

# **IVW - Schriftenreihe Band 90**

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

---

**Markus Steeg**

**Prozesstechnologie für  
Cyclic Butylene Terephthalate  
im Faser-Kunststoff-Verbund**

### Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Bibliographic information published by Die Deutsche Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data is available in the Internet at <<http://dnb.ddb.de>>.

Herausgeber: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH  
Prof. Dr.-Ing. Peter Mitschang  
Erwin-Schrödinger-Straße  
TU Kaiserslautern, Gebäude 58  
67663 Kaiserslautern  
<http://www.ivw.uni-kl.de>

Verlag: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

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

D 386

© Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern 2010

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

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 1615-021X

ISBN 978-3-934930-86-5

ISBN 3-934930-86-7

# **Prozesstechnologie für Cyclic Butylene Terephthalate im Faser-Kunststoff-Verbund**

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

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Wirtsch.-Ing. Markus Steeg**  
aus Mainz

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2009

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr.-Ing. B. Sauer

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. P. Mitschang

2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. J. Karger-Kocsis



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2006 bis 2009 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH. Dort war ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Verarbeitungstechnik tätig.

Besonders danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Mitschang, meinem Doktorvater, der mich stets mit viel Vertrauen gestützt und mir die für mich wichtigen und notwendigen Freiräume gewährt hat. Für die wissenschaftlich gehaltvollen Diskussionen danke ich Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. József Karger-Kocsis. Prof. Dr.-Ing. Bernd Sauer danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Stellvertretend für zahlreiche und interessante Forschungsaufgaben möchte ich mich für die öffentliche Unterstützung im Rahmen des Verbundprojektes „Prozessvariable Entwicklung von Faser-Kunststoff-Verbunden auf PBT-Basis (Pro-PBT) im Rahmenprogramm Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft –WING Förderkennzeichen: 03X3009H bedanken. Der Dank gilt nicht nur der öffentlichen Hand, sondern auch den Projektpartnern, die mich rege unterstützt haben. Besonders hebe ich die enge und vertrauensvolle Zusammenarbeit mit Marcel Schubiger, Dr. rer. nat. Thorsten Hartmann, Dr. Ing. Florian Gojny und Tim Witzke hervor.

Darüber hinaus möchte ich die gute Zusammenarbeit mit meinen Hiwis Jens Mack, Nils Kahrman, Robert Baur, Nils Berger und Pratip Chakraborty hervorheben. Gleiches gilt für die Seminar-, Studien-, und Diplomarbeiter(-innen), Sonja Worm, Otmar Klag, Ralf Knecht, Stefan Siegler, Daniel William James, Christan Lahres, Volha Shchetikava, Danial Utech, Pratip Chakraborty, Marcel Christmann und Nils Kahrman.

Am Institut bin ich von den Kolleginnen und Kollegen sehr freundlich empfangen und über die Jahre mit vielen guten Ratschlägen in meiner Arbeiten unterstützt worden. Besonderer Dank gilt dem ehemaligen Kollegen Jens Schlimbach, der fachlichen Unterstützung von Jens Lichtner, Stefan Giehl, Holger Franz, Michael Päßler, Volker Disandt, Karl-Heinz Hammer, Eric Schott, Erhard Natter, Michael Nast sowie den wachsamen Augen von unserer Sekretärin Dagmar Fuchs.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir auf dem langen Bildungsweg kontinuierlich zur Seite gestanden haben. Dieser Rückhalt hat mir ein sehr sicheres und solides Fundament gegeben.

Kaiserslautern, im März 2010

Markus Steeg

Für meinen Vater.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Verzeichnis verwendeter Abkürzungen.....</b>	<b>VII</b>
<b>Verzeichnis verwendeter Formelzeichen .....</b>	<b>X</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>XVI</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation .....	3
1.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung .....	4
1.2.1 Technologische Schwerpunkte der Arbeit.....	6
1.2.2 Ökonomische Schwerpunkte.....	7
1.2.3 Technisch-ökonomische Schwerpunkte.....	8
<b>2 Stand der Technik .....</b>	<b>9</b>
2.1 Reaktive thermoplastische Systeme .....	9
2.1.1 Schmelzviskositäten und Polymerisationszeiten reaktiver technischer Thermoplaste .....	9
2.1.2 Reaktive technische Thermoplaste im Überblick .....	11
2.1.2.1 Polyamid-6 (PA 6) .....	11
2.1.2.2 Polymamid-12 (PA12) .....	12
2.1.2.3 Polyester (PS, PET, PBT) .....	12
2.1.2.4 Polycarbonat (PC) .....	12
2.1.3 Cyclic Butylene Terephthalate.....	13
2.2 Rheologie .....	15
2.2.1 Rheologie technischer Thermoplaste am Beispiel Polybutyleneterephthalat.....	16
2.3 Reaktionskinetik .....	16
2.4 Chemorheologie .....	19
2.4.1 Chemoviskosität und Molekulargewicht des Polymers .....	20

2.4.2	Chemoviskosität und Temperatureinfluss .....	20
2.5	Modelle zur Imprägnierung textiler Halbzeuge mit thermoplastischer Matrix.....	21
2.5.1	Grundlegendes Modell der Imprägnierung.....	22
2.5.2	Modell zur Imprägnierungsleistung und deren Übertragbarkeit auf verschiedene Prozesstechnologien.....	25
2.6	Verarbeitungstechnologien.....	26
2.6.1	Intervall-Heiß-Pressen.....	27
2.6.2	Statisches Pressen im CageSystem® .....	29
2.6.3	Verarbeitung von CBT® .....	32
2.7	Grundlagen zur prozessbasierten Kostenrechnung .....	34
<b>3</b>	<b>Matrix-Management .....</b>	<b>37</b>
3.1	Konditionierung von CBT160.....	38
3.2	Rheologische Studien.....	40
3.2.1	Viskositätsmodellierung von klassischem Polybutylenterephthalat..	41
3.2.2	Empirische Messungen der Viskosität von CBT160 .....	42
3.3	Modellierung der Polymerisation und Chemorheologie von CBT160.....	43
3.3.1	Isotherme Modellierung der Polymerisation .....	43
3.3.2	Modellierung der Polymerisation unter nicht-isothermen Bedingungen .....	47
3.3.3	Chemorheologische Modellierung von CBT160.....	49
3.4	Herstellung der Pulver-Prepregs .....	53
3.5	Rückschlüsse für die Prozesstechnologie .....	56
<b>4</b>	<b>Entwicklung der Prozesstechnologie .....</b>	<b>57</b>
4.1	Kontinuierliche Verarbeitung in der Intervall-Heiß-Pressen.....	57
4.1.1	Entwicklung der Technologie .....	58



