

**Polyamidimid-basierte Beschichtungen für schnell laufende
Maschinenelemente mit integrierten Tribofunktionen**

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

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

eingereichte Dissertation

von

**Dipl.-Ing. Zdravka Rasheva
aus Sofia, Bulgarien**

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung Werkstoffwissenschaft der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) an der Technischen Universität Kaiserslautern.

Mein herzlichster Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. Klaus Friedrich für die wohlwollende Betreuung und für die Übernahme der Erstbegutachtung meiner Dissertation. Desweiteren bedanke ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulf Breuer für die Übernahme des Koreferates und bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Bernd Sauer für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission. Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. József Karger-Kocsis für die hilfreichen Fachgespräche bedanken. Besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Thomas Burkhart für die stetige Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen zu verschiedensten Herausforderungen in dieser Arbeit.

Grundsätzlich gilt mein herzlichster Dank allen Kolleginnen und Kollegen des IVW, insbesondere denen der Abteilung Werkstoffwissenschaft für Ihre Hilfsbereitschaft, für die angenehme Arbeitsatmosphäre und für die gute Zusammenarbeit. Besondere Erwähnung finden hier meine Kollegen und Freunde Dr. Liubov Sorochynska und Dr. Sergiy Grishchuk, denen ich besonders dankbar bin für den unermüdlichen persönlichen Einsatz in Fachdiskussionen zu früher oder später Stunde. Das Gelingen meiner Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung von Heidrun Plocharzik, Pia Eichert, Petra Volk, Stefan Schmitt - Amigo, Joachim Stephan, Hans-Peter Feldner, Harald Weber, Mark Dully, Rolf Walter, Dr.-Ing. Bernd Wetzels, Hermann Giertzsch, Ralf Schimmele, Markus Hentzel, Dr.-Ing. Ga Zhang, Nora Labbe, Silvia Hochstätter, Dr.-Ing. Andreas Noll, Dr.-Ing. Markus Englert, Dr.-Ing. Wenjin Li, Andreas Gebhard, Esther Rivas, Dr.-Ing. Pablo Carballeira und Dr.-Ing. Nuria Castella Maymo. Ich möchte mich für die stetige Unterstützung und Freundschaft bei Dr.-Ing. Lada Gyurova, Irene Hassinger, Martin Priebe und Mirja Didi ganz herzlichst bedanken. Mein besonderer Dank gilt an Dr.-Ing. Thomas Bayerl und seiner Frau Anna für den Rückhalt sowie für die sprachliche Verfeinerung dieser Arbeit.

Für die finanzielle Unterstützung der Forschungsarbeit möchte ich mich bei dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Förderung des Projektes

„Innovative Leichtbaulösungen für ultraleichte, schnell laufende Maschinenelemente mit integrierten Tribo- und Dämpfungsfunktionen“ (FKZ: 03X3022) bedanken.

Für die sehr angenehme und erfolgreiche Zusammenarbeit sowie für die stetige Hilfsbereitschaft und Unterstützung bedanke ich mich rechtherzlich bei den Projektpartnern Dr. Matthias Janke, Dr. Jan Förster (KS Kolbenschmidt GmbH), Herrn Dieter Scherbarth (J. Sigel & Sohn GmbH) und Frau Petra Fritzen (Sachtleben Chemie GmbH).

Ebenso gilt ein besonderer Dank meinen fleißigen studentischen Mitarbeitern: Herrn Eugen Padenko, Herrn Jakob Mersch, Frau Silvia Lloret Pertegas, Herrn Ricard Mutllo Cantarell, Herrn Timo Grieser, Herrn Schihua Chen, Herrn Jorge Casal Gil, Frau Barbara Jennewein, Frau M^a del Carmen Moreira Piquenque, Herrn Andreas Elmer und Herrn Jörg Rief.

Vom ganzen Herzen bedanke ich mich bei meiner Familie, insbesondere bei meinen Eltern ohne deren Unterstützung ich dies kaum erreichen konnte. Ein besonders liebevoller Dank gebührt meinem Ehemann Kalin für seine Liebe, für die Geduld und für den bedingungslosen Rückhalt, welchen er mir immer gegeben hat.

Kaiserslautern, August 2013

Zdravka Rasheva

„Will das Glück nach seinem Sinn

Dir was Gutes schenken,

Sage dank und nimm es hin

Ohne viel Bedenken.

Jede Gabe sei begrüßt,

Doch vor allen Dingen:

Das worum du dich bemühst,

Möge dir gelingen!“

Wilhelm Busch

Inhalt

Abstract.....	IV
Kurzfassung	VI
Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Einleitung.....	1
2 Stand der Technik.....	5
2.1 Grundlagen zur Beschichtungen und deren Herstellungsverfahren	5
2.1.1 Das Beschichtungssystem	6
2.1.2 Herstellverfahren für Beschichtungen	9
2.2 Grundlagen der Tribologie.....	12
2.2.1 Reibung	13
2.2.2 Verschleiß.....	14
2.2.3 Verschleißmechanismen.....	14
2.3 Tribologie von PAI-Polymersystemen.....	16
2.4 Grundlagen zur Aushärtekinetik von duroplastischen Werkstoffen	18
2.4.1 Begriffe und thermische Prozesse	18
2.5 Der Aushärtungsprozess	22
2.5.1 Allgemeine Gleichungen zur Aushärtungskinetik	22
2.5.2 Die Flynn-Wall-Ozawa-Gleichung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie	23
3 Motivation und Ziele der Arbeit	25
3.1 Die Vorgehensweise	26
4 Experimentelles	29
4.1 Verwendete Materialien.....	29
4.1.1 Das PAI-Polymersystem	29
4.1.2 Geeignete Lösungsmittel	33
4.1.3 Verwendete Harzsysteme.....	36
4.1.4 Auswahl der Füllstoffe.....	39
4.2 Herstellung von Gleitlackpasten im Labor	40
4.2.1 Dissolver.....	41
4.2.2 Tauchmühle.....	41

4.3	Herstellung der Polymerbeschichtungen im Labormaßstab	43
4.4	Verwendete Versuchsmethoden.....	44
4.4.1	Lösungsmittelcharakterisierung	44
4.4.2	Thermisch-mechanische Charakterisierung	46
4.4.3	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	46
4.4.4	Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA).....	47
4.4.5	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	48
4.4.6	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	49
4.4.7	Mechanische Charakterisierung.....	50
4.4.8	Tribologische Untersuchungen	52
4.4.9	Optische Oberflächenanalyse	56
5	Ergebnisse und Diskussion.....	58
5.1	Lösungsdauer von Polyamidimid in verschiedenen Lösungsmitteln	58
5.2	Einfluss des Lösungsmittels auf Arbeitsmittel	59
5.3	Bestimmung des Restlösungsmittelgehaltes	61
5.4	Untersuchungen der Aushärtereaktion von PAI in verschiedenen Lösungsmitteln	64
5.4.1	Chemische Zusammensetzung der untersuchten PAI-Harzen.....	65
5.4.2	Untersuchung des Zersetzungsbereichs	68
5.4.3	Kinetik der Aushärtereaktion.....	69
5.4.4	Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften.....	90
5.4.5	Berechnung der Vernetzungsdichte	105
5.5	Mechanische Charakterisierung	109
5.5.1	Ultra-Mikrohärte (Martens Härte)	110
5.5.2	Kritische Last aus den Kratzversuchen	114
5.5.3	Haftfestigkeit-Untersuchungen.....	120
5.6	Tribologische Charakterisierung	123
5.6.1	Einfluss der Aushärtebedingungen	124
5.6.2	Einfluss der PAI-Synthese	127
5.6.3	Einfluss des Lösungsmittels.....	129
5.6.4	Einfluss kurzer Kohlenstofffaser.....	133

5.6.5	Einfluss von Verstärkungspartikeln	135
5.6.6	Einfluss von gemahlene kurzen Kohlenstofffasern	139
5.6.7	Auswahl für Motortests	141
5.6.8	Motorische Reibungsergebnisse GBL-basierter Kolbenbeschichtungssysteme.....	143
5.6.9	Einsatz von 1-Methylimidazol als alleiniges Lösungsmittel in PAI-Harzen	145
5.7	Mathematisches Modell zur Bestimmung des Verschleißes als Funktion der Aushärtetemperatur.....	149
5.7.1	Erstellung der Regressionsgleichung.....	154
5.8	Spezifische Verschleißrate als Funktion des E'-Moduls und der Vernetzung..	170
6	Zusammenfassung	177
	Literaturverzeichnis	180
	Eigene Veröffentlichungen	196
	Betreute Arbeiten	198
	Anhang.....	199
A1.	Martens Härte	199
A2.	Kritische Last aus den Kratzversuchen.....	199
A3.	Tribologische Charakterisierung	200
A3.1	Einfluss des Herstellungsvorgangs vom PAI-Harz	200
A3.2	Einfluss von Additiven (Pigmente, Thixotropiemittel ect.)	201
A3.3	Einfluss des Lösungsmittels	202
A3.4	Einfluss aminofunktionalisierter Verstärkungspartikeln.....	204
A3.5	Einfluss gemahlener kurzen Kohlenstofffasern.....	205
A3.6	MI-basiertes Beschichtungssystem im Vergleich zu NMP-haltigen und GBLEP-haltigen Gleitlackbeschichtungen	206

Abstract

Polyamide-imide (PAI) resins are mainly used for the manufacturing of piston coatings. The resins require the use of a solvent, which facilitates the coating process and is withdrawn after the application. The solvent N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) is commonly used for the preparation of polyamide-imide resins, since it was regarded as the most appropriate solvent for this application to date.

In 2010, however, NMP was classified as toxic. Furthermore, there are some issues with currently applied alternative solvents, e.g. N-ethyl-2-pyrrolidone (NEP) and gamma-Butyrolactone (GBL): NEP will also be classified as toxic in the near future, due to the similarity of its chemical structure to NMP and GBL is a precursor of a narcotic. Most of the currently used solvent systems are therefore a big challenge in terms of occupational health and safety.

The objective of this work is the development of a PAI-based coating system, which uses an environmentally friendly solvent, and which meets the requirements for the production of a piston skirt coating. Furthermore, the newly developed PAI-coating should have good mechanical properties, good adhesion to the piston base material, and an optimal tribological behavior with respect to a low specific wear rate, achieved after curing at a temperature not higher than 215 °C, which would ensure a smooth coating process.

In order to gain knowledge about the influences on the final mechanical and tribological properties of the developed PAI-based coatings, the fundamentals of the chemical structure of the PAI resins were analyzed in detail. These give a deep insight into the existing structure-property-relationships and are closely related to the mechanical and tribological behavior of PAI resins.

A study of the chemical structure of selected PAI resins yielded new insights about their curing kinetics and clarified the nature of the chemical processes occurring during PAI-curing. Within this context, the conversion rate of reaction and the crosslinking density were analyzed as a function of various curing conditions.

Various PAI coating systems on the basis of different solvents, such as 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2 (1H)-pyrimidinone (DMPU), 1,3 dimethyl-2-imidazolidinone (DMEU), and 1-methylimidazole (MI), were analyzed and compared with the NMP-, NEP- and GBL-based systems. The solvent 1-methylimidazole was revealed to meet the required conditions, even at the maximum permitted curing temperature (215 °C) for a piston skirt coating.

The studies of the chemical structure and the curing kinetics revealed the cause of the good features of the final PAI-MI resin system. It was observed that 1-methylimidazole catalyzes the imidization of PAI, so that the curing reaction at a low curing temperature (215 °C) achieves a higher completion, resulting in a higher reaction rate in comparison to conventional PAI resins. Due to the formation of hydrogen bonds, the PAI-MI-resin shows a twice as high stiffness upon curing at 215 °C, as conventional PAI-resin systems.

The tribological experiments indicated that the input of amino-functionalized TiO₂-submicron particles, combined with milled short carbon fibers, improved the tribological properties of PAI-based piston coatings in engine tests. The amino-functionalization of the TiO₂-submicron particles improved their bonding to the amin-containing PAI-matrix, and the milled short carbon fibers minimized the difficulties during screen printing.

A correlation between the wear, the curing temperature and the wear duration was created using a regression analysis.

The work introduces a newly developed PAI resin system which is a promising alternative to the toxic NMP-based resin system used so far and represents a breakthrough in a new generation of PAI-coatings. Moreover, the knowledge gained in this study about the kinetics of PAI curing enables the development and manufacturing of PAI coating systems with tunable properties.

Kurzfassung

Zur Herstellung von Kolbenbeschichtungen wird oft Polyamidimid (PAI)-Harz eingesetzt. Dieses Harz benötigt die Verwendung eines Lösungsmittels, welches das Auftragen der PAI-basierten Beschichtungen ermöglicht und nach der Applikation wieder entzogen wird. Als Standard zur Herstellung von Polyamidimid-Harzen wird das Lösungsmittel N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) verwendet. NMP hat sich im Laufe der Jahre als das am besten geeigneten Lösungsmittel für diese Anwendung bewährt.

Im Jahr 2010 wurde NMP als toxisch eingestuft. Auch die mittlerweile verwendeten alternativen Lösungsmittel, N-Ethyl-2-Pyrrolidon (NEP) und gamma-Butyrolacton (GBL), bringen Schwierigkeiten mit sich: NEP wird aufgrund der Ähnlichkeit seiner chemischen Struktur zu NMP aller Voraussicht nach in naher Zukunft auch als toxisch eingestuft, und GBL, als Vorstufe eines Narkotikums, stellt eine Herausforderung mit Hinblick auf Arbeitsschutz und –sicherheit dar.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines PAI-basierten Beschichtungssystems, welches ein umweltfreundliches Lösungsmittel verwendet und die Anforderungen zur Herstellung von Kolbenschaftbeschichtungen hinreichend gut erfüllt. Desweiteren muss die neu entwickelte PAI-Beschichtung gute mechanische Eigenschaften, gute Haftfestigkeit zum Kolbengrundmaterial und optimales tribologisches Verhalten mit Augenmerk auf eine niedrige spezifische Verschleißrate aufweisen. Diese Eigenschaften müssen nach Aushärtung bei einer Temperatur nicht höher als 215 °C erfüllbar sein, welche in einem realen Beschichtungsprozess einen problemlosen Ablauf sicherstellen würde.

Damit die erworbenen mechanischen und tribologischen Endeigenschaften der hergestellten PAI-basierten Gleitlackbeschichtungen richtig verstanden und interpretiert werden, wurden die Grundlagen der chemischen Struktur der PAI-Harze möglichst detailliert untersucht. Diese geben einen tiefen Einblick in die vorliegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und erklären das mechanische und tribologische Verhalten der PAI-Harze.

Eine grundlegende Untersuchung der chemischen Struktur ausgewählter PAI-Harze ergab neue Erkenntnisse bezüglich deren Aushärtekinetik und gewährleistete die Aufklärung der chemischen Prozesse, die während der PAI-Aushärtung ablaufen. In diesem Zusammenhang wurde der Umsatz, die Reaktionsgeschwindigkeit und die Vernetzungsdichte als Funktion verschiedener Aushärtetemperaturen ermittelt.

Es wurden PAI-Beschichtungssysteme basierend auf verschiedenen Lösungsmitteln, wie z.B. 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon (DMPU), 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMEU) und 1-Methylimidazol (MI), tribologisch und mechanisch analysiert und den NMP-, NEP- und GBL-basierten Systemen gegenübergestellt. Aufgrund der zahlreichen Versuche konnte festgestellt werden, dass das Lösungsmittel 1-Methylimidazol die gestellten tribologischen Anforderungen, sogar schon bei der für eine Kolbenschaftbeschichtung maximal zulässigen Aushärtetemperatur (215 °C), am besten erfüllt.

Die Untersuchungen der chemischen Struktur und der Aushärtekinetik ergaben die Ursache für diese guten finalen Eigenschaften des PAI-MI-Harzsystems. Dabei wurde festgestellt, dass 1-Methylimidazol die Imidisierungsreaktion von PAI katalysiert, so dass die Aushärtereaktion bei niedriger Aushärtetemperatur vollständiger und mit höherer Reaktionsrate im Vergleich zu konventionellen PAI-Harzen verläuft. Aufgrund der Bildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zeigte das PAI-MI-Harz bei einer Aushärtung mit Endtemperatur 215 °C eine doppelt so hohe Steifigkeit im Vergleich zu konventionellen Harzsystemen.

Weiterhin ergab die tribologische Versuchsreihe, dass die Zugabe von aminofunktionalisierten TiO₂-Submikropartikeln, kombiniert mit gemahlene kurzen Kohlenstofffasern, die tribologischen Eigenschaften von PAI-basierten Beschichtungssystemen in Motortests signifikant verbesserte. Die Aminofunktionalisierung der TiO₂-Submikropartikel verbesserte deren Anbindung an die aminhaltige PAI-Matrix. Die gemahlene kurzen Kohlenstofffasern gewährleisteten eine Minimierung der Schwierigkeiten beim Siebdruckprozess.

Aufgrund der Regressionsanalyse wurde ein Zusammenhang zwischen dem Verschleiß, der Aushärtetemperatur und der Verschleißzeitdauer erstellt.

Die vorliegende Arbeit stellt ein neuentwickeltes PAI-Harzsystem vor, das eine vielversprechende Alternative zum toxischen NMP-basierten Stand der Technik-Harzsystem darstellt. Die in dieser Studie gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Kinetik der PAI-Aushärtereaktion ermöglichen ferner die Entwicklung und die Herstellung von PAI-Beschichtungssystemen mit gezielt einstellbaren Endeigenschaften.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
BS	Beschichtungssystem
C	Ätzend
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CVD	Chemical Vapor Deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
DMTA	Dynamisch-mechanische-(thermische) Analyse
DMAC	Dimethylacetamid
DMEU	1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon
DMF	Dimethylformamid
DMPU	1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Differential Kalorimetrie)
EP	Epoxidharz
fkt.	funktionalisiert
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
GBL	gamma-Butyrolacton
gem. SCF	gemahlene kurze Kohlenstofffasern

GHB	gamma-Hydroxybuttersäure
H ₂ O	Wasser
HCl	Chlorwasserstoff
ISO-Route	Isocyanat Route
IVW	Institut für Verbundwerkstoffe
LV	Low viscosity
LM	Lösungsmittel
MDA	4,4'-Diaminodiphenylmethan
MDI	4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan
MI	1-Methylimidazol
MoS ₂	Molybdändisulfid
MT	Motortests
m-PDA	m-Phenylenediamin
NA	Nano-Aluminiumoxid-Partikel
NEP	N-Ethyl-2-pyrrolidon
NH ₂ -Gruppen	Amino-Gruppen
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NT	Nano-Titandioxid-Partikel
ODA	4,4'-Oxydianiline
PA	Polyamid
PAI	Polyamidimid

PKW	Personenkraftwagen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVD	Physical Vapor Deposition (physikalische Gasphasenabscheidung)
POR	Plate On Ring (Platte auf Ring)
TOPEM	Stochastisch-temperaturmodulierte Methode
REM	Rasterelektronenmikroskop
rpm	Revolutions per minute (Umdrehungen pro Minute)
SCF	Short Carbon Fibers (kurze Kohlenstofffasern)
SMT	Submikro-Titandioxid-Partikel
SMTR	Submikro-Titandioxid-Partikel R210 Sachtleben Chemie
T	Toxisch
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TiO ₂	Titandioxid
TMA	Trimellitinsäureanhydrid
TMAC-Route	Trimmetillinsäurechlorid-Route
X _i	Reizend
X _n	Gesundheitsschädlich
ZnS	Zinksulfid
ZrO ₂	Zirkoniumdioxid

Formelzeichen

A	[s ⁻¹]	Präexponentieller Faktor
A _{nom}	[mm ²]	Nominelle Kontaktfläche
α		Umsatz
β	[K/min]	Aufheizrate der Aushärtung
E _a	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie
E'	[N/mm ²]	Speichermodul
f(α)		Umsatzabhängige Funktion
F	[N]	Kraft
F _N	[N]	Normalkraft
F _R	[N]	Reibkraft
g(α)		Integrationsfunktion des Umsatzes
h	[mm]	Eindringtiefe
H	[J/g]	Reaktionsenthalpie
HU	[N/mm ²]	Ultra-Mikrohärte (Martens Härte)
k(T)		Geschwindigkeitskonstante der Reaktion
K	[mm ³]	Verschleiß
λ		Konstante
L	[m]	Gleitweg
μ		Reibungskoeffizient
m		Steigung

n	[U/min]	Drehzahl
n_c	[mol/m ³]	Vernetzungsdichte
p	[N/m ²]	Flächenpressung
p_{mi}	[bar]	Reibmitteldruck
p_{mr}	[bar]	Reibmitteldruck
R	[J/mol.K]	Universelle Gaskonstante
S	[mm]	Kolbenweg
t	[min oder s]	Zeit
$\tan \delta$		Dämpfungsfaktor
$T_{Aushärtung}$	[°C oder K]	Aushärtetemperatur
T_g	[°C oder K]	Glasübergangstemperatur
$T_{plateau}$	[°C oder K]	Temperatur beim Erreichen vom gummielastischen Bereich in einer DMTA-Messkurve (bei $T_{plateau}$ ist $E' = \text{konstant}$)
T_s	[°C]	Siedetemperatur
w_s	[mm ³ /Nm]	spezifische Verschleißrate
Δm	[g]	Massenänderung
ΔV	[mm ³]	Volumenänderung
V_h	[mm ³]	Hubvolumen
ρ	[g/mm ³]	Dichte
ω	[s ⁻¹]	Winkelgeschwindigkeit

1 Einleitung

Seit dem Beginn der Industrialisierung im Jahr 1850 bis zum Jahr 2000 ist die Weltbevölkerung um ca. 4,8 Milliarden Menschen angestiegen. Bis zum Jahr 2050 wird die Weltbevölkerung, gemäss der Prognosen, ca. 9 Milliarden Menschen betragen [1]. Dieser rasante Bevölkerungsanstieg ist mit erhöhten Energiekosten und Ressourcenknappheit verbunden. Rohstoffe wie Gas, Öl, Kohle und Holz sind wichtige Energieträger, die allerdings nur begrenzt auf der Erde vorhanden sind. Eine positive Einstellung dieser Herausforderung gegenüber wird in einer aktuellen Studie zum Thema Ressourcenknappheit dargelegt. Es wurde festgestellt, dass über 50 % der deutschen Unternehmer die Einschränkung der Rohstoffexistenz auf den Energiemärkten eigentlich als einen Innovationstreiber ansehen [2]. Dabei werden schon konkrete Schritte zur Förderung der Ressourceneffizienz entwickelt, wie z.B. intensiver Rohstoffabbau, dauerhaftes Produktdesign, materialeffizientere Produktionsprozesse und Recycling [2].

Der Automobilbau ist einer der Industriesektoren, bei dem der gesellschaftliche Druck bezüglich Verbesserungen im Hinblick auf Ressourceneffizienz aktuell bereits sehr hoch ist und weiter ansteigen wird. Die größte Herausforderung in der Automobilbranche ist die Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs, welcher mit einer Reduktion von Schadstoffemissionen verbunden ist [3].

Verschiedene Berichte im Bereich Transport und Umwelt geben eine Übersicht der mit Kraftstoff erzielten Energieverteilung, dargelegt für einen Mittelklasse-PKW bezüglich Stadt- bzw. Autobahnfahrten [4 - 8]. Dabei wird festgestellt, dass je nach Verkehrssituation nur ca. 12 bis 20 % der im Motor entstandenen Energie auf die Antriebsräder übertragen wird.

Der Kolbenschaft im Motor, gefolgt von der Kurbelwelle, der Ventilsteuerung und den sog. Nebenaggregaten, ist die Quelle der höchsten mechanischen Verluste (ungefähr 40 % vom Gesamtenergieverbrauch). Diese Verluste sind hauptsächlich tribologischer Art [4, 9].

Aus diesem Grund wird in dem Bereich Tribologie am Kolbenschaft intensiv geforscht und versucht, über Veränderungen am Kolbenprofil oder durch Optimierung der Oberflächenrauheit bessere Verschleiß- bzw. Reibungswerte zu erzielen [10]. Die Reduzierung der mechanischen Verluste um ca. 10 % hätte eine Reduktion von ca. 3 % im Kraftstoffverbrauch zur Folge [4].

Der Kolbenschaft besteht aus einem Kolben, basierend auf einer Aluminium-Silizium- oder Stahllegierung und einer Zylinderwand, auf Basis einer Grauguss- oder Aluminiumlegierung. Eine schematische Darstellung eines Kolbenschafts ist in der Abb. 1.1 dargestellt [11].

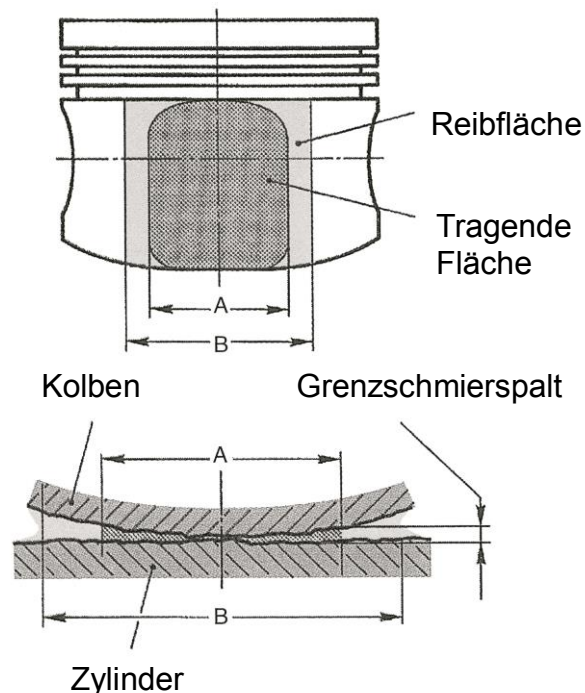


Abb. 1.1 Schematische Darstellung eines Motorkolbens im Zylinder und dessen tribologisch relevante Stellen

Der Kolben muss die Wärmeenergie, die durch die Verbrennung des Kraftstoffes erzeugt wird, in mechanische Arbeit umwandeln [12]. An den Kolben werden hohe Anforderungen gestellt, da er, als Teil des Brennraumes, für das Leistungsprofil des Motors bzw. für den Kohlendioxid (CO_2)-Ausstoß mitverantwortlich ist. Ein Kolben muss relativ leicht sein, gute Festigkeitseigenschaften bei hohen Wärmebelastungen

aufweisen, eine günstige Wärmeausdehnung besitzen sowie gute Verschleiß- und Laufeigenschaften in der Laubuchse haben [12 - 14]. Tribologisch relevante Stellen beim Kolben sind die drei Kolbenringe mit den dazugehörigen Nuten und das Kolbenhemd (beinhaltet die Reibfläche und die tragende Fläche, siehe Abb. 1.1) [15]. Das Kolbenhemd ist einer der wesentlichen, tribologisch beanspruchten Bereiche des Kolbens, da es lasttragend und für eine gleichmässige Bewegung des Kolbens verantwortlich ist [12].

Während des Motorlaufes bewegt sich der Kolben reversierend in der Laubuchse. Diese Kolbenbewegung wird hauptsächlich von dem Stillstand im oberen und unteren Totpunkt beeinträchtigt, da es an diesen Stellen beim Einlauf vorwiegend zur Mischreibung kommt [11]. Dabei wirkt auf den Kolben eine Vielzahl von Kräften (Abb. 1.2) [16].

Auf Grund der komplexen Kolbenbelastung kommt es häufig zur Querbewegungen und Kippen um die Kolbenbolzenachse [16]. Diese Bewegungen beeinträchtigen die korrekte Funktion des Kolbens. Sie führen zur Lärmentwicklung, Reibungsverlusten und Verschleiß [17]. Im Bereich des Kolbenhemdes kann es deswegen besonders in der Einlaufphase schnell zu Verschleißerscheinungen (z.B. sog. Fressern) am Kolben kommen. Dabei kann eine dünne Gleitschicht (20 - 30 μm) an der tragenden Fläche des Kolbens in der Lage sein, den Kolben in solchen Fällen zu schützen und die Reibverluste zwischen Kolbenhemd und Zylinderwand zu vermindern [11, 15].

Untersuchungen im Motorbereich zeigen, dass heutzutage ein Potenzial vorhanden ist, die Reibverluste um weitere 20 % zu reduzieren, wobei Verbesserungen in den Bereichen Motorparameteroptimierung, Leichtbaudesign, Aufteilung des Steuertriebes und Kolbenschaftoptimierung möglich sind [18]. Es gibt daher drei Möglichkeiten das tribologische Verhalten im Motor zu optimieren – durch Schmierung, Design oder Materialien [19].

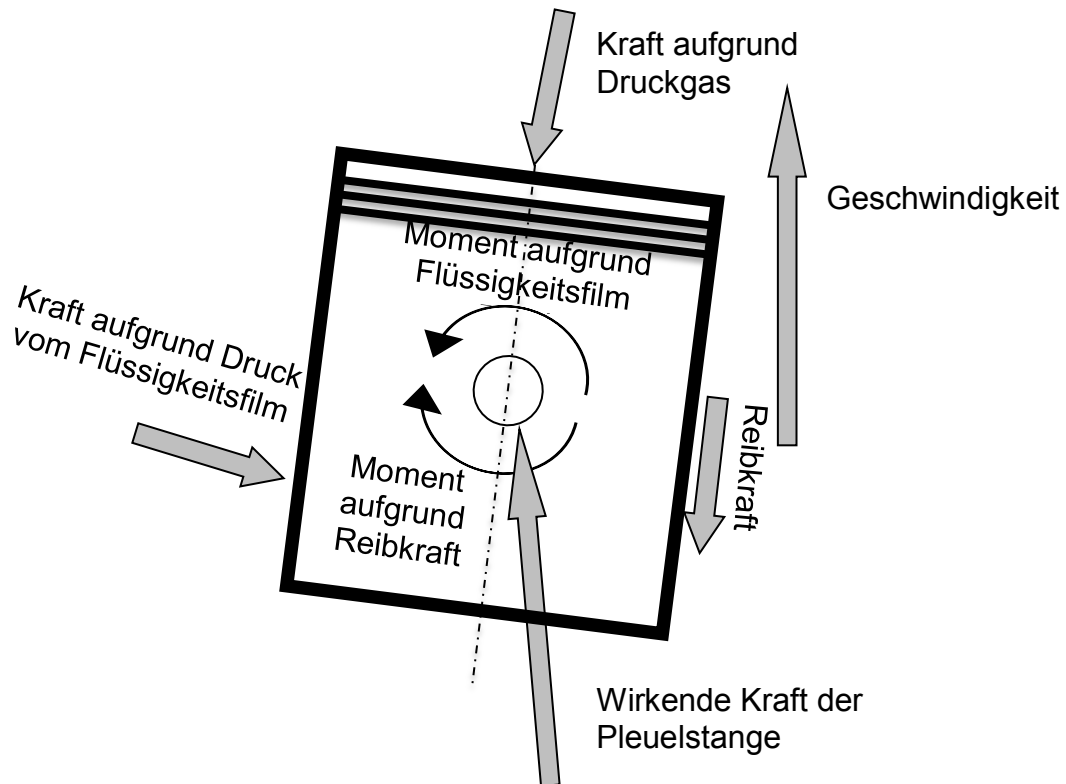


Abb. 1.2 Schematische Darstellung der während des Arbeitsregimes auf den Motorkolben wirkenden Belastungen

In dieser Arbeit soll ein wesentlicher Beitrag zur Materialoptimierung erarbeitet werden, um polymere Gleitlackformulierungen zu entwickeln, die sich speziell für die Anwendung als Kolbenschaftbeschichtung eignen.

2 Stand der Technik

2.1 Grundlagen zur Beschichtungen und deren Herstellungsverfahren

Als Beschichtung wird eine festhaftende Schicht auf einem Bauteil bezeichnet [20]. Beschichtungen werden meistens zur Veredelung von metallischen Maschinenelementen eingesetzt. Sie können allgemein in zwei Hauptgruppen unterteilt werden, d.h. (a) harte Beschichtungen, auf Basis von nicht-metallischen Werkstoffen wie Nitriden, Carbiden, Boriden und Titan, sowie (b) weiche Beschichtungen auf Polymerbasis. Allgemein werden optische und Funktions-Beschichtungen unterschieden. Die optischen Beschichtungen gewährleisten vor allem optische Effekte, wie z.B. eine glatte oder glänzende Oberfläche eines Bauteils. Bei den Funktions-Beschichtungen übernimmt die Beschichtung eine schützende Funktion (Korrosion-, Verschleiß-, Erosionsschutz), sobald das Substrat die tragende Funktion im Bauteil einnimmt [21]. Im Hinblick auf die Tribologie gewinnen die Polymerbeschichtungen in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung. Sie sind in der Lage, bedingt durch optimierte Füllstoffzusammensetzungen, unterschiedliche tribologische Lastfälle optimal zu bewältigen. Zudem sind sie oft aufgrund ihrer guten chemischen Beständigkeit den metallischen Werkstoffen überlegen. Polymere Beschichtungen kommen heutzutage z.B. als Gleitlacke und Folien zum Einsatz. Anwendungsgebiete polymerer Beschichtungen sind in Abb. 2.1 am Beispiel von PAI-Beschichtungen aus dem Bereich Maschinenbau dargestellt.



Abb. 2.1 Anwendungsgebiete von Polyamidimid-Beschichtungen: (links) Kolben mit Gleitbeschichtung (KS Kolbenschmidt); (rechts) beschichtete Anlaufscheiben (Solvay SA).

2.1.1 Das Beschichtungssystem

Das Beschichtungssystem gliedert sich in vier relevante Hauptbereiche, Abb. 2.2 [22, 23]:

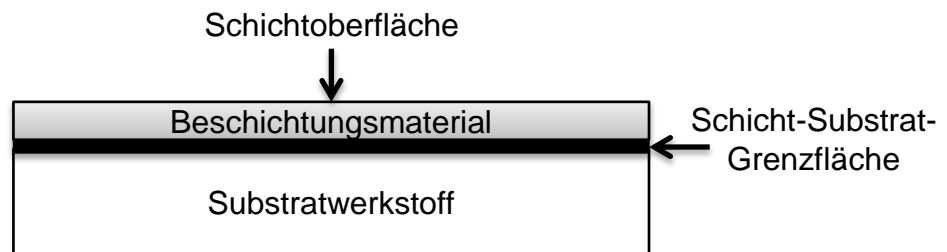


Abb. 2.2 Relevante Hauptzonen von Beschichtungssystemen

Jeder dieser vier Bereiche hat unterschiedliche Anforderungen, die wiederum auf das Gesamtbeschichtungssystem Einfluss nehmen. Eigenschaften wie Härte, Elastizität, Rauheit, sowie thermische Leitfähigkeit und Ausdehnung sind für die Substratauswahl entscheidend. Mechanische, thermische bzw. tribologische Eigenschaften sind für das Beschichtungsmaterial von Bedeutung. Für die Oberflächeneigenschaften einer Beschichtung sind die Scherfestigkeit, Rauheit und chemische Reaktivität ausschlaggebend. Das Hauptkriterium für ein funktionierendes Beschichtungssystem bleibt dabei eine optimale Ausbildung der Adhäsionszone zwischen Beschichtung und Substrat.

Weiterhin stellt bei Beschichtungssystemen das Erreichen von bestimmten anwendungsorientierten Eigenschaften, die sehr oft auch kontrovers sein können, eine besondere Herausforderung dar. Z.B. könnte die Erhöhung der Beschichtungshärte zu einer Senkung der Adhäsion führen [23]. Deshalb werden oft Kompromisse zwischen den angestrebten und den realisierbaren Eigenschaften eingegangen, um die bestmöglichen Beschichtungseigenschaften zu erzielen.

Die guten mechanischen bzw. tribologischen Eigenschaften eines Beschichtungssystems werden von dessen Aufbau und von den Herstellungsparametern bestimmt. Diese zwei Faktoren beeinflussen die Mikrostruktur und sind somit für das Gesamtbild des Beschichtungssystems verantwortlich (Abb. 2.3) [24]:

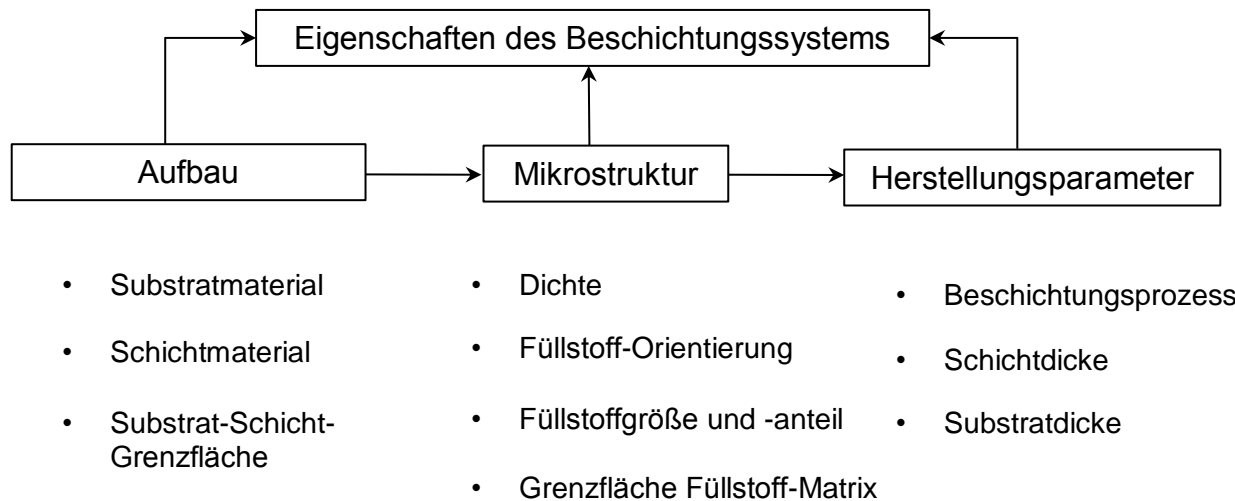


Abb. 2.3 Einflussfaktoren eines polymeren Beschichtungssystems (nach [24])

Bei der Herstellung einer Polymerbeschichtung hat sowohl das Aufheizverfahren als auch die Abkühlgeschwindigkeit einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Es wurde festgestellt, dass eine langsame Abkühlgeschwindigkeit beim Herstellverfahren zu einer Erhöhung der Mikrohärtigkeit beiträgt. Somit können relativ niedrige Reibungskoeffizienten bei steigender Normalkraft erreicht werden [25]. Weiterhin spielt die Schichtdicke eine entscheidende Rolle. Es existiert eine bestimmte optimale Schichtdicke, bei der die mechanischen Eigenschaften und der Reibungskoeffizient der Polymerbeschichtungen am günstigsten sind, was jedoch für jedes tribologische System empirisch gefunden werden muss [25].

Holmberg et al. [26] haben tribologische Beschichtungen beim Trockenlauf untersucht und die Einflussfaktoren, die zu einem erhöhten Verschleiß bei Beschichtungssystemen führen können, in drei Gruppen unterteilt. Die erste Gruppe beinhaltet die Einflüsse auf Makro-Niveau wie Substrathärte, Beschichtungshärte, Schichtdicke und Oberflächenrauheit. Die zweite Gruppe beinhaltet die Einflüsse auf Mikro-Niveau wie Scherung, Bruch und Delamination, die für die Bildung von Rissen und deren Ausbreitung verantwortlich sind. In der dritten Gruppe fasst er die Einflüsse auf Nano-Niveau zusammen, womit der atomare Kontakt in der Reibzone zwischen Beschichtung und Gegenkörper gemeint ist [26].

Gebhard et. al. haben tribologische Versagensmechanismen an Beschichtungen analysiert und beobachtet, dass die Delamination zu den gravierendsten Schäden bei einer Beschichtung führen kann [27]. Das Ablösen tritt entweder durch das einmalige Aufbringen eines härteren Gegenkörpers mit einer relativ hohen Normalkraft auf der weicheren Beschichtungsfläche auf oder beim Reibungsprozess, wenn die Normalkraft sehr hoch, aber noch nicht zerstörend ist. Dadurch entstehen Mikrorisse, die zusammen mit der sinkenden Beschichtungsdicke infolge des Verschleißes, letztendlich zur Delamination der Beschichtung führen [27].

Der tribologische Lastfall ist in der Regel ein komplexes System, das u.a. von Parametern wie Umgebungsmedium, Bewegungsart, einwirkende Normalkraft u.a., beeinflusst wird. Diese Parameter bewirken Beanspruchungen in der Reibzone, wie z.B. erhöhte Temperatur und einen damit verbundenen erhöhten Abrieb. Damit die polymeren Werkstoffe und im Speziellen die polymeren Beschichtungen Beanspruchungen dieser Art widerstehen können, müssen sie mit Füll- und Verstärkungsstoffen modifiziert werden [27]. Folglich basieren tribologische Polymerbeschichtungen auf einer Polymermatrix, die mit verschiedenen Füll- und Verstärkungsstoffen versetzt ist. Keramische Partikel im Nano- oder Submikrobereich, Festschmierstoffe (z.B. Graphit, MoS₂, PTFE), sowie Verstärkungsfasern (z.B. kurze Kohlenstofffaser - SCF) kommen zu diesem Zweck zur Anwendung. Mittels dieser Zusätze kann die Verschleißfestigkeit des Verbundes signifikant erhöht werden. Auf diese Weise entsteht ein Polymerverbundwerkstoff, der Eigenschaften besitzt, die sich meist von den Eigenschaften der einzelnen Werkstoffkomponenten unterscheiden. Bestimmte Eigenschaften können matrix – oder füllstoffdominiert sein (Tabelle 2.1) [27].

Eigenschaften wie thermische Stabilität, chemische Beständigkeit oder Zähigkeit werden hauptsächlich vom Matrixmaterial beeinflusst. Eigenschaften wie Festigkeit, Steifigkeit, Verschleißwiderstand oder Reibungskoeffizient werden dagegen von den Füllstoffen dominiert.

Tabelle 2.1 Matrix- und Füllstoffeinfluss auf verschiedenen Verbundwerkstoffeigenschaften (1 - niedriger Einfluss, 10 - hoher Einfluss) [27, 28]

Eigenschaft	Einfluss	
	Matrix	Füllstoffe
Elastizitätsmodul	1	9
Festigkeit	1	9
Zähigkeit	6	4
Tribologisches Verhalten	1	9
Stoßverhalten	1	9
Korrosionsverhalten	9	1
Temperaturbeständigkeit	10	0
Chemikalienbeständigkeit	10	0
Elektrische Eigenschaften	3	7
Herstellung	9	1

2.1.2 Herstellverfahren für Beschichtungen

Je nach Aggregatzustand des Beschichtungsmaterials können die Auftragsverfahren allgemein in drei Gruppen unterteilt werden (Tabelle 2.2). Die entsprechende Beschichtungsmethode wird je nach der gewünschten Schichtdicke und der maximal zulässigen Verarbeitungstemperatur ausgewählt. Eine detaillierte Aufteilung der Auftragsmethoden ist in DIN 8580 zusammengefasst [29].

Die Beschichtungsverfahren Lackieren, thermisches Spritzen, physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) und chemische Gasphasenabscheidung (CVD) werden oft zur Herstellung tribologischer Schichten eingesetzt [20, 23, 30].

In der Automobilindustrie wird aus technologischen Gründen bevorzugt Siebdruck zur Beschichtung von PKW-Motorkolben und thermisches Spritzen zur Beschichtung von Großkolben (z.B. Schiffsmotorkolben) eingesetzt. Im Folgenden werden deshalb diese Verfahren detailliert beschrieben.

Tabelle 2.2 Aufteilung einiger herkömmlicher Beschichtungsverfahren nach Aggregatzustand [20, 23, 30]:

Aggregatzustand	Verfahren (Beispiele)	Halbzeuge (Beispiele)
Gasförmig	Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)	Erzeugung von Nanobeschichtungen; Beschichtung von Flachglas mit Metallen; Halbleiter- und Isolationsschichten für elektrische Schaltkreise
Flüssig	Thermisches Spritzen Siebdruckverfahren	Beschichten von PKW-Kolben; Beschichten im Großkolbenbereich
Fest	Sintern Schweißen Thermisches Spritzen	Pulverbeschichtete Blechgehäuse; Geschirrspülkörbe, Wasserarmaturen; Warmwasserbehälter; Rohrleitungssysteme

2.1.2.1 Thermisches Spritzen

Das Beschichtungsmaterial, das meistens als Draht oder in Pulverform zugeführt wird, wird innerhalb einer Wärmequelle aufgeschmolzen und mittels eines Gasstromes unter hohem Druck auf die Werkstückoberfläche versprüht [20]. Die Schichtdicken liegen im Bereich 30 µm bis zu einigen Millimetern. Das thermische Spritzen (Abb. 2.4) zeichnet sich durch folgende Vorteile aus [30]:

- Verschiedene Werkstoffkombinationen „Substrat-Beschichtung“ sind möglich
- Niedrige Wärmebelastung der beschichteten Bauteile (somit können Verzerrungen am Substrat vermieden werden)
- Unabhängig von der Bauteilgröße anwendbar
- Kostengünstig.

Bei der Herstellung von Beschichtungen mit komplizierten Geometrien kann dieses Verfahren jedoch nachteilig werden.

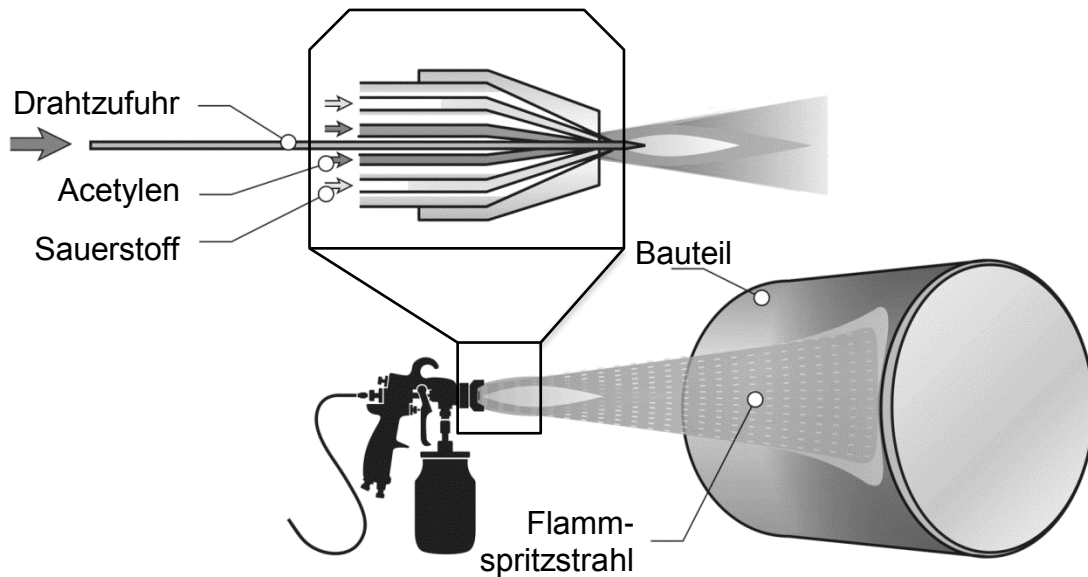


Abb. 2.4 Schematische Darstellung vom Beschichtungsprozess beim thermischen Spritzen [30]

2.1.2.2 Siebdruck

Beim Siebdruckverfahren wird das Beschichtungsmaterial in Form einer flüssigen Paste mittels einer Polymerrakel über ein Kunststoffnetz bzw. Kunststoffsieb gezogen (Abb. 2.5). Dabei wird die Paste durch die Maschen des Siebes auf das Kolbengrundmaterial gedrückt [20]. Die erzeugten Schichtdicken liegen bei 10 μm bis 100 μm . Besonders wichtig beim Siebdruck ist die Viskosität des Beschichtungsmaterials, die für ein problemloses Auftragen erforderlich ist. Weiterhin muss beim Einsatz von Füllstoffen beachtet werden, dass deren Größe kleiner als die Größe der Siebmaschen ist. Im Bereich Motorkolben liegen die typischen Schichtdicken bei ca. 20 μm .

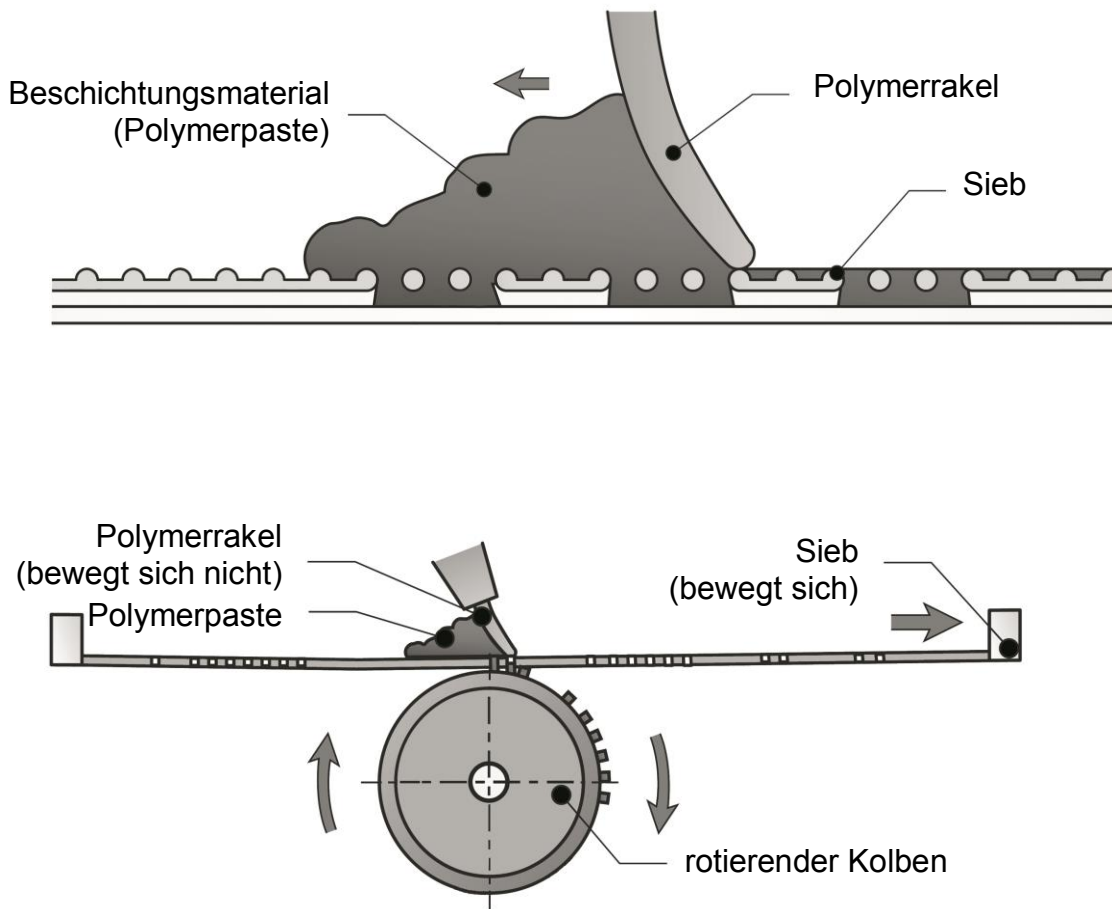


Abb. 2.5 Schematische Darstellung vom Beschichtungsprozess beim Siebdruck [30]

2.2 Grundlagen der Tribologie

Die Tribologie beschäftigt sich mit Reibungs- und Verschleißprozessen. Diese Prozesse sind von verschiedenen Faktoren abhängig und beziehen sich dabei immer auf ein gegebenes tribologisches System (Abb. 2.6). Das tribologische System besteht aus einem Beanspruchungskollektiv (Bewegungsart, Belastung) und einer Systemstruktur (Zwischenstoff, Umgebungsmedium, Grund- und Gegenkörper) [31]. Sogar minimale Veränderungen am tribologischen System sind in der Lage wesentliche Auswirkungen auf die Reibungszahl und die Verschleißwerte hervorzurufen.

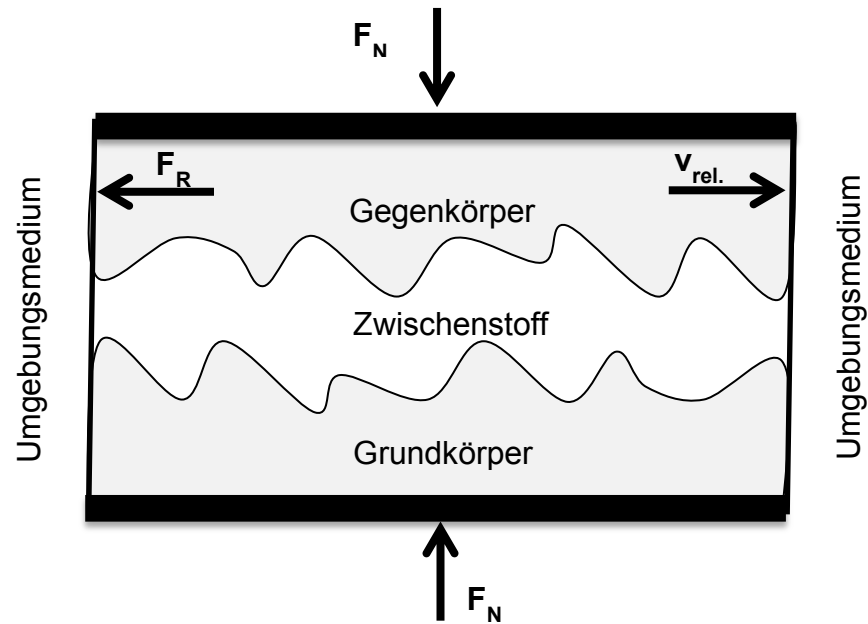


Abb. 2.6 Struktur eines tribologischen Systems

Das tribologische System wird durch die Kenngrößen Reibungskoeffizient und Verschleißrate gekennzeichnet.

2.2.1 Reibung

Reibung liegt vor, wenn sich zwei Körper berühren und relativ zueinander bewegen [31, 32]. Die Reibungskraft F_R ist entgegen der relativen Geschwindigkeit $v_{rel.}$ der Kontaktfläche gerichtet. Die Reibung wird in statische Reibung (Haftreibung) und dynamische Reibung (Gleitreibung bzw. Rollreibung, Bohrreibung und Wälzreibung) unterteilt [33]. Bei tribologischen Beanspruchungen sind in der Regel niedrige Reibungswerte gewünscht.

Die Reibung beschreibt die Eigenschaften des gesamten tribologischen Systems, d.h. sie ist eine System- und keine Werkstoffkenngröße.

Die Festkörperreibung (trockene Reibung) lässt sich makroskopisch in der ersten Näherung durch die Reibungsgesetze nach Amontons - Coulomb beschreiben [32, 34], d.h. die Reibungskraft hängt in diesem Fall nicht von der Gleitgeschwindigkeit ab. Sie ist unabhängig von der scheinbaren Berührungsfläche und ist proportional der

aufgebrachten Normalkraft F_N . Die dimensionslose Kenngröße der Reibung ist der Reibungskoeffizient μ :

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad 2.1$$

2.2.2 Verschleiß

Infolge der Reibung kommt es zum Verschleiß, der aus technischen und wirtschaftlichen Gründen möglichst niedrig gehalten werden muss.

Laut DIN 50320 [35] ist der Verschleiß als der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Grundkörpers infolge der tribologischen Beanspruchung eines Gegenkörpers definiert. Er wird mittels der spezifischen Verschleißrate (auch Verschleißkoeffizient genannt [36]) charakterisiert. Die spezifische Verschleißrate berechnet sich aus dem abgetragenen Verschleißvolumen ΔV , dem gelaufenen Weg L , der nominalen Kontaktfläche A_{nom} und der aufgebrachten Flächenpressung p (Gl. 2.2 und Gl. 2.3):

$$w_s = \frac{\Delta V}{L \cdot A_{\text{nom}} \cdot p} \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{N} \cdot \text{m}} \right] \quad 2.2$$

Mit $p = \frac{F_N}{A_{\text{nom}}} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$ ergibt sich:

$$w_s = \frac{\Delta V}{L \cdot F_N} \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{N} \cdot \text{m}} \right] \quad 2.3$$

2.2.3 Verschleißmechanismen

Als Verschleißmechanismen werden ablaufende physikalische und chemische Prozesse im Kontaktbereich zweier Reibkörper bezeichnet. Es werden vier Hauptverschleißmechanismen unterschieden: Abrasion, Adhäsion, Oberflächen-Zerrüttungen und tribochemische Reaktionen. Jeder Verschleißmechanismus wird an

seinen typischen Erscheinungsformen erkannt. Diese sind in der Tabelle 2.3 zusammengefasst [33].

Tabelle 2.3 Verschleißmechanismen

Verschleißmechanismus	Charakteristika	Erscheinungsformen
Abrasion	Tritt meistens bei der Anwendung von harten (abrasiven) Partikeln auf. Sie wird beobachtet, wenn die Rauheitsspitzen vom Gegenkörper Riefen und Furchen in dem „weicheren“ Grundkörper verursachen.	Kratzer, Wellen, Mulden, Riefen (Abrieb ist spiral- und spanförmig)
Adhäsion	Tritt meist bei reinen Polymeren auf, wenn Grenzflächenverbindungen im atomaren Bereich getrennt werden. Infolge lokaler Pressungen an einzelnen Rauheitshügeln kann es zu lokalen „Kaltverschweissungen“ kommen.	Fresser, Löcher, Schuppen, Kuppen
Ermüdung (Oberflächen-zerrüttungen)	Entsteht infolge wiederholter periodischer Beanspruchung in den Kontaktflächen. Durch die Materialdeformation bilden sich Risse, die nach Erreichen einer gewissen kritischen Größe für das Herausreißen von Material aus der Kontaktfläche verantwortlich sind.	Risse, Grübchen (Abrieb ist schuppen bzw. splitterförmig)
Tribochemische Reaktion	Tritt auf, wenn eine der tribologisch beanspruchten Werkstoffflächen chemisch mit der anderen Festkörperoberfläche oder dem Zwischenmedium reagiert. Dann können neue Reaktionsprodukte erzeugt und abgerieben werden, wodurch der Verschleißwiderstand beeinflusst werden kann.	Reaktionsprodukte, Schichten, Partikel (Abrieb ist in der Regel pulverförmig)

Bei Beschichtungen spielt die Schichtdicke für die auftretenden Verschleißmechanismen eine entscheidende Rolle. Bei großen Schichtdicken wird ein Versagen durch Abplatzen der Beschichtung sehr wahrscheinlich. Der Grund dafür liegt in der

gespeicherten Energie, die bei dicken Schichten größer ist. Sie ist für die Rissausbreitung hauptverantwortlich [20]. Dafür besitzen aber Mehrfachbeschichtungen, d.h. dicke Schichten, auch ihre Vorteile, wie z.B. eine Senkung des Reibungskoeffizienten [37]. Deswegen sollte im Fall eines Beschichtungssystems ein Optimum der Schichtdicke je nach tribologischer Beanspruchung und Anwendung gefunden werden.

2.3 Tribologie von PAI-Polymersystemen

Polyamidimide (PAI) sind wegen ihrer günstigen thermischen und mechanischen Eigenschaften für viele Bereiche der Industrie von großem Interesse. Die hohe Temperaturreistenz und die guten Gleit- und Abriebeigenschaften sind Gründe für den Einsatz von Polyamidimid als Gleitlager oder Gleitlackbeschichtungsmaterial in hochbelasteten Bauteilen.

Grün et al. haben festgestellt, dass eine mit Molybdändisulfid und Graphit verstärkte PAI-Beschichtung bessere tribologische Eigenschaften im Vergleich zu einer Blei-Kupfer (PbSn18Cu2) und einer Alu-Kupfer (AlSn20Cu)-Beschichtung aufweist [38]. Weiterhin wurde belegt, dass eine Kombination aus Graphit und kurzen Kohlenstofffasern (SCF) als Verstärkung in PAI die spezifische Verschleißrate bei trockener Gleitreibung deutlich verbessert, wobei 7 Vol.-% Graphitanteil und 13 Vol.-% SCF-Gehalt sie minimieren (Abb. 2.7) [22].

Ferner wurde auch der Einfluss von funktionalisierten Festschmierstoffen wie Polytetrafluorethylen (PTFE) in Polyamidimid untersucht. Dazu wurden PTFE - Partikel einer Elektronenstrahlung zur Verbesserung der Partikel-Matrix-Anbindung unterzogen und in der PAI-Matrix (Torlon® 4000T, Solvay) als Verstärkung eingesetzt. Durch die Bestrahlung konnten an den PTFE-Partikeln funktionelle Gruppen erzeugt werden (Carbonsäuregruppen (-COOH)), die eine chemische Bindung zwischen Partikeln und PAI-Matrix bewirkten. Auf diese Weise wurden verbesserte tribologische Eigenschaften und eine erhöhte Lebensdauer eines Kugellagerkäfig-Materials erreicht. Ein Optimum der tribologischen Eigenschaften des Materials wurde bei 25 Gew.-% der funktionalisierten PTFE-Partikel erzielt. Ein Optimum der Lebensdauer der

neuentwickelten Käfige konnte bei ca. 20 Gew.-% an modifizierten PTFE-Partikeln gefunden werden [39, 40].

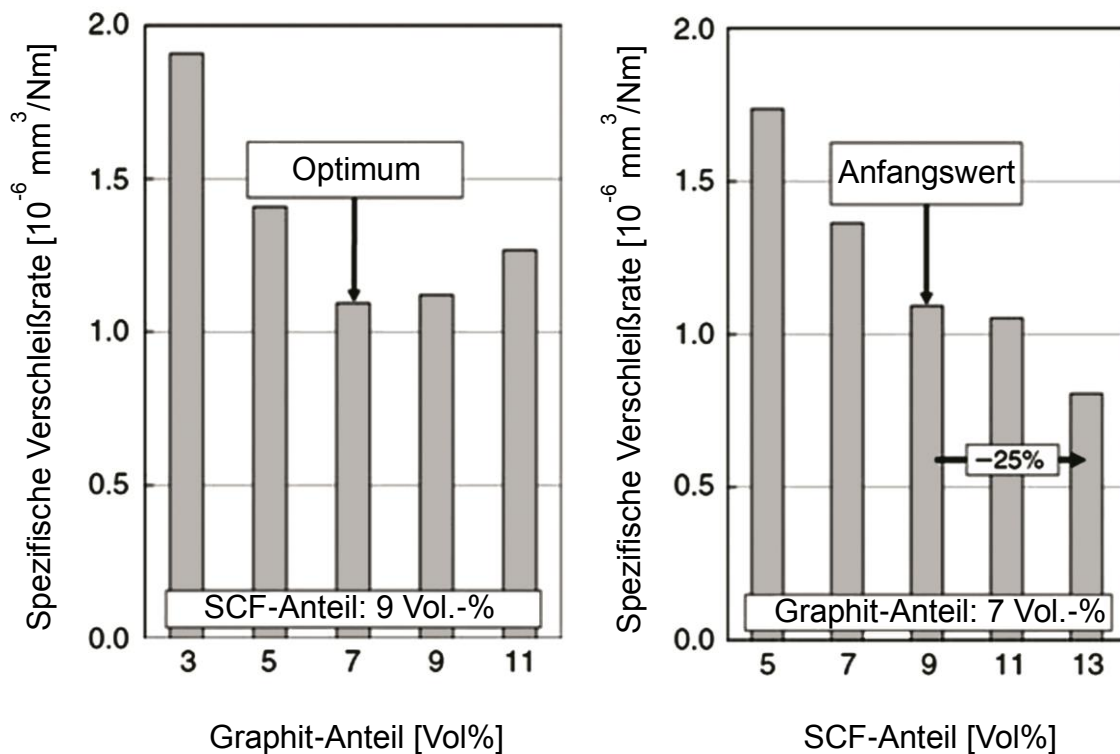


Abb. 2.7 Optimale Füllstoffgehalte (SCF, Graphit) für tribologische PAI-Beschichtungssysteme [22]

Gedan-Smolka et al. haben chemisch kompatibilisierte PAI-PTFE-cg-NMP-basierte Gleitlackbeschichtungen untersucht (cg, d.h. Carboxygruppen (-COOH-)) [41]. Die funktionalisierten PTFE-Partikel wurden an die PAI-Matrix (Torlon® 4000T, Solvay) über reaktive Extrusion chemisch angebunden. Durch Auflösung der so hergestellten Granulate in N-methyl-2-Pyrrolidone (NMP) wurden Gleitlackbeschichtungen entwickelt, die einen signifikant niedrigeren Verschleiß im Vergleich zu kommerziell verwendeten Systemen zeigten. Somit wurden diese neuentwickelten PAI-PTFE-cg-Gleitlacke auf NMP-Basis ein gleichwertiger Ersatz für die, in Gleitlagern eingesetzten Weissmetall-Gleitschichten.

Für die Herstellung von Gleitlacken, sind folgende Parameter zu beachten [42]:

- Reproduzierbarkeit: die Gleitlackschichten müssen eine gleichmässige Schichtdicke aufweisen
- Aushärtetemperatur: sowohl Beschichtungsmaterial als auch Grundmaterial müssen die Einbrenntemperatur aushalten können
- Scharfe Kanten: müssen vermieden werden, da sie das Potenzial zur Korrosion haben, was zu einer kürzeren Lebensdauer des gesamten Beschichtungssystems führen kann
- Oberflächenrauheit: eine zu hohe Rauheit der Beschichtungsoberfläche oder der Gegenkörperoberfläche kann zu einem schnellen tribologischen Versagen führen.

2.4 Grundlagen zur Aushärtekinetik von duroplastischen Werkstoffen

2.4.1 Begriffe und thermische Prozesse

Bei den duroplastischen Werkstoffen werden drei Hauptzustandsbereiche unterschieden: fest, gummielastisch und viskos. Diese Bereiche beschreiben die strukturellen Veränderungen über einen großen Zeit- bzw. Temperaturbereich [43]. Bevor der Aushärteprozess beschrieben wird, müssen einige grundlegende Begriffe und thermische Prozesse erläutert werden.

2.4.1.1 Umsatz

Das Verhältnis von der Anzahl der abreagierten reaktiven Gruppen zu der Gesamtanzahl reaktiver Gruppen wird als Umsatz bezeichnet (Maximalwert = 1 bzw. 100 %). Der Maximalwert kann jedoch in der Praxis nie erreicht werden, da es immer reaktive Gruppen gibt, die aus verschiedenen Gründen (z.B. sterischen Behinderungen, unterschiedlicher Reaktivität von funktionellen Gruppen, Viskosität der reaktiven Mischung etc.) nicht miteinander reagiert haben [44, 45].

2.4.1.2 Vernetzung und Vernetzungsdichte

Die Funktionalität eines Moleküls ist die Anzahl funktioneller Gruppen, die zu diesem Molekül gehören. Wenn sich zwei oder mehrere Moleküle mit einer Funktionalität von mehr als drei chemisch verbunden haben, dann bilden sie an den Vernetzungspunkten die sog. Vernetzungsknoten [46]. Aus einem Vernetzungsknoten „strahlen“ mindestens drei Molekülketten heraus, die sich bei Anwesenheit von weiteren reaktiven Gruppen weiter vernetzen können. Die Anzahl an Vernetzungsknoten in einem bestimmten Volumen, die an der Bildung des 3D-Netzwerkes teilnehmen, wird als Vernetzungsdichte (n_c) bezeichnet. Sie wird in $[\text{mol}/\text{m}^3]$ angegeben. Der Vernetzungsanteil kann z.B. mittels DMTA-Analyse oder Extraktionstest bestimmt werden.

2.4.1.3 Glasübergangstemperatur

Der Übergang vom glas- in den gummiartigen Zustand findet über einen breiten Temperaturbereich statt, weil die Molekülketten mit Temperaturerhöhung an Beweglichkeit gewinnen, bis das Material in den entropieelastischen Zustand übergeht [47]. Die Glasübergangstemperatur (T_g) stellt den Mittelpunkt des Glasübergangsbereichs dar. Bei duroplastischen Werkstoffen ist in der Regel die Glasübergangstemperatur mit dem Umsatz direkt proportional verbunden. Bei einer stetigen Erhöhung des Umsatzes verschiebt sich T_g zu höheren Werten. Eine reaktive Mischung weist den niedrigsten Glasübergang $T_{g,\text{min}}$ auf, der für diese charakteristisch ist. Während des Aushärteprozesses wachsen die Molekülketten in ein 2D- oder 3D-Netzwerk. Die Ausbildung eines 3D-Netzwerkes ist von der Aushärtetemperatur, der Aushärtezeit und der Anzahl der reaktiven Gruppen und deren räumliche Zuordnung zueinander abhängig [48]. Beim Erreichen des maximal möglichen Umsatzes (d.h. Reaktion ist vollständig gelaufen) ist auch die maximale mögliche Glasübergangstemperatur $T_{g,\text{max}}$ festzustellen.

2.4.1.4 Entstehung der Netzwerkstruktur im Laufe des Aushärtungsprozesses

Eine Reaktionsmischung besteht in der Regel aus Monomeren oder Oligomeren (Umsatz $\alpha = 0$), die erst nach Änderung der Ausgangsbedingungen (z.B. Erhöhung der Temperatur oder Zugabe von Reaktionskomponenten) anfangen, sich zu verbinden.

Nachdem die chemische Reaktion gestartet ist, reagieren reaktive Gruppen miteinander und bilden längere Ketten, d.h. der Umsatz steigt an. Die so gebildeten Polymerketten beginnen sich zu verzweigen, zu verschlaufen und Vernetzungsknoten zu bilden. Mit steigendem Umsatz erhöht sich in der Regel auch die Anzahl der Vernetzungsknoten. Der Zusammenhang zwischen Umsatz und Vernetzung muss aber nicht linear sein und hängt dabei stark vom System ab, z.B. bei 60 % Umsatz könnte nur eine 20 %ige Vernetzung im System erreicht werden (Abb. 2.8).

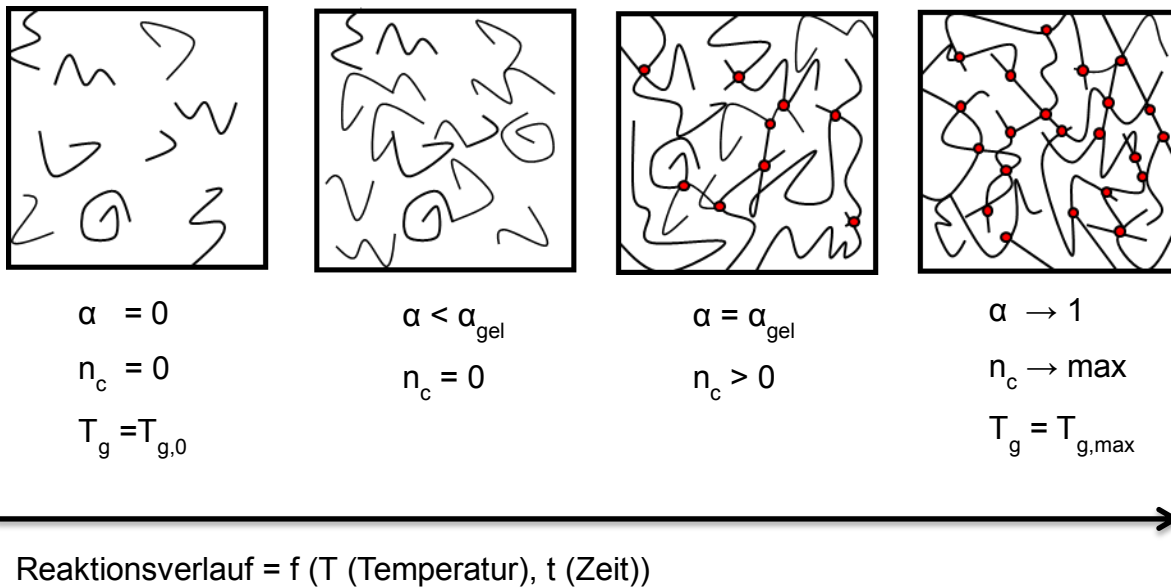


Abb. 2.8 Umsatz und Bildung einer Netzwerkstruktur während der Aushärtung (schematische Darstellung)

2.4.1.5 Enthalpie

Die Enthalpie ist die Reaktionswärme, die während des Aushärtungsprozesses freigegeben wird. Sie kann mittels Differenzialkalorimetrie (DSC) detektiert werden. Die Aushärtung ist ein exothermer Prozess und wird in der DSC-Messkurve als ein exothermes Peak abgebildet, bei dem die Enthalpie positiv ist (Abb. 2.9). Mit der Bestimmung der Enthalpie kann auch der Umsatz berechnet werden. Es ist möglich, dass nach einem bestimmten Aushärteprogramm (z.B. bei $T_{\text{Aushärtung}} < T_g$) der maximale Umsatz nicht erreicht wird. Das bedeutet, dass sich bei einer oder mehreren weiteren Aufheizphasen die Nachhärtung als Restenthalpie in der DSC-Messkurve sichtbar

machen wird. Jede weitere Nachhärtung, die zu einer Erhöhung des Umsatzes und der Vernetzung führt, endet gleichzeitig in einem T_g -Anstieg.

Der Glasübergang (T_g) ist dagegen ein endothermer Vorgang (d.h. Wärmeenergie wird verbraucht) und ist als fallende Stufe in der DSC-Messkurve feststellbar (Abb. 2.9).

