

**PROZESSANALYSE UND MODELLBILDUNG ZUR
HERSTELLUNG GEWEBEVERSTÄRKTER,
THERMOPLASTISCHER HALBZEUGE**

Vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Wirtsch.-Ing. Christoph Mayer
aus Pirmasens

Tag der mündlichen Prüfung:	26.04.1999
Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. R. Renz
Referent:	Prof. Dr.-Ing. M. Neitzel
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. W. Michaeli
	Prof. Dr.-Ing. J. Karger-Kocsis

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Mayer, Christoph:

Prozeßanalyse und Modellbildung zur Herstellung gewebeverstärkter, thermoplastischer Halbzeuge / Christoph Mayer.

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern. - Als Ms. gedr..

Kaiserslautern: IVW, 2000

(IVW-Schriftenreihe; Bd. 5)

Zugl.: Diss.

ISBN 3-934930-00-X

Herausgeber: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH
Erwin-Schrödinger-Straße
Universität Kaiserslautern, Gebäude 58
67663 Kaiserslautern

Verlag: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

Druck: Universität Kaiserslautern
ZBT – Abteilung Foto-Repro-Druck

D-386

© Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern 2000

Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdrucks, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photographie, Mikroskopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-934930-00-X

ISSN 1615-021X

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1994 bis 1998 neben meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) in Kaiserslautern.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred Neitzel, auf dessen Anregung die Arbeit initiiert wurde und der mir alle Möglichkeiten gab, diese Arbeit durchzuführen. Für die Übernahme des Korreferats bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Jozsef Karger-Kócsis, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, und Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Walter Michaeli, Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH Aachen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Rainer Renz; Universität Kaiserslautern, sei an dieser Stelle für die Übernahme des Vorsitzes in der Prüfungskommission gedankt.

Ein Teil der Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF Projektes Nr. 03N 3008 7: Entwicklung und Bewertung einer innovativen Fertigungstechnik zur kontinuierlichen Herstellung von maßgeschneiderten, gewebeverstärkten thermoplastischen Halbzeugen) finanziert, wofür ich mich bedanke.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. Xiaoming Wang für seine überdurchschnittliche Gesprächsbereitschaft und die wertvollen Ideen und Anregungen zur Arbeit. Hervorheben möchte ich die Unterstützung verschiedener industrieller Kooperationspartner, insbesondere die enge und vertrauensvolle Zusammenarbeit mit Herrn Albert Walrave und Herrn Jochen Bauder.

Allen Mitarbeitern der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH und den Studenten sei an dieser Stelle gedankt. Dieser Dank soll auch die vielen Fachdiskussionen im Kollegenkreis und die menschlich kollegiale Arbeitsatmosphäre einschließen.

All dies wäre aber ohne die permanente Unterstützung und den Rückhalt meiner Eltern und meiner Frau Ellen nicht möglich gewesen. Für das Vertrauen und die entgegengebrachte Nachsicht bin ich ihnen allen sehr dankbar.

Kaiserslautern, im Januar 2000

Christoph Mayer

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text.

Third block of faint, illegible text.

Fourth block of faint, illegible text.

Fifth block of faint, illegible text.

Für Maximilian und Nicolas

Sixth block of faint, illegible text.

Seventh block of faint, illegible text.

Eighth block of faint, illegible text.

Ninth block of faint, illegible text.

Tenth block of faint, illegible text at the bottom of the page.

KURZFASSUNG

Werkstoff- und verarbeitungsspezifische Vorteile gewebeverstärkter, thermoplastischer Faser-Kunststoff-Verbunde bieten ein erhebliches Potential für die Umsetzung konsequenter Leichtbauweisen in den verschiedenen Anwendungsbereichen der Industrie. In der Regel erfolgt die Herstellung von Bauteilen in einer Prozeßkette, die sich aus den beiden Kernprozesse Verbundbildung (Imprägnierung und Konsolidierung) und Formgebung zusammensetzt. Die Verbundbildung erfolgt mit Hilfe diskontinuierlicher (Autoklav, Etagenpresse) oder kontinuierliche (Kalander, Doppelbandpresse) Verfahren, die z.B. umformbare Halbzeuge wie ORGANOBLECHEN, zur weiteren Verarbeitung bereitstellen.

Derzeit wird die Neuentwicklung von anforderungsspezifischen Halbzeugen mit Hilfe von Trial- and-Error Versuchen hinsichtlich der universellen Prozeßparameter (Temperatur, Zeit und Druck) betrieben. Derartige Versuchsreihen bedingen einen beträchtlichen finanziellen und zeitlichen Umfang und stellen somit ein wesentliches Entwicklungsrisiko dar. Darüber hinaus sind die Ergebnisse nur für Anlagen gleicher Typs und Bauart uneingeschränkt anwendbar. Eine Übertragbarkeit der Prozeßparameter auf andere Anlagenkonzepte ist nicht gegeben, so daß die Prozeßfenster jeweils immer individuell ermittelt werden müssen.

Zentrales Ergebnis der Untersuchung stellt ein abgeleitetes System von funktionalen Abhängigkeiten dar, welches einen ersten, grundlegenden Schritt zur Erstellung eines umfassenden Simulationsmodells des komplexen Prozesses bildet.

Hiermit schließt die vorliegende Arbeit erstmals eine Lücke zwischen anlagenspezifischen Versuchsreihen und der allgemeinen numerischen Prozeßsimulation, die es ermöglicht, das Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhalten gewebeverstärkter thermoplastischer Halbzeuge auf experimenteller Basis anlagenunabhängig zu beschreiben. Dazu wurden die regelbaren Prozeßgrößen Verarbeitungstemperatur T (°K), Verarbeitungszeit t (s) und Konsolidierungsdruck P (Pa) zu einer dimensionslosen, matrixspezifischen Prozeßkonstanten - B-Faktor ($tP/\eta(T)$)- zusammengefaßt, die den Verarbeitungszyklus energetisch und zeitlich bilanziert. Diese Vorgehensweise erlaubt die Untersuchung des funktionalen Zusammenhangs zwischen Prozeßregelgrößen und Imprägnierungsqualität innerhalb bestimmter Grenzen sowie den Vergleich verschiedenartiger diskontinuierlicher und kontinuierlicher Anlagentypen und die Ableitung von Substitutionsbeziehungen zwischen den Regelgrößen.

Dabei konnte gezeigt werden, daß die imprägnierungsbedingte Abnahme der Halbzeugdicke in Abhängigkeit des B-Faktors unabhängig von der verwendeten Anlagentechnik einem exponentiellen Gesetz folgt, dessen halbzeugspezifische Regressionskoeffizienten die während der Imprägnierung und Konsolidierung auftretenden Effekte zusammenfassen und die Ableitung optimaler Prozeßeinstellungen erlauben. Damit ist es möglich, für bestimmte Materialpaarungen mit Hilfe des B-Faktors einen Verarbeitungsbereich zu identifizieren, der aufgrund der anlagenunabhängigen Betrachtungsweise der Parameter Temperatur, Imprägnierzeit und Konsolidierungsdruck unter Berücksichtigung verschiedener Randbedingungen prinzipiell auf jede beliebige Anlagenkonfiguration zur Imprägnierung und Konsolidierung übertragen werden kann. Dies schließt deshalb nicht nur diskontinuierliche und kontinuierliche Prozesse zur Herstellung flächiger Halbzeuge, sondern darüber hinaus auch Verfahren zur Weiterverarbeitung dieser Materialien ein.

INHALTSVERZEICHNIS

Formelverzeichnis	III
Abkürzungen	V
1. Einleitung	1
1.1 Einführung	1
1.2 Herstellung von Organoblechen	2
1.2.1 Doppelbandpressen	3
1.2.2 Imprägnierungstechniken	7
1.3 Problemstellung	12
1.4 Zielsetzung	14
2. Einsatzstoffe	15
2.1 Thermoplastische Matrix	15
2.2 Gewebe	16
3. Grundlagen der Verfahrensbewertung	20
3.1 Instationäre Wärmeleitung in der Doppelbandpresse (DBP)	20
3.2 Rheologisches Verhalten der Matrix	22
3.3 Permeabilität der Verstärkung - Fließgesetz nach D'Arcy	25
3.4 Strömungscharakteristik - Makro- und Mikroimprägnierung	27
3.5 Mechanische Verbundcharakterisierung als Funktion des Imprägnierungsgrades	39
3.5.1 Statische Biegeprüfung	41
3.5.2 DMTA-Biegeprüfung	47
3.6 Herleitung einer dimensionslosen Prozeßkonstante	50
4. Analyse des Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhaltens	56
4.1 Modelle zur Berechnung der transversalen Permeabilität	56
4.1.1 Kapillarmodell nach Kozeny-Carman	56
4.1.2 Anisotropes Kapillarmodell - Permeabilität von Faserbündeln	57
4.1.3 Approximations-Modelle	60
4.1.4 Modellvergleich	62
4.2 Permeabilitätsänderung durch fließinduzierte Deformation	65
4.2.1 Problematik	65
4.2.2 Makroskopische Deformation der Gewebestruktur	66
4.2.3 Mikroskopische Deformation der Faserbündel	67
4.3 Lufttransport bei der Gewebeimprägnierung	73
4.3.1 Kapillare Verfrachtung der Luft	73

4.3.2	Entstehung von Lufteinschlüssen	75
4.3.3	Kompression der Lufteinschlüsse	78
4.3.4	Lösung und Diffusion der Luftkomponenten	80
4.4	Polymerdiffusion und mikroskopische Autohäsion	83
4.5	Polymerdegradation	86
4.5.1	Einführung	86
4.5.2	Molmassenverteilung (MMV) in Abhängigkeit der Verarbeitungsparameter	88
4.5.3	Degradation und Rheologie	91
5.	Analyse des Erstarrungs- und Kristallisationsverhaltens	94
5.1	Mechanisch-Morphologische Bedeutung der Erstarrung und Kristallisation	94
5.2	Kristallisationsablauf und Einflußparameter	95
5.3	Isotherme Kristallisation	96
5.3.1	Analyse nach Avrami	97
5.3.2	Ansatz von Lauritzen-Hoffmann	103
5.4	Nicht-Isotherme Kristallisation	107
5.5	Morphologische Betrachtung	108
5.6	Mechanische Betrachtung	110
5.7	Bewertung der Ergebnisse	112
6.	Synthese der Imprägnierungs- und Konsolidierungsphänomene	113
6.1	Problematik	113
6.2	Modellansatz	116
6.3	Experimentelle Durchführung	118
6.4	Betrachtung des Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhaltens	121
6.4.1	Imprägnierungs- und Konsolidierungsgesetz	121
6.4.2	Einfluß der Matrixviskosität	125
6.4.3	Einfluß des Gewebetyps	126
6.4.4	Einfluß der Faserschichte	128
6.4.5	Bewertung	129
6.5	Mechanisch-morphologische Korrelation	130
6.5.1	GF-Organobleche	130
6.5.2	CF-Organobleche	133
6.5.3	Bewertung der mechanisch-morphologischen Korrelation	134
6.6	Anwendung von Parameter-Nomogrammen	137
7.	Zusammenfassung	140
8.	Literatur	142

FORMELVERZEICHNIS

Lateinische Zeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
A_G	m^2	Querschnittsfläche des Faserbündels
A_{imp}	m^2	imprägnierte Querschnittsfläche
a_p	-	Druckverschiebefaktor
a_T	-	Temperaturverschiebefaktor
B	-	matrixspezifische Prozeßkonstante, B-Faktor
B_a	-	B-Faktor bei vollständiger Imprägnierung
B_c	-	Einstellbedingung ($1/k$)
b	$1/Pa$	b-Integral
C	g/cm^3	Konzentration
C_1	-	Materialkonstante (WLF)
C_2	$^{\circ}C$	Materialkonstante (WLF)
D	$10^6 cm^2/s$	Diffusionskoeffizient
D_{au}	-	Grad der AutohäSION
D_{imp}	-	Imprägnierungsgrad
E^*	MPa	komplexer E-Modul
E'	MPa	Speichermodul
E''	MPa	Verlustmodul
E_0	kJ/mol	Fließaktivierungsenergie
h	m	Fließdistanz
h_e	m	Kapillarlänge
h_a	m	max. Fließdistanz
K	m^2	Permeabilität
K_0, K_1	-	Kozeny-Carman Konstanten (Kügelschüttung)
k	-	Geschwindigkeitskonstante, Kristallisationsrate
k	-	Regressionskoeffizient (B-Faktor)
k_{xx}, k_{yy}, k_{zz}	-	anisotrope Kozeny-Carman Konstanten
M_n	g/mol	Zahlenmittel der Molmassenverteilung
M_w	g/mol	Gewichtsmittel der Molmassenverteilung

M_w^0	g/mol	Gewichtsmittel unverarbeiteter Thermoplastfolie
N_{Ca}	-	Capillary Number
N_{De}	-	Deborah Number
n	-	Wachstumsform (Kristallisation)
n	-	Power-Law Index
P	MPa	Verarbeitungsdruck
P	$10^6 \text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \text{sPa})$	Gasdurchlässigkeit
P_c	MPa	Kapillardruck
Q	-	Polydispersität
R	$8,314 \cdot 10^{-3} \text{kJ}/(\text{mol K})$	Universelle Gaskonstante
r	μm	Filamentradius
r_h	m	hydraulischer Radius
S	$\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \text{Pa})$	Löslichkeit von Gasen in Kunststoff
T	$^\circ\text{C}$	Temperatur
T_0	$^\circ\text{C}$	Bezugstemperatur für η_0
T_c	$^\circ\text{C}$	Kristallisationstemperatur
T_g	$^\circ\text{C}$	Glasübergangstemperatur
T_i	$^\circ\text{C}$	aktuelle Temperatur
T_{iso}	$^\circ\text{C}$	isotherme Temperatur, Haltetemperatur
T_m^0	$^\circ\text{C}$	Gleichgewichtsschmelztemperatur
T_m	$^\circ\text{C}$	Schmelztemperatur
$t_{0,5}$	s	Kristallisationshalbzeit
t_a	s	Zeit zur vollständigen Imprägnierung
t_c	s	Kontaktzeit
t_n	s	Schmelzeverweilzeit
\dot{V}	m^3/s	Volumenstrom
v	m/s	Fließgeschwindigkeit
X_c	-	Kristallinität

Griechische Symbole

Zeichen	Einheit	Bedeutung
α_P	-	Druckkoeffizient (Rheologie)
$\dot{\gamma}$	1/s	Scherrate
γ_m		Oberflächenenergie der Matrix
ΔP	Pa	Druckgradient
$\tan\delta$	-	Dämpfungskonstante
ε	-	Porosität
η	Pas	Viskosität
$[\eta]$	Pas	Intrinsische Viskosität
η_0	Pas	Newtonsche Viskosität, Nullviskosität
$\bar{\eta}_0$	Pas	äquivalente Nullviskosität
λ	s	Zeitkonstante
λ	s	Relaxationszeit
ρ	g/cm^3	Dichte
ϕ_f	-	Faservolumenanteil
ϕ_L	-	Porenvolumenanteil

Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol Terpolymer
CF	Kohlenstoffaser
CZ	Kühlzone
DBP	Doppelbandpresse
DMTA	Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EP	Epoxidharz
EZ	Einlaufzone
GF	Glasfaser
GMT	Glasmattenverstärkte Thermoplaste
GPC	Gel Permeation Chromatography

HFIP	Hexafluorisopropanol
HTZ	Hochtemperaturzone
HZ	Heizzone
MDF	Medium Density Fibreboard
MFI	Melt Flow Index
MMV	Molmassenverteilung
PA	Polyamid
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PEI	Polyetherimid
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PPO	Polyphenylenoxid
PPS	Polyphenylsulfid
PVC	Polyvinylchlorid
SAN	Styrol-Acrylnitril Copolymer
STP	Standard Temperature and Pressure
TPO	Thermoplastische Polyolefine
UV	Ultraviolett
WLF	Williams-Landel-Ferry

1. EINLEITUNG

1.1 Einführung

Die Entwicklung von Faser-Kunststoff-Verbunden hat ihren Ursprung in Anwendungen innerhalb der Luftfahrt- und wehrtechnischen Industrie, die primär das Eigenschaftsspektrum dieser Werkstoffklasse betonten und den Herstellkosten oder der Prozeßrationalisierung eine eher sekundäre Bedeutung beimaßen [1-3]. Seit einigen Jahren finden sich faserverstärkte Kunststoffe aufgrund spezifischer Eigenschaften wie Leichtbaupotential [4,5], Korrosionsbeständigkeit, Möglichkeit zur Teileintegration [6], endkonturgenaue Verarbeitung [7] und Energieabsorption in vielen Bereichen der Automobil-, Verpackungs- und Elektroindustrie wieder. Ende der 80-er Jahre wurde eine neue Werkstoffklasse leistungsfähiger und maßgeschneiderter, textilverstärkter thermoplastischer Halbzeuge eingeführt. Diese Materialien, sog. ORGANOBLECHE, bilden eine neue Gruppe von vollständig imprägnierten und konsolidierten Halbzeugen [8-10], die mit Hilfe automatisierter Umformanlagen bei Taktzeiten von 10-15 s zu Schalen oder Strukturbauteilen weiterverarbeitet werden können [11-14].

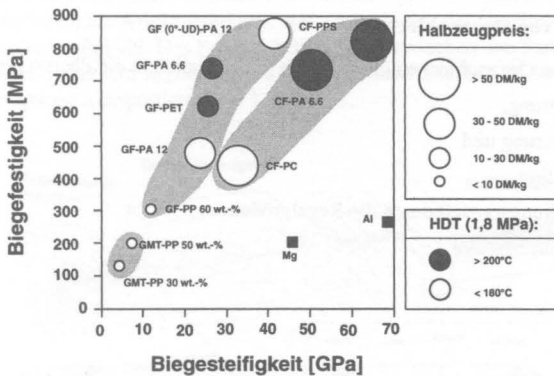


Bild 1.1: Preis/Leistungs-Spektrum verschiedener Organobleche (HDT: Heat Deflection Temperature)

Zur Verstärkung werden Gewebe oder Gelege aus Glas-, Kohlenstoff- oder Aramidfasern in quasi-isotroper, anisotroper oder unidirektionaler Anordnung eingesetzt. Diese neuartige Halbzeugklasse zeichnet sich gegenüber wirrfaserverstärkten Materialien, deren größte wirtschaftliche und praktische Bedeutung in der Verarbeitung von glasmattenverstärkten Thermoplasten (GMT) auf PP-Basis liegt, durch höhere Steifigkeit und Festigkeit bei niedrigerem Gewicht aus (Bild 1.1). Darüber hinaus können je nach Anforderung an das Brandverhalten, Medienbeständigkeit oder Wärmeformbeständigkeit sowohl Standardthermoplaste (PP, PE), Technische Thermoplaste (ABS, PA, thermoplastische Polyester) oder Hochleistungsthermoplaste (PEEK, PPS, PEI) eingesetzt werden.

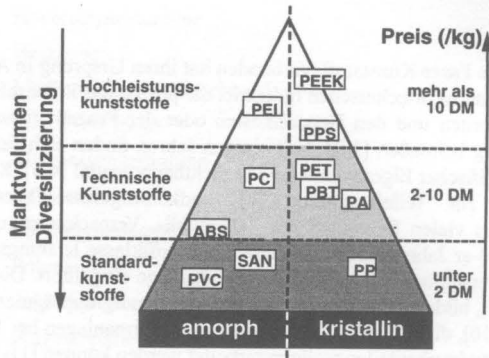


Bild 1.2: Klassifizierung thermoplastischer Kunststoffe

1.2 Herstellung von Organoblechen

Die Herstellung von Organoblechen gliedert sich grundsätzlich in die Phasen [vgl. 15,16]

- Imprägnierung,
- Konsolidierung und
- Solidifikation

wobei der Verarbeitungsprozeß durch die Regelgrößen

- Temperatur,
- Zeit und
- Druck

kontrolliert wird.

Zur **Imprägnierung** muß die Matrix durch Temperaturerhöhung in einen fließfähigen Zustand überführt werden. Der Vorgang der Imprägnierung ist dann durch das Eindringen der schmelzflüssigen Matrix in die Filamentzwischenräume und die Benetzung der Verstärkungsfilamente unter Ausbildung einer Grenzfläche gekennzeichnet. Die notwendige Zeit zur vollständigen Imprägnierung der Fasern wird durch die Durchlässigkeit (Permeabilität) der Verstärkung und die Viskosität der Matrix determiniert. Die **Konsolidierung** des Materialverbundes unter Druck verhindert das Wachstum von Lufteinschlüssen, unterdrückt die elastischen Rückstellkräfte der Verstärkung und stellt eine gute Verbindung zwischen den einzelnen Verstärkungslagen her. Nach Abschluß der Imprägnierungs- und Konsolidierungsphase liegt im Idealfall ein porenfreier Materialverbund vor. Das Material wird dann durch Wärmeentzug abgekühlt und durch die **Solidifikation** der thermoplastischen Matrix in einen gebrauchsfähigen Werkstoff überführt.

Die Herstellung von vollständig imprägnierten, flächigen Halbzeugen (Organoblechen) aus Verstärkungstextilien und Thermoplasten kann deshalb prinzipiell auf

- diskontinuierlich (Autoklav [17], Etagenpresse [18,19]),
- quasi-kontinuierlich (2-stufige Heiz/Kühl-Pressen, Intervall-Heißpresse [20]) oder
- kontinuierlich (Doppelbandpresse [21-26])

arbeitenden Systemen erfolgen.

1.2.1 Doppelbandpressen

Doppelbandpressen (DBP) sind schon seit Jahrzehnten bei der Großserienherstellung von Holzfaserplatten [27], Fußböden auf PVC- oder TPO-Basis, Leiterplatten für die Elektroindustrie [29], Transportbändern und glasmattenverstärkten Thermoplasten (GMT) [28] im Mehrschichtbetrieb mit bis zu 8.000 h/a im Einsatz [30].

Eine DBP besteht im wesentlichen aus einem unteren Preßtisch und einem oberen Preßbären, mit jeweils einer Einlauf- und Auslauftrommel, über die ein Stahlband geführt wird. Preßtisch und Preßbär sind über eine Rahmenkonstruktion miteinander verbunden, die die während der Verarbeitung auftretenden Kräfte aufnimmt und ein Anheben des Preßbären zur Regulierung des Einlaufspaltes ermöglicht. Das Preßgut befindet sich zwischen den Stahlbändern und wird mit dem über die Trommeln angetriebenen Bandpaar kontinuierlich in Arbeitsrichtung durch die Doppelbandpresse transportiert (Bild 1.3).

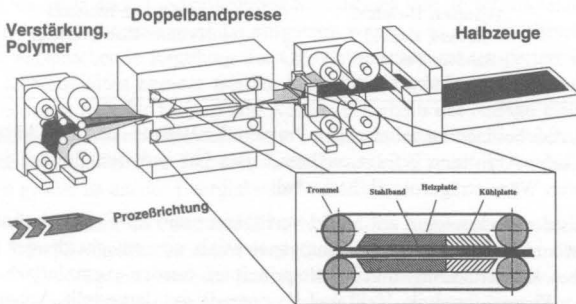


Bild 1.3: IVW Doppelbandpresse (isobar)

Die Temperierung erfolgt durch gegenüberliegend angebrachte Heiz- und Kühleinheiten im oberen und unteren Teil der Presse (vgl. Bild 1.3), wobei der Wärmetransport durch Wärmeträger (Öl, Cu-Leisten oder Rollen) sichergestellt wird. Der für die Verarbeitung notwendige Druck auf die Stahlbänder wird über die Rahmenkonstruktion entweder durch ein hydraulisch wirkendes Öl appliziert, das sich zwischen Heizplatte und Stahlband befindet und zudem als Wärmeträger [31] arbeiten kann, oder durch mechanische Kraftübertragung von der Heizplatte auf das Stahlband durch Abrollen von Walzenelementen übertragen, die gleichfalls als Wärmeleiter verwendet werden können. Gegenüber der mechanischen Abrollung läßt sich mit Wär-

meträgeröl ein sehr viel schnellerer und nahezu verlustfreier Wärmeübergang auf das Stahlband erreichen. Zudem kann über das nach dem hydrostatischen Prinzip arbeitende Öl ein sehr viel größerer Druck auf das Stahlband appliziert werden als mit Rollen, deren Kraftübertragung durch die Hertz'sche Pressung begrenzt ist.

Hinsichtlich des Arbeitsprinzips werden *isochore* und *isobare* Doppelbandpressen unterschieden (Tabelle 1.1). Die meisten der heute eingesetzten Doppelbandpressen arbeiten isochor. Dabei wird über eine Kraft-Weg-Kalibrierung durch volumenkonstante Verpressung eine günstige Dickentoleranz erzielt. Der Verarbeitungsdruck ergibt sich dann aus der am zu verpressenden Material geleisteten Komprimierungsarbeit. Bei Laminaten mit wechselnder Materialdicke machen sich Schwankungen in der Materialzuführung bemerkbar und führen so zu unzulässig hohen Drucküber- bzw. Druckunterschreitungen. Aus diesem Grund werden bei der Herstellung "dünner" Laminat ($< 2\text{-}3\text{ mm}$) tendenziell isobar arbeitende Doppelbandpressen verwendet. Durch das Prinzip der isobaren Verpressung wird auf das Preßgut während des gesamten Verarbeitungszyklus ein konstanter Flächendruck aufgebracht, der für die Imprägnierung und Konsolidierung von gewebeverstärkten Thermoplasten von großer Bedeutung ist.

Tabelle 1.1: Hersteller von Doppelbandpressen (DBP)

Isochore DBP	Isobare DBP
Dieffenbacher, Eppingen	Held, Trossingen
Hymmen, Bielefeld	Hymmen, Bielefeld
Küsters, Krefeld	Kværner-Bison, Springe
Sandvik, Fellbach	
Siempelkamp, Krefeld	

Prinzipiell gilt, daß bei isochor arbeitenden Pressen die Wärme- und Druckübertragung meist durch mechanische Abrollung erfolgt, während dies bei isobaren Pressen im wesentlichen hydraulisch durch Wärmeträgeröl geleistet wird.

Das Verständnis der Technologie am Markt verfügbarer und im Einsatz befindlicher Doppelbandpressen ist zur Beurteilung des Leistungspotentials von entscheidender Bedeutung. Die unterschiedlichen Konstruktions- und Arbeitsprinzipien werden exemplarisch an den Doppelbandpressen der Firmen Sandvik, Held und Kværner-Bison dargestellt. Anhand der verschiedenen Typen, die allesamt zur Herstellung von GMT und Organoblechen eingesetzt werden bzw. eingesetzt werden könnten, sollen Leistungen und Grenzen der Anlagen im Hinblick auf die kontinuierliche Herstellung von langfaserverstärkten, thermoplastischen Halbzeugen diskutiert werden.

(a) Doppelbandpresse der Firma Kvaerner-Bison GmbH, Typ HYDRO-DYN

Bei der Doppelbandpresse der Firma Bison-Werke, Typ HYDRO-DYN, handelt es sich um eine sowohl isobar als auch isochor arbeitende Anlage, bei der die Wärme und der Druck über ein hydraulisch arbeitendes Wärmeträgeröl von den Heiz- und Kühlplatten auf das Stahlband übertragen wird. Dabei fließt das Öl seitlich über die Bandkante in Auffangnuten, die das Öl

wieder über ein Rücklauf-System dem Kreislauf zuführen. Dieses System zur Realisierung einer isobaren Arbeitsweise erfordert einen Aufwand an Öl- und Regulierungstanks, Ladepumpen und Ölladesystemen in nicht unerheblichem Maße. Über die Pumpenleistung läßt sich so ein Volumenstrom einstellen, der den Wärmeeintrag in das Laminat und die Temparturkonstanz über die Bandbreite regelt. Durch Abstreifer werden Ölverluste nahezu vermieden. Die Pressen sind allerdings durch dieses offene Dichtungsprinzip bei Verwendung von Silikonöl als Systemöl auf Verarbeitungstemperaturen bis max. 200°C begrenzt. Bei höheren Prozeßtemperaturen steigen die Temperaturgrenzkosten durch erhöhten Dichtungsaufwand zur Verringerung der Oxidation und aufgrund des daraus resultierenden zunehmenden Ölbedarfs. Bei Verwendung von teuren Hochtemperaturölen kann die Prozeßtemperatur auf max. 250°C gesteigert werden. Oberhalb dieser Temperatur verdampfen aber auch perfluorierte Polyetheröle rückstandsfrei. Somit bleibt die Anwendung von BISON-Anlagen auf Thermoplaste mit Schmelztemperaturen unter 200°C (z.B. PP, PA 12) begrenzt.

Demgegenüber bietet dieses Prinzip der hydraulischen Druckbeaufschlagung die Möglichkeit, hohe Prozeßdrücke zu applizieren, ohne daß durch Dichtungssysteme am Band hohe Reibkräfte auftreten. BISON-Anlagen sind in der Lage, mit Drücken bis zu 50 bar zu arbeiten. Die gleitende Preßkraftübertragung reduziert die zwischen Band und Heizplatten auftretenden Reibkoeffizienten auf Werte zwischen 0,002 und 0,005, was sich positiv auf die Bandlebensdauer und die Anlagenlänge auswirkt.

Durch die günstigen Reibkoeffizienten sind die am Band wirkenden Reibkräfte auch bei großer Baulänge und hohen Drücken relativ niedrig. Doppelbandpressen mit einer Länge von bis zu 23 m und einer Arbeitsbreite von 2,2 m zur Produktion von MDF-Laminaten bis zu einer Dicken von 30 mm bei einer max. Produktionsgeschwindigkeit von 36 m/min sind deshalb Stand der Technik. Die Anlagen können modular aufgebaut werden, so daß die verschiedenen Heizsektionen durch entsprechende Regelung der Ölkreisläufe separat temperiert und sowohl als Heiz- als auch Kühleinheiten benutzt werden können. Die minimale Sektionslänge liegt bei 600 mm. Daraus ergibt sich für Heizen und Kühlen innerhalb der Anlage eine Mindestlänge von 1,2 m für die Reaktionszone. Hinzu kommt noch Platzbedarf für die Aufnahme der Trommeln, so daß sich letztendlich eine Mindestbaulänge von ca. 2 m ergibt, wobei der Energiebedarf zum Kühlen größer ist als der Energiebedarf zum Heizen.

Abschließend bleibt festzustellen, daß BISON-Anlagen den Anforderungen an die Herstellung von MDF- oder Fußbödenlaminaten hinsichtlich Qualität und Dickengleichmäßigkeit bei Temperaturen bis 200°C völlig entsprechen. Bei der Realisierung von Verfahren zur Herstellung von Organoblechen ist diese Anlagentechnik jedoch kritisch zu prüfen. Nur für diejenigen Ausgangsmaterialien, deren Verarbeitungsbedingungen innerhalb des mit BISON-Anlagen realisierbaren Temperaturbereichs bis max. 200-220°C liegen, erscheint ein Einsatz dieses Pressentyps sinnvoll. Hinsichtlich des erforderlichen Verarbeitungsdrucks bestehen keine Restriktionen, da die Pressen mit Drücken bis 50 bar arbeiten können. Darüber hinaus sind große Anlagenlängen und damit auch ein hoher Produktionsausstoß möglich.

(b) Doppelbandpresse der Firma SANDVIK PROCESS SYSTEMS GmbH

Bei den Doppelbandpressen der Firma SANDVIK handelt es sich um isochor arbeitende Doppelbandpressen, wobei Wärme als auch Druck durch mechanische Abrollung eines Kettenban-

des auf das Stahlband übertragen werden. Aufgrund der zwischen Heizplatte und Rollen sowie zwischen Rollen und Stahlband auftretenden Hertz'schen Pressung ist der Verarbeitungsdruck auf max. 6-10 bar begrenzt. Die Rahmenstruktur ist deshalb nur geringen Kräften ausgesetzt, so daß die Dimensionierung großer Anlagen möglich ist. Die Umsetzung solcher Konzepte wird auch durch die geringen Reibkräfte bei der Abrollung des Kettenbandes begünstigt.

Die Heiz- und Kühlsektionen werden mit Öl über einen geschlossenen Kreislauf temperiert. Dadurch ist die Heiztemperatur nur durch die Temperaturbeständigkeit des Öls im geschlossenen, inerten System begrenzt. Mit Hochtemperaturölen lassen sich so Heiztemperaturen von bis zu 340°C realisieren, wobei allerdings aufgrund der schlechten Wärmeübertragung von der Heizplatte über die Abrollung auf das Stahlband an der Oberfläche des Stahlbandes nur Temperaturen von max. ca. 300°C erreicht werden. Üblicherweise arbeiten die Pressen zur Herstellung von GMT mit Silikonöl bei Betriebstemperaturen bis zu 240°C. Aufgrund der relativ schlechten Wärmeübertragung ist es auch notwendig, die Anlagen sehr lang zu bauen, um über die Verweilzeit des Materials bei bestimmten Verarbeitungstemperaturen die erforderlichen Fließigenschaften zu erreichen. Die Pressenlänge beträgt hier bis zu 32 m bei einer Arbeitsbreite von 1,5 m. Die Anlagen sind modular aus mehreren Heiz- und Kühleinheiten aufgebaut.

Die Bänder sind durch die Verarbeitungsbedingungen bei der GMT-Produktion infolge Glasfaserstaub und Schmutz sowie mechanischer Abrollung stark beansprucht und werden deshalb alle 2-3 Jahre ausgetauscht.

Isochore SANDVIK-Pressen werden von nahezu allen großen GMT-Herstellern eingesetzt. Aufgrund des geschlossenen Ölkreislaufsystems wäre dieser Anlagentyp auch in der Lage, höherwertigere Thermoplaste wie Polyamide oder thermoplastische Polyester bei Temperaturen über 250°C zu verarbeiten.

(c) Doppelbandpresse der Firma Kurt Held GmbH, Typ ContiLam

Bei der Doppelbandpresse der Firma Kurt Held GmbH, Typ ContiLam, handelt es sich um eine isobar arbeitende Doppelbandpresse, bei der die Druckbeaufschlagung mit Hilfe eines seitlich abgedichteten Druckkissens und hydraulischen Temperaturöls realisiert wird. Die Wärmeübertragung zwischen Heizplatte und Stahlband erfolgt durch metallische Wärmebrücken. Durch die Verwendung hydraulisch wirkender Öle ist es möglich, Drücke bis 60 bar zu realisieren. Der zwischen Dichtfläche und Stahlband notwendige Dichtungsdruck zur Abdichtung des Druckreservoirs erzeugt hohe Reibkräfte. Diese begrenzen aufgrund der bei den möglichen Prozeßdrücken auftretenden hohen Normalkräften die Anlagendimension. Mit zunehmender Anlagengröße erhöht sich die notwendige Dichtfläche und somit auch die Reibfläche und die Wahrscheinlichkeit von Undichtigkeiten.

Die Wärmeübertragung von der Heizplatte auf das Stahlband mittels metallischer Wärmebrücken erfolgt nahezu verlustfrei. Daher ist es auch möglich, die Anlagen kürzer zu dimensionieren. Darüber hinaus ist es durch das geschlossene Ölkreislaufsystem aufgrund des verzögerten oxidativen Abbaus der Öle möglich, hohe Verarbeitungstemperaturen zu erzeugen. Bei Temperaturen bis 400°C arbeiten die Doppelbandpressen mit elektrischer Heizung. Dem Öl kommt dann nur noch die Funktion der Vortemperierung und Druckübertragung bei Öltemperaturen von bis zu 350°C zu. Der oxidative Abbau aufgrund des Anströmens der bis zu 400°C heißen Wärmebrücken wird durch die Steuerung der Durchflußmenge minimiert.

Aufgrund der Art der Abdichtung des Druckkissens ist es erforderlich, die Ausgangsstoffe exakt und in einer erforderlichen Mindestbreite zur Vermeidung von Undichtigkeiten zuzuführen. Damit verhalten sich Doppelbandpressen der Firma HELD gegenüber Schüttchwankungen und Materialunregelmäßigkeiten weniger tolerant als Anlagen der Firmen Kværner-BISON oder SANDVIK. Dies ist vor allem im Hinblick auf das Streuen von Pulver oder die Verwendung von Breitschlitzdüsen zur Schmelzeimprägnierung von Bedeutung. Doppelbandpressen der Firma Held arbeiten weltweit im Bereich der Herstellung von Cu-EP Laminaten, TPO- und PVC-Fußböden, Transportbändern und GMT. Mit diesem Anlagentyp lassen sich hohe Drücke bei gleichzeitig hohen Temperaturen realisieren. Darüberhinaus ist durch die Art der Temperaturübertragung eine platzsparende und kompakte Bauweise möglich. Somit erscheint vor allem dieser Anlagentyp für eine effiziente und flexible Herstellung von organischen Blechen im Film-Stacking-Verfahren prädestiniert.

Zusammenfassend sind die Arbeitsweisen, Wirkprinzipien und Anlagenlimitationen in Tabelle 1.2 dokumentiert.

Tabelle 1.2: Anlagenvergleich

	Kværner-Bison	Sandvik	Held
Arbeitsweise	isobar/isochor	isochor	isobar
Druckübertragung	Wärmeträgeröl	Rollen	Wärmeträgeröl
Druckbegrenzung	50 bar	10 bar	60 bar
Reibungsart Tribosystem Heizplatte/Stahlband	Flüssigkeitsreibung	Rollreibung	Mischreibung
Reibungskräfte	niedrig	niedrig	hoch
Wärmeübertragung	Wärmeträgeröl	Rollen	Cu-Wärmebrücken
Ölkreislauf	offen	geschlossen	geschlossen
Temperaturbegrenzung	200 ... 220°C	250°C ^a 340°C ^a	400°C
Temperaturverlust Heizplatte/Stahlband	$\Delta T \rightarrow 0$	$\Delta T = 20 \dots 40 \text{ K}$	$\Delta T \rightarrow 0$

^a Abhängig vom Öltyp (Silikon- bzw. perfluorierte Polyetheröle)

1.2.2 Imprägnierungstechniken

Die Imprägnierung ist die kritische Phase bei der Herstellung thermoplastischer Verbundwerkstoffe. Ursache hierfür ist die hohe Schmelzviskosität thermoplastischer Kunststoffe, die üblicherweise je nach Polymertyp, Verarbeitungstemperatur und Scherrate zwischen 50 und 5000 Pas liegt. Im Vergleich dazu besitzen duroplastische Matrices, die z.B. durch Harzinjektionsverfahren oder Pultrusion verarbeitet werden, eine Viskosität von weniger als 1 Pas und sind

deshalb in der Lage, deutlich schneller in ein poröses Medium einzudringen. Cogswell [32] verdeutlicht die Problematik der Imprägnierung an folgendem Beispiel:

"... in 10 ml of composite (based on 60% by volume of carbon fibres of diameter 7 micro-meters, d.V.) we have nearly 4 m² of surface area of fibre to be coated with a thimbleful of matrix resin ... (having) the consistency of well chewed chewing gum, and the problem of spreading that matrix over so large an area becomes obvious. Further, economics demand, that the ... process should be rapid, so that ... you have less than one minute to spread two pieces of chewing gum over the area of a large dining table, including the time taken to soften the gum."

Daher gehörte die Suche nach Materialkonfigurationen und Verfahrenstechniken, die zu einer Minimierung der Fließwege und einer Verbesserung der Fließfähigkeit der Matrix beitragen zu einem der Schwerpunkte bei der Entwicklung thermoplastischer Verbundwerkstoffe.

Die Verfahren zur Herstellung von Organoblechen lassen sich in drei verschiedene Kategorien einteilen [32-38]:

- Prepreg-Laminierung
- Laminierung durch Direkt-Beschichtung
- Film-Stacking Verfahren

Die **Prepreg-Laminierung** gliedert sich in die zwei Stufen des (1) *Prepregging* und der (2) *Laminierung* dieser Prepregs zu vollständig imprägnierten und konsolidierten Halbzeugen (Organoblechen) in einer Presse (Bild 1.4). Das *Prepregging* ist ein der eigentlichen Organoblechherstellung vorgelagerter separater Prozeß, bei dem eine einzelne Verstärkungslage mit thermoplastischer Matrix kombiniert wird. Die Applikation der Matrix kann durch unterschiedliche Techniken erfolgen. Hierzu gehören:

- Pulverbeschichtung
- Schmelzebeschichtung
- Lösungsmittelimprägnierung
- Einsatz von Monomeren-, Oligomeren (Prepolymertechniken)
- textile Hybridisierung (Commingling, Co-Weaving)

Grundsätzlich lassen sich diese Techniken dahingehend unterscheiden, ob die Matrix in Form eines (1) Precursors (Prepolymer, gelöster Thermoplast) oder eines (2) Thermoplasten eingebracht wird.

Durch die Verwendung von Precursor-Technologien kann die Matrix in Form einer niedrigviskosen Lösung oder eines niedrigviskosen Prepolymers (ϵ -Caprolactam, Polyketon, Methylmethacrylat, Bisphenol-A Oligomere) verarbeitet werden und ermöglicht so eine sehr gute Imprägnierung der Verstärkung. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Technologien ist, daß einerseits geeignete ungiftige und nicht-karzinogene Lösemittel zur Verfügung stehen [34] und andererseits die Prepolymere für eine In-Situ Polymerisation [32,33,39] oder Kettenverlängerung [32,40] geeignet sind. Darüber hinaus ist die Kontrolle der Polymerisation und die Beseitigung der Lösemittel nicht unproblematisch [34,41], weshalb diese Techniken zur Herstellung von Prepregs nur selten zur Anwendung kommen.

Weitaus verbreiteter sind Methoden, die thermoplastische Matrix in Form von Granulat, Pulver oder Filamenten zu verarbeiten.

Bei der Schmelzbeschichtung wird die Matrix in einem Extruder aufgeschmolzen und über eine Breitschlitzdüse als Schmelzefilm auf eine vorbeilaufende Verstärkungsbahn abgelegt, die dann gekühlt und aufgewickelt wird. Die Verarbeitung von Thermoplastpulver erfolgt analog. Zuerst wird das Pulver mit einer Streuvorrichtung auf die Verstärkungsbahn aufgebracht und anschließend durch ein Strahlerfeld aufgeschmolzen, so daß die Matrix mit dem Gewebe verklebt [42]. In beiden Fällen kommt es zu einer teilweisen Imprägnierung der Fasern mit thermoplastischer Matrix. Bei der Verwendung von Thermoplastfilamenten und Verstärkungsfasern entstehen sog. textile Hybride [43,44] wobei die Matrix- und Verstärkungsfilamente entweder auf Garnebene (Commingling) oder auf Geweeebene (Co-Weaving) vermischt werden können. Eine Imprägnierung der Verstärkungsfasern findet in dieser Stufe nicht statt. Somit kann zwischen imprägnierten und nicht-imprägnierten Prepregs unterschieden werden.



Bild 1.4: Prozeßkette zur Prepreg-Laminierung (○: Prozeß, □: Produkt)

Der Einsatz thermoplastischer Matrix in Granulat- oder Pulverform hängt von verschiedenen Faktoren ab.

- *Granulat:* Linsen- oder Zylindergranulate verschiedenster Kunststoffe (vgl. Bild 1.2) sind in einer Vielzahl unterschiedlichster Modifikationen hinsichtlich Ausrüstung, Farbe, mechanischen Eigenschaften und Viskositätsklassen kommerziell verfügbar. Die sachgemäße Verarbeitung zur Vermeidung von thermischen Abbau oder Vergilbung kann auf üblichen Ein- oder Zweischnellenextrudern mit vorgeschalteter Trocknung innerhalb eines geschlossenen Systems erfolgen. Doppelschnellenextruder bieten zudem die Möglichkeit, die thermoplastische Matrix on-line anforderungsgerecht zu compoundieren.

- Pulver:** Thermoplastische Emulsions- oder Suspensionspulver sind für PP, PVC, SAN, ABS, ASA, PA 12, PC, PPO, PPS und PEEK verfügbar. Pulvertypen lassen sich aber auch durch fast ausschließlich kryogenes Mahlen aus Granulat gewinnen, wobei der Kunststoff durch Scherung zusätzlich belastet wird. Die Mehrkosten von Pulver gegenüber Granulat liegen bei 1,5 bis 3,5 DM/kg. Die Trocknung von Kunststoffen in Pulverform ist wegen des ungünstigen Oberflächen-Volumenverhältnisses, Agglomerationsneigung und der hohen Schüttdichte aufwendiger als bei Granulat, wobei das Schüttgut nach der Vorbehandlung im Vergleich zu Granulat innerhalb kürzerer Zeit wieder Feuchtigkeit als Kondenswasser und molekulares Wasser aufnehmen kann. Zudem besteht u.a. durch die geringen Korngrößen (50-250 μm) die Gefahr einer Staubexplosion. Wie bei Granulat können auch Pulvertypen on-line mit Additiven über sog. Dry-Blends ausgerüstet werden, wobei es allerdings zu einer Entmischung kommen kann. Die On-line-Herstellung von Polymer-Blends (z.B. PC/PBT) aus Dry-Blends ist aufgrund der hierzu erforderlichen Scherkräfte und Verfahrensschritte nicht möglich. Pulverförmige Blends sollten deshalb immer durch Vermahlen der entsprechenden Granulattypen (z.B. PC/PBT, Xenoy[®], GEP; PPO/PA, Noryl[®] GTX, GEP) gewonnen werden.

Bei Verfahren der **Laminierung durch Direkt-Beschickung** werden die kontinuierlich in eine Doppelbandpresse einlaufenden Verstärkungsbahnen unmittelbar vor der Doppelbandpresse mit thermoplastischer Matrix beaufschlagt (Bild 1.5). Dies kann in Form von Schmelze mit Hilfe eines Extruders (Direktextrusion) [45] oder durch Applikation von Polymerpulver über eine Streuvorrichtung (Direktbestreuung) erfolgen [46,47]. Die Technik der Direktbeschickung der Verstärkungslagen mit Schmelze wird vor allem im Bereich der Produktion glasmatenverstärkter Thermoplaste (GMT) eingesetzt. Hierbei wird, ähnlich wie bei der Schmelzebeschichtung während des Prepreggings, die Matrix kontinuierlich über eine Breitschlitzdüse auf vorgewärmten Glasfasermatten extrudiert, die dann in eine Doppelbandpresse einlaufen und dort mit der Matrix verpreßt werden. Zur Reduzierung der Fließwege und zur besseren Verteilung von Faser und Matrix werden mehrere Extruder eingesetzt, die über verschiedene Breitschlitzdüsen die Fasermatten mit Schmelze beschicken.

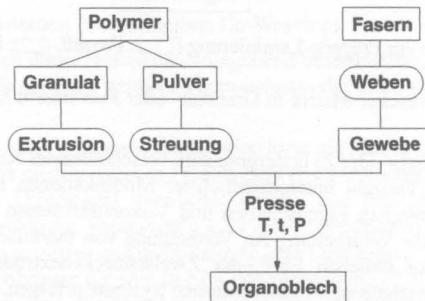


Bild 1.5: Prozeßkette zur Direkt-Beschickung (○: Prozeß, □: Produkt)

Bei der Verwendung des **Film-Stacking-Verfahrens** (Folienimprägnierung) werden Thermoplastfolien und Verstärkungsbahnen in einer bestimmten Sequenz zu einem Stapel geschichtet, der dann verpreßt wird (Bild 1.6). Zur Minimierung der Fließwege wird in den meisten Fällen ein sog. **Alternierender Lagenaufbau** gewählt, bei dem Folie und Verstärkung wechselweise angeordnet sind [34,48,49].

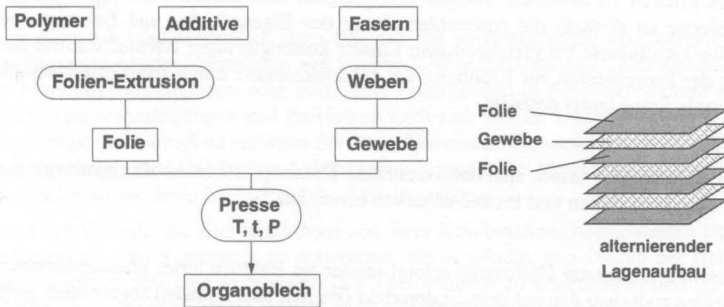


Bild 1.6: Prozesskette zum Film-Stacking Verfahren (○: Prozeß, □: Produkt)

Thermoplastfolien sind in einer großen Vielfalt als Verbundfolien (z.B. PP mit PA-Barierschicht) oder Monofolien kommerziell erhältlich. Generell liegt der Preis für Folien je nach Menge und Typ um ca. 2 bis 5 DM/kg über dem entsprechenden Granulatpreis. Zur Herstellung von Flachfolien werden größtenteils höherviskose Thermoplaste (MFI max. 12-14) verwendet. In Verbindung mit verschiedenen folienspezifischen Ausrüstungen (Antistatika, Antiblockmittel, externe Gleitmittel) kann sich dies auf die Imprägnierung der Textilien und die Affinität von Kunststoff und Verstärkungsfasern ungünstig auswirken. Darüber hinaus kann die zusätzliche thermische Beanspruchung bei der Flachfolienherstellung im Vergleich zur Schmelzeimprägnierung mit Granulat zu einer vorzeitigen Degradation der thermoplastischen Matrix führen. Im Gegensatz zur Verarbeitung von Granulat im Extruder können getrocknete Folien bei der Zuführung in die DBP aufgrund der geringen Dicke ($< 200 \mu\text{m}$) sehr schnell wieder Feuchtigkeit aufnehmen und dabei zulässige Grenzwerte (PA ca. 0,1 Gew.-%, PET ca. 0,01-0,02 Gew.-% Restfeuchtigkeit) überschreiten. Dies ist vor allem bei der Verwendung hydrolyseempfindlicher Kunststoffe von besonderer Bedeutung. Thermoplastische Polyester, insbesondere PET, sind deshalb für Film-Stacking-Verfahren weniger geeignet. Mit Folien lassen sich aber durch entsprechende Materialwahl Eigenschaften über die Halbzeugdicke gezielt und einfach maßschneidern (z.B. funktionale Oberflächen [50,51], nachgiebige und zähelastische Zwischenschichten [52]) sowie die Umrüstzeiten gegenüber Schmelze- oder Pulverimprägnierung deutlich reduzieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Herstellung von Organoblechen ausschließlich das Film-Stacking-Verfahren eingesetzt.

1.3 Problemstellung

Aufgrund der potentiell höheren Materialkosten textilverstärkter Thermoplaste im Vergleich zu GMT oder konkurrierenden metallischen Werkstoffen wie Stahl oder Aluminium sowie der noch nicht optimierten Herstellungs- und Weiterverarbeitungstechnologien ist der Einsatz gewebeverstärkter Thermoplaste in Bereiche des in hohem Maße kostensensitiven Großserieneinsatzes kritisch zu bewerten. Hauptanforderung an eine Industrie zur Herstellung organischer Bleche ist deshalb die Aufrechterhaltung des Eigenschafts- und Leistungsspektrums dieser Werkstoffklasse bei gleichzeitigem Einsatz kostengünstiger Rohstoffe sowie die Reduzierung der Prozeßstufen zur Erhöhung der Marktakzeptanz durch reduzierte Herstellkosten. Die zentrale Frage lautet deshalb:

- Wie effektiv lassen sich textilverstärkte Thermoplaste in Abhängigkeit der eingesetzten Materialien und Prozeßtechniken herstellen ?

Die Auswahl geeigneter Halbzeuge erfolgt immer im Rahmen eines interdependenten Spannungsfeldes zwischen den aus dem Endprodukt (Bauteil oder System) abgeleiteten technologischen Anforderungen an das Halbzeug und den durch den Herstellungsprozeß determinierten wirtschaftlichen Randbedingungen. Ergebnis ist eine multidimensionale Matrix aus potentiellen thermoplastischen Materialien, Fasertypen, Verstärkungsstrukturen, Anlagen- und Verfahrenstechniken, die komplexe Entscheidungsprozesse bezüglich der Wahl der Rohstoffe, Prozeßtechnik und Prozeßparameter erfordert.

Die vollständige technologische Betrachtung der kontinuierlichen Herstellung flächiger, textilverstärkter thermoplastischer Halbzeuge im Film-Stacking-Verfahren reicht von der Charakterisierung der eingesetzten Verstärkungstextilien und Matrices, über die Beschreibung des Einflusses der Prozeß- und Materialparameter auf die Imprägnierungsqualität bis hin zur mechanisch-morphologischen Charakterisierung der Halbzeuge. Zur Erzielung optimaler mechanischer Kurz- und Langzeiteigenschaften ist es daher auf der einen Seite unbedingt notwendig, vollständig imprägnierte und damit porenfreie Bauteile herzustellen [53]. Andererseits gewährleistet ein porenfreies Halbzeug nicht automatisch optimale mechanische Eigenschaften. Diese hängen darüber hinaus noch von einer Anzahl morphologischer Einflußgrößen wie der Molekulargewichtsverteilung des Polymers, dem Kristallisationsgrad oder der Affinität von Faser und Matrix ab.

Vielfältige Untersuchungen zur Herstellung thermoplastischer Verbundwerkstoffe [z.B. 16,36,45,53] zielen auf die Ermittlung eines Prozeßfensters für eine spezifische Materialkonfiguration in Verbindung mit einem bestimmten Herstellprozeß ab. Resultat dieser Untersuchungen ist die Abhängigkeit der Imprägnierungsqualität oder der mechanischen Halbzeugeigenschaften von einer Verarbeitungstemperatur, Prozeßgeschwindigkeit oder einem Konsolidierungsdruck. Obwohl die Ergebnisse für den betrachteten Prozeß durchaus ihren Zweck erfüllen, nämlich die Optimierung der Herstellung und Verarbeitung, sind sie im allgemeinen nicht auf andere Systeme übertragbar. Hierzu sind Angaben zur optimalen Prozeßgeschwindigkeit oder zur Verarbeitungstemperatur zu spezifisch, da diese darüber hinaus noch zusätzliche Informationen zur Länge der Heiz- und Kühleinheiten bzw. zur Änderung der Temperaturgradienten mit der Geschwindigkeit bei nicht-isothermen Verfahren beinhalten.

Die Herstellung von hochbelastbaren Bauteilen kann prinzipiell durch nicht-isotherme Hochgeschwindigkeitsumformung von vollständig imprägnierten und konsolidierten Halbzeugen auf Thermoformanlagen oder durch isothermes Verpressen eines nicht vollständig imprägnierten Lagenaufbaus erfolgen. Der jeweils auf den Prozeßstufen Halbzeug- und Bauteilherstellung entstehende wirtschaftlich relevante energetische und zeitliche Aufwand zur Herstellung eines leistungsfähigen Verbundwerkstoffs erhöht damit die Anzahl der Freiheitsgrade bei der Verfahrensauswahl.

Diese Problematik trägt wesentlich dazu bei, daß die wirtschaftlichen und technologischen Randbedingungen bei der Herstellung und Verarbeitung textilverstärkter Thermoplaste nur für wenige Materialkonfigurationen oder bestimmte Prozeßketten in Ansätzen bekannt sind und eine Reihe von Fragestellungen und Problemen nach sich ziehen. Dazu gehört die Frage der Übertragbarkeit und Gültigkeit individueller Prozeßparameter auf verwandte doch hinsichtlich der Prozeßgrenzen unterschiedlichen Anlagentechniken oder die Austauschbarkeit der Materialkonfiguration sowie deren Einfluß auf die Prozeßparameter.

Aufgrund der Vielzahl der Einflußfaktoren und ihrer Kombinationsmöglichkeiten ist es deshalb erforderlich, eine Systematik zu entwickeln, die es erlaubt, den Prozeß der Herstellung und auch Weiterverarbeitung textilverstärkter Thermoplaste zu abstrahieren und auf universelle Größen zurückzuführen. Die anfangs aufgeworfene Frage nach der Wirtschaftlichkeit der Halbzeugherstellung könnte dann beantwortet werden, indem der Herstellungsprozesses auf ein technisches System reduziert wird, welches den Stoffumsatz von Input zu Output mit Hilfe der Prozeßparameter Temperatur, Zeit und Druck beschreibt.

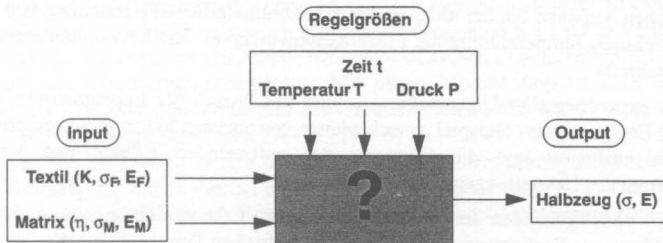


Bild 1.7: Input, Regelgrößen und Output des Systems Halbzeugherstellung

Die Untersuchung und Bewertung der physikalischen Wechselwirkungen zwischen den Eigenschaften der Inputgrößen Verstärkung und Matrix (Textilpermeabilität K , Matrixviskosität η , Festigkeit σ und Steifigkeit E), den Regelgrößen Temperatur, Zeit und Druck sowie der resultierenden Qualität des Outputs kann daher verschiedene Vorteile bieten:

- Vorhersage von Prozeßparametern
- Übertragbarkeit der Prozeßparameter
- Planung und Modifikation von Anlagenkonfigurationen

- Minimierung des Versuchsaufwands
- Gezielte Materialoptimierung
- Wirtschaftlichkeitsvorhersagen
- Optimierung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses

Diese Aspekte würden wesentlich dazu beitragen, Werkstoff-, Verfahrens- und Investitionsentscheidungen bei der Entwicklung und industriellen Umsetzung von faserverstärkten, thermoplastischen Produkten zu unterstützen.

1.4 Zielsetzung

Gegenstand dieser Arbeit ist es, den Imprägnierungsvorgang bei der Herstellung thermoplastischer textilverstärkter Halbzeuge als multifaktorielles Zusammenspiel der Prozeßparameter Temperatur, Zeit und Druck sowie der Materialparameter Textilpermeabilität und Matrixviskosität zu beschreiben und andererseits durch die mechanisch-morphologische Charakterisierung des Materials systematisch Hinweise auf Prozeßlimitationen und Materialoptimierung zu geben. Die Arbeit gliedert sich daher in drei Teile:

Nach Darstellung verschiedener thermodynamisch-rheologischer Grundlagen wird der Vorgang der Imprägnierung und Konsolidierung von Geweben mit thermoplastischer Matrix beschrieben. Unter Verwendung verschiedenen Methoden zur mechanischen und morphologischen Charakterisierung werden der individuelle Einfluß der Prozeßbedingungen und des Imprägnierungsgrades auf verschiedene Kennwerte untersucht und verschiedene Randbedingungen aufgezeigt. Aufbauend auf den prozeßtechnischen Grundlagen wird eine dimensionslose, materialspezifische Prozeßkonstante abgeleitet, die den kombinierten zeitlichen und energetischen Aufwand bei der nicht-isothermen kontinuierlichen Herstellung von Organoblechen hinsichtlich Temperatureintrag, Prozeßgeschwindigkeit und Konsolidierungsdruck quantitativ beschreibt.

