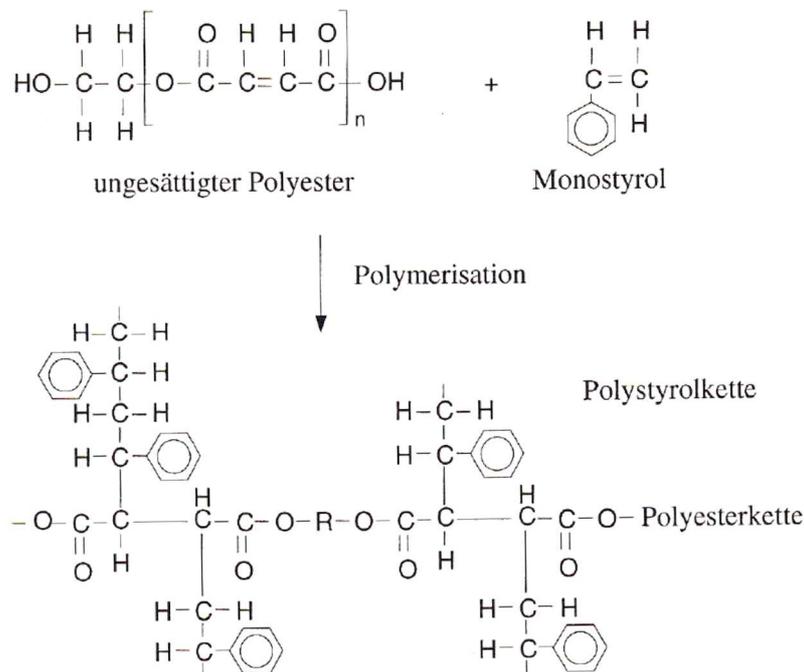


Abb. 4.8: Polymerisation von ungesättigten Polyestern und Styrol zu UP-Harz [Fle95]

Biobasiertes UP-Harz (UP)

Die CO_2 -Emissionsreduzierung durch den Einsatz von faserverstärkten Kunststoffen erfordert nicht nur die Verwendung von Natur- oder naturnahen Fasern, sondern auch die von biobasierten Matrices. Obwohl es derzeit auf dem Markt eine Vielzahl an biologisch basierten und/oder biologisch

abbaubaren Kunststoffen gibt, ist es bis dato nicht gelungen, ein Produkt für die Pultrusion zu entwickeln, welches vollständig aus biobasierten Stoffen gewonnen wird. Dies liegt an den eingangs erwähnten Anforderungen an das Pultrusionsharz. Zudem liegen noch keine Langzeiterfahrungen hinsichtlich der Umwelt- und UV-Beständigkeit vor.

Palapreg Eco P55-01 von der DSM Composite Resins AG, Schweiz, ist seit 2010 das erste kommerziell verfügbare und zur Pultrusion geeignete biobasierte Polyesterharz und besteht zu 55 % aus biobasierten Ausgangsstoffen [DSM10]. Über die DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry) wird die Aushärtung des Polyesters unter Zugabe eines Peroxides (Trigonox C der Büfa Composites GmbH, Rastede) mit unterschiedlichen Konzentrationen analysiert und ein Optimum bei 1,5 Gew.-% gefunden.

Die Viskosität des Harzes wird von DSM mit 550-850 mPas bei 23 °C angegeben. Auf eine Erhöhung der Harzbadtemperatur zur Verringerung der Viskosität mit verbesserter Imprägnierung wird in den Untersuchungen verzichtet, da in vorhergehenden Pultrusionsversuchen mit Kohlenstofffasern und dem gleichen Matrixsystem vollständig imprägnierte Profile hergestellt wurden.

Abschließend zeigt Tabelle 4.1 zusammenfassend die mechanischen Kennwerte der verwendeten Matrices.

Tabelle 4.1: Mechanische Kennwerte der Matrices

Eigenschaft	Amin-EP RIM 135	Anhydrid-EP Epikote 04976	PUR* Baydur Pul 2500	UP Palapreg ECO P55-01
Dichte [g/cm ³]	1,18-1,20	1,17	1,17	1,12
Biegefestigkeit [MPa]	90-120	120	-	113
Biege-E-Modul [GPa]	2,7-3,2	3	-	3,2
Zugfestigkeit [MPa]	60-75	70	-	65
Zug-E-Modul [GPa]	3,05	3,6	-	3,3
Druckfestigkeit [MPa]	80-90	140	-	-
Bruchdehnung [%]	5-10	4	-	2,5
Schlagzähigkeit [KJ/m ²]	70-80	22	-	-

*BMS gibt außer der Dichte zur Bestimmung des Faservolumengehalts keine Werte des unverstärkten PUR an.

Die Matrices weisen Ähnlichkeiten in E-Modul und Festigkeit auf. Die Bruchdehnung ist verschieden und kann bei Amin-EP bis 10 % betragen. Zur Verarbeitung mit den Regeneratfasern eignen sich eher Matrices mit einer höheren Bruchdehnung, um die Verstärkungswirkung der Fasern über einen größeren Dehnungsbereich zu nutzen.

5 Charakterisierung der Regeneratfaser

Zur wissenschaftlichen Beschreibung eines neuartigen Faserverbundkunststoffs ist die Charakterisierung der verstärkenden Fasern unabdingbar. Einzelne Teilaspekte und mögliche Abhängigkeiten sowie Korrelationen der Ergebnisse sind in Abb. 5.1 dargestellt und werden folgend detailliert erläutert.

Abb. 5.1: Untersuchungen zur Charakterisierung der ausgewählten Regeneratfaser

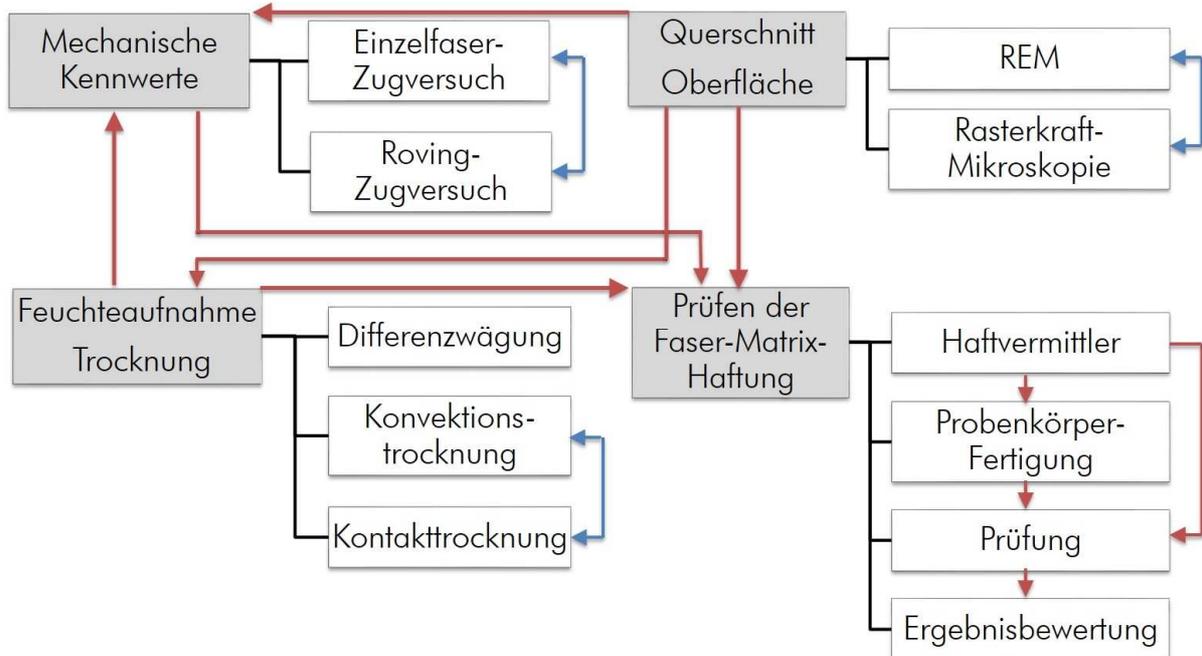


Abb. 5.1: Untersuchungen zur Charakterisierung der ausgewählten Regeneratfaser

Ausgehend von den in der Literatur angegebenen mechanischen Eigenschaften der gewählten Regeneratfaser werden die Kennwerte anhand eigener Prüfungen im Einzelfaser- wie auch im Roving-Zugversuch verifiziert und miteinander verglichen. Die von Miyake et al. gezeigte Abhängigkeit der Festigkeit und des E-Moduls von der Feuchteaufnahme wird im Abschnitt 7.5.2 zusammengefasst. Zur Bestimmung des tatsächlichen Faserquerschnitts und der -topologie werden REM- und Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen (Atomic Force Microscopy, AFM) erstellt, um im späteren Herstellprozess des Verbundwerkstoffs die Haftvermittlermenge auf die Faseroberfläche anpassen zu können. Die maximale und die zeitabhängige Feuchteaufnahme getrockneter Fasern werden über Differenzwägung dargestellt. Als potentielle Trocknungsvarianten für das Pultrusionsverfahren werden die Ergebnisse der Konvektions- und einer entwickelten Kontaktstrocknung gegenübergestellt. In einem ersten Ansatz erfolgt die Analyse der Faser-Matrix-Haftung über den Einzelroving-Auszugversuch. Dazu werden vorab die allgemeinen Reaktionsmechanismen der drei möglichen Haftvermittler Organosilane, Isocyanat und Plasmabehandlung beschrieben und die Konzentrationen ausgewählter Haftvermittler hergeleitet. Die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen und der Fasertrocknung fließen in die Herstellung und anschließende Prüfung der Proben ein. Die ermittelte Scherfestigkeit hängt neben diesen faserspezifischen Einflüssen zudem vom verwendeten Haftvermitt-

ler und dem Probenherstellverfahren ab. In der weiteren Diskussion werden die Ergebnisse und dargelegten Abhängigkeiten bewertet und gezeigt, ob der Einzelroving-Auszugversuch zur Beschreibung der Faser-Matrix-Haftung bei regeneratfaserverstärkten Kunststoffen geeignet ist.

5.1 Mechanische Eigenschaften der ausgewählten Regeneratfaser

Bei den unterschiedlichen Regeneratfasertypen können in Abhängigkeit des Herstellverfahrens und des späteren Anwendungsfalls Bruchdehnung und Zugfestigkeit eingestellt werden. Im Vergleich zu Glas- oder Flachsfasern weisen nach Adusumali die Regeneratfasern eine deutlich höhere Bruchdehnung auf, so dass die Fasern in Kunststoffen besonders für schlagbeanspruchte Anwendungen geeignet seien [Adu06].

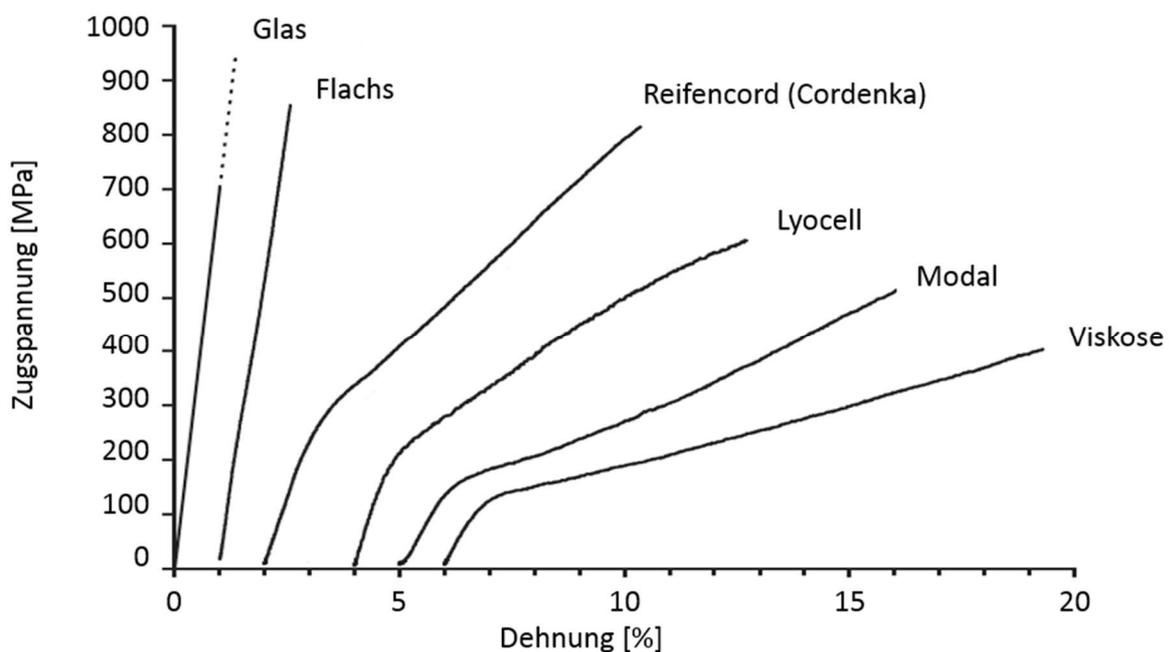


Abb. 5.2: Dehnungsverhalten der Regeneratfasern im Vergleich zu Flachs- und Glasfasern nach [Adu06]

Nach Abb. 5.2 ist allen Regeneratfasern ein Knick im Spannungs-Dehnungsdiagramm bei ca. 1 % Dehnung gemeinsam. Nach Müssig ändere sich bei höherer Spannung das elastische Materialverhalten zu entropie-elastisch mit verringerter Steifigkeit. Diese charakteristische Eigenschaft basiert auf der im Vergleich zu den kristallinen Bereichen deutlich geringere Zahl an Wasserstoffbrückenbindungen in den amorphen Bereichen der Faser. Nach Müssig würden diese bei einer entsprechenden Belastung aufbrechen, so dass dort die Moleküle ihre Orientierung gemäß der Belastungsrichtung ändern. Somit sei ab 1 % Dehnung die Zugsteifigkeit durch die erhöhte Beweglichkeit der Moleküle verringert [Ein10].

Um eine möglichst hohe Verstärkung des Kunststoffs bei nahezu gleichbleibenden Dehnungseigenschaften zu erzeugen, werden in den Untersuchungen Fasern vom Typ „Cordenka 700“ verwendet. Die Tabelle 5.1 zeigt die von Wissenschaftlern bestimmten mechanischen Kennwerte der Faser im Vergleich zu den Herstellerdaten.

Tabelle 5.1: Mechanische Kennwerte der Cordenka 700 Super 3

Quelle	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	E-Modul [GPa]
Cordenka GmbH [Cor07]	772	12,7	k. A.
Domininghaus [Domi05]	885	12	27
Ganster [Gan08]	840	13	19,5
Einsiedel et Müssig [Ein10]	899	19,4	15,4

Aufgrund der divergierenden Ergebnisse der mechanischen Kennwerte werden in eigenen Versuchen zuerst die Zugeigenschaften der Einzelfaser und nachfolgend die des Rovings bestimmt. Ein Vergleich soll belegen, inwieweit die Ergebnisse beider Prüfmethode korrelieren.

Einzelfaserzugprüfung

Zur Einzelfaserprüfung wird eine Zugprüfmaschine von Dia-Stron Ltd., Großbritannien, genutzt. Die Maschine prüft vollautomatisch auf Probenträgern fixierte Einzelfasern mit einer Länge von 3,2 mm und vermisst dabei über Laser-Abschattung den Querschnitt der Probe. Aus allen Messdaten wird ein Querschnitt angegeben, den die Faser bei absoluter Rundheit hätte. Bezogen auf diesen theoretischen Querschnitt wird über die maximale Kraft die Zugfestigkeit und der E-Modul der Faser berechnet. Eine Messreihe umfasst 15 Einzelfasern. Es werden insgesamt zwölf Messreihen aufgenommen, so dass 180 geprüfte Filamente mit mehr als 13 % der Gesamtfilamentzahl eines Rovings von 1350 eine repräsentative Anzahl darstellen. Die Prüftemperatur beträgt 21 °C bei 65 % RH (relative Feuchte) und die Prüfgeschwindigkeit 2 mm/min. Abb. 5.3 zeigt das Prüfgerät zur Einzelfaser-Zugprüfung.

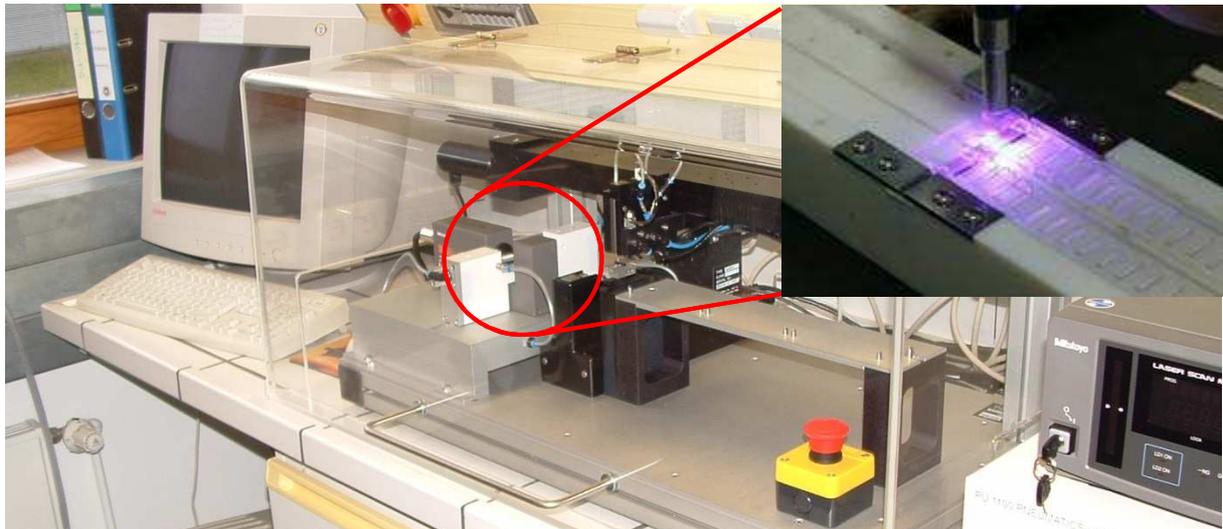


Abb. 5.3: Prüfgerät Dia-Stron zur Einzelfaser-Zugprüfung

Rovingzugprüfung

Zur Prüfung nach DIN EN ISO 2062 mit der Zugprüfmaschine Instron 4502 (Instron Deutschland GmbH, Pfungstadt) wird ein Roving zwischen zwei Klemmbackenpaaren mit einem Abstand von 250 mm eingespannt. Zur besseren Kraftübertragung und zur Vermeidung von Klemmbrüchen werden Pappstreifen zwischen Klemmbacken und Roving eingelegt. Die Prüftemperatur beträgt 21°C bei 65 % RH, die Prüfgeschwindigkeit 250 mm/min. Während der Prüfung erfolgt über eine Kraftmessdose eine kontinuierliche Aufzeichnung der benötigten Kraft. Anschließend gibt das Prüfprogramm die Zugfestigkeit, Bruchdehnung und den E-Modul an [DIN95]. Die Messreihe besteht aus 15 Proben, bei denen das Garn zur Homogenisierung der Zugkraftbelastung auf die einzelnen Filamente mit 100 Verdrehungen pro Meter verdrillt wird. Die notwendige Verdrillung resultiert jedoch in einer nicht idealen Beanspruchung der Faser in Längsrichtung mit einem vorzeitigen Versagen des Rovings. Diese Abminderung ist bei der Bewertung über einen Korrekturfaktor zu berücksichtigen, da die tatsächlichen Zugeigenschaften durch die Verdrillung nicht festgestellt werden können. Wie bei der Einzelfasermessung erfolgt die Bestimmung des E-Moduls im Dehnungsbereich zwischen 0,05 und 0,25 %.

Bewertung der Prüfergebnisse

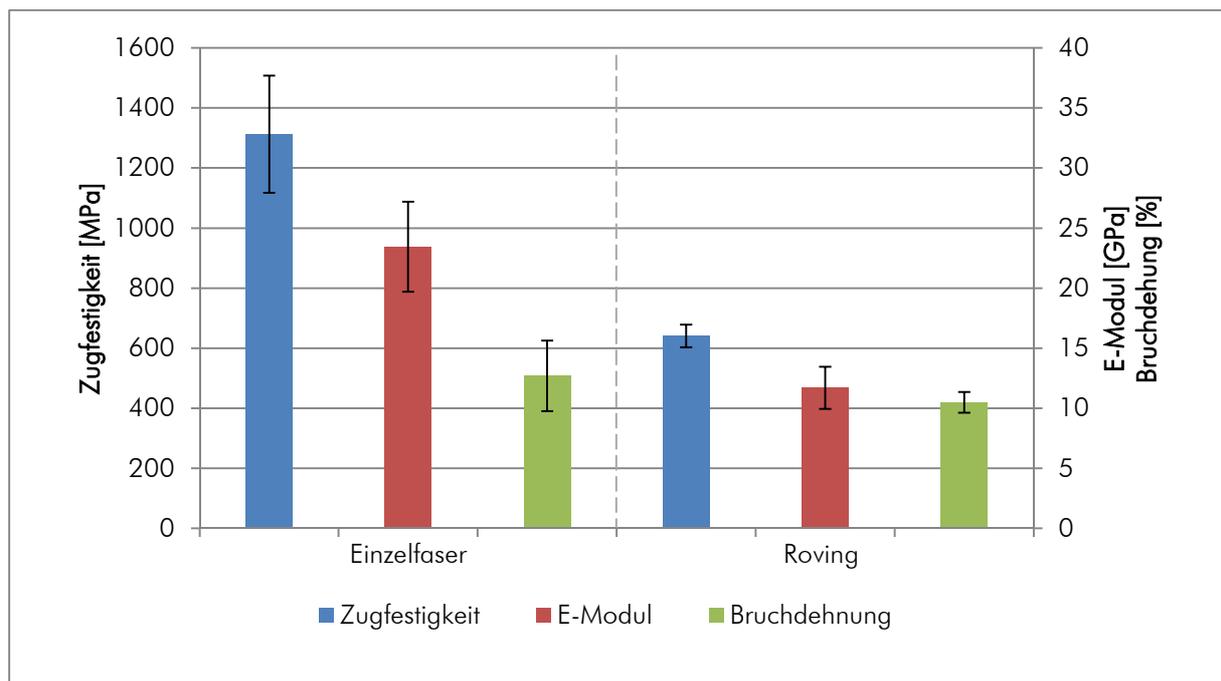


Abb. 5.4: Zugeigenschaften der Regenerat-Einzelfaser und des Regeneratfaser-Rovings im Vergleich

Abb. 5.4 zeigt zusammenfassend die Zugeigenschaften der Einzelfaser und des Rovings. Für die vorliegende Arbeit können bei der Prüfung von 180 Einzelfasern 149 erfolgreiche Messungen in die Auswertung einbezogen werden. Die Zugfestigkeit der Filamente beträgt 1310 MPa, der E-Modul 23,45 GPa und die Bruchdehnung 12,7 %.

Die hohe Standardabweichung und die deutlich höheren Zugfestigkeitswerte der Einzelfaserprüfung im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Wissenschaftler weisen auf einen technischen Messfehler des Prüfverfahrens hin, dessen Ursprung in der Bestimmung des theoretischen Faserquerschnitts liegt.

Dieser wurde von der Prüfmaschine im Mittel auf $75,5 \mu\text{m}^2$ mit einer Standardabweichung von $9,2 \mu\text{m}^2$ bestimmt.

Zur Verifizierung des angegebenen Filamentquerschnitts wird über die lineare Dichte des Rovings dessen Querschnitt bestimmt und durch die Anzahl der enthaltenen Filamente geteilt (Formeln (5.1) und (5.2)).

$$A_R = \frac{\text{tex}}{1000 \cdot \rho_F} \quad (5.1)$$

$$A_R = \frac{488 \text{ g / km}}{10^3 \cdot 1,5 \text{ g / cm}^3} = 0,3253 \text{ mm}^2$$

$$A_F = \frac{A_R}{n_F} \quad (5.2)$$

$$A_F = \frac{0,3253 \text{ mm}^2}{2700} = 120,5 \mu\text{m}^2$$

A_R : Querschnitt des Rovings [mm^2] tex: lineare Dichte [g/km]

ρ_F : Dichte der Faser [g/cm^3] A_F : Querschnitt eines Filaments [μm]

n_R : Filamente im Roving [-]

Die erhebliche Abweichung zwischen dem mittleren Faserquerschnitt von $120,5 \mu\text{m}^2$ und dem von der Prüfmaschine bestimmten theoretischen Querschnitt von $75,5 \mu\text{m}^2$ führt zu einer signifikanten, fälschlichen Erhöhung der Zugfestigkeit und des E-Moduls. Es wird daher ein Faktor K zur Korrektur beider Werte eingeführt:

$$K = \frac{A_{F, \text{Diastron}}}{A_F} = \frac{75,5 \mu\text{m}^2}{120,5 \mu\text{m}^2} \quad (5.3)$$

$$K = 0,63$$

K: Korrekturfaktor [-]

Somit ergeben sich die korrigierte Zugfestigkeit zu 823 MPa und der Zug-E-Modul zu 14,5 GPa. Zur Verifizierung des Korrekturfaktors wird über die mittlere Bruchkraft der geprüften Fasern (0,098 N) und den mittleren Faserquerschnitt ($120,5 \mu\text{m}^2$) die Zugfestigkeit bestimmt. Daraus ergibt sich ein Wert von 813 MPa. Der Faktor K ist folglich zur Korrektur der Zugeigenschaften geeignet.

Beim Roving-Zugversuch werden die Zugfestigkeit auf 641 MPa und der E-Modul von 11,7 GPa bei einer Bruchdehnung von 10,5 % bestimmt. Bei allen Prüfungen riss der verdrehte und somit ungleichmäßig belastete Roving vorzeitig im Klemmbereich, so dass die Ergebnisse deutlich geringer ausfallen, als bei korrekter Prüfung zu erwarten gewesen wäre. Die Ergebnisse sind daher zu verwerfen.

Zur weiteren Analyse des Verbundwerkstoffs und zur Bestimmung von Laminat- und Werkstoffkennwerten mittels der klassischen Laminattheorie werden die im Einzelfaserzugversuch ermittelten Werte genutzt.

5.2 Querschnitt und Oberfläche

Die Analyse des Faserquerschnitts und der -oberfläche dient in dieser Arbeit zur Verifizierung der rechnerischen Bestimmung des Faserquerschnitts und der Ermittlung des Faserumfangs zur Festlegung der notwendigen Menge an Organosilanen.

Optische Faseranalyse mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit Hilfe des REM wird der Querschnitt der Viskosefasern visualisiert. Über ein Bildverarbeitungsprogramm können der Querschnitt und der Umfang bestimmt werden. Abb. 5.5 zeigt eine Aufnahme von Viskosefasern unter dem REM mit einer 1020fachen Vergrößerung. Die Fasern sind verschieden groß und haben einen unregelmäßigen Querschnitt. Nach einer grafischen Auswertung beträgt dieser im Mittel $121,5 \mu\text{m}^2$ bei einer Standardabweichung von $13 \mu\text{m}^2$. Der Umfang der Fasern zur späteren Kalkulation der Haftvermittlermenge wird auf $49 \mu\text{m}$ mit einer Abweichung von $2,8 \mu\text{m}$ bestimmt.

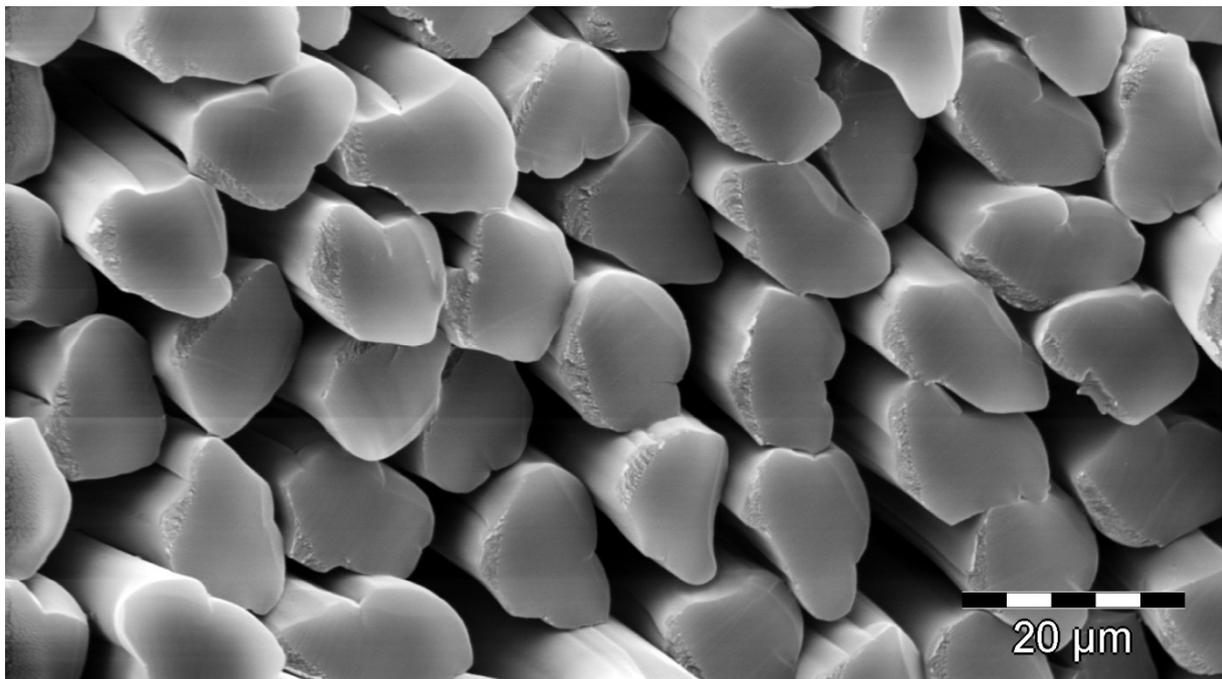


Abb. 5.5: REM-Aufnahme der Viskosefasern

Optische Faseranalyse mittels Rasterkraftmikroskopie

Zur Bestimmung der Oberflächentopologie von Regeneratfasern wird die Rasterkraftmikroskopie genutzt. Sie ist eine erst vor wenigen Jahren entwickelte Methode, Oberflächen im Mikro- und Nanometerbereich zu visualisieren. Dazu wird auf der Rückseite eines Cantilevers ein Laserlichtpunkt fokussiert (Abb. 5.6). Dieser Punkt wird reflektiert und trifft über einen Spiegel auf eine viergeteilte Fotodiode. Am Ende des Cantilevers befindet sich eine sehr feine Spitze, die die Probe berührt. Angeregt durch Piezo-Stellelemente fährt der Cantilever im Rasterverfahren Zeile für Zeile der Probe ab. Je nach Höhenunterschied biegt sich dieser auf der Probe unterschiedlich stark. Durch die Verschiebung des Lichtpunktes auf der Fotodiode sind kleinste Änderungen der Cantileverposition erkennbar. Die Höhenunterschiede führen zu einer Signaländerung in der Fotodiode, wodurch ein dreidimensionales Höhenprofil der analysierten Oberfläche erstellt wird [Bri03].

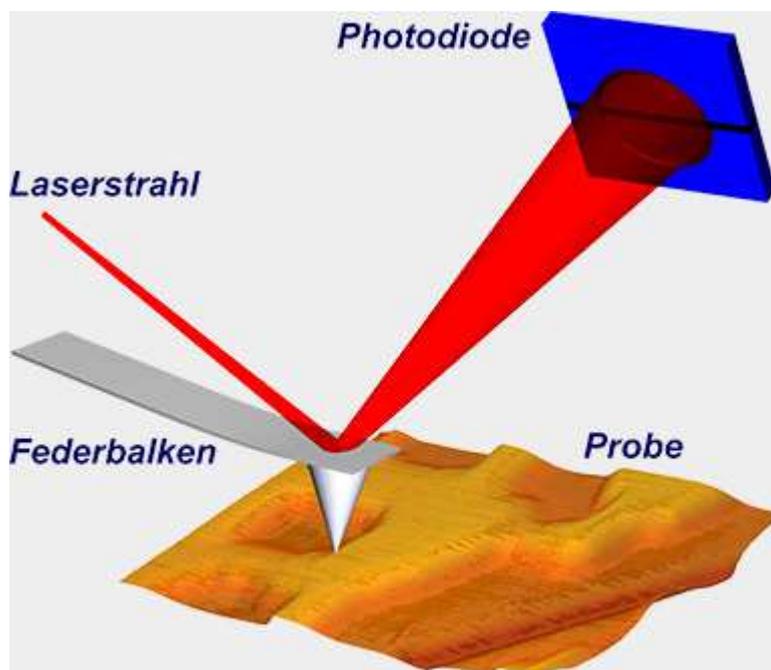


Abb. 5.6: Funktionsprinzip eines Rasterkraftmikroskops [Fuc08]

An drei quadratischen Bildausschnitten der Fläche $2,25 \mu\text{m}^2$ wird die Topographie aufgenommen und mittels Software ausgewertet. Es werden mit dem AFM Höhendifferenzen bis 869 nm gemessen und diese auf den unregelmäßigen Faserquerschnitt zurückgeführt. Gleichzeitig ist die Oberfläche schwach strukturiert (Abb. 5.7).

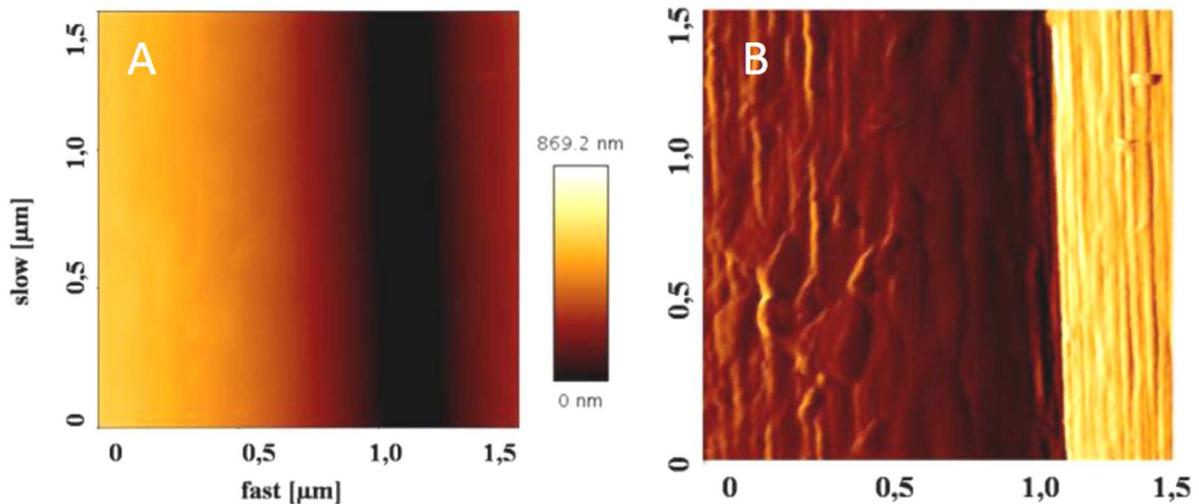


Abb. 5.7: AFM-Bildaufnahmen der Viskosefaser

Die REM- und AFM-Aufnahmen zeigen, dass im Gegensatz zur Glasfaserherstellung im Viskose-Spinnverfahren keine kreisförmigen Fasern entstehen. Die charakteristischen Einbuchtungen führen bei hohen Faservolumengehalten im Verbundwerkstoff zu Berührungsflächen zwischen Fasern, die eine Imprägnierung erschweren oder gar verhindern können. Als Folge reduzieren die trockenen Fasern die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs. Bei zukünftigen Faserentwicklungen ist folglich für eine optimale Imprägnierung der Faserquerschnitt zu vereinheitlichen und einer kreisförmigen Geometrie anzunähern.

5.3 Feuchtaufnahme und Trocknung

Aus den theoretischen Grundlagen ist bekannt, dass die Viskosefasern wie alle Cellulosefasern Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft bis zur Sättigung bei der jeweiligen Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit aufnehmen. Das Feuchtaufnahmeverhalten der Fasern wird in zwei Versuchsvarianten analysiert, um die Feuchtekonzentration in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte und die Geschwindigkeit der Feuchtaufnahme nach der Trocknung zu bestimmen. Zur Trocknung der Fasern werden zwei unterschiedliche Verfahren gegenübergestellt und bewertet.

5.3.1 Feuchtaufnahmeverhalten

- a) **Bestimmung des Feuchtegehalts bei Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit bei konstanter Temperatur**

Zur Bestimmung des Feuchtegehalts werden Faserproben von jeweils 100 g zuerst drei Stunden bei 80 °C getrocknet, im Exsikkator abgekühlt, gewogen und in einem Klimaschrank bei 25 °C unterschiedlichen Luftfeuchten ausgesetzt. Die Faserproben lagern anfangs bei 20 % RH bis eine Sättigung erreicht ist. Die Gewichtszunahme wird bestimmt und die Proben für weitere zwei Stunden bei um 10 %-Punkte erhöhter Luftfeuchtigkeit gelagert. Diese Prozessschleife wird bis maximal 98 % RH

wiederholt. Der prozentuale Feuchtegehalt ist ausgehend von der Masse der getrockneten Fasern nach Formel (5.4) zu bestimmen.

$$f = 100 \cdot \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (5.4)$$

f: Feuchtegehalt [%]

m_1 : Masse der trockenen Fasern [g]

m_2 : Masse der feuchten Fasern [g]

Abb. 5.8 zeigt den Feuchtegehalt der Viskosefasern in Abhängigkeit der rel. Luftfeuchte bei einer Temperatur von 25 °C.

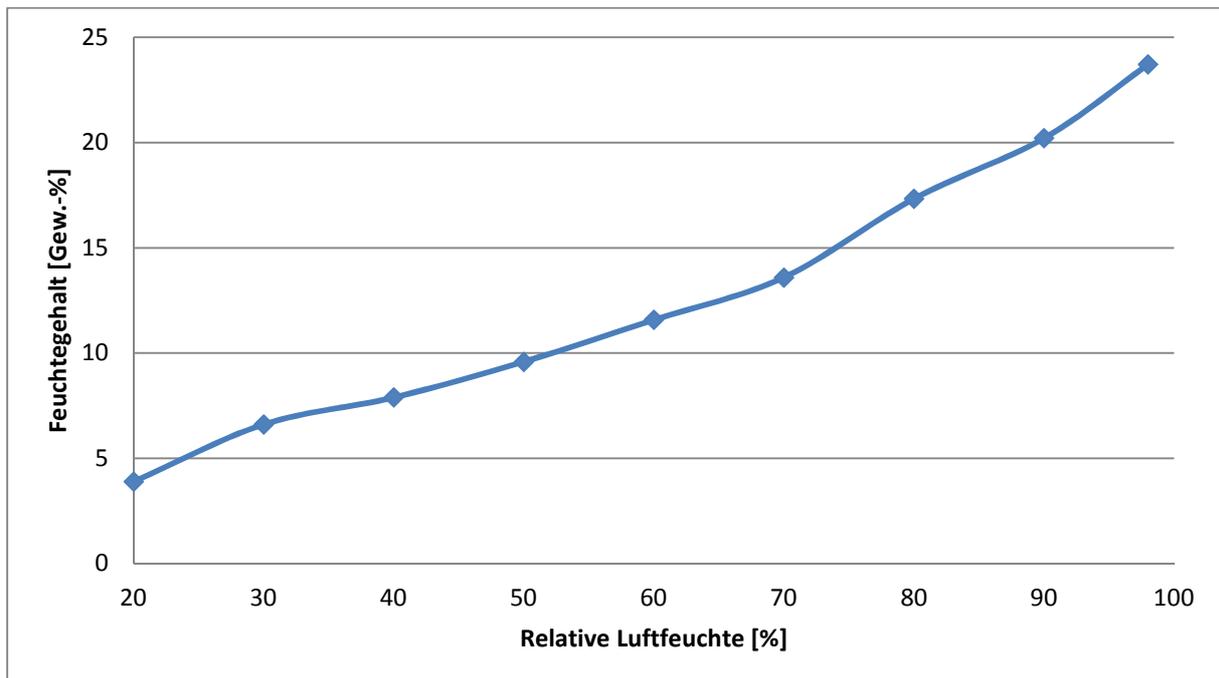


Abb. 5.8: Feuchtegehalt der Viskosefaser in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte bei 25 °C

Bei einer geringen relativen Luftfeuchte von 20 % nimmt die Faser durchschnittlich 3,9 Gew.-% Feuchtigkeit auf. Die Gewichtszunahme steigt linear, so dass die Fasern bei 98 % relative Luftfeuchte 23,7 Gew.-% Feuchtigkeit aufgenommen haben.

Folglich ist zur Herstellung von Faserverbundkunststoffen mit Regeneratfasern ein Trocknungsverfahren zu entwickeln, welches auch bei erhöhter Luftfeuchtigkeit die Fasern zuverlässig trocknet.

b) Bestimmung der zeitabhängigen Feuchteaufnahme trockener Fasern

Um die zeitabhängige Feuchteaufnahme zu bestimmen, werden Faserproben von 10 g im Ofen für drei Stunden bei 80 °C getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und gewogen. Die verteilten Fasern verbleiben auf der Waage, so dass eine Gewichtszunahme kontinuierlich aufgezeichnet werden kann. Die Temperatur beträgt 21 °C bei 65 % RH.

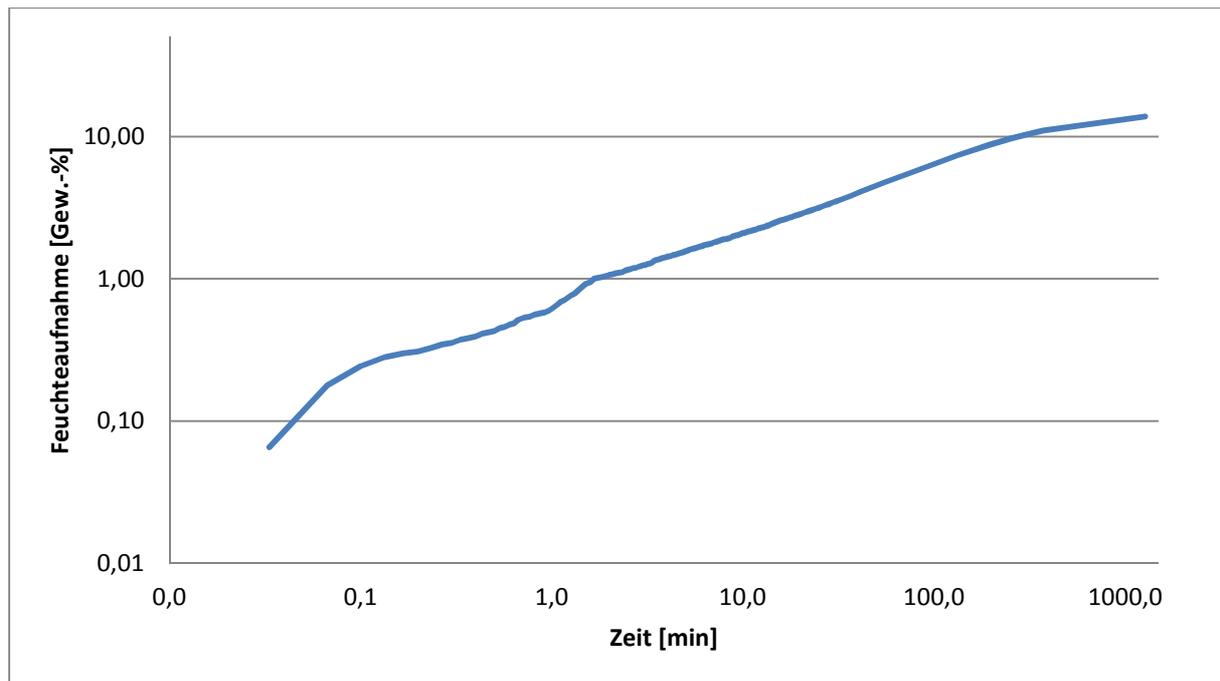


Abb. 5.9: Doppellogarithmische Darstellung der zeitabhängigen Feuchteaufnahme

Nach Abb. 5.9 nehmen getrocknete Fasern bei Auslagerung im Normklima Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft auf. Nach 1,6 Minuten haben die Fasern 1 Gew.-% Feuchtigkeit absorbiert. Die Geschwindigkeit der Feuchtezunahme klingt mit der Zeit ab, so dass nach 10 Minuten die Feuchteaufnahme 2 % beträgt. Die doppellogarithmische Darstellung zeigt im Bereich zwischen 1,6 und 370 Minuten eine konstant exponentielle Feuchteabsorption, die nach 20 Stunden mit 13,8 % abgeschlossen ist.

Zur Beschreibung der Feuchteaufnahme von Fasern ist das Fick'sche Gesetz nicht hinreichend genau, denn das Quellen der Fasern sowie die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Absorption in den amorphen und kristallinen Phasen bleiben unberücksichtigt. Kohler et al. stellten daher für Flachs- und Hanffasern das Modell der parallelen exponentiellen Kinetik auf. Nach Formel 5.5 besteht der Feuchtgehalt f zu einem Zeitpunkt t bei konstanter Temperatur und relativer Luftfeuchte aus zwei voneinander unabhängigen exponentiellen Termen, die von Kohler als schnelle Absorption (Index 1) und langsame Absorption (Index 2) bezeichnet werden [Oku04].

$$f_t = f_0 + f_1(1 - e^{-\frac{t}{t_1}}) + f_2(1 - e^{-\frac{t}{t_2}}) \quad (5.5)$$

f_t : Feuchtegehalt zum Zeitpunkt t [%]

f_0 : Feuchtegehalt zum Zeitpunkt 0 [%]

f_1 : Feuchtegehalt der schnellen Absorption im Gleichgewichtszustand [%]

f_2 : Feuchtegehalt der langsamen Absorption im Gleichgewichtszustand [%]

t_1 : Charakteristische Zeit, um 63 % von f_1 zu erreichen [min]

t_2 : Charakteristische Zeit, um 63 % von f_2 zu erreichen [min]

Untersuchungen von Okubayashi et al. zeigten, dass dieses Modell auch auf Lyocellfasern gilt und somit die Feuchteaufnahme der Regeneratfasern sehr gut mathematisch bestimmbar ist [Oku04].

Nach Abb. 5.9 sollte die Verarbeitung der Fasern unmittelbar nach der Trocknung erfolgen. Längere Verweilzeiten als zwei Minuten an der Umgebungsluft führen zu einem Feuchtegehalt der Fasern von über 1 Gew.-% und nach der Verarbeitung zu einem höheren Porengehalt im Faserverbundwerkstoff. Allerdings ist zu beachten, dass die Fasern, bevor sie mit der Matrix imprägniert werden, von der Trocknungstemperatur auf Raumtemperatur abzukühlen sind. Die hohe Temperatur der Fasern würde andernfalls die Matrix im Harzbad des Pultrusionsverfahrens erwärmen und deren zulässige Verarbeitungszeit herabsetzen.

5.3.2 Trocknung

Nach Gnielinski et al. wird als „Trocknung“ die Entfernung von Wasser oder Lösemitteln aus feuchten Feststoffen, Pasten, Emulsionen oder Lösungen durch Verdunsten oder Verdampfen bezeichnet. Die Trocknungsverfahren lassen sich nach Art der Wärmezufuhr unterscheiden:

- Konvektionstrocknung, Wärmezufuhr durch heiße Gase
- Kontaktstrocknung, Wärmezufuhr durch unmittelbaren Kontakt mit heißen Flächen
- Strahlungstrocknung, Wärmezufuhr über Sonnen- oder Infrarot-Strahlung
- Heißdampftrocknung, Wärmezufuhr über Heißdampf
- Dielektrische Trocknung, Erzeugung der Wärme im Trocknungsgut durch ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld [Gni93]

In der Textiltechnik haben sich besonders die Konvektions- und die Kontaktstrocknung etabliert. Diese Varianten eignen sich prinzipiell zur Trocknung der Viskosefasern und sollen zuerst in Vorversuchen in den Aspekten Durchlaufzeit, Restfeuchtigkeit, Bauraum und Integrationsfähigkeit in das Pultrusionsverfahren miteinander verglichen und bewertet werden.

Konvektionstrocknung

Die Konvektionstrocknung wird mit einem Warmluftofen der Firma Memmert GmbH, Schwabach, nachgestellt. Im Ofen werden mehrere klimatisiert gelagerte Faserproben von 10 m Länge in offenen Petrischalen in mehreren Messreihen Temperaturen von 120 °C bis 200 °C ausgesetzt. Um einen größtmöglichen Trocknungsgrad zu erreichen, wird die Frischluftzufuhr auf das Maximum von 10,5 m³/h gesetzt. Zu festgelegten Zeiten wird jeweils eine Probe entnommen und nach Abkühlung im Exsikkator gewogen.

Bei der Fasertrocknung über Konvektion ist vorab der Feuchtegehalt der Fasern zu bestimmen, um einen Basiswert zu erhalten. In klimatisierten Bedingungen nimmt die Faser bei 23 °C und 55 % RH 11,5 Gew.-% Feuchtigkeit auf. Die Grafik in Abb. 5.10 zeigt den zeitabhängigen Restfeuchtegehalt bei verschiedenen Trocknungstemperaturen.

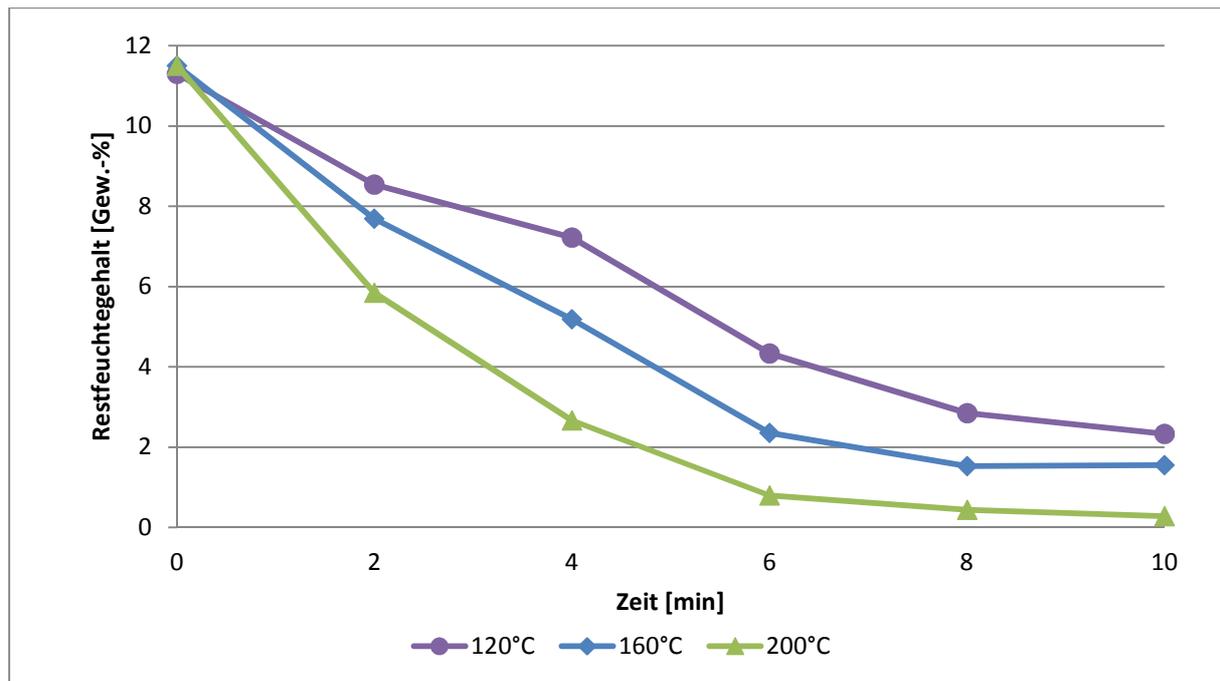


Abb. 5.10: Restfeuchtegehalt der Regeneratfasern nach Ofentrocknung

Deutlich zu erkennen ist, dass die höchste Temperatur zu einer schnelleren und besseren Trocknung als die niedrigeren führt. Im untersuchten Zeitraum von 10 Minuten kann nur bei einer Temperatur von 200 °C die Faser auf unter 1 Gew.-% Restfeuchtegehalt getrocknet werden. In thermischen Analysen stellt Bonfogo fest, dass eine Lagerung der Fasern bei 200 °C über diesen Zeitraum zu keiner Depolymerisation oder Kettenabbau der Fasermoleküle führt [Bon08].

Die Integration einer Konvektionstrocknung in den Pultrusionsprozess ist den Ergebnissen nach im Grunde möglich. Bei einer angestrebten Ziehgeschwindigkeit von 40 cm/min und einem Restfeuchtegehalt von 1 Gew.-% wäre eine Trocknungsstrecke von mindestens 2,40 m erforderlich, da die Fasern nach 6 Minuten auf den Grenzwert getrocknet werden. Die klimatischen Schwankungen im Technikum der Universität führen allerdings möglicherweise zu einer höheren Feuchtigkeit und erfordern daher eine Strecke von 4 m zur sicheren Trocknung aller Fasern. Der Bauraum eines derartigen Ofens ist jedoch größer als der an der Anlage zur Verfügung stehende Platz. Alternativ könnte zur Minimierung des Bauraums der Rovingstrang über mehrere Umlenkrollen geführt werden. Dies hätte zur Folge, dass die Umlenkrollen angetrieben werden und deren Geschwindigkeit mit der Ziehgeschwindigkeit der Pultrusionsanlage gekoppelt werden müsste. Aus wirtschaftlichen Gründen wurde auf weiterführende Untersuchungen zur Trocknung der Fasern über Konvektion verzichtet.

Kontaktrocknung

Neben der Konvektionstrocknung wird die Kontaktrocknung basierend auf vorherigen Arbeiten als zweite Variante zur Trocknung der Viskosefasern entwickelt. Dazu wird vor dem Harzbad eine zweite Heizung installiert, die die Wärme auf ein Aluminiumwerkzeug überträgt, durch welches die Fasern gezogen werden. Die Heizung besteht aus zwei Heizzonen mit je vier elektrischen Heizpatronen mit einer Maximalleistung von je 315 W. Die Temperatur wird über in den Heizplatten integrierte Ther-

moelemente gemessen. Für Parametervariationen der Trocknungsversuche werden zwei Etagenwerkzeuge mit 400 und 800 mm Länge gefertigt. Beide Werkzeuge bestehen aus bis zu vier Aluminiumplatten, die im montierten Zustand eine bis drei Kavitäten von je 1×160 mm aufweisen (Abb. 5.11). Aufgrund der Kavitätshöhe von 1 mm ist sichergestellt, dass die Faserstränge immer von jeweils zwei Seiten Kontakt zu den Heizplatten haben und somit gleichmäßig getrocknet werden.