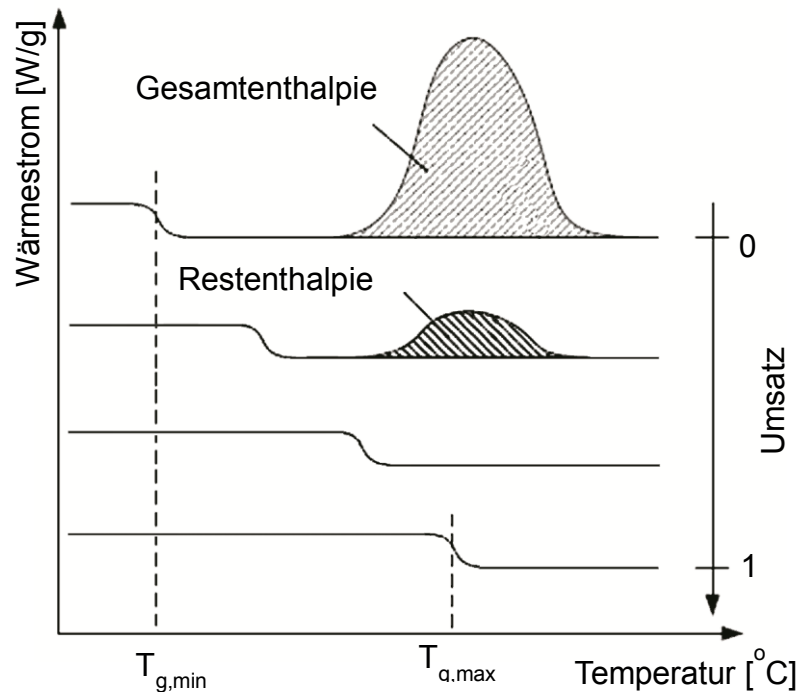


Abb. 2.9 Bestimmung der Reaktionsenthalpie und Nachhärtung (schematische Darstellung) (nach [48])

In der Regel wird die Gesamtenthalpie eines duroplastischen Systems im dynamischen DSC-Scan festgestellt, in dem die Reaktionsmischung bis zu einer maximal möglichen Temperatur T , die unterhalb der Zersetzungsanfangstemperatur liegt, hochgeheizt wird. Damit sichergestellt wird, dass keine Restenthalpie übrig geblieben ist, ist mindestens eine zweite Aufheizung erforderlich. Alle enthaltenen Enthalpien werden zur Gesamtenthalpie aufsummiert.

Die Enthalpie nach einem isothermen Aushärtungsvorgang wird mittels eines isothermen DSC-Scans, der genau das gegebene Aushärtungsprogramm wiedergibt, bestimmt.

2.5 Der Aushärtungsprozess

Unter Berücksichtigung, dass ca. 70 Gew.-% des PAI-Harzes aus Lösungsmittel besteht, ist die Aushärtung des Polyamidimid-Harzsystems ein komplexer Vorgang. Hierfür wurde die nicht-isotherme Methode von Fynn-Wall-Ozawa zur Darstellung der Aktivierungsenergie des Aushärtprozesses verwendet [49 - 51].

2.5.1 Allgemeine Gleichungen zur Aushärtungskinetik

Zur Bestimmung des Umsatzes $\alpha(t)$ wird die Reaktionsenthalpie im Zeitpunkt t (H_t) in das Verhältnis zur Gesamtenthalpie (ΔH_{total}) gestellt [52 - 54]:

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{total}} \quad 2.4$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad 2.5$$

$t = \text{Zeit [min]}$; $\frac{d\alpha(t)}{dt} = \text{Reaktionsgeschwindigkeit}$; $\alpha = \text{Umsatz}$; $f(\alpha) = \text{Umsatzabhängige Funktion}$; $k(T) = \text{Temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante der Reaktion}$.

Die Temperaturkonstante der Reaktionsgeschwindigkeit ist über die Arrhenius-Gleichung gegeben [49, 50, 54, 55]:

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 2.6$$

$A = \text{prä-exponentieller Faktor [sek}^{-1}\text{]}$; $E_a = \text{temperaturabhängige Aktivierungsenergie [J/mol]}$; $R = \text{die universelle Gaskonstante, } R = 8,314 \text{ [J/mol K]}$; $T = \text{die jeweilige Aushärtetemperatur [K]}$.

Über die Gleichungen (2.5) und (2.6) kann die Reaktionsgeschwindigkeit folgendermassen dargestellt werden:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad 2.7$$

Angenommen, dass die Aufheizrate der Aushärtung $\beta = \frac{dT}{dt}$ konstant ist, kann der Umsatz als Funktion der Temperatur über die Zeit berechnet werden. Dann gilt [51]:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \frac{d\alpha(t)}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha(t)}{dT} \quad 2.8$$

Aus den Gleichungen (2.7) und (2.8) folgt:

$$\frac{d\alpha(t)}{dT} = \frac{1}{\beta} A e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad 2.9$$

Wird das Integral von Gleichung (2.9) in den Grenzen $T_a =$ Anfangstemperatur bei $\alpha = 0$ bis zur Peaktemperatur T_p bei α_{peak} gebildet, so kann die Integrationsfunktion des Umsatzes $g(\alpha)$ als

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_{peak}} \frac{d\alpha(t)}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_{peak}} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad 2.10$$

ausgedrückt werden.

2.5.2 Die Flynn-Wall-Ozawa-Gleichung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie ist die Energiemenge, die das Harzsystem benötigt, um eine chemische Reaktion auszulösen. Die Flynn-Wall-Ozawa Methode wird häufig zur Bestimmung der Aktivierungsenergie verwendet. Sie stützt sich auf dynamische Messungen bei unterschiedlichen Aufheizraten. Nach Integration von Gleichung (2.10), mittels Doyle's Näherung [49 - 51], ergibt sich die Flynn-Wall-Ozawa-Gleichung:

$$\ln \beta = \ln \frac{A E_a}{g(\alpha) R} - 5,333 - 1,052 \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad 2.11$$

Aus Gleichung (2.11) kann die Aktivierungsenergie als Funktion des Umsatzes bestimmt werden. Dabei wird $\ln\beta$ gegen die reziproke Temperatur

$\frac{1000}{T_{\text{Peak}}} \left[\frac{1}{\text{K}} \right]$ aufgetragen.

Dadurch ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung (m) die Aktivierungsenergie berechnet werden kann.

$$E_a = \frac{-(mR)}{1,052} \quad 2.12$$

Die mit diesem Verfahren gewonnenen Ergebnisse werden zu einem späteren Zeitpunkt der Arbeit beschrieben (siehe Kapitel 5.4).

3 Motivation und Ziele der Arbeit

Die polymerbasierten Kolbenbeschichtungen enthalten heutzutage eine Duroplastmatrix - z.B. Epoxid-, Phenol-, Resolharz oder Polyamidimid (PAI) - sowie Festschmierstoffe wie z.B. Graphit, Molybdändisulfid (MoS_2) oder Polytetrafluorethylen (PTFE) [11, 42]. Zudem wird bei PAI-basierten Beschichtungen zum Auftrag ein Lösungsmittel benötigt, das der Gleitlackpaste nach der Applikation auf dem Kolben wieder entzogen wird. Eine Übersicht über ausgewählte kommerziell verfügbare Gleitlackpasten gibt Tabelle 1.1 wider [27]. Die genaue Zusammensetzung der Gleitlackpasten wird allerdings von den Herstellern nicht bekannt gegeben.

Tabelle 1.1 Einige kommerziell verfügbare Gleitlackpasten für tribologische Anwendungen [27]

®	Hersteller	Binde- mittel	Lösungs- mittel	Fest- schmierstoff	Besonderheiten
DAG 213	Acheson Industries	Epoxid- harz	k.A.	Graphit	Gute Adhäsion, Schmierung bei erhöhten Temperaturen
DAG 154	Acheson Industries	Cellulose	Isopropanol	Graphit	$T_{\text{max}} = 400 \text{ °C}$, Aushärten bei Raumtemperatur (RT)
Molydag 250	Acheson Industries	k.A.	k.A.	MoS_2 , Graphit	$T_{\text{max}} = 350 \text{ °C}$, höher Verschleißwiderstand
AI-10	Solvay Adv. Polymers	PAI	k.A.	k.A.	$T_{\text{max}} = 260 \text{ °C}$, hohe chemische Beständigkeit
D10	Dow Corning	PAI	k.A.	Graphit	Hoher Verschleißwiderstand

Die Anforderungen an eine zuverlässige polymerbasierte Kolbenschaftbeschichtung sind hoch:

- Optimale Viskosität der Harzmischung (25 – 35 Pas), um ein problemloses Auftragen auf dem Kolben zu gewährleisten [56]
- Möglichst niedrige Einbrenntemperatur (unterhalb 220 °C), um Verzerrungen am Kolbengrundmaterial zu vermeiden
- Hochtemperaturbeständigkeit (über 250 °C)

- Sehr gute Adhäsion zwischen Gleitschicht und Kolbengrundmaterial
- Sehr gute Kohäsion in der Gleitschicht
- Möglichst niedrige Verschleiß- und Reibungswerte
- Gute Benetzbarkeit mit Motoröl
- Optimales Verarbeitungsfenster der aufzutragenden Polymerformulierung, bzw. optimales Alterungsverhalten
- Möglichst niedrige Kosten (Verarbeitung, eingesetzte Materialien)
- Verwendung umweltfreundlicher Substanzen

Ein Polymer, das sich bereits in Hochleistungsapplikationen bewährt hat, ist Polyamidimid (PAI). Als Standard zur Herstellung von Polyamidimid-Harzen wird das Lösungsmittel N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) eingesetzt. Der Nachteil von NMP ist jedoch, dass es bereits seit Dezember 2010 als toxisch (T) eingestuft wurde. Diese Tatsache bewirkt Komplikationen hinsichtlich eines industriellen Einsatzes von NMP-haltigen PAI-Harzen und trifft sowohl PAI-Hersteller als auch PAI-Anwender in Bezug auf Arbeitsschutz und Arbeitssicherheit.

Die vorliegende Arbeit zielt deswegen auf die Entwicklung einer toxikologisch unbedenklichen Gleitlackbeschichtung auf Polyamidimid-Basis, die im Vergleich zu einem Marktprodukt verbesserte Verschleißigenschaften (mit Augenmerk auf eine möglichst niedrige spezifische Verschleißrate) aufweist. Dadurch würde ein konkreter Schritt in Richtung Ressourceneffizienz im Automobilbau erreicht.

3.1 Die Vorgehensweise

Im Laufe dieser Arbeit wird daher der Einfluss von unterschiedlichen Lösungsmitteln im Zusammenhang mit unterschiedlichen Einbrenntemperaturen auf das tribologische und mechanische Verhalten von Polyamidimid-basierten Gleitlackbeschichtungen untersucht. Der erste Teil der Arbeit widmet sich der Lösungsmittelproblematik und der Suche nach alternativen Lösungsmitteln sowie deren Charakterisierung hinsichtlich Tauglichkeit für eine industrielle Anwendung. Der zweite Teil der Arbeit beinhaltet die mechanische und tribologische Charakterisierung der neuentwickelten PAI-Beschichtungssysteme.

Um die erworbenen mechanischen und tribologischen Eigenschaften der untersuchten PAI-basierten Beschichtungen zu erklären, wird eine grundlegende Analyse der chemischen Struktur und der Kinetik der PAI-Aushärtereaktion (inkl. Ermittlung des Umsatzes, der Reaktionsgeschwindigkeit und der Vernetzungsdichte als Funktion verschiedener Aushärtetemperaturen) durchgeführt. Somit werden wertvolle neue Erkenntnisse bezüglich der bestehenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen gewonnen, die den Anfang einer neuen Generation von PAI-Beschichtungen darstellen können.

Es ist bekannt, dass Polyamidimid-Harze in der Regel bei erhöhten Temperaturen im Bereich von ca. 260 °C über mehrere Tage (bis zu 20 Tage) vollständig aushärten [57]. Das bedeutet, dass eine Aushärtetemperatur, die 220 °C nicht überschreitet (Anforderungen an Kolbenbeschichtung), sich in einem relativ niedrigen Polymerisationsgrad widerspiegeln wird. In wie weit der Polymerisationsgrad im Zusammenhang mit dem verwendeten Lösungsmittel einen signifikanten Einfluss auf die tribologischen Eigenschaften der PAI-Harze aufweist, wird in der vorliegenden Arbeit untersucht. Dazu werden verschiedene PAI-Harzsysteme (mit verschiedenen Lösungsmitteln versetzt) bei drei unterschiedlichen Aushärtetemperaturen getempert: 215 °C, 240 °C und 270 °C. Danach wird die spezifische Verschleißrate bei gegebener Füllstoffzusammensetzung als Funktion der Aushärtetemperatur und Lösungsmittel analysiert.

In der vorliegenden Arbeit werden insbesondere PAI-Harze, die durch die Trimellitinsäurechlorid (TMAC)- und die Isocyanat (ISO)-Route hergestellt werden untersucht. Die tribologischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften der beiden Herstellungsrouten werden verglichen. Als Referenz-System gilt ein PAI-Harz auf NMP-Basis, das durch die TMAC-Route hergestellt wird. Dieses Harz wurde von der Firma Huntsman Advanced Materials GmbH erworben und trägt den Handelsnamen Rhodetal 200ES.

Weiterhin wird der Einfluss von einigen anwendungsrelevanten Lösungsmitteln auf die Eigenschaften von PAI-Harzen untersucht. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Anwendung von 1-Methylimidazol als Lösungsmittel zur Herstellung von PAI-

Harzsystemen. Dieses Lösungsmittel wird in der Industrie meistens als Katalysator eingesetzt [58] und hier als alleiniges Lösungsmittel zur Herstellung von PAI-Harzen verwendet.

Zusätzlich wurden die PAI-Harze mechanisch, im Sinne von Steifigkeit, Mikrohärtigkeit und Kratzfestigkeit, charakterisiert, wobei an dieser Stelle auch ein Zusammenhang zu den tribologischen Ergebnissen hergestellt werden soll.

Besonderes Augenmerk wird auf die chemische Struktur und auf das thermische Verhalten der Polyamidimid-Harze gerichtet. Die Polyamidimid-Harzsysteme sind Hochleistungsmaterialien, deren thermische Untersuchung wegen des hohen Lösungsmittelanteils (ca. 70 %) relativ kompliziert ist. Der Aushärtungsprozess und die damit verbundene Wechselwirkung zwischen Binde- und Lösungsmittel sind deswegen von besonderer Bedeutung. Aufgrund ungenügender Literaturquellen, die detaillierte Informationen über Aushärtekinetik von PAI-Harzen mittels Differenzialkalorimetrie geben, wird dieser Fragestellung intensiv nachgegangen. Der Verlauf des Aushärteprozesses ist bedeutend, weil er ein grundlegendes Verständnis für die chemische Endstruktur und somit für das finale Eigenschaftsbild des PAI geben kann.

Aufgrund der Aushärtekinetik könnte festgestellt werden unter welchen Umständen die Aushärtereaktion bei niedrigerer Aushärtetemperatur vollständiger und mit höherer Reaktionsrate verläuft.

Zu der Strukturanalyse gehören die Bestimmung des erreichten Umsatzes bzw. der Vernetzungsdichte als Funktion der unterschiedlichen Einbrenntemperaturen und Lösungsmitteln, sowie die Darstellung der thermischen Zersetzung.

Aufgrund der Regressionsanalyse wird eine analytische Darstellung der Zusammenhänge „Verschleiß – Aushärtetemperatur“ sowie „Verschleiß - Zeitdauer des Verschleißprozesses“ erstellt.

4 Experimentelles

4.1 Verwendete Materialien

4.1.1 Das PAI-Polymersystem

Polyamidimid ist ein Hochtemperaturpolymer, das ein sehr gutes Gleit- und Abriebverhalten aufweist. Dadurch wird es besonders in gleitenden Maschinenelementen als Basispolymer immer öfter eingesetzt. PAI weist eine sehr gute chemische Beständigkeit gegenüber Diesel, Benzin und Motoröl auf und zeichnet sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften aus [27, 59].

PAI kann sowohl als Thermoplast als auch als Duroplast verarbeitet werden. Der Ausgangsstoff (PAI-Prä-Polymere) liegt als Pulver oder als Harz, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, vor.

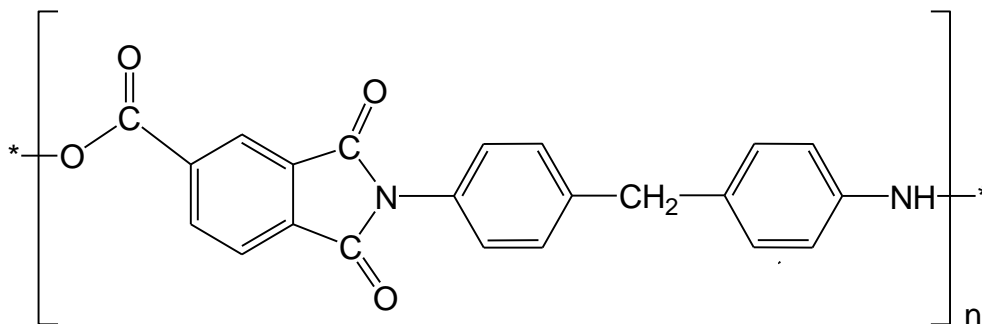


Abb. 4.1 Allgemeine chemische Struktur von PAI [60]

Die Grundkomponenten des Polyamidimids bestehen aus Amid- und Imidgruppen. Die Imidgruppen bewirken durch ihre aromatische Struktur eine hohe Festigkeit, hohe Steifigkeit und hohe Temperaturbeständigkeit der PAI-Matrix. Die Amidgruppen sind dagegen für die Beweglichkeit der Strukturkette verantwortlich und bewirken somit die Duktilität der PAI-Matrix [61].

Das Polymer kann über drei festgelegte Routen hergestellt werden. Jedoch nur zwei davon werden industriell verwendet – die Trimellitinsäurechlorid- und die Isocyanat-Route [62, 63]. Die chemische Synthese hat einen Einfluss auf die finale chemische

Struktur und somit auf die Endigenschaften von PAI. Deshalb ist es sinnvoll, anhand der Anwendung die passende Route zu bestimmen und auszuwählen.

4.1.1.1 Die Trimellitinsäurechlorid-Route (TMAC-Route)

Die Polymerisation bei der TMAC-Route erfolgt durch eine Polykondensation von Trimellitinsäurechlorid und einem aromatischen Diamin, wie z.B. 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA) [62] (Abb. 4.2). Das Trimellitinsäurechlorid (TMAC) reagiert mit dem Diamin und es entsteht eine Amidsäure. Das hochreaktive Säurechlorid von TMAC reagiert mit dem aromatischen Amin zu einem Amid unter Freisetzung von Chlorwasserstoff als Restprodukt. Diese Reaktion findet in organischen Lösungsmitteln wie z.B. N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP), Dimethylacetamid (DMAC), Dimethylformamid (DMF) usw. statt [61].

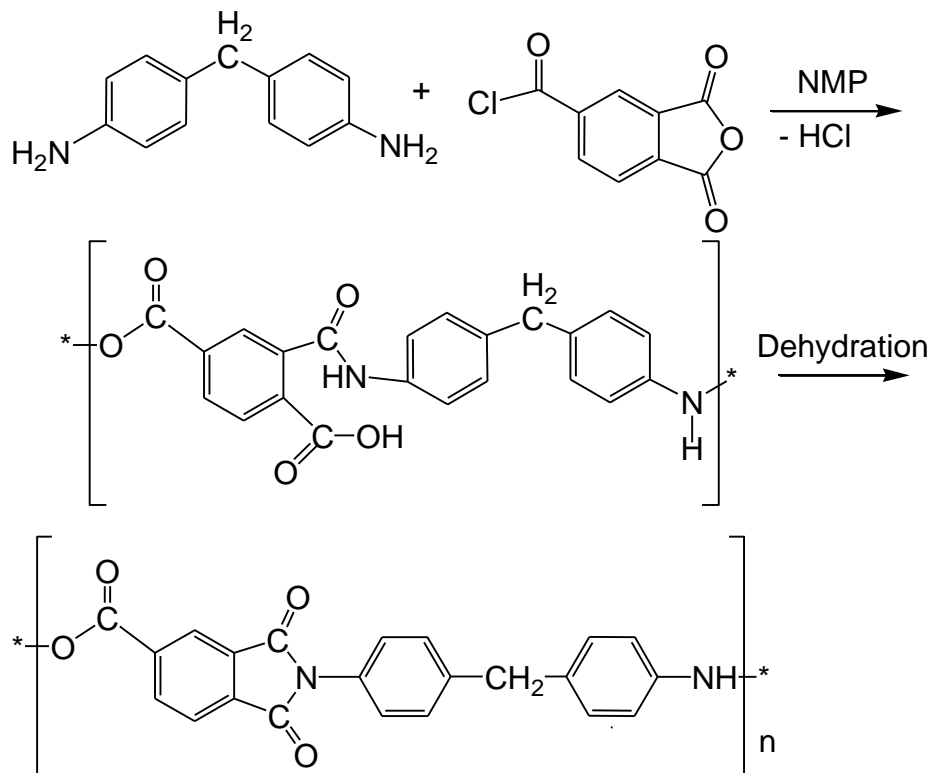


Abb. 4.2 Synthese von Polyamidimid via TMAC-Route [62]

Durch die TMAC-Route ist z.B. das PAI-Pulver von Solvay Torlon 4000T ®, das in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, synthetisiert worden (Abb. 4.3). Die chemische Struktur von Torlon 4000T ® besteht aus von 70 % 4,4'-oxydianiline (ODA) und 30 % m-

Phenylenediamin (m-PDA) [62, 64] . Weiterhin ist Torlon 4000 T® mehr als 90 % imidiziert [61].

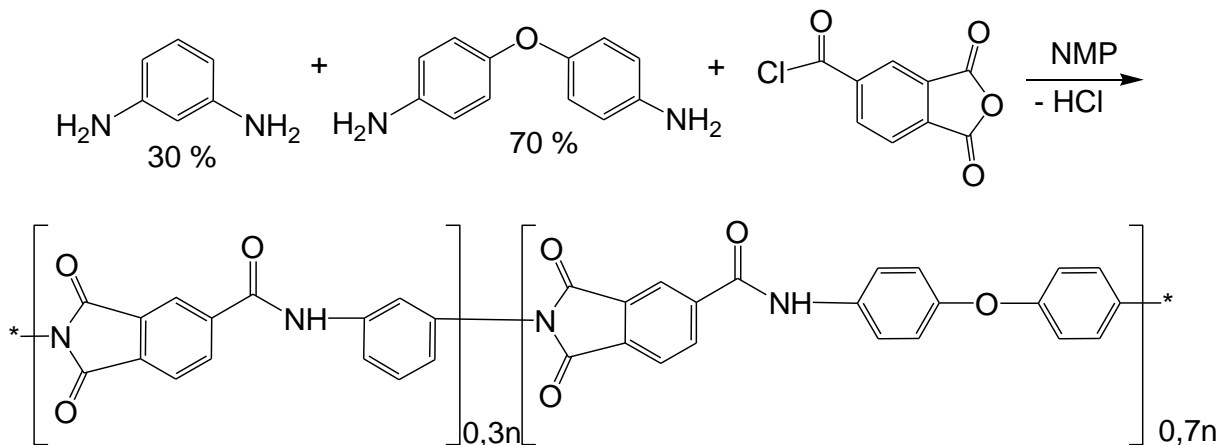


Abb. 4.3 Chemische Struktur von Torlon 4000 T® (TMAC-Route) [64, 65]

Ein Nachteil der TMAC-Route ist die Abspaltung von Reaktionsprodukten (z.B. HCl, H₂O) während des Polymerisationsvorgangs, die die Endigenschaften von fertigem PAI beeinträchtigen können (z.B. Gaseinschlüsse) [66].

4.1.1.2 Die Isocyanat Route (ISO-Route)

Die Polymerisation bei der Isocyanat-Route entspricht einer chemischen Reaktion von einem blockierten Isocyanat (z.B. 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI)) und Trimellitinsäureanhydrid (TMA) in z.B. N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Freisetzung von CO₂ (Abb. 4.4) [61, 62, 67].

Die Reaktion zwischen Isocyanat und Anhydrid in der reaktiven Mischung passiert sehr schnell und schon bei Raumtemperatur. Dieser Vorgang kann jedoch über Additive bzw. Blockieragenten, wie z.B. ε-Caprolactam, gestoppt werden, so dass er erst bei erhöhten Temperaturen (120°C – 160°C) anfängt zu verlaufen (Abb. 4.5) [61, 68, 69].

In der auf Isocyanat basierenden Reaktion können während der Polyamidimid-Bildung unerwünschte Nebenreaktionen auftreten. Die Amin-Gruppe, gebildet aus der instabilen Carbaminsäure, kann mit dem Isocyanat reagieren. Der so gebildete sekundäre Stickstoff-Harnstoff kann weiter mit einem anderen Isocyanat eine Reaktion eingehen. Zudem kann in Abhängigkeit von der Temperatur das Isocyanat mit dem Lösungsmittel

selbst reagieren. Alle diese Nebenreaktionen haben einen Einfluss auf die Stöchiometrie des gebildeten Polyamidimids. Sie führen dazu, dass das Isocyanat-PAI eine leicht unregelmässige Polymerkette mit mehreren Kettenverzweigungen im Vergleich zum PAI-TMAC-Route aufweist [61]. Einen weiteren Nachteil der Anwesenheit von Blockieradditiven ist, dass sie während der Deblockierungsreaktion in der chemischen Struktur des Endpolymers bleiben und als Plastifizierkomponenten dienen können [69].

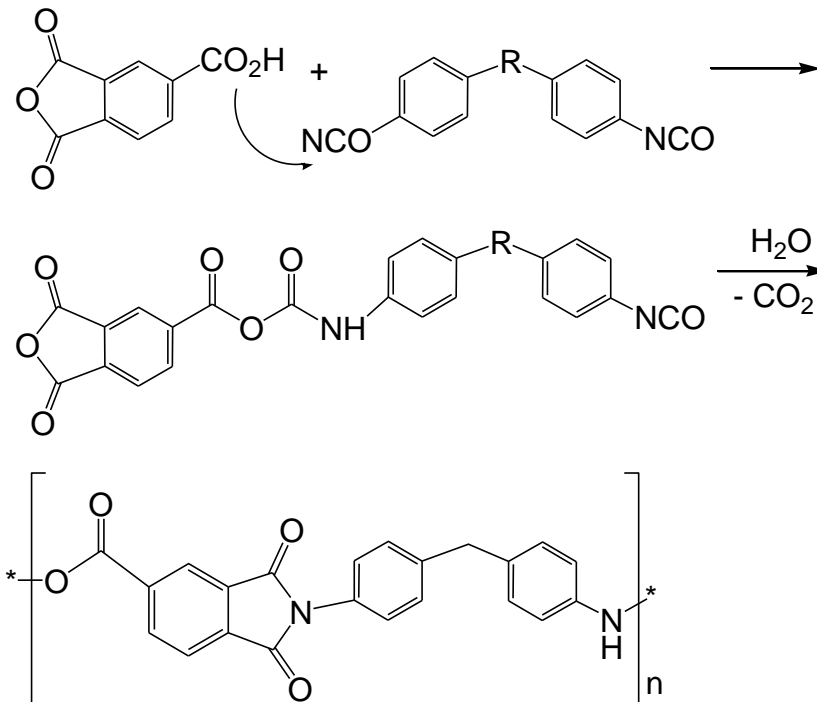


Abb. 4.4 Synthese von Polyamidimid via ISO-Route [62, 70]

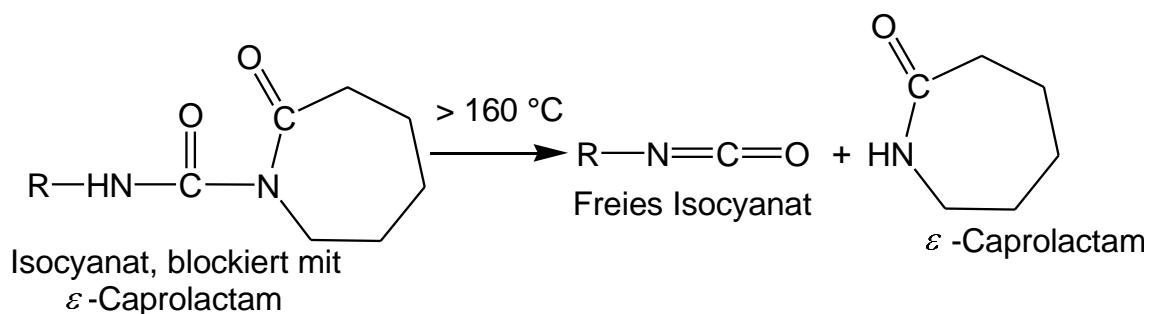


Abb. 4.5 Deblocierungsreaktion von ϵ -Caprolactam [68]

Zusammenfassend polymerisiert das PAI-Harz entweder über Polykondensation oder über Polyaddition in organischen Lösungsmitteln. Grundsätzlich ergibt sich bei der

Herstellung der Isocyanat-PAI-Harze eine kontrollierte Stoppreaktion über Blockieradditive (z.B. Phenol, Cresol oder sehr oft durch ϵ -Caprolactam) [67, 69], um ein bestimmtes Molekulargewicht zu erreichen. Diese „Prä-Polymere“ sind das sog. PAI-Bindemittel, das in Lösungsmittel gelöst wird und erst durch zusätzliches Erhitzen aushärtet bzw. vernetzt.

4.1.2 Geeignete Lösungsmittel

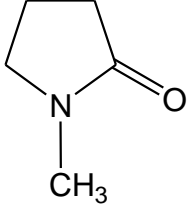
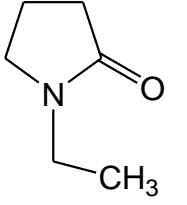
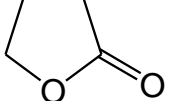
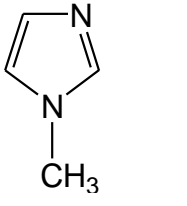
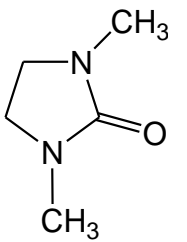
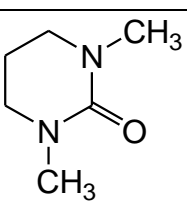
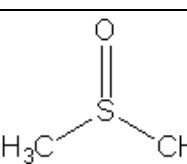
Bekannt sind über 25 Lösungsmittel zur Auflösung von Polyamidimid, die in verschiedenen Patenten aufgelistet sind [71 - 77]. Davon sind viele bereits als toxisch eingestuft. Das bekannteste Lösungsmittel, das industriell angewendet wird und als Stand der Technik gilt, ist N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Jedoch wurde NMP neulich auch als toxisch klassifiziert.

Auf der Suche nach einem geeigneten, NMP-freien PAI-Harz wurden unterschiedliche Lösungsmittel, mit vergleichbaren Eigenschaften zu NMP, jedoch geringerer Toxizität, untersucht.

Alternative Lösungsmittel, die keine Toxizität aufweisen und Polyamidimid auflösen können, sind z.B. N-Ethyl-2-pyrrolidon (NEP), gamma-Butyrolacton (GBL), Dimethylsulfoxid (DMSO), 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMEU) und 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon (DMPU), sowie 1-Methylimidazol (MI) (Tabelle 4.1).

Im Folgenden wird der „Stand der Technik“ zum Thema „Lösungsmittel“ und die möglichen Alternativ-Varianten mit ihren wichtigsten Eigenschaften näher betrachtet.

Tabelle 4.1 Chemische Struktur der verwendeten Lösungsmittel

	Chemische Strukturformel	Siedepunkt [°C]	Dichte bei 20°C [g/cm³]	EU-Gefahrenstoffkennzeichnung
NMP		203	1,03	T Toxisch
NEP		213	0,99	Xn Gesundheitsschädlich
GBL		206	1,13	Xn Gesundheitsschädlich
MI		198	1,04	C Ätzend
DMEU		225	1,06	Xn Gesundheitsschädlich
DMPU		247	1,046	Xn Gesundheitsschädlich
DMSO		189	k.A.	keine

4.1.2.1 N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP)

Eine der wichtigsten Eigenschaften von NMP ist die gute thermische Stabilität. Es eignet sich als Lösungsmittel für Polyamidimide, Polyvinylchloride sowie Polymere auf Acryl- oder Epoxid-Basis. Der Nachteil von NMP ist, dass es bereits seit Dezember 2010 als toxisch eingestuft wurde.

4.1.2.2 N-Ethyl-Pyrrolidon (NEP)

Aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Struktur zu NMP (Tabelle 4.1) und der guten Löslichkeit von PAI kann NEP als Ersatzlösungsmittel eingesetzt werden. Das sollte allerdings kritisch betrachtet werden, da die toxikologischen Daten unzureichend sind, weswegen Experten davon ausgehen, dass es nur eine Frage der Zeit ist, bis auch NEP als toxisch eingestuft wird [78 - 80]. In diesem Sinne kann NEP nur eine vorübergehende Lösung für die PAI-Harzindustrie darstellen.

4.1.2.3 Gamma-Butyrolacton (GBL)

GBL besitzt eine zyklische chemische Struktur (Tabelle 4.1) und wird als Ersatzlösungsmittel für die Herstellung von PAI-Harzen zunehmend bevorzugt. GBL ist nicht als toxisch klassifiziert, hat aber den Nachteil, dass es eine chemische Vorstufe zu gamma-Hydroxybutansäure (GHB), einem Narkotikum, darstellt. Ein weiterer Nachteil liegt darin, dass PAI-Harze, die mit GBL hergestellt werden, in der Regel einen Haftvermittler (z.B. Epoxidharz) für Metalloberflächen (z.B. Aluminium) brauchen. Die Zugabe von Epoxidharz kann aber die mechanischen und tribologischen Kennwerte des Gesamtsystems negativ beeinträchtigen.

4.1.2.4 1-Methylimidazol auch N- Methylimidazol (MI)

1-Methylimidazol besitzt eine aromatische Struktur und wird vorwiegend als Katalysator zur Härtung von Epoxydharzen und Polyurethanen eingesetzt. Ebenso wird MI als Lösungsmittel bei verschiedenen chemischen Prozessen angewendet [58].

4.1.2.5 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMEU)

DMEU zählt zu der Gruppe der polar-aprotischen Lösungsmittel und besitzt einen relativ hohen Siedepunkt (Tabelle 4.1). Es zeigt eine hohe Polarität und eine hohe

Dielktrizitätskonstante. Dadurch ist es, wie DMPU, interessant als Lösungsmittel innerhalb elektrolytischer Untersuchungen [81].

4.1.2.6 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon (DMPU)

DMPU ist in Analogie zu DMEU ein Heterozyklus (Tabelle 4.1). Es wird überwiegend als Lösungsmittel für Wirkstoffsynthesen in der Pharma, Farb- und Kunststoffindustrie verwendet [82]. Dieses organische Lösungsmittel ist bislang nur als ätzend eingestuft, jedoch nicht als toxisch.

4.1.2.7 Dimethylsulfoxid (DMSO)

DMSO ist ein organisches Lösungsmittel aus der Gruppe der Sulfoxide (Tabelle 4.1). DMSO ist nicht als Gefahrstoff eingestuft.

Die verwendeten Alternativ-Lösungsmittel wurden von der Firma Sigma Aldrich Chemie GmbH erworben.

4.1.3 Verwendete Harzsysteme

In der vorliegenden Arbeit wurden industriell hergestellte PAI-Harze mit solchen, die im Labor vorbereitet wurden (als Laborharze bezeichnet), verglichen. Drei industriellen Harzvariationen auf NMP-, NEP- und GBL-Basis (Isocyanat Route) und zwei konventionelle Harzvariationen auf NMP- und NEP-Basis (TMAC Route) wurden den drei im Labor hergestellten Harzsystemen, basierend auf DMPU, DMEU und MI gegenübergestellt. Damit ein direkter Vergleich zwischen den Laborharzen möglich wird, wurden auch NMP- und NEP-Harzvariationen im Labor hergestellt, die dem Einfluss von industriell eingesetzten Stabilisatoren nicht unterliegen. Somit wurden insgesamt zehn Harzvariationen untersucht (Tabelle 4.2, Tabelle 4.3).

Tabelle 4.2 Übersicht der verwendeten industriell hergestellten PAI-Harze (I)

PAI-Harz auf Lösungsmittel-Basis	Hersteller	Handelsname	Chemische Herstellungsrout
NMP_TC(I)	Huntsman Advanced Materials GmbH	Rhodefтал 200 ES	TMAC [83]
NEP_TC(I)	Huntsman Advanced Materials GmbH	Rhodefтал 210 ES	TMAC
NMP_ISO(I)	Bayer Materials Science	Resistherm AI 244 L	ISO [84]
NEP_ISO(I)	Bayer Materials Science	k.A.	ISO
GBLEP_ISO(I)	Hitachi Chemicals	k.A.	ISO [85, 86]

Zur Herstellung der PAI-Harze im Labormassstab wurde Polyamidimid in Pulverform der Firma Solvay Advanced Polymers mit dem Handelsnamen Torlon 4000T eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit wurde eine niedrigviskose Variante, bezeichnet als "Torlon 4000T-LV" (LV - low viscosity), verwendet (Tabelle 4.3).

Die fertigen Beschichtungssysteme (d.h. die fertigen Gleitlackpasten, inkl. Verstärkungspartikel und Zusatzstoffe) wurden mit der Kurzbezeichnung BS kenntlich gemacht. Weitere Beschichtungssysteme, bezeichnet mit BS*, repräsentieren Gleitlacke, die zusätzliche Additive beinhalten (Pigmente, Thixotropiermittel u.ä., im Bereich 1 - 3 %). Diese Bezeichnungen sind in der Tabelle 4.4 am Beispiel der NMP- und MI-haltigen Systeme veranschaulicht.

Tabelle 4.3 Übersicht der verwendeten im Labor hergestellten PAI-Harze (L)

PAI-Harz auf Lösungsmittel-Basis	Hersteller	Handelsname	Chemische Herstellungsrout
MI_TC(L)	Solvay Advanced Polymers	Torlon4000T-LV (Pulver)	TMAC [62, 65, 64]
DMEU_TC(L)	Solvay Advanced Polymers	Torlon4000T-LV (Pulver)	TMAC
DMPU_TC(L)	Solvay Advanced Polymers	Torlon4000T-LV (Pulver)	TMAC
NMP_TC(L)	Solvay Advanced Polymers	Torlon4000T-LV (Pulver)	TMAC
NEP_TC(L)	Solvay Advanced Polymers	Torlon4000T-LV (Pulver)	TMAC

Tabelle 4.4 Benennung der fertigen Gleitlackpasten (Beispiele)

PAI-Gleitlack inkl. Verstärkungspartikel und Zusatzstoffe	PAI, basiert auf Lösungsmittel:	Chemische Herstellungsrout von PAI	Pigmente, Thixotropiermittel u.ä., im Bereich 1 – 3 %	SCF
BS_NMP_TC(I)	NMP	TMAC	Nein	Nein
BS*_NMP_TC(I)	NMP	TMAC	Ja	Nein
BS*_NMP_TC(I)_SCF	NMP	TMAC	Ja	Ja
BS_NMP_ISO(I)	NMP	ISO	Nein	Nein
BS*_NMP_ISO(I)	NMP	ISO	Ja	Nein
BS*_NMP_ISO(I)_SCF	NMP	ISO	Ja	Ja
BS_MI_TC(L)	MI	TMAC	Nein	Nein

4.1.4 Auswahl der Füllstoffe

Die eingesetzten PAI-Harze wurden jeweils mit Füll- und Verstärkungsstoffen versetzt und anschliessend tribologisch getestet. Bei Trockenreibung ist die Verwendung von Festschmierstoffen, wie z.B. Graphit, Molybdändisulfid (MoS_2) oder Polytetrafluorethylen (PTFE), essentiell. Der eingesetzte Festschmierstoff erlaubt das Erreichen von relativ niedrigen Reibungskoeffizienten und begünstigt beim Trockenlauf die Bildung eines Transferfilms, was auch zu einem niedrigeren Verschleiß führt. Titandioxid (TiO_2) Partikel, meistens im Submikrobereich, werden in der Regel zur Verstärkung der Matrix, d.h. zur Verbesserung des mechanischen und tribologischen Verhaltens, eingesetzt. Sie besitzen eine sehr gute thermische und chemische Stabilität. Je nach Größe, Form und Konzentration können sie für relativ niedrige Verschleißraten (je nach Werkstoff im Bereich $10^{-6} - 10^{-7}$ [mm^3/Nm]) sorgen. Zinksulfid (ZnS) hat eine teilweise schmierende Wirkung und hat sich ebenfalls für den Einsatz in tribologischen Systemen bewährt [27, 87].

Des Weiteren wurde in Richtung einer Optimierung der schon bestehenden Gleitlackformulierung mittels einer Variation der Verstärkungspartikel bzw. deren Kombination gearbeitet. Verwendet wurden hierbei Nano- und Submikropartikel (TiO_2 und Aluminiumoxid (Al_2O_3)), sowie kurze Kohlenstofffaser (SCF). Die verwendeten Partikel wurden teilweise an der Oberfläche mit aminofunktionellen Gruppen (NH_2 -Gruppen) angereichert. Von der Aminofunktionalisierung wurde erwartet, dass sie für eine verbesserte Bindung zwischen PAI und den Partikeln sorgt. Die Aminofunktionalisierung der Partikel wurde bei der Firma Sachtleben Chemie GmbH durchgeführt. Tabelle 4.5 gibt eine Übersicht über die vorwiegend verwendeten Partikelarten.

Tabelle 4.5 Eingesetzte Partikel

Name	Markenname	Hersteller	Mittlerer Durchmesser nm	NH ₂ - fkt.
TiO ₂	Hombitec RM 110	Sachtleben Chemie	13	nein
TiO ₂	Hombitec RM 110	Sachtleben Chemie	13	ja
TiO ₂	Hombitan R 210	Sachtleben Chemie	200-300	nein
TiO ₂	Hombitan R 210	Sachtleben Chemie	200-300	ja
Al ₂ O ₃	AEROXIDE® Alu C	Evonik Industries	13	nein
Al ₂ O ₃	AEROXIDE® Alu C	Evonik Industries	13	ja

4.2 Herstellung von Gleitlackpasten im Labor

Das Hauptziel bei der Herstellung der Gleitlackpasten im Labor bestand in der homogenen Verteilung der Füllstoffe in der Matrix. Besonders bei Nanopartikelvariationen ist es wichtig die richtigen Mischtechniken einzusetzen, um die Nanopartikel optimal in der Matrix zu verteilen. Dies kann entweder mechanisch (durch die entsprechend geeignete Mischtechnologie) oder chemisch (durch Additive) beeinflusst werden [88]. In der vorliegenden Arbeit wurden beide Verfahren eingesetzt.

Zur Vorbereitung der Gleitlackpasten wurde ein Dissolver verwendet. Bei der Vorbereitung der Nanopartikelvariationen kam zusätzlich auch eine vertikale Tauchmühle zum Einsatz. In der Tauchmühle wurden die sog. Masterbatches vorbereitet. Als Masterbatch wird ein Gemisch aus Polymerharz und Verstärkungspartikeln hoher Konzentration bezeichnet. Bestimmte Additive wurden verwendet, um die Dispergierbarkeit positiv zu beeinflussen (chemische Aufspaltung der Agglomerate, Entschäumer). Genauere Angaben hierzu können aus Vertraulichkeits-Gründen leider nicht gemacht werden.

Bei beiden verwendeten Mischtechnologien werden hohe Scherkräfte in das flüssige Harz eingebracht und somit auf die Partikelagglomerate übertragen. Die Wirkprinzipien werden im Folgenden kurz erläutert.

4.2.1 Dissolver

Der Dissolver (DISPERMAT CA der Firma VMA-Getzmann GmbH) ist ein Zahnscheibenrührer mit Temperatur- und Druckregler, dessen Dispergierscheibe mit hoher Geschwindigkeit in dem flüssigen Medium rotiert. Somit werden hohe Scherkräfte hervorgerufen, die für die Zerkleinerung der Partikelagglomerate verantwortlich sind (Abb. 4.6). Beim Dispergiervorgang hier wurde eine Dissolverscheibe mit einem Durchmesser von 60 mm verwendet.

4.2.2 Tauchmühle

Zur Herstellung der Masterbatches wurde eine vertikale Tauchmühle der Firma VMA-Getzmann eingesetzt. Die Tauchmühle besteht aus einer Mahlkammer mit ZrO_2 Mahlperlen, einer Dispergierscheibe und einem Rückhaltesieb (Abb. 4.6). Die Dispergierscheibe rotiert und setzt das Mahlgut in Bewegung. Die Mahlkammer rotiert währenddessen mit und setzt die Mahlperlen in Bewegung. Die ZrO_2 -Perlen prallen aufeinander, während das Mahlgut durch die Mahlkammer geschleust wird. Somit werden die sich dazwischen befindlichen Partikelagglomerate zerkleinert.

Bei den im Labor hergestellten Harzen wurde zuerst das PAI-Pulver mit dem jeweiligen Lösungsmittel vermischt. Das Vermischen erfolgte bei ca. 70 °C unter ständigem Rühren bis zur vollständigen Auflösung und Homogenisierung. Im nächsten Schritt wurden dem so homogenisierten Harz Dispergier-Additive und die bei 70 °C für 24 Stunden im Trockenschrank vorkonditionierten TiO_2 - und ZnS-Partikel sukzessive zugegeben. Anschliessend erfolgte ein zwanzigminütiger Dispergiervorgang bei ca. 5800 U/min. Danach wurden der Festschmierstoff und/oder die Verstärkungsfasern (falls in der jeweiligen Rezeptur vorgesehen) hinzugegeben und homogenisiert. Die fertige Harzformulierung wurde anschliessend in einem luftdichten Aluminiumgefäss aufbewahrt.

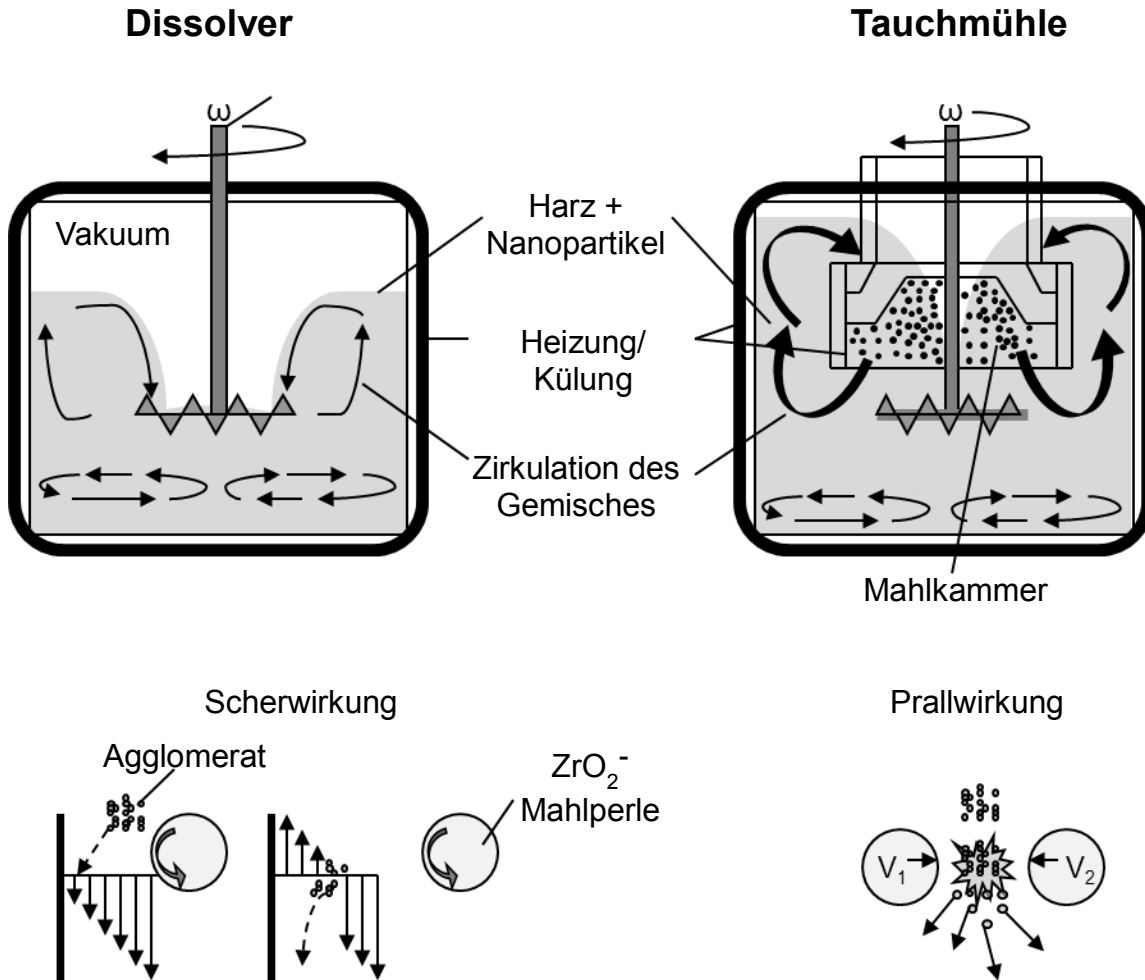


Abb. 4.6 Funktionsprinzipien von Dissolver (links) und vertikale Tauchmühle (rechts) [88]

Bei der Herstellung der Masterbatches wurden die Nanopartikel nach einer 24-stündigen Vorkonditionierung im Dissolver bei ca. 300 U/min und 50 °C eingearbeitet. Dann folgte ein weiterer Dispergierschritt für ca. zehn Minuten bei 5800 U/min, bevor der so vorbereitete Masterbatch für zwei Stunden bei 3000 U/min in der Tauchmühle weiter dispergiert wurde. Von dem so angefertigten Masterbatch wurde die benötigte Menge entnommen und mit Harz und Festschmierstoffen im Dissolver bei 400 U/min und 70 °C für 25 Minuten vermischt. Anschliessend wurde die jeweilige Gleitlackmischung bei 800 U/min und 70 °C für weitere zwei Minuten homogenisiert.

4.3 Herstellung der Polymerbeschichtungen im Labormaßstab

Die fertige Gleitlackpaste wurde auf Aluminiumsubstrate (AlCu4MgSi, Materialnummer 3.1325) mit den Abmessungen 80 x 20 x 5 mm³ aufgetragen. Das Beschichten erfolgte mittels eines automatischen Filmziehgerätes ZAA 2300 der Firma Zehntner Testing Instruments GmbH. Auf diese Weise wurde ein reproduzierbares Auftragen der Polymerbeschichtungen gesichert. Für jedes Gleitlacksystem wurden jeweils sechs Aluminiumsubstrate beschichtet. Dabei wurde eine Rakel mit einem Tiefenprofil von 64,01 µm verwendet, was in einer Trockenschichtdicke in der Größenordnung einer typischen Kolbenbeschichtung (ca. 20 µm) resultierte. Zur Beeinflussung der Viskosität und um Spannungen im Harz zu vermeiden, wurde eine auf 60 °C temperierter Heizplatte eingesetzt.

Nach dem Beschichtungsvorgang wurden die Gleitlackpasten im Ofen gehärtet. Aufgrund einer möglichen zu schnellen Verdampfung des Lösungsmittels während des Aushärtprozesses erfolgte das Aufheizen des Ofens in zwei dynamischen und zwei isothermen Stufen, beschrieben in Tabelle 4.6 (Programm 1, 2, 3). Für einige der tribologischen Untersuchungen wurde ein zusätzliches Programm verwendet (siehe Tabelle 4.6, Programm 0). Das verzögerte Aufheizen bei der Vorbereitung der Proben hat den Vorteil, dass Feuchtigkeit und Lösungsmittel langsam aus der Beschichtung entweichen können, ohne dass sich dabei Gaseinschlüsse ausbilden. Anschliessend erfolgte ein langsames Abkühlen.

Polyamidimid härtet vollständig bei Temperaturen von 260 °C über 20 Tage aus [57]. Aufgrund ungenügender Maßhaltigkeit der Aluminium-Kolben bei Temperaturen über 220 °C ist eine vollständige Aushärtung der PAI-Kolbenschaftbeschichtung in der Praxis derzeit unmöglich. Somit wurde für die Vorbereitung der Prüfkörper (beschichtete Aluminiumsubstrate) eine Temperatur von 215 °C ausgewählt, die an der oberen Grenze der maximal zulässigen Aushärtetemperatur für einen Motorkolben liegt. Aufgrund dessen, dass die Aushärtetemperatur von 215 °C weit unter der erwünschten Aushärtetemperatur eines PAI-Systems liegt und dass die Siedetemperaturen der Lösungsmittel DMPU und DMEU weit über dieser Temperatur liegen, wurden zum Vergleich zusätzliche Proben vorbereitet, die eine Stunde bei jeweils 240 °C, bzw.

270 °C ausgehärtet wurden. Somit konnte der Einfluss der Aushärtetemperatur auf die tribologischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften untersucht werden.

Tabelle 4.6 Verwendete Aushärteprogramme

Aushärte- sstufen	Programm 1	Programm 2	Programm 3	Programm 4	Programm 0
Starttemperatur	70 °C	70 °C	70 °C	70 °C	100°C
Hochheizen	20 min, 70 °C -180 °C	20 min. 70 °C -180 °C	20 min. 70 °C -180 °C	20 min. 70 °C -180 °C	-
Temperieren	20 min bei 180 °C	20 min bei 180 °C	20 min bei 180 °C	20 min bei 180 °C	2 h 100°C
Hochheizen	20 min. 180 °C - 215 °C	30 min. 180 °C - 240 °C	30 min. 180 °C - 270 °C	45 min. 180 °C - 290 °C	30min. 100 °C - 160 °C
Temperieren	1 h 215 °C	1 h 240 °C	1 h 270 °C	20 h 290 °C	2 h 160 °C
Hochheizen	-	-	-		30 min. 160 °C- 200 °C
Temperieren	-	-	-		2 h 200 °C

Eine Doppelbeschichtung wurde gewählt, um die Beständigkeit der Beschichtung in einem vierstündigen tribologischen Versuch zu garantieren. Dabei wurde nach dem ersten Auftragen der Polymerbeschichtung und nachfolgender Aushärtung mit dem jeweiligen Temperaturprogramm, eine zweite Polymerschicht auf die erste aufgetragen und noch einmal bei denselben jeweiligen Parametern (Zeitdauer und Temperatur) ausgehärtet.

4.4 Verwendete Versuchsmethoden

4.4.1 Lösungsmittelcharakterisierung

4.4.1.1 Ermittlung der Lösungsdauer

Für die industrielle Anwendung eines pulverförmigen PAI als Harz ist die Lösungsdauer von großer Bedeutung (Zeit- und Kostenersparnis). Hierfür wurde PAI in Pulverform und Lösungsmittel im Mischverhältnis von den jeweiligen Harzmischungsrezepturen angesetzt und im Ofen bei 70 °C konditioniert. Der Fortschritt des Lösungsprozesses wurde in einzelnen Zeitabständen (nach fünf, 20, 45 und 75 Minuten) qualitativ dokumentiert.

4.4.1.2 Lösungsmittelinfluss auf Arbeitsmittel

Der Einfluss des Lösungsmittels auf Rakel- und Siebmaterial ist besonders wichtig für eine spätere industrielle Anwendung. Bei einer erhöhten Aufnahme des Lösungsmittels durch das Rakelmaterial (Polyurethan-basiert) besteht das Risiko des Erweichens des Werkzeugs, welches somit unbrauchbar wird. Hierzu wurden Rakel und Siebnetzmaterial für 24 Stunden in verschiedenen Lösungsmitteln ausgelagert, und das Quellverhalten wurde optisch ausgewertet.

Zur exakten Einstufung des Quellverhaltens des Rakelmaterials wurde zusätzlich das Gewicht des jeweiligen Rakelmaterials vor und nach der Lagerung im Lösungsmittel dokumentiert. Anhand der Gewichtszunahme konnte das Quellverhalten des Rakels bestimmt werden. Der Einfluss auf das Kunststoffsieb wurde qualitativ bewertet.

4.4.1.3 Bestimmung des Restlösungsmittelgehaltes

Für eine industrielle Anwendung ist es besonders wichtig zu wissen, ob Reste vom Lösungsmittel im Funktionssystem verbleiben und die Funktion des mit dem PAI-Gleitlack beschichteten Bauteils beeinträchtigen können. Da in den PAI-Harz-Gemischen ein hoher Anteil an Lösungsmittel vorliegt (ca. 70 %), ist dieser Versuch von besonderer Bedeutung.

Mittels thermogravimetrischer Analyse wurden Proben-Reaktionsharze dem jeweiligen Aushärteprogramm unterzogen. Untersucht wurden zwei Industrieharze, auf TMAC- und ISO-Route basierend (NMP_TC(I) und GBLEP_ISO(I)), und das im Labor hergestellte 1-Methylimidazol-Harzsystem (MI_TC(L)) (Tabelle 4.6).

Die Bestimmung des Restlösungsmittelgehaltes mittels TGA wurde auch durch Versuche im Vakuumofen bestätigt. Der Vakuumofen stellt den Vorteil dar, dass eine Verdampfung von Lösungsmittel stattfinden kann, ohne eine Nachhärtereaktion, die mit Verdampfen von Kondensationsprodukten verbunden ist, auszulösen. Dabei wurden reine Harze bei den drei unterschiedlichen Temperaturprogrammen (1 h 215 °C, 1 h 240 °C und 1 h 270 °C) ausgehärtet. Danach wurden davon Proben mit vergleichbarem Gewicht entnommen und in einem Exsikkator für 24 Stunden gelagert, um aufgenommene Feuchtigkeit zu entfernen. Anschließend wurden diese Proben gewogen und im Vakuumofen bei 50 °C und 30 mbar für fünf Tage getempert. Das Gewicht der Proben wurde jeweils in 24-Stunden-Schritte kontrolliert.

Tabelle 4.7 Übersicht über den Lösungsmittelanteil in den getesteten PAI-Harzen

Bezeichnung	Lösungsmittelanteil in %
NMP_TC(I)	72 ± 2
GBLEP_ISO(I)	65 ± 2
MI_TC(L)	79 ± 2

4.4.2 Thermisch-mechanische Charakterisierung

Reaktions-, Glasübergangs- und Zersetzungsbereiche der jeweiligen Harze wurden mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt.

4.4.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie wird die Wärmemenge ermittelt, die bei einer chemischen oder physikalischen Stoffumwandlung freigegeben bzw. verbraucht wird. Mittels DSC-Analyse können thermische Prozesse wie z.B. Erweichen, Kristallisieren und Schmelzen erkannt werden [43].

Die Untersuchungen wurden an zwei Differential-Kalorimeter-Modellen DSC1^e und DSC821^e der Firma Mettler-Toledo durchgeführt. Hierfür wurden 40 µl Aluminium-Tiegel und Hochdrucktiegel aus Stahl verwendet. Bei Proben, in denen ein hoher Flüssigkeitsanteil enthalten ist, überlappen sich bei einer DSC-Messung in offenen Tiegeln irreversible (Verdampfung) und reversible (Glasübergangsbereich) Prozesse. Damit die irreversiblen Lösungsmittelverluste und das Entweichen von Reaktionsprodukten bei einer fortschreitender Polymerisation von ausgehärteten PAI-Proben die Auswertungen nicht negativ beeinflussen, wurde bei der Durchführung der Versuche in offenen Aluminiumtiegeln die stochastisch-temperaturmodulierte Methode (TOPEM) eingesetzt. Sobald bei der konventionalen DSC-Messung der Wärmestrom-Unterschied zwischen der Referenz und der gemessenen Probe dargestellt wird, wird bei der TOPEM[®] - Messmethode die Prüftemperatur während der Messung durch zufällige Temperaturimpulse unterschiedlicher Dauer überlagert [89]. Das erlaubt die Separierung von reversiblen und irreversiblen thermischen Prozessen. Zu diesem Zweck wurden Proben von ausgehärteten und nicht ausgehärteten PAI-Harzen mit einer Einwaage von ca. 10 mg vorbereitet. Diese wurden mit einer Heizrate von 2 °C/min in TOPEM-Regime (DSC 1^e) bei einem Stickstoff-Spülgasstrom von 30 ml/min untersucht.

Bei PAI-Harzen ist es wegen des hohen Lösungsmittelanteils besonders schwierig, im konventionellen DSC-Verfahren (offenen Aluminium-Tiegel) Prozesse wie z.B. Reaktionsenthalpie zu beobachten. In offenen Tiegeln wird der Reaktionspeak (exotherm) von dem Peak des Lösungsmittel-Entweichens (endotherm) überlappt. Dabei hilft auch die TOPEM Methode nicht, weil die beiden Prozesse (Reaktion und Verdampfung) irreversible Prozesse sind und nicht separiert werden können. Hierfür wurden deshalb zusätzliche DSC-Messungen in Hochdrucktiegeln durchgeführt.

Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie bei einem gegebenen isothermen Aushärteprogramm (ΔH_{iso}) ist die Gesamtenthalpie (ΔH_{total}) notwendig. Diese wurde in einem dynamischen Scan im Bereich 70 – 350 °C mit einer Heizrate von 5,5 °C/min. festgestellt. Die Reaktionsenthalpie (ΔH_{iso}) wurde bei einem separaten Scan, der das Aushärteprogramm im Ofen wiedergibt, bestimmt. Wenn die sich daraus ergebenen

Reaktionsenthalpien im Verhältnis nach Gleichung 2.4 gestellt werden, wird der Umsatz (α) bei dem jeweiligen isothermen Aushärteprogramm bestimmt.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie von ausgewählten Harzen erfolgte separat in dynamischen DSC-Versuchen (Hochdrucktiegel, DSC 821^e) im Bereich 70 – 350 °C mit unterschiedlichen Aufheizraten (3 °C/min, 5,5 °C/min und 7 °C/min).

4.4.4 Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA)

Die dynamisch-mechanisch-thermische Analyse wurde zur Bestimmung des Speichermoduls (E') und des Dämpfungsfaktors ($\tan \delta$) eingesetzt. Hierdurch konnte auf die Vernetzungsdichte ausgewählter PAI-Harze zurückgeschlossen werden. Für diese Untersuchungen wurden Proben reinen PAI-Harzes in Form einer dünnen Folie mit den Abmessungen 12 x 4 x 0,3 mm³ vorbereitet. Die Proben wurden auf Zug belastet und zwischen 0 °C und 375 °C geprüft. Dabei wurden eine Frequenz von 10 Hz, eine Amplitude von 20 μ m und eine Heizrate von 3 °C/min benutzt. Die Vernetzungsdichte wurde mittels der Gummielastizitätstheorie ermittelt. Zur Bestimmung der Vernetzungsdichte wurde neben den getesteten Proben reiner Harze, die bei 215 °C, 240 °C und 270 °C ausgehärtet wurden, auch Proben geprüft, die über 20 Stunden bei 290 °C ausgelagert wurden. Diese Proben wurden dann, je nach Imidisierungsfortschritt, so lange bis 375 °C hochgeheizt, bis eine Verschiebung der Glasübergangtemperatur (T_g) kleiner ein Grad Celsius auftrat. Dann wurde eine Aufheizung bis 450 °C durchgeführt, um den visko-elastischen Bereich zu finden. Die so bestimmte Vernetzung wurde als die „vollständige“ Vernetzung für die weiteren Berechnungen angenommen ($n_{c,max}$). Denn bei PAI-Harzen erfolgt (bis das Harz vollständig imidisiert) in der Regel eine immer weiter fortschreitende Nachvernetzung, die je nach Aushärtetemperatur bis zu einem Monat dauern kann. Die DMTA-Messungen wurden an einem Q800-Gerät der Firma TA Instruments durchgeführt.

4.4.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Das Verfahren der thermogravimetrischen Analyse funktioniert nach dem Prinzip der Massenänderung einer Probe, die in Abhängigkeit der Temperatur bzw. der Zeit unter kontrollierter Atmosphäre gemessen wird. Bei einem Temperaturanstieg entweichen

flüchtigen Substanzen, die über einen Massenverlust der Probe aufgezeichnet werden. Mittels dieser Methode wurde der Zersetzungsbereich nach jeweiliger Aushärtung sowie die Gewichtsabnahme nach isothermer Aushärtung bestimmt. Für die Durchführung der einzelnen Messungen wurde ein DTG60-Gerät der Firma Shimadzu verwendet. Für die Analyse des Zersetzungsbereiches wurden Proben der jeweiligen ausgehärteten Harze mit einer Einwaage von ca. 10 mg in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 600 °C bei einer Heizrate von 10 °C/min und einem Stickstoffstrom von 30 ml/min geprüft.

4.4.6 Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Die Fourier–Transformation-Infrarot-Spektroskopie wird oft bei der Untersuchung oder bei der Identifikation verschiedener Werkstoffe verwendet. Die Werkstoffe, und im einzelnen die polymeren Werkstoffe, bestehen aus Molekülen, in denen die Atome durch chemische Verbindungen miteinander verbunden sind. Diese Verbindungen können durch z.B. Infrarotstrahlung zur Schwingung angeregt werden. Bestimmte chemische Gruppen vibrieren bei bestimmten Wellenlängen, wodurch sie erkannt werden können [90].

Die FTIR-Methode wurde in der vorliegenden Arbeit eingesetzt, um die Änderungen der chemischer Struktur der entwickelten PAI-Systeme zu untersuchen. Die Infrarotabsorptionsspektren wurden mit einem FTIR-Spectrometer Typ Nicolet 510 der Firma Thermo Electron Corporation (Madison, Wisconsin, USA) aufgenommen. Die untersuchten Proben reiner PAI-Harze wurden im Voraus im Vakuumofen getrocknet bis ein konstantes Gewicht eintrat. Zum Vergleich wurde auch das reine PAI-Pulver (Torlon 4000-LV) untersucht. Als Probenträger diente ein ZnSe-Kristall. Es wurde ein ATR-Modus bei spektraler Auflösung von 4 cm^{-1} in dem Wellenlängenbereich zwischen 4000 cm^{-1} und 600 cm^{-1} verwendet.

Das FTIR-Spektrum stellt eine grafische Darstellung der Extinktion ($A = \text{Absorbance}$, engl.) als Funktion der Wellenzahl oder der Wellenlänge dar [90]. Die Extinktion der IR-Strahlung bedeutet der dekadische Logarithmus der reziproken Transmission, nämlich

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right)$$

wobei die Transmissionsspektren die Lichtdurchlässigkeit durch die Probe in Abhängigkeit von der Wellenzahl oder der Wellenlänge zeigen. Für die Transmission (T) gilt:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 4.2$$

I = die Intensität der Infrarot-Strahlung, die durch der Messzelle durchgegangen ist (Ausgangsintensität),

I_0 = die Intensität der IR-Strahlung, die in die Zelle eintritt (Eingangsintensität).

4.4.7 Mechanische Charakterisierung

4.4.7.1 Haftungsuntersuchungen

Zur Charakterisierung des Widerstands der jeweiligen Beschichtungen gegen Abplatzen vom Aluminium-Substrat wurde die Adhäsion mittels einer Gitterschnittprüfung mit Klebebandabriss nach DIN EN ISO 2409 [91] durchgeführt. Bei der Gitterschnittprüfung wurde ein genormtes Ritzmesser verwendet, mit dem jeweils sechs parallel laufende Ritzschnitte in der Polymerbeschichtung senkrecht zu einander angebracht werden, so dass ein Gitter von 25 kleinen Quadraten entsteht. Anschliessend kam ein normgerechtes, gewebeverstärktes Tesa Klebeband Typ 4651 (25 mm Breite) zum Einsatz, das über den in der Beschichtung erzeugten Gitterschnitt blasenfrei angedrückt und abgezogen wurde. Nach dem Abziehen des Klebebandes wurde die Oberfläche des Gitterschnitts auf der Polymerbeschichtung optisch nach [91] ausgewertet.

4.4.7.2 Ultra-Mikrohärte

Die Mikrohärte-Prüfung wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 6507-1 [92] durchgeführt. Für die Messungen wurde ein Ultra-Mikrohärteprüfgerät DUH 202 der Firma Shimadzu Corporation verwendet, mit dem die Messung durch eine kontrollierte Be- und Entlastung eines Vickers-Diamant-Identors erfolgte. Die Universalhärte (HU [MPa]), desweiteren als Martens Härte bezeichnet [93], wurde aus der maximalen Eindringungstiefe h und der dafür benötigten Eindringkraft F nach der Gleichung 4.3 berechnet [94]:

$$HU = \frac{F}{A(h)} = \frac{F}{26,43h^2} \quad 4.3$$

Der Proportionalitätsparameter 26,43 ergibt sich durch die Geometrie des Eindringkörpers und bleibt für alle Berechnungen gleich.

Damit das Aluminiumsubstrat bei der Ultra-Mikrohärte-Messung keinen Einfluß auf das Endergebnis aufweist, wurden von den beschichteten Aluminium-Substraten kleine Stücke abgesägt, die dann unter 90 ° zur beschichteten Oberfläche in Epoxidharz eingebettet wurden. Diese Proben wurden anschließend geschliffen und poliert. Es wurde für die Ultra-Mikrohärte-Analyse eine Belastung von 100 mN verwendet. Für jedes Beschichtungssystem wurden mindestens 10 Messungen durchgeführt.

4.4.7.3 Kratzfestigkeit

Mittels Kratzversuche wurde das Kratzverhalten der jeweiligen Beschichtungssysteme untersucht und deren kritische Last ermittelt. Die Abbildungen 4.7 und 4.8. stellen den typischen Kratzverlauf bei einer Polymerbeschichtung dar.

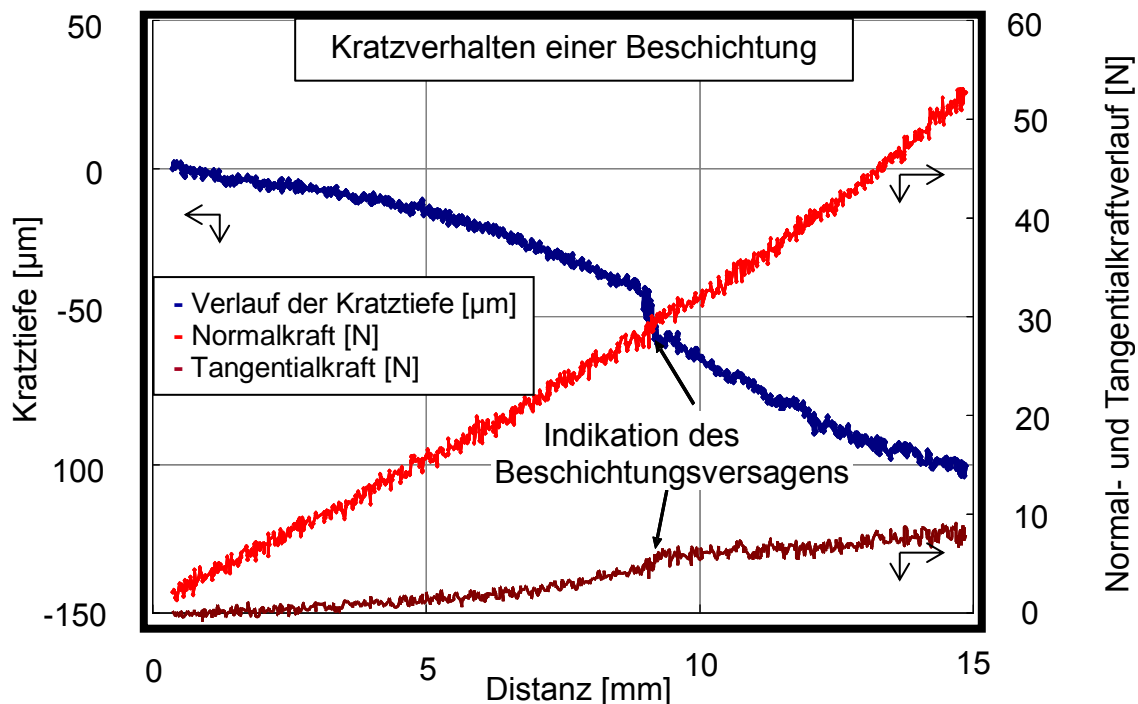


Abb. 4.7 Typischer Verlauf der Kratztiefe, der Normal- und der Tangentialkraft einer Polymerbeschichtung als Funktion der Kratzlänge

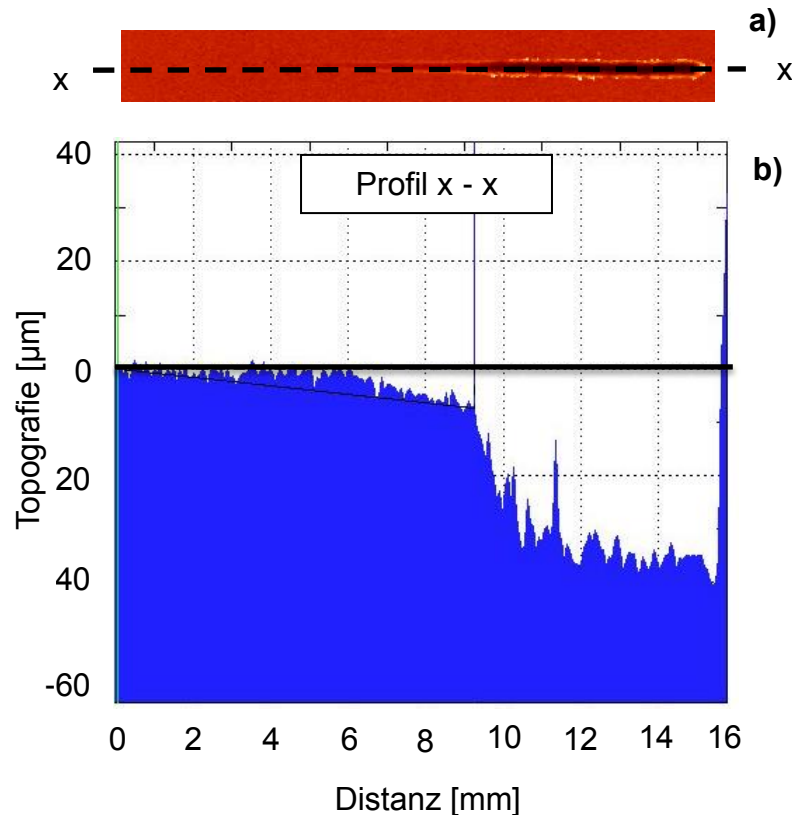


Abb. 4.8 Weisslichtprofilometer-Scan vom typischen Kratzverlauf einer Polymerbeschichtung: a) Draufsicht auf die gekratzte Beschichtungs-oberfläche; b) Tiefenprofil längs des Kratzerverlaufes (Schnitt x – x)

Die kritische Last ist die Normallast, die zur Zerstörung einer Beschichtung führt. Die Messungen erfolgten an einer Kratzmaschine „Scratch 4 Machine“, hergestellt von der Texas A&M University Polymer Technology Center, mit einer Kratzgeschwindigkeit von 1 mm/s, einer dynamischen Kratzlast im Bereich von 0,5 N bis 50 N über eine Kratzlänge von 15 mm. Die Kratzspuren wurden anschließend mittels eines Weisslicht Profilometers evaluiert. Nähere Details zur Kratz-Prüfmethode findet man in [95].