Mit Hilfe experimenteller Untersuchungen wird der Prozeß der Imprägnierung, Konsolidierung und Erstarrung am Beispiel verschiedener gewebeverstärkter, thermoplastischer Halbzeugtypen analysiert und die Relevanz der auftretenden Effekte und Vorgänge zur Modellierung des Herstellungsprozesses diskutiert.

Die in den vorhergehenden Teilarbeiten gewonnenen Erkenntnisse dienen im Rahmen einer Modellbildung zur Bestimmung einer materialspezifischen Permeabilitätsrate und Prozeßkonstanten, die die Herleitung von Beziehungen zwischen Temperatur, Zeit und Druck und deren Korrelation mit dem Imprägnierungsgrad und mechanischen Eigenschaften erlauben. Bei Kenntnis dieser Kennzahlen wird es dann möglich, die Herstellung textilverstärkter Thermoplaste unter materialspezifischen, wirtschaftlichen und anlagentechnischen Gesichtspunkten zu konzipieren bzw. zu optimieren.

2. EINSATZSTOFFE

2.1 Thermoplastische Matrix

Zur Imprägnierung der Verstärkungslagen im Film-Stacking-Verfahren wurden standardisierte Polyamid 6.6 und PC-Folien unterschiedlicher Viskosität verwendet. Bei den PA 6.6-Folien handelt es sich um Verpackungsfolien mit Dicken von 50, 75 und 100 μm , die unter dem Handelsnamen DARTEK[®] von der Firma *DuPont Packaging Films (Canada)* kommerziell vertrieben werden. Diese Polymere sind nicht oder nur gering modifiziert, nicht eingefärbt, d.h. naturfarben, und weder mit Weichmachern noch mit internen Schmiermitteln versehen. Bis auf eine Ausnahme sind sie darüber hinaus weder flammgeschützt oder nukleiert, noch UV-, hitze- oder hydrolysestabilisiert.

Tabelle 2.1: Eigenschaften der PA 6.6-Folientypen ($\eta_0 = 70$ Pas bei 290°C)

Hersteller	Handelsname	T_m [°C] ^a	T_c [°C] ^a	Bemerkung
DuPont	PA 6.6 (Typ A)	260	220	Blend
	PA 6.6 (Typ B)	260	230	
	PA 6.6 (Typ C)	260	230	Hitze- stabilisator

^a DSC-Messung mit 10 K/min

PA 6.6 (Typ A) ist mit einem aromatischen Polyamid mit einem Anteil unter 10 Gew.-% modifiziert. Dadurch ist diese Folie im Vergleich zu Standardpolyamid 6.6 leichter verformbar und beeinflusst infolge der aromatischen Anteile die viskoelastischen Eigenschaften bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur. Mit dieser Modifikation ist auch eine leichte Absenkung der Kristallisationstemperatur der unverarbeiteten Folie um 10 K gegenüber den Standardtypen verbunden. Die Typen PA 6.6 (Typ B) und PA 6.6 (Typ C) basieren auf einer Standardtype. Hierbei handelt es sich um einen niedrigviskosen Spritzgußtyp mit einer newtonschen Viskosität η_0 von 70 Pas bei einer Referenztemperatur von 290°C. Die Fließaktivierungsenergie beträgt 44,83 kJ/mol. Zusätzlich ist PA 6.6 (Typ C) mit einem Hitze- stabilisator (Kupfersalz) ausgestattet.

Die PC-Folien wurden von BAYER bzw. Tsutsunaka Plastics (TP, Japan) geliefert. Die PC-Folie von BAYER ist unter dem Handelsnamen Makrofol[®] kommerziell erhältlich und wird im Bereich des Kaschierens und Thermoformens eingesetzt. Die Folie basiert auf der hochviskosen PC-Extrusionstyp Makrolon[®] 3200. Bei der PC-Folie von Tsutsunaka Plastics handelt es sich um eine Sonderanfertigung, die auf einer sehr niedrigviskosen PC-Spritzguß-/Extrusionstyp basiert. Beide PC-Typen unterscheiden sich hinsichtlich der Viskosität um den Faktor 5 (Makrolon[®] 3200: $\eta_0 = 1110$ Pas bei 300°C, PC(TP): $\eta_0 = 210$ Pas bei 300°C), wobei das PC von Tsutsunaka Plastics hinsichtlich der Polymerviskosität eine noch technisch sinnvolle Untergrenze repräsentiert. Diese ergibt sich aus der mit abnehmendem Molekulargewicht zunehmenden Tendenz zur Spannungsrißkorrosion bei gleichzeitig verminderter Zähigkeit. Die Fließaktivierungsenergie liegt für beide Typen bei ca. 90 kJ/mol, womit sich im Vergleich

zu den verwendeten Polyamid 6.6-Typen die Viskosität der eingesetzten Polycarbonate sehr viel stärker mit der Temperatur ändert.

Tabelle 2.2: Eigenschaften der PC-Folientypen

Hersteller	Handelsname	T _g [°C] ^a	η ₀ [Pas] ^a	Bemerkungen
BAYER	Makrofol (Basis: Makrolon 3200)	130-140	2210 (280°C)	kommerzielles Produkt
Tsutsunaka Plastics	k. A.	130-140	221 (300°C)	Versuchsprodukt

^a Herstellerangaben

2.2 Gewebe

Für die Verstärkung von Organoblechen steht eine große Auswahl handelsüblicher Gewebe zur Verfügung. Diese unterscheiden sich durch folgende Charakteristika:

- Faserart (Glasfasern, Kohlenstoffasern, Aramidfasern, ...)
- Fadengewicht (Titer in tex mit 1 tex = 1 g/km)
- Fadendichte (Fd) im Gewebe in Kett- und Schußrichtung (Fd/cm in Kettrichtung x Fd/cm in Schußrichtung)
- Drehung des Fadens (U/m)
- Bindungsart (z.B. Leinwand- (LW), Köper (K) 2/2-, Atlas 1/7-Bindung, vgl. Bild 2.1)

Die *Faserart* bestimmt, neben einer Reihe anderer Faktoren, die mechanischen Eigenschaften des Verbundes. Neben den hauptsächlich eingesetzten Fasertypen Glas-, Kohlenstoff- oder Aramidfasern gibt es noch weitere Verstärkungsmaterialien. Dazu gehören Naturfasern wie Flachs oder Sisal, synthetische organische Fasern wie z.B. Polyamid-, Polyester oder Polyethylenfasern, oder hochtemperaturbeständige anorganische Fasertypen wie z.B. Siliciumcarbid- oder Siliciumdioxidfasern für Spezialanwendungen. Kohlenstoffasern und Aramidfasern weisen gegenüber Glasfasern einen wesentlich höheren E-Modul, hohe Zugfestigkeit und eine geringere Dichte auf, während Glasfasern deutlich kostengünstiger sind.

Fadengewicht und *Fadendichte* sind verantwortlich für das textile Flächengewicht \hat{m} (g/m²) und die Kosten des Gewebes.

Die Gewebekosten setzen sich aus den Material- und Fertigungskosten zusammen. Üblich in der Kunststoffverstärkung sind z.B. im Bereich der Glasfasern Filamentgarne mit Titern von 34, 68, 136 und 272 tex und Rovinggarne mit 300 oder 600 tex. Zwischen den Fadengewichten findet sich somit immer der Faktor 2, so daß ein Faden durch zwei leichtere ersetzt werden kann. Generell gilt, daß der gewichtsbezogene Garnpreis mit zunehmendem Titer abnimmt, so daß zwei leichte Garne immer teurer sind als ein Faden mit gleichem Fadengewicht.

Zur Ermittlung der Fertigungskosten sind die beiden wesentlichen Schritte der Gewebeerstellung des Schärens und Webens relevant. Ein Gewebe setzt sich aus Kett- und Schußfäden

zusammen. Die Kette besteht aus allen Fäden, die in Längsrichtung der Gewebbahn liegen und wird durch den Schärvorgang erzeugt, wobei die Fadenlänge der Länge des zu produzierenden Gewebes entspricht. Die Kosten der Ketherstellung verhalten sich proportional zur Anzahl der Kettfäden in einem Gewebe und damit bei gleicher Fadendichte auch proportional zur Gewebebreite. Zur Vorbereitung des Webprozesses müssen alle Kettfäden von Hand in der Webmaschine passiert werden. Hierzu wird jeder einzelne Faden durch ein System von Fadenführungen gezogen, so daß sich die Passierkosten ebenfalls proportional zur Kettfadenanzahl (Fadendichte und Gewebebreite) verhalten.

Beim Weben entsteht die textile Struktur durch Eintrag des Schußfadens in die Kette. Dabei sind die Webkosten abhängig von der Schußfadendichte, jedoch nicht von der Breite des zu fertigenden Gewebes.

Für ein GF-Gewebe US-Style 7581 (Atlas 1/7, 296 g/m²) mit einem Fadengewicht von 68 tex und einer Fadendichte von 22 Fd/cm in Kettrichtung und 21 Fd/cm in Schußrichtung ergibt sich deshalb folgende Kostenstruktur:

Kostenanteile:

- Materialkosten: 45,5%
- Schären: 15,1%
- Passieren: 4,2%
- Weben: 35,5%

Ein vergleichbares Gewebe mit gleichem Flächengewicht, aber halber Fadendichte (11 Fd/cm in Kettrichtung und 10,5 Fd/cm in Schußrichtung) und doppelt so hohem Fadengewicht (136 tex) zeichnet sich aufgrund der Verwendung eines Garns mit höherem Fadengewicht und der reduzierten Fadendichte deshalb durch niedrigere Materialkosten bei gleichzeitig verminderten Webkosten aus.

Kostenanteile:

- Materialkosten: 59,7%
- Schären: 11,1%
- Passieren: 3,1%
- Weben: 26,2%

Die Produktionskosten (Schären, Passieren und Weben) liegen im Vergleich zum US-Style 7581 um ca. 30% niedriger und reduzieren sich dabei auf 40% der Gesamtkosten.

Die *Drehung* des Fadens erleichtert seine textile Verarbeitbarkeit. Ähnlich wie bei gesponnenen Garnen führt eine Drehung des Fadens zu einem besseren Zusammenhalt der einzelnen Filamente, wobei eine starke Drehung diesen Effekt noch verstärkt. Sie sollte dennoch möglichst niedrig gewählt werden, da ansonsten die mechanischen Eigenschaften des Laminats und die Durchlässigkeit des Faserbündels beeinträchtigt werden. Üblicherweise liegt deshalb die Anzahl der Schutzdrehungen für Filamentgarne bei 10-40 Umdrehungen/m.

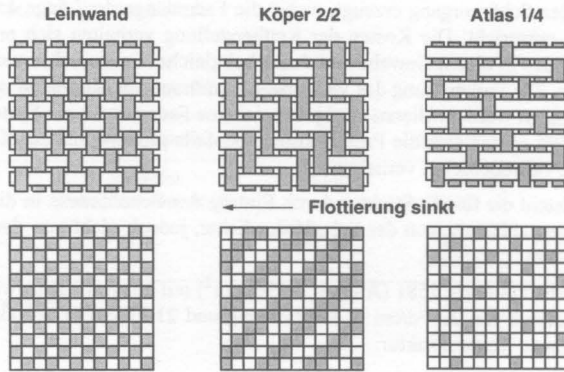


Bild 2.1: Schematische Darstellung verschiedener Gewebebindungen

Die mechanischen Eigenschaften des Laminats werden maßgeblich durch die Bindungsart des Gewebes beeinflusst. Hier sind Bindungen von Vorteil, die sich durch eine möglichst geringe Faserwelligkeit (große Flottierung) auszeichnen. Ein Gewebe in Leinwandbindung weist eine kleine Flottierung auf. Dabei gilt, daß mit zunehmender Flottierung die Laminatfestigkeit und die Drapierbarkeit steigt. Der Einfluß der Bindungsart auf die mechanischen Eigenschaften eines Laminats wird durch Tabelle 2.3 am Beispiel eines gewebeverstärkten CF-EP ($\phi_f = 43$ Vol.-%) deutlich. Bei den Geweben handelt es sich um Kohlenstoffgewebe mit einem Flächen-gewicht von 245 g/m^2 und einer Fadendichte von jeweils 5 Fd/cm . Bei den Fäden handelt es sich um 3 k ($3\text{k} = 3000$ Filamente) Faserbündel mit 200 tex .

Tabelle 2.3: Mechanische Eigenschaften von CF-EP mit unterschiedlichen Gewebetypen

Gewebe	Zugfestigkeit [MPa] EN 61	Biegefestigkeit [MPa] EN 63	Druckfestigkeit [MPa] DIN 29 971	Zug-E-Modul [GPa] EN 61
Leinwand L 1/1	420	515	450	44
Körper 2/2	540	700	500	47

Beim Vergleich von Leinwand- und Körperbindung zeigt sich, daß besonders die Druckfestigkeit sehr sensibel auf die Bindungsart reagiert. Dies ist darauf zurückzuführen, daß mit zunehmender Welligkeit der Faserbündel die Fasern stärker zum Ausknicken neigen und von der Matrix nicht ausreichend gestützt werden können. Dies gilt ebenfalls, wenn auch etwas weniger ausgeprägt, für die Biegebelastung.

Die Versuche zur Imprägnierung und Konsolidierung von Organoblechen wurden an einer großen Bandbreite kommerziell erhältlicher GF- CF-Gewebe durchgeführt, deren Eigenschaften in der folgenden Tabelle aufgelistet sind.

Tabelle 2.4: Gewebeeigenschaften

Typ	Faserart	Bindungsart	Flächengewicht [g/m ²]	Fadendichte [Fd/cm]	Fil.-Ø [µm]	Titer [tex]	Schlichte
7581	GF	Atlas 1/7	296	22 x 21	9	68	A,B
1282	GF	Leinwand	390	6 x 6	9	2 x 132	A
W1402	GF	Köper 2/2	390	6 x 6,7	15	320	C
R600	GF	Leinwand	600	1,25 x 1,25	21	2 x 1200	D
W3424	CF	Köper 2/2	245	6 x 6	7	200	E,F

Die Gewebe sind mit einer Faserschlichte ausgerüstet, deren Anteil am Gesamtgewicht bei max. 1% liegt. Die Schlichte hat grundsätzlich folgende Funktionen:

- Schutz der Filamente
- Sicherstellung der textilen Verarbeitbarkeit
- Erleichterung der Benetzung der Faseroberfläche
- Chemisch-physikalische Kopplung mit der Matrix

Die Glasfasergewebe sind sowohl mit kommerziell erhältlichen haftmittelhaltigen Finishsystemen (7581 mit Finish A und B) als auch mit schmiermittel- und haftmittelhaltigen Direktschichten (W1402 und R600 mit Schlichte C bzw. D) ausgerüstet [54,55]. Bei den Kohlenstofffasergeweben wird sowohl eine handelsübliche, vorvernetzte Epoxidharzschlichte (Schlichte E von Toray) als auch eine Thermoplastschlichte (Schlichte F von Tenax) verwendet.

3. GRUNDLAGEN DER VERFAHRENSBEWERTUNG

3.1 Instationäre Wärmeleitung in der Doppelbandpresse (DBP)

Beim kontinuierlichen Transport des Stahlbandes in Arbeitsrichtung der Doppelbandpresse unterliegt das Preßgut einer zeitliche Änderung der Temperatur. Dabei bestimmen sich die Temperaturgradienten sowie die Höhe der Verarbeitungstemperatur aus den Temperaturrandbedingungen der stationären Heiz- und Kühleinheiten der Doppelbandpresse. Die aufzuheizende Masse beschränkt sich nur auf das Stahlband (Dicke: 1 - 2 mm) und das zu verpressende Material, wodurch sich sehr hohe Aufheiz- und Abkühlraten erzielen lassen und der Energieumsatz während des Umlaufs gering bleibt.

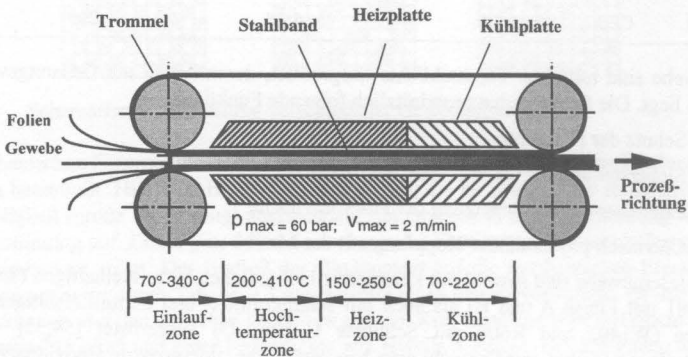


Bild 3.1: Querschnitt der IVW-DBP mit Heiz- und Kühlzonen

Da die Temperatur über der Laminatbreite weitgehend konstant bleibt und die Wärmeleitung in Prozessrichtung nach dem Anfahren der Doppelbandpresse und dem Einstellen eines thermischen Gleichgewichts zwischen den stationären Heiz- und Kühleinheiten vernachlässigbar ist, kann der Energieeintrag hauptsächlich als eindimensionale, instationäre Wärmeleitung in Dickenrichtung betrachtet werden.

Unter der Annahme, daß

- die Temperaturleitfähigkeit des Materials temperaturunabhängig ist,
- kein konvektiver Wärmetransport erfolgt,
- die für Thermoplaste erforderliche Schmelzwärme von 150 bis 200 J/g (bei einem typischen Faseranteil von 60 Gew.-% entspricht dies 60 bis 80 J/g für den Verbund) gegenüber der Heizleistung vernachlässigbar ist und
- der thermische Widerstand zwischen Plattenoberfläche und Stahlband gegenüber der Heiz- und Kühlleistung so gering ist, daß die Temperatur an der Materialoberfläche sofort der Bandtemperatur folgt

berechnet sich der Temperatureintrag ins Laminat nach der Fourierschen Wärmeleitgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad \text{mit } a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (3.1)$$

Hierbei sind a die Temperaturleitfähigkeit, λ die Wärmeleitfähigkeit, ρ und c_p die Dichte bzw. die spezifische Wärmekapazität des Materials. Die Temperaturverteilung kann dann entweder analytisch z.B. nach Baron und Caulk [56], durch eine unendliche Reihe [53] oder auch numerisch mit Finiten Differenzen unter besonderer Berücksichtigung der temperaturabhängigen Materialkennwerte gelöst werden [57]. Eine analytische oder numerische Herleitung der Temperaturverteilung ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Die weitere Betrachtung der Temperaturverteilung im Laminat erfolgt auf Basis experimenteller Ermittlung des Temperaturprofils durch Thermolemente, die mittig zwischen den Gewebelage angebracht wurden.

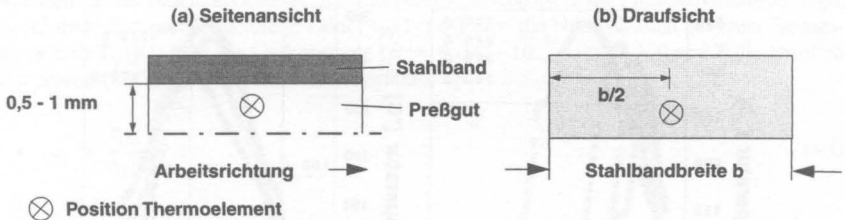


Bild 3.2: Positionierung der Thermolemente

Bei der Analyse der Temperaturprofile lassen sich verschiedene Effekte beobachten und prozeßbeschreibende Kennzahlen ableiten. Aufgrund der instationären Wärmeleitung in das Preßgut kommt es zu einer Absenkung der maximal im Laminat gemessenen Temperatur, wenn bei konstanten Temperaturbedingungen in den Temperiereinheiten der Doppelbandpresse die Prozeßgeschwindigkeit gesteigert wird (vgl. Bild 3.3). Gleichzeitig reduzieren sich die Gesamtverweilzeit t und die Schmelzeverweilzeit t_n des Materials. Dabei wird unter der Gesamtverweilzeit t der Zeitraum vom Eintritt in die Doppelbandpresse bis zum Austritt aus der Kühlzone verstanden. Die Schmelzeverweilzeit t_n ergibt sich aus dem Zeitraum, in dem die thermoplastische Matrix als schmelzflüssige Phase vorliegt und in die Filamentzwischenräume des Verstärkungstextils eindringt. Diese wird für teilkristalline Materialien durch den Zeitpunkt $t_0(T_m)$, der den Beginn der schmelzflüssigen Phase nach Überschreiten der Schmelztemperatur definiert, und den Zeitpunkt $t_n(T_c)$ bestimmt, ab dem das Material wieder in einen festen entropie-elastischen Zustand überführt wird. Amorphe Thermoplaste müssen demgegenüber bis zum Erreichen der Glasübergangstemperatur T_g als eine mehr oder minder fließfähige, gummielastische Masse betrachtet werden, deren Viskosität beim Abkühlen um mehrere Größenordnungen zunehmen kann. Nach Unterschreiten dieser Temperatur können amorphe Thermoplaste dann einfach als gefrorene polymere Flüssigkeiten betrachtet werden. Für verarbeitungstechnische Betrachtungen sind deshalb aufgrund der erheblichen Zunahme der Matrixviskosität bei der Annäherung an die Glasübergangstemperatur erst Prozeßtemperaturen

von $T \geq T_g + 100 \text{ K}$ interessant [58], so daß sich die "Schmelzverweilzeit" t_n für amorphe Thermoplaste mit $t_n(T = T_g + 100 \text{ K})$ ergibt.

Mit zunehmender Prozeßgeschwindigkeit steigt infolge der Reduzierung der Verweilzeit in der Kühlzone die Materialtemperatur am Auslauf der Doppelbandpresse und kann im ungünstigsten Fall die Trennung von Laminat- und Stahlbandoberfläche erheblich erschweren oder sogar unmöglich machen. Damit wird die Prozeßgeschwindigkeit nicht nur von der erforderlichen Zeit zur Imprägnierung der Verstärkungslagen bestimmt, sondern darüber hinaus auch von der Notwendigkeit, das Material nach der Imprägnierung auf eine bestimmte Temperatur abzukühlen. Bei der Auslegung von Doppelbandpressen ist deshalb besonders das Leistungs/Längenverhältnis von Heiz- zu Kühleinheiten in Abhängigkeit der angestrebten Prozeßgeschwindigkeit als auch der zu verarbeitenden Polymertypen zu beachten, um eine robuste Halbzeugherstellung zu gewährleisten.

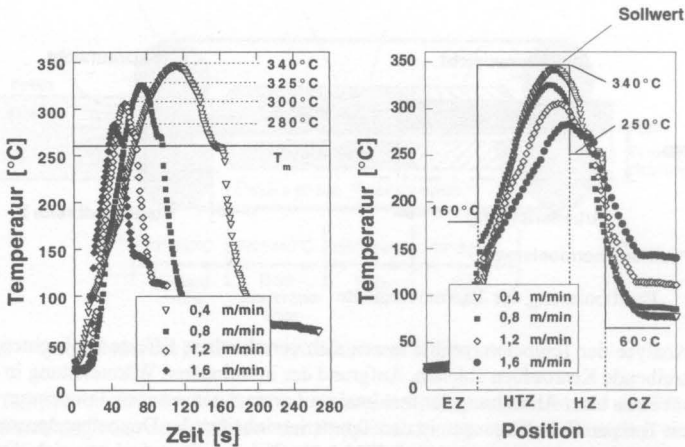


Bild 3.3: Zeitlicher und örtlicher Temperaturverlauf im Laminat bei konstanten Temperatur-Randbedingungen (160-340-250-60°C) bei Prozeßgeschwindigkeiten von $v = 0,4 - 1,6 \text{ m/min}$

Zur Erleichterung der Angabe der Solltemperaturen in den Heiz- und Kühlzonen entlang der Arbeitsrichtung wird im weiteren Verlauf die Nomenklatur EZ-HTZ-HZ-CZ eingeführt, so daß für eine Temperierung von 160°C in der Einlaufzone (EZ), 340°C in der Hochtemperaturzone (HTZ), 250°C in der Heizzone (HZ) und 60°C in der Kühlzone (CZ) die Angabe der Prozeßbedingungen vereinfacht durch 160-340-250-60°C ausgedrückt werden kann.

3.2 Rheologisches Verhalten der Matrix

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist die Änderung der Fließfähigkeit der thermoplastischen Matrix mit der Prozeßgeschwindigkeit der DBP gekoppelt. Dabei ist die

Viskosität eine reine Stoffgröße, die bei thermoplastischen Systemen nicht nur von der Temperatur, sondern auch von den Parametern

- Druck,
- Deformationsgeschwindigkeit (Strukturviskosität) und
- Zeit (Thixotropie, Rheopexie)

abhängt. Unter der Annahme eines quasi-newtonschen, also scherraten- und zeitunabhängigen Verhaltens der Kunststoffschmelze läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei einer Scherrate $\dot{\gamma} \sim 0$ (Nullviskosität η_0) für $T > 100 \text{ K} + T_g$ durch eine Arrhenius-Beziehung [59] in der Form

$$\eta_0(T) = \eta_0(T_0) \exp \left[\frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (3.2)$$

beschreiben. Sie enthält als einzige materialspezifische Konstante die Fließaktivierungsenergie E_0 (kJ/mol). Der präexponentielle Faktor $\eta_0(T_0)$ definiert die Nullviskosität bei einer Bezugstemperatur T_0 (K), R ist die Gaskonstante ($R = 8,341 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol K})$) und T die absolute Temperatur (K). Der Temperaturverschiebefaktor a_T

$$a_T = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \quad (3.3)$$

ergibt sich dann aus dem Verhältnis der Nullviskositäten und stellt somit ein Maß für die Änderung der Viskosität mit der Temperatur dar, wobei die Fließaktivierungsenergie der Steigung der Geraden in Bild 3.4 entspricht.

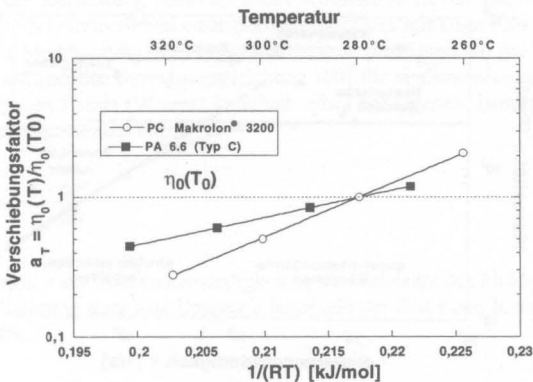


Bild 3.4: Arrhenius-Abhängigkeit der Nullviskosität für Makrolon® 3200 und PA 6.6 (Typ C)

Für amorphe Thermoplaste, deren thermische Erweichung unmittelbar über Glasübergangstemperatur erfolgt, läßt sich die Temperaturabhängigkeit im Bereich $T_g < T < T_g + 100$ K besser mit der Formel nach Williams, Landel und Ferry [59] beschreiben, wobei C_1 und C_2 Materialkonstanten sind. Für eine Referenztemperatur von $T_0 = T_g + 43$ K sind die Materialkonstanten C_1 und C_2 für eine Vielzahl amorpher Thermoplaste identisch ($C_1 = 8,86$ und $C_2 = 101,6$ K) [58].

$$a_T = \exp \left[\frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \right] \quad (3.4)$$

Das strukturviskose Verhalten als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ kann durch den Carreau Ansatz

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2} \quad (3.5)$$

beschrieben werden. Das Modell erfaßt sowohl das Verhalten bei großen Scherraten als auch den quasi-newtonschen Bereich ($n = 1$). Die Zeitkonstante λ definiert die Scherrate, ab der sich strukturviskoses Verhalten bemerkbar macht und n (*power-law index*) gibt den Wert der Asymptotensteigung bei hohen Schergeschwindigkeiten an. Bei Verarbeitungsprozessen, die sich durch langsames Fließen der schmelzflüssigen Matrix und damit durch niedrige Scherraten auszeichnen, kann deshalb die temperaturabhängige Viskosität hinreichend genau mittels Arrhenius oder WLF berechnet werden, wenn die typische Schergeschwindigkeit kleiner ist als die zeitliche Scherdeformation am Ort des Übergangs von quasi-newtonschem zu strukturviskosem Verhalten $\dot{\gamma}_c$.

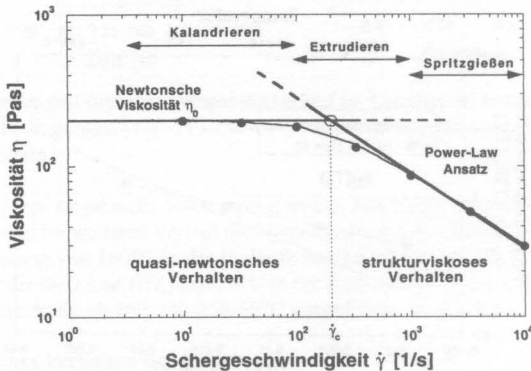


Bild 3.5: Approximation der Viskositätskurve im quasi-newtonschen und strukturviskosen Bereich

Die für Kalanderverfahren typischen Schergeschwindigkeiten von $\dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$ [58] erlauben deshalb in Abhängigkeit der Verarbeitungstemperatur und des Polymertyps eine quasi-newtonsche Approximation der Viskositätsfunktion, während bei der Verarbeitung durch Extrusion oder Spritzgießen die Scherratenabhängigkeit unbedingt berücksichtigt werden muß (Bild 3.5). Makroskopisch betrachtet kann die Verarbeitung von Thermoplastschmelzen auf der Doppelbandpresse als Kalandrierprozeß betrachtet werden, so daß hier bei der Verwendung von Thermoplasten mit einem ausgeprägten quasi-newtonschen Verhalten über einen großen Temperaturbereich prinzipiell die Beschreibung der Viskosität mit Hilfe von Gl. (3.2) zulässig sein kann.

Die Abhängigkeit der Viskosität vom Verarbeitungsdruck ergibt sich durch eine einfache Exponentialfunktion in der Form

$$\eta_0(P) = \eta_0(P_0) \exp[\alpha_P(P - P_0)] \quad \text{und} \quad a_P = \frac{\eta_0(P)}{\eta_0(P_0)} \quad (3.6)$$

Hierbei wird analog zur Temperaturabhängigkeit über die Nullviskositäten ein Druckverschiebungsfaktor a_P definiert, wobei α_P einen empirisch ermittelten Druckkoeffizienten beschreibt. Im Gegensatz zur Temperaturabhängigkeit führt eine Erhöhung des Drucks auf die Polymer-schmelze jedoch zu einer Erhöhung der Viskosität und kann damit als eine Temperaturemiedrigung interpretiert werden. Der Einfluß des Drucks auf die Viskosität ist jedoch relativ unbedeutend, wenn der aufgebrauchte Verarbeitungsdruck 350 bar nicht überschreitet [58]. Aufgrund des bis auf etwa 60 bar limitierten Verarbeitungsdrucks bei der Herstellung von Organoblechen auf Doppelbandpressen ist der Einfluß des Konsolidierungsdrucks auf die Viskosität vernachlässigbar.

3.3 Permeabilität der Verstärkung - Fließgesetz nach D'Arcy

Kernprozeß bei der Herstellung faserverstärkter Kunststoffe ist der Imprägnierungsvorgang, der grundsätzlich als Durchströmen eines porösen Mediums mit einer Flüssigkeit beschrieben werden kann. Die Modellierung des Fließverhalten geht prinzipiell auf die von Henry D'Arcy 1856 empirisch aufgestellte Bewegungsgleichung [60] für eindimensionales gesättigtes Fließen eines homogenen Fluids (Wasser) innerhalb eines homogenen, isotropen porösen Mediums (Sand) in der allgemeinen Form

$$\bar{v} = \frac{dh}{dt} = -\frac{K \cdot \Delta P}{\eta \cdot dh} \quad (3.7)$$

zurück. Hierbei sind \bar{v} die Fließgeschwindigkeit, η die Viskosität des Fluids, $\Delta P/dh$ der Druckgradient in Fließrichtung über eine Distanz h innerhalb der Zeit t und K die Permeabilität des porösen Körpers.

$$h^2 = -2K \cdot \frac{t \cdot \Delta P}{\eta} \quad (3.8)$$

Unter der Annahme konstanter Materialeigenschaften (inkompressibles Fluid mit konstanter Dichte und Viskosität) und einem von der Permeabilität unabhängigen Druckgradienten kann Gl. (3.7) integriert werden. Damit ist das Quadrat des zurückgelegten Fließweges proportional zur Permeabilität, Imprägnierzeit und Verarbeitungsdruck sowie reziprok-proportional zur Viskosität des Fluids. Unter der Annahme, daß für ein System ein ultimativer Fließweg h_a existiert, bei dem sämtliche Poren mit der Flüssigkeit aufgefüllt wurden und deshalb eine vollständige Imprägnierung vorliegt, kann mit dem zu einem bestimmten Zeitpunkt t zurückgelegten Weg $h(t)$ prinzipiell ein sog. Imprägnierungsgrad D_{imp} mit

$$D_{imp} = \frac{h(t)}{h_a} \quad (3.9)$$

definiert werden. Aufgrund der für das Gesetz von D'Arcy gültigen Randbedingungen erscheint die Anwendung dieser empirischen Grundgleichung auf den Problembereich der Verarbeitung faserverstärkter Thermoplaste nicht ohne weiteres möglich, da es sich hierbei um das Fließen einer nicht-newtonschen Flüssigkeit durch ein anisotropes, elastisches Faserbett handelt. Damit verbunden ist eine Reihe von intrinsischen Effekten, die den Randbedingungen des D'Arcyschen Fließgesetzes teilweise diametral gegenüberstehen. Diese sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Tabelle 3.1: Vergleich der Randbedingungen für das Fließgesetz nach D'Arcy und der intrinsischen Effekte bei der Herstellung faserverstärkter Thermoplaste

	Fließgesetz nach D'Arcy	Randbedingungen bei der Herstellung faserverstärkter Thermoplaste auf DBP
Fluid	newtonsches Verhalten $\eta(T)$	nicht-newtonsches Verhalten $\eta(T, \gamma, t)$ viskoelastisch
	inkompressibel	p-v-t Abhängigkeit
poröses Medium	isotrop homogen ideal steif	anisotrop inhomogen elastisch
Fließcharakteristik	ein-dimensional	quasi ein-dimensional mehrdimensional Kapillareffekte

Die Imprägnierungsvorgänge bei der Herstellung textilverstärkter, thermoplastischer Verbundwerkstoffe unterscheiden sich vom Fließen eines newtonschen Fluids durch ein Sandbett durch zwei wesentliche Merkmale:

- Der Ansatz von D'Arcy geht von einem ideal steifen, makroskopisch isotropen porösen Medium aus, das aus sphärischen Elementen mit ungefähr gleicher Größe besteht.

Im Vergleich dazu handelt es sich bei Verstärkungstextilien um flächige Gebilde, die aus zwei orthogonalen Fadensystemen bestehen, welche sich an den Berührungspunkten umschlingen, so daß die Faserbündel letztendlich in leicht gewellter Form vorliegen. Das bei der Imprägnierung zu durchströmende Medium kann deshalb als mehr oder minder ausgerichtete, anisotrope Anordnung von zylindrischen Körpern charakterisiert werden, deren Struktur sich infolge Wechselwirkungen mit dem durchströmenden Fluid weiter verändern kann.

- Die Zähigkeit von Kunststoffschmelzen hängt sehr stark von der Schergeschwindigkeit ab, wobei thermoplastische Matrices bei genügend kleinen Scherraten auch ein quasi-newtonsches Verhalten zeigen können. Darüberhinaus zeigen thermoplastische Matrices aber ausgeprägte viskoelastische Eigenschaften. Dies führt dazu, daß beim Strömen von Kunststoffschmelzen durch Kapillaren, beispielsweise beim Faserspinnen, ein teilweise nicht unerheblicher Energieanteil zur elastischen Deformation während der Einlaufströmung verbraucht wird und das Material nach Verlassen der Kapillare infolge noch nicht abgebauter elastischer Deformationen durch Molekülorientierungen anschwellen lassen. Dieser Effekt ist als Strangaufweitung bekannt [61].

3.4 Strömungscharakteristik - Makro- und Mikroimprägnierung

Bei der kontinuierlichen Herstellung von textilverstärkten, thermoplastischen Halbzeugen auf einer Doppelbandpresse wird ein nicht konsolidierter Stapel aus Verstärkungs- und Matrixlagen in ein vollständig imprägniertes und konsolidiertes Halbzeug überführt. Dieser Vorgang beginnt nach Überschreiten der Schmelztemperatur T_m bei einem Zeitpunkt t_0 und ist in Abhängigkeit verschiedener materialspezifischer Größen (Permeabilität, Viskosität) in Wechselwirkung mit den Prozeßparametern Temperatur, Verarbeitungsgeschwindigkeit und Konsolidierungsdruck zu einem bestimmten Zeitpunkt t_a abgeschlossen. Ist die Verweilzeit t_n bei einer bestimmten Temperatur- oder Druckbedingung größer oder gleich als die bei diesen Parametern zur Imprägnierung der Verstärkungslagen notwendige Zeit t_a , so liegt eine vollständige Imprägnierung vor. Umgekehrt gilt, daß eine Unterschreitung der erforderlichen Imprägnierzeit t_a durch ungenügende Wahl der Prozeßparameter zu einer unvollständigen Imprägnierung führt. Deshalb kann durch entsprechende Wahl der originären Prozeßparameter jeder gewünschte Imprägnierungsgrad hergestellt werden. Dies ist im folgenden für die Darstellung und Verifikation von Imprägnierungssequenzen zur Untersuchung des Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhaltens von besonderer Bedeutung. Im Idealfall ist aber die Schmelzeverweilzeit t_n gleich der notwendigen Imprägnierzeit t_a , da hierdurch einerseits der Polymerabbau durch zu lange Verweilzeiten reduziert und andererseits der Produktionsausstoß maximiert wird.

Unter einer vollständigen Imprägnierung wird das vollständige Auffüllen der Poren der Verstärkungsstruktur mit thermoplastischer Matrix verstanden, so daß keine Mikrokavitäten im Material verbleiben. Für ein solches Material ergibt sich damit ein Imprägnierungsgrad D_{imp} von 1,

$$D_{imp} = \frac{(1 - \phi_L)}{1} \quad (3.10)$$

wobei ϕ_L den Volumenanteil der Poren angibt.

Durch die Definition der Anfangs- und Endpunkte der Imprägnierung t_0 bzw. t_a ist es folgerichtig anzunehmen, daß deshalb zu jedem Zeitpunkt t_i mit $t_0 < t_i < t_a$ ein Imprägnierungsgrad $D_{imp} < 1$ existiert, wobei $D_{imp}(t_{i+1}) > D_{imp}(t_i)$.

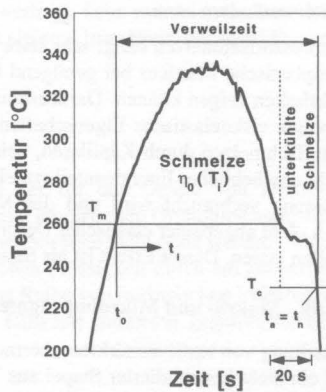


Bild 3.6: Schematische Darstellung der Schmelzeverweilzeit t_n , der Umwandlungstemperaturen T_m und T_c sowie der notwendigen Imprägnierzeit t_a (idealer Fall mit $t_n = t_a$)

Bei der kontinuierlichen Herstellung von Organoblechen ist die thermoplastische Matrix gleichmäßig über die Breite des Verstärkungstextils verteilt. Der Herstellungsprozess ist dadurch charakterisiert, daß aufgrund der kontinuierlichen Arbeitsweise und der Seitenbegrenzung keine Masseströme in Prozeßrichtung (x-Richtung) und über die Prozeßbreite (y-Richtung) auftreten. Die Betrachtung der Imprägnierungsvorgänge kann deshalb auf ein dimensionales Fließen in Dickenrichtung (z-Richtung) reduziert werden (Bild 3.7), wobei die flächigen Verstärkungstextilien in der x-y Ebene ausgerichtet sind.

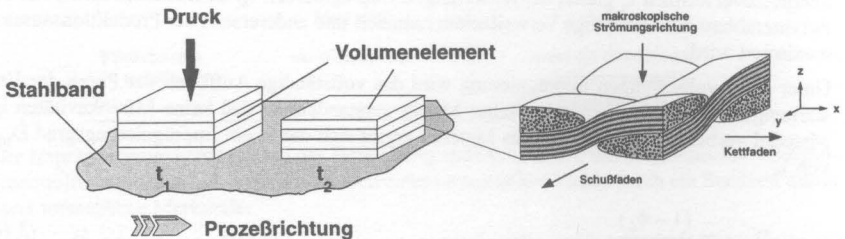


Bild 3.7: Koordinatensystem

Der Prozeß der Imprägnierung ist durch das temperaturabhängige, flächige Eindringen des schmelzflüssigen Kunststoffes in das poröse System der Verstärkungstextilien mit einer Volumenänderung infolge Dickenabnahme des Preßguts verbunden, so daß allgemein gilt

$$\left(\frac{dV}{dt}\right) = A \cdot \left(\frac{dh_z}{dt}\right) \quad (3.11)$$

In Bild 3.8 ist die Strömung über die Dicke des Laminats auf ein einfaches 2-D-Modell reduziert, wobei das Halbzeug durch eine Matrixdomäne und einen porösen Verstärkungsbereich idealisiert werden kann. Die Dicke der repräsentativen Matrix- und Verstärkungslage hat im nicht-imprägnierten Zustand den Wert H_0 . Nach Erwärmen der Matrix bis über eine Temperatur, die ein Fließen des Kunststoffes gewährleistet, dringt der schmelzflüssige Thermoplast *transversal* in die poröse Struktur ein, bis sämtliche Poren innerhalb der Verstärkungsdomäne gefüllt sind. Die Enddicke H_a ergibt sich dann aus der Anfangsdicke H_0 abzüglich der in den Verstärkungsbereich eingeströmten Matrix.

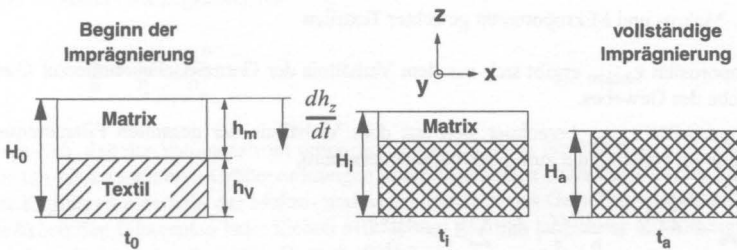


Bild 3.8: 2-D-Modell zur Beschreibung der Imprägnierung

Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Verstärkungsgebilden handelt es sich um Textilien in Form orthotroper, bidirektionaler Gewebe. Die Architektur dieser Textilform gliedert sich in den *makroskopischen Bereich* der Gewebestruktur aus Kett- und Schußfäden sowie den *mikroskopischen Bereich* der Faserbündel. Aufgrund der Dimension dieser Bereiche entstehen zwei relevante Strömungspfade unterschiedlicher Größenordnung, die durch Makroporen zwischen den Kett- und Schußfäden bzw. durch Mikroporen zwischen den Filamenten der Faserbündel gebildet werden (Bild 3.9).

Diese Unterscheidung ist jedoch nicht neu. Die Phänomenologie der Makro- und Mikroimprägnierung von Geweben durch Injektion von duroplastischen Harzen (z.B. durch Resin Transfer Molding) wurde von verschiedenen Autoren wie Parnas und Phelan [62,63], Chan [64], Simacek [65], Binétry [66] oder Lekakou [67] in den vergangenen Jahren ausführlich beschrieben. Diese Harzinjektionsverfahren zeichnen sich dadurch aus, daß ein in eine Kavität eingelegtes trockenenes, d. h. nicht imprägniertes, Gewebe über einen Punkt-, Linien- oder Ringanguß mit niedrigviskosen duroplastischen Kunststoffen beschickt wird. Die Imprägnierung der Makro- und Mikroporen erfolgt deshalb in der x,y -Ebene und nicht, wie bei der kontinuierlichen Her-

stellung von Organoblechen infolge des "Flächenangusses" üblich, über die Dicke des porösen Materials.

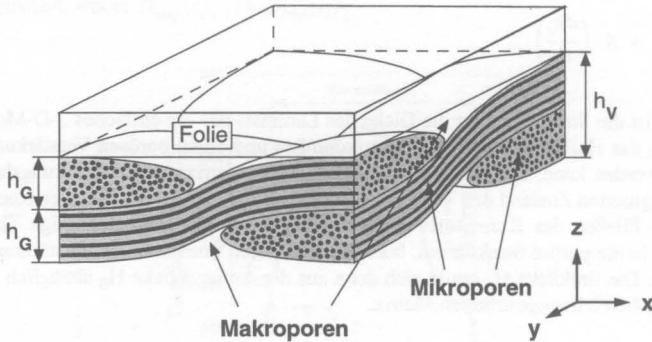


Bild 3.9: Makro- und Mikroporosität gewebter Textilien

Die Makroporosität ϵ_{makro} ergibt sich aus dem Verhältnis der Garnzwischenräume zur Querschnittsfläche des Gewebes.

Die Mikroporosität ϵ_{mikro} berechnet sich aus dem Verhältnis der gesamten Filamentquerschnittsfläche im Faserbündel zum Faserbündelquerschnitt,

$$\epsilon_{\text{mikro}} = \frac{\sum A_f}{A_G} = \frac{\text{titer}}{\rho_f \cdot A_G} \quad \text{mit} \quad \sum A_f = \frac{\text{titer}}{\rho_f} \quad (3.12)$$

wobei die Summe der Filamentquerschnittsflächen sich aus dem Verhältnis des Fadengewichts (Titer in g/km) und der Dichte des Fasermaterials ergibt. Typische Mikroporositäten liegen hier zwischen 0,35 und bis zu 0,15 bei sehr dichten Faserpackungen.

Unter der Annahme einer idealisierten Geometrie, kann das Fließen quer zu zylindrischen Körpern (Faserbündel, Filamente) auch als Durchströmen einer Kapillare mit schlitzförmigem Querschnitt und stetiger Querschnittsveränderung ds/dz interpretiert werden (Bild 3.10).

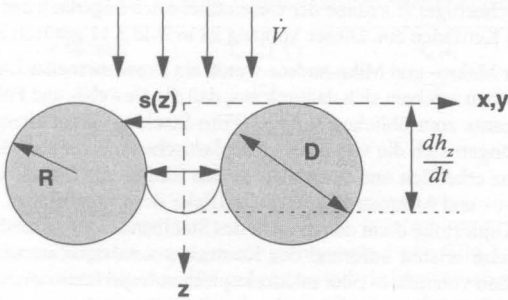


Bild 3.10: Idealisierte Fließgeometrie

Geht man vom einfachsten Fall einer reibungsbehafteten, isothermen Rohrströmung ($ds/dz = 0$) newtonscher Flüssigkeiten aus

$$\dot{V} = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{s(z)^4}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{h_z} \quad (3.13)$$

zeigt sich, daß der Volumenstrom proportional zur 4. Potenz des Kapillarradius ist. Aufgrund der um bis zu mehreren Größenordnungen unterschiedlichen charakteristischen Dimensionen der Kapillaren innerhalb der Makro- und Mikrodomänen des Gewebes wird deutlich, daß die zwischen den Filamenten befindlichen Mikroporen deutlich langsamer mit Flüssigkeit gefüllt werden, als der makroskopische Bereich (Bild 3.11).

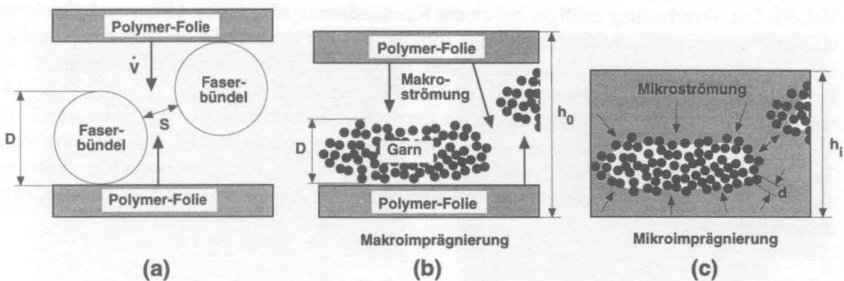


Bild 3.11: Makro- und Mikroprägnierung (a) idealisierte Fließgeometrie, (b) reale Makroporen, (c) reale Mikroporen

Makroskopische Strömungsvorgänge sind deshalb innerhalb sehr kurzer Zeit abgeschlossen. Demgegenüber ist der Strömungswiderstand innerhalb der Faserbündel deutlich größer. Die

thermoplastische Matrix umschließt deshalb zunächst alle Faserbündel und dringt anschließend radial bei gleichzeitiger Abnahme der Gesamtdicke des Lagenaufbaus in die Mikrobereiche der Schuß- und Kettfäden ein. Dieser Vorgang ist in Bild 3.11 grafisch erläutert.

Zur Verifikation der Makro- und Mikroströme wurde ein experimenteller Lagenaufbau gewählt (Bild 3.12). Der Aufbau zeichnet sich dadurch aus, daß die Gewebe- und Folienlagen agglomeriert und im Gegensatz zum üblichen Aufbau (Film-Stacking) nicht alternierend angeordnet sind. Dadurch verlängert sich die von der thermoplastischen Matrix über die Dicke zurückzulegende Fließdistanz erheblich und vergrößert so den Einfluß der Prozeßbedingungen auf die transversalen Makro- und Mikroströme über die Dicke der Gewebelagen. Die an der Unterseite angebrachte Kupferfolie dient dem Schutz des Stahlbands und verbleibt am Organoblech. Diese Vorgehensweise erlaubt aufgrund des Kontrastes zum transluzenten Organoblech die schnelle Identifikation von mikro- oder makroskopischen Imperfektionen.

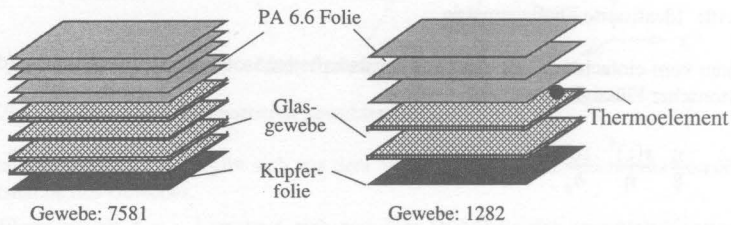


Bild 3.12: Experimenteller Lagenaufbau zur Untersuchung der Makro- und Mikroströme

Für den experimentellen Lagenaufbau wurde die Polyamid 6.6-Folie SF 502 (100µm) und die mit einer kommerziell erhältlichen Faserschichte (A1100) ausgerüsteten Gewebetypen US-Style 7581 und 1282 (390 g/m², 6 x 6 Fd/cm, 9 µm, 2 x 136 tex; Hexcel) gewählt. Durch die Wahl des Gewebetyps und die Anzahl der Verstärkungslagen ergibt sich ein Faseranteil von 50 Vol.-%. Die Verarbeitung erfolgte bei einem Konsolidierungsdruck von 15 bar und gleichbleibenden Temperaturrandbedingungen von 160-340-250-40°C durch Steigerung der Prozeßgeschwindigkeit von 0,2 auf 0,5, 0,9, 1,3 und 1,7 m/min. Dadurch reduziert sich die für die Imprägnierung zur Verfügung stehende Zeit im Extremfall um den Faktor 15 von 210 auf 14 s während gleichzeitig durch Absenkung der maximalen Temperatur von 350°C auf 280°C die Viskosität der Polyamidmatrix bei diesen Spitzenwerten von 28 auf 83 Pas erhöht wird. In Tabelle 3.2 ist die Imprägnierzeit und die zwischen der Folien- und Gewebeagglomeration mit einem Thermoelement gemessene Materialtemperatur in Abhängigkeit der Prozeßgeschwindigkeit aufgelistet.

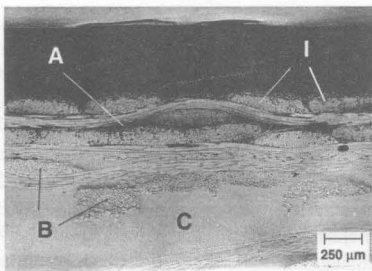
Tabelle 3.2: Imprägnierzeit und max. Laminattemperatur in Abhängigkeit der Verarbeitungsgeschwindigkeit (agglomerierter Lagenaufbau)

v [m/min]	T _{max} [°C]	t _n [s]
0,2	350	210

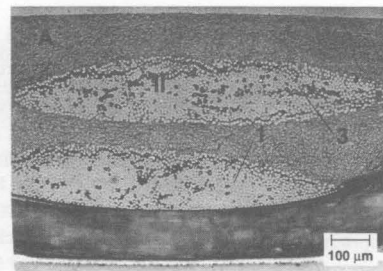
Tabelle 3.2: Imprägnierzeit und max. Laminattemperatur in Abhängigkeit der Verarbeitungsgeschwindigkeit (agglomerierter Lagenaufbau) (Forts.)

v [m/min]	T_{\max} [°C]	t_n [s]
0,5	335	72
0,9	315	33
1,3	300	20
1,7	280	14

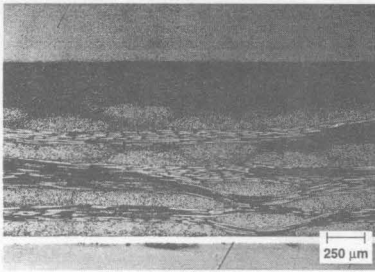
Eine detaillierte Darstellung des Imprägnierungsvorganges ist in Bild 3.13 durch eine Serie von Anschliffen der bei verschiedenen Prozeßgeschwindigkeiten zwischen 1,7 und 0,2 m/min hergestellten Halbzeuge dokumentiert. Bei den linsenförmigen Querschnitten handelt es sich um Faserbündel, wobei die vereinzelt auftretenden hellen Bereiche innerhalb und außerhalb der Bündel mit Epoxidharz (Einbettmittel) aufgefüllt sind und so auf nicht-imprägnierte Bereiche hindeuten. Bild 3.13 (a) und (c) zeigen eindeutig die unmittelbare Infiltration des Polymer (dunkler Bereich) in die Gewebestruktur und die Abwesenheit von transversalen Strömungsvorgängen in die Faserbündel in dieser frühen Phase des Imprägnierungsvorganges; vgl. Bild 3.13 (a). Aufgrund der vergleichsweise hohen Porosität der Gewebestruktur und der Größe der Makroporen werden der strömenden Flüssigkeit keine nennenswerten Widerstände entgegengesetzt, weshalb das Polymer zuerst sämtliche Makroporen auffüllt und so das gesamte Volumen außerhalb der Faserbündel belegt, wie aus Bild 3.13 (c) zu entnehmen ist. Aufgrund der hohen Packungsdichte der Faserbündel setzen diese der Flüssigkeit beim Eindringen einen deutlich höheren Strömungswiderstand entgegen, die zu einem erheblichen zeitlichen Versatz zwischen Makro- und Mikroimprägnierungsbeginn führt. Anschließend dringt der Thermoplast radial in die einzelnen Faserbündel ein, Bild 3.13 (b) und (d), bis schließlich der Imprägnierungsvorgang durch vollständige Benetzung der einzelnen Fasern abgeschlossen ist; Bild 3.13 (e) und (f).



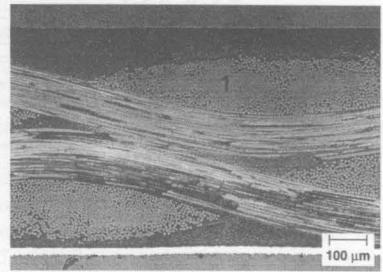
(a) 4 Gewebelagen (7581): 1,7 m/min



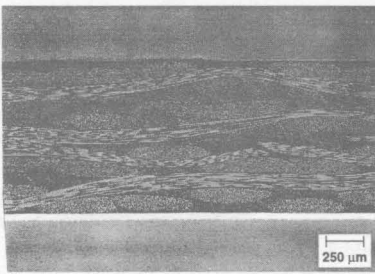
(b) 2 Gewebelagen (1282): 1,7 m/min



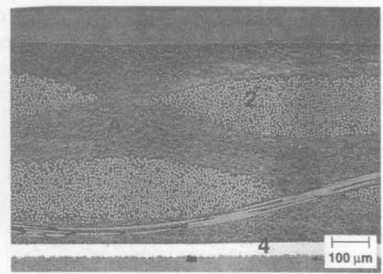
(c) 4 Gewebelagen (7581): 0,9 m/min



(b) 2 Gewebelagen (1282): 0,9 m/min



(e) 4 Gewebelagen (7581): 0,2 m/min



(f) 2 Gewebelagen (1282): 0,2 m/min

Bild 3.13: Simulation des transversalen Imprägnierungsvorganges durch geeignete Wahl der Prozeßgeschwindigkeit (A: Polyamid 6.6; B: nicht imprägniertes Faserbündel; C: Epoxidharz (Einbettmasse); I: nicht imprägniertes, von Matrix umschlossenes Faserbündel; II: teilweise imprägniertes Faserbündel; 1: nicht imprägnierter Bereich; 2: imprägnierter Bereich; 3: Kavität; 4: Kupferfolie)

Diese Imprägnierungssequenz verdeutlicht die hohe Inhomogenität der Fließvorgänge innerhalb von Verstärkungstextilien. Daher sind nicht so sehr die Makroströme, wie sie bei der Beschreibung von z.B. Harzinjektionsverfahren (RTM, RIM) anzutreffen, von Bedeutung, da der Abschluß des Imprägnierungsprozesses nicht vom Durchströmen der Gewebelagen gekennzeichnet ist, sondern durch die Zeit zur Penetration in die Faserbündel bestimmt wird. Entscheidend ist die Mikroströmung, die einen viel höheren energetischen und zeitlichen Aufwand erfordert. Durch das Einströmen der Matrix in die Makro- und Mikroporen bei Verdrängung der residualen Luft innerhalb der Gewebestruktur wurde mit der Verbesserung des Imprägnierungsgrades gleichzeitig die Dicke der Halbzeuge reduziert (vgl. Bild 3.15). Dabei nimmt die Dicke des an der Oberseite der Gewebelagen befindlichen Folienstapels um bis zu 20% ab, während die Halbzeugdicke um 25% reduziert wird.

Neben dem Auftreten von Makro- und Mikroströmen ist bei der Imprägnierung von Geweben mit Thermoplasten noch ein weiteres Phänomen zu beobachten. Hierbei handelt es sich um die Wechselwirkung zwischen elastischem Gewebe und strömendem Fluid. Bei einer Prozeßtemperatur $T \ll T_m$ mit der Matrixviskosität $\eta \rightarrow \infty$ kommt es zu einer Kompression der trocken-

nen Gewebelagen auf eine bestimmte Enddicke h_v , die mit einer charakteristischen Porosität der Makro- und Mikrobereiche verbunden ist. Unter der Annahme, daß der applizierte Druck nicht zu einer Schädigung der Gewebestruktur durch Faserbruch und damit zu einer zusätzlichen Komprimierung der Verstärkungslage führt, wird dieser Zustand beibehalten, bis infolge der Temperaturerhöhung auf $T > T_m$ die schmelzflüssige Matrix ab einer bestimmten kritischen Viskosität η_{cr} in der Lage ist, zuerst die makroskopischen und dann die mikroskopischen Gewebedomänen zu penetrieren. Hierbei kommt es zu einem Massestrom schmelzflüssigen Kunststoffes aus dem System Matrix über die Systemgrenze Matrix/Textil in das System Textil, so daß die Kompressionscharakteristik der Verstärkungslagen prinzipiell von elastischem zu viskoelastischem Verhalten übergeht. Aufgrund der Gewebekompression im Bereich unterhalb der Schmelztemperatur T_m ist der Startpunkt der Imprägnierung dadurch gekennzeichnet, daß die Infiltration in die porösen Bereiche des Textils bei einem Zustand minimaler Porosität, $\phi_f \rightarrow \max$, und damit auch minimaler Permeabilität, $K \rightarrow \min$, des Textils beginnt. Dieser Vorgang ist in Bild 3.14 schematisch dargestellt.