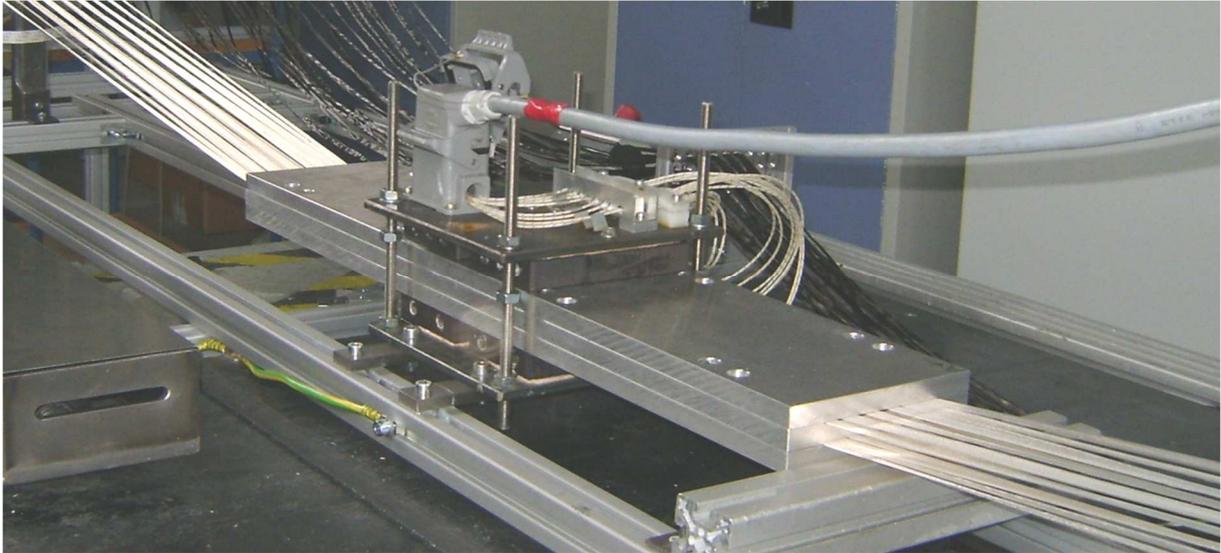


Abb. 5.11: Heizung mit Trocknungswerkzeug

Die folgende Auflistung zeigt die variierten Parameter der Fasertrocknung:

Tabelle 5.2: Parametervariationen der Viskosefaser-Trocknung

Steuergröße	Faktoren	Beschreibung
Temperatur	3	160, 180 und 200 °C
Ziehgeschwindigkeit	5	20, 25, 30, 35 und 40 cm/min
Werkzeuglänge	2	400 und 800 mm
Kavitätenanzahl	3	1, 2 und 3 Kavitäten

Der Versuchsaufbau für insgesamt 90 verschiedene Parametereinstellungen nach Tabelle 5.2 ist derart gestaltet, dass für einen Faservolumengehalt von 65 % in den späteren Profilen die benötigten Rovings auf die jeweils genutzten Ebenen im Trocknungswerkzeug aufgeteilt werden. Es erfolgt das Aufheizen des Werkzeugs auf die Solltemperatur und das Ziehen der Fasern mit der gewählten Geschwindigkeit durch das Werkzeug. Zur Bestimmung des Trocknungsgrades werden jeweils viermal fünf Rovings einer Länge von ca. 600 mm direkt nach Verlassen des Werkzeugs aus dem Faserstrang geschnitten und luftdicht in Wägegläsern gelagert. Nach Wägung werden die Faserproben für 3 Stunden bei 80 °C im Ofen getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und erneut gewogen. Der Restfeuchtegehalt wird nach Formel (5.4) bestimmt.

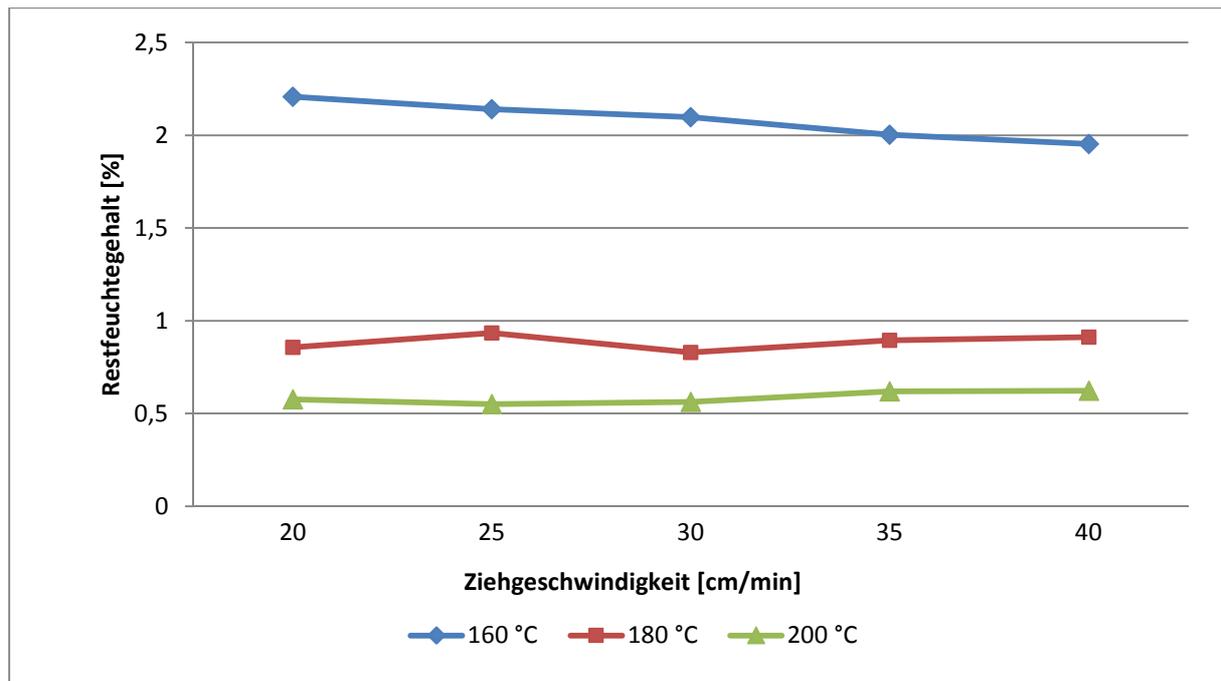


Abb. 5.12: Restfeuchtegehalt in Abhängigkeit von Ziehgeschwindigkeit und Temperatur

Abb. 5.12 gibt exemplarisch den Restfeuchtegehalt der Fasern als Funktion der Ziehgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen im 800-mm-Werkzeug mit einer Kavität wieder. Im Gegensatz zur Konvektionstrocknung wird bereits bei 180 °C und einer Verweildauer zwischen zwei und vier Minuten ein Restfeuchtegehalt von unter 1 Gew.-% erreicht. Die Abbildung zeigt den erwarteten Zusammenhang zwischen Temperatur und Restfeuchtegehalt: Je höher die Trocknungstemperatur gewählt wird, desto geringer ist die Restfeuchte in den Fasern.

Der Abbildung nach zu urteilen, hat die Ziehgeschwindigkeit allerdings keinen großen Einfluss auf den Feuchtegehalt. Dieser beträgt bei 200 °C und einer Ziehgeschwindigkeit von 20 cm/min 0,58 Gew.-% und bei 40 cm/min 0,62 Gew.-%.

Dabei ist zu beachten, dass der dynamische Prozess des kontinuierlichen Faserziehens nicht in den Ergebnissen berücksichtigt ist, da diese die mittlere Feuchteaufnahme eines Stranges von 600 mm Länge darstellen. Alle Stranglelemente sind zwar die identische Zeit durch das Trocknungswerkzeug gezogen worden, jedoch unterschiedlich lange an der Umgebungsluft abgekühlt. Der Anfang des Stranges ist bei einer Geschwindigkeit von 20 cm/min drei Minuten der Umgebungsluft ausgesetzt worden, das Ende des Stranges nur wenige Sekunden.

Deutlich wird dieser Zusammenhang bei einer Trocknungstemperatur von 160 °C. Bei einer Ziehgeschwindigkeit von 40 cm/min ist der Restfeuchtegehalt geringer als bei 20 cm/min, obwohl die Trocknungstemperatur nur die Hälfte der Zeit wirken kann. Die Feuchteaufnahme nach Verlassen des Werkzeugs ist aber aufgrund der höheren Ziehgeschwindigkeit geringer, so dass sich insgesamt eine bessere Trocknung ergibt, die aber bei Betrachtung eines sehr viel kürzeren Faserabschnitts nicht eintreten kann.

Bei höheren Temperaturen ist der Einfluss der Feuchteaufnahme geringer, so dass höhere Ziehgeschwindigkeiten in einem erwarteten höheren Feuchtegehalt resultieren.

Als Folge aus den Ergebnissen ist auf ein an die Ziehgeschwindigkeit und Trocknungstemperatur angepasstes Werkzeug zu achten. Die Fasern sind zudem unmittelbar nach der Trocknung zu verarbeiten, da schon geringe Verweilzeiten an der Umgebungsluft zu einer erneuten Feuchteaufnahme und somit zur Porenbildung im Laminat führen.

5.4 Bestimmung der Faser-Matrix-Haftung über den Einzelroving-Auszugversuch

Fölster entwickelte mit dem Einzelroving-Auszug eine Methode, die eine Alternative zu den bekannten Prüfverfahren zur Bestimmung der Matrix-Haftung an Glasfasern darstellen sollte (Abschnitt 2.5) [Föl92]. Aufgrund der bei Fölster hohen Quote erfolgreicher Prüfungen wird untersucht, ob die Prüfmethode am Beispiel der Regeneratfaser auch auf andere Faser-Matrix-Kombinationen übertragbar ist. Zudem soll durch Optimierungen des Verfahrens die Prüfquote weiter gesteigert werden.

In den folgenden Abschnitten werden neben der Erläuterung der genutzten Haftvermittler und der Optimierung der Probenfertigung und -prüfung die Ergebnisse des Einzelroving-Auszugversuchs dargestellt. Eine anschließende Bewertung zeigt, ob die Prüfergebnisse Rückschlüsse auf die Faser-Matrix-Haftung ermöglichen und ob die Veränderungen im Prüfverfahren eine Erhöhung der Auszugsquote bewirken konnten.

5.4.1 Haftvermittler

Wie in den theoretischen Grundlagen dargestellt, ist der Einsatz von Haftvermittlern nicht nur bei der Verarbeitung der Regeneratfasern mit thermoplastischen sondern auch in Verbindung mit duroplastischen Matrices sinnvoll, um eine gute Faser-Matrix-Haftung und daraus resultierend hohe mechanische Eigenschaften zu erzeugen. Im Folgenden werden die grundsätzlichen Reaktionsmechanismen der drei Haftvermittlungsmethoden Silan-, Isocyanat- und Plasmabehandlung beschrieben und eine Herleitung zu den notwendigen Konzentrationen gegeben.

Organosilane

Silane sind Verbindungen aus Silicium und Wasserstoff wie z. B. Monosilan (SiH_4) oder Trisilan (Si_3H_8). Über Derivatisierung, Austausch eines Wasserstoffatoms durch organische, reaktive Reste, entstehen organofunktionale Silane (Organosilane). Sie sind hybride Verbindungen, die die Funktionalität einer reaktiven organischen Gruppe (üblicherweise Amino-, Epoxid- oder Methacrylatgruppen) mit der anorganischen Funktionalität eines Alkylsilikats in einem Molekül verbinden. Diese besondere Eigenschaft ermöglicht ihren Einsatz als molekulare Brücken zwischen Polymeren und Fasern, wenn die Haftung der beiden Komponenten aneinander ungenügend ist [Wac08].

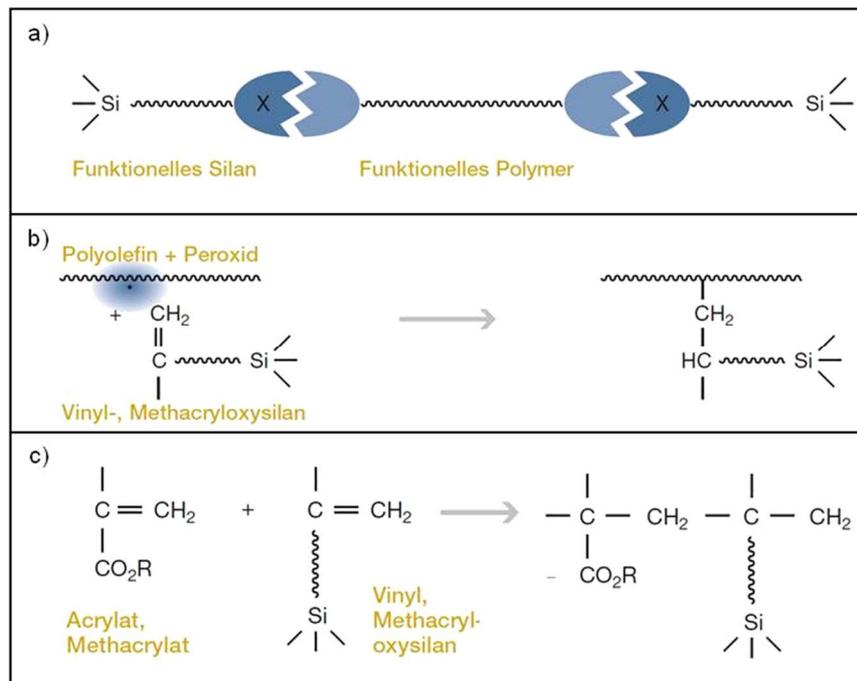


Abb. 5.13: Schematische Darstellung der Einbaureaktionen von Organosilanen an Polymeren nach [Wac08]. Der Einbau der Organosilane als Haftvermittler oder Vernetzer erfolgt auf unterschiedliche Weisen (Abb. 5.13):

- a) Endcapping Reaktion der organischen Gruppe des Silans mit einer funktionellen Gruppe des Präpolymers unter Bildung einer kovalenten Bindung.
- b) Radikalische Pfropfung Anbindung ungesättigter Organosilane über radikalische Pfropfreaktion.
- c) Copolymerisation Herstellung des Polymers unter Einbau der polymerisierbaren organofunktionellen Gruppe des Silans in die Molekülkette [Wac08, Fle95].

Unter dem Handelsnamen Dynasilan vertreibt die Evonik Industries AG, Hanau, als führender Organosilanhersteller zahlreiche Produkte für unterschiedliche Anwendungen. Dynasilane wirken als Haftvermittler und Oberflächenmodifizierer, dienen der Polymervernetzung und -modifizierung und werden als Wasserfänger in feuchtigkeitsgehärteten Polymeren eingesetzt. Die siliziumfunktionellen Methoxy-Gruppen reagieren mit Wasser unter Hydrolyse und Abspaltung von Methanol zu den entsprechenden reaktiven Silanolen, die an ein anorganisches Substrat gebunden werden können. Die organophile Aminogruppe geht mit einem geeigneten Polymer eine Wechselwirkung ein [Evo07]. Nach Rücksprache mit Evonik wurden drei Organosilane mit aminofunktionellen Gruppen ausgewählt, von denen eine Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung erwartet wird:

HV I Dynasilan AMMO (3-Aminopropyltrimethoxysilan) wird überwiegend als Schlichtebestandteil oder Finish von Glasfasern oder -geweben eingesetzt. Es steigert die mechanischen Kennwerte, die Feuchtigkeitsbeständigkeit und die elektrischen Eigenschaften von Faserverbundkunststoffen. Dynasilan AMMO verbessert die Verarbeitungseigenschaften wie Haftung, Füllstoffdispersion oder das rheologische Verhalten und ermöglicht einen höheren Füllgrad in Thermo- und Duroplasten [Evo071].

HV II Dynasilan 1411 (N-(2-Aminoethyl)-3-Aminopropylmethyldimethoxysilan) findet als diamino-funktioneller Synthesebaustein in Silikonen und als Additiv in kalthärtenden Phenolharzen Verwendung. Es optimiert wie Dynasilan AMMO die Eigenschaften von Faserverbundkunststoffen (FVK) und verbessert die Faser-Matrix-Haftung [Evo072].

HV III Dynasilan 1505 (3-Aminopropylmethyldiethoxysilan) wird hauptsächlich als Additiv für Phenol- und Furanharze zur Verbesserung der Biegefestigkeit von Sand-Harzkörpern in Gießereien eingesetzt. Es steigert die mechanischen Kennwerte, die Feuchtigkeitsbeständigkeit und die Haftung zwischen anorganischen Füllstoffen und Duroplasten [Evo073].

Konzentrationsbestimmung der Organosilane

Zur Bestimmung der notwendigen Konzentration von Organosilanen gibt Evonik Industries eine spezifische Benetzungsoberfläche an. Diese beträgt beim Dynasilan AMMO 230 m²/g. Nach Zimmermann gilt nun für eine Mengenbestimmung die folgende Formel [Zim08]:

$$g_{\text{Silan}} = \frac{g_{\text{Faser}} \cdot A_{\text{Faser, spez}}}{A_{\text{Silan, spez}}} \quad (5.6)$$

g_{Silan} : Masse des Organosilans [g] g_{Faser} : Masse der Faser [g]

$A_{\text{Faser, spez}}$: spezifische Faseroberfläche [m²/g] $A_{\text{Silan, spez}}$: Spezifische Benetzungsoberfläche des Silans [m²/g]

Bei einem durchschnittlichen Umfang der Viskosefaser von 49 µm, 2700 Filamenten pro Roving und einem Gewicht von 0,488 g pro Meter ergibt die Mengenberechnung nach obiger Formel:

$$g_{\text{Silan}} = \frac{0,488\text{g} \cdot 0,27\text{m}^2/\text{g}}{230\text{m}^2/\text{g}} = 0,00044\text{g}/\text{m}$$

Zum Auftrag der Silane werden diese in Ethanol gelöst. Bei den später erläuterten Pultrusionsversuchen mit 143 benötigten Rovings wird ein Lösemittel-Haftvermittlerbad genutzt. Bei einer Befüllung des Lösemittelbades mit einem Ethanol-Silan-Gemisch bis zur notwendigen Höhe von 15 mm, besteht ein Lösemittelüberschuss, da das Füllvolumen des Bades (2,75 l) wesentlich größer als das vorhandene Faservolumen (0,047 l) ist. Daraus folgt die Annahme, dass das gesamte Lösemittelbad mit Fasern durchsetzt ist, um den Kontakt mit Haftvermittlermolekülen zu gewährleisten. Die Division beider Volumina ergibt einen um den Faktor 59 erhöhten Organosilanbedarf pro Meter Faserstrang. Dieser beträgt 0,00044 g/m × 143 Rovings × 59 = 4,85 g/m Faserstrang auf 2,75 Liter Ethanol und damit 1,76 g Organosilan/Liter Ethanol.

Zusätzliche Konzentrationserhöhungen sollen zeigen, ob die von Zimmermann empfohlene Mengenabschätzung zur Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung ausreicht. Es liegen demnach drei unterschiedliche Konzentrationen mit 2, 5 und 8 g/l Ethanol vor.

Isocyanat

Isocyanate besitzen als ein Grundbaustein der Polyurethane zwei oder mehrere reaktive Gruppen ($\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$). Für die PUR-Chemie sind sowohl aromatische oder aliphatische als auch cycloaliphatische Isocyanate geeignet. Dabei haben die hochreaktiven aromatischen Isocyanate die größte Bedeutung. Das als MDI bezeichnete aromatische Polyisocyanat wird durch Kondensation von Formaldehyd mit Anilin unter anschließender Phosgenierung gebildet. Diese Reaktion führt nicht einheitlich zum Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat, sondern zu einer Mischung aus 2,2'-, 2,4'-, 4,4'-MDI und weiteren Produkten (Abb. 5.15). Für verschiedene Anwendungsfälle können so angepasste Rezepturen bereitgestellt werden [Oer93].

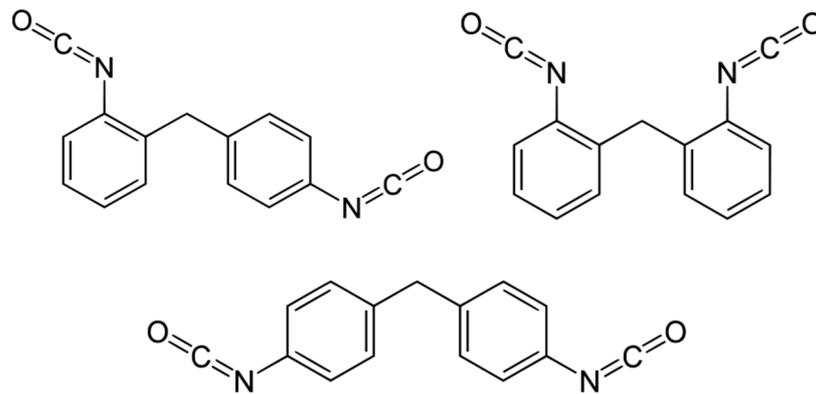


Abb. 5.14: Molekülstruktur der Isomere des MDI [Wik08]

Das als Haftvermittler verwendete Isocyanat ist das von BMS bereitgestellte Desmodur PUL TP.PU 10PL01, ein modifiziertes MDI. Die Reaktionen der OCN-Gruppen mit den primären OH-Gruppen der Viskosefasern sollen zu kovalenten Bindungen führen, weitere OCN-Gruppen des MDI können mit der Polyolkomponente zu Polyurethan reagieren.

Auf diese Weise entsteht ein Verbundwerkstoff, der ohne zusätzliche Haftvermittler durch ausschließlich kovalente Bindungen eine bestmögliche Faser-Matrix-Haftung aufweist.

Konzentrationsbestimmung des Isocyanats

Zur Bestimmung der Isocyanat-Konzentration liegen bislang keine Hinweise vor. In einem Laborversuch soll daher festgestellt werden, wie viele reaktive OH-Gruppen der Viskosefasern an der Faser-oberfläche mit dem Isocyanat reagieren können:

10 g Viskosefasern werden in destilliertem Wasser gelagert. Ein pH-Meter zeichnet fortwährend den pH-Wert auf. Über eine Bürette wird tropfenweise 10%ige Kalilauge zugegeben. Ist anfangs eine Erhöhung des pH-Wertes festzustellen, sollte diese nach wenigen Minuten wieder auf den Ursprungswert zurückgehen. Die Zugabe von Kalilauge wird fortgesetzt, bis alle oberflächigen reaktiven Gruppen der Viskosefasern mit Kalium gesättigt sind. Bei weiterer Zugabe der Kalilauge steigt der pH-Wert an. Über die Bestimmung der molaren Massen wird auf die Anzahl der reaktiven Gruppen der Viskosefaser geschlossen.

Bei der Umsetzung des Versuchs kann allerdings kein zwischenzeitlicher Rückgang des pH-Wertes festgestellt werden. Die Reaktivität der OH-Gruppen ist in Verbindung mit Kalium zu gering. Es werden folglich die Konzentrationen der Organosilane übernommen, da auch durch eine Literaturrecherche keine weiteren Anhaltspunkte zur Mengenabschätzung gefunden wurden.

Plasma

Anlagen zur Plasmaerzeugung werden in Niederdruck- und atmosphärische Plasmaanlagen unterschieden. Das Funktionsprinzip einer Niederdruckplasma-Anlage (Abb. 5.15) wird folgend erläutert.

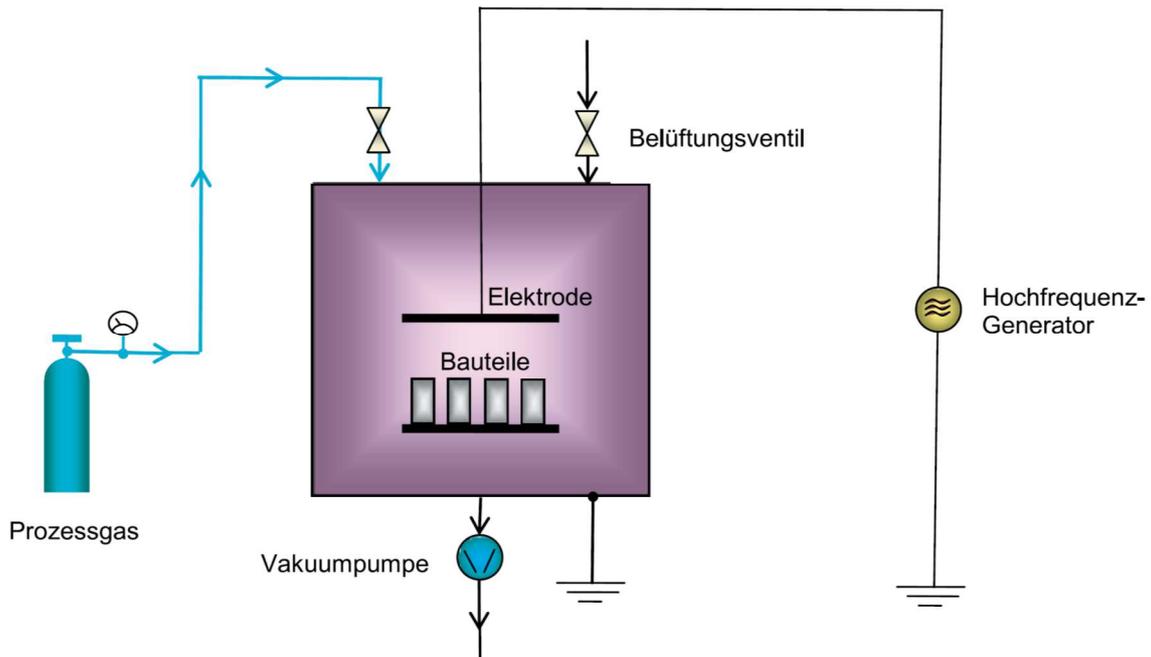


Abb. 5.15: Schematische Darstellung einer Niederdruckplasmaanlage [Die08]

In einem Rezipienten (Edelstahlbehälter) wird mit einer Vakuumpumpe ein Unterdruck erzeugt. Bei einem Druck von ca. 0,1 mbar wird das Prozessgas (z.B. Sauerstoff) in die Kammer eingeleitet. Der Arbeitsdruckbereich liegt bei ca. 0,1 bis 1,0 mbar. Wenn dieser erreicht ist, wird der Hochfrequenz-Generator zugeschaltet, das Prozessgas im Rezipienten durch Elektronen ionisiert und das Behandlungsgut dem Plasma ausgesetzt. Der Plasmaanlage wird kontinuierlich frisches Gas zugeführt, während verunreinigtes Gas abgesaugt wird.

Die unterschiedlichen Parameter der Plasmabehandlung von Fasern bei Industrieunternehmen zeigt nachstehende Auflistung:

- Hochfrequenz-Corona;
 $p = 1 \text{ bar}$; $T = RT$, Prozessgas: Luft
- Niederdruckplasma;
 $p = 0,3 \text{ mbar}$; $T = RT$; $t = 10, 20 \text{ und } 30 \text{ min}$; Prozessgas: Sauerstoff
- Atmosphärendruckplasma;
 $p = 1 \text{ bar}$; $T = 40 \text{ °C}$; Prozessgas: Luft

5.4.2 Probenfertigung für den Einzelroving-Auszugversuch

Zur Probenfertigung werden zuerst die Viskosefasern mit Organosilanen oder Isocyanat in den gewählten Konzentrationen beschichtet, anschließend getrocknet und auf Hülsen gewickelt. Die bei Fremdunternehmen mit Plasma behandelten Fasern werden direkt zur Probenherstellung genutzt.

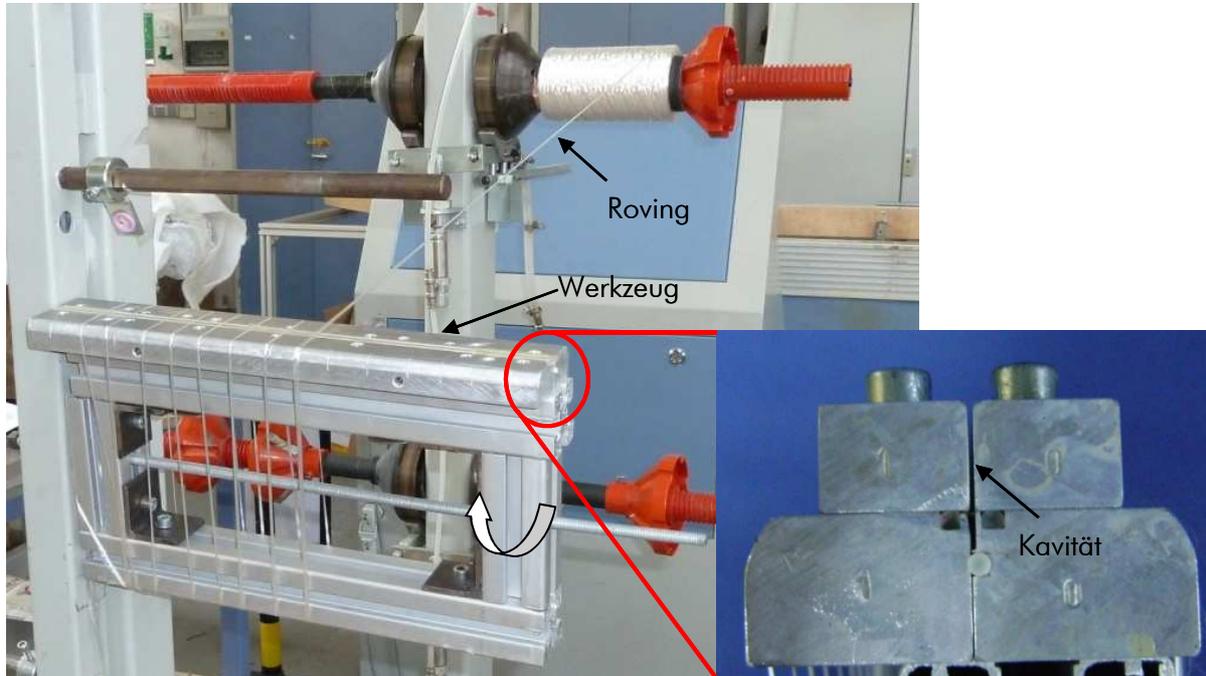


Abb. 5.16: Versuchsaufbau zur Prüfkörperherstellung und Querschnitt des Probekörperwerkzeugs

Das vierteilige Werkzeug für die Probekörper wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Fölster und Kocker konstruiert und hat im montierten Zustand die Maße 350×60×45 mm mit einer streifenförmigen Kavität, in die später Matrix über eine Spritze eingefüllt wird. Die von Fölster genutzte Kavitätsbreite von 1 mm ist iterativ auf 0,6 mm reduziert worden, da anfangs der Roving nicht aus der Matrix herausgezogen wurde, sondern aufgrund der im Vergleich zu Glasfasern geringeren Zugfestigkeit im trockenen Bereich gerissen ist.

Die untere Werkzeughälfte wird auf einem drehbar gelagerten Rahmen montiert. Durch Drehung des Rahmens wird der Roving mit einer definierten Fadenkraft von 10 N um das Werkzeug gleichmäßig in einem Abstand von 20 mm zueinander herumgewickelt (Abb. 5.16), so dass 15 Proben gleichzeitig hergestellt werden können. Anschließend erfolgt die Montage der beiden Oberteile, zur Fixierung des Rovings. Die Fasern werden für drei Stunden bei 80 °C im Umluftofen getrocknet und im Anschluss wird über eine Spritze mit Kanüle das Harzsystem in die Kavität des Werkzeugs injiziert.

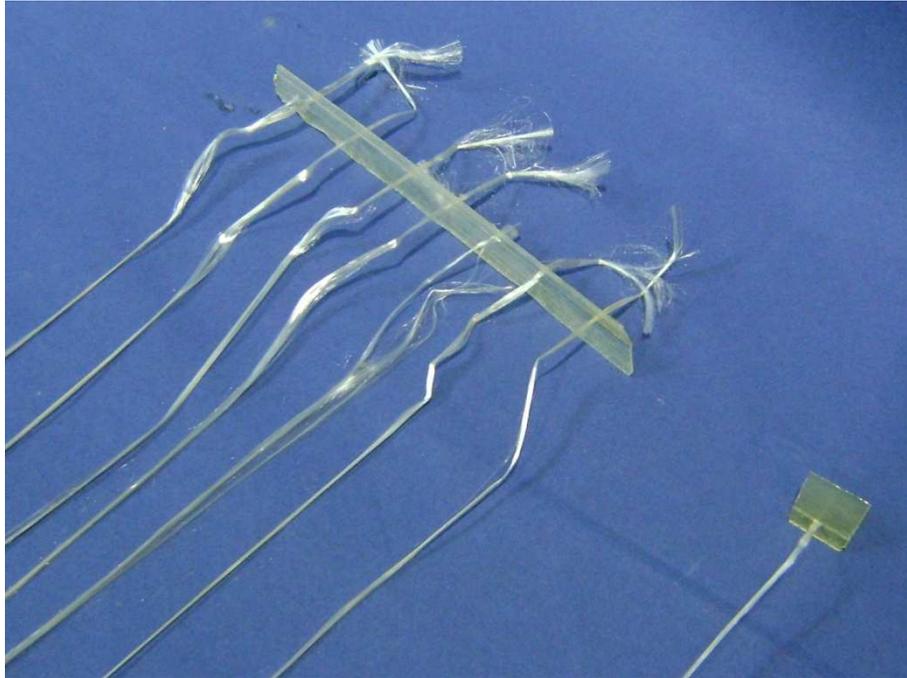


Abb. 5.17: Probenkörperleiste und zur Prüfung vorbereiteter Probekörper des Einzelroving-Auszugs

Nach dem Aushärten der Matrices erfolgen die Demontage des Werkzeugs und die Entnahme der Probenrohlinge. Der Roving wird einseitig vom Rahmen getrennt, damit die Probekörper nach Zugschnitt und Planschliff eine freie Faserlänge von 450 mm aufweisen (Abb. 5.17).

5.4.3 Prüfung

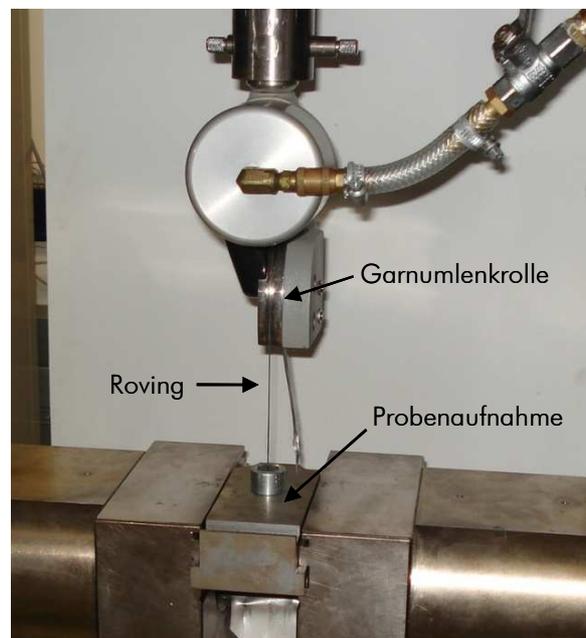


Abb. 5.18: Prüfvorrichtung des Einzelroving-Auszugversuchs

Fölster spannt die Glasfaserrovings zwischen die Klemmböcken der Zugprüfmaschine mit zusätzlichem Schleifpapier [Föl92]. Dieses führt bei den Viskosefasern zum Reißen oder Herausgleiten des Rovings aus der Klemmung. Das Faserbündel wird daher durch die Bohrung einer speziell gefertigten

Probenaufnahme geführt, so dass das Matrixplättchen an dessen Unterseite plan anliegt. Das freiliegende Bündelende wird zur Erhöhung der Reibkraft über eine Garnumlenkrolle gelegt und mittels Druckluft in ein Spannzeug geklemmt (Abb. 5.18). Diese Einspannung vermeidet das Herausrutschen des Rovings und garantiert gleichzeitig eine definierte Zugkraft senkrecht zur Matrix, da die Bohrung der Probenaufnahme mit der Nut der Garnumlenkrolle fluchtet.

Nach erfolgreichem Faser-Auszug bei einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min muss zur Bestimmung der Scherfestigkeit nach Formel (2.4) die Scherfläche (Mantelfläche des eingebetteten Rovings) als Produkt des Rovingumfangs und der Probendicke optisch ermittelt werden. Dazu wird das Matrixplättchen zunächst mit einer Auflösung von 4800 dpi (dots per inch) im Durchlichtmodus eingescannt und der Umfang des Rovings mit einem Bildbearbeitungsprogramm bestimmt (Abb. 5.19). Proben mit gebrochenem Matrixplättchen oder in der freien Einspannlänge gerissene Fasern werden nicht mit in die Auswertung einbezogen.



Abb. 5.19: Darstellung des Rovingumfangs im Schwarz/Weiß-Modus

5.4.4 Ergebnisse und Bewertung des Einzelroving-Auszugversuchs

Die Erfolgsquote des Einzelroving-Auszugversuchs ist trotz der Optimierungen in der Probenherstellung geringer als Fölster angibt. Es können weder Ergebnisse zu Proben mit PUR- und UP-Matrix noch zu Proben mit Plasma behandelte Fasern angegeben werden. Dieses hat jeweils spezifische Gründe:

- Bei der Verwendung von Polyurethan reagiert die Feuchtigkeit der Umgebungsluft während der Faserimprägnierung mit der Matrix. Als Folge weisen alle Probekörper einen hohen Porenanteil auf, der zu einem vorzeitigen Bruch des Matrixplättchens führt.
- Das biologisch basierte Polyesterharz ist sehr spröde, so dass die UP-Probekörper bei der Probenpräparation oder Prüfung brechen.
- Die im Niederdruckplasma mit Sauerstoff aktivierten Fasern weisen bei 20 und 30 Minuten Aktivierungsdauer eine deutlich reduzierte Zugfestigkeit auf. Sie ist im Gegensatz zu den Arbeiten von Vrabič soweit herabgesetzt, dass die Fasern bereits während der Probekörperherstellung reißen.
- Eine 10 minütige Sauerstoffaktivierung, eine Corona-Behandlung und eine Aktivierung bei 40 °C erhöht die Benetzbarkeit der Fasern deutlich. Trotz Silikondichtung der Kavität steigt durch die Kapillarwirkung die Matrix im Roving auf, welcher bei der Prüfung an der Grenze zwischen unbenetzten und benetzten Fasern reißt.

Bei den Probekörpern mit EP-Matrix kann bei maximal 50 % der Prüfungen ein erfolgreicher Auszug festgestellt werden. Häufigste Fehlerursache ist ebenfalls das Reißen der Fasern im Übergang zwischen benetzten und trockenen Fasern. Bei unbehandelten Fasern können aus diesem Grund von jeweils 15 Probekörpern lediglich zwei ausgewertet werden. Zudem sind bei Verwendung von HV III alle restlichen, auswertbaren Matrixplättchen gebrochen, so dass in der unten stehenden Abbildung keine Ergebnisse für beide EP-Matrices mit HV III angegeben werden können.

Von einer weiteren Verringerung des Matrixspalts beim Probekörperwerkzeug auf unter 0,6 mm zur Erhöhung gültiger Auszugversuche ist aufgrund der manuellen Handhabung der Probekörper und möglicherweise daraus resultierender Beschädigung abgesehen worden.

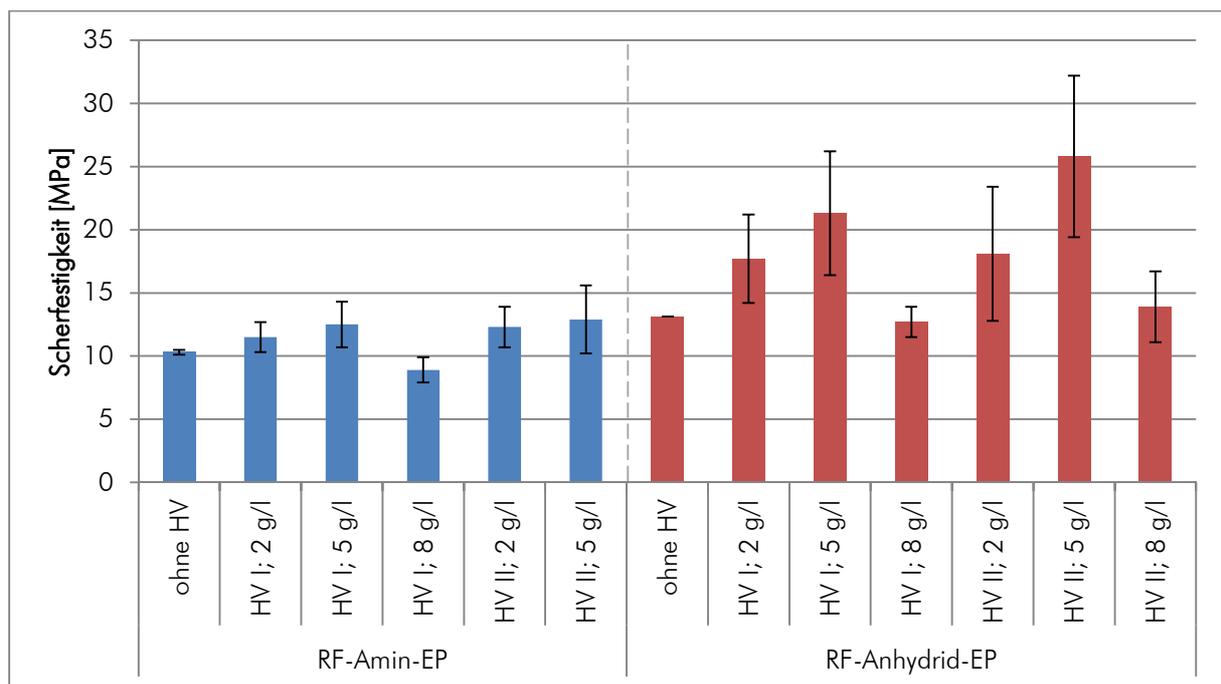


Abb. 5.20: Scherfestigkeit der Prüfkörper nach dem Einzelroving-Auszugversuch

Abb. 5.20 zeigt die Ergebnisse aller auswertbaren Parametervariationen des Einzelroving-Auszugversuchs mit EP-Matrix. Bei Amin-EP beträgt die Scherfestigkeit ohne zusätzliche Faserbehandlung 10,2 MPa. Eine leichte Verbesserung auf 12,9 MPa wird mit 5 g/l HV II erreicht.

Der Auftrag von Haftvermittlern führt bei Anhydrid-EP zu einer deutlichen Steigerung der Scherfestigkeit. Diese beträgt bei unbehandelten Proben 13,1 MPa und wird durch 5g/l HV II auf 25,8 MPa nahezu verdoppelt.

Mit Ausnahme der unbehandelten Proben ist allen Ergebnissen bei dieser Prüfmethode eine sehr hohe Standardabweichung gemein, auf die in der Bewertung des Einzelroving-Auszugversuchs eingegangen wird. In Verbindung mit der geringen Zahl an gültigen Auszugversuchen unbehandelter Proben wird die Aussagefähigkeit der Ergebnisse deutlich geschmälert und lässt somit lediglich eine qualitative Beschreibung zur Erhöhung der Faser-Matrix-Haftung nach einer Faserbehandlung mit Organosilanen zu.

Diese steigert den Ergebnissen nach die Scherfestigkeit eines Verbundes aus Regeneratfasern und EP-Matrix. Eine beliebige Erhöhung der Haftvermittlerkonzentration führt hingegen nicht zu einer stetigen Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung. Bei einer Konzentration von 8g/l ist bei den EP-

Matrices jeweils eine Minderung gegenüber einer Konzentration von 5g/l festzustellen. Demnach kann die Aussage anderer Wissenschaftler, dass es ein Maximum der Organosilankonzentration zur Verbesserung der Hafteigenschaften gibt, bestätigt werden.

Bei den Proben, die unterschiedlichen Plasmen zur Sauerstoffaktivierung ausgesetzt waren, sollte die Benetzbarkeit der Fasern mit der Matrix verbessert werden. Durch den Beschuss mit hoch energetischen Sauerstoffpartikeln erfolgt eine Trennung der polaren Hydroxylgruppen von den Cellulosemolekülen. Die Energiezufuhr bewirkt folglich eine Dehydratation. Die Anteile der polaren Moleküle werden gesenkt, wohingegen unpolare Anteile zunehmen und die Interaktion und Benetzbarkeit mit der Matrix gefördert wird. Einhergehend mit der Sauerstoffaktivierung ist, wie bereits Vrabič beschrieben hat, eine Beschädigung der Fasern mit einer Verringerung des Faserquerschnitts festzustellen, die intensiver ist, je länger die Fasern dem Plasma ausgesetzt sind. Die Fasern sind allerdings entgegen den Untersuchungen von Vrabič derart beschädigt, dass sie nach längerer Verweilzeit im Plasma nicht mehr zur Prüfung geeignet sind.

Die Erhöhung der Benetzbarkeit als Resultat der Plasmabehandlung führt bei der Probenherstellung zu einer deutlich gestiegenen Kapillarität innerhalb des Rovings. Sie ist teilweise so hoch, dass trotz Abdichtung der Kavität die gesamte Matrix während des Aushärtens über die Rovings aus der Kavität fließt. Bei prüfbareren Proben ist die Matrix mehr als 20 mm im Roving aufgestiegen. Alle Proben reißen im Übergang zwischen den trockenen und benetzten Fasern.

Da keine Prüfung mit plasmabehandelten Fasern erfolgreich war, kann lediglich aus der Fehleranalyse und den Beobachtungen während der Probenherstellung und -prüfung auf eine deutlich verbesserte Imprägnierbarkeit der Fasern nach der Plasmabehandlung geschlossen werden. Qualitative oder gar quantitative Aussagen zur Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung durch eine Plasmabehandlung können im Gegensatz zur Verwendung von Organosilanen als Haftvermittler nicht getroffen werden.

Bewertung des Einzelroving-Auszugversuchs

Die geringe Auszugsquote zeigt, dass eine korrekte Prüfung der Scherfestigkeit am Einzelroving-Prüfkörper von vielen Faktoren abhängt. Ungeeignet erweisen sich Matrices, die mit Luftfeuchtigkeit reagieren oder derart spröde sind, dass sie bereits bei der Handhabung brechen. Zudem führt die im Vergleich zur Glasfaser geringere Zugfestigkeit der Regeneratfaser zu einer Reduzierung der Dicke des Matrixplättchens. Das Brechen der Matrix bei der manuellen Probennachbehandlung wird dadurch begünstigt.

Als konzeptioneller Fehler der Probenherstellung ist das Führen der Rovings durch die Dichtfläche sehr kritisch zu beurteilen. Die Aussagekraft der Ergebnisse wird dadurch maßgeblich beeinträchtigt. Bereits bei niedrigviskosen Matrices und ohne zusätzliche Faserbehandlung kann aufgrund der Kapillarwirkung Harz im Roving aufsteigen. Bei der anschließenden Prüfung wird der Roving nicht aus dem Matrixplättchen herausgezogen, sondern versagt häufig an der Übergangsstelle zwischen trockenen und imprägnierten Fasern. Beim höherviskosen ungesättigten Polyesterharz wird dieser Effekt

trotz Faserbehandlung nicht beobachtet. Allerdings erweist sich die spröde Matrix bei dieser Prüfmethode zur Beschreibung der Faser-Matrix-Haftung als ungeeignet.

Beim Einscannen des Matrixplättchens im Durchlichtmodus ist der Grenzbereich zwischen transparenter Matrix und herausgezogenem Roving häufig nicht vollständig sichtbar. Diese Ungenauigkeit ergibt einen ungleichmäßigen Rovingumfang und folglich eine erhöhte Schwankung der Scherfestigkeit. Weiterhin können aufgrund des Faserquerschnitts Matrixreste an den herausgezogenen Fasern verbleiben. Dies kann zu einer Vergrößerung des Umfangs und folglich zu einer scheinbaren Verringerung der Scherfestigkeit führen.

Insgesamt ist der Einzelroving-Auszugsversuch zur Bewertung der Haftung von duroplastischen Matrices an Regeneratfasern nur bedingt geeignet:

- Das Führen der Rovings durch die Dichtfläche erfordert zur Verringerung der Kapillarwirkung höherviskose Matrices. Die hauptsächlich bei der Herstellung von Faserverbundkunststoffen verwendeten niedrigviskosen Matrices sind für die Prüfmethode nicht geeignet.
- Die geringe Zugfestigkeit der Viskosefasern im Vergleich zu Glasfasern setzt eine Einbettlänge von deutlich unter 1 mm voraus. Eine vorzeitige Schädigung der Matrix bei der Handhabung kann nicht ausgeschlossen werden.
- Die Bestimmung des Rovingumfangs mit einem Bildverarbeitungsprogramm ist zu ungenau und beeinflusst in hohem Maße die Scherfestigkeit.
- Die geringe Zahl an erfolgreichen Auszugsversuchen in Verbindung mit der hohen Standardabweichung lässt keine quantitative Beschreibung der Faser-Matrix-Haftung zu.

6 Probenfertigung mit Pultrusion

Die Pultrusion als kontinuierliches und automatisiertes Verfahren ist besonders zur Herstellung von Probekörpern mit unidirektionaler Faserverstärkung geeignet. Der Handhabungseinfluss auf die Ergebnisse ist minimiert, so dass eine aus den Prüfergebnissen abgeleitete Beurteilung des Werkstoffs nicht dadurch beeinträchtigt wird.

In der untenstehenden Abbildung ist ersichtlich, dass das Pultrusionsverfahren für Regeneratfasern mit den darin enthaltenen Prozessschritten von internen und externen Einflüssen abhängt.

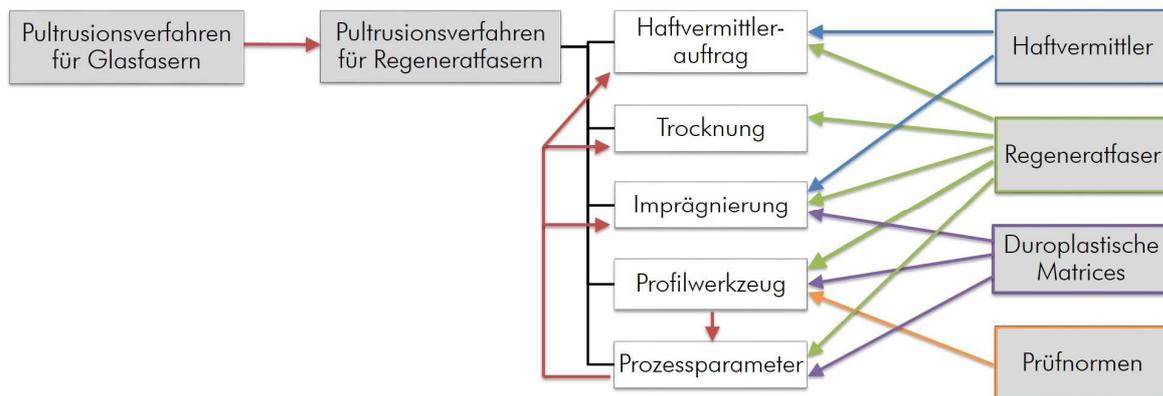


Abb. 6.1: Abhängigkeiten des entwickelten Pultrusionsverfahrens für Regeneratfasern

Das Pultrusionsverfahren für Regeneratfasern ist eine Weiterentwicklung des Verfahrens für Glas- oder Kohlenstofffasern. Das Prinzip des kontinuierlichen Ziehens der Fasern durch ein Tränkbad und ein beheiztes Formgebungswerkzeug wird beibehalten und notwendigerweise um die zwei Stationen Haftvermittlerauftrag und Trocknung der Fasern erweitert. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die Regeneratfasern auf alle einzelnen Prozessschritte des Verfahrens und die Verarbeitungsparameter, insbesondere dem Faservolumengehalt, Einfluss nehmen. Ebenfalls ist zu sehen, dass die Verarbeitungsparameter, im Besonderen die Ziehgeschwindigkeit, alle anderen Prozessschritte und deren Parameter beeinflussen. Die Ziehgeschwindigkeit hängt wiederum vom Aushärteverhalten der Matrix in Verbindung mit dem gewählten Profilquerschnitt und dem Faservolumengehalt ab.

In den folgenden Abschnitten wird auf die oben dargestellten Abhängigkeiten bei der Verarbeitung von Regeneratfasern eingegangen und die notwendigen Modifikationen des Pultrusionsverfahrens zur gezielt einstellbaren Verweildauer der Fasern beim Auftrag des Haftvermittlers und in der Trocknung erläutert. Als Erweiterung zu Abschnitt 2.6 wird zuvor das Standard-Pultrusionsverfahren zur Herstellung von Vergleichsprobekörpern mit Glasfaserverstärkung und das daraus entwickelte Pultrusionskonzept für Regeneratfasern vorgestellt.

6.1 Pultrusionsverfahren für Glasfasern

Die Pultrusionsanlage der Universität Bremen besteht aus den im Folgenden näher beschriebenen Komponenten Fasergatter, Werkzeugheizung, Zieheinheit und Steuerung/Regelung. Das vom Anlagenhersteller installierte Harzbad mit einem Füllvolumen von 50 l wird in den Versuchen durch eine Eigenkonstruktion ersetzt, wodurch wesentlich geringere Harzmengen (2-5 l) zur Imprägnierung der Fasern benötigt werden. Die Anlage hat inklusive des Fasergatters eine Länge von 14 Metern und eine Breite von 1,35 m. Abb. 6.2 zeigt die Pultrusionsanlage schematisch.

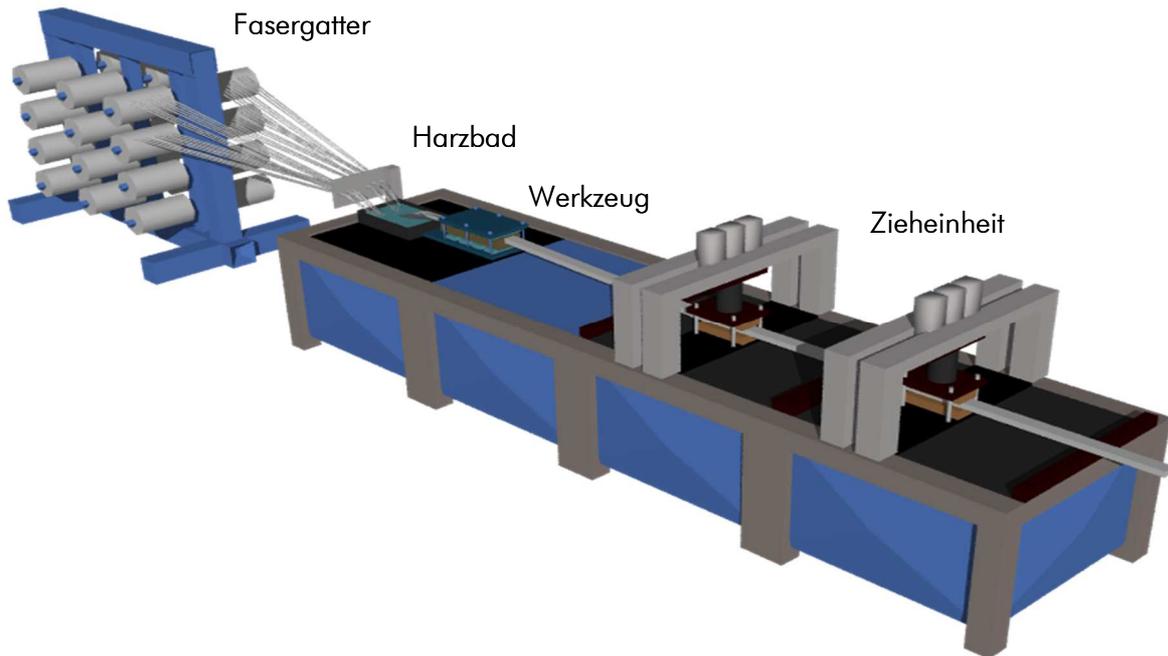


Abb. 6.2: Schematische Darstellung der Pultrusionsanlage der Universität Bremen

Fasergatter

Glasfaserpulven mit einem Gewicht von 16-20 kg werden üblicherweise stehend in einem Regal gelagert, um die Rovings aus der Spulenmitte abzuziehen. Dadurch entstehen allerdings in den abgezogenen Rovings Verdrehungen, die die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen können. Für Materialuntersuchungen ist es notwendig, Spulen mit Fasern auf horizontale Achsen zu stecken, damit unverdrehte, gestreckte Rovings im Profil vorliegen (Abb. 6.3a).

Werkzeugheizung

Die Werkzeugheizung (Abb. 6.3b) besteht aus vier hintereinander angeordneten Heizplatten ($l \times b \times h = 90 \times 150 \times 25$ mm), die jeweils über zwei elektrische Heizpatronen bis 250 °C unabhängig voneinander beheizt werden können. Ein durch Gewindestangen geführter Deckel mit integrierten Heizplatten ermöglicht die Fixierung und Beheizung unterschiedlich hoher Werkzeuge von der Oberseite. Die Temperatur wird mittels in den unteren Heizplatten eingebrachten Thermoelementen gemessen, die mit der Heizungsregelung verbunden sind.