4.4.8 Tribologische Untersuchungen

Die Notlaufeigenschaften der entwickelten PAI-Gleitlackbeschichtungen wurden in Trockenreibung-Tests in Labor untersucht. Die Trockenreibung wurde ausgewählt, weil die Kolbenschaftbeschichtung beim Motorstart (als noch nicht genügende Schmierung im System vorhanden ist) eine wichtige Rolle spielt. Die tribologischen Untersuchungen

wurden in Form von Platte-Ring Gleitverschleiß-Prüfungen (sog. Plate On Ring-Prüfprinzip, POR) durchgeführt. Der Platte-Ring-Prüfstand, eine selbstgebaute Prüfvorrichtung des Instituts für Verbundwerkstoffe, TU Kaiserslautern, ist mit sechs Prüfhebeln ausgestattet, so dass sechs Prüfkörper gleichzeitig getestet werden können (Abb. 4.9).

Das beschichtete Substrat wird im Probenhalter, der über ein Kreuzfedergelenk gelagert ist, bewegungsfrei eingespannt. Das Kreuzfedergelenk erlaubt eine nahezu reibungsfreie Bewegung des Probenhalters, so dass die Probe immer ganzflächig vom gegenlaufenden Stahl-Ring abgetragen wird. Mittels einer Zugfeder erfolgt die Vorspannung des Probenhalters gegen die, mit der Kraftmessdose verbundenen Verbindungsstange. Durch die so erzeugte Vorspannung bleibt der Probenhalter im ständigen Kontakt mit der Kraftmessdose. Vor jedem Versuchslauf erfolgt eine Tarierung der durch die Zugfeder erzeugten Vorspannung. Die erforderliche Normalkraft F_N wird über das Anbringen eines konstanten Gewichtes am Hebelarm aufgebracht. Die Reibkraftdaten werden mittels der Kraftmessdose erfasst. Das erzeugte Messsignal wird über den Messverstärker an den Computer übertragen und in der LabView-Software weiter verarbeitet. Die tribologischen Untersuchungen am Platte-Ring-Prüfstand erfolgten mit einer Normalkraft von 10 N und einer Geschwindigkeit von 1 m/s über eine Zeitdauer von vier Stunden. Alle Versuche wurden schmierungsfrei bei Raumtemperatur (ca. 22 °C) durchgeführt. Als Gegenkörper wurden Nadellager-Stahl Ringe 100Cr6 der Firma INA Schaeffler KG mit einer Oberflächenrauheit R_a von ca. 0,2 - 0,3 μm verwendet. Vor jedem Versuch wurden Probenoberfläche und Gegenkörper mit Isopropanol und Aceton gereinigt. Für eine höhere statistische Sicherheit der Versuchsergebnisse wurden mindestens acht Versuchsläufe pro Beschichtungssystem ausgewertet.

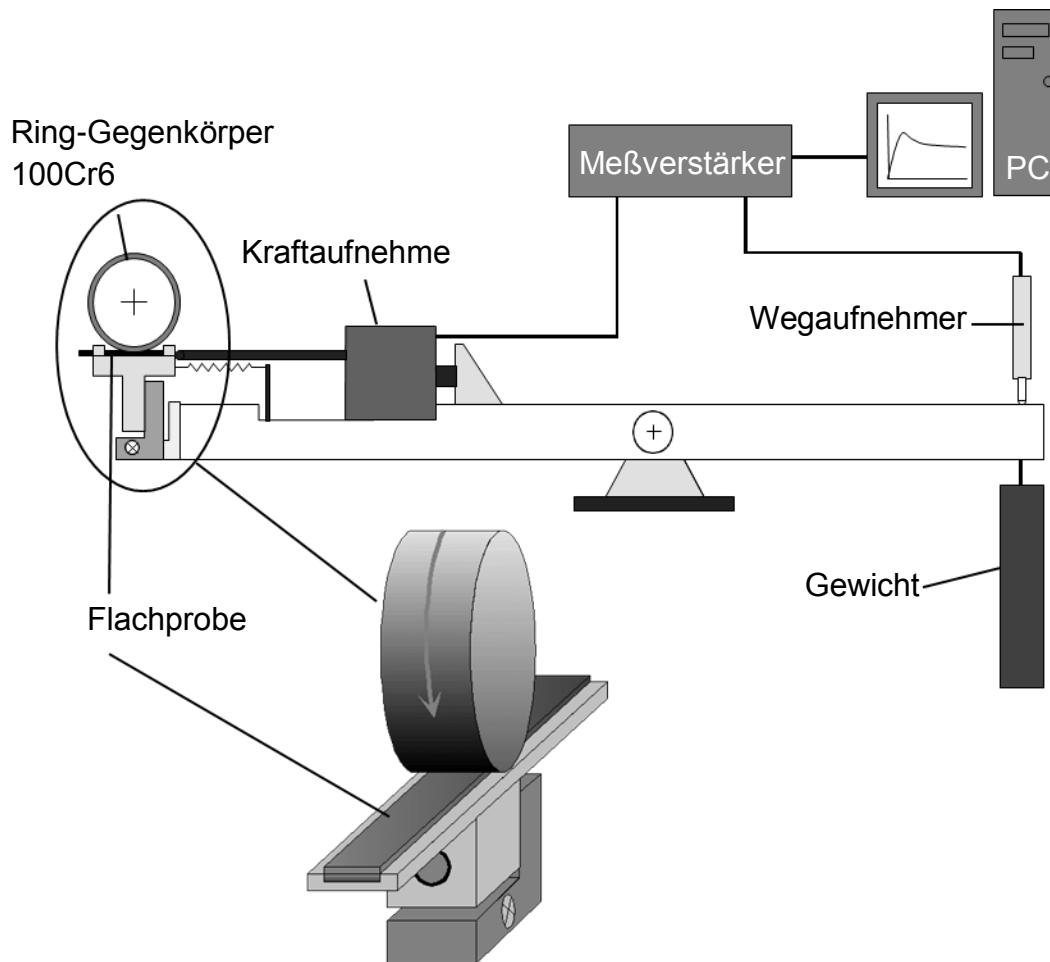


Abb. 4.9 Schematische Darstellung des Platte-Ring-Prüfstands

4.4.8.1 Motorische Erprobungen

Zur Erprobung des tribologischen Verhaltens unter Realbedingungen wurden Reibkraftuntersuchungen in einem befeuerten 1-Zylinder-Motor (sog. Floating Liner) gegen Grauguss-Zylinderlaufflächen durchgeführt. Die Auswirkung von Parametern wie Druck-, Temperatur- und Schmierungsverhältnisse sowie das Reibverhalten im Kolbenbereich konnten direkt erfasst werden.

Der Floating Liner funktioniert nach dem Prinzip der „schwimmenden Buchse“ (Abb. 4.10). Die Reibkräfte, die zwischen der Zylinderlauffläche, den Kolbenringen und dem Kolbenhemd in axialer Richtung entstehen, werden mittels piezoelektrischer Kraftsensoren erfasst. Damit Reibverluste unabhängig vom

Hubvolumen berechnet werden können, wird zusätzlich der Reibmitteldruck p_{mr} als Vergleichsgröße dargestellt. Der Reibmitteldruck berechnet sich aus der Gleichung 4.4:

$$p_{mr} = \frac{1}{V_h} \int F_R ds \quad 4.4$$

mit V_h = Hubvolumen [mm^3]; F_R = Reibkraft [N]; s = Kolbenweg [mm].

Damit ist der Reibmitteldruck ein Maß für die Reibungsverluste am Kolben. Bei niedrigem Reibmitteldruck ist die Reibung im Kolben-Zylinder-System geringer, so dass auch eine höhere Lebensdauer der Reibpaarung wahrscheinlicher wird.

Der Zylinder im Floating Liner besteht aus zwei separaten Teilen. Aussen befindet sich eine robuste Trägerbuchse. Innen wird eine austauschbare Buchse eingelegt, die die Zylinderlauffläche des untersuchten tribologischen Systems darstellt. Auf diese Weise können verschiedenen Gleitlackmodifikationen und Topographie-Variationen der Zylinderlaufbahn variiert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Graugusslaufbuchse mit einer Standardhonung verwendet. Weiterhin wurde bei allen untersuchten Beschichtungssystemen immer die gleiche Kolbenringkonfiguration verwendet. Gemessen wurde an zwölf Betriebspunkten: $n = 1000 / 1500 / 2000$ und 2500 min^{-1} , jeweils bei einem induzierten Mitteldruck (p_{mi}) von 3,5; 6,0 und 8,5 bar. Dabei wurden bei allen Betriebspunkten die Zylinderwandtemperatur bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Temperatur des Motoröls bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ konstant gehalten. Damit die absolute Reibung der Gleitlackbeschichtung untersucht werden konnte, wurden bei den Messungen bereits eingelaufene Zylinderlaufflächen und Kolbenringe verwendet.

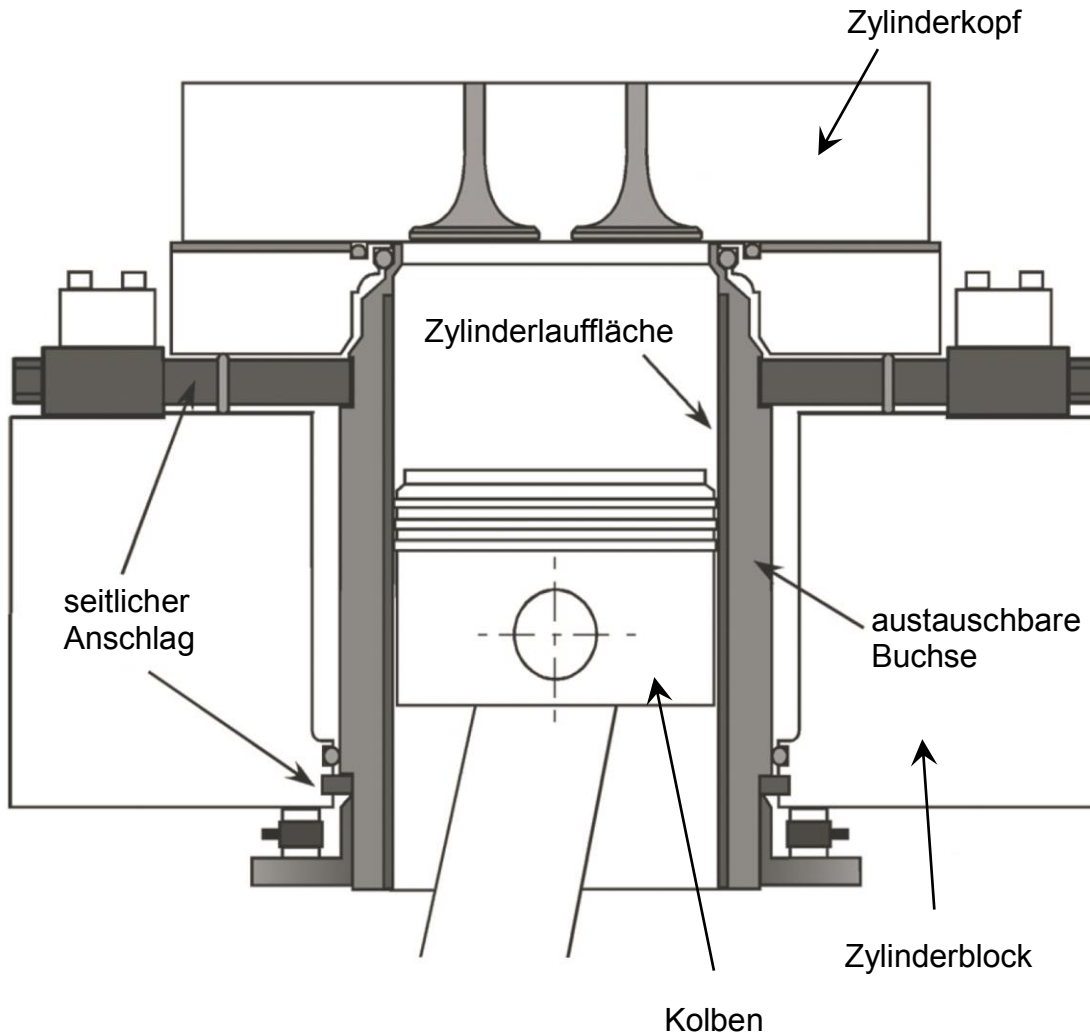


Abb. 4.10 Schematische Darstellung von Floating Liner [96]

4.4.9 Optische Oberflächenanalyse

4.4.9.1 Weisslicht-Profilometrie

Die Verschleißvolumina wurden mittels des optischen Weisslicht-Profilometers MicroProf der Firma Fries Research GmbH gemessen. Die Methode des Weisslicht-Profilometers nutzt die chromatische Aberration optischer Linsen. Die Brechzahl von Linsen ist von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes abhängig (sog. Dispersion). Der optische Sensor misst die Wellenlänge eines von der Probenoberfläche reflektierten weissen Lichtstrahles und ermittelt so den Abstand zwischen Sensorkopf und

Oberfläche. Mit der Methode des Weisslicht-Profilometers konnten die Verschleißvolumina berührungslos erfasst werden.

4.4.9.2 Rasterelektronenmikroskopie

Eine detaillierte Untersuchung der Verschleißmechanismen nach den tribologischen Prüfungen wurde mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) Typ SUPRA 40 VP der Firma Zeiss durchgeführt. Die zu untersuchenden Proben wurden dazu mit einer dünnen Gold-Palladium-Schicht besputtert.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Lösungsdauer von Polyamidimid in verschiedenen Lösungsmitteln

Produktionstechnisch gesehen ist die Lösungsdauer von pulverförmigem Polyamidimid (PAI) von großer Bedeutung. Je schneller sich das Polyamidimid auflöst, desto weniger Kostenaufwand wird es für die PAI-Harzvorbereitung in Anspruch nehmen. Polyamidimid-Pulver (Solvay Chemicals, TMAC-Route) wurde mit allen verwendeten Lösungsmitteln (LM) in demselben Verhältnis vermischt, und zwar so, wie es in den jeweiligen im Labor hergestellten PAI-Harzen vorkommt, nämlich: PAI: ca. 21 Gew.-%, LM: ca. 79 Gew.-%. Zur Beschleunigung des Lösungsprozesses wurden die Polyamidimid-Lösungsmittel-Gemische (PAI-LM-Gemische) im Ofen bei 70 °C ausgelagert. Der Lösungsfortschritt der PAI-LM-Gemische wurde qualitativ ausgewertet.

Nach fünf Minuten haben die Lösungsmittel NMP und MI das PAI-Pulver Torlon 4000T-LV beinahe komplett aufgelöst. Gefolgt wurde dies von den Lösungsmitteln NEP, DMEU und DMPU, wobei DMPU innerhalb der ersten fünf Minuten nur wenig PAI auflösen konnte.

Nach einer Lösezeitdauer von weiteren 25 Minuten wurden auch die Harzmischungen mit NEP und DMEU vollständig aufgelöst (Abb. 5.1). Das Lösungsmittel DMPU dagegen lieferte auch nach insgesamt 30 Minuten Lösezeitdauer keine vollständig aufgelöste Harzmischung.

Nach insgesamt 60 Minuten war einen Lösungsfortschritt bei der DMPU-Mischung zu erkennen, aber keine vollständige Auflösung des PAI-Pulvers feststellbar. Letztendlich konnte DMPU das PAI Pulver erst innerhalb von 75 Minuten komplett auflösen.

Es kann zusammengefasst werden, dass die Lösungsmittel MI und NMP am schnellsten das PAI-Pulver auflösen (ca. 5 – 10 Minuten), gefolgt von NEP (ca. 15 – 20 Minuten) und DMEU (ca. 20 – 30 Minuten). DMPU benötigt zum Lösen des PAI-Pulvers eine deutlich längere Zeitdauer. Dies hat sich auch bei der Vorbereitung der Gleitlackpasten im Dissolver bestätigt, wobei ein fertiges PAI-DMPU-Harz erst nach ca. 80 Minuten vorlag. Diese lange Lösezeitdauer würde wirtschaftlich eine große Belastung darstellen.

Für wissenschaftliche Zwecke wurden mit dem DMPU-Harz aber trotzdem Gleitlackpasten hergestellt und weiterhin Versuche durchgeführt.

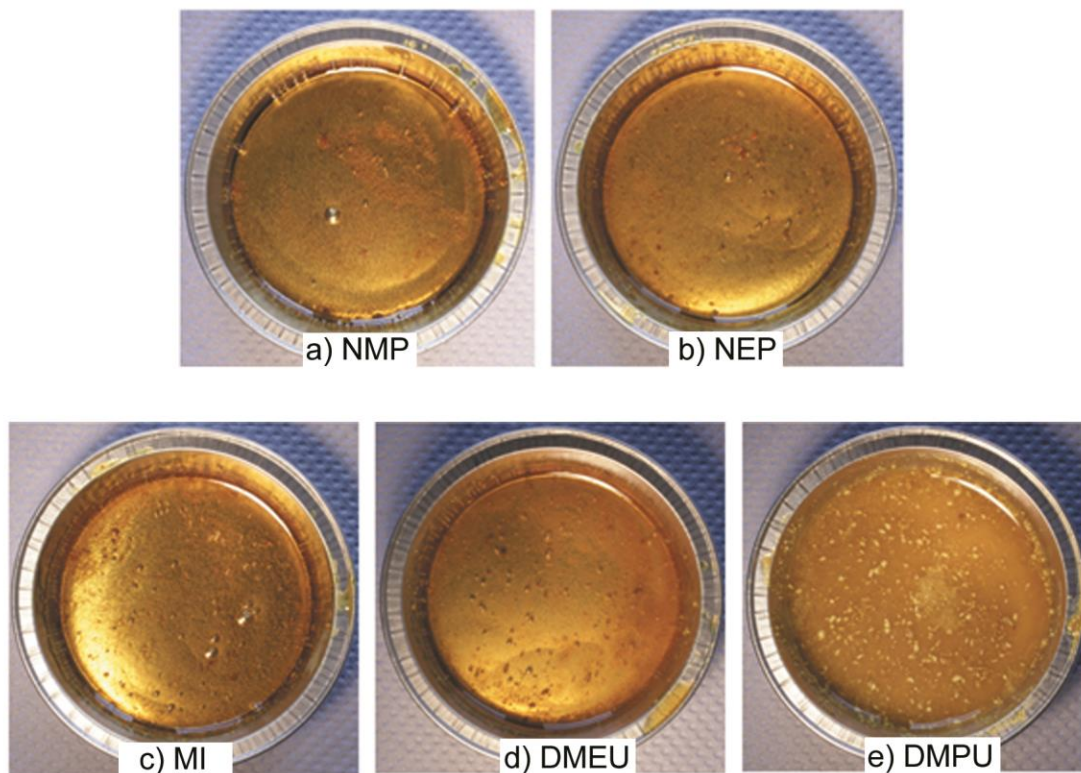


Abb. 5.1 Lösungsfortschritt von PAI nach 30 Minuten durch die jeweiligen Lösungsmittel

5.2 Einfluss des Lösungsmittels auf Arbeitsmittel

Die Versuche wurden in den Lösungsmitteln NMP, NEP, MI, DMEU, DMPU und GBL realisiert, wobei jeweils ein Segment Kunststofffrakel und Siebnetz komplett in das jeweilige Lösungsmittel für eine Zeitdauer von 24 Stunden eingetaucht wurden. Die getesteten Segmente hatten ähnliche Abmessungen.

Während das Siebmaterial nur optisch ausgewertet werden konnte, wurde die Massenzunahme bei den Kunststofffrakeln gravimetrisch erfasst. Die Ergebnisse liegen in der Tabelle 5.1 vor.

Die Massenzunahme der Kunststoff rakel beträgt in Anwesenheit von GBL nach 24 Stunden lediglich 36 %. Diese Massenänderung ist mit Abstand die geringste, gefolgt von der bei DMPU mit ca. 51 % und den Lösungsmitteln DMEU, NEP und MI, bei denen die Rakel ca. 80 % aufgequollen wurde. Beim Standardlösungsmittel NMP liegt die Gewichtszunahme bei 117 %, was ca. 35 % mehr im Vergleich zum Quellverhalten in MI und ca. 81 % mehr im Vergleich zum GBL ist.

Das Siebnetzmaterial wurde nach 24 Stunden von keinem der Lösungsmittel zersetzt. Jedoch konnten Farbänderungen, am stärksten bei den Lösungsmitteln NMP, DMPU und MI, beobachtet werden, welche auf eine Beeinträchtigung durch das Lösungsmittel schließen lassen.

Tabelle 5.1 Massenzunahme des Rakelmaterials nach 24 Stunden Lagerung im jeweiligen Lösungsmittel

Lösungsmittel	Massenzunahme nach 24 Stunden in [%]
NMP	117,3
MI	81,8
NEP	78,7
DMEU	74,8
DMPU	51,3
GBL	36,0

Die Alternativlösungsmittel beeinträchtigen im Vergleich zum NMP die Arbeitsmittel in einem geringeren Ausmaß, was sie für einen eventuellen industriellen Einsatz geeigneter erscheinen lassen.

5.3 Bestimmung des Restlösungsmittelgehaltes

Mittels TGA-Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass beinahe das komplette Lösungsmittel, das im Harz vorhanden ist, während der ersten 20 Minuten des jeweiligen Aushärteprogramms (Programm 1, 2, 3, Tabelle 4.6) verdampft. Der Massenverlust der reaktiven Mischungen steigt bei allen Proben mit Erhöhung der Aushärtetemperatur leicht an. Die Polymerisation bei einer höheren Aushärtetemperatur ist in der Regel fortgeschritten als die Polymerisation bei einer niedrigeren Aushärtetemperatur. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels, in dessen Anwesenheit die Hauptreaktion passiert, findet nur eine langsame Nachhärtung statt, die mit geringer Abspaltung von Reaktionsprodukten (z.B. HCl, H₂O) verbunden ist (Abb. 5.2 - Abb. 5.4).

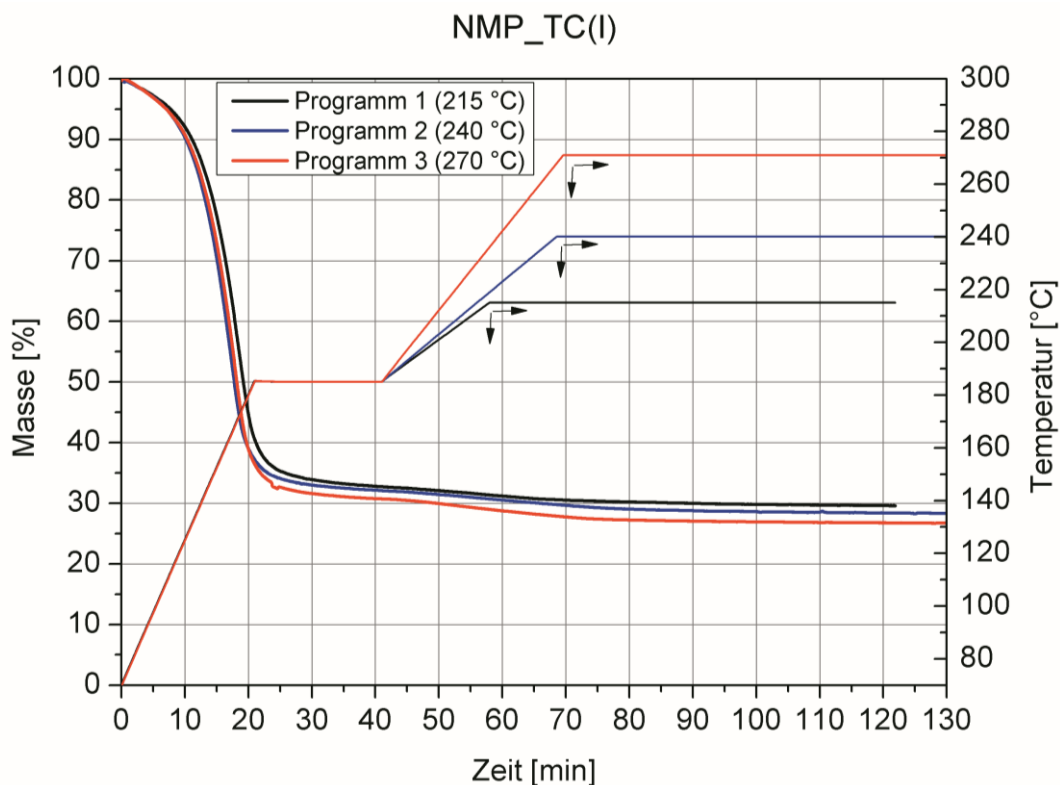


Abb. 5.2 Gewichtsänderung im Reaktionsharz während der Aushärtung, ermittelt mittels TGA-Analyse für die drei verwendeten Aushärteprogramme - NMP_TC(I)

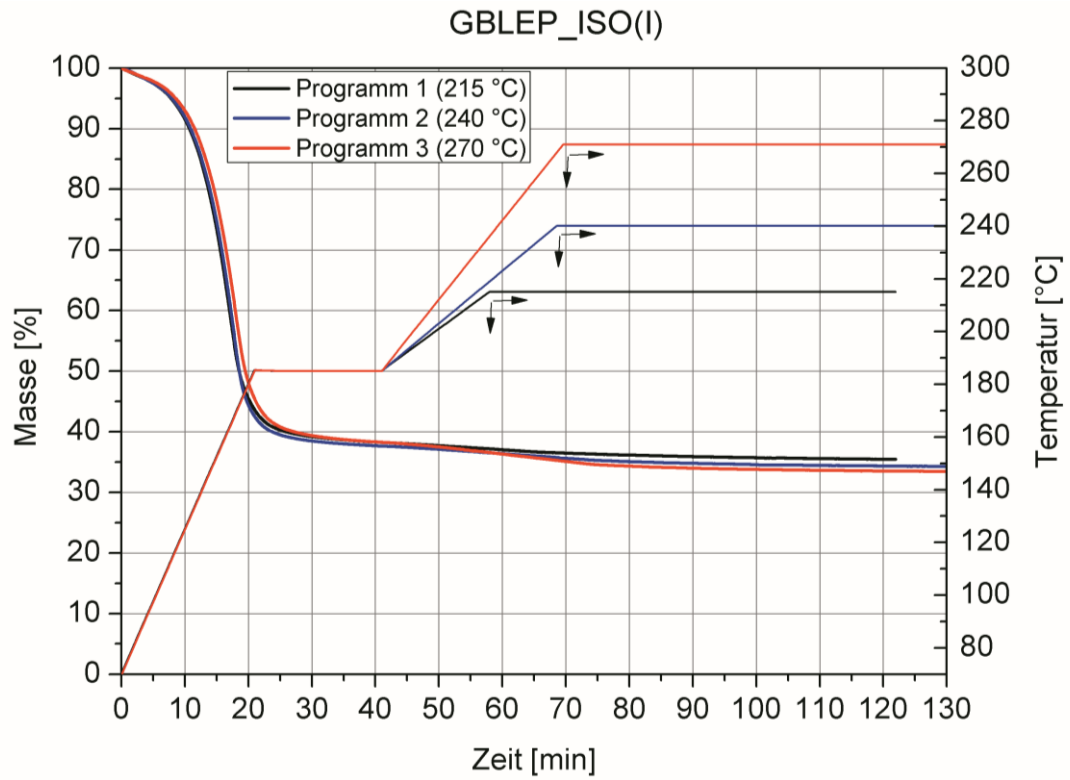


Abb. 5.3 Gewichtsänderung im Reaktionsharz während der Aushärtung, ermittelt mittels TGA-Analyse für die drei verwendeten Aushärteprogramme - GBLEP_ISO(I)

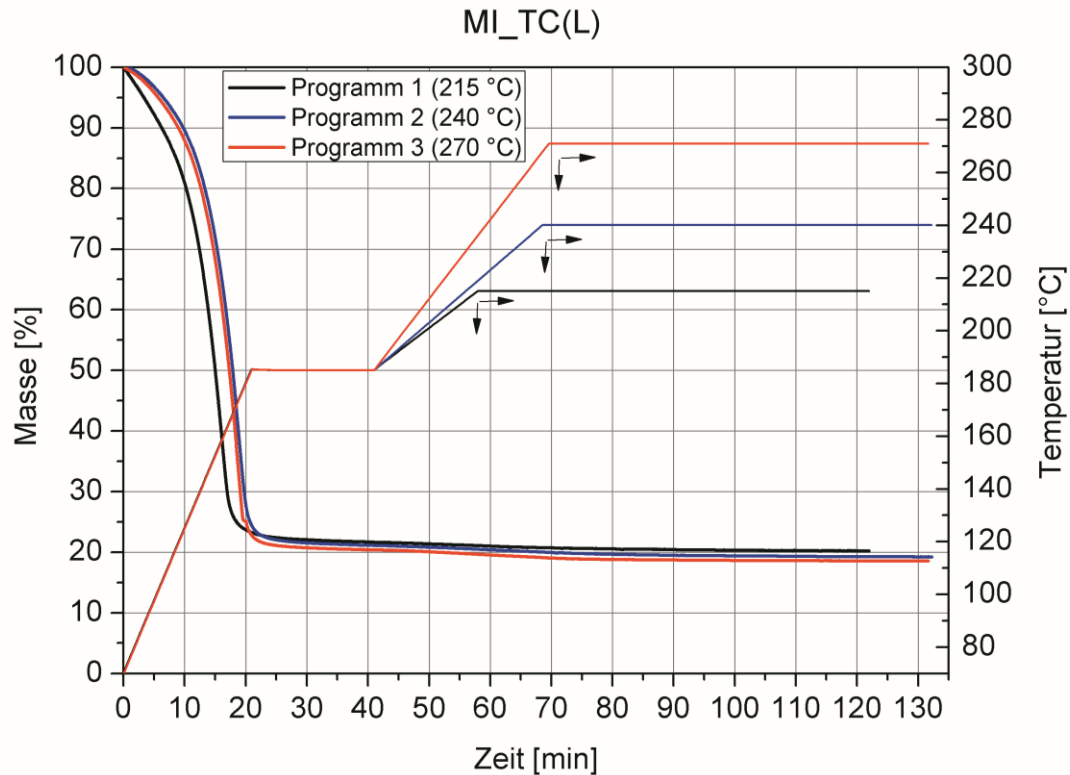


Abb. 5.4 Gewichtsänderung im Reaktionsharz während der Aushärtung, ermittelt mittels TGA-Analyse für die drei verwendeten Aushärtprogramme - MI_TC(L)

Werden die Gewichtsänderungen der jeweiligen Harze im Laufe des Fünf-Tage-Versuches im Vakuumofen betrachtet, ist festzustellen, dass diese marginal sind (Tabelle 5.2), d.h. nach der jeweiligen Aushärtung kein signifikanter Massenverlust mehr zu erkennen ist. Daraus kann geschlossen werden, dass nach der Aushärtung bei allen getesteten Proben kaum Restlösungsmittel in den fertigen Beschichtungen zurückgeblieben ist.

Tabelle 5.2 Massenänderung nach der jeweiliger Aushärtung und nach fünf Tagen Lagerung im Vakuumofen bei ca. 30 mbar und 50 °C

Harzsystem	Aushärtung	Massenverlust in % nach jeweiliger Aushärtung	Massenänderung in % bei Lagerung im Vakuumofen nach:				
			0 h	24 h	48 h	72 h	96 h
NMP_TC(I)	Programm 1	-69,98	-0,08	-0,06	-0,03	0,00	-0,06
	Programm 2	-70,49	-0,07	-0,05	-0,01	-0,02	-0,07
	Programm 3	-71,10	-0,03	-0,06	-0,05	-0,03	-0,07
GBLEP_ISO(I)	Programm 1	-63,17	-0,09	-0,06	-0,06	-0,07	-0,09
	Programm 2	-63,82	-0,13	-0,10	-0,09	-0,09	-0,12
	Programm 3	-66,33	-0,09	-0,05	-0,05	-0,04	-0,09
MI_TC(L)	Programm 1	-78,54	-0,07	-0,03	-0,04	-0,04	-0,04
	Programm 2	-78,89	-0,11	-0,09	-0,08	-0,08	-0,10
	Programm 3	-78,96	-0,12	-0,10	-0,09	-0,08	-0,11

5.4 Untersuchungen der Aushärtereaktion von PAI in verschiedenen Lösungsmitteln

Wenn die Grundlagen der PAI-Aushärtekinetik verstanden werden, können für bestimmte Anwendungen die korrekten Aushärteparameter (Zeitdauer und Temperaturbereich) bzw. das passende Harz-Lösungsmittel-System ausgewählt werden. Die Untersuchung des Polymerisationsverlaufes der PAI Harze ist nicht einfach, zumal ein PAI-Harz einen sehr hohen Lösungsmittelanteil aufweist. Das erschwert die Aufgabe der Charakterisierung zusätzlich.

Die Frage nach einem optimalen Polymerisationsgrad für den tribologischen Einsatz ist komplex, weil mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und chemischen Herstellungsrouten die Aushärtereaktion unterschiedlich verläuft. Somit können unterschiedliche Polymerisationsgrade und Vernetzungsdichten realisiert werden.

Die Grundeigenschaften von PAI sind durch die, während des Reaktionsprozesses entstandene chemische Struktur determiniert. Der Polymerisationsverlauf hängt vom eingesetzten Lösungsmittel, von seinem Siedepunkt und von der Tatsache wie stark (wenn überhaupt) das Lösungsmittel beim Polymerisieren in dem Polymerisationsprozeß eingreift, ab.

Die nächsten Unterkapitel stellen den chemischen Aushärtungsreaktionsverlauf von drei ausgewählten PAI-Harzen dar, nämlich ein industrielles PAI-Harz auf NMP-Basis (NMP_TC(I)), die zurzeit verwendete Alternative auf GBLEP-Basis (GBLEP_ISO(I)) und eine der Neuentwicklungen, basiert auf 1-Methylimidazol (MI_TC(L)). Diese Harze wurden gründlich bezüglich des Verlaufs ihrer chemischen Reaktionen erforscht, um ein besseres Verständnis der resultierenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erwerben zu können. In einem weiteren Schritt wurden mit diesen Harzen die entsprechenden Gleitlackformulierungen (BS*_NMP_TC(I) - Referenz, BS*_GBLEP_ISO(I) und BS_MI_TC(L)) vorbereitet und mechanisch bzw. tribologisch getestet.

5.4.1 Chemische Zusammensetzung der untersuchten PAI-Harzen

Vor der Untersuchung der Aushärtekinetik, musste zuerst die chemische Zusammensetzung der drei ausgewählten reinen Harze geklärt werden. Zu diesem Zweck wurden FTIR-Messungen durchgeführt. Damit ein Einfluss des Lösungsmittels vermieden wurde, fand vorab eine Trocknung der Proben im Vakuumofen bei 50 °C und ca. 30 mbar statt, bis ein konstantes Gewicht eintrat.

Es gibt Bänder von typischen chemischen Gruppen des Polyamidimids (unabhängig von der chemischen Herstellungsrute), die zu bestimmten Peaks der FTIR-Messkurve gehören und charakteristisch für PAI sind. Diese sind für den vorliegenden Fall in der Abb. 5.5 für die drei untersuchten PAI-Reaktionsharze sichtbar. Im Bereich 3400-3600 cm^{-1} befinden sich die Hydroxylgruppen $\nu(\text{-OH})$, die zu Säureanhydrid und möglicher Feuchtigkeit von der Luft gehören [97]. Im Bereich 3200-3400 cm^{-1} sind die Bänder der Aminogruppe $\nu(\text{-NH})$ in Amid I [97, 98] zu erkennen. Diese Peaks sind allerdings nicht deutlich ausgeprägt. Wie das Lambert-Beersches-Gesetz besagt, ist die Intensität der FTIR-Peaks in der Regel proportional zu der Menge dieser Gruppen in

dem getesteten Material [99, 100]. Dass die Peaks der untersuchten PAI-Reaktionsharze im Bereich $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ klein sind, ist ein Hinweis dafür, dass die vorhandenen funktionellen Gruppen schon teilweise aufgebraucht sind und in diesen Harzen keine Amin-Monomere, sondern schon präpolymerisierte Strukturen vorliegen. Weiterhin ist beim Isocyanat-Harz (GBLEP_ISO(I)) im Bereich $2270\text{-}2280\text{ cm}^{-1}$ keine Isocyanat-Gruppe (-NCO-) zu erkennen, obwohl Isocyanat in diesem Bereich in der Regel einen charakteristischen Peak zeigt [69, 101]. Das ist so, weil bei PAI, synthetisiert durch die Isocyanat-Route, das Isocyanat (wegen seiner hohen Reaktivität) meistens durch ϵ -Caprolactam oder ähnliche Stoffe blockiert ist und erst bei erhöhten Temperaturen deblockiert wird. Weitere charakteristische Bänder für PAI sind in Tabelle 5.3 dargestellt [97 - 98, 102 - 104]:

Tabelle 5.3 Charakteristische Bänder von Polyamidimid

Bereich [cm^{-1}]	Gruppe	Angehörigkeit
1820 - 1920	$\nu\text{C=O}$	Anhydrid
1770 - 1790	$\nu\text{C=O}$	Imid
1710 - 1730	$\nu\text{C=O}$	Anhydrid und Amid
1660 - 1660	$\nu\text{C=O}$	Amid
1590 - 1610	δNH	Amid
1590 - 1610	$\nu\text{C=C}$	Aromatischen Strukturen
1490 - 1520	$\nu\text{C=C}$	Aromatischen Strukturen
1360 - 1380	νCN	Imid
2800 - 3060	νCH	Carboxyverbindungen
3060 - 3100	νCH	Aromatischen Strukturen
2860 - 2950	νCH	Aliphatischen Strukturen

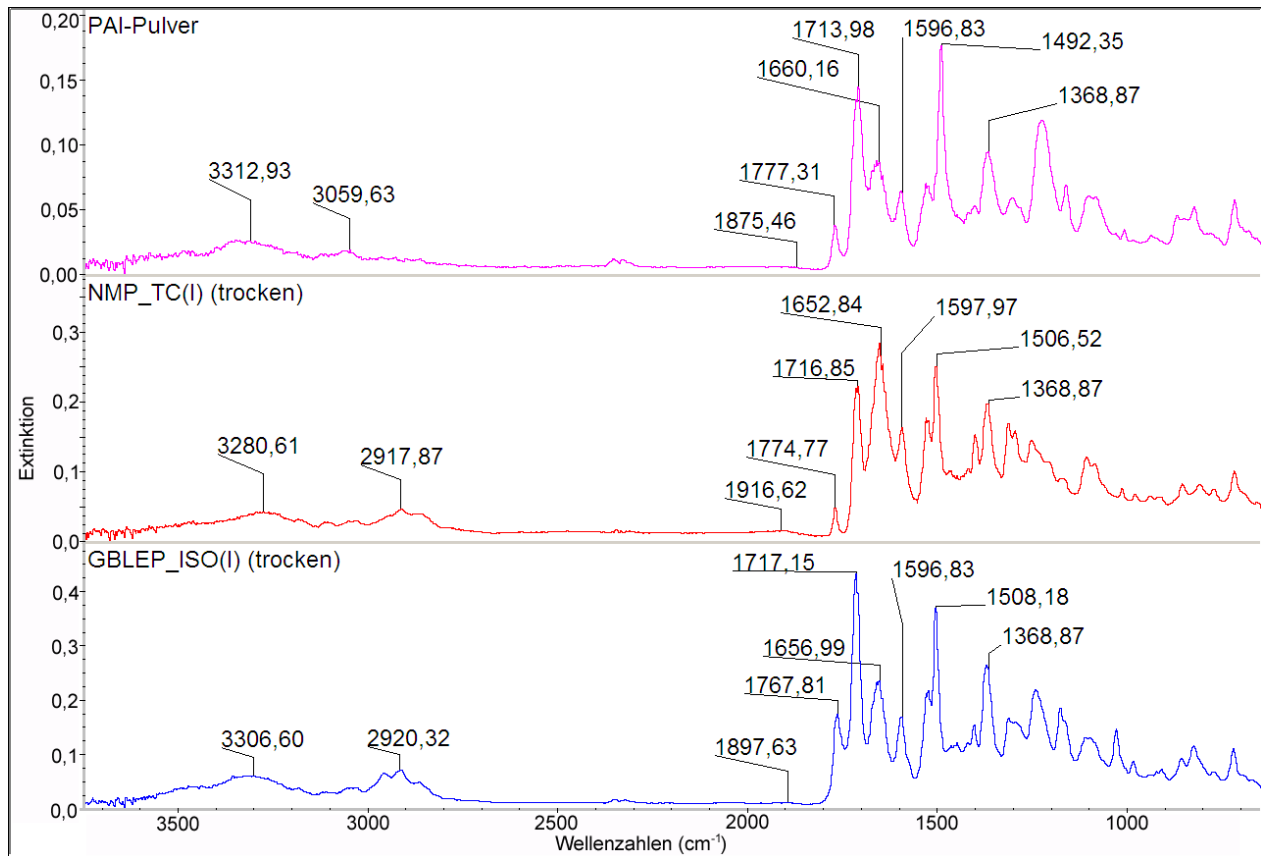


Abb. 5.5 Chemische Zusammensetzung der von getrockneten reaktiven Mischungen bzw. PAI-Pulver (chemische Zusammensetzung vor dem Aushärten)

Die FTIR-Analysen zeigen, dass die untersuchten PAI-Reaktionsharze, unabhängig von der Herstellungsrouten und verwendetem Lösungsmittel, kaum Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung aufweisen.

Aufgrund der entstehenden Unterschiede in der Intensität der Imid-Bänder ($1360 - 1380 \text{ cm}^{-1}$ und $1770 - 1790 \text{ cm}^{-1}$) ist es möglich, mit Erhöhung des Polymerisationsgrades den Umsatz für Polyamidimide bzw. Polyimide mittels FTIR zu determinieren [97]. Manche Autoren berechnen den Umsatz bzw. den Imidisierungsgrad, von Polyimiden mittels FTIR- oder NMR-Untersuchungen [97, 105]. Zu diesem Zweck muss aber der Anteil an Ausgangsmolekülen bekannt sein, was in der vorliegenden Arbeit nicht der Fall ist.

Eine andere Möglichkeit den Umsatz zu bestimmen ist die DSC-Analyse. Die Aushärtereaktion von PAI ist mit thermischen Effekten verbunden und daher für DSC-Analyse gut geeignet.

5.4.2 Untersuchung des Zersetzungsbereichs

Um das Zersetzungsverhalten der drei ausgewählten PAI-Harze zu bestimmen, wurden Proben, ausgehärtet mit Programm 1 (Tabelle 4.6), von Raumtemperatur bis 600 °C mittels TGA aufgeheizt (Abb. 5.6). Die TGA-Messkurven wurden differenziert, um einen besseren Überblick über die physikalischen Veränderungen zu bekommen.

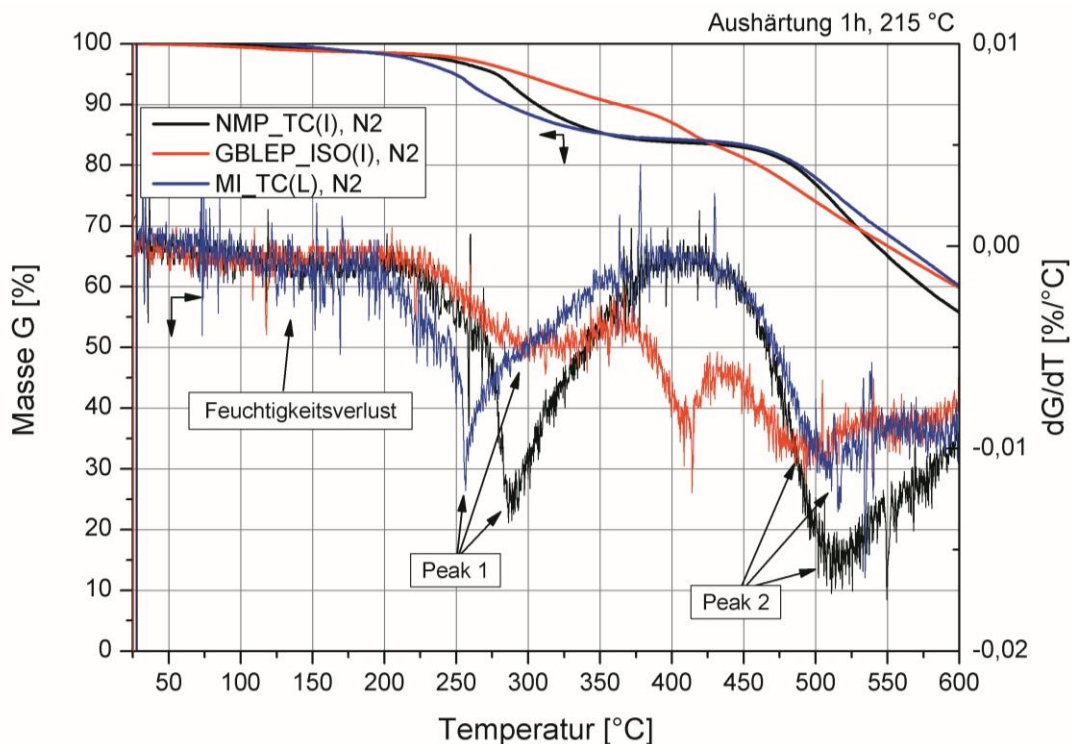


Abb. 5.6 Die drei ausgewählten Harze im Vergleich bezüglich ihres Zersetzungsverhaltens (nach 215 °C Aushärtung). Auf der rechten Achse liegen die differenzierten Kurven ihrer Massenverlustverläufe

Es sind allgemein zwei ausgeprägte Peaks vorhanden, wobei im Bereich bis 120 °C Verdampfung von aufgenommenen Feuchtigkeit zu erkennen ist. Der erste ausgeprägtere Peak (200 °C – 400 °C) repräsentiert die Verdunstung der, bei der weiteren Polykondensation, entstehenden Polymerisationsprodukte (z.B. H₂O, HCl). Der zweite,

ebenfalls ausgeprägte Peak (380 °C - 500 °C) kennzeichnet die Materialzersetzung. Dass zu dem ersten Peak eine Nachhärtung gehört, wird auch von den TGA-Analysen derselben Proben nach Aushärtung mit Programm 3 bestätigt (Abb. 5.7). Nach der Aushärtung bei höheren Temperaturen ist der Polymersiationsgrad vom Harz fortgeschritten und es passiert deutlich weniger Nachhärtung vor der Zersetzung. Nur die Harzmodifikation GBLEP_ISO(I) weist einen zusätzlichen Peak auf, der dem Epoxidharz zuzuordnen ist. Der Zersetzungsanfang für alle untersuchten Harze liegt im Bereich 380 – 420 °C.

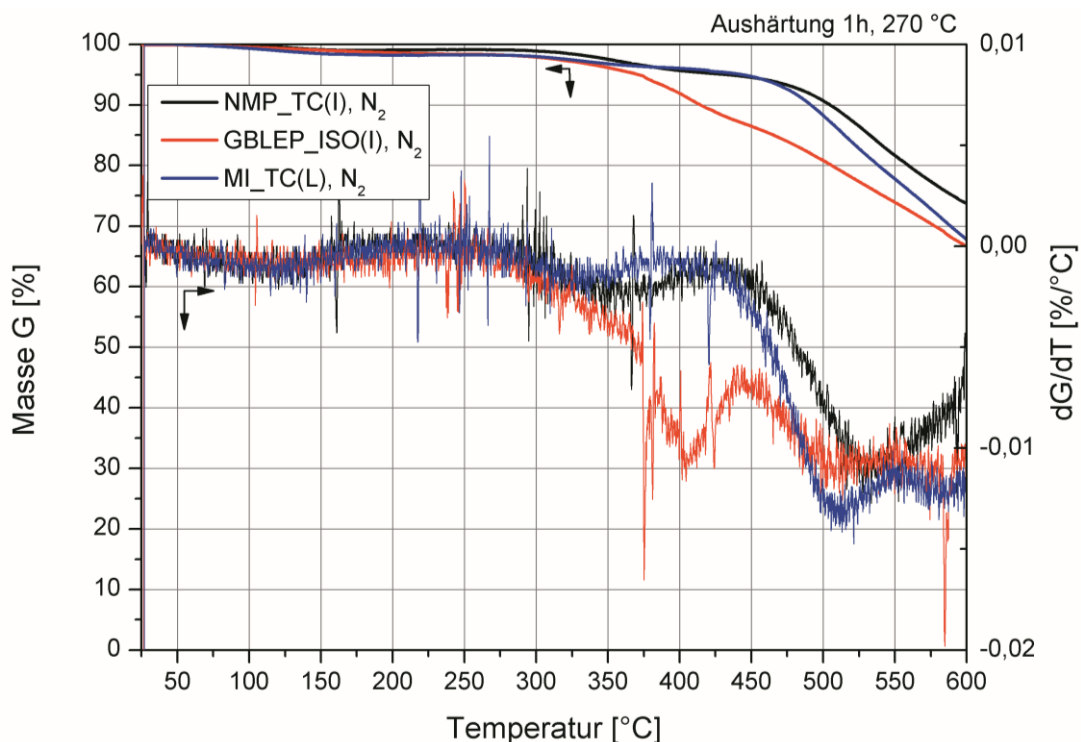


Abb. 5.7 Die drei ausgewählten Harze im Vergleich bezüglich ihres Zersetzungsverhaltens (nach 270 °C Aushärtung). Auf der rechten Achse liegen die differenzierten Kurven ihrer Massenverlustverläufe

5.4.3 Kinetik der Aushärtereaktion

Hiermit wurde anhand DSC-Analyse eine Bestimmung des Umsatzes als Funktion der Zeitdauer bzw. der Temperatur des jeweiligen Aushärteprogramms durchgeführt. Da ein sehr hoher Lösungsmittelanteil zur Überlappung von Lösungsmittelverdampfung und Reaktionsprodukten der Nachhärtereaktion (z.B. HCl, H₂O) in Standard-Aluminium-

Tiegeln führt, wurden hierzu Versuche in Hochdrucktiegel (HDT) aus Stahl durchgeführt. In den Hochdrucktiegeln bleibt das Lösungsmittel im Reaktionssystem eingeschlossen, und es findet keinen Lösungsmittelverlust statt. Die Reaktion in HDT stellt den Umsatzverlauf im Idealfall dar, da in der Realität das Lösungsmittel schon in den ersten zwanzig Minuten (d.h. während der ersten dynamischen Stufe des Aushärteprogramms (70-180 °C, Tabelle 4.6 und Abb. 5.2, Abb. 5.3, Abb. 5.4) fast komplett evaporiert. Das widerspiegelt sich bei der DSC-Analyse mit offenen Tiegeln in einem breiten endothermen Peak, bei dem sich Verdunstung vom Feuchtigkeit und Lösungsmittel (endotherm) und Reaktionspeak (exotherm) überlappen (Abb. 5.8, Abb. 5.9).

In Anwesenheit vom Lösungsmittel läuft jedoch die Aushärtereaktion deutlich schneller ab als eine Nachhärtung, die ohne Lösungsmittel stattfindet [105, 106]. Der Grund ist die höhere Mobilität der Polymerkette im Lösungsmittel, die dafür sorgt, dass die funktionellen Gruppen relativ einfach „zueinander finden“.

Obwohl diese Messungen den Idealfall darstellen, geben sie einen wichtigen Einblick in das Aushärteverhalten von PAI-Harzen. Anhand dieser Untersuchungen konnten weiterhin Rückschlüsse auf die Aushärtung im Realfall gezogen werden.

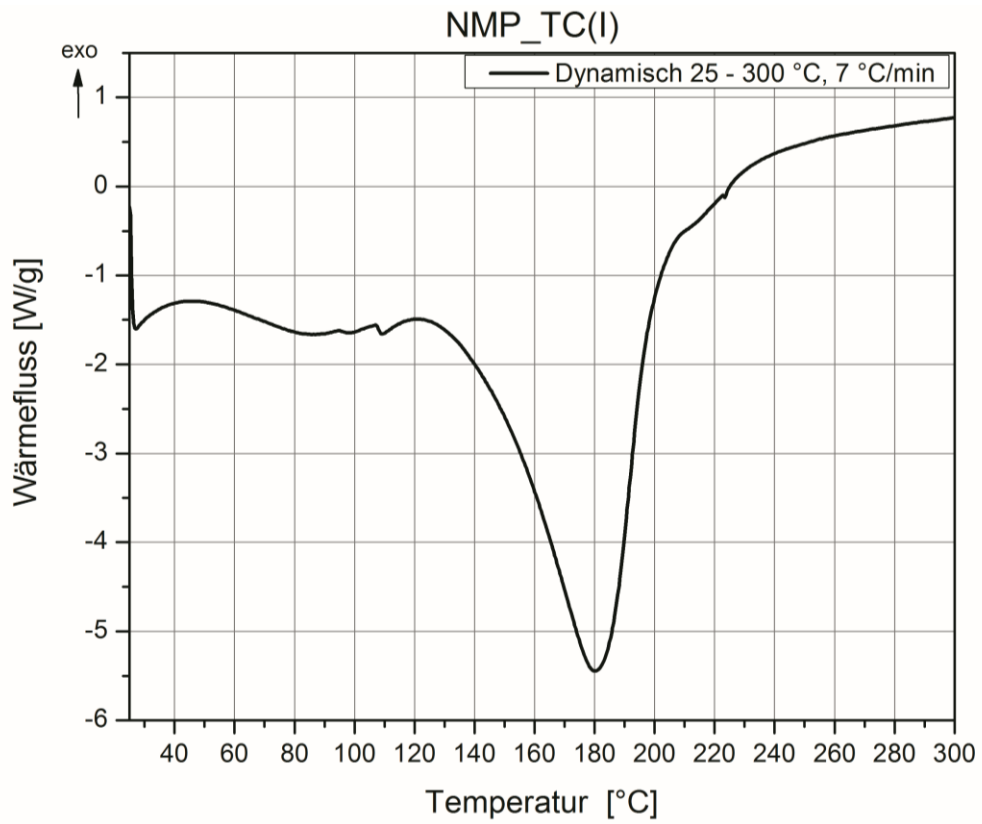


Abb. 5.8 DSC-Messkurve von reaktiver Mischung mittels DSC-Analyse im offenen Aluminiumtiegel (NMP_TC(I))

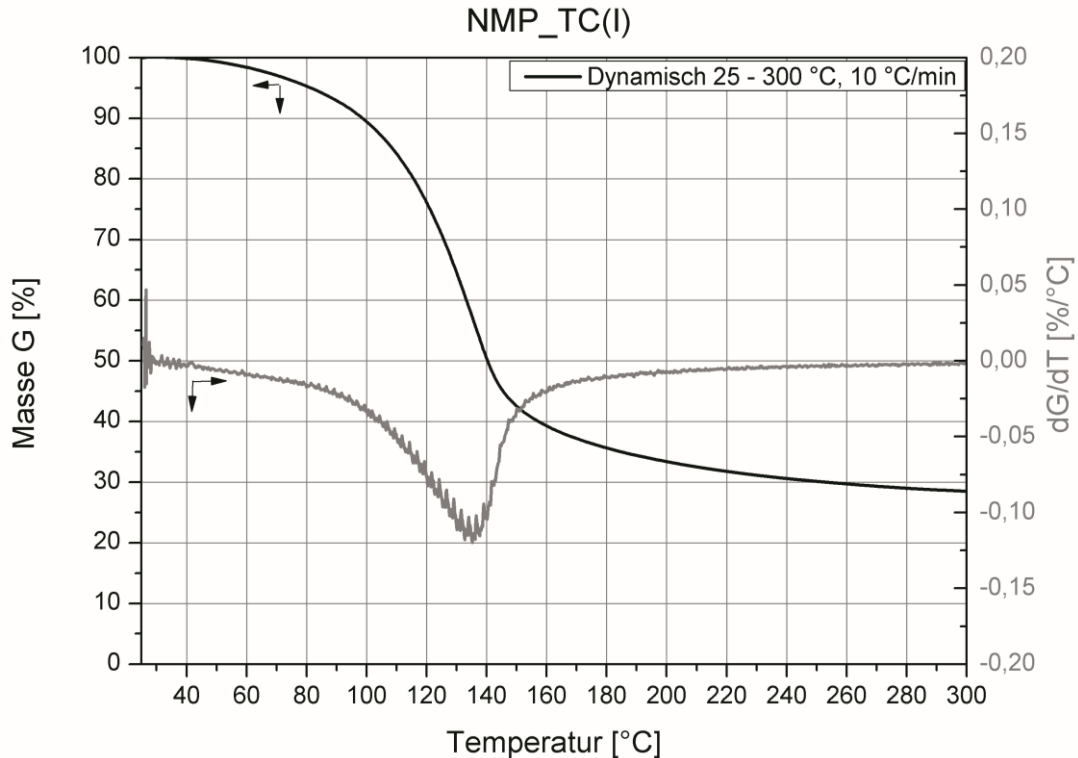


Abb. 5.9 TGA-Messkurve von reaktiver Mischung NMP_TC(I). Auf der rechten Achse liegt die differenzierte Kurve des Massenverlustverlaufs

5.4.3.1 Kinetik der dynamischen Aushärtereaktion

Im dynamischen Scan (d.h. Versuchstemperaturbereich 70 °C – 350 °C mit konstanter Aufheizrate) zeigen alle PAI-Harze drei charakteristische Peaks. Diese sind in der Abb. 5.10 am Beispiel des GBLEP-basierten Harzes und in der Abb. 5.11 am Beispiel aller Harze bei gleicher Aufheizrate (5,5 °C/min) dargestellt. Eine Verschiebung der Peakpositionen zu höheren Temperaturen mit Anstieg der Aufheizgeschwindigkeit ist deutlich erkennbar.

Das Reaktionsverhalten von MI_TC(L) weist jetzt schon eine abweichende Charakteristik im Vergleich zu den NMP_TC(I)- und GBLEP_ISO(I)-Harzen auf und deutet darauf hin, dass dieses Material sich von den anderen zwei unterscheidet (Abb. 5.11).

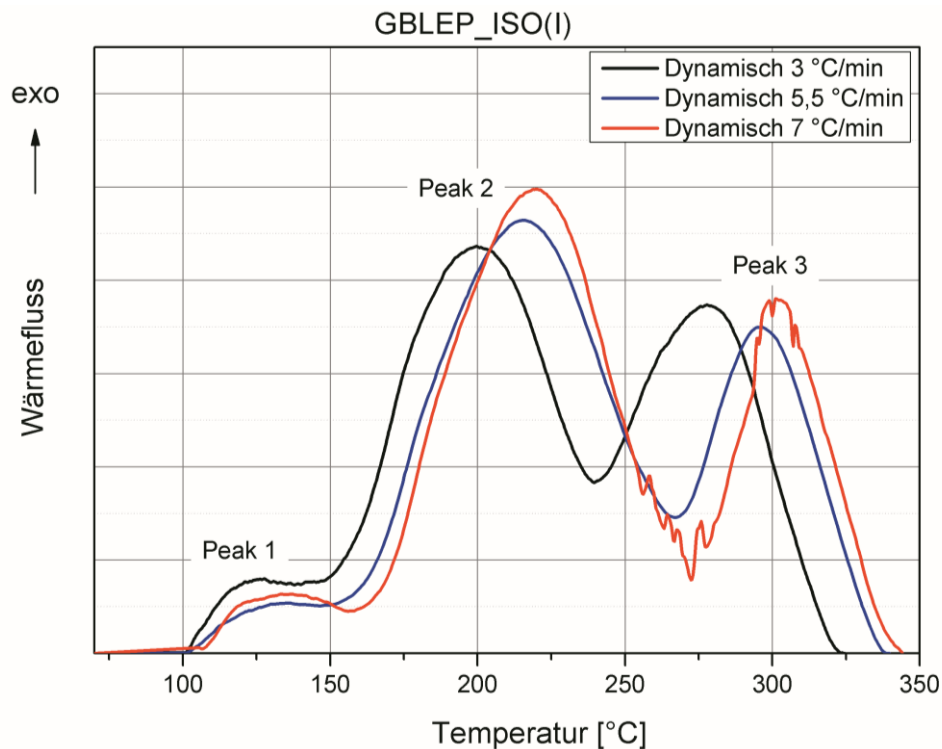


Abb. 5.10 Reaktionspeaks vom GBLEP-basierten PAI-Harz getestet in dynamischen DSC-Scans (HDT) mit drei unterschiedlichen Aufheizraten, d.h. 3 °C/min, 5,5 °C/min und 7 °C/min (Kurven wurden auf jeweiliges Probengewicht normiert und zur besseren Darstellung auf eine Basislinie verschoben)

Der erste Peak gehört zu der Aminoacylierung. Der zweite und der dritte Peak basieren auf der reinen Imidisierungsreaktion [107]. Die Aminoacylierung ist der Bildungsprozeß von Polyamidsäure und kann als die Vorstufe des Imidisierungsprozesses (erste Phase der Imidisierung) betrachtet werden. Das ist die nucleophile Additionsreaktion zwischen der Aminogruppe des Diamins und der Carbonyl-Gruppe des Anhydrids (Abb. 5.12).

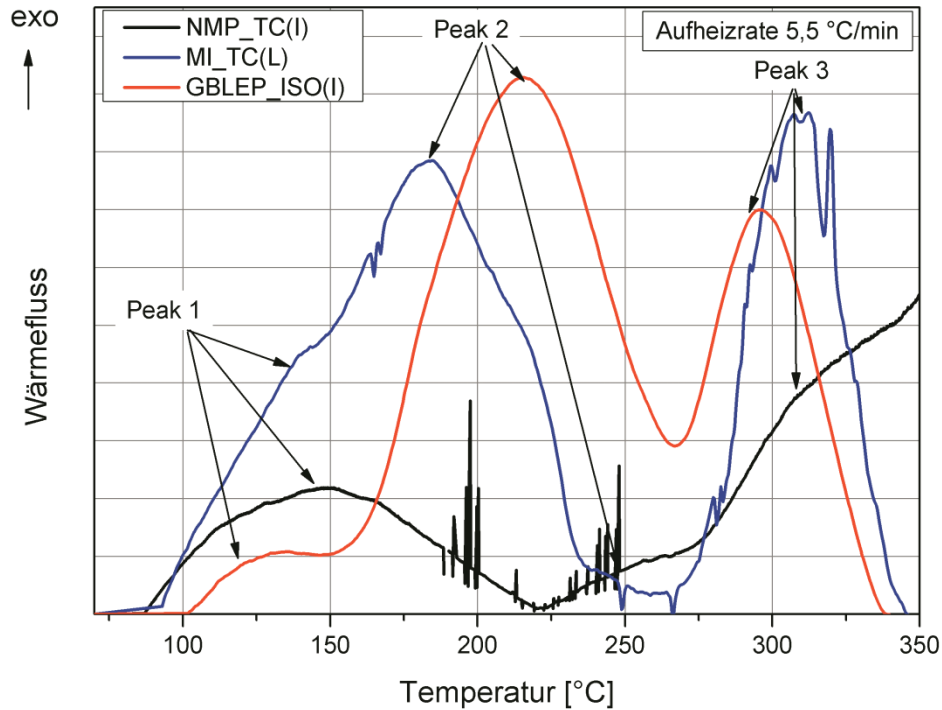


Abb. 5.11 Reaktionspeaks von allen drei untersuchten PAI-Harzen, getestet in dynamischen DSC-Scans (HDT) bei einer Aufheizrate von 5,5 °C/min (Kurven wurden auf jeweiliges Probengewicht normiert und auf eine Basislinie zur besseren Darstellung verschoben)

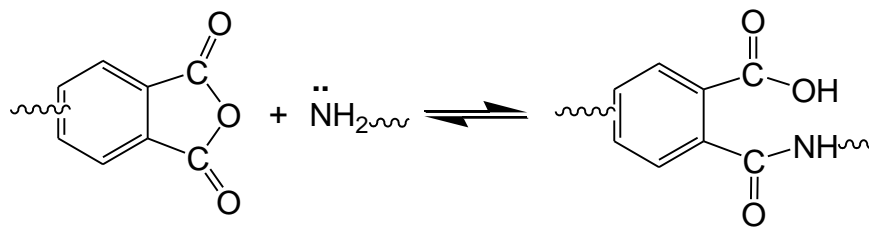


Abb. 5.12 Erste Phase der Imidisierung: Aminoacylierung (Vorstufe zur Imidisierung)

Weiterhin stellt die Imidisierung eine Bildung von zyklischen Imiden durch die Dehydrierung von vorher gebildeter Polyamidsäure dar [105, 107]. Dieser Prozess wird im Folgenden als die zweite Phase der Imidisierung oder als Cyclisierung bezeichnet (Abb. 5.13).

Die Imidisierungsreaktion verläuft nach Kreuz et. al. und Lauver in zwei Stufen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit: die erste Stufe ist schneller, die zweite ist langsamer

[107, 108]. Der Grund für diese zweistufige Reaktion liegt in der räumlichen chemischen Struktur der Polyamidsäure. Die Amidgruppen der Polyamidsäure können in Form von zwei Konformeren existieren, die in der Abb. 5.14 dargestellt sind. Die Konformation (a) cyclisiert schneller als die Konformation (b) [107, 108].

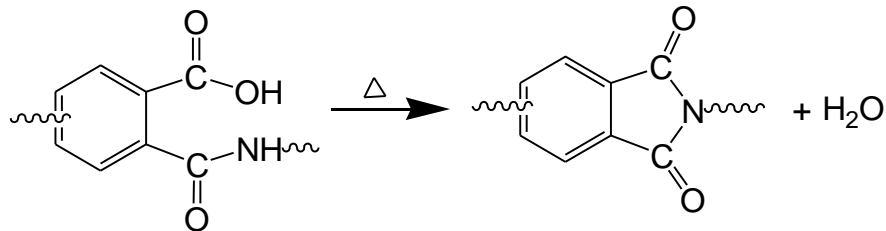


Abb. 5.13 Zweite Phase der Imidisierung: Bildung von zyklischen Imiden, sog. Cyclisierung

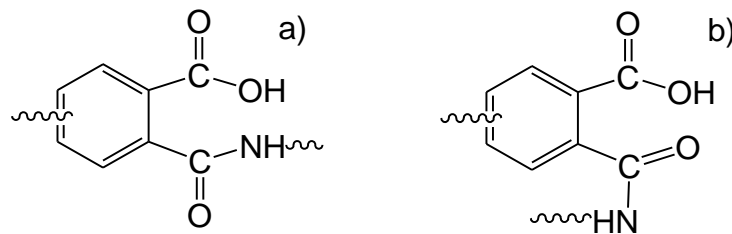


Abb. 5.14 Räumliche chemische Struktur der Polyamidsäure (zwei Konformationen sind möglich)

5.4.3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie der Aushärtereaktion

Da die Verschiebungen der Reaktionspeaks bei den unterschiedlichen Aufheizraten der Abhängigkeit nach Arrhenius folgen (Abb. 5.15), konnte für die Berechnung der Aktivierungsenergie die Flynn-Wall-Ozawa-Gleichung verwendet werden. Tabelle 5.4 stellt die Aktivierungsenergie der Aushärtereaktion für die drei, während der Aushärtung laufenden Hauptreaktionen dar.

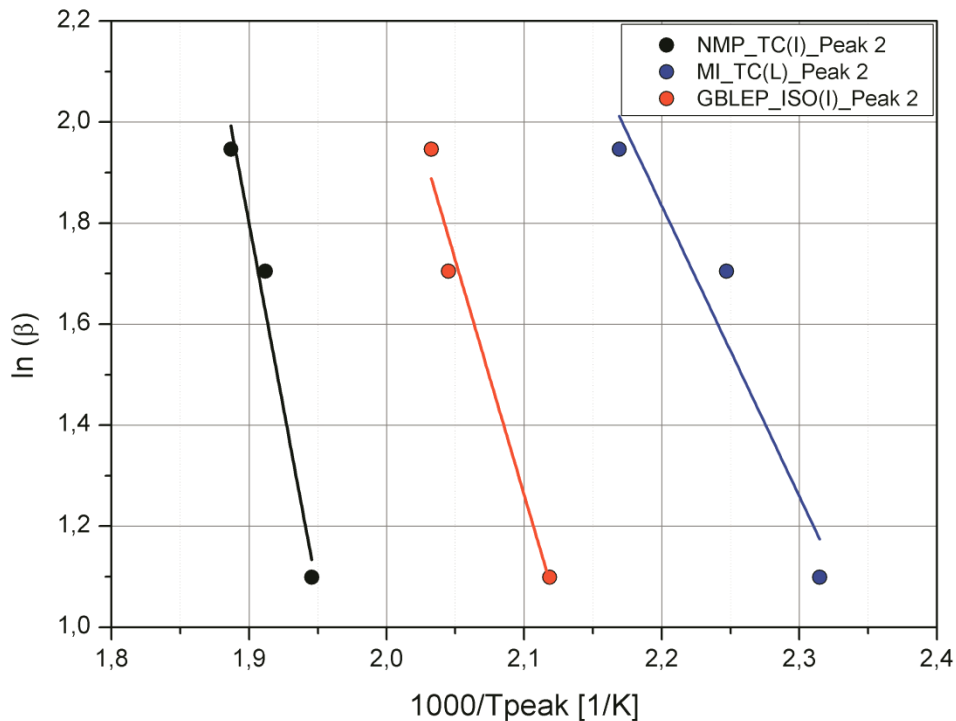


Abb. 5.15 Arrhenius-Plots für Peak 2 der drei ausgewählten PAI-Harzsysteme

Tabelle 5.4 Aktivierungsenergie und entsprechende Peakpositionen für dynamische Scans bei 5,5 °C/min

	Peak 1		Peak 2		Peak 3	
	E _{a1} kJ/mol	T _{peak1} °C	E _{a2} kJ/mol	T _{peak2} °C	E _{a3} kJ/mol	T _{peak3} °C
NMP_TC(I)	85	145	116	250	80	309
MI_TC(L)	31	124	45	172	57	296
GBLEP_ISO(I)	126	132	73	216	87	296

Die Ergebnisse zeigen, dass der erste Reaktionspeak bei allen Systemen im Bereich von 124 - 145 °C liegt. Die Aktivierungsenergie ist beim MI-basierten System deutlich niedriger im Vergleich zu den anderen zwei PAI-Harzen. Die niedrige Aktivierungsenergie bei MI_TC(L)-System ist mit dem katalytischen Effekt von 1-Methylimidazol zu erklären. 1-Methylimidazol zählt zu der Gruppe der tertiären Amine. Dieses Lösungsmittel ist bekannt für seine katalytische Wirkung unter anderem auf nucleophile Reaktionen in Säurebedingungen [107, 109 - 111]. Die Aminoacylierung

findet in Säurebedingungen mit Abspaltung vom Wasser statt. Das Wasser kann als Nukleophil-Agent (d.h. Elektronen-Donor) dienen [112] und somit die Wirkung von 1-Methylimidazol intensivieren. Zusätzlich wird die Reaktionsgeschwindigkeit vom basischen Charakter des Lösungsmittels beeinflusst. Je höher der pH-Wert, desto schneller wird die Reaktion zwischen Diamin und Anhydrid verlaufen [106, 113]. Es existiert eine direkte Korrelation zwischen Basizität und Nucleophilie, wobei mit zunehmender Basizität die Nucleophilie ansteigt [114]. Beim direkten Vergleich der Basizität der drei Lösungsmittel (Tabelle 5.5) wird ersichtlich, dass 1-Methylimidazol die höchsten pH-Werte aufweist [115 - 117]. Die hohe Basizität bei MI ist ein Zeichen dafür, dass eine der chemischen Gruppen von MI als Elektronendonator bzw. Protonenakzeptor dienen kann [114]. Das bedeutet, dass 1-Methylimidazol thermodynamisch etwas besser zur Imidisierung von PAI passen würde im Vergleich zu den anderen zwei Lösungsmitteln.

Tabelle 5.5 Basizität von N-methyl-2-pyrrolidon, 1-Methylimidazol und gamma-Butyrolacton [115 - 117].

	pH-Wert
N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP)	7,7 - 8,0
1-Methylimidazol (MI)	9,5 - 10,5
gamma-Butyrolacton (GBL)	7,0 - 8,0

Für das GBLEP-haltige PAI-Harz liegen die Werte der Aktivierungsenergie der Aminoacylierung mit 126 kJ/mol am höchsten. Diese hohe Aktivierungsenergie in der ersten Phase der Imidisierung ist auf das blockierte Isocyanat zurückzuführen. Das ist das einzige Harz, basiert auf Isocyanat, dessen Deblockierung (Deblockierungsreaktion von ϵ -Caprolactam) erst im Temperaturbereich zwischen 130 °C und 170 °C stattfindet [68, 69].