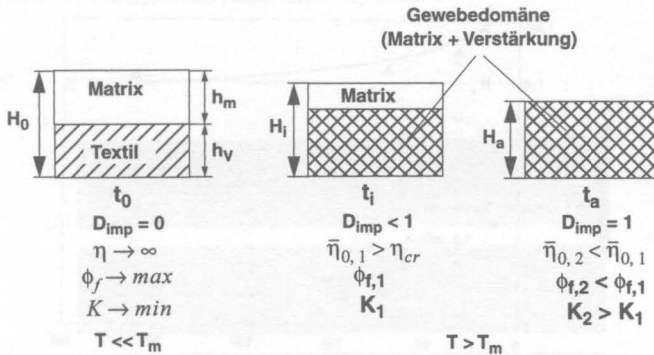


Bild 3.14: Phänomenologie der Gewebekompression

Im weiteren Verlauf kommt es aufgrund der abnehmenden Viskosität der strömenden Matrix und damit einer Reduzierung der Widerstandskraft der Flüssigkeit auf die teilweise imprägnierten Textilien zu einer Relaxation der aus viskoelastischer schmelzflüssiger Matrix und elastischen soliden Fasern bestehenden Gewebedomäne.

In Bild 3.15 ist die Änderung der Gesamtdicke von 1282 (4-lagig)-PA 6.6 (Typ A) Halbzeugen (experimenteller Lagenaufbau nach Bild 3.12) in Abhängigkeit der Imprägnierungszeit dargestellt. Die Materialien wurden bei einem konstanten Konsolidierungsdruck von 15 bar hergestellt. Dabei nimmt die Gesamtdicke ausgehend von einer bestimmten Anfangsdicke H_0 durch Imprägnierung der Verstärkungslagen anfänglich sehr schnell ab.

Mit zunehmender Imprägnierungszeit erfolgt die Abnahme der Gesamtdicke immer langsamer, bis schließlich nach 210 s eine Enddicke von H_a erreicht und das Material vollständig imprägniert ist. Dieser Vorgang ist mit einer vollständigen Abnahme der Höhe der agglomerierten PA 6.6 (Typ A)-Matrixlage auf der Halbzeugeoberseite verbunden, wie in Bild 3.13 (a), (c) und (e) dargestellt. Dabei entspricht die Verminderung der Höhe der Top-Matrixlage $h_m(t)$ aber nicht der

Reduzierung der Halbzeugdicke H_1 in Abhängigkeit der Prozeßbedingungen. Vielmehr kommt es während der Imprägnierung zu der angesprochenen Expansion der komprimierten Gewebelagen, die der Dickenreduktion der Top-Matrixlage entgegenwirkt und diese teilweise kompensiert. Infolge der Volumenkonstanz der Fasern ist die Expansion der Gewebelagen mit einer Vergrößerung der Filamentzwischenräume verbunden. Im Endstadium der Imprägnierung stimmen dann die Höhe der imprägnierten Gewebedomäne h_V und die Dicke des Halbzeugs H_a überein. Eine ausgeprägte matrixreiche Außenschicht ist nicht mehr zu erkennen. Andererseits können die Halbzeuge trotz des anhand der Halbzeugdicke bestimmten vollständigen Imprägnierungsgrades noch große Unterschiede bezüglich der Verteilung von Fasern und Matrix vorweisen. Dies wird beim Vergleich der Halbzeuge deutlich, die bei einer Prozeßgeschwindigkeit von 0,5 und 0,2 m/min verarbeitet wurden. Hier ist bei der Variante 0,5 m/min noch eine matrixreiche Toplage festzustellen, deren Dicke ungefähr noch 10% der Enddicke H_a beträgt und im Vergleich zu 0,2 m/min von stärker komprimierten Gewebelagen kompensiert wird.

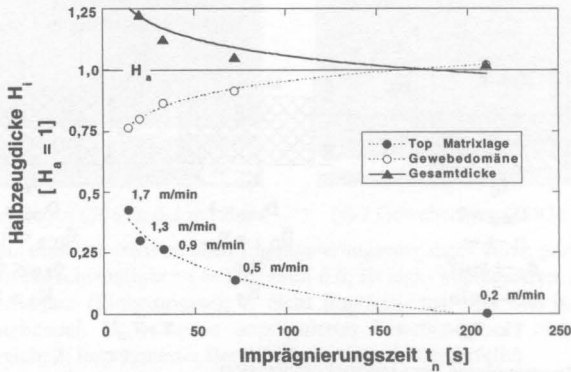


Bild 3.15: Zusammenhang von relativer Halbzeugdicke sowie relative Änderung der Matrixlage und Gewebedomäne (experimenteller Lagenaufbau 1282-PA 6.6 (Typ A)) in Abhängigkeit des Imprägnierungsfortschritts (Imprägnierzeit).

Eine detailliertere Darstellung der Mikroströme findet sich in Bild 3.16. Hierbei handelt es sich um 3k 200 tex CF-Bündel (Gewebe: W3424), die mit PA 6.6 bei unterschiedlichen Prozeßtemperaturen und -geschwindigkeiten imprägniert wurden (Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Mikro-Imprägnierungsgrad der 3k CF-Garne (Bild 3.16)

T_{HTZ} [°C]	T_{max} [°C]	v [m/min]	t_n [s]	D_{imp} [%]
340	340	0,4	98	100
	325	0,8	43	70

Tabelle 3.3: Mikro-Imprägnierungsgrad der 3k CF-Garne (Bild 3.16)

T_{HTZ} [°C]	T_{max} [°C]	v [m/min]	t_n [s]	D_{imp} [%]
	300	1,2	25	55
	280	1,6	15	40

Infolge zu geringer Imprägnierungszeit in Verbindung mit hoher Polymerviskosität oder zu niedrigem Konsolidierungsdruck verbleiben nach der Halbzeugherstellung aufgrund unvollständiger Mikroimprägnierung Kavitäten mit nicht imprägnierten Fasern im Zentrum des Faserbündels. Die thermoplastische Matrix ist nur peripher in das Faserbündel eingedrungen. Mit zunehmender Imprägnierzeit und steigender Prozeßtemperatur nimmt die Querschnittsfläche der nicht imprägnierten Fasern im Zentrum des Faserbündels stetig ab, bis letztlich der mikroskopische Bereich komplett imprägniert ist (vgl. Bild 3.16). Der Grad der Mikroimprägnierung D_{imp} ergibt sich dann aus dem Verhältnis der imprägnierten Querschnittsfläche A_{imp} zur Gesamtquerschnittsfläche des Faserbündels A , womit

$$D_{imp} = \frac{A_{imp}}{A} \quad (3.14)$$

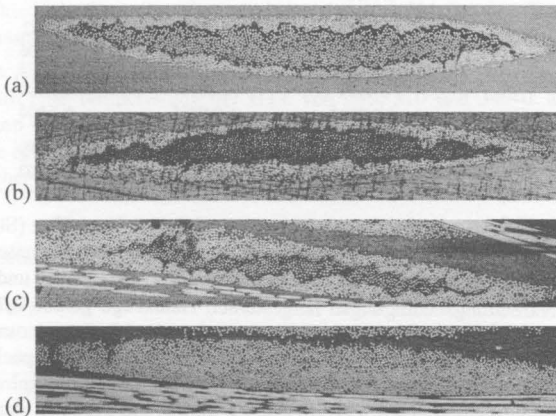


Bild 3.16: Verlauf der Mikroimprägnierung eines 3k 200 tex CF-Bündels mit PA 6.6 ($\eta_0 = 70$ Pas bei 290°C); (a) 280°C; 1,6 m/min (b) 300°C; 1,2 m/min (c) 325°C; 0,8 m/min (d) 340°C; 0,4 m/min

Aufgrund des strukturviskosen Verhaltens thermoplastischer Materialien ist die Bestimmung der bei der Mikroimprägnierung vorherrschenden Scherraten von besonderer Bedeutung und war deshalb Gegenstand verschiedener Untersuchungen [68-70]. Allerdings schwanken die in der Literatur angegebenen Werte zwischen $0,6 \text{ s}^{-1}$ und 24.000 s^{-1} , so daß im Extremfall eine

vereinfachte quasi-newtonsche Betrachtung des Fließverhaltens nicht mehr zulässig wäre und ein strukturviskoser Ansatz in die Modellierung mit einbezogen werden müßte. Aktuelle FE-Modellierungen zum Imprägnierungsverhalten von Faserbündeln bei der Herstellung thermoplastischer Pultrudate haben jedoch gezeigt, daß die auf mikroskopischer Ebene auftretenden Scherraten bei maximal $2,5 \text{ s}^{-1}$ liegen [71].

Mit steigendem Grad der Mikroimprägnierung erfolgt eine simultane Reduzierung der Halbzeugdicke, bis bei vollständiger Imprägnierung die Enddicke H_a erreicht ist. Die Dicke verschiedener Halbzeuge (4 Lagen Verstärkungstextilien, 50 Faservol.-%) in Abhängigkeit der Prozeßparameter nach Tabelle 3.3 ist in Tabelle 3.4 aufgelistet. Je nach Gewebefinheit (7581, W1402) oder Fasertyp (GF, CF) sind die Dickenunterschiede aufgrund unterschiedlicher Imprägnierungsgrade mehr oder minder stark ausgeprägt.

Tabelle 3.4: Halbzeugdicke [mm] in Abhängigkeit der Prozeßparameter (Tabelle 3.3); $D_{\text{imp}}(v = 0,4 \text{ m/min}) = 100\%$

Geschwindigkeit [m/min]	7581- PA 6.6 (Typ C)	W1402- PA 6.6 (Typ A)	W3424- PA 6.6 (Typ A)
0,4	0,992 ± 0,003	1,2625 ± 0,004	1,1994 ± 0,003
0,8	0,99 ± 0,0025	1,2778 ± 0,0027	1,2702 ± 0,006
1,2	0,9935 ± 0,0037	1,3024 ± 0,0035	1,3352 ± 0,006
1,6	1,015 ± 0,0052	1,3279 ± 0,0049	1,3448 ± 0,002

Insbesondere bei GF-Geweben mit hoher Fadendichte und niedrigem Titer (Style 7581) ist es schwierig, die verarbeitungsbedingten Dicken- und damit Imprägnierungsunterschiede aufzulösen. Hier beträgt der Dickenunterschied der bei optimalen (340°C , 98 s) und ungenügenden (280°C , 15 s) Verarbeitungsbedingungen hergestellten Halbzeuge gerade 2,2%. Demgegenüber beträgt die Änderung der Halbzeugdicke mit steigendem Imprägnierungsgrad bei CF-Geweben mehr als 10%. Aufgrund der niedrigen Permeabilität der dicht gepackten CF-Bündel wird ein Einströmen der thermoplastischen Matrix in die Faserbündel erschwert, so daß bei gleichen Verarbeitungsbedingungen und identischer Matrix die Porosität der CF-Halbzeuge gegenüber den GF-Halbzeugen in diesem Fall sehr viel langsamer reduziert wird. Zusammenfassend läßt sich für die Imprägnierung von Geweben folgendes feststellen:

- Die Imprägnierung der Gewebe erfolgt bei Film-Stacking-Verfahren senkrecht zur Gewebeoberfläche in Dickenrichtung der Halbzeuge. Dabei ist die Reduzierung der Halbzeugdicke ein Maß für den Imprägnierungsfortschritt.
- Aufgrund der Gewebearchitektur kommt es zu dem Phänomen der zeitlich versetzten Makro- und Mikroströme. Der Imprägnierungsvorgang wird dabei energetisch und zeitlich von Mikroströmen innerhalb der Faserbündel dominiert.

- Die Mikroimprägnierung erfolgt durch radiales Einströmen des schmelzflüssigen Thermoplasten in die Faserbündel. Damit läßt sich der Imprägnierungsvorgang mit Modellen abbilden, die transversale Fließvorgänge in porösen Medien beschreiben.
- Zwischen elastischem Gewebe und strömendem Thermoplasten kommt es zu Wechselwirkungen, die die Permeabilität der Verstärkungsstruktur und damit den Fließfrontfortschritt beeinträchtigen.
- Bei einem vollständig imprägnierten und konsolidierten Halbzeug sind keine Lufteinschlüsse mehr zu erkennen. Die residuale Luft wurde vollständig von der thermoplastischen Matrix verdrängt.

3.5 Mechanische Verbundcharakterisierung als Funktion des Imprägnierungsgrades

Ein wichtiger Aspekt zur Beurteilung und Charakterisierung der Imprägnierungsqualität ist die Messung der Festigkeit und Steifigkeit der Halbzeuge. Es ist deshalb folgerichtig anzunehmen, daß bei gleichbleibender Kraft und der infolge mangelhafter Imprägnierung geringeren realen Kontaktfläche zwischen Fasern und Matrix auch die Festigkeit mit abnehmendem Imprägnierungsgrad zurückgeht. Das gleiche gilt analog für die Steifigkeit des Materials. Wie zuvor festgestellt wurde, hat die Prozeßgeschwindigkeit einen entscheidenden Einfluß auf den Imprägnierungsgrad der Halbzeuge. Darüber hinaus hängt die Qualität der Imprägnierung auch von der Temperaturführung entlang der Prozeßrichtung ab. Daher ist es möglich, sowohl durch unterschiedliche Prozeßgeschwindigkeiten bei gleichbleibenden Temperatureinstellungen als auch umgekehrt den Imprägnierungsgrad der Verstärkung zu regeln.

Aufgrund der Abhängigkeit zwischen Imprägnierungsgrad und Verarbeitungsbedingungen wurden deshalb eine Temperierung der HTZ von 280, 310 und 340°C und vier Prozeßgeschwindigkeiten von 0,4 bis 1,6 m/min gewählt. Ergebnis ist eine 3 x 4-Temperatur-Zeit-Prozeßmatrix, die es erlaubt, die Abhängigkeit der Materialeigenschaften von der Verweilzeit bei unterschiedlicher Prozeßtemperatur oder umgekehrt zu untersuchen.

Tabelle 3.5: 3 x 4-Temperatur-Zeit-Prozeßmatrix (T_{ist}/t_n)

T_{HTZ} [°C]	v [m/min]			
	0,4	0,8	1,2	1,6
340	340°C/98 s	325°C/43 s	300°C/25 s	280°C/15 s
310	310°C/95 s	300°C/41 s	280°C/20 s	—
280	280°C/83 s	268°C/32 s	—	—

Die Untersuchung der verarbeitungsbedingten Materialeigenschaften wurde an GF-Halbzeugen des Typs 7581-PA 6.6 durchgeführt. Bei den verwendeten Geweben handelt es sich um ein mit einem kommerziell erhältlichen Finishsystem ausgerüstetes Atlas 1/7 Glasfilamentgewebe (US-Styles 7581, EC-9, 68 tex) mit einem Flächengewicht von 296 g/m². Als Matrixmaterial wurden verschiedene niedrigviskose PA 6.6-Typen in Folienform mit einer Dicke von 100 µm eingesetzt. Hierbei handelte es sich um die Typen A, B und C (vgl. Tabelle 2.1), die sich hin-

sichtlich der Morphologie und der Ausrüstung unterscheiden. Unter Verwendung der Film-Stacking Technik wurden insgesamt 4 Gewebelagen und 5 Folienbahnen alternierend kombiniert, wodurch sich ein Laminat mit einer Dicke von 1 mm und einem Fasergehalt von ca. 50 Vol.-% ergibt. Der Konsolidierungsdruck wurde mit 25 bar gewählt.

Zur Untersuchung des Werkstoffverhaltens stehen prinzipiell verschiedene mechanische Prüfungen zur Verfügung. Eine Analyse der verschiedenen Meßverfahren bezüglich des Auflösungsvermögens zur Identifikation von Imperfektionen, der Reproduzierbarkeit und des Zeitaufwandes ergab, daß die Biegeeigenschaften äußerst sensibel auf die Imprägnierungsqualität reagieren [48,49,72]. Zur Spiegelung der verarbeitungsbedingten Eigenschaften und zur Verdeutlichung des Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhaltens der Halbzeuge hat es sich deshalb bewährt, die Materialien mittels einer 3-Punkt-Biegeprüfung zu charakterisieren. Diese kann sowohl

- statisch- als auch
- dynamisch-mechanisch

in Abhängigkeit der Prüftemperatur und -frequenz erfolgen.

Die *statischen Biegeeigenschaften* dünner Organobleche ($d < 1,5$ mm) wurden deshalb in einer modifizierten 3-Punkt-Biegeprüfung ermittelt. In Anlehnung an ISO 178 und EN 63 wurde das Verhältnis von Auflagerabstand zu Materialdicke so gewählt, daß der Schubanteil möglichst gering ist. Die Proben wurden deshalb mit einem Auflagerabstand von $32d$, das entspricht einem Abstand der Auflagerfinnen von 32 mm bei 1 mm Halbzeugdicke bzw. 40 mm bei 1,25 mm und einer Probenbreite von 25 mm geprüft. Die Ermittlung der Biegeeigenschaften erfolgte auf einer Zwick-Universalprüfmaschine Typ 1474 bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min unter Normalklima (23°C, 50% r.F.). Die Biegesteifigkeit wurde nach ISO 178 zwischen 0,05% und 0,25% Dehnung bestimmt.

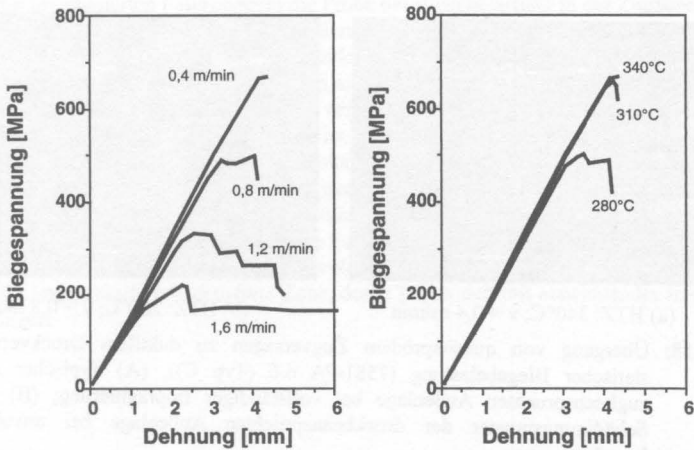
Thermoplastische Verbundwerkstoffe zeigen in Abhängigkeit der Beanspruchungstemperatur und -art ein ausgeprägtes viskoelastisches Verhalten, wobei die auftretenden Deformationen sowohl elastischer (reversibler) als auch viskoser (plastisch, irreversibel) Natur sind. Darüber hinaus ändern sich die Eigenschaften nicht gleichmäßig mit der Temperatur, so daß schon geringe Temperaturerhöhungen zu erheblichen Eigenschaftsveränderungen führen können. Verantwortlich hierfür sind verschiedene Zustandsbereiche (energieelastisch, entropieelastisch, viskos), die die spezifische temperatur-, zeit- und geschwindigkeitsabhängige Materialcharakteristik beschreiben.

Zur Untersuchung dieses Verhaltens in Abhängigkeit des Imprägnierungsgrades wurden *dynamisch-mechanische Messungen der Biegeeigenschaften* von 7581-PA 6.6 (Typ C) Halbzeugen (Dicke: 1 mm; Faseranteil: 50 Vol.-%) durchgeführt. Pro Prozeßvariante wurden jeweils 2 bis 3 Proben in den Abmessungen von 52×15 mm² aus der Mitte der Halbzeugplatten entnommen und in einer DMTA-Prüfanlage (Gabo Qualimeter Eplexor 150N, Ahlden) einer kraftge-regelten, sinusförmigen erzwungenen Biegebelastung unterworfen. Ausgehend von einer statischen Vorlast von 40 ± 1 N wurde eine dynamische Last von 20 ± 1 N bei einer Prüffrequenz von 10 Hz aufgebracht und die Temperatur linear um 1 K/min von -100 °C auf 250°C erhöht. Der Auflagerabstand in der 3-Punkt-Biegekonfiguration wurde aufgrund der Abmessungen der Probenkammer mit 30 mm gewählt wodurch sich für die Proben ein Stützweiten/Dicken-Verhältnis von 30:1 (Dicke: 1 mm) ergibt. Die Reaktion des Prüfkörpers auf die Beanspruchung

wurde aufgenommen und die Elastizität und die Dämpfung des Materials bestimmt. Bei viskoelastischen Werkstoffen beschreibt die Elastizität den Anteil der im Material gespeicherten Energie, während die Dämpfung den Verlust an Steifigkeit durch irreversible Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme reflektiert. Aus dem gemessenen Speichermodul E' und Verlustmodul E'' bestimmt sich der Dämpfungsfaktor $\tan\delta$ mit $\tan\delta = (E'')/(E')$, der ein Maß für die im Material dissipierte Energie ist. Der komplexe E-Modul E^* mit $E^* = |E' + iE''|$ ergibt sich aus dem Real- und Imaginäranteil E' und E'' . Bei gewebeverstärkten Thermoplasten mit prinzipiell elastischen Fasern, die über eine viskoelastische Grenzfläche in eine viskoelastische Matrix eingebettet sind, wird mechanische Energie deshalb hauptsächlich in der Matrix aber auch in der Grenzfläche in niedere Energieformen umgesetzt. Über das Dämpfungsverhalten lassen sich deshalb Aussagen über die Morphologie [73,74], Relaxation [75], Phasentübergänge und Grenzflächeneffekte [76,77] ableiten.

3.5.1 Statische Biegeprüfung

In Bild 3.17 sind verschiedene Spannungs-Dehnungs Kurven von GF(7581)-PA 6.6 (Typ C) Halbzeugen in Abhängigkeit der Prozeßbedingungen aufgetragen. Es ist offensichtlich, daß die Proben, die bei einer niedrigen Prozeßgeschwindigkeit und hohen Verarbeitungstemperaturen hergestellt wurden, aufgrund der vollständigen Imprägnierung der Verstärkungstextilien quasi-spröde versagen. Demgegenüber führt ein abnehmender Imprägnierungsgrad zu einem zäheren Materialverhalten.



(a) Verarbeitungstemperatur: 340°C (HTZ) (b) Prozeßgeschwindigkeit: 0,4 m/min

Bild 3.17: Einfluß von Prozeßgeschwindigkeit (a) und Verarbeitungstemperatur (b) auf die Spannungs-Dehnungs Kurve von 7581-PA 6.6 (Typ C) ($\phi_F = 50$ Vol.-%)

Dabei kommt es zu einer verstärkten Dissipation mechanischer Energie in den Mikrokavitäten, so daß mit steigender Porosität des Materials die Festigkeit abnimmt und die Proben bei höherer Dehnung zunehmend schichtweise versagen. Dies ist besonders ausgeprägt bei den Proben, die mit einer hohen Prozeßgeschwindigkeit (1,2 und 1,6 m/min) hergestellt wurden. Der Übergang von quasi-sprödem zu pseudo-plastischem Materialverhalten bei annähernd gleicher Materialdehnung erfolgt zwischen einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 0,4 und 0,8 m/min. Ein vergleichbarer Effekt ist zu beobachten, wenn bei konstanter Imprägnierzeit (83-98 s, vgl. Tabelle 3.5) die Verarbeitungstemperatur in der HTZ von 340°C auf 280°C gesenkt wird. In beiden Fällen kommt es aufgrund der reduzierten Imprägnierzeit bzw. der erhöhten Polymerviskosität zu einer unvollständigen Imprägnierung, die für das duktilere Materialverhalten verantwortlich ist. Verantwortlich hierfür ist ein Versagen der schlecht imprägnierten Gewebelagen in der Druckzone der Probe, wie in Bild 3.18 (b) dargestellt. Die Faserbündel knicken aus und bilden Beulen an der Oberfläche der Biegeprobe, während die in den auf Zug beanspruchten Gewebelagen befindlichen Fasern und Faserbündel nahezu keine prüfungsbedingten Schädigungen aufweisen. Damit wird das Verhalten des Halbzeugs bei Biegebeanspruchung von der Druckfestigkeit der Gewebelagen und damit der Knickfestigkeit der Faserbündel bestimmt. Dieses Schädigungsmuster ist typisch für Halbzeuge, die einen unzureichenden Imprägnierungsgrad aufweisen, da ein nur unvollständig imprägniertes Faserbündel bei Druckbelastung aufgrund der fehlenden Stützwirkung der Matrix zum Ausknicken neigt, während auch nicht imprägnierte Fasern unter Zugbelastung noch einen erheblichen Anteil der Last tragen können.

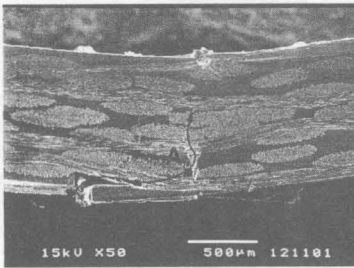
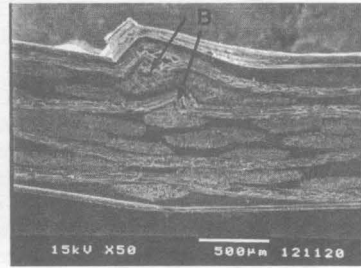
(a) HTZ: 340°C; $v = 0,4$ m/min(b) HTZ: 280°C; $v = 0,8$ m/min

Bild 3.18: Übergang von quasi-sprödem Zugversagen zu duktilem Druckversagen bei statischer Biegebelastung (7581-PA 6.6 (Typ C)); (A) Typischer Anriß der zugbeanspruchten Außenlage bei vollständiger Imprägnierung; (B) Typisches Schädigungsmuster der druckbeanspruchten Außenlage bei unvollständiger Imprägnierung

In Bild 3.19 sind die einzelnen Versagensmechanismen in Abhängigkeit des Imprägnierungsgrades und der Belastungsart gegenübergestellt.

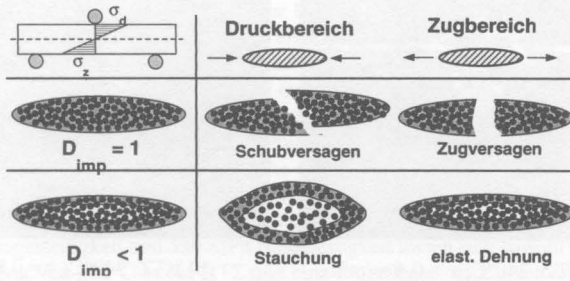


Bild 3.19: Versagensmechanismus in Abhängigkeit des Imprägnierungsgrades und der Belastungsart

Dieser spezifische Versagensmechanismus ist darauf zurückzuführen, daß, wie in den vorhergehenden Kapiteln erläutert wurde, die thermoplastische Matrix radial in die Faserbündel einströmt und daher bei unzureichender Imprägnierung der Mikrodomänen ein nicht imprägnierter Bereich im Zentrum des Garns verbleibt, der als Schwachstelle das Versagen des Verbundes beschleunigt. Zur Verdeutlichung dieses Verhaltens ist in Bild 3.20 eine Sequenz von Bruchflächen nach Biegebelastung verschiedener bei unterschiedlichen Prozeßbedingungen hergestellter 7581-PA 6.6 (Typ C) Halbzeuge aufgezeigt. Während bei Halbzeugen mit vollständig imprägnierten Faserbündeln die Probe bei Biegebelastung in der Zugzone versagt, ist bei Materialien mit schlechterer Imprägnierung im Bereich der Druckzone die Ausbildung von Mikrokavitäten im Zentrum der Faserbündel zu erkennen. Diese Ausknickungen und Stauchungen sind für die Ausbildung von Beulen an der Oberseite der Materialproben verantwortlich. Die vollständig imprägnierten Proben versagen nicht im Bereich der Druckzone wie in Bild 3.18 (a) und Bild 3.20 (b) zu erkennen ist. Hier zeigen die Faserbündel auch nach Biegebelastung einen guten Zusammenhalt; Mikrokavitäten im Inneren sind nicht festzustellen. Die Ausbildung dieses Versagensmusters wird wesentlich durch die Prozeßgeschwindigkeit und auch durch die Verarbeitungstemperatur bestimmt, wobei mit abnehmender Imprägnierzeit der Anteil der Mikrokavitäten zunimmt und die Faserbündel zu einem stärkeren Ausknicken neigen. Nach Ausbildung der Mikrokavität verbleibt in der Randschicht des Faserbündels eine vollständig imprägnierte schadensfreie Zone, deren Dicke sich mit abnehmender Imprägnierzeit verringert.

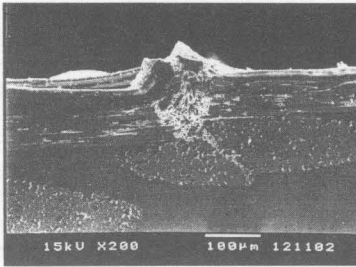
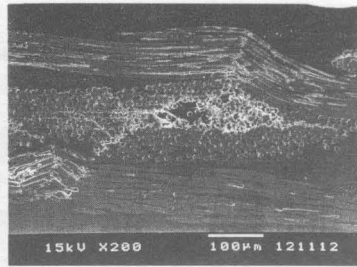
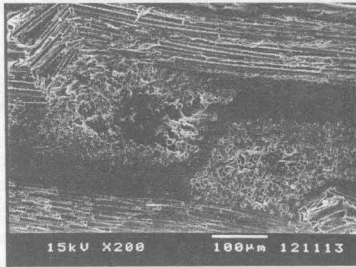
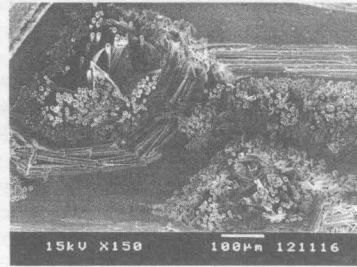
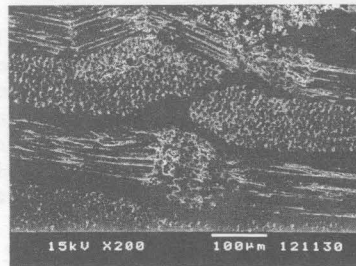
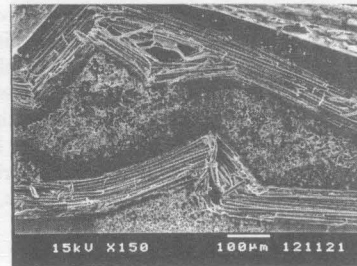
(a) HTZ: 340°C; $v = 0,4$ m/min(b) HTZ: 340°C; $v = 0,8$ m/min(c) HTZ: 340°C; $v = 1,2$ m/min(d) HTZ: 340°C; $v = 1,6$ m/min(e) HTZ: 280°C; $v = 0,4$ m/min(f) HTZ: 280°C; $v = 0,8$ m/min

Bild 3.20: Schadensmuster innerhalb der Faserbündel im Bereich der Druckzone bei Biegebelastung (7581-PA 6.6 (Typ C))

Zusammenfassend sind in Bild 3.21 die statischen Biegeeigenschaften der Halbzeugtype 7581-PA 6.6 (Typ C) in Abhängigkeit der Prozeßgeschwindigkeit und der Verarbeitungstemperatur dargestellt. Dabei gilt, daß die bei einer Prozeßgeschwindigkeit von $v = 0,4$ m/min und einer Verarbeitungstemperatur von $T_{HTZ} = 340^\circ\text{C}$ hergestellten Halbzeuge vollständig imprägniert und konsolidiert sind und so die maximal erreichbaren Biegefestigkeit und -steifigkeit dieser

Halbzeugtype repräsentieren. Durch mangelhafte Imprägnierungsqualität infolge abnehmender Verarbeitungstemperaturen und steigender Prozeßgeschwindigkeit können die Materialeigenschaften jedoch bis auf 80% der maximal erzielbaren Biegesteifigkeit und sogar bis auf nur 30% der maximal erreichbaren Biegefestigkeit abfallen, wobei die Biegefestigkeit sensibler auf Imprägnierungsunterschiede reagiert als die Biegesteifigkeit. Im Vergleich dazu sind bei dieser Halbzeugtype durch Messungen der resultierenden Halbzeugdicke kaum Rückschlüsse auf die Imprägnierungsqualität möglich. Qualitätsunterschiede werden erst durch die mikroskopische Untersuchung und die mechanische Charakterisierung sichtbar. Darüber hinaus ist ein weiterer wichtiger verarbeitungsrelevanter Aspekt in Bild 3.21 dargestellt. Vergleichbare Halbzeugqualitäten (identischen Eigenschaften, gleichartigen Versagensmechanismen) mit z.B. 25 GPa Biegesteifigkeit und 530 MPa Biegefestigkeit lassen sich sowohl durch eine Temperatureinstellung von 280°C in der HTZ und eine Prozeßgeschwindigkeit von 0,4 m/min als auch durch eine Kombination von 340°C und 0,8 m/min herstellen. Der Vergleich des individuellen Beitrags der Verarbeitungstemperatur und der Prozeßgeschwindigkeit zur Halbzeugqualität zeigt, daß im gewissen Rahmen eine reduzierte Imprägnierzeit mit einer Verbesserung der Fließfähigkeit der Matrix durch Erhöhung der Verarbeitungstemperatur kompensiert werden kann.

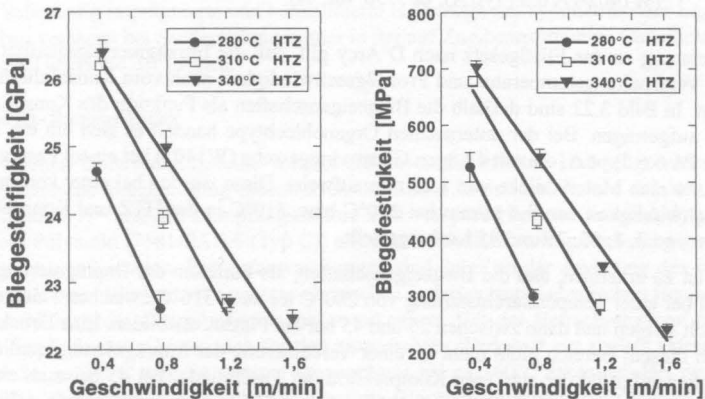


Bild 3.21: Statische Biegeeigenschaften eines GF-Gewebe-PA 6.6 (7581-PA 6.6 (Typ C), $\phi_F = 49$ Vol.-%) Halbzeugs in Abhängigkeit der Prozeßbedingungen (160-HTZ-250-40°C, $v = 0,4$ bis 1,6 m/min, 25 bar)

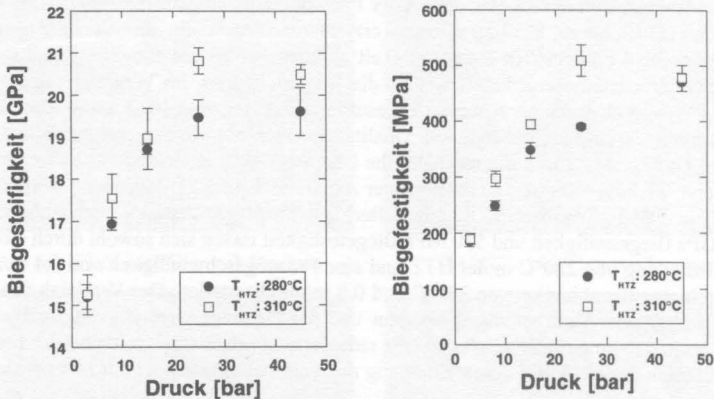


Bild 3.22: Statische Biegeeigenschaften in Abhängigkeit des Konsolidierungsdrucks (W1402-PA 6.6 (Typ A); $\phi_F = 50$ Vol.-%)

In Anlehnung an das Fließgesetz nach D'Arcy gilt, daß die Imprägnierungsqualität bei konstanter Verarbeitungstemperatur und Prozeßgeschwindigkeit auch vom Konsolidierungsdruck abhängt. In Bild 3.22 sind deshalb die Biegeeigenschaften als Funktion des Konsolidierungsdrucks aufgetragen. Bei der untersuchten Organoblechtype handelt es sich um ein Halbzeug mit der PA 6.6 Type A, die mit 4 Lagen Glasrovinglebe (W1402) bei einem Fasergehalt von 50 Vol.-% eine Materialdicke von 1,23 mm aufweist. Diese wurden bei einer konstanten Prozeßgeschwindigkeit von 0,4 m/min bei 280°C bzw. 310°C in der HTZ und Konsolidierungsdrücken von 3, 8, 15, 25 und 45 bar hergestellt.

Dabei ist zu erkennen, daß die Biegeeigenschaften, als Funktion der Imprägnierungsqualität, sowohl bei einer Temperatureinstellung von 280°C als auch 310°C zwischen 3 und ca. 25 bar drastisch steigen und dann zwischen 25 und 45 bar ein Plateau ausbilden. Eine Druckerhöhung führt in diesem Bereich nicht mehr zu einer Verbesserung der Imprägnierungsqualität, verursacht aber aufgrund der stärkeren Kompression der Faserbündel bei 45 bar zum einen einen höheren Strömungswiderstand innerhalb des Faserbündels und verändert die lokale Faser-Matrix Verteilung des Halbzeugs im Vergleich zu Materialien, die bei geringeren Drücken konsolidiert wurden. Wird der Druck weiter gesteigert, kommt es an den Kreuzungspunkten der Schuß- und Kettfäden zum Bruch der Filamente, so daß trotz vollständiger Imprägnierung die mechanischen Werte wieder zurückgehen.

Zusammenfassend können für den Komplex der verarbeitungsbedingten statischen Eigenschaften folgende Aussagen getroffen werden:

- Durch entsprechende Wahl der Verarbeitungsparameter Temperatur, Zeit und Druck kann die Imprägnierungsqualität definiert eingestellt werden. Vollständig imprägnierte Materialien sind dann gefordert, wenn das maximale Steifigkeits- und Festigkeitspotential eines Werkstoffs ausgeschöpft werden soll. Demgegenüber ist eine

unvollständige Imprägnierung von tragenden Strukturen, die z.B. durch Hochgeschwindigkeits-Impacts belastet werden, aufgrund des höheren Energieabsorptionsniveaus deutlich günstiger.

- Zwischen den Verarbeitungsparametern besteht eine interdependente Beziehung. So kann z.B. eine reduzierte Imprägnierzeit durch Erhöhung der Verarbeitungstemperatur kompensiert werden. Diese Beziehung gilt nur innerhalb bestimmter Grenzen, die durch die Temperaturbeständigkeit der Matrix oder die Druckfestigkeit der textilen Verstärkungen definiert ist.
- Die Biegefestigkeit reagiert sensibler auf Imprägnierungsunterschiede als die Biegesteifigkeit.
- Bei unzureichender Imprägnierung der Mikrodomänen verbleibt im Zentrum der Faserbündel ein nicht imprägnierter Bereich, der als Schwachstelle das Versagen des Verbundes begünstigt.
- Eine ungenügende Imprägnierungsqualität ist für das Phänomen der Beulenbildung an der Oberseite der Biegeproben verantwortlich. Dieser charakteristische Effekt wird durch Versagen der im Druckbereich befindlichen Gewebelagen infolge Stauchung und Ausknickung der Faserbündel verursacht.
- Vollständig imprägnierte und konsolidierte Halbzeuge mit symmetrischem Lagenaufbau versagen bei Biegeprüfung immer in der auf Zug beanspruchten Gewebelagen an der Unterseite der Proben.

3.5.2 DMTA-Biegeprüfung

In einer zweiten Untersuchungsreihe wurden die zuvor diskutierten Halbzeuge einer dynamisch-mechanischen Biegeprüfung unterworfen. In Bild 3.23 ist der Verlauf des komplexen Biege E-Moduls E^* und des Dämpfungsfaktors $\tan\delta$ von preßfrischem (as-molded) gewebeverstärktem Polyamid (7581-PA 6.6 (Typ C)) mit unterschiedlichem Imprägnierungsgrad über der Temperatur aufgetragen. Phasenumwandlungen sind dabei an der Änderung des komplexen E-Moduls beim Wechsel vom energie-elastischen in den entropie-elastischen Bereich bzw. an der Ausbildung der Dämpfungsmaxima zu erkennen. Bei der Betrachtung von $\tan\delta$ als Funktion der Temperatur lassen sich für den untersuchten Werkstoff ein starkes Dämpfungsmaximum bei ca. 50°C und ein weniger ausgeprägtes bei ca. -60°C erkennen. Bei dem Peak bei ca. 50°C (α -Relaxation) handelt es sich um die Glasübergangstemperatur von PA 6.6, bei der die Van-der-Waals Bindungen zwischen den Hauptketten der amorphen Phasen versagen, während der β -Peak bei ca. -60°C auf die Mobilität dipolarer $-NH_2$ und $-OH$ Endgruppen zurückzuführen ist [78].

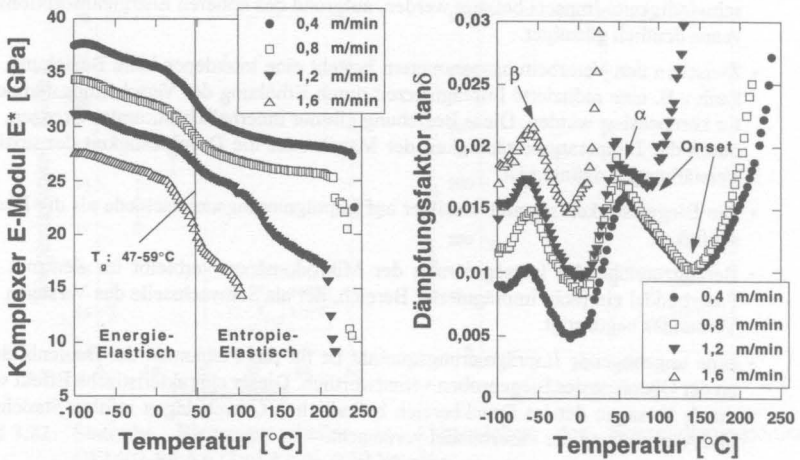


Bild 3.23: Charakteristische DMTA-Spektren von 7581-PA 6.6 (as-molded) in Abhängigkeit der Prozeßgeschwindigkeit bei 160-340-250-40

In Bild 3.23 ist ein systematischer Einfluß der Qualität der Mikroimprägnierung auf das dynamische Verhalten bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur der PA 6.6-Matrix im energie-elastischen Bereich sowie oberhalb im entropie-elastischen Bereich zu erkennen. So führt eine gute Mikroimprägnierung zu einer höheren Steifigkeit, was auch schon im Hinblick auf das statisch-mechanische Verhalten bei Raumtemperatur durch 3-Punkt-Biegeversuche nachgewiesen wurde. Darüber hinaus ist klar ersichtlich, daß oberhalb der Glasübergangstemperatur die von der Imprägnierungsgüte abhängige Steifigkeit bei unzureichender Benetzung der Fasern mit Matrix mit steigender Temperatur drastisch abnehmen kann (vgl. 0,4 m/min und 1,6 m/min), während im energie-elastischen Bereich sich der Einfluß der Imprägnierungsgüte auf die Steifigkeit durch eine Parallelverschiebung zu niedrigeren komplexen E-Moduli bemerkbar macht. Für das Dämpfungsverhalten lassen sich analoge Tendenzen feststellen. Materialvarianten mit verbesserter Mikroimprägnierung zeigen deutlich niedrigere Dämpfungsmaxima im Bereich der α - und β -Peaks, wobei der Grad der Energie-dissipation im kryogenen Bereich (β -Peak) stärker ausgeprägt ist im Vergleich zur Glasübergangstemperatur. Die Unterschiede äußern sich neben der Absenkung des $\tan\delta(\beta)$ und $\tan\delta(\alpha)$ -Peaks um durchschnittlich 0,004 bzw. 0,0025 auch in einer Verschiebung des Glasübergangs der thermoplastischen Matrix hin zu höheren Temperaturen bei zunehmendem Imprägnierungsgrad. Für die untersuchten Materialien (as-molded) wurde so ein Glasübergangsbereich zwischen 46,8 und 58,8°C gemessen, wobei für die 1,6 m/min-Variante überhaupt keine α -Relaxation festzustellen war. Der starke Einfluß der Imprägnierungsgüte auf das dynamisch-mechanische Verhalten bei Temperaturen oberhalb T_g zeigt sich auch bei Betrachtung des Dämpfungsfaktors. Während bei gut bis sehr gut imprägnierten Systemen der komplexe E-Modul bis zum Beginn des Aufschmelzens der Matrix ein gut ausgebildetes Plateau zeigt und

eine progressive Energiedissipation erst ab ca. 150°C (Onset) gemessen wurde, führt eine schlechtere Benetzung schon bei Temperaturen von weniger als 115°C zu einer signifikanten Erhöhung des Dissipationsanteils, die sich z.B. in einer verstärkten Kriechneigung zeigt.

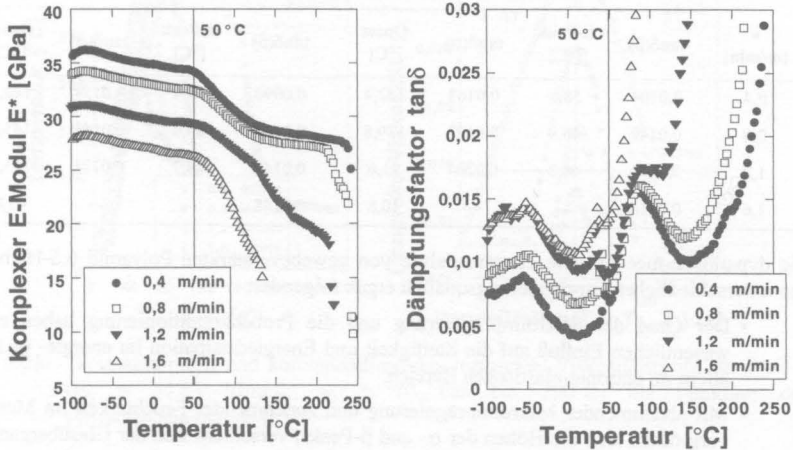


Bild 3.24: Charakteristische DMTA-Spektren von 7581-PA 6.6 (dry as-molded) in Abhängigkeit der Prozeßgeschwindigkeit bei 160-340-250-40

Bild 3.24 zeigt DMTA-Spektren der getrockneten Halbzeuge (dry as-molded). Das Material wurde bei 80°C 24 h getrocknet und anschließend in einem Exikator 3 Wochen konditioniert. Der gemessene Gewichtsverlust betrug durchschnittlich 1,5% gegenüber der nicht konditionierten Probe (as-molded). Auch hier ist für die untersuchten Materialien ein vergleichbarer Einfluß des Imprägnierungsgrades auf den komplexen E-Modul und den mechanischen Verlustfaktor $\tan \delta$ festzustellen. Auffällig ist jedoch, daß der Glasübergang um mehr als 30°C auf Temperaturen von ca. 90°C ansteigt, während die feuchtigkeitsabhängige Höhe der $\tan \delta(\beta)$ und $\tan \delta(\alpha)$ -Peaks erwartungsgemäß durchgehend reduziert wird. Die Beseitigung von dämpfungsaktivem Wasser in den Mikrokavitäten hatte dementsprechend auch große Auswirkungen auf die Energiedissipation im entropie-elastischen Bereich schlecht imprägnierter Proben. Der Beginn der Verbunderweichung im entropie-elastischen Bereich wurde für die 1,6 m/min-Variante um mehr als 30°C und für die 1,2 m/min-Variante um mehr als 20°C erhöht.

In Tabelle 3.6 sind zur besseren Übersicht die Verschiebung der Glasübergangstemperatur, die Änderung der Höhe der $\tan \delta(\beta)$ und $\tan \delta(\alpha)$ -Peaks und der Beginn der Strukturweichung im entropie-elastischen Bereich (Onset) in Abhängigkeit des Imprägnierungsgrades aufgelistet.

Tabelle 3.6: Einfluß der Konditionierung und Prozeßbedingungen auf die Dämpfungsmaxima

v [m/min]	As-Molded				Dry As-Molded			
	$\tan\delta(\beta)$	α -Peak [°C]	$\tan\delta(\alpha)$	Onset [°C]	$\tan\delta(\beta)$	α -Peak [°C]	$\tan\delta(\alpha)$	Onset [°C]
0,4	0,0104	58,8	0,0163	142,4	0,0090	91,4	0,0154	148,5
0,8	0,0149	46,9	0,0192	139,8	0,0104	89,0	0,0161	145,6
1,2	0,0174	46,8	0,0204	91,6	0,0141	88,7	0,0174	115,8
1,6	0,0216	—	—	10,6	0,0148	—	—	43,8

Die dynamisch-mechanische Thermoanalyse von gewebeverstärkten Polyamid 6.6-Halbzeugen unterschiedlicher Imprägnierungsqualität ergab folgendes:

- Der Grad der Mikroimprägnierung und die Probenkonditionierung haben einen wesentlichen Einfluß auf die Steifigkeit und Energiedissipation im energie- und vor allem im entropie-elastischen Bereich.
- Mit abnehmender Mikroimprägnierung und zunehmender Feuchtigkeit im Material vergrößern sich die Höhen der α - und β -Peaks, verschiebt sich der Glasübergang zu tieferen Temperaturen und zeigt der Verbund ein verstärktes Kriechen im entropie-elastischen Bereich.

3.6 Herleitung einer dimensionslosen Prozeßkonstante

Bei nicht-isothermen Prozessen sind aufgrund der Zusammenhänge von Temperatur und Zeit ($T(t)$) die Parameter Zeit t und Newtonsche Viskosität η_0 mit $\eta_0(T(t))$ nach Gl. (3.2) miteinander gekoppelt. Die Viskosität ist deshalb nicht konstant, sondern ändert sich, im Gegensatz zu isothermen Prozessen, wo Temperatur und Zeit entkoppelt sind, permanent über den gesamten Produktionszyklus. Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Fließfrontfortschritts von den Parametern Zeit, Druck und Matrixviskosität ist es deshalb erforderlich, eine Systematik zu entwickeln, die den nicht-isothermen Verarbeitungsprozeß hinsichtlich der Parameter t und η_0 beschreibt.

Unter Anwendung von Gl. (3.2) kann jedes Temperaturprofil für $T_i > T_m$, T_c bei teilkristallinen Thermoplasten oder $T_i > T_g + 100$ K bei amorphen Thermoplasten in eine korrespondierende Funktion der reziproken Viskosität der thermoplastischen Matrix über der Schmelzeverweilzeit t_n transformiert werden (Bild 3.6).

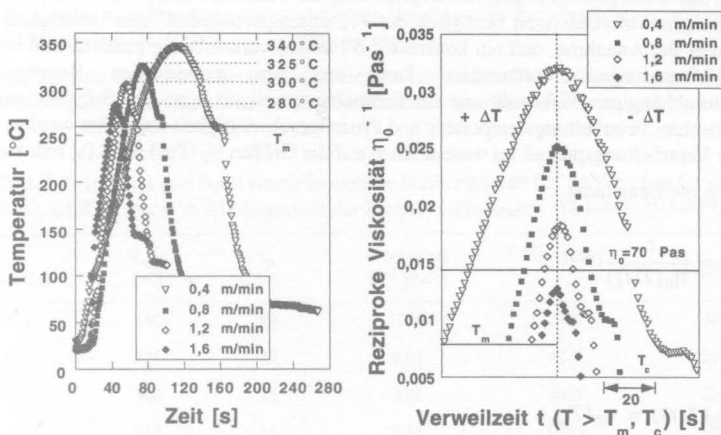


Bild 3.25: Temperaturprofil und korrespondierendes reziprokes Viskositätsprofil für PA 6.6 ($E_0 = 44,83$ kJ/mol; $\eta_0 = 70$ Pas bei 290°C) als Funktion der Prozeßgeschwindigkeit

Mit einer Integration der reziproken Viskosität über der Verweilzeit in den Grenzen $t_0(T_m)$ und $t_n(T_c)$ bei teilkristallinen Thermoplasten ist dann die quantitative Erfassung eines Parameters b (Pa^{-1}) möglich, der den Verarbeitungsprozeß beschreibt:

$$b = \int_{t_0(T_m)}^{t_n(T_c)} \frac{1}{\eta_0(T(t))} dt \quad (3.15)$$

Da aufgrund der noch unzureichenden Berechnungsmodelle und Annahmen zur exakten Vorhersage des Temperaturverlaufs $T(t)$ in Abhängigkeit der Temperaturierung der Heiz- und Kühleinheiten der DBP sowie der Prozeßgeschwindigkeit die Änderung der Verarbeitungstemperatur über der Zeit nicht in Form einer Funktion vorliegt, kann durch numerische Integration der experimentell ermittelten Temperaturprofile der Verlauf der reziproken Viskosität durch eine Summe von isothermen Punkten approximiert werden, so daß

$$b = \sum_{k=0}^n t_k \cdot \frac{1}{\eta_0(T_k)} \quad (3.16)$$

Die resultierende *integrale matrixspezifische Größe* b (**b-Integral**) in Pa^{-1} ist zur Beschreibung des Imprägnierungs- und Verarbeitungsvorganges von besonderer Bedeutung.

(1) Der Einfluß der Verarbeitungsparameter Temperatur und Zeit muß nicht mehr individuell ermittelt werden, sondern kann materialspezifisch als integrale Größe bestimmt werden. Hier-

bei kann das b-Integral als Imprägnierungsleistung des Prozesses interpretiert werden, welche die jeweiligen Aufwendungen bezüglich der Prozeßtemperatur und -geschwindigkeit bilanziert. Unter der Annahme, daß ein konstantes b-Integral verschiedene zeitliche und energetische Aufwendungen repräsentiert, kann aus den individuellen Beiträgen der temperaturabhängigen Viskosität und der Schmelzeverweilzeit dann eine Substitutionsbeziehung zwischen Verarbeitungstemperatur und Prozeßgeschwindigkeit abgeleitet werden. Damit wird der Verarbeitungsprozeß im wesentlichen auf die Größen η_0 (Pas) und t (s) reduziert.

(2) Durch die Beziehung

$$b = \frac{t_n}{\bar{\eta}_0(T(t))} \quad (3.17)$$

mit

$$\bar{\eta}_0(T(t)) = \eta_0(T_{iso}) \quad (3.18)$$

kann aus dem b-Integral ein nicht-isothermer Imprägnierungsprozeß über die Viskosität durch Bestimmung einer äquivalenten isothermen Nullviskosität $\bar{\eta}_0(T(t))$ in einen quasi-isothermen Zustand mit der äquivalenten isothermen Temperatur T_{iso} überführt werden. Für die nicht-isotherme Verarbeitungsbedingung 160-340-250-40 mit 0,4 m/min ergibt sich dann aufgrund der Schmelzeverweilzeit und des resultierenden Temperaturprofils ein äquivalenter isothermer Prozeß mit einer Haltetemperatur $T_{iso} = 304^\circ\text{C}$ und einer Nullviskosität $\eta_0 = 55$ Pas (vgl. Bild 3.26).

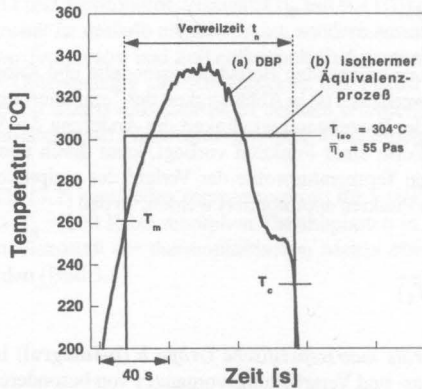


Bild 3.26: Nicht-isothermes Temperaturprofil und äquivalenter isothermer Prozeß nach Gl. (3.18)

Damit sind nicht-isotherme und isotherme Prozesse über das b-Integral miteinander verbunden womit die Analyse der imprägnierungsrelevanten Vorgänge bei der Verarbeitung auf eine anlagenunabhängige Prozeßgröße zurückgeführt werden kann.

In Tabelle 3.7 sind die b-Integrale und äquivalenten isothermen Nullviskositäten und Temperaturen der in Bild 3.25 dargestellten reziproken Viskositätsprofile aufgelistet.

Tabelle 3.7: b-Integral und äquivalente isotherme Nullviskosität für PA 6.6 (Typ C) (70 Pas bei 290°C, 44,83 kJ/mol) in Abhängigkeit der Prozeßbedingungen (160-340-250-40°C)

v [m/min]	T _{max} [°C]	t _n [s]	b-Integral 10 ⁻¹ [Pa ⁻¹]	$\bar{\eta}_0$ [Pas]	T _{iso} [°C]
0,4	340	98	17,92	54,6	305
0,8	325	43	6,93	61,9	297
1,2	300	25	3,06	81,5	281
1,6	280	15	1,48	100,8	269

Nach Gl. (3.15) besteht dann zwischen b-Integral und der Imprägnierungsqualität D_{imp} ein grundlegender Zusammenhang. Bei Fortschreiten des Imprägnierungsvorganges vergrößert sich die Fläche unter der reziproken Viskosität, so daß

$$\int_{t_0}^{t_{i+1}} \frac{1}{\eta_0(T(t))} dt > \int_{t_0}^{t_i} \frac{1}{\eta_0(T(t))} dt \quad (3.19)$$

und somit

$$D_{imp}(b|_{t_0}^{t_{i+1}}) > D_{imp}(b|_{t_0}^{t_i}) \quad (3.20)$$

Damit ist der Wert des b-Integrals proportional zum Imprägnierungsgrad und ermöglicht so eine zeitliche Verfolgung des Imprägnierungsvorganges in Abhängigkeit der Prozeßparameter Temperatur und Zeit. Dabei gilt für eine vollständige Imprägnierung

$$b = \int_{t_0}^{t_a} \frac{1}{\eta_0(T(t))} dt \quad (3.21)$$

Durch Untersuchung des Imprägnierungsverhaltens von Verstärkungsstrukturen kann dann ein b-Integral identifiziert werden, das die zeitlichen und energetischen Prozeßbedingungen beschreibt, die zu einer vollständigen Benetzung der Fasern mit thermoplastischer Matrix führen.

Neben der Viskosität und der zur Imprägnierung zur Verfügung stehenden Zeit wird die Imprägnierungsgeschwindigkeit auch maßgeblich durch den auf das Material applizierten Konsolidierungsdruck beeinflusst. In einem weiteren Schritt wird dann das Integral aus Temperatur und Zeit durch Einbeziehung des Konsolidierungsdrucks P (Pa) erweitert.

$$B = b \cdot P \quad (3.22)$$

Ergebnis ist ein Faktor (**B-Faktor**), der die Prozeßvariablen Zeit und Druck sowie die mit der Temperatur gekoppelte Matrixviskosität zu einer dimensionslosen, matrixspezifischen Prozeßkonstanten zusammenfaßt.