Zieheinheit

Die Zieheinheit (Abb. 6.3c) besteht aus zwei identischen Elementen, die das Profil abwechselnd klemmen und ziehen, um die Fasern kontinuierlich durch das Werkzeug zu befördern. Über regulierbare Pneumatikzylinder und profilkonturnahe Klemmhölzer wird das Profil geklemmt. Elektromotoren, die über einen Riementrieb und Kugelumlaufspindeln eine maximale Zugkraft von 80 kN aufbringen können, ziehen über die Klemmhölzer die Fasern durch das Profilwerkzeug.

Steuerung / Regelung

Über die rechnergestützte Steuerung werden alle wichtigen Parameter wie Ziehgeschwindigkeit oder Werkzeugtemperaturen eingestellt. Die Ziehgeschwindigkeit wird in der Einheit [cm/min] angegeben und kann in Schritten zwischen 1 und 120 cm/min variiert werden.

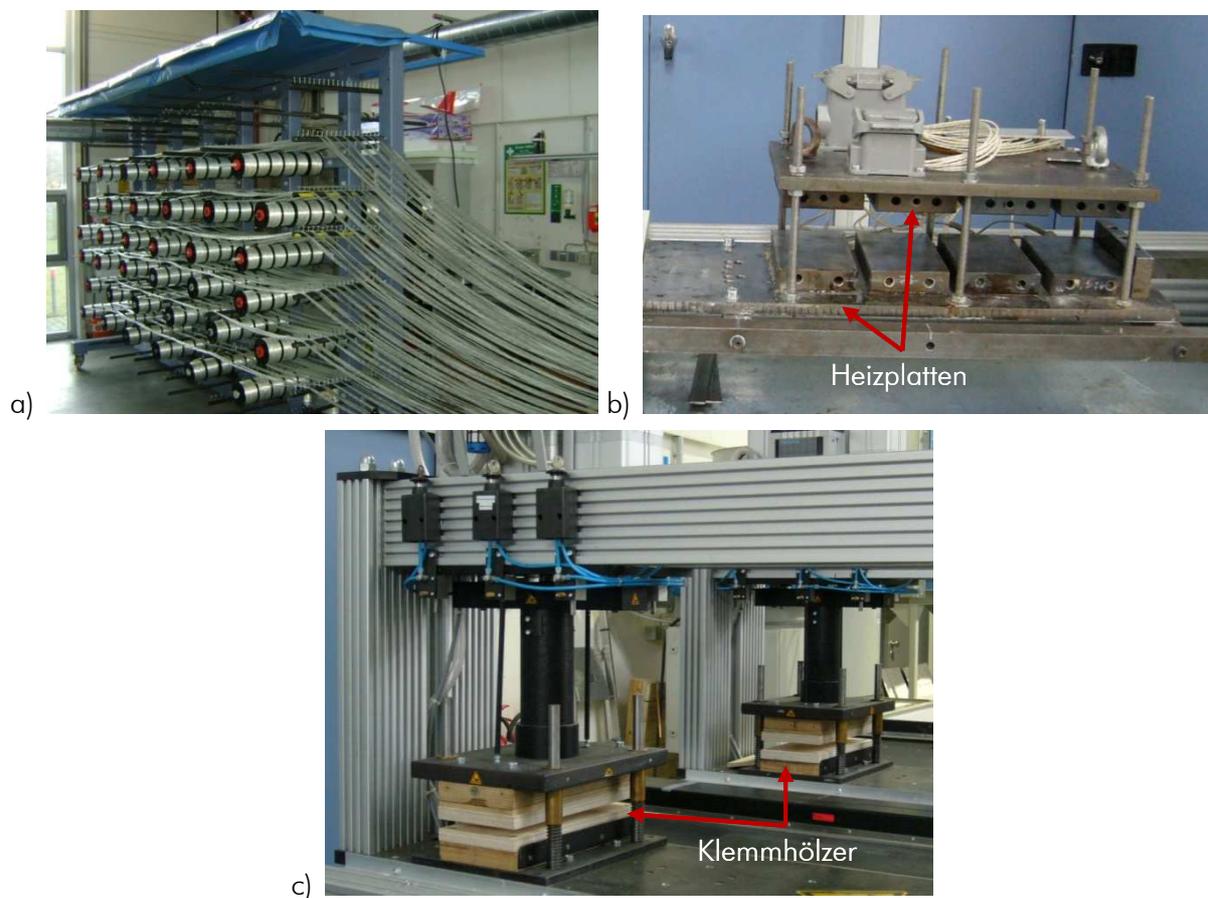


Abb. 6.3: Fasergatter (a), Werkzeugheizung (b) und Zieheinheit (c) der Pultrusionsanlage

Pultrusionskonzept

Aus den Ergebnissen des Einzelroving-Auszugversuchs ist ersichtlich, dass bei der Verarbeitung der Regeneratfasern im Pultrusionsverfahren ein Haftvermittler appliziert, die Fasern getrocknet und folglich das Verfahren modifiziert werden sollten. Mit dem entwickelten Konzept wird erstmalig eine Systematik zur reproduzierbaren Beeinflussung von Verweilzeiten und zur direkten Verarbeitung von Regeneratfasern zu Verbundkunststoffen ermöglicht (Abb. 6.4).

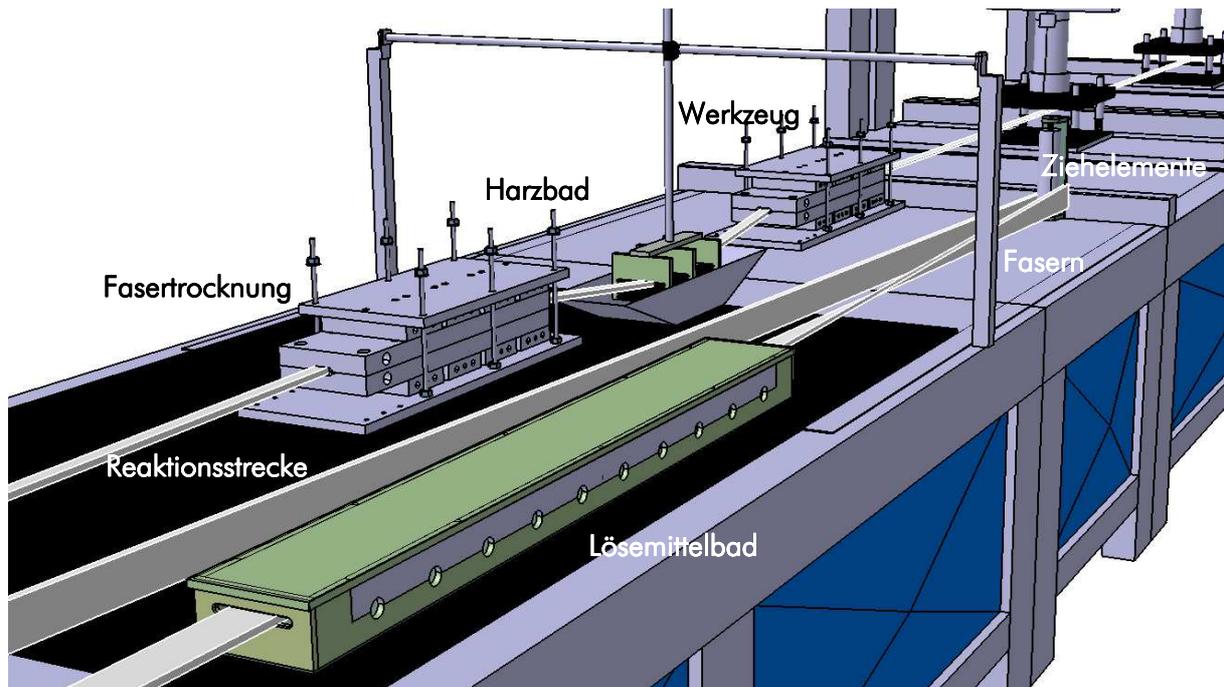


Abb. 6.4: Schematische Darstellung des Anlagenkonzepts

Beginnend am Fasergatter werden die Rovings zu Strängen in Führungen zusammengefasst und durchlaufen zum Abwaschen der im Herstellprozess applizierten Schlichte ein Ethanolbad. Anschließend gelangen die Fasern in ein Lösemittel-Haftvermittlerbad zum Auftrag des Haftvermittlers. Organosilane benötigen 15-30 Minuten zur Reaktion mit der Faseroberfläche. Bei einer Ziehgeschwindigkeit von 40 cm/min ist folglich eine maximale Reaktionsstrecke von 12 Metern notwendig. Erst danach dürfen die Fasern mit der Matrix imprägniert werden. Innerhalb der Reaktionsstrecke verdunstet das Lösemittel, in welchem die Haftvermittler gelöst sind. Aus Platzmangel erfordert in diesem Fall die Integration des Haftvermittlerauftrages eine s-förmige Führung des Faserstranges auf der Pultrusionsanlage. Dabei wird in den Umlenkungspunkten darauf geachtet, dass durch eine Trennung keine Rovingbündel verdreht werden.

Anschließend werden die Fasern im Kontaktverfahren bis auf ein Minimum getrocknet, bevor sie im Harzbad oder der Injektionsbox mit Matrix imprägniert werden. Danach durchlaufen Fasern und Matrix das beheizte Formgebungswerkzeug, in dem die Matrix aushärtet. Die Klemmelemente ziehen kontinuierlich das handhabbare Profil nach Verlassen des Werkzeugs.

6.2 Haftvermittlerauftrag

Die Pultrusionsversuche beschränken sich auf den Einsatz der chemischen Haftvermittler Organosilane und Isocyanat. Die Installation einer Anlage zur Plasmabehandlung war finanziell nicht zu realisieren. Die verwendeten Organosilane müssen in Ethanol und das Diisocyanat in Methyl-ethylketon (MEK) gelöst werden, um die Fasern mit den Haftvermittlern auszurüsten.



Abb. 6.5: Haftvermittler-Lösemittelbad zum kontinuierlichen Haftvermittlerauftrag

Abb. 6.5 zeigt den realisierten Versuchsaufbau. Durch ein Bad (1220×150×85 mm) werden über zwei integrierte Umlenkrollen die Fasern getaucht, so dass die Haftvermittlermoleküle mit der Faser-oberfläche in Kontakt kommen und reagieren können. Das maximale Füllvolumen des Lösemittelbades ist auf 2,75 l begrenzt. Der Mittenabstand der Umlenkrollen und somit die Tauchstrecke der Fasern betragen 1000 mm. Zur Minimierung der Verweildauer im Haftvermittlerbad sind für spätere Versuche Bohrungen zur Aufnahme der Umlenkrollen angebracht. Das Lösemittelbad ist mit einem Blechdeckel bedeckt und mit der Absaugung verbunden, so dass keine explosionsgefährdete Atmosphäre in unmittelbarer Nähe des Bades entstehen kann.

Die Haftvermittlerkonzentration beträgt in den Versuchen jeweils 2, 5 und 8 g Haftvermittler pro Liter Lösemittel. Die Fasern nehmen pro Meter ungefähr 100 ml Lösemittel auf, so dass die Konzentrationen 0,2, 0,5 und 0,8 g HV pro Meter Faserstrang sind. Bei 143 verwendeten Rovings für einen FVG von 68 % entspricht dieses einem Auftrag von 0,29, 0,72 und 1,15 Gew.-% Haftvermittler.

Explosionsschutz

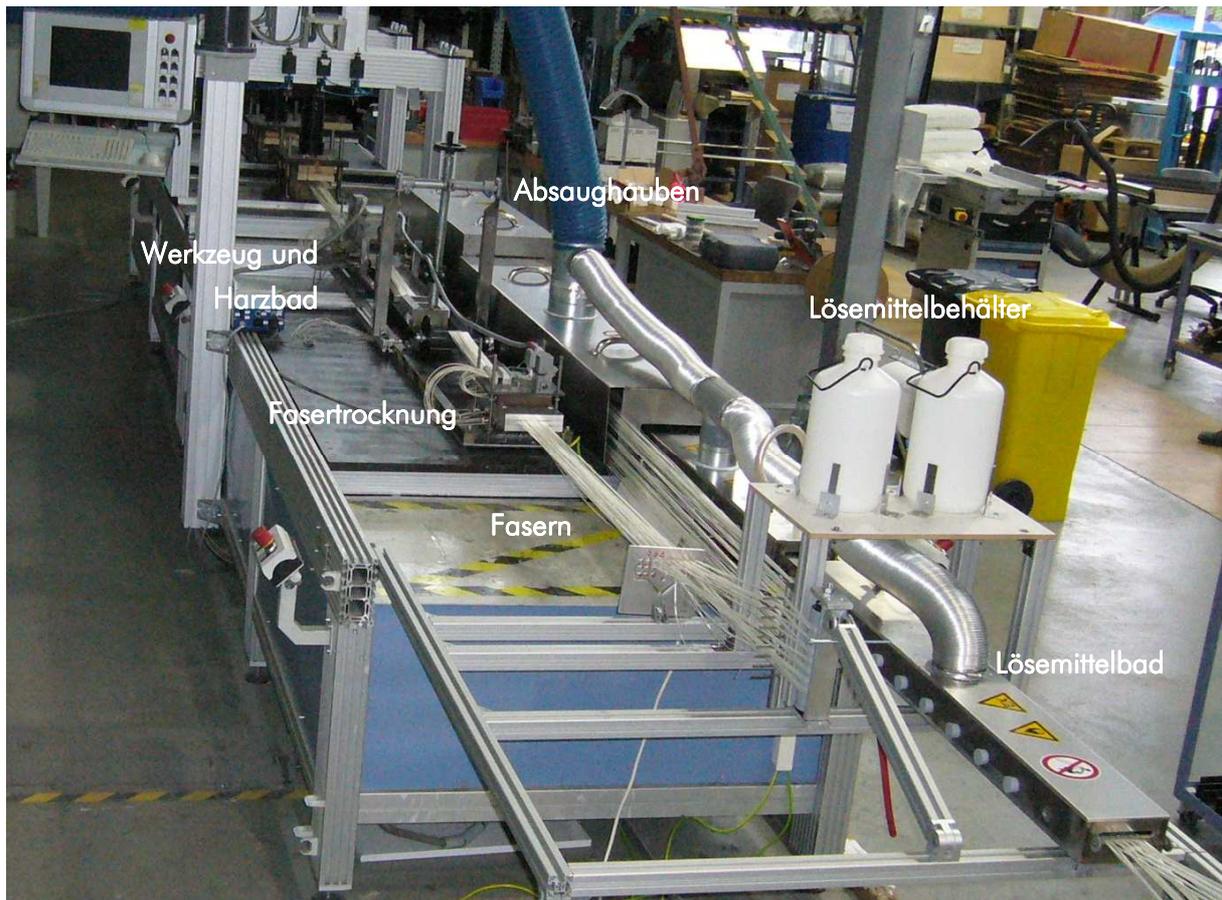


Abb. 6.6: Versuchsaufbau zur Verarbeitung der Viskosefasern

Vor Beginn der Versuche wurde ein Explosionsschutzdokument erstellt und zusätzlich notwendige Elemente in das skizzierte Anlagenkonzept integriert (Abb. 6.6). Das Lösemittel-Haftvermittler-Gemisch wird in einem Behälter mit Abfüllhahn erstellt, welcher oberhalb der Lösemittelbäder standsicher gelagert wird. Über Schläuche und Kugelhähne in den Deckeln der Bäder wird eine definierte Menge Lösemittel pro Zeiteinheit zugegeben. Die Entleerung erfolgt über das Öffnen eines Ablaufhahnes in ein Gefäß, welches in einer Auffangwanne steht.

Die aus dem Bad kommenden Fasern führen 100 g Lösemittel pro Meter mit, welches über die Absaugung des Technikums sicher an die Umgebungsluft abgegeben werden muss. Daher sind 6 m der Reaktionsstrecke unter eine zweigeteilte Absaughaube verlegt. Zur Kontrolle der unter den Hauben befindlichen Faserführungen sind Sichtfenster in die Hauben integriert.

6.3 Trocknung der Viskosefasern

Bei der Verwendung der Organosilane erfolgt die Trocknung der Fasern während der Pultrusion unmittelbar vor der Matrixtränkung. Beim Gebrauch des Diisocyanats als Haftvermittler werden die Fasern bereits vor dem Lösemittelbad getrocknet, um eine Reaktion des Haftvermittlers mit der Fa-

serfeuchtigkeit auszuschließen. Andernfalls würde sich das Isocyanat mit Wasser unter CO₂-Abspaltung exotherm zu Harnstoff verbinden. Die Installation einer zweiten Faserdöcknung unmittelbar vor der Injektionsbox ist anlagenbedingt nicht möglich gewesen.

Während der Pultrusion werden die Fasern mit dem 800-mm-Werkzeug bei einer Temperatur von 200 °C getrocknet, um eine Restfeuchte von unter 1 Gew.-% zu erreichen. Die Werkzeugkonfiguration weist drei Kavitäten auf, so dass zur verbesserten Imprägnierung auch im Harzbad die Faserstränge in drei Ebenen geführt werden können. Der Abstand zwischen Faserdöcknung und Harzbad beträgt 600 mm. Bei einer Ziehgeschwindigkeit von 30 cm/min sind die Fasern soweit auf Raumtemperatur abgekühlt, dass sich die Matrix im Harzbad nicht erwärmt und die Viskosität in Abhängigkeit der Versuchsdauer sowie die maximal zulässige Imprägnierzeit nicht reduziert wird.

6.4 Faserimprägnierung

Im Allgemeinen wird die Imprägnierung von Fasern mit duroplastischen Matrices durch das Gesetz von Darcy charakterisiert:

$$\underline{v} = -\frac{k}{\eta} \cdot (\nabla p - \rho_H \cdot g) \quad (6.1)$$

\underline{v} : Fließgeschwindigkeit
der Matrix [m/s]

η : Viskosität der Matrix [mPas]

ρ_H : Dichte der Matrix [g/cm³]

k : Richtungsabhängige Permeabilität [m²]

∇p : Druckgradient während der
Imprägnierung [Pa/m]

g : Erdbeschleunigung [m/s²]

Danach ist bei Vernachlässigung der Gravitationskräfte die Fließgeschwindigkeit der Matrix im Wesentlichen von den drei Faktoren Viskosität der Matrix, Permeabilität der Faserstruktur und Druckgefälle während der Imprägnierung abhängig. Die Permeabilität beschreibt die Durchlässigkeit der Faserstruktur und ist im einfachen Fall eines isotropen Materials eine skalare Größe k [Fle99]. Sie wird durch die Oberflächenspannung von Fasern und Matrix beeinflusst, welche durch geeignete Haftvermittler angeglichen werden können, um eine beschleunigte Imprägnierung zu erreichen.

In der Pultrusion werden die Fasern im Allgemeinen durch ein Harzbad gezogen, so dass die Permeabilität längs zur Faserrichtung von geringerer Bedeutung als die quer zur Faserrichtung ist. Die vollständige Imprägnierung der Rovings sollte vor Erreichen des Werkzeugs abgeschlossen sein, da ansonsten mit trockenen Stellen im Laminat zu rechnen ist.

Harzbad

Zur Beeinflussung der Imprägnierung der Fasern im Harzbad gibt es nach dem Gesetz von Darcy zwei Möglichkeiten:

Die Matrix kann zur Reduzierung der Viskosität erwärmt werden. Dieses hat aber den Nachteil, dass die Topfzeit ebenfalls reduziert wird. Eine Erwärmung der Matrices bietet sich daher nur an, wenn die Viskosität bei Raumtemperatur offensichtlich zu hoch ist und die Materialhersteller eine Erwärmung empfehlen. Bei der Verarbeitung sind allerdings der kontinuierliche Harzverbrauch und die Harzbadgröße zu berücksichtigen, da grundsätzlich mit einer Erhöhung der Temperatur die Verarbeitungszeit der Matrix gemindert wird (Abb. 6.7).

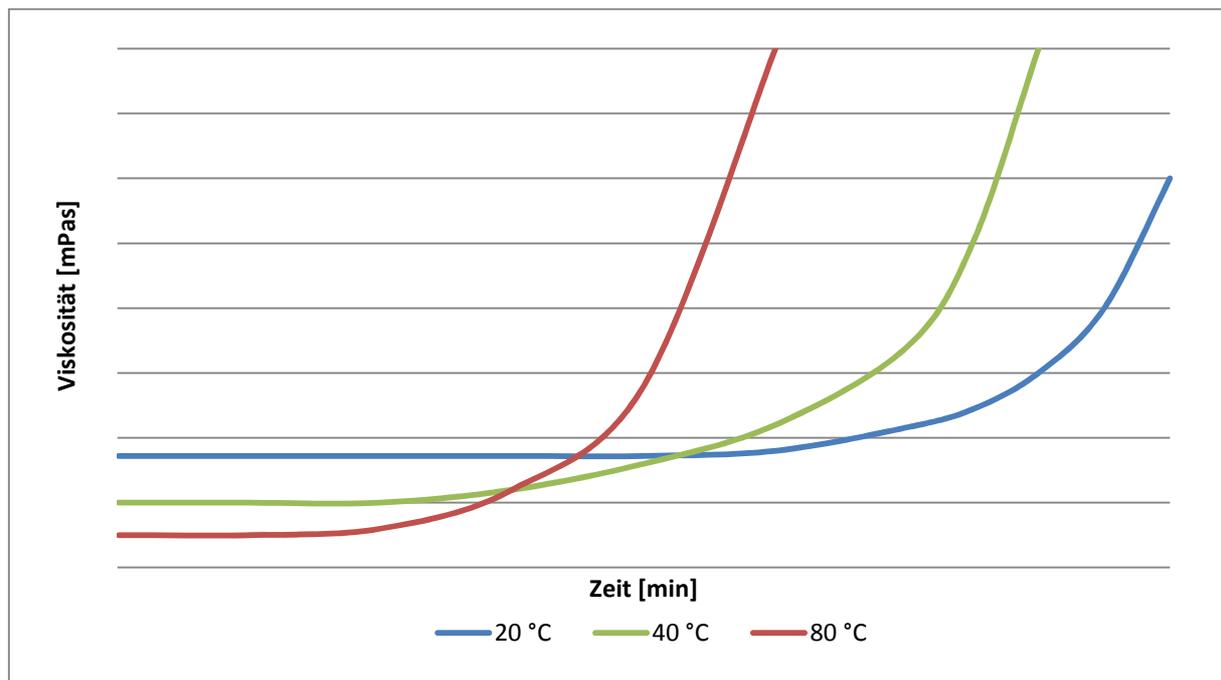


Abb. 6.7: Prinzipieller zeitlicher Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit der Materialtemperatur

Als zweite Möglichkeit kann die Permeabilität der Faserstruktur erhöht werden. Dazu wird eine Tauchbadführung bestehend aus mindestens drei Platten genutzt, in die horizontale Langlöcher zur Führung der Fasern eingearbeitet sind (Abb. 6.8). Die Platten sind höhenversetzt. Dadurch wird eine dreimalige Umlenkung der Rovings innerhalb des Harzbad es erzielt. Aufgrund der Zugkraft spreizen und lockern diese sich an den Umlenkungen, so dass die Permeabilität der Fasern erhöht wird und die Matrix einfacher bis zu Rovingmitte fließen und alle Fasern imprägnieren kann. Zusätzlich zur Spreizung wird im Bereich der Umlenkungen der Druck lokal erhöht, so dass die Imprägniergeschwindigkeit steigt.

Das verwendete Harzbad aus Stahlblech ist 160 mm breit, hat eine Höhe von 80 mm und einen trapezförmigen Querschnitt mit $l_1 = 600$ mm und $l_2 = 200$ mm. Über eine Heizplatte kann die Temperatur der Matrix zur Viskositätsreduzierung erhöht werden.

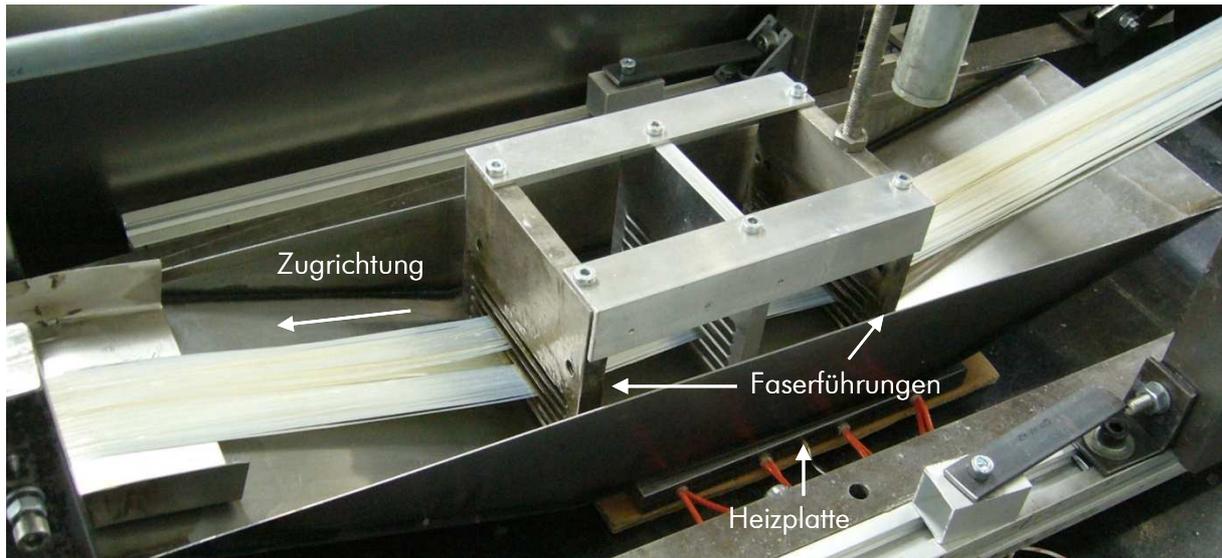


Abb. 6.8: Harzbad mit Heizplatte und Faserführungen

Injektionsanlage und -box



Abb. 6.9: Unidos 200 Mischanlage der Dekumed GmbH [Dek07]

Polyurethane können nur in geschlossenen Systemen bei direkter Vermischung von Isocyanat und Polyol vor der Faserimprägnierung verarbeitet werden. Die 2-Komponenten-Mischanlage der Firma Dekumed, Bernau, wird zum Mischen und Fördern der PUR-Bestandteile verwendet (Abb. 6.9). Zahnradpumpen fördern die Einzelkomponenten im definiert eingestellten Mischungsverhältnis aus den Vorratsbehältern volumengesteuert in Druckleitungen zum Mischkopf. Dort werden sie mit einem dynamisch drehenden Statikmischer vermengt und über eine Schlauchleitung in die Injektionsbox gepumpt. Die homogene Vermischung der Bestandteile vor der Injektion ist zwingend erforderlich,

da das stöchiometrische Reaktionsverhältnis eingehalten werden muss. Ohne sichergestellte Vermischung können die von den Herstellern angegebenen Materialkennwerte der Matrix nicht eingehalten werden und es kann zu einem vorzeitigen Versagen des kompletten Bauteils kommen.

Die Verarbeitung von Polyurethanen bietet nach Schleiermacher den Vorteil, dass höhere Ziehgeschwindigkeiten in der Pultrusion erreicht werden können. Höhere Ziehgeschwindigkeiten bedeuten aber auch bei gleicher Injektionsboxlänge kürzere Imprägnierungszeiten. Nach dem Gesetz von Darcy gibt es bei Polyurethanen nur die Möglichkeit der Druckerhöhung zur Beeinflussung der Imprägnierung. Die Matrix kann weder erwärmt werden, da ansonsten die Verarbeitungszeit noch weiter reduziert werden würde, noch kann durch Umlenkungen innerhalb einer Injektionsbox die Faserstruktur aufgelockert werden. Eine bloße Erhöhung des Injektionsdrucks würde aber zu einem Herausfließen der Matrix aus der Injektionsbox an der Fasereinzugsseite führen.

Eine Erhöhung des Imprägnierdrucks lässt sich jedoch über eine konisch verengende Kavität innerhalb der I-Box erreichen. Beim Fasereinlauf hat die Kavität einen mehrfach vergrößerten Querschnitt, so dass Matrix im Überschuss vorhanden ist. Die Fasern sind homogen über den Querschnitt verteilt. Eine Makroimprägnierung der Rovings ist leicht möglich. Beim weiteren Einlauf der Fasern werden diese kontinuierlich auf das spätere Profilmaß komprimiert. Durch den entstehenden Kompressionsdruck wird die Matrix zwischen die Filamente gepresst. Überschüssige Matrix fließt entgegen der Zugrichtung zurück zum Fasereinzug und imprägniert erneut die Rovings.

Der Kompressionsdruck ist abhängig von der Steigung in der Kavität. Eine hohe Steigung resultiert in einem hohen Druck. Gleichzeitig wird jedoch das Füllvolumen erhöht und es besteht die Gefahr, dass überschüssige Matrix in der Kavität aushärtet und sich eine Kavitätsverengung unter Reduzierung des Kompressionsdrucks ergibt.

Die realisierte I-Box wurde nach Vorgaben der BMS gefertigt. Der I-Box ist eine Führungsplatte vormontiert, die die Rovings bündelt und über die Querschnitte der Kavitäten verteilt, um Totwassergebiete zu vermeiden (Abb. 6.10). Wie in Vorversuchen gezeigt, kann die Injektionsbox grundsätzlich auch für andere Matrices verwendet werden, wenn beispielsweise feuchtigkeitsempfindliche, hochreaktive oder geruchsintensive Matrices in einem geschlossenen System verarbeitet werden müssen.

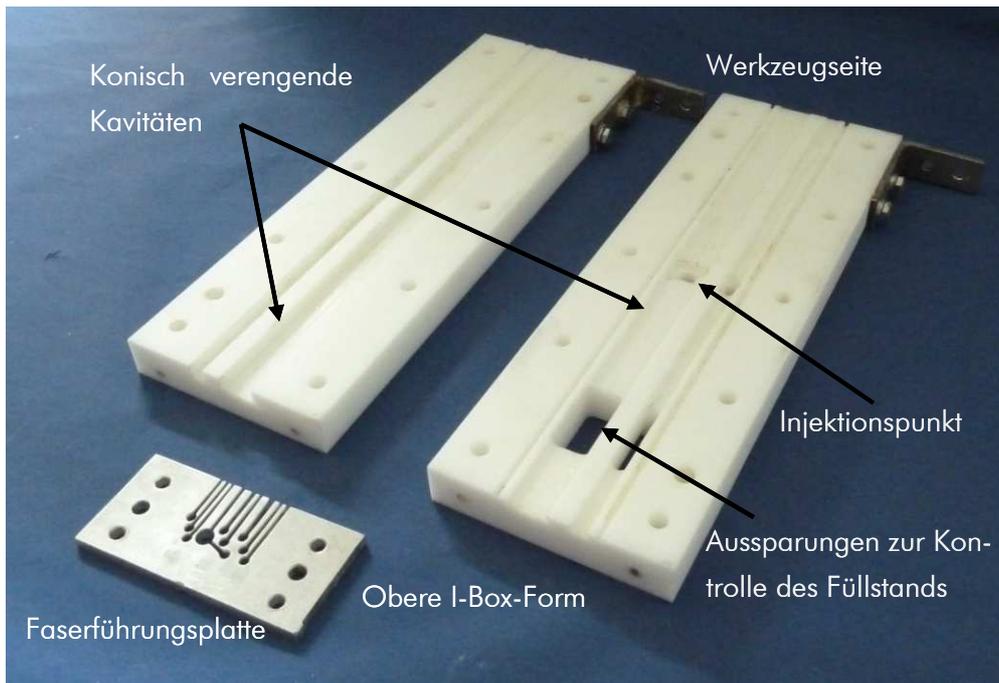


Abb. 6.10: Injektionsbox mit Faserführungsplatte

6.5 Profilwerkzeug

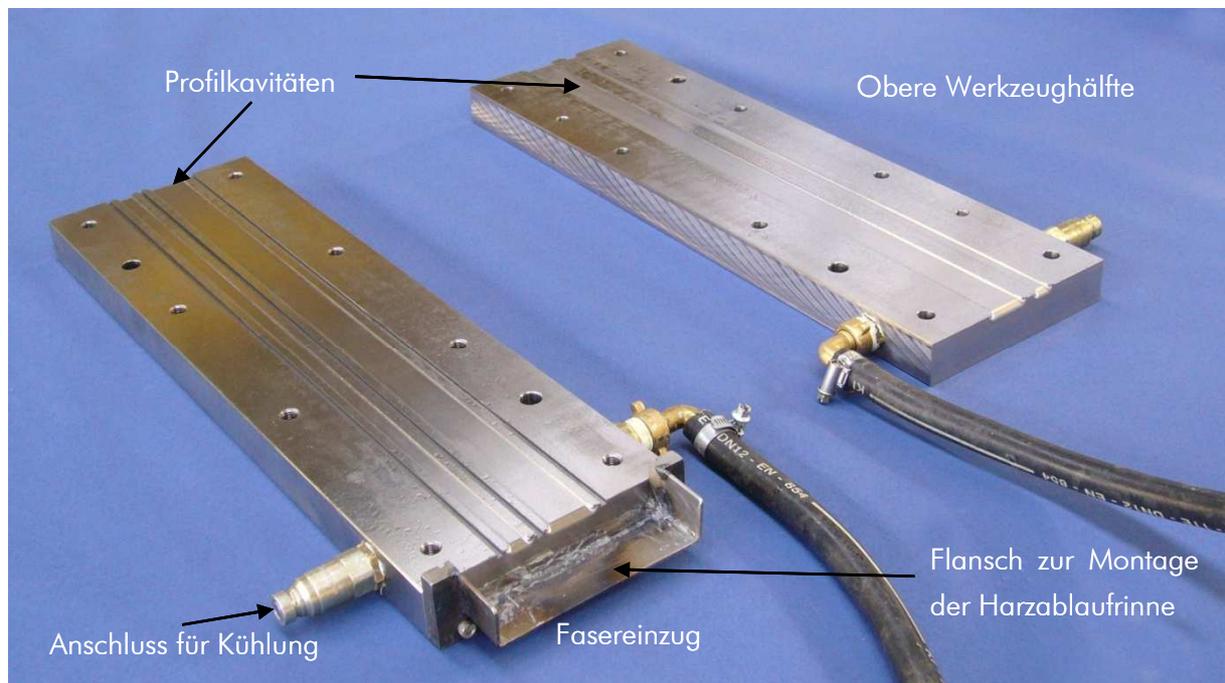


Abb. 6.11: Pultrusionswerkzeug zur Probekörperherstellung

Es wurde ein 2-fach-Werkzeug konstruiert, mit dem Profile für Prüfkörper der Dreipunkt-Biegeprüfung nach DIN EN ISO 14 130, der Zugscherprüfung nach DIN 65 143 und der Zugprüfung nach DIN EN ISO 527-5 ohne weitere maschinelle Bearbeitung hergestellt werden können (Abb. 6.11). Die Kavitäten haben in Anlehnung an die jeweiligen Prüfnormen eine Geometrie von 10x2 mm und von

25×2 mm mit einem notwendigen Kantenradius von $R = 1$ mm. Die Regeneratfasern können geometrisch bedingt nur mit Radien versehene Kanten ausfüllen. Bei der Pultrusion muss weiterhin vermieden werden, dass Matrix in Bereichen ohne Fasern an der Werkzeugwand aushärtet und somit die Kavität verkleinert. Daher werden hohe Faservolumenanteile $> 60\%$ realisiert, damit der aufgebrachte Kompressionsdruck in einer hohen Normalkraft zur Werkzeugwand resultiert. Beim Ziehen der Fasern durch das Werkzeug entsteht eine hohe Reibkraft, so dass am Werkzeug anhaftende Matrix kontinuierlich mit den Fasern aus dem Werkzeug gezogen wird.

Entgegen der DIN 65 143 beträgt die Prüfkörperdicke statt vier nur zwei Millimeter. Diese Abweichung ist notwendig, um beide Profile mit gleicher Ziehgeschwindigkeit herstellen und aus diesen Profilen auch Probekörper für die Zugprüfung entnehmen zu können. Eine Anpassung beider Profildicken auf 3 mm hätte in der Zugprüfung zu einem Herausrutschen der Probekörper aus der Klemmung führen können. Die Ergebnisse wären folglich unbrauchbar gewesen.

An der Fasereinzugsseite befinden sich zwei Kühlbohrungen mit einem Durchmesser von 20 mm zur Einstellung einer definierten Temperatur an der Stirnfläche des Werkzeugs. Die Werkzeugkühlung ist erforderlich, da überschüssige Matrix an der Stirnfläche von den Fasern abgestripen wird und zurück in das Harzbad fließt. Ohne Kühlung würde sich die Matrix und die Harzablauffrinne kontinuierlich erwärmen und somit die Verarbeitungszeit und die Viskosität der Matrix mindern.

Das Werkzeug hat die Maße 500×170×60 mm und wurde im Schleifverfahren aus Werkzeugstahl 1.2312 mit anschließender Verchromung, um die Reibung zwischen aushärtender Matrix und Werkzeug zu verringern, gefertigt.

6.6 Prozessparameter und Nachweisführung

Grundsätzlich wird ein technischer Prozess durch Einfluss- und Zielgrößen sowie den Materie- oder Informationszu- und -abflüssen beschrieben. Die Einflussgrößen können in einstellbare Steuergrößen und nicht beeinflussbare Störgrößen unterschieden werden. Die Steuergrößen bei der Standard-Pultrusion sind hauptsächlich Ziehgeschwindigkeit, Temperaturen in den Heizzonen und Faservolumenanteil. Der realisierte Versuchsaufbau der Regeneratfaser-Pultrusion ermöglicht zudem die Variation der Steuergrößen

- Haftvermittler und -konzentration
- Tauchstrecke in den Lösemittelbädern
- Länge und Kavitätszahl des Trocknungswerkzeuges
- Abstand des Trocknungswerkzeuges zum Harzbad oder zur I-Box
- Harzbadtemperatur

Zielgrößen in der Pultrusion sind hauptsächlich Oberflächenqualität, mechanische Kennwerte und Kosten. In dieser Arbeit wird die Faser-Matrix-Haftung bei einem für die Pultrusion notwendigen und fortwährend konstanten Faservolumenanteil als die wesentliche Zielgröße definiert.

Wie in der Abbildung 6.1 zu Beginn des Kapitels dargestellt wurde, beeinflusst die Steuergröße Ziehgeschwindigkeit alle Prozessschritte innerhalb des Pultrusionsverfahrens. Je nach Geschwindigkeit verweilen die Fasern unterschiedlich lange in den einzelnen Stationen. Sie muss allerdings an die Reaktivität der Matrix und an die Werkzeugtemperatur angepasst werden. Bei einem zu schnellen Ziehen könnte die Matrix nicht ausgehärtet sein und das Profil wäre nicht formstabil. Bei einem zu langsamen Ziehen, könnte das Profil zu früh aushärten, so dass eine unzulässig hohe Reibkraft im Werkzeug entstünde, die größer als die Zugkraft der Zieheinheit wäre und somit der Pultrusionsprozess stoppen könnte.

Nachweisführung

Zur Nachweisführung ist üblicherweise die statistische Versuchsplanung zu verwenden. Nach Kleppmann wird dadurch mit möglichst wenigen Versuchen der Zusammenhang zwischen Einflussgrößen und Zielgrößen ermittelt. Er empfiehlt die gleichzeitige Änderung von mehreren Steuergrößen zur Reduzierung des Arbeitsaufwandes [Kle08]. Die Wechselwirkungen der genannten Faktoren auf die Faser-Matrix-Haftung kann allerdings in dieser grundlagenorientierten Arbeit nicht abgeschätzt werden, da erstmalig Regeneratfasern mit Haftvermittlern und Duroplasten verarbeitet werden und noch keine weiteren Erfahrungswerte vorliegen. Eine Fehlinterpretation der Versuchsergebnisse könnte die Folge sein.

Wichtigste Einflussgrößen auf die Faser-Matrix-Haftung sind die Haftvermittler und deren Konzentrationen sowie die Matrices. Andere Steuergrößen beeinflussen die Faser-Matrix-Haftung weniger und werden daher in Vorversuchen für jede einzelne Steuergröße experimentell ermittelt:

- Die Tauchstrecke im Lösemittel-Haftvermittlerbad soll mit 1000 mm maximal sein, um eine möglichst lange Verweildauer der Fasern im Bad zu erzeugen.
- Die Fasertrocknung soll den Fasern die Feuchtigkeit optimal entziehen, um Poren zu minimieren. Dazu wird das 800-mm-Trocknungswerkzeug verwendet und die Fasern durch drei Ebenen innerhalb des Werkzeugs geführt.
- Der Abstand der Fasertrocknung zum Harzbad wird auf 600 mm bestimmt. Bei dieser Länge sind die Fasern auf RT abgekühlt, so dass sie die Harzmasse im Bad nicht erwärmen und die Viskosität in Abhängigkeit der Pultrusionsdauer reduzieren.
- Die Ziehgeschwindigkeit ist abhängig von der Werkzeugtemperatur, diese wiederum vom Harzsystem. In den Versuchen ist für jede Matrix eine optimale Kombination von Temperatur und Geschwindigkeit herauszuarbeiten, so dass die Profile nach dem Verlassen des Werkzeugs vollständig ausgehärtet sind.
- Das Optimum des Faservolumengehalts liegt bei 68 %. Unterhalb dieses Wertes ist die Oberfläche der Profile ungleichmäßig und Anhaftungen im Werkzeug führen zu variierenden Profilquerschnitten. Oberhalb von 68 % berühren sich die Fasern an vielen Stellen. Dieses führt zu geringeren mechanischen Kennwerten und makroskopisch betrachtet zu einer schlechteren Faser-Matrix-Haftung.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick zu den Parametervariationen:

Tabelle 6.1: Parametervariationen der Viskosefaser-Pultrusion

Steuergröße	Faktoren	Beschreibung
Matrix	4	Amin-EP, Anhydrid-EP, PUR, UP
Haftvermittler	5	kein HV, HV I, HV II und HV III, Isocyanat
Haftvermittlerkonzentration	3	2, 5 und 8 g/l Lösemittel entsprechen 0,29, 0,72 und 1,15 Gew.-%

Ein vollfaktorieller Versuchsplan ergibt unter der Berücksichtigung, dass der Haftvermittler Isocyanat ausschließlich mit PUR verarbeitet wird und die Konzentrationen nur bei Nutzung der Haftvermittler geändert werden können, 43 verschiedene Parametereinstellungen.

Zum Ausschluss eines systematischen Prozessfehlers werden nach Empfehlungen Kleppmanns in den Versuchen die Variation der Haftvermittler in unterschiedlichen Konzentrationen pro Matrixsystem statistisch geändert.

7 Analyse des Verbundwerkstoffs

Das Werkstoffverhalten der mit der Pultrusion gefertigten Probekörper wird durch unterschiedliche Prüf- und Analysemethoden nach Abb. 7.1 beschrieben.

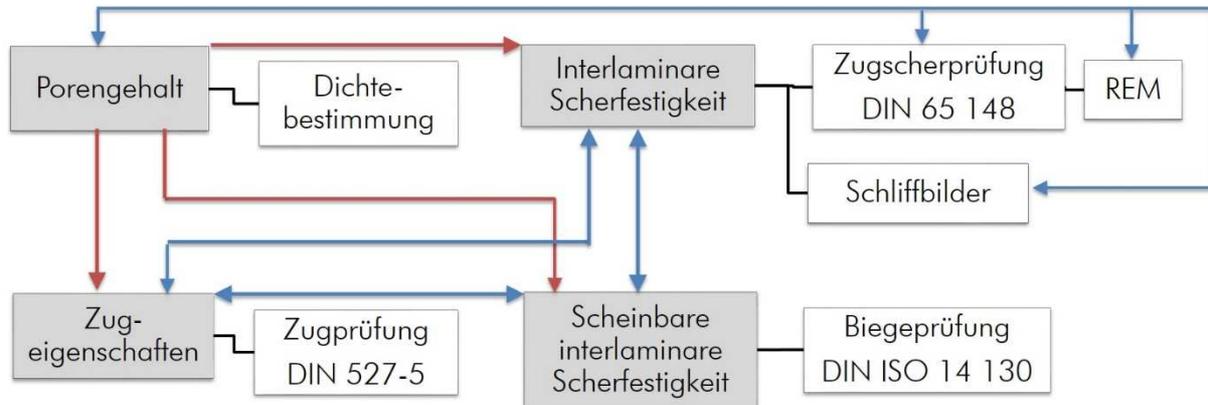


Abb. 7.1: Darstellung der Analysemethoden, deren Abhängigkeiten und Korrelationen bei RFK

Die Abbildung zeigt Abhängigkeiten und mögliche wechselseitige Beziehungen der ermittelten Ergebnisse. Demnach kann der Porengehalt, der über die Dichte der Proben bestimmt wird, einen Einfluss auf die Scherfestigkeiten und die Zugeigenschaften haben.

Die interlaminaire Scherfestigkeit (ILS) beschreibt indirekt die Faser-Matrix-Haftung, die neben der Faserorientierung und dem Faservolumengehalt als eine der wichtigsten Einflussgrößen der mechanischen Kennwerte bei faserverstärkten Kunststoffen gilt. Zur Ermittlung der ILS wird die Zugscherprüfung nach DIN 65 148 genutzt. Von den Bruchflächen dieser Probekörper werden REM-Aufnahmen genommen und der Querschnitt ungeprüfter Proben über Schliffbilder analysiert, um die Faser-Matrix-Haftung und die Qualität der Imprägnierung optisch begutachten zu können. Mögliche Korrelationen zwischen dem Porengehalt, den Ergebnissen der ILS-Prüfung, den REM-Aufnahmen und den Schliffbildern sollen in einer Bewertung des Werkstoffs diskutiert werden.

Die Biegeprüfung nach DIN EN ISO 14 130 dient der Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit (ILSS). Es soll geprüft werden, ob Korrelationen zwischen den zwei Scherfestigkeitsprüfungen vorhanden sind und ob diese in Einklang mit den Ergebnissen der Zugprüfung nach DIN EN ISO 527-5 stehen.

Die Betrachtung des Feuchteverhaltens des Werkstoffs, welche nicht in der Abbildung dargestellt ist, erfolgt anhand gesättigter Proben und wird im Abschnitt 7.5 beschrieben. Die Kenntnis der Auswirkung von Feuchtigkeit auf die mechanischen Kennwerte und das Quellverhalten des Werkstoffs ist von hoher Bedeutung, da die Fasern während der Pultrusion getrocknet werden und bereits im Normklima erneut Feuchtigkeit aufnehmen.

Die abschließende Beurteilung des Werkstoffs und die Aufstellung einer Prozess-Werkstoffkennwerte-Beziehung erfolgt am Ende dieses Kapitels.

7.1 Porengehaltsbestimmung

Die Bestimmung des Porengehalts erfolgt durch Gewichts- und Volumenermittlung von maximal getrockneten Proben, um eine Verfälschung durch feuchteaufnahmebedingtes Quellen auszuschließen. Dazu wird zuerst bei einem konstanten theoretischen Faservolumenanteil von 68,1 % bezogen auf den Kavitätsquerschnitt von 49,14 mm² über den realen Profilquerschnitt ein tatsächlicher Faseranteil festgestellt (7.1). Über die Dichte der Einzelkomponenten und das Volumen der Probe wird ein theoretisches Probengewicht ermittelt (7.3). Die Division des realen Probengewichts durch das theoretische gibt den Porenanteil bezogen auf den Profilquerschnitt an (7.4).

$$\Phi_{F,real} = \frac{49,14\text{mm}^2}{A_{Pro,real}} \cdot 68,1\% \quad (7.1)$$

$$\Phi_{H,real} = 100 - \Phi_{F,real} \quad (7.2)$$

$$m_{Pro,theo} = (\Phi_{F,real} \cdot \rho_F + \Phi_{H,real} \cdot \rho_H) \cdot 10^{-6} \cdot A_{Pro,real} \cdot l_{Pro,real} \quad (7.3)$$

$$\Phi_P = \left(1 - \frac{m_{Pro,real}}{m_{Pro,theo}} \right) \cdot 100\% \quad (7.4)$$

$\Phi_{F,real}$: realer Faservolumengehalt im Zugscherprofil [%]

$A_{Pro,real}$: Querschnitt des Profils [mm²]

$\Phi_{H,real}$: realer Harzvolumengehalt [%]

$m_{Pro,theo}$: theoretisches Gewicht der Probe [g]

ρ_F : Dichte der Faser = 1,5 g/cm³

ρ_H : Dichte des Harzes [g/cm³]

$l_{Pro,real}$: Länge der Probe [mm]

Φ_P : Porengehalt im Profil [%]

Die folgende Tabelle zeigt vergleichend die Dimensionen und darüber die ermittelten Porengehalte unbehandelter RFK-Proben an.

Tabelle 7.1: Maße und Porengehalte unbehandelter RFK-Proben

	Breite [mm]	Höhe [mm]	Poren [%]	Standardabweichung [%]
RF-Amin-EP	24,79	2,03	5,50	0,41
RF-Anhydrid-EP	24,60	2,07	3,78	1,58
RF-PUR	25,10	2,05	8,81	0,51
RF-UP	24,99	2,07	10,74	2,67

Nach dieser Tabelle weisen RF-PUR und RF-UP einen hohen Anteil an Poren auf. Allerdings bestätigen Schliffbilder der jeweiligen Faser-Matrix-Kombinationen die rechnerische Ermittlung nicht. Lediglich bei RF-PUR (Abb. 7.2 C) sind Poren zu erkennen, die jedoch nicht 8 % des Profilquerschnitts abdecken.

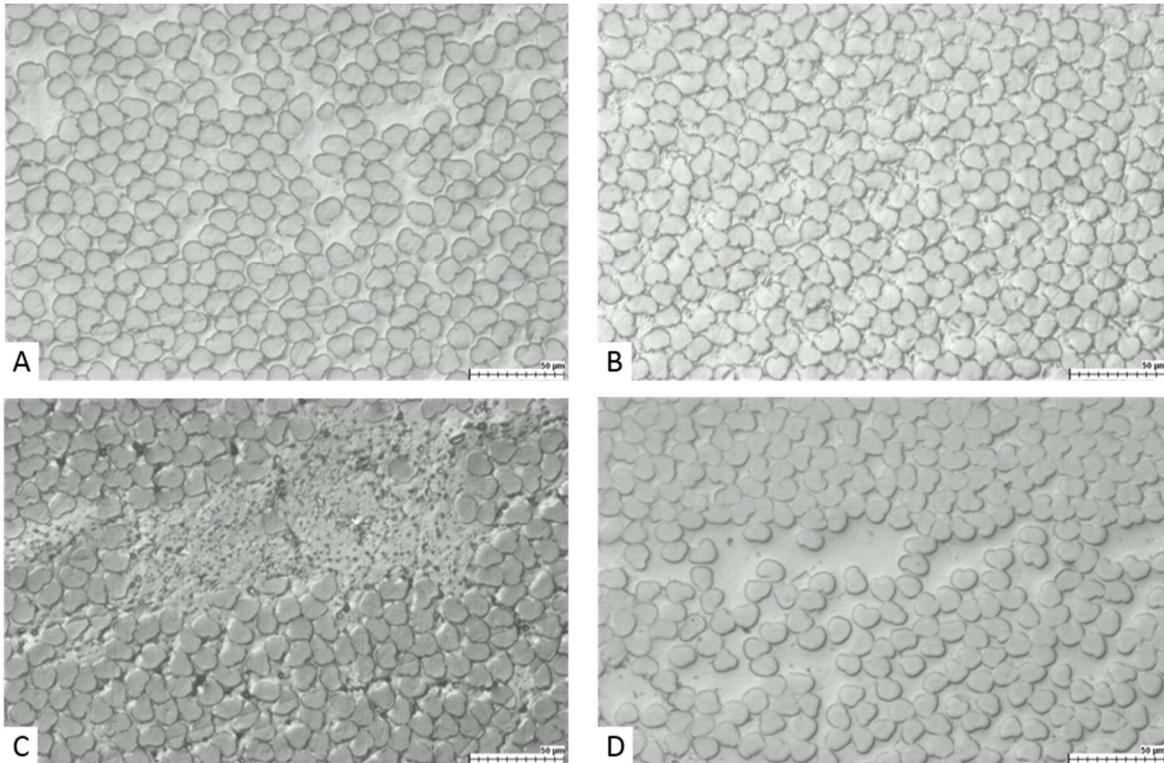


Abb. 7.2: Schliffbilder von RF-Amin-EP (A), RF-Anhydrid-EP (B), RF-PUR (C) und RF-UP (D) zur Visualisierung von Poren

Dieser scheinbare Widerspruch zwischen dem rechnerisch ermittelten und dem tatsächlich sichtbaren Porengehalt basiert auf den während der Pultrusion auf die Fasern einwirkenden Kräften und den daraus resultierenden Effekten:

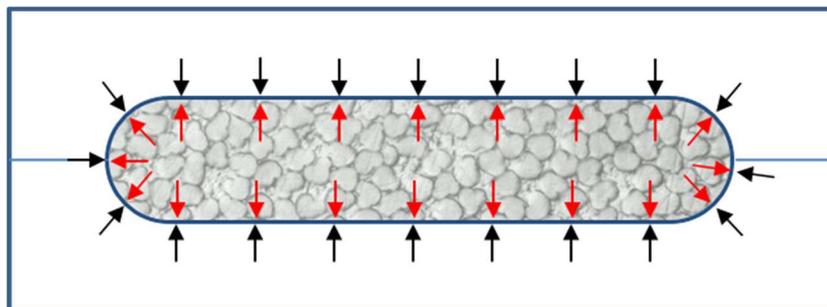


Abb. 7.3: Kompressionskräfte während der Pultrusion

Während des Ziehens der imprägnierten Fasern durch das Werkzeug werden die Fasern kompaktiert und komprimiert (Abb. 7.3). In Abhängigkeit der Kompression und der Klebneigung des Matrixsystems zur Werkzeugwand entsteht beim Ziehen der Fasern durch das Werkzeug eine Gleitreibungskraft, die der Zugkraft der Zieheinheit entgegengesetzt ist und von den Fasern übertragen wird. Die Fasern dehnen sich und werden gleichzeitig aufgrund der negativen Querdehnung zusätzlich zur

bereits bestehenden Komprimierung im Querschnitt reduziert. Im Pultrusionswerkzeug härtet die umgebende Matrix und fixiert die Fasern in ihrer Lage. Die inneren Zugspannungen in Faserrichtung und Druckspannungen in radialer Richtung der Fasern verringern sich, wenn das Profil das Werkzeug verlässt und sich die Fasern gegen die umgebende Matrix rückdehnen können. Dieser innere Spannungsabbau führt zu einer Vergrößerung des Profilquerschnitts.

In der Profillbreite wird diese allerdings von der Kavitätsverengung durch Matrixanhaftungen am Werkzeug überlagert. Es ist somit nicht eindeutig bestimmbar, welche Breite das Profil beim Verlassen des Werkzeuges aufwies. Die rechnerische Bestimmung bietet daher, wie auch andere Verfahren über die Dichte- und der Faservolumengehaltsbestimmung, keine gesicherte Methode zur Ermittlung der Porengehalte. Die Ergebnisse sind daher zu verwerfen und nicht weiter in die Begutachtung des Werkstoffs einzubeziehen. Die Bewertung der Imprägnierqualität erfolgt somit für jede Faser-Matrix-Kombination ausschließlich anhand von Schlibbildern im folgenden Abschnitt, da eine optische Auswertung über den Schwarz-Weiß-Kontrast nicht möglich ist.