---

4.1.1.1	Konditionierung im Trocknungssofen .....	59
4.1.1.2	Werkzeuge .....	59
4.1.2	Versuchsdurchführung .....	63
4.1.3	Analyse der Organobleche .....	65
4.1.3.1	Optische Analyse.....	65
4.1.3.2	Chemische Analyse.....	68
4.1.3.3	Thermische Analyse .....	70
4.1.3.4	Mechanische Analyse.....	71
4.1.3.5	Energieabsorption .....	75
4.2	Modellierung des IHP-Prozesses über dem dimensionslosen b-Integral und B-Faktor.....	79
4.2.1	Berechnung der Fluidität und B-Faktor für das Referenzmaterial GF-PBT .....	80
4.3	Modellbildung zur kontinuierlichen Prozesstechnologie für reaktive Systeme.....	86
4.3.1	Übertragung des B-Faktors vom klassischen PBT auf das reaktive Systeme CBT160.....	86
4.3.2	Berechnung der Limitationsbedingung.....	88
4.3.3	Optimierung des Prozessausstößes .....	91
4.4	Diskontinuierliche Verarbeitung im Cage System® und einem konventionell beheizten statischen Presswerkzeug .....	94
4.4.1	Entwicklung der Technologie .....	94
4.4.2	Ermittlung der optimalen Prozessparameter für die Herstellung von PBT- und pCBT-Laminaten im diskontinuierlichen Pressprozess.....	96
<b>5</b>	<b>Ökonomische Prozessanalyse .....</b>	<b>103</b>
5.1	Modellannahmen für die prozessbasierte Kostenrechnung .....	103

---

5.2	Ökonomische Prozesskostenvergleichsrechnung .....	104
5.2.1	Ermittlung der Herstellungskosten für die kontinuierliche Verarbeitung in der Intervall-Heiß-Pressen .....	104
5.2.2	Ermittlung der Herstellungskosten für die diskontinuierlichen Prozesse .....	110
5.2.3	Techno-ökonomische Gesamtbewertung.....	115
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>119</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>121</b>
<b>8</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>131</b>

## Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

<b>Abkürzung</b>	<b>Beschreibung</b>
a	lateinisch „Jahr“
AG	Aktiengesellschaft
Al	Aluminium
bzw.	beziehungsweise
ca.	lateinisch „ungefähr“
CBT®	Cyclic Butylene Terephthalate
CBT160	Markenname für Cyclic Butylene Terephthalate inklusive Katalysator
CFRP	carbon fiber-reinforced plastics
CR	Chlorbutadien-Elastomer (Neopren, Du Pont)
d.h.	das heißt
DEA	Dielektrische Analyse
E-LFT	direktes Verfahren zur Herstellung von lang- und endlosfaserverstärkten Thermoplasten
EP	Epoxidharz
et al.	lateinisch „und andere“
etc.	lateinisch „und die Übrigen“
FKV	Faser-Kunststoff-Verbund
FRPC	fiber-reinforced plastics
GE	General Electric
Gew.-%	auf das Gewicht bezogener Anteil
GFRP	glass fiber-reinforced plastics
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
GMT	Glasfasermatten-Thermoplast
GPa	Gigapascal
GPC	Gelpermeations-Chromatographie
Gussleg.	Gusslegierung
h	Stunde/n
HM	high modulus
HMS	high modulus-strenght
HT	high tenacity
HTS	high tenacity-strenght
HZ	Heizzone Hauptpresse (IHP)
i.V.m.	in Verbindung mit

---

eIPU	Elastomer auf Polyurethanbasis
IFWI	intrumented falling weight impact
IHP	Intervall-Heiß-Pressen
ILSS	scheinbare interlaminare Scherfestigkeit
IM	intermediate modulus
IR	Synthetisches Polyisopren
KühlZ	Kühlzone (IHP)
Kurzform	Beschreibung
Leg.	Legierung
LFT	langfaserverstärkte Thermoplaste
Li	Lithium
m	Meter
m/a	Meter pro Jahr
m/h	Meter pro Stunden
min	Minute/n
mm	Millimeter
MPa	Megapascal
MW	Mittelwert
NR	Naturkautschuk
Pa	Pascal
PA	Polyamid
PBT	Polybutylenterephthalat
pCBT	polymerisiertes Cyclic Butylene Terephthalate
PEEK	Polyetheretherketon
PEI	Polyetherimid
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
PSU	Polysulfone
PVC	Polyvinylchlorid
ROP	Ring-öffnungs Polymerisation
s	Sekunde/n
SMC	sheet molding compound
sog.	so genannt

---

spez.	spezifische
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
Stk.	Stück
TRIP	transformation induced plasticity
TWIP	twinning induced plasticity
u.a.	unter anderem
UD	unidirektional
UHM	ultra high modulus
UP	ungesättigtes Polyesterharz
VE	Vinylesterharz
vgl.	vergleiche
Vol.-%	auf das Volumen bezogener Anteil
VP-HZ	Heizzone Vorpresse (IHP)
z.B.	zum Beispiel

## Verzeichnis verwendeter Formelzeichen

Symbol	Einheit	Beschreibung
$\alpha$	%	Polymerisationsgrad
$\alpha_{\text{sig}}$	-	Signifikanzniveau
A	m <sup>2</sup>	Fläche
A	Pa <sup>(n-1)</sup>	Variable
A <sub>äqui</sub>	bar·s	Äquivalenzfläche
A <sub>C</sub>	Pa <sup>(n<sub>c</sub>-1)</sup>	Variable zur Beschreibung der Nullviskosität
A <sub>p-t,CS</sub>	bar·s	Fläche unterhalb der p-t-Kurve für das CageSystem®
A <sub>p-t,IHP</sub>	bar·s	Fläche unterhalb der p-t-Kurve für die IHP
AS	€/a	Abschreibung
$\beta$	K/min	lineare Heizrate
B	-	B-Faktor
b	Pa·s <sup>-1</sup>	b-Integral
B	-	Variable
B <sub>0</sub>	-	B-Faktor nach Abschluss der Makroimprägnierung
B <sub>a</sub>	-	B-Faktor bei vollständiger Imprägnierung
B <sub>C</sub>	-	Variable zur Beschreibung der Nullviskosität
B <sub>Ha</sub>	-	B-Faktor des Haltetemperaturprofils
B <sub>He</sub>	-	B-Faktor des Heiztemperaturprofils
b <sub>He</sub>	-	b-Integral des Heiztemperaturprofils
B <sub>K</sub>	-	B-Faktor des Kühltemperaturprofils
B <sub>Ref</sub>	-	Referenz B-Faktor
c	-	Materialkonstante
c <sub>1</sub>	s	Zeitparameter 1
c <sub>2</sub>	s	Zeitparameter 2
$\delta_{\text{Skin}}$	mm	Eindringtiefe der elektromagnetischen Felder
d	s <sup>-1</sup>	Dämpfungskonstante
D <sub>imp</sub>	---	Imprägnierungsgrad
$\varepsilon$	%	Dehnung
E	N/mm <sup>2</sup>	Elastizitätsmodul
E <sub>a</sub>	kJ/Mol	Aktivierungsenergie
E <sub>F</sub>	N/mm <sup>2</sup>	Elastizitätsmodul Faser
E <sub>FKV</sub>	N/mm <sup>2</sup>	Elastizitätsmodul Faser-Kunststoff-Verbund
E <sub>M</sub>	N/mm <sup>2</sup>	Elastizitätsmodul Matrix