Für zwei hinsichtlich der Parameter Temperatur und Zeit unterschiedliche Verarbeitungsprozesse, die eine gleiche Imprägnierungsqualität des Materials mit $D_{imp1} = D_{imp2}$ sicherstellen, gilt nach Gl. (3.20) mit Gl. (3.22) bei konstanten Verarbeitungsdruck, daß auch der B-Faktor konstant ist, wobei

$$B_1 = B_2 \quad (3.23)$$

und

$$\frac{t_1 \cdot P_1}{\bar{\eta}_{0,1}} = \frac{t_2 \cdot P_1}{\bar{\eta}_{0,2}} \quad (3.24)$$

Prinzipiell gilt, daß mit steigendem Konsolidierungsdruck die Imprägnierungsqualität verbessert wird. Die Verarbeitung bei einem Druck $P_2 > P_1$ und sonst gleichen Verarbeitungsbedingungen mit $b = \text{const.}$ führt deshalb auch zu einer Verbesserung der Imprägnierungsqualität, so daß $D_{imp2} > D_{imp1}$. Damit besteht auch zwischen dem B-Faktor und der Imprägnierungsqualität ein grundlegender Zusammenhang, wobei mit steigendem B-Faktor der Grad der Imprägnierung zunimmt und eine vollständige Imprägnierung durch einen bestimmten B-Faktor erreicht wird.

In Tabelle 3.8 sind die b-Integrale bei verschiedenen Prozeßparametern für die PA 6.6-Typen A und B ($\eta_0 = 70$ (Pas (290°C); $E_a = 44,83$ kJ/mol) und Makrolon 3200 ($\eta_0 = 2210$ (Pas (280°C); $E_a = 90$ kJ/mol) aufgelistet. Durch Erweiterung des b-Integrals mit dem Konsolidierungsdruck (1 bar = 10^5 Pa) nach Gl. (3.22) ergibt sich dann der B-Faktor.

Tabelle 3.8: Nicht-Isotherm: Ermittlung des matrixspezifischen b-Integrals für PA 6.6 und PC in Abhängigkeit der Prozeßbedingungen Temperatur und Geschwindigkeit

PA 6.6 (Typ A, Typ C) 70 Pas (290°C); $E_a=44,83$ kJ/mol, T_m-T_c					PC (Makrolon 3200) 2210 Pas (280°C); $E_a=90$ kJ/mol; $T > 250^\circ\text{C}$				
T_{HTZ} [°C]	v [m/min]	t_n [s]	$\bar{\eta}_0$ [Pas]	b-Integral [10^{-1} Pa $^{-1}$]	T_{HTZ} [°C]	v [m/min]	t_n [s]	$\bar{\eta}_0$ [Pas]	b-Integral [10^{-1} Pa $^{-1}$]
340	0,4	98	55	17,92	390	0,4	106	193	5,49
	0,8	43	62	6,94		0,8	50	329	1,53
	1,2	25	82	3,07		1,2	31	981	0,32
	1,6	15	101	1,49		350	0,2	225	323
310	0,4	95	70	13,62	350	0,4	106	415	2,56
	0,8	41	80	5,11		0,8	49	720	0,68
	1,2	20	97	2,05		1,2	28	1299	0,22
280	0,4	83	94	8,85	300	0,2	184	1021	1,80
	0,8	32	106	3,03		250	0,2	109	4477

Im Vergleich dazu kann die Berechnung des B-Faktors mit $B = b \cdot P$ eines isothermen Prozesses einfach mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung zur Berechnung der Viskosität bei einer bestimmten Temperatur und einer angenommenen Scherrate von $\dot{\gamma} \sim 0$ nach Gl. (3.2), dem unabhängigen Parameter Verweilzeit t_n und dem applizierten Druck P erfolgen.

Tabelle 3.9: Isotherm: Ermittlung des matrixspezifischen b-Integrals für PC in Abhängigkeit der isothermen Haltetemperatur und -zeit

PC (TP) 221 Pas (300°C); $E_a=90,1$ kJ/mol				PC (Makrolon 3200) 2210 Pas (280°C); $E_a=90$ kJ/mol			
T_{iso} [°C]	t [s]	η_0 [Pas]	b-Integral [10^{-1} Pa $^{-1}$]	T_{iso} [°C]	t [s]	η_0 [Pas]	b-Integral [10^{-1} Pa $^{-1}$]
325	120	100	11,96	325	120	500	2,40
300	180	221	8,14	300	180	1111	1,62
275	180	527	3,44	275	180	2646	0,68
275	60	527	1,14	275	60	2646	0,23

4. ANALYSE DES IMPRÄGNIERUNGS- UND KONSOLIDIERUNGSVERHALTENS

4.1 Modelle zur Berechnung der transversalen Permeabilität

Aus der Änderung der Materialdicke $H_i - H_a$ mit dem B-Faktor ergibt sich ein Maß für den Fließfrontfortschritt h in Gl. (3.7), wobei die Proportionalität zwischen diesen Größen durch die Permeabilität K der Verstärkung beschrieben wird, so daß

$$h^2 \sim K \cdot B \quad (4.1)$$

Zur Berechnung z.B. der notwendigen Imprägnierzeit t_a in Abhängigkeit des maximalen Fließwegs sowie Temperatur und Druckbedingungen nach Gl. (3.7) ist jedoch die Kenntnis der transversalen Permeabilität K der Verstärkung von entscheidender Bedeutung. Ist diese bekannt, so kann durch entsprechende Kontrolle der Parameter $\eta_0(T)$, t und P mit $B = \text{const.}$ jeder Verarbeitungsprozeß innerhalb der jeweils gültigen Grenzen hinsichtlich der Parameter optimiert werden. Dabei tritt jedoch das Problem auf, daß sowohl die Funktion zwischen B-Faktor und Fließweglänge h , also ein Maß für die Permeabilität der Verstärkungen, als auch die gültigen Randbedingungen innerhalb derer eine substitutionale Beziehung der Parameter Temperatur, Verarbeitungszeit und Konsolidierungsdruck mit $B = \text{const.}$ zulässig ist, nicht bekannt sind.

4.1.1 Kapillarmodell nach Kozeny-Carman

Kozeny und Carman [79,80] haben bereits 1927 bzw. 1937 den von D'Arcy aufgestellten empirischen Zusammenhang systematisch erweiterte und die Permeabilität als dimensionslosen Term K/r^2 ausgedrückt, wobei r der durchschnittliche Radius der Partikel innerhalb des isotropen porösen Mediums ist. Kozeny schlägt zur Beschreibung des Fließverhaltens das sog. Kapillarmodell vor. Dieses Modell geht von der Annahme aus, daß das Fließen von newtonschen Flüssigkeiten durch ein poröses Medium der Dicke h über parallele aber nicht notwendigerweise gerade verlaufende Kapillaren der Länge $h_e > h$ mit konstantem Querschnitt erfolgt. Das Verhältnis von tatsächlichem Fließweg durch eine Kapillare der Länge h_e und der Dicke des porösen Materials h wird durch den Faktor

$$K_1 = \frac{h_e}{h} \quad \text{wobei} \quad \frac{dP}{h} = K_1 \cdot \frac{dP}{h_e} \quad (4.2)$$

ausgedrückt, der den tatsächlichen Druckverlust innerhalb einer Kapillare der Länge h_e um den Faktor K_1 auf die Dicke des porösen Mediums normiert. Zur Berücksichtigung nicht-kreisförmiger Kapillarquerschnitte wurde das Modell um den sog. *hydraulischen Radius* erweitert, der den Zusammenhang zwischen der Größe der Kapillaren und der Größe der im Granularbett vorhandenen Partikel beschreibt. Zur Beschreibung der Geometrie des porösen Mediums führt Kozeny einen Formfaktor K_0 ein, der für kreisförmige Kapillarquerschnitte mit $K_0 = 2$ angegeben ist. Carman erweiterte Kozeny's Ansatz zusätzlich noch durch Einbeziehung der spezifi-

schen Oberfläche der Partikel. Die Permeabilität K als Funktion des Volumenanteils der sphärischen Partikel v_f , des Partikelradius r und der Kozeny-Carman Konstanten $K_0 K_1^2$ berechnet sich dann mit

$$\frac{K}{r^2} = \frac{1}{9K_0 K_1^2} \cdot \frac{(1-v_f)^3}{v_f^2} \quad (4.3)$$

wodurch

$$\bar{v} = \frac{r^2}{9K_0 K_1^2} \cdot \frac{(1-v_f)^3}{v_f^2} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{dP}{dh} \quad (4.4)$$

Carman zeigte durch umfangreiche Untersuchungen, daß $K_0 K_1^2$ für isotrope Schüttungen tatsächlich eine Konstante mit $K_0 K_1^2 = 5$ ist, wobei der Formfaktor K_0 mit 2,5 angegeben wird.

4.1.2 Anisotropes Kapillarmodell - Permeabilität von Faserbündeln

Durch ihre grundlegenden Arbeiten schufen Kozeny und Carman eine allgemein akzeptierte Methodik zur Ableitung der Permeabilität aus der Geometrie des porösen Mediums, die uneingeschränkt zur Berechnung der Strömung von newtonschen Flüssigkeiten in makroskopisch isotropen Kugelschüttungen eingesetzt werden kann.

Traditionell wurde daher versucht, diesen Ansatz auch zur Ermittlung des Fließfrontfortschritts von Kunststoffen zwischen und innerhalb der Faserbündel anzuwenden [81]. Unter Berücksichtigung des hydraulischen Radius r_h

$$r_h = \frac{r_f}{2} \cdot \frac{1-v_f}{v_f} \quad (4.5)$$

für eine Anordnung von Zylindern mit dem Radius r_f und Volumenanteil v_f sowie $K_0 K_1^2 = k$ kann dann Gl. (4.4) in der allgemein bekannten Form

$$\bar{v} = \frac{r_f^2}{4k} \cdot \frac{(1-v_f)^3}{v_f^2} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{dP}{dh} \quad (4.6)$$

geschrieben werden.

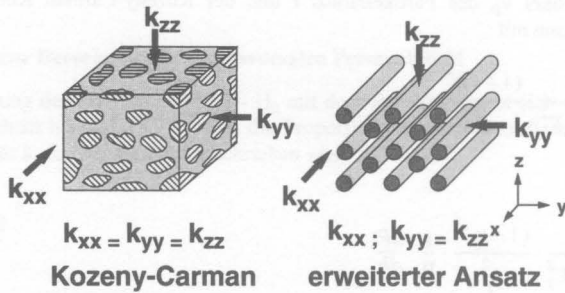


Bild 4.1: Richtungsabhängigkeit der Kozeny-Carman Konstanten durch anisotrope Effekte

Im Gegensatz zur isotropen Schüttung, deren Fließwiderstand in alle Richtungen gleich ist, muß beim Durchströmen von Faserbündeln zwischen Fließvorgängen parallel (longitudinal) und senkrecht (transversal) zur Faser unterschieden werden. Die Permeabilität unter Berücksichtigung anisotroper Effekte kann deshalb nach [81] als symmetrischer Tensor 2. Ordnung mit

$$K_{ij} = \frac{r_f^2}{4} \cdot \frac{(1 - v_f)^3}{v_f^2} \begin{bmatrix} (k_{xx})^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & (k_{yy})^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & (k_{zz})^{-1} \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

beschrieben werden (Bild 4.1). Infolge transversaler Isotropie des Faserbetts mit $k_{yy} = k_{zz}$ beinhaltet der Permeabilitätstensor nur zwei unterschiedliche Terme, so daß bei der Betrachtung von Fließvorgängen in Faserbündeln qualitativ zwischen longitudinaler Permeabilität in Faserrichtung K_{xx} und transversaler Permeabilität senkrecht zur Faserrichtung K_{zz} unterschieden werden kann. Der maximale Faservolumengehalt v_f ergibt sich aus der Art der Faseranordnung. Dieser beträgt bei quadratischer Packung

$$v_{fquad} = \frac{\pi}{4} = 0,785 \quad \begin{matrix} \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \end{matrix} \quad \text{quadratische Packung} \quad (4.8)$$

und bei hexagonaler Packung

$$v_{fhex} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0,907 \quad \begin{matrix} & \bullet & \\ \bullet & & \bullet \\ & \bullet & \end{matrix} \quad \text{hexagonale Packung} \quad (4.9)$$

Jedoch ist die Berechnung der richtungsabhängigen Permeabilität nach dieser Methodik nicht unproblematisch, da nur der hydraulische Radius angepaßt, aber die andersartige Geometrie

der Fließkanäle in Faserbündeln im Vergleich zu isotropen porösen Materialien nicht berücksichtigt wird. Die Kozeny-Carman Konstante wird nicht als Produkt von $K_0 K_1^2$ verstanden, sondern jeweils an die experimentellen Ergebnisse angepaßt, obwohl der Faktor für eine gegebene Geometrie tatsächlich eine Konstante sein sollte. In der Literatur werden deshalb Einflüsse des Faservolumenanteils [82,83], der durchströmenden Flüssigkeit [83,84,85], der Fasertypen [82] und des Druckgradienten [83] teilweise kontrovers diskutiert. Dies steht im Gegensatz zum ursprünglichen Ansatz, der eigentlich davon ausgeht, daß die Kozeny-Carman Konstante unabhängig von diesen Einflußgrößen sein sollte.

Prinzipiell gilt, daß der Fließwiderstand senkrecht zur Faser sehr viel größer ist als parallel zur Faser. Lam und Kardos [84] wiesen experimentell unter Anwendung von Gl. (4.6) und Gl. (4.7) nach, daß für unidirektionale Kohlenstofffaserbündel mit einer Packungsdichte zwischen 0,5 und 0,75 die transversale Kozeny-Carman Konstante mit $k_{zz} = 11$ anzugeben ist, während der longitudinale Wert bei $k_{xx} = 0,57$ liegt. Darüber hinaus zeigten sie, daß die longitudinale Konstante durch die Oberflächen- und Grenzflächenspannungen bei der Benetzung der Fasern mit Fluiden beeinflusst wird, wodurch sich für Wasser $k_{xx} = 0,68$ und für Siliconöl $k_{xx} = 0,35$ ergibt. Die Schwankungen für das parallele Fließen zur Faser verdeutlichen sehr anschaulich, daß allein durch Grenzflächeneffekte, die im klassischen Kapillarmodell überhaupt nicht vorgesehen sind, schon Änderungen der Permeabilität von bis zu 50% berücksichtigt werden müssen. Aufgrund der Untersuchungen ergibt sich ein Verhältnis von transversaler zu longitudinaler Permeabilität von $K_{zz}/K_{xx} \approx 1/19$. Gutowski et al. [85] berichten für unidirektionale Kohlenstofffaserbündel ($v_f = 0,56 - 0,6$) von einem ähnlichen Verhältnis zwischen senkrechtem und parallelem Fließwiderstand ($k_{zz} = 17,9$; $k_{xx} = 0,7$; $K_{zz}/K_{xx} \approx 1/25$).

Neben dem Auftreten von Grenzflächeneffekten liegt eine weitere Einschränkung für die Anwendung des anisotropen Kapillarmodells im Verhalten realer Faserbündel. Während auch in Faserbündeln mit maximaler Packungsdichte noch Fließvorgänge parallel zur Faser stattfinden können, wird der Fließfrontfortschritt senkrecht zur Faser bei Erreichen der maximalen Packungsdichte ($v_f = 0,785$ bzw. $v_f = 0,907$) gestoppt. Gl. (4.7) impliziert im Gegensatz dazu, daß eine Durchlässigkeit der Faserbündel auch für $v_f > 0,907$ mit $K_{ij} \rightarrow 0$ bei $v_f \rightarrow 1$ existiert. Darüber hinaus sind einzelne Fasern in der Lage, transversale Fließvorgänge durch Verschließen der Strömungspfade zu blockieren, obwohl das Faserbündel nicht in der dichtest gepackten Form vorliegt (Bild 4.2). Infolge der statistischen Verteilung der Fasern innerhalb des Faserbündels erhöht sich die Wahrscheinlichkeit von Faserkontakten, die zu dem genannten Effekt führen mit zunehmender Packungsdichte. Deshalb wurde von Gutowski et al. [85] eine weitere Modifikation der Kozeny-Carman Gleichung zur Berechnung der transversalen Permeabilität vorgeschlagen.

$$K_{zz} = \frac{r_f^2}{4k_{zz}} \cdot \frac{\left(\sqrt{\frac{v_a}{v_f}} - 1 \right)^3}{\left(\frac{v_a}{v_f} + 1 \right)}, \text{ wobei } v_f \leq v_a \text{ wegen } K_{zz} \geq 0 \quad (4.10)$$

Hierbei ist v_a der Faservolumengehalt, bei dem sämtliche Strömungspfade durch Fasern blockiert sind und so keine Fließvorgänge senkrecht zur Faser mehr stattfinden können. Diese Pak-

kungsdichte liegt zwischen 0,76 und 0,82, wobei die Kozeny-Carman Konstante in Gl. (4.10) wiederum mit $k_{zz} = 0,2$ bestimmt wurde.

Deshalb stimmen verschiedene Autoren [70,86-88] darin überein, daß aufgrund der Streuung der Aussagen in Wechselwirkung mit anderen Faktoren wie Faservolumengehalt oder Faser-Matrix System die Gültigkeit quantitativer Vorhersagen mit Hilfe des modifizierten Kapillarmodells in Frage gestellt werden muß. Vielmehr muß die Konstante für jede Faser-Matrix Kombination unter Berücksichtigung der Faserwelligkeit und Packungsdichte neu ermittelt werden.

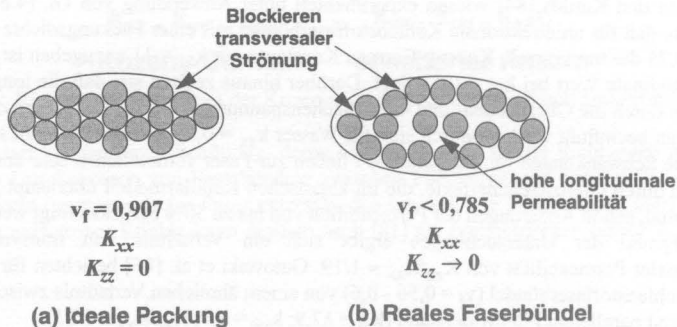


Bild 4.2: Relevanz longitudinaler und transversaler Strömungsvorgänge

Somit bleibt festzustellen, daß das anisotrope Kozeny-Carman Modell transversale Fließvorgänge in Medien mit hoher Packungsdichte nur ungenau abbildet und lediglich durch die Modifikation nach Gutowski eine gute Annäherung gefunden wurde.

4.1.3 Approximations-Modelle

Vielversprechende Lösungen zum Komplex der transversalen Imprägnierung von Fasern finden sich vor allem im Bereich des Chemie-Ingenieurwesens bei der Betrachtung von Strömungsvorgängen quer zu ideal angeordneten Rohrbündeln. Hier ist beispielhaft die Arbeit von Sangani und Acrivos [89,90] zu nennen. Sie behandeln das Problem unter Anwendung der Navier-Stokes-Gleichung als schleichende Strömung (*creeping flow*) eines inkompressiblen und viskosen Fluids durch quadratisch oder hexagonal angeordnete Rohrbündel und berechnen numerisch den Impuls infolge der Kraftwirkung der strömenden Flüssigkeit auf ein zylindrisches Element als Funktion der Packungsdichte v_f . Ergebnis ist ein auf eine Längeneinheit der zylindrischen Elemente bezogener dimensionsloser Fließwiderstand $F/(\eta U)$ mit der Viskosität η und der mittleren Strömungsgeschwindigkeit U , der für quadratische und hexagonale Packungen in [90] für $0,05 < v_f < 0,85$ dokumentiert ist.

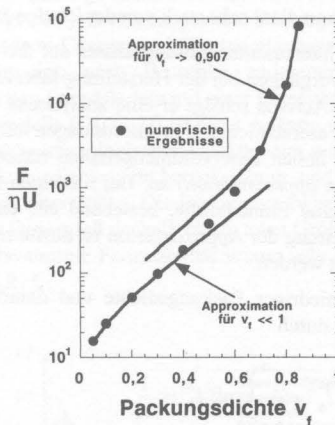


Bild 4.3: Dimensionsloser Fließwiderstand als Funktion der Packungsdichte (hexagonale Anordnung) und analytische Approximation für $v_f \ll 1$, Gl. (4.11), und $v_f \rightarrow 0,907$, Gl. (4.12) [90].

Darüberhinaus bieten sie eine analytische Lösung für $v_f \ll 1$ und $v_f \rightarrow v_{fmax}$ an, wobei für eine hexagonale Packung der dimensionslose transversale Fließwiderstand (vgl. Bild 4.3) mit sehr guter Näherung durch

$$\frac{F}{\eta U} = \frac{4\pi}{\ln v_f^{-1/2} - 0,745 + v_f - \frac{1}{4}v_f^2}, v_f \ll 1 \quad (4.11)$$

und

$$\frac{F}{\eta U} \sim 27(\pi/4)\sqrt{2} \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{v_f}{v_{fmax}} \right)^{1/2} \right\}^{-5/2}, v_f \rightarrow 0,907 \quad (4.12)$$

berechnet werden kann. Gl. (4.12) gilt somit für Anordnungen, deren Packungsdichte den maximalen Wert einer hexagonalen Packung erreichen kann. Der überwiegende Teil des Druckabfalls erfolgt hier beim Durchströmen der sehr engen Spalten zwischen den Zylindern, deren Öffnung bei realen Faserbündeln oft weniger als $1 \mu\text{m}$ beträgt. Diese Form der Gleichung wird deshalb auch als Schmierströmung (*lubrication approximation*) bezeichnet.

Vergleichbare Ansätze finden sich bei Drummond und Tahir [91] sowie Chmielewski et al. [92]. Sangani und Yao [93] haben darüber hinaus beim Vergleich von idealisierten und statistischen Anordnungen von Zylindern gezeigt, daß sich bei $v_f > 0,5$ die transversale Permeabilität

statistisch angeordneter Zylinder im Vergleich zu der einer quadratischen Packung verdoppeln kann und der gemittelte Druckgradient sehr stark von der lokalen Packungsgeometrie abhängt.

Bruschke [94,95] hat diesen interessanten Lösungsansatz auf das Problemfeld der Modellierung von transversalen Fließvorgängen bei der Herstellung faserverstärkter Kunststoffe adaptiert. Analog zu Sangani und Acrivos schlägt er eine analytische Lösung zur Approximation des Fließverhaltens quer zur Faserausrichtung in Anordnungen mit sehr hoher und sehr niedriger Packungsdichte vor. Bei hohen Faservolumengehalten nähert er das Fließverhalten als Schmierströmung (*lubrication approximation*) an. Bei niedrigen Faservolumengehalten werden die Faserbündel durch eine Einheitszelle, bestehend aus einer Faser und umgebender Matrix, abgebildet. Die Herleitung der Approximation ist ausführlich in [94] beschrieben und soll hier nicht näher diskutiert werden.

Für Faseranordnungen mit niedriger Packungsdichte und damit hoher Porosität kann die dimensionslose Permeabilität durch

$$\frac{K}{r_f^2} = \frac{l_e^2}{4} \cdot \left(\ln(l_e) - \frac{3}{4} + l_e^{-2} - \frac{l_e^{-4}}{4} \right) \text{ mit } l_e^2 = \frac{1}{v_f} \quad (4.13)$$

beschrieben werden. Die dimensionslose Permeabilität von Faserbündeln mit niedriger Porosität berechnet sich dann unter Anwendung der Schmierströmungs-Approximation mit

$$\frac{K}{r_f^2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{(1-l_n^2)^2}{l_n^3} \cdot \left(3l_n \cdot \frac{\arctan\left(\sqrt{\frac{1+l_n}{1-l_n}}\right)}{\sqrt{1-l_n^2}} + \frac{1}{2}l_n^2 + 1 \right)^{-1}, \text{ wobei } l_n^2 = \frac{4}{\pi}v_f \quad (4.14)$$

Beide analytischen Lösungen stimmen mit numerischen Berechnungen von Strömungsvorgängen durch idealisierte Faserbündel sehr gut überein. Aufgrund der Bedingung $1-l_n > 0$ und $1-l_n^2 > 0$ ist die Gleichung allerdings nur bis zu einer Packungsdichte von $v_f < 0,785$ gültig. Der Reiz dieses Modells liegt darin, daß zur Bestimmung der transversalen Permeabilität lediglich die Packungsdichte bekannt sein muß, während bei der Modellierung mit anisotropen Kapillarmodellen darüber hinaus noch die Kapillargeometrie bekannt sein muß.

4.1.4 Modellvergleich

Zum Vergleich sind die diskutierten Modelle zur Bestimmung der transversalen Permeabilität in anisotropen, faserigen Materialien in Bild 4.4 grafisch dargestellt. Dabei wurde die dimensionslose Permeabilität K/r^2 als Funktion des Faservolumenanteils mit Hilfe der Modelle nach Kozeny-Carman (Gl. (4.3) mit $K_0 K_1^2 = 5$), Skartsis (Gl. (4.7) mit $k_{zz} = 11$), Gutowski (Gl. (4.10) mit $k_{zz} = 0,2$) und Brusckke (Gl. (4.14)) bestimmt. Hierbei gilt, daß die Berechnung nach Brusckke die Durchlässigkeit der Faserbündel quer zur Faserachse sehr gut abbildet [94].

Ein Vergleich der verschiedenen Modelle zeigt deutlich, daß für Faserbündel mit einem Faservolumenanteil bis zu 0,6 die transversale Permeabilität sowohl mit Kapillarmodellen als auch

mit Approximationsmodellen gut abgebildet werden kann. Bei abnehmender Porosität infolge höherer Packungsdichte zeigt sich jedoch eine gewisse Diskrepanz zwischen den kapillartheoretischen Ansätzen nach Kozeny-Carman und Skartsis einerseits sowie der Gutowski-Modifikation und der Approximation nach Brusckke andererseits. Eine Beschreibung der transversalen Permeabilität von Faserbündeln mit einer Porosität von $< 0,4$ mit Hilfe des einfachen anisotropen Kapillarmodells (Gl. (4.7)) ist nicht zulässig, da dieser Ansatz aufgrund der inhärenten Annahmen die phänomenologischen Effekte beim senkrechten Durchströmen realer Faserbündel mit hoher Packungsdichte nicht berücksichtigt, und so deren Einfluß auf den Strömungswiderstand signifikant unterschätzt. Die Diskrepanz zwischen berechneter und tatsächlicher Permeabilität kann im Extremfall deshalb bis zu zwei Größenordnungen betragen, wobei die nach Kozeny-Carman bestimmte Permeabilität immer sehr viel größer ist, als der experimentell ermittelte Wert [86,87].

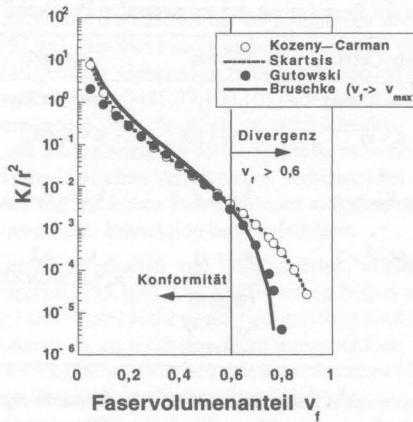


Bild 4.4: Vergleich der Modelle zur Bestimmung der transversalen Permeabilität von Faserbündeln

Die Packungsdichte innerhalb der Faserbündel liegt üblicherweise bei $v_f > 0,6$ bis $0,8$. Vor allem bei Kohlenstoffasern kann sich aufgrund des geringen Filamentradius von $3,5$ bis $4 \mu\text{m}$ die mikroskopische Packung sehr stark einer ideal hexagonalen Packungsform mit $v_f \approx 0,9$ annähern. Eine Modellierung der Imprägnierungsvorgänge nach Kozeny-Carman führt aufgrund der vorliegenden Strömungscharakteristik und der hohen Packungsdichte der Faserbündel zu den bereits erläuterten Problemen. Darüberhinaus bestimmen Skartsis [83], Lam [84] und Gutowski [85] die Permeabilität ausschließlich an unidirektionalen Faserbündeln. Da die Kozeny-Carman Konstanten aufgrund ihrer Abhängigkeit von Fließrichtung, Packungsdichte, Fasertyp und Fluid für bestimmte Faser-Matrix-Kombinationen individuell ermittelt werden müssen, erscheint es fraglich, daß die für unidirektionale Faserbündel empirisch ermittelte Konstante ohne weiteres auch auf gleiche, aber mehr oder minder wellige, orthogonale Fadensysteme mit zudem inhomogener Porosität übertragbar sein sollen. Das anisotrope Kapillar-

dell nach Kozeny-Carman kann deshalb aufgrund der eingeschränkten Gültigkeit zur Beschreibung des Imprägniervorgangs bei der kontinuierlichen Herstellung von textilverstärkten Halbzeugen nicht herangezogen werden.

Der Ansatz nach Gutowski liefert eine sehr gute Übereinstimmung mit dem nach Brusckke, erfordert aber die Kenntnis weiterer packungsspezifischer Daten. Hier wäre ebenfalls zu prüfen, ob die für unidirektionale Faserbündel in Abhängigkeit der Faser-Matrix Kombination empirisch ermittelte Kozeny-Carman Konstante auch auf gleichartige, jedoch in textilen Strukturen in welliger Form vorliegende Faserbündel übertragen werden kann. Demgegenüber ist bei der Annäherung der Permeabilität nach Brusckke nur die Kenntnis der Packungsdichte erforderlich, jedoch nur bis zu einem Wert von 0,785 zulässig, während der Gültigkeitsbereich nach Gutowski von der Wahl von v_a in Gl. (4.10) abhängt.

Tabelle 4.1: Modelle zur Berechnung der transversalen Permeabilität

	Kozeny-Carman	Skartsis	Gutowski	Brusckke
Anwendung	Kugelschüttung		Faserbündel	
Gültigkeit	$0 < v_f$	$0 < v_f < 0,6$	$0 < v_f < v_a$	$v_f \ll 1$ $v_f < 0,785$
Modellparameter	K_0, K_1, v_f, r	k_{ij}, v_f, r	k_{ij}, v_f, v_a, r	v_f, r
Konstanten	$K_0(K_1)^2 = 5$	$k_{zz} = 11$ $k_{xx} = 0,68$ (Wasser) $k_{xx} = 0,35$ (Silikonöl)	$k_{zz} = 0,2$ $v_a = 0,76 \dots 0,82$	

Zur Berechnung der transversalen Permeabilität von Faserbündeln eignet sich das Approximationsmodell nach Brusckke besonders. Einerseits sind zur Berechnung der Durchlässigkeit mit Hilfe dieses Ansatzes nur der Filamentradius und die Packungsdichte erforderlich. Diese Parameter sind anhand von Datenblättern zu den Verstärkungsmaterialien relativ einfach zu ermitteln. Das Modell verzichtet im Gegensatz zu dem Ansätzen nach Kozeny-Carman oder Gutowski auf unsichere und schwierig zu bestimmende Modellkonstanten. Andererseits wird die gesamte mögliche Bandbreite der Porosität von Faserbündeln abgedeckt und gerade im praxisrelevanten Bereich hoher Packungsdichte mit $v_f > 0,6$ eine sehr gute Abbildungsgenauigkeit der transversalen Permeabilität erreicht. Die Modelle nach Kozeny-Carman und Skartsis bzw. Derivaten dieser Modelle genügen nicht diesen Anforderungen an Einfachheit und Genauigkeit und sind deshalb zur Bestimmung des Strömungsverhaltens quer zur Faser nur mit Einschränkungen einsetzbar.

4.2 Permeabilitätsänderung durch fließinduzierte Deformation

4.2.1 Problematik

Die Struktur eines Gewebes wird durch ein voluminöses, faseriges Netzwerk determiniert, welches im mikroskopischen Bereich als Faserbündel und im makroskopischen Bereich als orthogonales Fadensystem vorliegt. Bei der Weiterverarbeitung der Textilien auf einer Doppelbandpresse unter Druck ist dieses Netzwerk einer Kraft in z-Richtung ausgesetzt, die zu einer Komprimierung des von dem Netzwerk belegten Volumens und somit zu einer Erhöhung des Faservolumenanteils führt.

Erste Ansätze zur Beschreibung der transversalen Elastizität von dreidimensionalen Fasergebilden finden sich bei van Wyk [96], der 1946 durch Druckversuche an Wolle das Phänomen der Faserbiegung für das elastische Kompressionsverhalten verantwortlich machte. Seitdem findet diese Thematik einen großen Niederschlag in der einschlägigen Fachliteratur, wobei die Palette von einfachen empirischen Ansätzen bis zu komplexen dreidimensionalen mechanischen Modellen reicht [97,98]. Darüber hinaus unterscheiden sich die verschiedenen Modelle auch hinsichtlich ihrer Zielrichtung. Generell ist zwischen Modellen zur Beschreibung der Elastizität von imprägnierten (*lubricated*) [85,99,100,101] oder nicht imprägnierten (*dry, non-lubricated*) [102,103] Faserbündeln oder Textilien zu unterscheiden. Die Matrix leistet einen entscheidenden Beitrag zur Reduzierung der Reibungskräfte zwischen Fasern bei der Komprimierung und trägt zum viskoelastischen Verhalten des Verbundes bei. Modelle zur Betrachtung des elastischen Verhaltens von trockenen Fasern müssen aufgrund der fehlenden Schmierwirkung der Matrix diese Faser-Faser Interaktion berücksichtigen.

Das transversale Kompressionsverhalten von imprägnierten, unidirektionalen Faserbündeln wurde von Gutowski betrachtet [85,100]. Die Modellierung basiert auf der Annahme, daß die Filamente innerhalb der Faserbündel nicht perfekt ausgerichtet sind, sondern in leicht gewellter Form vorliegen, wodurch es zu multiplen Berührungspunkten mit benachbarten Fasern kommt. Das Verhalten der Filamente zwischen den Kontaktstellen läßt sich dann als 3-Punkt-Biegung eines elastischen Biegebalkens beschreiben (Bild 4.5).

Die "Steifigkeit" des Faserbündels kann dann folgendermaßen berechnet werden [85]:

$$\sigma_f = \frac{3\pi E}{\beta^4} \cdot \frac{\sqrt{\frac{v_f}{v_0}} - 1}{\left(\sqrt{\frac{v_a}{v_f}} - 1\right)^4} \quad (4.15)$$

Hierbei bezeichnen v_f , v_a und v_0 den aktuellen Faservolumengehalt, den maximalen Faservolumengehalt bzw. den Faservolumengehalt bei Atmosphärendruck. E steht für die Steifigkeit der Faser und β ergibt sich aus der Geometrie der Biegebalkenzelle nach Bild 4.5. Dieser Ansatz hat einen stark empirischen Charakter. So müssen für jede Faseranordnung die Parameter β , v_0 und v_a in Abhängigkeit der Faserwelligkeit und des Faserdurchmessers neu bestimmt werden. Die Werte liegen für durchschnittlich gerichtete Faserbündel bei $\beta = 225$, $v_0 = 0,5$ und $v_a = 0,829$ und steigen mit zunehmender Faserausrichtung [100].

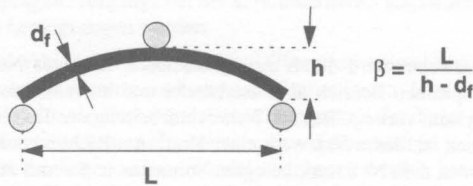


Bild 4.5: Biegebalkenzelle nach Gutowski (UD-Faserbündel)

Desweiteren kann aufgrund der kombinierten Betrachtung von Matrix und Fasern das viskoelastische Verhalten des Verbundes beschrieben werden, wobei sich gezeigt hat, daß bei hohen Deformationsgeschwindigkeiten das Materialverhalten überwiegend elastisch ist.

Prinzipiell gilt, daß beim Einlauf von Thermoplastfolien und Verstärkungslagen in die Druckzone der Doppelbandpresse das Gewebe bis zu Beginn der Imprägnierung nach Erreichen der Schmelztemperatur der thermoplastischen Matrix in trockener Form vorliegt. Simacek und Karbhari [102,103] haben jedoch gezeigt, daß der Einfluß der Faserreibung bei der Kompression trockener Faserbündel nicht ohne weiteres vernachlässigt werden kann und somit die für imprägnierte Faserbündel nach Gl. (4.15) ermittelten Konstanten nicht unmittelbar auf nicht-imprägnierte Faserbündel übertragen werden können. Obwohl Simacek und Karbhari die Problematik der Kompression im Gegensatz zu Gutowski grundlegender mit Mitteln der Kontinuumsmechanik beschreiben sowie den Einfluß der Faserschlichte auf die Reibung zwischen Fasern mit einbeziehen, müssen sie abschließend feststellen, daß der von Gutowski getroffene Ansatz bei niedrigen Deformationsraten für trockene Faserbündel qualitativ weiterhin gültig bleibt.

4.2.2 Makroskopische Deformation der Gewebestruktur

Verschiedene experimentell ermittelte Angaben zum Deformationsverhalten von Textilien finden sich bei Lekakou [101] und Toll [104]. Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß die Änderung der Porosität durch Kompression des Textils infolge eines applizierten Drucks wie schon bei van Wyk durch die empirische Beziehung

$$P = kv_f^n \quad (4.16)$$

ausgedrückt werden kann. Die empirischen Konstanten k und n [104] ergeben sich aus der Textilform (Gewebe, Matte) mit den damit verbundenen Charakteristika wie Faserausrichtung und Anzahl der statistischen Berührungspunkte. In Bild 4.6 sind die typischen Kompressionskurven eines CF-Gewebes (CCC 441) und eines GF-Gewebes (W2428) dargestellt [105].

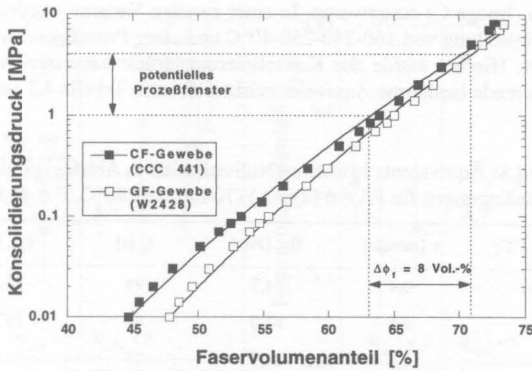


Bild 4.6: Makroskopisches Kompressionsverhalten eines Gewebestapels (4-lagig)

Die empirischen Konstanten k und n sind für verschiedene CF- und GF-Gewebe in Tabelle 4.2 zusammengefaßt. Die Kompressionsversuche wurden mit Hilfe einer Universalprüfmaschine durchgeführt. Hierzu wurden die Materialien zwischen zwei parallele Platten plaziert, kontinuierlich verpreßt sowie der zurückgelegte Weg und die zugehörige Kraft aufgezeichnet.

Tabelle 4.2: Empirische Konstanten k und n zur Bestimmung des Kompressionsverhaltens verschiedener CF- und GF-Gewebe (4 Lagen) [105]

Gewebe	Style	k [MPa]	n	r
CF	CCC 451	$8,36 \times 10^{-25}$	13,26	0,99
CF	CCC 445	$9,97 \times 10^{-25}$	13,21	0,99
GF	W2428	$2,67 \times 10^{-28}$	15,22	0,99
GF	W2451	$1,105 \times 10^{-23}$	12,73	0,98

4.2.3 Mikroskopische Deformation der Faserbündel

Aufgrund der zeitlichen Dominanz der Mikroimprägnierungsphase ist es jedoch erforderlich, neben der makroskopischen Betrachtung der Gewebekomprimierung vor allem die Verdichtung der Faserbündel zu untersuchen. Hierzu wurde ein alternierender Gewebe Folien-Stapel aus 4 Gewebekbahnen des US-Styles 7581 und 5 PA 6.6 (Typ A)-Folie mit einer Dicke von je 100 μm bei einem konstanten Konsolidierungsdruck von 25 bar, Temperatureinstellungen von 340, 310 bzw. 280°C in der HTZ und inkrementeller Steigerung der Prozeßgeschwindigkeit von 0,4 auf 1,6 m/min kontinuierlich zu Halbzeugen unterschiedlichen Imprägnierungsgrades verarbeitet. Der Faseranteil im Halbzeug beträgt 50 Vol.-%. Anschließend wurden die Halbzeuge angeschliffen und die Querschnittsfläche der Faserbündel in Abhängigkeit der Prozeßbe-

dingungen durch lichtmikroskopische Untersuchungen aufgenommen und durch ein Bildanalysesystem (Image C) ausgewertet. In einer zweiten Variante wurden die Gewebe bei einer Temperatureinstellung von 160-340-250-40°C und einer Prozeßgeschwindigkeit von 0,4 m/min imprägniert. Hierbei wurde der Konsolidierungsdruck sukzessive von 3 auf 45 bar erhöht. Die resultierende isotherme Äquivalenzviskosität ist in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tabelle 4.3: Äquivalente isotherme Nullviskosität in Abhängigkeit der Prozeßbedingungen für PA 6.6 (Typ A) (70 Pas bei 290°C, E = 44,83 kJ/mol)

T_{HTZ} [°C]	v [m/min]	$\bar{\eta}_0$ [Pas]	t_n [s]	T_{iso} [°C]
340	0,4	54,7	98	304,9
	0,8	62,0	43	297,2
	1,2	81,5	25	281,2
	1,6	100,8	15	269,3
310	0,4	69,7	95	290,2
	0,8	80,1	41	282,1
	1,2	97,5	20	271,1
280	0,4	93,7	83	273,3
	0,8	105,7	32	266,7

Mit Hilfe von Gl. (3.12) wurde dann der resultierende Faservolumenanteil im Faserbündel bestimmt, wobei die Filamentquerschnittsfläche aufgrund des Fadengewichts von 68 tex und der Faserdichte von 2,56 g/m³ zu einem rechnerischen Wert von 26562 µm² führt. Pro Prozeßvariante wurden 10 Faserbündel an jeweils 2 Halbzeugen ausgewertet, wobei die durchschnittliche Standardabweichung bei ca. 3 bis 6% liegt. Aufgrund der inhärent inhomogenen Architektur der Gewebe variiert der lokale Querschnitt der Faserbündel. Im Allgemeinen sind diese an den Kreuzungspunkten von Kett- und Schußfäden dichter gepackt als zwischen diesen Bereichen, so daß die Standardabweichung in erster Linie eine statistische Verteilung der Mikroporosität repräsentiert.

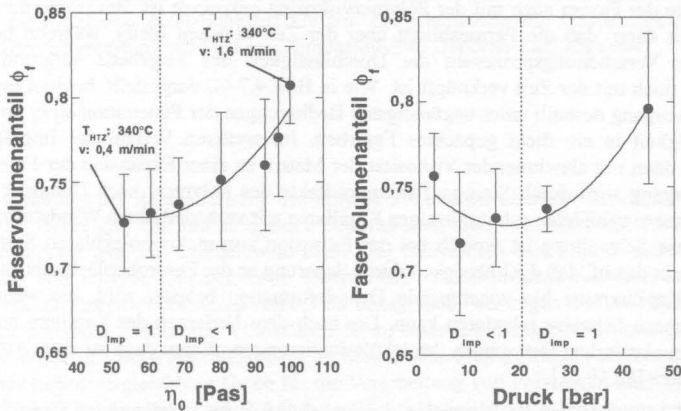
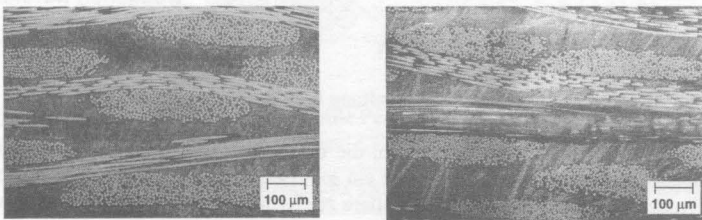


Bild 4.7: Faservolumenanteil in Faserbündeln von 7581-PA 6.6 (Typ A) Halbzeugen in Abhängigkeit (a) der äquivalenten isothermen Nullviskosität (T_{HTZ} : 340, 310, 280°C, v : 0,4 bis 1,6 m/min, $P = 25$ bar) und (b) des Konsolidierungsdrucks (160-340-250-40°C, $v = 0,4$ m/min)

In Bild 4.7 (a) ist der resultierende Faservolumenanteil ϕ_f innerhalb der Faserbündel in Abhängigkeit der äquivalenten isothermen Nullviskosität aufgetragen. Dabei zeigt sich, daß der durchschnittliche Querschnitt des Faserbündels mit zunehmender Matrixviskosität (vgl. Bild 4.8) und auch bei hohen Konsolidierungsdrücken abnimmt, so daß die Packungsdichte und so der Faservolumenanteil ϕ_f steigt. Verantwortlich hierfür ist das Gleichgewicht zwischen elastischen Rückstellkräften des Faserbündels und dem Fließwiderstand des Faserbetts in Abhängigkeit der Polymerviskosität und der Packungsdichte nach Gl. (4.12).



(a) $\bar{\eta}_0 = 54,7$ Pas

(b) $\bar{\eta}_0 = 100,8$ Pas

Bild 4.8: Querschnittsfläche der Faserbündel in Abhängigkeit der Matrixviskosität (a) T_{HTZ} : 340°C, $v = 0,4$ m/min, $\phi_f = 0,73$; (b) T_{HTZ} : 340°C, $v = 1,6$ m/min, $\phi_f = 0,81$

Unter Einbeziehung von Gl. (4.14) zeigt sich, daß die Permeabilität als Funktion der Packungsdichte der Fasern auch mit der Polymerviskosität gekoppelt ist. Bei isothermen Bedingungen gilt dann, daß die Permeabilität über der Zeit konstant bleibt, während bei nicht-isothermen Verarbeitungsprozessen die Durchlässigkeit des Faserbets aufgrund $\eta(T(t))$ zusätzlich noch mit der Zeit verknüpft ist. Wie in Bild 4.7 (a) dargestellt, beginnt der Imprägnierungsvorgang deshalb unter ungünstigsten Bedingungen der Penetration einer hochviskosen Flüssigkeit in ein dicht gepacktes Faserbett. Im weiteren Verlauf der Imprägnierung kommt es dann mit abnehmender Viskosität der Matrix zu einer Expansion der Faserbündel. Dieser Vorgang wird durch Strangaufweitungseffekte des Polymers nach Durchströmen der von den Fasern gebildeten schlitzförmigen Kapillaren mit veränderlichem Wandabstand unterstützt. Diese Schwellung ist typisch bei der Extrusion von makromolekularen Stoffen. Der Effekt beruht darauf, daß die Flüssigkeit durch Scherung an der Faseroberfläche als auch durch eine zur Kapillarmitte hin zunehmende Dehndeformation belastet wird, die während des Durchströmens teilweise relaxieren kann. Die nach dem Verlassen der Kapillare noch nicht abgebauten elastischen Dehnungen, Molekülorientierungen, führen dann zu einer Aufweitung des Polymers [58,59,61].

Dieser Effekt unterstützt die Expansion des Faserbündels im imprägnierten Bereich, so daß sich die Packungsdichte gegenüber der noch nicht mit Matrix benetzten Domäne verringert (vgl. Bild 4.9). Diese Beobachtung wurde auch von Gibson [37] bei der Imprägnierung von Faserbündeln mit thermoplastischer Matrix durch Pultrusion gemacht.

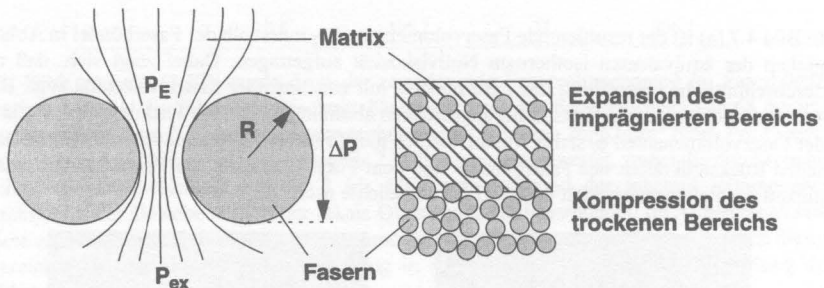


Bild 4.9: Einlaufdruckverlust und Schwellung bei Kapillarströmung

Bei der Imprägnierung ist es erforderlich, die elastische Deformation der schmelzflüssigen Thermoplaste zu überwinden. Ergebnis ist ein sog. Einlaufdruckverlust P_E der zusammen mit einem Druckverlust am Ausgang der Kapillare zur Reduzierung des auf die Matrix wirkenden Gesamtdrucks P beiträgt, so daß sich ergibt:

$$P = P_E + \Delta P + P_{ex} \quad (4.17)$$

In Abhängigkeit der Schmelzeelastizität als Funktion der Molmassenverteilung (MMV) treten deshalb bei der Kompression von Faserbündeln und beim Einlauf des schmelzflüssigen Polymers in die Kapillaren zusätzliche Effekte auf. Zur Kennzeichnung viskoelastischer Effekte während der Verarbeitung wird die sog. dimensionslose Deborah-Zahl abgeleitet,

$$N_{De} = \frac{\lambda}{t} \quad (4.18)$$

die das Verhältnis der Relaxationszeit des Polymers λ und der charakteristischen Prozeßzeit t beschreibt. Dabei gilt, daß mit steigender Deborah-Zahl sich viskoelastische Effekte zunehmend bemerkbar machen. Chmielewski et.al. [92] überprüften den Einfluß viskoelastischen Verhaltens von Polymerlösungen beim transversalen Durchströmen von Rohrbündeln und zeigten, daß ab einer Deborah-Zahl von 0,3 für hexagonale Packungen und ab 0,4 für quadratische Packungen der Einfluß der Viskoelastizität zu einer Erhöhung des Strömungswiderstandes um den Faktor 3 bis 6 gegenüber dem für newtonsche Fluide gültigen Widerstand beiträgt. Allerdings liegen vergleichbare Daten für die Verarbeitung von Polymeren noch nicht vor, so daß letztlich keine Aussagen zum Einfluß der Viskoelastizität der Matrix beim transversalen Imprägnieren der Faserbündel abgeleitet werden können. Åström [86] betont jedoch in diesem Zusammenhang, daß beim Strömen von Polymerlösungen durch isotrope Schüttungen der Strömungswiderstand allein aufgrund von viskoelastischen Effekten um eine Größenordnung schwanken kann und so auf die Bedeutung dieses Phänomens bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen mit thermoplastischer Matrix hinweist.

Die Packungsdichte und die korrespondierende Permeabilität der Faserbündel der Halbzeugvariante 7581-PA 6.6 (Typ A) als Funktion der Prozeßbedingungen Temperatur und Verarbeitungsgeschwindigkeit nach Gl. (4.14) sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Da die Permeabilität auch eine Funktion des Filamentdurchmessers ist, wurde zusätzlich noch ein Halbzeug mit CF-Gewebe (W3424) und der Polyamidtype C bei gleichen Prozeßbedingungen hergestellt. Das Fadengewicht beträgt 200 tex, so daß bei einer Faserdichte von $1,78 \text{ g/cm}^3$ die Querschnittsfläche der Filamente mit $112.359 \mu\text{m}^2$ anzugeben ist. Auch bei dieser Materialvariante kommt es zu einer Kompression der Faserbündel in Abhängigkeit der Matrixviskosität, wobei die maximale Packungsdichte bei einer Prozeßgeschwindigkeit von 1,2 m/min und nicht wie bei GF (7581)-PA 6.6 (Typ A) bei 1,6 m/min gemessen wurde.

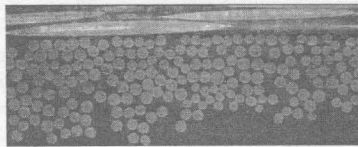
Tabelle 4.4: Packungsdichte und transversale Permeabilität, Gl. (4.14) für hexagonale Packungen, von GF (68 tex, $r_f = 4,5 \mu\text{m}$) und CF (200 tex, $r_f = 3,5 \mu\text{m}$) Faserbündeln

$\bar{\eta}_0$ [Pas]	v [m/min]	GF (7581)-PA 6.6 (Typ A)		CF (W3424)-PA 6.6 (Typ C)	
		ϕ_f	K [m^2]	ϕ_f	K [m^2]
54,7	0,4	0,726	$3,41 \times 10^{-17}$	0,693	$5,77 \times 10^{-17}$
62,0	0,8	0,731	$2,19 \times 10^{-17}$	0,775	$4,85 \times 10^{-18}$
81,5	1,2	0,751	$6,77 \times 10^{-18}$	0,856	$< 5,02 \times 10^{-23}$

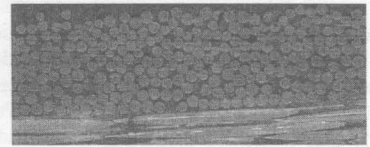
Tabelle 4.4: Packungsdichte und transversale Permeabilität, Gl. (4.14) für hexagonale Packungen, von GF (68 tex, $r_f = 4,5 \mu\text{m}$) und CF (200 tex, $r_f = 3,5 \mu\text{m}$) Faserbündeln

$\bar{\eta}_0$ [Pas]	v [m/min]	GF (7581)-PA 6.6 (Typ A)		CF (W3424)-PA 6.6 (Typ C)	
		ϕ_r	K [m^2]	ϕ_r	K [m^2]
100,8	1,6	0,807	$< 5,02 \times 10^{-23}$	0,789	$< 5,02 \times 10^{-23}$

Da Gl. (4.14) nur bis zu einer Packungsdichte von 0,785 gültig ist, ergibt sich für Faserbündel mit $v_f > 0,785$ eine Permeabilität $K < 5,02 \times 10^{-23} \text{ m}^2$. Aufgrund des Phänomens der Kompression der Faserbündel in Abhängigkeit der Polymerviskosität kommt es deshalb zu einer Änderung der transversalen Permeabilität um bis zu 6 Größenordnungen während des Imprägnierungsvorganges.

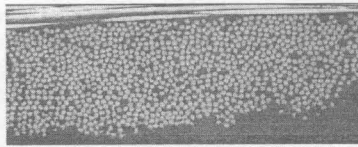


(a) $P = 15 \text{ bar}$; $K = 5,80 \times 10^{-17}$

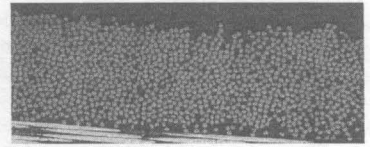


(b) $P = 45 \text{ bar}$; $K < 5,02 \times 10^{-23}$

W1402-PA 6.6 (Typ C)



(a) $P = 25 \text{ bar}$; $K = 5,28 \times 10^{-17}$



(b) $P = 45 \text{ bar}$; $K = 2,01 \times 10^{-17}$

W3424-PA 6.6 (Typ C)

Bild 4.10: Permeabilität in Abhängigkeit des Konsolidierungsdrucks für W1402 (GF; 320 tex; $\sigma_f = 15 \mu\text{m}$) und W3424 (CF; 200 tex; $\sigma_f = 7 \mu\text{m}$)

Bei Änderung des Konsolidierungsdruckes unter Beibehaltung der Polymerviskosität sind vergleichbare Effekte zu beobachten (Bild 4.10). Hier ist der Prozeßdruck für zwei diametrale Ereignisse verantwortlich. Zum einen trägt er zur Kompression des Faserbündels und damit zur Reduzierung der Permeabilität bei. Andererseits dient er zur Beschleunigung des Imprägnierungsvorganges. Der Verarbeitungsdruck ist deshalb prinzipiell so zu wählen, daß bei möglichst niedrigem Konsolidierungsdruck die Porosität der Faserbündel nicht reduziert, aber gleichzeitig der Imprägnierungsvorgang durch einen hohen Verarbeitungsdruck beschleunigt wird, ohne daß es an den Berührungspunkten von Kett- und Schußfäden zu Faserbrüchen kommt. In Abhängigkeit der Textil-Matrix Kombination hat sich so für eine vollständige Imprägnierung ein Grenzdruck zwischen 15 und 25 bar herausgebildet, der sich optimal auf

den Imprägnierungsvorgang auswirkt, die Permeabilität der Faserbündel nicht signifikant verändert und faserschonend ist. Jede weitere Erhöhung des applizierten Drucks führt zu einer erheblichen Änderung der Mikrostruktur und der mechanischen Eigenschaften des Faserbündels. Dabei dient der hohe Druckgradient im wesentlichen der Kompensation des erhöhten Strömungswiderstandes.

Zur Simulation des Imprägnierungsverhaltens von Geweben muß neben der Ermittlung des makroskopischen Kompressionsverhaltens der Gewebestruktur vor allem eine Bestimmung der mikroskopischen Kompression der Faserbündel erfolgen. Aufgrund der beobachteten Effekte ist die Änderung der Packungsdichte der Faserbündel in Abhängigkeit von Matrixviskosität, Schmelzeelastizität und Konsolidierungsdruck nicht zu vernachlässigen, da diese Parameter die Permeabilität der Faserbündel signifikant verändern können. Allerdings ist die Quantifizierung der druck- und fließinduzierten mikroskopischen Deformation infolge des präparativen Aufwandes und der lokalen 2-D-Auswertung inhomogener Strukturen mittels Bildanalyse problematisch. Letztendlich liefert jedoch die phänomenologische Betrachtung der Problematik wertvolle Hinweise auf Modifizierungs- und Optimierungsreserven. So kann sich z.B. eine Reduzierung der Schmelzeelastizität des Polymers positiv auf das Imprägnierungsverhalten des Verstärkungstextils auswirken. Im Hinblick auf die Anlagentechnik kann das Imprägnierungsverhalten durch kontrollierte Applizierung des Verarbeitungsdrucks gesteuert werden. So ist es vorteilhaft, wenn der maximale Konsolidierungsdruck erst bei Erreichen eines definierten schmelzflüssigen Zustandes appliziert wird, um so eine strömungshemmende Kompression der trockenen Verstärkung zu unterbinden.

4.3 Lufttransport bei der Gewebeimprägnierung

4.3.1 Kapillare Verfrachtung der Luft

Lufteinschlüsse (*voids*), nach der Imprägnierung im Materialverbund verbliebene sog. Mikroporen, können zu einer wesentlichen Beeinträchtigung der Verbundeigenschaften führen. In umfangreichen Untersuchungen wurde festgestellt, daß schon eine relativ geringe Porosität (< 5%) ausreicht, die Zugfestigkeit, vor allem aber Biege- und insbesondere Scherfestigkeit, im Vergleich zu porenfreien Laminaten signifikant zu reduzieren [106,107]. Daher ist das Vermeiden von Fehlstellen im Laminat eine der wichtigsten Anforderungen bei der Herstellung von faserverstärkten Kunststoffen.