Der zweite Reaktionspeak, d.h. die erste Stufe der zweiten Phase der Imidisierung, verläuft beim MI-basierten System wieder mit der niedrigsten Aktivierungsenergie (ca. 45 kJ/mol). Die Cyclisierung fängt beim MI_TC(L), wegen des katalytischen Effekts vom Lösungsmittel, schon um ca. 40 – 70 °C früher an, im Vergleich zu den anderen

zwei PAI-Systemen. Am spätesten, erst bei ca. 250 °C, beginnt die Cyclisierungsreaktion beim NMP-basierten Harz. Das erklärt auch den unvollständigen Verlauf der Imidisierung in den dynamischen Scans beim NMP_TC(I) (Abb. 5.11) bei einer Reaktionsgeschwindigkeit von 5,5 °C/min (für 7 °C/min wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet). Es ist ersichtlich, dass das NMP_TC(I)-PAI mit ca. 116 kJ/mol die höchste Aktivierungsenergie in dieser Reaktionsphase im Vergleich zu den anderen zwei Systemen benötigt. Diese Aktivierungsenergie liegt jedoch in, für dieses System, typischen Grenzen. Ein ähnlicher E_a -Wert (ca. 96 kJ/mol) wurde für die erste Cyclisierungsreaktion auch von anderen Autoren berechnet [107]. Die Aktivierungsenergie bei GBLEP-System liegt mit ca. 73 kJ/mol im Vergleich etwas niedriger, was auf die Epoxidharzvernetzung zurückzuführen ist, dessen E_a -Wert im Bereich von 60 - 70 kJ/mol liegt [48, 118].

Der dritte Peak befindet sich für alle getesteten Harze im ungefähr gleichen Bereich (296 - 306 °C), wobei MI_TC(L)-System wieder die niedrigste Aktivierungsenergie aufweist (ca. 57 kJ/mol).

Zusammenfassend gilt, dass der Imidisierungsprozeß von PAI am schnellsten in Anwesenheit von 1-Methylimidazol verläuft. Dieses Lösungsmittel postuliert die niedrigsten Aktivierungsenergien sowohl bei der Aminoacylierung als auch bei der Cyclisierung. Diese Effekte kommen wegen der katalytischen Eigenschaften von 1-Methylimidazol zustande. Besonders wichtig ist, dass der Anfang der Cyclisierungsreaktion in Anwesenheit von MI bei einer signifikant niedrigeren Temperatur startet im Vergleich zu den anderen zwei PAI-Systemen, was einen erheblichen Einfluss auf den Umsatz und damit auch auf die finalen Eigenschaften von PAI haben kann.

5.4.3.3 Kinetik der isothermen Aushärtereaktion

In einem nächsten Schritt wurden auch die Aufheizstufen der Aushärteprogrammen 1 (215 °C), 2 (240 °C) und 3 (270 °C) (Tabelle 4.6) in DSC-Untersuchungen mit reaktiven Mischungen reproduziert. Mit deren Hilfe wurde der Umsatz für jedes Harzsystem bei jedem Aushärteprogramm als Funktion der Zeit dargestellt.

Bei diesen Messungen wurde die totale Reaktionsenthalpie immer von den jeweiligen dynamischen Scans entnommen, weil dort die Hauptreaktion stattfindet. Die Restenthalpie kann in diesem Fall nicht eindeutig bestimmt werden, da bei PAI-Systemen eine Nachhärtung immer wieder stattfindet, bis das System „komplett“ imidisiert. Die Restenthalpie wurde aus diesem Grund in der Darstellung des Umsatzes nicht berücksichtigt.

Die Gesamtreaktionsenthalpie wurde als Mittelwert aus den drei Werten der dynamischen Scans (bei 3 °C/min; 5,5 °C/min und 7 °C/min) berechnet. Nur beim NMP_TC(I)-System wurde sie von dem Scan mit Aufheizrate 3 °C/min entnommen. Bei Aufheizraten 5,5 °C/min (bzw. 7 °C/min) ist der letzte Reaktionspeak bei diesem Harz unvollständig (Abb. 5.16).

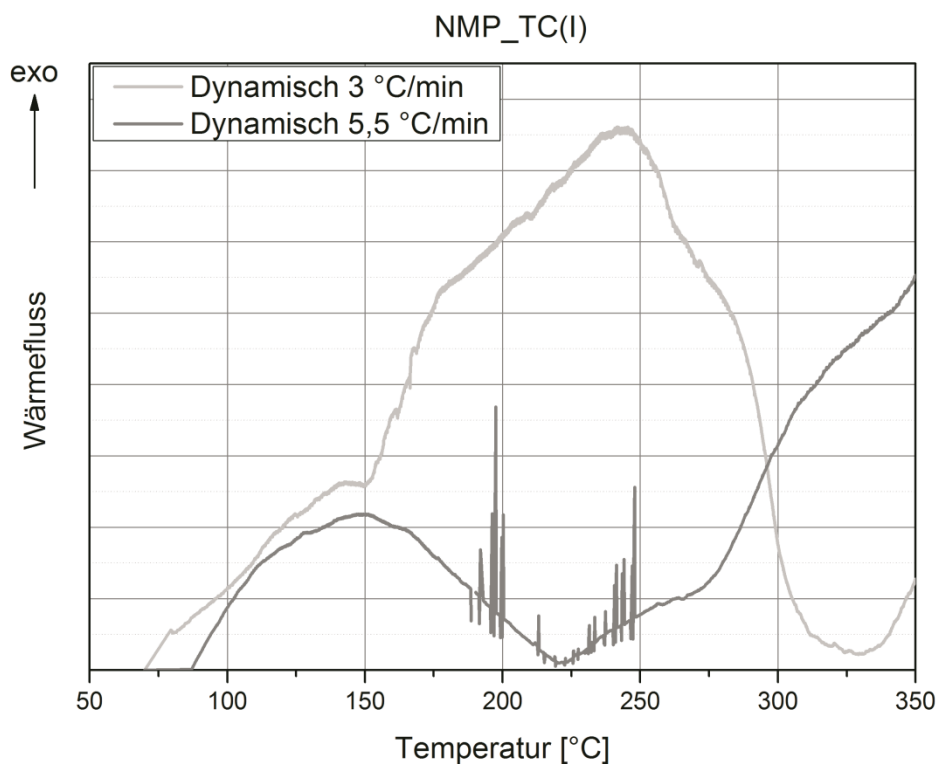


Abb. 5.16 Dynamische Scans (HDT) mit unterschiedlichen Aufheizraten des NMP_TC(I) – Reaktionssystems (Kurven wurden auf jeweiliges Probengewicht normiert und zur besseren Darstellung auf eine Basislinie verschoben)

Die thermischen Aushärteprogramme (Programm 1, 2, 3, Tabelle 4.6) bestehen aus jeweils zwei dynamischen und zwei isothermen Stufen. Abb. 5.17 zeigt am Beispiel des NMP_TC(I)-Harzsystems die zwei isothermen Stufen der drei Aushärteprogramme. Die zweiten isothermen Stufen von Programm 2 (240 °C) und Programm 3 (270 °C) beginnen im Vergleich zu Programm 1 (215 °C) mit zehn Minuten Verspätung an, weil bei diesen die zweite dynamische Stufe im Aushärteprogramm über zehn Minuten länger verläuft (Tabelle 4.6).

Die erreichten Umsätze bei den verschiedenen Harzsystemen und Aushärtetemperaturen sind in den Abb. 5.18, Abb. 5.19 und Abb. 5.20 zusammengefasst. In den Grafiken wird zum Vergleich auch der jeweilige dynamische Scan bei 5,5 °C/min (Versuchstemperaturbereich 70 °C – 350 °C) berücksichtigt, weil die erste dynamische Stufe bei allen Aushärteprogrammen mit 5,5 °C/min verläuft.

Eine Gegenüberstellung der erreichten Umsätze bei den verschiedenen Harzsystemen und Aushärtetemperaturen stellt Tabelle 5.6 dar.

Das NMP_TC(I)-Harz weist unabhängig von Aushärteprogramm im Vergleich zu den anderen zwei Harzen den niedrigsten Umsatz auf. Nach der ersten dynamischen (70 °C - 180 °C) und der ersten isothermen Stufe (20 min. 180 °C) zeigen die NMP- und GBLEP-basierten Systemen einen ähnlichen Umsatz auf, der bei ca. 18 - 22 % liegt. Im Gegensatz dazu liegt der Umsatz bei dem MI-basierten System zu diesem Zeitpunkt schon bei ca. 51 % (im Mittelwert). Nach der isothermen Stufe bei 215 °C weist das MI-basierte Harzsystem mit ca. 74 % einen um über drei Mal höheren Umsatz im Vergleich zum NMP-haltigen System und einen um ca. 1,5 Mal höheren Umsatz im Vergleich zum GBLEP-PAI auf. Nach der Aushärtung bei 240 °C sind die Umsätze der MI_TC(L)- und GBLEP_ISO(I)-Harze vergleichbar. Der Umsatz für das NMP-haltige System bei der gleichen Temperatur liegt mit einem Wert von 29 % um fast drei Mal niedriger. Nach der isothermen Stufe bei 270 °C weist mit einem Wert von über 99 % wieder das MI-basierte System den höchsten Umsatz auf. Gefolgt wird dieses Harzsystem von dem GBLEP-System mit ca. 92 %. Den niedrigsten Gesamtumsatz bei 270 °C liefert das NMP-basierte System - ca. 41 %.

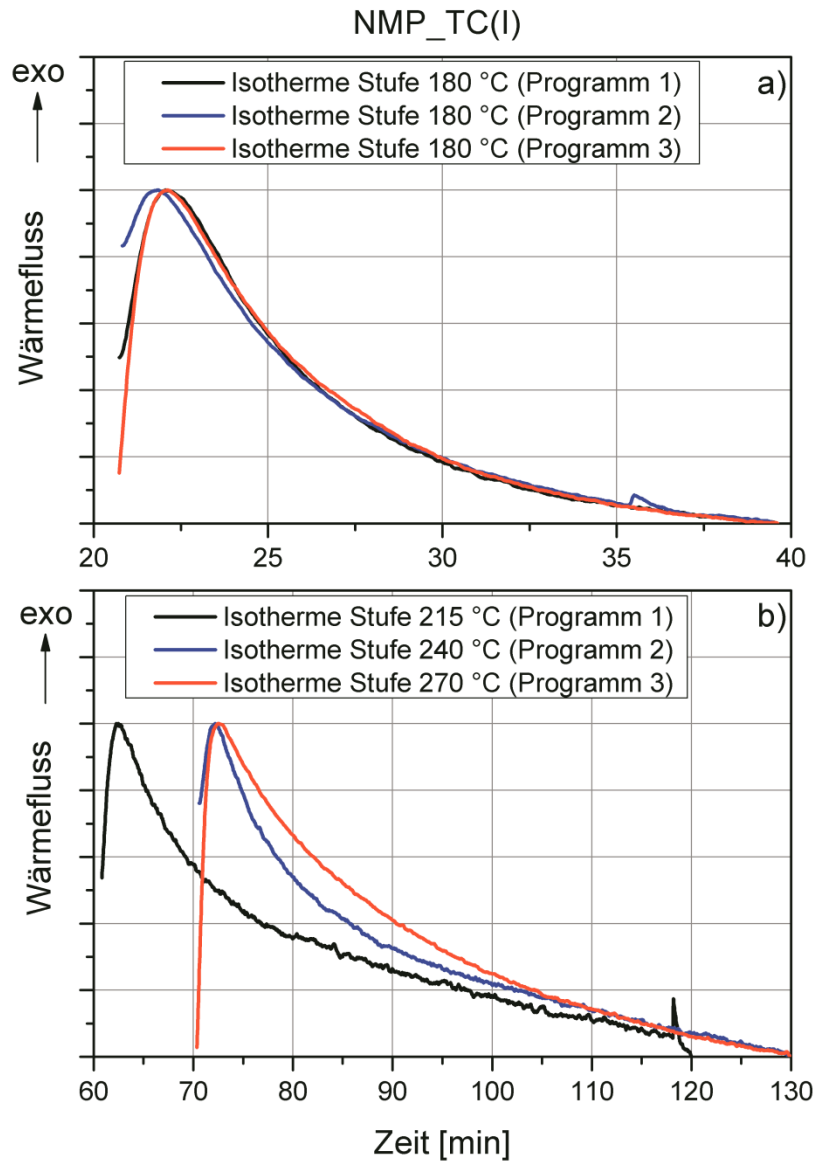


Abb. 5.17 Harzsystem NMP_TC(I) (HDT), a) die ersten isothermen Stufen der drei verwendeten Aushärteprogrammen; b) die isothermen Endstufen der drei verwendeten Aushärteprogrammen (Kurven wurden auf jeweiliges Probengewicht normiert und zur besseren Darstellung auf eine Basislinie verschoben)

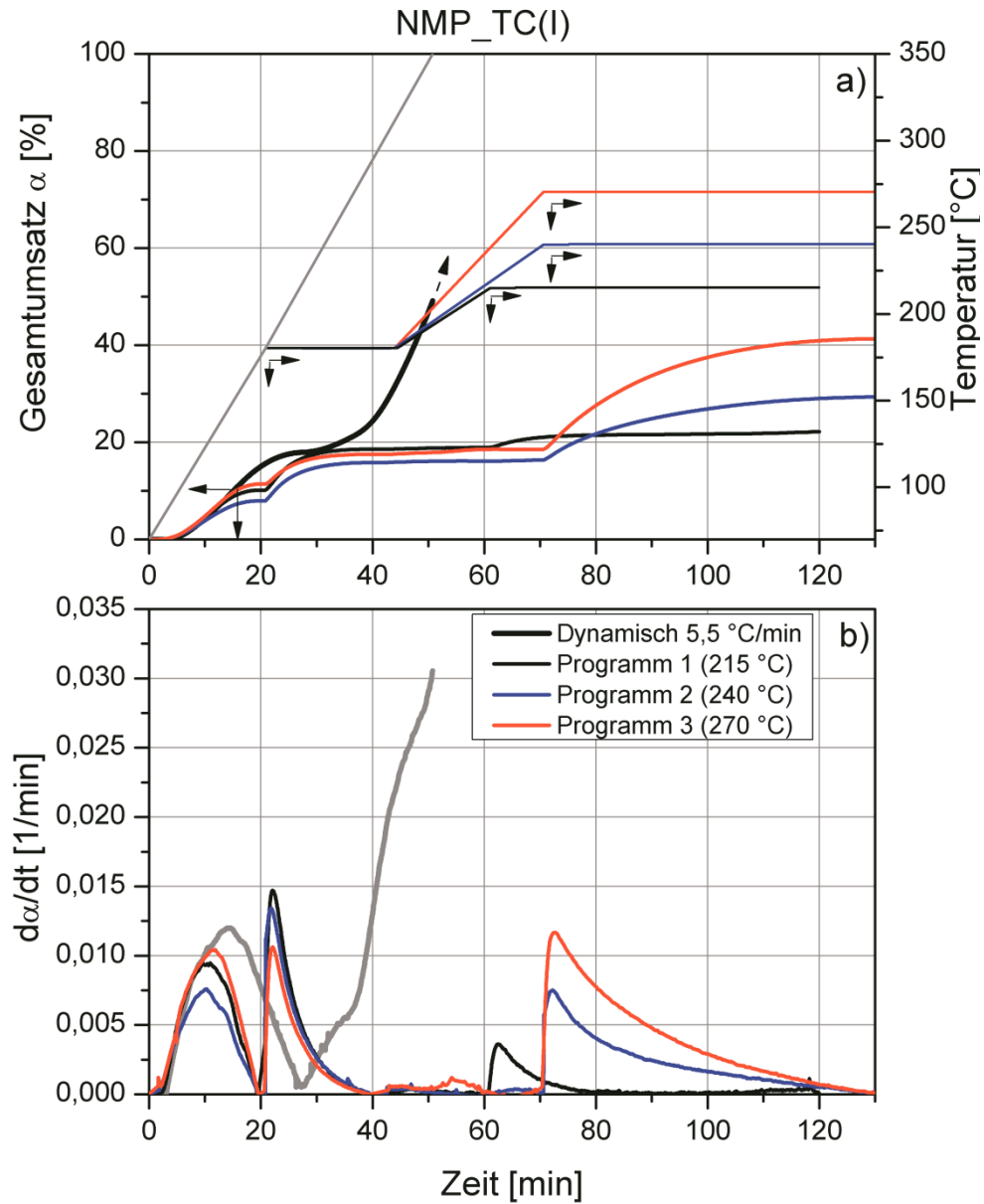


Abb. 5.18 Isotherme Aushärtekinetik (HDT) von NMP_TC(I)-System: a) Verlauf des Umsatzes als Funktion der Zeit und Temperatur, b) Reaktionsrate des Umsatzverlaufs als Funktion der Zeit

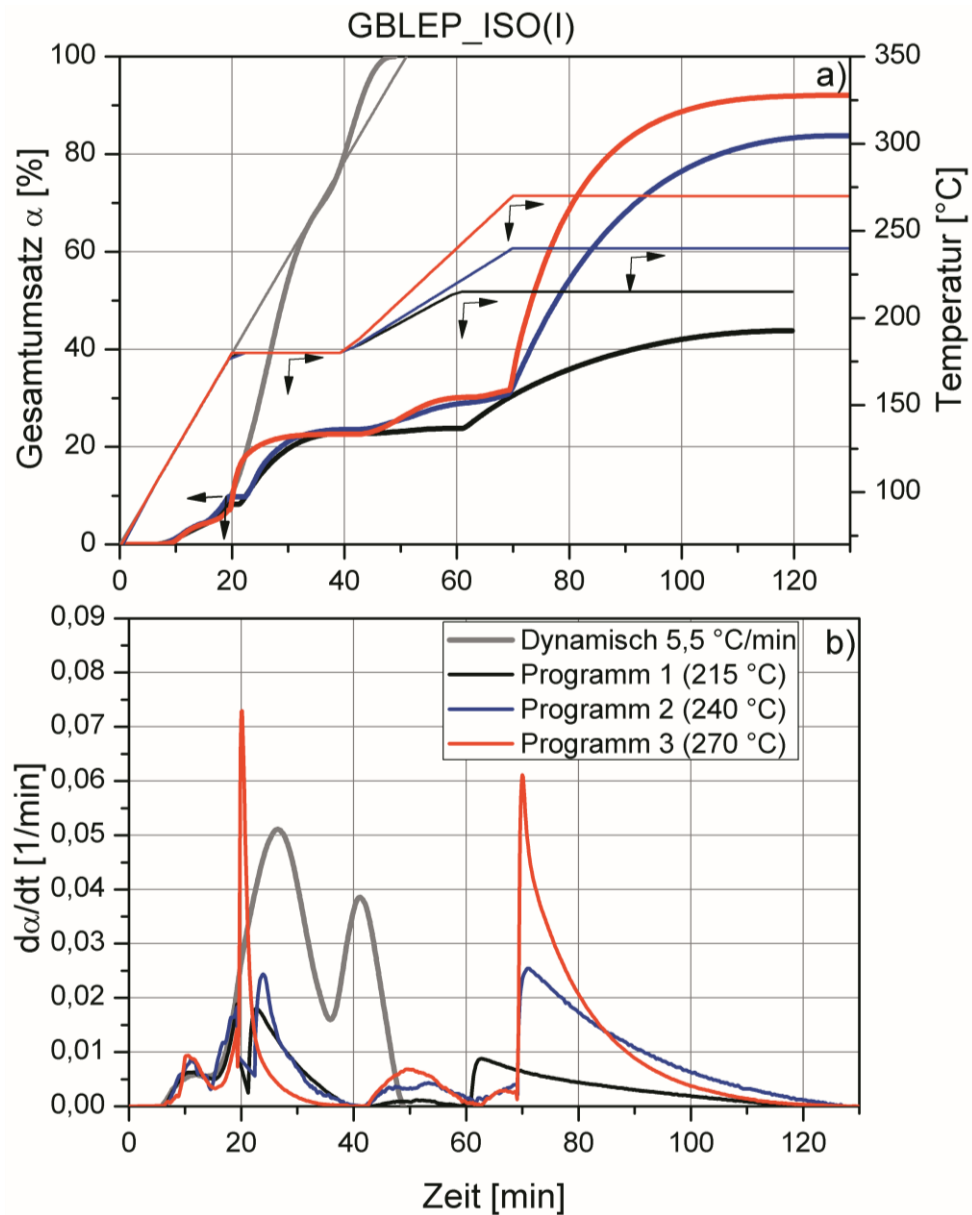


Abb. 5.19 Isotherme Aushärtekinetik (HDT) von GBLEP_ISO(I)-System: a) Verlauf des Umsatzes als Funktion der Zeit und Temperatur, b) Reaktionsrate des Umsatzverlaufs als Funktion der Zeit

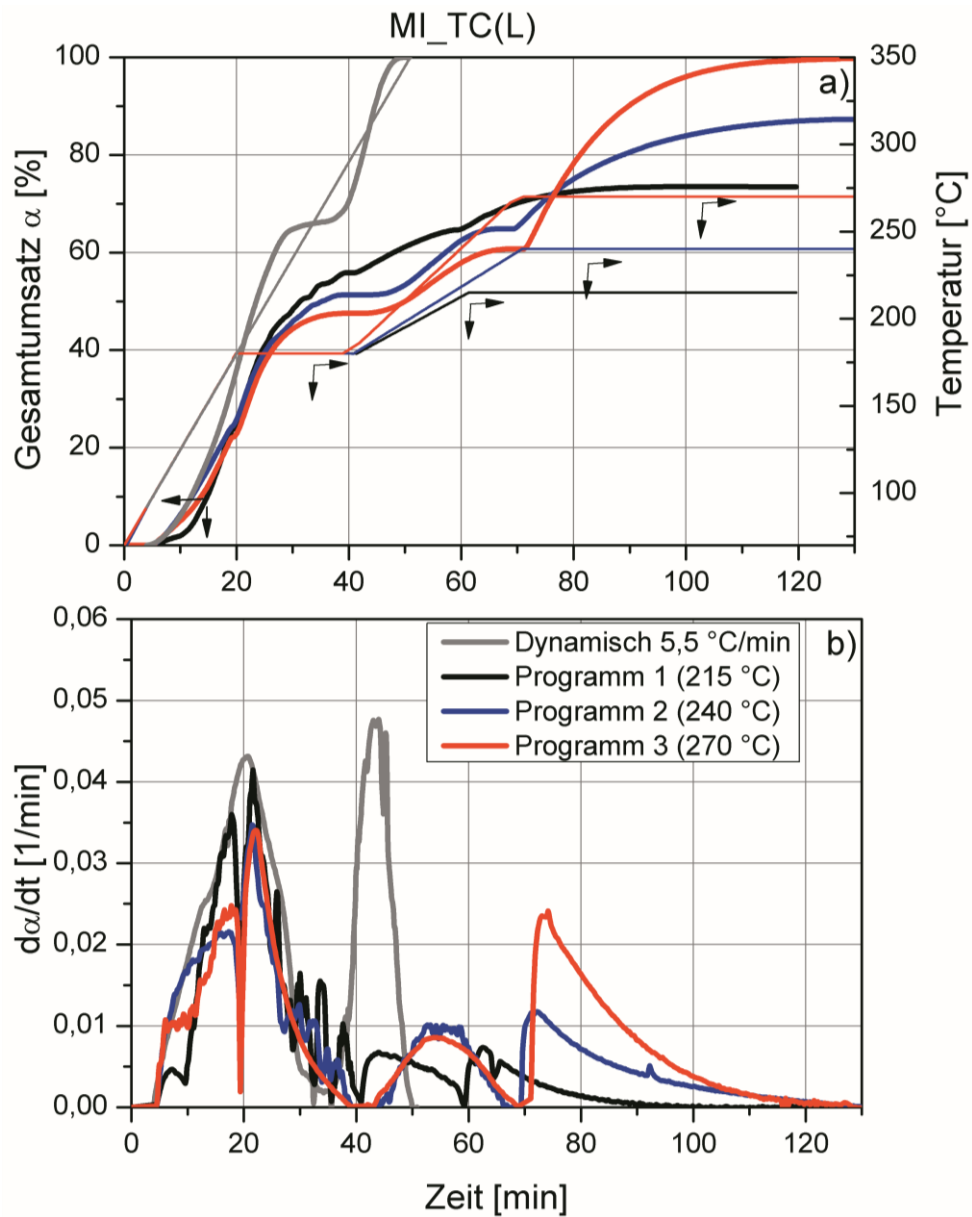


Abb. 5.20 Isotherme Aushärtekinetik (HDT) von MI_TC(L)-System: a) Verlauf des Umsatzes als Funktion der Zeit und Temperatur, b) Reaktionsrate des Umsatzverlaufs als Funktion der Zeit

Tabelle 5.6 Umsatzwerte (Anteile vom Gesamtumsatz) nach verschiedenen Stufen der jeweiligen Aushärteprogrammen

	Aushärtestufe vom jeweiligen Programm	Anteil vom Gesamtumsatz %		
		Dynamisch I	Isotherm I	Isotherm II
Harzsystem		70 -180 °C mit 5,5 °C/min	20 min 180 °C	60 min 215/240/270 °C
NMP_TC(I)	Programm 1 (215 °C)	8,8	18,4	22,2
	Programm 2 (240 °C)	7,0	15,6	29,3
	Programm 3 (270 °C)	9,6	17,4	41,3
GBLEP_ISO(I)	Programm 1 (215 °C)	8,3	22,8	43,8
	Programm 2 (240 °C)	9,8	23,6	83,8
	Programm 3 (270 °C)	9,2	22,6	92,1
MI_TC(L)	Programm 1 (215 °C)	24,9	55,8	73,5
	Programm 2 (240 °C)	25,8	51,3	87,3
	Programm 3 (270 °C)	22,9	47,5	99,7

Die Reaktionsrate des Umsatzverlaufes des MI_TC(L)-Systems (Abb. 5.20-b) zeigt, dass beim Reaktionsstart die Polymerisation in Anwesenheit von 1-Methylimidazol ein bisschen früher anfängt und deutlich schneller verläuft im Vergleich zu den GBLEP- und NMP-basierten Systemen (Abb. 5.18-b bzw. 5.19-b). Außerdem verlaufen beim MI-basierten System die erste und die zweite Cyclisierungsreaktion mit gleicher Geschwindigkeit (Abb. 5.20-b). Im Gegensatz dazu verläuft die zweite Cyclisierungsreaktion bei GBLEP-haltigem Harz (Abb. 5.19-b) etwas später im Vergleich zur ersten. Beim NMP-haltigen Harz (Abb. 5.18-b) reicht vermutlich die Temperatur bzw. die Zeitdauer nicht, damit die zweite Cyclisierungsreaktion vollständig erfolgt, was auch den niedrigsten Umsatz dieses Harzes erklärt. Wie schon früher dargestellt, ist es bekannt, dass die erste Cyclisierungsreaktion bei niedrigeren Temperaturen verläuft als die zweite. Das ist mit unterschiedlicher Entropie (bzw. Freiheit der reaktiven Gruppen) in den verschiedenen PAI-Harzen in Anwesenheit der unterschiedlichen Lösungsmittel

verbunden [105, 107]. Die zweite Reaktion läuft zum einen wegen des schon erwähnten Konformationsunterschieds mancher Amidgruppen der Polyamidsäure, und zum anderen wegen sterischer Behinderung der funktionellen Gruppen infolge Netzwerkwachstums bei höheren Temperaturen ab [107].

Das NMP_TC(I)-System weist den niedrigsten Umsatz auf. Sowohl die erste als auch die zweite Reaktion bei diesem System charakterisieren sich durch weniger ausgeprägte Peaks bzw. Unvollständigkeit im Vergleich zu den anderen zwei Harzsystemen. NMP scheint sich in der Polymerisationsreaktion nicht zu beteiligen und die Polymerisation auch nicht zu begünstigen. Bei den Lösungsmitteln GBL und MI kann das dagegen nicht ausgeschlossen werden.

Eine weitere Erklärung für den hohen Umsatz bei dem MI_TC(L)-System, besonders am Anfang des Reaktionsverlaufes, ist, dass dieses Harz mit keinen Additiven behandelt wurde. Es ist bekannt, dass die Mischung von tertiären Aminen und Polyamidimid-Harz instabil ist [107] und eine Reaktion wegen der oben genannten Gründen schon relativ schnell bei Raumtemperatur stattfinden kann. Deswegen wurde dieses Harz für alle hier erläuterten Untersuchungen stets frisch vor den Untersuchungen vorbereitet.

Interessant ist, dass bei den reinen Lösungsmitteln 1-Methylimidazol und gamma-Butyrolacton Reaktionspeaks festgestellt wurden (Abb. 5.21, Abb. 5.22).

Der Reaktionspeak von MI ist vermutlich auf eine Oxidationsreaktion zurückzuführen. 1-Methylimidazol kann in Anwesenheit von H_2O_2 schon bei Raumtemperatur oxidieren [119]. Bei erhöhten Temperaturen, unter Druck und in Anwesenheit von Wasser kann H_2O_2 leicht vom Wasser (H_2O) und vom Sauerstoff (O_2) der Luft gebildet werden. Eine Oxidation von MI ist daher in diesem Fall sehr wahrscheinlich.

Der Reaktionspeak von GBL ist vermutlich mit einer Ringöffnung der zyklischen GBL-Struktur verbunden. Solange der zyklische Ring von GBL unter Normaldruck ziemlich stabil bleibt [120], passiert die Ringöffnung und somit die Polymerisation vom GBL unter hohen Drücken relativ problemlos [121].

Diese Reaktionpeaks passieren jedoch erst bei erhöhten Temperaturen (ca. 200 °C bei GBL und ca. 260 °C bei MI), was darauf hindeutet, dass ein Polymerisieren vom Lösungsmittel selbst eher unwahrscheinlich einen Einfluß auf ein in realen Bedingungen aushärtendes Harzsystem haben kann. In realen Bedingungen verflüchtigt sich das Lösungsmittel bevor diese Temperaturen erreicht werden (Abb. 5.2 - Abb. 5.4). Diese Tatsache schließt jedoch nicht aus, dass GBL bzw. MI in der Anfangsphase des Polymerisationsprozesses (solange sie noch im Harzsystem vorhanden sind) die chemische Struktur von PAI beeinflussen können. Bei reinem N-methyl-2-pyrrolidon wurden solche Erscheinungen nicht beobachtet (Abb. 5.23).

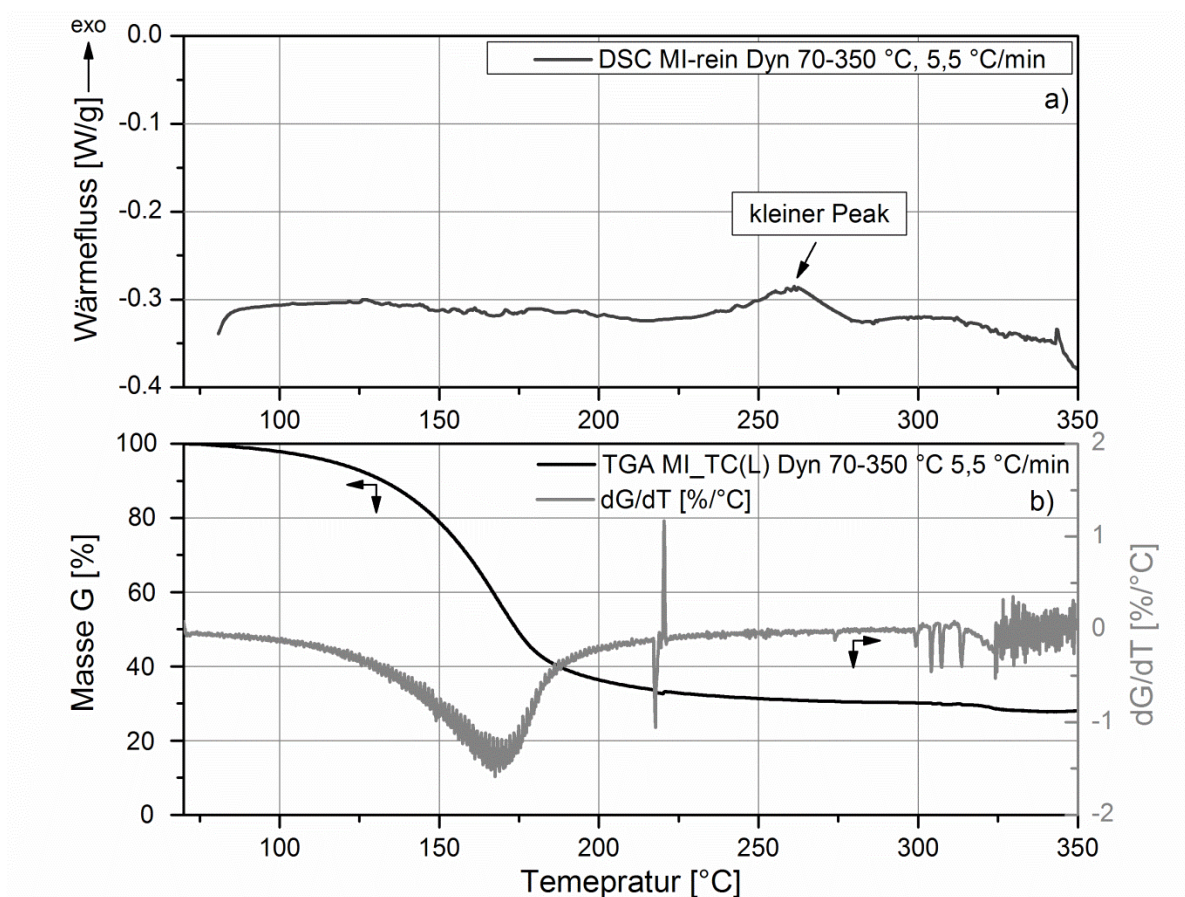


Abb. 5.21 DSC (HDT)- und TGA-Analysen von reinem 1-Methylimidazol

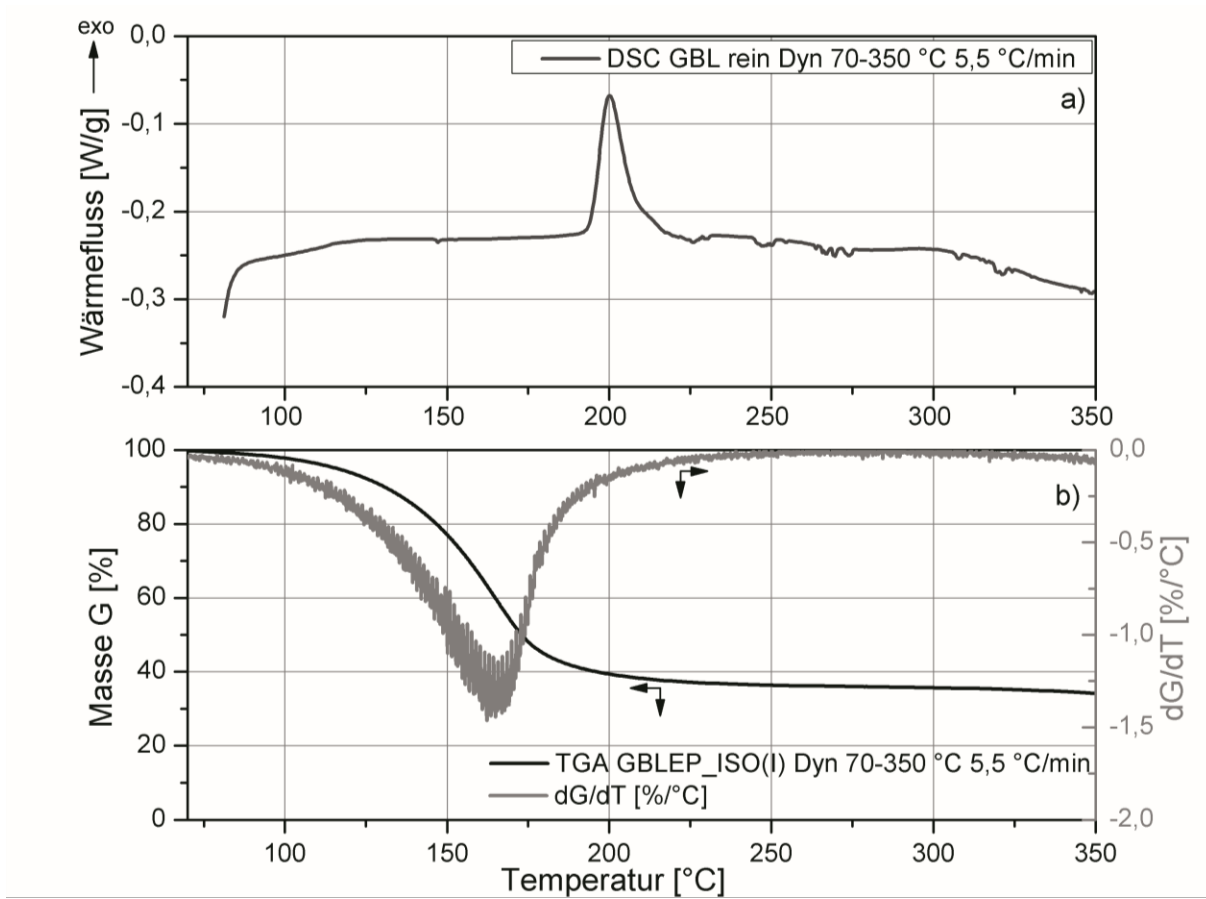


Abb. 5.22 DSC (HDT)- und TGA-Analysen vom reinen gamma-Butyrolacton

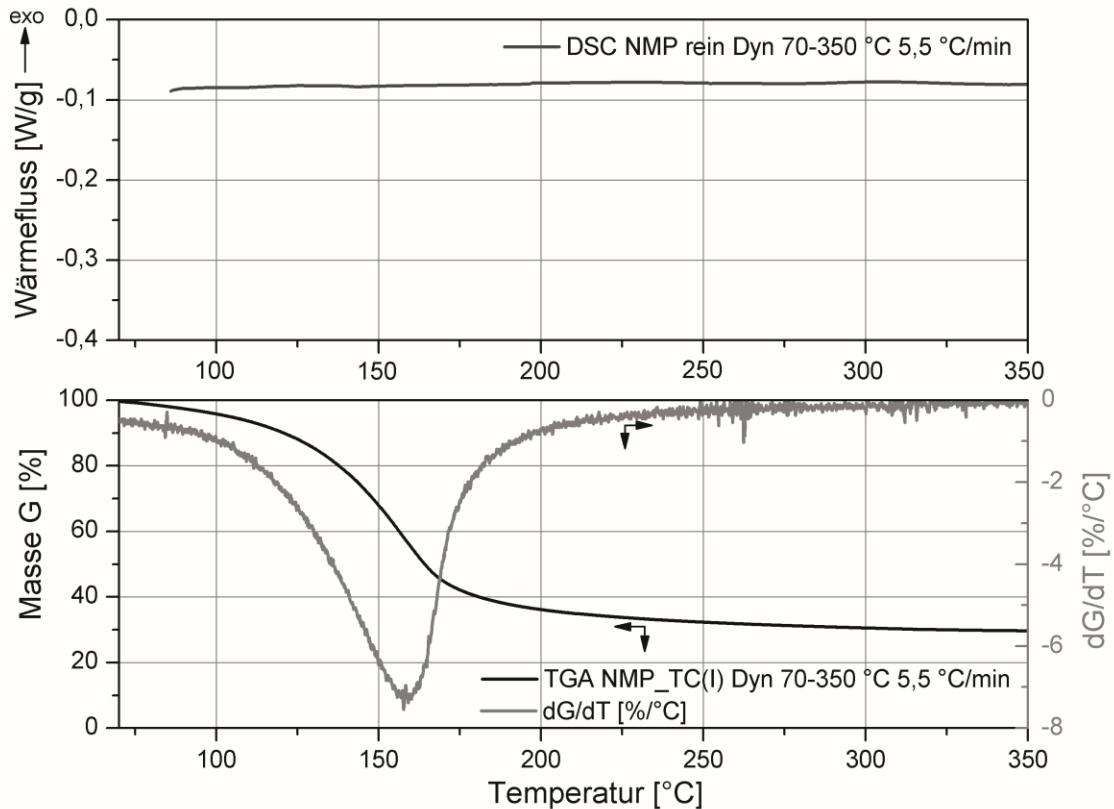


Abb. 5.23 DSC (HDT)- und TGA-Analysen vom reinen N-Methyl-2-pyrrolidon

5.4.3.4 Berechnung des Umsatzes in realen Bedingungen nach Di Benedetto

Die Berechnung des Umsatzes ist mittels DSC-Untersuchungen in Standard-Aluminium-Tiegeln kaum möglich. Deswegen wurde hier zur Berechnung des Umsatzes α ($0 \leq \alpha \leq 1$) unter realen Bedingungen die Di Benedetto-Gleichung verwendet, welche den Umsatz als Funktion des Glasübergangs beschreibt. Die Di Benedetto-Gleichung berücksichtigt die Glasübergangstemperatur des unvernetzten Harzes ($T_{g,\min}$), die Glasübergangstemperatur nach gewünschter Aushärtung (T_g) und die Glasübergangstemperatur nach vollständiger Aushärtung ($T_{g,\max}$). Sie lautet [122]:

$$\frac{T_g - T_{g,\min}}{T_{g,\max} - T_{g,\min}} = \frac{\lambda \alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha} \quad 5.1$$

Für die Konstante λ gilt der Zusammenhang [123, 124]:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{T_{g,max}}{T_{g,min}} \quad 5.2$$

Hier wurde $T_{g,min}$ mittels DSC-Analyse bestimmt. Die Glasübergangstemperatur des vollständig vernetzten Systems $T_{g,max}$ wurde aus den DMTA-Untersuchungen entnommen. Die berechneten Umsätze für die drei Harzsysteme liegen in der Tabelle 5.7 vor.

Tabelle 5.7 Umsatz in realen Bedingungen nach Di Benedetto ($\alpha_{max} = 1$). Berechnungen in SI-Basisinheiten.

Aushärteprogramm	NMP_TC(I)			MI_TC(L)			GBLEP_ISO(I)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
$T_{g,min}$ °C	-101			-121			-108		
$T_{g,max}$ °C	341			351			361		
T_g °C	167	206	225	215	225	235	193	215	220
λ	0,28			0,24			0,26		
Gesamtumsatz α	0,85	0,89	0,91	0,91	0,92	0,93	0,87	0,89	0,90

Der berechnete Gesamtumsatz unter realen Bedingungen ist für alle drei Systeme unabhängig von der Endaushärtetemperatur (215 °C, 240 °C oder 270 °C) gleich und liegt im Bereich von 85 - 93 %. Damit hierzu weitere Aussagen gemacht werden können, müssen zuerst die viskoelastischen Eigenschaften und die Vernetzungsdichten der drei PAI-Harze verglichen werden.

5.4.4 Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften

In den nachstehenden Grafiken werden Speichermodul und Verlustfaktor (sog. Dämpfung) als Funktion der Temperatur für NMP_TC(I), GBLEP_TC(I) und MI_TC(L) dargestellt. Nach einer einstündigen Aushärtung mit den Aushärteprogrammen 1, 2 und 3 und nachfolgende mehrfache Aufheizung während der DMTA-Analyse erreichen alle Systeme den gummi-elastischen Bereich, in dem der E' -

Modul konstant bleibt (sog. Plateaubereich bzw. viskoelastischer Bereich). Danach ist eine deutliche Steigerung in dem Speichermodul-Messkurve zu erkennen (Abb. 5.24-a, Abb. 5.26-a, Abb. 5.28-a). Diese entspricht einer Nachhärtereaktion, die gleich nach dem Erreichen des viskoelastischen Bereichs (E'_{plateau}) beginnt. Dass auch eine Aushärtung von 20 Stunden bei 290 °C (Aushärteprogramm 4 – Tabelle 4.6) nicht genügt, um die vollständige Vernetzung bei allen untersuchten PAI-Harzen zu bekommen, hat die Weiterverschiebung des Speichermoduls, bzw. des Dämpfungspeaks, zu höheren Temperaturen gezeigt (Abb. 5.25, Abb. 5.27, Abb. 5.29). Aus diesem Grund wurden die, mit Programm 4 ausgehärteten Proben mehrmals in der DMTA über den gesamten Temperaturbereich getestet, bis eine Verschiebung von weniger als 1 °C in der Glasübergangtemperatur zustande kam. Somit wurde eine „quasi-vollständige“ Vernetzung erreicht, mit deren Daten ermöglicht wurde die Vernetzungsdichte zu ermitteln.

5.4.4.1 Das Harzsystem NMP_TC(I)

Beim Harzsystem NMP_TC(I) wurde eine Verschiebung von weniger als 1 °C in der Glasübergangtemperatur nach dem zwanzigsten Scan erreicht. Der 21-ste Scan wurde daher bis 450 °C gefahren. Dabei konnte ein E'_{plateau} -Wert von ca. 673 MPa festgestellt werden. Die Temperatur T_{plateau} beim E'_{plateau} liegt bei ca. 430 °C. Mit diesen Werten wurde im weiteren Verlauf die Vernetzungsdichte dieses Systems berechnet.

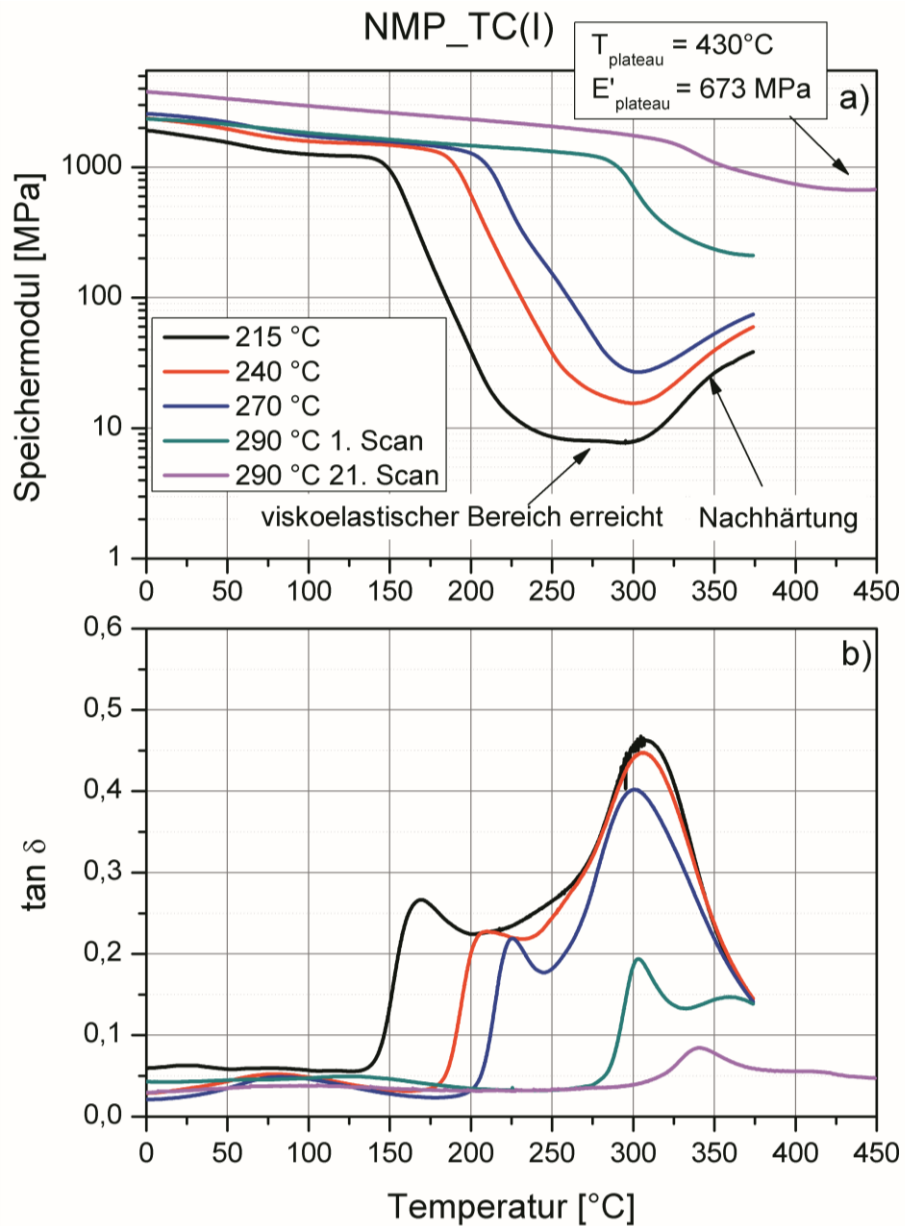


Abb. 5.24 Verlauf des Speichermoduls E' (a) und des Verlustfaktors $\tan \delta$ (b) als Funktion der Temperatur bei unterschiedlich ausgehärteten Proben des Harzsystems NMP_TC(I) (Endtemperatur des jeweiligen Aushärteprogramms ist in der Legende gegeben; Legende in (a) gehört auch zu (b))

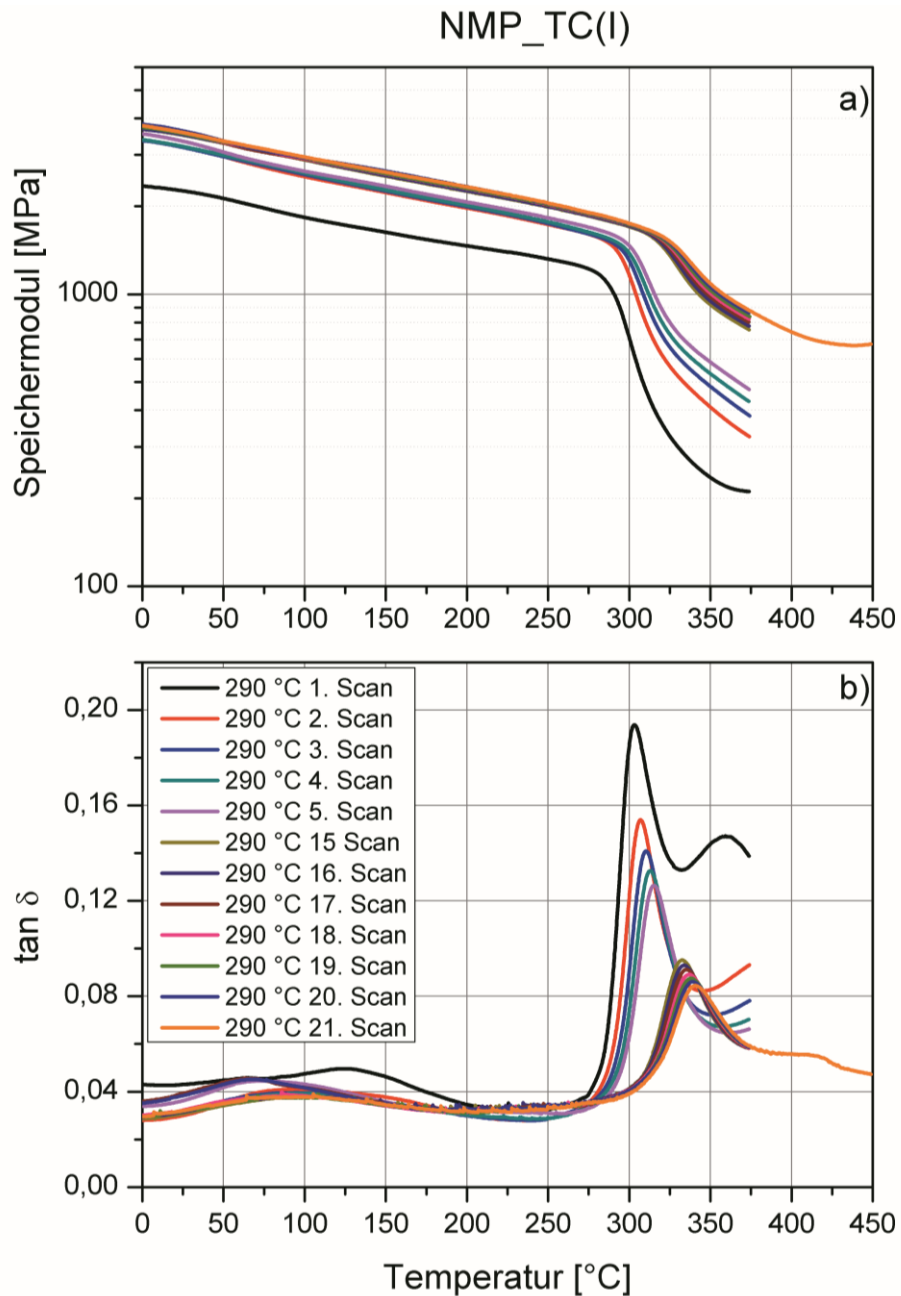


Abb. 5.25 Verlauf des Speichermoduls E' (a) und des Verlustfaktors $\tan \delta$ (b) als Funktion der Temperatur bei einer Probe des Harzsystems NMP_TC(I), die im Voraus über 20 Stunden bei 290 °C ausgehärtet wurde (Endtemperatur des jeweiligen Aushärteprogramms ist in der Legende gegeben; Legende in (b) gehört auch zu (a))

5.4.4.2 Das Harzsystem GBLEP_ISO(I)

Beim Harzsystem GBLEP_ISO(I) ist auch eine deutliche Nachhärtung genau nach dem Erreichen des viskoelastischen Bereichs unter den Aushärtereimen 1 (215 °C), bzw. 2 (240 °C) und 3 (270 °C), zu erkennen (Abb. 5.26). Eine Nachhärtung mit Glasübergangverschiebung weniger als 1 °C wurde in diesem Fall bei dem 26-sten Aufheizen erreicht. Beim Hochheizen bis 450 °C wurde ein E'_{plateau} -Wert bei 546 MPa festgestellt. Dieser liegt bei einer Temperatur von 445 °C. Im Vergleich zum NMP-basierten Referenzsystem weist das GBLEP-System einen niedrigeren Speichermodul im viskoelastischen Bereich bei höherer Temperatur T_{plateau} auf. Diese Tatsache deutet auf andere Vernetzungsmechanismen hin.

Dabei ist noch zu erkennen, dass das GBLEP-basierte System bei allen drei Aushärteprogrammen (215 °C, bzw. 240 °C und 270 °C) eine höhere Dämpfung von bis zu 39 % im Vergleich zu dem NMP-basierten System aufweist (Abb. 5.26-b, Abb. 5.24-b). Diese höhere Dämpfung entspricht einem größeren visko-elastischen Anteil, der vermutlich auf eine weniger vernetzter Struktur im Vergleich zu NMP-basierten System zurückzuführen ist.

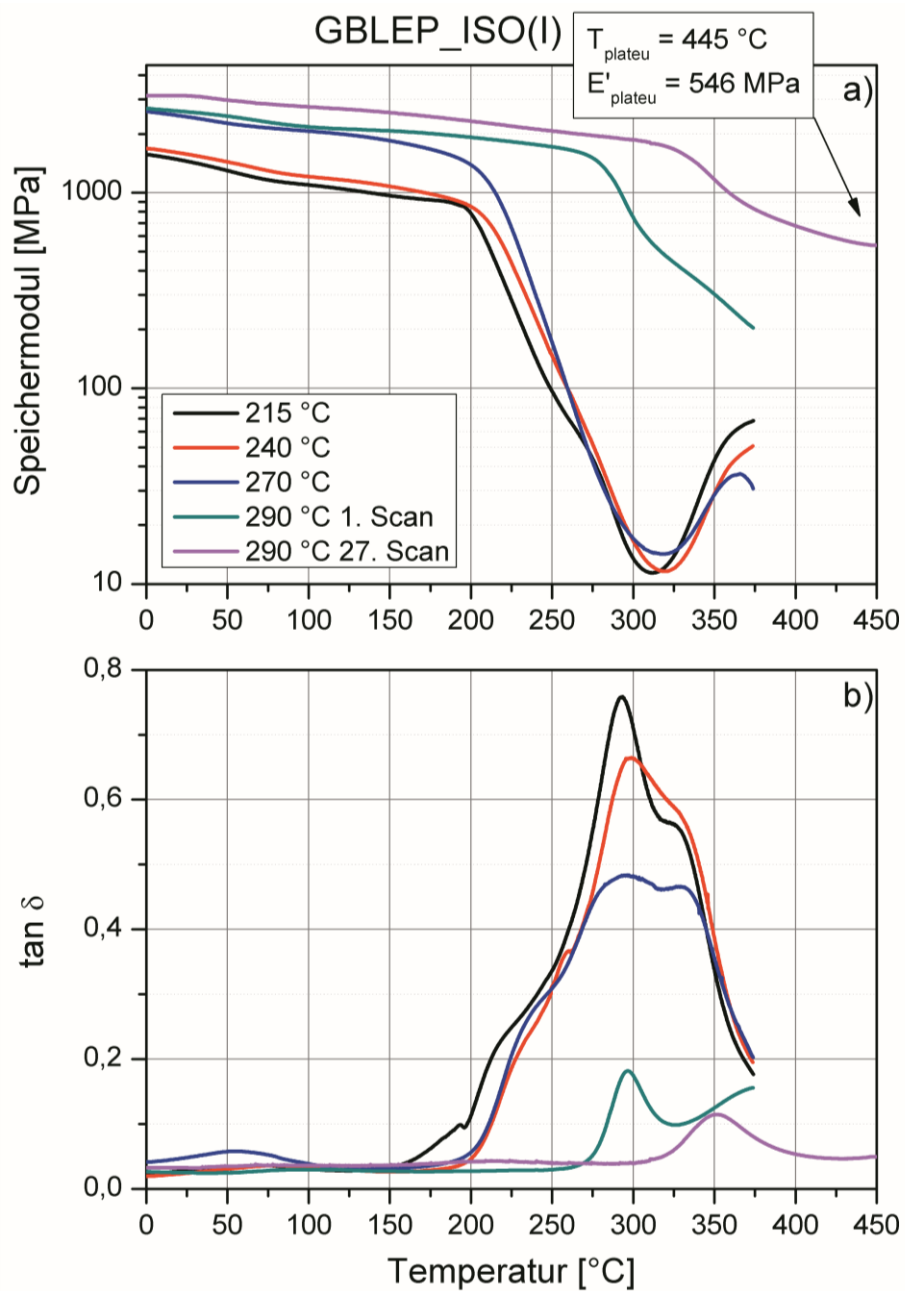


Abb. 5.26 Verlauf des Speichermoduls E' (a) und des Verlustfaktors $\tan \delta$ (b) als Funktion der Temperatur bei unterschiedlich ausgehärteten Proben des Harzsystems GBLEP_ISO(I) (Endtemperatur des jeweiligen Aushärteprogramms ist in der Legende gegeben; Legende in (a) gehört auch zu (b))

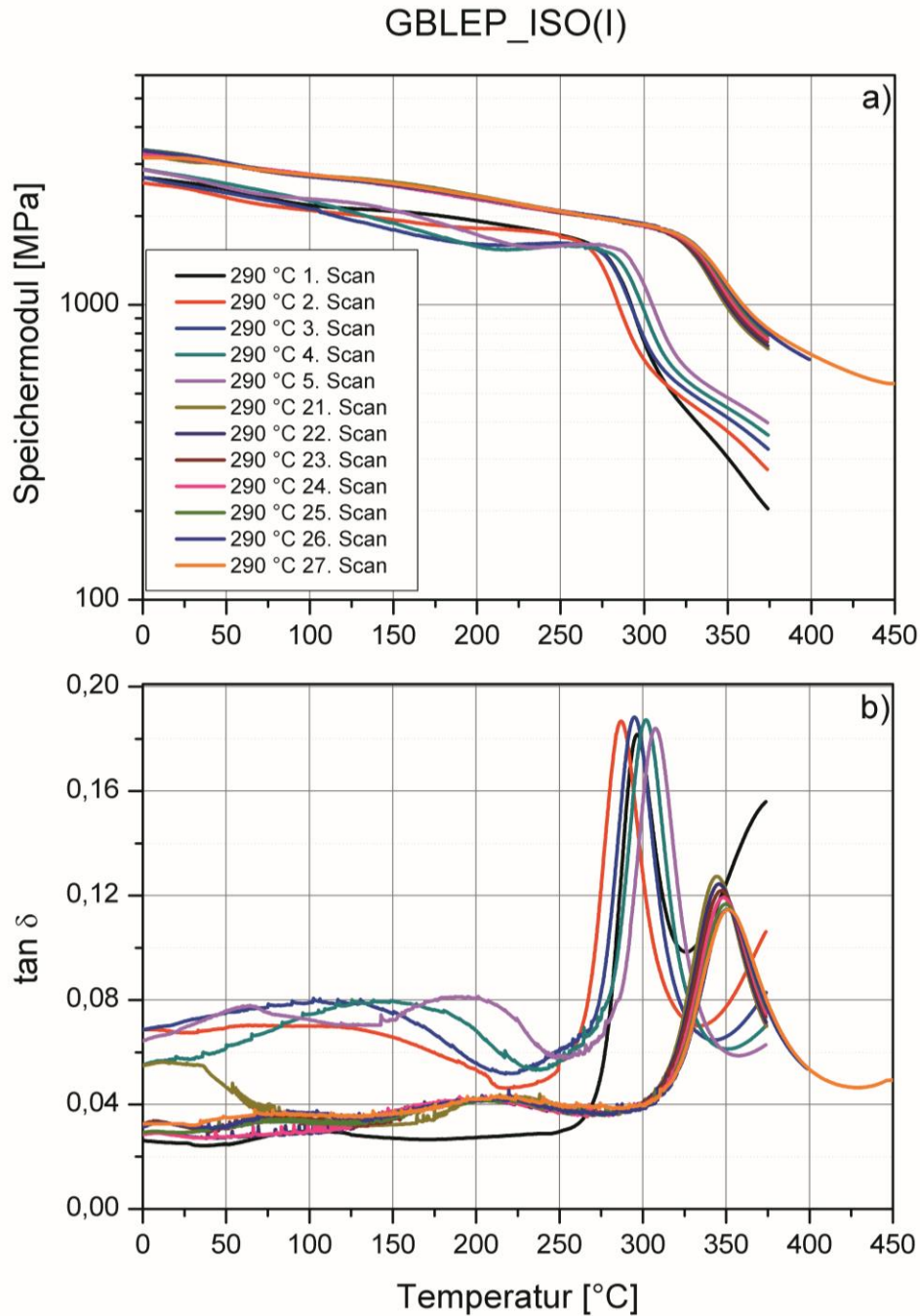


Abb. 5.27 Verlauf des Speichermoduls E' (a) und des Verlustfaktors $\tan \delta$ (b) als Funktion der Temperatur bei einer Probe des Harzsystems GBLEP_ISO(I), die im Voraus über 20 Stunden bei 290 °C ausgehärtet wurde (Endtemperatur des jeweiligen Aushärteprogramms ist in der Legende gegeben; Legende in (b) gehört auch zu (a))

5.4.4.3 Das Harzsystem MI_TC(L)

Beim PAI-Harz MI_TC(L) konnten nur ca. 12 Aufheizungen mit der Probe, ausgehärtet mit Programm 4 (20 Stunden bei 290 °C), durchgeführt werden. Die Probe zerbrach immer im Bereich des 10-ten bis 12-ten Aufheizens. Dies deutet darauf hin, dass das MI-basierte PAI-Harz bis zu diesem Zeitpunkt deutlich versprödete und keine Möglichkeit mehr hatte mechanische Belastung aufzunehmen. Deswegen wurde in diesem Fall mit Hilfe einer Modellierung das E'_{Plateau} -Wert und die entsprechende Temperatur beim Plateau (T_{plateau}) berechnet. Somit konnte ein Vergleich bezüglich der Vernetzungsdichte mit den anderen zwei Harzen erfolgen. Der Speichermodul und die Dämpfung als Funktion der Temperatur sind in den Abb. 5.28, Abb. 5.29 und Abb. 5.30 dargestellt.

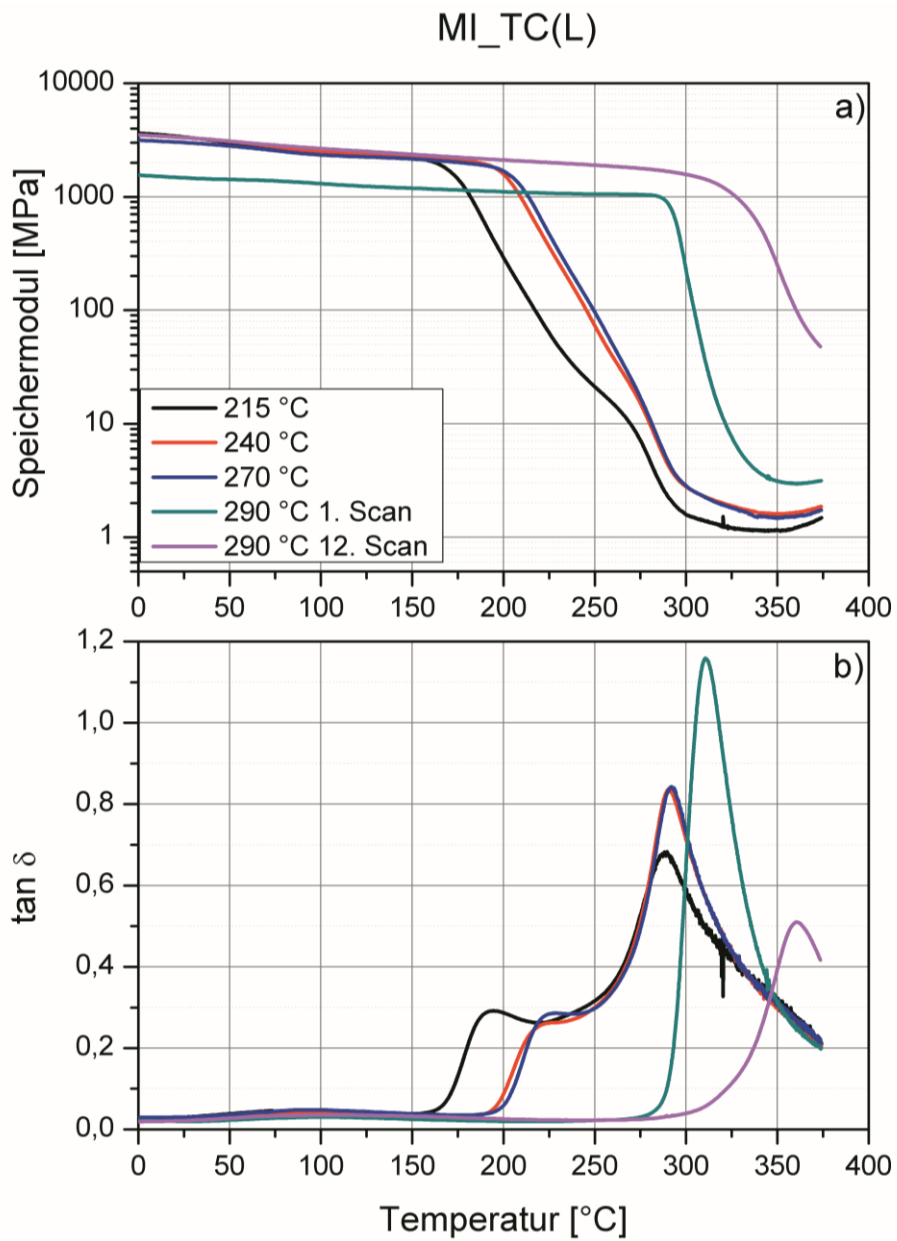


Abb. 5.28 Verlauf des Speichermoduls E' (a) und des Verlustfaktors $\tan \delta$ (b) als Funktion der Temperatur bei unterschiedlich ausgehärteten Proben des Harzsystems MI_TC(L) (Endtemperatur des jeweiligen Aushärteprogramms ist in der Legende gegeben; Legende in (a) gehört auch zu (b))

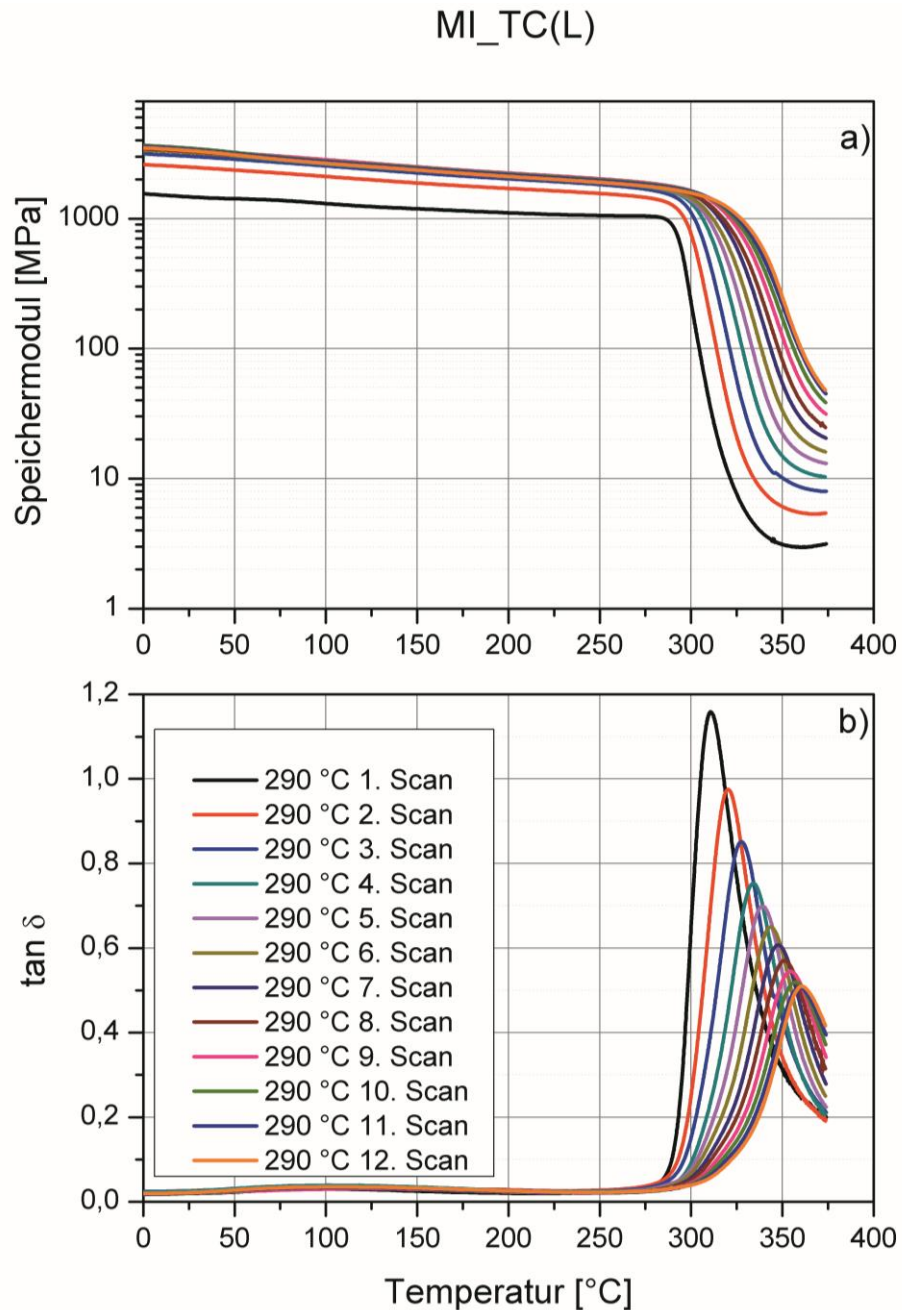


Abb. 5.29 Verlauf des Speichermoduls E' (a) und des Verlustfaktors $\tan \delta$ (b) als Funktion der Temperatur bei einer Probe des Harzsystems MI_TC(L), die im Voraus über 20 Stunden bei 290 °C ausgehärtet wurde (Endtemperatur des jeweiligen Aushärteprogramms ist in der Legende gegeben; Legende in (b) gehört auch zu (a))

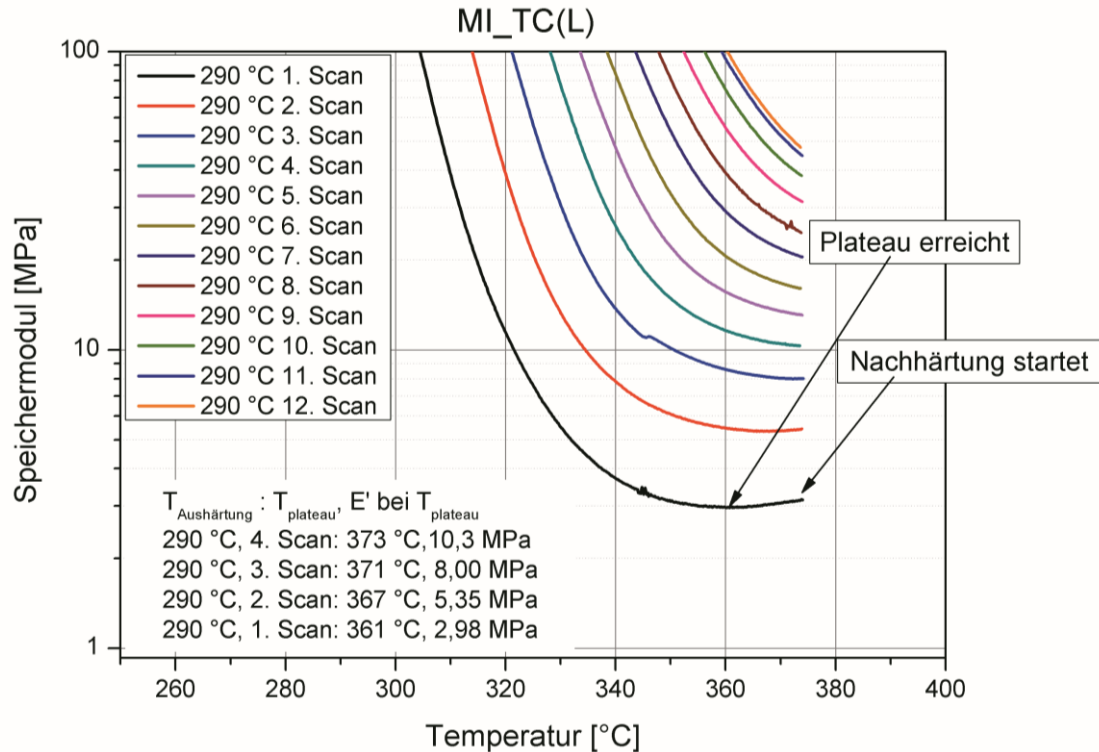


Abb. 5.30 Verlauf des Speichermoduls E' als Funktion der Temperatur bei einer Probe des Harzsystems MI_TC(L), die im Voraus über 20 Stunden bei 290 °C ausgehärtet wurde; Bestimmung der ersten vier Plateau-Punkte

Beim MI-basierten Harzsystem ist deutlich erkennbar, dass der Speichermodul nach Aushärtung mit Programm 1 (215 °C) am höchsten liegt (Abb. 5.28-a). Mit Erhöhung der Endaushärtetemperatur (auf 240 °C bzw. 270 °C) wird eine Senkung im E' -Modul erkennbar. Weiterhin liegt beim ersten Scan der 290 °C-Aushärtung (Programm 4) der E' -Modul am niedrigsten, und zwar niedriger als bei der 215 °C-Aushärtung (Programm 1) über den gesamten Versuchsbereich. Dabei ist zu vermerken, dass die Dämpfung dieser Probe sich bei ca. 1,15 befindet. Im Vergleich dazu liegen die Werte der Dämpfung der gleich ausgehärteten Proben mit NMP- und GBLEP-haltigen Harzen bei ca. 0,18. Diese hohe Dämpfung für MI_TC(L)-System ist vermutlich mit einer Änderung in der Wasserstoffbrückenverteilung und den topologischen Verschlaufungen während des Vernetzungsprozesses verbunden. Anscheinend besitzt das MI_TC(L)-Harz eine weniger vernetzte Struktur als die anderen zwei PAI-Systeme. Auf dieses Ergebnis wird später noch einmal eingegangen.