$E_{\text{peak}}$	J	Energieabsorption bis zum Kraftmaximum
$E_{\text{d,peak}}$	J	Energieabsorption bis zum Kraftmaximum (IFWI)
$E_{\text{k,peak}}$	$\text{kJ/m}^2$	Energieabsorption bis zum Kraftmaximum (Kerbschlag)
$E_{\text{total}}$	J	Energieabsorption bis zum Testende
$E_{\text{d,total}}$	J	Energieabsorption bis zum Testende (IFWI)
$E_{\text{k,total}}$	$\text{kJ/m}^2$	Energieabsorption bis zum Testende (Kerbschlag)
$f$	Hz	Frequenz
$f(x)$	-	Platzhalter für eine Funktion
$F_{\text{Vol.-%}}$	[%]	Faservolumengehalt
$\dot{\gamma}$	$\text{s}^{-1}$	Schergeschwindigkeit
$\eta$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	dynamische Viskosität
$\eta$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	Viskosität
$\eta(t,T)$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	Zeit- und temperaturabhängige Viskosität
$\eta_0$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	Nullviskosität
$\eta_0(T(t))$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	Nullviskosität bei der Temperatur T zum Zeitpunkt t
$\eta_0(T)$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	Nullviskosität bei der Temperatur T
$\eta_0(T_0)$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	Nullviskosität bei der Bezugstemperatur
$\eta_0(T_K)$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	Nullviskosität bei der Temperatur $T_K$
$\eta_{\text{dyn}}$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	dynamische Viskosität
$\eta_{\text{intr}}$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	intrinsische Viskosität
$\eta_{\text{intr}}$	$\text{cm}^3/\text{g}$	intrinsische Viskosität
$\eta_{\text{PBT}}$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	dynamische Viskosität von PBT
$\eta_{\text{pCBT}}$	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	dynamische Viskosität von pCBT
$\Delta H$	mm	Differenz zwischen zwei Laminatdicken
$H$	mm	Laminatdicke
$H(t)$	mm	Laminatdicke zum Zeitpunkt t
$H_0$	mm	Ausgangslaminatdicke
$H_s^2$	$\text{V}\cdot\text{s}/\text{m}^2$	magnetische Induktion/Feldstärke
$H_a$	mm	Laminatdicke bei vollständiger Imprägnierung
$H_F$	mm	Dicke Faserpaket
$H_i$	mm	Laminatdicke mit $H_0 > H_i > H_a$
$H_M$	mm	Dicke der Matrix
$H_S$	A/m	magnetische Feldstärke
$l$	m	Rollenmaß Verstärkungsfaser
$l_{\text{preg}}$	m	Rollenmaß Prepreg

$\kappa$	S/m	elektrische Leitfähigkeit des Materials
$k$	-	dimensionslose Konstante
$K$	€	Kosten
$k_B$	€/Einheit	variable Betriebsstoffkosten
$k_E$	€/Einheit	variable Energiekosten
$K_f$	€	fixe Kosten
$K_{ges}$	€	Gesamtkosten
$K_M$	€	fixe Maschinenkosten
$k_M$	€/Einheit	variable Maschinenkosten
$k_{M \text{ IHP}}$	€/h	Maschinenstundensatz IHP
$k_{M \text{ konfekt}}$	€/h	Maschinenstundensatz Konfektionierung
$k_{M \text{ konventionell}}$	€/h	Maschinenstundensatz konventionell beheiztes Werkzeug
$k_{M \text{ Nachbearbeitung}}$	€/h	Maschinenstundensatz Nachbearbeitung
$k_{M \text{ Ofen}_1}$	€/h	Maschinenstundensatz Ofen 1
$k_{M \text{ Ofen}_2}$	€/h	Maschinenstundensatz Ofen 2
$k_{M \text{ Prepreg}}$	€/h	Maschinenstundensatz Prepreganlage
$k_{M, \text{CageSystem}^\circledast}$	€/h	Maschinenstundensatz CageSystem <sup>®</sup>
$K_{Mat}$	€	Materialkosten
$k_{Mat}$	€/Einheit	variable Materialkosten
$k_{Mat\_CF}$	€/m	variable Materialkosten Kohlenstofffasern
$k_{Mat\_CF}$	€/Stk.	variable Materialkosten Kohlenstofffasern
$k_{Mat\_GF}$	€/m	variable Materialkosten Glasfaser
$k_{Mat\_GF}$	€/Stk.	variable Materialkosten Glasfaser
$k_P$	€/Einheit	variable Personalkosten
$K_{perm}$	m/s	Permeabilitätskonstante
$K_{Proz}$	€	Prozesskosten
$K_R$	€	fixe Raumkosten
$K_v$	€	variable Kosten
$k_{\text{Verfahren A}}$	€/Stk.	Stückkosten Verfahren A
$k_{\text{Verfahren B}}$	€/Stk.	Stückkosten Verfahren B
$K_W$	€	fixe Wartungskosten
$K_Z$	€	fixe Zinskosten
$v$	$s^{-1}$	präexponentieller Faktor
$n$	-	Lagenanzahl Laminat
$n$	%	Monomerkonzentration