Die Problematik der Entstehung von Luften Einschlüssen und des Transports von Gasblasen in Flüssigkeiten wurde von verschiedenen Autoren [108-111] für den Bereich der Verarbeitung von Duroplasten durch Harzinjektionsverfahren ausgiebig beschrieben. Ausgangspunkt ist auch hier eine bezüglich der Permeabilität stark inhomogene Verstärkungsstruktur, die aufgrund des Voreilens der niedrigviskosen duroplastischen Matrices in den Makroporen zu den bereits genannten Effekten der Makro- und Mikroimprägnierung und damit zu einem Einschluß von Luft im Bereich der Faserbündel führt. Aufgrund der dominierenden Strömungsrichtung in der x-y-Ebene können diese Luften Einschlüsse longitudinal mit der Strömung in Richtung des Druckgradienten verfrachtet werden. Für die Mobilität der Gasblasen innerhalb einer Flüssigkeit ist die sog. *Capillary-Number* N_{Ca} [109-111] mit der Matrixviskosität η , der Oberflächenspannung der Matrix γ_m und der augenscheinlichen Geschwindigkeit v verantwortlich,

$$N_{Ca} = \frac{\eta v}{\gamma_m} \quad (4.19)$$

die die viskosen und kapillaren Kräfte innerhalb eines Systems bilanziert. Unterschreiten die Luftblasen eine kritische Größe, reichen die viskosen Kräfte nicht mehr zur Mobilisierung der Blasen aus, so daß diese als Inklusion im Faserbündel verbleiben [109]. Aufgrund der Auftriebskräfte ist jedoch eine Verfrachtung der Gasblasen entgegen der Richtung der Schwerkraft in duroplastischen Matrices mit einer Viskosität üblicherweise im mPas-Bereich vor der Gelierung möglich.

Diese Möglichkeiten der Migration von Lufteinschlüssen treffen jedoch im Fall der Herstellung von Organoblechen nicht zu. Aufgrund der im Vergleich zu Duroplasten höheren Viskosität der verwendeten thermoplastischen Schmelzen und der transversalen Imprägnierungsrichtung müssen diese Verfrachtungswege ausgeschlossen werden. Die nachfolgenden Ausführungen beschreiben deshalb die während der Imprägnierung von Geweben mit thermoplastischer Matrix auftretenden Phänomene bezüglich des Transports der Luft aus den Makro- und Mikroporen.

Die Verfrachtung der in den Makroporen und zwischen den Gewebelagen eingelagerten Luft erfolgt in Richtung des geringsten Widerstandes entweder seitlich, entgegen der Prozeßrichtung oder allgemein mit der Fließfront in Richtung des Fließfrontfortschritts. Aufgrund der makro- und mikroskopischen Strömungen im Gewebe ist nach Abschluß der Makroimprägnierung jedes Faserbündel mit schmelzflüssiger thermoplastischer Matrix umschlossen, die dann anschließend radial in die Faserbündel eindringt (Bild 4.11).

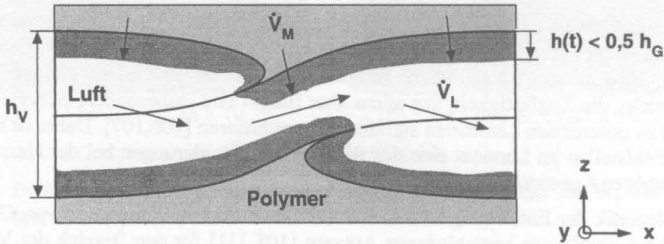


Bild 4.11: Kapillare Verfrachtung der Luft innerhalb der Faserbündel

Dieser Vorgang führt zur Bildung von Makrokapillaren mit stetig abnehmendem elliptischem Querschnitt innerhalb der Kett- und Schußfäden. Die mit der Schmelzefront verfrachtete Luft ist in dieser Phase der Imprägnierung in den Kapillaren eingeschlossen und kann nur innerhalb dieses Systems entgegen der Prozeßrichtung oder zur Seite hin transportiert werden. In Bild 4.12 ist dieser Effekt dargestellt. Die während dieser Phase durch die Faserbündel entwichene Luft wurde beim Abkühlen in der Matrix eingefroren.

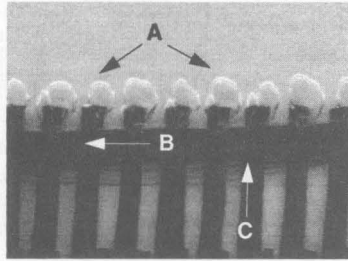


Bild 4.12: Kapillare Verfrachtung der Luft innerhalb der Faserbündel (A) eingefrorene Luftblasen, (B) Kettfaden, (C) Schußfäden

4.3.2 Entstehung von Luft einschläüssen

Es ist jedoch nicht möglich, den gesamten Luftanteil synchron mit dem Eindringen der Matrix zu entfernen. Aufgrund der Gewebearchitektur kann der mikroskopische Bereich nochmals in zwei Domänen A und B unterteilt werden. Diese befinden sich (1) an den Berührungspunkten der orthogonalen Kett- und Schußfäden (Domäne A) und (2) zwischen diesen Bereichen in Form nicht überlappender, freier Faserbündel (Domäne B), vgl. Bild 4.13.

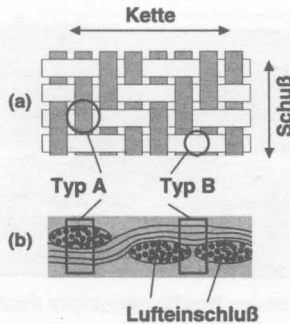


Bild 4.13: Schematische Darstellung der Mikrodomänen von Typ A und Typ B in Geweben; (a) Draufsicht, (b) Querschnitt

Die Unterscheidung ergibt sich zum einen aus der unterschiedlichen Dicke des resultierenden Faserbetts und zum anderen aus der Tatsache, daß die Berührungspunkte während der Materialkompression den Hauptanteil des applizierten Drucks aufnehmen. Dadurch kann es im Vergleich zu nicht überlappenden Bereichen (Domäne B) zu einer lokal stärkeren Verdichtung der Faserbündel und somit zu einer Reduzierung der Permeabilität kommen. Die Höhe des zu imprägnierenden Faserbetts an den Berührungspunkten der Kett- und Schußfäden entspricht

im wesentlichen der Gewebedicke h_V und ist etwa doppelt so groß wie der kleine Ellipsendurchmesser h_G des Bündelquerschnitts in Domäne B.

Die Bedingungen für eine vollständige Imprägnierung der einzelnen Faserbündels (Domäne B) bzw. der Faserpackungen in den Berührungspunkten von Kett- und Schußfäden (Domäne A) lautet wie folgt (vgl. Bild 4.14):

(a) einzelnes Faserbündel

$$\left(\frac{h_G}{2}\right)^2 \sim K \cdot \frac{t \cdot dP}{\eta} \quad (4.20)$$

(b) Berührungspunkt von Kett- und Schußfäden

$$h_G^2 \sim K \cdot \frac{t \cdot dP}{\eta} \quad (4.21)$$

Aus Gl. (4.20) und Gl. (4.21) ergibt sich unter der Annahme vergleichbarer Permeabilität der Faserbündel in den beiden Mikrodomänen, daß im Vergleich zur Imprägnierung der Faserbündel in Domäne B der Zeitbedarf zur vollständigen Imprägnierung des Faserbetts in Domäne A um den Faktor 4 größer ist. Für den Fall einer lokal reduzierten Permeabilität der Domäne A infolge Gewebekompression erhöht sich der Zeitbedarf zur vollständigen Imprägnierung zusätzlich.

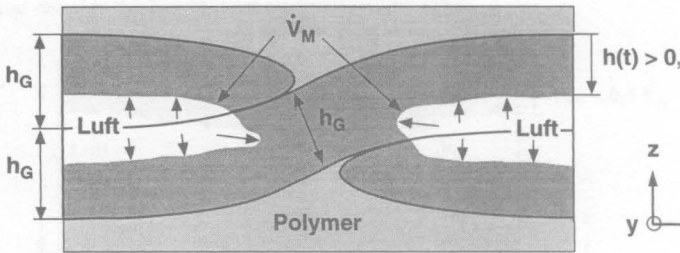


Bild 4.14: Inklusion der Luft an den Berührungspunkten der Kett- und Schußfäden

Aufgrund dieser Zeitschere kommt es daher im Verlauf der Mikroimprägnierung zu einer Versiegelung der longitudinalen Entgasungswege innerhalb der Kett- und Schußfäden. Die noch in den Faserbündeln befindliche Luft kann dann nicht mehr aus dem Verstärkungstextil entweichen und verbleibt in den so entstandenen geschlossenen Kavitäten. Diese befinden sich infolge der oben angesprochenen Problematik vorwiegend im Bereich der Berührungspunkte von Schuß und Kette (Bild 4.14).

Bild 4.15 zeigt dieses Phänomen bei der Herstellung von gewebeverstärkten Thermoplasten. Hierbei handelt es sich um ein Organblech, welches aus einer Lage Glasrovingsgewebe (R600 von Syncoglas, 2400 tex, 21 μm , 1,25 x 1,25 Fd/cm) und 2 Lagen Polycarbonatfolie (200 μm , Makrolon 3200) aufgebaut ist. Die Proben wurden bei unterschiedlichen Temperaturen und

Prozeßgeschwindigkeiten hergestellt, so daß der Prozeß der Bildung von Luftpneinschlüssen und das Verschwinden dieser Einschlüsse deutlich erkennbar ist. Durch die Verwendung zweier optisch klarer Materialien mit vergleichbarer Refraktion (GF und PC) kommt es bei der Ausbildung von Imperfektionen infolge Luftpneinschluß zu diffuser Reflexion an der Grenzfläche Luft/PC oder Luft/GF. Aufgrund des verwendeten Modus beim Einscannen der Bilder erscheinen diese Imperfektionen schwarz.

Bei einem Vergleich der Bilder zeigt sich, daß schon in einem relativ frühen Stadium der Mikroimprägnierung die Kett- und Schußfäden in Domäne B relativ gut imprägniert sind. Dadurch kommt es zu einer Versiegelung der kapillaren Transportwege, die zur Entstehung von Luftpneinschlüssen an den Berührungspunkten zwischen Kett- und Schußfäden führt.

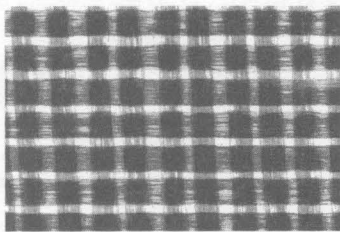
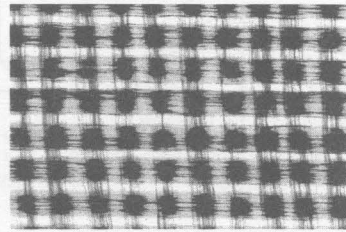
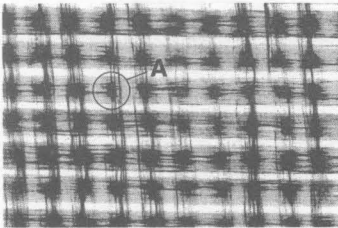
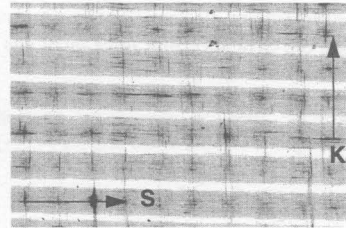
(a) $B = 0,213 \times 10^6$ (b) $B = 0,618 \times 10^6$ (c) $B = 0,871 \times 10^6$ (d) $B = 1,804 \times 10^6$

Bild 4.15: Bildung von Kavitäten (A) an den Kreuzungsstellen von Kett- und Schußfäden, Einschluß von Luft und anschließende Verdrängung (Prozeßbedingungen: 160-390-250-40°C; 18 bar; (a) 1,1 m/min; (b) 0,7 m/min; (c) 0,5 m/min; (d) 0,3 m/min)

Mit fortschreitender Imprägnierung kommt es dabei zu einer Reduzierung des Volumens dieser Inklusionen, bis bei einer bestimmten Prozeßbedingung diese Bereiche nahezu verschwunden sind. Da bei dieser Untersuchungsreihe kein Wandern der Luftpneinschlüsse beobachtet wurde und die Kavitäten komplett mit Matrix versiegelt waren, können die Luftanteile nur von der in die Faserbündel einströmenden Matrix absorbiert worden sein. In der Endphase der Mikroimprägnierung kommt es deshalb zu einem Prozeß der (1) Kompression der in der Kavität eingeschlossenen Luft sowie der (2) Lösung der Luftkomponenten Sauerstoff und Stickstoff an der Oberfläche der Schmelzefront mit anschließender Diffusion in die Matrix.

4.3.3 Kompression der Lufteinschlüsse

Beim Einstromen der Matrix in das Faserbündel kommt es zu einer Erhöhung des Innendrucks P_i der in der Kavität eingeschlossenen Luft, die dem Druckgradienten in Fließrichtung P entgegenwirkt (Bild 4.16). Dieser Vorgang setzt sich solange fort bis der von der Schmelzefront ausgeübte Druck gleich dem Innendruck der Luftblase ist. In dieser Phase der Mikroimprägnierung ist zur Unterstützung des Fließfrontfortschritts dann kein radialer Druckgradient mehr vorhanden.

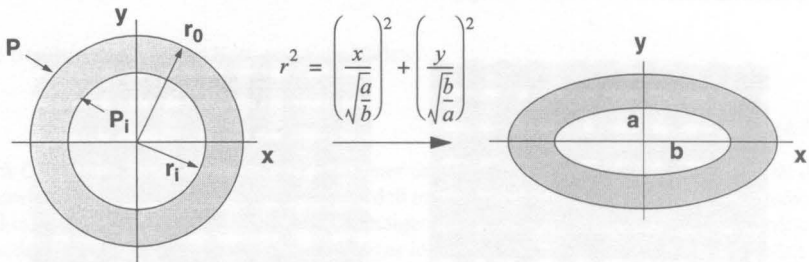


Bild 4.16: Generierung von Innendruck durch Komprimierung der Luftinclusionen

Der Druckgradient ∂P kann über dem transversalen Strömungsweg ∂r [vgl. auch 108] für den Fall, daß die Schmelzefront noch nicht das Zentrum des kreisförmigen Faserbündels ($r_i = 0$) erreicht hat mit

$$\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_{r_i} = \frac{P - P_i(t)}{r_i \cdot \ln\left(\frac{r_0}{r_i}\right)} \quad (4.22)$$

angegeben werden. Hierbei bezeichnet r_0 den Radius der Kavität zu Beginn der Inklusion, r_i die Position der Schmelzefront zu einem späteren Zeitpunkt, P den applizierten Druck und $P_i(t)$ den Innendruck. Mit Hilfe von Bild 4.16 kann dann bei einer vereinfachten 2-dimensionalen Betrachtung des Problems eine Inklusion mit kreisförmigem Querschnitt in eine mit elliptischem Querschnitt überführt werden. Die in der Realität auftretende sphärischen oder zylindrischen Inklusionen können durch einen Faktor x berücksichtigt werden, mit z.B. $x = 4/3 \cdot r$ für eine sphärische oder $x = 1$ für eine zylindrische Inklusion. Unter der Annahme, daß es sich bei dem eingeschlossenen Gas um ein ideales Gas handelt und Diffusionsvorgänge vorerst nicht berücksichtigt werden ($M = \text{const.}$), kann die in der Inklusion vorhandene Konzentration $C_i(t)$ zu einem bestimmten Zeitpunkt mit

$$C_i(t) = \frac{P_i(t)}{RT} \quad \text{und} \quad C_i(t) = \frac{M}{V_i} = \frac{M}{x \cdot \pi \cdot r_i^2} \quad (4.23)$$

abgeleitet werden. Mit der Anfangskonzentration $C_i(0)$ zu Beginn der Inklusion

$$C_i(0) = \frac{M}{x \cdot \pi \cdot r_0^2} \quad (4.24)$$

kann $C_i(t)$ auch als Funktion des Fließfrontfortschritts dargestellt werden, so daß

$$C_i(t) = C_i(0) \cdot \left(\frac{r_0}{r_i}\right)^2 \quad (4.25)$$

Durch Einsetzen von Gl. (4.25) in Gl. (4.23)-a mit der Randbedingung

$$C_i(0) = \frac{P_i(0)}{RT} \quad (4.26)$$

kann das Fließgesetz nach D'Arcy, Gl. (3.7), mit $\bar{v} = \dot{r}$ zur Beschreibung der Imprägnierungszeit in Abhängigkeit des Fließfrontradius umgestellt werden.

$$t = \frac{\eta}{K} \cdot \int_{r_0}^{r_i} \frac{r_i \cdot r_i \cdot \ln\left(\frac{r_i}{r_0}\right)}{r_0 P - P_i(0) \cdot \left(\frac{r_0}{r_i}\right)^2} dr_i \quad (4.27)$$

Die in der Kavität eingeschlossene Luft erreicht dann ein stabiles Volumen, wenn sich der interne Druck dem externen Druck annähert, $P_i(\infty) \rightarrow P$. Die obere Integrationsgrenze ergibt sich dann aufgrund der Randbedingungen

$$C_i(\infty) = \frac{P}{RT} \text{ und } r_i^2(\infty) = \frac{M}{x \cdot \pi \cdot C_i(\infty)} \quad (4.28)$$

mit

$$r_i(\infty) = \sqrt{\frac{M \cdot RT}{x \cdot \pi \cdot P}} \quad (4.29)$$

Für $P_i(\infty) \rightarrow P$ geht die Imprägnierungszeit nach D'Arcy gegen Unendlich wobei das Faserbündel wegen $r_i(\infty) > 0$ nicht vollständig imprägniert wird. Dieser theoretische Fall tritt aber bei der Herstellung von Organoblechen unter Verwendung ausreichender Imprägnierungszeit und Verarbeitungstemperatur nicht ein. Es ist deshalb davon auszugehen, daß in dieser Phase der Imprägnierung noch andere Kräfte für den Fließfrontfortschritt verantwortlich sind. Dar-

über hinaus wird anhand Gl. (4.29) auch klar, daß eine vollständige Imprägnierung mit $r_f(\infty) = 0$ auch durch Reduzierung der in der Kavität eingeschlossenen Masse möglich ist. Ebenso bleibt bei dieser Betrachtungsweise die Kompressionsfähigkeit der Luftkomponenten unberücksichtigt.

Obwohl es nicht durch experimentelle Untersuchungen bestätigt werden konnte, ist davon auszugehen, daß aufgrund der fehlenden Druckunterstützung die zwischen Matrix und Faseroberfläche wirkenden Oberflächen- und Grenzflächenspannung einen dominierenden Beitrag zum weiteren Eindringen der Matrix in das Faserbündel leisten. Diese Hypothese wird indirekt durch [112-114] gestützt.

Ergebnis der Wechselwirkung von Oberflächenkräften der Faser und Matrix ist der sogenannte Kapillardruck P_c

$$P_c = -\frac{2\gamma_m}{r_f} \left(\frac{v_f}{1-v_f} \right) \cos\theta \quad (4.30)$$

mit dem Faserradius r_f , dem Faservolumenanteil v_f , dem Benetzungswinkel θ und der Oberflächenspannung der schmelzflüssigen Matrix γ_m . Dabei ist der Kapillardruck als hydrostatische Druckdifferenz an der Fest-Flüssig-Grenzfläche infolge der Oberflächenspannungen der Phasen definiert, die eine Spreitung der Flüssigkeit am Festkörper zur Reduzierung dieses Druckgradienten induziert. Connor [112] berichtet in diesem Zusammenhang, daß durch geeignete Kombination von Faseroberflächenmodifikation und thermoplastischer Matrix der Kapillardruck bis zu $10^4 \text{ Pa} = 0,1 \text{ bar}$ betragen kann. Es ist deshalb einsichtig, daß die Kapillarkräfte bei Verarbeitungsverfahren mit hohen Prozeßdrücken ($P > 5 \text{ bar}$) keinen nennenswerten Beitrag zum Fließfrontfortschritt leisten können und deshalb normalerweise von dem durch den applizierten Druck erzeugten Druckgradienten überlagert werden. Liegt aber, wie im betrachteten Fall zu einem bestimmten Zeitpunkt kein radialer Druckgradient mehr vor, wird der Imprägnierungsvorgang von den Kapillarkräften dominiert, wobei die Spreitungsgeschwindigkeit aufgrund der kleinen Gradienten sehr niedrig ist. Darüber hinaus hängt der Betrag des Kapillardrucks von der Porosität (vgl. Gl. (4.30)) und der Homogenität der Faserpackung ab. Skartsis [113] hat in diesem Zusammenhang gezeigt, daß bei einer starken Ungleichmäßigkeit der Faserverteilung vor allem in porösen Medien mit hoher Porosität der Imprägnierungsbeitrag der Kapillarkräfte deutlich geringer wird.

4.3.4 Lösung und Diffusion der Luftkomponenten

In der abschließenden Phase der Mikroimprägnierung kommt es dann zu einem Stofftransport aus der Inklusion über die Grenzfläche der Schmelzefront in die Matrix.

Thermoplastische Kunststoffe sind in der Lage, gasförmige Komponenten an der Oberfläche zu absorbieren. Dabei werden die gasförmigen Komponenten zuerst an der Oberfläche des Kunststoffes gelöst und anschließend durch Diffusionsprozesse weitertransportiert. Allerdings entspricht bei der Betrachtung von Imprägnierungsvorgängen in Faserbündeln die zum Stofftransport zur Verfügung stehende Fläche nicht der Oberfläche der Luftinklusion. Aufgrund der im Vergleich zur thermoplastischen Matrix viel geringeren Lösungs- und Diffusionsfähigkeit

von Verstärkungsfasern (GF) gegenüber Gasen reduziert sich die prinzipiell für Transportvorgänge zur Verfügung stehende Fläche auf die anteilige Matrixoberfläche (Bild 4.17) [111].

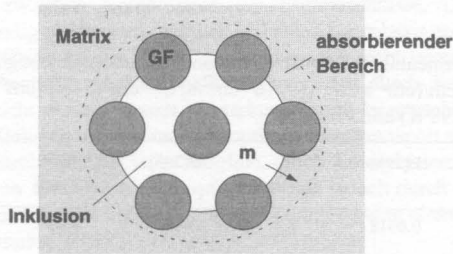


Bild 4.17: Luftinklusion zwischen einer hexagonalen Packung (idealisiert)

Lösungs- und Diffusionsprozesse sind temperaturabhängig und können durch die Van't Hoff-Arrhenius Gleichungen

$$S(T) = S_0 \exp(-\Delta H_S / RT) \quad (\text{Lösungsgleichung}) \quad (4.31)$$

und

$$D(T) = D_0 \exp(-E_D / RT) \quad (\text{Diffusionsgleichung}) \quad (4.32)$$

beschrieben werden [115]. Hierbei sind ΔH_S die molare Lösungswärme und E_D die Diffusionsaktivierungsenergie, die in Abhängigkeit der Morphologie der Matrix oder der Art der Gase sowohl negative als auch positive Werte annehmen können. Aufgrund des meist negativen Wertes der Lösungswärme für teilkristalline Thermoplaste gilt, daß die Löslichkeit für Gase in diesen Systemen mit zunehmender Temperatur steigt, während die Diffusionsfähigkeit bei erhöhten Temperaturen abnimmt. Die Permeabilität P^* eines Kunststoffes gegenüber Gasen ergibt sich dann aus dem Produkt der Löslichkeit S und der Diffusion D zu $P^* = S \cdot D$, so daß je nach Temperaturabhängigkeit von S und D die Permeabilität P^* mit zunehmender Temperatur größer oder kleiner wird. Die Konzentration der in einem Kunststoff gelösten Stoffe c ist darüber hinaus noch proportional zum applizierten Verarbeitungsdruck P und der Löslichkeit S . Dieser Zusammenhang wird durch das Gesetz von Henry ausgedrückt,

$$c = S \cdot P \quad (4.33)$$

Die Löslichkeit S (cm^3 Gas pro cm^3 Polymer und Pa) von Sauerstoff und Stickstoff, die in atmosphärischer Luft mit einem Anteil von 21 bzw. 78% vorliegen, in Kunststoffen beträgt für eine Vielzahl verschiedener Thermoplaste bei 298 K zwischen $0,025$ und $0,1 \times 10^{-5} \text{cm}^3/(\text{cm}^3 \text{ Pa})$, wobei die Löslichkeit mit abnehmender Kristallinität zunimmt [115]. Hierbei gilt, daß die

Löslichkeit von Sauerstoff ungefähr doppelt so groß ist wie die von Stickstoff. Für einen Prozeßdruck von 2 MPa (20 bar) ergibt sich somit bei Raumtemperatur eine Aufnahmefähigkeit von 0,5 bis 2 cm³ Gas pro cm³ Polymer.

Tabelle 4.5: Permeabilität P , Diffusion D und Löslichkeit S einiger Gase in PA und PC ($P = 10^6 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ s Pa})$; $D = 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$; $S = \text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \text{ Pa})$; STP: Standard Temperature (298 K) and Pressure)

		P(298)	E_P [kJ/mol]	D(298)	E_D [kJ/mol]	S(298)	ΔH_S [kJ/mol]
PA 6.6	CO ₂	0,0518	8,4	0,00083	28,0	0,063	- 19,7
PA 6	N ₂	0,0713	46,9	—	—	—	—
	O ₂	0,285	43,5	—	—	—	—
	CO ₂	0,66	40,6	—	—	—	—
PC	N ₂	2,25	25,1	0,2	—	—	—
	O ₂	10,5	19,3	0,021	32,2	—	—
	CO ₂	60	15,8	0,0048	37,6	—	—

Die Modellierung von Diffusionsvorgängen kann mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes erfolgen [115,116], welches den Massestrom eines in radialer Richtung transportierten Stoffes über die Querschnittsfläche A beschreibt.

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \quad (4.34)$$

Hierbei sind D der Diffusionskoeffizient und c die Konzentration eines gelösten Stoffes an der Stelle r . Bei einer 2-dimensionalen Betrachtung der Diffusion über den Umfang einer kreisförmigen Inklusion (vgl. Bild 4.16) ergibt sich deshalb an der Stelle $r = r_i$ eine Transferrate von

$$\dot{m} = -2\pi r_i \cdot D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=r_i} = \pi r_i^2 \cdot \frac{\partial C_i(t)}{\partial t} \quad (4.35)$$

Unter isothermen Bedingungen mit $D = \text{const.}$ kommt es dabei zu einer Abnahme des Massenstroms bei fortschreitender Imprägnierung infolge Verkleinerung der Inklusion. Je nach Temperaturabhängigkeit von D kommt es bei nicht-isothermer Verarbeitung darüber hinaus zu einer zusätzlichen Änderung der Transportrate. Damit ist die Einstellung eines Druckgleichgewichts zwischen externen und internen Druckkräften nach Gl. (4.27) bis Gl. (4.29) mit der Transferrate der Gase in die schmelzflüssige Matrix gekoppelt. Aufgrund der Kapillarkräfte kann sich infolge Spreitung der thermoplastischen Matrix entlang der Fasern die für Diffusi-

onsvorgänge zur Verfügung stehende Oberfläche weiter vergrößern, womit sich die Transferate abermals ändert.

Diese Darstellungen machen deutlich, daß eine analytische Lösung der nicht-isothermen Gleichgewichtszustände zwischen Kompression der Luftporenschlüsse, Diffusionsrate und Kapillardruck sehr aufwendig ist und aufgrund der fehlenden Datenbasis erschwert wird. Aufgrund der auftretenden Effekte können diese Vorgänge jedoch nicht vernachlässigt werden. Eine Reduzierung des potentiellen Luftporenschlusses kann durch die Verwendung von Verstärkungstextilien erreicht werden, dessen Verstärkungsfasern hauptsächlich in Prozeßrichtung orientiert sind (z.B. Gelege), da hierdurch ein optimaler Lufttransport aus der Textilstruktur gewährleistet wird. Darüber hinaus ist es möglich, durch Amorphisierung der Matrix die Absorptionsrate zu erhöhen. Die Optimierungspfade können jedoch durch verschiedene bauteilbedingten Materialanforderungen limitiert sein, so daß eine Lösung dieser Problematik spezifisch erarbeitet werden muß.

4.4 Polymerdiffusion und mikroskopische Autohäasion

Die umfassende radiale Penetration der schmelzflüssigen Matrix in die Faserbündel schreitet solange fort, bis die Oberflächen der Schmelzfronten in der Mitte des Bündels entlang der Längsachse des elliptischen Querschnitts aufeinandertreffen. Durch den Kontakt der schmelzflüssigen Thermoplastoberflächen wird an dieser Stoßstelle ein Fügeprozeß eingeleitet, der unter dem Einfluß von Temperatur und Druck zu einer innigen Verbindung der Schmelzfronten führt. Hierfür sind einerseits die Entstehung von Van-der-Waals-Bindungen und andererseits der weitaus effektivere Autohäasionsmechanismus der Diffusion und Migration von Molekülendketten über die Grenzfläche zu nennen, die bei teilkristallinen Thermoplasten nur im schmelzflüssigen Zustand oder im Bereich der unterkühlten Schmelze auftreten, während amorphe Materialien dazu schon bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur in der Lage sind (Bild 4.18). Autohäasion unterscheidet sich von Adhäsion, da hier die Verbindungsfestigkeit durch Polymerdiffusion über die Grenzfläche identischer Materialien hergestellt wird, während bei einer Adhäsion die Verbindung unterschiedlicher Materialien durch chemische Kopplung erreicht wird [117].

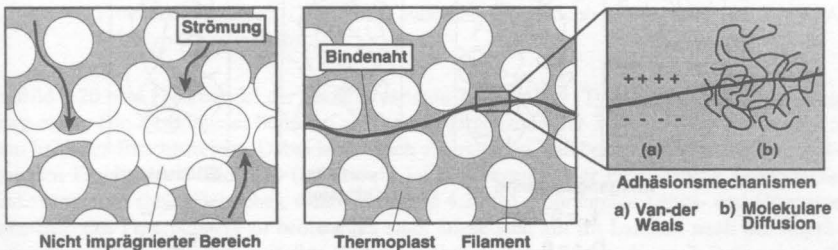


Bild 4.18: Mikroskopische Autohäasion

Letzteres tritt bei faserverstärkten Kunststoffen bei der Anbindung des Polymers an die Faser-oberfläche über die Schlichte auf, so daß innerhalb der Faserbündel sowohl autohäusive Verbindungen

dungen der Matrixbrücken zwischen den Filamenten, als auch adhäsive Verbindungen zwischen Polymer und Faseroberfläche und bei hoher Packungsdichte auch zwischen den Faseroberflächen vorzufinden sind. Da dieser Vorgang viskositätsabhängig ist und somit auch von der Verarbeitungstemperatur und -zeit beeinflusst wird, kann im ungünstigen Fall eine Stoßstelle entstehen, die im Vergleich zur thermoplastischen Matrix mit einer geringeren Festigkeit ausgestattet ist, obwohl die Imprägnierung abgeschlossen wurde. Im optimalen Fall ergibt sich dann eine Fügezone, deren Festigkeit gleich der kohäsiven Festigkeit (z.B. Zugfestigkeit, Scherfestigkeit) des Polymers ist. Verschiedene Autoren [117,15,118] haben gezeigt, daß die durch die Bruchzähigkeit K_{Ic} ermittelte autohäsive Festigkeit (σ_{Au}) der Fügezone sowohl proportional mit der vierten Wurzel der Kontaktzeit t_c , $(t_c)^{1/4}$, als auch mit der Kontakttemperatur zunimmt. Hierbei gilt aufgrund der Superposition von Zeit und Temperatur, daß die Kontaktzeit durch eine höhere Kontakttemperatur substituiert werden kann. Aus dem Verhältnis der Festigkeit der Fügezone bei einer bestimmten Zeit-Temperatur Bedingung $\sigma_{Au}(t_c, T)$ und der kohäsiven Festigkeit $\sigma_{coh} = \sigma_{Au\infty}$, d.h. der Festigkeit der Fügezone bei einer vollständigen Autohäsion definiert den Grad der Autohäsion D_{au} mit

$$D_{Au} = \frac{\sigma_{Au}(t_c, T)}{\sigma_{Au\infty}(t_c, T)} = \zeta \cdot (t_c)^{1/4} \quad (4.36)$$

wobei bei einem Autohäsionsgrad von 1 keine Zunahme der Fügefestigkeit zu verzeichnen ist und die Fügezone kohäsiv versagt. Der Faktor ζ beschreibt dann in einem Arrhenius- oder WLF-Ansatz [117,15] die Temperaturabhängigkeit der Festigkeit der Fügezone und muß für jedes Material individuell ermittelt werden. Aufgrund der Relevanz von Hochleistungsthermoplasten für den Bereich der Luft- und Raumfahrtindustrie während der 80-er Jahre finden sich in der Literatur nur Kennwerte für solche Matrices wie PES [117] oder PEEK [15].

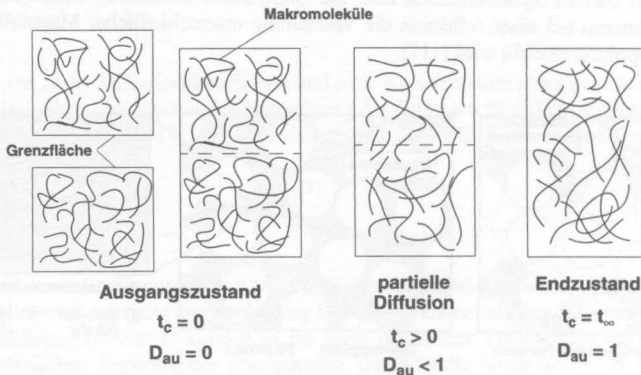
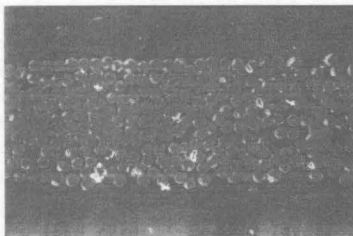


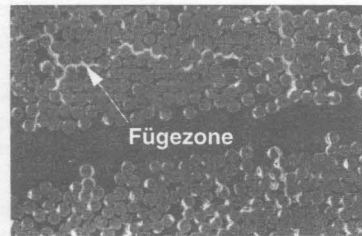
Bild 4.19: Phänomenologie der Polymerdiffusion

Durch die Temperaturabhängigkeit der Autohäasion ist die Kontaktzeit direkt proportional zur Viskosität des Polymers, wobei eine vollständige Polymerdiffusion innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen ist. Damit ist das Phänomen der Autohäasion vor allen Dingen für Prozesse mit hoher Verarbeitungsgeschwindigkeit relevant (Wickeln, Pultrusion), wo die Prozeßzeit kürzer als die erforderliche Autohäasionszeit sein kann. Dies gilt auch für den Bereich der kontinuierlichen Herstellung auf DBP, wo ein Großteil der Prozeßzeit für die Imprägnierung der Verstärkungsstruktur aufgewendet werden muß. Kommt es dann unmittelbar nach dem Aufeinandertreffen der Schmelzefronten im Zentrum des Faserbündels zu einer schnellen Abkühlung, während der nur eine unvollständige Polymerdiffusion stattfinden kann, verbleibt im Faserbündel eine Zone mit reduzierter Festigkeit. Diese kann bei einer späteren Belastung als Sollbruchstelle wirken.

Aufgrund der Präsenz von diffundiertem Sauerstoff und Stickstoff in der Grenzschicht der Fügezone infolge des Phänomens der Inklusion von Luft innerhalb der Faserbündel kann es jedoch zusätzlich im Bereich der Bindenaht zu einer verstärkten Degradation des Polymers und damit zu einem Abbau der Molekülketten kommen. In diesem Fall kann in der Fügezone trotz vollständiger Autohäasion die maximale Festigkeit der thermoplastischen Matrix auch nicht erreicht werden, so daß infolge dieser Wechselwirkung der Bindenahtbereich ebenfalls als Schwachstelle im Laminat verbleibt.



(a) HTZ: 340°C; $v = 0,4$ m/min



(b) HTZ: 280°C; $v = 0,8$ m/min

Bild 4.20: Versagen der Fügezone nach Biegebelastung in Abhängigkeit der Prozeßbedingungen (Druckzone, außerhalb des Bruchbereichs; Material: 7581-PA 6.6 (Typ C), $\sigma_f = 9 \mu\text{m}$)

In Bild 4.20 sind Faserbündel der Materialvariante 7581-PA 6.6 (Typ C) nach Biegebelastung dargestellt. Die Faserbündel befinden sich in der Druckzone der 3-Punkt-Biegeprobe ca. 15 mm links des Bruchbereichs. Dabei ist deutlich zu erkennen, daß bei einem vollständig imprägnierten Faserbündel, Bild 4.20 (a), nur ein lokales Versagen der Faser-Matrix Grenzfläche festzustellen ist (helle Bereiche), während in Bild 4.20 (b) großräumige Längs- und Querrisse innerhalb des Faserbündels zu beobachten sind. Diese sind auf im Laminat nach der Imprägnierung verbliebene Schwachstellen (Fügebereiche) zurückzuführen, die nach Belastung aufgrund der fehlenden oder mangelhaften autohässiven (Polymer-Polymer) und adhäsiven Verbindungen (Polymer-Faseroberfläche) versagen

Vor allem die Tatsache, daß der Vorgang der Bildung von Stoßstellen mit anschließender Fügung der Grenzflächen bei vollständiger Imprägnierung der Gewebe in jedem Faserbündel der Gewebestruktur vorzufinden ist, unterstreicht die Bedeutung dieses Vorgangs, da Fügezonen mit reduzierter Festigkeit in Summe zu signifikanten Minderungen der makroskopischen Verbundeigenschaften führen können. Für verschiedene Halbzeugtypen (7581-PA 6.6 oder W1402-PA 6.6; vgl. Kapitel 6.5) wurde eine Änderungen der Biegefestigkeit von bis zu 25% festgestellt, ohne daß dieser Effekt durch Messungen der Halbzeugdicke aufzulösen wäre. Dies unterstreicht, neben der Ermittlung der Halbzeugdicke in Abhängigkeit des Imprägnierungsgrades, die Durchführung statisch- und dynamisch mechanischer Versuche zur Auflösung des verarbeitungsbedingten Imprägnierungs- und Konsolidierungsgrades der Halbzeuge.

4.5 Polymerdegradation

4.5.1 Einführung

Die mechanischen und rheologischen Eigenschaften von Kunststoffen werden durch die makromolekulare Struktur des Polymers bestimmt. Normalerweise besteht ein Polymer aus Makromolekülen unterschiedlicher Länge, deren statistische Verteilung im wesentlichen durch den Polymerisationsprozeß bei der Herstellung bzw. durch die Prozeßbedingungen bei der weiteren Verarbeitung bestimmt wird. Dabei hat sich gezeigt, daß die Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften nicht nur vom Molekulargewicht selbst, sondern darüber hinaus vor allem durch die Molmassenverteilung (MMV) beherrscht werden [115].

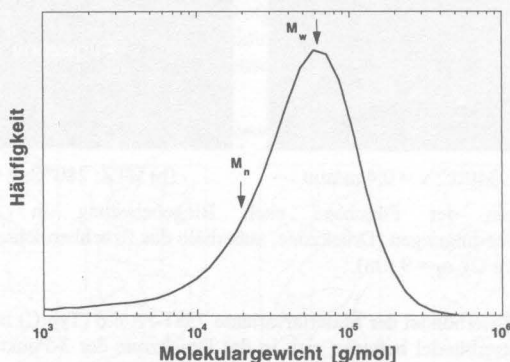


Bild 4.21: Zahlen- und Gewichtsmittel der Molmassenverteilung (MMV)

Die MMV wird hauptsächlich durch die Größen \bar{M}_n (Zahlenmittel der Molmassenverteilung) und \bar{M}_w (Gewichtsmittel der Molmassenverteilung) definiert (vgl. Bild 4.21). Daneben existieren auch noch andere Meßgrößen. Zur Bestimmung dieser Größen stehen Verfahren zur Verfügung, die entweder die jeweiligen Molmassenmittel (Endgruppenanalyse, Verdampfungsdruck-Osmometrie, Messung der intrinsischen Viskosität, Methoden der Lichtstreuung,

Ultra-Zentrifugen) oder die MMV direkt ermitteln (Gel Permeations Chromatography (GPC), Sedimentations- oder Fraktionierungsmethoden) [61,119,120].

Die Breite der MMV ist durch das Verhältnis von Gewichtsmittel und Zahlenmittel der MMV charakterisiert, das als Polydispersitätsindex Q mit

$$Q = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (4.37)$$

bezeichnet wird. Bei einer sehr engen Verteilung der Molmasse fallen die Mittelwerte nahezu zusammen, so daß hier der Polydispersitätsindex ungefähr 1 beträgt. Für Polykondensationspolymere wie thermoplastische Polyester oder Polyamide liegt dieser Index bei ungefähr 2, während er bei Polymerisationspolymeren (z.B. TPO, PS, PTFE) zwischen 4,5 und bis zu 25 betragen kann [120].

Bei der Festlegung der Verarbeitungsparameter ist jedoch folgendes zu beachten: Der thermisch-oxidative Abbau der Matrix ist bei der Verarbeitung ein generelles Problem, da alle für die Verarbeitung in wirtschaftlicher und technologischer Hinsicht interessanten Polymere mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen reagieren und auch bei ausreichender Konditionierung des Kunststoffes und Kapselung des Verarbeitungsraumes noch genügend Sauerstoff oder aber auch Restfeuchtigkeit für Reaktionen vorhanden ist [121].

Ergebnis ist eine thermisch induzierte Oxidation oder Hydrolyse, die zu einer Verkürzung der Molekülketten führt und so die Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften des Kunststoffes verändert. Dies äußert sich in Form geringerer Zahlenmittel (\overline{M}_n) und Gewichtsmittel (\overline{M}_w) der Molmassenverteilung. Aufgrund der Überlagerung der verschiedenen Degradationsmechanismen und der Entstehung von degradationsfördernden Sekundärprodukten ist der Abbau in Polyamiden äußerst komplex [122].

Zur Untersuchung des Einflusses der Verarbeitungstemperatur auf die molekulare Struktur der eingesetzten Polyamide wurden Halbzeuge des Typs 7581-PA 6.6 (4-lagig, Dicke: 1 mm, Faseranteil: 50 Vol.-%) und unverstärkte PA 6.6 Folien (Dicke: 300 μm) verarbeitet sowie anschließend die Zahlen- und Gewichtsmittel der MMV mittels Gel Permeations Chromatographie (GPC) bestimmt. Darüber hinaus wurde die intrinsische Viskosität für unverstärktes und verstärktes PA 6.6 in Hexafluorisopropanol (HFIP) bestimmt. Als Matrix wurden das hitzestabilisierte PA 6.6 (Typ C), und die nicht stabilisierten Polymere PA 6.6 (Typ B) und PA 6.6 (Typ A) verwendet.

Zur Messung der MMV mit GPC durchströmt eine verdünnte Lösung des zu fraktionierenden Polymers mit einem Elutionsmittel verschiedene Säulen, die mit Gelen unterschiedlicher Porosität gefüllt sind, so daß die verschiedenen Poren nur für bestimmte Molekülgrößen zugänglich sind. Während des Strömungsvorgangs diffundieren Makromoleküle in diese Poren ein und verbleiben dann je nach Größe unterschiedlich lange in der Säule [119,123]. Am Auslauf der Säule wird die Konzentration der Molekülfractionen als Funktion der Verweilzeit bzw. des Elutionsvolumens mit einem Detektor registriert.

Die Auftrennung nach Molekülgrößen erfolgte in einer GPC-Apparatur mit einer Shodex HFIP Vor- und Shodex HFIP Hauptsäulen. Als Elutionsmittel wurde HFIP und 0,05% Trifluoressigsäure-Kaliumsalz verwendet. Die Messung wurde dann an 100-125 μl einer 0,15%-igen Poly-

merlösung bei RT vorgenommen. Aufgrund der Resistenz von PA 6.6 in den für die GPC-Analyse gängigen Lösemitteln wie Tetrahydrofuran, Dimethylenchlorid bei RT wurde die Matrix in Trifluoressigsäureanhydrid acetyliert und dann aufgelöst [124]. Die Elutionskurve wurde mit einem UV-Photometer aufgenommen und anschließend mit Hilfe der Eichkurve einer monodispersen Fraktion bekannter Molmasse (PMMA, PS, PVC) [123] in die eigentliche Verteilungskurve umgerechnet. Bei der GPC Analyse handelt es sich somit um eine relative Meßmethode, deren Ergebnis von den verwendeten Säulentypen und dem Eichmedium abhängt, so daß nur die innerhalb einer Meßsequenz ermittelten MMV vergleichbar sind.

4.5.2 Molmassenverteilung (MMV) in Abhängigkeit der Verarbeitungsparameter

In Bild 4.22 ist die MMV des thermoplastischen Ausgangsprodukts (hitzebestabilisierte PA 6.6 Folie Typ C) und die MMV der mit 50 Vol.-% Glasfaser bei einer maximalen Prozeßtemperatur von 280 bis 340°C in der HTZ und einer Verweilzeit von weniger als 100 s verarbeiteten PA 6.6-Matrix dargestellt. Dabei kommt es aufgrund der Temperaturbelastung bei der Verarbeitung zu einem kontinuierlichen Abbau der Matrix, der mit einer Verschiebung der MMV verbunden ist. Die Reduzierung der Zahlen- und Gewichtsmittel der MMV der hitzebestabilisierten Type C kann im Vergleich zur jungfräulichen PA 6.6-Folie bei der maximale Belastung von 340°C bis zu 20% betragen. Verantwortlich hierfür sind Depolymerisationsreaktionen und Kettenspaltungen [121].

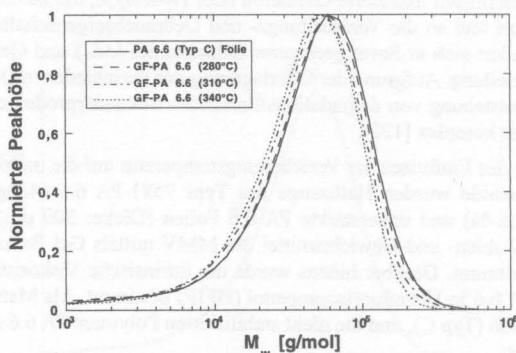


Bild 4.22: Molmassenverteilung (MMV) von PA 6.6 (Typ C) (Ausgangsmaterial Folie) und PA 6.6 (Typ C) nach Verarbeitung mit GF bei $T_{HTZ} = 280\text{-}340^\circ\text{C}$

Die Verarbeitung der Matrix ist aber nicht zwangsläufig mit einer Reduzierung der Molmasse verbunden, wie am Beispiel des verstärkten PA 6.6 Typ B gezeigt werden kann. Die Halbzeuge wurden bei einer Temperatur von 280 und 340°C in der HTZ (Verweilzeit: 100 s) hergestellt, wobei sich bei einer maximalen Verarbeitungstemperatur von 280°C eine Zunahme des Gewichts- und des Zahlenmittels der MMV gegenüber der unverarbeiteten Folie erkennen läßt. Dieser Effekt ist nicht zufällig sondern basiert auf einer Umamidierung der Schmelze. Dabei brechen die Molekülketten infolge der thermischen Beanspruchung auf und lagern sich

über die so entstandenen reaktiven Kettenenden in anderen Kombinationen zu längeren Molekülketten wieder zusammen. Dieser Effekt tritt allerdings nur bei Verarbeitungstemperaturen bis 290°C auf. Bei höheren Temperaturen überwiegt der Abbau [125]. Eine Verschiebung der MMV zu höheren Werten ist auch bei der Aufheizung von PA 6.6 in Stickstoffatmosphäre in Gegenwart von Antioxidantien bekannt, wobei allerdings die Zunahme des Molekulargewichts mehr auf Vernetzungseffekte und weniger auf Kettenwachstum zurückzuführen ist [122].

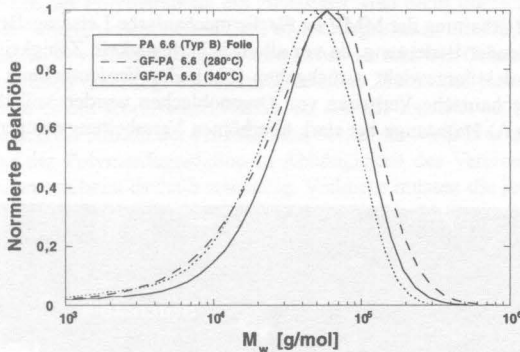


Bild 4.23: Zunahme des Molekulargewichts durch Umamidierung

Die Resultate der GPC-Messungen für PA 6.6 Folien bei unterschiedlichen Verarbeitungstemperaturen mit $v = 0,4$ m/min hergestellten Halbzeugtypen 7581-PA 6.6 (Typ C) und 7581-PA 6.6 (Typ B) sind in Tabelle 4.6 zusammengestellt.

Tabelle 4.6: Auswertung und Versuchsparameter für Bild 4.22 und 31 (Chromatogramme wurden bei einem Fluß von 0,5 ml/min mit einem UV-Detektor bei $\lambda = 230$ nm erstellt)

Probe	T_{\max} [°C]	Auswertung			Meßparameter
		M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	M_w/M_n	
PA 6.6 (Typ C)	Virgin	63.000	16.300	3,8	Eluent: HFIP Säulen: 2 Mixed Gel + Vorsäule
	280	61.000	14.400	4,2	
	310	56.000	15.700	3,5	
	340	52.000	15.000	3,5	
PA 6.6 (Typ B)	Virgin	59.000	16.400	3,6	
	280	64.000	17.800	3,6	
	310	55.000	15.200	3,6	

Tabelle 4.6: Auswertung und Versuchparameter für Bild 4.22 und 31 (Chromatogramme wurden bei einem Fluß von 0,5 ml/min mit einem UV-Detektor bei $\lambda = 230$ nm erstellt)

Probe	T_{\max} [°C]	Auswertung			Meßparameter
		M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	M_w/M_n	
	340	47.000	13.800	3,5	

Die Kontrolle und Erhaltung der MMV ist für die mechanische Leistungsfähigkeit des Verbundes von entscheidender Bedeutung, da vor allem Scherfestigkeit, Zähigkeit und Dehnung mit abnehmendem Molekulargewicht zurückgehen [126]. Zur Verdeutlichung des Einflusses der MMV auf das mechanische Verhalten von Organoblechen wurden vollständig imprägnierte 7581-PA 6.6 (Typ A) Halbzeugen bei stark überhöhten Verarbeitungstemperaturen in der HTZ hergestellt.

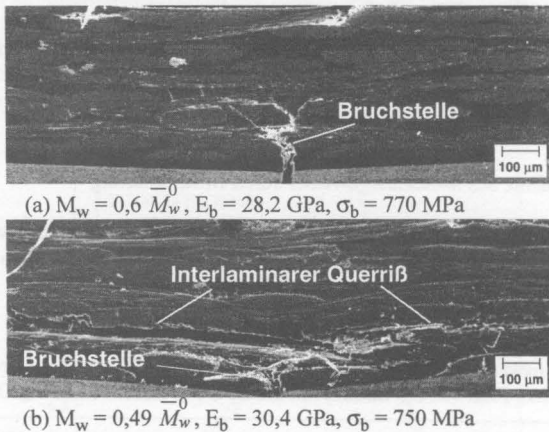


Bild 4.24: Schädungsverlauf nach Biegeversagen (3-Punkt-Biegeprüfung) von 7581-PA 6.6 (Typ A) Halbzeugen in Abhängigkeit des Molekulargewichts der Matrix

In Bild 4.24 ist das Bruchverhalten in Abhängigkeit des Gewichtsmittels der MMV dargestellt. Aufgrund der Prozeßbelastung kommt es zu einer Reduzierung des Gewichtsmittels auf 60% (Probe I: 360°C) bzw. 49% (Probe II: 380°C) des Ausgangswertes der PA 6.6 (Typ A) Folie M_w . Trotz der signifikanten Degradation der Matrix ist keine signifikante Änderung der Biegefestigkeit im Vergleich von Probe I und Probe II festzustellen, während sich die Biegesteifigkeit sogar noch erhöht. Dies ist auf eine Versprödung der Matrix zurückzuführen. Erst die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des Bruchverhaltens gibt wichtige Hinweise auf das unterschiedliche Versagensverhalten der Proben. Beide Proben versagten aufgrund der vollständigen Imprägnierung der Gewebe zuerst im Zugbereich. Stellt man jedoch den weiteren Verlauf der Schadensausbreitung gegenüber, wird erst der Einfluß des MMV auf das Materialverhalten deutlich. Während bei Probe I der Riß auch in die zweite Gewebelage in

Richtung der neutralen Faser wandert, ist bei Probe II ein ausgeprägter interlaminaer Querriß zu erkennen. Die Bruchenergie wurde nicht, wie bei Probe I, in die nächste Gewebelage weitergeleitet, sondern aufgrund der augenscheinlich erheblichen Reduzierung der Scherfestigkeit der Matrix zwischen den Gewebelagen dissipiert.

Gerade vor dem Hintergrund der Möglichkeit zur Substitution von Zeit durch Temperatur oder umgekehrt ist es erforderlich, diejenigen Temperatur-Zeit Kollektive zu identifizieren, die zu einem unzulässigen Abbau des Molekulargewichts führen. Ergebnis ist ein Verarbeitungsfenster, innerhalb dessen der Polymerabbau ein zulässiges Maß nicht überschreitet. Dabei stellt sich gleichzeitig die Frage, welcher Grad der Polymerdegradation im Hinblick auf das Kurz- und Langzeitverhalten des Verbundes noch tolerierbar ist und die Gebrauchsfähigkeit nicht einschränkt. Desweiteren unterliegt die thermoplastische Matrix auf jeder Stufe entlang der Wertschöpfungskette einem thermischen Abbau, so daß die letztlich im Bauteil vorliegende MMV nochmals durch die Anzahl der Prozeßstufen beeinflusst wird. Eine allgemeine Betrachtung des Problems der Polymerdegradation in Abhängigkeit der Verarbeitungsbedingungen und der Prozeßstufen erscheint deshalb schwierig. Vielmehr müssen die jeweiligen Parameter individuell in Abhängigkeit der Materialkonfiguration, der Verfahrenstechnik und des Anforderungsprofils ermittelt werden.

4.5.3 Degradation und Rheologie

Mit der Abnahme des Molekulargewichts ist nicht nur eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften, sondern eine Reduzierung der Polymerviskosität verbunden.

Der Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Viskosität wurde erstmals von Mark und Houwink [127] an stark verdünnten Polymerlösungen empirisch wie folgt ermittelt:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \quad (4.38)$$

Dabei sind K und a Materialkonstanten, die von der gewählten Polymer-Lösungsmittel Kombination abhängen und \bar{M}_v bezeichnet das Viskositätsmittel der Molmasse, wobei für polydisperse Polymere $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$ gilt. Die intrinsische Viskosität $[\eta]$ ergibt sich durch Extrapolation der reduzierten Viskosität η_{sp} auf eine Polymerkonzentration $c = 0$ mit

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta], \text{ wobei } \eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta_p}{\eta_L} - 1 \quad (4.39)$$

Hierbei sind η_p die Viskosität des Polymers und η_L die Viskosität des verwendeten Lösungsmittels. Für eine Vielzahl von thermoplastischen Kunststoffen kann die Newtonsche Viskosität als Funktion von M_w unter Anwendung von Gl. (4.40) ausgedrückt werden [120,122].

$$\eta_0 = K M_w^{-3,4} \quad (4.40)$$

Damit ist die Newtonsche Viskosität direkt proportional zur 3,4-ten Potenz des Gewichtsmittel der Molmassenverteilung.

In Bild 4.25 ist die Abhängigkeit zwischen der intrinsischen Viskosität von PA 6.6 in HFIP und dem Gewichtsmittel der MMV dargestellt, wobei das Molekulargewicht mit zunehmender Temperaturbelastung abnimmt. Dabei kommt es während der Verarbeitung infolge der Reduzierung des Molekulargewichts zu einer Verringerung der intrinsischen Viskosität der Matrix. Nach [122] kann die mit Hexafluorisopropanol ermittelte intrinsische Viskosität von PA 6.6 durch die Konstanten $K = 198 \times 10^{-3}$ und $a = 0,63$ mit dem Molekulargewicht korreliert werden. Dabei zeigt sich, daß die intrinsische Viskosität unverstärkter PA 6.6-Folien nach der Verarbeitung bei Kenntnis des Gewichtsmittels mit diesen Konstanten recht gut bestimmt werden kann. Bei den glasfaserverstärkten Polyamidvarianten ist jedoch bei einem vergleichbaren Gewichtsmittel eine deutliche Verschiebung der intrinsischen Viskosität zu niedrigeren Werten festzustellen. Die Mark-Houwink Konstanten für die PA 6.6 Matrix der Organobleche wurden hier mit $K = 4,043 \times 10^{-7}$ und $a = 1,798$ bestimmt. Dabei zeigt sich, daß allein aufgrund der Abnahme des Gewichtsmittels der MMV infolge thermischer Beanspruchung der Matrix die korrespondierende intrinsische Viskosität innerhalb des potentiellen Verarbeitungsfensters von 280-340°C um mehr als 45% von 70 cm³/g bei 280°C auf 42 cm³/g bei 340°C reduziert wird. In Anlehnung an Gl. (4.40) bedeutet dies eine Reduzierung der Newtonschen Viskosität η_0 infolge verarbeitungsbedingtem Molekulargewichtsabbau um bis zu 60%.

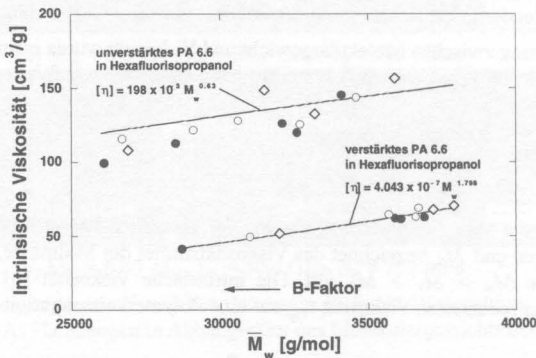


Bild 4.25: Zusammenhang zwischen intrinsischer Viskosität von unverstärktem und verstärktem PA 6.6 in Hexafluorisopropanol und dem Gewichtsmittel der Molmassenverteilung; PA 6.6 (Typ A) (●), PA 6.6 (Typ B) (○) und PA 6.6 (Typ C) (◇)

Die Zahlen verdeutlichen, daß die Änderung der Fließfähigkeit des Polymers mit der Änderung der MMV nicht vernachlässigt werden kann und sie deshalb in eine Betrachtung des Imprägnierungsvorganges mit einfließen müssen.

In der Patentliteratur sind daher verschiedene Ansätze zu finden, die versuchen, den Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Fließfähigkeit des Polymers zur Beschleunigung

der Imprägnierung zu nutzen. Hierzu gehört der peroxidische Abbau von PP, der entweder durch Einlagerung von Peroxid in die Faserschichte beim Benetzen der Faseroberfläche initiiert wird, so daß sich die Fließfähigkeit des Polymers mit dem Eindringen in die Faserbündel verbessert, oder direkt im Extruder erfolgt. Ein Abbau ist jedoch mit einer Reduzierung der mechanischen Eigenschaften verbunden. Daher wird in [128] ein Polymer mit einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung beschrieben, wobei die Molekulargewichte der höhermolekularen Fraktionen für das mechanische Leistungsspektrum verantwortlich sind, während jene der niedermolekularen Fraktionen die Fließfähigkeit verbessern.