7.2 Interlaminare Scherfestigkeiten im Normklima

Aus den gefertigten Profilen werden Prüfkörper zur Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeiten entnommen. In die Probekörper der Zugscherprüfung werden die Nuten mit einem Kreissägeblatt eingesägt, um ein Ausfransen der Kerbe zu verhindern. Aufgrund der reduzierten Probekörperdicke reißen die Fasern im Bereich der Nuten bei der nach DIN 65 148 vorgeschriebenen Scherfläche von $25 \times 12,5$ mm, ohne dass ein Scherversagen eintritt. Daher wird der Nutabstand von 12,5 auf 7,5 mm reduziert. Die Prüfkörper der Zug-Scherprüfung werden mit einer konstanten Geschwindigkeit von 2 mm/min bis zum korrekten Scherversagen belastet. Dabei zeichnet die Zugprüfmaschine kontinuierlich die benötigte Kraft auf. Die maximale Scherspannung im Moment des Versagens ist der Quotient aus der maximalen Kraft und der Scherfläche des Probekörpers und wird nach Formel (2.3) berechnet.

Prüfkörper der Dreipunkt-Biegeprüfung werden nach DIN ISO 14 130 mit konstanter Geschwindigkeit von 1 mm/min ebenfalls bis zum Versagen belastet. Die scheinbare interlaminare Scherspannung τ als Maß für die Faser-Matrix-Haftung wird mit Formel (2.2) berechnet.

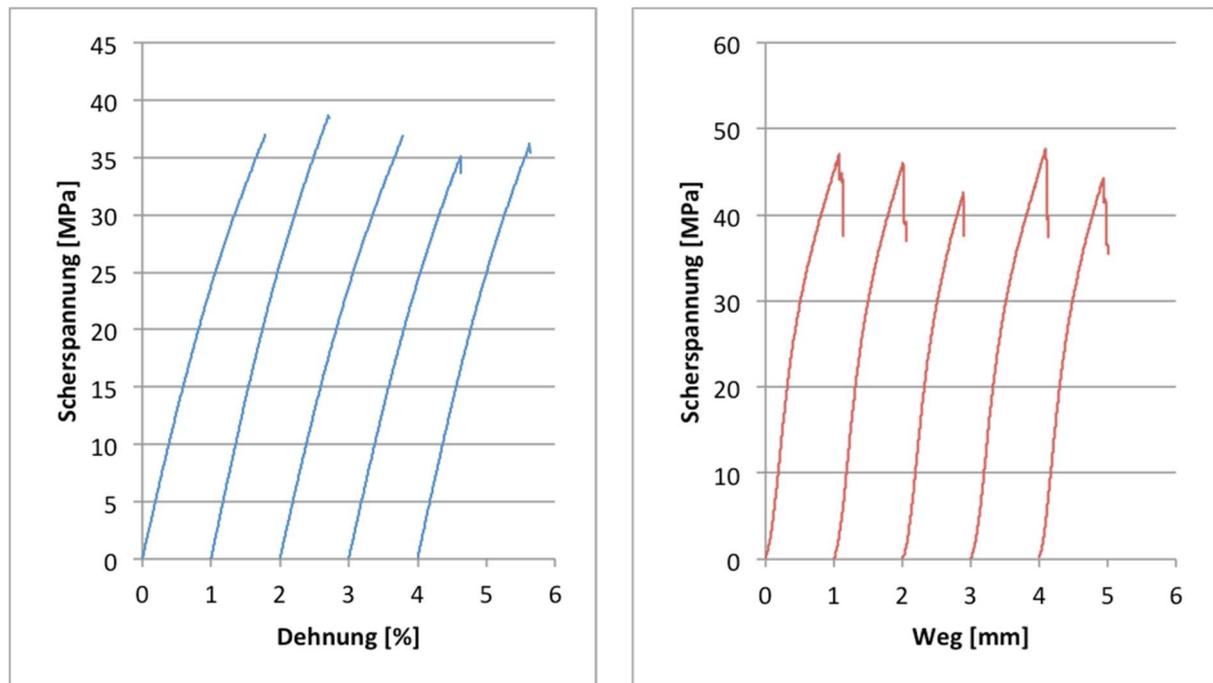


Abb. 7.4: Spannungsverläufe während der Prüfungen von unbehandelten RF-Anhydrid-EP-Proben

Abb. 7.4 zeigt die Spannungsverläufe in beiden Prüfmethoden am Beispiel vom unbehandelten RF-Anhydrid-EP. Zur besseren Darstellung sind die einzelnen Kurven jeweils versetzt gezeigt. Bei beiden Prüfungen sind zu Beginn die Verhältnisse zwischen Scherspannung und Dehnung bzw. Scherspannung und Durchbiegung (= Weg der Druckfinne) konstant. Erst ab einer bestimmten Durchbiegung nimmt bei der Biegeprüfung die Steigung der Kurven ab. Wie bereits im Kapitel 5.1 beschrieben, ändert sich das Materialverhalten der Regeneratfasern ab ca. 1 % Dehnung von elastisch zu entropieelastisch mit einer reduzierten Zugsteifigkeit. Bei der Biegeprüfung wird der untere Bereich der Werkstoffprobe einer Zugbelastung ausgesetzt, so dass der Einfluss des mechanischen Verhaltens der Faser auf den Spannungsverlauf deutlich größer als bei der Zugscherprüfung ist.

In den folgenden Untersuchungen werden zuerst der Einfluss der Pultrusionsparameter und anschließend der Einfluss der verwendeten Haftvermittler in Kombination mit den ausgewählten Matrices auf die interlaminaeren Scherfestigkeiten dargestellt. Die optischen Analysen dienen der Interpretation der Ergebnisse und der Prüfung, ob Korrelationen zu den Scherfestigkeitsergebnissen bestehen.

7.2.1 Einfluss der Pultrusionsparameter

Die analysierten Pultrusionsparameter sind Variationen im Faservolumengehalt und die Änderung der Harzbadtemperatur. Eine Zugabe von Haftvermittlern erfolgt dabei nicht.

Faservolumengehalt

Nach der statistischen Versuchsplanung beginnend bei 70 % wird der Faservolumengehalt im Bereich zwischen 64 und 72 % variiert. Höhere Faservolumengehalte können nicht mehr durch das Profilwerkzeug gezogen werden. Bei niedrigeren Faseranteilen führen Harzanhäufungen im Werkzeug

zu einer zeitabhängigen Verengung des Profilquerschnitts mit ungleichmäßigen Abmessungen und einem im Profil ansteigenden Faservolumengehalt.

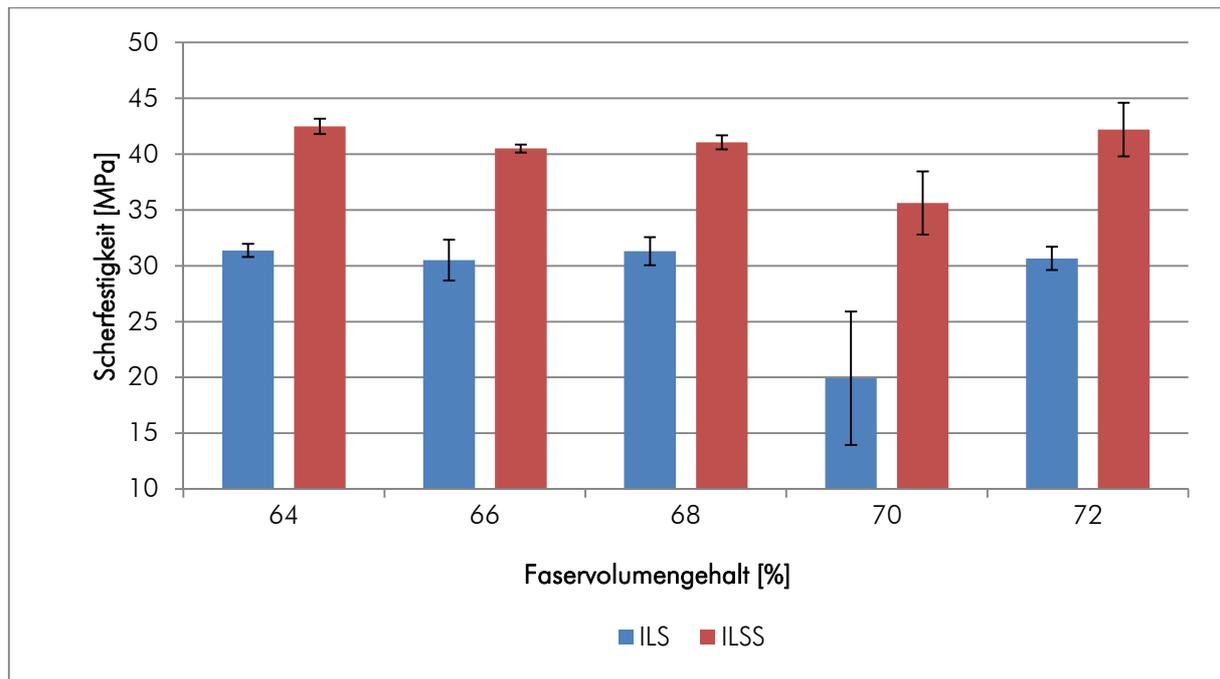


Abb. 7.5: Scherfestigkeiten von unbehandeltem RF-Amin-EP in Abhängigkeit des Faservolumengehalts

Wie Abb. 7.5 zu entnehmen ist, kann bei den unbehandelten RFK keine Abhängigkeit der Scherfestigkeit vom Faservolumengehalt festgestellt werden. Die Werte der Zugscher-Prüfung liegen zwischen 30,6 und 31,5 MPa, die der Biege-Prüfung zwischen 40,5 und 42,5 MPa. Bei einem Faservolumengehalt von 70 % ist eine deutliche Verringerung der interlaminaeren Scherfestigkeit mit einer hohen Standardabweichung erkennbar. Der Grund hierfür ist ein Temperaturabfall zu Beginn der Pultrusion in der Fasertrocknung mit einem resultierenden höheren Restfeuchtegehalt der Fasern. Nach der stationären Aufheizung des Werkzeugs werden kontinuierlich normalfeuchte Fasern hindurch geführt, was einen Wärmeentzug durch die Verdunstung der Feuchtigkeit zur Folge hat. Die Regelung der Anlage benötigt einige Minuten zum Erreichen der Solltemperatur, so dass anschließend keine Reduzierung der Scherfestigkeit festzustellen ist.

Der zeitabhängig verringerte Restfeuchtegehalt zu Beginn der Pultrusion wirkt sich direkt auf die Scherfestigkeit und deren Standardabweichung sowie auf die geometrischen Abmessungen der Proben aus. Durch den hohen Porengehalt, verursacht durch die Restfeuchtigkeit in den Fasern, variiert die Probendicke zwischen 2,26 und 2,11 mm und weicht damit deutlich von der mittleren Dicke der anschließend gefertigten Profile mit 2,03 mm ab. Aufgrund der Gleichmäßigkeit aller anderen Faservolumengehalte ist zu erwarten, dass bei einem FVG von 70 % und einer korrekten Fasertrocknung ähnliche Scherfestigkeitswerte erreicht worden wären.

Die Profile mit einem FVG von 68 % zeichnen sich durch eine glatte Oberfläche, eine gleichmäßige Profilgeometrie und geringfügig höhere ILS-Werte als die Proben mit einem FVG von 66 % aus. Die Herstellung der Profile mit einem hohen Faservolumengehalt von 72 % kann bei den anderen

Matrices mit einer möglicherweise höheren Klebneigung zur Werkzeugwand zu einem Prozessabbruch durch Reißen der Fasern führen, so dass eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse nicht mehr gegeben wäre.

Als Konsequenzen aus den Ergebnissen und zur Einhaltung eines stabilen Prozesses werden die auf den ersten Metern noch mit einem hohen Restfeuchtegehalt versehenen Fasern bei weiteren Versuchen nicht zur Analyse der hergestellten Verbundwerkstoffe verwendet. Zudem wird in allen weiteren Profilen ein Faservolumengehalt von 68 % eingestellt.

Harzbadtemperatur

Die Harzbadtemperatur kann zur Verringerung der Viskosität und nach dem Gesetz von Darcy zur Beschleunigung der Imprägnierung erhöht werden. Für die Versuche wird als Matrix Amin-EP verwendet. Die Ergebnisse können auf Anhydrid-EP übertragen werden, welches bei Temperaturen zwischen 40 und 60 °C einen ähnlichen Viskositätsverlauf wie Amin-EP bei Temperaturen zwischen 25 und 45 °C hat.

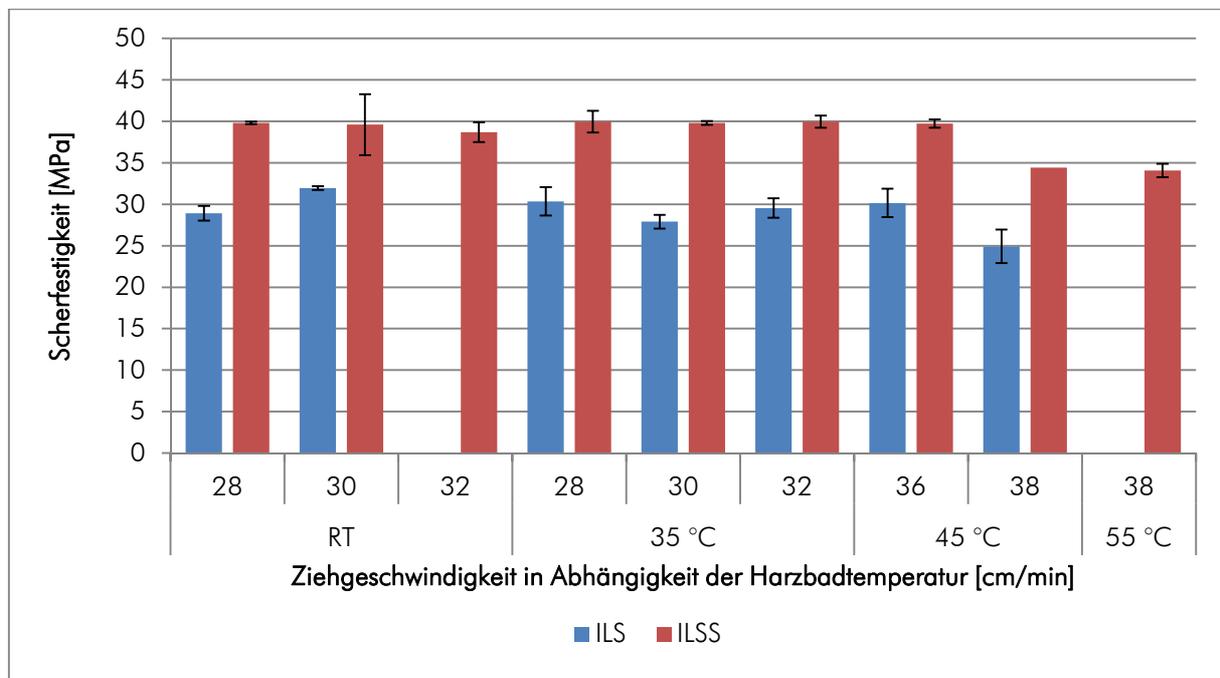


Abb. 7.6: Scherfestigkeiten von unbehandeltem RF-Amin-EP in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit bei variierter Harzbadtemperatur

Abb. 7.6 stellt die Scherfestigkeiten von RF-Amin-EP bei unterschiedlichen Harzbadtemperaturen dar. Die Temperaturerhöhung des Bades resultiert bei gleichbleibenden Werkzeugparametern in einer früheren Aushärtung mit deutlich gesteigerten Reibkräften im Werkzeug. Die Ziehgeschwindigkeit muss daher angepasst und erhöht werden, um ein Reißen der Fasern zwischen Zieheinheit und Werkzeug zu vermeiden.

Die Prüfverfahren zeigen eine Minderung der Scherfestigkeiten ab einer Temperatur von 45 °C. Hohe Matrixtemperaturen und die notwendigerweise erhöhte Ziehgeschwindigkeit resultieren DSC-Messungen zur Folge in einer unvollständigen Aushärtung der Matrix in der Profilmittte mit einhergehen-

der Erhöhung der Bruchdehnung. Bei der ILSS-Prüfung kann daher bei 80 % der Proben kein definierter Kraftabfall gemessen werden (vgl. Abb. 7.10, S. 93). Aus diesem Grund liegen teilweise keine Prüfergebnisse für die jeweiligen Parameter vor (40 cm/min bei 45 und 55 °C). Die hohe Standardabweichung bei einer Ziehgeschwindigkeit von 30 cm/min bei raumtemperaturwarmem Harz basiert auf dem vorzeitigen Versagen eines einzelnen Prüfkörpers.

Den Ergebnissen ist zu entnehmen, dass die Scherfestigkeit der hergestellten Profile nicht durch eine Matrixerwärmung gesteigert werden kann. Ohne Anpassen der Werkzeugtemperatur besteht lediglich eine Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit von der Harzbadtemperatur. Weiterhin wird bei einer erhöhten Harzbadtemperatur die Variabilität der Ziehgeschwindigkeit eingeschränkt und muss noch genauer eingestellt werden.

Für optimale mechanische Eigenschaften der faserverstärkten Profile ist folglich die Matrix innerhalb des Werkzeugs vollständig auf die notwendige Reaktionstemperatur zu erwärmen und die Reaktion sollte innerhalb des Werkzeugs abgeschlossen sein.

7.2.2 Einfluss des Matrixsystems in Abhängigkeit des Haftvermittlers

7.2.2.1 Amin-EP

Unbehandelte RFK mit Amin-EP-Matrix weisen eine ILS von 31,3 und eine ILSS von 41,1 MPa auf. Zur Visualisierung der Imprägnierqualität und zur Beurteilung der Faser-Matrix-Haftung werden Mikroskopiebilder von Profilquerschnitten und REM-Aufnahmen der Scherfläche von Zugscher-Proben erstellt.

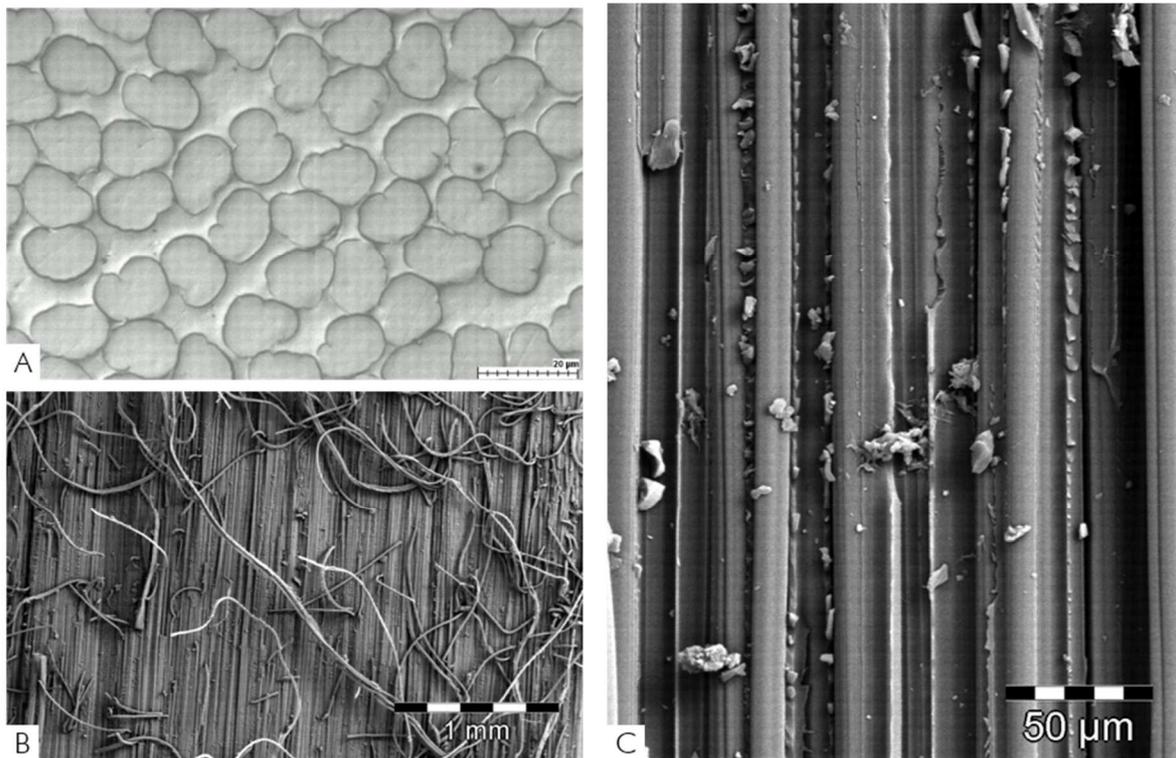


Abb. 7.7: Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B und C) von RF-Amin-EP ohne Haftvermittler

Das Schliffbild in Abb. 7.7 A zeigt in Matrix eingebettete Viskosefasern, die aufgrund des hohen Faseranteils teilweise sehr dicht aneinander liegen. Anhand des Schliffbildes kann jedoch nicht festgestellt werden, ob sich Matrix in diesem Grenzbereich befindet. In der REM-Aufnahme (Abb. 7.7 B) sind auf der Bruchfläche ungeordnet liegende Fasern zu erkennen. Sie sind ein deutlicher Hinweis auf eine geringe Faser-Matrix-Haftung und eine nicht optimale Imprägnierung, da die Fasern ansonsten fest in der Matrix eingebettet wären. Die detaillierte Aufnahme (Abb. 7.7 C) bestätigt, dass auf den nackten Fasern keine Harzanhaftungen vorhanden sind. Eine zusätzliche Faserbehandlung zur Erhöhung der Faser-Matrix-Haftung ist daher notwendig.

Eine Scherfestigkeitsverbesserung durch die Verwendung von verschiedenen Haftvermittlern ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Dabei beträgt die Ziehgeschwindigkeit 32 cm/min und die Harzbadtemperatur entspricht der Raumtemperatur.

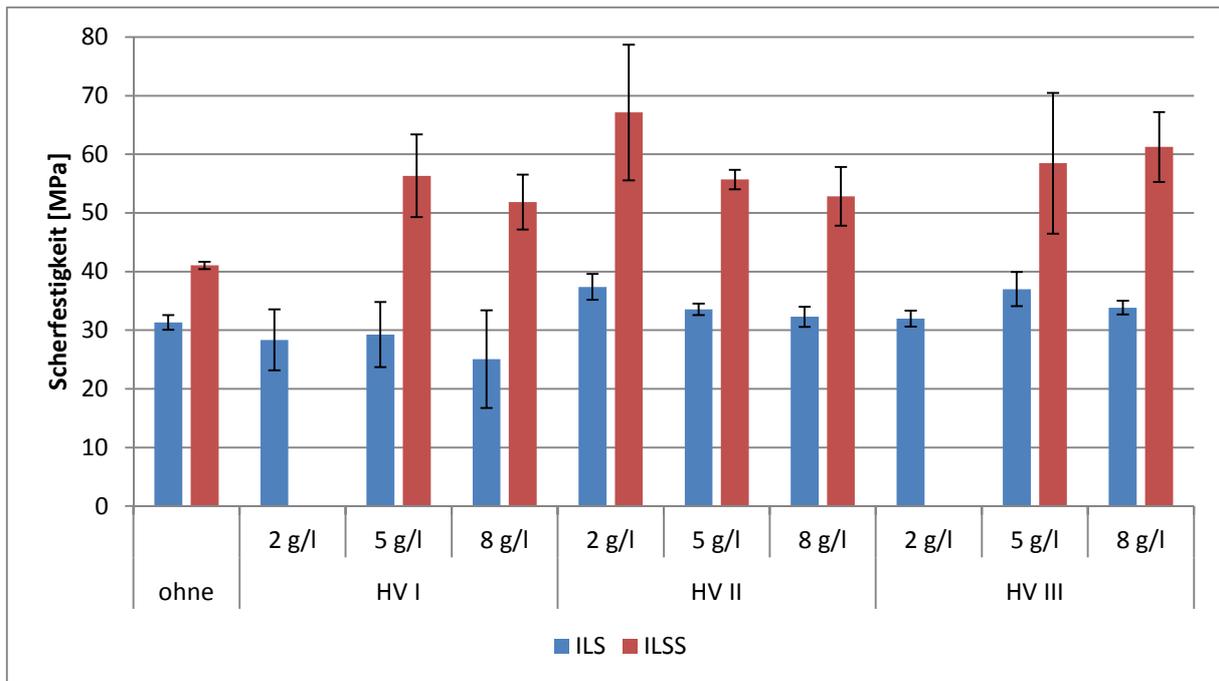


Abb. 7.8: Scherfestigkeiten von RF-Amin-EP

Nach Abb. 7.8 erhöht die Verwendung der Haftvermittler die scheinbare interlaminaire Scherfestigkeit von 41 MPa auf maximal 67,1 MPa bei 2 g/l HV II. Die interlaminaire Scherfestigkeit unbehandelter Proben von 31,2 MPa wird mit HV II und HV III erhöht und beträgt maximal 37,3 MPa bei 2 g/l HV II. Die Ergebnisse der Scher- und Biegeprüfungen sind ausschließlich unter Verwendung von HV II tendenziell ähnlich. Bei beiden Prüfverfahren werden die Scherfestigkeiten erhöht und das Maximum der Verbesserung wird bereits bei der geringsten Konzentration erreicht.

Die Biegeversuche sind teilweise durch hohe Standardabweichungen gekennzeichnet. Da bei zwei Parametern in der Prüfung kein signifikanter Kraftabfall von mindestens 5 % zu verzeichnen gewesen ist und keine Delamination erkennbar war, liegen keine Ergebnisse vor. Die Matrix erweist sich in Verbindung mit den Regeneratfasern auch bei vollständiger Aushärtung als zu dehnbar, so dass die Ergebnisse der ILSS-Prüfung bedingt durch die hohe Standardabweichung nur eine begrenzte Aussagefähigkeit aufweisen.

Aufgrund der gestiegenen Scherfestigkeit in beiden Prüfverfahren werden für die weitere Werkstoffanalyse Proben mit 2 g/l HV II genutzt.

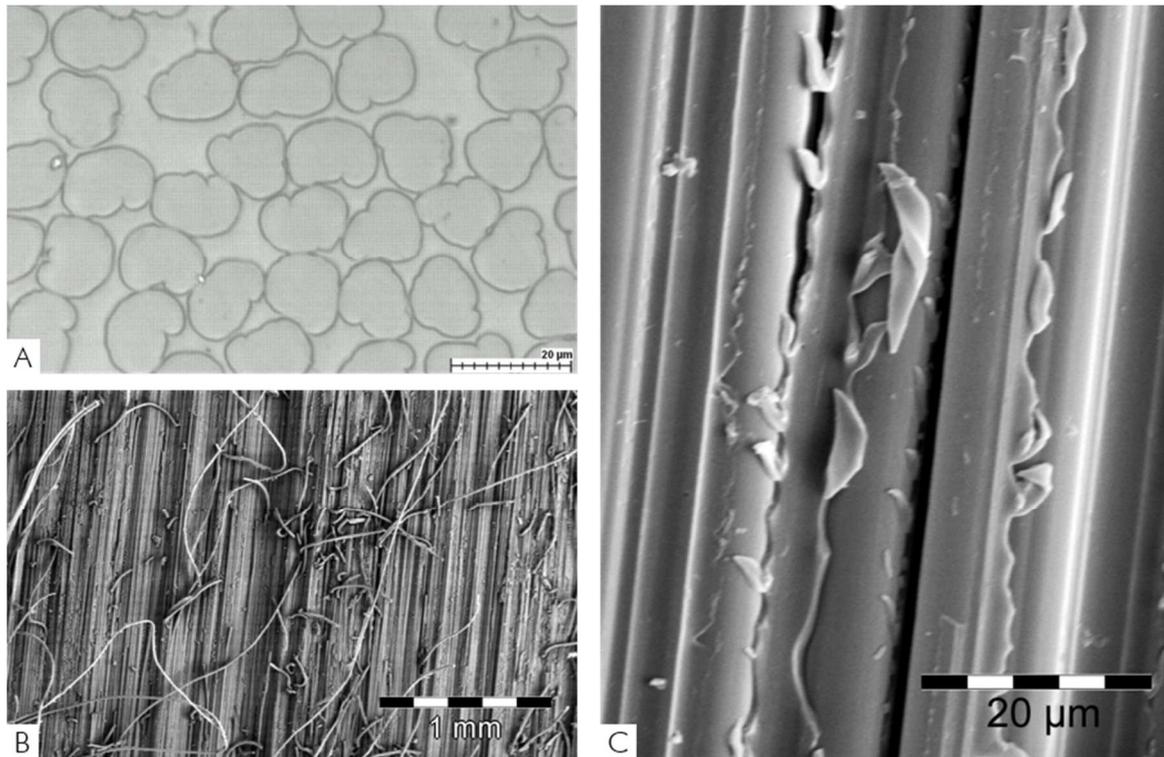


Abb. 7.9: Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B und C) von RF-Amin-EP mit 2 g/l HV II

In den optischen Analysen nach Abb. 7.9 kann anhand der REM-Aufnahmen (Abb. 7.9 C) eine geringfügig gestiegene Faser-Matrix-Haftung mit einer leicht verbesserten Imprägnierung der Fasern festgestellt werden. Abb. 7.9 B zeigt wie bei unbehandelten Fasern nahezu identisch viele trockene, wirre Fasern auf der Bruchfläche. Bei der detaillierteren Ansicht ist vereinzelt ein verbessertes Umfließen der Fasern zu erkennen, allerdings sind auf den erneut nackten Fasern trotz des Haftvermittlerauftrags keine Matrixreste vorhanden. In der Schlifffildaufnahme (Abb. 7.9 A) ist keine signifikante Änderung festzustellen.

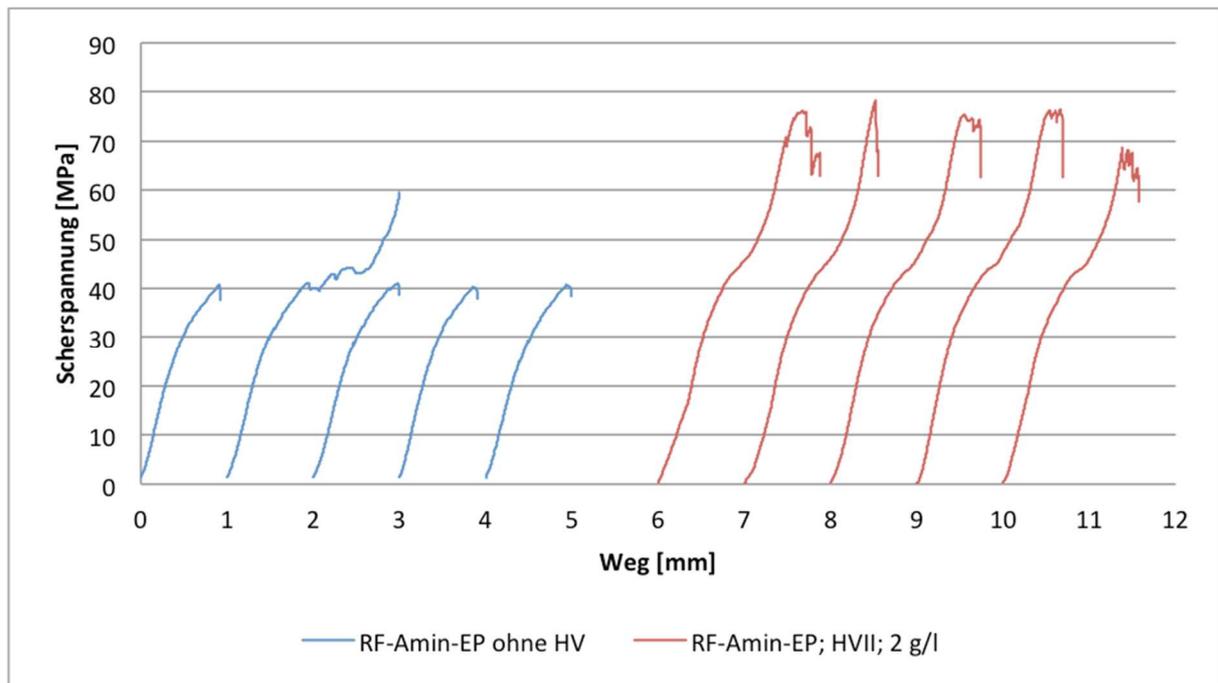


Abb. 7.10: Spannungsverläufe bei der Biegeprüfung von RF-Amin-EP vor und nach der Faserbehandlung

In Abb. 7.10 sind die Spannungsverläufe während der Biegeprüfung von unbehandelten und behandelten RF-Amin-EP-Proben dargestellt. Die Prüfung unbehandelter Proben zeigt Kraftabfälle mit Delaminationen im Bereich der entropie-elastischen Verformung. Bei einigen Parametereinstellungen des vorhergehenden Abschnitts (vgl. Abb. 7.6, S. 88) ist jedoch aufgrund der unzureichenden Aushärtung der Matrix der Kraftabfall geringer als 5 % und die Proben werden ohne Delaminationen gebogen, so dass für diese Parameter keine Werte angegeben werden können.

Die mit Haftvermittler behandelten Proben versagen hingegen nicht bereits zu Beginn der entropie-elastischen Verformung, sondern werden deutlich mehr gebogen. Die Spannungskurve ist allerdings nicht konstant, sondern weist bei 45 MPa einen Knick auf, bei dem jedoch die Scherspannungen nicht zu Delaminationen der Proben führen.

Der ungleichmäßige Kurvenverlauf zeigt, dass sich bei einer dehnbaren Probe mit einer gesteigerten Faser-Matrix-Haftung die interlaminaren Scherspannungen mit den Biegespannungen überlagern. Die Biegeprüfung gibt somit nicht die tatsächliche Verbesserung der Scherfestigkeit behandelter Proben wieder.

Aufgrund der erheblich gesteigerten Durchbiegung und den Spannungsüberlagerungen können die Werte der RF-Amin-EP-Proben nicht miteinander verglichen und somit auch nicht eine Steigerung der ILSS um 63 % angenommen werden. Zudem wird diese erhebliche Steigerung weder durch die ILS-Prüfung (Steigerung um 20 %) noch anhand der geringfügig gesteigerten Matrixanhaftungen in den REM-Aufnahmen bestätigt.

7.2.2.2 Anhydrid-EP

Unbehandelte RF-Anhydrid-EP-Proben weisen eine ILS von 36,7 MPa und eine ILSS von 45,8 MPa auf. Das Schlibfbild zur Visualisierung des Querschnitts zeigt wie bereits bei RF-Amin-EP in Matrix porenfrei eingebetteten Fasern. Im Schlibfbild (Abb. 7.11 A) ist wiederholt nicht zu erkennen, ob die Fasern sich gegenseitig berühren oder ob sie vollständig von Matrix umgeben sind. Dieses zeigt die REM-Aufnahme in Abb. 7.11 B, denn im Vergleich zu RF-Amin-EP liegen nur wenige Fasern wirt auf der Bruchfläche. Es sind allerdings vielfach nackte Fasern zu erkennen, so dass von einer geringen Faser-Matrix-Haftung auszugehen ist (Abb. 7.11 C).

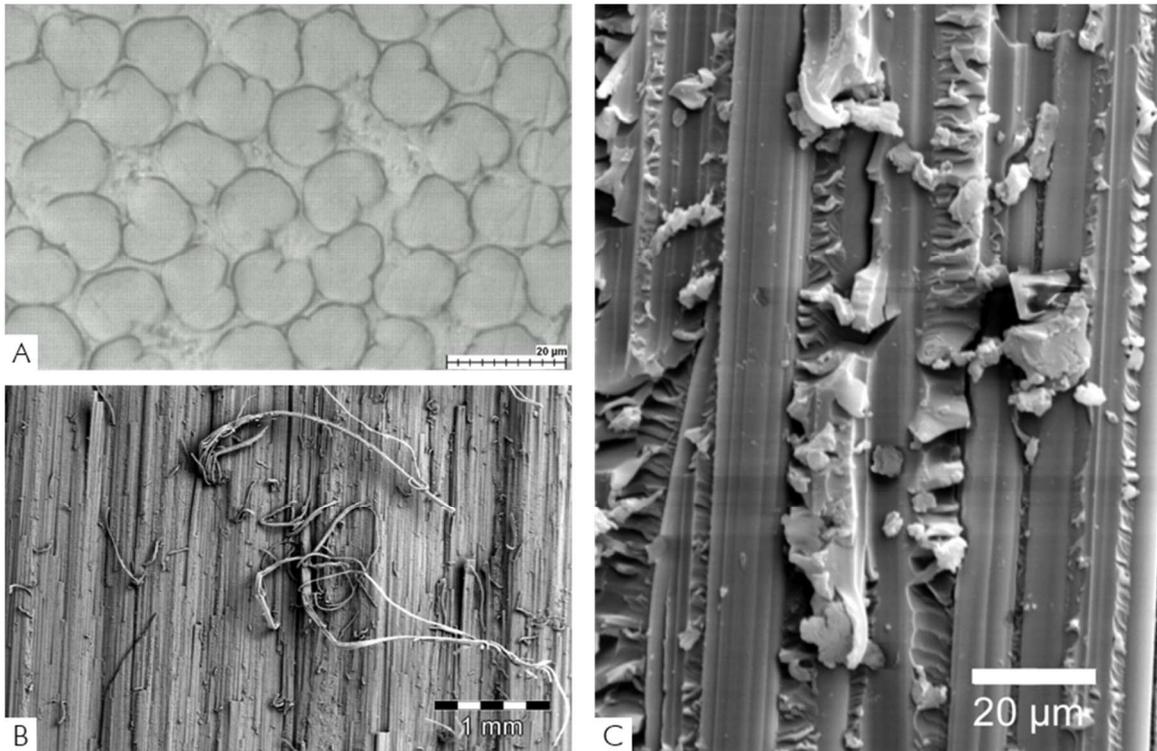


Abb. 7.11: Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B und C) von RF-Anhydrid-EP ohne Haftvermittler

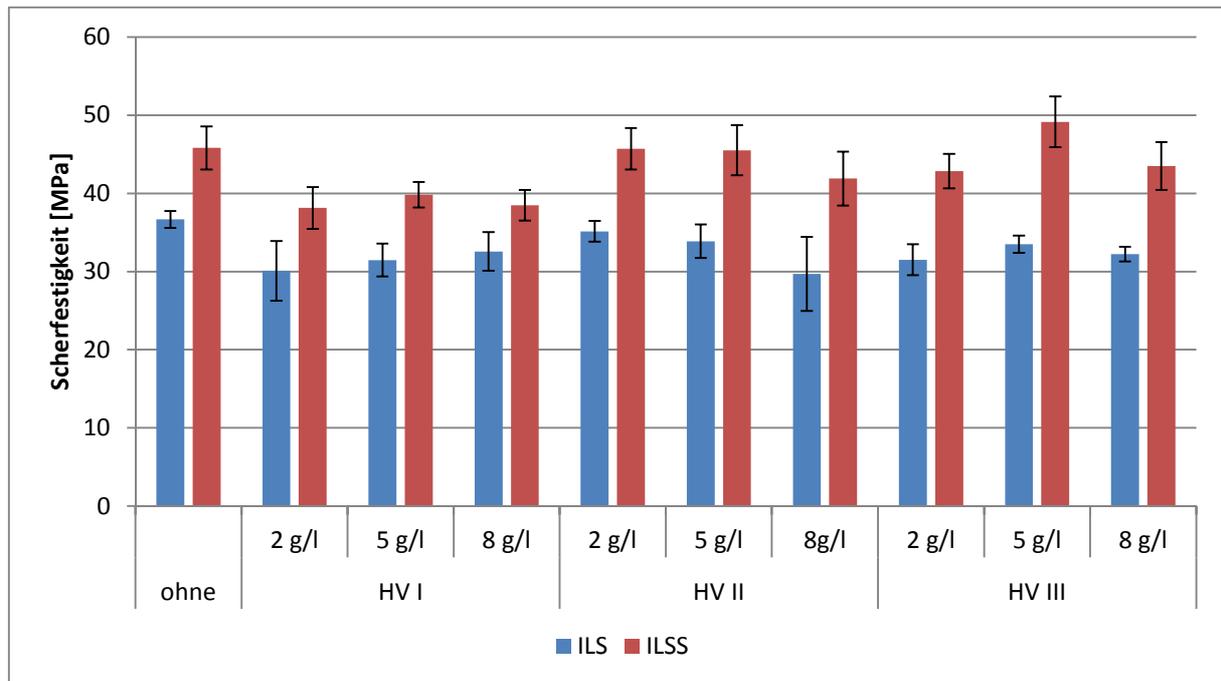


Abb. 7.12: Scherfestigkeiten von RF-Anhydrid-EP

Die Scherfestigkeiten von RF-Anhydrid-EP mit verschiedenen Haftvermittlern sind in der Abb. 7.12 dargestellt. Die Harzbadtemperatur betrug bei der Probenherstellung 40 °C, die Ziehgeschwindigkeit 30 cm/min. Die Verwendung der Haftvermittler führt entgegen den Untersuchungen der RF-Amin-EP zu keiner deutlichen Erhöhung der Scherfestigkeiten.

Die ILSS wird mit 5 g/l HV III von 45,8 auf 49,1 MPa erhöht. Die ILS wird mit jedem Haftvermittler reduziert und erreicht lediglich bei 2 g/l HV II mit 35,1 MPa annähernd den Ausgangswert unbehandelter Proben von 36,6 MPa (Abb. 7.12).

Die Standardabweichung der Prüfungen ist bei allen Parameteränderungen außer bei 8 g/l HV II ähnlich. Diese Haftvermittlerkonzentration wurde am Ende eines Versuchs mit insgesamt über 50 Meter Profil eingestellt. Temperaturmessungen im Harzbad ergaben trotz fortwährender Erwärmung über die Heizplatte zum Versuchsende einen Temperaturabfall von 10 K auf 30 °C. Die höhere Viskosität führt zu einer schlechteren Imprägnierung der Fasern mit reduzierten Materialkennwerten. Die Prüfergebnisse dieser Parametervariation zeigen zudem eine zeitabhängige kontinuierliche Reduzierung der Scherfestigkeit.

Für die weitere Werkstoffanalyse werden Profile mit 5 g/l HV III genutzt, da in dieser Konfiguration die ILSS im Vergleich zu unbehandelten Proben geringfügig erhöht werden konnte.

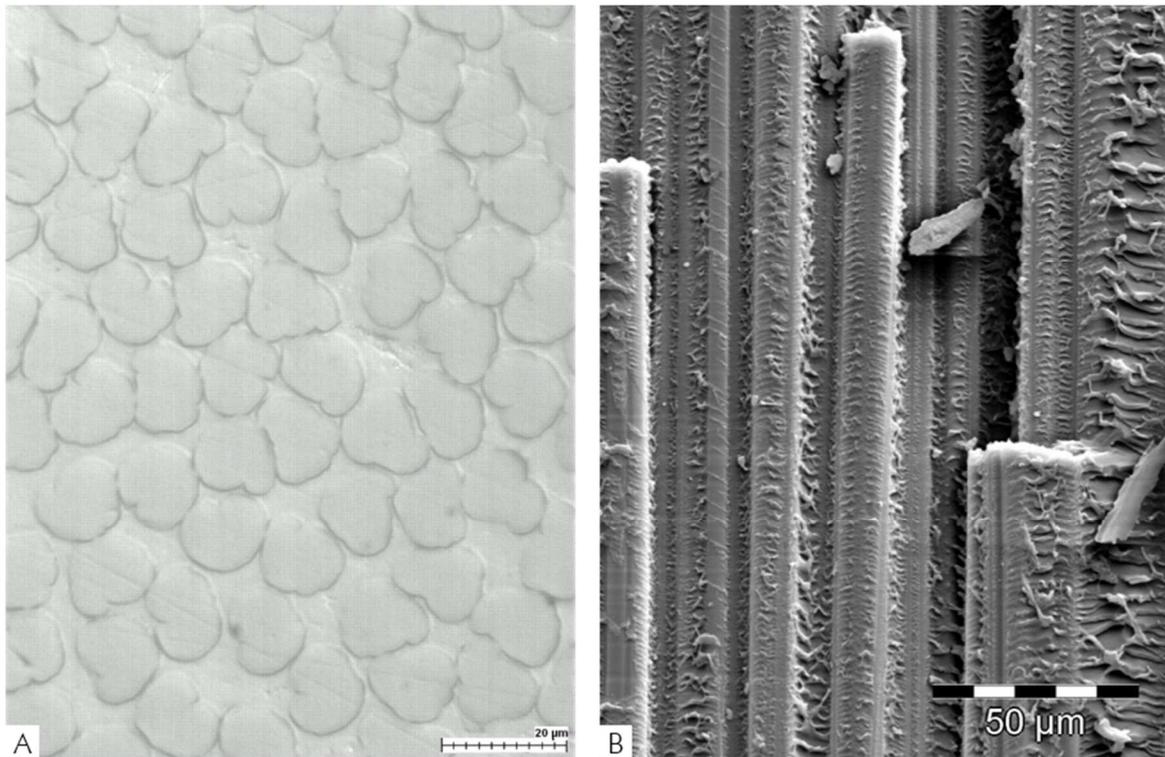


Abb. 7.13: Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B) von RF-Anhydrid-EP mit 5 g/l HV III

Die Schliiffbildanalyse (Abb. 7.13 A) gibt erneut keine Anhaltspunkte zum Porengehalt, da wie bereits zuvor bei RF-Amin-EP über den Querschnitt der Probe keine Poren zu erkennen sind. Die REM-Aufnahme (Abb. 7.13 B) zeigt sehr gut die in die Matrix eingebetteten Fasern, auf denen zudem Matrixanhaftungen vorhanden sind. Es ist daher von einer gesteigerten Faser-Matrix-Haftung auszugehen und das Versagen des Prüfkörpers ist im Wesentlichen auf das Versagen der Matrix zurückzuführen.

Die gegenüber den unbehandelten Proben geringere interlaminare Scherfestigkeit steht im scheinbaren Widerspruch zu den REM-Aufnahmen mit erheblich verbesserter Faser-Matrix-Haftung.

Nach Schürmann besteht eine Schubbeanspruchung aus Gründen des Momentengleichgewichts aus zwei paarweise zugeordneten Kräftepaaren (Abb. 7.14). Zu Beginn des Matrixversagens entstehen die ersten Mikrorisse in der Wirkebene der Hauptzugspannung unter 45° zur Schubrichtung. Die Mikrorisse werden im Normalfall an der Faseroberfläche gestoppt und faserparallel umgelenkt. Bei erhöhter Spannung vereinigen sich die Risse, so dass der Bruch in der Wirkebene der Schubbeanspruchung erfolgt [Sch07].

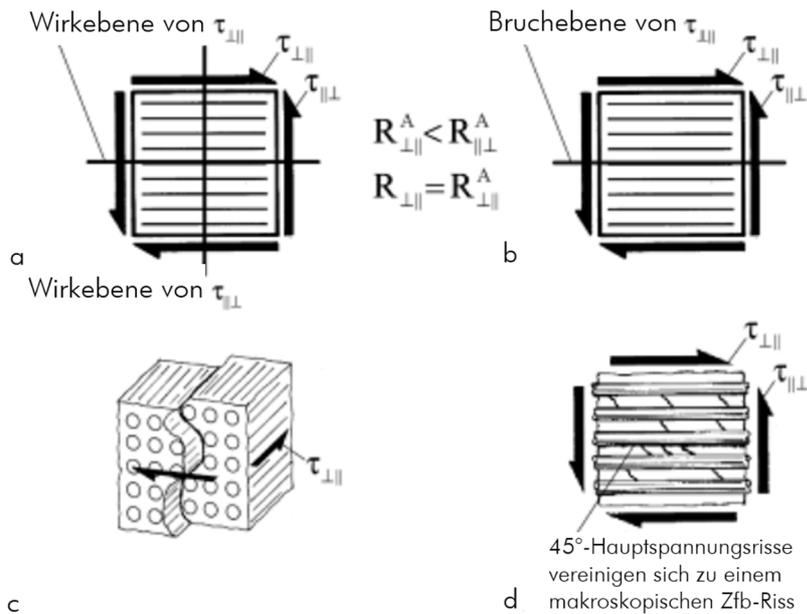


Abb. 7.14: Wirk- und Bruchebene (a und b) bei Quer-Längs-Schubbeanspruchung sowie realer Bruch (c) und mikroskopische Matrixrisse (d) nach [Sch07]

Auf der Bruchfläche von RF-Anhydrid-EP sind hingegen viele gerissene Fasern zu erkennen, so dass diese kein Umlenken der Mikrorisse erwirken konnten (Abb. 7.15). Folglich beeinflussen Querschnittsänderungen oder geringste Schädigungen der Filamente wesentlich stärker das Bruchverhalten der behandelten Proben und reduzieren so die ILS im Vergleich zu unbehandelten Proben, obwohl eine sehr gute Faser-Matrix-Haftung besteht.

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt diskutiert wurde, überlagern sich bei der Biegeprüfung die Scher- mit den Biegespannungen, so dass mögliche Faserschädigungen einen verringerten Einfluss auf das Prüfergebnis haben und eine geringfügige Erhöhung der ILSS auf 49 MPa zu verzeichnen ist.



Abb. 7.15: REM-Aufnahme von RF-Anhydrid-EP mit 5g/l HV III und Faserbrüchen in der Scherebene

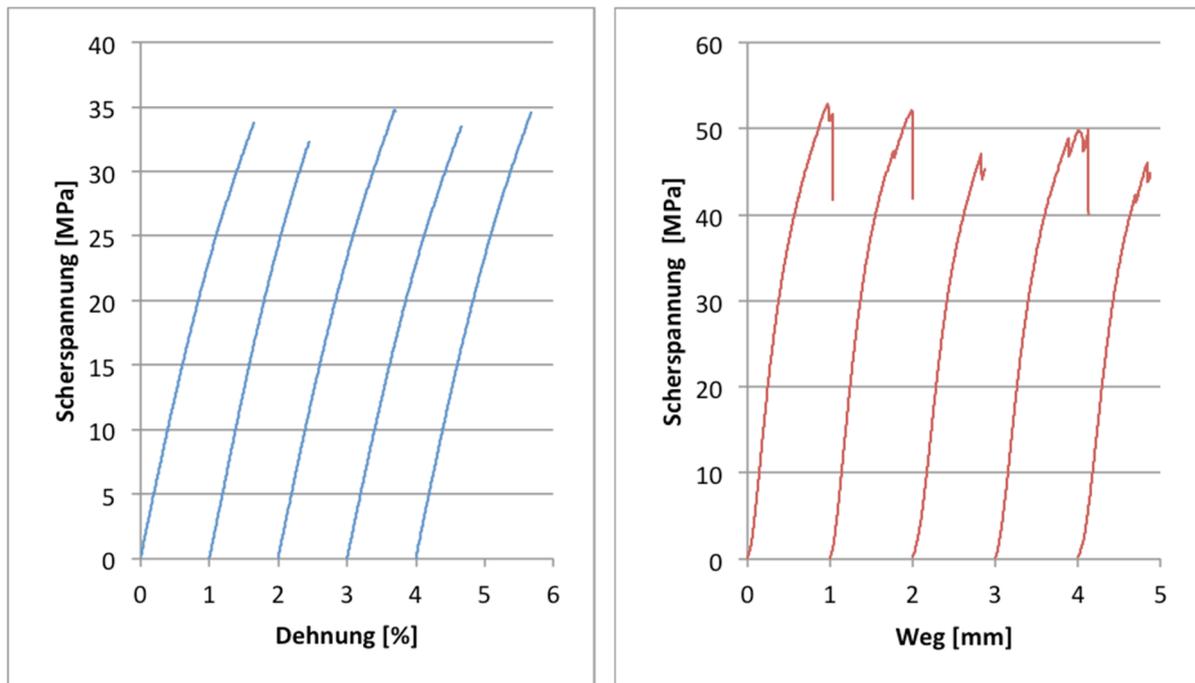


Abb. 7.16: Spannungsverläufe von RF-Anhydrid-EP mit 5 g/l HV III

Die Spannungsverläufe in beiden Prüfmethoden zeigen lediglich minimale Unterschiede zu den Kurvenverläufen ohne Faserbehandlung (Abb. 7.16 und vergleichend Abb. 7.4). Erneut beeinflusst die entropie-elastische Verformung des Probekörpers während der Biegeprüfung das Prüfergebnis. Der ähnliche Kurvenverlauf zeigt jedoch im Gegensatz zu behandelten RF-Amin-EP, dass die erhöhte scheinbare interlaminae Scherfestigkeit ausschließlich auf die Steigerung der Faser-Matrix-Haftung zurückzuführen ist.

7.2.2.3 PUR

Die Umsetzung des Pultrusionskonzeptes ermöglicht die kontinuierliche Verarbeitung von Isocyanaten und Polyolen zu Polyurethanen in Kombination mit Haftvermittlern auf Silan- und Isocyanatbasis. Unbehandelte Proben weisen eine ILS von 32,8 MPa und eine ILSS von 38,3 MPa auf.

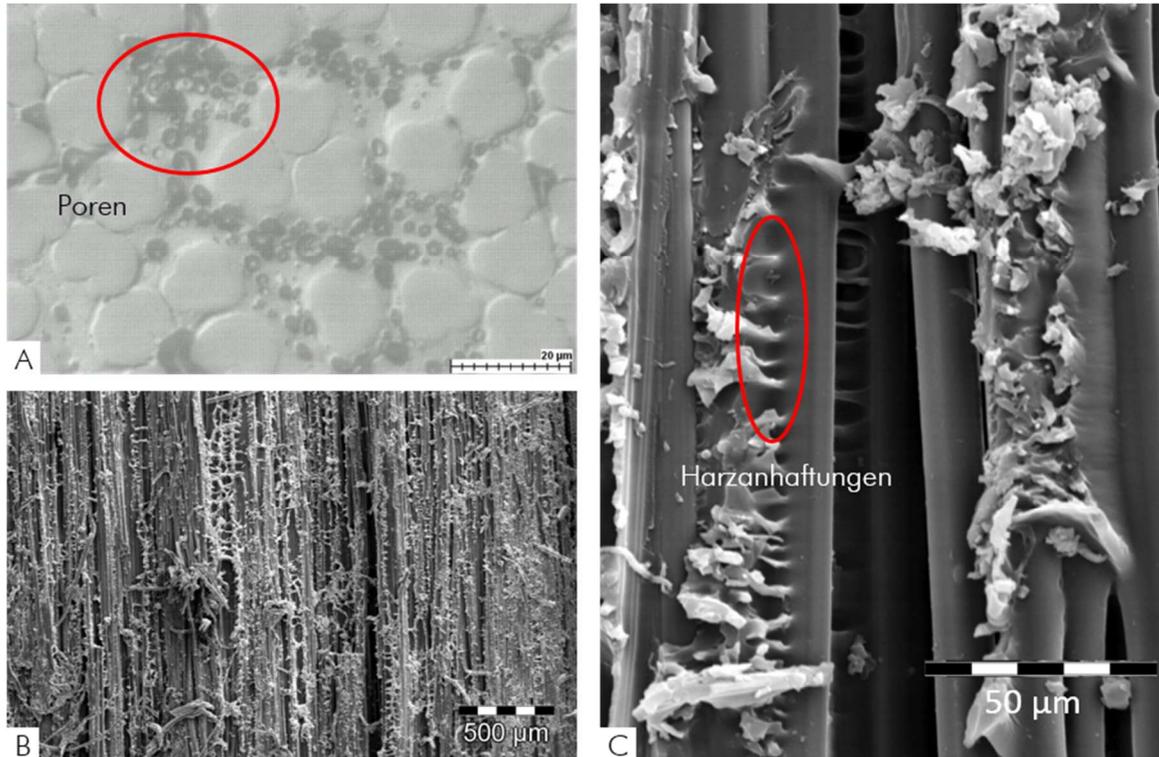


Abb. 7.17: Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B und C) von Fasern mit PUR ohne Haftvermittler

Die Schlifffildaufnahmen (Abb. 7.17 A) von unbehandelten RF-PUR zeigen eine erhebliche Anzahl von Poren im Profil. Die Poren stellen innere Kerben dar, die insbesondere bei der Biegeprüfung zu einem vorzeitigen Versagen des Bauteils führen. Auf der Scherfläche sind wenige Fasern zu erkennen, die nicht in die Matrix eingebettet sind. Teilweise sind bei den unbehandelten Proben Matrixanhaftungen zu erkennen, die auf eine Reaktion des Isocyanats mit den OH-Gruppen der Viskosefaser schließen lassen (Abb. 7.17 C).