$n(t)$	%	Oligomerkonzentration zum Zeitpunkt $t$
$n_0$	%	Anfangsoligomerkonzentration
$n_C$	-	Carreau Index
$\Delta P$	bar	Druckdifferenz
$\bar{P}_P$	€/h	Personalkostensatz
$p$ bzw. $P$	bar	Druck
$p_{IHP}^*$	bar	Äquivalenzdruck der IHP
$P_{Anlage}$	bar	Anlagendruck
$p_F$	€/Einheit	Preis des Faserwerkstoffs
$P_{Ind}$	kW	Heizleistung
$P_I$	kW/m <sup>2</sup>	induzierbare Leistung
$p_M$	€/Einheit	Preis des Matrixwerkstoffs
$P_{Umgebung}$	bar	Umgebungsdruck
$q$	Jahr	Jahresproduktionskapazität
$q_{\text{äqui}}$	-	Äquivalenzfaktor
$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	Dichte
$\rho_{el}$	$\Omega$	elektrischer Widerstand
$R$	kJ/mol·K	Gaskonstante
$\sigma$	N/mm <sup>2</sup>	Zugspannung
$\sigma_F$	N/mm <sup>2</sup>	Zugspannung der Faser
$\sigma_M$	N/mm <sup>2</sup>	Zugspannung der Matrix
$\sigma_{Stabw}$	-	Standardabweichung
$S$	m <sup>2</sup>	Fläche
$S_{Start}$	m	Startpunkt zur Bestimmung der absorbierten Energie
$S_{Vorschub}$	m	Vorschublänge
$S_{Ziel}$	m	Endpunkt zur Bestimmung der absorbierten Energie
$\tau$		Schubspannung
$T$	°C oder K	Temperatur
$t$	s	Zeit
$T_0$	K	Anfangstemperatur
$t_0$	s	Anfangszeitpunkt
$t_a$	s	Zeitpunkt $a$
$T_B$	K	Konstante zur Beschreibung der Nullviskosität
$T_C$	K	Kristallisationstemperatur
$T_{Ende}$	°C	Endtemperatur für die Iteration

$T_g$	K	Glasübergangstemperatur
$T_{Ha}$	°C	Haltetemperatur
$T_{Ha}(t)$	°C	Haltetemperaturprofil
$t_i$	s	Temperatur zum Zeitpunkt i
$T_K$	°C	Kühltemperatur
$t_K$	s	Zeitintervall für die Berechnung des b-Integrals als Summe
$T_K(t)$	°C	Kühltemperaturprofil
$T_m$	K	Schmelztemperatur
$t_n$	s	Endzeitpunkt
$t_{\text{Öffnen und Schließen}}$	s	Zeit zum Öffnen und Schließen der IHP
$T_P$	K	Temperatur im „peak“
$t_{Poly}$	s	Polymerisationsdauer
$t_{Poly}$	s	Polymerisationszeit
$t_{Press}$	s	Presszeit IHP
$T_{Start}$	°C	Starttemperatur für die Iteration
$t_{Transport}$	s	Zeit zum Transport des Materials in der IHP
$t_{Ud}$	s	Umwandlungsdauer
$t_{Zyklus}$	s	Zeit für einen Zyklus
$X_{IHP}$	m	Produktionsmenge auf der IHP
$X_{Pw}$	Stk.	Produktionsmenge mit dem statischen Presswerkzeug
$y_{CageSystem®}$	min/Stk.	Prozesszeit CageSystem®
$y_{IHP}$	m/h	Ausstoß der Intervallheißpresse
$y_{konfekt}$	s/Stk.	Prozesszeit Konfektionierung
$y_{konventionell}$	min/Stk.	Prozesszeit konventionell beheiztes Werkzeug
$y_{Nachbearb}$	s/Stk.	Prozesszeit Nachbearbeitung
$y_{prepreg}$	m/h	Ausstoß der Prepreganlage
$Z_{trocknen}$	h	Trockenzeit Ofen 1
$\mu$	H/m	Permeabilitätszahl
$\mu_0$	H/m	Permeabilitätszahl im Vakuum
$\mu_r$	H/m	Permeabilitätszahl des Materials
$\Phi_1(t, T)$	-	Modellglied Viskositätsmodell CBT®
$\Phi_2(t, T)$	-	Modellglied Viskositätsmodell CBT®
$\bar{v}_{IHP}$	m/h	mittlere Prozessgeschwindigkeit der IHP
$\bar{z}$	min/Einheit	Arbeitszeit

---

$\bar{z}_{\text{prepreg}}$	min	Arbeitszeit an der Prepreganlage
$\bar{z}_{\text{Ofen}_1}$	min	Arbeitszeit an Ofen 1
$\bar{z}_{\text{Ofen}_2}$	min	Arbeitszeit an Ofen 2
$\bar{z}_{\text{trans.Lager}}$	min	Arbeitszeit für den Transport ins Lager
$\bar{z}_{\text{trans.trocknen}}$	min	Arbeitszeit für den Transport zum Trocknungsprozess
$\bar{z}_{\text{trans.konfekt}}$	min	Arbeitszeit für den Transport zur Konfektionierung
$\bar{z}_{\text{trans.Nachbearb.}}$	min	Arbeitszeit für den Transport zur Nachbearbeitung
$\bar{z}_{\text{trans.prepreg}}$	min	Arbeitszeit für den Transport zur Prepreganlage
$\bar{z}_{\text{Nachbearb.}}$	min/Stk.	Arbeitszeit für die Nachbearbeitung
$\bar{z}_{\text{rüsten_IHP}}$	min	Arbeitszeit zum Rüsten der IHP
$\bar{z}_{\text{rüsten_CageSystem}^\circledast}$	min/Stk.	Arbeitszeit zum Rüsten des CageSystem <sup>®</sup>
$\bar{z}_{\text{rüsten_konventionell}}$	min/Stk.	Arbeitszeit zum Rüsten des konventionell beheizten Werkzeugs
$\bar{z}_{\text{reinigen}}$	min	Arbeitszeit zum Säubern der Anlage

## Abstract

Fiber-reinforced plastics are hybrid materials designed for the needs of the 21<sup>st</sup> century. With their capability to form low weight structures, while preserving high stiffness and excellent damping, these composites provide solutions for a broad range of markets.

Unfortunately, some of these advantages are not used in practice because there exist no fast and automated manufacturing processes for efficient production. In the research field of continuous-reinforced thermoplastic composites, industry is facing a challenge of high viscose polymer melt and thereby an imperfect fiber wet-out. As a result, synergy effects of fibers within a polymer could not be fully exploited.

The topic of this work is to adapt new processing technologies for reactive thermoplastic polymers. On one hand, fast heating and cooling options offer processes with shorter cycle time, and on the other hand, low viscosity of reactive polymers impregnates the textile structures faster. This results in faster and cheaper manufacturing of composites that are yet to be realized for the market.

All FRPCs were produced on a continuous compression molding press. As a non-continuous technology, an inductive heated CageSystem® from RocTool has been selected. Entropically driven ring-opening cyclic oligomers from Cyclics with water-like melt viscosities are chosen as reactive matrix.

The viscosity of Cyclic Butylene Terephthalate (CBT®) was measured using a rheometer. The rheological behavior is determined under isothermal conditions for various temperatures. The chemical transformation from oligomer to macromolecule pCBT<sup>1</sup> was assessed by size exclusion chromatography. Based on these studies, a kinetic polymerization model was constructed which involved an Arrhenius-type equation. By using the activation energy and pre-exponential factor, it was possible to offer an exact mathematical solution for the prediction of isothermal conversion. A numerical solution of the Arrhenius equation helped to predict the polymerization for any time-temperature conditions. Furthermore, the polymerization model was extended to describe the chemo-rheology. Inserting specific material parameters, the bipartite model was able to provide a numerical prognosis for the viscosity with the input parameters time-temperature. All models were calibrated and validated with the experimental data.