5. ANALYSE DES ERSTARRUNGS- UND KRISTALLISATIONSVERHALTENS

5.1 Mechanisch-Morphologische Bedeutung der Erstarrung und Kristallisation

Nach der Imprägnierung und Konsolidierung des Verbundes, muß das Laminat abgekühlt und verfestigt werden. Dabei durchläuft die thermoplastische Schmelze eine Phasenumwandlung von fest zu flüssig, die bei teilkristallinen Thermoplasten durch die Kristallisationstemperatur T_c und bei amorphen Thermoplasten durch die Glasübergangstemperatur T_g definiert ist. Die Überführung der Schmelze in den festen Zustand erfolgt bei teilkristallinen Thermoplasten durch Kristallisation während amorphe Thermoplaste nicht kristallisieren, sondern nach Unterschreiten der Glasübergangstemperatur von einem zähflüssigen in einen glasartigen Zustand wechseln und so als gefrorene Flüssigkeit betrachtet werden können. Während der Phase der Verfestigung ist es notwendig den Verbund mit Druck zu beaufschlagen, um

- das Wachstum von Lufteinschlüssen zu verhindern,
- die elastischen Rückstellkräfte der Verstärkungstextilien zu unterdrücken und
- letztlich die Formgenauigkeit und Parallelität des Halbzeugs zu gewährleisten.

Der Prozeß der Kristallisation thermoplastischer Kunststoffe ist von großer technischer Bedeutung und beeinflusst wesentlich die mechanischen Eigenschaften und die Chemikalienbeständigkeit. Da Polymere nicht vollständig kristallisieren können, wird in Abhängigkeit der Prozeßbedingungen und der MMV nur ein Teil der amorphen Schmelze beim Abkühlen in eine regelmäßige, kristalline Struktur überführt. Dieser Anteil liegt bei teilkristallinen Thermoplasten zwischen 30 und 70% und wird als Kristallisationsgrad bezeichnet. Mit zunehmendem Anteil der kristallinen Bereiche steigen Steifigkeit und Festigkeit, Maßhaltigkeit bei erhöhter Gebrauchstemperatur, Härte, Abriebfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit des Kunststoffes, während Schlagzähigkeit, Bruchdehnung, Kriechen im entropie-elastischen Bereich, mechanische Dämpfung und Permeabilität gegenüber Gasen zurückgehen [z.B. 115,126,129]. Darüber hinaus ist der Kristallisationsprozeß mit einer Volumenreduzierung verbunden. Dies kann vor allem in Verbindung mit dem niedrigeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Verstärkungsfasern zu Eigenspannungen und Mikrorissen innerhalb der Matrix [130] und an der Faser-Matrix-Grenzfläche führen, die für eine Reduzierung der mechanischen Eigenschaften und eine größere Anfälligkeit gegenüber Medienbeanspruchung verantwortlich sind.

Die Kristallisation der Matrix kann während der Halbzeugherstellung beim Überführen des Verbundes von der Imprägnierzone in die Kühlzone unter nicht-isothermen Bedingungen durch entsprechende Wahl der Abkühlgeschwindigkeit oder isotherm bei einer bestimmten Haltetemperatur erfolgen (vgl. Bild 5.1). Dabei ist es wichtig, die polymere Matrix in einen thermodynamisch stabilen Zustand zu überführen. Kommt es infolge zu schneller Abkühlung der Matrix nicht zu einer vollständigen Kristallisation, kann das Material nach Abschluß der Halbzeug- bzw. Bauteilfertigung über lange Zeiträume nachkristallisieren, so daß sich auch die Eigenschaften über der Zeit mit dem Kristallisationsgrad ändern. Gerade bei Prozessen, wie der kontinuierlichen Herstellung von Organoblechen auf DBP oder der Weiterverarbeitung dieser Materialien auf schnellschließenden Umformanlagen, die sich durch hohe Abkühlgeschwindigkeiten von mehreren 100 K/min auszeichnen, ist es deshalb erforderlich, den Prozeß der Kristallisation während der Abkühlphase in der DBP bzw. im Werkzeug abzuschließen.

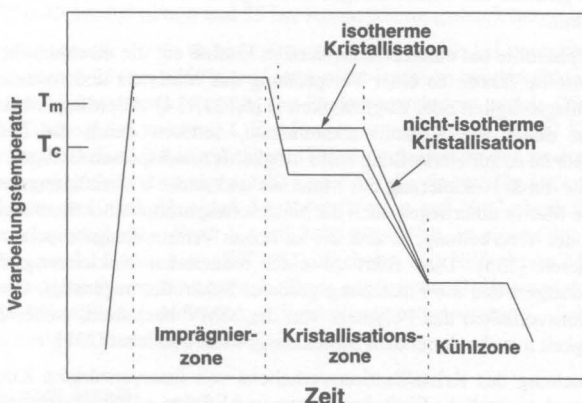


Bild 5.1: Schematische Darstellung einer Anlagenkonfiguration zur definierten Kristallisation des Materials

In Abhängigkeit der verwendeten Anlagenkonfiguration und der thermoplastischen Matrix muß deshalb die Temperaturführung beim Abkühlen des Verbundes dem Kristallisationsverhalten des Polymers angepaßt werden, um so thermodynamisch stabile Halbzeuge bzw. Bauteile mit möglichst vollständiger Kristallisation zu erhalten. Dabei können je nach Anzahl und Temperierung der Zonen sowohl isotherme als auch nicht-isotherme Kristallisationsprozesse innerhalb eines Verarbeitungszyklus auftreten (vgl. Bild 5.1). Aufgrund technologischer und wirtschaftlicher Randbedingungen ist es aber nicht immer möglich, die Abkühlgeschwindigkeit durch Heraufsetzen der Temperatur der Kühlzone zu reduzieren, oder die Verweilzeit in der "Kristallisationszone" durch Verminderung der Prozeßgeschwindigkeit oder Verlängerung der Reaktionszone zu erhöhen. Im ersten Fall kann es zu einem Verkleben des Kunststoffes mit der Werkzeugoberfläche (Stahlband, Umformwerkzeug) kommen, während die zweite Möglichkeit zu einem reduzierten Prozeßoutput bzw. höheren Investitionskosten und damit zu höheren Herstellkosten führt.

5.2 Kristallisationsablauf und Einflußparameter

Der Prozeß der Kristallisation gliedert sich in die Phasen der Nukleierung und des Sphärolitwachstums [131,132].

Die erste Stufe beinhaltet die *Nukleierung* des Materials. Diese kann durch drei verschiedene Mechanismen erfolgen: (1) homogene Nukleierung bei konstanter Nukleierungsrate in unterkühlten Schmelzen, (2) Nukleierung aufgrund der makromolekularen Orientierung und spontaner Kristallisation und (3) heterogene Nukleierung bei konstanter Nukleierungsdichte an der Oberfläche materialfremder Phasen [131].

In der zweiten Stufe kommt es an den Keimen, Nuklei, zu einem mehr oder minder radialen *Wachstum kristalliner Lamellen* wobei sich die morphologische Überstruktur der Sphärolite

ausbildet. Dabei gilt, daß die Wachstumsgeschwindigkeit mit zunehmender Unterkühlung der Schmelze zunimmt.

Die Größe der Sphärolite hat einen entscheidenden Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften. Große Sphärolite führen zu einer Versprödung des Materials und reduzieren so Eigenschaften wie Schlagzähigkeit oder Zugfestigkeit [115,133,134]. Allerdings wird die Größe der Sphärolite nicht durch die Kristallwachstumsrate, sondern durch die Nukleierungsrate bestimmt. Deshalb ist es zur Herstellung eines möglichst feindispersen Gefüges vorteilhaft, die Keimbildungsrate durch Nukleierung des Materials und starke Unterkühlung der Schmelze zu steigern. Wie die Matrix unterliegen auch die Nukleierungsmittel einer thermischen Beanspruchung während der Verarbeitung, so daß bei zu hohen Verarbeitungstemperaturen die Keimbildner degradieren [135]. Dies führt zu einer reduzierten Nukleierungsdichte, die die Keimbildung verzögert und die Entstehung größerer Sphärolite begünstigt. Gleichzeitig wird das Kristallisationsverhalten des Polymers von der MMV beeinflusst, wobei die Kristallisationsgeschwindigkeit mit abnehmendem Molekulargewicht zunimmt [131].

Bei der Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von faserverstärkten Kunststoffen sind darüber hinaus noch zusätzliche Einflußparameter und Effekte zu berücksichtigen. Hier wirken die Faseroberflächen als sehr große Nuklei und können in Abhängigkeit der Fasertypen als Katalysatoren zur heterogenen Nukleierung beitragen [136-141]. Kohlenstofffasern [z.B. 142,143,144] sind in der Lage, transkristalline Bereiche entlang der Faseroberfläche auszubilden, die sich positiv auf mechanische Eigenschaften, Spannungsverteilung entlang der Faser und Grenzflächeneigenschaften auswirken können [145]. Bei Glasfasern ist das Szenario anders. Hier können durch Scheren der Schmelze zylindrische Strukturen entlang der Glasfaseroberfläche erzeugt werden [146,147].

Zur Festlegung der Verarbeitungsparameter bei der Herstellung von Organoblechen und zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften ist es deshalb erforderlich auch das Kristallisationsverhalten des eingesetzten Polymer/Faser-Kollektivs zu untersuchen. Über den Kristallisationsmechanismus von Verbundwerkstoffen mit hohem Faservolumengehalt (> 50%) wie z.B. kohlenstofffaserverstärkten Hochleistungsthermoplasten (CF-PEEK, CF-PPS) oder glasfaserverstärktem Polypropylen (GF-PP) liegen in der Literatur umfangreiche Ergebnisse vor, während analoge Untersuchungen für den Bereich der faserverstärkten Polyamide nur spärlich zu finden sind [136,143,144].

Polyamide zeichnen sich durch eine sehr hohe Wachstumsrate aus, wobei PA 6.6 mit max. 1000 µm/min schneller kristallisiert als PA 6, dessen maximale Wachstumsrate bei ca. 200 µm/min liegt. Im Vergleich dazu kristallisieren iPP mit 20 µm/min oder aber PET mit 7 µm/min deutlich langsamer [129]. Gerade in Verbindung mit Verstärkungsfasern müßten deshalb PA 6.6 Organobleche ideal für Herstellungs- und Weiterverarbeitungsprozesse mit hohen Anforderungen an die Kristallisationsgeschwindigkeit der thermoplastischen Matrix geeignet sein.

5.3 Isotherme Kristallisation

Die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens wurde an Organoblechen (GF(7581)-PA 6.6 (Typ A) und CF(W3424)-PA 6.6 (Typ A); Faseranteil jeweils 50 Vol.-%) sowie an PA 6.6 (Typ A)-Folie durchgeführt. Als GF wurde ein Glasfilamentgarn (EC-9 68 tex) mit einem kommerziell erhältlichen Faserfinish (Finish B). Als CF kam ein 3k Garn mit 200 tex und einer Ther-

moplastschlichte (Schlichte F) zum Einsatz. Die Organobleche wurden bei Prozeßbedingungen von 160-340-250-40 mit 0,4 m/min und 25 bar Konsolidierungsdruck hergestellt.

Die Kristallisationskinetik wurde unter isothermen Bedingungen bei unterschiedlichen Halte-temperaturen zwischen 234 und 250°C und auch nicht-isotherm bei Abkühlgeschwindigkeiten zwischen 20 und 2 K/min durch Messung der Reaktionsenthalpie mittels DSC (Mettler DSC 30) in Stickstoffatmosphäre untersucht. Die Proben wurden zuerst bei 60 K/min auf 280°C aufgeheizt und anschließend 2 min auf diesem Niveau gehalten. In der zweiten Phase wurden die Materialtemperatur dann entweder mit 20 K/min auf die eingestellte Halte-temperatur reduziert, dort gehalten und nach Abschluß der Kristallisation auf 30°C abgekühlt oder bei verschiedenen Geschwindigkeiten direkt bis auf 30°C abgekühlt. In einer dritten Phase wurden die Proben dann mit 10 K/min bis auf 300°C aufgeheizt. Mit Hilfe dieser Messungen lassen sich dann verschiedene Parameter ermitteln. Dazu gehören der Beginn und das Ende der Kristallisation, die Kristallisationshalbzzeit $t_{0,5}$, Kristallisationstemperatur T_c , Schmelztemperatur T_m , Schmelzenthalpie ΔH und Kristallinität X .

5.3.1 Analyse nach Avrami

Die isotherme Kristallisation wurde als Funktion der Enthalpieänderung über der Zeit aufgezeichnet (vgl. Bild 5.2). Kristallisationsvorgänge zeichnen sich im Thermogramm als exothermer Peak ab, dessen Fläche der Kristallisationswärme entspricht. Der Kristallisationsbeginn ist dabei durch den Peakanfang definiert, bei dem das Meßsignal zum ersten Mal die Basislinie verläßt. Bei der Beurteilung der Kristallisationskinetik ist darüber hinaus das Peakmaximum von Bedeutung, da an diesem Punkt die Kristallisationsgeschwindigkeit am größten ist.

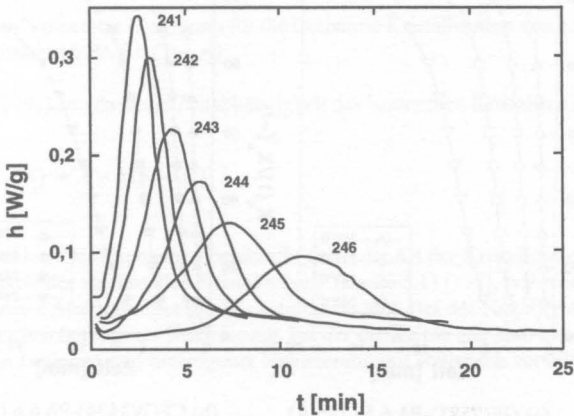


Bild 5.2: Kristallisationskurven $h(t)$ von unverstärktem PA 6.6 (Typ A) für $T_c = 241\text{--}246^\circ\text{C}$ bei isothermen Bedingungen

Durch Integration der Fläche unter dem exothermen Enthalpiepeak kann die relative Kristallinität $X_c(t)/X_c(\infty)$ als Funktion der Zeit zur Ermittlung der Umsetzrate der Kristallisation bestimmt werden (vgl. Bild 5.3).

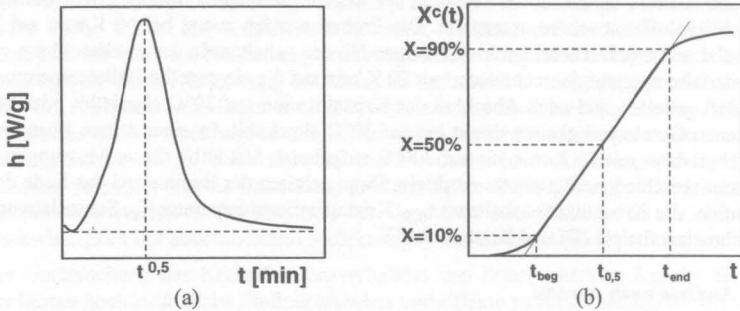
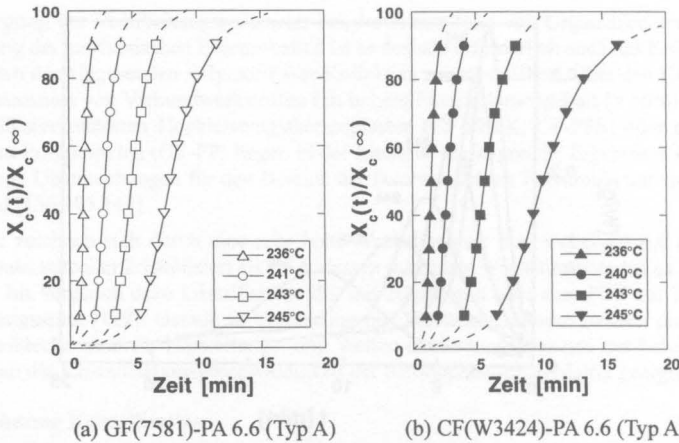


Bild 5.3: (a) Meßkurve $h(t)$ und (b) Zeit-Umwandlungsdiagramm $x(t)$

In Bild 5.4 ist die Änderung von $X_c(t)/X_c(\infty)$ bei unterschiedlichen isothermen Kristallisationstemperaturen T_c für GF- und CF-gewebeverstärktes PA 6.6 (Typ A) (Faseranteil: 50 Vol.-%) aufgetragen.



(a) GF(7581)-PA 6.6 (Typ A) (b) CF(W3424)-PA 6.6 (Typ A)

Bild 5.4: Relative Kristallinität $X_c(t)/X_c(\infty)$ von (a) GF(7581)-PA 6.6 (Typ A) und (b) CF(W3424)-PA 6.6 (Typ A) in Abhängigkeit der isothermen Kristallisationstemperatur T_c

Hierbei ist $X_c(t)$ die zu einem Zeitpunkt t erreichte Kristallinität und $X_c(\infty)$ die maximal erreichte Kristallinität der Probe. Der Kehrwert der Zeit bis zum Beginn der Kristallisation (Inkubationszeit in min^{-1}) gibt dann die Keimbildungsgeschwindigkeit an. Da die reale Peak-anfangs- sowie die Peakendtemperatur meist nur schwer feststellbar sind, ist die Kristallisationszeit zwischen einer Transformation von 10 und 90% dargestellt [148]. Dabei ist mit zunehmender Unterkühlung der Schmelze eine Beschleunigung der Kristallisationsrate festzustellen, so daß bei einer isothermen Kristallisationstemperatur von 234°C nach ca. 100 s 90% der maximalen Kristallinität erreicht wurde. Im Vergleich dazu reichen schon weniger als 10 K Temperaturerhöhung aus, um den Kristallisationsprozeß erheblich zu verlangsamen (Bild 5.5).

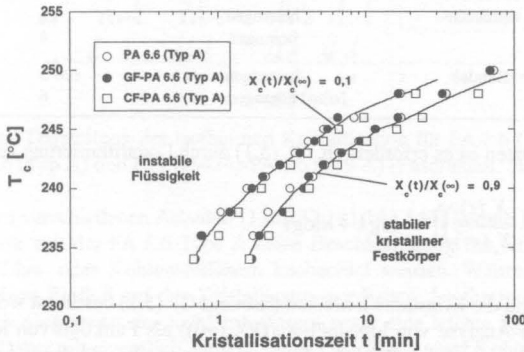


Bild 5.5: Zeit-Temperatur Diagramm für die isotherme Kristallisation von unverstärkten und verstärktem PA 6.6 (Typ A)

Nach Avrami [149] kann dann die Zeitabhängigkeit des isothermen Kristallisationsverlaufs mit

$$X_c(t)/X_c(\infty) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (5.1)$$

beschrieben werden. Der Exponent n beschreibt dabei die Art der Kristallisation, Keimbildung und die Geometrie der wachsenden Kristalle (vgl. Tabelle 5.1) [132], während die Geschwindigkeitskonstante k Auskunft über die Wachstumsrate gibt. Bei der Nukleierung unterscheidet man dabei zwischen homogener Nukleierung, bei der die Keime alle zum gleichen Zeitpunkt $t = 0$ zu wachsen beginnen und heterogener Nukleierung mit statistisch verteiltem Wachstumsbeginn.

Tabelle 5.1: Avrami-Exponent für verschiedene Wachstumsformen und Nukleierungsmechanismen

Wachstumsform	Art Nukleierung	Avrami-Exponent n
Nadel	heterogen	1
	homogen	2
Scheibchen	heterogen	2
	homogen	3
Sphärolit	heterogen	3
	homogen	4
Bündel	heterogen	5
	homogen	6

Zur Analyse der Daten ist es erforderlich, Gl. (5.1) durch Logarithmierung zu erweitern, so daß

$$\log\left(-\ln\left(1 - \frac{X_c(t)}{X_c(\infty)}\right)\right) = \log k + n \log t \quad (5.2)$$

Der Exponent n und die Konstante k können dann mit Gl. (5.2) bestimmt werden, wobei in der grafischen Avrami-Analyse von $\log(-\ln(1 - X_c(t)/X_c(\infty)))$ als Funktion von $\log(t)$ die Steigung der resultierenden Kurven den Wert des Exponenten n angibt und der y -Achsenabschnitt die Wachstumsrate k definiert.

In Bild 5.6 ist die Avrami-Analyse der Daten aus Bild 5.4 für unverstärktes und verstärktes PA 6.6 (Typ A) dargestellt. Ein Vergleich der Kurven zeigt, daß die Transformation amorpher Anteile in kristalline Strukturen bis zu einer Umsetzung von ca. 60% (entspricht -0,038 auf der y -Achse) bei den untersuchten isothermen Kristallisationstemperaturen linear verläuft, so daß der Kristallisationsprozeß für diesen Bereich nach Avrami mit $n = \text{const.}$ beschrieben werden kann. Der nicht-lineare Bereich bei einer Transformation $> 60\%$ (entspricht -0,308 bis 0,32 auf der y -Achse) verdeutlicht aber, daß der gesamte Kristallisationsprozeß von unverstärkten und verstärkten PA 6.6 (Typ A) nicht durch einen einheitlichen Avrami-Exponenten beschrieben werden kann. Vielmehr kommt es zu einer Verringerung der Kristallisationsrate mit zunehmender Umsetzung des Materials. Verantwortlich hierfür ist ein Wechsel von schneller primärer zu langsamerer sekundärer Kristallisation, da in der Schlußphase der Kristallisation die Sphärolite aufeinanderstoßen und kein radiales Wachstum mehr möglich ist. In der sekundären Kristallisationsstufe erfolgt dann die Perfektionierung der bis dahin ausgebildeten Strukturen durch Kristallisation der in den Sphäroliten vorliegenden amorphen interkristallinen Bereiche [131,142].

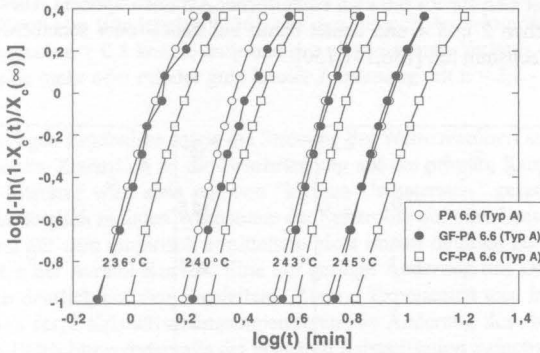


Bild 5.6: Avrami Darstellung der isothermen Kristallisation für PA 6.6 (Typ A), GF(7581)-PA 6.6 (Typ A) und CF(W3424)-PA 6.6 (Typ A) (Faseranteil: 50 Vol.-%)

Im Unterschied zu verschiedenen Arbeiten [136,137,141,143,144] konnte in der vorliegenden Untersuchungsreihe mit der PA 6.6 Type A keine Beschleunigung der Kristallisationsrate in Gegenwart von Glas- oder Kohlenstofffasern beobachtet werden. Während die verwendete Glasfasertypen keinen Einfluß auf das Kristallisationsverhalten der thermoplastischen Matrix hat, verursacht die Gegenwart der Kohlenstofffasern sogar eine leichte Reduzierung der Kristallisationsrate. Dabei gilt eigentlich, daß die raue Oberfläche einer Kohlenstofffaser als auch einer Aramidfaser im Gegensatz zur glatten Glasfaseroberfläche das Verbleiben kristalliner Domänen an Stufungen, Einfallstellen oder anderen Imperfektionen an der Faseroberfläche in einer sonst homogenen Schmelze begünstigt. Diese wirken dann beim Unterkühlen der Schmelze als effektive Nuklei und tragen so infolge hoher Dichte dieser Keime zur Entstehung transkristalliner Strukturen an der Faseroberfläche bei [143]. Aufgrund des negativen Einflusses der verwendeten CF-Type auf die Kristallisationsrate, muß die Polyamidschlichte (HTA 5N21) für eine kristallisationshemmende Ausbildung der Faseroberfläche verantwortlich gemacht werden.

Mit Hilfe der linearen Bereiche der Kristallisationskurven in Bild 5.6 wurden dann die kinetischen Parameter n und k bestimmt, die in Bild 5.7 für die drei Materialvarianten in Abhängigkeit der isothermen Kristallisationstemperatur dargestellt sind. Dabei ist keine eindeutige Abhängigkeit des Avrami-Exponenten von der Kristallisationstemperatur zu erkennen. Lediglich für GF-PA 6.6 (Typ A) ist zwischen 243 und 234°C ein systematischer Abfall des Exponenten von 5 auf 4 zu verzeichnen. Dieses Verhalten korrespondiert mit einem Übergang von heterogener Nukleierung an der Glasfaser zu einer von der unterkühlten Schmelze dominierten homogenen Nukleierung. Bei einem Vergleich zwischen verstärktem und unverstärktem Material zeigt sich darüber hinaus, daß der Kristallisationsmechanismus von der Verstärkungsfaser nicht wesentlich beeinflusst wird. Im Unterschied dazu wurde von Chabert et al. [141] ein sehr viel stärkerer Einfluß der Glasfasern auf das Kristallisationsverhalten und eine größere Streuung des Avrami-Exponenten mit der Kristallisationstemperatur beobachtet.

Der Avrami-Exponent der unverstärkten PA 6.6 (Typ A) Matrix liegt zwischen 4 und 5,5. In der Literatur findet sich für PA 6.6 kein einheitlicher Avrami-Exponent. Dieser schwankt normalerweise zwischen 2 und 4 und deutet damit auf nadel- oder scheinbchenförmiges sowie sphärolitisches Wachstum hin [136,141,150].

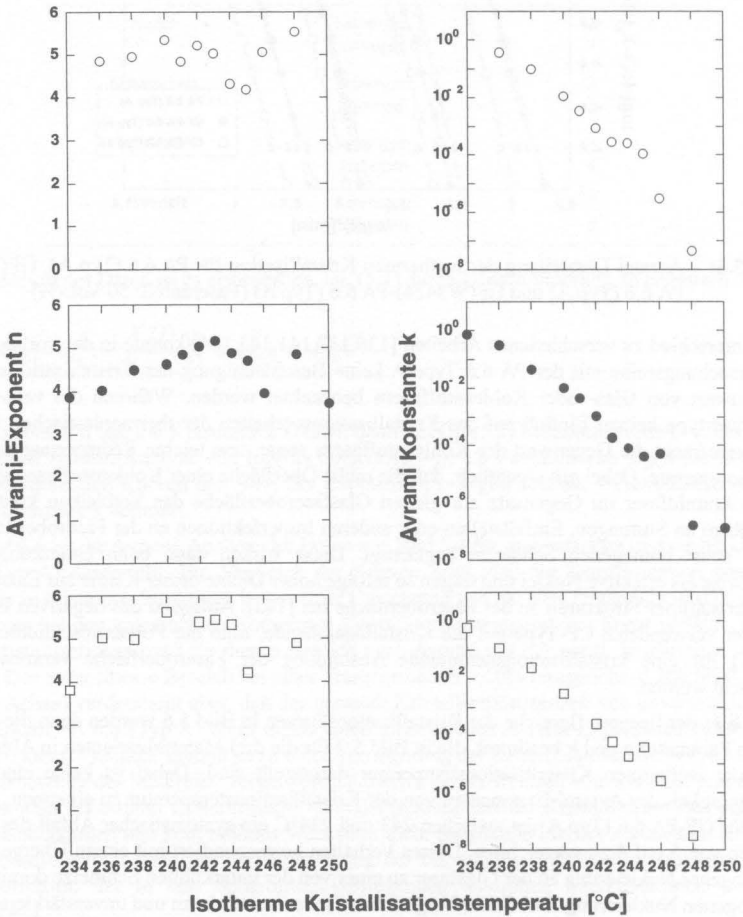


Bild 5.7: Avrami-Exponent n und Wachstumsrate k in Abhängigkeit der isothermen Kristallisationstemperatur für unverstärktes PA 6.6 (Typ A) (○), GF(7581)-PA 6.6 (Typ A) (●), und CF(W3424)-PA 6.6 (Typ A) (□)

Avrami-Exponenten in dieser Größenordnung finden sich für unverstärkte Materialien in der Literatur daher relativ selten [136,137,151] und weisen generell auf ein komplizierteres Strukturwachstum in Form von Bündeln hin [136]. Für den Bereich der sekundären Kristallisation bei einer Transformation $> 0,8$ konnte aufgrund des nicht-linearen Verlaufs für die untersuchten Materialien eine mehr oder minder gute lineare Anpassung mit $n = 2,5 - 3,5$ ermittelt werden.

Die nicht ganzzahligen Ergebnisse sowie die Streuung der Werte resultiert aus den experimentellen Gegebenheiten. Zusätzlich ist die Beschränkung auf die primäre Kristallisation problematisch. In der Literatur wird stets nur von "kleinen Umsetzraten" gesprochen [122]. Die Zuordnung des anfänglich radialen Wachstums der Sphärolite auf eine Umsetzung von 10 bis 60% basiert allein auf dem empirisch ermittelten, nicht immer deutlich zu unterscheidenden, Steigungsverhalten der Avrami-Kurven. Eine nur geringe Änderung des Definitionsintervalls wirkt sich jedoch deutlich auf den abgeleiteten Avrami Exponenten aus. In Tabelle 5.2 sind dazu exemplarisch für 2 Kristallisationstemperaturen die Änderung des Avrami-Exponenten bei Variation des Betrachtungsintervalls der primären Kristallisation aufgelistet.

Tabelle 5.2: Avrami Exponent n für GF-PA 6.6 in Abhängigkeit des Definitionsintervalls der primären Kristallisation

Intervall der primären Kristallisation	Avrami Exponent n	
	$T_c = 238^\circ\text{C}$	$T_c = 242^\circ\text{C}$
10 - 50%	5	5,8
10 - 60%	4,8	5,6
10 - 70%	4,4	5,3

Aufgrund der Schwankungsbreiten und Unsicherheiten bei der Bestimmung der Avrami-Exponenten kann eine Verwendung der isothermen Kristallisationsdaten zur Vorhersage der Kristallisation bei nicht-isothermen Bedingungen z.B. mit Hilfe des Nakamura-Modells [148] nicht befriedigend (vgl. Kapitel 5.4) sein.

5.3.2 Ansatz von Lauritzen-Hoffmann

Während die Gleichung nach Avrami die Zeitabhängigkeit der Gesamtkristallisation darstellt, ermöglicht die 1960 von Lauritzen und Hoffmann aufgestellte und seitdem häufig modifizierte Theorie Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der linearen Wachstumsrate G , mit der die einzelnen Kristalle radial nach außen wachsen. Im eigentlichen Sinne bezieht sich der Ansatz nach Lauritzen-Hoffmann jedoch nur auf die Wachstumsgeschwindigkeit der kristallinen Lamellen. In der Literatur wird diese jedoch häufig mit der beobachtbaren, makroskopischen Wachstumsrate der Sphärolite gleichgesetzt. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolite kann bei Polymeren, die zu einer grobsphärolitischen Struktur neigen, bzw. bei sehr niedrigen Kristallisationsgeschwindigkeiten direkt mit Hilfe eines Mikroskopierheiztisches und gekreuzten Polarisatoren im Durchlichtmikroskop dokumentiert werden [138,139]. Bei Polymeren mit

feinsphärolitischer Morphologie, die eine Bestimmung der Wachstumsrate nach der obigen Methode erschwert, kann die mittels DSC-Analyse bestimmte inverse Kristallisationshalbezeit $1/t_{0,5}$ als Maß für das Kristallwachstum herangezogen werden. Dies war bei der vorliegenden PA 6.6 Type der Fall. Hierbei verhalten sich $1/t_{0,5}$ und G proportional [140,148].

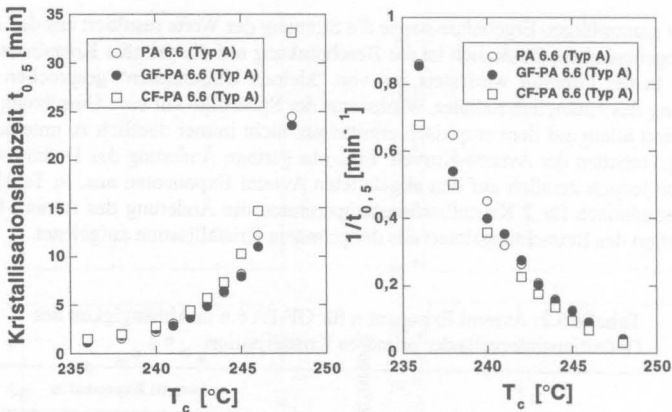


Bild 5.8: Kristallisationshalbezeit ($t_{0,5}$) und Kristallisationsrate ($1/t_{0,5}$) als Funktion der Kristallisationstemperatur

Das Kristallisationsverhalten unter isothermen Bedingungen konnte allerdings nur in einem relativ engen Bereich von 234 bis 250°C untersucht werden, da beim Versuch niedrigere Halte-temperaturen einzustellen, die Schmelze schon während der Abkühlphase kristallisiert. Zur Bestimmung der Kristallisationsrate bei einer stärkeren Unterkühlung der Schmelze (< 234°C), wie sie bei der Verarbeitung von Thermoplasten oft vorkommt, ist es deshalb erforderlich, diesen Wert zu extrapolieren.

Die Variation der Kristallisationsrate mit der Kristallisationstemperatur für GF-PA 6.6 (Typ A) kann unter der Annahme, daß die Nuklei nicht thermisch beeinträchtigt werden und das Kristallwachstum gleichzeitig beginnt mit Hilfe der Lauritzen-Hoffmann Gleichung

$$G = \left(\frac{1}{t_{0,5}} \right) = \left(\frac{1}{t_{0,5}^0} \right) \cdot \exp \left[-\frac{E_D}{R \cdot (T_c - T_\infty)} \right] \cdot \exp \left[-\frac{C_3}{T_c \Delta T f} \right] \quad (5.3)$$

beschrieben werden. Hierbei sind E_D die Aktivierungsenergie des segmentiellen Transports in PA 6.6 ($E_D = 64,5$ kJ/mol [115]), ΔT die Unterkühlung der Schmelze mit $T_m^0 - T_c$ und f ein Faktor der die latente Schmelzwärme beim Abkühlen berücksichtigt und gleich $2T_c / (T_c + T_m^0)$ ist. T_m^0 ist die hypothetische Schmelztemperatur (Gleichgewichts-Schmelztemperatur) eines unendlich ausgedehnten Kristalls, die für PA 6.6 mit 553 K (280°C) angegeben ist [115] während T_∞ mit $T_\infty = T_g - 30$ K definiert ist.

Gl. (5.3) kann dann zur Bestimmung der Konstanten $(1/t_{0,5})_0$ und C_3 für GF-PA 6.6 (Typ A) durch Auftragen von $\ln(1/t_{0,5}) + E_D/(R(T_c - T_\infty))$ gegen $1/(T_c \Delta T f)$ nach Bild 5.9 herangezogen werden. Die durch lineare Regressionsanalyse der Daten ermittelten Werte von $(1/t_{0,5})_0 = 6923,51 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ und $C_3 = 2,038 \times 10^5 \text{ [K}^2\text{]}$ werden dann zur Extrapolation der Halbwertszeit bei niedrigeren Kristallisationstemperaturen, bei denen eine DSC-Analyse aufgrund des schnellen Ablaufs der Kristallisation nicht möglich ist, in Gl. (5.3) eingesetzt.

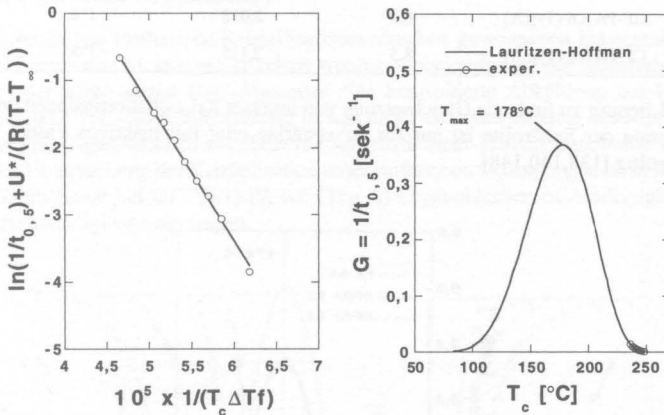


Bild 5.9: Bestimmung der Konstanten $(1/t_{0,5})_0$ und C_3 und Extrapolation der Kristallisationshalbwertszeit als Funktion der Kristallisationstemperatur für GF(7581)-PA 6.6 (Typ A) nach Lauritzen-Hoffmann

In Bild 5.9 ist die mit Hilfe der Lauritzen-Hoffmann Gleichung für GF-PA 6.6 (Typ A) extrapolierte Kristallisationsrate in Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur dargestellt, wie sie für kristallisationsfähige Thermoplaste typisch ist [152,153]. Mit stärkerer Unterkühlung der Schmelze nehmen die Wachstumsgeschwindigkeit ein Maximum und die Kristallisationshalbwertszeit ein Minimum ein. Die durch Extrapolation der isothermen Daten bestimmte Kristallisationstemperatur der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit liegt für die unverstärkte und für die verstärkte PA 6.6-Typen bei $T_{\max} = 178^\circ\text{C}$. In der Literatur angegebene Referenzwerte liegen mit 157 bis 167°C [115,122] etwas darunter.

Tabelle 5.3: Lauritzen-Hoffmann-Konstanten und Temperatur der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit

Material	$(1/t_{0,5})_0 [10^{-3} \text{ s}^{-1}]$	$C_3 [10^5 \text{ } ^\circ\text{K}^2]$	$T_{\text{max}} [^\circ\text{C}]$
unv. PA 6.6 (Typ A)	12,3	2,14	178
GF-PA 6.6 (Typ A)	6,9	2,038	178
CF-PA 6.6 (Typ A)	8,5	2,115	178

Die in der Literatur zu findende Gleichsetzung von inverser Kristallisationshalbwertzeit und linearer Wachstumsrate der Sphärolite ist nur für unverstärkte oder mit inaktiven Fasern verstärkte Polymere gültig [138,140,148].

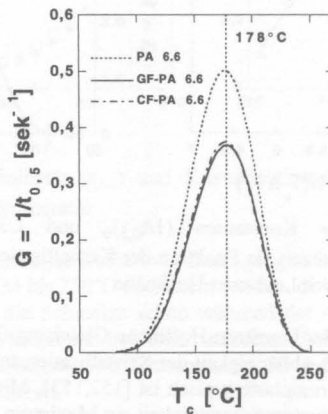


Bild 5.10: Vergleich der extrapolierten inversen Kristallisationshalbwertzeit für unverstärktes PA 6.6 und gewebeverstärktes GF(7581)-PA 6.6 und CF(W3424)-PA 6.6

Die Anwesenheit von nukleierungsfördernden Fasern beeinflusst zwar die Anzahl der Nukleide und damit auch die Geschwindigkeit der Gesamtkristallinität nicht aber die Wachstumsrate der einzelnen Kristalle und Sphärolite. Rückschlüsse von berechneter oder gemessener Kristallisationshalbwertzeit auf die lineare Wachstumsrate G sind deshalb bei der Analyse von Materialien mit nukleierungsaktiven Fasern, wie z.B. Kohlenstoffasern, falsch. Darüber hinaus gilt die Proportionalität von $t_{0,5}$ und G theoretisch nur während der primären Kristallisation innerhalb der die Sphärolite mit konstanter Geschwindigkeit wachsen. Die Kristallisationshalbwertzeit wird jedoch über den gesamten Kristallisationsverlauf gemittelt und bezieht daher auch den Bereich der sekundären Kristallisation mit ein. Die Extrapolation der Kristallisationshalbwertzeit auf Basis der experimentell ermittelten Daten von $t_{0,5}$ mit Hilfe der Lauritzen-Hoffmann-Gleichung ist daher für unverstärkte oder mit inaktiven Fasern verstärkte Polymere möglich und kann nützlich

che Informationen über den Gesamtkristallisationsverlauf und den Verlauf der linearen Wachstumsrate der Sphärolite liefern. Obwohl eine Extrapolation im gewissen Rahmen sicher zulässig ist, gilt grundsätzlich, daß eine zu starke Extrapolation der Daten immer fragwürdig bleibt. Daher kann diese Methodik zur Abschätzung des erforderlichen Zeitbedarf bis zur vollständigen Kristallisation bei einer bestimmten Haltetemperatur und damit zu einer Optimierung des Verarbeitungsprozesses nicht voll befriedigend angewandt werden.

5.4 Nicht-Isotherme Kristallisation

Die im Rahmen von isothermen Kristallisationsversuchen gewonnenen Erkenntnisse können durch nicht-isotherme Messungen erweitert werden, wobei aufgrund der technischen Randbedingungen der verwendeten DSC-Apparatur eine kontrollierte Abkühlung nur bis zu einer Geschwindigkeit von -20 K/min zulässig ist und daher die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von Organoblechen ebenfalls nur innerhalb einer kleinen Bandbreite möglich ist. Analog der Untersuchung der Kristallisation unter isothermen Bedingungen ist in Bild 5.11 die relative Kristallinität bei GF(7581)-PA 6.6 (Typ A) Organoblechen in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit aufgetragen.

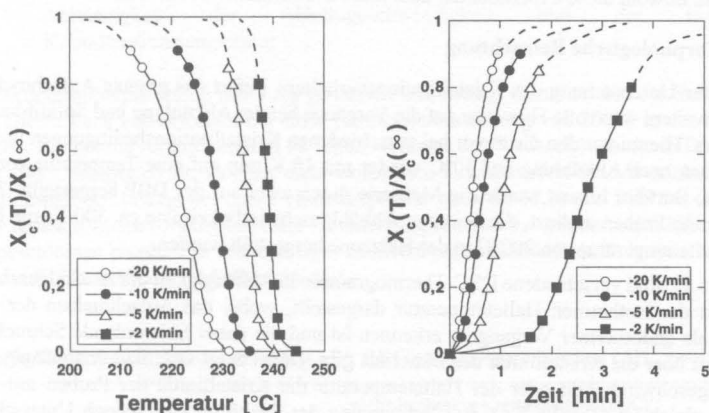


Bild 5.11: Relative Kristallinität bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten als Funktion der Temperatur und Zeit

Aufgrund der Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Kristallisation kommt es bei zunehmender Abkühlrate zu einer Absenkung der Temperatur des Kristallisationspeaks von 238,3°C bei -2K/min auf 223,4°C bei -20K/min (Tabelle 5.4). Gleichzeitig erhöht sich die Umsetzrate der Kristallisation, da mit abnehmender Temperatur die Wachstumsgeschwindigkeit zunimmt. Der Fortschritt der Kristallisation als Funktion der Temperatur erfolgt deshalb bei -20K/min nur augenscheinlich langsamer, da aufgrund des größeren Temperaturinkrements innerhalb einer kürzeren Zeitspanne eine stärkere Unterkühlung erreicht wird. Dies wird durch Darstellung der nicht-isothermen Kristallisation als Funktion der Zeit deutlich. Damit entspricht hinsichtlich

des Kristallisationsverhaltens eine hohe Abkühlgeschwindigkeit einer niedrigen isothermen Haltetemperatur.

In der Literatur sind deshalb verschiedene Ansätze zu finden, die die Korrelation des nicht-isothermen Kristallisationsverhaltens unter Berücksichtigung des verzögerten Wärmeeintrags in die Probe mit isothermen Daten erlauben [148,154]. Jedoch ist auch hier aufgrund des limitierten Untersuchungsbereiches eine Extrapolation der nicht-isothermen Daten auf hohe Abkühlgeschwindigkeiten (z.B. > 300 K/min) problematisch. Darüber hinaus wird die Korrelation bei einer starken Abhängigkeit des Avrami-Exponenten von der Temperatur, der großen Fehlergrenze bei der Bestimmung der Avrami-Exponenten oder signifikanter sekundärer Kristallisation erschwert. Eine Extrapolation der Daten mit Hilfe dieser Ansätze für die Betrachtung der bei der kontinuierlichen Organoblechherstellung und -weiterverarbeitung auftretenden Abkühlgeschwindigkeiten ist daher kritisch zu bewerten und liefert keine befriedigenden Aussagen mehr. In diesem Sinne sei auf Untersuchungen von Patel et al. [148] verwiesen, die für die Vorhersage der Kristallisation bei der Herstellung von Fasern ein völliges Versagen der Modelle dokumentierten. So konnte für die größtmögliche Produktionsgeschwindigkeit von 6660 m/min nicht einmal eine qualitative Übereinstimmung festgestellt werden, während bei niedrigeren Produktionsgeschwindigkeiten die Modelle eine Kristallisation der Fasern prognostizierten, obwohl diese experimentell aber nicht beobachtet werden konnte.

5.5 Morphologische Betrachtung

Neben der Untersuchung des Kristallisationsverhaltens liefert das erneute Aufschmelzen der Proben weitere wertvolle Hinweise auf die Vorgänge bei der Abkühlung und Solidifikation des Polymers. Hierzu wurden die zuvor bei verschiedenen Kristallisationsbedingungen untersuchten Proben nach Abkühlung auf 30°C wieder mit 10 K/min auf eine Temperatur von 300°C erwärmt. Darüber hinaus wurde die Meßserie durch zwei auf der DBP hergestellte 7581-PA 6.6 (Typ A) Proben ergänzt, die bei einer Abkühlgeschwindigkeit von ca. 300 K/min bzw. bei einer Haltetemperatur von 200°C in der Heizzone hergestellt wurden.

In Bild 5.12 sind verschiedene DSC-Thermogramme in Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit und der isothermen Haltetemperatur dargestellt, wobei das Aufschmelzen der PA 6.6-Matrix als endothermer Vorgang zu erkennen ist und die dabei freiwerdende Schmelzwärme Auskunft über die Kristallinität des Materials gibt. Dabei zeigt sich, daß unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit oder der Haltetemperatur die Kristallinität der Proben mit 27-30% nahezu gleich ist (Tabelle 5.4). Bei Betrachtung der Peakform sind jedoch Unterschiede zu erkennen.

Bei den auf der DBP hergestellten Proben zeigt die Polyamidmatrix einen Hauptpeak bei ca. 263°C. Durch die Temperierung der Heizzone auf 250°C kommt es aufgrund der kurzen Verweilzeit von nur ca. 40 s bei 0,4 m/min nicht zu einer Kristallisation der Schmelze. Bis zum Beginn einer Kristallisation wäre bei dieser Haltetemperatur eine Inkubationszeit von mehr als einer Stunde notwendig. Daher wird das Material beim Transport in die Kühlzone schockartig mit 300 K/min aus der Schmelze abgekühlt. Ein Indiz hierfür ist der exotherme Peak (A) unmittelbar vor Beginn des Aufschmelzvorgangs, der typischerweise nur bei schnell abgekühltem Polyamiden zu finden ist. Ursache hierfür ist die Kristallisation imperfekter Kristalle, die während des Aufheizvorgangs aufschmelzen oder das Freiwerden von eingefrorenen Spannungen [155,156].

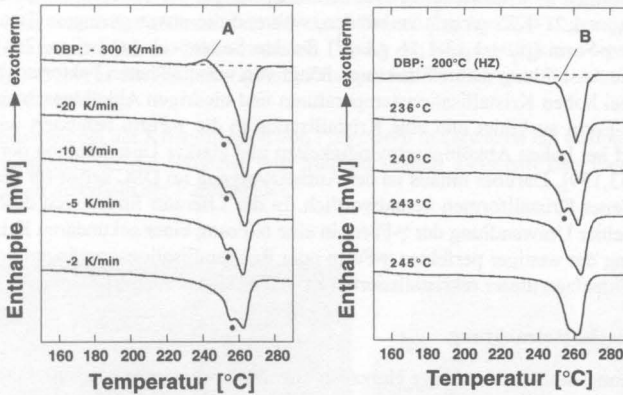


Bild 5.12: DSC-Thermogramme des Schmelzpeaks von 7581-PA 6.6 (Typ A) in Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit und der isothermen Kristallisationstemperatur

Die Reaktionsenthalpie wurde mit 3 J/g gemessen und beträgt damit ca. 6% der Schmelzenthalpie. Dieser Peak verschwindet bei einer Temperatureinstellung von 200°C in der HZ. Aufgrund des Temperaturverlaufs kommt es schon während des Wechsels von der HTZ zur HZ, die mit 200°C temperiert ist, zu einer nicht-isothermen Kristallisation des Materials. Die Kristallisationshalbwertszeit beträgt bei dieser Haltetemperatur nach Gl. (5.3) und Bild 5.9 ca. 6 s, so daß der Kristallisationsvorgang bei einer Geschwindigkeit von 0,4 m/min schon innerhalb der HZ abgeschlossen wurde. Ein schockartiges Einfrieren schmelzflüssigen Polymers beim Eintritt in die Kühlzone findet deshalb nicht statt.

Tabelle 5.4: Kristallinität von GF(7581)-PA 6.6 (Typ A) Organoblechen ($\Delta H_m^0 = 196 \text{ J/g}$)

	nicht-isotherme Kristallisation (DSC)				
	DBP 300 K/min	20 K/min	10 K/min	5 K/min	2 K/min
T_c [°C]	—	223,4	229,8	234,8	238,3
T_m [°C]	263,2	263,9	263,6	262,3	262,1
ΔH_m [J/g]	58,3	52,5	58,6	57,5	55,3
X_c [%]	29,7	26,7	29,9	29,3	28,2

Im Gegensatz zu den auf der DBP hergestellten Materialien ist bei den mittels DSC untersuchten Proben das Auftreten von zwei endothermen Schmelzpeaks bei ca. 254°C und ca. 263°C zu beobachten. Dieser Effekt ist typisch für Polyamide, die bei niedrigen Abkühlgeschwindigkei-

ten hergestellt wurden [155,157,158]. Ursache hierfür ist die Fähigkeit von Polyamid 6.6 in verschiedene Formen zu kristallisieren. Der Schmelzpeak bei der höheren Temperatur ist mit der α -Form ($\rho_\alpha = 1,21\text{-}1,25 \text{ g/cm}^3$) verbunden, während die etwas geringere Temperaturbeständigkeit der γ -Form ($\rho_\gamma = 1,13\text{-}1,16 \text{ g/cm}^3$) für den Seitenpeak (●) bei ca. 254°C verantwortlich ist. Die Ausbildung dieser Strukturen hängt von verschiedenen Faktoren ab. Generell gilt, daß sich bei hohen Kristallisationstemperaturen und niedrigen Abkühlgeschwindigkeiten die stabilere α -Form ausbildet und eine Kristallisation in die γ -Form behindert wird. Umgekehrt dominiert bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten und starker Unterkühlung der Schmelze die γ -Form [153,159]. Darüber hinaus ist der Aufheizvorgang im DSC selbst für die Entwicklung verschiedener Kristallformen verantwortlich. In der Literatur finden sich deshalb Angaben bezüglich einer Umwandlung der γ -Form in eine α -Form, einer sekundären Kristallisation mit Entwicklung der weniger perfekten γ -Form oder Rekristallisationsvorgängen im Schmelzbereich und Schmelzen dieser rekristallisierten Kristalle führt [155,159].

5.6 Mechanische Betrachtung

Zur Untersuchung des Einflusses der Heizzone auf die mechanischen Eigenschaften wurden die bei verschiedenen Temperatureinstellung 200 und 250°C in der HZ hergestellten 7581-PA 6.6 (Typ A) Organobleche einer 3-Punkt Biegeprüfung unterzogen. Zusätzlich wurde noch eine dritte Variante bei $\text{HZ} = 225^\circ\text{C}$ angefertigt. Die isotherme Kristallisationshalbzzeit bei dieser Temperatur beträgt nach Bild 5.9 etwa 2 min. Für die Proben wurde in Anlehnung an die vorherigen Ausführung ein Kristallinitätsunterschied von nur 1% ermittelt.

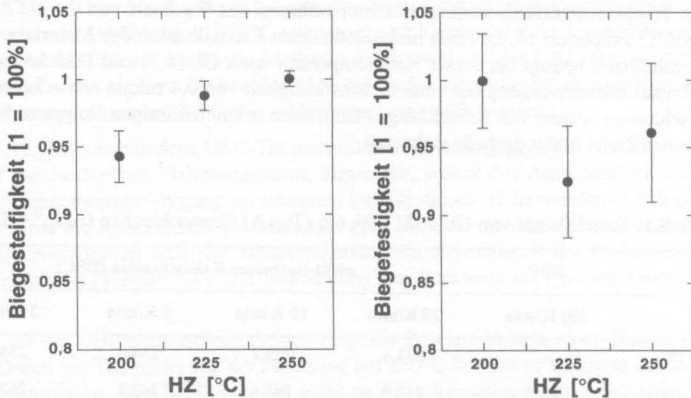


Bild 5.13: Biegeeigenschaften von 7581-PA 6.6 (Typ A) Organoblechen in Abhängigkeit der Temperaturierung der Heizzone (HZ)

Die Ergebnisse sind in Bild 5.13 dargestellt, wobei die Biegeeigenschaften normiert dargestellt sind und eine Biegefestigkeit bzw. -festigkeit von 1 dem maximal gemessenen Wert entspricht. Obwohl die Biegefestigkeit tendenziell mit steigender Heizzonentemperatur und

damit zunehmender Inhibierung der Kristallisation um bis zu 6% zunimmt, ist die Interpretation der Biegefestigkeitswerte aufgrund der vergleichsweise hohen Standardabweichung nicht eindeutig. Hier wurde der höchste Wert bei einer Einstellung von 200°C gemessen, wobei die Mittelwerte insgesamt um ca. 7% schwanken. Die für die Biegefestigkeit vorteilhafte Einstellung von 250°C ist für die Biegefestigkeit nicht optimal, da diese ca. 5% unterhalb des maximalen Mittelwertes liegt.

Eine Besonderheit bei der Kristallisation von Polymeren in Geweben ist, analog zur Problematik der Imprägnierung, die Existenz von Makrodomänen zwischen den Faserbündeln und Mikrodomänen innerhalb der Faserbündel.

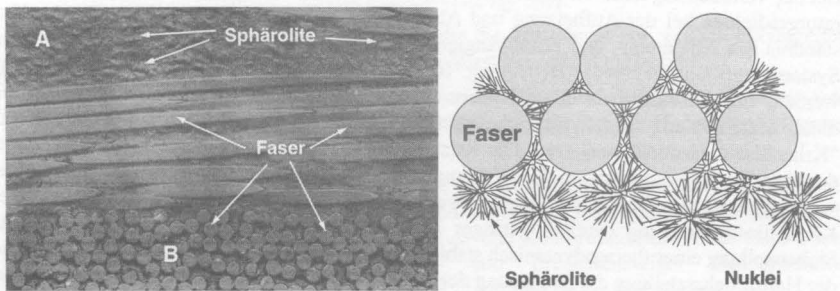


Bild 5.14: Fotografie und schematische Darstellung der Morphologie im polymerreichen Bereich (A) und innerhalb der Faserbündel (B)

Aufgrund der hohen Packungsdichte der Faserbündel beträgt die Dicke der zwischen den Filamenten liegenden Polymerschicht oft nur wenige Mikrometer, wobei diese bei lokal idealen hexagonalen Packungen auch auf sehr viel kleinere Werte zurückgehen kann (vgl. Bild 5.14). Daher kommt es bei der Ausbildung kristalliner Überstrukturen (Nadeln, Scheiben oder Sphärolite) innerhalb der Faserbündel zu einer frühzeitigen Behinderung des Wachstums durch die Fasern. Dies führt z.B. im Vergleich zur Morphologie außerhalb des Faserbündels mit Sphärolitdurchmessern von ca. 10 µm zur Entstehung kleinerer Sphärolite (vgl. Bild 5.14 schematische Darstellung) oder anderer morphologischer Strukturen, wie zum Beispiel der Ausbildung garbenförmiger Sphärolite [32].

Die Kristallinität und die Morphologie des thermoplastischen Kunststoffes haben neben der chemischen Modifikation der Faseroberfläche einen nicht zu unterschätzenden Einfluß auf die Adhäsion von Faser und Matrix [160]. Daher ist es erforderlich, das Kristallisationsverhalten des Polymers innerhalb der lasttragenden Faserbündel über die Prozeßführung und die spezielle Ausrüstung des Thermoplasten so zu kontrollieren, daß einerseits das Benetzungsverhalten zu den Verstärkungsfasern als auch die mechanischen Grenzflächeneigenschaften optimal sind. Hoecker [160] hat gezeigt, daß sich gerade amorphe Domänen innerhalb der thermoplastischen Matrix positiv auf die Grenzflächeneigenschaften auswirken, da hier der im Vergleich zu kristallisierenden Bereichen reduzierte Volumenschwund an der Faser eine zu große Scherbelastung in der Grenzfläche und damit eine Ablösen des Polymers von der Faseroberfläche beim

Abkühlen verhindert. Daher ist es anzustreben, zur Verbesserung der Grenzflächeneigenschaften und zur Einstellung eines duktileren und damit schadenstoleranteren Verhaltens innerhalb der engen Filamentzwischenräume mikroskopisch die Matrix innerhalb der Faserbündel immer möglichst amorph einzustellen, während makroskopisch in den Bereichen zwischen den Faserbündeln die Kristallinität entsprechend den Anforderungen z.B. an Schlagzähigkeit, Festigkeit, Kriechverhalten oder Lösemittelbeständigkeit zu wählen ist. Dies kann durch entsprechende Modifikation der Matrix erfolgen, die die Einstellung eines thermodynamisch stabilen amorphen Zustandes der Matrix innerhalb der Faserbündel ermöglicht.

5.7 Bewertung der Ergebnisse

Bei der Verarbeitung faserverstärkter Thermoplaste mit Verfahren, die sich durch hohe Temperaturgradienten bei der Aufheizung und Abkühlung des Materials auszeichnen, ist das Verständnis des temperatur- und zeitabhängigen Kristallisationsmechanismus des Faser-Matrix-Systems von entscheidender Bedeutung. In der vorliegenden Untersuchung konnte gezeigt werden, daß nur aufgrund der sehr hohen Kristallisationsrate von PA 6.6 Organobleche mit dieser Matrix relativ tolerant auf hohe Abkühlgeschwindigkeiten oder kurze Verweilzeiten in "Kristallisationszonen" reagieren. Die Kristallinität der Materialien liegt deshalb ungeachtet der Verarbeitungsbedingungen der DBP immer bei ca. 30%, während der Sphärolitdurchmesser im Schnitt ungefähr 10 µm beträgt. Werden jedoch polymere Matrices verwendet, deren Kristallisationsneigung deutlich geringer ist, kann der verfahrenstechnische Aufwand zur Sicherstellung eines thermodynamisch stabilen Zustandes sehr hoch ausfallen. Dazu gehört bei der Halbzeugherstellung die Anpassung der Prozeßgeschwindigkeit oder die Verlängerung der Prozeßzonen, die dann nicht mehr vom erforderlichen Aufwand zur Imprägnierung, sondern durch den Kristallisationsmechanismus der Matrix bestimmt werden. Im Bereich der Weiterverarbeitung durch Umformung, die den morphologisch-mechanischen Endzustand des Materials festlegt, muß die Prozeßführung an das Kristallisationsverhalten der Matrix angepaßt werden. Dazu gehören die entsprechende Temperierung des Werkzeugs zur Ausnutzung von Rekristallisationspotentialen (z.B. PET bei 130°C, PEEK bei 170-190°C), Werkzeugkonzeptionen zur Änderung des Abkühlverhaltens (z.B. Beschichtung, Gummi-Stempel) oder sogar aufwendige Temperzyklen in separaten Werkzeugen.