Die Benetzbarkeit der Fasern mit Polyurethanen ist wie mit Anhydrid-EP sehr gut, da nahezu alle Fasern in der Matrix eingebettet sind. Aufgrund der Matrixanhaftungen wäre von hohen Scherfestigkeiten auszugehen. Dass diese Werte deutlich unter denen der EP-Matrices liegen, basiert auf den auch in den Schlifffildern erkennbaren Poren, die durch chemische Reaktion des Isocyanats mit der Faserfeuchte zu Polyharnstoff und CO_2 entstanden.

Die Scherfestigkeiten der RFK mit PUR-Matrix und verschiedenen Haftvermittlern sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

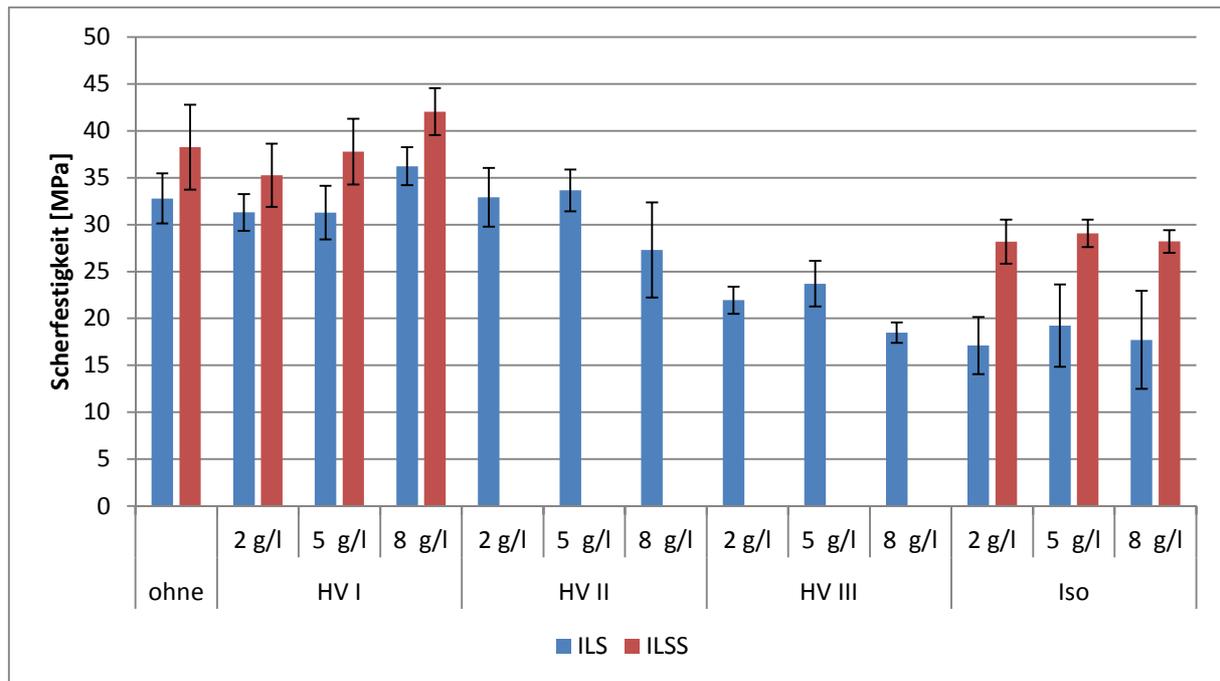


Abb. 7.18: Scherfestigkeiten von RF-PUR

Die Verwendung der Haftvermittler führt wie bereits bei den Untersuchungen mit Anhydrid-EP nicht zu einer relevanten Erhöhung der Scherfestigkeiten. Die ILS wird nur bei einigen Haftvermittlerkonzentrationen erhöht und erreicht mit 8 g/l HV I eine maximale Steigerung von 32,8 auf 36,2 MPa, die jedoch noch innerhalb der Streuung der unbehandelten Prüfkörper liegt.

Proben für die Biegeprüfung versagen nur bei HV I normgerecht. Die Ursache hierfür liegt in der Versuchsdauer und der Faserimprägnierung. Zur Erläuterung zeigt die folgende Tabelle die zeitliche Änderung der Parameter.

Tabelle 7.2: Zeitliche Parametervariationen während der PUR-Pultrusion

Profilmeter	Haftvermittler	Interlaminare Scherfestigkeit [MPa]
1-12,	ohne HV	32,78
13-19	HV I; 2 g/l	31,31
20-28	HV I; 5 g/l	31,29
29-37	HV I; 8 g/l	36,23
38- 47	HV II; 2 g/l	32,90
48-55	HV II; 5 g/l	33,65
56-65	HV III; 2 g/l	27,30
66-73	HV III; 5 g/l	21,95
74-82	HV III; 8 g/l	23,70
83-97	HV II; 8 g/l	18,50

Aus den Ergebnissen ergibt sich demnach eine deutliche Abhängigkeit der interlaminaren Scherfestigkeit von der Versuchsdauer, welche auf zwei Gründen basiert:

1. Aufgrund des für beide Profile benötigten geringen Fasermaterials und der schmalen Kavitätsbreiten war es technisch nicht möglich, die Fasern homogen über den Einzug der I-Box zu verteilen. In den entstehenden Totwassergebieten ist während des Versuchs die Matrix kontinuierlich ausgehärtet. Durch die verringerte Steigung in der I-Box wird der Druck auf ein Niveau unterhalb des notwendigen Imprägnierdrucks reduziert. Es konnten daher bereits nach kurzer Zeit keine vollständig mit Matrix imprägnierten Biegeproben mehr aus dem Profil entnommen werden.
2. Weiterhin ist nach der Faserbehandlung mit HV II und HV III ein gegenseitiges Anhaften der getrockneten Filamente festgestellt worden. Die Permeabilität der Rovings wird dadurch verringert, so dass das in Relation zu den EP-Matrices höherviskose PUR in Verbindung mit dem reduzierten Imprägnierdruck nicht zwischen die Filamente fließen kann. In den Schliffbildern ist die verschlechterte Mikroimprägnierung anhand der Rovinggrenzflächen sehr gut erkennbar (Abb. 7.19). Als Folge ist die interlaminare Scherfestigkeit deutlich reduziert.

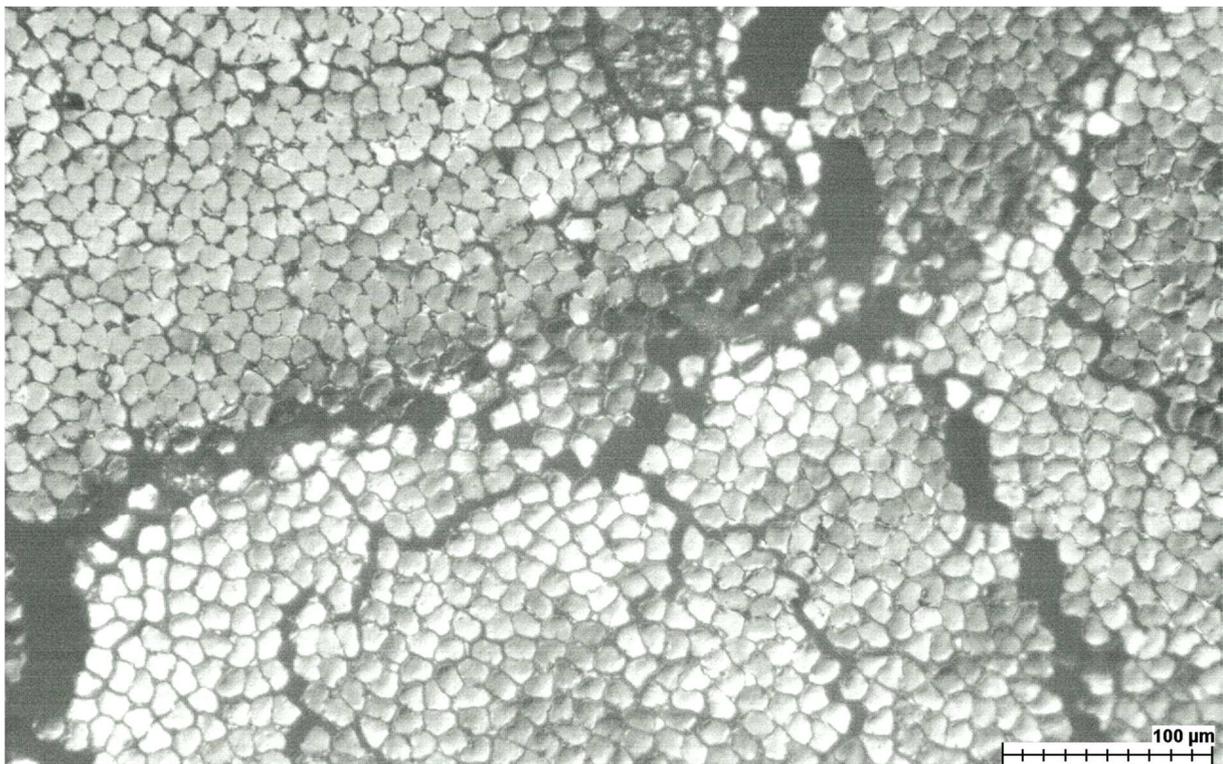


Abb. 7.19: Inhomogene Faserverteilung bei RF-PUR mit HV III

Für die weitere Werkstoffanalyse werden Verbundproben mit 8g/l HV I und 5 g/l Isocyanat verwendet. In den Schliffbildern ist eine Reduzierung der Poren erkennbar (Abb. 7.20 A). Darüber hinaus werden in den REM-Aufnahmen (Abb. 7.20 C) die Effekte des Haftvermittlers deutlich sichtbar: Die Haftvermittlerschicht reduziert die chemische Reaktion des Isocyanats mit der Faserfeuchte und ebenfalls mit den OH-Gruppen der Viskosefaser, da kaum Matrixanhaftungen auf den nackten Fasern zu erkennen sind. Die Organosilane wirken im Falle dieser Faser-Matrix-Kombination weniger als Haftvermittler als vielmehr eine Barrierschicht, die die Reaktion der Matrix mit den Fasern unterbindet. Die Steigerung der interlaminaren Scherfestigkeit ist daher auf die Reduzierung der Poren und nicht auf die Erhöhung der Faser-Matrix-Haftung zurückzuführen.

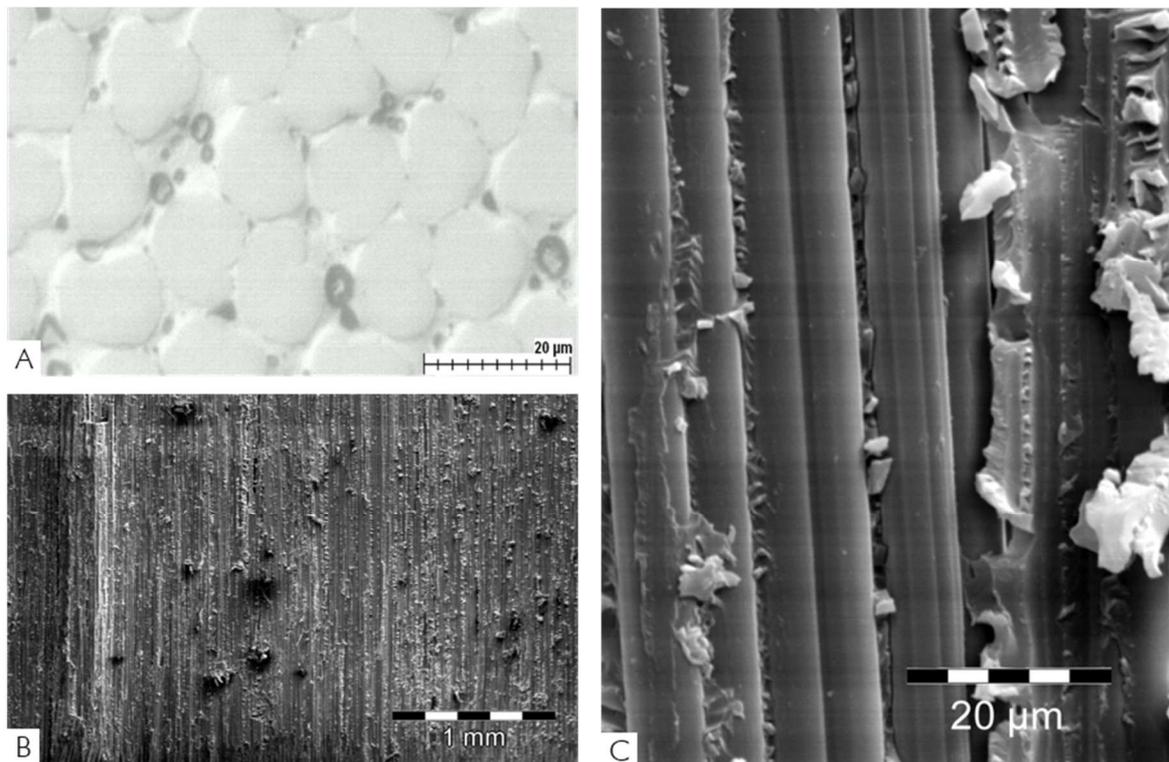


Abb. 7.20: Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B und C) von RF-PUR mit 8g/l HV I

Im Vergleich zu den unbehandelten Fasern sollte die Behandlung mit Isocyanat die Faser-Matrix-Haftung steigern, da die Verweilzeit des Isocyanats zur möglichen Reaktion mit den OH-Gruppen der Cellulosemoleküle gegenüber der sofortigen Verarbeitung ohne Faserbehandlung deutlich erhöht wurde.

Mit den technischen Gegebenheiten der Pultrusionsanlage kann allerdings nur die einmalige Fasertrocknung ermöglicht werden. Während des Lösemittelverdunstens innerhalb der Reaktionstrecke kommt es trotz vorheriger Trocknung der Fasern vor dem Haftvermittlerbad zu einer erneuten Feuchtaufnahme. Diese führt zu einer erheblichen Steigerung des Porenanteils, der sowohl in den Schliffbildern als auch in den REM-Aufnahmen sichtbar ist (Abb. 7.21). Hier wäre ein weiterer Trocknungsvorgang notwendig, der aber technisch nicht umsetzbar gewesen ist. Daher liegen die Werte der Scherfestigkeitsprüfungen deutlich unter denen von unbehandeltem RF-PUR. Eine mögliche Haftverbesserung durch kovalente Bindungen zwischen Fasern und Isocyanat ist weder in den Prüfergebnissen noch in den optischen Analysen erkennbar.

Die Ergebnisse zeigen die notwendige vollständige Trocknung der Viskosefasern vor der Verarbeitung mit Polyurethanen. Andernfalls führen die sich bildenden CO₂-Poren trotz einer hohen Faser-Matrix-Haftung zu einer Schwächung des Laminats. Bei weiterführenden Untersuchungen sollte eine zweite Fasertrocknung unmittelbar vor der I-Box verwendet werden, um den Porenanteil zu minimieren.

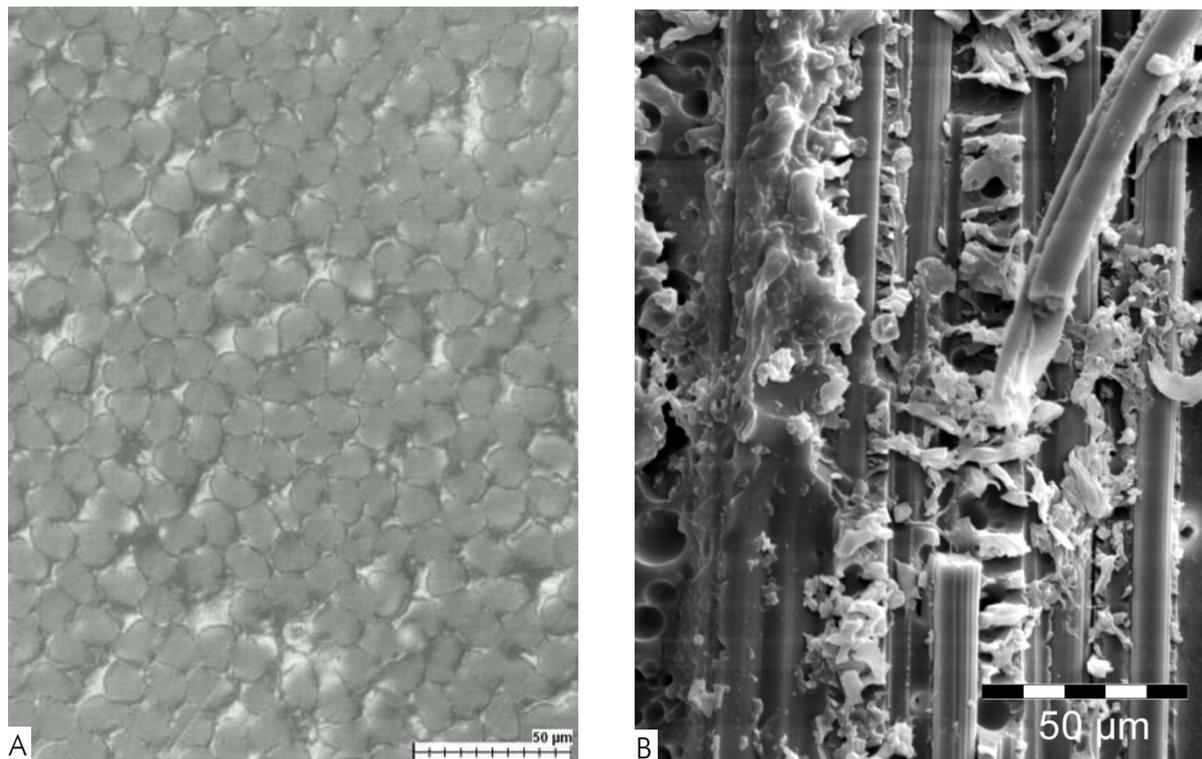


Abb. 7.21: Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B) von RF-PUR mit 5 g/l Isocyanat

7.2.2.4 UP

Unbehandelte Proben weisen im Vergleich zu den anderen Verbundproben eine sehr niedrige ILS von 13,2 MPa und eine ILSS von 14,5 MPa auf. In den Schlifffbildern sind zwar keine Poren, teilweise jedoch die Grenzbereiche zwischen Fasern und Matrix deutlich sichtbar, die auf eine geringe Bindung der Matrix an die Fasern hinweisen (Abb. 7.22 A). Die REM-Aufnahmen zeigen eine hohe Anzahl an wirren Fasern auf der Bruchebene und orientierte Fasern weisen keine Matrixanhaftungen auf (Abb. 7.22 B und C). Die fehlende Ankopplung der Fasern an die Matrix führt zu einer sehr geringen Scherfestigkeit des Verbundkunststoffs. Für die Beurteilung des Werkstoffs ist daher eine Verwendung von Haftvermittlern mit daraus resultierend verbesserter Faser-Matrix-Haftung erforderlich.

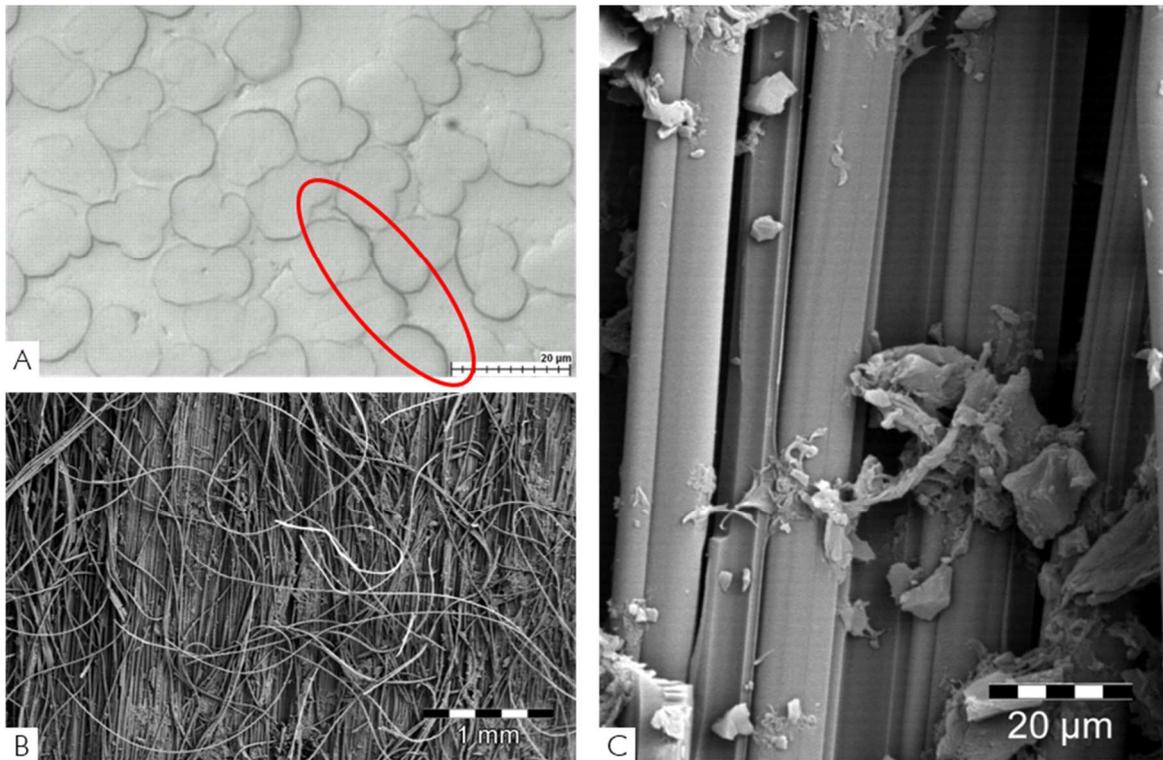


Abb. 7.22: Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B und C) von RF-UP ohne Haftvermittler

Die Scherfestigkeiten der RF-UP mit Haftvermittlern sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

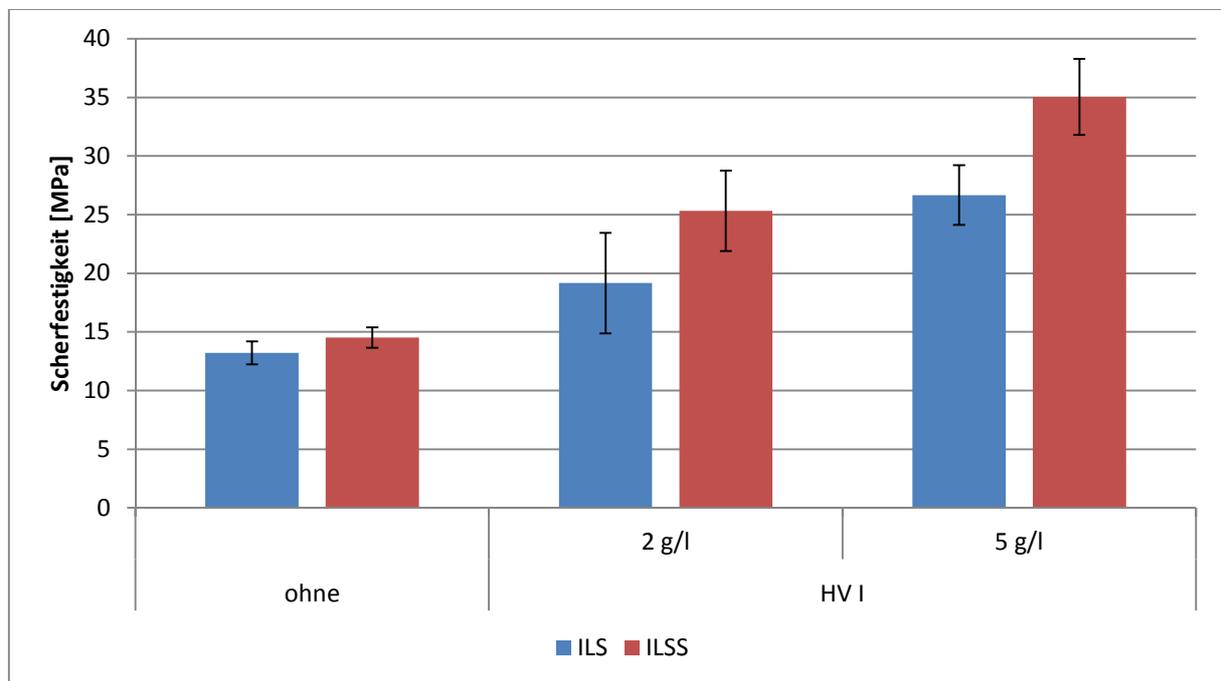


Abb. 7.23: Scherfestigkeiten von RF-UP

Es können ausschließlich die Ergebnisse mit HV I angegeben werden, denn mit HV II und HV III haften die Fasern aneinander, so dass das im Vergleich zu den EP-Matrices höherviskose UP nicht zwischen die Rovings fließen kann. Das Optimum der Konzentration von HV I ist 5 g/l. Oberhalb dieses Wertes überwiegen ebenfalls wie bei den anderen Organosilanen die negativen Effekte der Faseragglomeration.

Die Ergebnisse der Prüfungen liegen trotz der Faserbehandlung deutlich unter denen aller anderen unbehandelten Faser-Matrix-Verbunde und erreichen eine ILS von 26,7 MPa und eine ILSS von 35 MPa. Für die optischen Analysen werden Profile mit 5 g/l HV I genutzt.

Die Schlibfbilder zeigen im Vergleich zu den unbehandelten Proben eine verbesserte Interaktion zwischen Fasern und Matrix, denn die Grenzbereiche sind deutlich weniger sichtbar (Abb. 7.24 A). Ebenfalls weisen REM-Aufnahmen auf eine verbesserte Imprägnierung hin, denn es sind weniger freiliegende, wirre Fasern auf der Bruchfläche zu erkennen. Die detailliertere Aufnahme zeigt allerdings, dass der Haftvermittlerauftrag nicht zu einer signifikanten Verbesserung der Haftungseigenschaften führt, denn auf den nackten Fasern sind keine Matrixreste erkennbar. Vielmehr sind gegensätzlich zu den anderen Matrices viele Bruchstücke der spröden Matrix auf der Oberfläche vorhanden (Abb. 7.24 B und C).

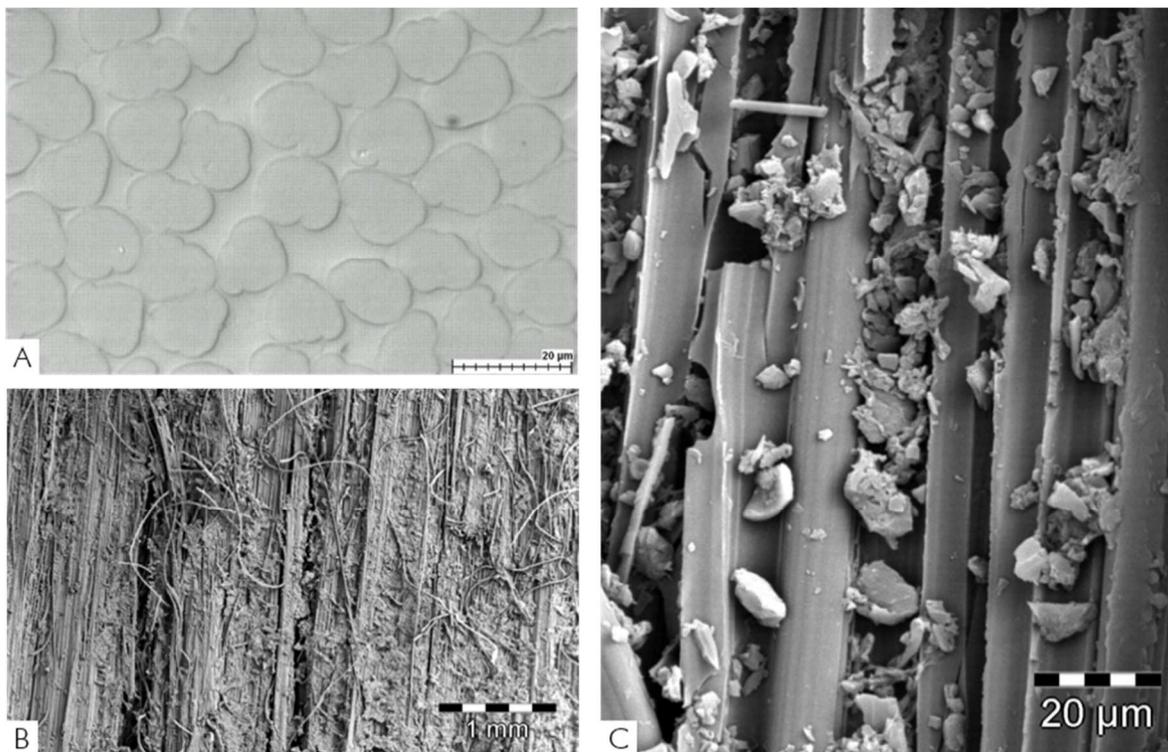


Abb. 7.24: Mikroskopie- (A) und REM-Aufnahmen (B und C) von RF-UP mit 5 g/l HV I

Die niedrige Bruchdehnung der Matrix mit 2,5 % beeinflusst neben der geringen Bindung an die dehnbaren Fasern das vorzeitige Versagen des Verbundwerkstoffs. Die Prüfergebnisse lassen darauf schließen, dass die Matrix in Verbindung mit Viskosefasern und den verwendeten Haftvermittlern nicht zur Herstellung von Faserverbundkunststoffen geeignet ist. Durch eingebaute Kettenverlängerer könnte die Matrix zu einem duktileren Versagen mit erhöhten Scherfestigkeitswerten modifiziert werden. Allerdings würde dabei der T_g gemindert werden. Je nach zu erwartenden Einsatztemperaturen wäre dann zu entscheiden, ob diese Faser-Matrix-Kombination für den gegebenen Anwendungsfall geeignet ist.

7.3 Zugeigenschaften

Die Zugprüfung nach DIN EN ISO 527-5 dient der Bestimmung der Zugeigenschaften von unidirektionalen faserverstärkten Kunststoffen. Die Prüfkörper werden direkt aus den Pultrusionsprofilen entnommen und ohne weitere Bearbeitung oder Aufkleben von Kraffteinleitungselementen in der Zugprüfmaschine mit einer konstanten Geschwindigkeit von 2 mm/min geprüft. Als Ergebnis werden Zug-E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Proben angegeben. Normgemäß wird der E-Modul im Dehnungsbereich zwischen 0,05 und 0,25 % bestimmt. Die Dehnung wird über Extensometer aufgenommen.

Über die Zugprüfung der Einzelschicht erfolgt die Bestimmung der Werkstoffeigenschaften, mit denen Faserverbundbauteile über die klassische Laminattheorie berechnet werden. Allerdings können das Fertigungsverfahren, die Aushärtung oder Poren einen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte der Probekörper haben. Der Aufwand zur Ermittlung der Kennwerte unter verschiedenen Parametervariationen mit mehreren Fertigungsverfahren ist infolgedessen hoch.

Zur überschlägigen Bestimmung der Werkstoffkennwerte wurden in der Vergangenheit entsprechende Berechnungsmöglichkeiten entwickelt, deren Grundlagen die Mischungsregeln darstellen. Diese Mischungsregeln und die daraus bestimmten Materialkennwerte sollen im Folgenden zu einem Abgleich und einer Bewertung mit den experimentell bestimmten Zug-Kennwerten der RFK verwendet werden.

Die Mischungsregel zur Bestimmung des E-Moduls bei unidirektionalen Einzelschichten parallel zur Faserorientierung wird nach Herrmann anhand des Prismenmodells und dem Umstand hergeleitet, dass Fasern und Matrix der gleichen Dehnung unterliegen [Her06]:

$$E_{\parallel} = \Phi_F \cdot E_F + (1 - \Phi_F) \cdot E_H \quad (7.5)$$

E_{\parallel} : Zug-E-Modul des faserverstärkten
Kunststoffs [GPa] Φ_F : Faservolumengehalt [%]

E_F : E-Modul der Faser [GPa] E_H : E-Modul der Matrix [GPa]

Der E-Modul parallel zur Faserorientierung des unidirektional faserverstärkten Kunststoffs hängt demnach von den E-Moduln der Komponenten und den jeweiligen Volumenanteilen ab.

Der E-Modul der Regeneratfasern wurde im Einzelfaserzugversuch über einen Korrekturfaktor mit 14,5 GPa ermittelt. Der E-Modul der Matrices ist in Tabelle 4.1 (S. 42) gegeben.

Das Einsetzen der Materialkennwerte und des Faservolumengehalts von 68,1% ergibt demnach beispielsweise bei RF-Anhydrid-EP einen E-Modul von:

$$E_{\parallel} = 68,1\% \cdot 14,5\text{GPa} + 31,9\% \cdot 3,3\text{GPa}$$

$$E_{\parallel} = 10,93\text{GPa}$$

Der tatsächliche Querschnitt der Zugproben ist, wie schon im Abschnitt 7.1 dargestellt wurde, nicht identisch zum Querschnitt der Profilgeometrie, so dass der tatsächliche Faservolumengehalt vom theoretisch bestimmten abweicht. Zum Vergleich des rechnerischen mit dem tatsächlichen E-Modul ist daher der Faservolumengehalt zu korrigieren. Dazu wird über die tatsächliche Probendicke und -breite unter Vernachlässigung der Radien der Querschnitt bestimmt. Anhand dessen wird ein rechnerischer FVG und folglich der E-Modul über die Mischungsregel ermittelt. Für RF-PUR kann kein theoretischer E-Modul angegeben werden, da der E-Modul des PUR unbekannt ist.

Die folgende Tabelle zeigt die in der Zugprüfung ermittelten E-Moduln verschiedener RFK im Vergleich zum jeweiligen über die Mischungsregel bestimmten theoretischen E-Modul.

Tabelle 7.3: E-Modul der verschiedenen RFK im Vergleich

	Haftvermittler	E-Modul nach Zugprüfung [GPa]	Theoretischer E-Modul [GPa]	Probenquerschnitt [mm ²]
RF-Amin-EP	ohne HV	14,10	10,09	54,59
	HV II; 2 g/l	14,71	10,50	51,54
RF-Anhydrid-EP	ohne HV	15,87	10,59	52,19
	HV III; 5 g/l	14,86	10,29	54,50
RF-PUR	ohne HV	13,97	-	52,08
	HV I; 8 g/l	14,45	-	52,10
RF-UP	ohne HV	14,14	10,61	51,29
	HV I; 5 g/l	14,59	10,65	50,98

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass jede Faser-Matrix-Kombination einen E-Modul aufweist, der erheblich über dem theoretischen liegt. Teilweise ist der E-Modul des Verbundwerkstoffs sogar höher als der E-Modul der Einzelfaser. Es ist demzufolge unwahrscheinlich, dass der im Abschnitt 5.1 entwickelte Faktor zur Korrektur der Zugfestigkeit auf den E-Modul übertragbar ist und dass die Visko-sefasern einen höheren E-Modul von 14,5 GPa aufweist. Im Gegensatz zu den eigenen Untersuchungen ermittelt Ganster in Einzelfaserzugprüfungen den E-Modul des identischen Fasertyps auf 20 GPa [Gan06]. Wird die theoretische Berechnung mit Gansters Angabe wiederholt, ergeben sich nach Abb. 7.25 Werte, die im Bereich der tatsächlichen E-Moduln liegen. Die Mischungsregel und damit die klassische Laminattheorie wären diesen Ergebnissen folgend zur ersten, überschlägigen Berechnung von RFK-Laminaten mit diesen Matrices geeignet. Eine Allgemeingültigkeit der Mischungsregel für jegliche regeneraffaserverstärkten Kunststoffe kann hingegen nur durch weitere, verifizierende Untersuchungen bestätigt werden.

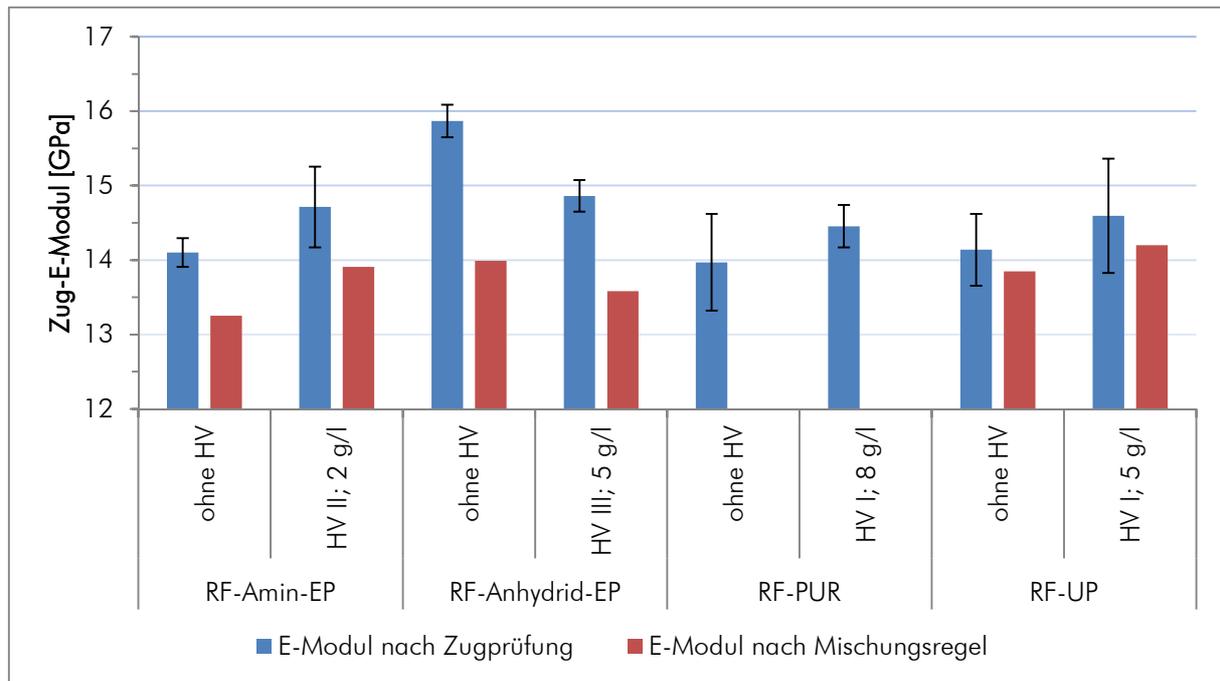


Abb. 7.25: Zug-E-Modul der RfK

Nach Abb. 7.25 weisen mit zusätzlichem Haftvermittler gefertigte Proben, mit Ausnahme von RF-Anhydrid-EP, einen höheren E-Modul als unbehandelte Proben auf. Da jedoch auch die theoretischen E-Moduln diese tendenzielle Änderung zeigen, basiert sie im Wesentlichen auf dem geänderten Querschnitt (Tabelle 7.3) und nicht auf der verbesserten Faser-Matrix-Haftung. Der Grund für die Querschnittsänderungen der mit Haftvermittler behandelten Proben liegt im unterschiedlichen Quellverhalten der Proben durch Feuchtigkeitsaufnahme im Normklima. Die Effekte der Feuchtigkeitsabsorption in Abhängigkeit des Haftvermittlers werden ausführlich im späteren Abschnitt 7.5.2 erläutert.

Die teilweise sehr hohe Standardabweichung resultiert aus der nicht normgerechten Einspannung der Probekörper ohne Kraffteinleitungselemente, so dass durch minimales Gleiten der Probe in der Einspannung die Bestimmung des E-Moduls verfälscht werden kann. Bei einer korrekten Verwendung von Kraffteinleitungselementen wäre die Standardabweichung geringer und somit der Mittelwert der E-Moduln geringfügig höher.

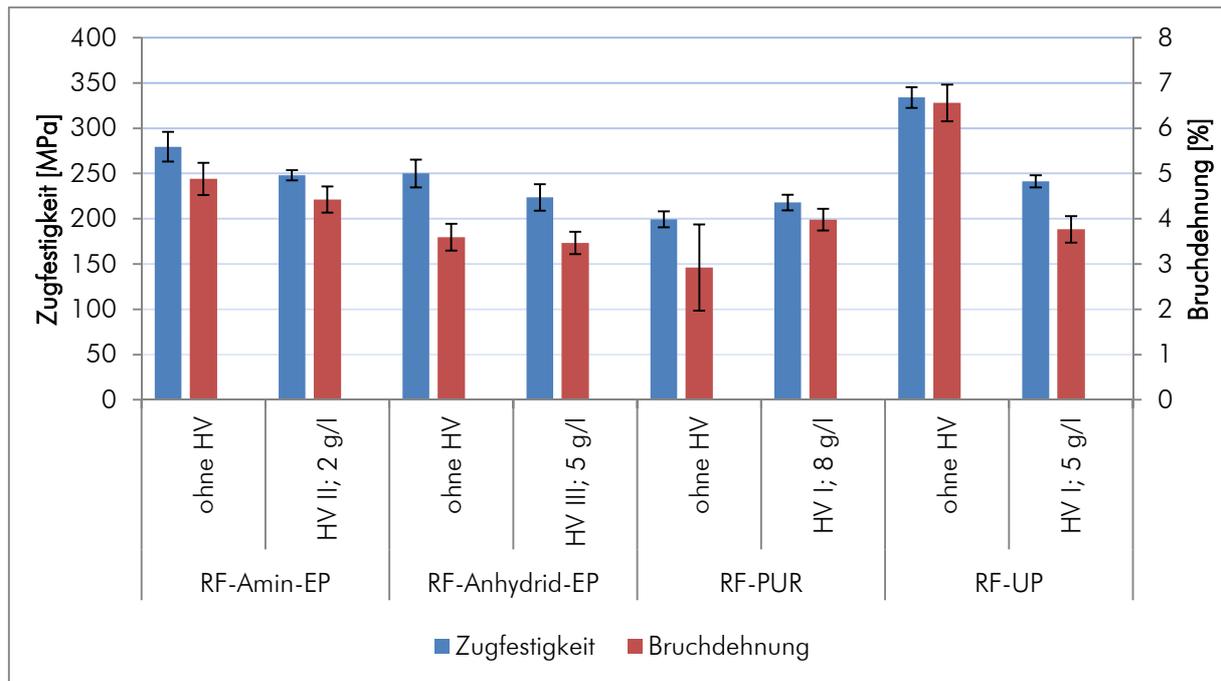


Abb. 7.26: Zugfestigkeit und Bruchdehnung der RFK

Abb. 7.26 zeigt die Zugfestigkeit und Bruchdehnung der analysierten Proben. Alle Proben versagten teilweise vorzeitig im Klemmbereich, da keine Kraffteinleitungselemente verwendet wurden. Dementsprechend ist die Bruchdehnung der RF-EP-Proben geringer als die in den Datenblättern angegebene Bruchdehnung der jeweiligen Matrix. Die Werte können daher nicht für einen Vergleich mit anderen Werkstoffen, sondern nur zum internen Vergleich verwendet werden.

Die Erwartung, dass mit einer Erhöhung der Faser-Matrix-Haftung die Zugfestigkeit steigt, kann nur für RF-PUR bestätigt werden. Allerdings wird bei RF-PUR der Porenanteil reduziert, so dass der Anstieg im Wesentlichen auf die verringerten inneren Kerben zurückzuführen ist. Bei RF-UP wird die Zugfestigkeit von 334 MPa auf 241 MPa reduziert, obwohl durch die Faserbehandlung die interlaminare Scherfestigkeit von 13,2 auf 26,7 MPa erhöht wurde. Es ist daher notwendig, den Kurvenverlauf der verschiedenen Zugprüfungen zu analysieren.

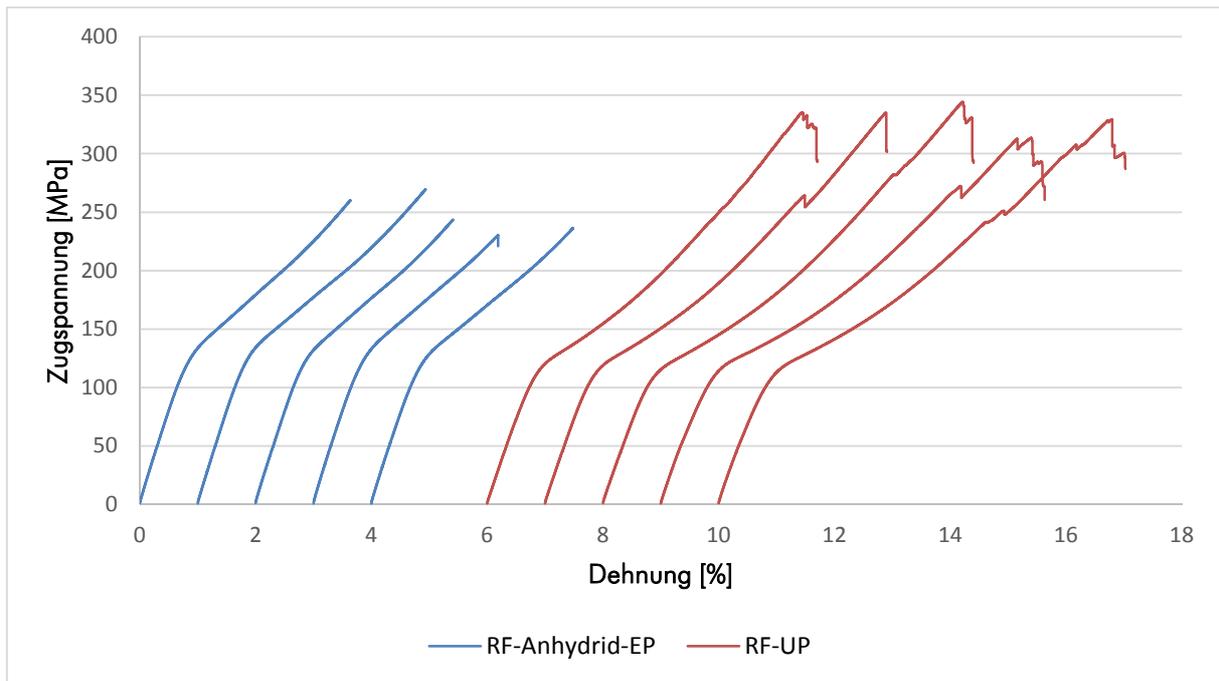


Abb. 7.27: Spannungsverläufe von unbehandelten RF-Anhydrid-EP und RF-UP während der Zugprüfung

Abb. 7.27 zeigt für alle RFK beispielhaft die Spannungsverläufe während der Zugprüfung von RF-Anhydrid-EP und RF-UP, deren prinzipielle Verläufe denen der Einzelfaserzugprüfungen ähnlich sind. Zu Beginn der Prüfung besteht ein linear elastischer Zusammenhang zwischen der eingebrachten Spannung und der resultierenden Dehnung. Ab einer Dehnung von 0,75 % wechselt unabhängig von Matrix oder Haftvermittler das Materialverhalten von elastisch zu entropie-elastisch und die Steigung der Geraden ist bis zum Bruch abgeflacht.

Im Gegensatz zu anderen Materialien versagen behandelte und unbehandelte RF-UP-Proben bei einer Dehnung, die deutlich über der im Materialdatenblatt angegebenen Matrixbruchdehnung liegt. Obwohl REM-Aufnahmen der Zugscherprüfung zeigen, dass die Matrix nur sehr gering an den Fasern haftet und konträr zu den anderen Matrices in feinen Bruchstücken vorliegt, ist ein Matrixversagen im Spannungsverlauf der Zugprüfung nicht zu erkennen. Die UP-Matrix wird dennoch im Zugversuch bei ihrer geringen Bruchdehnung versagt haben. Da jedoch das Materialverhalten der Verbundprobe von der Faser mit ihrer hohen Bruchdehnung dominiert wird, tritt ein komplettes Versagen erst bei einer Dehnung von über 6,5 % bei unbehandelte Fasern (3,8 % bei behandelten Fasern) mit einer entsprechend hohen Zugfestigkeit auf. Diese kann jedoch in Bauteilen aufgrund des vorzeitigen Matrixversagens nicht ausgeschöpft werden. Die zulässige Spannung der untersuchten RFK ist folglich durch die Bruchdehnung der jeweiligen Matrix limitiert.

Bei RF-UP ergibt sich bei der Bruchdehnung der Matrix von 2,5 % somit eine zulässige Spannung von 170 MPa, die lediglich 75 % von der in den Prüfungen behandelte RF-UP-Proben bestimmten Zugfestigkeit beträgt.

Aus den Prüfergebnissen und den Kurvenverläufen in Verbindung mit den REM-Aufnahmen können daher folgende Schlüsse gezogen werden:

- Bei einer geringen Faser-Matrix-Haftung kann die Probe über die Bruchdehnung der Matrix gedehnt werden. Daraus resultiert eine scheinbar hohe Zugfestigkeit des Verbundwerkstoffs, da das Versagen der nichtlasttragenden Matrix keinen Einfluss auf den Spannungsverlauf hat.
- Bei einer verbesserten Faser-Matrix-Haftung hat die Matrix einen höheren Einfluss auf die Bruchdehnung und Zugfestigkeit des Verbundwerkstoffs als bei einer geringeren Faser-Matrix-Haftung und die Prüfkörper versagen bei geringerer Dehnung. Sie hat jedoch weder im elastischen, noch im entropie-elastischen Bereich der Prüfung einen Einfluss auf den Spannungsverlauf.
- Es sind Matrices mit einer höheren Bruchdehnung als die der Faser zu verwenden, um in unidirektional faserverstärkten Kunststoffprofilen das Zugfestigkeitspotenzial der Regenerat-faser ausschöpfen zu können.

7.4 Zusammenfassende Bewertung des Werkstoffs im Normklima

Unter Verwendung von verschiedenen Organosilanen als Haftvermittler wurden in Kombination mit unterschiedlichen Matrices regeneratfaserverstärkte Kunststoffe hergestellt, die anschließend über Prüf- und Analysemethoden charakterisiert wurden. Die Ergebnisse der mechanischen Prüfmethode sind zusammenfassend in der Tabelle 7.4 dargestellt.

Tabelle 7.4: Ergebnisse der Prüfungen von RFK

	Matrix	Haftvermittler	ILS [MPa]	ILSS [MPa]	Zug-E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
	Amin-EP	-	31,3	41,1	14,1	279,5	4,9
		HV II; 2 g/l	37,4	(67,1)	14,7	248,0	4,4
Veränderung [%]			19,5	(63,3)	4,3	-11,3	- 9
	Anhydrid-EP	-	36,7	45,8	15,9	250,0	3,6
		HV III; 5 g/l	33,5	49,1	14,9	223,6	3,5
Veränderung [%]			-8,6	7,2	-6,3	-10,5	-4
	PUR	-	32,8	38,3	14,0	199,5	2,9
		HV I; 8 g/l	36,2	42,1	14,5	218	4,0
Veränderung [%]			10,5	9,9	3,5	9,3	36
	UP	-	13,2	14,5	14,1	334	6,6
		HV I; 5 g/l	26,7	35,0	14,6	241,3	3,8
Veränderung [%]			101,9	141,5	3,2	-27,8	-57

Den Ergebnissen zufolge können die Regeneratfasern bereits ohne Haftvermittler mit allen Matrices zu faserverstärkten Kunststoffprofilen verarbeitet werden.

Die Faserbehandlung mit Haftvermittlern hat in Abhängigkeit der Matrix unterschiedliche Auswirkungen auf die mechanischen Kennwerte und die Faser-Matrix-Haftung. Es bedarf daher der einzelnen Betrachtung der vier Faser-Matrix-Kombinationen, um Korrelationen zwischen den Prüfergebnissen und den optischen Analysen gemäß der folgenden Abbildung aufzustellen.

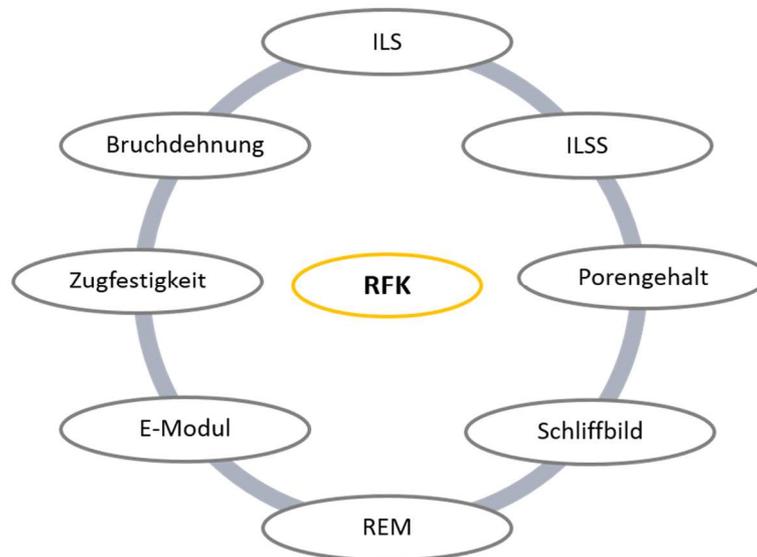


Abb. 7.28: Korrelationen der Ergebnisse der Analysemethoden bei RFK

RF-Amin-EP

Die Schliffbildmikroskopie liefert keine Aussage zur Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung. Es kann in beiden Varianten lediglich eine vollständige Imprägnierung der Fasern ohne Poren festgestellt werden. Die REM-Aufnahmen zeigen nur bedingt eine gesteigerte Faser-Matrix-Haftung, da geringfügig mehr Matrixanhaftungen nach dem Haftvermittlerauftrag zu erkennen sind.

Dennoch wird die interlaminaire Scherfestigkeit durch den Auftrag von Haftvermittlern um 20 % und die ILSS um 63 % erhöht. Die deutlichen Unterschiede des Verbesserungsgrades sind in der hohen Bruchdehnung der Matrix und der entropie-elastischen Verformung der Fasern während der Biegeprüfung begründet. Im Gegensatz zu den anderen Werkstoffen und zur ILS-Prüfung wird die Probe bei der Biegeprüfung beträchtlich gebogen bevor interlaminares Scherversagen auftritt. Die Überlagerung der Scherspannungen und der Biegespannungen erhöht vermeintlich die Scherfestigkeit, so dass falsche Rückschlüsse auf die Faser-Matrix-Haftung gezogen werden. Die ILSS-Prüfung ist somit zur Beurteilung der Faser-Matrix-Haftung bei dieser Kombination nicht geeignet.

Bei der Zugprüfung sind die Bruchdehnung und die Zugfestigkeit nach der Faserbehandlung reduziert. Das Versagen der Matrix beeinflusst bei erhöhter Faser-Matrix-Haftung das Gesamtversagen der an sich von den Fasern dominierten Werkstoffprobe, so dass die Werte gemindert werden.

Die geringfügige Erhöhung des E-Moduls ist auf Änderungen der geometrischen Abmessungen der Profile und weniger auf die Beeinflussung durch die Faserbehandlung zurückzuführen. Zudem steht die Änderung des E-Moduls wie bei allen anderen Werkstoffen im tendenziellen Einklang mit der Mischungsregel.

Zusammenfassend korrelieren die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen, die auf eine verbesserte Faser-Matrix-Haftung durch die Faserbehandlung hinweisen, nur bedingt mit den optischen Analysemethoden, die lediglich eine geringfügige Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung zeigen.

RF-Anhydrid-EP

Schliffbilder zeigen jeweils keine Poren und geben keine Hinweise auf eine geänderte Faser-Matrix-Haftung nach der Faserbehandlung. Diese ist hingegen im REM bei Betrachtung der Bruchflächen deutlich sichtbar.