<sup>1</sup> pCBT = polymerized CBT® equates the chemical nature of polybutylene terephthalate (PBT)

The continuous compression molding press was used to consolidate CBT-prepregs and PBT-prepregs. As reinforcing phase, a multiaxial non-crimp-fabric from Ahlstrom was used. This fabric contained glass fibers with a “CBT<sup>®</sup>-compatible” sizing. The design of experiments was mainly focusing on the variation in the temperature distribution in process direction with respect to process speeds. An extensive analysis, from optical to energy absorption, was performed on the resulting FRPC-product, called organic sheet. All test results showed a better performance for GF-pCBT compared to GF-PBT. Even for much higher process speed, the material properties of GF-pCBT did not deteriorate strongly in contrast to GF-PBT. The enhancement was traced to a better fiber-matrix interface (e.g., ILSS values) and to an excellent fiber wet-out with pCBT (e.g., SEM pictures).

Viscosity and impregnation are the main factors behind the transversal visco-elastic impregnation model that was deduced. An arithmetic function that tracks the impregnation process for the classical thermoplastic PBT and its reactive pendant CBT<sup>®</sup> was derived. This was based on the dimensionless B-factor which was considered as technology independent performance indicator. The model was able to link the fast impregnation with CBT<sup>®</sup> - the viscosity of which is  $10^{-5}$  magnitude lower than PBT - to all temperature-time-conditions. An optimization method was used to find process parameters to realize a minimum cycle time for the continuous process. This model was adapted to the non-continuous pressing technology to find the minimum cycle time.

To evaluate the economic potential, a transparent process analysis was set up in form of a static cost calculation. In a first step, all monetary activities from each technology were identified and rated. The cycle time - as main capacity indicator - was based on the chemo-rheological model introduced above. Different break-even analyses and production costs highlighted the techno-economic potential of the related process-material-combination. A synergistic effect between innovative process technologies and reactive thermoplastic polymer was found.

Faster and more efficient technologies for the production of fiber-reinforced plastics have been systematically developed and evaluated. The results were achieved with an intelligent combination of manufacturing technology and modern reactive thermoplastic polymers. Moreover, the approach of this work can be transferred to the other reactive thermoplastic matrix-based composites.



## 1 Einleitung und Zielsetzung

An Werkstoffe des 21. Jahrhunderts werden hohe Anforderungen gestellt. Konstrukteure und Designer wünschen sich innovative Werkstoffkonzepte mit Leichtbaupotenzial, effizienter Nutzung der Ressourcen, Funktionsintegrationsmöglichkeiten und alles unter einem stetig wachsenden Kostendruck. Der Ingenieur möchte Werkstoffen mit einstellbarem Eigenschaftsprofil, optimiert für Lastkollektive und möglichst ohne Ermüdungserscheinungen einsetzen.

Prinzipiell gibt es in sich drei hoch entwickelte Werkstoffklassen: Metalle, keramische Werkstoffe und Polymere. Innerhalb der Werkstoffklassen haben erhebliche Anstrengungen in den letzten 15 Jahren dazu geführt, dass neue Materialkombinationen entstanden sind. Für Metalle seien an dieser Stelle beispielhaft Aluminium-Lithium-Legierungen oder hoch legierte und wärmebehandelte TRIP/TWIP-Stähle genannt. Neben verbesserten Spannungs-Dehnungs-Kennwerten weisen diese Neuentwicklungen auch leicht reduzierte Dichten auf.

Darüber hinaus sind interdisziplinäre Bestrebungen ein Schlüssel, den gestiegenen Anforderungen zu begegnen. Der Blick fällt auf hybride Werkstoffe. Hybride Werkstoffe sind Werkstoffkombinationen, die individuelle Stärken eines Werkstoffes mit denen anderer Werkstoffklassen synergetisch verbinden. Auch Faser-Kunststoff-Verbunde (FKV) zählen zu hybriden Werkstoffen. Ziel der FKV ist es, einen symbiotischen Verbund aus hochfesten und hochsteifen Fasern mit einer kraftübertragenden und formenden Polymerschicht, der Matrix, zu bilden [1].

So lassen sich mechanische Eigenschaften des FKV je nach Orientierung, Länge und Absolutanteil der Faser einstellen. Die Kunst besteht darin, Prozesstechnologien zu entwickeln, die unter Produktionsbedingungen die geforderten Faserorientierungen qualitätssicher fertigen.

Dies ist noch keine Erklärung für die Übersummativität von FKV. Übersummativität steht für den höheren Zugewinn an Leistung des Werkstoffverbundes, der sich über die bloße Addition der Eigenschaften nach dem Superpositionsprinzip von Faser und Matrix hinaus ergibt. Hier greifen drei grundlegende Aussagen:

1. Über Morphologie und Mikrorissbildung von NaCl-Kristallen, nachträglich für Werkstoffe generalisiert, hat *Zwicky* 1929 postuliert, dass die theoretische Fe-

stigkeit eines Werkstoffes sehr viel höher ist, als die reale Festigkeit [2].

2. Die Arbeiten von *Griffith* über Bruchmechanismen in Festkörpern zeigen den Größeneinfluss in Form von Festigkeitstheoremen auf. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Karmarsch* 1858, sinkt die Festigkeit von Fasern überproportional mit der Vergrößerung des Durchmessers. Je dünner die Faser, desto höher die Festigkeit [3].
3. Je kleiner die Einspannlänge, umso größer ist die gemessene Festigkeit einer Probe bzw. einer Faser [4].

Abbildung 1.1 stellt die spezifischen Zugeigenschaften von Polymeren, FKV, ausgewählten Metalllegierungen und Keramiken gegenüber. Bei primärer Betrachtung der spezifischen Zugeigenschaften nimmt die Leistungsfähigkeit der Werkstoffe nach oben rechts zu. Eine Grafik mit Absolutwerten ist im Anhang aufgeführt (vgl. Abbildung 8.1).