Damit ist die Fähigkeit eines Polymers möglichst schnell kristalline Strukturen auszubilden eine der Hauptforderungen an thermoplastische Materialien zur Verwendung in Organoblechen. Möglichkeiten zur Realisierung sind vor allem im Bereich der Verarbeitung durch Spritzguß oder in der Patentliteratur zu finden, wo durch entsprechende Einstellung des Polymers (MMV) oder durch kristallisationsbeschleunigende Zuschlagsstoffe (Nukleierungsmittel, Weichmacher [161]) dieses Ziel erreicht wird.

Die Kristallisation darf aber nicht unkontrolliert und bei starker Änderung des spezifischen Volumens erfolgen. Ergebnis wäre die Entstehung festigkeits- und steifigkeitsreduzierender Mikrorisse innerhalb der Faserbündel, da die über die Grenzfläche an die Matrix gebundenen Verstärkungsfasern nicht in der Lage sind, die Volumenkontraktion auszugleichen. Vor allem im Bereich der Kristallisation innerhalb von Faserbündeln mit hoher Packungsdichte und der Wechselwirkung zwischen Morphologie und Grenzflächeneigenschaften liegt damit der Schlüssel zur Herstellung leistungsfähiger thermoplastischer Verbundwerkstoffe.

6. SYNTHESE DER IMPRÄGNIERUNGS- UND KONSOLIDIERUNGSPHÄNOMENE

6.1 Problematik

Bei der kontinuierlichen Imprägnierung von Geweben mit thermoplastischer Matrix kommt es zu einer Reihe von Effekten, die bisher in ihrer Gesamtheit und Wechselwirkung bei der Modellierung des Imprägnierungsvorganges mit empirischen oder semi-empirischen Ansätzen nicht erfaßt wurden:

- Infolge der kontinuierlichen Arbeitsweise einer DBP ist die Polymerviskosität keine konstante Größe, sondern ändert sich aufgrund der Kopplung von Temperatur und Zeit auch innerhalb des Verarbeitungszyklus, $\eta_0(T(t))$.
- Gewebe besitzen eine duale Porosität, die die Entstehung von zeitlich überlagerten Makro- und Mikroströmen innerhalb der Verstärkungsstruktur begünstigt.
- Die transversale Imprägnierung von Faserbündeln mit hoher Packungsdichte ($> 0,6$) erschwert eine Prognose der Permeabilität bzw. erfordert die Kenntnis empirischer Konstanten.
- Aufgrund der Gewebearchitektur ist die Entstehung von Luftporen möglich. Dieses Phänomen verursacht im weiteren Verlauf der Imprägnierung ein komplexes Zusammenspiel von appliziertem Druck ΔP und Kompressionsdruck der Gase Stickstoff und Sauerstoff, temperatur- und druckabhängiger Gaspermeation $P^*(D(T,t), S(T,P))$ sowie Kapillarkräften P_c zwischen Fasern und Matrix.
- Bei den als Verstärkung eingesetzten Textilien handelt es sich um elastische poröse Materialien, die durch den applizierten Konsolidierungsdruck oder durch die Kraftwirkung des strömenden Fluids komprimiert werden können. Dabei kommt es infolge der Abhängigkeit der Permeabilität K von der Packungsdichte und damit der Porosität, $K(\phi_f(\eta_0, P))$, zu einer Änderung der Durchlässigkeit des Faserbetts während des Imprägnierungsvorganges von mehreren Größenordnungen.

In Tabelle 6.1 sind die Ansätze zur Beschreibung der auftretenden Effekte sowie deren Relevanz für die Betrachtung des Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhaltens dokumentiert. Darüber hinaus sind in Tabelle 6.2 die Wechselwirkungen zwischen mechanischen Kennwerten und den morphologischen Eigenschaften des Halbzeugs aufgelistet.

Tabelle 6.1: Ansätze zur Modellierung der Imprägnierungs- und Konsolidierungsphänomene und deren Relevanz

Bereich	Ansatz	Relevanz
Fließgesetz nach D'Arcy	$\dot{v} = \frac{dh}{dt} = -\frac{K \cdot \Delta P}{\eta \cdot dh}$	
Viskosität η	$\eta_0(T) = \eta_0(T_0) \exp\left[\frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$	$\dot{\gamma} = 0,6 \dots 2,5 \text{ s}^{-1}$ (mikroskopisch)
	$\eta_0 = KM_w^{-3,4}$ mit $\bar{M}_w(T, t)$	$\Delta M_w < 0,2M_w$ $\Delta \eta_0 < 0,6\eta_0$
Temperatur T	$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$	a(T)
Permeabilität K	$\frac{K}{r_f^2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{(1-l_n^2)^2}{l_n^3} \cdot \left(3l_n \cdot \frac{\arctan\left(\frac{1+l_n}{\sqrt{1-l_n^2}}\right)}{\sqrt{1-l_n^2}} + \frac{1}{2}l_n^2 + 1 \right)^{-1}$	
	mit $l_n^2 = \frac{4}{\pi} v_f$	
	$v_f = f(\eta_0, \Delta P)$	$\Delta K = 10^5 \text{K} \dots 10^6 \text{K}$
	$K = f(N_{De})$	$\Delta K = 3\text{K} \dots 6\text{K}$
Druckgradient ΔP	$\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_{r_i} = \frac{P - P_i(t)}{r_i \cdot \ln\left(\frac{r_0}{r_i}\right)}$	$\Delta P \rightarrow 0$
Kapillardruck P_c	$P_c = -\frac{2\gamma_m}{r_f} \left(\frac{v_f}{1-v_f}\right) \cos\theta$	$\Delta P \leq 10^4 \text{Pa}$
Löslichkeit von Gasen S	$c = S \cdot P$ und $S(T) = S_0 \exp(-\Delta H_S/RT)$	0,5 ... 2 cm ³ Gas/cm ³ Polymer bei 2 MPa und 298 K
Diffusion von Gasen D	$\frac{dm}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{\partial c}{\partial r}$ und $D(T) = D_0 \exp(-E_D/RT)$	

Tabelle 6.2: Mechanisch-Morphologische Wechselwirkungen

Bereich	Ansatz, Wechselwirkung	Relevanz
Imprägnierung und Konsolidierung	$h, \sigma, E = f(D_{\text{imp}})$	$\sigma, E: \pm 20 \dots 80\%$ $h: \pm 12\%$
Polymerdegradation	$\sigma, E = f(\text{MMV})$	$\sigma, E: < 10\%$ ($D_{\text{imp}} = 1$) Versprödung
Kristallisation	$X_c(t)/X_c(\infty) = 1 - \exp(-kt^n)$	$X_c \sim 30\%$ (PA 6.6) $X_c: 5 \dots 30\%$ (PET)
	$\sigma, E, \rho_m = f(X_c)$	$\sigma, E: \pm 5\%$ (PA); $\pm 30\%$ (PET) $\rho_m: \pm 4\%$ (PET)
Autohäasion	$D_{Au} = \frac{\sigma_{Au}(t_c, T)}{\sigma_{Au\infty}(t_c, T)} = \zeta \cdot (t_c)^{1/4}$	$\sigma: \pm 20\%$
Faser-Matrix-Kompatibilität	$\sigma, E = f(D_{\text{imp}}, \tau_i)$	$\sigma, E: \pm 20\%$

Ergebnis ist ein System von physikalischen Wirkprinzipien, die das Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhalten beschreiben und die Grundlage zur Entwicklung eines Simulationsprogramms darstellen. Die Schwierigkeit besteht darin, daß viele Mechanismen untereinander gekoppelt sind. Ferner wird die Simulation dadurch erschwert, daß die spezifischen Randbedingungen nicht eindeutig definiert sind bzw. eine Verifikation aufgrund der mikroskopischen Größenordnung erschwert wird und nicht für alle Abläufe ein befriedigendes Modell existiert. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß während der Imprägnierung instationäre Druck-, Temperatur- und Permeabilitätsfelder auftreten können sowie verschiedene Phänomene den Fließfrontfortschritt in bestimmten Phasen dominieren. So kann z.B. die Verdrängung der in den Faserbündeln eingeschlossenen Luft als der die Imprägnierzeit bestimmende Vorgang überhaupt angesehen werden.

Für eine über die Berechnung des Fließfrontfortschritts hinausgehende Prozeßsimulation mit Vorhersage der verarbeitungsbedingten mechanischen Kennwerte ist es notwendig, die Kristallisations-, Autohäasions- und Grenzflächeneffekte zu quantifizieren. Diese Vorgänge können die Steifigkeit und Festigkeit des Verbundes deutlich beeinflussen und verdeutlichen so das werkstoffliche Optimierungspotential des Halbzeugs.

Eine vollständige Berücksichtigung aller auftretenden Effekte und deren Kopplungen zur Vorhersage des Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhaltens sowie der mechanischen Kennwerte kann deshalb äußerst komplex und extrem aufwendig sein. Im Sinne einer praxisgerechten Umsetzung der Prozeßanalyse soll daher dem interessierten Anwender ein Modell vorgestellt werden, das verarbeitungs- und materialrelevante Kennwerte für die Herstellung von Organoblechen zur Verfügung stellt.

6.2 Modellansatz

Bei der Imprägnierung und Konsolidierung von Textilien mit thermoplastischen Matrices treten sowohl viskose als auch elastische Phänomene auf. Dazu gehören das von der Temperatur bestimmte viskoelastische Verhalten der Matrix sowie die elastischen Rückstellkräfte des Gewebes und der Faserbündel. Während des Imprägnierungsvorganges erfährt die Matrix einen Strömungswiderstand, so daß die Makro- und Mikroporen innerhalb des Gewebes nicht spontan, sondern mit einer bestimmten Fließgeschwindigkeit gefüllt werden.

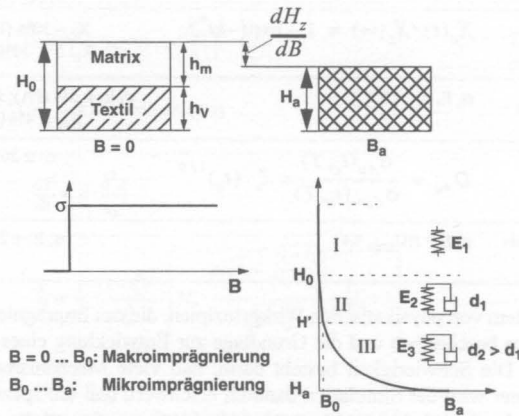


Bild 6.1: Imprägnierungs- und Konsolidierungsphasen

Phase I (Kompression): Beim definierten Einfahren des Lagenaufbaus in die DBP wird das Material entsprechend dem Einlaufradius der Walzen mit einem hohem Druckgradienten beaufschlagt, der unmittelbar zu einer Kompression der elastischen Komponenten Faser und Matrix führt. Die Prozeßtemperatur liegt dabei unterhalb einer Temperatur, die ein Fließen des Thermoplasten ermöglicht, so daß das Deformationsverhalten der Matrix überwiegend elastisch ist.

Phase II (Makroimprägnierung): Bei Erreichen eines fließfähigen Zustandes nach Überschreiten der Schmelztemperatur T_m für teilkristalline Thermoplaste bzw. grundsätzlich nach Überschreiten der Glasübergangstemperatur T_g bei amorphen Thermoplasten - wobei anfänglich $\eta_0 \rightarrow \infty$ und $B \rightarrow 0$ gehen - zeigt die Matrix ein zunehmend viskoses Verhalten und beginnt bei einer Halbeugdicke von H_0 in die makroskopischen Hohlräume der Verstärkung einzuströmen. Dieser zeitlich verzögerte, viskose Vorgang kann primär durch ein Dämpferelement mit der Dämpfungskonstante d_1 dargestellt werden, wobei auch elastische Anteile wirken.

Phase III (Mikroimprägnierung): Ab einem bestimmten B-Faktor, hier mit B_0 bezeichnet, ist die Matrix in der Lage, in die Faserbündel der Verstärkung einzudringen, wobei die Materialdicke den Wert H' erreicht hat. Dieser Vorgang beginnt bei B_0 und ist bei einem Prozeßpara-

meter-Kollektiv B_a und der Materialenddicke H_a durch eine vollständige Imprägnierung der Faserbündel abgeschlossen. Dieser energie- und zeitintensive Vorgang kann ebenfalls durch ein Feder-Dämpferelement dargestellt werden, wobei aufgrund des höheren Strömungswiderstandes der Faserbündel im Vergleich zur Gewebestruktur die Dämpfungskonstante d_2 hier größer ist, damit $d_2 > d_1$. Die Imprägnierung ist abgeschlossen, wenn der stationäre Wert $H_1 - H_a = 0$ erreicht wird.

Hierbei kann es zu einer zeitlichen Überlagerung der einzelnen Phasen kommen, die von folgenden Faktoren abhängt:

- Polymerviskosität,
- Differenz des Strömungswiderstandes zwischen Makro- und Mikroporen sowie
- Art des Lagenaufbaus (agglomeriert, alternierend)

Dabei gilt, daß sich mit abnehmender Viskosität der Matrix sowie abnehmendem Größenunterschied zwischen den Strömungswegen die Makro- und Mikroströmung zunehmend überlagern.

Unter der Annahme, daß durch die isobare Arbeitsweise eine konstante Kraft auf das Material wirkt und die Volumenänderung in Dickenrichtung erfolgt, kann der Imprägnierungs- und Konsolidierungsvorgang als Kriechen eines visko-elastischen Materials unter Druckbeanspruchung charakterisiert werden. Die Materialstauchung ε in Abhängigkeit der Zeit t als Reaktion auf eine sprunghaft aufgebrachte Belastung ergibt sich dann für ein Kelvin-Voigt-Modell mit

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{E \cdot t}{d}\right) \right] \quad (6.1)$$

wobei der stationäre Wert $\varepsilon = \sigma/E$ nur asymptotisch erreicht wird. Der Faktor E/d beschreibt dann die Kompressionsrate. Durch Anwendung eines Kelvin-Voigt-Modells, dessen Feder und Dämpferelement alle in dieser Phase auftretenden elastischen und viskosen Verformungen bilanziert, kann die Reduzierung der Halbzeugdicke infolge fortschreitender Imprägnierung als Funktion des Prozeßparameter-Kollektivs Temperatur, Zeit und Druck prinzipiell durch einen funktionalen Zusammenhang in der Form

$$H_i - H_a = H_\infty \cdot \exp(-k \cdot B) \quad (6.2)$$

mit

$$B = \frac{t \cdot \Delta P}{\bar{\eta}_0(T(t))} = \frac{t \cdot \Delta P}{\eta_0(T)} \quad (6.3)$$

beschrieben werden. Hierbei sind H_∞ ein beliebiger reeller Anfangswert und k eine dimensionslose Konstante, die das Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhalten beschreiben.

Falls ein solcher funktionaler Zusammenhang zwischen Halbzeugdicke und dem B-Faktor existiert, lassen sich verschiedene Hypothesen ableiten:

- Jede Parameterkombination aus Verarbeitungstemperatur, Verweilzeit und Konsolidierungsdruck muß materialspezifisch hinsichtlich der Reduzierung der Halbzeugdicke zu identischen Ergebnissen führen.
- Unter der Annahme, daß die durch die nicht-isotherme Prozeßführung verursachte Änderung der Matrixviskosität mit der Temperatur auf eine äquivalente isotherme Nullviskosität $\bar{\eta}_0$ zurückgeführt werden kann, muß eine Übereinstimmung des Wirkungsgrades von nicht-isothermen und isothermen Prozessen existieren, wenn bei ansonsten gleichen Konsolidierungsdruck- und Verweilzeitbedingungen $\bar{\eta}_0$ und η_0 identisch sind.

Dadurch ergeben sich folgende Untersuchungsziele:

- Bestimmung des funktionalen Zusammenhangs und der Regressionsparameter H_∞ und k
- Vergleich nicht-isothermer und isothermer Prozesse
- Verifikation der Substitutionsbeziehungen

Damit wird es möglich, für bestimmte Materialpaarungen mit Hilfe des B-Faktors einen Verarbeitungsbereich zu identifizieren, der aufgrund der anlagenunabhängigen Betrachtungsweise der Parameter Temperatur, Zeit und Druck prinzipiell auf jede beliebige Anlagenkonfiguration übertragen werden kann, die dem Zweck der Imprägnierung und Konsolidierung dient. Hierzu gehören deshalb nicht nur diskontinuierliche und kontinuierliche Prozesse zur Herstellung flächiger Halbzeuge, sondern darüber hinaus auch Verfahren der Weiterverarbeitung dieser Halbzeuge.

Für jede potentielle Materialpaarung kann, ähnlich wie bei rheologischen Kennwerten für Kunststoffe, mit standardisierten Methoden eine Datenbasis geschaffen werden, die die Abhängigkeit des Imprägnierungsgrades von den Verarbeitungsbedingungen beschreibt, um so den Versuchsaufwand bei der Einführung eines neuen Werkstoffsystems auf einer Anlage zu reduzieren, die Verarbeitung wirtschaftlich zu optimieren und die Belastung der Werkstoffkomponenten zu minimieren.

6.3 Experimentelle Durchführung

Zur Untersuchung des funktionalen Zusammenhangs zwischen der Änderung der Halbzeugdicke und den Parametern Viskosität, Zeit und Druck wurden verschiedene Matrix-Gewebe-kombinationen bei verschiedenen Verarbeitungsbedingungen zu Organoblechen verarbeitet.

- Doppelbandpresse: nicht-isotherme Bedingungen mit $\eta_0 = f(T, t)$
- Statische Heiz/Kühl-Pressen: isotherme Bedingungen mit $\eta_0 = f(T_{iso})$

Als Matrixmaterialien wurden sowohl teilkristalline (PA 6.6) als auch amorphe (PC) Thermoplaste verwendet. Dabei handelt es sich um die niedrigviskosen (70 Pas bei 290°C) PA 6.6-Standardtypen A und C von DuPont und eine niedrigviskose PC-Type (221 Pas bei 300°C) von Tsutsunaka Plastics sowie eine hochviskose PC-Type (Makrofol DE 1-4 auf Basis von Makro-3200; 2210 Pas bei 280°C) von Bayer.

Als Verstärkungsgewebe wurden Glasfilamentgewebe (US-Style 7581 von Hexcel SA) Rovinggewebe (W1402 von Verseidag) als auch CF-Geweben (W3424 von Verseidag) eingesetzt (vgl. Tabelle 2.4).

Unter Verwendung der Film-Stacking Technik wurden unter nicht-isothermen und isothermen Bedingungen je 4 Lagen Thermoplastfolie und 5 Lagen Verstärkungsgewebe alternierend gepackt und anschließend bei unterschiedlichen Prozeßbedingungen zu einem Organoblech verpreßt. Bis auf die Halbzeugvariante W3424-PA 6.6 (Typ C), deren Faseranteil 42 Vol.-% beträgt, wurde der Fasergehalt in allen Organoblechen mit 50 Vol.-% eingestellt. In Abhängigkeit der eingesetzten Verstärkungsgewebe und des Faseranteils ergibt sich bei vollständiger Imprägnierung eine nominelle Enddicke von 1 mm (7581, 450), 1,25 mm (W1402), 1,18 mm (W3424) und 1,45 mm (W3424-PA 6.6 (Typ C)).

In Tabelle 6.3 und 2 sind die Material- und Parameterkombinationen sowie die Prozeßparameter zur Berechnung des B-Faktors aufgelistet.

Tabelle 6.3: Material- und Parameterkombinationen zur Bestimmung der Permeabilität

Polymer	η_0 [Pas]	7581		W1402	W3424	
		Finish A	Finish B		Schlichte E	Schlichte F
PA 6.6 (Typ A)	70 (290°C)	$f(T,v)_p$	—	$f(T,v)_p$ $f(P)_{T,v}$	—	$f(T,v)_p$
PA 6.6 (Typ C)	70 (290°C)	$f(T,v)_p$	—	—	$f(T,v)_p$ $f(P)_{T,v}$	$f(T,v)_p$
PC(TP)	221 (300°C)	$f(T,t)_p$	—	—	—	—
PC(3200)	2210 (280°C)	$f(T,v,P)$	$f(T,t)_p$	—	—	—

isotherm

Es können drei Untersuchungsziele identifiziert werden.

- Vergleich der Herstellung identischer Materialpaarungen auf einer Anlage durch Variation der Verarbeitungstemperatur und Prozeßgeschwindigkeit bei konstantem Druck, $B = f(T,v)_p$, und Änderung des Konsolidierungsdruckes bei konstanter Temperatur und Geschwindigkeit, $B = f(P)_{T,v}$ (W1402-PA 6.6 (Typ A), W3424-PA 6.6 (Typ C))
- Vergleich nicht-isothermer und isothermer Verarbeitungsparameter mit $B_{n-iso} = B_{iso}$ als Funktion der Verarbeitungstemperatur, Verweilzeit und Konsolidierungsdruck bei der kontinuierlichen Herstellung auf einer DBP und beim Verpressen auf einer statischen Heiz/Kühl-Anlage (7581-PC)
- Vergleich ähnlicher Materialpaarungen (unterschiedliche Faserschichten) wie z.B. bei

W3424-PA 6.6 (Typ C) Halbzeugen.

Die Prozeßparameter für PA 6.6-Organobleche wurden aufgrund anlagentechnischer Restriktionen und verschiedener Voruntersuchungen [25,48,49] innerhalb folgender Bandbreite variiert:

- $T_m < T < 1,31T_m$ mit $T_m = 260^\circ\text{C}$
- $12 \text{ s} < t < 120 \text{ s}$ und
- $3 \text{ bar} < P < 45 \text{ bar}$

Für Organobleche mit PC-Matrices wurde die Untersuchung des Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhaltens bei folgenden Einstellung durchgeführt:

- $T_{g+100 \text{ K}} < T < 1,69T_{g+100 \text{ K}}$ mit $T_g = 130^\circ\text{C}$
- $12 \text{ s} < t < 180 \text{ s}$ und
- $3 \text{ bar} < P < 45 \text{ bar}$

Die Bestimmung der Imprägnierungsqualität der im Film-Stacking-Verfahren hergestellten Halbzeuge erfolgt über die Messung der Halbzeugdicke. Dies wird durch die Verwendung von Geweben und Folien mit engen Toleranzgrenzen ermöglicht, die die Herstellung von Halbzeugen mit hoher Dickenkonstanz und geringer Schwankungen des Faservolumengehaltes über die gesamte Halbzeugbreite erlauben. Die Schwankungsbreite beträgt deshalb nur $\pm 7,5 \mu\text{m}$ bei $1000 \mu\text{m}$ Halbzeugdicke und $\pm 0,5 \text{ Vol.-%}$ bei einem Faseranteil von 50 Vol.-% .

Der Imprägnierungsgrad ergibt sich dann als Verhältnis der Meßgrößen H_i zur jeweiligen Dicke bei vollständiger Imprägnierung, wobei gilt:

$$D_{imp}(H) = 1 - \frac{(H_i - H_a)}{H_a} \quad (6.4)$$

Innerhalb einer Versuchsreihe, die immer mit Materialien einer Produktionscharge durchgeführt wurde, um die Produktionseinflüsse bei der Textil- und Folienherstellung so gering wie möglich zu halten, wurde eine Materialvariante identifiziert, die aufgrund mikroskopischer und mechanischer Untersuchungen als vollständig imprägniertes Halbzeug mit der Enddicke H_a einzustufen ist.

Darüber hinaus wird die Dickenänderung $\Delta H = H_i - H_a$ mit

$$\Delta h = (H_i - H_a)/n = (h_i - h_a) \quad (6.5)$$

auf eine einzelne Verstärkungslage normiert, um Halbzeuge mit unterschiedlicher Dicke aufgrund unterschiedlicher Anzahl der Verstärkungslagen vergleichen zu können.

6.4 Betrachtung des Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhaltens

6.4.1 Imprägnierungs- und Konsolidierungsgesetz

In Bild 6.2 ist die auf eine Gewebelage bezogene Änderung der Materialdicke $\Delta h = h_1 - h_a$ als Funktion des B-Faktors aufgetragen. Dabei handelt es sich um GF-Organobleche des Typs 7581-PC(3200), die sowohl kontinuierlich unter nicht-isothermen Bedingungen auf einer DBP als auch isotherm auf einer statischen Heiz/Kühl-Pressen hergestellt wurden und bei einem B-Faktor von 10^6 in vollständig imprägnierter und konsolidierter Form vorliegen. Hierbei ist zu beobachten, daß die Dicke der Halbzeuge aufgrund der fortschreitenden Imprägnierung stetig mit zunehmendem B-Faktor abnimmt und sich so in Form einer Kurve darstellen läßt. Dabei erfolgt die Reduzierung der Materialenddicke zunächst sehr schnell. Zur Erreichung des Endwertes h_a mit $\Delta h = 0$ ist ein zunehmender energetischer und zeitlicher Aufwand zu beobachten, so daß die Kurve in der Endphase des Imprägnierungsvorganges abflacht und der Endwert h_a asymptotisch erreicht wird.

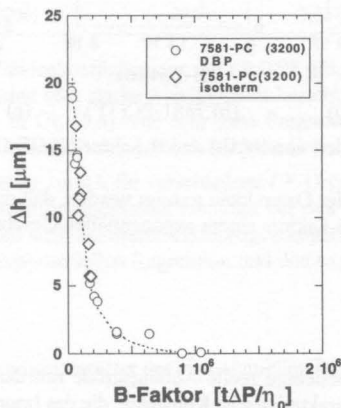
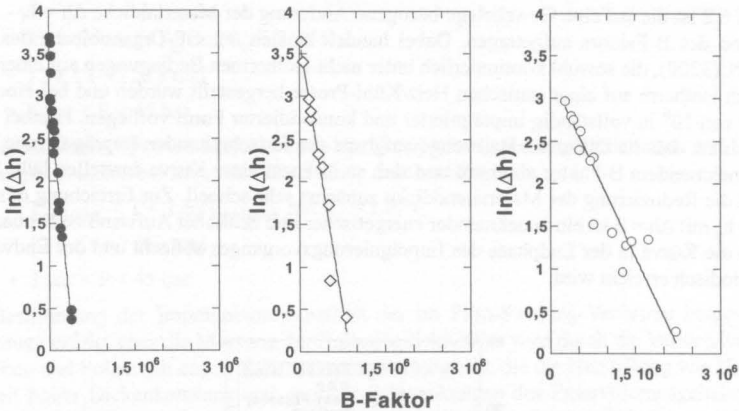


Bild 6.2: Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhalten von 7581-PC(3200) Organoblechen bei nicht-isothermen (DBP) und isothermen (Heiz/Kühl-Pressen) Bedingungen

Darüber hinaus ist ein weiteres wichtiges Ergebnis der Imprägnierungsversuche festzuhalten. Die Herstellung der Halbzeugtypen 7581-PC(3200) sowohl auf einer DBP (○) als auch auf einer statischen Heiz/Kühl-Pressen (◇) bei unterschiedlichsten Kombinationen der Prozeßparameter Temperatur, Zeit und Konsolidierungsdruck führt zu einem übereinstimmenden, anlagenunabhängigen Kurvenverlauf des Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhaltens des Materials. Damit ist für die untersuchte Materialkombination nachgewiesen, daß nicht nur eine Substitutionsbeziehung der Prozeßgrößen Temperatur, Zeit und Druck innerhalb eines bestimmten Rahmens vorliegt, die sich in Form eines Kurvenverlaufs manifestiert, sondern darüber hinaus

auch mit Hilfe des B-Faktors die Möglichkeit der Übertragbarkeit von Probeergebnissen auf unterschiedliche Anlagensysteme gegeben ist.



(a) 7581-PC(3200)

(b) 7581-PC(TP)

(c) W1402-PA 6.6 (Typ A)

Bild 6.3: Lineare Regression von $\ln(\Delta h)$ und B-Faktor für GF-Organobleche

Durch Regressionsanalyse der Daten kann gezeigt werden, daß die Reduzierung der Materialdicke in Abhängigkeit des B-Faktors einem exponentiellen Gesetz in der Form

$$\Delta h = h_{\infty} \cdot \exp(-kB) \quad (6.6)$$

folgt. Hierbei ist h_{∞} eine beliebige reelle Anfangsgröße mit der Dimension μm und k eine dimensionslose, materialcharakteristische Konstante, die das Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhalten der Organobleche beschreibt. Entsprechend der Modellbetrachtung des viskoelastischen Kompressionsverhaltens eines Materials mit Hilfe eines Kelvin-Voigt-Grundmodells bilanziert der Regressionsparameter k , der hier als Widerstandswert - auch Dämpfungskonstante - betrachtet werden kann, die verschiedenen bei der Imprägnierung und Konsolidierung auftretende Effekte. Dazu gehören:

- Strömungswiderstand der Verstärkung
- Fließfähigkeit der Matrix
- Kompressions- und Diffusionsverhalten der Luftinklusiven
- Benetzungsgeschwindigkeit an der Faseroberfläche

Durch Logarithmieren läßt sich Gl. (6.6) in eine lineare Regression

$$\ln(\Delta h) = \ln(h_{\infty}) - kB \quad (6.7)$$

überführen, so daß die Steigung der Geraden und der y-Achsenabschnitt Werte für die Regressionsparameter k und h_{∞} ergeben. In Bild 6.3 ist für eine Reihe weiterer Organoblechtypen das Imprägnierungsverhalten dargestellt. Die mit Hilfe der linearen Regression ermittelten Anpassungsparameter h_{∞} und k des materialspezifischen Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhaltens sind in Tabelle 6.4 für GF-Organobleche aufgelistet.

Tabelle 6.4: Anpassungsparameter der exponentiellen Regression für GF-PA 6.6 und GF-PC Organobleche

Halbzeug-Type	h_{∞} [μm]	k [10^{-6}]	r
W1402-PA 6.6 (Typ A)	26,48	1,4195	0,98
7581-PC(TP)	40,02	4,2252	0,98
7581-PC(3200)	22,91	7,3375	0,99

Aufgrund der hohen Korrelationskoeffizienten r mit $r \geq 0,98$ gilt, daß zwischen der Dickenänderung und dem B-Faktor eine sehr starke Abhängigkeit besteht, und mit Hilfe der Regressionskoeffizienten h_{∞} und k in Gl. (6.6) eine sehr gute Prognose der Dickenreduzierung bei einem gegebenen B-Faktor innerhalb der zuvor definierten Grenzen möglich ist.

Die Regressionskoeffizienten h_{∞} und k für verschiedene CF-Organobleche sind in Tabelle 6.5 zusammengefaßt. Der Korrelationskoeffizient r beträgt bei den untersuchten CF-Organoblechen mindestens 0,91, so daß auch bei diesen Halbzeugvarianten eine hohe Übereinstimmung zwischen der gefundenen exponentiellen Regression und den experimentell ermittelten Daten besteht.

Tabelle 6.5: Anpassungsparameter der exponentiellen Regression für CF-PA 6.6 Organobleche

Halbzeug-Type	h_{∞} [μm]	k [10^{-6}]	r
W3424(Schlichte F)-PA 6.6 (Typ A) 50 Vol.-%	85,92	0,908	0,91
W3424(Schlichte F)-PA 6.6 (Typ C) 42 Vol.-%	65,41	0,987	0,97
W3424(Schlichte E)-PA 6.6 (Typ C) 42 Vol.-%	49,89	0,773	0,94
Alle	55,2	0,719	0,91

Durch Differentiation der gefundenen exponentiellen Regression nach dem B-Faktor kann die Imprägnierungsrate $d(\Delta h)/dB$ bestimmt werden:

$$\frac{d(\Delta h)}{dB} = -k \cdot h_{\infty} \cdot \exp(-kB) \quad (6.8)$$

Die Imprägnierungsrate nimmt damit exponentiell mit dem B-Faktor ab, so daß bei konstanter Viskosität ein immer größerer zeitlicher Aufwand zur Komplettierung der Imprägnierung erforderlich ist. Wenn der Imprägnierungs- und Konsolidierungsvorgang mit der anfänglichen Rate

$$\left. \frac{d(\Delta h)}{dB} \right|_{B=0} = -kh_{\infty} \quad (6.9)$$

weitergehen würde, ergäbe sich ein Schnitt der Imprägnierungskurve mit dem asymptotischen Wert $h_i - h_a = 0$ bei einer Bedingung $B_c = 1/k$, bei der der beliebige Anfangswert h_{∞} bis auf den 1/e-ten Teil reduziert würde.

Hierbei gilt:

$$\frac{\Delta h}{h_{\infty}} = \exp(-1) = 0,367 \text{ und } \frac{\Delta h}{h_{\infty}} = \exp(-kB) \quad (6.10)$$

mit

$$\exp(-1) = \exp(-kB) \quad (6.11)$$

und

$$B = B_c = \frac{1}{k} \quad (6.12)$$

Die Bedingung B_c ist also umgekehrt proportional zur Imprägnierungskonstanten k . In Anlehnung an die Retardations- und Relaxationszeit bei visko-elastischen Prozessen [162,163] gilt, daß der größte Teil der Imprägnierung zwischen B_0 und B_c stattfindet. Ab einer Einstellbedingung $B = B_c$ sind dann nur noch ca. 37% der gesamten Volumenänderung zu leisten. Für größere Annäherungen an den Endwert können nach Gl. (6.10) noch andere Einstellbedingungen angegeben werden (vgl. Tabelle 6.6).

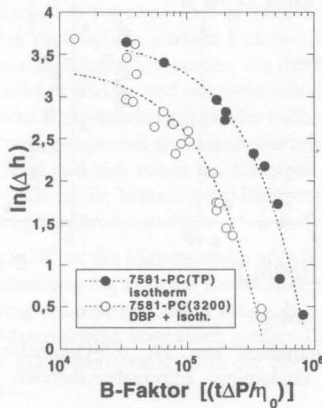
Tabelle 6.6: Einstellbedingungen für die Imprägnierung

Abweichung	37%	10%	1%	0,1%
Einstellbedingung	B_c	$2,3 B_c$	$4,6 B_c$	$6,9 B_c$

Für die verschiedenen Materialien ist deshalb zu prüfen, welche Einstellbedingung zu einer vollständigen Imprägnierung führt und wie dieses Optimum mit Hilfe der Imprägnierungskonstanten k abgeleitet werden kann.

6.4.2 Einfluß der Matrixviskosität

Die Viskosität der Matrix und die Fließaktivierungsenergie der Schmelze bestimmen die Größe des B-Faktors bzw. dessen Änderung mit der Prozeßtemperatur. Für Polymer mit vergleichbarer Fließaktivierungsenergie jedoch unterschiedlicher Viskosität kommt es daher zu einer Erhöhung des B-Faktors wenn die Viskosität sinkt. In Bild 6.4 sind die Imprägnierungskurven von Organoblechen mit PC-Matrices unterschiedlicher Viskosität dargestellt. Dabei handelt es sich um die Polymere PC(3200) mit $\eta_0 = 2210(280^\circ\text{C})$ und PC(TP) mit $\eta_0 = 221(300^\circ\text{C})$.

**Bild 6.4:** Konsolidierungsverhalten von 7581-PC Organoblechen

Die unterschiedliche newtonschen Bezugviskosität $\eta_0(T_0)$ der verwendeten Matrixtypen führt zu einer Verschiebung der Imprägnierungskurven in der doppel-logarithmischen Darstellung entlang der x-Achse, wobei mit abnehmender Viskosität der B-Faktor steigt und so die Imprägnierung und Konsolidierung der Halbzeugtype 7581-PC(TP) im Vergleich zu 7581-PC(3200) bei höheren B-Faktoren stattfindet. Die Parallelverschiebung der Imprägnierungskurven ent-

spricht dabei dem Verhältnis der Viskositäten der beiden PC-Typen mit $\eta_0 = 309$ Pas bei 280°C für PC(TP) und $\eta_0 = 1556$ Pas bei 290°C für PC(3200).

6.4.3 Einfluß des Gewebetyps

Im Unterschied zu Bild 6.4 ist in Bild 6.5 das Imprägnierungsverhalten verschiedener Halbzeuge in Abhängigkeit des Gewebetyps dargestellt. Als Matrix wurde, bis auf eine Ausnahme (PA 6.6 (Typ C)), PA 6.6 (Typ A) verwendet, so daß der untersuchte Imprägnierungs- und Konsolidierungsbereich zwischen einem B-Faktor von 3×10^5 und $5,4 \times 10^6$ schwankt. Im Vergleich zu den untersuchten GF-PC-Halbzeugen ist der asymptotische Bereich stärker ausgeprägt, so daß die Bestimmung des B-Faktors, der zu einer vollständigen Imprägnierung führt, schwieriger ist. Darüber hinaus ist im asymptotischen Bereich der Imprägnierungskurve eine starke Streuung der Meßergebnisse festzustellen, die aufgrund der nur marginalen Dickenunterschiede auf Meßungenauigkeiten, oder auf andere Effekte wie Dichteänderungen der Matrix durch Kristallisation und Degradation oder Quetschströmungen in der x-y-Ebene des Materials zurückgeführt werden kann.

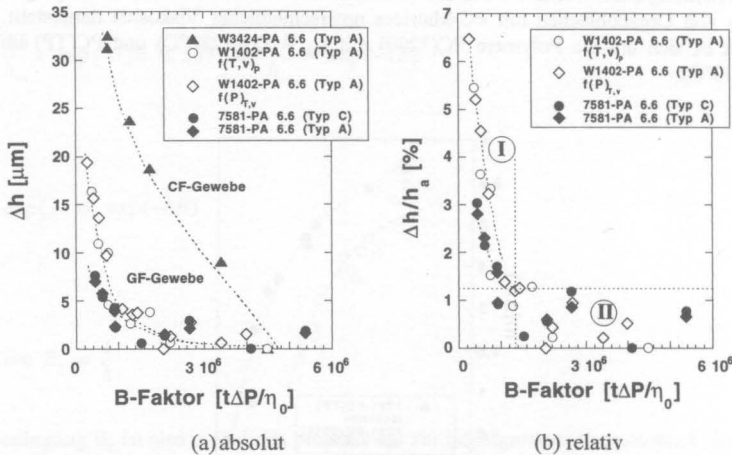


Bild 6.5: Konsolidierungsverhalten von PA 6.6-Organoblechen in Abhängigkeit der Gewebetypen (I: eindeutiger Eliminationsbereich; II: diffuser asymptotischer Bereich)

Aufgrund der unterschiedlichen Enddicke h_a einer einzelnen mit 50 Vol.-% Matrix imprägnierten Verstärkungslage mit $250 \mu\text{m}$ für 7581-PA 6.6 (Typ A) und jeweils ca. $300 \mu\text{m}$ für W1402-PA 6.6 (Typ A) und W3424-PA 6.6 (Typ A) ist es für einen direkten Vergleich des Imprägnierungsverhaltens erforderlich, die absolute Reduzierung der Materialdicke h auf den Endwert h_a zu beziehen, um so eine relative Änderung der Materialdicke zu erfassen. Hierbei zeigt sich, daß bei unveränderter Fließfähigkeit der Matrix die Art des verwendeten Textils und damit der für die Verstärkung aufgrund des

- Durchmessers der Verstärkungsfilamente und des
- Fadengewichts und damit des Garnvolumens

charakteristische Strömungswiderstand und Fließweg einen erheblichen Einfluß auf das Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhalten hat. Dies gilt insbesondere für CF-Gewebe, wo der geringe Durchmesser der Kohlenstoffilamente von ca. $7 \mu\text{m}$ in Verbindung mit einem 3k-200 tex Garn zu einer hohen Packungsdichte bei gleichzeitig langen Fließwegen führt. Ergebnis ist ein im Vergleich zu GF-Geweben erhöhter Strömungswiderstand, der einen deutlich höheren energetischen und zeitlichen Aufwand zur Imprägnierung erfordert. Dies äußert sich in einer Reduzierung der Steilheit der Imprägnierungskurve bei einer gleichzeitig abnehmenden Ausprägung des asymptotischen Bereichs. Somit machen sich in der Endphase der Imprägnierung von CF-Geweben schon kleinere Änderungen der Verarbeitungstemperatur oder der Prozeßgeschwindigkeit im Gegensatz zu GF-Geweben viel stärker hinsichtlich des Imprägnierungsgrades bemerkbar.

Die untersuchten GF-Gewebe W1402 ($15 \mu\text{m}$, 320 tex, K 2/2) und 7581 ($9 \mu\text{m}$, 68 tex, Atlas 1/7) unterscheiden sich in den Punkten

- Filamentdurchmesser,
- Fadengewicht und
- Bindungsart

Ein Vergleich des Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhaltens der Gewebe zeigt, daß gegenüber dem Glasfilamentgewebe 7581 in der Anfangsphase der Mikroimprägnierung ($B = 3 \times 10^5 \dots 1 \times 10^6$) bei identischen B-Faktoren eine größere Stauchung des Rovinggewebes W1402 zu beobachten ist. Dies kann auf die stärkere Fadenwelligkeit, höheres Fadengewicht und größeren Faserdurchmesser zurückgeführt werden, die die Entstehung eines voluminösen Verstärkungsnetzwerks mit niedriger makro- und mikrostruktureller Packungsdichte und somit hoher Kompressibilität erlauben. Entsprechend gilt für die Halbzeugtype 7581-PA 6.6, daß das Material bei gleichen Prozeßbedingungen bei der Imprägnierung und Konsolidierung nur eine geringe Volumenänderung erfährt und sich schon bei niedrigen B-Faktoren sehr schnell dem Endwert annähert. In diesem Falle ist die Messung der Halbzeugdickes kein signifikanter Indikator zur Identifizierung der Imprägnierungsqualität.

Ab einem B-Faktor von ca. 1×10^6 ist die Materialdicke allerdings sowohl bei W1402-PA 6.6 als auch bei 7581-PA 6.6 Halbzeugen bis auf eine Restdehnung von ca. 1% abgebaut, wobei eine vollständige Imprägnierung erst sehr viel später bei ca. $B = 4 \times 10^6$ erreicht wird. Die nur noch geringe Änderung der Materialdicke über einen großen Temperatur-Zeit-Druck Bereich erschwert die Verfolgung des Fließfrontfortschritts in der Endphase der Mikroimprägnierung von GF-PA 6.6 Organoblechen.

Analog den 7581-PC(3200) Organoblechen wurde die Halbzeugtype W1402-PA 6.6 (Typ A) entweder als Funktion der Verarbeitungstemperatur und der Prozeßgeschwindigkeit bei konstantem Druck (\diamond , $f(T,v)_p$) oder bei unterschiedlichen Drücken und ansonsten konstanten Temperatur- und Geschwindigkeitsbedingungen (\diamond , $f(P)_{T,v}$) kontinuierlich auf der DBP hergestellt. Die resultierenden Materialdicke als Funktion der jeweiligen B-Faktoren läßt sich dann unabhängig vom gewählten Prozeßparameter-Kollektiv als materialcharakteristische Imprägnie-

rung- und Konsolidierungskurve aufzeigen, so daß auch hier eine Substitutionsbeziehung zwischen Temperatur, Zeit und Druck gilt.

Die Verwendung unterschiedlicher PA 6.6-Typen zur Imprägnierung der Gewebetypen 7581 führte zu keinen signifikanten Abweichungen bezüglich des Konsolidierungsverhaltens.

6.4.4 Einfluß der Faserschichte

Neben der Viskosität der Matrix und der durch die Gewebecharakteristik bestimmte Permeabilität der Verstärkung haben noch andere Faktoren, wie die Höhe des Faseranteils und die verwendete Faserschichte, einen meßbaren Einfluß auf das Imprägnierungsverhalten. Die in Bild 6.6 vorgestellten Organobleche unterscheiden sich hinsichtlich der verwendeten Faserschichte (T300 40B und HTA 5N21), der Polyamidmatrix (PA 6.6 (Typ A) und PA 6.6 (Typ C)) sowie des Faseranteils (50 und 42 Vol.-%), wobei das Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhalten der Materialien als Kurvenverlauf dargestellt ist, welcher den funktionalen Zusammenhang zwischen der Reduzierung der Materialdicke und den mit Hilfe des B-Faktors bilanzierten Prozeßbedingungen beschreibt. Darüber hinaus wurde, wie zuvor bei der Type W1402-PA 6.6 (Typ A), die Halbzeugvariante W3424(T300 40B)-PA 6.6 (Typ C) (\blacktriangledown) sowohl bei verschiedenen Verarbeitungstemperaturen und Prozeßgeschwindigkeiten bei konstantem Druck ($f(T,v)_p$) oder bei unterschiedlichen Drücken und sonst konstanten Temperatur- und Geschwindigkeitsbedingungen ($f(P)_{T,v}$) kontinuierlich auf der DBP hergestellt.

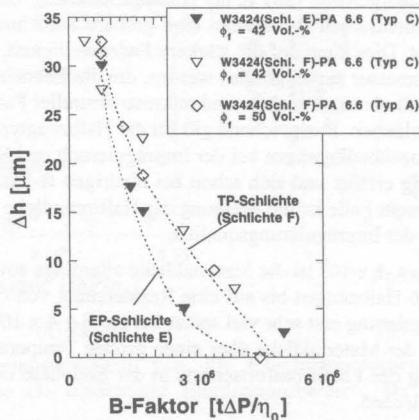
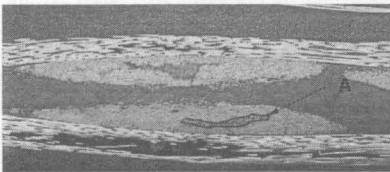


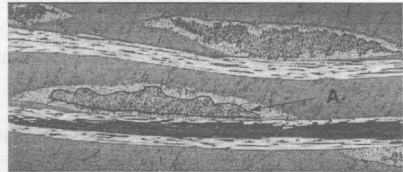
Bild 6.6: Konsolidierungsverhalten von W3424-PA 6.6 Organoblechen in Abhängigkeit der Faser-Matrix Kompatibilität und des Faseranteils

Auch hier ist zu beobachten, daß sich die Änderung der Materialdicke trotz vielfältiger Variation der Prozeßbedingungen als materialspezifische Funktion des B-Faktors darstellt und so auf eine existierende substitutionale Beziehung zwischen den Prozeßparametern hinweist. Es zeigt sich, daß auch die Affinität der Matrix zur Faseroberfläche entscheidend zum Fließfront-

fortschritt beiträgt und die Imprägnierungs- und Konsolidierungscharakteristik stärker beeinflussen kann, als z.B. die Verwendung relativ unterschiedlicher Gewebetypen (vgl. GF-PA 6.6 Organobleche in Bild 6.5). Dies wird besonders deutlich beim Vergleich der W3424-PA 6.6 (Typ C) Organobleche (\blacktriangledown und ∇), die sich bei identischer Gewebe- und Matrixtype sowie Faseranteil (42 Vol.-%) nur hinsichtlich der Faserschlichte (Epoxidharzschlichte E und TP-Schlichte F) unterscheiden. Infolge der besseren Kompatibilität zwischen PA 6.6 (Typ C) und der Epoxidharzschlichte (Schlichte E) werden die Filamentzwischenräume bei dieser Variante deutlich schneller mit Matrix gefüllt als bei der Schlichte F-PA 6.6 (Typ C) Variante. Dies macht sich in einer stärkeren Reduzierung der Halbzeugdicke mit zunehmendem B-Faktor bemerkbar.



W3424(Schlichte E)-PA 6.6 (Typ C)



W3424(Schlichte F)-PA 6.6 (Typ C)

Bild 6.7: Einfluß der Faserschlichte auf das Imprägnierungsverhalten (B-Faktor: $1,73 \times 10^6$; A: Schmelzefront)

In Bild 6.7 ist der Faserbündelquerschnitt der jeweiligen CF-Organobleche bei einem B-Faktor von $1,73 \times 10^6$ dargestellt. Dieser Wert entspricht einer Prozeßtemperatur von 340°C in der HTZ, einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von $0,8 \text{ m/min}$ und einem Prozeßdruck von 25 bar . Dabei ist deutlich zu erkennen, daß bei sonst identischen Verarbeitungsbedingungen die Matrix nur wegen des günstigeren Benetzungsverhaltens der Faser aufgrund der gewählten Schlichte-Matrix-Kombination viel stärker in das Faserbündel eindringen kann. Ergebnis ist eine bei diesem B-Faktor deutlich größerer Imprägnierungsgrad der Halbzeugtype W3424(Schlichte E)-PA 6.6 (Typ C).

6.4.5 Bewertung

Zusammenfassend lassen sich deshalb für das Imprägnierungsverhalten von Organoblechen folgende Aussagen treffen:

- Zwischen Verarbeitungstemperatur, Imprägnierungszeit und Konsolidierungsdruck besteht ein substitutionaler Zusammenhang
- Das Imprägnierungsverhalten kann über den B-Faktor anlagenunabhängig untersucht werden. Die Ergebnisse sind deshalb von isothermen Prozessen auf nicht-isotherme und auch umgekehrt übertragbar.
- Das Imprägnierungsverhalten wird von einer Vielzahl von Faktoren wie der Makro- und Mikrostruktur des Gewebes, der Schmelzeigenschaften der Matrix, dem Verdrängen der Luftinkclusionen sowie der Wechselwirkung zwischen Faserschlichte und

strömender Matrix beeinflusst.

- Zwischen der Änderung der Materialdicke und dem B-Faktor besteht eine funktionale Beziehung, die durch ein exponentielles Imprägnierungs- und Konsolidierungsgesetz beschrieben werden kann.

6.5 Mechanisch-morphologische Korrelation

Bei Kenntnis der Regressionsparameter, die die Imprägnierungs- und Konsolidierungskurve beschreiben, ist es damit möglich, für jede gewählte Prozeßbedingung eine Imprägnierungsqualität abzuleiten und letztlich diejenige Prozeßbedingung zu identifizieren, die zu einer vollständigen Imprägnierung der Verstärkung führt. Dies ist aber gerade bei den Materialkombinationen schwierig, die bei der Darstellung im linearen Raster einen asymptotischen Bereich aufweisen (vgl. GF-PA 6.6 Organobleche Bild 6.5), so daß die Materialdicke gerade in der Endphase der Imprägnierung nur noch marginal abnimmt und der Abschluß der Imprägnierung bei einer Bedingung B_a nicht zweifelsfrei bestimmt werden kann. Hier müssen neben der Messung der Halbzeugdicke noch weitere Qualitätskriterien angelegt werden, die es ermöglichen, die Imprägnierungsqualität, oder allgemeiner das Leistungsspektrum, des Halbzeugs in der Abschlußphase der Imprägnierung besser aufzulösen. Hierzu gehört z.B. die Bestimmung der Biegeeigenschaften als Funktion des B-Faktor, die darüber hinaus noch mit der Änderung der Materialdicke korreliert werden kann.

Dabei gilt, daß die resultierenden Biegeeigenschaften sämtliche während des Imprägnierungs- und Konsolidierungsvorgangs auftretenden festigkeits- und steifigkeitsrelevanten Effekte bilanzieren. Hierzu gehören

- die temperatur- und zeitabhängige Degradation der Matrix,
- die druckabhängige mechanische Degradation der Verstärkung,
- die durch die Prozeßführung als Funktion der Temperatur und Zeit determinierte Kristallisationskinetik des Polymers sowie
- die Affinität der Matrix zur Faseroberfläche.

6.5.1 GF-Organobleche

In Bild 6.8 wird die Änderung der Materialdicke mit der normierten Änderung der Biegeeigenschaften für die Halbzeugtypen 7581-PC(3200) und W1402-PA 6.6 (Typ A) über den B-Faktor korreliert. Hierbei wird bei der Präsentation der Meßergebnisse nicht mehr zwischen der verwendeten Anlagentechnik (nicht-isotherme DBP und isotherme Heiz/Kühl-Pressen bei der Variante 7581-PC(3200)) oder der Art der Parameterkombination ($f(T,v)_p$ und $f(P)_{T,v}$ bei W1402-PA 6.6 (Typ A)) unterschieden.

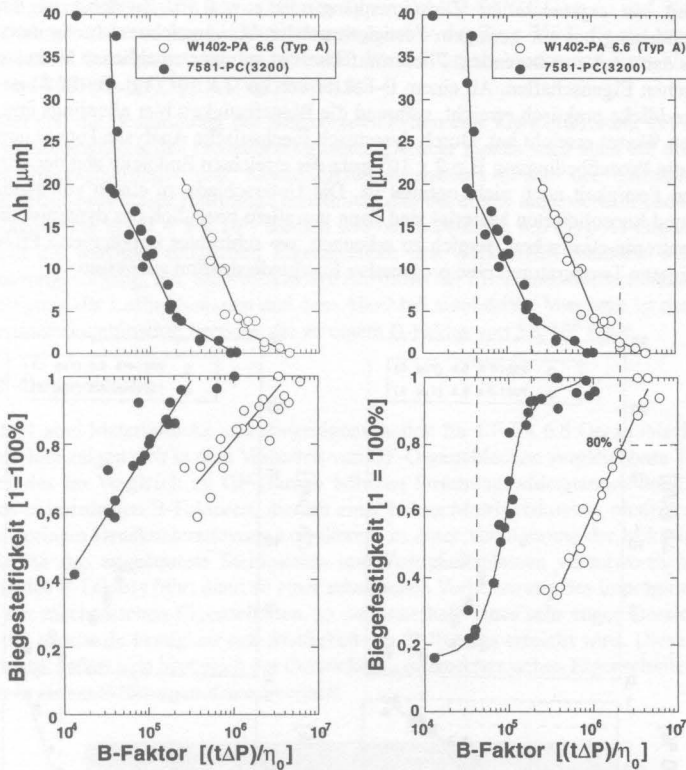


Bild 6.8: Mechanisch-morphologische Korrelation für 7581-PC(3200) und W1402-PA 6.6 (Typ A) Organobleche

Dabei zeigt sich, daß zwischen den normierten Biegeeigenschaften und dem B-Faktor eine überraschend starke Abhängigkeit besteht, die im semi-logarithmischen Raster entweder als Gerade oder als S-förmiger Kurvenverlauf zu erkennen ist. Die normierten Biegeeigenschaften steigen ab einem Initialwert konstant mit dem Logarithmus des B-Faktors an, bis bei einer bestimmten Verarbeitungsbedingung B_a durch entsprechende Wahl der Prozeßparameter Temperatur, Zeit und Druck aufgrund vollständiger Imprägnierung der Verstärkung das maximale Leistungspotential des Werkstoffs ausgeschöpft wird. Hierbei ändert sich die Biegefestigkeit stärker mit dem Imprägnierungsgrad als die Biegesteifigkeit.

Die Halbzeuge zeigen ein ausgeprägtes charakteristisches Verhalten. Dies wird beim Vergleich der Materialdicke und der normierten Biegefestigkeit für W1402-PA 6.6 (Typ A) $(f(T,v)_p$ und $f(P)_{T,v}$) und 7581-PC(3200) (isotherm und nicht-isotherm) besonders deutlich. Bei der Halb-

zeugtype W1402-PA 6.6 (Typ A) besteht zwischen der Materialdicke und der normierten Biegefestigkeit ein exponentieller Zusammenhang mit $r = 0,96$. Zunächst ist eine starke Volumenänderung bei nur geringem Festigkeitsgewinn zu verzeichnen. Im weiteren Verlauf kommt es dann mit zunehmendem Fließfrontfortschritt zu einer erheblichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Ab einem B-Faktor von ca. 2×10^6 (vgl. Bild 6.8) ist dann die Materialenddicke praktisch erreicht, während die Biegefestigkeit hier allerdings erst 80% des maximalen Wertes erreicht hat. Durch dynamisch-mechanische Analysen konnte gezeigt werden, daß die Prozeßbedingung $B = 2 \times 10^6$ trotz der erreichten Enddicke und der nur um 20% geringeren Festigkeit noch nicht optimal ist. Die Unterschiede zu einem vollständig imprägnierten und konsolidierten Material sind dann vor allem bezüglich des dynamischen Verhaltens im entropie-elastischen Bereich zu erkennen, wo schlechter imprägnierte Proben schon bei niedrigeren Temperaturen eine progressive Energiedissipation aufweisen.

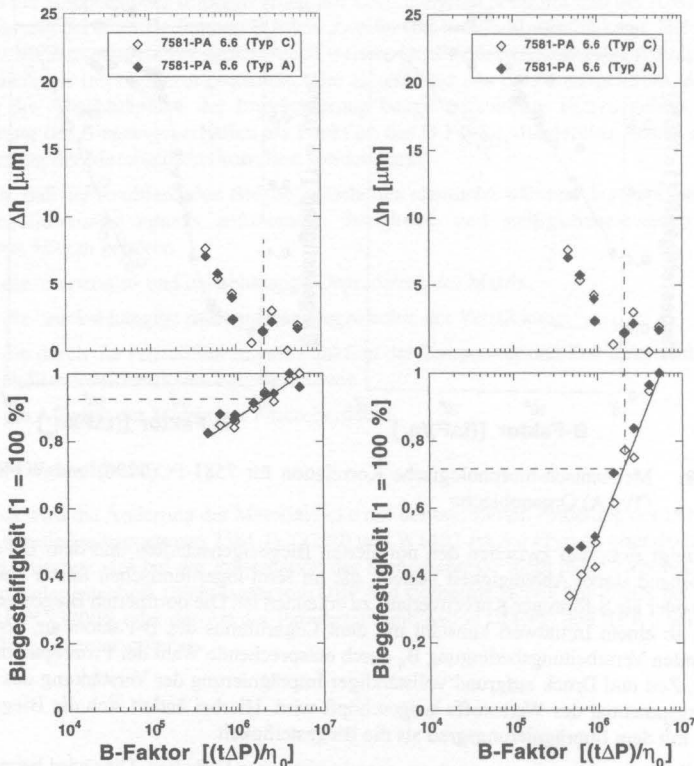


Bild 6.9: Mechanisch-morphologische Korrelation für 7581-PA 6.6 Organobleche

Allerdings kann die Änderung der Materialdicke in Abhängigkeit des B-Faktors nicht immer so eindeutig ermittelt werden, wie es bei den Typen W1402-PA 6.6 (Typ A) und 7581-PC der Fall ist. Dies gilt insbesondere bei Verstärkungsgeweben des Typs 7581, die mit einer niedrigviskosen Matrix imprägniert werden, wie z.B. PA 6.6 Organobleche des Typs 7581-PA 6.6 (Typ C) und 7581-PA 6.6 (Typ A) (vgl. Bild 6.9).