Zuerst muss überprüft werden, ob die erworbenen Werte in der Lage sind, ein adäquates Modell zu liefern. Die Werte des Speichermoduls beim Glasübergang werden als Funktion der Glasübergangstemperatur für das MI-basierte System dargestellt (Abb. 5.31). Somit wird sichtbar, dass die Glasübergangstemperatur T_g , d.h. auch der E' -Modul, langsam ein Equilibrium erreicht. Dies erlaubt es eine Modellierung durchzuführen.

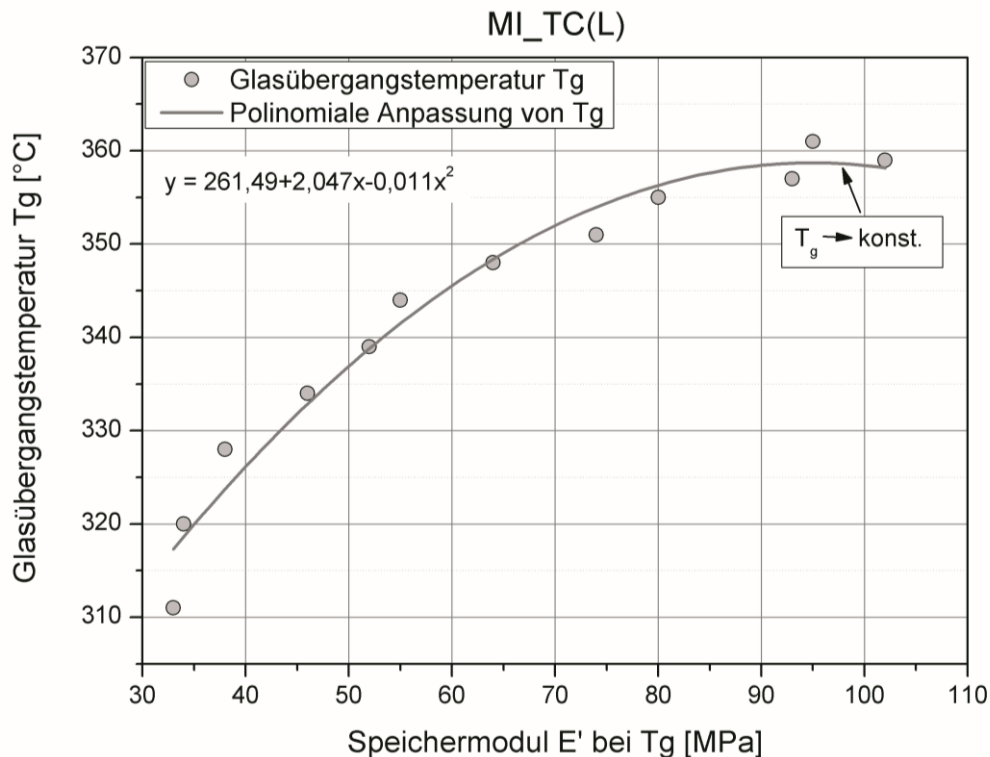


Abb. 5.31 Verschiebung des Glasübergangs aus Abb. 5.29-b (die Nachhärtung) als Funktion der jeweiligen Speichermoduli

Für die Modellierung werden die vier Plateau-Punkte der Temperatur von den ersten vier Scans der Probe, ausgehärtet mit Programm 4, im Verhältnis zur deren Glasübergangstemperatur dargestellt (Abb. 5.32). Die vier Punkte stellen eine lineare Funktion dar, die wenn extrapoliert wird einen Wert der T_{plateau} beim Glasübergang von 361 °C (das ist die Glasübergangstemperatur der 12-ten Aufheizung bei der 290 °C-Aushärtung (Programm 4)) liefert. Das T_{plateau} liegt in diesem Fall bei ca. 388 °C. Weiterhin werden die Werte des E' -Moduls beim T_{plateau} für die gleichen vier Scans als Funktion des T_{plateau} dargestellt. Sie bilden auch eine lineare Funktion, die wenn bis zum

Wert 388 ($T_{\text{plateau}} = 388 \text{ °C}$) extrapoliert wird, den Wert des Speichermoduls bei T_{plateau} liefert (nämlich E' bei $T_{\text{plateau}} = 17,6 \text{ MPa}$) – Abb. 5.33.

Somit sind für den viskoelastischen Bereich T_{plateau} und Speichermodul bei T_{plateau} auch für das MI-basierte Harzsystem bestimmbar.

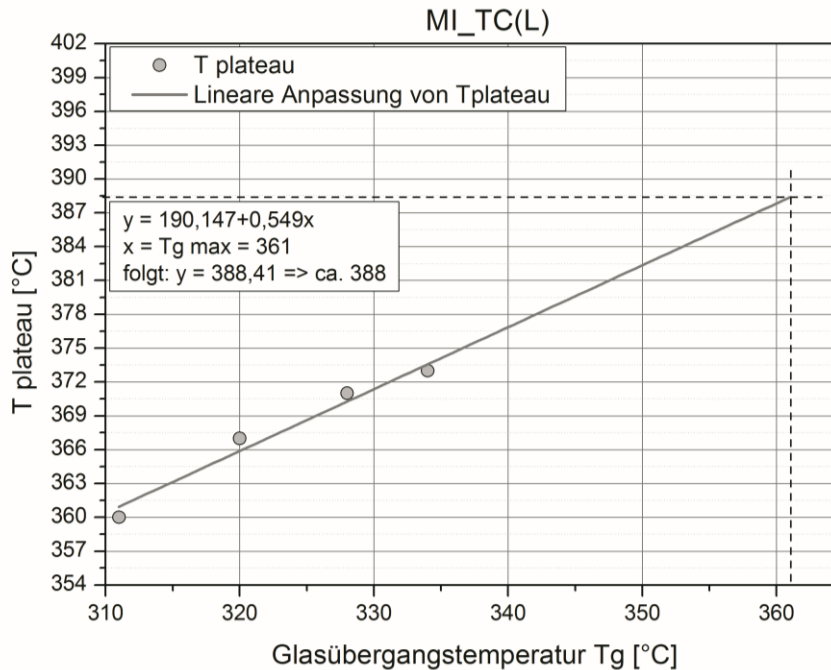


Abb. 5.32 Bestimmung von T_{plateau} beim 12-ten Aufheizen durch lineare Anpassung der bestehenden vier T_{plateau} -Punkte (Aufheizungen Scan1 bis Scan 4 der Probe ausgehärtet über 20 Stunden bei 290 °C, siehe Abb. 5.30) als Funktion der jeweiligen Glasübergänge

Einen direkten Vergleich der erworbenen Werte für Speichermoduli, Temperaturen, sowie Glasübergänge liefert Tabelle 5.8. Daraus ist ersichtlich, dass das mechanisch-thermische Verhalten von NMP- und GBPEP-basierten Systemen ziemlich ähnlich ist. Bei diesen beiden Systemen steigt der E' -Modul mit Erhöhung der Aushärtetemperatur kontinuierlich an, wobei die Steifigkeit des NMP-Referenzmaterials meistens etwas höher im Vergleich zu dem GBLEP-System liegt. Nur bei Aushärtetprogramm 3 (270 °C) und beim ersten Scan von 290 °C-Aushärtungsserie sind die E' -Modul-Werte fast gleich. Der Speichermodul bei 30 °C und 240 °C-Aushärtung (Programm 2) vom GBLEP-

basierten System ist mit dem E-Modul vom NMP_TC(I)-basierten System bei 215 °C-Aushärtung (Programm 1) vergleichbar.

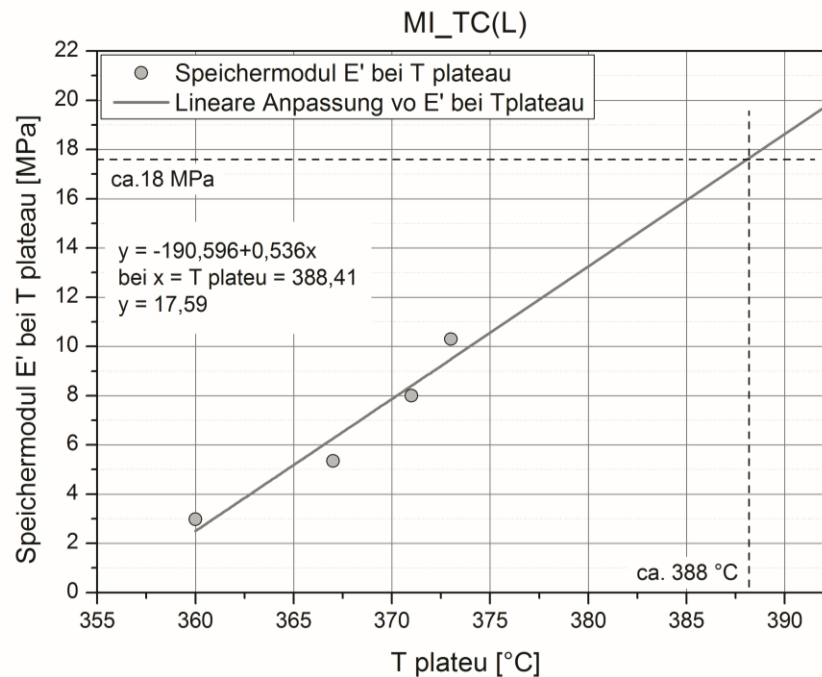


Abb. 5.33 Bestimmung von Speichermodul bei T_{plateau} beim 12-ten Aufheizen durch lineare Anpassung der bestehenden vier Werte der Speichermoduli bei den jeweiligen T_{plateau} -Punkten (Aufheizungen Scan1 bis Scan4 der Probe, ausgehärtet mit Programm 4; vgl. Abb. 5.30) als Funktion der jeweiligen T_{plateau} -S

Das MI-basierte System zeigt, wie schon erwähnt, ein völlig anderes Verhalten. Der E'-Modul sinkt zunächst mit Erhöhung der Aushärtetemperatur ab, steigt dann aber später wieder an. Der höchste Speichermodul bei 30 °C (3650 MPa) liegt jedoch nach Aushärtung mit Programm 1 (215 °C) vor. Das ist doppelt so hoch im Vergleich zu den NMP- und GBLEP-basierten Systemen.

Alle drei getesteten Systeme weisen einen charakteristischen Sub- T_g auf, der je nach System meistens im Bereich von 70 °C - 100 °C liegt. Dieser charakteristische Sub- T_g ist auch in DSC-Messungen nachgewiesen worden (Abb. 5.34). Ein solcher Sub T_g wurde schon von anderen Autoren, die aromatisch-basierte Polymere untersucht

haben (z.B. Epoxidharze) beschrieben und scheint typisch für solche Systeme zu sein [125, 126].

Tabelle 5.8 Übersicht der erworbenen Werte durch DMTA-Analyse für die drei untersuchten PAI-Harzsystemen

Harzsystem	Aushärtung	E' bei 30 °C	SubT _g	T _g	T _{Plateau}	E' bei T _{Plateau}
		MPa	°C	°C	°C	MPa
NMP_TC(I)	Programm 1 (215 °C)	1697	80	169	258	8
	Programm 2 (240 °C)	2149	81	207	296	16
	Programm 3 (270 °C)	2411	83	225	302	27
	Programm 4 (290 °C) 1. Scan	2238	126	303	368	224
	Programm 4 (290 °C) 12. Scan	3449	87	328	-	-
	n _c → max.	3550	87	342	430	673
GBLEP_ISO(I)	Programm 1 (215 °C)	1417	70	216	311	11
	Programm 2 (240 °C)	1548	78	227	318	12
	Programm 3 (270 °C)	2394	55	233	319	15
	Programm 4 (290 °C) 1. Scan	2573	102	296	373	218
	Programm 4 (290 °C) 12. Scan	2741	55	330	-	-
	n _c → max.	3119	71	352	445	546
MI_TC(L)	Programm 1 (215 °C)	3647	89	193	360	3
	Programm 2 (240 °C)	3514	92	222	367	5
	Programm 3 (270 °C)	3161	95	225	371	8
	Programm 4 (290 °C) 1. Scan	1562	102	310	373	10,3
	Programm 4 (290 °C) 12. Scan	3503	108	361	-	-
	n _c → max.	-	-	-	388	17,6

Weiterhin interessant ist, dass der Speichermodul bei T_{plateau} für das MI-System deutlich niedriger liegt im Vergleich zu den NMP- und GBLEP-Harzsystemen. Dieses Ergebnis deutet noch einmal darauf hin, dass in MI_TC(L)-Harz eher unvernetzte Strukturen vorliegen. Der höchste Speichermodulwert bei T_{plateau} liefert das NMP-basierte System (673 MPa).

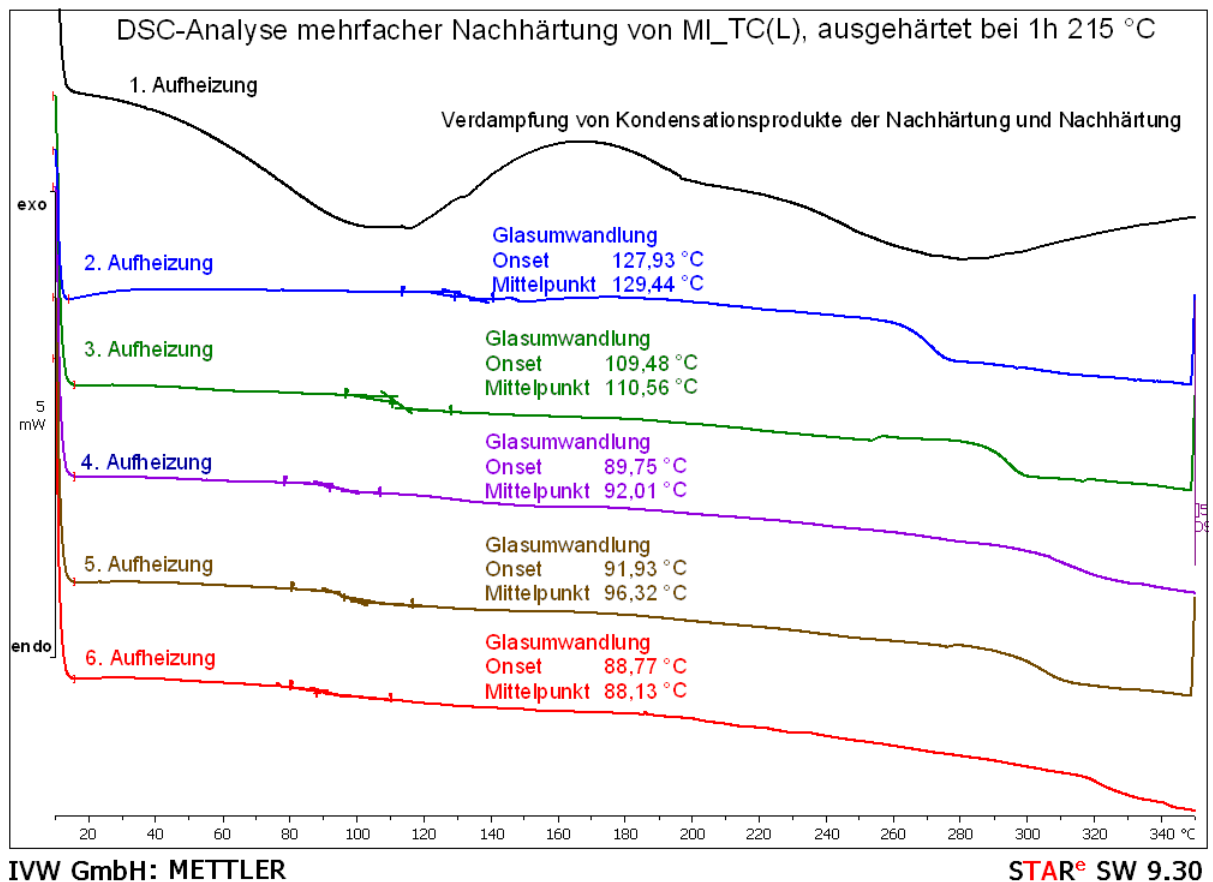


Abb. 5.34 T_g von DSC-Messkurve an Beispiel von einem nachhärtenden PAI-MI-Harzsystem. T_g -Verschiebung bei Nachhärtung verläuft auch in DSC-Analysen bei Temperaturen über 300 °C

5.4.5 Berechnung der Vernetzungsdichte

Zur Bestimmung der Vernetzungsdichte (n_c) wurde die Gummielastizitätstheorie verwendet. Sie besagt, dass die mechanischen Eigenschaften der vernetzten

Polymersysteme direkt mit der Netzwerkstruktur über folgende Gleichung verbunden sind [46, 127 - 129]:

$$n_c = \frac{E'_{\text{Plateau}}}{3RT} \quad 5.3$$

n_c = Vernetzungsdichte [g/m^3]; R = universelle Gaskonstante [$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$]; T = absolute Temperatur [K]; E'_{plateau} = der Speichermodul im viskoelastischen Bereich.

Es wird hierbei der Idealfall der Vernetzung angenommen und dargestellt, da keine Angaben gefunden wurden, welche Funktionalität die Vernetzungsknoten der PAI-Harze aufweisen. Für die Berechnung der Vernetzungsdichte der PAI-Harze wird mit Speichermodul (E') und der Temperatur (T) beim ersten T_{plateau} -Punkt gerechnet. Dieser liegt für das NMP-haltigen und GBLEP-haltigen Harz bei ca. ($T_g + 70 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $90 \text{ }^\circ\text{C}$), für das MI-haltige Harz liegt der erste Plateau-Punkt bei ca. ($T_g + 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

Die Vernetzungsdichten der drei getesteten PAI-Harzsysteme sind in der Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Mit Erhöhung der Endaushärtetemperatur von $215 \text{ }^\circ\text{C}$ zu $240 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. von $240 \text{ }^\circ\text{C}$ zu $270 \text{ }^\circ\text{C}$ wird die Vernetzungsdichte für das NMP_TC(I)-System fast verdoppelt. Dieses Harz weist auch bei dem „maximal“ vernetzten Zustand die höchste Vernetzungsdichte mit fast $41195 \text{ mol}/\text{m}^3$ auf. Gefolgt wird das NMP_TC(I)-System von dem GBLEP-haltigen Harz, bei welchem die Vernetzungsdichte bei Programm 1 ($215 \text{ }^\circ\text{C}$) und Programm 2 ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) bei ca. $780 \text{ mol}/\text{m}^3$ liegt, bzw. sich von Programm 2 ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) zu Programm 3 ($270 \text{ }^\circ\text{C}$) nur minimal erhöht (Tabelle 5.9). Die maximal erreichte Vernetzungsdichte liegt bei diesem System bei ca. $30500 \text{ mol}/\text{m}^3$. Das MI-basierte System zeigt bei allen untersuchten Aushärteprogrammen die niedrigste Vernetzungsdichte auf, wobei sich der n_c -Wert von Programm 1 ($215 \text{ }^\circ\text{C}$) zu Programm 2 ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) sich fast verdoppelt und von Programm 2 ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) und Programm 3 ($270 \text{ }^\circ\text{C}$) nur minimal erhöht. Die Vernetzungsdichte für das MI_TC(L)-System nach einer Endaushärtetemperatur von $215 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt bei ca. $188 \text{ mol}/\text{m}^3$. Das ist gleichzeitig das niedrigste berechnete n_c -Wert von allen untersuchten Systemen.

Tabelle 5.9 Berechnung der Vernetzungsdichte

	Aushärtung	T_{Plateau}	E_{plateau} bei T_{Plateau}	n_c
	°C	°C	MPa	mol/m³
NMP_TC(I)	Programm 1 (215 °C)	258	8	604
	Programm 2 (240 °C)	296	16	1092
	Programm 3 (270 °C)	302	27	1883
	Programm 4 (290 °C) 1. Scan	368	224	14011
	$n_c \rightarrow \text{max.}$	430	673	41194
GBLEP_ISO(I)	Programm 1 (215 °C)	311	11	783
	Programm 2 (240 °C)	318	12	787
	Programm 3 (270 °C)	319	15	982
	Programm 4 (290 °C) 1. Scan	373	218	13530
	$n_c \rightarrow \text{max.}$	445	546	30487
MI_TC(L)	Programm 1 (215 °C)	361	3	188
	Programm 2 (240 °C)	367	5	335
	Programm 3 (270 °C)	371	8	498
	Programm 4 (290 °C) 1. Scan	373	10,3	639
	$n_c \rightarrow \text{max.}$	388	17,6	1065

Die Vernetzungsdichte vom MI_TC(L)-System ist über den gesamten Untersuchungsbereich auffällig niedriger im Vergleich zu den anderen zwei Systemen. Für das MI_TC(L)-System gilt: je niedriger die Vernetzungsdichte, desto höher der E-Modul. Es wurden Hinweise gefunden, dass neben dem katalytischen Effekt, 1-Methylimidazol auch noch einen zusätzlichen Effekt auf die PAI-Polymerisation haben kann. In Anwesenheit von Säurebedingungen kann 1-Methylimidazol eine salzige chemische Form bilden, die hochreaktiv ist. Wenn MI in der salzigen chemischen Form vorliegt, kann es sich in den Anhydridring während der Polymerisation einbauen und die Kettenverlängerung der PAI-Polymerkette begünstigen (z.B. durch Postulierung von

Amid-Bildung in der ersten Aushärtstufe) [130] (Abb. 5.35). Das bedeutet, dass MI höchstwahrscheinlich an der PAI-Polymerisationsreaktion teilnimmt und zum Teil in die Polymerkette bleibt.

Wenn MI tatsächlich die Polymerkettenverlängerung katalysiert (Amid-Bildung), entspricht das der niedrigen Vernetzungsdichte. Im Laufe des Polymerisationsprozesses von PAI bilden sich Imidgruppen, die den Glasübergang zu höheren Temperaturen verschieben. Wenn diese Imidkomponenten aber linear und nicht vernetzt vorliegen (infolge des Einflusses von MI), entsteht eine niedrige Vernetzungsdichte sowie ein niedriger E-Modul. Der auffällig hohe E-Modul nach Aushärtung mit Programm 1 (215 °C) vom MI-basierten Harz bei gleichzeitig niedrigster Vernetzungsdichte kann mit starken Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden. Die Wasserstoffbrückenbindungen werden aber bei hohen Temperaturen zerstört, was dann die Abnahme in dem E-Modul mit Erhöhung der Aushärtetemperatur erklären kann.

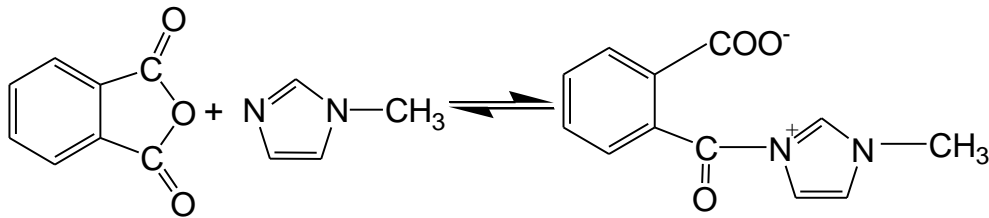


Abb. 5.35 1-Methylimidazol wird während Reaktion in den Anhydridring eingebaut und dient als Verlängerungskomponente [130]

Die Anwesenheit von 1-Methylimidazol wurde durch FTIR-Untersuchungen an ausgehärteten Proben untersucht (Abb. 5.36).

Im Vergleich zum PAI-Pulver weist das Harzsystem MI_TC(L) nach einer Aushärtung mit Programm 1 (215 °C) eine ausgeprägte Intensitätserhöhung im Bereich der aliphatischen Alkyl-Gruppen (2860-2950 cm^{-1}) auf, was auf Vorhandensein von 1-Methylimidazol in die Polymerkette von PAI hindeutet. Diese Intensitätserhöhung entspricht einer erhöhten Menge an -CH-Gruppen in diesem Harz, die nur durch die chemische Struktur von MI hervorgerufen werden können.

Eine Imidisierung vom MI-basiertem Harz konnte wegen der erhöhten FTIR-Peaks in den Bereichen 1370 cm^{-1} und 1780 cm^{-1} (Imid-Gruppen) bestätigt werden.

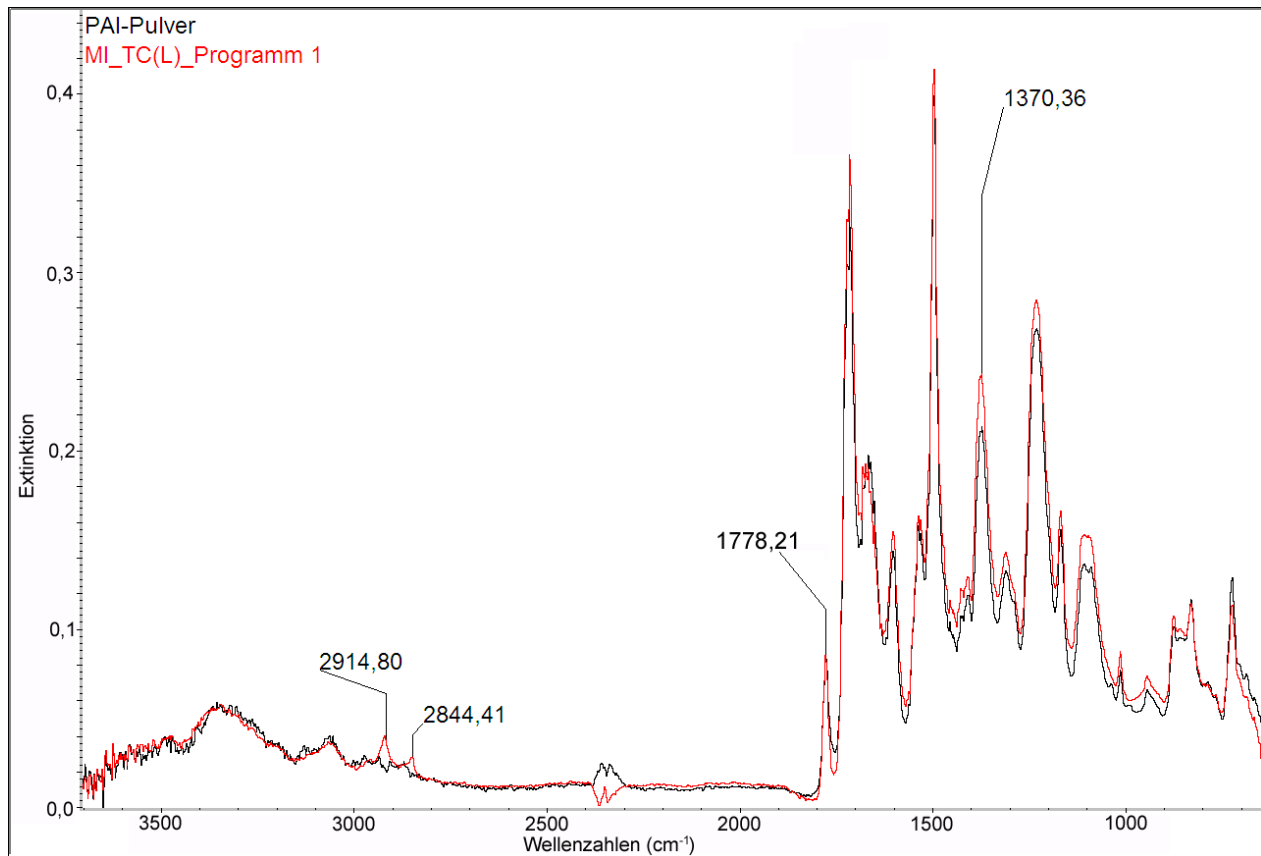


Abb. 5.36 Vermehrte - CH-Gruppen im Bereich $2860\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ deuten auf die Anwesenheit von 1-Methylimidazol in der chemischen Zusammensetzung des ausgehärteten MI_TC(L)-Harzsystems hin. Die Imidisierungsreaktion ist durch erhöhten Peaks in den Bereichen 1370 cm^{-1} und 1780 cm^{-1} zu erkennen

5.5 Mechanische Charakterisierung

Bei der mechanischen Charakterisierung wurden Mikrohärtigkeit und kritische Last von Kratzuntersuchungen als Funktion der chemischen Struktur (TMAC- vs. ISO-Route), der Aushärtetemperatur (Programm 1 (215 °C), Programm 2 (240 °C) und Programm 3 (270 °C)) und der verwendeten Lösungsmittel ermittelt. Weiterhin wurden ausgewählte Systeme, d.h. die Referenzgleitlackmischung (BS*_NMP_TC(I)), ihre Alternative auf

GBLEP-Basis (BS*_GBLEP_ISO(I)) und das neuentwickelte Beschichtungssystem, basiert auf 1-Methylimidazol (BS_MI_TC(L)), separat betrachtet und danach miteinander verglichen.

Da die Beschichtungssysteme, bezeichnet mit *BS** (Abb. 5.38, Abb. 5.41), zusätzliche Additive im System beinhalten (Pigmente, Thixotropiermittel u.ä. im Bereich 1 – 3 %) sind sie mit den Beschichtungssystemen, bezeichnet mit *BS* (Abb. 5.37, Abb. 5.40), nicht direkt vergleichbar. Einen direkter Vergleich der Beschichtungssysteme mit und ohne Additiven, sowie TMAC- und ISO-Routen, anhand von NMP-basierten Systemen, ist in der Abb. A.1.1 des Anhangs dargelegt. Die Martens Härte scheint weniger von der chemischen Struktur als von den Additiven beeinflusst zu sein.

5.5.1 Ultra-Mikrohärte (Martens Härte)

5.5.1.1 Einfluss von Lösungsmittel und Aushärtetemperatur bei der TMAC-Route

Der Einfluss des Lösungsmittels und der Aushärtetemperatur bei den TMAC-PAI-Harzen wurde anhand der im Labor vorbereiteten Beschichtungssysteme präsentiert (Abb. 5.37). Es wurde festgestellt, dass die Martens Härte weder von der Aushärtetemperatur noch vom eingesetzten Lösungsmittel entscheidend beeinflusst wird. Die Martens Härten liegen für die verschiedenen Beschichtungssysteme unabhängig vom Lösungsmittel im Bereich von 250-350 MPa. Bei den Harzen, vorbereitet mit MI, DMEU und DMPU, liegt die Martens Härte im Mittelwert nach einer Aushärtung mit Programm 2 (240 °C) tendenziell am höchsten und nach einer Aushärtung mit Programm 3 (270 °C) am niedrigsten. Bei den Beschichtungssystemen, versetzt mit NMP und NEP, sind die Martens Härten, unabhängig von der Endaushärtetemperatur, fast gleich.

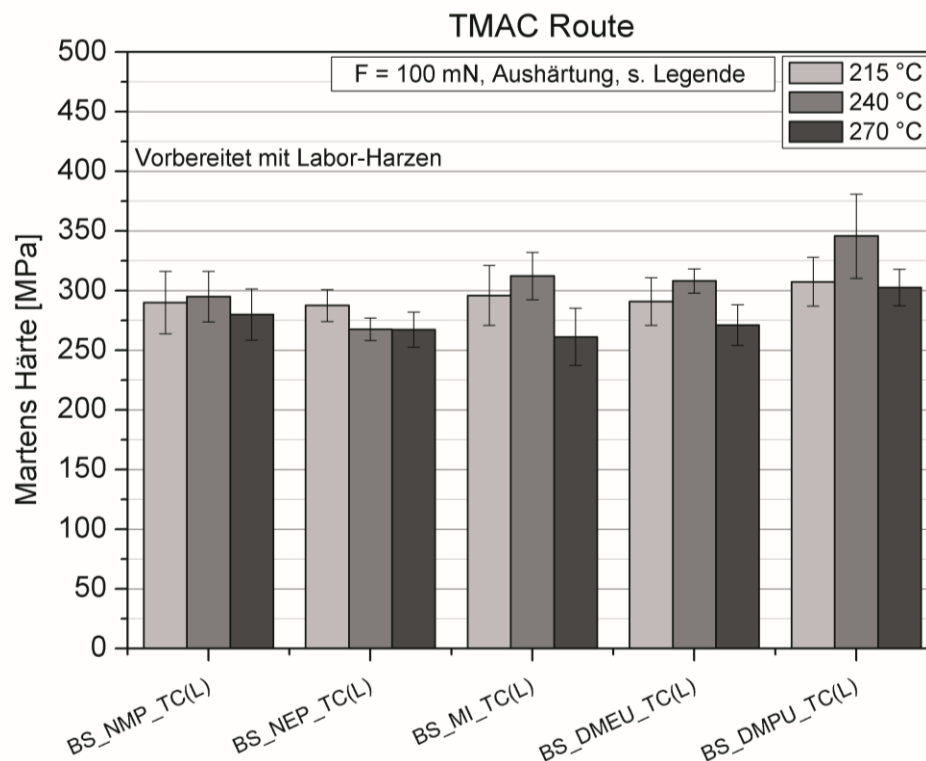


Abb. 5.37. Einfluss von Lösungsmittel und Endaushärtetemperatur auf die Martens Härte bei der TMAC-Route

5.5.1.2 Einfluss von Lösungsmittel und Aushärtetemperatur bei der ISO-Route

Die NMP- und NEP-basierten Beschichtungssysteme (ISO-Route) zeigten vergleichbare Martens Härten im Bereich von 355 – 400 MPa (Abb. 5.38). Die höchste Martens Härte (ca. 400 MPa) weist darunter das NMP-basierte Beschichtungssystem nach 240 °C Aushärtung auf, wobei der Unterschied zu den anderen zwei Endaushärtetemperaturen insignifikant ist. Im Vergleich dazu liegen die Martens Härten für das Beschichtungssystem auf GBLEP-Basis über 50 % niedriger (160 - 190 MPa), wobei nach der Aushärtung mit Programm 3 (270 °C) bei diesem Gleitlack ein zusätzlichen Abfall in der Martens Härte festgestellt wurde (Abb. 5.38). Die niedrigen Härtewerte bei diesem System sind auf den Epoxidharzanteil zurückzuführen.

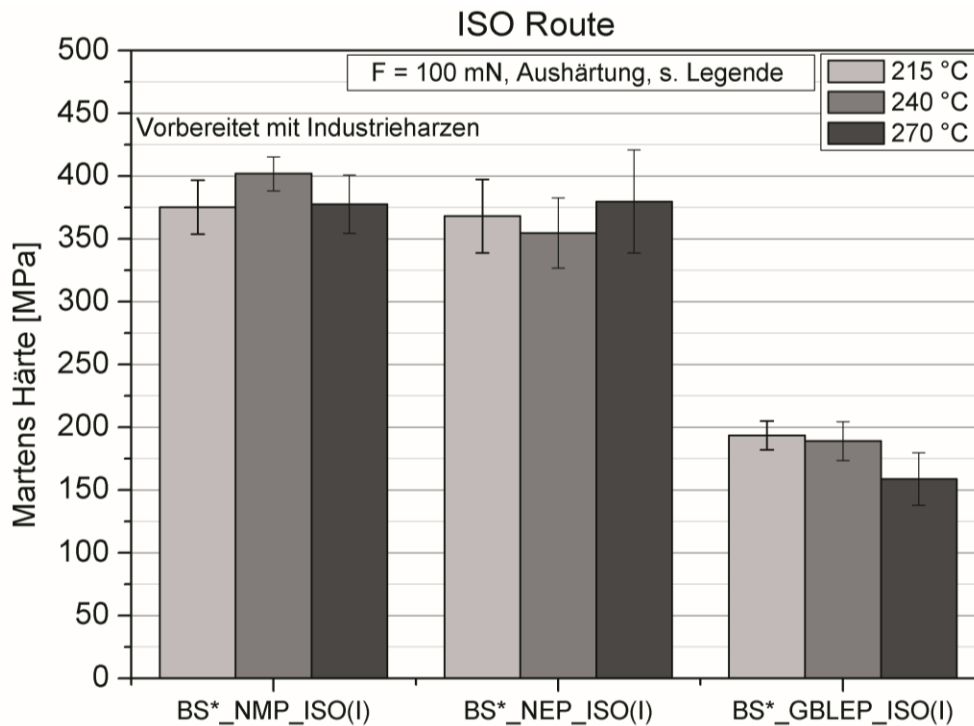


Abb. 5.38. Einfluss von Lösungsmittel und Endaushärtetemperatur auf die Martens Härte bei der ISO-Route

5.5.1.3 Ausgewählte Systeme im Vergleich bezüglich Martens Härte

Das Referenzgleitlack- System (BS*_NMP_TC(I)) zeigt im Vergleich zu den anderen zwei Systemen unabhängig von der Endaushärtetemperatur die höchsten Martens Härten (350 – 370 MPa) - Abb. 5.39. Gefolgt wird es von den MI- und GBLEP-basierten Beschichtungssystemen. Die niedrigere Mikrohärtigkeit der MI-basierten PAI-Gleitlack im Vergleich zum NMP-basierten kann zum einen auf die Abwesenheit von Additiven und zum anderen auf seine chemische Struktur zurückgeführt werden. Letztere wurde im Kapitel 5.4 dargestellt.

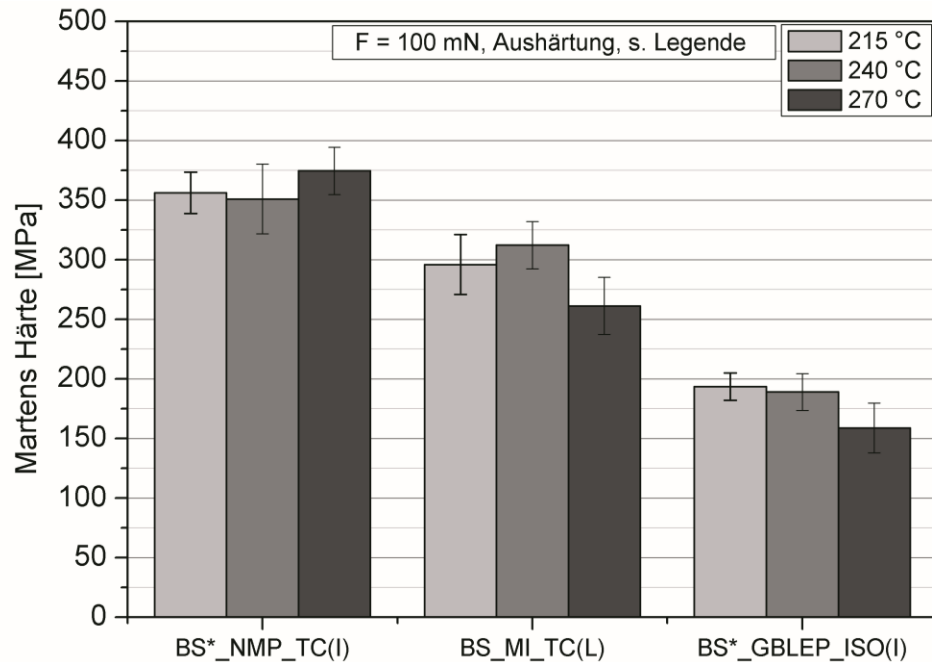


Abb. 5.39 Mikrohärte des Referenzmaterials im Vergleich zu den beiden Alternativsystemen bei unterschiedlichen Endaushärtetemperaturen

Zusammenfassend lässt sich feststellen:

- Das Industrieharz (NMP-basiert, TMAC-Route, Abb. 5.39) zeigt eine Tendenz zu höheren Werten der Martens Härte im Vergleich zu der gleichen Modifikation, vorbereitet mit pulverförmigem Harz (Abb. 5.37). Das ist mit dem PAI-Bindemittelanteil verbunden, das bei den Industrieharzen (mit Ausnahme von GBLEP-System) bei ca. 28 % liegt und bei den Laborharzen lediglich 21 % beträgt.
- PAI-Gleitlackssysteme, basiert auf der ISO-Route (Abb. 5.38, BS*_NMP_ISO(I)) zeigen tendenziell höhere Werte der Martens Härte im Vergleich zu den Beschichtungssystemen auf TMAC-Route (Abb. 5.39, BS*_NMP_TC(I))
- Die Martens Härten bei BS_MI_TC(L) sind nach den Aushärtungen mit Programm 1 (215 °C) und Programm 2 (240 °C) vergleichbar hoch und liegen im Bereich von ca. 300 MPa; eine Aushärtung bei höheren Temperaturen (Programm 3) liefert dagegen einen Abfall in der Martens Härte (Abb. 5.39)

- Das GBLEP-haltige Beschichtungssystem weist signifikant schlechtere Härtewerte im Vergleich zu den restlichen PAI-Beschichtungssystemen auf, was mit dem enthaltenden Epoxidharzanteil zu erklären ist.

5.5.2 Kritische Last aus den Kratzversuchen

5.5.2.1 Einfluss von Lösungsmittel und Aushärtetemperatur bei der TMAC-Route

Die im Labor hergestellten Beschichtungssysteme, basiert auf NMP und DMPU zeigen ein ähnliches Verhalten, d.h. die kritische Last liegt im Bereich von 33 - 35 N, wobei diese Proben tendenziell höhere Werte der kritischen Last im Vergleich zu den MI-, DMEU-, und NEP-basierten Systeme aufweisen (Abb. 5.40). Um das Beschichtungssystem auf MI-Basis zu zerstören, reicht, unabhängig von der Endaushärtetemperatur, eine Normalkraft von etwa 27 - 29 N.

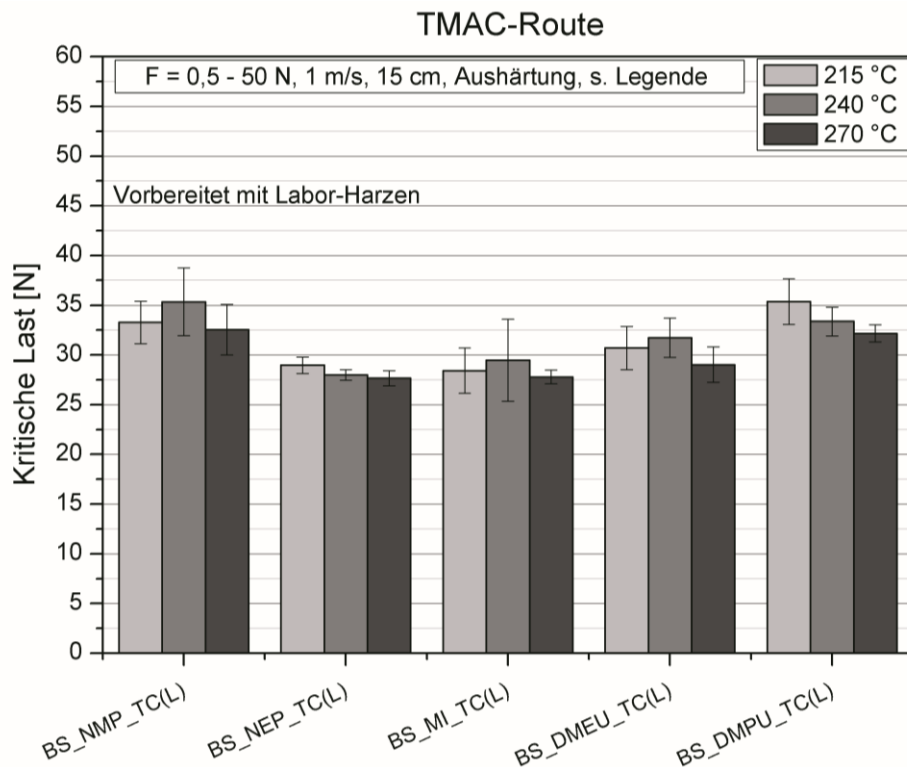


Abb. 5.40 Einfluss von Lösungsmittel und Endaushärtetemperatur auf die kritischen Last bei TMAC-Route

5.5.2.2 Einfluss von Lösungsmittel und Aushärtetemperatur bei der ISO-Route

Bei den mit NMP und NEP versetzten Beschichtungssystemen wurden höhere Werte der kritischen Last im Vergleich zu dem GBLEP-haltigen Gleitlack festgestellt (Abb. 5.41). Nach Aushärtung mit Programm 1 (215 °C) zeigt das NMP-basierte System (BS*_NMP_ISO(I)) mit einem Wert von ca. 44 N den höchsten Mittelwert der kritischen Last. Mit Erhöhung der Endaushärtetemperatur auf 240 °C weist nur die Gleitlackrezeptur basiert auf NEP (BS*_NEP_ISO(I)) höhere Werte auf. Bei 270 °C wurde bei allen ISO-basierten Beschichtungssysteme eine Tendenz zur Erhöhung der kritischen Last beobachtet.

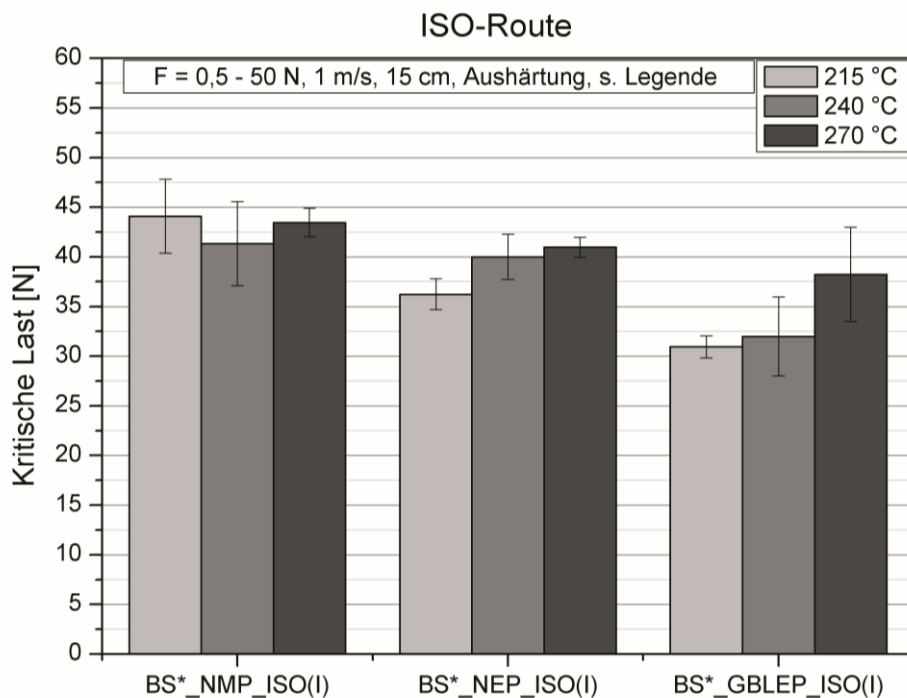


Abb. 5.41 Einfluss von Lösungsmittel und Endaushärtetemperatur auf die kritischen Last bei der ISO-Route

5.5.2.3 Auserwählte Systeme hinsichtlich der kritischen Last

Hiermit wurde festgestellt, dass bei den NMP- und GBLEP-basierten Systemen die Ergebnisse vergleichbar sind (32 - 38 N). Mit Erhöhung der Endaushärtetemperatur wurden bei diesen Gleitlacken jeweils tendenziell höhere kritische Lasten nachgewiesen. Das Beschichtungssystem BS_MI_TC(L) zeigt im Vergleich etwas niedrigere Werte der

kritischen Last und keine deutliche Abhängigkeit von der Endaushärtetemperatur (Abb. 5.42).

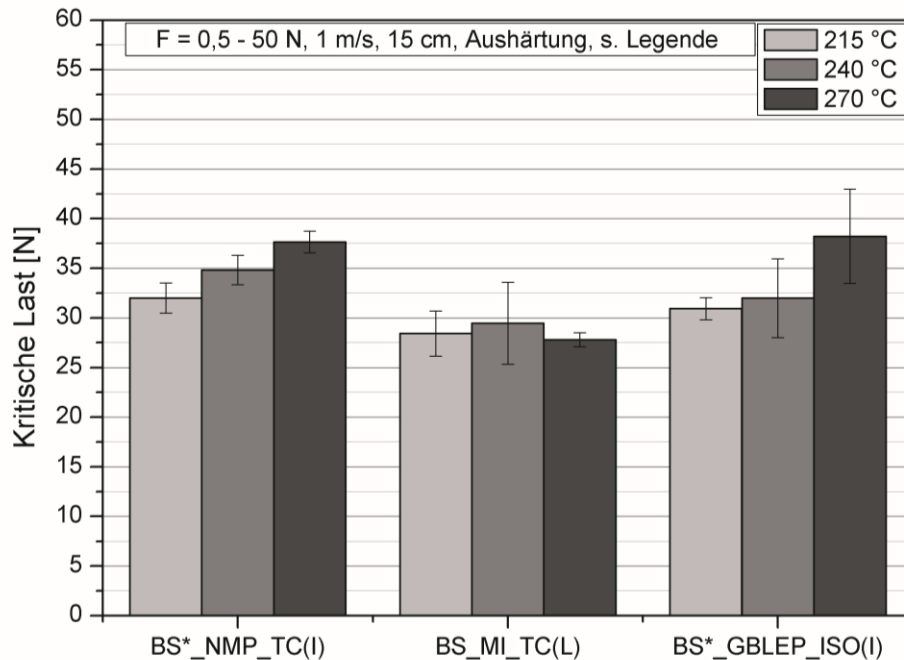


Abb. 5.42 Kritische Last (Kratzversuch) des Referenzmaterials im Vergleich zu zwei Alternativsystemen bei unterschiedlichen Endaushärtetemperaturen

Abschließend kann zusammengefasst werden:

- Bei den Beschichtungssystemen auf TMAC-Route (Laborharze) zeigt die Verwendung der Lösungsmittel NMP und DMPU unabhängig von den Aushärtetemperaturen tendenziell höhere kritischen Lasten im Vergleich zu den Beschichtungssystemen, versetzt mit NEP, MI und DMEU.
- Bei den Beschichtungssystemen auf TMAC-Route (Laborharze) konnte kein direkter Zusammenhang zwischen kritischer Last und Endaushärtetemperatur festgestellt werden (Abb. 5.40). Eine Ausnahme zeigt das DMPU-System, bei der die kritischen Last mit Erhöhung der Endaushärtetemperatur sinkt.
- Bei den Beschichtungssystemen BS*_NMP_TC(I) und BS*_GBLEP_ISO(I) (Abb. 5.42) ist dagegen eine Tendenz zur Steigerung der kritischen Last mit

Erhöhung der Aushärtetemperatur vorhanden. Maximale Werte wurden nach einer Aushärtung mit Programm3 (270 °C) erreicht.

- PAI-Gleitlackssysteme, basierend auf der ISO-Route (Abb. 5.41 BS*_NMP_ISO(I)), zeigen tendenziell höhere Werte der kritischen Last im Vergleich zu den TMAC-basierten Beschichtungssystemen (Abb. 5.42; BS*_NMP_TC(I)). Dies ist vermutlich auf die verzweigte chemische Struktur und den Einsatz von Blockieradditiven, die bei diesen PAI-Harzen als Plastifikatoren dienen können [69], zurückzuführen (siehe auch Kapitel 5.4).

5.5.2.4 Zusammenhang zwischen Schichtdicke, Martens Härte und kritischer Last

Die kritische Last hängt von mehreren Parametern ab. Die Schichtdicke und die Härte spielen dabei eine entscheidende Rolle. Mit Zunahme der Schichtdicke ist generell eine Erhöhung der kritischen Last zu erwarten. Eine hohe Härte würde auch die kritische Last zu höheren Werten verschieben. Je niedriger der Anteil an flexiblen Makromolekülen in einer Polymerbeschichtung ist, um so mehr verliert sie an Zähigkeit und ist nicht mehr in der Lage, sich visko-elastisch zu verformen. Die Kapazität der Energieaufnahme während des Kratzens ist deutlich niedriger als bei einem zähen Werkstoff. Deswegen kommt es beim Erreichen der Belastungsgrenze des Beschichtungsmaterials zu einem plötzlichen Versagen. Zähe Beschichtungen sind dagegen eher in der Lage einer bestimmten Belastung länger standzuhalten, da sie dabei deutlich mehr Energie aufnehmen können [131].

Im Folgenden wird der Einfluss der Schichtdicke und der Martens Härte auf die kritische Last für die Beschichtungen, basiert auf TMAC- und ISO-Routen diskutiert. Dazu wurden die Referenzmischung BS*_NMP_TC(I) und die Neuentwicklung BS_MI_TC(L) bei unterschiedlichen Endaushärtetemperaturen (215 °C und 270 °C) verglichen.

Sowohl für die TMAC- als auch für die ISO-Route gilt der Zusammenhang, dass mit Erhöhung der Schichtdicke und Zunahme der Härte eine höhere kritische Last ermittelt wurde (Abb. 5.43 und Abb. 5.44).

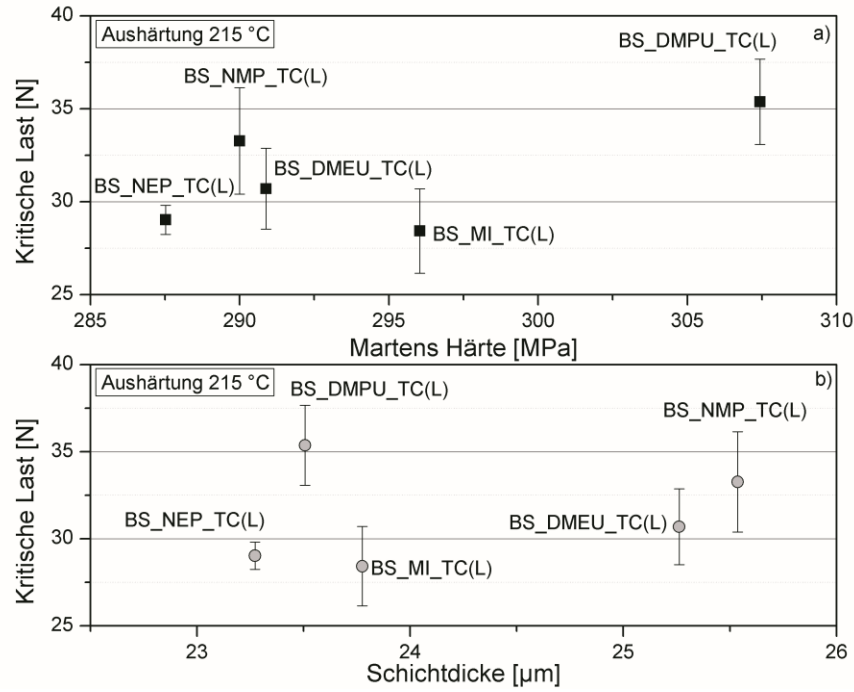


Abb. 5.43 Einfluss der Martens Härte (a) und der Schichtdicke (b) auf die kritische Last für die TMAC-Route nach Aushärtung mit Programm 1

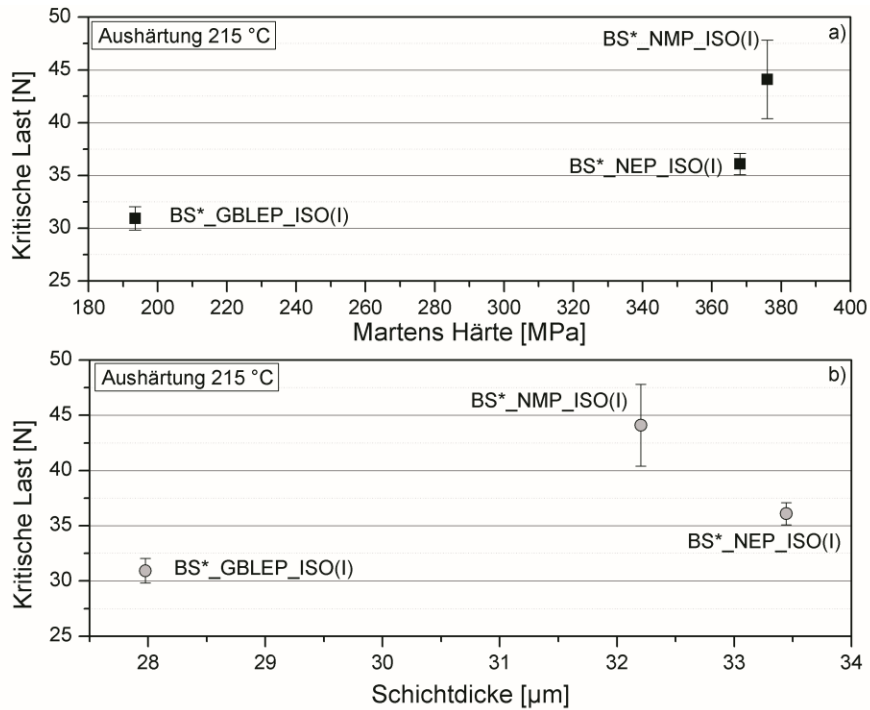


Abb. 5.44 Einfluss der Martens Härte (a) und der Schichtdicke (b) auf die kritische Last für die ISO-Route nach Aushärtung mit Programm 1

Die Gegenüberstellung der Referenzgleitlackbeschichtung und des MI-Beschichtungssystems bei unterschiedlichen Einbrenntemperaturen hat ergeben, dass beim BS*_NMP_TC(I)-System mit Erhöhung der Endaushärtetemperatur eine Erhöhung der kritischen Last und der Martens Härte bei vergleichbaren Schichtdicken unter Programm 1-Aushärtung (215 °C) erfolgt (Abb. 5.44, Abb. 5.45). Beim MI-basierten System wurde mit Erhöhung der Aushärtetemperatur eine niedrigere kritische Last beobachtet, die mit einer Senkung der Härte verbunden ist. Daß das MI-basierte Material mit Erhöhung der Endaushärtetemperatur an mechanischen Eigenschaften verliert, zeigt, dass dieses Material sich von den anderen zwei untersuchten PAI-Beschichtungssysteme in seinen Eigenschaften unterscheidet.

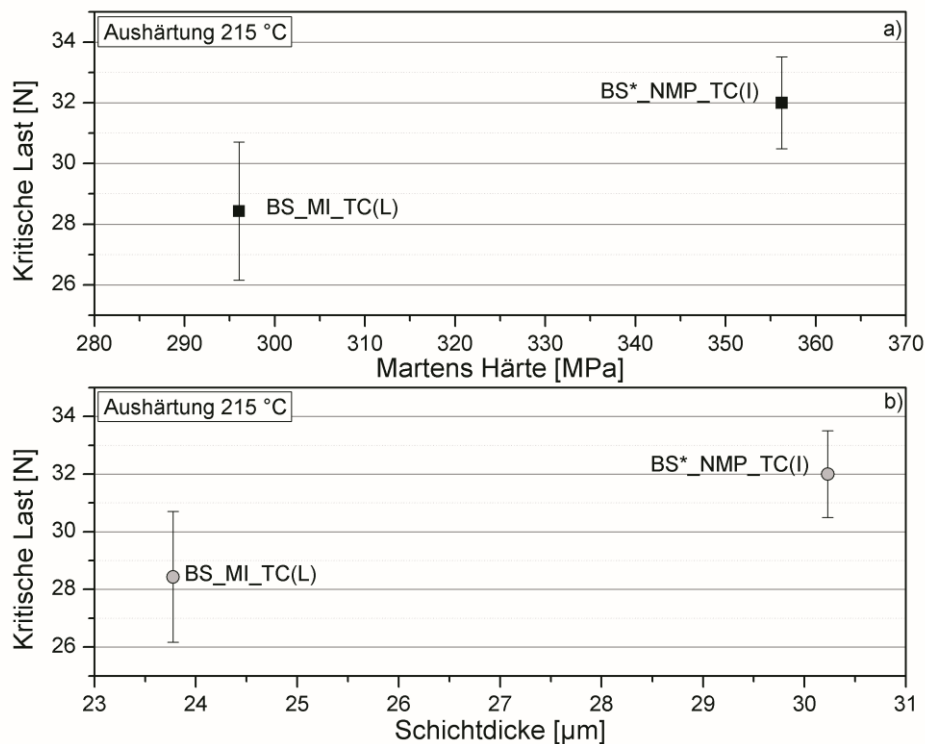


Abb. 5.45 Kritische Last als Funktion der Schichtdicke und der Martens Härte beim Referenzmaterial (BS*_NMP_TC(I)) und dem neuen Alternativsystem (BS_MI_TC(L)) nach Aushärtung mit Programm 1

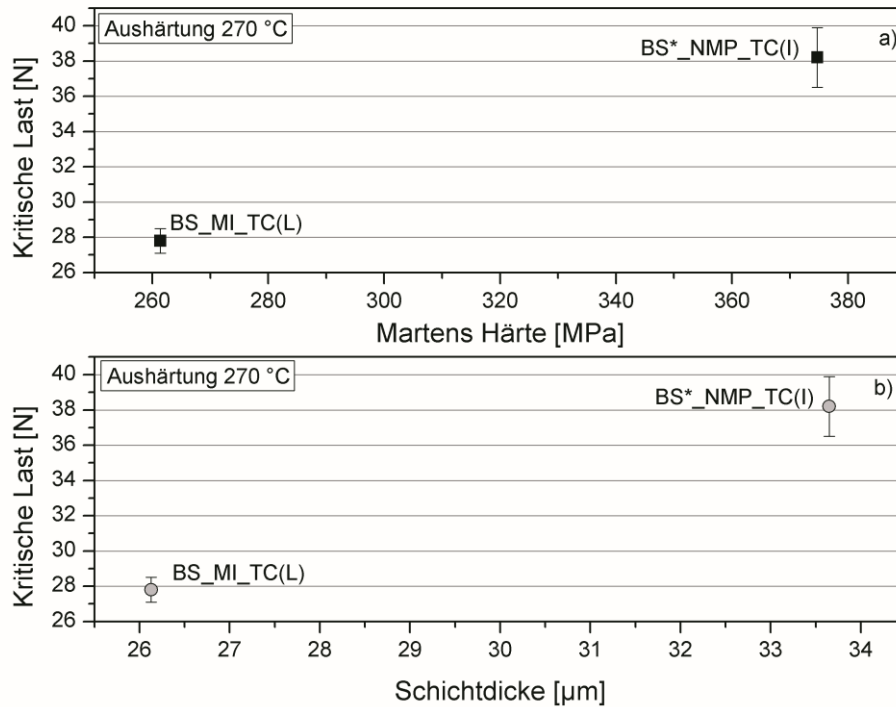


Abb. 5.46 Kritische Last als Funktion der Schichtdicke und der Martens Härte beim Referenzmaterial (BS*_NMP_TC(I)) und dem neuen Alternativsystem (BS_MI_TC(L)) nach Aushärtung mit Programm 3

5.5.3 Haftfestigkeit-Untersuchungen

Gleitlackpasten, hergestellt aus pulverförmigem PAI auf Basis MI, DMEU und DMPU wurden mit Proben dergleichen Rezeptur, aber unter Anwendung von Industrieharzen, verglichen.

Es wurde festgestellt, dass die Gleitlackpasten, basiert auf Industrieharzen (BS_NMP_TC(I), BS_NEP_TC(I)) mit Erhöhung der Endaushärtetemperatur eine bessere Haftfestigkeit aufweisen (Abb. 5.47). Bei der MI-basierten Gleitlackbeschichtung ist dagegen die Haftfestigkeit nach Aushärtung bei niedrigeren Temperaturen (Programm1: 215 °C) besser. Bei den Gleitlacken, basiert auf DMEU, bzw. DMPU konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Endaushärtetemperaturen festgestellt werden. Tabelle 5.10 gibt eine Übersicht über die optische Evaluierung der Ergebnisse nach DIN EN ISO 2409 [132].

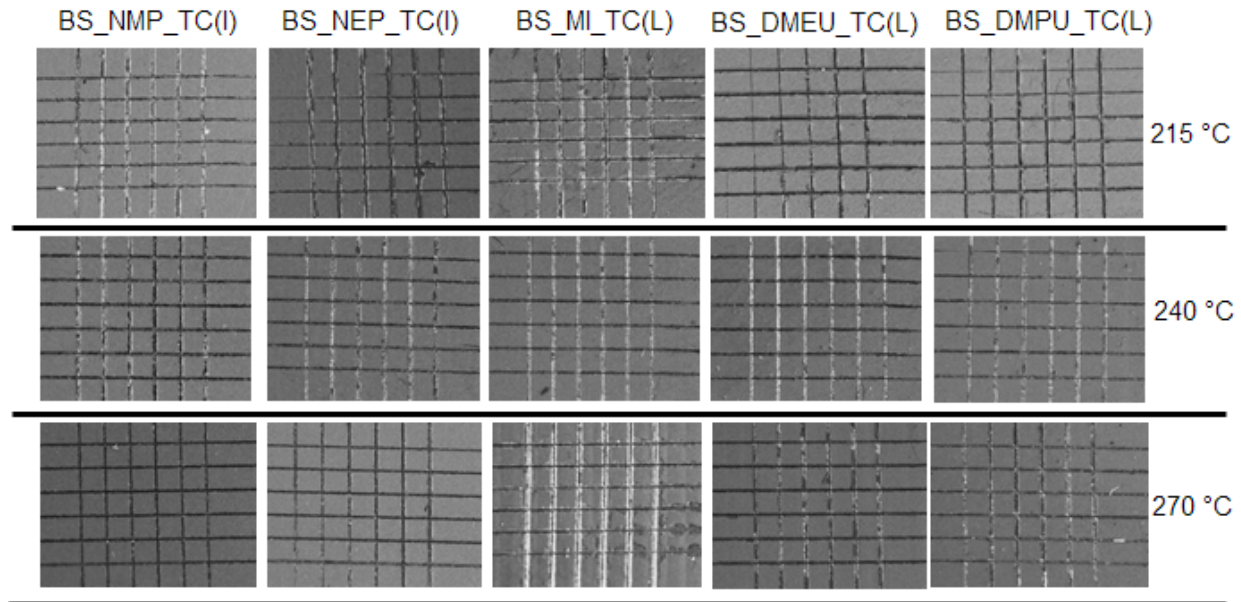


Abb. 5.47 Vergleich von Haftfestigkeit als Funktion des eingesetzten Lösungsmittels und der Aushärtetemperatur; Vergleich zwischen Industrie- und Laborharzen

Tabelle 5.10 Gitterschnittkennwerte der Beschichtungssysteme bei den jeweiligen Aushärtetemperaturen (nach DIN EN ISO 2409).

Beschichtungs- system	Aushärtung 215°C (Programm 1)	Aushärtung 240°C (Programm 2)	Aushärtung 270°C (Programm 3)
BS_NMP_TC(I)	2	2	1
BS_NEP_TC(I)	1	2	1
BS_MI_TC(L)	2	2	3
BS_DMEU_TC(L)	1	2	2
BS_DMPU_TC(L)	1	2	2

Weiterhin wurde der Referenzgleitlack BS*_NMP_TC(I) im Vergleich zu BS*_GBLEP_ISO(I) und BS_MI_TC(L) dargestellt (Abb. 5.48).

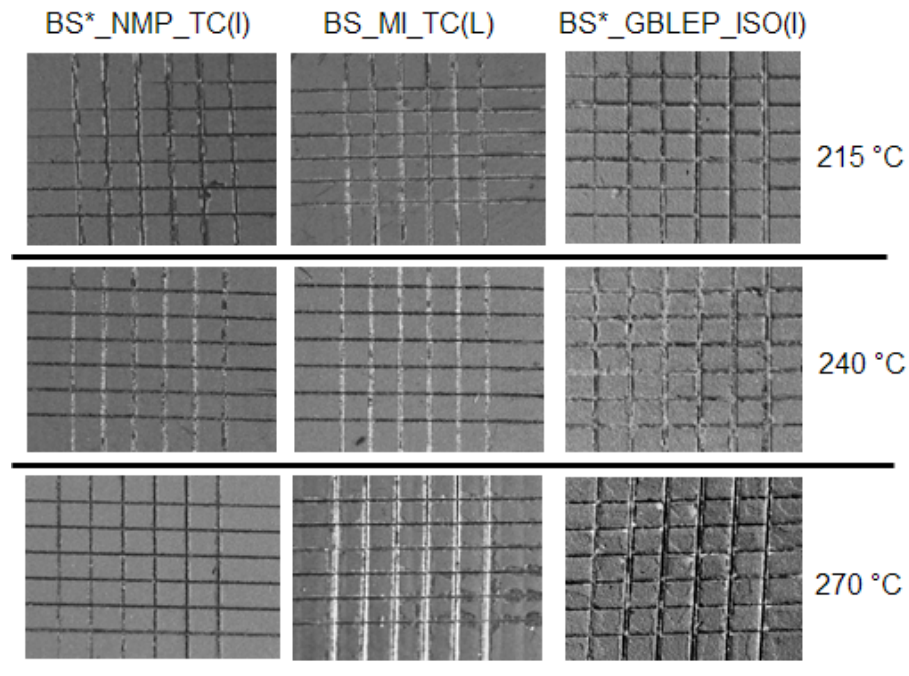


Abb. 5.48 Vergleich bezüglich Haftfestigkeit zwischen BS*_NMP_TC(I), BS*_GBLEP_ISO(I) und BS_MI_TC(L)

Das Referenzsystem lieferte mit Erhöhung der Endaushärtetemperatur eine Verbesserung der Adhäsion. Die Modifikation BS*_GBLEP_ISO(I) zeigte nach Aushärtung mit Programm 1 (215 °C) bzw. Programm 2 (240 °C) ähnliche Haftfestigkeiten auf, wobei sich nach der Aushärtung mit Programm 3 (270 °C) das Adhäsionsverhalten bei diesem Material verschlechterte (Tabelle 5.11).

Tabelle 5.11 Gitterschnittkennwerte der Beschichtungssysteme BS*_NMP_TC(I) und BS*_GBLEP_ISO(I)

Beschichtungssystem	Aushärtung 215°C (Programm 1)	Aushärtung 240°C (Programm 2)	Aushärtung 270°C (Programm 3)
BS*_NMP_TC(I)	2	2	1
BS*_GBLEP_ISO(I)	1	1	2

Die Adhäsion von GBL-haltigem Harz auf dem Aluminiumsubstrat ist, wie in der Abb. 5.49 dargestellt, ohne die Eingabe von Epoxidharz problematisch.

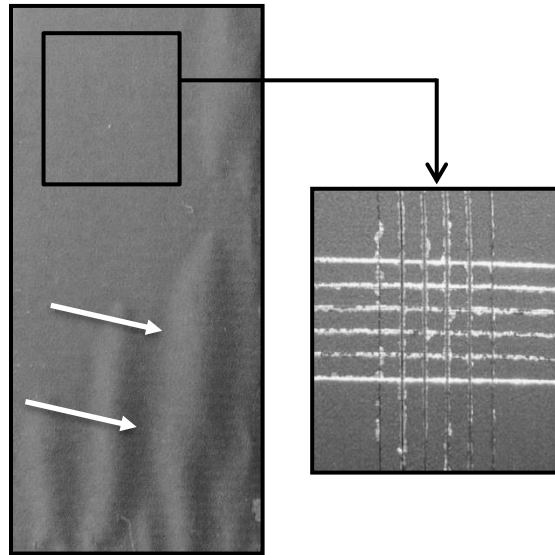


Abb. 5.49 Gleitlackmodifikation auf GBL-Basis, versetzt mit Verstärkungspartikeln, ohne die Eingabe von Epoxidharz. Die weißen Pfeile weisen auf eine schlechte Haftung (Ablösungen) zum Aluminiumsubstrat hin

5.6 Tribologische Charakterisierung

Die Füll- und Verstärkungsstoffe spielen in dem tribologischen System eine essentielle Rolle. Mittels solcher Materialien, die in Form von Partikeln und/oder Fasern eingesetzt werden, kann das tribologische bzw. das mechanische Verhalten von sogar sehr spröden Materialien, wie z.B. reinem Epoxidharz (EP), signifikant verbessert werden [133, 134]. Sowohl in außermotorischen als auch in motorischen Prüfungen konnte festgestellt werden, dass Werkstoffe wie Titandioxid (TiO_2), Zinksulfid (ZnS) und kurze Kohlenstofffasern (SCF) zur signifikanten Verbesserung der Verschleißigenschaften von polymeren Kolbenschaftbeschichtungen führen können [3, 27].