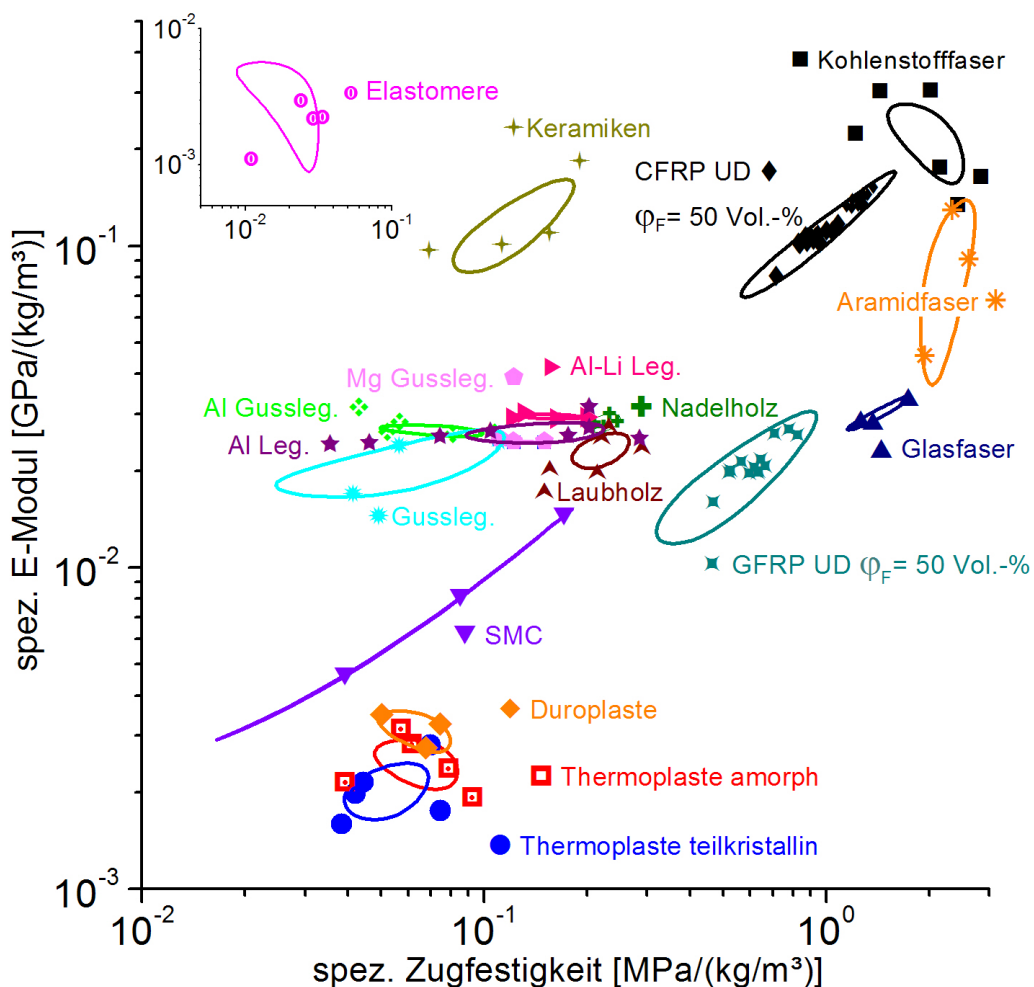


Abbildung 1.1: Überblick spezifischer Zugeigenschaften in Anlehnung an [5] mit Daten aus [6-12]



Da anisotrope Hybridverbunde aus Polymeren und Fasern nicht natürlich vorkommen, müssen diese Werkstoffe möglichst anforderungsgerecht und automatisiert hergestellt werden. Es ist eine Herausforderung, effiziente Prozesstechnologien zu entwickeln, die den sensiblen Faseraufbau unter- Zeit, Temperatur- und Druckeinwirkung, gleichförmig mit Polymeren verbinden, um die theoretisch realisierbaren mechanischen Kennwerte des FKV auch in den finalen Bauteilen nachweisen zu können. Der Anhang enthält eine tabellarische Übersicht der gängigen Prozesstechnologien und Werkstoffkennwerte (vgl. Tabelle 8.1).

### 1.1 Motivation

Neben den reinen Skaleneffekten gibt es für die FKV-Verarbeitung zwei prinzipielle Möglichkeiten, das Preis-Leistungsverhältnis der Produkte zu verbessern bzw. die Produktionskapazitäten zu erhöhen. Zum einen die Implementierung von innovativen Technologien oder schlankere Prozessketten (Technologie-„Push“) und zum anderen die Ausnutzung besonderer Kunststoffeigenschaften. Abbildung 1.2 listet die wesentlichen Verarbeitungsverfahren nach Jahreskapazität und mehrdimensionaler Bauteilleistung. Unter Leistung wird die Fähigkeit einer Technologie verstanden, Fasern definiert richtungs- und positionsvariabel in ein Produkt einzubringen. Über die Farbskala wird schematisch der Gestaltungsfreiraum der Komplexität angedeutet, die Größe der Kreise symbolisiert die Herstellungskosten.

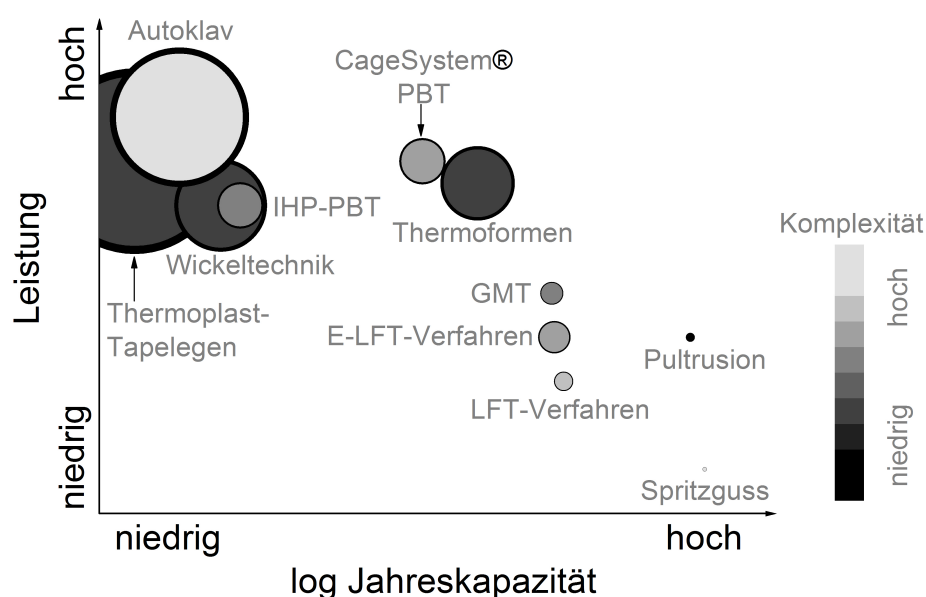


Abbildung 1.2: Schematische Einordnung der Verarbeitungsverfahren für thermoplastische FKV

Hintergrund der Arbeit ist nicht die Ausnutzung eines Potenzials, sondern die neuartige Kombination aus moderner Prozesstechnologie mit einem reaktiven thermoplastischen Kunststoff. Als Technologien kommen dabei eine kontinuierlich arbeitende Intervall-Heiß-Pressen und ein induktiv beheiztes Presswerkzeug (CageSystem<sup>®</sup>) zum Einsatz. Gesucht wird eine Lösung für die Anforderungen des Marktes an durchsatzoptimierte Herstellungsmethoden für Hochleistungsfaserkunststoffverbunde mit einem optimierten Preisgefüge.