Hier liefert erst die Bestimmung der Biegeeigenschaften eine klare Auflösung der Halbzeugqualität in Abhängigkeit der Prozeßbedingungen. Darüber hinaus wird auch bei der Betrachtung des Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhaltens sowie der Entwicklung des Leistungsvermögens dieser Halbzeuge ersichtlich, daß bei einem augenscheinlichen Abschluß der Imprägnierung bei $B = 2 \times 10^6$, ähnlich wie bei W1402-PA 6.6 (Typ A) Organoblechen, noch nicht die maximal möglichen Eigenschaften des Werkstoffes realisiert wurden. Der Imprägnierungsvorgang, d.h. das vollständige Auffüllen der Filamentzwischenräume inklusive der Beseitigung der Luftinklusiven und dem Abschluß autohässiver Vorgänge ist dann erst bei einer Parameterkombination beendet, die zu einem B-Faktor von 5×10^6 führt.

6.5.2 CF-Organobleche

In Bild 6.11 sind Materialdicke und Biegeeigenschaften für CF-PA 6.6 Organoblechen korreliert. Auch hier zeigen sich in dem Verhalten von GF-Organoblechen vergleichbare Tendenzen. Aufgrund des im Vergleich zu GF-Garnen höheren Strömungswiderstandes der CF-Bündel kommt es bei niedrigen B-Faktoren, die mit einer hohen Matrixviskosität, niedriger Verweilzeit oder geringer Druckunterstützung korrelieren, zu einer Verzögerung der Mikroimprägnierung, die für das angedeutete Steifigkeits- und Festigkeitsplateau verantwortlich ist. Jede Erhöhung des B-Faktors führt dann zu einer erheblichen Verbesserung des Imprägnierungsgrades und der mechanischen Eigenschaften, so daß innerhalb eines sehr engen Bereichs des B-Faktors die maximale Festigkeit und Steifigkeit des Halbzeugs erreicht wird. Diese Materialcharakteristik äußert sich bezüglich der Entwicklung der mechanischen Eigenschaften mit dem B-Faktor in einem S-förmigen Kurvenverlauf.

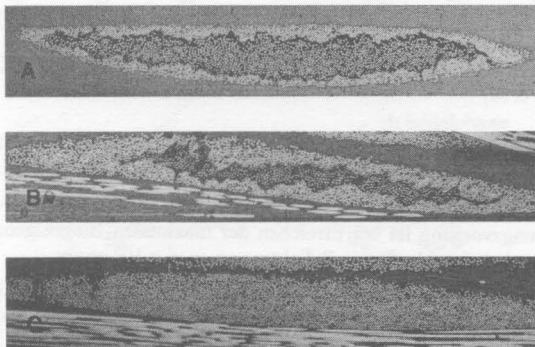


Bild 6.10: Imprägnierungsgrad in Abhängigkeit des B-Wertes; Position A, B, C vgl. Bild 6.11

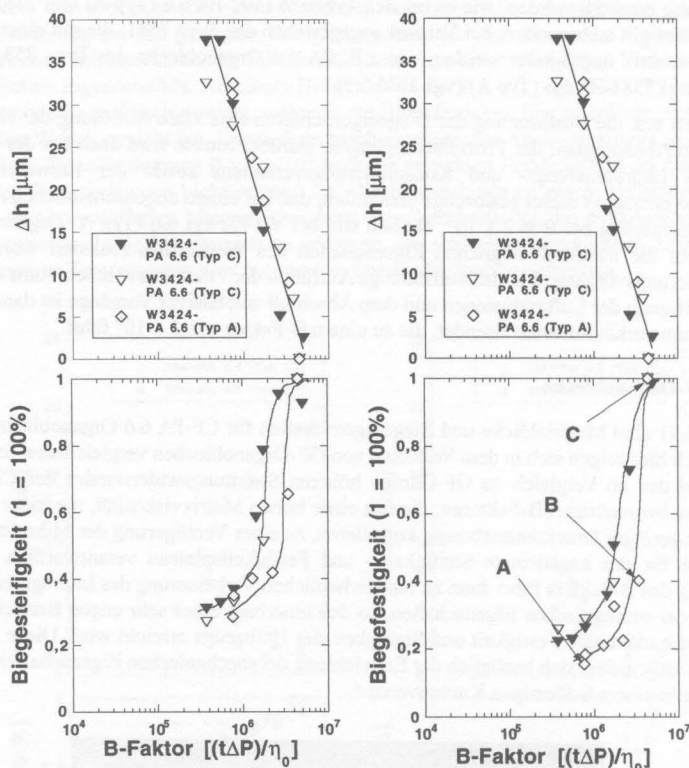


Bild 6.11: Mechanisch-Morphologische Korrelation für W3424-PA 6.6 Organobleche (vgl. Bild 6.10)

Bei Materialien, die diese Charakteristik aufweisen, verursachen deshalb schon geringe Abweichung von der Prozeßnorm eine signifikante Verschlechterung des Imprägnierungsgrades und der damit verbundenen mechanischen Eigenschaften.

Der Imprägnierungsvorgang ist bei Erreichen der maximalen Biegeeigenschaften ($1=100\%$) abgeschlossen, wobei sich hierfür ein B-Faktor von ca. 6×10^6 ergibt.

6.5.3 Bewertung der mechanisch-morphologischen Korrelation

Die Ermittlung der Biegeeigenschaften ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Identifizierung der vollständigen Imprägnierung des Materials, da

- die mechanischen Eigenschaften und die Materialdicke sehr gut korrelieren und

- die Biegefestigkeit sehr sensibel auf Effekte in der Endphase der Imprägnierung reagiert, die durch Messung der Materialdicke allein nicht mehr detektiert werden könnten.

Unabhängig von der Kombination der Verarbeitungsparameter und der verwendeten Anlagentechnik wurde festgestellt, daß die normierte Festigkeit und Steifigkeit des Materials mit dem B-Faktor positiv korrelieren.

Infolge der Untersuchungen zur Korrelation der mechanischen Eigenschaften mit dem Imprägnierungsgrad kann der Imprägnierungs- und Konsolidierungsvorgang abschließend in eine

- Initialphase,
- Wachstumsphase,
- Sättigungsphase und
- Degradationsphase

eingeteilt werden (vgl. Bild 6.12).

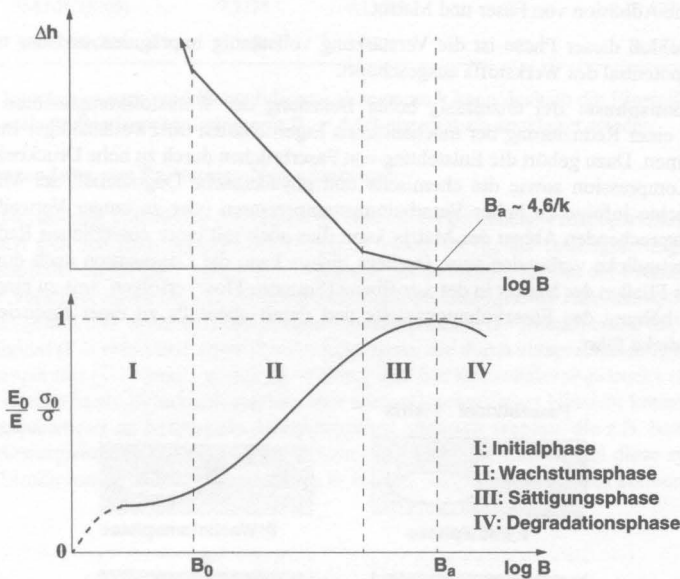


Bild 6.12: Typischer Kurvenverlauf der Änderung der Materialdicke und der auf den Maximalwert normierten Biegeeigenschaften mit dem B-Faktor

Initialphase: Nach der Kompression des Lagenaufbaus kommt es zu einer Auffüllung der Makroporen mit schmelzflüssiger Matrix, wobei das Polymer nur peripher (1-2 Filamentlagen) in den mikroskopischen Bereich eindringen kann. Das Material besitzt in diesem Zustand eine

gewisse Grundsteifigkeit und -festigkeit, die sich aus der makroskopischen Fixierung der noch trockenen Garnbündel in der Matrix ergibt.

Wachstumsphase: Diese Phase ist durch die Imprägnierung der Mikroporen gekennzeichnet. Durch die Fixierung und Einbettung der Filamente innerhalb der Bündel in die Matrix und die Ausbildung einer stetig größer werdenden Grenzfläche, ist der Verbund in der Lage deutlich größere Kräfte zu übertragen. Daher wird in dieser Phase ein deutlicher Zugewinn an mechanischen Eigenschaften erreicht.

Sättigungsphase: Die Reduzierung des Materialvolumens infolge der fortschreitenden Imprägnierung des Verstärkungsgewebes ist nahezu abgeschlossen und nur sehr schwer durch Messungen der Halbzeugdicke nachzuweisen. Allerdings kann die Biegefestigkeit in dieser Phase noch merklich ansteigen. Dies ist auf physikalische Vorgänge zurückzuführen, die an den Grenzflächen Luft-Polymer, Polymer-Faser, Faser-Faser und Polymer-Polymer stattfinden. Hierzu gehört

- die Verdrängung der Luftinklusiven,
- die polymertypische AutohäSION und
- die Adhäsion von Faser und Matrix.

Nach Abschluß dieser Phase ist die Verstärkung vollständig imprägniert und das maximale Leistungspotential des Werkstoffs ausgeschöpft.

Degradationsphase: Bei unzulässig hoher Belastung der Werkstoffkomponenten kann es jedoch zu einer Reduzierung der mechanischen Eigenschaften trotz vollständiger Imprägnierung kommen. Dazu gehört die Entstehung von Faserbrüchen durch zu hohe Druckbelastungen bei der Kompression sowie die chemische und physikalische Degradation der Matrix und Faserschlichte infolge zu hoher Verarbeitungstemperaturen oder zu langer Verweilzeit. Bei einem entsprechenden Abbau der Matrix kann dies auch mit einer zusätzlichen Reduzierung der Halbzeugdicke verbunden sein. Darüber hinaus kann die Degradation auch durch unerwünschtes Fließen der Matrix in der x-y-Ebene (Squeeze-Flow) erfolgen, was zu einer undefinierten Erhöhung des Faservolumenanteils und damit ebenfalls zu einer Reduzierung der Halbzeugdicke führt.

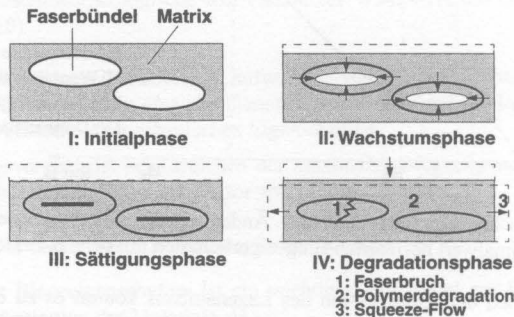


Bild 6.13: Schematische Darstellung der phasenabhängigen Verbundmorphologie

Die phasenabhängige Morphologieentwicklung des Halbzeugs ist in Bild 6.13 schematisch dargestellt. Durch die Anwendung dieser Methodik kann für jede Materialkombination derjenige B-Faktor identifiziert werden, der zu einer vollständigen Imprägnierung führt. Hierbei besteht zwischen der Halbzeugdicke und der Materialenddicke praktisch keine Abweichung mehr. Durch die Verwendung einer Einstellbedingung B_c für sehr kleine Abweichungen nach Tabelle 6.6 zeigt sich, daß bei einer angenommenen maximal zulässigen Abweichung von 1% vom Endwert mit einer Einstellbedingung von $4,6 B_c$ eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem experimentell ermittelten Wert B_a , der zu einer vollständigen Imprägnierung führt und der theoretischen Einstellbedingung $4,6 B_c = 4,6/k$ existiert.

Tabelle 6.7: Berechnung des B-Faktor $B_a = 4,6/k$

Halbzeug	$k [10^{-6}]$	$B_c = 1/k [10^6]$	$B_a [10^6]$ (exper.)	$B_a = 4,6/k [10^6]$ (abgeleitet)
W1402-PA 6.6 (Typ A)	1,4195	0,70447	~ 4	3,240
7581-PC(3200)	7,3375	0,13629	~ 0,6	0,627
W3424-PA 6.6	0,7190	1,39081	~ 6	6,397

Aus der Imprägnierungs- und Konsolidierungskonstante k kann deshalb die Einstellbedingung für eine vollständige Imprägnierung mit $B_a = 4,6/k$ theoretisch abgeleitet werden

6.6 Anwendung von Parameter-Nomogrammen

Das zur Herstellung vollständig imprägnierter Halbzeuge gefundene Prozeßparameter-Kollektiv B_a setzt sich aus einer temperaturabhängigen Viskosität η_0 , der Imprägnierungszeit t und dem Konsolidierungsdruck P zusammen. Aufgrund der Substituierbarkeit der Prozeßparameter kann der Verarbeitungsprozeß in wirtschaftlicher und technologischer Hinsicht optimiert werden. Dazu gehört z.B. unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten die Maximierung der Prozeßgeschwindigkeit ($t \rightarrow \min.$) und damit des Prozeßoutputs, die durch entsprechende Erhöhung der Prozeßtemperatur ($T \rightarrow \max.$, wobei $\eta_0 \rightarrow \min.$) und des Konsolidierungsdrucks ($P \rightarrow \max.$) erreicht werden kann. In technologischer, aber auch wirtschaftlicher Hinsicht können die Verarbeitungsparameter an bestehende Anlagensysteme angepaßt werden, die z.B. bezüglich des Konsolidierungsdruckes oder Prozeßtemperatur eingeschränkt sind, so daß diese systemtechnischen Limitierungen durch frei wählbaren Parameter ausgeglichen werden können.

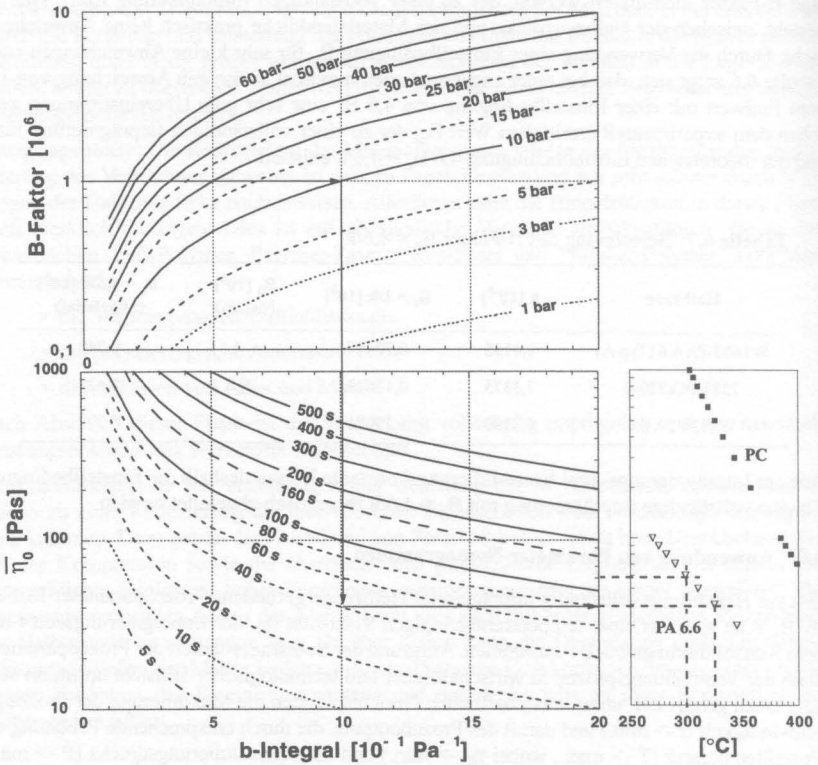


Bild 6.14: Nomogramme zur Bestimmung der Verarbeitungsparameter

Allerdings kann die Substitution der Prozessgrößen nicht in einem beliebigen Rahmen erfolgen. Vielmehr sind folgende material- und anlagentechnische Randbedingungen zu beachten:

- Aufgrund der thermisch induzierten Änderung der Molmassenverteilung (MMV) ist die **Prozeßtemperatur** zur Vermeidung einer unzulässigen Polymerdegradation nach oben hin begrenzt. Damit existiert für die Polymerviskosität ein Grenzwert, der durch weitere Temperaturerhöhung nicht unterschritten werden darf. Darüber hinaus wird die maximale Verarbeitungstemperatur auch durch die Anlagentechnik beschränkt.
- Die **Verweilzeit** wird entweder bei isothermen Prozessen durch die Haltezeit in der erhitzten Form oder bei kontinuierlichen Verfahren durch die Verarbeitungsgeschwindigkeit und die Prozeßzonenlänge bestimmt. Während erstere Möglichkeit theoretisch die Einstellung einer unendlich langen Verweilzeit ermöglichen würde, ist im zweiten

Fall die maximale Verweilzeit durch die Mindestgeschwindigkeit des Prozesses beschränkt. Die minimale Verweilzeit bei kontinuierlichen Verfahren (d.h. maximale Prozeßgeschwindigkeit) ergibt sich dann aus der Notwendigkeit, die Matrix zur Vermeidung von Adhäsion am Stahlband bis unter eine bestimmte Geschwindigkeit abzukühlen. In materialtechnischer Hinsicht ist die Verweilzeit durch das Degradationsverhalten des Polymers limitiert, wobei mit steigender Haltezeit der chemisch-physikalische Abbau zunimmt. Zusätzlich bestimmt das Kristallisationsverhalten der Matrix die Verarbeitungsgeschwindigkeit.

- Der **Konsolidierungsdruck** wird grundsätzlich schon durch die Steifigkeit des Pressenrahmens und der zulässigen Flächenpressung begrenzt. Isochor arbeitende DBP, deren Wärme- und Druckübertragung durch Rollen erfolgt, sind deshalb auf ca. 10 bar limitiert, während isobare DBP bei Drücken bis zu 60 bar arbeiten können. Ein zu hoher Konsolidierungsdruck kann die Fasern beschädigen oder unerwünschte Änderungen der mikrostrukturellen Faser-Matrix Verteilung zur Folge haben.

Zur einfacheren Handhabung der substitutionalen Beziehung der Prozeßgrößen, sind diese in Nomogrammen zusammengefaßt (vgl. Bild 6.14). Hierbei bietet es sich an, den Konsolidierungsdruck mit $B = b P$ als unabhängige Größe darzustellen, da die temperaturabhängige Viskosität und die Imprägnierungszeit bei kontinuierlichen Verfahren durch das b -Integral mit $b = t/\eta_0(T(t))$ gekoppelt sind. Die Nutzung dieser Methodik soll an einem Beispiel dargestellt werden.

Beispiel: Für ein bestimmtes PA 6.6-Halbzeug wurde für eine vollständige Imprägnierung die Größe $B_a = 1 \times 10^6$ ermittelt. Als Anlage steht eine Presse zur Verfügung, die einen maximalen Konsolidierungsdruck von 10 bar applizieren kann, der ausgenutzt werden soll. Die maximale Verarbeitungstemperatur der Matrix beträgt 325°C . Dies entspricht einer Newtonschen Viskosität η_0 von 40 Pas. Die Verweildauer bei dieser Temperatur darf 100 s nicht überschreiten.

- In Bild 6.14 ist (1) der Schnittpunkt von $B = 1 \times 10^6$ und der 10 bar Kurve zu bestimmen und anschließend (2) das Lot zur x-Achse zu fällen. Ergebnis ist ein zur vollständigen Imprägnierung und Konsolidierung erforderliches b -Integral von mindestens 1 Pa^{-1} . Bei einem höheren b -Integral kann z.B. der Konsolidierungsdruck reduziert werden, wobei eine Verminderung auf 5 bar einer Verdopplung des b -Integrals auf 2 Pa^{-1} entspricht.
- Im Anschluß an die Ermittlung des druckabhängigen b -Integrals müssen nun die mindest erforderliche Verarbeitungstemperatur mit $\eta_0(T)$ und die zugehörige Imprägnierungszeit t festgelegt werden. Die Temperatur/Zeit-Kombination ergibt sich dann mit dem Schnittpunkt der Zeit-Kurven bei $x = 1 \text{ Pa}^{-1}$ und dem zugehörigen y -Wertes η_0 in Pas. Aufgrund der thermischen Stabilität der Matrix kann die Verarbeitungstemperatur in Anlehnung an das Beispiel bis auf 325°C - dies entspricht 40 Pas - erhöht werden. Die erforderliche Verweilzeit für eine vollständige Imprägnierung liegt hier bei mindestens 40 s. Im Hinblick auf das Degradationsverhalten (max. 100 s bei 325°C) ist die ermittelte Temperatur/Zeit-Kombination deshalb zulässig. Eine Verarbeitungsalternative ergibt sich bei der Bedingung 60 s und 60 Pas ($=300^\circ\text{C}$).

Durch dieses Vorgehen ist es dann möglich mit Hilfe der Größe B_a und der Nomogramme Prozeßfenster zur Materialherstellung festzulegen.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Werkstoff- und verarbeitungsspezifische Vorteile gewebeverstärkter, thermoplastischer Faser-Kunststoff-Verbunde bieten ein erhebliches Potential für die Umsetzung konsequenter Leichtbauweisen in den verschiedenen Anwendungsbereichen der Industrie. In der Regel erfolgt die Herstellung von Bauteilen in einer Prozeßkette, die sich aus den beiden Kernprozesse Verbundbildung (Imprägnierung und Konsolidierung) und Formgebung zusammensetzt. Die Verbundbildung erfolgt mit Hilfe diskontinuierlicher (Autoklav, Etagenpresse) oder kontinuierliche (Kalandr, Doppelbandpresse) Verfahren, die z.B. umformbare Halbzeuge wie ORGANOBLECHEN, zur weiteren Verarbeitung bereitstellen. Diese Entkopplung des Imprägnierungsprozesses der Verstärkungstextilien mit thermoplastischer Matrix von der Bauteilherstellung ermöglicht - analog der Blechumformung - eine großserientaugliche Prozeßtechnik mit kurzen Taktzeiten. Alle wesentlichen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes werden so während der Halbzeugherstellung determiniert, während die Bauteilherstellung dann nur der Umformung dient.

Auf dem Verbundwerkstoffmarkt ist ein Reihe von Halbzeugen mit verschiedenen Eigenschaftsprofilen verfügbar. Infolge des ständigen Wandels der werkstofflichen Anforderungsprofile ist jedoch eine permanente Weiterentwicklung der Halbzeuge notwendig. Hieraus resultiert für die Werkstoffhersteller ein großes technisches und wirtschaftliches Risiko, da die aufwendige Werkstoffentwicklung - aufgrund mangelnder wissenschaftlicher Grundlagen - mit erheblichen Unsicherheiten behaftet ist.

Derzeit wird die Neuentwicklung von anforderungsspezifischen Halbzeugen mit Hilfe von Trial- and-Error Versuchen hinsichtlich der universellen Prozeßparameter (Temperatur, Zeit und Druck) betrieben. Derartige Versuchsreihen bedingen einen beträchtlichen finanziellen und zeitlichen Umfang und stellen somit ein wesentliches Entwicklungsrisiko dar. Darüber hinaus sind die Ergebnisse nur für Anlagen gleichen Typs und Bauart uneingeschränkt anwendbar. Eine Übertragbarkeit der Prozeßparameter auf andere Anlagenkonzepte ist nicht gegeben, so daß die Prozeßfenster jeweils immer individuell ermittelt werden müssen. Aufgrund dieser aufwendigen Vorgehensweise werden deshalb intensive Anstrengungen unternommen, die während der Materialherstellung auftretenden Vorgänge mathematisch zu modellieren, um dann durch rechnerische Simulation der Verarbeitungsprozesse eine Abschätzung des energetischen und zeitlichen Aufwandes zu ermöglichen.

Daraus ergab sich die Aufgabe, das Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhalten gewebeverstärkter, flächiger thermoplastischer Halbzeuge durch umfangreiche Untersuchungen an verschiedensten Materialkombinationen zu analysieren. Ziel war es, die bei der Halbzeugherstellung auftretenden Effekte zu charakterisieren, Ansätze zu deren Modellierung zu entwickeln und Erkenntnisse zur Optimierung der Prozeß- und Materialparameter zu gewinnen.

Wesentliche Ergebnisse der Prozeßanalyse sind das Auftreten von transversalen Makro- und Mikroströmen sowie das Entstehen von festigkeits- und steifigkeitsreduzierenden Bindenähten und Luftpfeifen. Ferner laufen innerhalb der Faserbündel, temperatur- und druckabhängige Lösungs- und Diffusionsvorgänge bei der Eliminierung der Luftpfeifen sowie Wechselwirkungen zwischen elastischen Geweben und strömender Matrix ab.

Zentrales Ergebnis der Untersuchung stellt ein abgeleitetes System von funktionalen Abhängigkeiten dar, welches einen ersten, grundlegenden Schritt zur Erstellung eines umfassenden Simulationsmodells des komplexen Prozesses bildet.

Hiermit schließt die vorliegende Arbeit erstmals eine Lücke zwischen anlagenspezifischen Versuchsreihen und der allgemeinen numerischen Prozeßsimulation, die es ermöglicht, das Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhalten gewebeverstärkter thermoplastischer Halbzeuge auf experimenteller Basis anlagenunabhängig zu beschreiben. Dazu wurden die regelbaren Prozeßgrößen Verarbeitungstemperatur T (°K), Verarbeitungszeit t (s) und Konsolidierungsdruck P (Pa) zu einer dimensionslosen, matrixspezifischen Prozeßkonstanten - B-Faktor ($tP/\eta(T)$)- zusammengefaßt, die den Verarbeitungszyklus energetisch und zeitlich bilanziert. Diese Vorgehensweise erlaubt die Untersuchung des funktionalen Zusammenhangs zwischen Prozeßregelgrößen und Imprägnierungsqualität innerhalb bestimmter Grenzen sowie den Vergleich verschiedenartiger diskontinuierlicher und kontinuierlicher Anlagentypen und die Ableitung von Substitutionsbeziehungen zwischen den Regelgrößen.

Dabei konnte gezeigt werden, daß die imprägnierungsbedingte Abnahme der Halbzeugdicke in Abhängigkeit des B-Faktors unabhängig von der verwendeten Anlagentechnik einem exponentiellen Gesetz folgt, dessen halbzeugspezifische Regressionskoeffizienten die während der Imprägnierung und Konsolidierung auftretenden Effekte zusammenfassen und die Ableitung optimaler Prozeßeinstellungen erlauben. Damit ist es möglich, für bestimmte Materialpaarungen mit Hilfe des B-Faktors einen Verarbeitungsbereich zu identifizieren, der aufgrund der anlagenunabhängigen Betrachtungsweise der Parameter Temperatur, Imprägnierzeit und Konsolidierungsdruck unter Berücksichtigung verschiedener Randbedingungen prinzipiell auf jede beliebige Anlagenkonfiguration zur Imprägnierung und Konsolidierung übertragen werden kann. Dies schließt deshalb nicht nur diskontinuierliche und kontinuierliche Prozesse zur Herstellung flächiger Halbzeuge, sondern darüber hinaus auch Verfahren zur Weiterverarbeitung dieser Materialien ein.

Für jede potentielle Materialpaarung kann, ähnlich wie bei rheologischen Kennwerten für Kunststoffe, mit standardisierten Methoden eine Datenbasis geschaffen werden, die die Abhängigkeit des Imprägnierungsgrades von den Verarbeitungsbedingungen beschreibt. Damit kann der Versuchsaufwand bei der Einführung eines neuen Werkstoffsystems auf einer Anlage reduziert, die Verarbeitung wirtschaftlich optimiert, die Beanspruchung der Werkstoffkomponenten bei der Verarbeitung minimiert und die Einsatzstoffe verarbeitungsgerecht modifiziert werden.

8. LITERATUR

- [1] Wright D. L.: Activity-Based Analysis of the Unit-Level Complexity of Resin Transfer Molding, CCM-Report 94-24, 1994
- [2] Witzler S.: Thermoplastic Composites: Down to earth and into Space, *Advanced Composites*, 1990, 9/10, S. 50-56
- [3] Colucci F.: Trying Thermoplastics, *Aerospace Composites & Materials*, 1991, 3(5), S. 11-13
- [4] Krämer M., Winkler P.J.: Möglichkeiten und Grenzen einer Synergie zum Leichtbau zwischen Automobil- und Luftfahrzeugindustrie, in: *Beiträge der Fahrzeugtechnik zur Verbrauchssenkung, VDI-Bericht 1099*, 1994, S. 59-85
- [5] Schönleber G.: Großserienfertigung von Faserverbundbauteilen für Leichtbaustrukturen im Automobilbau, in: *Beiträge der Fahrzeugtechnik zur Verbrauchssenkung, VDI-Bericht 1099*, 1994, S. 271-285
- [6] Romagna J., Anderegg K., Ziegmann G., Flemming M.: New Construction Technology for Highly Integrated Rail Car Composite Structures, 17th International SAMPE Europe Conference 28.-30.05.1996, Basel, S. 55-68
- [7] Wulfhorst B., Bischoff T., Moll K.U.: Dreidimensionale Konturengewirke für die Herstellung von Faserverbundbauteilen, *Technische Textilien*, 1995, 38, S. 26-27
- [8] Produktinformation Polystal[®], Fa. Bayer AG
- [9] Produktinformation TEXXES[®], Fa. Nitobo-Boseki
- [10] Produktinformation TEPEX[®], F. DuPont
- [11] Köster J.: High-Speed Manufacturing of Components from Advanced Composites, S. 65-85, in Saporiti F. (Ed.): *New Generation of Materials and Processes*, Mailand, 1988
- [12] Jehrke M.: Umformen gewebeverstärkter thermoplastischer Prepregs mit Polypropylen- und Polyamid-Matrix, Dissertation RWTH Aachen, *Aachener Beiträge zur Kunststoffverarbeitung*, Band 37, 1994
- [13] Beyerle E.P., Effing M., Matsuura M, Walrave A.: TEPEX[®] Customized Fabric Reinforced Thermoplastic Composites for High-Speed Thermoforming, 40th International SAMPE Symposium May 8-11 1995 Anaheim, USA, 1995, S. 922-933

- [14] Breuer U.: Beitrag zur Umformtechnik gewebeverstärkter Thermoplaste, Dissertation Universität Kaiserslautern, 1997
- [15] Lee W. I., Springer G. S.: A Model of the Manufacturing Process of Thermoplastic Matrix Composites, *Journal of Composite Materials*, 1987, 21(Nov.), S. 1017-1055
- [16] Ye I., Klinkmüller V., Friedrich K.: Impregnation and Consolidation in Composites Made of GF/PP Powder Impregnated Bundles, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1992, 5, S. 32-48
- [17] Seferis J.C.: Poly(etheretherketone) (PEEK) - Processing, Structure and Properties Studies for a Matrix in High Performance Composites, *Polymer Composites*, 1986, 7, S. 158-168
- [18] Weghuis M., Dremel van W.: Continuous Fiber Reinforced Thermoplastics in Daily Use, *Reinforced Plastics*, 1990, 34(718), S. 38-41
- [19] Kempe G., Krauss H.: Processing and Mechanical Properties of Fiber Reinforced PEEK, *International Council of Aeronautical Sciences 9.-14.9.1984 Toulouse*, 1984, S. 91-98
- [20] Spelz U., Schulze V.: Intervall-Heißpressen, *Kunststoffe*, 1995, 85(5), S. 665-668
- [21] Baumann K.H., Wurmb R., Kunde J., Schlemmer L., Bleckmann G., Pohlemann H., Welz M.: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Halbzeugen aus glasfaserverstärkten Kunststoffen, DE-2312816 C3, 15.03.1973
- [22] Baumann J.A.: Process for Laminating Thermoplastic Resin Reinforced with Fiber Glass, GB-2040801 B, 04.12.1978
- [23] Baumann J.A.: Fiber Reinforced Thermoplastic Sheet, GB-2088282 B, 24.11.1980
- [24] Becker R., Goldmann G., Elsner T., Lindner W.: Laminierte Flächengebilde, DE-OS 4009182 A1, 22.03.1990
- [25] Goldmann G., Becker R.: Hochtemperatur-Verfahren zur Herstellung von flächigen Verbundwerkstoffen, DE-OS 4116800 A1, 23.05.1991
- [26] Tadros A.: Mass Production of Advanced Composite Materials - Technology and Economics of Consolidated Sheet Manufacturing, 2nd Japan International SAMPE Symposium December 11-14 1994, Kyoto, Japan, S. 920-927
- [27] Soriné H.: Beschichten mit Filmen im Großformat - Verfahrensvergleich, Holz als Roh- und Werkstoff, 1991, 49, S. 121-125

- [28] Begemann M., Stadlbauer W.: Isobares Langfaser-GMT, *Kunststoffe*, 1994, 84(5), S. 596-600
- [29] N.N.: Preßanlagen für das kontinuierliche Pressen von Preßgutbahnen im Zuge der Herstellung von Spanplatten, Faserplatten, Laminaten u. dgl. Preßgutplatten, DE-4126717 C1, 13.08.1991
- [30] Mayer C., Hartmann A., Neitzel M.: Wirtschaftliche Herstellung von textilverstärkten thermoplastischen Halbzeugen, 28. AVK-Tagung, 01.-02.10.1997, Baden-Baden
- [31] Held K.: Wärmeleitende Elemente für kontinuierlich arbeitende Doppelbandpresse, EP-0405184 A2, 29.06.1989
- [32] Cogswell N. F.: *Thermoplastic Aromatic Polymer Composites: a study of the structure, processing and properties of carbon fibre reinforced polyetheretherketone and related materials*, Butterworth-Heinemann Verlag, Oxford, 1992
- [33] Cattanaeh J.B., Guff G., Cogswell F.N.: The Processing of Thermoplastics Containing High Loadings of Long and Continuous Reinforcing Fibers, *Journal of Polymer Engineering*, 1986, 6(1-4), S. 345-362
- [34] Stolze R.: Imprägnierungstechniken für aramid- und Kohlenstoffaserverstärkte Thermoplaste, *Kunststoffe*, 1988, 78(2), S. 126-131
- [35] Michaeli W., Wegener M.: *Einführung in die Technologie der Faserverbundwerkstoffe*, Carl Hanser Verlag, München, 1989
- [36] Bigg D.M.: Processing Characteristics of Thermoplastic Sheet Composites, *International Polymer Processing VII*, 1992, 2, S. 172-185
- [37] Gibson A. G., Månson J.-A.: Impregnation Technology for Thermoplastic Composites, *Composites Manufacturing*, 1992, 3(4), S. 223-233
- [38] Savadori A., Cutolo D.: Impregnation, Flow and Deformation During Processing of Advanced Thermoplastic Composites, *Makromolekular Chemistry, Makromolekular Symposium*, 1993, 68, S. 109-131
- [39] Parekh S.L.: Process for Making Thermoplastic Composites with Cyclics Oligomeres and Composites made thereby, US-5207850, 17.07.1990
- [40] Ward M.V., Neild E., Staniland P. A.: Method of Increasing Molecular Weight of Poly (Aryl Esters), EP 0125816B1, 1987

- [41] Chang I.Y., Lees J.K.: Recent Development in Thermoplastic Composites - A Review of Matrix Systems and Processing Methods, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1988, 1 (July), S. 277-296
- [42] Mayer C., Stadtfeld H.: Verfahren zum Herstellen von Prepregs, DE-19734417 C, 09.08.1997
- [43] Guillon D., Jud T.: Hybrid-Rovings (Glas- und Thermoplastfilamente zum Roving vereinigt), *Kunststoffe*, 1995, 85(8), S. 1138-1141
- [44] St. John C.: Comingled Thermoplastic Prepregs Industrial Applications, 10th International Conference on Composite Materials August 14-18 1995, Whistler, British Columbia, Vol. III, S. 757-764
- [45] Peltonen P., Lähteenkorva K., Pääkonen E.J., Järvelä P.K., Törmälä P.: The Influence of Melt Impregnation Parameters on the Degree of Impregnation of a Polypropylene/Glass Fibre Prepreg, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1992, 5(10), S. 318-343
- [46] Spindler K.: Kontinuierliches Streuen und Verpressen, *Kunststoffe*, 1995, 85(9), S. 1364-1368
- [47] Ostgathe M., Mayer C., Neitzel M.: Organobleche aus Thermoplastpulver, *Kunststoffe*, 1996, 86(12), S. 1838-1840
- [48] Wang X., Mayer C. Neitzel M.: Some Issues on Impregnation of Thermoplastic Composites by Using a Double Belt Press, *Polymer Composites*, 1997, 18(6), S. 701-710
- [49] Mayer C., Wang X., Neitzel M.: Macro- and Micro-Impregnation Phenomena in Continuous Manufacturing of Fabric Reinforced Thermoplastic Composites, *Composites Part A*, 1998, 29A, S. 783-793
- [50] Becker R., Goldmann G.: Verbundwerkstoffe mit höhermolekularen Oberflächenzonen, DE-OS 4112532 A1, 17.04.1991
- [51] Becker R., Goldmann G.: Verbundwerkstoffe mit trennmittelreichen Oberflächenzonen, DE-OS 4115832 A1, 15.05.1991
- [52] Mayer C., Stadtfeld H.: Dickenadaptives, flächiges, textilverstärktes Halbzeug mit thermoplastischer Matrix, DE-OS 19738388 A1, 03.09.1997
- [53] Ostgathe M.: Zur Serienfertigung gewebeverstärkter Halbzeuge für die Umformung, Dissertation Universität Kaiserslautern, 1997

- [54] Mayer C., Ostgathe M., Sonnen M., Walrave A.: Untersuchungen zu Glasfaseroberflächenmodifikationen bei der kontinuierlichen Herstellung von textilverstärkten, thermoplastischen Hochleistungswerkstoffen, Werkstoffwoche 28.-31.05.1996, Stuttgart, in: Ziegler G., Cherdron H., Hermel W., Hirsch J., Kolaska H. (Hrsgs): Symposium 6, Werkstoff- und Verfahrenstechnik, S. 927-933
- [55] Mayer C., Neitzel M.: Influence of the Sizing Interphase on the Static and Dynamic Behavior of Advanced Thermoplastic Composites, 11th International Conference on Composite Materials July 14-18 1997, Gold Coast, Australia, Vol. IV, S. 681-690
- [56] Barone M. R., Caulk D. A.: The Effects of Deformation and Thermoset Cure on Heat Conduction in a Chopped Fiber - Reinforced Polyester during Compression Molding, International Journal of Heat and Mass Transfer, 1979, 22, S. 1021-1032
- [57] Diest v. K.: Prozeßsimulation und Faserorientierung von GMT-Bauteilen, Dissertation Universität Kaiserslautern, 1995
- [58] Rauwendaal C.: Polymer Extrusion, Carl Hanser Verlag, München, 1990
- [59] Pahl M., Gleißle W., Laun H. M.: Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere, VDI-Kunststofftechnik, Düsseldorf, 1995
- [60] D'Arcy H.: Les Fontaines Publiques de la ville de Dijon; Exposition et Application des principes à suivre des formules à employer dans les questions de distribution d'eau, Dalmont Victor (Hg.), Paris, 1856, S. 559-614
- [61] Griskey R. G.: Polymer Process Engineering, Chapman & Hall, New York, 1995
- [62] Parnas R. S., Phelan Jr. F. R. : The Effects of Heterogeneities in Resin Transfer Molding Preforms on Mold Filling, 36th International SAMPE Symposium 15.-18. April, 1991, S. 506-520
- [63] Phelan Jr. F. R., Leung Y., Parnas R. S.: Modeling of Microscale Flow in Unidirectional Fibrous Porous Media, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 1994, 7, S. 208-218
- [64] Chan A. W., Morgan R. J.: Sequential Multiple Port Injection for Resin Transfer Molding of Polymer Composites, Sampe Quarterly, 1992, Oktober, S. 45-49
- [65] Simacek P., Advani S. G.: Permeability Model for a Woven Fabric, Polymer Composites, 1996, 17(6), S. 887-899

- [66] Binétruy C., Hilaire B., Pabiot J.: The Interactions Between Flow Occuring Inside and Outside Fabric Tows During RTM, *Composite Science and Technology*, 1997, 57, 587-596
- [67] Lekakou C., Norman D., Bader M. G.: Macro- and Micro-Resin Impregnation in Resin Transfer Molding, 7th European Conference on Composite Materials ECCM 7 London 14.-16.05.1996, 1, S. 285-290
- [68] Kerbiriou V.: Imprägnierung und Pultrusion von thermoplastischen Verbundprofilen, Dissertation Universität Kaiserslautern, 1997
- [69] Hepola P.J., Advani S.G., Pipes R.B.: Thermoplastic Pultrusion - A Cell Model Approach, in *Advanced Materials: Expanding the Horizons*, 1993, S. 736-747
- [70] Bafna S. S., Baird D. G.: An Impregnation Model for the Preparation of Thermoplastic Prepregs, *Journal of Composite Materials*, 1992, 26(5), S. 683-707
- [71] Haffner S.M., Friedrich K., Hogg P.J., Busfield J.J.C.: Finite Element Assisted modeling of the Microscopic Impregnation Process in Thermoplastic Preforms, *Applied Composite Materials*, 1998, 5, S. 237-255
- [72] Ehlers C.: Beitrag zur Qualitätssicherung bei der Verarbeitung kontinuierlich faserverstärkter Thermoplaste, Dissertation Universität Kaiserslautern 1997
- [73] Scobbo J. J., Nakajima N.: Dynamic Mechanical Analysis of Thermoplastic Composites and Resins, *Polymer Composites*, 1991, 12(2), S. 102-107
- [74] Schledjewski R., Karger-Kocsis J.: Dynamic Mechanical Analysis of Glass Mat-Reinforced Polypropylene (GMT-PP), *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1994, 7, S. 270-277
- [75] Reed K. E.: Dynamic Mechanical Analysis of Fiber Reinforced Composites, *Polymer Composites*, 1980, 1(1), S. 44-49
- [76] Karger-Kocsis J., Czígány T.: Interfacial Effects on the Dynamic Mechanical Behavior of Weft-Knitted Glass Fiber Fabric-Reinforced Polypropylene Composites Produced of Commingled Yarns - Tensile and Flexural Response, *Applied Composite Materials*, 1997, 4, S. 209-218
- [77] Chua P. S.: Dynamic Mechanical Analysis Studies of the Interphase, *Polymer Composites*, 1987, 8(5), S. 308-313
- [78] McCrum N. G., Read B. E., Williams G.: *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, London, 1967

- [79] Kozeny J.: Über kapillare Leitung des Wassers im Boden - Aufstieg, Versickerung und Anwendung auf die Bewässerung, Sitzungsberichte Akademie der Wissenschaften, Wien, Abt. IIa, 1927, 136, S. 271-306
- [80] Carman P. C.: Fluid Flow through Granular Beds, Transactions of the American Institute of Chemical Engineers, 1937, 15, S. 150-166
- [81] Bear J.: Dynamics of Fluids in Porous Media, American Elsevier, New York, 1997
- [82] Williams J. G.: Liquid Flow through Aligned Fiber Beds, Polymer Engineering and Science, 1974, 14, S. 413-419
- [83] Skartsis L., Kardos J. L.: The Newtonian Permeability and Consolidation of Oriented Carbon Fiber Beds, Proceedings of the American Society for Composites, Fifth Technical Conference, 1990, S. 548-556
- [84] Lam R. C., Kardos J. L.: The Permeability of Aligned and Cross-Plied Fiber Beds During Processing of Continuous Fiber Composites, Integrated Composites Technology, Proceedings of the American Society for Composites, Third Technical Conference, 1988, S. 3-10
- [85] Gutowski T. G., Cai Z., Bauer S., Boucher D., Kingery J., Wineman S.: Consolidation Experiments for Laminate Composites, Journal of Composite Materials, 1987, 21, S. 650-669
- [86] Åström B. T., Pipes R. B., Advani S. G.: On Flow through Aligned Fiber Beds and its Application to Composite Materials, Journal of Composite Materials, 1992, 26(9), S. 1351-1373
- [87] Sadiq T. A. K., Advani S. G., Parnas R. S.: Experimental Investigation of Transverse Flow Through Aligned Cylinders, International Journal of Multiphase Flow, 1995, 21(5), S. 755-774
- [88] Muzzy J. D., Colton G.: The Processing Science of Thermoplastic Composites, in Gutowski T. G. (Hg.): Advanced Composites Manufacturing, John Wiley & Sons, New York, 1997
- [89] Sangani A. S., Acrivos A.: Slow Flow through a Periodic Array of Spheres, International Journal of Multiphase Flow, 1982, 8(4), S. 343-360
- [90] Sangani A. S., Acrivos A.: Slow Flow Past Periodic Arrays of Cylinders with Application to Heat Transfer, International Journal of Multiphase Flow, 1982, 8(3), S. 193-206

- [91] Drummond J. E., Tahir M. I.: Laminar Flow through Regular Arrays of Parallel Solid Cylinders, *International Journal of Multiphase Flow*, 1984, 10(5), S. 515-540
- [92] Chmielewski C., Petty C. A., Jayaraman K.: Crossflow of Elastic Liquids through Arrays of Cylinders, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1990, 35, S. 309-325
- [93] Sangani A. S., Yao C.: Transport Process in Random Arrays of Cylinders. II. Viscous Flow, *Physics of Fluids*, 1988, 31(9), S. 2435-2444
- [94] Brusckhe M. V.: A Predictive Model for the Permeability and Non-Isothermal Flow of Viscous and Shear-Thinning Fluids in Anisotropic Fibrous Media, Ph.D. Thesis University of Delaware, 1992
- [95] Brusckhe M. V., Advani S. G.: Flow of Generalized Newtonian Fluids Across a Periodic Array of Cylinders, *Journal of Rheology*, 1992, 37, 479-498
- [96] Van Wyk C.: Note on the Compressibility of Wool, *Journal of the Textile Institute*, 1946, 37, T285-T292
- [97] Sommer J. L., Mortensen A.: Forced Unidirectional Infiltration of Deformable Porous Media, *Journal of Fluid Mechanics*, 1996, 311, S. 193-217
- [98] Preziosi L.: The Theory of Deformable porous Media and its Application to Composite Material Manufacturing, *Survey on Mathematics for Industry*, 1996, 6, S. 167-214
- [99] Kim R. Y., McCarthy S. P., Fanucci J. P.: Compressibility and Relaxation of Fiber Reinforcements During Composite Processing, *Polymer Composites*, 1991, 12(1), S. 13-19
- [100] Cai Z, Gutowski T.: The 3-D Deformation Behavior of a Lubricated Fiber Bundle, *Journal of Composite Materials*, 1992, 26(8), S. 1207-1237
- [101] Lekakou C., Johari M. A. K. B., Bader M. G.: Compressibility and Flow Permeability of Two-Dimensional Woven Reinforcements in the Processing of Composites, *Polymer Composites*, 1996, 17(5), S. 666-672
- [102] Simacek P., Karbhari V. M.: Notes on the Modeling of Preform Compaction: I - Micromechanics at the Fiber Bundle Level, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1996, 15 (January), S. 86-122
- [103] Karbhari V. M., Simacek P.: Notes on the Modeling of Preform Compaction: II - Effects of Sizing on Bundle Level Micromechanics, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1996, 15 (August), S. 837-861

- [104] Toll S., Månson J.-A. E.: Elastic Compression of a Fiber Network, *Journal of Applied Mechanics*, 1995, 62, S. 223-226
- [105] Shafi V.: Beitrag zur Charakterisierung der Permeabilität flächiger Verstärkungsmaterialien, Dissertation Universität Kaiserslautern, 1996
- [106] Bledzki A. K., Kurek K., Gassan J.: Mikroporen in Faserverbundwerkstoffe, *Kunststoffe*, 1995, 85(12), S. 2062-2065
- [107] Yoshida H., Ogasa T., Hyashi R.: Statistical Approach to the Relationship between ILSS and Void Content in CFRP, *Composites Science and Technologie*, 1986, 25, S. 3-18
- [108] Chan A. W., Morgan R J.: Void Entrapment During Resin Impregnation of Fabric Preforms, *SPE/ANTEC '93*, 1993, S. 844-847
- [109] Patel N., Lee L. J.: Modeling of Void Formation and Removal in Liquid Composite Molding. Part II: Model Development and Implementation, *Polymer Composites*, 1996, 17(1), S. 104-114
- [110] Rohatgi V., Patel N., Lee L. J.: Experimental Investigation of Flow-Induced Microvoids During Impregnation of Unidirectional Stitched Fiberglass Mat, *Polymer Composites*, 1996, 17(2), S. 161-170
- [111] Lundström T. S.: Bubble Transport Through Constricted Capillary Tubes with Application to Resin Transfer Molding, *Polymer Composites*, 1996, 17(6), S. 770-779
- [112] Connor M.: Consolidation Mechanism and Interfacial Phenomena in Thermoplastic Powder Impregnated Composites, Ph. D. Thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1995
- [113] Skartsis L., Khomami B., Kardos J. L.: The Effect of Capillary Pressure on the Impregnation of Fibrous Materials, *SAMPE Journal*, 1992, 28(5), S. 19-24
- [114] Ahn K. J., Seferis J. C., Berg J. C.: Simultaneous Measurements of Permeability and Capillary Pressure of Thermosetting Matrices in Woven Fabrics, *Polymer Composites*, 1991, 12, 146-152
- [115] Krevelen van D. W.: *Properties of Polymers, Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, Amsterdam, 1990
- [116] Vieweg R. (Hg.): *Kunststoff-Handbuch, Band 1 Grundlagen*, Carl Hanser Verlag, München, 1975

- [117] Dara P. H., Loos A. C.: Thermoplastic Matrix Composite Processing Model, Interim Report 57, The NASA-Virginia tech Composites Program, Blacksburg, Virginia, 1985
- [118] Springer G. S., Lee W. I.: Processing Model of Thermoplastic Matrix Composites, 33rd International SAMPE Symposium 1.-7. March, 1988, S. 661-669
- [119] Sperling L. H.: Introduction to Physical Polymer Science, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1992
- [120] Rohn, C. L.: Analytical Polymer Rheology, Structure-Processing-Property Relationships, Carl Hanser, New York, 1995
- [121] Kurzbeck, S., Münstedt H., Kaschta J.: Stabilitätsuntersuchungen an Polymerwerkstoffen mit rheologischen Methoden, in: Ehrenstein G. W., Pongratz S. (Hrsg): Thermische Einsatzgrenzen von Technischen Kunststoffbauteilen, Springer-VDI-Verlag, Düsseldorf, 1998, S. 54-68
- [122] Kohan M. I.: Nylon Plastics Handbook, Hanser/Gardner, New York, 1995
- [123] Schaumburg, H. (Hg.): Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik Bd. 6, Polymere, Teubner, Stuttgart, 1997
- [124] Jacobi E., Schuttenberg H., Schulz R. C.: New Method for Gel Permeation Chromatography of Polyamides, Makromol. Chem. Rapid Comm., 1980, 1(6), S. 397-402
- [125] Furth B., Riedelbach H.: Gelpermeationschromatographie in der Qualitätssicherung, Kunststoffe, 1988, 78(5), S. 420-423
- [126] Ehrenstein G. W.: Polymerwerkstoffe, Struktur und mechanisches Verhalten: Grundlage für das technische Konstruieren mit Kunststoffen, Carl Hanser, München, 1978
- [127] Mark H.: Der feste Körper, Hirzel, Leipzig, 1938
- [128] Horacek H., Kügler F., Danutec Werkstoff GmbH: Verbundwerkstoff aus mit Fasermatten verstärktem Polypropylen, EP 0 300 237 A2, 25.01.1989
- [129] Osswald T. A., Menges G.: Material Science of Polymers for Engineers, Hanser/Gardner, New York, 1996
- [130] Kim K. S., Han H. T., Croman R. B.: The Effects of Cooling Rate on Residual Stress in a Thermoplastic Composite, J. Compos. Technol. Res., 1989, 11(2), S. 47-51
- [131] Long Y., Shanks R. A., Stachurski Z. H.: Kinetics of Polymer Crystallization, Progress in Polymer Science; An International Review Journal, 1995, 20, S. 651-701

- [132] Khaled M., Phillips P. J.: Chapter 31, Crystallization Kinetics of Polymers, in Mark J. E. (Hrg.): Physical Properties of Polymers Handbook, American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1996
- [133] Khanna Y. P.: Rheological Mechanism and Overview of Nucleated Crystallization Kinetics, *Macromolecules*, 1993, 26, S. 3639-3643
- [134] Ye L., Beehag A., Friedrich K.: Mesostructural Aspects of Interlamellar Fracture in Thermoplastic Composites: Is Crystallinity a Key?, *Composites Science and Technology*, 1995, 53, S. 167-173
- [135] Denault J., Vu-Khanh T.: Crystallization and Fiber/Matrix Interaction During the Molding of PEEK/Carbon Composites, *Polymer Composites*, 1992, 13(5), S. 361-371
- [136] Hinrichsen G., Lux F.: Crystallization of Highly Filled Glass Fibre/Polyamide 6 Composites, *Polymer Bulletin*, 1990, 24, S. 79-86
- [137] Crespy A., Pau T., Solecki G., Cavrot J. P., Caze C.: Influence de L'épaisseur d'ensimage et du taux de fibre de verre sur la cristallisation anisotherme d'un polyamide-6 renforcé, *Matrices et Fibres Polymères-Nouveaux Aspects*, Paris, 1990, S. 117-127
- [138] Sharples A.: Introduction to Polymer Crystallization, London, 1966
- [139] Gedde U. W.: Polymer Physics, London, Chapman & Hall, 1995
- [140] Stuart A. H.: Die Physik der Hochpolymeren III, Berlin, Springer Verlag, 1955
- [141] Chabert B., Chauchard J.: Cristallisation du polymère en présence des fibres dans les composites à matrice thermoplastique et à renfort fibreux, *Composés Macromoléculaire Organiques*, 1991, 16, S. 173-187
- [142] Hachmi B.D., Vu-Khanh T.: Crystallization Mechanism in PEEK/Carbon Fiber Composites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 10, S. 488-501
- [143] Klein N., Selivansky D., Marom G.: The Effects of a Nucleating Agent and of Fibers on the Crystallization of Nylon 66 Matrices, *Polymer Composites*, 1995, 16(3), S. 189-197
- [144] Siangchaew K., Davidson T., Libera M.: Effects of Glass and Carbon Fiber on Nylon 6,6 Crystallization, *Proceedings: Crystallization and Related Phenomena in Amorphous Materials*, Boston, USA, 29.11-02.12.1993, S. 651-656
- [145] Lee Y, Porter R. S.: Crystallization of Poly (etheretherketone) (PEEK) in Carbon Fiber Composites, *Polymer Engineering and Science*, 1986, 26, S. 633-645

- [146] Monasse B.: Polypropylene Nucleation on a Glass Fibre after Melt Shearing, *Journal of Materials Science*, 1992, 27, S. 6047-6052
- [147] Varga J., Karger-Kocsis J.: The Occurrence of Transcrystallization or Row-Nucleated Cylindric Crystallization as a Result of Shearing in a Glass-Fiber-Reinforced Polypropylene, *Composite Science and Technology*, 1993, 48, S. 191-198
- [148] Patel R. M., Spruiell J.E.: Crystallization Kinetics During Polymer Processing - Analysis of Available Approaches for Process Modeling, *Polymer Engineering and Science*, 1991, 31(10), S. 730-738
- [149] Avrami M.: Kinetics of Phase Change. I. General Theory, *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, S. 1103-1112
- [150] Khanna Y. P., Reimschuessel A. C., Banerjie A., Altman C.: Memory Effects in Polymers. II. Processing History vs. Crystallization Rate of Nylon 6 - Observation of Phenomenon and Product behavior, *Polymer Engineering and Science*, 1988, 28(24), S. 1600-1606
- [151] Ceccorulli G., Manescalchi F.: Crystallization Kinetics of Poly[imino(1-oxooctamethylene)] (Nylon 8), *Die Makromolekulare Chemie*, 1973, 168, S. 303-313
- [152] Strobl G.: *The Physics of Polymers, Concepts for Understanding their Structures and Behavior*, Springer, Berlin, 1997
- [153] Brucato V., Crippa G., Piccarolo S., Titomanlio G.: Crystallization of Polymer Melts Under Fast Supercooling. I: Nucleated Polyamide 6, *Polymer Engineering and Science*, 1991, 31(19), S. 1411-1416
- [154] Chan T. V., Shyu G. D., Isayev A. I.: Master Curve Approach to Polymer Crystallization Kinetics, *Polymer Engineering and Science*, 1995, 35(9), S. 733-740
- [155] Khanna Y. P.: Overview of Transition Phenomena in Nylon 6, *Macromolecules*, 1992, 25, S. 3298-3300
- [156] Muellerleile J. T., Freeman J. J.: Effect of Solvent Precipitation on the Crystallization Behavior and Morphology of Nylon 6,6, *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 54(10), S. 135-152
- [157] Starkweather Jr H. W.: Deconvolution of the Excess Heat Capacity of the Brill Transition in Nylon 66, *Macromolecules*, 1989, 22, S. 2000-2003

- [158] Stouffer J. M., Starkweather Jr H. W., Hsiao B. S., Avakian P., Jones G. A.: Copolymer Modification of Nylon-6,6 with 2-Methylpentamethylendiamine, *Polymer*, 1996, 37(7), S. 1217-1228
- [159] Lim J. G., Gupta B. S., George W.: The Potential for High Performance Fiber From Nylon 6, *Progress in Polymer Science*, 1989, 14, S. 763-809
- [160] Hoecker F.: Grenzflächeneffekte in Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen mit polymerer Matrix, Dissertation Universität Kaiserslautern, 1996
- [161] Seiler E., Welz M., Steinberger R.: Warmformbeständiges flächiges Halbzeug aus faserverstärktem Polyethylenterephthalat, EP 0 081 144, 27.08.1986
- [162] Ward I. M., Hadley D. W.: An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers, John Wiley & Sons, Chichester (GB), 1993
- [163] Findley W. N., Lai J. S., Onaran K.: Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials - With an Introduction to Linear Viscoelasticity, Dover Publications, New York, 1989

Lebenslauf

Name Christoph Bernhard Mayer

Schulbildung

08/1973-07/1977
08/1977-06/1986

Grundschule Vinningen
Hugo-Ball-Gymnasium Pirmasens, allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

10/1986-09/1988

Ausbildung zum Offizier der Reserve in einer Luftlandeeinheit

Studium

10/1988-09/1994

Studium des Wirtschaftsingenieurwesens mit Fachrichtung
Maschinenbau an der Universität Kaiserslautern
Vertiefungsrichtungen: Arbeit und Organisation, Produktions-
management, Volkswirtschaftslehre und Produktionstechnik

Nebentätigkeiten

10/1992 - 12/1993

Wissenschaftliche Hilfskraft der Institut für Verbundwerkstoffe
GmbH (Verarbeitung sowie Berechnung und Konstruktion)

Auslandsaufenthalte

03/1992 - 07/1992

Prognos AG, Europäisches Zentrum für Wirtschaftsforschung und
Strategieberatung, Abt. Umwelt, Basel

02/1994 - 08/1994

General Electric Corporate Research & Development Center,
Polymer and Inorganic Systems Laboratory, Schenectady, NY,
USA

Beruflicher Werdegang

10/1994 - 03/1998

Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung
Verarbeitungstechnik der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH
Leitung des Arbeitskreises "Weiterbildung" der
Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe e.V. (heute AVK-
TV), Frankfurt/Main

01/1996 - 12/1997

seit 04/1998

Projektkoordinator im Stab der Institut für Verbundwerkstoffe
GmbH