In den weiteren Versuchen wurde der Einfluss verschiedener Parameter auf die tribologischen Eigenschaften der PAI-Beschichtungssysteme untersucht. Hierzu zählen der Einfluss der PAI-Synthese (TMAC, ISO), der Lösungsmittel, sowie der Einsatz von Verstärkungspartikeln und kurzen Kohlenstoffasern. Dabei wurde der Einfluss dieser Parameter auch als Funktion der Aushärtebedingungen dargestellt. Als Referenzmaterial gilt ein konventionelles Beschichtungssystem auf N-methyl-2-pyrrolidon-Basis (TMAC-Route), BS*_NMP_TC(I), das mit Hinsicht auf Verschleiß- und

Reibungsminimierung mittels Verstärkungspartikeln und Festschmierstoffen modifiziert wurde. Dieser Referenzgleitlack wurde mit dem, als Referenz bezeichneten Harzsystem NMP_TC(I) (Rhodetal 200 ES) hergestellt. Da ein NEP-basiertes PAI-Harzsystem (ISO-Route, also NEP_ISO(I)) als die erste mögliche Alternative zum NMP-haltigen Harz intensiv untersucht wurde, wurden die tribologischen Optimierungsversuche bezüglich Rezepturentwicklung mittels Verstärkungspartikeln und kurzen Kohlenstofffasern meistens auf dessen Basis durchgeführt. Für die motorischen Untersuchungen wurde dazu ein konventionelles Marktprodukt, basiert auf GBL-haltigem PAI-Harz (bezeichnet als *Markt*), dargestellt.

Alle untersuchten Systemen enthielten 1 – 8 % TiO_2 , 1 – 10 % ZnS, 1 – 15 % Graphit und in besonderen Fällen zusätzlich 1 – 20 % SCF.

5.6.1 Einfluss der Aushärtebedingungen

Um den Einfluss der Aushärtebedingungen darzustellen, wurden Beschichtungssysteme auf Isocyanat-Route mit den Lösungsmitteln NMP, NEP und GBL hinsichtlich ihrer tribologischen Eigenschaften nach einer Aushärtung mit den Aushärteprogrammen 0 und 1 (Tabelle 4.6) verglichen (Abb. 5.50). Da die getesteten PAI-Beschichtungen in diesem Fall mit SCF versetzt wurden und demzufolge einen relativ hohen Verschleißwiderstand aufwiesen, wurden sie einer achtstündigen Testdauer bei 10 N und 1 m/s unterzogen (Verschleiß nach vier Stunden Versuchsdauer nicht auswertbar). Alle Proben hatten die gleiche Zusammensetzung bezüglich Füll-, Verstärkungsstoffen und Additiven. Eine Ausnahme bildete die Zugabe von DMSO als Co-Lösungsmittel bei bestimmten Systemen (Abb. 5.50 – System B, C und D). Damit wurde erzielt, dass der Anteil an dem toxischen NMP gemindert wurde. Nach Zugabe von DMSO (im Bereich 5 - 20 %) in das NMP-Isocyanat-System unter Beibehaltung der restlichen Komponenten wurde eine Verbesserung der mittleren spezifischen Verschleißrate um ca. 18 % erreicht (Abb. 5.50, System B, Aushärteprogramm 0).

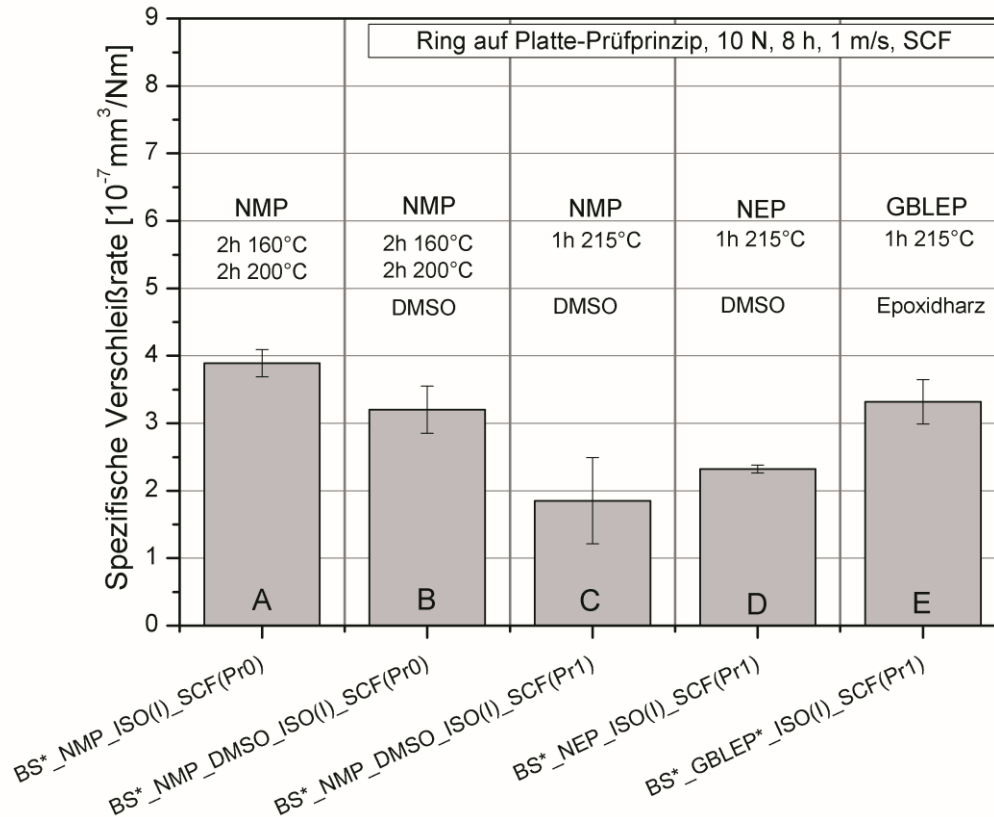


Abb. 5.50 Einfluss der Aushärtebedingungen auf das tribologische Verhalten (spezifische Verschleißrate) von PAI-Beschichtungssystemen

Im Folgenden wurde die Beschichtungssystem-Optimierung mit DMSO beibehalten und auf das Aushärteprogramm 1 übertragen (Abb. 5.50 – C). Das Programm 1 wurde mit dem Ziel ausgewählt, dass eine höhere Polymerisation zu erreichen war, ohne die Temperaturvorgabe zur Herstellung von Kolbenschaftbeschichtungen zu überschreiten. Mit Änderung des Aushärteprogramms konnte die spezifische Verschleißrate weiter um fast 40 % im Mittelwert verbessert werden, was einen Beweis dafür darstellt, dass die Aushärtebedingungen einen beträchtlichen Einfluss auf die tribologischen Eigenschaften der PAI-Harze aufweisen.

Diese neuen Erkenntnisse für die so optimierte Aushärteparameter wurden auf ein NEP-basiertes Beschichtungssystem (ISO-Route) übertragen (Abb. 5.50, System D). Dieses zeigte keinen signifikanten Unterschied zu dem NMP-basierenden System (Abb. 5.50, System C).

Im Vergleich zum System C ergab eine GBL-Epoxidharz(EP)-basierte Polymerbeschichtung (Isocyanat-Route, ohne Eingabe von DMSO), (Abb. 5.50, System E) eine um ca. 30 % höhere spezifische Verschleißrate. Diese erhöhte spezifische Verschleißrate kann dem enthaltenen Epoxidharzanteil zugeschrieben werden, der bei dieser Probe im Bereich von 5 - 30 % liegt.

Die Mittelwerte der Reibungskoeffizienten der untersuchten PAI-Beschichtungssysteme auf NMP-Basis liegen im Bereich von 0,24 - 0,28. Das Einsetzen des NEP-basierten Harzes hat dagegen eine Erhöhung des Reibungskoeffizienten um ca. 0,1 zur Folge (Abb. 5.51).

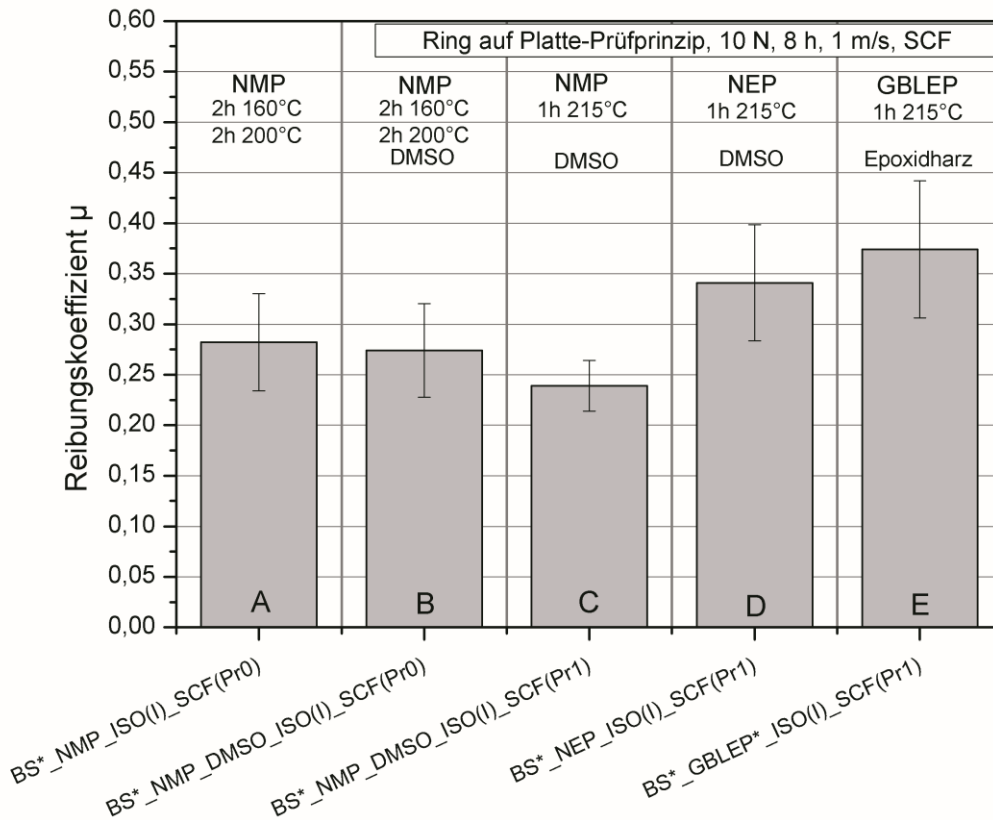


Abb. 5.51 Einfluss der Aushärtebedingungen auf das tribologische Verhalten (Reibungskoeffizient) von PAI-Beschichtungssystemen

Hiermit kann nach den ersten außermotorischen Versuchen im Trockenlauf bei Anwesenheit von SCFs zusammengefasst werden:

- DMSO kann als Co-Lösungsmittel zu NMP- oder NEP-basierten PAI-Harzen zur Optimierung der spezifischen Verschleißrate führen, hat sich aber während der Aufbewahrung in Aluminium-Gefäßen leider als hochkorrosiv erwiesen.
- Nach Aushärtung bei 1 h unter 215 °C (Programm 1) zeigt sich eine deutliche Verbesserung der spezifischen Verschleißrate im Vergleich zu einer Aushärtung bei 2 h unter 160 °C + 2 h unter 200 °C (Programm 0). Das Aushärteprogramm 1 verläuft bei höherer Endtemperatur, was mit einem anderen Polymerisationsgrad bzw. mit einer anderen Vernetzungsdichte verbunden ist (Kapitel 5.4).
- Den niedrigsten Reibungskoeffizient (0,24) liefert das Beschichtungssystem auf NMP-DMSO-Basis. Den höchsten Reibwert (0,37), zusammen mit der höchsten spezifischen Verschleißrate, besaß das GBLEP-basierte PAI-Polymersystem (Abb. 5.50, Abb. 5.51), was auf den Epoxidharzanteil zurückzuführen ist.

5.6.2 Einfluss der PAI-Synthese

Polyamidimid, basierend auf der Isocyanat-Route, hat eine irregulärere Strukturkette und mehr Verzweigungen im Vergleich zu PAI, basierend auf der Trimellitinsäurechlorid-Route [62]. Der Einfluss dieser Unterschiede wird im Folgenden hinsichtlich tribologischer Eigenschaften untersucht.

Die zwei verwendeten Gleitlackpasten (BS*_NMP_TC(I) und BS*_NMP_ISO(I)) sind bis auf die chemische Herstellungsrouten identisch. Ein signifikanter Unterschied bezüglich spezifischer Verschleißrate zwischen den beiden Gleitlacken ist jedoch deutlich erkennbar (Abb. 5.52). Die Gleitlackpaste, basierend auf der Isocyanat Route (BS*_NMP_ISO(I)), zeigt eine ca. 40 % niedrigere spezifische Verschleißrate.

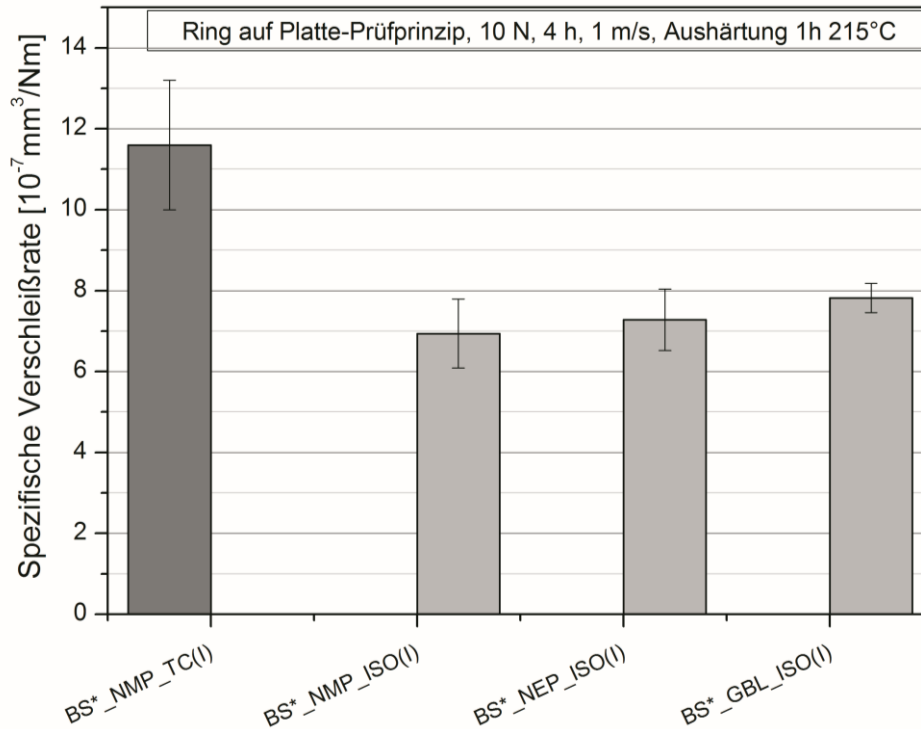


Abb. 5.52 Vergleich der spezifischen Verschleißraten bei PAI-Harzen, basiert auf unterschiedliche Synthese-Routen (TMAC-Route vs. ISO-Route)

Dieser Unterschied ist auch in der durchgeführten REM-Analyse ersichtlich (Abb. 5.53), wobei die Verschleißspur des PAI-TMAC-Systems eindeutig breiter ist (1,7 - 1,9 mm im Vergleich zu 1,0 – 1,1 mm). Dabei ist auffällig, dass die Tribospur der ISO-basierten Gleitlackmischung mehrere Furchen ausweist und diese der TMAC-Route - mehrere Matrixbruchstellen (Abb. 5.54).

Die Differenz in den tribologischen Ergebnisse ist eine Folge der chemischen Struktur der beiden Harze. Sobald das TMAC-PAI-Harz eine reguläre Kettenstruktur besitzt, sind die Ketten des ISO-PAI-Harzsystems eher verzweigt und irregulär [61], was einen niedrigen Verschleiß begünstigt. Auf diese Thematik wird in Kapitel 5.8 detailliert eingegangen.

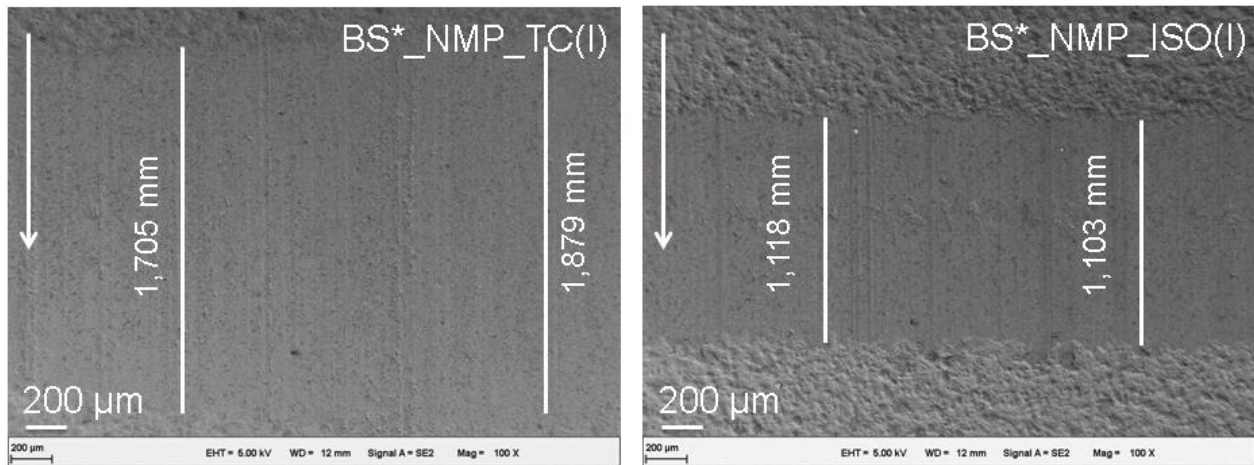


Abb. 5.53 Verschleißspuren nach vier Stunden Testdauer bei 10 N und 1 m/s (TMAC-Route (links) vs. ISO-Route (rechts)) – 100-fache Vergrößerung. Die vertikale Pfeile links im Bild zeigen die Verschleißrichtung

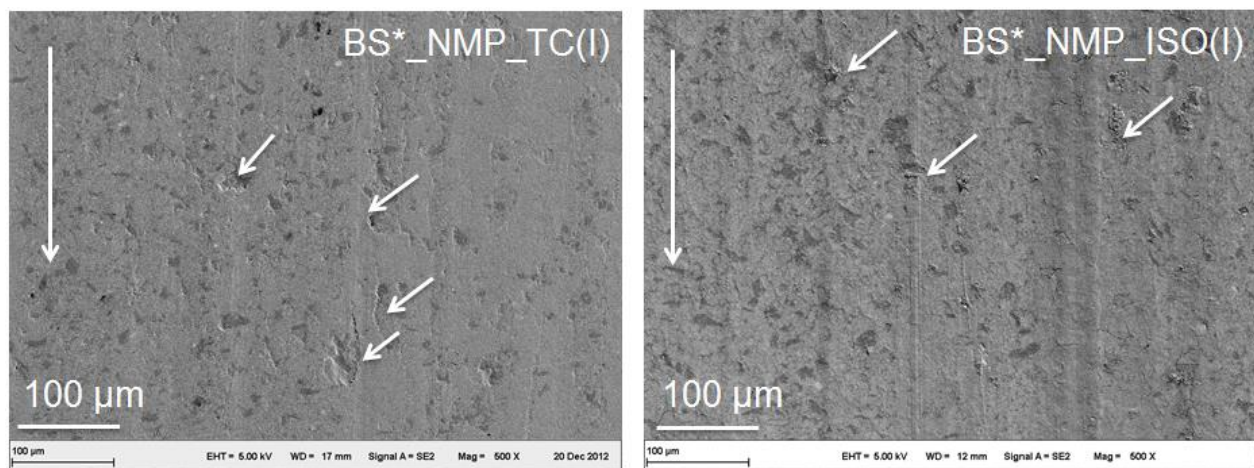


Abb. 5.54 Verschleißspuren nach vier Stunden Testdauer bei 10 N und 1 m/s (TMAC-Route (links) vs. ISO-Route (rechts)) 500-fache Vergrößerung. Die vertikale Pfeile links im Bild zeigen die Verschleißrichtung. Die kleinen weißen Pfeile deuten auf Matrixbrüche und Furchen hin

5.6.3 Einfluss des Lösungsmittels

Jedes der verwendeten Lösungsmittel könnte die Polymerisationsreaktion und die finale chemische Struktur vom PAI-Harz beeinflussen, was auch Auswirkungen auf das tribologische Verhalten hat. Untersucht wurden PAI-Beschichtungssysteme der TMAC-

und ISO-Routen, die untereinander bis auf die Lösungsmittelart identische Rezepturen besaßen.

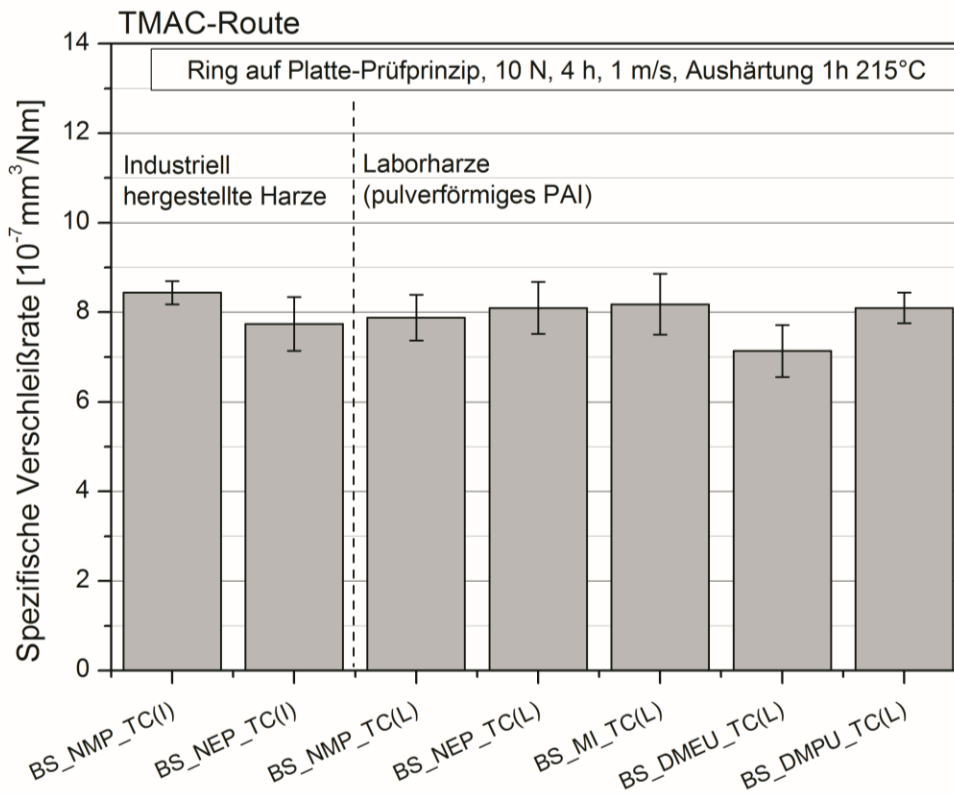


Abb. 5.55 Einfluss von Lösungsmitteln auf die spezifische Verschleißrate bei der TMAC-Route nach Aushärtung mit Programm 1 (215°C)

Bei der TMAC-Route erweist sich der Einfluss des Lösungsmittels auf die spezifische Verschleißrate als vernachlässigbar klein (Abb. 5.55), wobei das BS_DMEU_TC(L) – Beschichtungssystem tendenziell etwas niedrigere Verschleißwerte zeigt.

Wenn die tribologischen Ergebnisse der gleichen Beschichtungssysteme bei unterschiedlichen Aushärteparameter betrachtet werden, wird festgestellt, dass bei den Beschichtungssystemen, hergestellt mit Industrieharzen, ein Abfall der spezifischen Verschleißrate mit Erhöhung der Endaushärtetemperatur, unabhängig vom Lösungsmittel, vorhanden ist (Abb. 5.56).

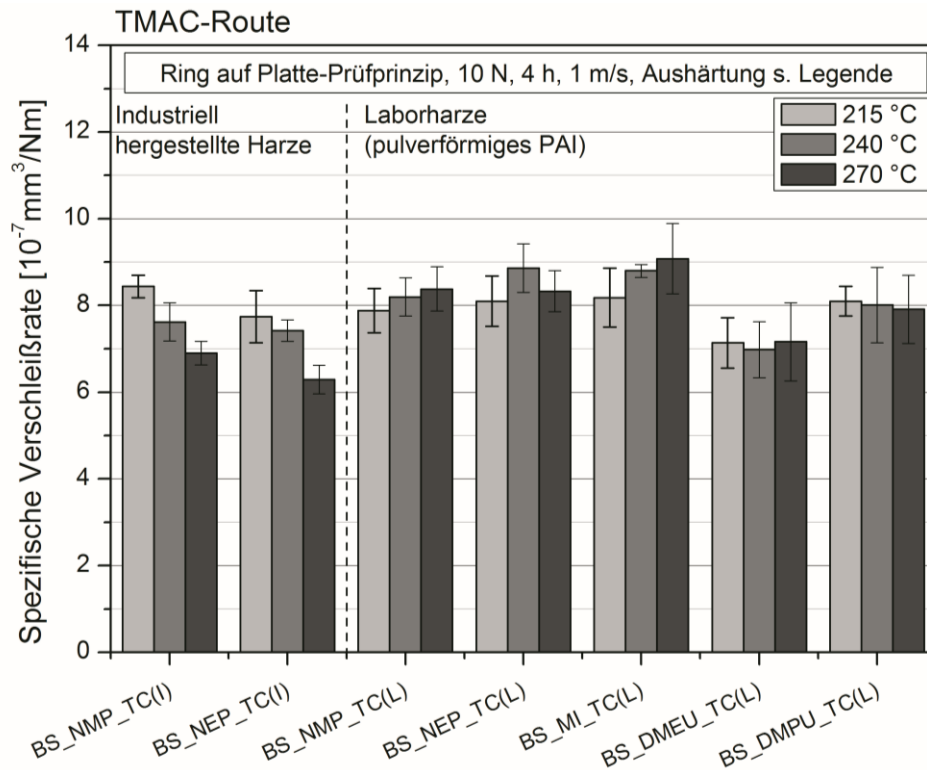


Abb. 5.56 Einfluss von Lösungsmittel auf die spezifische Verschleißrate als Funktion der Endaushärtetemperatur (TMAC - Route)

Bei den Beschichtungssystemen, die im Labor hergestellt wurden, ist kein eindeutiges Verhalten der spezifischen Verschleißrate mit Erhöhung der Aushärtetemperatur erkennbar. Tendenzen können jedoch beobachtet werden: Bei dem NMP-, und MI -basierten Systemen ist die Tendenz eher steigend. Bei den DMEU- und DMPU-Beschichtungssystemen bleibt die spezifische Verschleißrate mit Erhöhung der Endaushärtetemperatur unverändert.

Die Reibungskoeffizienten aller TMAC-Systeme liegen im Bereich von 0,31 - 0,36, wobei eine minimale Tendenz zu höheren Reibungskoeffizienten bei den Beschichtungssystemen, hergestellt mit Industrierharzen, festgestellt wurde (s. Anhang, Abb. A3.3.1).

Bei den Isocyanat-basierten Beschichtungssystemen zeigen die untersuchten Proben, unabhängig vom Lösungsmittel, Verschleißwerte im Bereich von $7 \cdot 10^{-7}$ - $9 \cdot 10^{-7}$ mm³/Nm (Abb. 5.57). Die spezifische Verschleißrate bei der GBLEP-Variation liegt im Vergleich

zu den NMP- und NEP-basierten-Beschichtungssystemen wegen des Epoxidharzanteils entsprechend höher (Abb. 5.58).

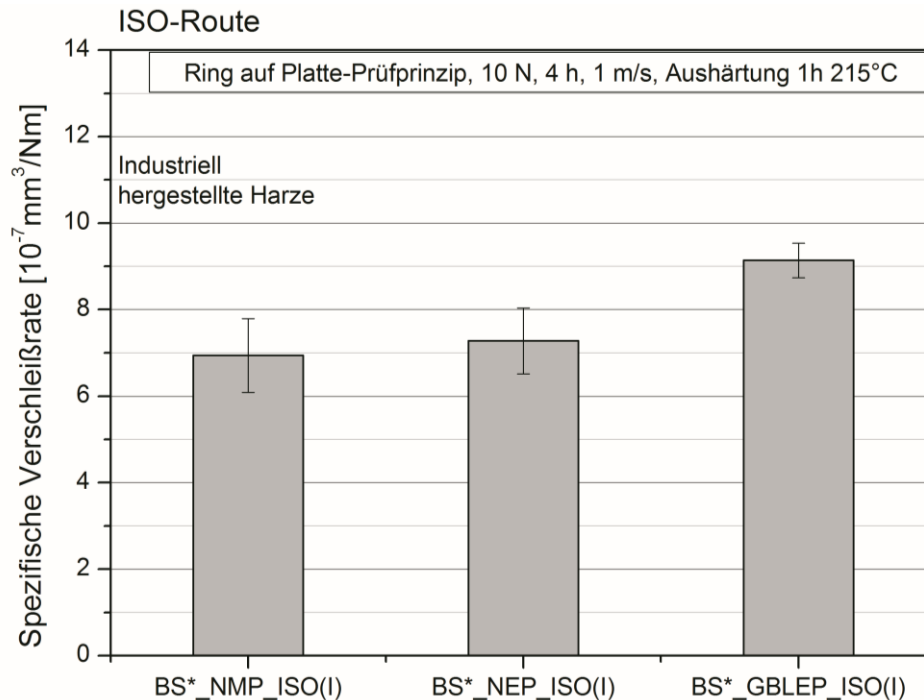


Abb. 5.57 Einfluss von Lösungsmitteln auf die spezifische Verschleißrate bei der ISO-Route nach Aushärtung mit Programm 1 (215°C)

Dabei bleibt die NMP-Modifikation von der Änderung der Endaushärtetemperatur fast unverändert. Bei dem NEP-basierten Beschichtungssystem wurde die niedrigste spezifische Verschleißwerte nach Aushärtung mit Programm 3 (270°C) festgestellt. Das BS*_GBLEP_ISO(I)-System liefert dagegen nach Aushärtung mit Programm 2 (240°C) ein Minimum der spezifischen Verschleißrate (Abb. 5.58).

Die Reibungskoeffizienten liegen im Bereich von 0,31 - 0,39, wobei das GBL-haltige Beschichtungssystem tendenziell höhere Werte aufweist. (s. Anhang, Abb. A3.3.2).

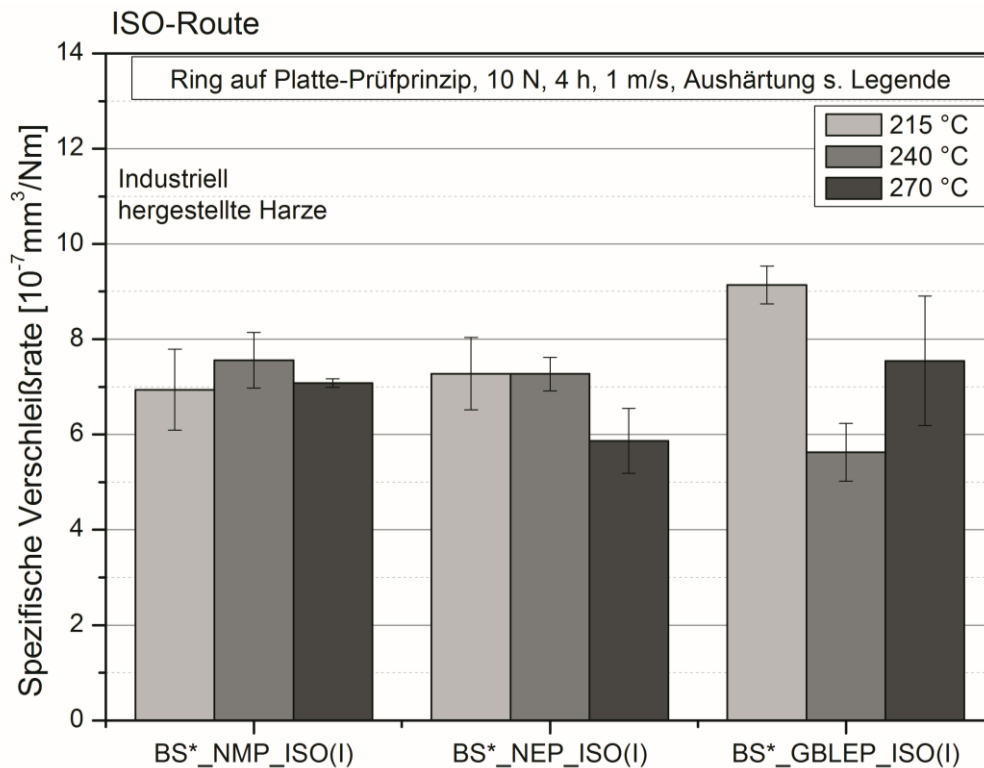


Abb. 5.58 Einfluss des Lösungsmittels auf die spezifische Verschleißrate als Funktion der Endaushärtetemperatur (ISO - Route)

5.6.4 Einfluss kurzer Kohlenstofffaser

Die kurzen Kohlenstofffasern (SCF) sind das Hauptverstärkungsmaterial in einem Triboverbundwerkstoff. Sie besitzen eine hohe Festigkeit und Steifigkeit und tragen hauptsächlich die Last während der tribologischen Beanspruchung. Andererseits haben sie eine graphitartige Struktur, die einen langsamen Abrieb der Faser mit gleichzeitigem Schmiereffekt erlaubt. Deshalb führt ihr Einsatz meistens zu besseren tribologischen Ergebnissen.

Im Folgenden werden die tribologischen Ergebnisse von PAI-Beschichtungssystemen mit und ohne SCF verglichen.

Die Beschichtungssysteme, versetzt mit SCF, wurden jeweils acht Stunden und die, ohne SCF, nur vier Stunden getestet. Daher gewährleisteten die beiden Versuchsserien

nur eine ungefähre Einschätzung des Einflusses der kurzen Kohlenstofffasern (Abb. 5.59).

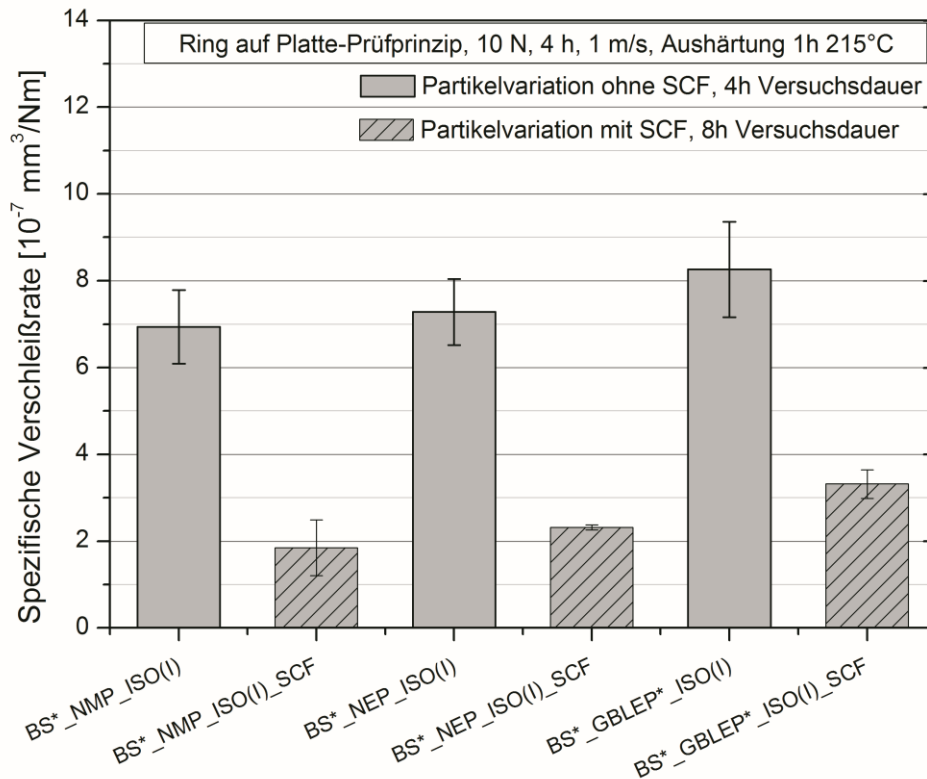


Abb. 5.59 Spezifische Verschleißrate von PAI-Systemen mit und ohne SCF (nach Aushärtung mit Programm 1 (215 °C))

Auch bei dem gegebenen Versuchsdauerunterschied liefern die Gleitlacke, versetzt mit kurzen Kohlenstofffasern, zwischen 60 % und 70 % niedrigere spezifische Verschleißrate im Vergleich zu den gleichen Systemen ohne SCF. Auch die REM-Analyse zeigt, dass die Tribospur des Systems mit SCF homogener ist. Wenn SCF fehlen, erscheinen Matrixrisse und Furchen (Abb. 5.60). Während in Anwesenheit von SCF die enthaltenen Verstärkungspartikel (z.B. TiO_2 , ZnS) eine zusätzliche Verstärkung zu den kurzen Kohlenstofffasern in der Matrix beitragen, müssen sie in Abwesenheit von SCF alleine die lasttragende Rolle in der Matrix übernehmen. Ihrer Eigenschaften wegen (Form, Härte) ist die Verstärkung relativ groß, aber nicht groß genug, um die kurzen Kohlenstofffaser komplett ersetzen zu können.

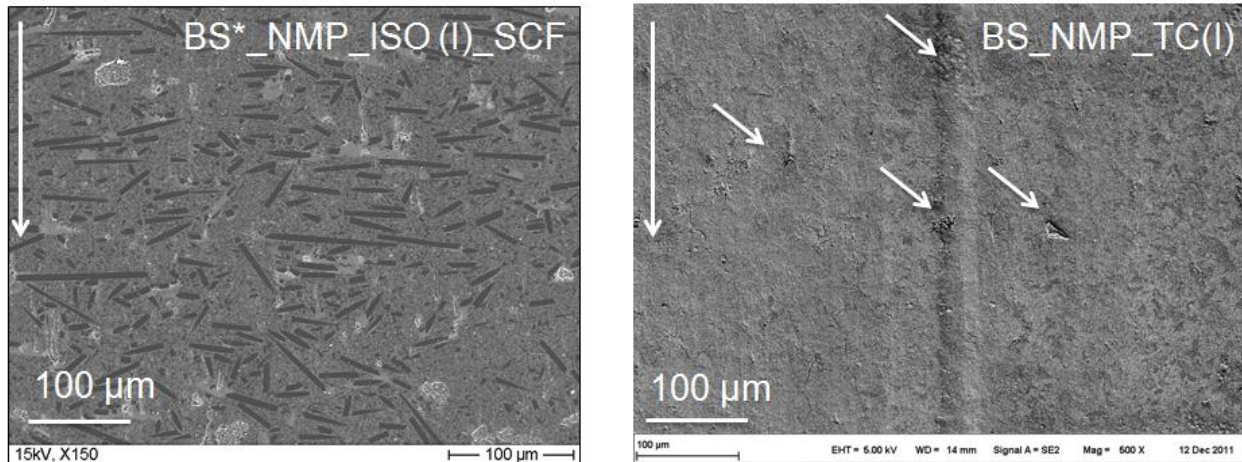


Abb. 5.60 REM-Analysen von tribologisch untersuchten PAI-Gleitlacken mit und ohne SCF. Die vertikale Pfeile links im Bild zeigen die Verschleißrichtung. Die kleinen weißen Pfeile deuten auf Matrixbrüche und Furchen hin

Aufgrund prozesstechnischer Schwierigkeiten beim Siebdruckverfahren (Verstopfung des Siebnetzes), sind die kurzen Kohlenstoffasern als Verstärkungsmaterial leider bei der Herstellung von Kolbenschaftbeschichtungen eher unerwünscht, was die Aufgabe, eine optimierte Kolbenschaftbeschichtung herzustellen zusätzlich erschwert, aber trotzdem nicht unmöglich macht.

5.6.5 Einfluss von Verstärkungspartikeln

Auf der Suche nach einem gleichwertigem Ersatz für kurze Kohlenstoffasern wurden verschiedene Variationen von Partikelarten und Partikelkombinationen untersucht, darunter auch Nano,- und Submikropartikel der Arten Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Titandioxid (TiO_2), und zwar unbehandelt oder aminofunktionalisiert. Mit der Aminofunktionalisierung wurde eine verbesserte Anbindung der Partikel an der Polyamidimid-Matrix, die auch aminhaltig ist, erzielt.

Die Variationen der Verstärkungspartikel wurden auf Basis NEP-haltigem Harz (Isocyanat Route) durchgeführt. Für die motorischen Tests wurden diese Erkenntnisse auf ein GBL-basiertem PAI-Harzsystem übertragen. Als Vergleichsmaterial gilt eine, auf NEP-basierte Gleitlackbeschichtung (Isocyanat Route - BS*_NEP_ISO(I)), deren Rezeptur bis auf das Matrixmaterial dem Referenzgleitlack BS*_NMP_TC(I) entspricht.

Die Bezeichnungen für die verschiedenen Beschichtungsmodifikationen sind in Tabelle 5.12 angegeben.

Tabelle 5.12 Bezeichnungen der verwendeten Verstärkungspartikeln

Bezeichnung	Partikelart	Primärpartikelgröße	Partikelanteil
SMTR (SMTR_fkt.)	Submikropartikel TiO ₂	ca. 200-300 nm, sphärisch	k.A.
NT1 bzw. NT3 (NT1_fkt, bzw. NT3_fkt)	Nano-TiO ₂ -Partikel (Nano-TiO ₂ -Partikel aminofunktionalisiert)	ca. 13 nm, nadelig	1 % bzw. 3 %
NA1, NA3, NA4	Nano-Al ₂ O ₃ -Partikel	ca. 13 nm, sphärisch	1 %, 3 %, 4 %

SMTR = Submikro-TiO₂; **NT** = Nano-TiO₂; **NA** = Nano-Al₂O₃; **_fkt** =NH₂-funktionalisiert

Es konnte festgestellt werden, dass mit einer Zugabe von 3 % unbehandelten Al₂O₃-Nanopartikeln (BS_NA3) eine um ca. 30 % niedrigere spezifische Verschleißrate im Vergleich zur Referenz erreicht wurde (Abb. 5.61). Dabei muss beachtet werden, dass die Referenzmischung auch Additive beinhaltet, deren Einfluß in dem Kapitel A3.2 (Anhang) dargestellt wurde. Die TiO₂-Nanopartikel, getestet in Kombinationen 1 % und 3 %, sowie die Al₂O₃-Nanopartikel, in Kombinationen 1 % und 4 %, weisen ähnliche spezifische Verschleißraten auf, die mit der Referenz vergleichbar sind.

Weiterhin hat die Aminofunktionalisierung der Partikel in aussermotorischen Untersuchungen zu keiner signifikanten Verbesserung bezüglich tribologischer Ergebnisse beigetragen (Abb. 5.61). Bei manchen Systemen (z.B. BS_NA3_fkt) wurde sogar eine deutliche Verschlechterung der spezifischen Verschleißrate festgestellt, deren Grund auch bei den durchgeführten REM-Analysen erkenntlich wird (Abb. 5.62, Abb. 5.63). Abplatzungen und Mikrorisse sind vorhanden. Das kann damit verbunden sein, dass die an den Partikeln angebrachten Aminogruppen mit dem PAI schneller reagieren als das PAI selbst, d.h. der Aufbau des Netzwerkes im PAI ist durch die Aminogruppen der Partikel behindert. Folglich ist die Matrix weniger vernetzt und verliert somit an mechanischen Eigenschaften, was zu einer Verschlechterung in der spezifischen Verschleißrate führt.

Die durchgeführten REM-Analysen (Abb. 5.62, Abb. 5.63) zeigen, dass die Modifikation BS_NEP_NA3 trotz des guten tribologischen Ergebnisses Brüche und Kohäsionsinstabilität in der Laufspur aufweist. Ähnliches Verhalten wurde auch bei der Gleitlackmodifikation, gefüllt mit 4 % Al₂O₃-Nanopartikeln (BS_NEP_NA4) beobachtet.

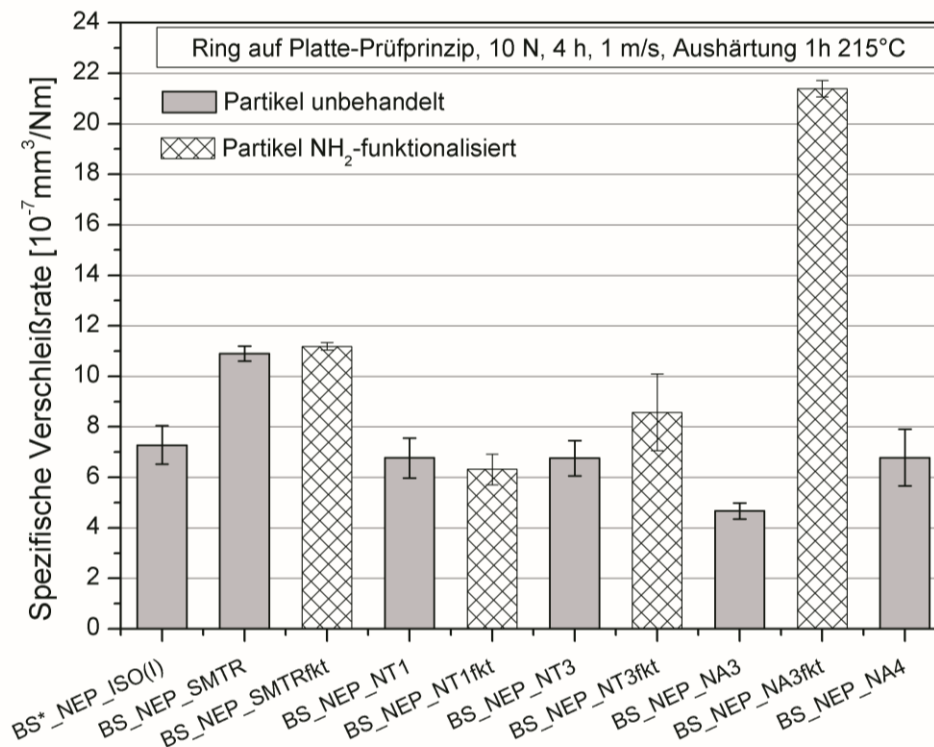


Abb. 5.61 Spezifische Verschleißrate von PAI-Gleitlacksystemen (NEP-Basis, ISO-Route) mit nichtfunktionalisierten vs. funktionalisierten Verstärkungspartikeln (nach Aushärtung mit Programm 1 (215 °C))

Positiv wirkt sich die Aminofunktionalisierung jedoch bei den Submikropartikeln aus (BS_NEP_SMTRfkt), die in diesem Fall im Gegensatz zu der unbehandelten Partikelvariation eine homogene und glatte Tribospur mit weniger Brüchen und Rissen liefert (Abb. 5.64). Ein Grund dafür könnte sein, dass die Submikropartikel eine viel kleinere Grenzflächen im Vergleich zu den Nanopartikeln (beim gleichen Volumenanteil) aufweisen und die Aminofunktionalisierung dazu beiträgt, dass diese Partikel sich tatsächlich besser an die Matrix anbinden. In dem Moment, wenn die zusätzlichen Aminogruppen durch den Partikelgehalt zu zahlreich werden, führen sie eher zu einer

Verschlechterung der Anbindung an die Matrix, wie im Fall der Nanopartikelmodifikationen. Das bedeutet, dass die Aminofunktionalisierung nur in einem bestimmten Maße zu positiven Ergebnissen führen kann.

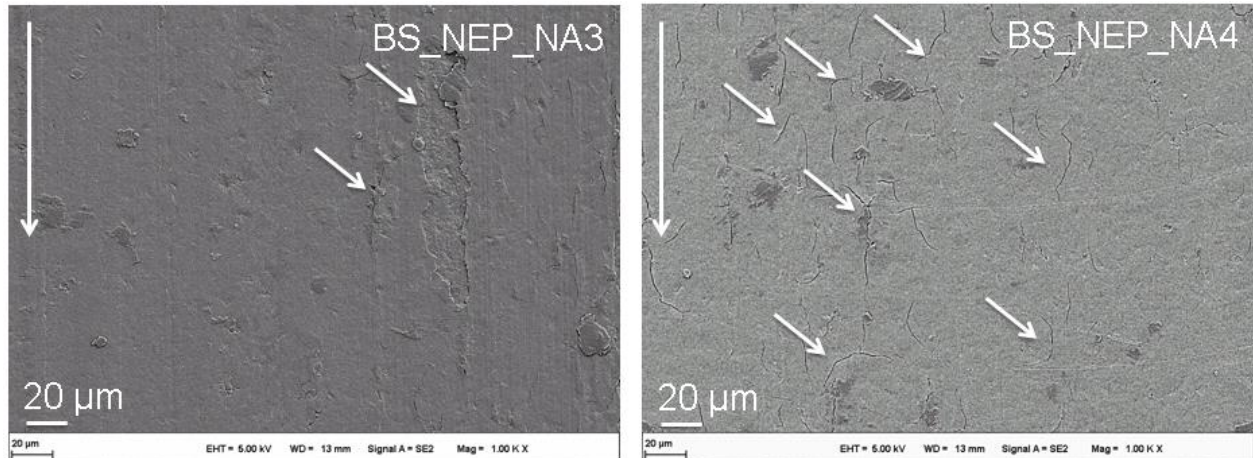


Abb. 5.62 Einfluss von nichtfunktionalisierten Al_2O_3 - Verstärkungspartikeln (3 % vs. 4 %-Gleitlackanteil) auf das Verschleißbild. Die vertikale Pfeile links im Bild zeigen die Verschleißrichtung. Die kleinen weißen Pfeile deuten auf Matrixbrüche und -abplatzungen hin

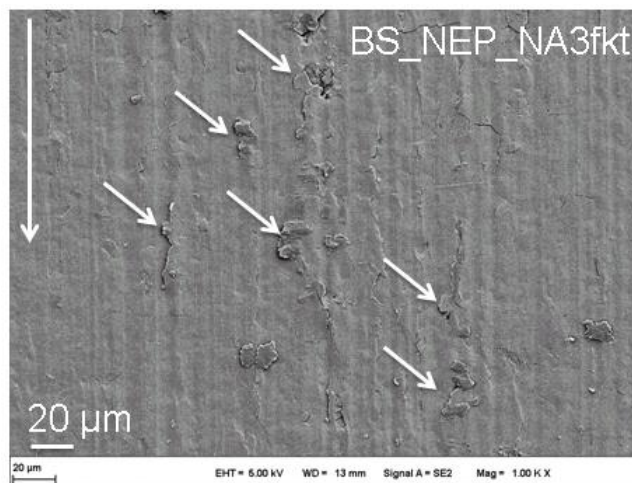


Abb. 5.63 Verschleißspur von Gleitlackbeschichtung mit 3 % funktionalisierten Al_2O_3 - Verstärkungspartikeln. Der vertikale Pfeil links im Bild zeigt die Verschleißrichtung. Die kleinen weißen Pfeile deuten auf Matrixbrüche und Furchen hin

Die Reibungskoeffizienten der getesteten Systeme sind ähnlich und liegen im Bereich von 0,33 - 0,37 (siehe Anhang, Abb. A3.4.1).

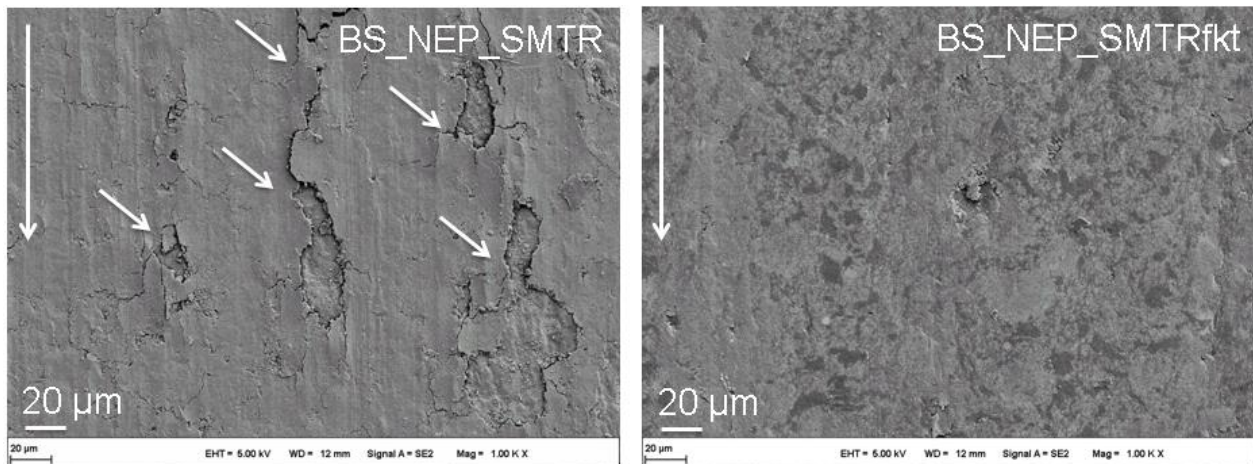


Abb. 5.64 Einfluss von nichtfunktionalisierten (links) vs. funktionalisierten (rechts) TiO_2 – Verstärkungspartikeln auf das Verschleißbild. Die vertikale Pfeile links im Bild zeigen die Verschleißrichtung. Die kleinen weißen Pfeile deuten auf Matrixabplatzungen hin

5.6.6 Einfluss von gemahlene kurzen Kohlenstofffasern

Von den bislang durchgeführten Experimenten ist ersichtlich, dass ein gleichwertiger Ersatz der kurzen Kohlenstofffaser bezüglich der spezifischen Verschleißrate fast unmöglich ist.

Eine weitere Alternative zur Optimierung der spezifischen Verschleißrate stellt das Mahlen der verwendeten kurzen Kohlenstofffasern bis zu einer Länge von ca. 30 µm dar, welches zwei Vorteile mit sich bringt. Zum einen wird die Verstärkungsfunktion der Fasern, wenn auch nur teilweise, erhalten, und zum zweiten wird ihre Verwendung im Siebdruckprozess ermöglicht.

Die gemahlene SCF (gem. SCF) ergeben einen signifikanten Einfluss auf die tribologischen Eigenschaften der untersuchten PAI-Gleitlacke. Je nach Gleitlackmodifikation wurde eine Senkung der spezifischen Verschleißrate im Bereich von 35 – 65 % erzielt. Im Vergleich zum Markprodukt (GBLEP-basiert) liegt die Verbesserung je nach Beschichtungssystem sogar bei über 50 % (Abb. 5.65).

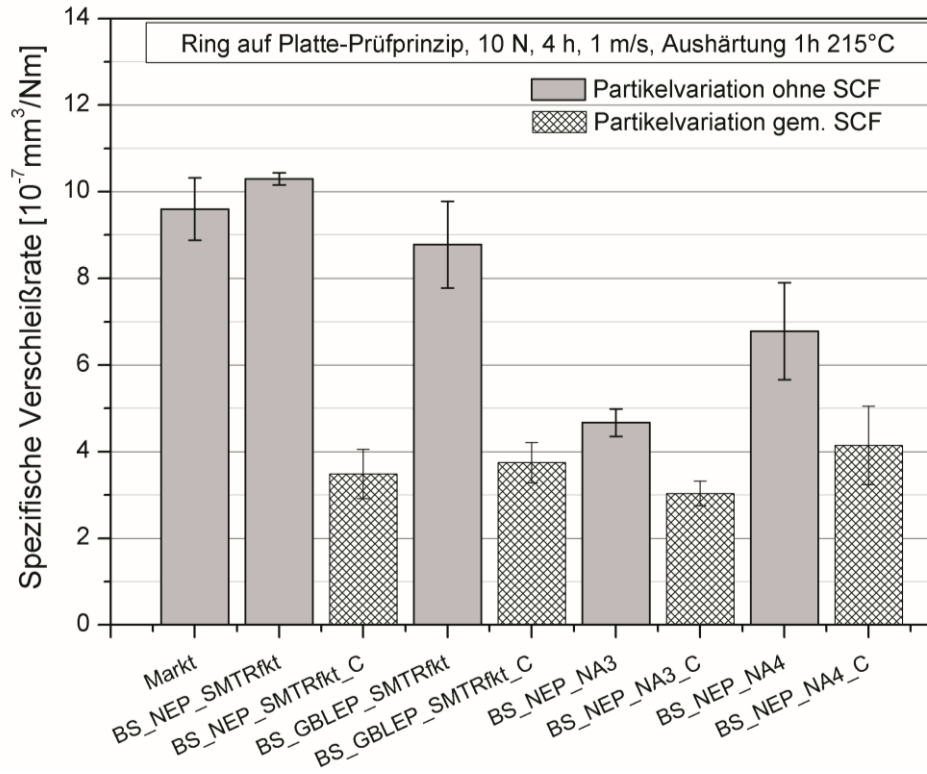


Abb. 5.65 Einfluss von gemahlene SCF auf die spezifische Verschleißrate von PAI-basierten Gleitlacksystemen

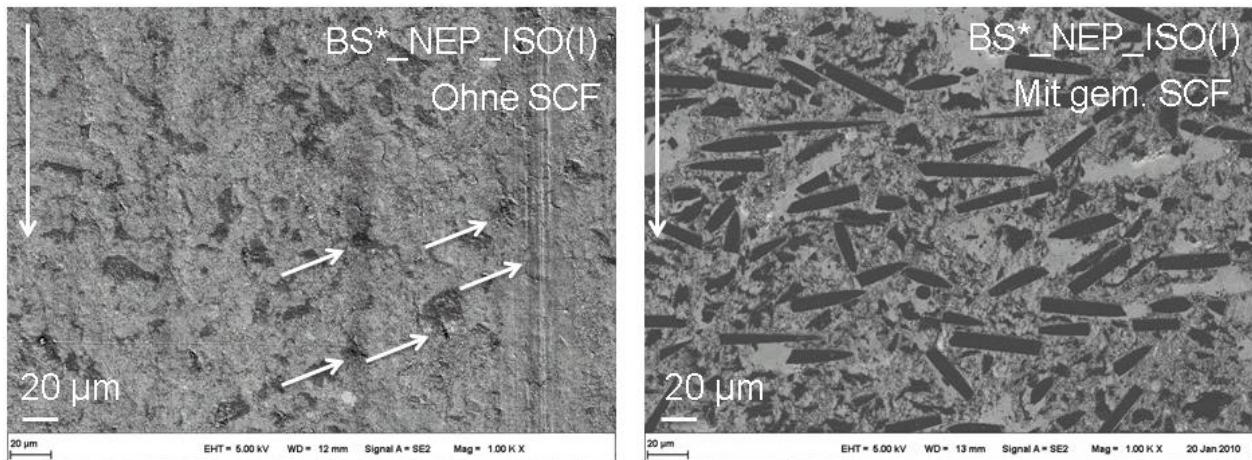


Abb. 5.66 Vergleich der Tribospur bei PAI-Gleitlackvariationen ohne SCF und mit gemahlene SCF. Die vertikale Pfeile links im Bild zeigen die Verschleißrichtung. Die weißen Pfeile weisen auf Riefen hin

Die gemahlene Kohlenstoffasern verleihen der Tribospur eine homogene Oberfläche (Abb. 5.66), und es sind keine Brüche und Risse mehr in der Matrix vorhanden. Die SCF sind gut in die Matrix eingebettet und sichern so eine erhöhte Festigkeit und Ausdauer des Beschichtungssystems.

5.6.7 Auswahl für Motortests

In motorischen Versuchen wurden neben einem Marktprodukt (GBL-basiert), noch BS*_GBLEP_ISO(I), d.h. eine Gleitlackmodifikation, die bis auf das Matrixsystem „PAI-Art - Lösungsmittel“ mit dem Referenzsystem BS*_NMP_TC(I) identisch ist, sowie die Rezepturen mit und ohne gemahlene SCF und funktionalisierten Submikropartikeln (BS_STMRfkt und BS_STMRfkt_C) getestet.

Für die Motortests wurden die Submikropartikelvariationen mit funktionalisierten Partikeln ausgewählt und auf Basis des GBLEP-haltigen PAI-Harzes vorbereitet, weil sie eine homogene und relativ glatte Tribospur bei den REM-Analysen lieferten. Hiermit muss überprüft werden, ob die gemahlene SCF den Siebdruckprozeß problemlos überstehen und ob sie unter realen Bedingungen auch Vorteile bringen. Die drei Rezepturmodifikationen, die im 1-Zylinder-Ottomotor getestet wurden, werden im Folgenden mit MT 0 (BS*_GBLEP_ISO(I)), MT 1 (BS*_GBLEP_SMTRfkt) und MT 2 (BS*_GBLEP_SMTRfkt_C) benannt. Die Auswahl für die Motortests ist zunächst in den Abb. 5.67 und Abb. 5.68 anhand ihrer Verschleißwerte aus den tribologischen Messungen in den Trockenreibversuchen (Labortests) dargestellt.

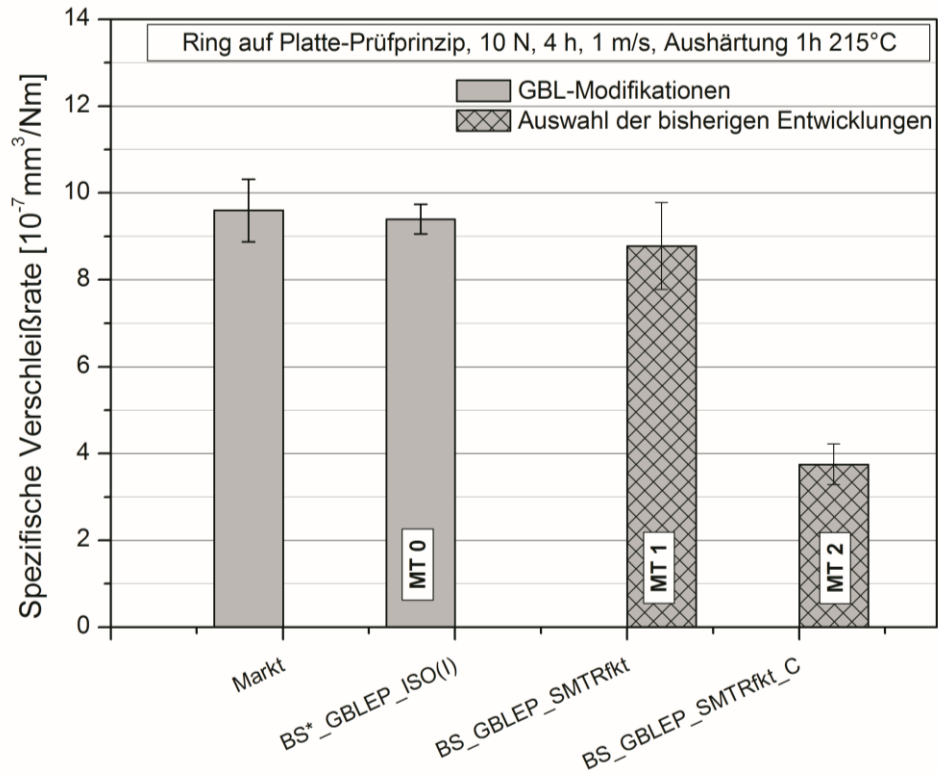


Abb. 5.67 Spezifische Verschleißrate aller im Motor untersuchten Variationen, darunter auch der Auswahl der Entwicklungen MT 1 und MT 2 (Labortests)

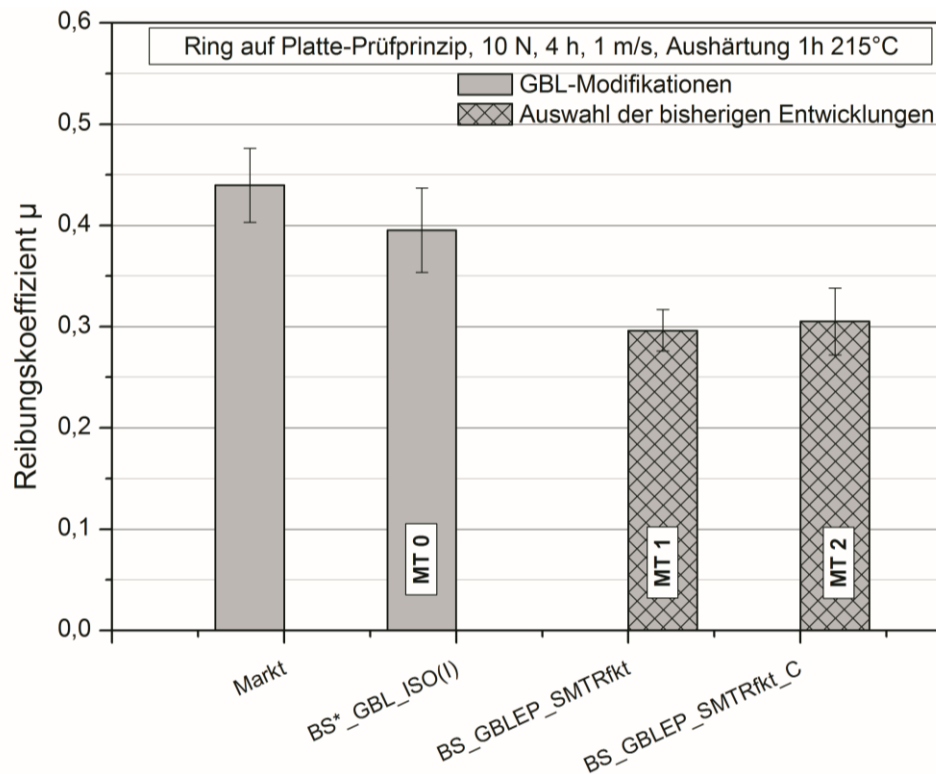


Abb. 5.68 Reibungskoeffizient aller im Motor untersuchten Variationen, darunter auch der Auswahl der Entwicklungen MT 1 und MT 2 (Labortests)

5.6.8 Motorische Reibungsergebnisse GBL-basierter Kolbenbeschichtungssysteme

Die durchgeführten motorischen Erprobungen mit Kolbenschaftbeschichtungen auf GBL-Basis sind anhand eines Reibmitteldruckvergleichs dargestellt (Abb. 5.69). Der Reibmitteldruck hängt sowohl von der Drehzahl als auch vom induzierten Mitteldruck ab.

Im Bereich der niedrigeren Lasten ($n = 1000 - 1500 \text{ min}^{-1}$ und $p_{mi} = 3,5 / 6,0$ und $8,5 \text{ bar}$) zeigen die untersuchten Beschichtungssystemen fast identische Reibmitteldruckwerte. Bei Drehzahlen ab 2000 min^{-1} werden jedoch Vorteile für die neuentwickelten Beschichtungen sichtbar. Bei 2500 min^{-1} weist die Gleitlackbeschichtung MT 2 bis zu 14 % bessere Reibmitteldruckwerte im Vergleich zum Marktprodukt auf.

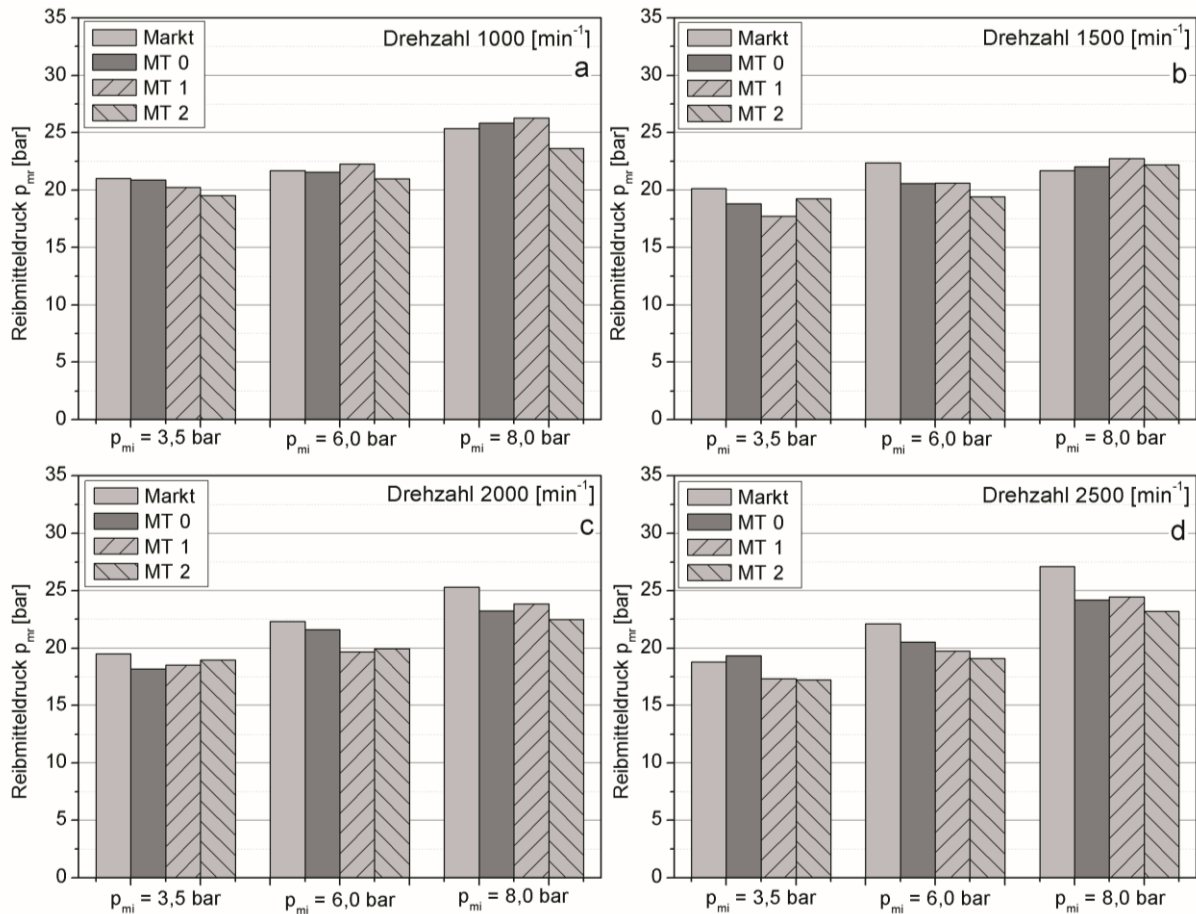


Abb. 5.69 Reibmitteldruckvergleich von verschiedenen Gleitlackmodifikationen im Motortests bei induzierten Mitteldrücken 3,5 , 6,0 und 8,0 bar, sowie Drehzahlen von a) 1000 min⁻¹; b) 1500 min⁻¹; c) 2000 min⁻¹ und d) 2500 min⁻¹

Wird der Gesamtreibmitteldruck über die zwölf Betriebspunkte betrachtet, wird festgestellt, dass die Gleitlackvariationen MT 1 und MT 2 ein niedrigerer integraler Reibmitteldruck gewährleisten (Abb. 5.70). Im Vergleich zu MT 0 weist das Beschichtungssystem MT 2 eine ca. 5 %-ige Senkung der Reibungswerte auf. Gegenüber dem Marktprodukt betragen die Reibungsvorteile schon fast 8 %.

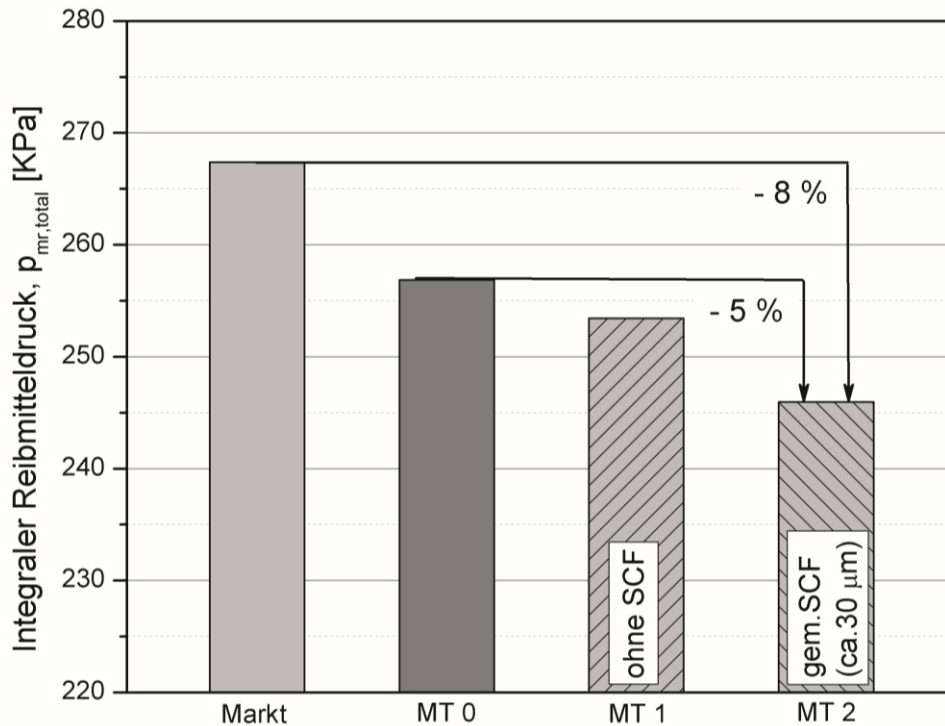


Abb. 5.70 Integraler Reibmitteldruck der neuentwickelten Beschichtungen MT 1 und MT 2 im Vergleich zum Marktprodukt (motorische Erprobungen)

5.6.9 Einsatz von 1-Methylimidazol als alleiniges Lösungsmittel in PAI-Harzen

Weiterhin wurde 1-Methylimidazol als alleiniges Lösungsmittel zur Vorbereitung von PAI-Kolbenschaftbeschichtungen vorgeschlagen. 1-Methylimidazol hatte soweit vergleichbare Ergebnisse zu den restlichen Alternativlösungsmittel geliefert, konnte aber am schnellsten von allen Lösungsmitteln PAI-Pulver auflösen. Es wurden zwei Beschichtungssysteme vorbereitet: (1) BS_MI_TC(L) ist eine Gleitlackbeschichtung ohne SCF, deren Rezeptur bis auf die Additive, wie z.B. Thixotropiermittel, Pigmente, mit der Referenzrezeptur (BS*_NMP_TC(I)) bzw. mit der GBLEP-haltige Alternative (BS*_GBLEP_ISO(I)) gleich ist, und (2) BS_MI_SMTRfkt_C \equiv MT2_MI, die bis auf die PAI-Lösungsmittelkombination mit dem besten Beschichtungssystem von den motorischen Untersuchungen (MT 2 = BS_GBLEP_SMTRfkt_C) identisch ist.