Die wesentlichen Motivationsgründe für die innovative Kombination aus Verfahren und Kunststoff sind:

- Drastische Reduzierung der Zykluszeit durch schnellere Imprägnierung der Faserarchitekturen aufgrund einer bis zu  $10^6$ -fach geringeren Schmelzviskosität
- Bildung eines hochmolekularen und hochwertigen thermoplastischen Kunststoffs (Makromoleküls) erst in der FKV-Verarbeitung  $\Rightarrow$  in-situ Polymerisation
- Nutzung der variabel einstellbaren Viskositäts- und Polymerisationseigenschaften im Sinne einer optimalen Anpassung für Prozesstechnologien mit schnellen Heiz- und Kühlleistungen

## 1.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Abbildung 1.3 zeigt das Spannungsfeld dieser Arbeit auf. Von den Faser- und Matrixeigenschaften ausgehend, werden über die vier Phasen des Verarbeitungsprozesses - Vorbereitung, Imprägnierung, Konsolidierung, Solidifikation und Nachbearbeitung und Montage - unter Randbedingungen und Störgrößen Halbzeuge oder Produkte hergestellt. Die Gesamtheit prozessvariabler Optimierungen der Parameter wird unter dem Begriff „Technologischer Entscheidungsprozess“ subsumiert.

Dem gegenüber steht der „Ökonomische Entscheidungsprozess“. Betriebswirtschaftliche Kenngrößen werden über die Prozessphysik, maßgeblich die Zykluszeit, hergeleitet. Diese Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zeigt das aus ökonomischen Gesichtspunkten sinnvolle Einsatzgebiet verschiedener Materialkombinationen und Herstellungsrouten auf.

Final werden die Argumente beider Entscheidungsfindungsprozesse kombiniert und

münden in der „Techno-ökonomischen Entscheidung“. Hierfür werden dem Anwender nützliche Werkzeuge zur diskretisierten Entscheidungsfindung zur Verfügung gestellt.

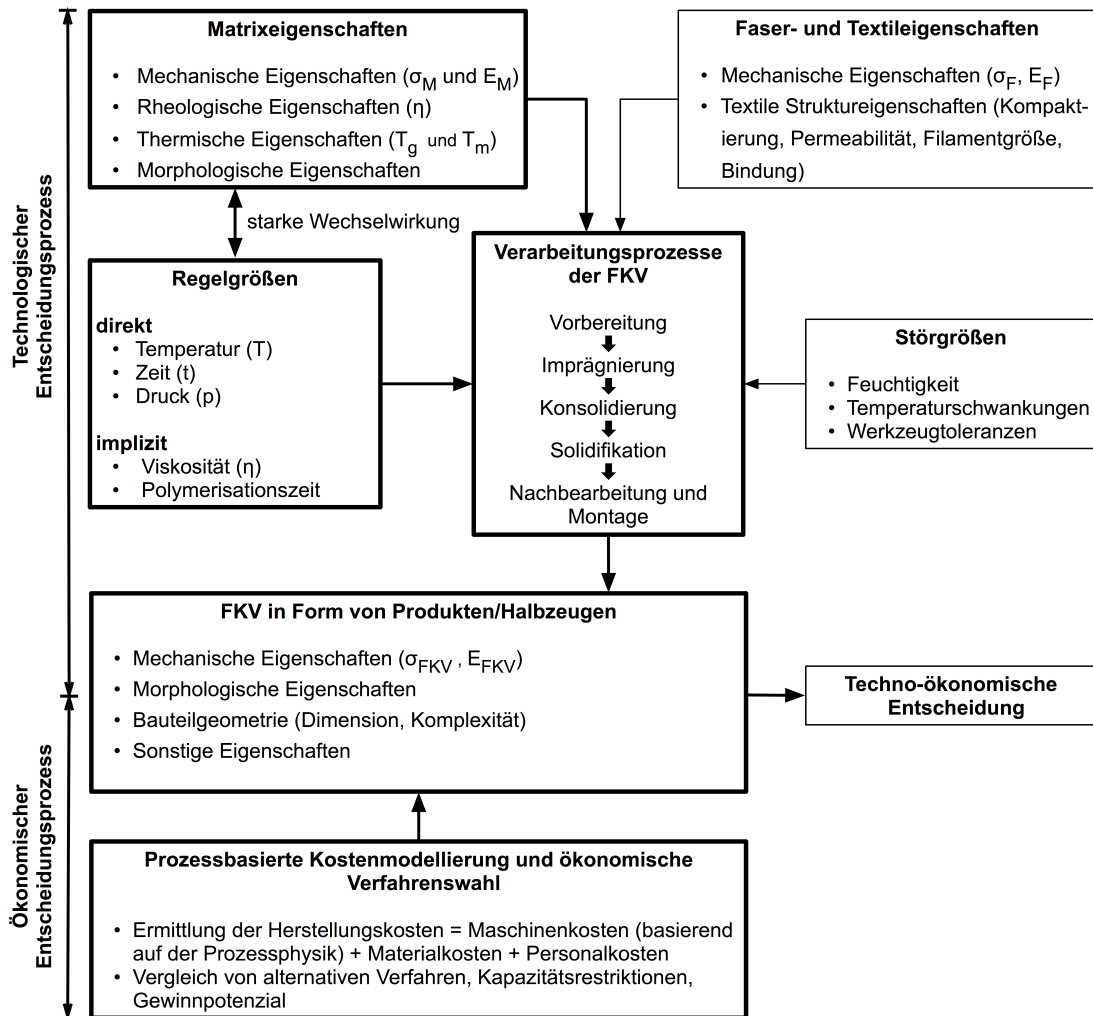


Abbildung 1.3: Allgemeine Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die systematische Aufarbeitung der zur Verarbeitung von reaktiver, thermoplastischer Matrix im Faser-Kunststoff-Verbund notwendigen Prozesstechnologie. Schwerpunkte der Arbeit sind durch dickere Umrandungen hervorgehoben. Der zentrale Fokus liegt dabei auf der Verarbeitung von zyklischen Oligomeren als reaktive thermoplastische Matrix und Glasfasergelegen als Verstärkungsphase. Für deren Verarbeitungen werden sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich arbeitende Technologien untersucht. Unter diskontinuierlicher Prozesstechnologie werden Verfahren verstanden, die zur Produktion jeder Einheit einen Bestückungs- oder Rüstaufwand aufweisen. Im kontinuierlichen Prozess kann eine Einheit durch Konfektionierung in Materialflussrichtung erstellt werden. Die Arbeit wird

durch einen ökonomischen Prozessvergleich abgerundet.