Bei den Scherfestigkeitsprüfungen wird die ILSS um 7 % erhöht, die ILS jedoch um 9 % reduziert. Die Reduzierung basiert auf der gestiegenen Anzahl gerissener Fasern in der Wirkebene der Scherbeanspruchung. Mikroschädigungen der Fasern können das Bruchverhalten beeinflussen und trotz einer guten Faser-Matrix-Haftung zu einer Verringerung der Scherfestigkeit führen.

Die geminderte Zugfestigkeit um 10 % ist zum einen auf den vergrößerten Probenquerschnitt und zum anderen auf erhöhte innere Spannungen zurückzuführen, die durch Feuchteaufnahme verstärkt werden.

Anhand der REM-Aufnahmen ist zwar eine Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung zu erkennen, diese hat jedoch nur geringfügige Auswirkungen auf die mechanischen Kennwerte. Es wird daher die Schlussfolgerung gezogen, dass die Scherfestigkeit und die Zug-Kennwerte nicht weiter durch eine Änderung der Haftvermittler oder deren Konzentration verbessert werden können.

RF-PUR

Bei unbehandelten Fasern sind in Schliffbildern und REM-Aufnahmen durch die chemischen Reaktionen des Isocyanats mit der Faserfeuchte erzeugten Poren zu erkennen. Die REM-Aufnahmen zeigen zudem aufgrund der Reaktion des Isocyanats mit den OH-Gruppen der Cellulose Matrixanhaftungen an der Faser. Diese gute Haftung führt trotz des hohen Porenanteils zu einer interlaminaeren Scherfestigkeit, die vergleichbar mit der von unbehandelten RF-Amin-EP-Proben ist.

Schliffbilder zeigen nach der Faserbehandlung einen reduzierten Porenanteil, der ebenfalls in REM-Aufnahmen zu erkennen ist. Zudem ist hierbei eine verringerte Faser-Matrix-Haftung ersichtlich. Folglich unterbindet der Haftvermittler teilweise die Reaktionen des Isocyanats mit den Fasern und der Feuchtigkeit.

Die Minderungen des Porenanteils und der Faser-Matrix-Haftung bewirken bei den Scherfestigkeitsprüfungen gegenläufige Effekte. Einerseits wird durch den geringeren Porenanteil die Scherfestigkeit erhöht, andererseits wird diese durch die niedrige Haftung verringert. Bei einer Konzentration von 8 g/l HV I überwiegen die positiven Effekte der Porenreduzierung, so dass die Scherfestigkeitswerte höher als die von unbehandelten Proben sind.

Bei der Zugprüfung ist der Einfluss der Poren auf die Bruchdehnung und die Zugfestigkeit ersichtlich. So steigen mit einer Verringerung der Poren beide Werte und die Spannungsverläufe der einzelnen Prüfungen sind gleichmäßiger und zeigen lediglich geringe Unterschiede. Ob die Erhöhungen auch auf eine reduzierte Faser-Matrix-Haftung zurückzuführen ist, wie sie die REM-Aufnahmen zeigen,

kann nicht eindeutig bestimmt werden. Die Auswirkungen der Poren überlagern einen möglichen Einfluss einer verringerten Faser-Matrix-Haftung auf die Prüfergebnisse.

Es ist somit festzuhalten, dass die optischen Analysen mit den Ergebnissen der Scherfestigkeits- und Zugprüfung korrelieren. Insbesondere bei der Verarbeitung von PUR zeigt sich der erhebliche Einfluss des Fertigungsprozesses auf das Werkstoffverhalten, welcher im abschließenden Abschnitt dieses Kapitels diskutiert wird. Zur Bewertung der Scherfestigkeit und Faser-Matrix-Haftung von unbehandeltem RF-PUR ist es daher notwendig, die Fasern vollständig zu trocknen, um den Einfluss von Poren auszuschließen.

RF-UP

Schliffbilder von Proben ohne zusätzliche Faserbehandlung weisen auf eine unvollständige Imprägnierung der Fasern hin, denn es sind deutliche Grenzflächen bei einzelnen Fasern zur Matrix zu erkennen. REM-Aufnahmen bestätigen diese Annahme anhand einer Vielzahl an wirren Fasern ohne Matrixanhaftungen auf der Bruchfläche. Daraus resultieren einerseits sehr niedrige Scherfestigkeiten, andererseits sehr hohe Zugfestigkeits- und Bruchdehnungswerte.

Nach der Faserbehandlung ist zwar in Schliffbildern eine vollständige Imprägnierung der Fasern ohne Poren zu erkennen, REM-Aufnahmen der Scherflächen zeigen allerdings keine Matrixanhaftungen auf den eingebetteten Fasern.

Die zwar verbesserte, aber dennoch geringe Fasern-Matrix-Haftung resultiert in einer prozentual erheblichen Steigerung der Scherfestigkeitswerte. Diese sind jedoch nach der Faserbehandlung niedriger als die Werte von unbehandelten Proben mit anderen Matrices.

Die geminderte Zugfestigkeit und Bruchdehnung basieren ebenfalls auf der verbesserten Faser-Matrix-Haftung. Die Bruchdehnung ist jedoch auch nach der Faserbehandlung höher als die eigentliche Matrixbruchdehnung, so dass daher eine Matrixschädigung bereits bei noch geringeren Dehnungen und Spannungen anzunehmen ist.

Im Ergebnis korrelieren die mechanischen Prüfungen mit den visuellen Analysen. Daraus folgt, dass aufgrund der geringen Matrixbruchdehnung und Faser-Matrix-Haftung die Matrix in ihrem derzeitigen molekularen Aufbau nicht zur Verarbeitung mit Regeneratfasern geeignet ist.

Zusammenfassende Bewertung

Die gesicherte Bewertung eines neuen Werkstoffs erfordert unter Berücksichtigung des Fertigungsprozesses die Charakterisierung über verschiedene Methoden. Unter Beachtung spezifischer Abweichungen ergibt sich für alle Faser-Matrix-Kombinationen eine Korrelation zwischen den optischen Analysen und den Ergebnissen der mechanischen Prüfungen. Daher können folgende Effekte zusammengefasst werden:

- Mit auf die Matrix abgestimmten Organosilanen wird die Faser-Matrix-Haftung verbessert und die interlaminaren Scherfestigkeiten erhöht.

- Eine hohe Haftung führt zu einer scheinbaren Minderung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung des Verbundwerkstoffs. Allerdings hat bei verminderter Haftung das Versagen der nicht-lasttragenden Matrix nur einen geringen Einfluss auf das Versagen der unidirektionalen Probe im Zugversuch. Nach der Faserbehandlung beeinflusst die Matrixbruchdehnung durch die gestiegene Haftung das Versagen der Verbundwerkstoffe im Zugversuch, so dass die Bruchdehnung gemindert wird.
- Die lichtmikroskopische Analyse von Schlifffildern ist zum Detektieren von Poren in der Probe, jedoch nicht zur Beschreibung der Faser-Matrix-Haftung geeignet.
- Das REM kann im Gegensatz zu den Schlifffilderaufnahmen zur Beschreibung der Faser-Matrix-Haftung genutzt werden. Eine verbesserte Haftung kann hingegen nur dann festgestellt werden, wenn vermehrte Matrixanhaftungen auf den Fasern nach einer Behandlung vorhanden sind. REM-Aufnahmen sollten jedoch nur in Kombination mit einer Kurvenanalyse der Zugscherprüfung zur Beschreibung der Faser-Matrix-Haftung genutzt werden, um die Aussagesicherheit zu erhöhen.

Mit Ausnahme von RF-UP zeigen die jeweils ähnlichen Ergebnisse der Zugscher- und der Zugprüfung nach der Faserbehandlung, dass die Matrices zur Verarbeitung mit Regeneratfasern geeignet sind. Allerdings können die Regeneratfasern mit einer Bruchdehnung von 12 % die Matrices bis zu deren deutlich geringerer Bruchdehnung verstärken, so dass das Potenzial der Fasern nur zu einem geringen Grad ausgenutzt wird. Bei zukünftigen Untersuchungen sollten folglich Matrices verwendet werden, deren Bruchdehnung höher als die der Fasern ist, um deren Verstärkungspotenzial vollständig nutzen zu können.

7.5 Eigenschaften von feuchtigkeitsgesättigten regeneratfaserverstärkten Kunststoffen

Die in faserverstärkte Kunststoffe eindringende Feuchtigkeit reduziert die mechanischen Eigenschaften des Verbundes und führt zu einem Quellen des Werkstoffs. Die bipolaren Wassermoleküle dringen zwischen die Moleküle der Matrix und reduzieren aufgrund des höheren Abstands der Matrixmoleküle zueinander die Nebervalenzkräfte. Bei einer hygroskopischen Faser verstärkt sich der Effekt, da Wasser auch zwischen die Fasermoleküle dringt und dort ebenfalls die Nebervalenzkräfte reduziert.

Die Minderung der mechanischen Eigenschaften durch Feuchteabsorption tritt bereits im Normklima auf. Es ist daher von besonderer Bedeutung, das Werkstoffverhalten feuchtigkeitsgesättigter Probekörper zu beschreiben, um daraus die Effekte der Feuchteaufnahme im Normklima ableiten zu können. Dazu werden Probekörper zuerst im feucht-warmen Klima gelagert und anschließend durch unterschiedliche Prüf- und Analysemethoden nach Abb. 7.29 charakterisiert.

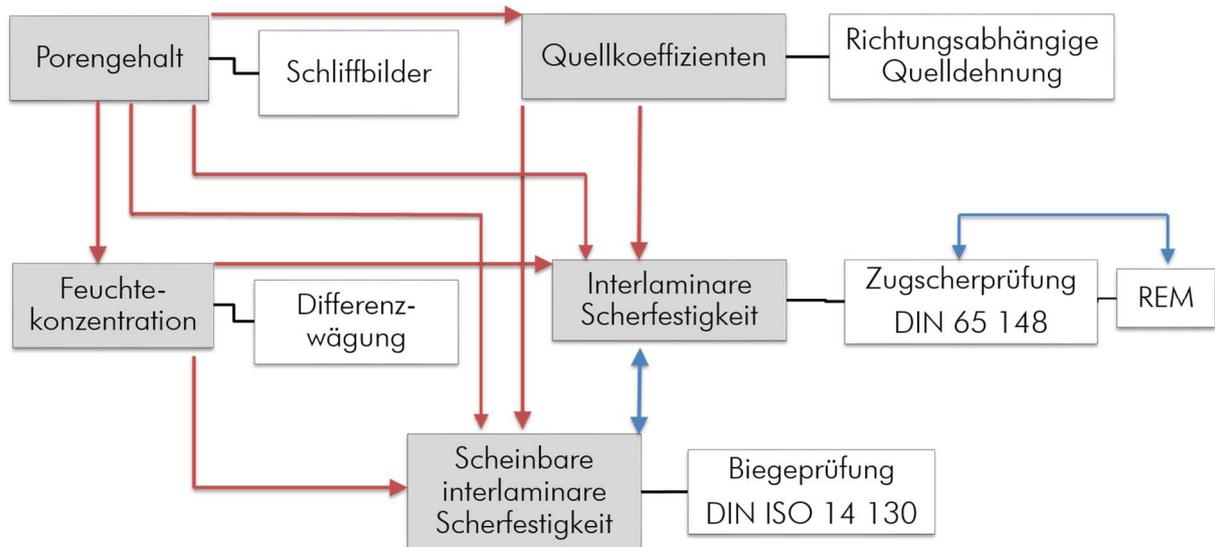


Abb. 7.29: Darstellung der möglichen Abhängigkeiten und Korrelationen bei der Analyse gesättigter RFK-Proben

Der Abbildung nach zu urteilen, können die interlaminaren Scherfestigkeiten gesättigter Proben in Erweiterung zum Normklima nicht nur von Porengehalt, Haftvermittler und Fertigungsverfahren, sondern zusätzlich von der Feuchtekonzentration und Quelldehnung abhängen.

Nach Feuchtlagerung zur Sättigung der Proben und der anschließenden Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeit soll der Einfluss von Feuchtigkeit auf das Werkstoffverhalten ermittelt werden. Dazu erfolgt in Anlehnung an DIN EN 2823 eine Trocknung der unbehandelten und behandelten RFK-Proben für 72 Stunden bei 70 °C und eine anschließende Auslagerung bei 70 °C und 85 % RH im Klimaschrank [DIN99]. An Begleitprobekörpern der Maße 25×25×2 mm werden die Quelldehnungen, die Gewichtszunahme und die Sättigung durch Differenzwägung bestimmt.

Bei den Probekörpern gilt die Massekonstanz als erreicht, wenn für die Differenz zwischen drei aufeinanderfolgenden Wägungen im Abstand von 168 Stunden folgendes gilt:

$$\frac{|M_{j-2} - M_j|}{M_j} \leq 5 \cdot 10^{-4} \quad (7.6)$$

M_j : Mittelwert der Massen der Begleitprobekörper [g]

Vor der Bewertung des Werkstoffverhaltens gesättigter Proben werden mögliche Korrelationen zwischen den Ergebnissen der Zugscher-Prüfung und den REM-Aufnahmen sowie zwischen den Prüfmethoden zur Beschreibung der interlaminaren Scherfestigkeit geprüft.

7.5.1 Feuchtekonzentration

Die Feuchtekonzentration c wird als Quotient aus Feuchteaufnahme und der Trockenmasse des Probekörpers definiert:

$$c = 100 \cdot \frac{m_F - m_T}{m_T} \quad (7.7)$$

c : Feuchtekonzentration [%]

m_F : Masse der gesättigten Probe [g]

m_T : Masse der trockenen Probe [g]

Zeitabhängige Feuchteaufnahme

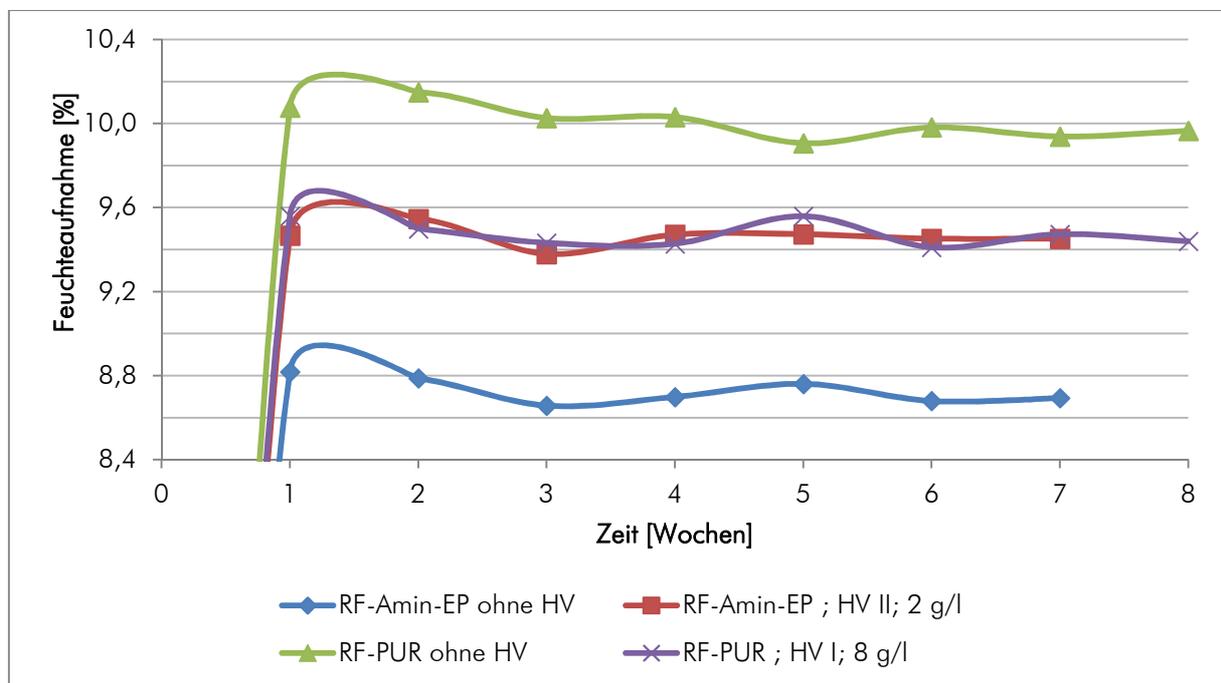


Abb. 7.30: Feuchtekonzentration bei behandelten und unbehandelten RFK-Proben in Abhängigkeit der Zeit

Die Analyse der zeitabhängigen Feuchtekonzentration zeigt, dass aufgrund der hygroskopischen Fasern bereits innerhalb der ersten Woche alle Proben die maximale Feuchtigkeit zwischen 8,5 und 10 Gew.-% aus der Umgebungsluft aufnehmen (Abb. 7.30). Schwankungen innerhalb des analysierten Zeitraumes basieren auf Ungenauigkeiten im Analyseverfahren. Auf dem Transportweg zwischen Klimaschrank und Waage geben die hygroskopischen Fasern Feuchtigkeit an die Umgebungsluft im Exsikkator ab. Je nach Lagerzeit im Exsikkator wird das Messergebnis beeinflusst. Die in der Abbildung nicht dargestellten Kurven für RF-Anhydrid-EP und RF-UP zeigen einen ähnlichen Verlauf und sind im Anhang aufgeführt.

Eine exakte Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und der richtungsabhängigen Diffusionsgeschwindigkeit ist aufgrund der Probekörpergeometrie nicht möglich gewesen. Allerdings sind diese im Rahmen der Arbeit von untergeordneter Bedeutung, da die gesättigten Proben geprüft und mit den Proben des Normklimas verglichen werden sollen.

In Abb. 7.31 sind zusammenfassend die Feuchtekonzentration und der Quellgrad der Begleitprobekörper dargestellt. Der Quellgrad wird definiert als die prozentuale Volumenzunahme der ausgelagerten Probekörper. Wie bereits bei anderen technischen Verbundkunststoffen bekannt ist, besteht keine Abhängigkeit der Feuchtekonzentration zum Porenanteil. Die Feuchtigkeit wird demnach nur zu einem vernachlässigbar kleinen Teil in den Poren eingelagert. Dieses wird in der Abbildung bestätigt, denn eine Reduzierung des Porenanteils führt bei RF-PUR nur zu einer minimalen Verringerung der Feuchtekonzentration.

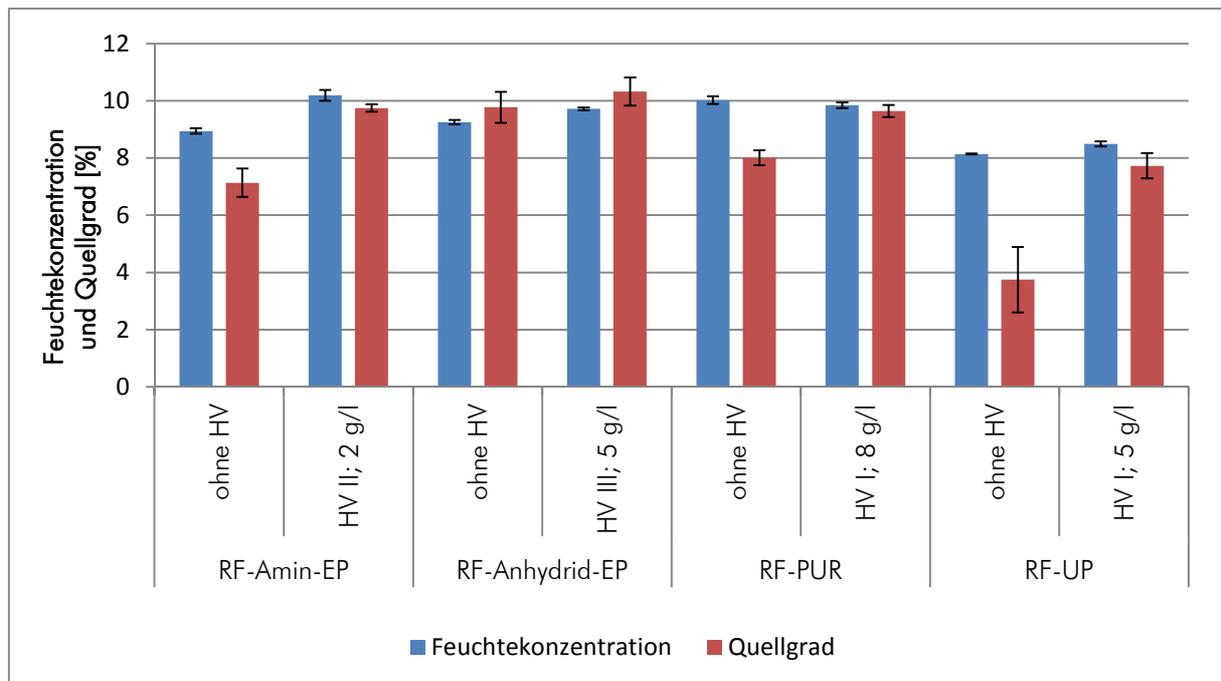


Abb. 7.31: Feuchtekonzentration und Quellgrad der RFK

Bei RF-PUR und RF-UP erhöhen sich nach der Faserbehandlung die Quellgrade, obwohl die Feuchtekonzentration nahezu gleich bleibt. Wenn die Fasern Feuchtigkeit aufnehmen und in den Lamina-Poren existieren, quellen die Fasern und füllen das freie Volumen der Poren. Der Werkstoff weist eine nach außen scheinbar geringere Quellung auf. Insofern besteht eine Abhängigkeit des Quellverhaltens vom Porenanteil. Wird durch die Haftvermittler der Porenanteil reduziert und die Ankopplung der Matrix an die Fasern verbessert, entfällt die Möglichkeit des inneren Quellens und die Probe nimmt an Volumen zu. Eine Detaillierung des Quellens in den drei Raumrichtungen des orthotropen Werkstoffs wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

7.5.2 Quellkoeffizienten

Im Allgemeinen führt die Feuchteabsorption in einem orthotropen Werkstoff zu unterschiedlichen Quelldehnungen in Faserrichtung und senkrecht dazu. Unter Annahme, dass die Quelldehnung proportional zur Feuchtekonzentration ist, kann nach Herrmann ein richtungsabhängiger Quellkoeffizient β_{ij} definiert werden (Abb. 7.32) [Her06]:

$$\beta_{ij} = \frac{\varepsilon_{Qij}}{c} \quad (7.8)$$

$$\varepsilon_{Qij} = 100 \cdot \frac{l_{Qij} - l_{ij}}{l_{ij}} \quad (7.9)$$

β_{ij} : Richtungsabhängiger Quellkoeffizient [-]

ε_{Qij} : Richtungsabhängige Quelldehnung [%]

l_{Qij} : Probenlänge nach Quellung [mm]

l_{ij} : Probenlänge nach Trocknung [mm]

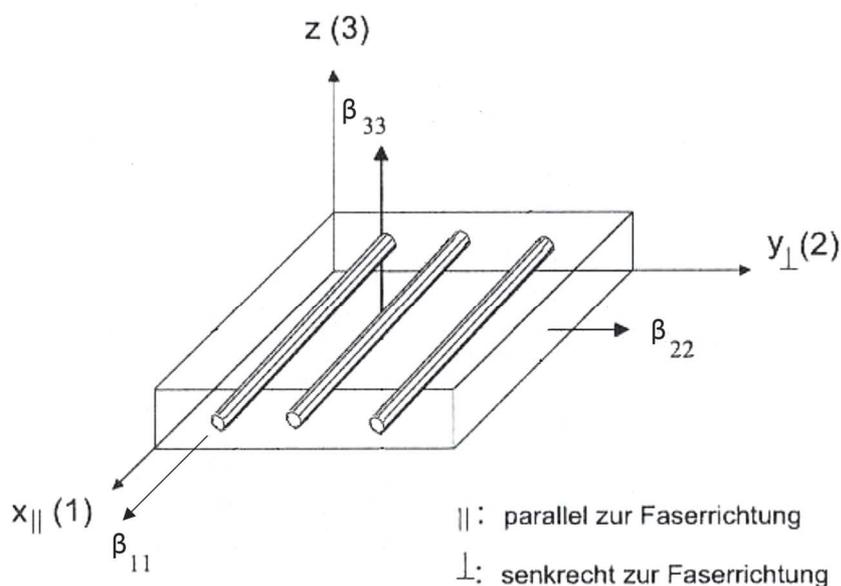


Abb. 7.32: Darstellung der richtungsabhängigen Quillkoeffizienten in einem unidirektionalen Faserverbundwerkstoff nach [Her06]

Wie im vorigen Abschnitt anhand von RF-PUR und RF-UP erläutert, gilt die Proportionalität zwischen Quelldehnung und Feuchtekonzentration allerdings nicht für hygroskopische Fasern mit einem hohen Porenanteil im Verbundwerkstoff. Dennoch sind für alle ausgelagerten Proben die Quillkoeffizienten in den drei Hauptachsen in der Abb. 7.33 dargestellt.

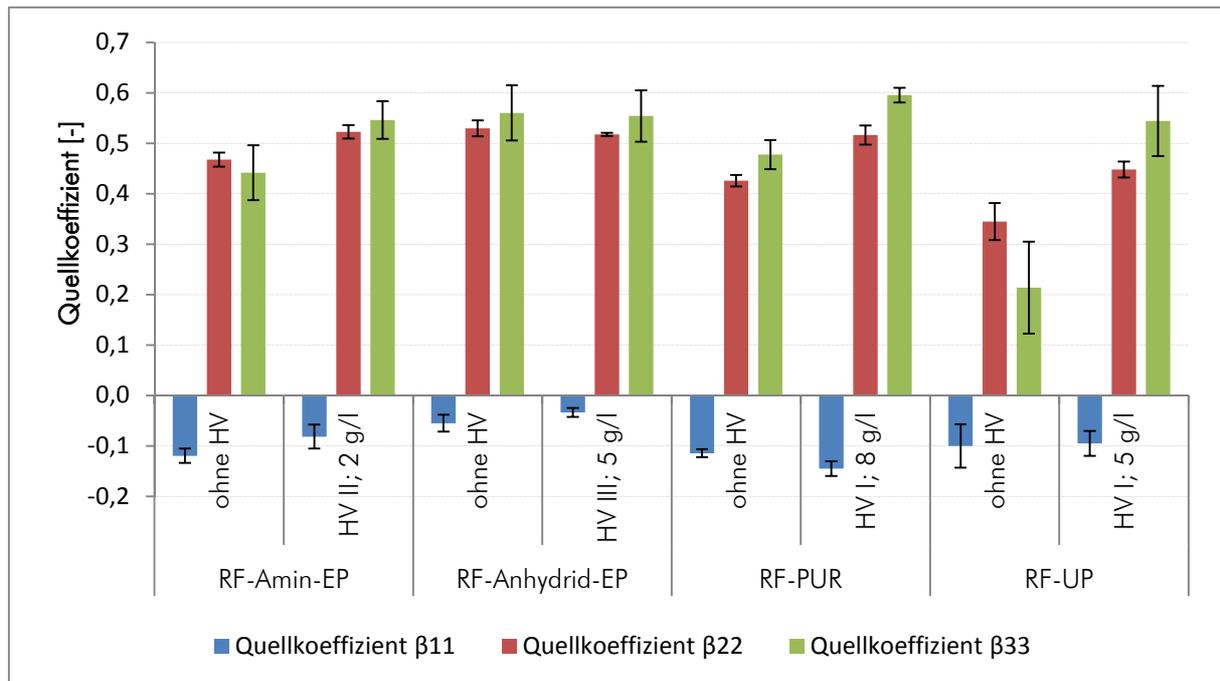


Abb. 7.33: Quellkoeffizienten der RFK

Danach sind mit Ausnahme der unbehandelten RF-UP und RF-PUR die jeweiligen Quellkoeffizienten β_{22} und β_{33} bei geringer Abweichung gleich und liegen zwischen 0,45 und 0,6. Die höhere Standardabweichung bei β_{33} hängt mit der geringen Probenkörperdicke zusammen, so dass Rundungsfehler einen erhöhten Einfluss haben. Der Quellkoeffizient β_{11} ist im Gegensatz zu anderen Faserverbundkunststoffen mit endlosen Fasern negativ und liegt zwischen -0,15 und -0,03.

Das Schwinden der RFK in Faserrichtung durch Feuchteabsorption basiert auf der Faserschwindung, welche von Miyake bei der Analyse der Zugeigenschaften von feuchten Regeneratfasern charakterisiert wird. Obwohl der molekulare Aufbau der Fasern dem der Baumwollfasern entspricht, kann Miyake im Gegensatz zu Baumwolle eine Reduzierung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte feststellen (Tabelle 7.5) [Miy00].

Tabelle 7.5: Änderung der mechanischen Kennwerte durch Feuchtigkeit nach [Miy00]

Faser	Zugfestigkeit [MPa]			E-Modul [GPa]			Bruchdehnung [%]		
	RH 9 %	RH 90 %	Nass / Trocken	RH 9 %	RH 90 %	Nass / Trocken	RH 9 %	RH 90 %	Nass / Trocken
Baumwolle	482	578	1,2	5,6	4,7	0,84	5,8	6,9	1,19
Viskose	197	154	0,78	3,4	3,0	0,91	15,9	10,6	0,67

Nach Miyake sind Ursachen für das unterschiedliche Verhalten der im Vergleich zu Baumwolle geringere Kristallinitätsgrad und das geringere Molekulargewicht, welches gleichbedeutend mit einem niedrigeren Polymerisationsgrad ist (Tabelle 7.6).

Tabelle 7.6: Kristallinitätsgrade und Molekulargewichte von Baumwoll- und Regeneratfasern nach [Miy00]

Faser	Baumwolle	Regeneratfaser
Kristallinitätsgrad [%]	72	50
Molekulargewicht	2×10^5 - 5×10^5	$< 1 \times 10^5$
Faserschrumpf [%]	$< 0,1$	7,1

Da die Moleküle der Regeneratfasern deutlich kürzer sind und zusätzlich der Kristallinitätsgrad geringer ist, wird die Möglichkeit des Versagens in den amorphen Bereichen durch Feuchtigkeitsaufnahme erhöht. Das Wasser vergrößert die Molekülabstände und führt zu einer erhöhten Kettenbeweglichkeit mit einer Änderung der Molekülorientierung. Im extremen Fall der Lagerung in kochendem Wasser beträgt nach Miyake die Schwindung 7,1 % und ist damit sehr viel höher als die der Baumwolle mit unter 0,1 % [Miy00].

Das Schrumpfen der Regeneratfasern durch den Abbau von Eigenspannungen bei Feuchteaufnahme ist nach Ibbett seit längerem bekannt und wird von ihm in eigenen Analysen bestätigt. Er untersucht das Quellverhalten von Lyocellgeweben und stellt dabei einen Schrumpf von 2-3 % der Regeneratfasern in Faserrichtung fest, wenn diese in Wasser bei 20 °C gelagert werden [Ibb01].

Das Einbetten der Fasern in der Matrix resultiert bei Feuchteabsorption in Kontraktionsbehinderungen und es entstehen in Längsrichtung der Fasern innere Quellzugspannungen und in der Matrix Queldruckspannungen. In der Grenzfläche bewirken diese gegenläufigen Kräfte Eigenscherspannungen, die mit verbesserter Haftung ansteigen. Als direkte Folge wird eine Probe bei einer hohen Haftung weniger schwinden als bei geringerer Haftung.

Die Quellkoeffizienten nach Abb. 7.33 stimmen mit den Aussagen aus den optischen Analysen überein. So ist bei RF-Anhydrid-EP nach der Faserbehandlung eine sehr hohe Faser-Matrix-Haftung anhand der REM-Aufnahmen zu erkennen und die Schwindung ist in Faserrichtung am geringsten. Bei RF-Amin-EP ist die Faser-Matrix-Haftung den REM-Aufnahmen zufolge geringer. Dadurch sind die Eigenscherspannungen in der Interphase gemindert und der Verbundwerkstoff schwindet mehr als RF-Anhydrid-EP.

Die Zusammenhänge zwischen der Faser-Matrix-Haftung und der Probenkontraktion in Faserrichtung gelten nicht für RF-PUR und RF-UP. Die Poren in den unbehandelten Proben führen zu einer Verfälschung der linearen Beziehung zwischen Feuchteaufnahme und Quellung. Ebenfalls folgt aus den Ergebnissen in Verbindung mit den Untersuchungen von Ibbett, dass kein linearer Zusammenhang zwischen der Faser-Matrix-Haftung und der Probenkontraktion besteht, da die Fasern nur bis zu einem gewissen Grad in Abhängigkeit der Feuchteaufnahme kontrahieren können.

Weiterhin sind aufgrund der gleichmäßigen Quellkoeffizienten β_{22} und β_{22} diese weniger von den Matrices als vielmehr von der Regeneratfaser abhängig. Dieses erschließt sich auch aus der Mischungsregel zur Bestimmung der Quellkoeffizienten. Danach sind diese vom Faservolumengehalt sowie der Steifigkeit und den Quellkoeffizienten von Fasern und Matrix abhängig (Abb. 7.34).

$$\beta_{11} = \frac{\varphi \cdot E_{F_{11}} \cdot \beta_{F_{11}} + (1 - \varphi) \cdot E_M \cdot \beta_M}{\varphi \cdot E_{F_{11}} + (1 - \varphi) \cdot E_M}$$

$$\beta_{22} = \varphi \cdot \beta_{F_{22}} + (1 - \varphi) \cdot \beta_M + \varphi \cdot (1 - \varphi) \cdot (\beta_M - \beta_{F_{11}}) \cdot \frac{E_{F_{11}} \cdot v_M - E_M \cdot v_{F_{12}}}{\varphi \cdot E_{F_{11}} + (1 - \varphi) \cdot E_M}$$

Abb. 7.34: Bestimmung der Quellkoeffizienten über die Mischungsregeln [Her06]

7.5.3 Interlaminare Scherfestigkeiten

Zur Prüfung der interlaminaren Scherfestigkeit werden die gesättigten Proben aus dem Klimaschrank entnommen und innerhalb von 15 Minuten über die Biege- oder die Zugscher-Prüfung bis zum Versagen belastet. Aufgrund des geringeren Volumens der Biegeprüfkörper sind alle Faser-Matrix-Haftvermittler-Kombinationen im Klimaschrank ausgelagert. Zusätzlich sind stellvertretend für die Zugscher-Prüfkörper alle Proben von RF-Amin-EP und RF-PUR ebenfalls im Klimaschrank ausgelagert. Die Proben wurden vor der Auslagerung unter Bedingungen des Normklimas ausgemessen, damit die Quellung nicht zu einer Verfälschung der maximalen Schubspannung führt.

7.5.3.1 Zugscherprüfung

Einfluss der Pultrusionsparameter

Abb. 7.35 stellt die ILS von unbehandelten RF-Amin-EP-Proben im Normklima der ILS im Feuchtklima vergleichend gegenüber. Den Ergebnissen des vorhergehenden Abschnitts entsprechend resultiert die Feuchteaufnahme in einer Reduzierung der interlaminaren Scherfestigkeit. Die Änderungen des Faservolumengehalts oder der Harzbadtemperatur führen wie im Normklima zu keiner Beeinflussung der Scherfestigkeit. Durch die Feuchteabsorption wird unabhängig der untersuchten Prozessparameter bei allen Proben die interlaminare Scherfestigkeit auf 23 MPa reduziert.

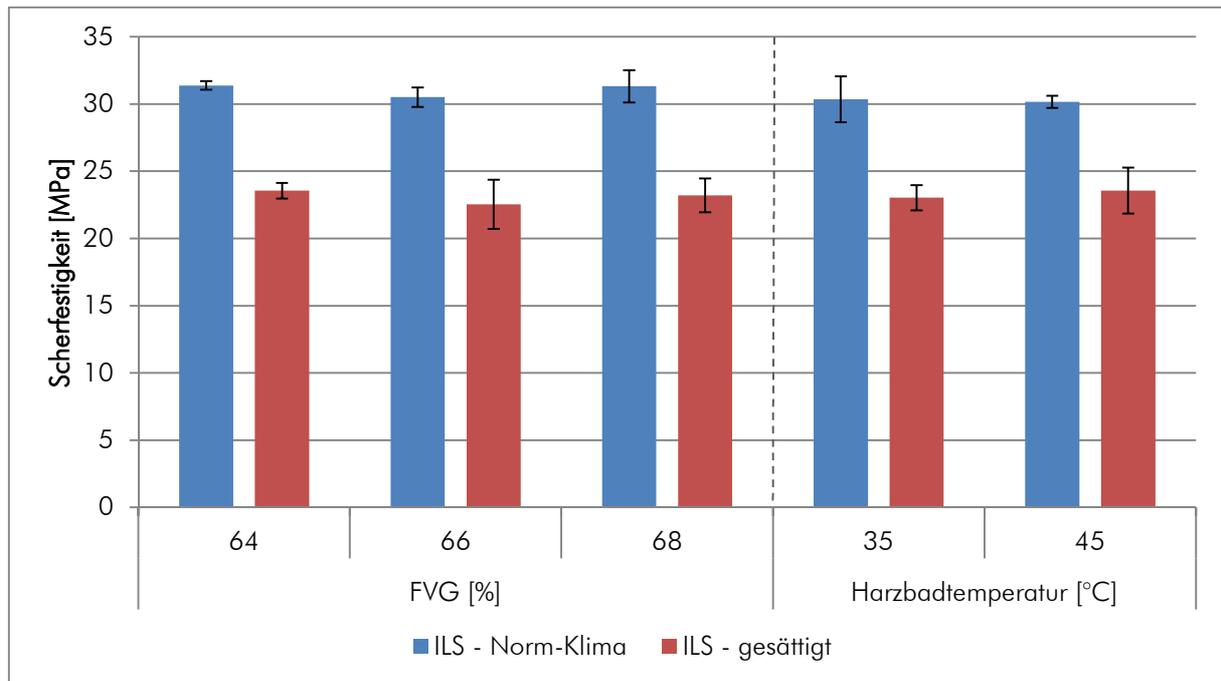


Abb. 7.35: Vergleich der ILS von gesättigtem RF-Amin-EP zu normalfeuchten Proben in Abhängigkeit des FVG und der Harzbadtemperatur

Einfluss des Matrixsystems in Abhängigkeit des Haftvermittlers

Abb. 7.36 zeigt die interlaminaren Scherfestigkeiten von gesättigten RF-Amin-EP- und RF-PUR-Proben im Vergleich zu im Normklima konditionierten Proben. Im Normklima wird bei RF-Amin-EP durch den Auftrag des Haftvermittlers die Scherfestigkeit von 31,3 MPa auf 37,4 MPa erhöht. Bei gesättigten Proben ergibt sich bei gleichem Haftvermittler lediglich eine Steigerung von 23,2 MPa auf 24,7 MPa. Durch eine verbesserte Faser-Matrix-Haftung wird die Scherfestigkeit gesättigter Proben nur geringfügig gesteigert, da die erhöhte Eigenspannung die positiven Effekte der Faserbehandlung aufhebt.

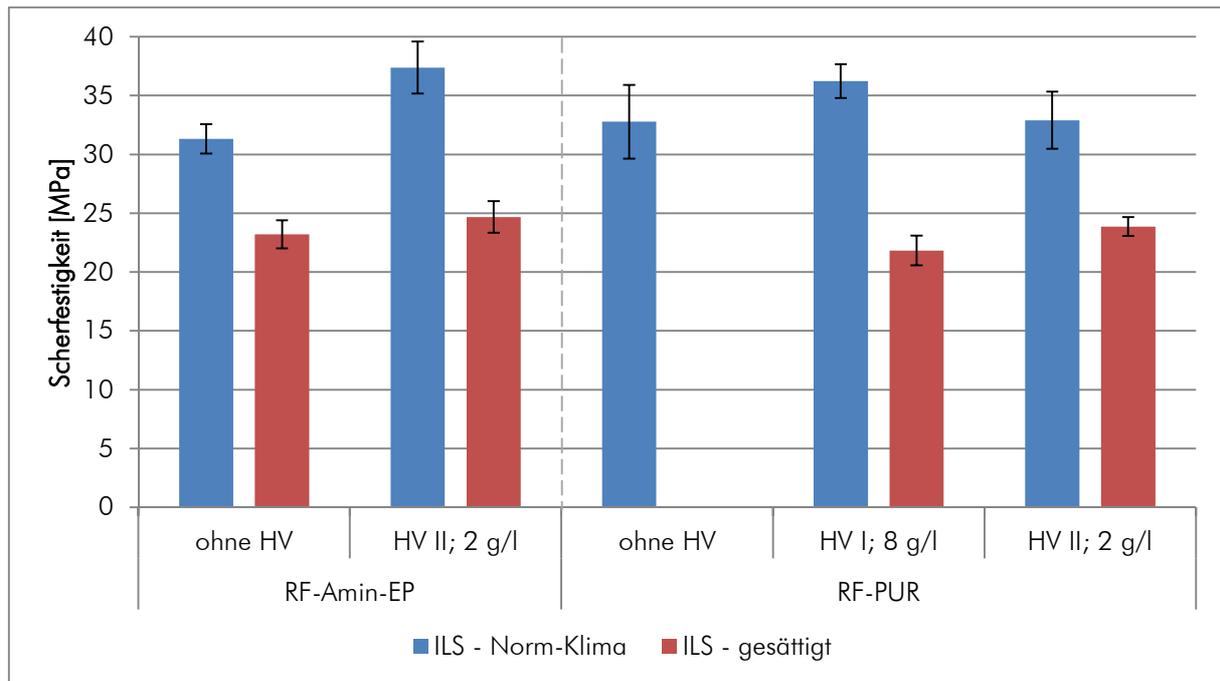


Abb. 7.36: Vergleich der ILS gesättigter zu normalfeuchten RFK-Proben

In unbehandelten RF-PUR reduziert die hohe Feuchtekonzentration von 10 Gew.-% die Zugfestigkeit der Fasern, so dass in Kombination mit den Poren und den eingebrachten Kerben die Prüfkörper ein nicht auswertbares Zugversagen ohne Scherung aufweisen. Es können daher keine Werte für unbehandelte, gesättigte Proben angegeben werden.

Bei den behandelten Proben zeigen sich widersprüchliche Ergebnisse im Vergleich zwischen gesättigten und normalgelagerten Proben. Bei Proben mit 8 g/l HV I erreicht die ILS im Normklima den höchsten Wert von 36,2 MPa. Bei gesättigten Proben wird die Scherfestigkeit deutlich auf 21,8 MPa reduziert. Eine geringfügig höhere Scherfestigkeit gesättigter Proben von 23,9 MPa wird mit 2 g/l HV II erreicht. Jedoch wurde mit dieser Haftvermittlerkonzentration keine Verbesserung der ILS im Normklima im Vergleich zu unbehandelten Proben erzielt. Wie bereits erwähnt, ist der Grund hierfür die ungenügende Geometrie in der Injektionsbox mit einer zeitabhängigen Reduzierung des Imprägnierdrucks und der daraus resultierenden schlechteren Imprägnierung gewesen.

Abb. 7.37 zeigt vergleichend den Spannungsverlauf von gesättigten RF-PUR-Proben mit im Normklima gelagerten Proben.

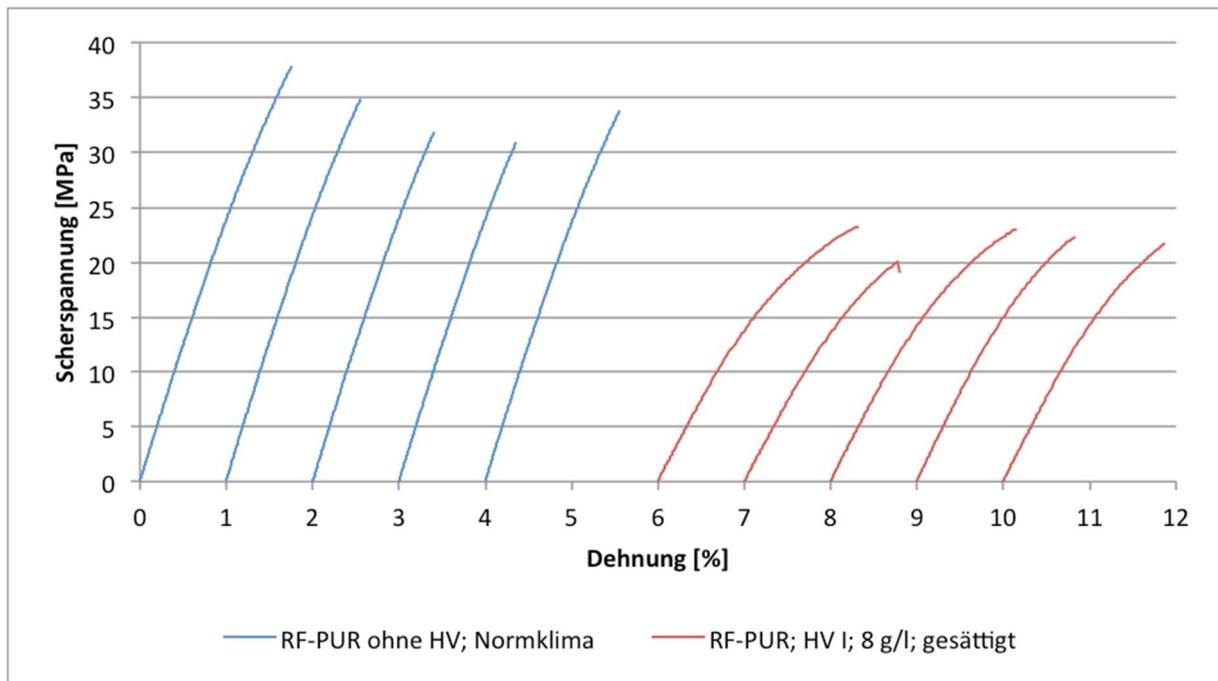


Abb. 7.37: Änderung des Spannungsverlaufs durch Feuchteabsorption bei RF-PUR

Während die normal gelagerten Proben im Zugscherversuch über den Prüfbereich ein nahezu konstantes Verhältnis von Spannung zu Dehnung aufweisen und schlagartig versagen, zeigen gesättigte Proben einen anderen Kurvenverlauf. Einerseits ist die Bruchdehnung von 1,5 auf 2 % erhöht, andererseits ist die Steigung der Spannungskurve deutlich geringer als bei normalfeuchten Proben, so dass insgesamt niedrigere Werte erzielt werden. Die Steifigkeitsänderung resultiert aus der Feuchteaufnahme der Fasern verbunden mit dem Abbau von Eigenspannungen innerhalb der Fasern. Weiterhin erhöhen die Wassermoleküle den Abstand zwischen den einzelnen Cellulosemolekülen, wodurch die Wasserstoffbrückenbindungen bereits bei signifikant geringeren Spannungen aufgehoben werden und das entropie-elastische Verhalten der Regeneratfasern den Spannungsverlauf beeinflusst.

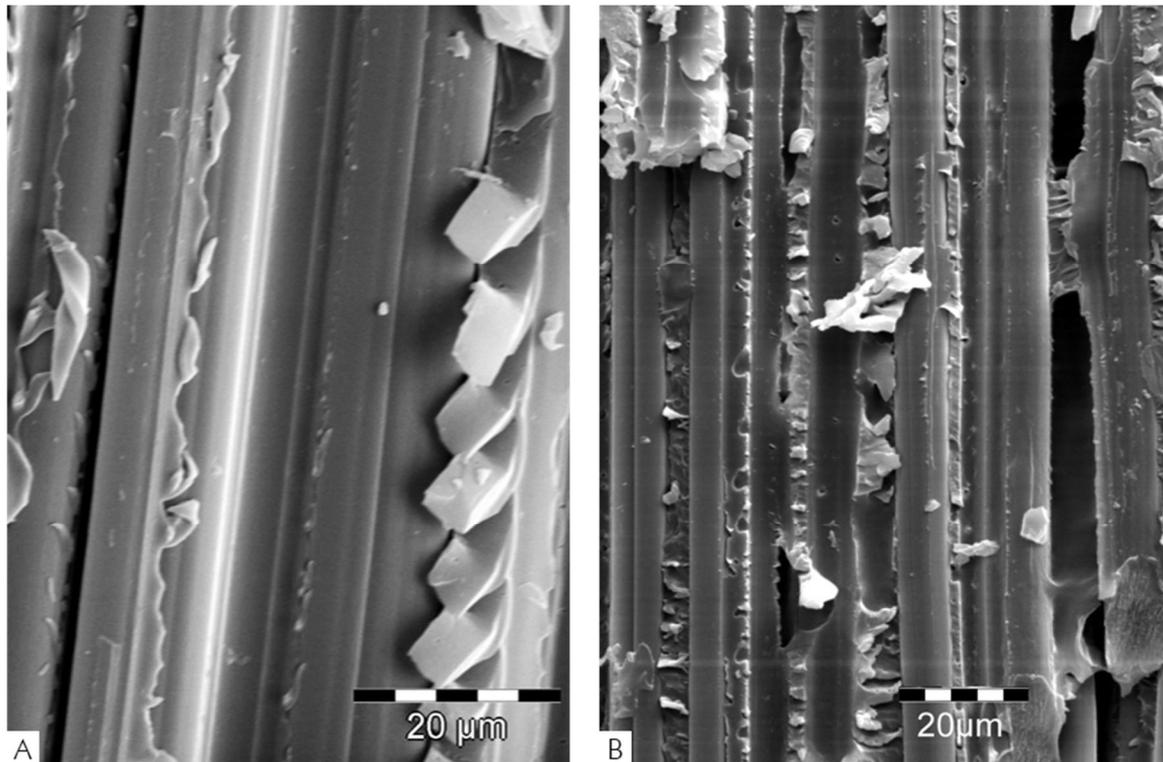


Abb. 7.38: REM-Aufnahmen gesättigter RF-Amin-EP (A) und RF-PUR (B)

Abb. 7.38 zeigt REM-Aufnahmen der Scherfläche gesättigter RFK. Nach einer technisch bedingten Rücktrocknung zeigen beide Aufnahmen nur geringfügige Unterschiede zu den jeweiligen Aufnahmen der normalgelagerten Proben. Wie allerdings bereits erläutert wurde, können anhand von REM-Aufnahmen nur bei sichtbaren Matrixanhaftungen Unterschiede der Faser-Matrix-Haftung festgestellt werden. Da bei normalfeuchten Proben nahezu keine Anhaftungen auf den Fasern erkennbar sind, ist die aufgrund der verringerten ILS-Werte offensichtliche Minderung der Faser-Matrix-Haftung im REM nicht festzustellen. Die dargestellten REM-Aufnahmen bestätigen, dass eine alleinige Bewertung der Faser-Matrix-Haftung über REM-Aufnahmen zu falschen Rückschlüssen führen kann. Grundsätzlich sind der Spannungsverlauf und die interlaminare Scherfestigkeit der Prüfkörper in der Bewertung maßgeblich zu berücksichtigen.

7.5.3.2 Dreipunkt-Biegeprüfung

In Abb. 7.39 sind vergleichend die ILSS gesättigter RF-PUR- und RF-Anhydrid-EP-Proben den normalfeuchten Proben gegenübergestellt. Ergebnisse von RF-Amin-EP und RF-UP sind nicht darstellbar, da aufgrund der Wasseraufnahme und der erhöhten Werkstoffdehnung die Proben ohne Delamination gebogen wurden.

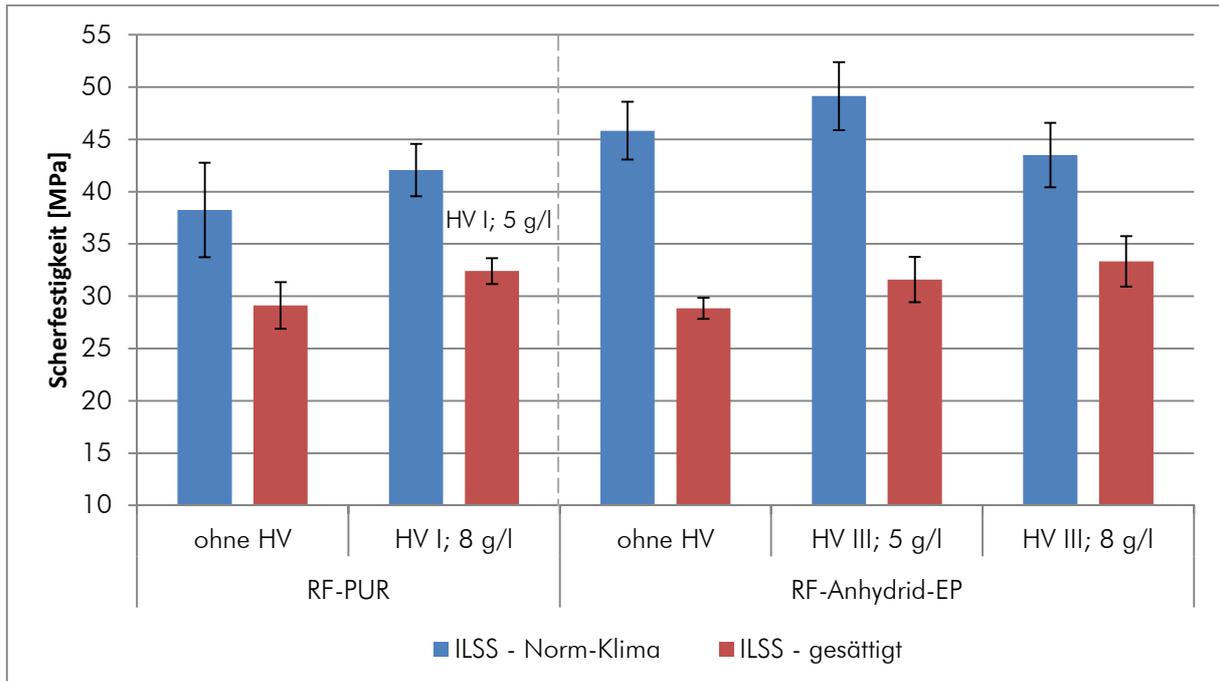


Abb. 7.39: Vergleich der ILSS gesättigter mit normalfeuchten RFK-Proben

Unbehandelte, gesättigte PUR-Proben versagen im Gegensatz zu den Zugscher-Proben normgerecht mit einer ILSS von 29,1 MPa. Bei Proben mit 8 g/l HV I ist keine Delamination aufgetreten, so dass lediglich Proben mit maximal 5 g/l HV I und einer gestiegenen ILSS von 32,4 MPa ausgewertet werden können (Abb. 7.39).

Eine im Vergleich zu den unbehandelten, gesättigten RF-PUR-Proben erhöhte ILSS basiert einerseits auf der erhöhten Dehnung des Verbundwerkstoffs und andererseits auf einer verbesserten Faser-Matrix-Haftung. Diese nimmt mit steigender HV-Konzentration zu, so dass bei 8 g/l HVI keine Delamination zu erkennen ist. Bei der Biegeprüfung ist das entropie-elastische Verhalten der Viskosefaser unabhängig vom Haftvermittler bereits bei 13 MPa zu erkennen (Abb. 7.40).