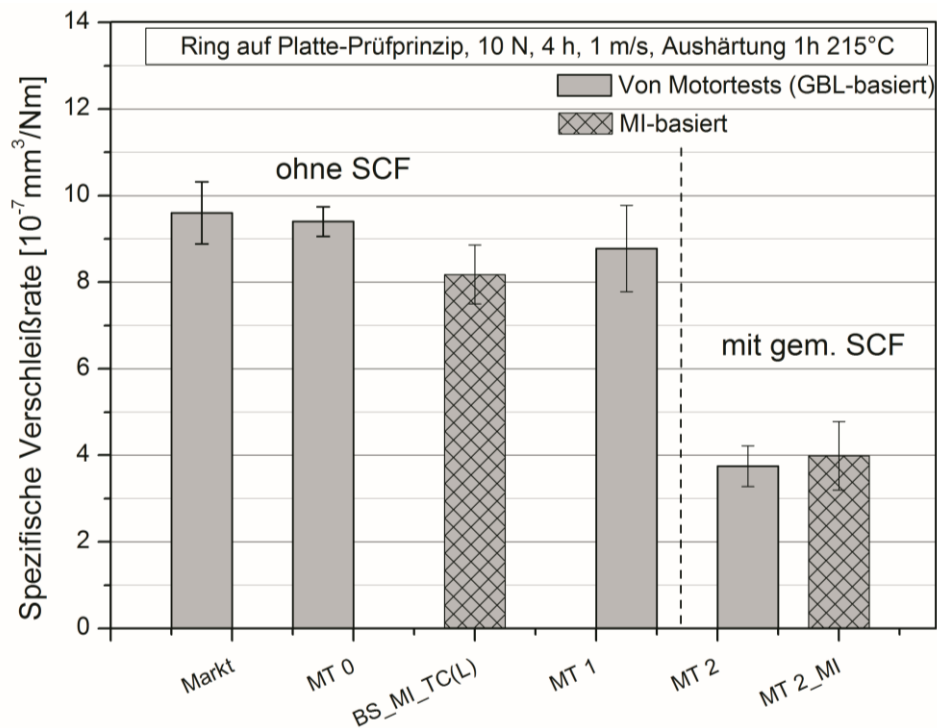


Abb. 5.71 Spezifische Verschleißrate von MI-basierten PAI-Beschichtungssystemen im Vergleich zu Modifikationen der GBLEP-basierten Systeme aus der Auswahl für motorischen Erprobungen (Labortests)

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, dass die MI-basierten Beschichtungssysteme ein gutes tribologisches Verhalten aufweisen und keinesfalls den GBL-Modifikationen unterlegen sind. Die spezifische Verschleißrate des MT 2_MI-Beschichtungssystems ist mit der spezifischen Verschleißrate des MT 2-Beschichtungssystems gut vergleichbar (Abb. 5.71).

Die REM-Analyse (Abb. 5.72) zeigt beim MI-basierten Beschichtungssystem eine stabile und homogene Verschleißspur mit relativ wenig Brüchen und Mikrorissen. Im Vergleich zu der GBLEP-basierten Modifikation ohne SCF zeigt die Verschleißspur der MI-Beschichtung sogar ein deutlich besseres Bild.

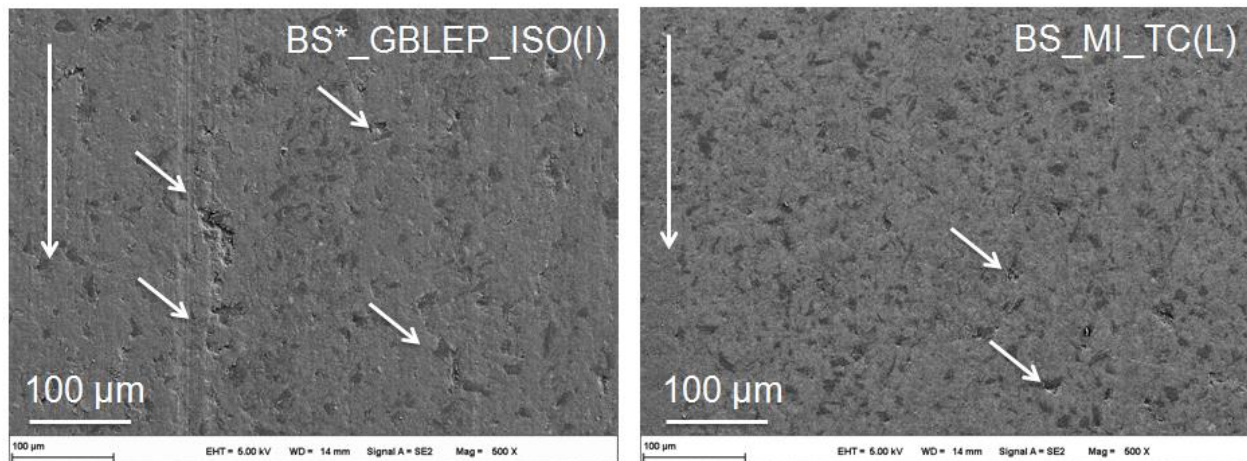


Abb. 5.72 Die beste GL-Modifikation im Motorversuchen vs. die gleiche vorbereitet mit MI (beide ohne SCF) nach Trockenreibungsversuchen (Labortest). Die vertikale Pfeile links im Bild zeigen die Verschleißrichtung. Die weißen Pfeile deuten auf Matrixbrüche hin

5.6.9.1 MI-basiertes Beschichtungssystem im Vergleich zu NMP-haltigen und GBLEP-haltigen Gleitlackbeschichtungen. Einfluß der Aushärteparameter

Im Folgenden werden die NMP-haltige Referenz (BS*_NMP_TC(I)), ihre GBLEP-haltige Alternative (BS*_GBLEP_ISO(I)) und das neuentwickelte MI-basierte Beschichtungssystem (BS_MI_TC(L)) bezüglich ihre tribologische Eigenschaften als Funktion der Aushärteparameter näher betrachtet.

Es wurde festgestellt, dass nach Aushärtung bei unterschiedlichen Endtemperaturen diese drei Harzvariationen sehr unterschiedliches tribologisches Verhalten aufweisen (Abb. 5.73).

Das NMP-Referenz-Beschichtungssystem liefert nach einer Aushärtung mit Programm 1 (215 °C) die höchste spezifische Verschleißrate. Mit Erhöhung der Endaushärtetemperatur wird jedoch eine signifikante Senkung erkennbar. Beim MI-basierten Beschichtungssystem liegt im Gegensatz nach einer Aushärtung mit Programm 1 (215 °C) die spezifische Verschleißrate am niedrigsten. Mit Erhöhung der Endaushärtetemperatur wird eine tendenziell steigende spezifische Verschleißrate festgestellt. Das GBLEP-haltige System zeigt die höchste spezifische Verschleißrate

nach einer Aushärtung mit Programm 1 (215 °C) und die niedrigste - nach einer Aushärtung mit Programm 2 (240 °C).

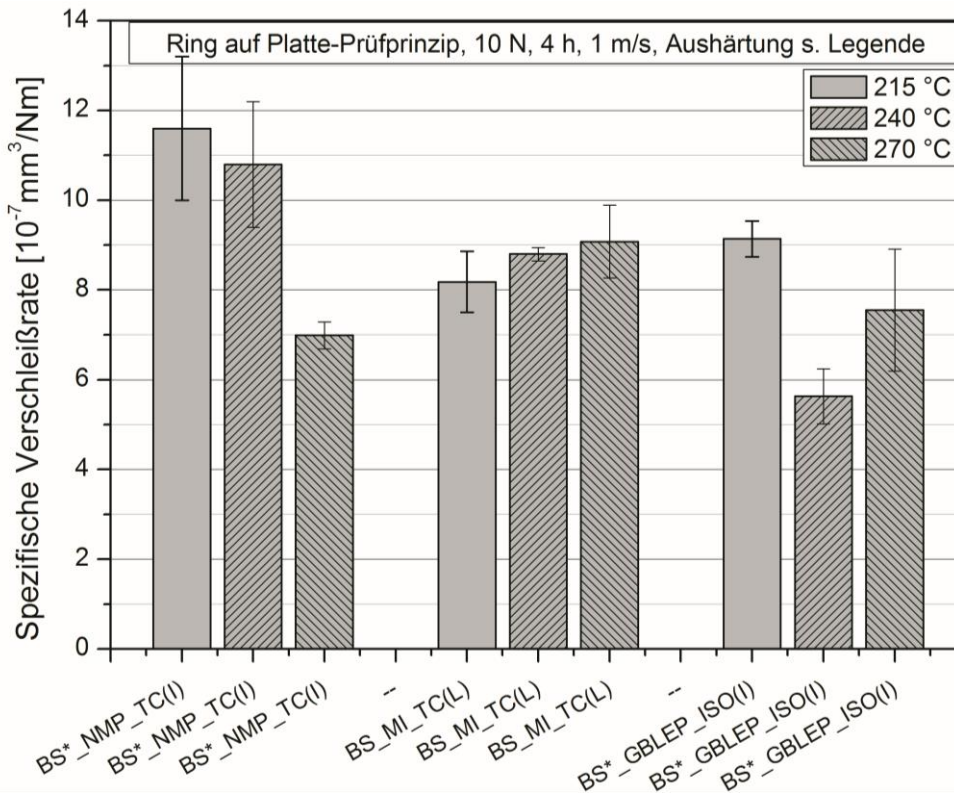


Abb. 5.73 Vergleich der spezifische Verschleißrate als Funktion der Endaushärtetemperatur (NMP-basiert (TMAC-Route) vs. MI - basiert (TMAC-Route) vs. GBLEP – basiert (ISO-Route))

Diese Tendenzen unterscheiden sich eindeutig voneinander, obwohl alle Harze PAI-Harze sind. Die Frage nach der Ursache für diese Unterschiede konnte bereits bei der Analyse der chemischen Struktur und des Reaktionsverhaltens der PAI-Harze teilweise beantwortet werden (siehe Kapitel 5.4), woraus sich ein besseres Verständnis bezüglich der Aushärtungsprozesse und der daraus resultierenden Endeneigenschaften ergab. Zusätzlich wird auf die Beantwortung dieser Frage näher in Kapitel 5.8 eingegangen. Vorher wird eine Regressionsanalyse zur Bestimmung des Verschleißes als Funktion der Aushärteparameter dargestellt.

5.7 Mathematisches Modell zur Bestimmung des Verschleißes als Funktion der Aushärtetemperatur

Im Rahmen einer Modellierung zur Vorhersage des Verschleißes mittels Regressionsanalyse wurde der Verschleiß (Systemantwort Y^R) als Funktion von zwei maßgeblichen Einflussgrößen (Faktoren) auf den Verschleiß, nämlich Aushärtetemperatur (X_1) und Zeitdauer des Verschleißprozesses (X_2), ausgedrückt. Der analytische Zusammenhang Verschleiß - Einflussgrößen wurde aufgrund der Experimente aufgebaut, welche unter identischen Bedingungen (Umgebung, Prüfmaschine) durchgeführt wurden. Dieses Modell basiert auf statistischer Versuchsplanung.

Bei der Bearbeitung der Experimentaldaten hinsichtlich der Regressionsanalyse wurde angenommen, dass

- sich bei der Bestimmung der Faktor-Werte der Fehler infolge z.B. Raumtemperatur, Raumluftfeuchtigkeit u.a., vernachlässigen lässt;
- die Systemantwort Y_{ij}^E bei einzelnen Versuchsserien mit identischen Faktor-Wert-Kombinationen eine normalverteilte Zufallsgröße ist (wegen möglicher Streuungen z.B. infolge Werkstoffinhomogenitäten, oder Einstellung der Aushärtetemperatur, welche mit Toleranz ± 5 °C ausführbar ist).

Damit die Erstellung einer Regressionsgleichung möglich ist, müssen die einzelnen Versuchsserien mit identischen Faktor-Wert-Kombinationen gleichartige Varianzen liefern, d.h. das sog. Cochran-Kriterium (G-Kriterium) muss erfüllt werden [135 - 137].

Nachdem die Polynomialfunktion (Regressionsgleichung) bestimmt wird, wird sie statistisch analysiert.

Die notwendigen Experimente werden aufgrund eines Versuchsplans durchgeführt, was einen minimalen Aufwand für die Informationsmaximierung über das zu untersuchende System liefert.

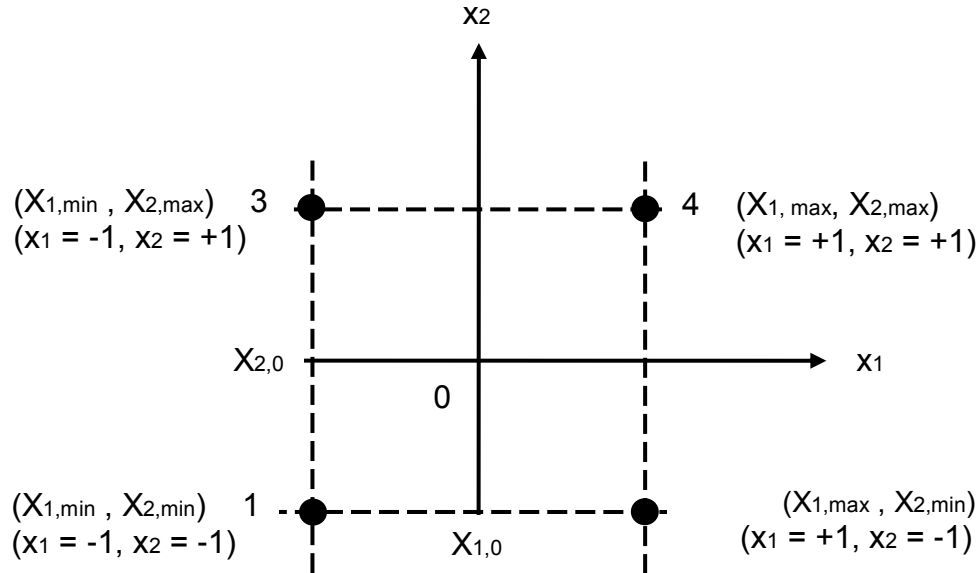


Abb. 5.74 Die Faktor-Wert-Kombinationen nach dem Vollständigen Faktoriellen Versuchsplan (VFV)

Die Experimente werden durchgeführt, wobei sich die Faktoren von einem Minimalwert X_{\min} bis zu einem Maximalwert X_{\max} ändern. Der Bereich von X_{\min} bis X_{\max} wird nach der gestellten Aufgabe festgelegt und in der Faktorebene Abb. 5.74 dargestellt. Der Mittelpunkt des Bereiches (Punkt 0) wird durch die Koordinaten $X_{1,0}$ und $X_{2,0}$ bestimmt, wobei

$$X_{i,0} = \frac{X_{i,\min} + X_{i,\max}}{2}, i = 1; 2 \quad 5.4$$

Die Faktoren X_1 und X_2 können zur Vereinfachung der Experimentaldatenbearbeitung kodiert werden. In diesem Fall ändern sie sich von -1 bis +1 und werden kodierte Faktoren (Koordinaten) genannt. Der Punkt 0 wird der Ursprungspunkt des $0x_1x_2$ Koordinatensystems der kodierten Koordinaten x_1, x_2 , wobei

$$x_i = \frac{X_i - X_{i,0}}{X_{i,0} - X_{i,\min}}, i = 1; 2 \quad 5.5$$

gilt.

Die kodierten Koordinaten sind im Gegensatz zu den nicht kodierten bezüglich des Einflusses der einzelnen Faktoren auf die Systemantwort Y^R aussagefähig. Je größer der Betrag des Koeffizienten des jeweiligen kodierten Faktors in der Regressionsgleichung ist, desto größer ist der Einfluss dieses Faktors auf die Systemantwort Y^R . Wenn das Vorzeichen des Koeffizienten positiv bzw. negativ ist, dann nimmt mit der Zunahme des Faktorwertes auch die Systemantwort zu bzw. ab. Deswegen wurde in der vorliegenden Arbeit mit kodierten Faktoren gearbeitet.

Am Anfang steht immer eine lineare Regressionsanalyse an. Die Experimente werden dabei nach dem Vollständigen Faktoriellen Versuchsplan (VFV) durchgeführt [140, 141, 142]. Dies bedeutet, dass die Systemantwort Y_L^R eine lineare Kombination von Faktoren beinhaltet:

$$Y_L^R = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 \quad 5.6$$

Der letzte Summand berücksichtigt die Wechselwirkung der Faktoren auf die Systemantwort. Die Anzahl der Versuchspunkte ist 2^k (k - Anzahl der Faktoren), da jeder Faktor mit zwei Werten teilnimmt, die den ganzen Messbereich abdecken (ein Minimal- und ein Maximalwert).

Die Versuchsmatrix für den VFV für zwei Faktoren, die orthogonal ist, ergibt sich wie folgt (Tabelle 5.13):

Tabelle 5.13

Versuchspunkt №	Faktoren			Systemantwort Y_j
	x_{1j}	x_{2j}	$x_{1j}x_{2j}$	
1	-1	-1	+1	
2	+1	-1	-1	
3	-1	+1	-1	
4	+1	+1	+1	

Wenn die lineare Regressionsgleichung das Signifikanzkriterium von Fischer (F-Kriterium) nicht erfüllt oder wenn abgeschätzt wird, dass die berechneten Y-Werte für die Punkte, deren kodierten Koordinaten $-1 < x < +1$ sind, mit den gemessenen Werten nicht gut übereinstimmen, d.h. die Regressionsfläche gekrümmt ist, dann kommt die Regressionsgleichung zweiter Ordnung zur Anwendung:

$$Y_Q^R = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \quad 5.7$$

Für die hier betrachtete Aufgabe ist die Anwendung vom Flächenzentrierten Zentralen Zusammengesetzten Versuchsplan (FZZV) [135 - 137] passend. Damit in jeder Richtung mindestens drei Punkte liegen, wird die Anzahl der notwendigen Versuchspunkte folgendermaßen bestimmt:

$$n = 2^k + 2k + 1,$$

Hier ist 2^k - die Anzahl der Versuchspunkte des VFVs (Kern der Versuchsmatrix)

$2k$ - die Anzahl der sogenannten "Sternpunkte" oder Zwischenpunkte

1 - die Anzahl der Punkte im Mittelpunkt des VFVs, die s. g. „zentrale Punkte“.

Die Sternpunkte haben Koordinaten $(\pm a, 0)$, $(0, \pm a)$ (Abb 5.75). Der Abstand a des Sternpunktes von dem Koordinatenursprung ist von der Anzahl der Faktoren k und der Anzahl der zentralen Punkte abhängig. Bei einem zentralen Punkt ist a (bei $k = 2$) = ± 1 (a (bei $k = 3$) = $\pm 1,215$; a (bei $k = 4$) = $\pm 1,41$).

Der Wert von a wird so gewählt, dass die Versuchsmatrix orthogonal wird. Dafür ist noch notwendig, dass x^*_1 ; x^*_2 anstatt x^2_1 , x^2_2 in der Versuchsmatrix erscheint, wobei

$$x^*_{ij} = x_{ij}^2 - \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n-9} (x_{ij})^2, i = 1, 2 \quad 5.8$$

Auf diese Weise sind die Regressionskoeffizienten unabhängig voneinander bestimmbar.

Die Matrix des Versuchsplans 2-ter Ordnung für zwei Faktoren und kodierte Koordinaten zeigt die Tabelle 5.14.

Aufgrund der Versuchsmatrix werden die Versuche durchgeführt und die Regressionskoeffizienten ermittelt. Durch die Varianzanalyse wird das Signifikanzkriterium von Fischer (F-Kriterium) berechnet. Der berechnete F-Wert wird mit dem tabulierten F-Wert (unter Einbezug von Freiheitsgraden) verglichen. Wenn $F_{\text{BERECHNET}} \leq F_{\text{TABELLARISCH}}$, ist die Regressionsgleichung zu den Experimentaldaten adäquat.

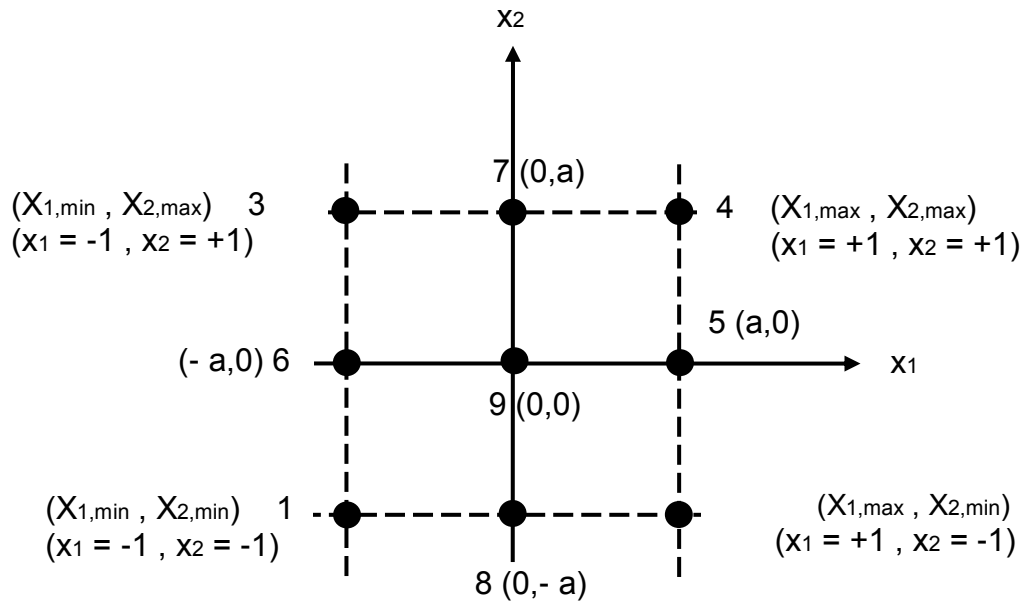


Abb. 5.75 Die Faktor-Wert-Kombinationen für zwei Faktoren nach dem FZZV; 1,2,3,4 - die Versuchspunkte des VFVs; 5,6,7,8 - die Sternpunkte; 9 - der zentrale Punkt

Tabelle 5.14

	Versuchspunkt №	Faktoren					Y _j
		X _{1j}	X _{2j}	X _{1j} X _{2j}	X _{1j} [*]	X _{2j} [*]	
VFV	1	-1	-1	+1	+1/3	+1/3	
	2	+1	-1	-1	+1/3	+1/3	
	3	-1	+1	-1	+1/3	+1/3	
	4	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	
Sternpunkte	5	+1	0	0	+1/3	-2/3	
	6	-1	0	0	+1/3	-2/3	
	7	0	+1	0	-2/3	+1/3	
	8	0	-1	0	-2/3	+1/3	
Zentraler Punkt	9	0	0	0	-2/3	-2/3	

5.7.1 Erstellung der Regressionsgleichung

Der Verschleiß (Y^R) wird als Funktion der Faktoren Aushärtetemperatur (X_1) und der Zeitdauer des Verschleißprozesses (X_2) dargestellt. Es gilt $Y^R = Y^R(X_1, X_2)$.

Zur Vereinfachung werden die drei verwendeten Aushärteprogramme 1, 2 und 3 im Folgenden nur mit ihren Endtemperaturen, d.h. 215 °C, 240 °C und 270 °C, bezeichnet.

Der Faktor X_1 ändert sich im Intervall [215 °C – 270 °C] und der Faktor X_2 – im Intervall [1 h – 4 h]. Weiterhin gilt nach Gl. 5.4: $X_{1,0} = 242,5$, $X_{2,0} = 2,5$

Da der Ofen, in dem die Proben vorbereitet wurden, eine Streuung von ± 5 °C darlegt, wurde die Aushärtetemperatur 240 °C, anstatt wie im Modell verlangt 242,5 °C ($X_{1,0} = 242,5$), verwendet.

Die kodierten Faktoren (Koordinaten) werden nach Gl. 5.5 bestimmt:

$$X_{1\min} = -1, X_{1\max} = +1; X_{2\min} = -1, X_{2\max} = +1.$$

Der Verschleiß (K) nach jeweiligem Versuchspunkt wurde folgendermaßen berechnet:

$K_i = \Delta V_i [\text{mm}^3]$ $\Delta V_i \Rightarrow$ Verschleißvolumen nach i Stunden; $i = 1; 2; 2,5; 3; 4$.

Beschichtungssystem BS*_NMP_TC(I)

Die Regressionsgleichungen erster und zweiter Ordnung werden für den „Stand der Technik“, d.h. das Beschichtungssystem BS*_NMP_TC(I), erstellt. Es wurden drei parallele Versuchsserien (Y_{1j}^E , Y_{2j}^E , Y_{3j}^E) durchgeführt. Es wurde auch der Mittelwert Y_j^E gebildet (Tabelle 5.15).

Tabelle 5.15

Aushärtung	Versuchspunkt (Zeitdauer des Verschleißes)	Systemantwort $Y_{ij}^{E*10^{-2}}$ (Experimentell)			$(Y^E)*10^{-2}$
		Y_{1j}^E	Y_{2j}^E	Y_{3j}^E	Y_j^E
Programm 1 215 °C	1 h	12,82	13,45	12,87	13,05
	2 h	13,71	14,54	13,82	14,02
	2,5 h	14,27	14,9	14,29	14,49
	3 h	15,05	15,21	14,9	15,05
	4 h	15,73	15,78	16,24	15,92
Programm 2 240 °C	1 h	8,35	8,39	10,2	8,97
	2 h	10,63	10,51	11,89	11,01
	2,5 h	10,32	10,66	12,38	11,45
	3 h	11,68	10,94	12,94	11,85
	4 h	11,66	11,61	13,69	12,44
Programm 3 270 °C	1 h	7,59	7,24	6,44	7,09
	2 h	9,16	8,48	7,37	8,34
	2,5 h	9,82	9,72	8,01	9,18
	3 h	10,15	10,57	8,42	9,72
	4 h	10,94	11,45	9,45	10,61

5.7.1.1 Anwendung der Regressionsgleichung erster Ordnung

Die Gleichung 5.6 stellt die Regressionsgleichung 1-ter Ordnung in kodierten Koordinaten x_1, x_2 dar. Die Versuchsmatrix, der Mittelwert Y_j^E , die aufgrund der Gl. 5.11 berechnete Werte Y_{jL}^R , und die Varianzen S_j für die einzelnen Messpunkte, sind in der Tabelle 5.16 gegeben.

Damit die Aufgabe einer Regressionsanalyse unterliegt, muss das Cochran-Kriterium (G) erfüllt werden. Es prüft die Homogenität der Varianzen S_j^2 bei m parallelen Versuchsserien:

$$S_j^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^{m=3} (Y_{ij}^E - Y_j^E)^2, \quad i = 1, 2 \dots m \quad 5.9$$

Damit die Regressionsanalyse sinnvoll ist, muss

$$G_{\text{BERECHNET}} = \frac{(S_j^2)_{\text{max}}}{\sum_{j=1}^n S_j^2} < G_{\text{TABELLARISCH}} = G_{n,f} \quad 5.10$$

n – Anzahl der Versuchspunkte ($n = 4$)

$f = m-1$, m – Anzahl der parallelen Versuchsserien ($m = 3$)

Für die experimentellen Ergebnisse gilt:

$$G_{\text{BERECHNET}} = 0,662 < G_{\text{TABELLARISCH}} \equiv G_{4,2} = 0,768 [135] \quad 5.11$$

Danach werden die Koeffizienten der Regressionsgleichung (Gl. 5.6) berechnet:

$$b_0 = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^4 Y_j^E = 11,66; \quad b_1 = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^4 x_{1j} Y_j^E = -2,817;$$

$$b_2 = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^4 x_{2j} Y_j^E = 1,597; \quad b_{12} = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^4 x_{1j} x_{2j} Y_j^E = 0,163$$

Die lineare Regressionsgleichung in kodierten Faktoren (Koordinaten) lautet:

$$Y_L^R = 11,66 - 2,817x_1 + 1,597x_2 + 0,163x_1x_2 \quad 5.12$$

Aufgrund des Student-Kriteriums ($t_{0,95;f_1}$) werden die Koeffizienten (b_i) der Gl. 5.12 bewertet, damit festgestellt wird, ob diese „bedeutend“ sind. Wenn (mit 95 % Wahrscheinlichkeit)

$$|b_i| < S_b t_{0,95;f_1} \quad 5.13$$

darf (aber muss nicht) der Koeffizient b_i als „unbedeutend“ vernachlässigt werden. Hier ist

$$S_b^2 = \frac{1}{n} \frac{\sum_{j=1}^n S_i^2}{nm} = 0,034$$

mit $n = 4$ und $m = 3$.

Da $f_1 = n(m - 1)$, ist $t_{0,95;f_1} \equiv t_{0,95;8} = 2,4$ [135].

Dann $S_b t_{0,95;8} = 0,442$.

Nur der Koeffizient $b_{12} = 0,163$ gilt als „unbedeutend“.

Aus der Gleichung 5.12 folgt:

- 1) $|b_{11}| > |b_{21}|$, d.h. die Aushärtetemperatur (X_1) hat einen größeren Einfluss auf den Verschleiß Y^R als die Zeitdauer (X_2);
- 2) $b_1 < 0$, d.h. mit Erhöhung der Aushärtetemperatur (X_1) sinkt der Verschleiß (Y^R);
- 3) $b_2 > 0$, d.h. der Verschleiß Y^R wächst mit der Zeitdauer (X_2);
- 4) b_{12} ist „unbedeutend“, d.h. die Wechselwirkung zwischen der Aushärtetemperatur (X_1) und der Zeitdauer (X_2) ist klein.

Die aufgrund der Gl. 5.12 berechneten Werte Y_{jL}^R für jeden Versuchspunkt, sind in der Tabelle 5.16 gegeben.

Tabelle 5.16

Versuchspunkt №	Faktoren			Y Experimentell	Y Regression	Varianzen
	x_{1j}	x_{2j}	$x_{1j}x_{2j}$	$(Y_j^E) \cdot 10^{-2}$	$(Y_{jL}^R) \cdot 10^{-2}$	S_j^2
1 (1 h, 215 °C)	-1	-1	+1	13,05	$Y_1^R = 13,04$	0,12
2 (1 h, 270 °C)	+1	-1	-1	7,09	$Y_2^R = 7,08$	0,35
3 (4 h, 215 °C)	-1	+1	-1	15,92	$Y_3^R = 15,91$	0,08
4 (4 h, 270 °C)	+1	+1	+1	10,61	$Y_4^R = 10,60$	1,08

Anhand der Gl. 5.5 kann die Regressionsgleichung in realen Faktoren (X_1 , X_2) dargestellt werden.

Die Gleichung 5.12 muss auch das Fischer-Kriterium (F) erfüllen:

$$F_{\text{BERECHNET}} < F_{\text{TABELLARISCH}} \equiv F_{0,95;f_{\text{ad}};f_1} \quad [135] \quad 5.14$$

$$F_{\text{BERECHNET}} = \frac{\frac{m}{n - (k + 1)} \sum_{j=1}^n (Y_j^E - Y_j^R)^2}{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n S_j^2} = 0 \quad 5.15$$

n – Anzahl der Versuchspunkte ($n = 4$),

m – Anzahl der parallelen Versuchsserien,

k – Anzahl der Faktoren ($k = 2$).

Mit $f_{\text{ad}} = n - (k + 1)$ und $f_1 = n(m - 1)$ ist

$$F_{\text{TABELLARISCH}} = F_{0,95; f_{\text{ad}}, f_1} = F_{0,95; 1; 8} = 5,32 \quad [135].$$

Da $F_{\text{BERECHNET}} = 0,00183$, folgt: $F_{\text{BERECHNET}} < F_{\text{TABELLARISCH}}$. Also mit 95 % Wahrscheinlichkeit ist das mathematische Modell adäquat.

Die nach der Gl. 5.12 berechneten Y_{jL}^R und auch die entsprechenden, experimentell gewonnenen Y_j^E – Werte der Systemantwort, welche in der Teilebene x_1, x_2 liegen, sind in der Tabelle 5.17 wiedergegeben.

Tabelle 5.17

Aushärtung	Versuchspunkt (Zeitdauer des Verschleißes)	$(Y_j^E) \cdot 10^{-2}$	$(Y_{jL}^R) \cdot 10^{-2}$
Programm 1 215 °C	1 h	13,05	13,04
	2 h	14,02	14,00
	2,5 h	14,49	14,48
	3 h	15,05	14,96
	4 h	15,92	15,91
Programm 2 240 °C	1 h	8,97	10,06
	2 h	11,01	11,13
	2,5 h	11,45	11,66
	3 h	11,85	12,19
	4 h	12,44	13,26
Programm 3 270 °C	1 h	7,08	7,08
	2 h	8,34	8,26
	2,5 h	9,18	8,84
	3 h	9,72	9,43
	4 h	10,61	10,60

5.7.1.2 Anwendung der Regressionsgleichung zweiter Ordnung

Da aus der Tabelle 5.17 ersichtlich ist, dass der Unterschied zwischen Y_j^E und Y_{jL}^R bei 240 °C - Aushärtung relativ groß ist, d.h. die Regressionsfläche eine Krümmung aufweist (siehe auch Abb. 5.76, Modell 1-er Ordnung), wird auch die Regressionsgleichung zweiter Ordnung (Gl. 5.7) angewendet.

Es wird mit flächenzentrierten zusammengesetzten Versuchsplan (FZZV) gearbeitet. Das Faktor-Koordinatensystem ist in der Abb. 5.75 gegeben. Die Versuchsmatrix, der Mittelwert Y_j^E , die aufgrund der Gl. 5.16 berechneten Werte Y_{jQ}^R und die Varianzen S_j^2 für die einzelnen Messpunkte sind in der Tabelle 5.18 gegeben.

Die Varianzen werden nach Gleichung 5.9 berechnet.

Das Cochran-Kriterium (G) wird bei $n = 9$ nach der Gleichung 5.10 berechnet:

$$G_{\text{BERECHNET}} = 0,234 < G_{\text{TABELLARISCH}} \equiv G_{n,f} \equiv G_{9,2} = 0,478 [135]$$

Also ist die Regressionsanalyse sinnvoll.

Für die einzelnen Koeffizienten der Regressionsgleichung (Gl. 5.7) folgt:

$$b_1 = \frac{\sum_{j=1}^9 x_{1j} Y_j^E}{\sum_{j=1}^9 x_{1j}^2} = -2,762; b_2 = \frac{\sum_{j=1}^9 x_{2j} Y_j^E}{\sum_{j=1}^9 x_{2j}^2} = 1,644;$$

$$b_{12} = \frac{\sum_{j=1}^9 x_{1j} x_{2j} Y_j^E}{\sum_{j=1}^9 (x_{1j} x_{2j})^2} = 0,163$$

$$b_{11} = \frac{\sum_{j=1}^9 x_{1j}^* Y_j^E}{\sum_{j=1}^9 (x_{1j}^*)^2} = 0,7693; b_{22} = \frac{\sum_{j=1}^9 x_{2j}^* Y_j^E}{\sum_{j=1}^9 (x_{2j}^*)^2} = -0,359$$

$$b_0^* = \frac{1}{9} \sum_{j=1}^9 Y_j^E = 11,4669; b_0 = b_0^* - \frac{b_{11}}{9} \sum_{j=1}^9 x_{1j}^2 - \frac{b_{22}}{9} \sum_{j=1}^9 x_{2j}^2 = 11,1933$$

Die Regressionsgleichung zweiter Ordnung in kodierten Faktoren sieht so aus:

$$Y_Q^R = 11,1933 - 2,762x_1 + 1,644x_2 + 0,163x_1x_2 + 0,7693x_1^2 - 0,359x_2^2 \quad 5.16$$

Die berechneten Werte der Systemantwort lauten (Tabelle 5.18):

Tabelle 5.18

	Versuchspunkt №	Faktoren					(Y_j^E) $\cdot 10^{-2}$	(Y_{Qj}^R) $\cdot 10^{-2}$	Varianzen S_j^2
		x_{1j}	x_{2j}	$x_{1j}x_{2j}$	x_{1j}^*	x_{2j}^*			
VFV	1 (1 h, 215 °C)	-1	-1	+1	+1/3	+1/3	13,05	12,88	0,12
	2 (1 h, 270 °C)	+1	-1	-1	+1/3	+1/3	7,09	7,03	0,35
	3 (4 h, 215 °C)	-1	+1	-1	+1/3	+1/3	15,92	15,85	0,08
	4 (4 h, 270 °C)	+1	+1	+1	+1/3	+1/3	10,61	10,65	1,08
Stern- punkte	5 (2,5 h, 270 °C)	+1	0	0	+1/3	-2/3	9,18	9,2	1,03
	6 (2,5 h, 215 °C)	-1	0	0	+1/3	-2/3	14,49	14,72	0,13
	7 (4 h, 240 °C)	0	+1	0	-2/3	+1/3	12,44	12,48	1,42
	8 (1 h, 240 °C)	0	-1	0	-2/3	+1/3	8,97	9,19	1,11
Zentraler Punkt	9 (2,5 h, 240 °C)	0	0	0	-2/3	-2/3	11,45	11,19	0,76

Die Bewertung der Koeffizienten von Gl. 5.16 aufgrund des Student-Kriteriums zeigt, dass b_{12} und b_{22} als „unbedeutend“ vernachlässigt werden dürfen.

Der berechnete Wert des Fischer-Kriteriums (Gl. 5.15 bei $n = 9$) ist: $F_{\text{BERECHNET}} = 0,363$.

Der aus der Tabelle [135] abgelesene Wert:

$$F_{\text{TABELLARISCH}} \equiv F_{0,95;f_{\text{ad}},f_1} \equiv F_{0,95;6,18} = 2,66 \text{ [135]}$$

$$\text{Da } F_{\text{BERECHNET}} = 0,363 < F_{0,95;6,18} = 2,66,$$

liefert, dass das mathematische Modell zu den Experimentaldaten adäquat ist.

Zusammenfassend sind alle Daten in der Tabelle 5.19 dargestellt.

Tabelle 5.19

Aushärtung	Versuchspunkt (Zeitdauer des Verschleißes)	Systemantwort			(Y_j^E) $\cdot 10^{-2}$	Varianz S_j^2	$(Y_{L_j}^R)$ $\cdot 10^{-2}$	$(Y_{Q_j}^R)$ $\cdot 10^{-2}$
		Y_{1j}^E $\cdot 10^{-2}$	Y_{2j}^E $\cdot 10^{-2}$	Y_{3j}^E $\cdot 10^{-2}$				
Programm 1 215 °C	1 h	12,82	13,45	12,87	13,05	0,12	13,04	12,88
	2 h	13,71	14,54	13,82	14,02	0,2	14,00	14,19
	2,5 h	14,27	14,9	14,29	14,49	0,13	14,48	14,72
	3 h	15,05	15,21	14,9	15,05	0,02	14,96	15,18
	4 h	15,72	15,78	16,21	15,92	0,08	15,91	15,85
Programm 2 240 °C	1 h	8,35	8,4	10,2	8,97	1,11	10,06	9,19
	2 h	10,63	10,51	11,89	11,01	0,57	11,13	10,61
	2,5 h	11,32	10,66	12,38	11,45	0,76	11,66	11,19
	3 h	11,68	10,94	12,94	11,85	1,02	12,19	11,70
	4 h	11,66	11,61	13,69	12,44	1,43	13,26	12,48
Programm 3 270 °C	1 h	7,59	7,24	6,44	7,09	0,35	7,08	7,03
	2 h	9,16	8,48	7,37	8,34	0,81	8,26	8,56
	2,5 h	9,82	9,72	8,01	9,18	1,04	8,84	9,2
	3 h	10,15	10,57	8,42	9,72	0,74	9,43	9,76
	4 h	10,94	11,45	9,45	10,61	1,08	10,60	10,65

Das lineare Modell ergibt für das Beschichtungssystem BS*_NMP_TC(I) gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für die verwendeten Versuchspunkte. Für die gesamte Versuchszone liefert jedoch das quadratische Modell bessere Übereinstimmung zwischen experimentellen und modellierten Daten (Abb. 5.76, Abb. 5.77).

Aus diesem Grund wird das Modell zweiter Ordnung für die Beschichtungssysteme BS*_GBLEP_ISO(I) und BS_MI_TC(L) bevorzugt.

Die experimentell gewonnenen Werte bei allen drei untersuchten Beschichtungssystemen zeigen den Mittelwert und die Streuung von drei parallelen Versuchen. Die Verschleißwerte unterscheiden sich von denen in Kapitel 5.6, weil hier die Versuche nach bestimmten Zeitintervallen unterbrochen und evaluiert wurden, wobei Abriebpartikel vom Reibkontakt entfernt wurden.

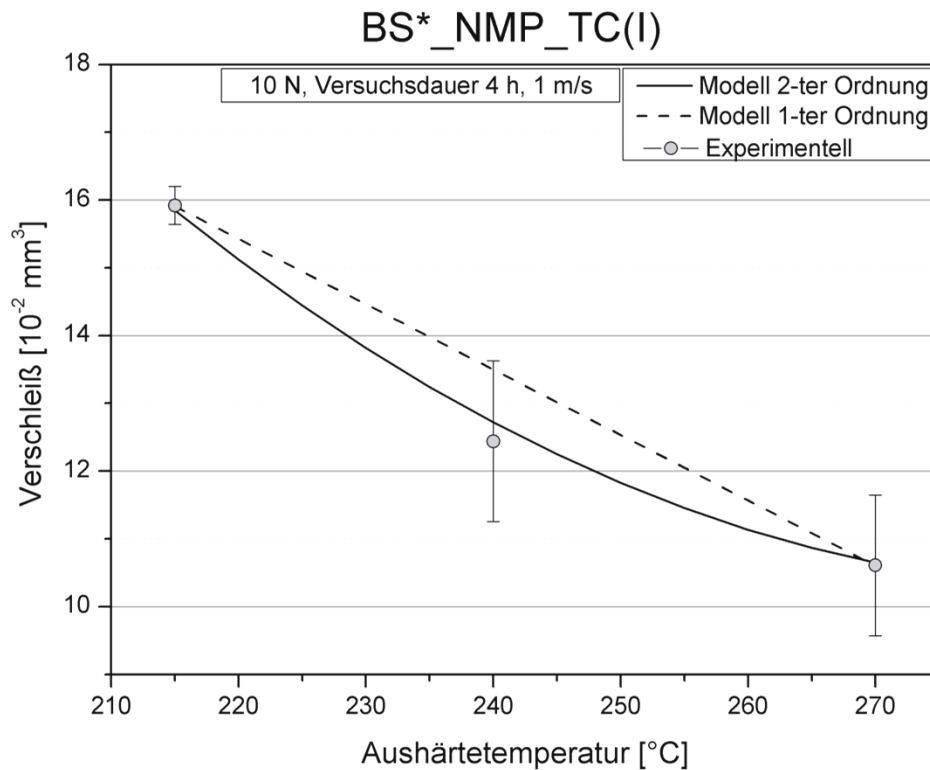


Abb. 5.76 Der Verschleiß nach vier Stunden als Funktion der Aushärtetemperatur (BS*_NMP_TC(I))

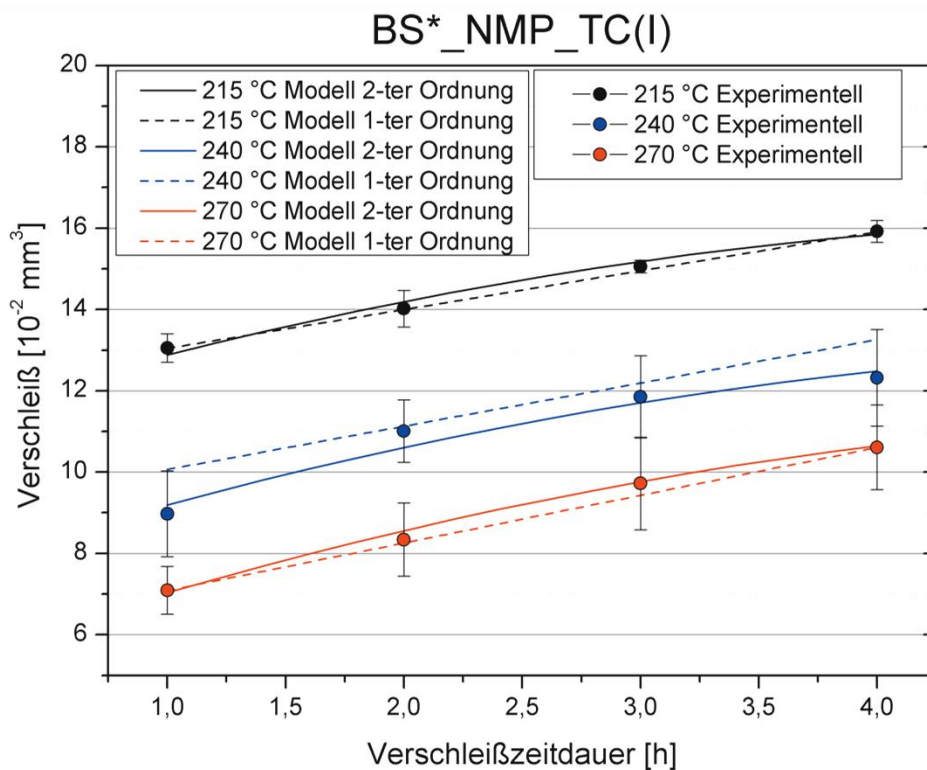


Abb. 5.77 Der Verschleiß als Funktion der Versuchszeitdauer (BS*_NMP_TC(I))

Das Beschichtungssystem BS*_GBLEP_ISO(I)

Die Tabelle 5.20 zeigt für das BS*_GBLEP_ISO(I) –System sowohl alle experimentell gewonnenen Daten, als auch die, nach der Regressionsgleichungen 5.17 und 5.18 berechneten Daten.

$$Y_L^R = 10,403 - 1,129x_1 + 2,435x_2 - 0,217x_1x_2 \quad 5.17$$

$$Y_Q^R = 7,9244 - 1,3186x_1 + 2,264x_2 - 0,217x_1x_2 + 2,668x_1^2 - 0,1043x_2^2 \quad 5.18$$

Tabelle 5.20

Aushärtung	Versuchspunkt (Zeitdauer des Verschleißes)	Systemantwort			(Y_j^E) $\cdot 10^{-2}$	Varianz S_j^2	(Y_{Lj}^R) $\cdot 10^{-2}$	(Y_{Qj}^R) $\cdot 10^{-2}$
		Y_{1j}^E $\cdot 10^{-2}$	Y_{2j}^E $\cdot 10^{-2}$	Y_{3j}^E $\cdot 10^{-2}$				
Programm 1 215 °C	1 h	9,3	8,68	8,65	8,88	0,13	8,88	9,33
	2 h	11,91	11,19	10,58	11,23	0,44	10,65	11,07
	2,5 h	13,25	12,08	11,59	12,31	0,72	11,53	11,91
	3 h	13,95	12,4	12,34	12,9	0,84	12,42	12,73
	4 h	15,39	13,68	13,46	14,18	1,12	14,18	14,29
Programm 2 240 °C	1 h	5,54	5,77	6,45	5,92	0,22	7,97	5,56
	2 h	6,55	6,65	7,06	6,75	0,07	9,59	7,16
	2,5 h	7,34	7,63	8,21	7,73	0,19	10,4	7,92
	3 h	9,01	8,64	9,5	9,04	0,19	11,21	8,67
	4 h	9,52	9,36	10,44	9,76	0,34	12,84	10,08
Programm 3 270 °C	1 h	6,64	7,19	7,34	7,06	0,14	7,06	7,12
	2 h	7,65	8,08	8,6	8,11	0,23	8,53	8,58
	2,5 h	8,32	8,84	9,58	8,92	0,39	9,27	9,27
	3 h	9,69	10,17	11,64	10,49	1,03	10,01	9,94
	4 h	10,89	10,58	13,02	11,49	1,76	11,49	11,22

Das Cochran-Kriterium ist erfüllt:

$$G_{\text{BERECHNET}} = 0,35 < G_{\text{TABELLARISCH}} \equiv G_{9,2} = 0,478 [135]$$

Das Fischer-Kriterium zeigt, dass die Regressionsgleichungen 5.18 bzw. 5.17 adäquate Ergebnisse liefern.

$$F_{\text{BERECHNET}} = 0,728 < F_{\text{TABELLARISCH}} \equiv F_{0,95;6,18} = 2,66 [135]$$

Es wird ein Extrem nach x_1 gesucht, d.h. x_2 bleibt konstant. Aus Gl. 5.18 folgt:

$$\frac{\partial Y_Q^R}{\partial x_1}(x_1 = x_{1,\text{extr.}}) = -1,3186 - 0,2170x_2 + 2 \cdot 2,668x_{1,\text{extr.}} = 0 \quad 5.19$$

$$x_{1,\text{extr.}} = \frac{1,3186}{2 \cdot 2,668} = 0,2471139 \text{ (kodierte Einheiten)}$$

Der Koeffizient 0,217 wird vernachlässigt, da nach Student-Kriterium „unbedeutend“ ist. Da 1 °C an 0,0363636 kodierte Einheiten entspricht, ist

$$x_{1,\text{extr.}} = 0 + 0,2471139 \Rightarrow X_{1,\text{extr.}} = 240 \text{ °C} + \frac{0,2471139}{0,0363636} \text{ °C} = 246,7956 \text{ °C} \approx 247 \text{ °C}$$

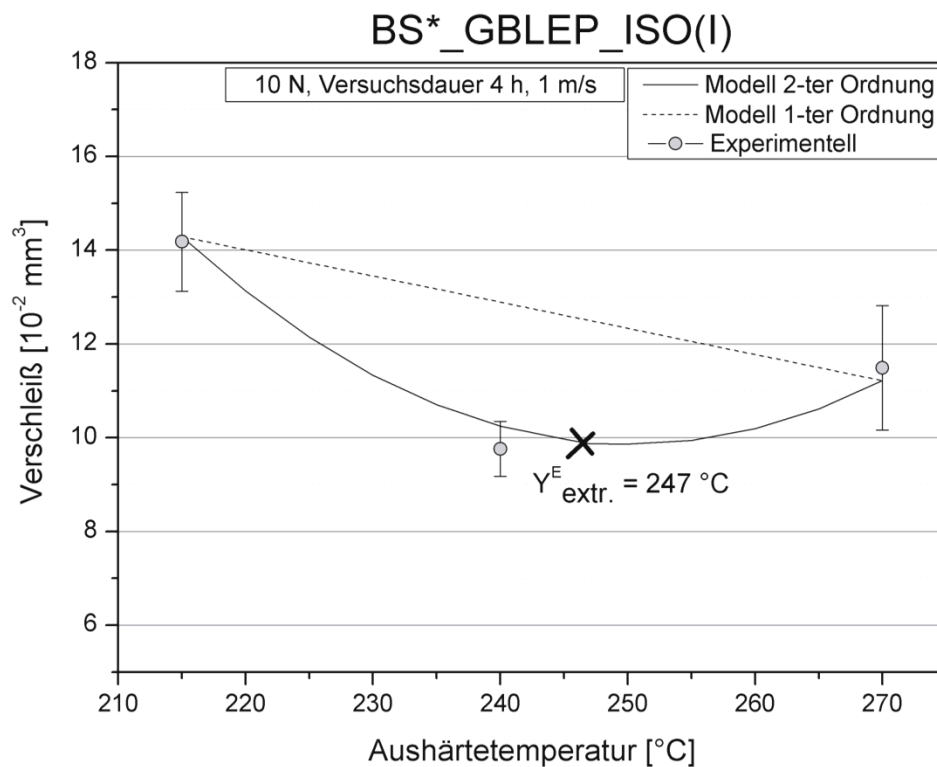


Abb. 5.78 Der Verschleiß als Funktion der Aushärtetemperatur (BS*_GBLEP_ISO(I))

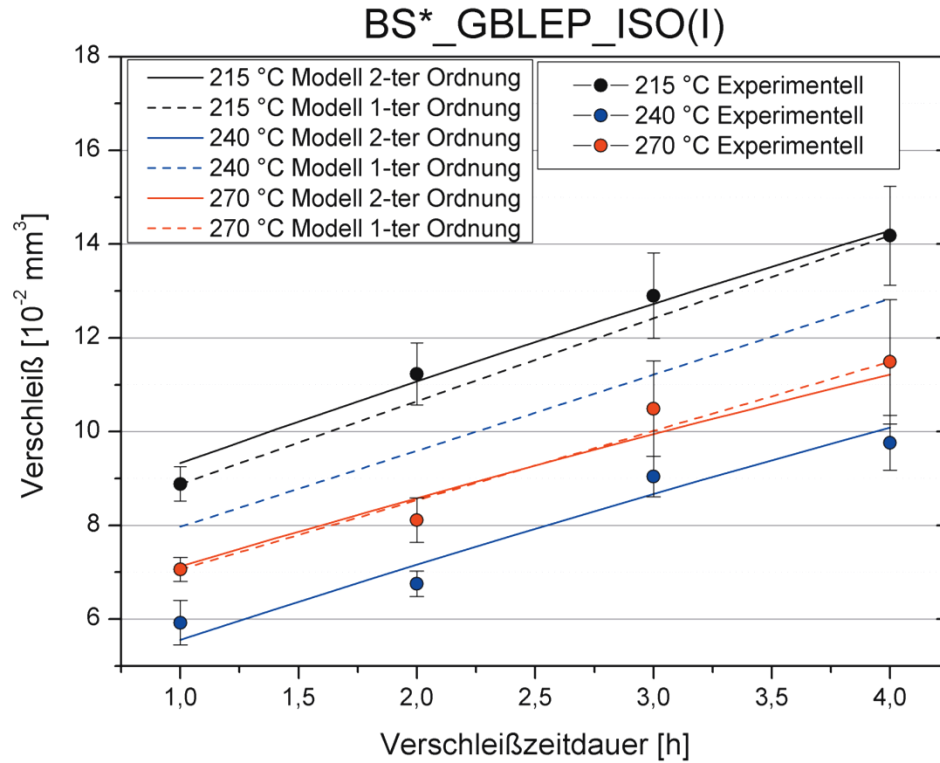


Abb. 5.79 Der Verschleiß als Funktion der Versuchszeitdauer (BS*_GBLEP_ISO(I))

Das Beschichtungssystem BS_MI_TC(L)

Für das BS_MI_TC(L) –Beschichtungssystem sind die verallgemeinerten Daten in der Tabelle 5.21 gegeben.

Tabelle 5.21

Aushärtung	Versuchspunkt (Zeitdauer des Verschleißes)	Systemantwort			(Y_j^E) $\cdot 10^{-2}$	Varianz S_j^2	(Y_{Lj}^R) $\cdot 10^{-2}$	(Y_{Qj}^R) $\cdot 10^{-2}$
		Y_{1j}^E $\cdot 10^{-2}$	Y_{2j}^E $\cdot 10^{-2}$	Y_{3j}^E $\cdot 10^{-2}$				
Programm 1 215 °C	1 h	7,26	6,78	7,09	7,01	0,06	7,01	6,97
	2 h	9,53	9,07	9,43	9,3	0,06	8,73	9,33
	2,5 h	10,17	10,25	10,11	10,21	0,01	9,58	10,27
	3 h	10,64	10,97	10,92	10,8	0,03	10,44	11,05
	4 h	11,71	12,6	12,23	12,15	0,2	12,15	12,13
Programm 2 240 °C	1 h	8,57	7,85	7,56	7,99	0,27	7,96	8,05
	2 h	10,81	10,09	10,3	10,45	0,14	9,66	10,40
	2,5 h	11,77	10,96	11,4	11,41	0,19	10,51	11,34
	3 h	12,38	11,4	12,13	11,89	0,27	11,36	12,11
	4 h	13,61	12,71	13,18	13,16	0,2	13,07	13,18
Programm 3 270 °C	1 h	8,42	9,37	8,96	8,9	0,23	8,9	8,89
	2 h	10,76	11,62	11,33	11,19	0,19	10,59	11,23
	2,5 h	11,77	12,56	12	12,15	0,17	11,44	12,16
	3 h	12,34	13,36	12,82	12,85	0,26	12,29	12,93
	4 h	13,83	14,13	14,27	13,98	0,06	13,98	13,99

Die Regressionsgleichung 1-ter Ordnung in kodierten Faktoren lautet:

$$Y_L^R = 10,512 + 0,9285x_1 + 2,556x_2 - 0,015x_1x_2 \quad 5.20$$

Die Regressionsgleichung 2-ter Ordnung in kodierten Faktoren lautet:

$$Y_Q^R = 11,335 + 0,943x_1 + 2,565x_2 - 0,015x_1x_2 - 0,118x_1^2 - 0,723x_2^2 \quad 5.21$$

Die Experimentaldaten erfüllen das Cochran-Kriterium:

$$G_{\text{BERECHNET}} = 0,195 < G_{\text{TABELLARISCH}} \equiv G_{9,2} = 0,478 [135] \quad 5.22$$

Auch das Fischer-Kriterium ist erfüllt:

$$F_{\text{BERECHNET}} = 0,0474 < F_{\text{TABELLARISCH}} \equiv F_{0,95;6,18} = 2,66 [135] \quad 5.23$$

Also liefern die Gleichungen 5.20, bzw. 5.21 adäquate Ergebnisse zu den Experimentaldaten.

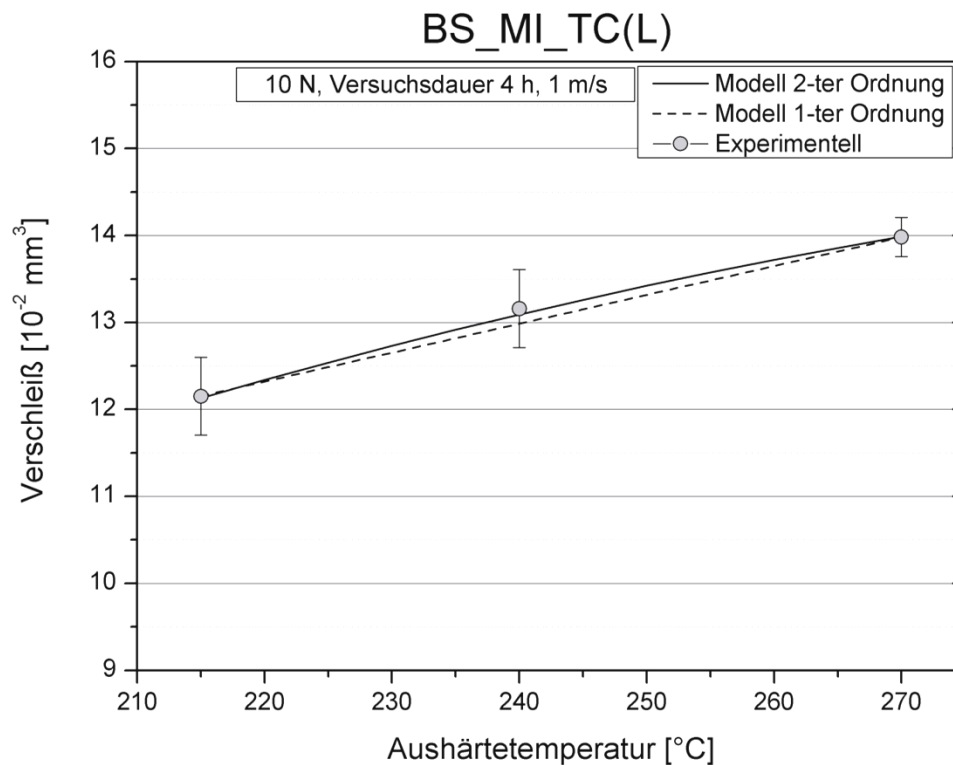


Abb. 5.80 Der Verschleiß als Funktion der Aushärtetemperatur (BS*_{MI}_TC(L))

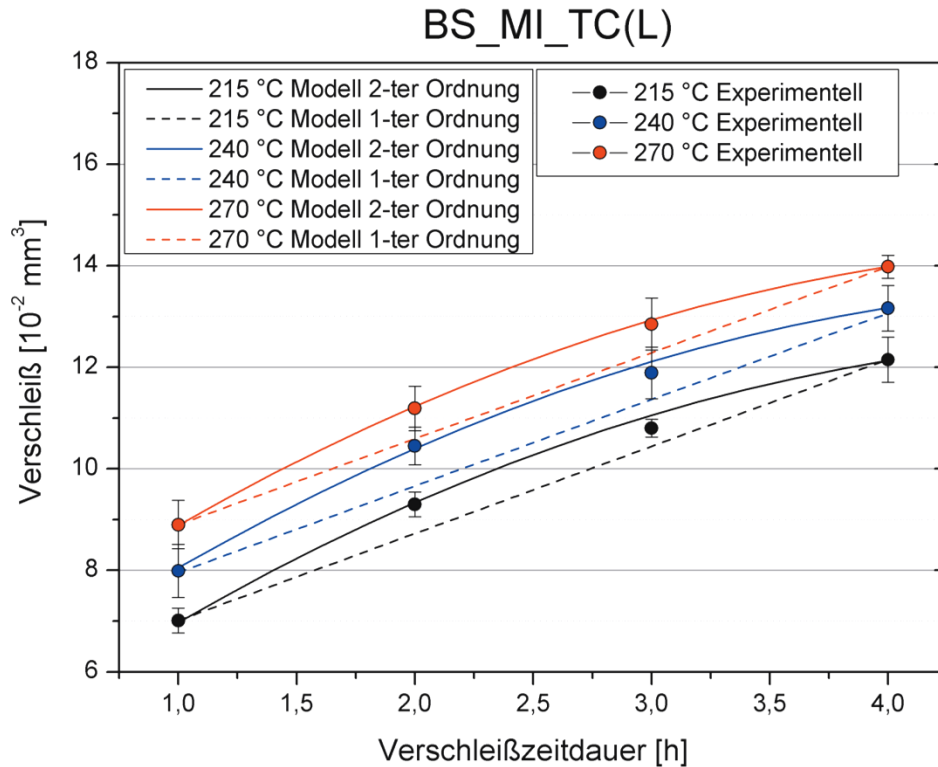


Abb. 5.81 Der Verschleiß als Funktion der Versuchszeitdauer (BS*_{MI}_TC(L))

5.8 Spezifische Verschleißrate als Funktion des E'-Moduls und der Vernetzung

Wie schon in Kapiteln 5.6 dargestellt, zeigen die drei PAI-Gleitlackvariationen (NMP-, MI- und GBLEP-basiert) mit Erhöhung der Aushärtetemperatur unterschiedliche Ergebnisse bezüglich der spezifischen Verschleißrate (Abb. 5.73). Es ist von mehreren Autoren bestimmt worden, dass der Verschleiß einen direkten Zusammenhang mit der Härte oder dem E-Modul aufweist. Einige Theorien besagen, dass je höher die Härte oder der E-Modul eines Werkstoffes ist, desto niedriger ist deren spezifische Verschleißrate [138, 139]. Diese Tendenz wird beibehalten bis zu einem Punkt, ab dem die Härte oder der E-Modul zu hoch wird und das Material versprödet [140, 141]. Das spiegelt sich in einer erneuten Erhöhung der spezifischen Verschleißrate wider, bzw. in einer Verschlechterung der tribologischen Eigenschaften (Abb. 5.82).

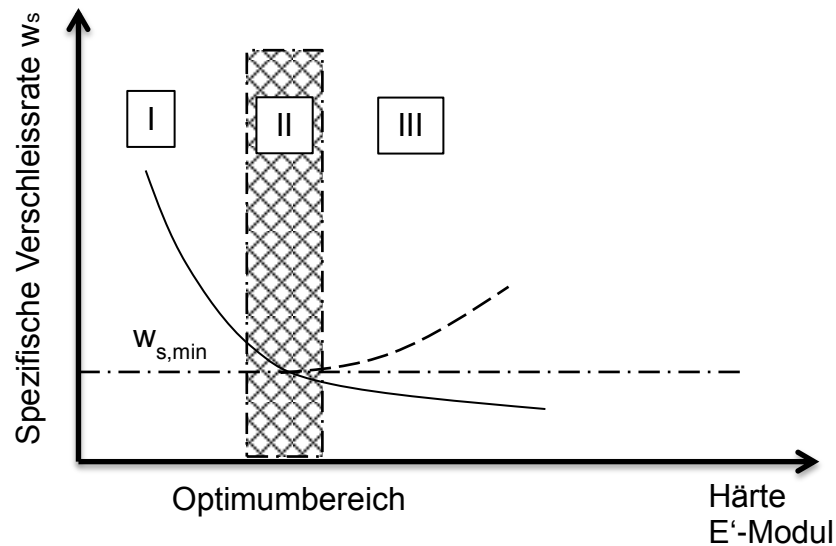


Abb. 5.82 Schematische Darstellung der spezifische Verschleißrate als Funktion des E-Moduls (nach [138, 139])

Während des tribologischen Laufs entsteht in dem Reibkontakt Wärmeentwicklung, die von mehreren Parametern, wie z.B. dem Reibpaar, dessen Wärmekapazität, der Umgebungstemperatur und den Testbedingungen, abhängt. Im Falle der fertigen PAI-Gleitlackbeschichtungen wurde mittels einer Thermokamera die Temperatur im Reibkontakt bei 1 m/s und 10 N Belastung bei vier Stunden Versuchsdauer gemessen. Die festgestellte Temperatur liegt im Bereich von ca. 30 °C (Abb. 5.83). Aus diesem Grund wurde zur Darstellung der Korrelation spezifische Verschleißrate – E'-Modul, der E'-Modul bei 30 °C von den DMTA-Untersuchungen verwendet.

In der Abb. 5.84a-f sind die spezifischen Verschleißraten als Funktion der Speichermoduli und der Vernetzungsdichten nach unterschiedlichen Endaushärtetemperaturen für Beschichtungsmodifikationen, die mit den drei näher untersuchten Harzen (siehe auch Kapitel 5.4) vorbereitet wurden, dargestellt.

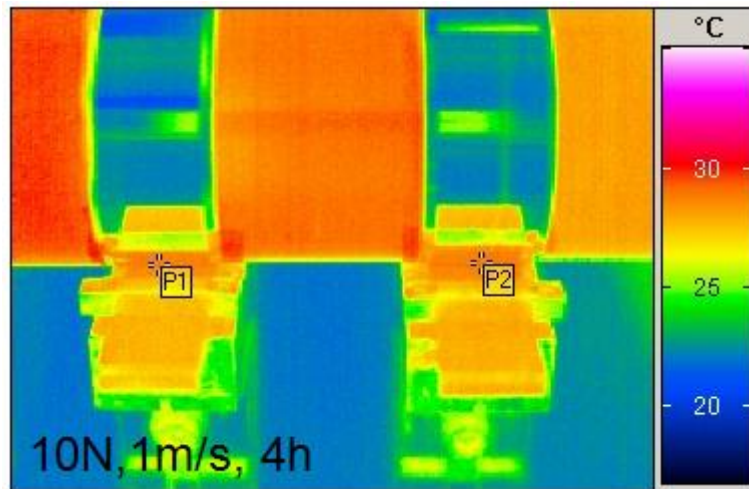


Abb. 5.83 Bestimmung der Temperatur im Reibkontakt bei 10 N und 1 m/s Belastungskollektiv (Gleitlack auf Basis NMP_TC(I)-Basis)

Bei dem BS*_NMP_TC(I) wird mit Erhöhung der Endaushärtetemperatur eine Verbesserung der spezifischen Verschleißrate festgestellt. Sie korreliert auch mit einer Erhöhung des E' -Moduls des reinen Harzes (Abb. 5.84a) und ist mit einer Erhöhung der Vernetzungsdichte (Abb. 5.84b) des Matrixmaterials verbunden. Das bedeutet, dass sich die Gleitlackpaste, basierend auf NMP, bis zu der Endaushärtetemperatur von 270 ° in dem Bereich (I) der Abb. 5.82 befindet. Die niedrigsten Verschleißwerte für dieses System wurden bei $E' = 2400$ MPa und einer Vernetzungsdichte von 604 mol/m^3 erreicht.

Beim Gleitlacksystem auf GBLEP_Basis wurde ein Minimum der spezifischen Verschleißrate nach Aushärtung mit Programm 2 (240 °C) erreicht. Bei der Endaushärtetemperatur von 240 °C wurde eine Vernetzungsdichte von ca. 780 mol/m^3 festgestellt. Diese Vernetzungsdichte, die dem E' -Modul von ca. 1550 MPa entspricht, stellt das Optimum für die GBLEP-Gleitlackvariante bezüglich der tribologischen Eigenschaften dar. Bei der Endaushärtetemperatur von 270 °C steigt die spezifische Verschleißrate wieder an, trotz weiterer Erhöhung des E' -Moduls (Abb. 5.84c-d). Das Material BS*_GBLEP_ISO(I) durchläuft also alle drei Bereiche der Abb. 5.82.

Die Gleitlackpaste, basierend auf MI, zeigt mit Erhöhung der Endaushärtetemperatur eine Tendenz zur Erhöhung der spezifischen Verschleißrate. Diese Erhöhung ist aber

mit einem Abfall im E'-Modul bei gleichzeitiger Erhöhung der Vernetzungsdichte verbunden. Dieses Material entspricht also nicht der allgemein bekannten Theorie, weil es den Bereich (I) der Abb. 5.82 rückwärts durchläuft (Abb. 5.84e-f).

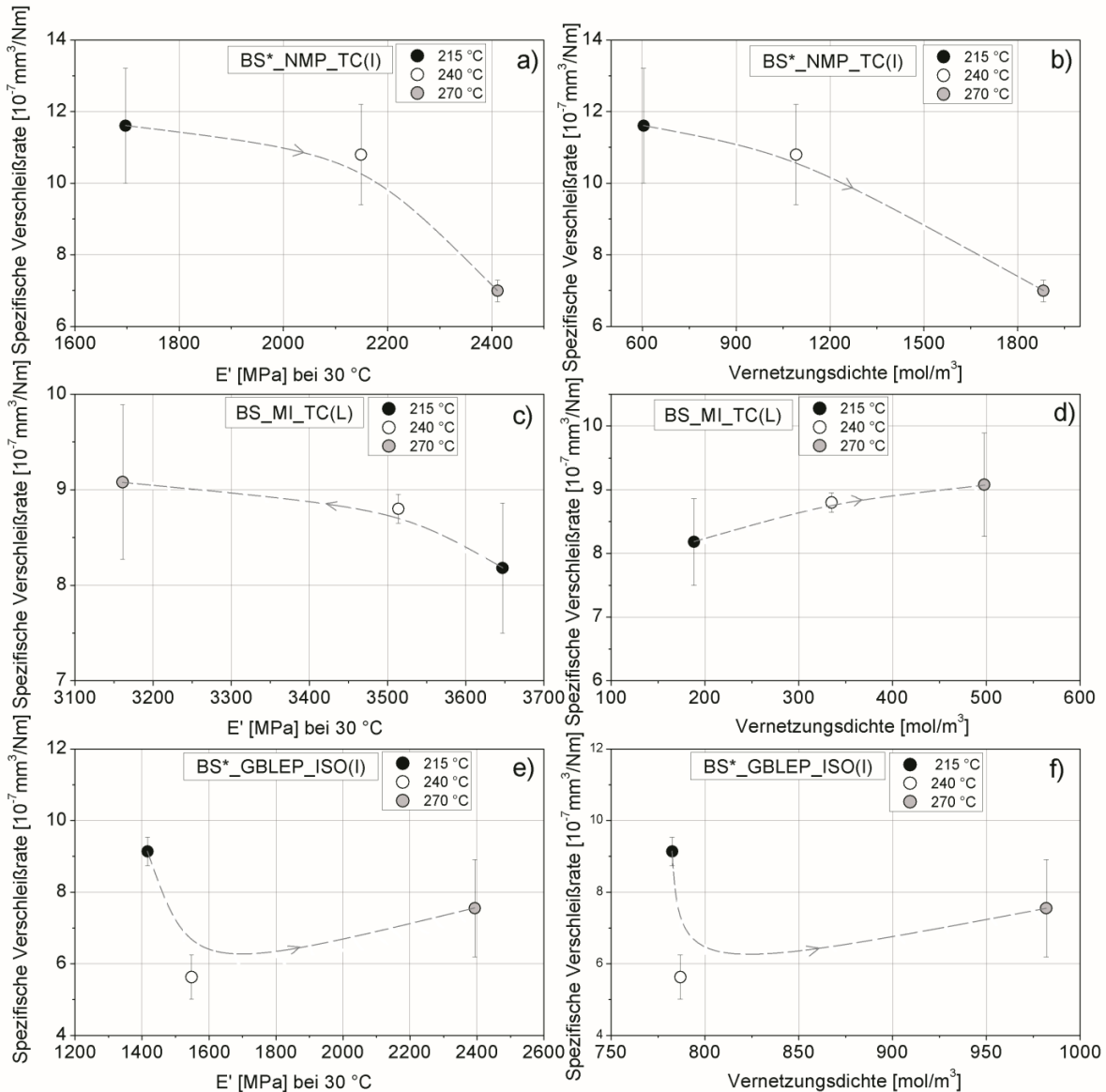


Abb. 5.84 Spezifische Verschleißrate als Funktion (A) des Speichermoduls bei 30 °C nach unterschiedlichen Endaushärtetemperaturen in BS*_NMP_TC(I) (a), BS_MI_TC(L) (c), BS*_GBLEP_ISO(I) (e), und (B) die Vernetzungsdichte nach unterschiedlichen Endaushärtetemperaturen in NMP_TC(I) (b), MI_TC(L) (d), GBLEP_ISO(I) (f); Die Pfeile in den gestrichelten Tendenzen geben den Anstieg der Endaushärtetemperatur an

Das bedeutet, dass für das PAI-Harz, basierend auf MI, eine Erhöhung der Vernetzungsdichte eine Senkung der mechanischen bzw. der tribologischen Eigenschaften hervorruft. Von den E'-Modul-Charakteristika ist ersichtlich (Tabelle 5.8, Abb. 5.84-a), dass nach einer längeren Aushärtung der E'-Modul bei diesem System wieder ansteigt, was vermutlich wegen einer nachfolgenden Vernetzung stattfindet. Das MI-basierte Harz ist aber das einzige Harz, das nach einer längeren thermischen Behandlung (ca. 12 Mal Aufheizen bis 375 °C), die deutlich kürzer ist im Vergleich zu der, welcher die anderen zwei Systemen ausgesetzt wurden, versprödet und keine mechanische Belastung mehr aufnehmen kann. In diesem Moment hat das MI-basierte Harz einen E'-Modul, welcher etwas niedriger im Vergleich zum E'-Modul nach Aushärtung mit Programm 1 (215 °C) liegt. Gute mechanische bzw. tribologische Eigenschaften nach längerer Aushärtung bei erhöhten Temperaturen von MI_TC(L) sind somit ausgeschlossen. Immerhin zeigt das PAI-MI-Harz im Vergleich zu den anderen zwei untersuchten Systemen den höchsten E'-Modul und die niedrigste spezifische Verschleißrate nach einer Aushärtung mit Programm 1 (215 °C).

Das gute tribologische Verhalten vom 1-Methylimidazol-basierten Harz bei der niedrigsten Endaushärtetemperatur von 215 °C kann eigentlich durch seinen chemischen Aufbau erklärt werden. Ein Material, dessen chemische Struktur wenig vernetzte Polymerketten besitzt, weist nach Bartenev und Lavrentev einen günstigen Verschleiß bzw. eine niedrige Reibung auf [142]. Der niedrige Verschleiß bzw. die niedrige Reibung passiert dank der hohen viskosen (flexiblen) Anteil in solchen Systemen, weil die langen unvernetzten Polymerketten die Möglichkeit haben sich in Richtung der aufgebrachten Kraft zu orientieren und somit in der Lage sind mehr mechanische bzw. tribologische Belastung aufzunehmen im Vergleich zu einer Kette mit stark vernetzter Netzwerkstruktur [142]. Andere Autoren haben diese Theorie mittels experimenteller Ergebnisse bestätigt. Chitsaz-Zadeh et al. [143] und Jones et al. [144] haben unabhängig voneinander das Verschleißverhalten von Polyimidbeschichtungen als Funktion der Polyimidstruktur dargestellt. Sie haben festgestellt, dass sich flexiblere Polymerketten von Polyimid, die eher eine hohe Zähigkeit aufweisen, positiver auf das Verschleißverhalten von Polyimid-Beschichtungen auswirken als stark vernetzte Strukturen. Neben dieser Erkenntnis hat Jones noch eine wichtige Struktur-

Eigenschaftsbeziehung gefunden: Je irregulärer eine Polymerkettenstruktur ist, desto niedriger ist der Verschleiß. Diese Erkenntnis kann die in dieser Arbeit festgestellten besseren Verschleißigenschaften der PAI-Harze, hergestellt durch die Isocyanat-Route, erklären. Diese Harze weisen, wie im Kapitel 4.1.1 dargestellt, eine irreguläre Kettenstruktur und gleichzeitig eine niedrigere spezifische Verschleißrate (Abb. 5.52, Kapitel 5.6) im Vergleich zu den TMAC-basierten PAI-Harzen auf. Als Hauptverschleißmechanismus beim vernetzten Polyimid werden tribochemische Reaktionen benannt, die bei einem linearen Polyimid kaum auftreten [145].

MI-basiertes PAI zeigt nach Aushärtung mit Programm 1 (215 °C) tendenziell die niedrigste spezifische Verschleißrate und den höchsten E'-Modul im Vergleich zur Aushärteprogrammen 2 (240 °C) und 3 (270 °C). Das passiert, wie in Kapitel 5.4.5 dargelegt, wegen des Einbaus von MI in die Polymerkette von PAI. Daher wird vermutet, dass je länger das Lösungsmittel 1-Methylimidazol in dem aushärtenden PAI-System verbleibt, umso mehr zur Verlängerung der Polymerkette beiträgt und eine zusätzliche Verbesserung der bereits erreichten Verschleißergebnisse bewirken kann. Um diese Struktur-Eigenschafts-Beziehung von MI-basierten PAI noch einen Schritt tiefer zu untersuchen, wurde ein zusätzliches Aushärteprogramm 5 mit Endtemperatur 200 °C zur Aushärtung von MI-basierter Gleitlackbeschichtung verwendet (Tabelle 5.22).

Tabelle 5.22 Zusätzliches Aushärtungsprogramm zur Evaluierung der Erkenntnisse bezüglich des MI-basierten Systems

Aushärtungsstufen	Programm 5
Starttemperatur	70 °C
Hochheizen	20 min, 70 °C - 180 °C
Temperieren	20 min bei 180 °C
Hochheizen	20 min. 180 °C - 200 °C
Temperieren	1 h 200 °C

Die Ergebnisse zeigen, dass tatsächlich bei dem Gleitlack BS_MI_TC(L) eine Senkung der Endaushärtetemperatur von 15 ° zu einer Senkung um ca. 39 % in der spezifischen

Verschleißrate führt (Abb. 5.85). Diese Tatsache ist bei einer eventuellen Gleitlackherstellung für Kolbenschaftbeschichtungen von besonderer Bedeutung, weil damit eine Kostenreduzierung bei gleichzeitiger Schonung von Grundmaterial (Schutz vor Verzerrungen aufgrund hoher Temperatur) erreicht werden kann.

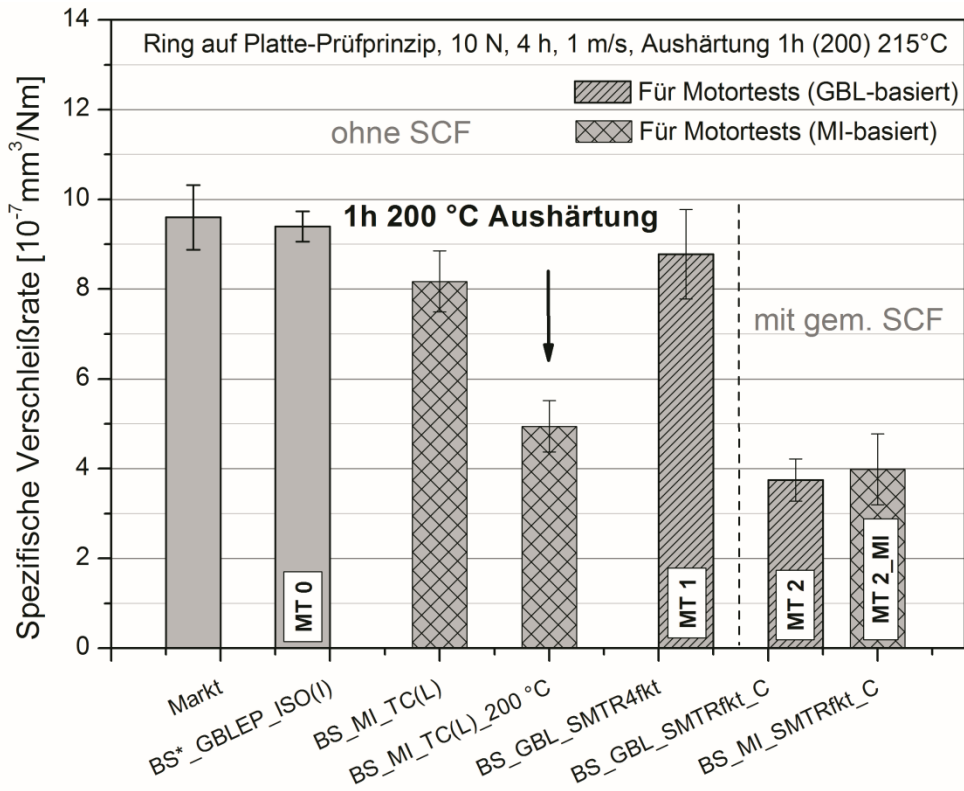


Abb. 5.85 Spezifische Verschleißrate vom MI-basierten Gleitlacksystem, ausgehärtet mit Programm 5 (200 °C) im Vergleich zu den Gleitlackmodifikationen, die in Motortests geprüft wurden (Labortests)

6 Zusammenfassung

Ein Polymerwerkstoff, der in Hochleistungsapplikationen seine besonderen Eigenschaften bereits unter Beweis gestellt hat, ist das Polyamidimid (PAI). Das Polyamidimid in Form von Harz wird häufig zur Herstellung von Kolbenschaftbeschichtungen eingesetzt.

Das Standardlösungsmittel zur Anfertigung von PAI-Harzen ist N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). Da es seit Dezember 2010 NMP als toxisch (T) eingestuft wurde, ist der industrielle Einsatz mit zukünftigen Schwierigkeiten verbunden. Alternative umweltfreundliche Lösungsmittel, die momentan in PAI-Harzen eine vorübergehende Anwendung finden, bringen andere Nachteile mit, die sich auf Dauer als problematisch erweisen könnten. Auch N-Ethyl-2-pyrrolidon wird vermutlich - aufgrund seiner chemischen Struktur - bald als toxisch eingestuft. Gamma-Butyrolacton ist die Vorstufe eines Narkotikums, was wiederum mit Risiken in Bezug auf Arbeitsschutz verbunden ist. Als Alternative wurden deswegen die Lösungsmittel 1-Methylimidazol (MI), 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMEU) und 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon (DMPU) untersucht. DMEU und DMPU brauchen allerdings längere Zeit im Vergleich zu MI, um die PAI-Präpolymere (pulverförmiges PAI) aufzulösen, was im industriellen Prozess nachteilig sein kann.

Eine besondere Herausforderung bezüglich des PAI-Harzsystems ist die Begrenzung der Aushärtetemperatur. Um negative Einflüsse auf den metallischen Kolbengrundmaterial zu vermeiden, muss die Endaushärtetemperatur der Kolbenschaftbeschichtung unterhalb von 220 °C liegen.

Nach Abschätzung der Experimentaldaten wurde festgestellt, dass 1-Methylimidazol genau so schnell wie NMP Polyamidimid auflösen kann, nicht als toxisch eingestuft ist, im Vergleich zu NMP schonender zu Arbeitsmitteln (z.B. Rakel, Siebnetz) ist, und ökonomisch den Lösungsmitteln NMP und NEP übertrifft [146].

Als Ersatz für das Standardlösungsmittel NMP wurde daher das Lösungsmittel 1-Methylimidazol vorgeschlagen. 1-Methylimidazol hat während der nachfolgenden

gründlichen Untersuchungen der Aushärtekinetik weitere Vorteile gezeigt, die es als geeignetes Lösungsmittel bestätigt haben.

Es wurde festgestellt, dass 1-Methylimidazol die Polymerisationsreaktion von PAI katalysiert, die in dessen Anwesenheit bei niedrigeren Temperaturen und mit höherer Reaktionsrate im Vergleich zu konventionellen Harzen verläuft.

Gute tribologische Ergebnisse des 1-Methylimidazol-PAI-Harzes wurden schon bei einer Endaushärtetemperatur von 200 °C erreicht. Deshalb ist dieses Harzsystem für die Anwendung als Kolbenschaftbeschichtung besonders attraktiv. Zum Vergleich zeigt das Alternativgleitlackssystem auf gamma-Butyrolacton-Basis bei 240 °C-Aushärtung ein Optimum der tribologischen Eigenschaften. Das Beschichtungssystem, vorbereitet mit dem Referenzharz (NMP-enthaltend), erreicht das tribologische Optimum jedoch erst nach Aushärtung bei 270 °C.

Es wurde festgestellt, dass das, auf 1-Methylimidazol-basierte PAI-Harz einen doppelt so hohen E'-Modul im Vergleich zu konventionellen PAI-Harzen bei einer Aushärtung von 215 °C aufweist. Die Ursache dafür ist die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Ausserdem zeigt dieses PAI-System eine niedrigere Vernetzungsdichte im Vergleich zu den anderen zwei Systemen, die in sehr guten tribologischen Eigenschaften resultiert.

Eine zusätzliche Erkenntnis dieser Arbeit ist, dass ein über die Isocyanat-Route synthetisiertes PAI-Harz bessere tribologische Eigenschaften im Vergleich zu einem Trimellitinsäurechlorid-basiertes Polyamidimid zeigt. Die Ursache liegt in der verzweigten chemischen Struktur des Isocyanat-basierten PAI.

Einen weiteren Schwerpunkt der Arbeit stellte die Verbesserung der tribologischen Eigenschaften und speziell der spezifischen Verschleißrate einer schon bestehenden Gleitlackpaste für Motorkolben dar. Hiermit wurden verschiedene Füllstoffvariationen und -kombinationen vorgenommen bis eine Optimierung in motorischen Erprobungen erreicht wurde. Es wurde festgestellt, dass aminofunktionalisierte TiO₂-Submikropartikel in Kombination mit gemahlene kurzen Kohlenstofffasern die tribologischen Eigenschaften von PAI-basierten Gleitlacksystemen in Motortests verbessern. Die

gemahlene kurze Kohlenstofffaser verleihen eine erhöhte Verschleißbeständigkeit der Matrix und beseitigen die Schwierigkeiten beim Siebdruckprozeß.

Die vorliegende Arbeit präsentiert weiterhin grundlegende Erkenntnisse bezüglich der Aushärtekinetik und des thermischen Verhaltens von PAI-Harzen. Hierbei wurde eine Ermittlung des Umsatzes, der Reaktionsgeschwindigkeit und der Vernetzungsdichte als Funktion verschiedener Aushärteprogrammen dargelegt. Eine Charakterisierung nach klassischen Methoden stellte nachfolgend den Einfluss von Temperatur und mechanischer Belastung auf das PAI-Werkstoffverhalten dar. Diese Erkenntnisse geben einen tiefen Einblick in die chemischen Prozesse, die während der PAI-Aushärtung maßgeblich sind. Auf dieser Basis können PAI-Systeme mit gezielten Eigenschaften hergestellt werden.

Die Arbeit stellt zusammenfassend ein neuentwickeltes PAI-Harzsystem auf Basis von 1-Methylimidazol vor, das mit seinen mechanischen und tribologischen Eigenschaften eine vielversprechende Alternative zum toxischen NMP-basierten Stand der Technik-Harzsystem repräsentiert. Sie kann als Grundlage zur Entwicklung von einer neuen Generation von PAI-Beschichtungssystemen dienen.

Literaturverzeichnis

- [1] U.S. Department of Commerce Economics and Statistics Administration U.S. Census Bureau, Global Population at a Glance: 2002 and Beyond, Report WP/02. Washington, DC: U. S. Government Printing Office, March 2004
- [2] Commerzbank AG, 11. Studie der Initiative Unternehmer Perspektiven, Rohstoffe und Energie: Risiken umkämpfter Ressourcen, Befragungszeitraum 09. Mai - 01. Juli 2011, <http://www.bmu.de/detailansicht/artikel/innovation-als-antwort-auf-ressourcenknappheit/?type=98> (Stand 13. 01. 2013)
- [3] Rasheva, Z., Burkhart, T, Rehl, A., Janke, M., Reibungs- und Verschleißuntersuchungen von verstärkten Polyamidimid Harzen für Kolbenschichtbeschichtungen, Tribologie-Fachtagung der Gesellschaft für Tribologie (GfT), Göttingen, Band II, 65/1 – 65/18, 2010
- [4] B.S. Andersson, Paper XVIII (iii) Company Perspectives in Vehicle Tribology – Volvo, In: Dowson, D., Taylor, C.M., Godet, M. (Eds.), Vehicle Tribology, Tribology Series, Volume 18, pp. 503 – 506, 1991
- [5] PSA Peugeot Citroen, Total, Gasoline Engines on Chinese Market and Fuel Efficient Oils (presentation), Gasgoo Meeting, May the 14th, 2010
- [6] Bandivadekar, A., Bodek, K., Cheah, L., Evans, Ch., Groode T., Heywood, J., Kasseris E., Kromer, M., Weiss, M., On The Road in 2035: Reducing Transportation's Petroleum Consumption and GHG Emissions, Report No. LFEE 2008-05 RP, 2008
- [7] National Research Council of the National Academies, Tires And Passenger Vehicle Fuel Economy Improving Performance, T R B Special Report 286, Transportation Research Board, Washington, D.C., 2006

-
- [8] Rumbolz, P., Piegsa, A., Reuss, H.-C., Messung der Fahrzeug internen Leistungsflüsse und der diese beeinflussenden Größen im „real- life“ Fahrbetrieb, VDI-Tagung „VDI Tagung: Innovative Fahrzeugantriebe, Dresden, 2010
- [9] Pischinger S., Verbrennungskraftmaschinen Vorlesungsumdruck, Band I, 26. Auflage, RWTH Aachen, 2007
- [10] Bhushan B. (Ed.-in-Chief), Modern Tribology Handbook, Materials, Coatings and Industrial Applications, Volume Two, CRC Press LLC, Boca Raton London New York, Washington D.C., 2001
- [11] Röhrle, M., D., Kolben für Verbrennungsmotoren, Grundlagen der Kolbentechnik, MAHLE, Verlag Moderne Industrie AG, Landsberg/Lech, Die Bibliothek der Technik, Band 98, 1994
- [12] Andersson, P., Tamminien, J., Sandström, C. - E., Piston ring tribology, A literature survey, Helsinki University of Technology, Internal Combustion Engine Laboratory, VTT Tiedotteita - Research Notes 2178, 2002
- [13] Trzesniowski, M., Rennwagentechnik - Grundlagen, Konstruktion, Komponenten, Systeme, Vieweg + Teubner, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2008
- [14] Priest, M., Optimisation of piston assembly tribology for automotive applications, Tribology Series, Volume 41, pp. 739 – 748, 2003
- [15] Tung, S.C., McMillan, M.L, Automotive tribology overview of current advances and challenges for the future, Tribology International Volume 37, pp. 517 - 536, 2004
- [16] Prata, A. T., Fernandes, J. R. S. , Fagotti, F., Dynamic Analysis of Piston Secondary Motion for Small Reciprocating Compressors, Transactions of the ASME, Volume 122, pp. 752 - 760, 2000
- [17] Nikishinm V. N., Friction Role in Piston Secondary Motion, Russian Engineering Research, Volume 27, pp. 40 - 42, 2007

- [18] Schwaderlapp, M., Koch, F., Dohmen, J., Friction Reduction – the Engine's Mechanical Contribution to Saving Fuel, Seoul 2000 FISITA World Automotive Congress, F2000A165, June 12 - 15, Seoul, Korea, 2000
- [19] Enomoto, Y., Yamamoto, T., New materials in automotive tribology, Tribology Letters 5, 1998, pp.13-24
- [20] Ilschner, B., Singer, R., Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik, Eigenschaften, Vorgänge, Technologien, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1982, 1990, 2002, 2005
- [21] Westkämper, E., Warnecke, H. - J., Einführung in die Fertigungstechnik, Vieweg + Teubner Verlag, 2010
- [22] Fischmeister, H., Jehn, H., (Hrsg.) Hartstoffschichten zur Verschleißminderung, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V. (DGM) Informationsgesellschaft Verlag, 1987
- [23] Holmberg, K., Matthews, A., Briscoe, B. J. (Ed.), Coatings Tribology, Elsevier, Amsterdam, 2009
- [24] Holleck, H., Material Selection for Hard Coatings. Journal of Vacuum Science & Technology, A, Volume 4, pp. 2661 – 2669, 1986
- [25] Beli, V. A., Sviridenok, A. I., Petrokovets, M. I., Savkin V. G., Trenie i iznos materialov na osnove polimerov, Nauka i Tekhnika, Minsk, U.S.S.R., 1976
- [26] Holmberg, K., Matthews, A., Ronkainen, H., Coatings Tribology - Contact Mechanisms and Surface Design, Tribology International, Volume 31, pp. 107-120, 1998
- [27] Gebhard, A., Hauptert, F., Schlarb A. K., Development of nanostructured slide coatings for automotive components, In: Friedrich, K., Schlarb, A. K., Briscoe, B. J. (Ed.) Tribology of Polymeric Nanocomposites, Tribology and Interface Engineering Series, Elsevier, Volume 55, pp. 439 - 457, 2008

- [28] Gebhard, A., Bayerl, T., Schlarb, A. K., Friedrich, K., Galvanic corrosion of polyacrylnitrile (PAN) and pitch based short carbon fibres in polyetheretherketone (PEEK) composites, Corrosion Science, Volume 51, pp. 2524 – 2528, 2009
- [29] DIN 8580, Fertigungsverfahren – Begriffe, Einteilung, 2003-09
- [30] Kalweit, A., Paul, Ch., Peters, S., Wallbaum, R., (Hrsg.), Handbuch für technisches Produktdesign, Material und Fertigung, Entscheidungsgrundlagen für Designer und Ingenieure, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012
- [31] Bhushan, B., Gupta, B. K., Handbook of Tribology, Materials, Coatings and Surface Treatments, McGRAW-HILL, INC., USA, 1991
- [32] Bartz, W. J., Handbuch der Tribologie und Schmierungstechnik, Tribologie + Schmierungstechnik, 58. Jahrgang, 2/2011
- [33] Dieters, L., Tribology, Grote, K. - H. (Hrsg.), Antonsson, E. K. (Hrsg.) Springer Handbook of Mechanical Engineering, Taschenbuch für den Maschinenbau, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 295 – 326, 2011
- [34] Czichos, H., Habig, K. - H., Tribologie Handbuch, Reibung und Verschleiß, Systemanalyse, Prüftechnik, Werkstoffe und Konstruktionselemente, Braunschweig, Wiesbaden, Vieweg Verlag, 1992
- [35] DIN 50320, Verschleiß, Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes, Ausgabedatum: 1979 - 12
- [36] GfT Arbeitsblatt 7, Tribologie, Verschleiß, Reibung, Definitionen, Begriffe, Prüfung, 2002
- [37] Grote, K. - H., Feldhusen, J., (Hrsg.) Dubbel: Taschenbuch für den Maschinenbau, 23. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011
- [38] Grün, F., Godor, I., Gärtner, W., Eichseder, W., Tribological Performance of Thin Overlays for Journal Bearings, Tribology International, Volume 44, pp. 1271 – 1280, 2011

- [39] Lehmann, D., Edelmann, M., New chemically coupled poly(amide-imide) + PTFE compounds and their use in high precision bearings, Part I, Tribologie-Fachtagung der Gesellschaft für Tribologie (GfT), Göttingen, Band I, Vortrag 23, 2011
- [40] Niedermeier H., New chemically coupled poly(amide-imide)+PTFE compounds and their use in high precision bearings, Part II, Use of chemically coupled poly(amide-imide)+PTFE-cg compounds as retainer material in high precision ball bearings, Tribologie-Fachtagung der Gesellschaft für Tribologie (GfT), Göttingen, Band I, Vortrag 24, 2011
- [41] Gedan-Smolka, M., Lehmann, D., Marschner, A., Kunze, K., Franke, R., Haase, I., Chemisch kompatibilisierte PAI-PTFE-cg-Gleitlacke, Part I, Tribologie-Fachtagung der Gesellschaft für Tribologie (GfT), Göttingen, Band I, Vortrag 21, 2011
- [42] Zechel, R., Der Gleitlack als modernes Konstruktionselement, Tribologie + Schmierungstechnik, Volume 47, pp. 25 - 28, 2000
- [43] Ehrenstein, G. W., Polymer-Werkstoffe: Struktur – Eigenschaften - Anwendung, Hanser Verlag, München, Wien, 1999
- [44] Stepto, R. F. T., Non-linear polymerization, gelation and network formation, structure and properties, In: R.F.T. Stepto (Ed.), Polymer networks, Principles of their formation, structure and properties, Blackie Academic & Professional, 1998
- [45] Tager, A.A., Fizikochimija Polimerov, Verlag Chimia, Moskva, 1978
- [46] Hofmann, K., Glasser W.G., Cure Monitoring of an Epoxy-Amine System by Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA), Thermochemica Acta, Volume 166, pp. 169 – 184, 1990
- [47] Ehrenstein, G. W., Bittmann, E: Duroplaste: Aushärtung – Prüfung – Eigenschaften, Hanser Verlag München, Wien, 1997

- [48] Harsch, M., Methoden und Ansätze zur spannungsarmen Vernetzung von Epoxidharzen, Doktorarbeit, Institut für Verbundwerkstoffe, Kaiserslautern, IVW - Schriftenreihe, Band 76, 2008
- [49] Barral, L., Cano, J., Lopez, J., Lopez-Bueno, I., Nogueira, P., Abad, M. J., Ramirez, C., Kinetic Studies of the Effect of ABS on the Curing of an Epoxy/Cycloaliphatic Amine Resin, *Journal of Polymer Science, B: Polymer Physics*, Volume 38, pp. 351 – 361, 2000
- [50] Aboulkas, A., Hafri, K. El., Study of the Kinetics and Mechanisms of Thermal Decomposition of Moroccan Tarfaya Oil Shale and Its Kerogen, *Oil Shale*, Volume 25, pp. 426 – 443, 2008
- [51] Nunez, L., Fraga, F., Nunez, M.R., Villanueva, M., Thermogravimetric study of the decomposition process of the system BADGE (n=0)/1,2 DCH, *Polymer*, Volume 41, pp. 4635 – 4641, 2000
- [52] Monti, M., Puglia, D., Natali, M., Torre, L., Kenny, L., Effect of carbon nanofibers on the cure kinetics of unsaturated polyester resin: Thermal and chemorheological modelling, *Composites Science and Technology*, Volume 71, pp. 1507 – 1516, 2011
- [53] Liang, G., Chandarashekhara, K., Cure Kinetics and Rheology Characterization of Soy-Based Epoxy Resin System, Wiley Interscience 2006, pp. 3169-3180
- [54] Lopez, J., Lopez-Bueno, I., Nogueira, P., Ramirez, C., Abad, M.J., Barral, L., Cano, J., Effect of poly(styrene-co-acrylonitrile) on the curing of an epoxy/amine resin, *Polymer*, Volume 42, pp. 1669-1677, 2001
- [55] Fernandez d'Arlas, B., Rueda, L., Stefani, P.M., de la Caba, K., Mondragon, I., Eceiza, A., Kinetic and thermodynamic studies of the formation of a polyurethane based on 1,6-hexamethylene diisocyanate and poly(carbonate- co-ester)diol, *Thermochimica Acta*, Volume 459, pp. 94–103, 2007
- [56] Persönliches Gespräch mit Herrn Janke, KS Kolbenschmidt

- [57] Processing Guide Torlon polyamid-imide (PAI), Solvay Specialty Polymers USA LLC, Version 2.2, 2012
- [58] Chen, X., Hou Y., Wu W., Ren, S., Zhang, J., Fan, J., High pressure phase behavior and density of the carbon dioxide + 1-methylimidazole binary System, *Journal of Supercritical Fluids*, Volume 49, pp. 310 – 314, 2009
- [59] Felberg, D. J., Polyamidimide in Becker, G. W., Braun D. (Hrsg.), *Kunststoffbuch*, Volume 3/3, Hanser Verlag, München, 1994
- [60] McKeen, W., *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook: The Definitive User's Guide and Finishes Handbook, The Definitive User's Guide*, William Andrew Publishing, 2006
- [61] Margolis, J. M., *Engineering plastics Handbook*, Mc-Grow-Hill Companies, Inc., Montreal, Canada, 2006
- [62] Murray, T., Poly(amide-imides): Wire Enamels with Excellent Thermal and Chemical Properties, *Macromolecular Materials and Engineering*, Volume 293, pp. 350 - 360, 2008
- [63] Hong, Y. - T., Jin, M. Y., Duh, D. H., Lee, J. - H., Choi, K. - Y., New preparation method of poly(amide-imide)s using direct polycondensation with thionyl chloride and their characterization, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Volume 248, pp. 105 - 122, 1997
- [64] Robertson, G., Guiver, M., Yoshikawa, M., Brownstein, S., Structural determination of Torlon 4000T polyamide-imide by NMR spectroscopy, *Polymer*, Volume 45, pp. 1111 – 1117, 2004
- [65] Chafin, R. W. II, *Torlon® and Silicalite Mixed Matrix Membranes for Xylene Isomer Purification*, A Thesis Presented to The Academic Faculty, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA, 2007

- [66] Kim, Y. H., Moon, B. S., Harris, F. W., Cheng, S. Z. D., Polymerization, Structure and thermal Properties of ODP A-DMB Polyimide Films, Journal of Thermal Analysis, Volume 46, pp. 921 - 933, 1996
- [67] Wicks, D. A., Wicks Jr., Z. W., Blocked isocyanates III, Part B: Uses and applications of blocked isocyanates, Progress in Organic Coatings, Volume 41, pp. 1 - 83, 2001
- [68] Brock, T., Groteklaes, M., Mischke, P., European Coatings Handbook, Vincentz Verlag, Hannover, Germany, 2000
- [69] Tassel, X., Barbry D., Tighzert, L., A new blocking agent for isocyanates, European Polymer Journal, Volume 36, pp. 1745 – 1751, 2000
- [70] Mehdi Barikani, M., Ataei, S. M., Preparation and Properties of Polyimides and Polyamide-imides from Diisocyanates, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Volume 37, pp. 2245 – 2250, 1999
- [71] Barthelemy, P., (Fr), Patent EP0360707 B1, Lösungen von Polyamidimiden sowie deren Herstellungsverfahren, 1993
- [72] Stevens, G., Herlinger, H., Patent (DE) DE10303635A1, Verfahren zur Herstellung lagerstabiler Polyamidimid-Harze und Überzugsmittel, die diese enthalten, 2004
- [73] Ohmura, K., Shibasaki, I., Kimura, T., Patent (JP) DE2953498C2 Hochtemperatur-beständige Isolierstoffe und deren Verwendung, 1989
- [74] Yokelson H., Sakellarides, S., Behrenos R., Marifaith, H., Patent (US) DE69216052T2, Amid-Imidharz zur Herstellung von Hitzebeständigen Fasern, 1997
- [75] Gertzmann, R., Dr., Baumbach, B., Dr., Halpaap, R., Dr., Kuettner, W., Patent (DE) DE102006052240A1, Lösungen blockierter Polyimide bzw. Polyamidimide, 2008

- [76] Lienert, K. X. - W., Schmitz, A. Dr., Kunze, P. E., Patent (DE), EP0317795, Verfahren zum Beschichten von Metallbändern im Bandlackierverfahren für die Fertigung von thermisch stark belasteten Teilen, 1991
- [77] Choi, K. - Y., Suh, D. - H., Yi, M. - H., Hong, Y. - T., Won, J. - C., Patent (KR) DE4440409A1, Verfahren zur Herstellung von Polyamidimid-Harzen mit hohem Molekulargewicht, 1999
- [78] Ott, K., Pinkos, R., Nickel, H., Andreae, M., Rossbacher, R., Eisenbarth, P., Patent (DE) 102004012751A1, Verwendungen von N-Ethyl-2-pyrrolidon, 2005
- [79] Koslitz, S., Meier, S., Schindler, K., Koch, H. M., Weiß, T., Käfferlein, H.U., Erste Hinweise auf eine Hintergrundbelastung der Allgemeinbevölkerung mit N-Methyl-2-pyrrolidon und N-Ethyl-2-pyrrolidon, Poster 212, Jahrestagung der DGAUM, 2011
- [80] News der BrüggemannChemical, L. Brüggemann KG , Brüggolen® TP C 1001: Der neue Flüssigaktivator für Gusspolyamid, <http://www.brueggemann.com/news-gruppe.html> (Stand 18.12.2011)
- [81] Kuya, M. K., Pereira, E. S., N-,N'-dimethylethyleneurea (DMEU) complexes of lanthanide perchlorates, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Volume 43, pp. 2564 – 2567, 1981
- [82] Topel, Ö. et al., On the structure of the N,N'-dimethylpropyleneurea and dimethylsulfoxide solvated gallium(III) and indium(III) ions and bromide complexes in solution and solid state, and the complex formation of the gallium(III) and indium(III) bromide, systems in N,N-dimethylpropyleneurea, *Inorganica Chimica Acta*, Volume 363, pp. 988 – 994, 2010
- [83] Alger, M., *Polymer Science Dictionary*, Second Edition, Chapman & Hall, London, UK, 1997

- [84] Dünwald, W., et al., Bayer Aktiengesellschaft, Lacquer Binders, Coating Compositions and Wire Enamels Based on Polyamideimides and Isocyanates Carrying Carbodiimide and/or Uretone Imine Groups, Patent 4 954 577, US Patent, 1990
- [85] Nakano, M., Koyama, T., Hitachi Chemical Company, Novel Polyamideimide Resin, Patent 3 541 038 US Patent Office, Ser. Nr. 759,130, 1970
- [86] Nishizawa, H. et. al., Method for Preparing Polyamide-imide Resin, Hitachi Chemical Company, Patent (US) 4 447 589, US Patent Office, Appl. Nr. 439, 198, 1984
- [87] Bürkle, G., Patent DE 10 2004 033 968.6, Beschichtung für hochbelastbare tribologische Oberflächen von bewegten Bauteilen, 2006
- [88] Wetzel, B., Mechanische Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxidharz und keramischen Nanopartikeln, Doktorarbeit, Institut für Verbundwerkstoffe, Kaiserslautern, IVW - Schriftenreihe, Band 69, 2006
- [89] Parmentier, L., TOPEM, a new temperature modulated DSC technique: A critical review, PhD-Thesis, Institute for Pharmaceutical Technology and Biopharmacy University of Düsseldorf, 2009
- [90] Bower, D., I., An introduction to Polymer Physics, Cambridge University Press, 2002
- [91] DIN EN ISO 2409, Lacke und Anstrichstoffe – Gitterschnittprüfung, 10/1994
- [92] DIN EN ISO 6507-1, Metallische Werkstoffe, Härteprüfung nach Vickers, Teil 1: Prüfverfahren, 1998-01
- [93] Grellmann, W., Seidler, S. (Eds.), Polymer Testing, Hanser Verlag, Munich, Germany, 2007
- [94] Henzel, H., Kovalcik J., Dusza, J., Micro and Nano- indentation of MoSi₂, Journal of Materials Science, Volume 39, pp. 3769 – 3772, 2004

- [95] Friedrich, K., Sue, H. J., Liu, P., Almajid, A. A., Scratch resistance of high performance polymers, *Tribology International*, Volume 44, pp. 1032 – 1046, 2011
- [96] Kim, D., Ito, A., Ishikawa, Y., Osawa, K., Iwasaki, Y., Friction Characteristics of Steel Pistons for Diesel Engines, *Journal of Material Research and Technology*, 2012
- [97] Russell, J. D., Kardos, J. L., Modeling the Imidization Kinetics of AFR700B Polyimide, *Polymer Composites*, Volume 18, pp. 64 - 78, 1997
- [98] Schmidt, P., Hendra, P. J., The application of Fourier-transform Raman spectroscopy to the determination of conformation in poly(ϵ -caprolactam) chains, *Spectrochimica Acta*, Volume 50, pp.1999 – 2004, 1994
- [99] Skoog D. A., Leary J. J., *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte – Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Budapest, Hongkong, London, Mailand, Paris, SantaClara, Singapur, Tokio, 1996
- [100] Wawra E., Pischek G., Müllner E., *Chemie berechnen: Ein Lehrbuch für Mediziner und Naturwissenschaftler*, Facultas Verlags- und Buchhandels AG, Wien, Austria, 2006
- [101] Hettrich, W., Becker, R., New isocyanates from amino acids, *Polymer*, Volume 38, pp. 2437 – 2445, 1997
- [102] Mawhinney, D. B., Yates Jr., J. T., FTIR study of the oxidation of amorphous carbon by ozone at 300 K – Direct COOH formation, *Carbon*, Volume 39, pp. 1167 - 1173, 2001
- [103] Jakes, J., Krimm, S., Normal coordinate analysis of molecules with the amide group, *Spectrochimica Acta*, Volume 27A, pp. 35 – 63, 1971

- [104] Banihashemi, A., Tamami, B., Abdolmaleki, A., Synthesis and Charakterization of New Aromatic Poly(amide-imide-urea)s Derived from bis(4-Trimellitimidophenyl) urea and Various Aromatic Diamines, Iranian Polymer Journal, Volume 13, pp. 307 – 315, 2004
- [105] Kim, Y. J., Glass, T. E., Lyle G. D., McGrath, J. E., Kinetic and Mechanistic Investigations of the Formation of Polyimides under Homogeneous Conditions, Macromolecules, Volume 26, pp. 1344 – 1358, 1993
- [106] Harris, F. W., Polyimides, In: Wilson, D., Stenenberger H. D., Hergenrother P. M., (Eds.), Synthesis of aromatic polyimides from dianhydrides and diamines, Blackie & Son Ltd., Glasgow, London, 1990
- [107] Kreuz, J. A., Endrey, A. L., Gay, F. P., Sroog, C. E., Studies of Thermal Cyclizations of Polyamic Acids and Tertiary Amine Salts, Journal of Polymer Science, Part A-1, Volume 4, pp. 2607 – 2616, 1966
- [108] Lauver, R. W., Kinetics of Imidization and Crosslinking in PMR Polyimide Resins, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Eddition, Volume 17, pp. 2529 – 2539, 1979
- [109] Gagliano R. A. Jr., Knowlton R. C., Byers, L. D., Methylimidazole-Catalyzed Ester Hydrolysis: Nonlinear Kinetics, Journal of Organic Chemistry, Volume 54, pp.5247 - 5250, 1989
- [110] Jencks, W. P., Catalysis in Chemistry and Enzymology, McGraw-Hill Company, New York, 1969
- [111] Wang, H. - L., O'Malley M., Fernandez, J. E., Electrochemical and Chemical Polymerisation of Imidazole and Some Its Derivates, Macromolecules, Volume 27, pp. 893 – 901, 1994
- [112] <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-051799-62256/unrestricted/polyimide1.pdf> (Stand 04.02.2013)

- [113] Takekoshi, T., Synthesis of Polyimides, In: Ghosh, M. K. und Mittal K. L., (Eds.), Polyimides: Fundamentals and Applications, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1996
- [114] Peter, K., Vollhardt, C., Schore, N. E., Butenschön, H. (Übersetzungs-Hrsg.), Organische Chemie, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2011
- [115] MSDS, 805852 1-Methylimidazole, Merck KGaA (Stand 07.02.2013).
- [116] MSDS No. BE268, Gamma-Butyrolactone, Lyondell (Stand 07.02.2013)
- [117] 1-Methyl-2-Pyrrolidone as a substance of very high concern because of its CMR properties, European Chemical Agency, SVHC Support Document, 2011
- [118] Wan, J., Li, C., Bu, Z. - Y., Xu, C. - J., Li, B. - G., Fan, H., Preparation, curing kinetics, and properties of a novel low-volatile starlike aliphatic-polyamine curing agent for epoxy resins, Chemical Engineering Journal, Volume 171, pp. 357 – 367, 2011
- [119] Lin, Y. - Sh., Liu, Ch. - W., Tsai Th. Y. R., 1-Methylimidazole 3-N-oxide as a new promoter for the Morita-Baylis-Hillman reaction, Tetrahedron Letters, Volume 46, pp. 1859 – 1861, 2005
- [120] Houk, K. N., Jabbari, A., Hall, H. K. Jr., Aleman, C., Why δ -Valerolactone Polymerizes and γ -Butyrolactone does not, Journal of Organic Chemistry, Volume 73, pp. 2674 – 2678, 2008
- [121] Krote, F., Glet., W., Hochdruckreaktionen. II. Die Polymerisation von γ -butyrolacton und δ -Valerolactam bei hohen Drücken, Polymer Letters, Volume 4, pp. 685 – 689, 1966
- [122] Di Benedetto, A. T., Prediction of the glass transition temperature of polymers: A model based on the principle of corresponding states, Journal of Polymer Science, Part B, Volume 25, pp.1949 – 1969, 1987

- [123] Pascault, J. P., Williams, R. J. J., Relationships between glass transition temperature and conversion, Analysis of limiting cases, Polymer Bulletin, Volume 24, pp. 115 – 121, 1990
- [124] Pascault, J. P., Williams, R. J. J., Glass Transition Temperature versus Conversion Relationships for Thermosetting Polymers, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Volume 28, pp. 85 – 95, 1990
- [125] Kosmidou, T. V. , Vatalis, A. S., Delides, C. G., Logakis E., Pissis P., Papanicolaou, G. C., Structural, mechanical and electrical characterization of epoxy-amine/carbon black nanocomposites, eXPRESS Polymer Letters, Volume 2, pp. 364 - 372, 2008
- [126] Colombini, D., Martinez-Vega, J. J, Merle, G., Influence of hydrothermal ageing and thermal treatments on the viscoelastic behavior of DGEBA-MCDEA epoxy resin, Polymer Bulletin, Volume 48, pp.75 – 82, 2002
- [127] Gent, A. N., Rubber Elasticity, Basic Concepts and Behavior, In: Mark, J. E., Erman, B., Eirich, F. R., (Eds.), The Science and Technology of Rubber, Elsevier, 2005
- [128] Hui L., Synthesis, Characterization and Properties of Vinyl Ester Matrix Resins, Dissertation submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 1998
- [129] Nandi, S., Winter, H. H., Swelling Behaviour of Partially Cross-Linked Polymers: A Ternary System, Macromolecules, Volume 38, pp. 4447 – 4455, 2005
- [130] Connors K. A., Pandit N. K., N-Methylimidazole as a Catalyst for Analytical Acetylations of Hydroxy Compounds, Analytical Chemistry, Volume 50, pp. 542 – 544, 1978
- [131] Ryntz, R. A., Overview of Durability in Coated and Uncoated Plastics, In: Ryntz, R. A. (Ed.), Plastics and Coatings: Durability, Stabilization, Testing, Hanser Verlag, Munich, 2001

- [132] DIN EN ISO 2409: Lacke und Anstrichstoffe – Gitterschnittprüfung, 1994-10
- [133] Zhang, G., Sebastian R., Burkhart, T., Friedrich, K., Role of monodispersed nanoparticles on the tribological behavior of conventional epoxy composites filled with carbon fibers and graphite lubricants, *Wear*, Volumes 292 – 293, pp.176 – 187, 2012
- [134] Guo, Q. B., Rong, M. Z., Jia, G. L., Lau, K. T., Zhang, M. Q., Sliding wear performance of nano-SiO₂/short carbon fiber/epoxy hybrid composites, *Wear*, Volume 266, pp. 658 – 665, 2009
- [135] Bojarschinova, A. K., Fischer A. S., *Theoria ingenernogo experimenta*, Verlag der Süd-Ural-staatlichen Universität, Chelyabinsk, Russia, 2006
- [136] Kleppmann, W., *Versuchsplanung, Produkte und Prozesse optimieren*, Hanser Verlag München Wien, 2011
- [137] Kaiser, R., Gottschalk, G., *Elementare Tests zur Beurteilung von Messdaten: Soforthilfe für statistische Tests mit wenigen Messdaten*, Bibliographisches Institut Hochschultaschenbücher, Band 777, 1998
- [138] Song, J., Ehrenstein, G. W., *Friction and Wear of Self-Reinforced Thermoplastics*, In: K. Friedrich (Ed.), *Advances in Composite Tribology*, Composite Materials Series, Volume 8, Elsevier Science Publishers, B. V. 1993
- [139] Bhushan, B., *Introduction to Tribology*, John Wiley & Sons New York, 2002
- [140] Zum Gahr, K. - H., *Microstructure and Wear of Materials*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1987
- [141] Hornbogen, E., *Friction and Wear of Materials with heterogeneous microstructures*, In: Pipes, R. B. (Series Ed.), Friedrich, K. (Ed.), *Friction and Wear of Polymer Composites*, Composite Materials Series, Volume 1, Elsevier Science B. V., 1986

-
- [142] Bartenev, G. M., Lavrentev V. V., Friction and Wear of Polymers, Tribology Series 6, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1981.
- [143] Chitsaz-Zadeh M., R., Eiss, N. S, Jr., Friction And Wear Of Polyimide Thin Films, Wear, Volume 110, pp. 359 – 368, 1986
- [144] Jones, J. W., Eiss, N. S., Jr., Effect of Chemical Structure on the Friction and Wear of Polyimide Thin Films, In: Lee L. H. (Ed.), Polymer Wear and Its Control, American Chemical Society, Washington, 1985
- [145] Cong, P., Li, T., Liu, X., Zhang, X., Xue, Q., Li, J., Effect of temperature on the friction and wear properties of a crosslinked and a linear polyimide, Acta Polymerica Sinica, Volume 1, pp. 556 – 561, 1998
- [146] <http://www.sigmaaldrich.com> (Stand 20.02.2013)

Eigene Veröffentlichungen

Publikationen

Rasheva, Z., Zhang, G., Burkhart, T., A correlation between the tribological and mechanical properties of short carbon fibers reinforced PEEK materials with different fiber orientations, Tribology International, Volume 43, pp. 1430 - 1437, 2010

Zhang, G., Rasheva, Z., Schlarb, A. K., Friction and wear variations of short carbon fiber (SCF)/PTFE/graphite (10Vol%) filled PEEK: Effects of fiber orientation and nominal contact pressure, Wear, Volume 268, pp. 893 - 899, 2010

Zhang, G., Rasheva, Z., Karger-Kocsis, J., Burkhart, T., Synergetic role of nanoparticles and micro-scale short carbon fibers on the mechanical profiles of epoxy resin, eXPRESS Polymer Letters Volume 5, pp. 859 – 872, 2011

Theiler, G., Gradt, T., Banova Z., Schlarb, A. K., PEEK-Komposite für Reibsysteme in der Vakuumtechnik, Tribologie + Schmierungstechnik, Volume 55, pp. 25 – 30, 2008

Konferenzbeiträge

Theiler, G., Gradt, T., Banova, Z., Schlarb, A. K., PEEK-Komposite für Reibsysteme in der Vakuumtechnik. Tribologie-Fachtagung der Gesellschaft für Tribologie (GfT) Göttingen, Band I, Vortrag 19, 2007

Rasheva, Z., Zhang G., Burkhart T., Synthesized roles of Nanoparticles and Short Carbon Fibers on the Tribological Behaviour of Epoxy Based Matrices, Tribologie-Fachtagung der Gesellschaft für Tribologie (GfT), Göttingen, Band II, Vortrag 32, 2009

Rasheva, Z., Burkhart, T., Rehl, A., Janke, M., Reibungs- und Verschleißuntersuchungen von verstärkten Polyamidimid Harzen für Kolbenschaftbeschichtungen, Tribologie-Fachtagung der Gesellschaft für Tribologie (GfT), Göttingen, Band II, Vortrag 65, 2010

Rasheva, Z., Burkhart, T., Tribologische Untersuchungen an duroplastischen Polymerbeschichtungen, Anwendung: Kolbenschaftbeschichtung, IVW-Kolloquium Kaiserslautern, 2010

Banova, Z., Schlarb, A. K., Reibsysteme für die Vakuumtechnik, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, IVW-Kolloquium Kaiserslautern, 2008

Rasheva, Z., Burkhart, T., High Performance Tribo-Coatings for Combustion Engine Pistons, IVW-Kolloquium Kaiserslautern, 2012

Poster

Banova, Z., Schlarb, A. K., Reibsysteme für die Vakuumtechnik, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, IVW-Kolloquium Kaiserslautern, 2008

Englert, M., Rasheva, Z., Burkhart, T., Bürkle, G., Janke, M., Innovative Composites: High-Performance Coatings for Tribologically Optimized Pistons, WING-nano.DE-Konferenz, Ulm, 2009

Betreute Arbeiten

Jennewein, B., Tribologische Untersuchung von PAI-Beschichtungen auf verschiedenen Metalloberflächen, IVW-Bericht 10-032, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Studienarbeit, 2010

Chen, S., Entwicklung modifizierter Polyamidimid Beschichtungen und Untersuchung der Adhäsionsmechanismen zu verschiedenen Metalloberflächen, IVW-Bericht 10-031, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Studienarbeit, 2010

Elmer, A., Rief, J., Untersuchung des Spritzhauteinflusses auf die tribologischen Eigenschaften von Polymerwerkstoffen auf PEEK-Basis, IVW-Bericht 09-010, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Seminararbeit, 2009

Piquenque, M. C. M., The roles of Nanoparticles on the Mechanical and Tribological Behaviors of Epoxy and Short Carbon Fibers Reinforced Epoxy, IVW-Bericht 09-020, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Diplomarbeit, 2009

Padenko, E., Mersch, J., Untersuchung des Kratzverhaltens verschiedener thermoplastischen Werkstoffe, IVW-Bericht 10-049, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Seminararbeit, 2010

Padenko, E., Entwicklung von Polyamidimid – basierten Polymersystemen für tribologische Anwendungen, IVW-Bericht 12-004, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Diplomarbeit, 2012

Anhang

A1. Martens Härte

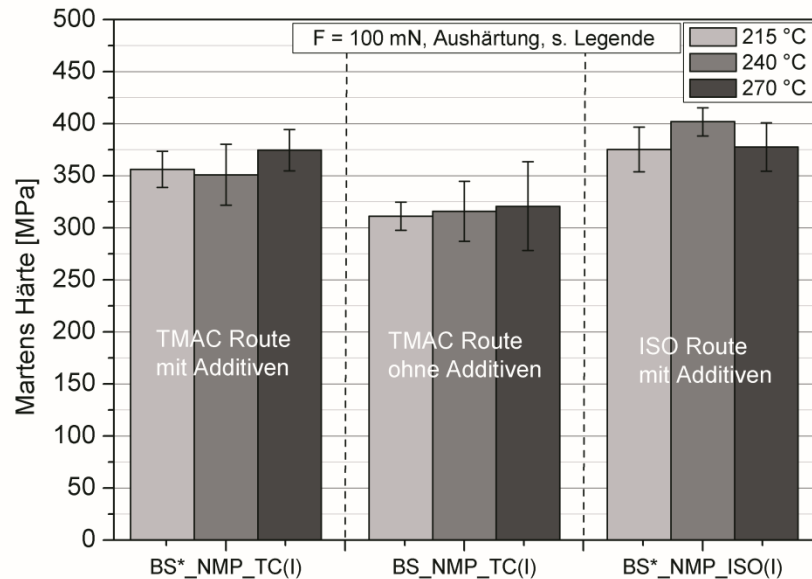


Abb. A1.1 Einfluss von Additiven (z.B. Pigmente, Thixotropiermittel) auf die Martens Härte; Vergleich TMAC-Route und ISO-Route

A2. Kritische Last aus den Kratzversuchen

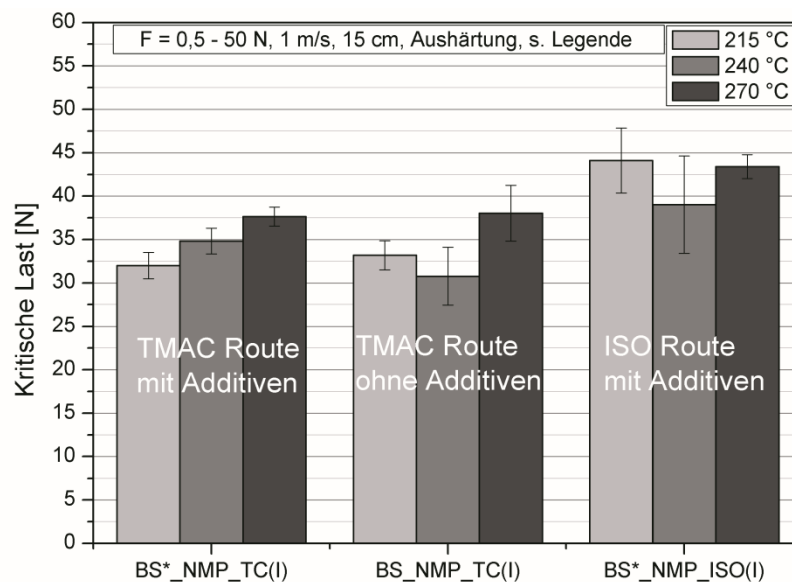


Abb. A2.1 Einfluss von Additiven (z.B. Pigmente, Thixotropiermittel) auf die kritischen Last; Vergleich TMAC-Route und ISO-Route

A3. Tribologische Charakterisierung

A3.1 Einfluss des Herstellungsvorgangs vom PAI-Harz

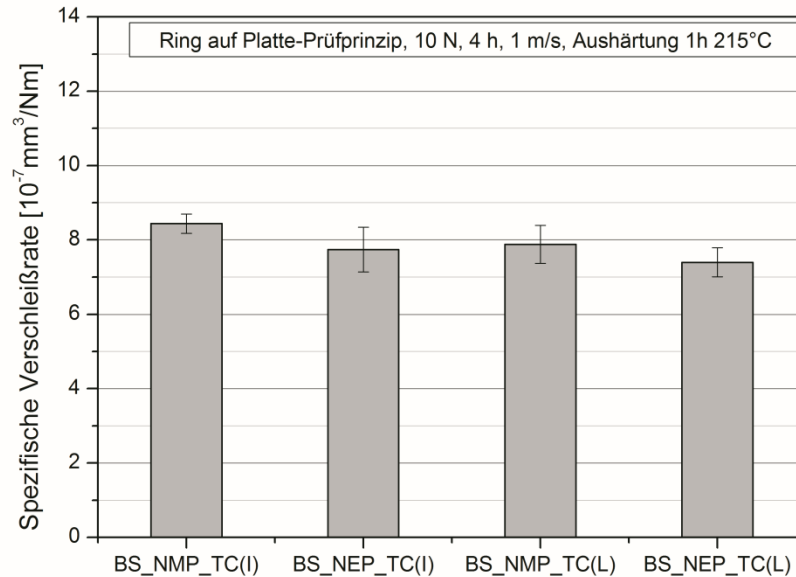


Abb. A3.1.1 Einfluss des Herstellungsvorgangs (industriell vs. im Labor vorbereitet) auf die spezifische Verschleißrate

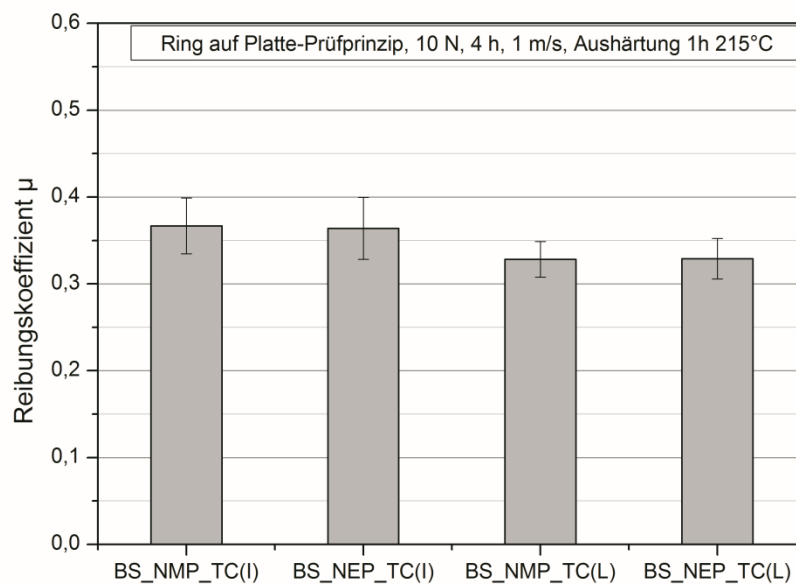


Abb. A3.1.2 Einfluss der Herstellungsvorgang (industriell vs. im Labor vorbereitet) auf den Reibungskoeffizienten

A3.2 Einfluss von Additiven (Pigmente, Thixotropiemittel ect.)

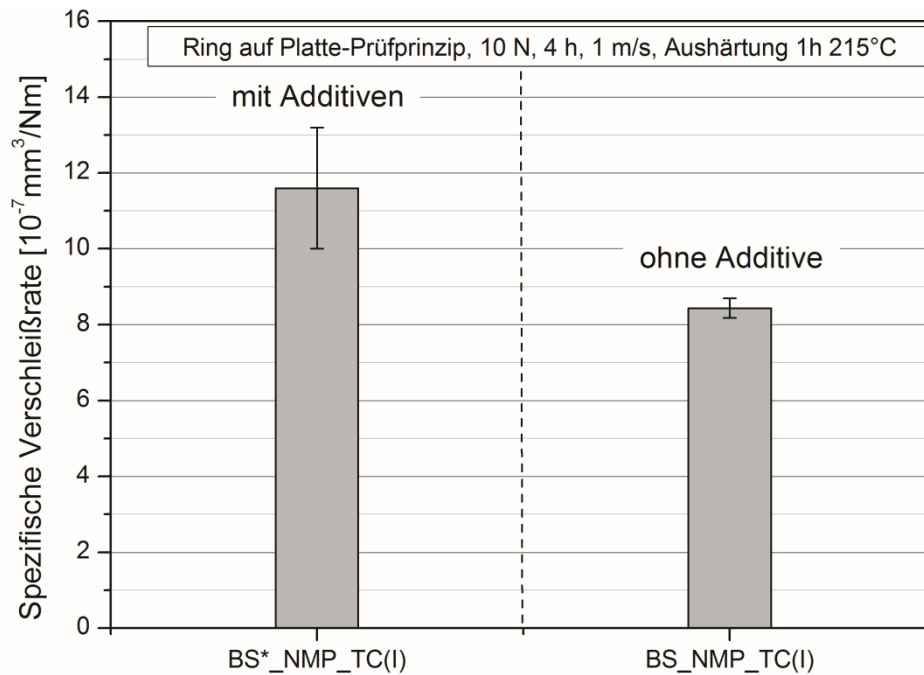


Abb. A3.2.1 Einfluss von Additiven auf die spezifische Verschleißrate

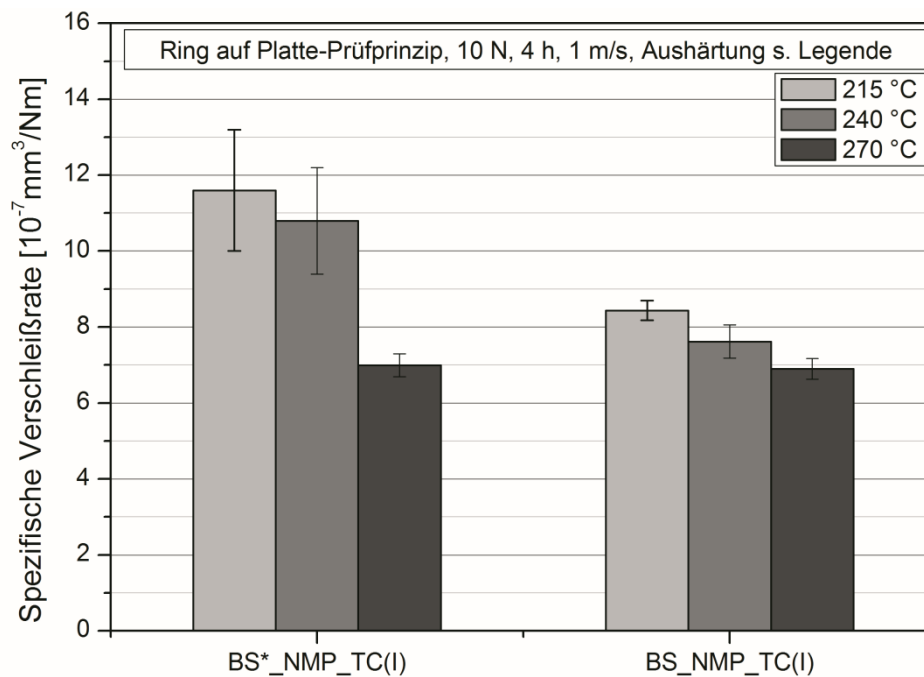


Abb. A3.2.2 Einfluss von Additiven in Abhängigkeit von der Endaushärtetemperatur auf die spezifische Verschleißrate

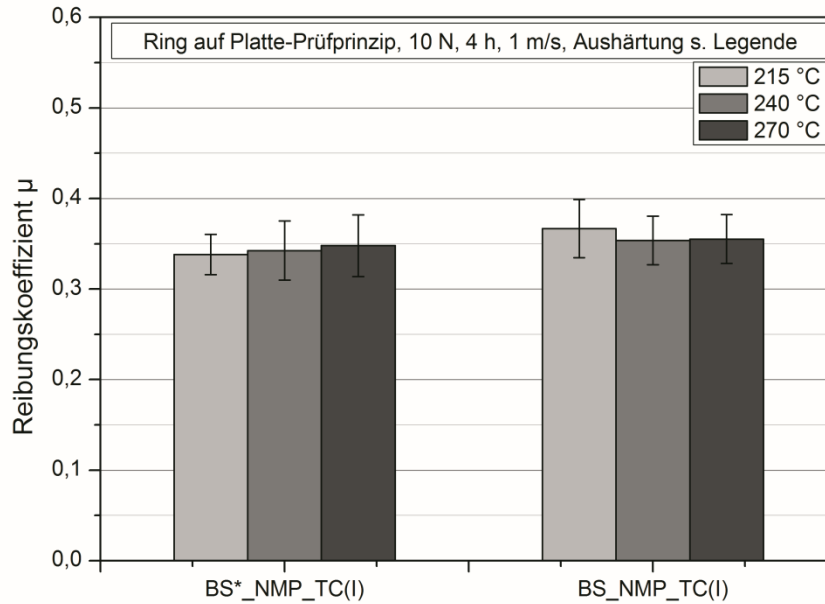


Abb. A3.2.3 Einfluss von Additiven in Abhängigkeit von der Endaushärtetemperatur auf den Reibungskoeffizienten

A3.3 Einfluss des Lösungsmittels

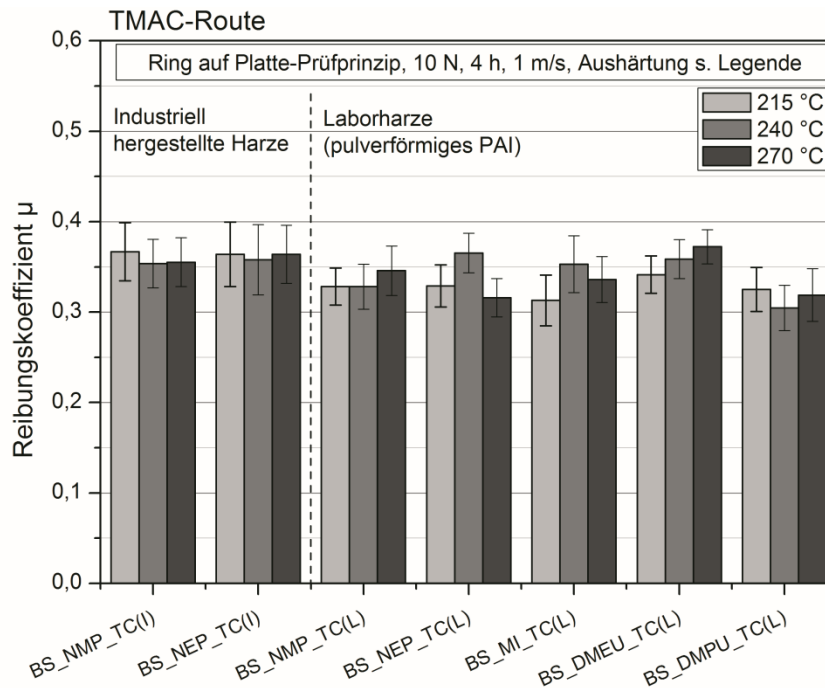


Abb. A3.3.1 Vergleich der Reibungskoeffizienten bei PAI-Harzen, basierend auf unterschiedliche Syntheserouten (TMAC-Route vs. ISO-Route)

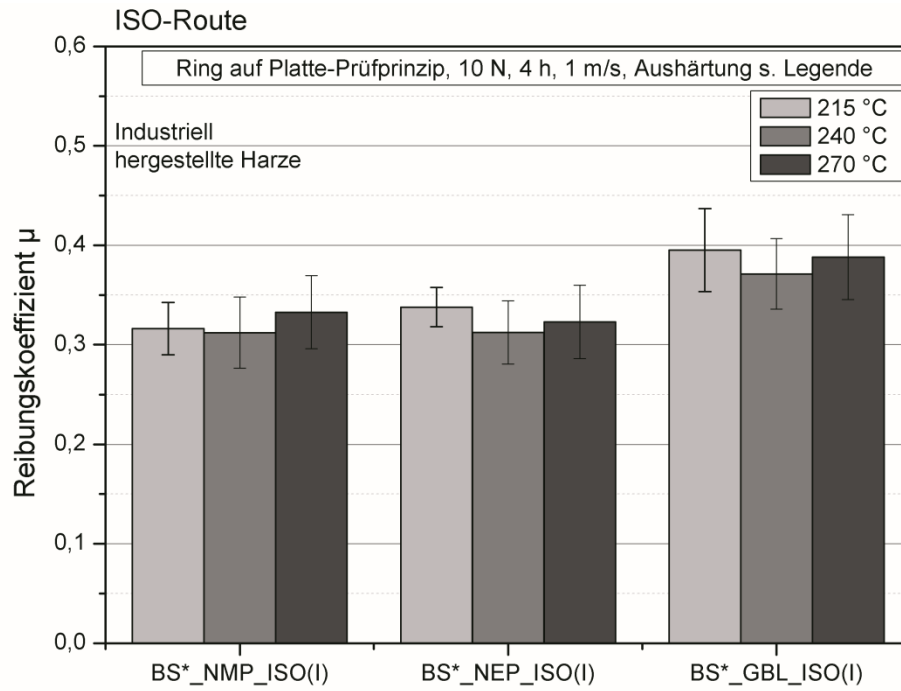


Abb. A3.3.2 Einfluss von Lösungsmitteln (ISO-Route) auf den Reibungskoeffizienten

A3.4 Einfluss aminofunktionalisierter Verstärkungspartikeln

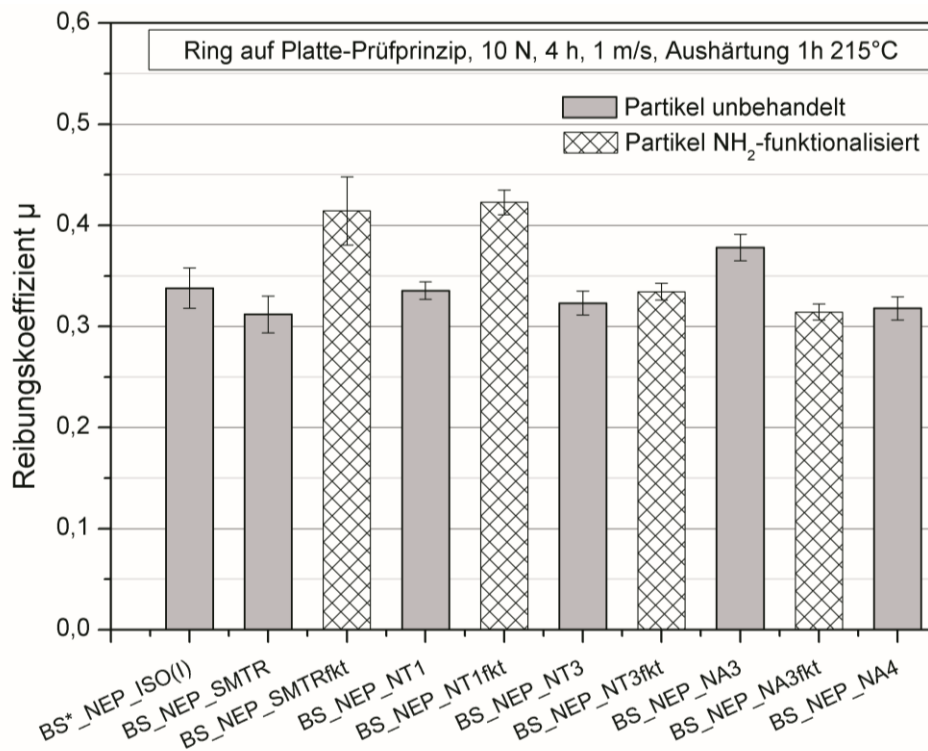


Abb. A3.4.1 Einfluss von nichtfunktionalisierten vs. funktionalisierten Verstärkungspartikeln in PAI-Gleitlacksystemen auf den Reibungskoeffizienten

A3.5 Einfluss gemahlener kurzen Kohlenstofffasern

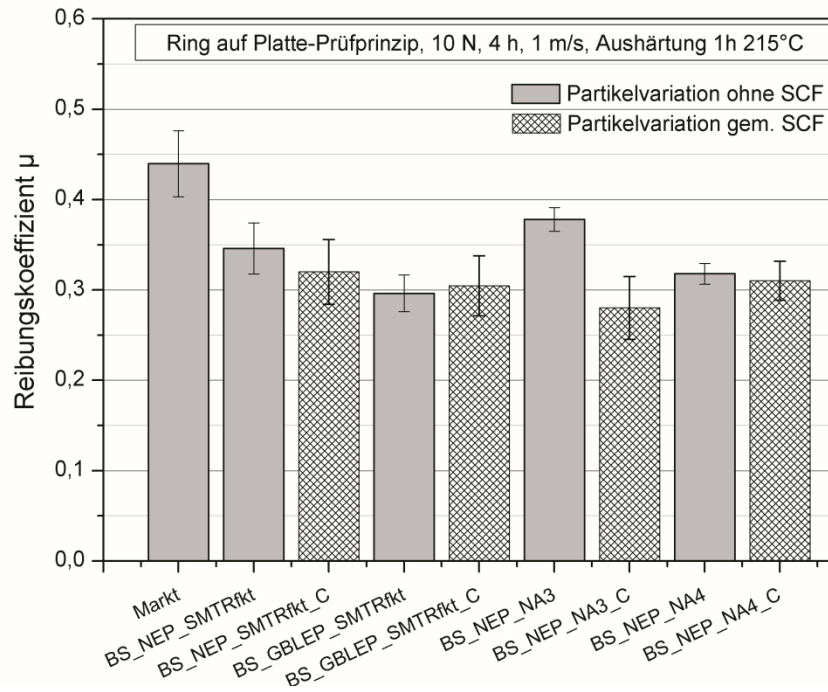


Abb. A3.5.1 Einfluss von gemahlener SCF in PAI-basierten Gleitlacksystemen auf den Reibungskoeffizienten

A3.6 MI-basiertes Beschichtungssystem im Vergleich zu NMP-haltigen und GBLEP-haltigen Gleitlackbeschichtungen

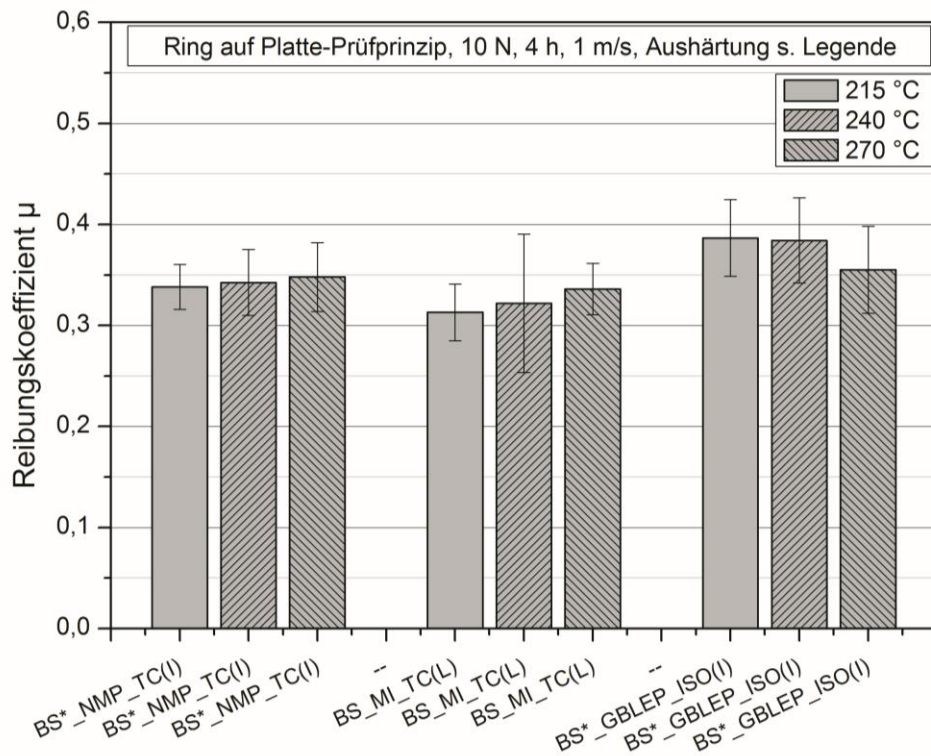


Abb. A3.6.1 Vergleich der Reibungskoeffizienten als Funktion der Endaushärtetemperatur (NMP-basiert (TMAC-Route) vs. MI - basiert (TMAC-Route) vs. GBLEP – basiert (ISO-Route))