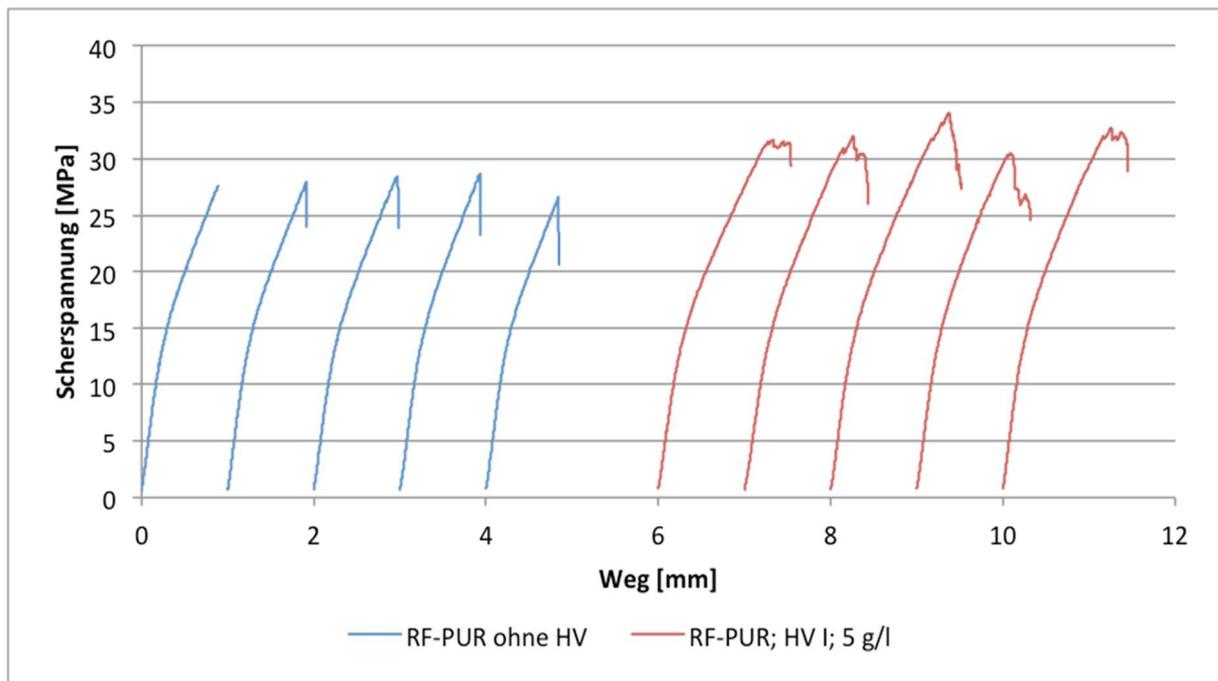


Abb. 7.40: Steigende Verformung von gesättigten RF-PUR-Proben nach der Faserbehandlung

Unbehandelte, gesättigte RF-Anhydrid-EP-Proben weisen nach Abb. 7.39 eine ILSS von 28,9 MPa (45,8 MPa im Norm-Klima) auf. Proben mit 5 g/l HV III erreichen zwar im Normklima eine maximale ILSS von 49 MPa, jedoch beträgt die Scherfestigkeit gesättigter Proben nur 31,6 MPa. Über eine Faserbehandlung mit 8 g/l HV III kann die ILSS im Feuchtklima auf maximal 33,3 MPa erhöht werden. Im Normklima beträgt hingegen bei dieser Konzentration die Scherfestigkeit 43,5 MPa. Die verringerte Scherfestigkeit im Normklima von RF-Anhydrid-EP mit 8 g/l HV III resultiert aus einer ungenügenden Imprägnierung der Fasern. Wie bereits in Schliffbildern mit PUR-Matrix gezeigt, basiert diese auf einem unter Verwendung von HV III gegenseitigen Anhaften der Fasern. Die Haftung der Fasern steigt mit zunehmender Konzentration, so dass mit der schlechteren Imprägnierung die ILSS gemindert ist.

Zur Erläuterung der unterschiedlichen Scherfestigkeitswerte gesättigter Proben ist in Abb. 7.41 der Spannungsverlauf bei Biegeprüfungen in Abhängigkeit der HV-III-Konzentration dargestellt.

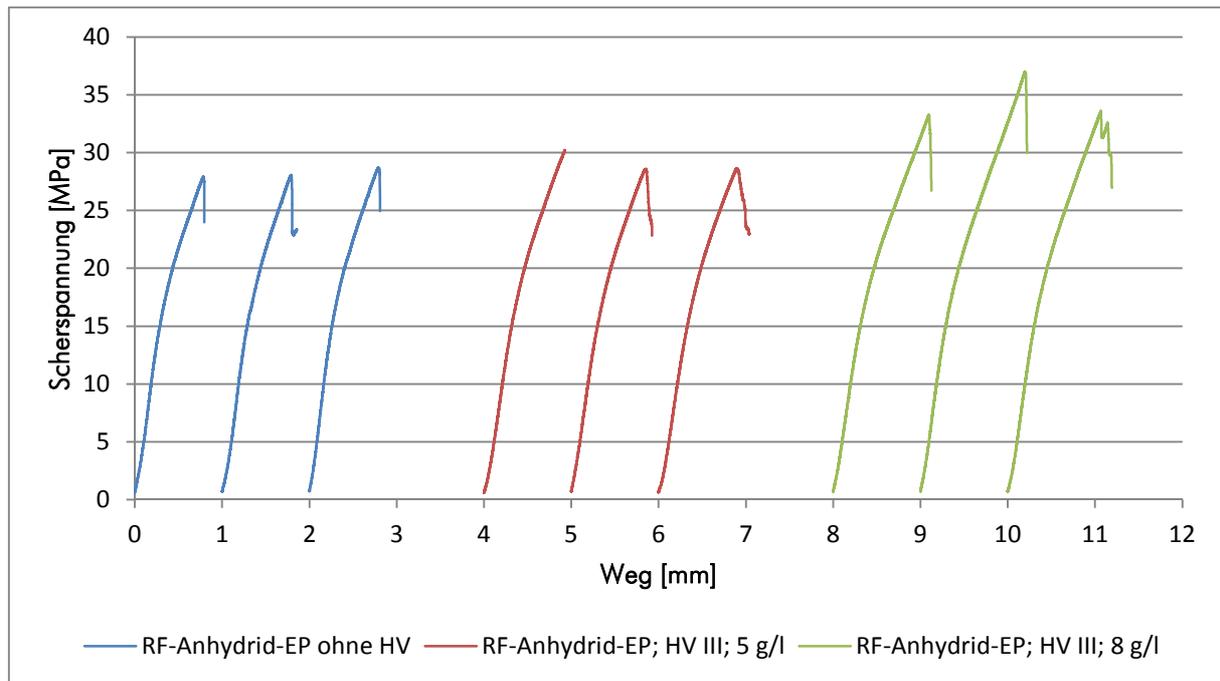


Abb. 7.41: Spannungsverlauf bei gesättigtem RF-Anhydrid-EP während der Biegeprüfung in Abhängigkeit der Haftvermittler-Konzentration

Im Gegensatz zum Normklima wird die ILSS gesättigter Proben mit zunehmender Konzentration des Haftvermittlers scheinbar erhöht. Diese Erhöhung basiert wie bei RF-PUR auf der nicht vollständigen Imprägnierung der Fasern, so dass eine stärkere entropie-elastische Biegung der Probekörper ermöglicht wird, die das Prüfergebn verfälscht. Die Verfälschung der ILSS durch die Biegespannung ist umso größer, je geringer der Biege-E-Modul der Probe ist.

7.6 Zusammenfassende Bewertung des gesättigten Werkstoffs

Im Allgemeinen reduziert Feuchtigkeit die mechanischen Eigenschaften eines Verbundwerkstoffs. Das zwischen den Matrixmolekülen vorhandene Wasser verringert deren Nebervalenzkräfte. Gleiches gilt für die hygroskopischen Regeneratfasern, die erheblich mehr Feuchtigkeit aufnehmen. Infolgedessen sind die mechanischen Kennwerte prozentual deutlich stärker als bei GFK gemindert.

Die Auslagerung der Proben in Feuchtklima zeigt innerhalb weniger Tage eine Sättigung mit einer hohen Feuchtekonzentration zwischen 8 und 10 Gew.-%. Die verwendeten Matrices haben nur einen geringen Einfluss auf die Feuchteaufnahme. Ebenso kann entgegen den Untersuchungen von Sgriccia kein Einfluss der Haftvermittler auf die Höhe der Feuchtekonzentration festgestellt werden [Sgr08]. Bei porenfreien Laminaten besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen Quelldehnung und Feuchtekonzentration, so dass richtungsabhängige Quellkoeffizienten des Werkstoffs bestimmt werden können. Unter Vernachlässigung der geometrischen Abmessung der Probekörper ist das Quellverhalten orthotrop, der Quellkoeffizient β_{22} ist identisch mit β_{33} und nimmt in Abhängigkeit der Matrix Werte zwischen 0,45 und 0,6 an. Poren in den RFK beeinflussen das Quellverhalten, so dass

kein linearer Zusammenhang zwischen Feuchtekonzentration und Quellgrad existiert. Wie aus Untersuchungen von Regeneratfasern bekannt ist, resultiert die Feuchteaufnahme in einer Kontraktion des Verbundwerkstoffs in Faserrichtung, so dass dieser Quellkoeffizient negativ ist und zwischen -0,15 und -0,03 variiert. Anhand der Verringerung der Werkstoffkontraktion nach der Faserbehandlung kann eine Abhängigkeit der Kontraktion der RF-EP-Verbunde von der Faser-Matrix-Haftung gezeigt werden. Aufgrund der Schwindung in Faserrichtung und der isotropen Quelldehnung der Matrix entstehen im Werkstoff innere, richtungsabhängige Zug- und Druckspannungen, die in der Interphase als Scherspannung wirken und neben der Verschlechterung durch Wassereinlagerung die mechanischen Kennwerte des Werkstoffs zusätzlich mindern.

Die Schereigenspannungen hängen demnach von der Feuchtekonzentration und zusätzlich von der Faser-Matrix Haftung ab. Die höchsten Schereigenspannungen entstehen bei einem RFK mit einer guten Faser-Matrix-Haftung und einer hohen Feuchtekonzentration, so dass die Scherfestigkeit des Probekörpers reduziert sein kann, obwohl in REM-Aufnahmen eine verbesserte Haftung festgestellt wurde (Tabelle 7.7).

Ebenfalls ist eine deutliche Minderung der Zugfestigkeitswerte anzunehmen. Sie wurde in dieser Arbeit jedoch nicht überprüft, da anhand von Scherfestigkeitsuntersuchungen gesättigter Proben die Faser-Matrix-Haftung charakterisiert werden sollte.

Tabelle 7.7: Scherfestigkeitswerte der normalfeuchten und gesättigten RFK

	Matrix	Haftvermittler	ILS [MPa]	ILSS [MPa]	ILS – gesättigt [MPa]	ILSS – gesättigt [MPa]
	Amin-EP	-	31,3	41,1	23,2	-
	Amin-EP	HV II; 2 g/l	37,4	(67,1)	24,7	-
Veränderung [%]			19,5	(63,3)	6,5	-
	Anhydrid-EP	-	36,7	45,8		28,9
	Anhydrid-EP	HV III; 5 g/l	33,5	49,1		31,6
Veränderung [%]			-8,6	7,2		9,3
	PUR	-	32,8	38,3	-	29,1
	PUR	HV I; 8 g/l	36,2	42,1	21,8	32,4*
Veränderung [%]			10,5	9,9	-	11,3
	UP	-	13,2	14,5		-
	UP	HV I; 5 g/l	26,7	35,0		-
Veränderung [%]			101,9	141,5		-

* bei HV I; 5 g/l

Anhand der Kurvenverläufe der Zugscher- und Biegeprüfungen ist zu sehen, dass gesättigte Proben in beiden Prüfverfahren entropie-elastisch verformt werden. Durch das Quellen sind Eigenspannungen innerhalb der Faser reduziert und die Kettenbeweglichkeit der Moleküle in den amorphen Bereichen erhöht worden. Aufgrund der geringeren Bindungskräfte durch die Quellung beginnt die

Umorientierung in Belastungsrichtung bei einer deutlich geringeren Spannung als im normalfeuchten Zustand.

Die Untersuchungen gesättigter Proben zeigen, dass sich die Hygroskopie der Fasern auf das Materialverhalten des Verbundwerkstoffs auswirkt. Da die Faser im Normklima 11 Gew.-% Feuchtigkeit aufnehmen, hat bereits hier die Feuchteabsorption einen negativen Einfluss auf das mechanische Verhalten von regeneratfaserverstärkten Kunststoffen.

Bewertung der Prüfmethodik

Die Feuchtigkeit beeinflusst das Materialversagen sowohl in der Zugscher- als auch bei der Biegeprüfung. In Abhängigkeit der Faser-Matrix-Haftung wird durch Feuchtigkeitsaufnahme die Dehnung der Faserverbundwerkstoffe erhöht. Versagt eine gesättigte Probe der Biegeprüfung durch Delamination, wird durch die erhöhte Biegung das Prüfergebnis verfälscht und eine scheinbar erhöhte Faser-Matrix-Haftung angenommen. Aufgrund der geänderten Verformung ist daher kein direkter Vergleich zwischen den Prüfergebnissen normalfeuchter und gesättigter Proben möglich. Da die Fasern zusätzlich auch im Normklima Feuchtigkeit aufnehmen, werden durch eine mögliche entropie-elastische Verformung auch diese Ergebnisse durch die Spannungsüberlagerung verfälscht. Aus diesen Gründen ist die Biegeprüfung zur Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit bei den hygroskopischen RFK nur im Fall eines ähnlichen Spannungsverlaufs zur vergleichenden Bewertung der Faser-Matrix-Haftung geeignet.

In der Zugscherprüfung können aufgrund der geringen Probendicke, Spannungsspitzen im Nutenbereich, der zusätzlichen Festigkeitsreduzierung und den Eigenspannungen teilweise oder vollständig die Fasern reißen, bevor ein Scherversagen eintritt. Die in der Prüfnorm vorgeschriebene Probendicke von 4 mm sollte bei zukünftigen Untersuchungen unbedingt eingehalten werden, um durch einen vergrößerten Querschnitt ein fehlerhaftes Zugversagen auszuschließen. Zudem ist die Prüfgeschwindigkeit auf 5 mm/min zu erhöhen, um den Einfluss der Molekülorientierung innerhalb der Regeneratfasern auf das Prüfergebnis zu verringern.

Bei der Zugscherprüfung ist eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen den normalfeuchten und gesättigten Proben folglich nur dann möglich, wenn die entropie-elastische Verformung während der Prüfung nicht eingetreten ist. Unter Berücksichtigung des Verlaufs der Spannungskurve und einer zusätzlichen Betrachtung der Bruchflächen im REM können somit verlässliche Aussagen zur Scherfestigkeit und zur Faser-Matrix-Haftung getroffen werden.

7.7 Prozess-Werkstoffkennwerte-Beziehung

Die Ausführungen des 6. Kapitels und der vorhergehenden Abschnitte haben gezeigt, dass die einzelnen Prozessschritte der Pultrusion von externen und internen Einflüssen abhängen und die analysierten Werte mit wenigen spezifischen Ausnahmen miteinander korrelieren. Mit Hilfe der folgenden Abbildung wird eine Prozess-Werkstoffkennwerte-Beziehung erstellt, die die Einflüsse des Verarbeitungsverfahrens auf das mechanische Werkstoffverhalten erfasst.

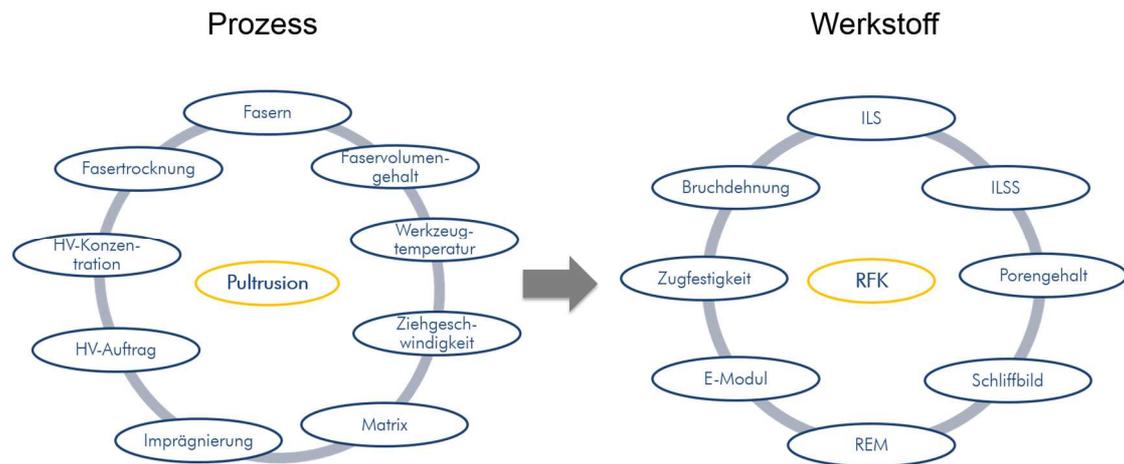


Abb. 7.42: Schematische Darstellung der Prozess-Werkstoff-Beziehung

Das im Rahmen dieser Arbeit nicht veränderte Grundprinzip der Pultrusion ist das Ziehen von Fasern durch ein Harzbad und ein Formgebungswerkzeug. Es ist ein hoher Faservolumengehalt von mindestens 64 % notwendig, um eine kontinuierliche Verringerung des Profilquerschnitts durch Anhaften der Matrix an der Werkzeugwand zu verhindern. Durch den hohen Faseranteil im Profil entsteht eine große Normalkraft im Werkzeug, die mit dem Reibungskoeffizienten in einer hohen Reibkraft resultiert. Dieser Reibkraft wirkt die Zugkraft der Pultrusionsanlage entgegen, so dass die Fasern während der Pultrusion einer erheblichen Zugbelastung ausgesetzt sind. Die Matrix härtet während des Beförderns durch das Profilwerkzeug und es entstehen innere Zugspannungen in den Fasern, die nach Verlassen des Pultrusionswerkzeugs sowie durch Feuchtigkeitsaufnahme und der damit verbundenen Molekülbeweglichkeit abgebaut werden. Je höher der Faservolumengehalt und damit die Reibung im Werkzeug sind, desto größer sind die inneren Spannungen. Oberhalb eines FVG von 72 % können die Fasern nicht mehr durch das Werkzeug gezogen werden und reißen zwischen Werkzeug und Klemmeinheit, so dass der Prozess stoppt.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Variieren des FVG innerhalb des Prozessfensters zu keiner Beeinflussung der Scherfestigkeit der gefertigten Proben führt.

Der notwendig hohe Faservolumengehalt hat allerdings den Nachteil, dass die Fasern trotz der Umlenkungen im Harzbad sehr dicht nebeneinander liegen und somit eine Imprägnierung erschwert wird.

Eine Erwärmung des Harzbad zur Reduzierung der Viskosität ist möglich, hat jedoch im Fall des untersuchten RF-Amin-EP keinen positiven Einfluss auf die Scherfestigkeit. Um ein vorzeitiges Aushärten der Matrix im Werkzeug zu vermeiden, müssen in diesem Fall die Ziehgeschwindigkeit und die Werkzeugtemperaturen an die erhöhte Matrixtemperatur angepasst werden.

Von einer Erwärmung der Injektionsbox oder der Polyurethankomponenten wurde abgesehen, da hierdurch die Topfzeit erheblich reduziert werden würde. Folglich würden sich bei einem vorzeitigen Aushärten der PUR-Matrix die Konizität der I-Box und damit der Imprägnierdruck verringern.

Ein langsames Ziehen zur Verbesserung der Imprägnierung erfordert die Verringerung der Werkzeugtemperaturen, da ansonsten die Aushärtung im Werkzeug zu einem Anhaften des Profils an der

Werkzeugwand führen würde. Es ist jedoch im Allgemeinen bekannt, dass die Verringerung der Aushärtetemperaturen zu einer Minderung des Glasübergangsbereichs und den mechanischen Kennwerten des Kunststoffes führt, welches jedoch unerwünscht ist.

Die Zugeigenspannungen in den Fasern und die Schubeigenspannungen in der Interphase sind Nachteile der Pultrusion von Regeneratfasern und können durch keine maschinellen Parameteränderungen minimiert werden. Die gleichbleibenden Scherfestigkeitswerte beider Prüfmethode bestätigen diese Erkenntnis auch für die daraus abgeleitete Faser-Matrix-Haftung.

Bei der Standard-Pultrusion sind die Parameter Faservolumengehalt, Ziehgeschwindigkeit, Werkzeugtemperaturen und Harzbadlänge unter Berücksichtigung der Matrixviskosität und -reaktivität sowie der Topfzeit auf die Werkzeuglänge und Profilgeometrie genau aufeinander abzustimmen.

Die Änderung eines Prozessparameters beeinflusst immer neben der Härtung der Matrix die mechanischen Kennwerte des Verbundwerkstoffs und die anderen Maschinenparameter.

Die hohe Bedeutung der integrierten Faserrocknung und deren optimale Betriebsparameter zeigen die Analysen von RF-PUR. Bei der Verarbeitung von Polyurethanen sind die Fasern bestmöglich zu trocknen. Andernfalls entstehen durch chemische Reaktionen Poren im Laminat, die die mechanischen Eigenschaften trotz einer guten Faser-Matrix-Haftung reduzieren. Auch bei anderen Matrices ist die optimale Faserrocknung notwendig, da der Feuchtigkeitsfilm auf den Fasern die Haftung zur Matrix reduziert, während der Verarbeitung in den dampfförmigen Zustand übergeht und somit Poren erzeugen kann.

Eine Verbesserung der Imprägnierung und Faser-Matrix-Haftung kann durch die Verwendung von Haftvermittlern auf Basis von Organosilanen erreicht werden, deren Konzentrationen ohne Beeinflussung anderer Maschinenparameter variiert werden können. Gleiches gilt für eine in den Prozess integrierte Plasmabehandlung der Fasern, die jedoch aus finanziellen Gründen nicht umgesetzt wurde.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass mit einem auf die verwendete Matrix abgestimmten Haftvermittler die Faser-Matrix-Haftung und die damit einhergehenden Scherfestigkeiten gesteigert werden können. Durch Variation der Haftvermittlerkonzentration ist ein Optimum der Scherfestigkeitssteigerung und der HV-Konzentration zu erreichen. Allerdings muss die optimale Konzentration nicht den Empfehlungen des Materialherstellers entsprechen, so dass eine Variation erforderlich ist.

Ein abweichendes Verhalten bezüglich der Effekte durch den Haftvermittler zeigt die Verarbeitung des Polyurethans. Hierbei unterdrücken die Haftvermittler die Reaktion des Isocyanats mit der Faserfeuchtigkeit und der Faseroberfläche, so dass die zwei gegenläufigen Effekte die Scherfestigkeit erst ab einer hohen Haftvermittlermenge positiv beeinflussen.

Weiterhin erfordert das höherviskose PUR einen hohen Injektionsdruck, der sich in der I-Box nur durch ein großes Kompressionsverhältnis realisieren lässt. Dadurch wird allerdings das Volumen der I-Box vergrößert, so dass Matrix über die Topfzeit hinaus in der I-Box verbleibt und durch das Aushärten den Imprägnierdruck verringert. Wenn möglich, ist vor der geometrischen Änderung der Injektionsbox zuerst die Matrixviskosität und -reaktivität zu reduzieren.

Insbesondere die Verarbeitung von PUR zeigt, dass eine Prozess-Werkstoffkennwerte-Beziehung nur unter Berücksichtigung der Eingangskomponenten Fasern und Matrices aufgestellt werden kann.

In der Tabelle 7.8 sind die Auswirkungen der Parameteränderungen auf den Prozess und die analysierten Materialkennwerte zusammengefasst.

Tabelle 7.8: Auswirkungen der Änderung von Prozessparametern auf Prozess und Werkstoff

Parameter	zu niedrig	zu hoch
Faservolumengehalt	Zeitabhängige Verringerung des Profilquerschnitts; Matrix-Anhaftungen im Werkzeug	Zu hohe Reibung im Werkzeug; Gefahr des Faserreißen und Prozessabbruchs
Werkzeugtemperatur	Zu geringe Aushärtung im Werkzeug; Profil nicht formstabil; geringe mech. Kennwerte	Zu starke Aushärtung im Werkzeug mit Zugkraftehöhung und Gefahr des Faserreißen
Werkzeuglänge	Keine hohe Ziehgeschwindigkeit möglich und dadurch geringe Maschinenproduktivität	Zu hohe Reibung im Werkzeug; Gefahr des Faserreißen; zu hohe Werkzeugkosten und schwieriges Handling
Ziehgeschwindigkeit	Zu starke Aushärtung im Werkzeug mit Zugkraftehöhung und Gefahr des Faserreißen	Zu geringe Aushärtung im Werkzeug; Profil nicht formstabil; geringe mech. Kennwerte
Harzbadlänge	Imprägnierzeit zu kurz; trockene Stellen im Profil	Zu viel Materialverlust bei Erreichen der Topfzeit
Anzahl der Umlenkungen im Harzbad	Zu geringe Imprägnierung; trockene Stellen im Profil	Zu hohe Reibung mit hoher Zugbelastung auf die Fasern; Gefahr des Faserreißen; Erhöhung der inneren Spannungen; Faserabbrieb
Haftvermittler-Konzentration	Nur geringe Verbesserung der Imprägnierung und der Faser-Matrix-Haftung	Fasern haften aneinander; verschlechterte Imprägnierung; Harznest im Profil; verringerte Scherfestigkeit
Temperatur Fasertrocknung	Keine ausreichende Trocknung; verringerte Faser-Matrix-Haftung; Poren im Profil	Gefahr der Depolymerisation und Molekülschädigung
Länge der Fasertrocknung	Keine ausreichende Trocknung; verringerte Faser-Matrix-Haftung; Poren im Profil	Gefahr der Depolymerisation und Molekülschädigung
Abstand zwischen Fasertrocknung und Harzbad	Erwärmung des Harzbad mit Herabsetzen der Topfzeit	Erneute Feuchtaufnahme der Fasern; verringerte Faser-Matrix-Haftung; Poren im Profil

Zusammenfassend ist das Pultrusionsverfahren zur Fertigung von Prüfkörpern mit minimaler Nacharbeit gut geeignet. Die Effekte der Parameteränderung können bereits während der Pultrusion beobachtet und über mechanische Prüfungen validiert werden. Die im Vergleich zur Glasfaser niedrige

Zugfestigkeit der Regeneratfaser und der notwendig hohe Faservolumengehalt begründen allerdings eine geringe Variabilität der Pultrusionsparameter, die zudem auf einander abzustimmen sind. Insbesondere wird dieses bei der Änderung der Harzbadtemperatur oder des Faservolumenanteils deutlich. Die Pultrusion ist bezüglich der nicht kreisförmigen Regeneratfasern weniger tauglich, um den Einfluss des Faservolumengehalts auf die Scherfestigkeit und die Faser-Matrix-Haftung bestimmen zu können.

Die in das Verfahren integrierte Methode zum Auftrag eines Haftvermittlers ist hingegen sehr gut zu dessen Konzentrationsänderungen und somit zur Beurteilung des Haftvermittlereinflusses auf die mechanischen Kennwerte der RFK geeignet.

Bei Faserverbundwerkstoffen ist folglich neben der umfassenden Charakterisierung der Ausgangsstoffe und deren Reaktionsverhalten das Prozessverständnis notwendig, um den produzierten Werkstoff und dessen Leistungspotenzial beurteilen zu können.

8 Vergleich der Eigenschaften von RFK zu GFK

Ein Vergleich der erreichten Eigenschaftsverbesserung der regeneratfaserverstärkten Kunststoffe mit GFK ermöglicht die Einordnung des neuen Verbundwerkstoffs und eine Abschätzung zu dessen Einsatzbereich. Dazu werden im Pultrusionsverfahren analog zu den Proben mit Regeneratfasern aus den gleichen Matrices und Glasfasern Profile hergestellt, die anschließend mit den in der Abb. 8.1 dargestellten Prüf- und Analysemethoden charakterisiert werden.

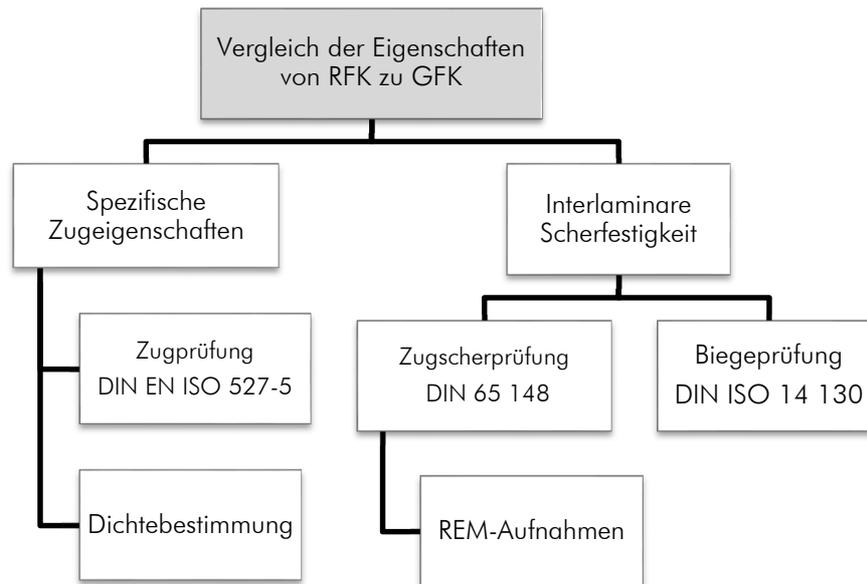


Abb. 8.1: Prüf- und Analysemethoden der GFK zum Eigenschaftsvergleich

Die spezifischen Zugeigenschaften werden über die Zugprüfung und eine Dichtebestimmung gemäß der Mischungsregel ermittelt. Die Faser-Matrix-Haftung wird wie bei den RFK indirekt mit Hilfe der interlaminaren Scherfestigkeit aus der Zugscherprüfung dargestellt. Von den Scherflächen werden REM-Bilder aufgenommen, um die Qualität der Imprägnierung und die Faser-Matrix-Haftung optisch bewerten zu können. Die Biegeprüfung dient wie bereits bei den RFK zur Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit und als qualitativer Vergleichswert zur ILS-Prüfung. Es sollen wie zuvor bei den RFK mögliche Korrelationen zwischen den mechanischen Prüfungen und den REM-Aufnahmen gefunden und diskutiert werden.

Abschließend werden die regeneratfaserverstärkten Kunststoffe unter Berücksichtigung der ermittelten Ergebnisse hinsichtlich des Leichtbau- und Umweltpotenzials bewertet.

8.1 Spezifische Zugeigenschaften

Im Standard-Pultrusionsverfahren werden Profile mit einem Faservolumengehalt von 68 % aus den bereits beschriebenen Matrices und dem Glasfaserroving H+P192 von Owens Corning Reinforcements gefertigt. Die im Herstellprozess der Glasfaser applizierte Schlichte basiert auf Organosilanen und ist für Epoxid- und UP-Harze geeignet. Daher ist kein erneuter Auftrag von Haftvermittlern notwendig. Die Tabelle 8.1 zeigt Eigenschaften des Glasfaserrovings. Der Roving zeichnet sich durch

eine im Vergleich zur Standard-E-Glasfaser sehr hohe Steifigkeit von 87,5 GPa aus, die in unidirektionalen Laminaten bei einem Faservolumengehalt von 60 % zu einem E-Modul von 52,5 GPa und einer Zugfestigkeit von 1260 MPa führt [OCV14].

Tabelle 8.1: Mechanische Kennwerte der Glasfaser [OCV08 und OCV14]

Faser	Dichte [g/cm ³]	Lineare Dichte [g/km]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	E-Modul [GPa]
OCV H+P192	2,61	2400	3300	3,2	87,5

Die Ermittlung der Zugeigenschaften erfolgt nach DIN EN ISO 527-5. Wie bereits zuvor die RFK-Proben werden die Zugprüfkörper entgegen der Norm ohne Kraffteinleitungselemente geprüft. Im Vergleich zu den RFK-Probekörpern ist aufgrund der erheblich höheren Zugfestigkeit die benötigte Zugkraft deutlich größer. Es können nur für GF-Anhydrid-EP Ergebnisse angegeben werden, da die Probekörper der anderen Faser-Matrix-Kombinationen überwiegend in der Klemmung rutschten. Für GF-Anhydrid-EP wird der E-Modul auf 61,7 GPa und die Zugfestigkeit auf 870 MPa bestimmt.

Die im Vergleich zur vom Faserhersteller angegebenen deutlich verringerte Zugfestigkeit resultiert aus dem mehrachsigen Spannungszustand in der Probe, hervorgerufen durch das Einspannen ohne Kraffteinleitungselemente. Wie bei den RFK-Proben versagen dadurch die Prüfkörper teilweise vorzeitig im Klemmbereich. Die ermittelten Werte können daher nur zu Vergleichszwecken zu den RFK-Proben dienen.

Der Spannungsverlauf während der Zugprüfung zeigt gegensätzlich zu den RFK ein klassisches Bruchverhalten von faserverstärkten Duroplasten. Die Spannung steigt nahezu linear zur Dehnung des Probekörpers, der ohne weitere Verformung schlagartig versagt. Die Bruchdehnung ist mit 1 % deutlich geringer als die Bruchdehnung der RFK mit 3-4 %, der E-Modul und die Zugfestigkeit sind wesentlich höher (Abb. 8.2).

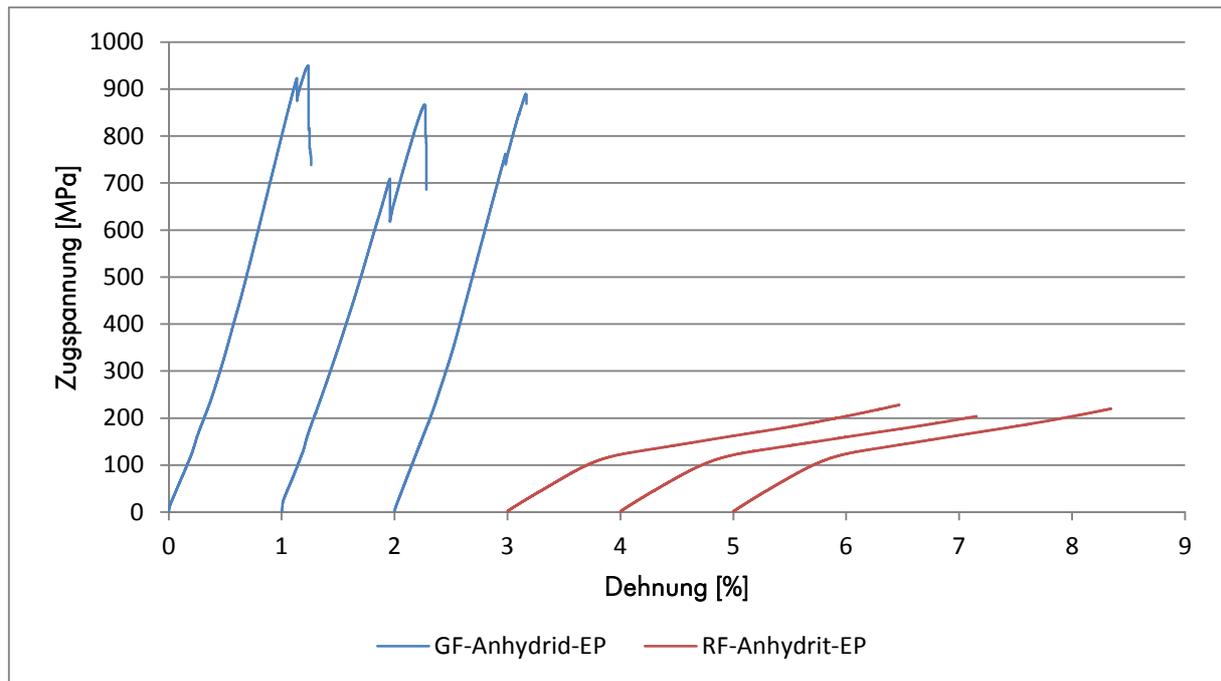


Abb. 8.2: Spannungsverläufe während der Zugprüfung von GF- und RF-Anhydrit-EP im Vergleich

Ein direkter Vergleich der Zugeigenschaften von RFK und GFK berücksichtigt allerdings nicht die unterschiedlichen Dichten der hergestellten Materialien. Zur Bestimmung der spezifischen Zugeigenschaften wird zuerst über die Mischungsregel nach (8.1) die Dichte der RFK und GFK ermittelt. Anschließend können nach den Formeln (8.2) und (8.3) die Reiß- und Dehnlängen als Quotient aus der Zugfestigkeit oder der Steifigkeit und dem Produkt aus Dichte und Erdbeschleunigung berechnet werden.

$$\rho_{FVK} = \Phi_F \cdot \rho_F + (1 - \Phi_F) \cdot \rho_H \quad (8.1)$$

$$l_{Rei\beta} = \frac{\sigma_{max}}{\rho_{FVK} \cdot g} \quad (8.2)$$

$$l_{Dehn} = \frac{E-Modul}{\rho_{FVK} \cdot g} \quad (8.3)$$

ρ_{FVK} : Dichte des Faserverbundkunststoffs [g/cm^3] $l_{Rei\beta}$: Reißlänge [km]

σ_{max} : Zugfestigkeit [MPa] l_{Dehn} : Dehnlänge [km]

Die folgende Tabelle zeigt die für die RFK ermittelten Reiß- und Dehnlängen im Vergleich zu den von GF-Anhydrit-EP.

Tabelle 8.2: Reiß- und Dehnlänge der Faserverbundkunststoffe

FVK	Haftvermittler	Dichte [g/cm]	Reißlänge [km]	Dehnlänge [km]
RF-Amin-EP	ohne HV	1,38	20,64	1041
	HV II; 2 g/l	1,39	18,17	1071
RF-Anhydrid-EP	ohne HV	1,38	18,44	1170
	HV III; 5 g/l	1,34	17,00	1130
RF-PUR	ohne HV	1,38	14,73	1031
	HV I; 8 g/l	1,38	16,09	1066
RF-UP	ohne HV	1,37	24,88	1053
	HV I; 5 g/l	1,37	17,96	1086
GF-Anhydrid-EP	ohne HV	2,12	41,83	2964

Eine geänderte Darstellung des Vergleichs ergibt sich aus der Normierung der Werte bezogen auf die Reiß- und Dehnlänge von GF-Anhydrid-EP nach Abb. 8.3.

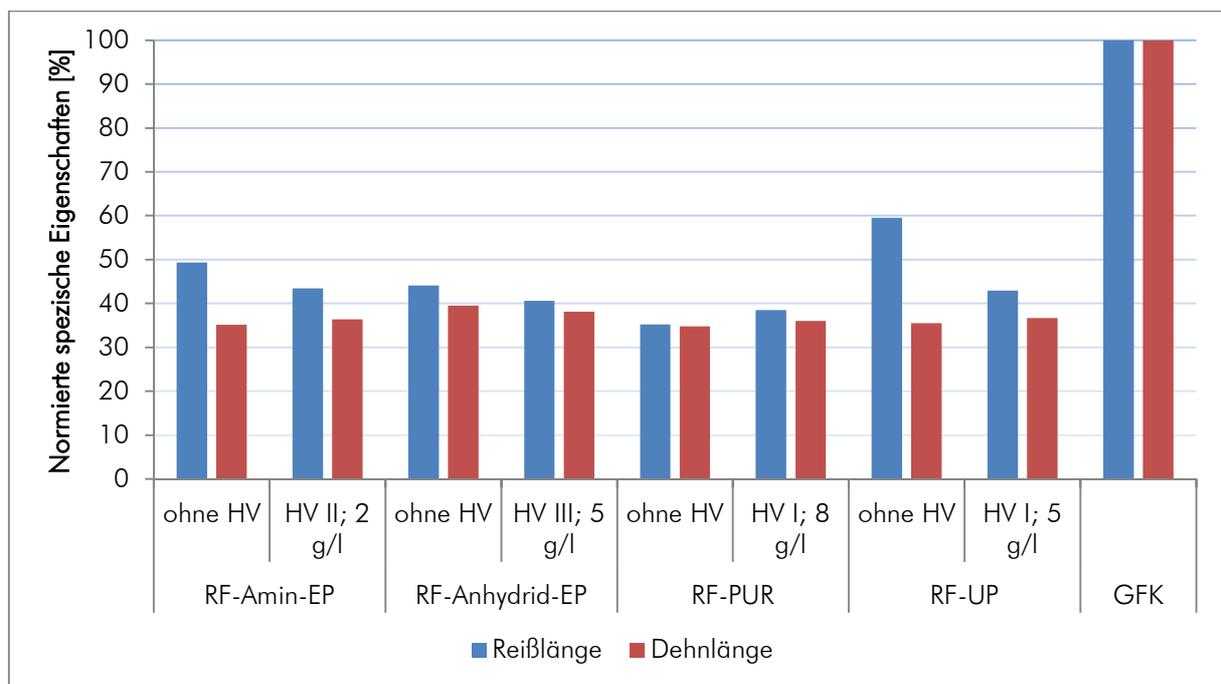


Abb. 8.3: Auf GF-Anhydrid-EP normierte Reiß- und Dehnlängen der RFK

Demzufolge erreichen die mit Haftvermittler behandelten RFK Reißlängen zwischen 39 und 43 % der Reißlänge des GFK. Die Dehnlängen der RFK betragen zwischen 36 und 38 % der Dehnlänge des GFK.

Die spezifischen Festigkeiten und Steifigkeiten der RFK sind somit erheblich niedriger als die von GFK. Hauptgrund hierfür ist die geringe spezifische Steifigkeit und Festigkeit der Faser. Zur Beschreibung, inwieweit das Potenzial der Fasern im Faserverbundkunststoff genutzt wird, erfolgt unter Berücksichtigung des Faservolumengehalts die Bestimmung des Faserausnutzungsgrades A nach Formel (8.4).

$$A = \text{Spez. Eigenschaft}_{\text{FVK}} / \Phi_F \cdot \text{Spez. Eigenschaft}_{\text{Faser}} \quad (8.4)$$

Tabelle 8.3: Ausnutzungsgrad der Fasereigenschaften im Faserverbundkunststoff

	Reißlänge [km]	Dehnlänge [km]
Viskosefaser	56	1359
RF-Amin-EP + HV; 65 % FVG	18,2	1078
Ausnutzungsgrad [%]	50	122
Glasfaser	132	3498
GF-Anhydrid-EP; 69 % FVG	41,8	2964
Ausnutzungsgrad [%]	46	123

Nach Tabelle 8.3 wird das Zugfestigkeitspotenzial der Regeneratfasern bei RF-Amin-EP unter Berücksichtigung des mehrachsigen Spannungszustands im Klemmbereich zu 50 % genutzt. Dieser Wert liegt geringfügig über dem Ausnutzungsgrad der Glasfasern bei GF-Anhydrid-EP mit 46 %. Hinsichtlich der Steifigkeit ergibt sich aufgrund der im Vergleich zu den Fasern verringerten Dichte des Faserverbundkunststoffs ein bei beiden Werkstoffen ähnlicher Ausnutzungsgrad von 122 und 123 %.

Bei Betrachtung der Zugeigenschaften von unidirektionalen Kunststoffverbunden ist vorbehaltlich des Versagens im Klemmbereich festzustellen, dass das Verstärkungspotenzial der Regeneratfasern unter Beachtung ihres Verformungsverhaltens ähnlich gut wie das der Glasfasern genutzt wird.

8.2 Interlaminare Scherfestigkeiten

Abb. 8.4 zeigt die interlaminaren Scherfestigkeiten der hergestellten Prüfkörper mit Regenerat- und Glasfaserverstärkung.

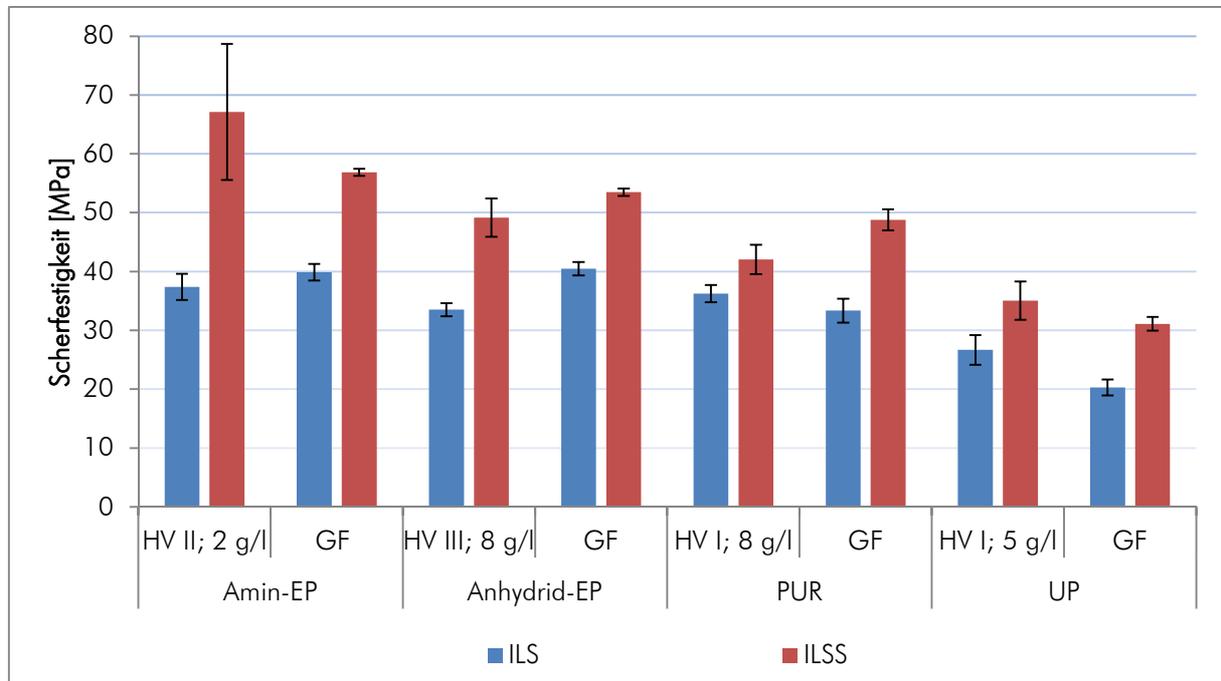


Abb. 8.4: Scherfestigkeiten der RFK und GFK im Vergleich

Die jeweiligen Ergebnisse zwischen den GFK- und den RFK-Proben sind ähnlich, allerdings werden bei glasfaserverstärkten EP-Matrices höhere Werte als bei RF-EP erreicht. Aufgrund der erheblichen Abweichung zwischen der ILSS von GF-Amin-EP und der von RF-Amin-EP wird erneut deutlich, dass die hohe Dehnbarkeit des Werkstoffs mit Regeneratfasern zu einer fälschlichen Bestimmung der ILSS führt und dass somit die Biegeprüfung nicht zur Bewertung der Faser-Matrix-Haftung bei RFK geeignet ist.

Die Aussage von Schleiermacher bezüglich einer besseren Haftung des Polyurethans zu Glasfasern kann im Vergleich zu den EP-Matrices nicht bestätigt werden, denn mit beiden EP-Matrices werden höhere Scherfestigkeiten als mit Polyurethan erreicht.

Anhand der Ergebnisse von GF-UP ist ersichtlich, dass diese Matrix weder für eine Verarbeitung mit Regeneratfasern noch für die Verarbeitung mit der gewählten Glasfaser geeignet ist. Im Gegensatz zu den behandelten Regeneratfasern haften die Glasfasern nur gering an der Matrix, so dass die ILSS lediglich 50 % der Scherfestigkeit von GF-Amin-EP beträgt.

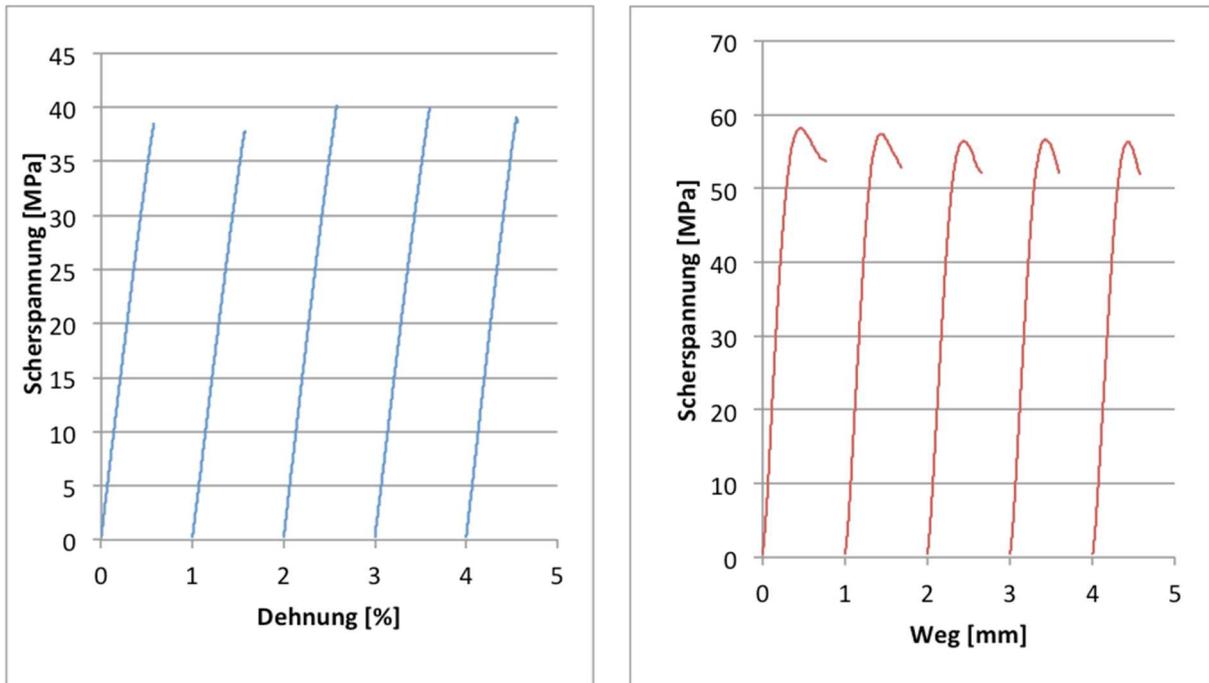


Abb. 8.5: Spannungsverläufe bei der Zugscherprüfung von GF-Amin-EP (links) und bei der Biegeprüfung von GF-PUR

Die Spannungsverläufe der GFK-Proben in beiden Prüfmethode zeigt in Abb. 8.5 wie zuvor in der Zugprüfung einen klassischen Verlauf. Die Spannung steigt konstant linear zur Dehnung oder Durchbiegung der Probe, die ohne weitere Verformung schlagartig versagt. Hervorzuheben ist die im Vergleich zu den RFK deutlich geringere Dehnung oder Durchbiegung der Proben im Versagensmoment, so dass die Ergebnisse bei der Biegeprüfung deutlich geringer durch Überlagerungen von Biegespannungen verfälscht werden.

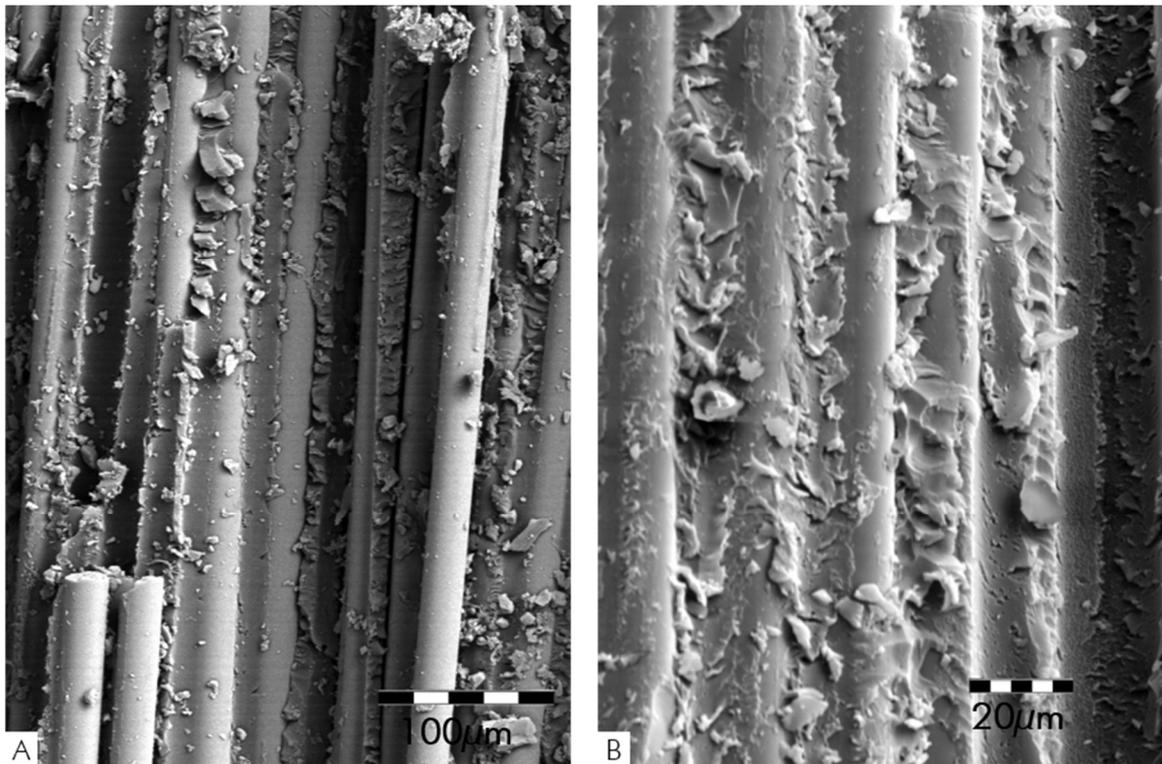


Abb. 8.6: REM-Aufnahmen von GF-Amin-EP (A) und GF-Anhydrid-EP (B)

Die REM-Aufnahmen der GF-EP-Proben in Abb. 8.6 zeigen deutliche Unterschiede, obwohl die jeweiligen Scherfestigkeitswerte der Proben nahezu identisch sind. Wie bei den Regeneratfasern sind auf den Glasfasern deutlich weniger Anhaftungen von Amin-EP (Abb. 8.6 A) als bei der Verwendung von Anhydrid-EP zu erkennen. Es wird daher die Erkenntnis aus den RFK-Analysen bestätigt, dass die ausschließliche Beschreibung von REM-Aufnahmen zu einer Fehlinterpretation der Faser-Matrix-Haftung führen kann. Die Haftung zwischen Fasern und Matrix kann sehr gut sein, obwohl die visuelle Auswertung von REM-Aufnahmen dieses nicht bestätigt. Insofern ist eine Steigerung der Faser-Matrix-Haftung über geeignete Haftvermittler möglich, obwohl in REM-Aufnahmen dafür kein Beleg zu finden ist. Wie bei den RFK so sind auch zur Beschreibung der Faser-Matrix-Haftung bei GFK die Ergebnisse der Zugscherprüfung in Verbindung mit den Spannungsverläufen und zusätzlichen REM-Aufnahmen zu bewerten.

Durch den integrierten Haftvermittlerauftrag und die anschließende Trocknung der Regeneratfasern ist eine im Vergleich zu den GFK ähnliche Scherfestigkeit erreicht worden. Dieses gilt jedoch nur für normalfeuchte Proben. Bei erhöhter Feuchteaufnahme beeinflusst das geänderte Dehnungsverhalten der Regeneratfasern das Prüfergebnis mit einer generellen Scherfestigkeitsreduzierung.

8.3 Ganzheitliche Bewertung des Verbundwerkstoffs

Endlose Regeneratfasern können aus minderwertigen Hölzern hergestellt werden und bieten gegenüber den Naturfasern bei gleicher Dichte die Vorteile des geringeren Flächenbedarfs und der Applikation eines auf die Kunststoffe abgestimmten Haftvermittlers direkt im Herstellprozess der Faser. Prinzipiell wäre somit ein Beitrag zur CO₂-Emissionsreduzierung durch Leichtbau mit regeneratfaserverstärkten Kunststoffen möglich.

In der Charakterisierung des Verbundwerkstoffs aus einer Regeneratfasertypen und unterschiedlichen duroplastischen Matrices konnte gezeigt werden, dass die endlosen Fasern im Pultrusionsverfahren verarbeitet werden können. Grundbedingung für ein porenfreies Laminat ist eine optimale Trocknung der Fasern, die eine Feuchtekonzentration von mehr als 11 Gew.-% im Normklima aufweisen. Die Feuchtigkeit der Fasern hat insbesondere bei der Verarbeitung mit Polyurethan einen großen Einfluss auf den Porengehalt, da das Isocyanat mit der Feuchtigkeit zu Harnstoff und CO₂ reagiert.

Durch den Auftrag von Organosilanen werden die Imprägnierbarkeit der Fasern und die Faser-Matrix-Haftung erhöht. Die über Scherfestigkeitsprüfungen analysierte Haftung zwischen Fasern und Matrices ist denen der vergleichbar hergestellten GFK entsprechend, wobei die RF-EP-Verbunde leicht geringere Werte als die GF-EP-Verbunde aufweisen.

Das Zugfestigkeitspotenzial der Regeneratfasern wird bei RF-Anhydrid-EP unter Berücksichtigung des mehrachsigen Spannungszustands im Klemmbereich bei einem Faservolumengehalt von 65 % zu 50 % genutzt. Dieser Wert liegt geringfügig über dem Ausnutzungsgrad der Glasfasern bei GF-Anhydrid-EP von 46 %. Hinsichtlich der Steifigkeit ergibt sich ein dem der Glasfaser ähnlicher Ausnutzungsgrad von 122 %.

Charakteristisch für RFK ist das in der Zugprüfung festgestellte entropie-elastische Verhalten des Werkstoffs, das auch bei verringerter Faser-Matrix-Haftung in der Biege- und Zugscherprüfung zu erkennen ist und auf dem Dehnungsverhalten der Fasern basiert.

Feuchtigkeit hat auf die Eigenschaften der RFK einen sehr großen Einfluss. Der Werkstoff nimmt bei 70 °C und 85 % RH mit ca. 9 Gew.-% viel Feuchtigkeit auf. Der negative Quellkoeffizient der Regeneratfaser in Faserrichtung resultiert bei Wasseraufnahme in Eigenscherspannungen in der Interphase, die den Verbund schwächen. Dadurch ist in Kombination mit der generellen Minderung der mechanischen Eigenschaften durch Feuchtigkeit die interlaminae Scherfestigkeit in Abhängigkeit der Matrix um ungefähr 30 % im Vergleich zu Prüfungen unter Normalbedingungen reduziert.

Die hohe Bruchdehnung der Fasern kann das Ergebnis der Biegeprüfung selbst bei normalfeuchten Proben verfälschen. Bei gesättigten Proben wird die Verfälschung durch die Wasseraufnahme und die erhöhte Verformung verstärkt, so dass generell die Biegeprüfung zur Werkstoffcharakterisierung nicht geeignet ist. Gleichmäßigere Ergebnisse liefert die Zugscherprüfung. Zudem kann bei dieser Prüfmethode das Versagen über REM-Aufnahmen der Bruchfläche analysiert und bewertet werden. Die REM-Aufnahmen ermöglichen weiterhin die qualitative Beschreibung einer tatsächlichen Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung.

Ein Vergleich der regeneratfaserverstärkten Kunststoffe untereinander zeigt, dass die EP-Harze und das Polyurethan zur Herstellung von RFK grundsätzlich geeignet sind. Als ungeeignet erweist sich in der derzeitigen Formulierung das biobasierte UP-Harz, da weder mit den Regeneratfasern noch mit den Glasfasern vergleichbare Scherfestigkeitswerte und somit eine gute Faser-Matrix-Haftung erreicht werden konnten.

Zusammenfassend ist basierend auf den Erkenntnissen dieser Untersuchung unter Berücksichtigung der notwendigen CO₂-Reduzierung die analysierte Viskosefaser nur bedingt zum Einsatz als Verstärkung in duromeren Kunststoffen geeignet. Gründe hierfür sind einerseits die energieintensive Herstellung der Fasern im Viskoseverfahren bei aufwändiger Rückgewinnung der eingesetzten schwefelhaltigen Chemikalien und andererseits die im Vergleich zur Glasfaser deutlich niedrigeren mechanischen Eigenschaften. Trotz einer ähnlichen Ausnutzung der Fasereigenschaften im Verbundwerkstoff betragen daher die spezifischen Eigenschaften nur ca. 40 % der von GFK. Zusätzlich werden durch Feuchteaufnahme die mechanischen Eigenschaften und die Scherfestigkeit des Verbundwerkstoffs stark reduziert. Aus diesen Gründen wird derzeit eine alleinige Verwendung von regeneratfaserverstärkten Kunststoffen in technischen Bauteilen als nicht sinnvoll erachtet.

9 Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

Faserverstärkte Kunststoffe als Leichtbaumaterialien können durch das verringerte Bauteilgewicht die zum Betrieb von Fahrzeugen und Maschinen notwendige Energie minimieren und tragen somit zur Reduzierung der CO₂-Emissionen bei. Als Verstärkungsfaser können neben Glas-, Kohlenstoff- und Naturfasern endlose Regeneratfasern genutzt werden, die aus dem pflanzlichen Grundstoff Cellulose in industriellen Prozessen gewonnen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden regeneratfaserverstärkte Duroplaste anhand einer wissenschaftlichen Methodik grundlegend charakterisiert und bewertet. Dazu wurden vier verschiedene Matrices, zwei Epoxidharze, ein Polyurethan und ein biobasiertes UP-Harz, ausgewählt und hinsichtlich ihrer mechanischen und rheologischen Eigenschaften analysiert. Die Regeneratfaser „Cordenka 700 Super 3“ der Cordenka GmbH bietet bei einem hohen E-Modul und einer hohen Zugfestigkeit das größte Potenzial zur Verstärkung von Kunststoffen. Die Charakterisierung der Fasern umfasste die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften über Einzelfaser- und Rovingzugprüfung, die visuelle Darstellung des Faserquerschnitts über REM-Aufnahmen und die Erfassung des Feuchtegehalts sowie der zeitabhängigen Feuchteaufnahme. Es wurden zwei unterschiedliche Verfahren zur Trocknung der Fasern innerhalb weniger Minuten entwickelt und deren Trocknungsergebnisse bewertet. Als notwendige Haftvermittler wurden verschiedene Organosilane, ein Isocyanat und die Plasmabehandlung der Fasern ausgewählt. Die indirekte Bestimmung der Faser-Matrix-Haftung als eine wesentliche Einflussgröße der Verbundfestigkeit erfolgte in einem ersten Ansatz über den Einzelroving-Auszugversuch. In den Versuchen erwies sich diese Methode jedoch aufgrund vielfältiger Fehlereinflüsse als zu störanfällig und somit als nicht geeignet.

Das Pultrusionsverfahren wurde nach Modifikationen genutzt, um Prüfkörper mit einem Faservolumengehalt von 68 % aus Regeneratfasern und den Duroplasten zu fertigen. Während der Pultrusion erfolgten der Auftrag des Haftvermittlers in einem Tauchbad und die notwendige Trocknung der Fasern auf unter 1 Gew.-% Restfeuchtigkeit unmittelbar vor der Faserimprägnierung über die entwickelte Kontaktrocknung.

Das automatisierte Pultrusionsverfahren erwies sich zur Probekörperfertigung als gut geeignet. Nach einer kurzen Startphase ist der Prozess robust, so dass keine maschinellen oder manuellen Faktoren das Werkstoffverhalten beeinflussen. Verweilzeiten der Fasern beim Haftvermittlerauftrag und in der Fasertrocknung oder die Konzentration des Haftvermittlers können einfach und reproduzierbar variiert werden. Allerdings sind andere Maschinenparameter wie Werkzeugtemperatur oder Ziehgeschwindigkeit nur in einem kleinen Bereich veränderbar und erfordern wiederum die Anpassung anderer Parameter. Andernfalls ist die Matrix entweder nicht vollständig gehärtet oder das Profil kann durch die übermäßige Aushärtung und der damit verbundenen hohen Reibung zur Werkzeugwand nicht mehr durch die Profilkavität gezogen werden. Eine Änderung des Faservolumengehalts ist nur im Bereich zwischen 66 und 70 % prozesssicher möglich, da sich sonst der Profilquerschnitt zeitabhängig durch Harzanhaftungen verringern würde oder die Fasern aufgrund der hohen Reibung im

Werkzeug nicht gezogen werden könnten. Um den Einfluss des Faservolumengehalts auf die Scherfestigkeit in einem größeren Bereich zu untersuchen, ist es ratsam andere Herstellverfahren, beispielsweise die Wickeltechnologie, zu wählen und entsprechend den Verarbeitungsbedingungen der Regeneratfasern zu modifizieren.

Aus den gefertigten Profilen wurden Prüfkörper für die Biege-, Zugscher- und Zugprüfung entnommen. Zur Begutachtung des Imprägnierverhaltens und der Faser-Matrix-Haftung erfolgten Schliffbildaufnahmen des Probenquerschnitts, REM-Aufnahmen der Zugscherfläche und eine rechnerische Bestimmung des Porengehalts.

Bei der Zugprüfung konnte im Vergleich zu anderen Faserverbundwerkstoffen ein abweichendes Versagen der regeneratfaserverstärkten Kunststoffe (RFK) festgestellt werden. Während einer Zugbelastung brechen ab einer Dehnung von ca. 1 % Wasserstoffbrückenbindungen der Moleküle in den amorphen Bereichen und die Moleküle können sich entsprechend der Belastungsrichtung orientieren und strecken. Dadurch ist im Gegensatz zu beispielsweise GFK eine entropie-elastische Verformung des Probekörpers möglich, so dass eine hohe Schlagzähigkeit anzunehmen ist.

Die Scherfestigkeit der RFK wurde durch den Haftvermittlerauftrag erhöht. REM-Aufnahmen zeigten bei einem Epoxidharz eine deutliche Steigerung der Faser-Matrix-Haftung. Insgesamt konnten Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen der Zugscher-Prüfung, der Zugprüfung und den REM-Aufnahmen hergestellt werden. Die Drei-Punkt-Biegeprüfung zur Bestimmung der scheinbaren interlaminaeren Scherfestigkeit ist nicht für RFK geeignet, da die hohe Dehnung der Fasern und die daraus resultierenden Biegespannungen das Ergebnis verfälschen.

Das Feuchteverhalten der RFK wurde nach Auslagerung bei erhöhter Temperatur und Luftfeuchtigkeit bestimmt. Danach nehmen die gesättigten Faserverbundkunststoffe innerhalb weniger Tage zwischen 8 und 10 Gew.-% Wasser auf. Durch Längendifferenzmessung der Proben konnten die Quellkoeffizienten bestimmt werden. In Abhängigkeit der Matrix betragen diese quer zur Faserrichtung ungefähr 0,5 und in Faserrichtung -0,1. Neben der Wasseraufnahme führt die geringe Kontraktion zu einer weiteren Reduzierung der mechanischen Eigenschaften, da aufgrund des unterschiedlichen Quellverhaltens von Fasern und Matrix in der Interphase Schereigenspannungen entstehen. Die Scherfestigkeit von gesättigten Proben wird durch den Haftvermittlerauftrag erhöht, liegt aber dennoch ca. 30 % unter der Scherfestigkeit der Werkstoffe im Normklima. Durch die Feuchteaufnahme und den damit vergrößerten Abstand der Cellulosemoleküle zueinander orientieren sich diese in den amorphen Bereichen zudem bereits ab einem geringeren Spannungsniveau in Belastungsrichtung. Um einen Vergleichswert bezüglich der Scherfestigkeiten und Zugeigenschaften zu ermitteln, wurden im Pultrusionsverfahren Probekörper aus GFK gefertigt. Die spezifischen Zugeigenschaften zeigen, dass aufgrund der geringen Festigkeit und Steifigkeit der Regeneratfasern die RFK ca. 40 % der spezifischen Eigenschaften von GFK erreichen. Die Scherfestigkeit der behandelten RFK ist im Normklima mit der Scherfestigkeit der GFK vergleichbar und lässt in Verbindung mit REM-Aufnahmen auf eine ähnlich gute Faser-Matrix-Haftung schließen.

Nach derzeitigem Stand lässt die hohe Wasseraufnahme verbunden mit der Reduzierung der mechanischen Eigenschaften jedoch keine industrielle Verwendung des Werkstoffs als Leichtbaumaterial möglich erscheinen. Hierzu wären im Wesentlichen die Steifigkeit und Festigkeit sowie der Kristallinitätsgrad der Fasern zu erhöhen und die Feuchteaufnahme deutlich zu verringern.

9.2 Ausblick

Zur Charakterisierung von regeneratfaserverstärkten Duroplasten wurden unterschiedliche Matrices, Haftvermittler, Prüf- und Analysemethoden genutzt. Somit war es möglich, die verschiedenen Einflüsse auf das Materialverhalten und deren mögliche Zusammenhänge zu identifizieren.

Die Arbeit offenbarte Entwicklungs- und Optimierungsbedarfe, die bei zukünftigen Untersuchungen regeneratfaserverstärkter Kunststoffe berücksichtigt werden sollten:

Regeneratfasern

Zur Herstellung von Celluloseregeneratfasern existieren unterschiedliche Verfahren. Das Lyocellverfahren ermöglicht die Herstellung von Fasern ohne Einsatz von Schwefelkohlenstoff. Unter Berücksichtigung der CO₂-Emissionen bei der Herstellung wäre in zukünftigen Untersuchungen diese Faser auszuwählen. Grundbedingung zum Einsatz der endlosen Lyocellfaser in Kunststoffen wäre die Erhöhung der Zugfestigkeit und Steifigkeit. Ebenso sollte die Applikation des Haftvermittlers direkt im Herstellprozess der Faser erfolgen.

Die Feuchtaufnahme der Regeneratfasern reduziert in einem erheblichen Maß die Scherfestigkeit von RFK und stellt ein großes Hemmnis beim Einsatz des Verbundkunststoffs in Bauteilen dar. Es sollten Fasern mit einem höheren Kristallinitätsgrad entwickelt werden, deren Feuchtaufnahme geringer ist und die in Faserlängsrichtung zur Minderung der inneren Spannungen einen der Matrix angepassten Quellkoeffizient aufweisen. Zudem ist es wichtig, durch eine Erhöhung des Kristallinitätsgrades die Ausprägung des Knicks beim Übergang vom elastischen zum entropie-elastischen Verhalten zu minimieren, um ein gleichmäßigeres Verhältnis zwischen Spannung und Dehnung über den gesamten Dehnungsbereich zu erhalten.

Matrices

Die Materialcharakterisierung zeigte, dass mit den niedrigviskosen EP-Matrices die höchsten interlaminaeren Scherfestigkeitswerte und geringe Porengehalte erreicht werden. Um den Einfluss der Viskosität auf das Imprägnierverhalten der Fasern auszuschließen, sollten Matrices mit ähnlichem Fließverhalten verarbeitet werden. Eine Erwärmung der Matrix unter Berücksichtigung verringerter Werkzeugtemperaturen könnte bei gleichzeitiger Verwendung von Haftvermittlern die Imprägnierung weiter verbessern und so zu einem porenfreien Laminat führen.

Eine Veränderung der Matrixtemperatur zur Verbesserung der Imprägnierung ist bei Polyurethanen nicht zielführend, da die erhöhte Reaktivität zu einem Vernetzen der Komponenten innerhalb der Injektionsbox und somit zu einer Minderung des Imprägnierdrucks führt. Zusätzlich zur Verringerung der Viskosität sollte demnach die Reaktivität des Polyurethans durch geeignete Inhibitoren ebenfalls verringert werden, um anschließend die Geometrie der Injektionsbox optimieren zu können.

Prüfkörperherstellung im Pultrusionsverfahren

Das modifizierte Pultrusionsverfahren ermöglicht die Fertigung von RFK-Profilen mit den gewählten Matrices zur Materialcharakterisierung. Während die Fasern im Prozess getrocknet werden, können parallel dazu chemische Haftvermittler wie Organosilane oder Isocyanate zugegeben werden. Die Fertigung von porenfreien Laminaten erfordert grundsätzlich die Verarbeitung von nahezu trockenen Regeneratfasern. Insbesondere bei der Verwendung von Polyurethanen wird der Einfluss der Feuchtigkeit auf den Porengehalt und daraus resultierend auf die Scherfestigkeit deutlich. In erneuten Untersuchungen sollten daher die Scher- und Zugfestigkeit von maximal getrockneten Fasern in Kombination mit Polyurethan untersucht werden, um den Einfluss der Poren auf die mechanischen Eigenschaften zu minimieren. Die realisierte Kontaktrocknung ist dazu in Länge, Temperatur und Abstand zur Injektionsbox anzupassen.

Plasmabehandelte Fasern weisen aus den Erkenntnissen der Probekörperherstellung des Einzelring-Auszugversuchs eine erhöhte Permeabilität auf. Es ist ein Verfahren zu entwickeln, bei dem die Plasmabehandlung in den Pultrusionsprozess integriert werden kann. Somit könnten aktivierte Fasern direkt verarbeitet und die hergestellten Prüfkörper mit anderen Faserbehandlungsmethoden verglichen werden.

Die Pultrusion erfordert zur Fertigung eines maßhaltigen Profils einen Faservolumengehalt von mindestens 64 %. Aufgrund des Faserquerschnitts und des hohen Fasergehalts gibt es anders als bei kreisrunden Glasfasern große Kontaktflächen, so dass die Matrix nur bedingt zwischen die Filamente fließen kann. Obwohl eine Abhängigkeit der Scherfestigkeit vom Faservolumengehalt nicht festgestellt werden konnte, sind verifizierende Untersuchungen in einem vergrößerten Faservolumengehaltsbereich notwendig. Da dieses jedoch nicht mit der Pultrusion realisiert werden kann, ist ein anderes Verarbeitungsverfahren auszuwählen und so zu modifizieren, dass eine gleichmäßige und unmittelbare Trocknung der Fasern vor der Verarbeitung ermöglicht wird.

Die anhand der Zugfestigkeitsuntersuchungen belegte entropie-elastische Verformung des Verbundwerkstoffs ist durch erneute Prüfungen mit zusätzlichen Kraffeinleitungselementen zu validieren und über Kriechprüfungen mit Feuchtigkeitsvariationen zu verifizieren.

Die indirekte Beschreibung der Faser-Matrix-Haftung über die Herstellung von unidirektionalen Prüfkörpern mit dem Pultrusionsverfahren erfordert einen hohen maschinellen und personellen Aufwand. Andere analytische Methoden zur Charakterisierung der Faseroberfläche wie das BET-Verfahren (Verfahren nach Brunauer, Emmett und Teller), die Rasterkraftmikroskopie oder Scherfestigkeitsuntersuchungen an Einzelfasern sind weniger aufwändig und können eine erste Basis für weiterführende Analysen von Probekörpern der Zugscherprüfung liefern. Bei diesen Probekörpern ist die nach DIN-Norm vorgegebene Probenkörperdicke von 4 mm einzuhalten, um Faserbruch im Nutenbereich auszuschließen.

Ferner kann nach Abschluss der Materialuntersuchungen die Kombination von Regenerat- und Glasfasern in einem Bauteil analysiert werden, um die Vorteile der Regeneratfasern zu nutzen. Die Herstellung eines faserverstärkten Kunststoffes mit diesen beiden Fasern kann einen Werkstoff mit einer schlagzähen Außenschicht (RFK) und einer steifen Innenschicht (GFK) generieren. Bei der Pultrusion von unterschiedlichen Fasern muss allerdings auf eine genaue Positionierung der Fasern im Werkzeug geachtet werden, um einen Verzug aufgrund unterschiedlicher Wärmedehnung auszuschließen. Mit einem Vorwerkzeug in Anlehnung an Abb. 9.1 ist es möglich, die Matrix so weit auszuhärten, dass sich die Fasern im Formgebungswerkzeug nicht mehr verschieben und so eine homogene und exakte Trennebene entsteht.

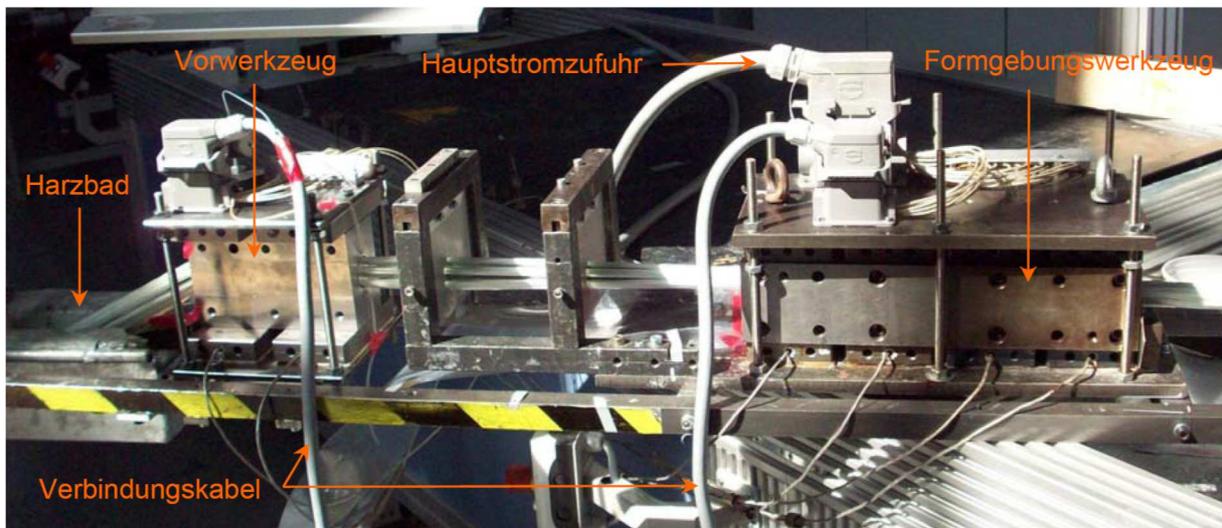


Abb. 9.1: Rohrpultrusion mit Vorwerkzeug

10 Literaturverzeichnis

- [Ada97] Adams, D.; Lewis, E. (1997). Experimental assessment of four composite material shear test methods. *Journal of testing and evaluation* , 25, S. 174-181.
- [Adu06] Adusumali, R.; Reifferscheid, M.; Roeder, T. (2006). Mechanical Properties of Regenerated Cellulose Fibres for Composites. *Macromolecular Symposia* (244), S. 119-125.
- [Alb91] Albrecht, W. (1991). *Faserstofftabellen nach P.-A. Koch - Cellulose regeneratfasern*. Frankfurt/Main: Deutscher Fachbuchverlag.
- [Alb97] Albrecht, W. (1997). *Faserstoff-Tabellen nach P.-A. Koch - Lyocellfasern*. Frankfurt/Main: Deutscher Fachbuchverlag.
- [Ama00] Amash, A.; Zugenmaier, P. (2000). Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites. *Polymer* , 41, S. 1589-1596.
- [AST05] ASTM International. (2005). *D 5379; Standard Test Method for Shear Properties of Composite Materials by the V-Notched Beam Method*. West Conshohocken, PA, USA.
- [Bax08] Bax, B.; Müssig, J. (2008). Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites. *Composites Science and Technology* , 68, S. 1601-1607.
- [BMS10] Bayer MaterialScience AG. (2010). Produktdatenblätter Baydur PUL 20PL05 und Desmodur PUL TP.PU 10PL01. Pittsburgh, PA, USA.
- [BSW07] Berufsschule Winsen. (4. Januar 2007). *Cellulose*. Abgerufen am 6. Juni 2011 von <http://www.bs-wiki.de/mediawiki/index.php/Cellulose>
- [Ble961] Bledzki, A. K. (1996). Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites. *Journal of Applied Polymer Science* , 59, S. 1329-1336.
- [Ble99] Bledzki, A. K.; Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science* , 24, S. 221-274.
- [Ble96] Bledzki, A. K.; Gassan, J. (1996). Einfluss von Haftvermittlern auf das Feuchteverhalten naturfaserverstärkter Kunststoffe. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* , 236, S. 129-138 .
- [Boc00] Bocsa, I.; Karus, M.; Lohmeyer, D. (2000). *Der Hanfanbau*. Münster: Landwirtschaftsverlag.
- [Bon08] Bonfogo, L. (2008). *Curricular Internship Report*. Praxissemesterbericht, Santa Catarina; Brasilien, Faserinstitut Bremen e.V.
- [Bor08] Borealis AG. (30. April 2008). *Produktdatenblatt Polypropylene GB205U Glass Fibre Reinforced*. Abgerufen am 5. Mai 2011 von <http://www.borealisgroup.com/e-services/datasheet>
- [Bor10] Borealis AG. (1. September 2010). *Produktdatenblatt Polypropylene GB311U Glass Fibre Reinforced*. Abgerufen am 5. Mai 2011 von <http://www.borealisgroup.com/e-services/datasheet>
- [Bri03] Brieger, S. et al. (12. Februar 2003). *Fortgeschrittenenpraktikum der Physik Universität Ulm - Rasterkraftmikroskopie*. Abgerufen am 20. Februar 2011 von www.wirtschaftsphysik.de/e107_files/public/fp/afm1.pdf

- [Bro90] Brockmann, W. (1991). *Haftung bei Verbundwerkstoffen und Werkstoffverbunden - Vorträge des 3. Symposiums der DGM*. Oberursel: DGM Informationsgesellschaft Verlag .
- [Bun11] Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. (2011). <http://www.bmelv.de/SharedDocs/Downloads/Landwirtschaft/Markt-Statistik>. Abgerufen am 23. Oktober 2011 von www.bmelv.de
- [Cor07] Cordenka GmbH. (2007). Produktdatenblatt CORDENKA® 700 Super 3. Obernburg.
- [Cor09] Cordenka GmbH. (Januar 2009). *Profile of premium rayon reinforcement for high performance tires*. Abgerufen am 15. Mai 2011 von <http://www.cordenka.com/publications.php>
- [Cou02] Couto, E. et al. (2002). Oxygen Plasma Treatment of Sisal Fibers and Polypropylen: Effects on Mechanical Properties of Composites. *Polymer Engineering and Science* , 42 (4), S. 790-797.
- [Dek07] Dekumed. (2007). <http://www.dekumed.de/U200-DE.html>. Abgerufen am 22.. Juni 2008 von <http://www.dekumed.de>
- [DIN01] Deutsches Institut für Normung e.V. (20001). *DIN 60001-1; Textile Faserstoffe - Teil 1: Naturfasern und Kurzzeichen*. Berlin: Beuth-Verlag.
- [DIN86] Deutsches Institut für Normung e.V. (1986). *DIN 65 148 "Prüfung von faserverstärkten Kunststoffen - Bestimmung der interlaminaeren Scherfestigkeit im Zugversuch"*. Berlin: Beuth Verlag.
- [DIN89] Deutsches Institut für Normung e.V. (1989). *DIN EN 2377 "Glasfaserverstärkte Kunststoffe - Prüfverfahren zur Bestimmung der scheinbaren interlaminaeren Scherfestigkeit"*. Berlin: Beuth Verlag.
- [DIN99] Deutsches Institut für Normung e.V. (1999). *DIN EN 2823 "Faserverstärkte Kunststoffe - Ermittlung des Einflusses der Auslagerung in feucht-warmen Klima auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften"*. Berlin: Beuth Verlag.
- [DIN97] Deutsches Institut für Normung e.V. (1997). *DIN EN ISO 14130 "Faserverstärkte Kunststoffe - Bestimmung der scheinbaren interlaminaeren Scherfestigkeit nach dem Dreipunkt-Verfahren mit kurzem Balken"*. Berlin: Beuth.
- [DIN95] Deutsches Institut für Normung e.V. (1995). *DIN EN ISO 2062; "Bestimmung der Höchstzugkraft und Höchstzugkraftdehnung von Garnabschnitten"*. Berlin: Beuth-Verlag.
- [Die08] Diener electronic GmbH + Co. KG. (1. Februar 2008). *Plasma Technik Diener electronic*. Abgerufen am 18. Januar 2011 von http://www.plasma.de/de/plasma_wissenswertes/download.html
- [Domi05] Dominghaus, H. (2005). *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH.
- [Dom05] Domes, H. (2005). *Entwicklung und Optimierung einer Methode zur Beschreibung der Harz-Faser-Haftung*. Studienarbeit, TU Clausthal; Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik.
- [DSM10] DSM Composite Resins AG. (2010). Produktdatenblatt "Palapreg Eco P 55-01".
- [Ebe09] Ebeling, H., Fink, H.-P. (2009). *Patentnr. DE 10 2008 018 743*. Deutschland.
- [Ehr05] Ehrenstein, G. (2005). *Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik*. München; Wien: Hanser-Verlag.

- [Ein10] Einsiedel, R.; Volkmann, E.; Müssig, J. (2010). Cordenka - Man-made cellulose fibres for elastomer and plastic reinforcement. *8th Global WPC and Natural Fibre Composites Congress and Exhibition*. Stuttgart/Fellbach.
- [Erm07] Ermanni, P. (2007). Skript zur Vorlesung "Composites Technologien" - Kapitel 2 Ausgangswerkstoffe. ETH Zürich, Schweiz.
- [Evo07] Evonik Degussa GmbH. (2007). Informationsbroschüre "Silanes for Mineral Fillers and Pigments". Frankfurt/Main.
- [Evo072] Evonik Degussa GmbH. (2007). Produktdatenblatt "Dynasilan 1411".
- [Evo073] Evonik Degussa GmbH. (2007). Produktdatenblatt "Dynasilan 1505".
- [Evo071] Evonik Degussa GmbH. (2007). Produktdatenblatt "Dynasilan AMMO".
- [Fel91] Felix, J.; Gatenholm, P. (1991). The Nature of Adhesion in Composites of Modified Cellulose Fibers and Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 42, S. 609-620.
- [Fib11] Fibrolux GmbH. (2011). Pultrusion - Das Verfahren. Hofheim.
- [Fin09] Fink, H.-P.; Ebeling, H.; Vorweg, W. (2009). Technologien der Cellulose- und Stärkeverarbeitung. *Chemie Ingenieur Technik*, S. 1757-1766.
- [Fle95] Flemming, M.; Ziegmann, G.; Roth, S. (1995). *Faserverbundbauweisen - Fasern und Matrices*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag.
- [Fle99] Flemming, M.; Ziegmann, G.; Roth, S. (1999). *Faserverbundbauweisen - Fertigungsverfahren mit duroplastischer Matrix*. Berlin; Heidelberg: Springer.
- [Föl92] Fölster, T. (1992). *Neue Prüfmethoden zur Beschreibung des Werkstoffverhaltens von Faserverbundkunststoffen*. Dissertation, RWTH Aachen; Institut für Kunststoffverarbeitung: Verlag der Augustinus-Buchhandlung.
- [IAP08] Fraunhofer Institut für angewandte Polymerforschung. (2008). *Fraunhofer IAP*. Abgerufen am 06. Oktober 2010 von <http://www.iap.fraunhofer.de/fb1/carbammat.pdf>
- [Fuc08] Fuchs, H. (27. Mai 2008). *Bewegung im Nanokosmos*. Abgerufen am 21. Februar 2011 von <http://www.nanoscience.de/sfb668/aktuelles/presse/2008-05-27.html>
- [[Gan08] Ganster, J. (2008). Biopolymere und biobasierte Verbundwerkstoffe. *Kooperationsforum an der TFH Berlin; Kunststoffe - Trends und neue Anwendungen*. Berlin.
- [Gan06] Ganster, J.; Fink, H.-P. (2006). Novel cellulose fibre reinforced thermoplastic materials. *Cellulose*, 13, S. 271-280.
- [Gas99] Gassan, J.; Bledzki, A. K. (1999). Möglichkeiten zur Kontrolle der Festigkeit und Impactzähigkeit in naturfaserverstärkten Kunststoffen. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 272 (4745), S. 17-23.
- [Ges98] Gesang, T. (1998). Was eine Klebung zusammenhält (Teil 2.). *Kleben & Dichten. Adhäsion*, 42 (10), S. 39-41.
- [Gni93] Gnielinski, V. et al. (1993). *Verdampfung, Kristallisation, Trocknung*. Wiesbaden: Vieweg Verlag.
- [Gra13] Graupner, N. et al. (2013). Plasma Modification of Man-made Cellulose Fibers (Lyocell) for Improved Fiber/Matrix Adhesion in Poly(lactic acid) Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 128, S. 4378-4386.
- [Ham93] Hampe, A. (1993). Faser-Matrix-Haftung. Weiterentwicklung der Einzelfaserauszugsmethode. *Materialprüfung - Materialstesting*, 35 (9), S. 269-275.

- [Han99] Hanselka, H. ; Herrmann, A. (1999). *Technischer Leitfaden zur Anwendung von ökologisch vorteilhaften Faserverbundwerkstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen am Beispiel eines Kastenträgers als Prototyp für hochbelastbare Baugruppen*. Aachen: Shaker Verlag.
- [Har03] Harms, H. (2003). Lenzing LYOCCELL: Potentiale und Chancen einer neuen Fasergeneration. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 34 , S. 267-271.
- [Her04] Herrera-Franco, P. J.; Valadez-González, A. (2004). Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. *Composites: Part A* , 35, S. 339-345.
- [Her92] Herrera-Franco, P.; Drzal, L. T. (1992). Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites. *Composites* , 23 (1), S. 2-27.
- [Her06] Herrmann, A. S. (2006). *Skriptum zur Vorlesung "Mechanik der Faserverbundstrukturen I"*. Bremen: Faserinstitut Bremen e.V.
- [Hex09] Hexion Specialty Chemicals B.V. (2009). Produktdatenblatt "EPIKOTE Resin 04976".
- [Hex05] Hexion Specialty Chemicals B.V. (2005). Produktdatenblatt "Infusionsharz MGS® RIM 135 (L135i)".
- [Hos08] Hossain, M. (2008). *Plasma Technology for Deposition and Surface Modification*. Dissertation; Faserinstitut Bremen e.V.: Logos-Verlag.
- [Ibb01] Ibbet, R.; Hsieh, Y.-L. (2001). Effect of Fiber Swelling on the Structure of Lyocell Fabrics. *Textile Research Journal* , 71 (2), S. 164-173.
- [Ill85] Illmer, M. (1985). Verfahren zur Viskoseabgasreinigung. *Lenzinger Berichte* , 59, S. 80-87.
- [ITK09] ITKE Institut für Tragkonstruktionen und Konstruktives Entwerfen der Universität Stuttgart. (2009). GFK-Brücke bei Friedberg.
- [Kha09] Khan, M. et al. (2009). Hybrid composites of jute and man-made cellulose fibers with polypropylene by injection moulding. *Composites: Part A* , 40, S. 846-851.
- [Kle08] Kleppmann, W. (2008). *Taschenbuch Versuchsplanung*. München: Hanser-Verlag.
- [Koc96] Kocker, K. (1996). *Eine neue Prüfmethode zur Bestimmung der Faser/Matrix-Haftung bei faserverstärkten Thermoplasten*. Dissertation, RWTH Aachen; Institut für Kunststoffverarbeitung: Verlag der Augustinus-Buchhandlung.
- [Lam01] Lampke, T. (2001). *Beitrag zur Charakterisierung naturfaserverstärkter Verbundwerkstoffe mit hochpolymerer Matrix*. Dissertation, TU Chemnitz; Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik.
- [Mer94] Meretz, S. (1994). *Forschungsbericht 198 "Ein Beitrag zur Mikromechanik der Interphase in polymeren Faserverbundwerkstoffen"*. Berlin: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.
- [Miy00] Miyake, H. et al. (2000). Tensile Properties of Wet Cellulose. *Polymer Journal* , 32 (1), S. 29-32.
- [Mor08] Morent, R. et al. (2008). Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surface & Coatings Technology* , 202, S. 3427-3449.
- [Müs10] Müssig, J. et al. (2010). Testing Methods for Measuring Physical and Mechanical Fibre Properties (Plant and Animal Fibres). In J. Müssig (Hrsg.), *Industrial Applications of Natural Fibres — Structure, Properties and Technical Applications* (S. 269 – 309). Weinheim: Wiley-VCH.

- [Nei04] Neitzel, M.; Mitschang, P. (2004). *Handbuch Verbundwerkstoffe - Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung*. München; Wien: Hanser-Verlag.
- [Oer93] Oertel, G. (Hrsg.). (1993). *Kunststoff Handbuch* (Bd. 7). München: Hanser-Verlag.
- [OCV08] Owens Corning Fiberglas, Sprl. (2008). Produktdatenblatt "H+ P192" Glasfaserdirektroving. Brüssel, Belgien.
- [OCV14] Owens Corning High Performance Reinforcements. (2014). *ocvreinforcements.com*. Abgerufen am 12. Januar 2014 von <http://www.ocvreinforcements.com/hp/xstrand-h.aspx>
- [Oku04] Okubayashi, Satoko; Griesser, Ullrich; Bechthold, Thomas. (2004) A kinetic study of moisture sorption and desorption on lyocell fibres. *Carbohydrate Polymers* (58), S. 293-299
- [Pri05] Pristavok, J. (2005). *Mikromechanische Untersuchungen an Epoxidharz-Glasfaser-Verbundwerkstoffen unter zyklischer Wechselbelastung*. Dissertation, TU Dresden: Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
- [Rei08] Reich, S. et al. (2008). Improvement of Fibre-Matrix-Adhesion of Natural Fibres by Chemical Treatment. *Macromolecular Symposia* , 262, S. 170-181.
- [Röd03] Röder, T. et al. (2003). Charakterisierung der Lösungsstrukturen in technisch relevanten Celluloselösungen. *Lenzinger Berichte* , S. 118-127.
- [Sch10] Schleiermacher, S. Bayer MaterialScience AG. (Januar 2010). Persönliche Mitteilung.
- [Sch07] Schürmann, H. (2007) *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- [Sch97] Schwarz, O. (Hrsg.) (1997). *Kunststoffkunde*. Würzburg: Vogel Verlag .
- [Sev10] Sever, K. et al. (2010) The Mechanical Properties of c-Methacryloxypropyltrimethoxy silane-treated Jute/Polyester Composites. *Journal of Composite Materials* , 44 (15), S. 1913-1924.
- [Sgr08] Sgriccia, N. et al. (2008). Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Composites: Part A* , 39, S. 1632-1637.
- [Sin09] Sinha, E.; Panigrahi, S. (2009). Effect of Plasma Treatment on Structure, Wettability of Jute Fiber and Flexural Strength of its Composites. *Journal of Composites Materials* , 43, S. 1791-1802.
- [Tre00] Trejo-O'Reilly, J. et al. (Februar 2000). Interfacial Properties of Regenerated Cellulose Fiber/Polystyrene Composite Materials Effect of the Coupling Agent's Structure on the Micromechanical Behavior. *Polymer Composites* , 1, S. 65-71.
- [Vra07] Vrabič, U. et al. (2007). Physical and Absorptive Changes in Plasma Treated Viscose Fibres. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* , 15 (64-65), S. 124-126.
- [Wac08] Wacker Chemie AG. (Februar 2008). *Informationsbroschüre "Einen Schritt voraus: Organofunktionelle Silane von Wacker"*. Abgerufen am 1. Januar 2011 von http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6085_DE.pdf
- [Weg10] Wegener, D. Bayer MaterialScience AG. (27. Januar 2010). Persönliche Mitteilung des Viskositätsverlaufs per E-Mail.
- [Wei02] Weigel, P. et al. (2002). Polypropylen-Cellulose-Compounds. *Kunststoffe* (5), S. 95-97.
- [Wik08] Wikipedia. (22. Oktober 2008). *Diphenylmethandiisocyanat*. Abgerufen am 14. Januar 2011 von <http://de.wikipedia.org/wiki/Diphenylmethandiisocyanat>

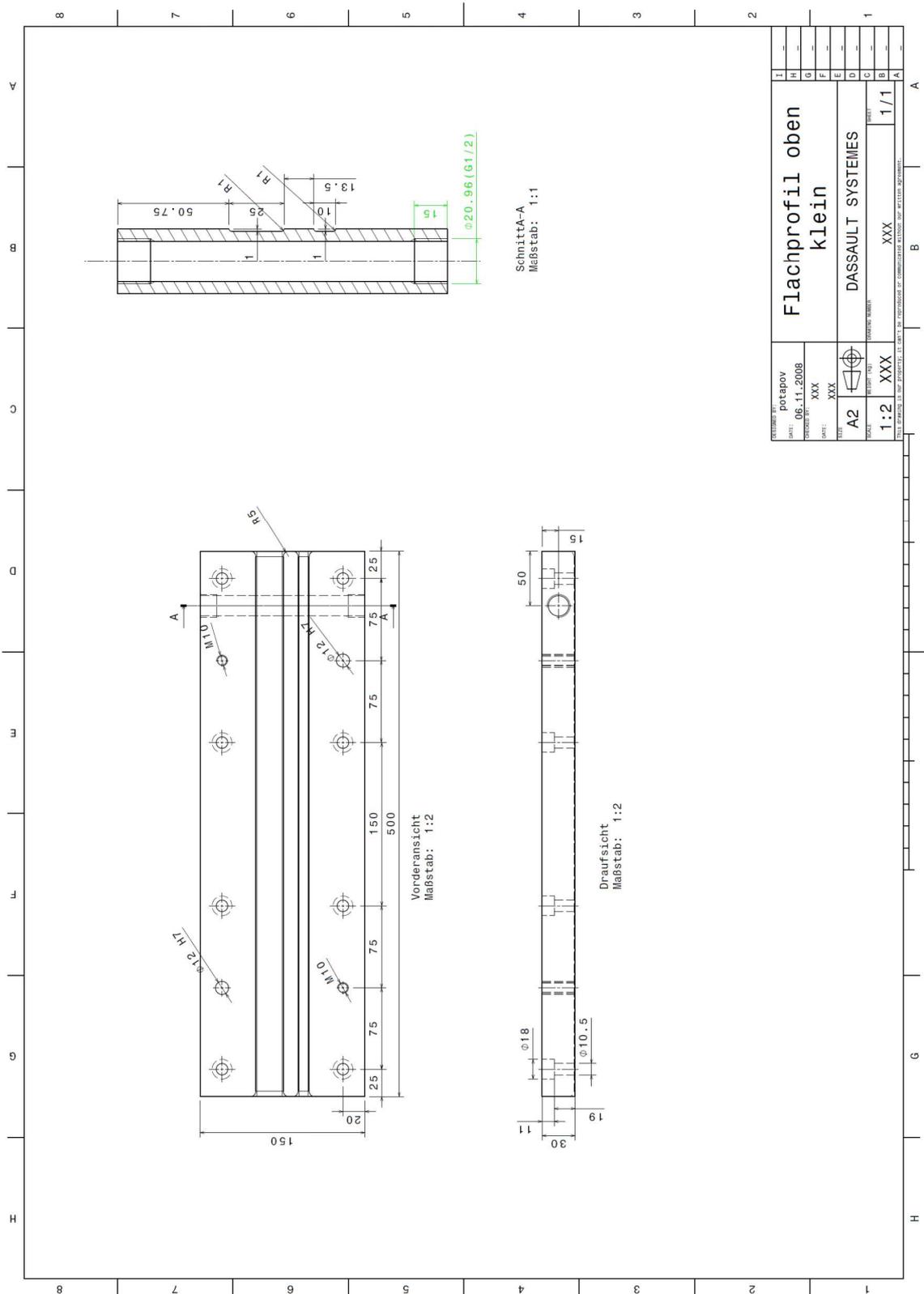
- [Wul98] Wulfhorst, B. (1998). *Textile Fertigungsverfahren - Eine Einführung*. München, Wien: Hanser-Verlag.
- [Xia04] Xiaowen, Y. et al. (2004). Effects of plasma treatment in enhancing the performance of woodfibre-polypropylene composites. *Composites: Part A*, 35, S. 1363-1374.
- [Zim08] Zimmermann, J. Evonik Degussa GmbH (8. Oktober 2008). Persönliche Mitteilung zur Mengenabschätzung der Silanmenge per E-Mail.

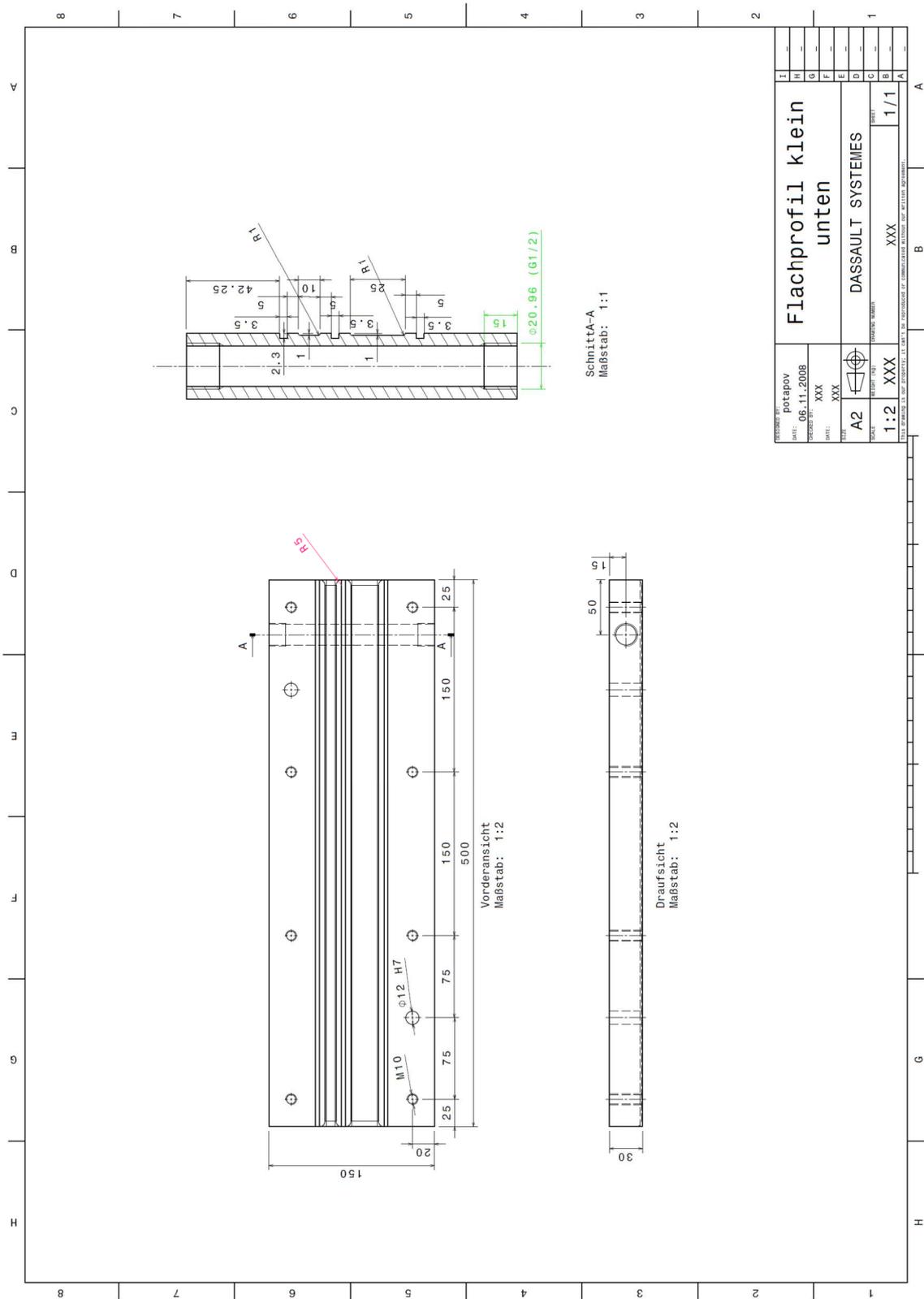
In der vorliegenden Arbeit sind Ergebnisse enthalten, die im Rahmen der Betreuung folgender studentischer Arbeiten entstanden sind:

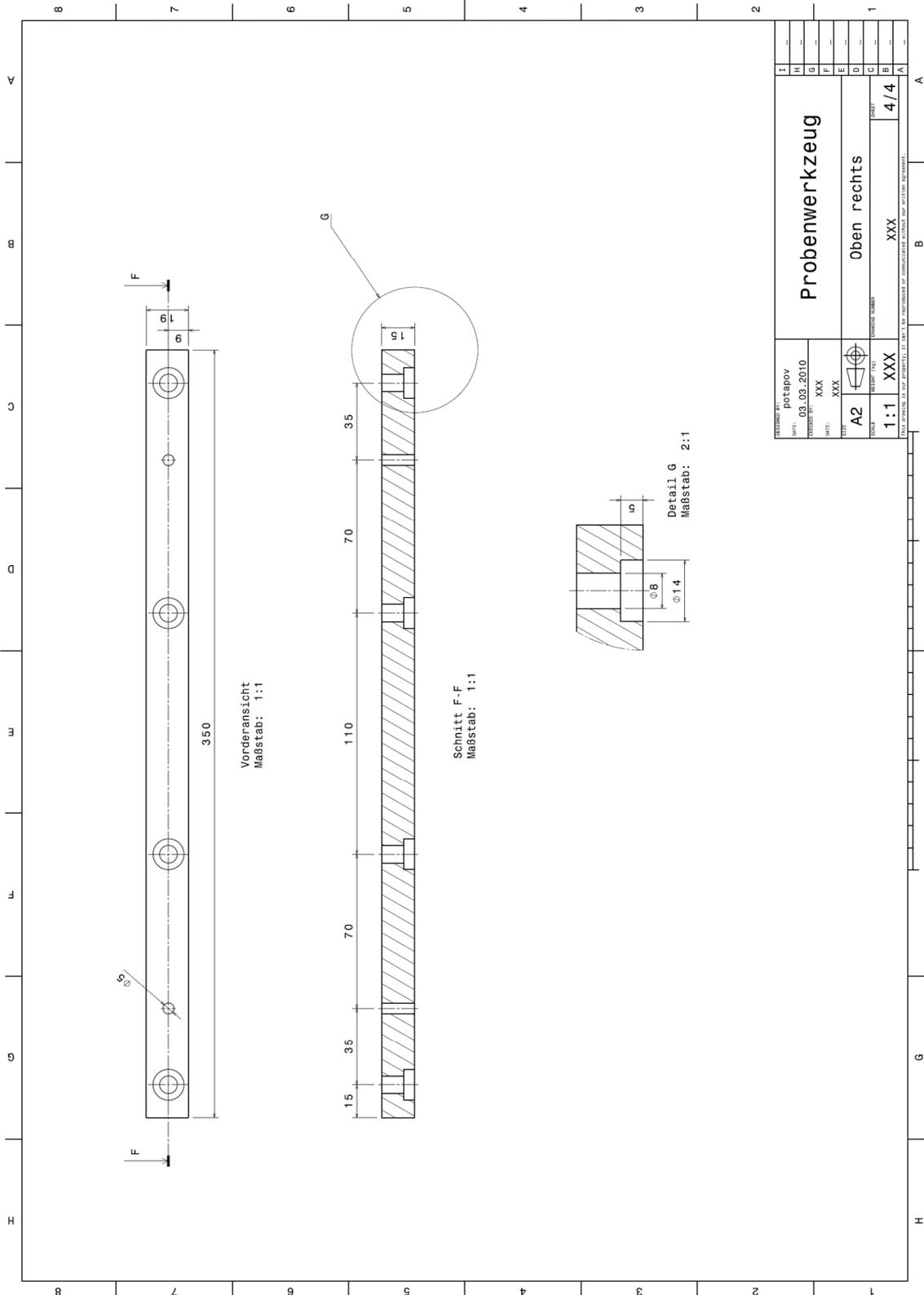
Buzkan, Tayfun	Modifizierung von Viskose zur Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung
Gack, Marco	Auswahl und Analyse spezieller biobasierter Harze zur Herstellung viskosefaserverstärkter Kunststoffprofile im Pultrusionsverfahren
Krieger, Markus	Weiterentwicklung eines Prozesses zur Herstellung gekrümmter Profile im Pultrusionsverfahren
Leusder, Dennis	Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung definiert gekrümmter Profile im Pultrusionsverfahren
Rahe, Kristoffer	Untersuchung zur Fertigung definiert gekrümmter Profile im Pultrusionsverfahren
Thiel, Stefan	Fertigung und Analyse von viskosefaserverstärkten Kunststoffprofilen im Pultrusionsverfahren
Tholen, Andreas	Analyse der Faser-Matrix-Haftung von viskosefaserverstärkten Polyurethanprofilen unter Variation der Silanhaftvermittler

A Anhang

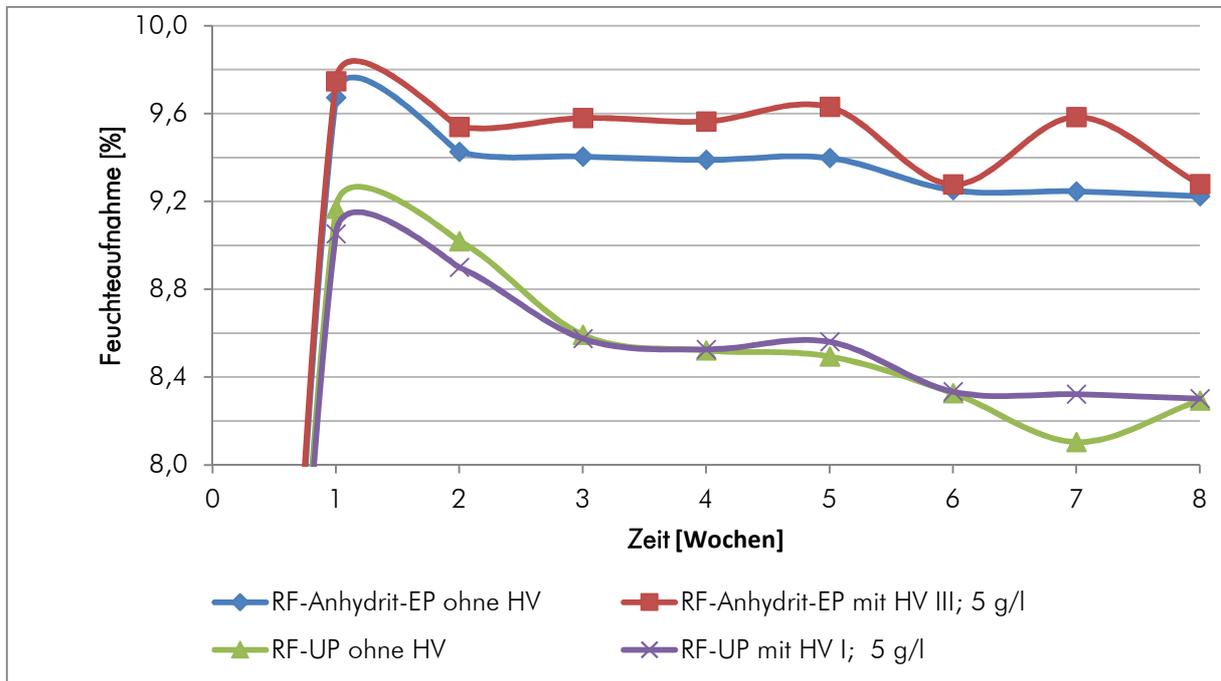
Zeichnung Pultrusionswerkzeug







Feuchtaufnahme von behandelten und unbehandelten RFK-Proben



Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Henrik Dommès
Geburtsdatum: 21.02.1979
Geburtsort: Essen
Familienstand: verheiratet;
zwei Kinder, 7 Jahre

Berufserfahrung:

Seit 12/2012 Entwicklungsingenieur bei der BASF Polyurethanes GmbH
05/2006 – 09/2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Faserinstitut Bremen e.V.
04/2008 – 03/2011 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Bremen

Studium und Schulbildung:

10/2000 – 03/2006 Studium der Kunststofftechnik an der TU Clausthal – Fachrichtung Kunststoffverarbeitung
09/1999 – 08/2000 Ausbildung zum Verfahrensmechaniker für Kunststoff- und Kautschuktechnologie bei der ContiTech GmbH, Hannover.
09/1998 – 06/1999 Grundwehrdienst beim Panzergrenadierbataillon 12, Osterode am Harz
06/1998 Abitur am städtischen Gymnasium Osterode am Harz