### 1.2.1 Technologische Schwerpunkte der Arbeit

Die Prozessphysik definiert das Prozessfenster, bestehend aus den zur Verarbeitung notwendigen Regelgrößen. Zur Nutzung einer bestimmten Technologie muss das Prozessfenster individuell evaluiert werden. In dieser Arbeit wird das Prozessfenster mit den Wechselwirkungen zwischen Matrixeigenschaften, Regelgrößen und Verarbeitung für kontinuierliche und diskontinuierliche Prozesstechnologien beschrieben, optimiert und grafisch dargestellt.

Matrixseitig wird das ringöffnende zyklische Oligomer Cyclic Butylene Terephthalate (CBT<sup>®</sup>) eingesetzt, das über einen Katalysator entropiegetrieben zum Makromolekül pCBT<sup>1</sup> im Verarbeitungsschritt in-situ polymerisiert. Schwerpunkt der Arbeit ist die Abstimmung der Reaktionskinetik von CBT<sup>®</sup> auf unterschiedliche Prozesstechnologien. Hierfür wird ein Polymerisationsmodell mit korrespondierenden Viskositäten hergeleitet. Diese Modellbildung ist Basis für die Entwicklung von Prozesstechnologien für reaktive Systeme. Abbildung 1.4 stellt die vorwiegend katalysator- und temperaturabhängige Polymerisation von oligomeren Ringstrukturen zu langkettigen Makromolekülen dar.

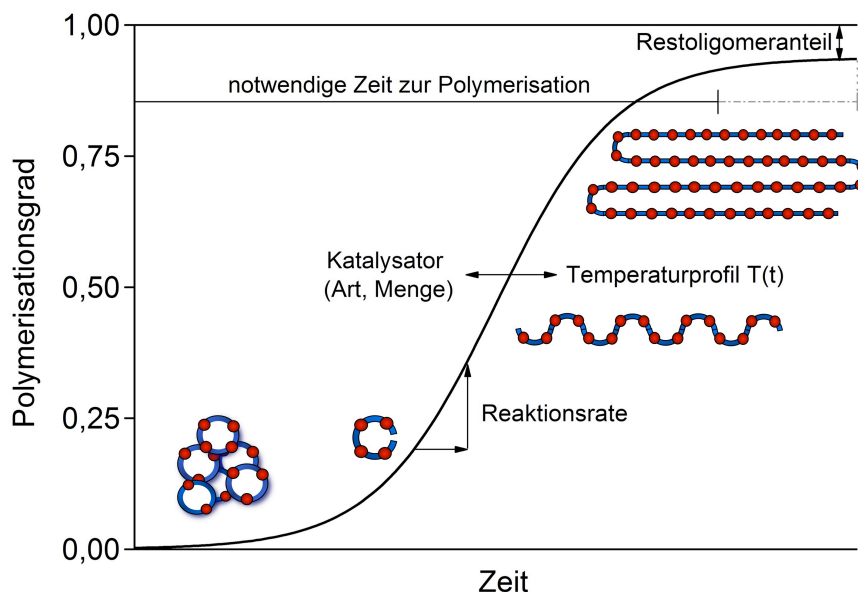


Abbildung 1.4: In-situ Polymerisation als Umwandlung von Oligomer (CBT<sup>®</sup>) zu einem hochmolekularem Makomolekül (pCBT)

Wichtige Faktoren für die Verarbeitung sind die benötigte Zeit zur Polymerisation, der

<sup>1</sup> pCBT = polymerisiertes CBT<sup>®</sup> ≈ PBT

Restoligomeranteil und das Molekulargewicht als Qualitätsindikator der Umwandlung.

CBT<sup>®</sup> kann auf isotherme und nicht-isotherme Art und Weise prozessiert werden. Im annähernd isothermen Fall findet die Polymerisation und Kristallisation in die Festphase bei Temperaturen von 185 °C bis 195 °C, unterhalb des Schmelzpunktes von PBT ( $T_{m,PBT} = 223 \text{ °C}$ ), statt. Die Polymerisationszeiten für das Einkomponentensystem CBT160<sup>®</sup> belaufen sich für diesen Prozess auf 20 bis 30 min. Der Begriff isotherm wird deshalb gewählt, weil in einer Extrembetrachtung der Prozess auf einem Temperaturniveau durchlaufen und somit komplett auf die Kühlung verzichtet werden kann. Für schnellere Prozesszyklen kann eine nicht-isotherme Temperaturführung gewählt werden. Typische Verarbeitungstemperaturen liegen 20 °C über  $T_{m,PBT}$ . Je nach Heiz- und Kühlleistung sind Zykluszeiten deutlich unter 5 min zu erzielen. In diesem Fall liegt der Schwerpunkt der Arbeit auf der Gestaltung der Temperaturführung (vgl. Abbildung 1.5).

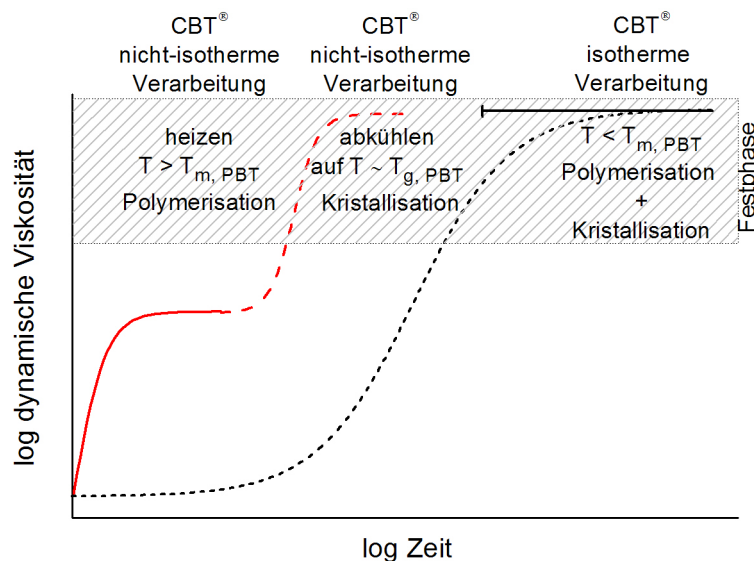


Abbildung 1.5: Solidifikation bei isothermer und nicht-isothermer Temperaturführung

### 1.2.2 Ökonomische Schwerpunkte

An Verarbeitungstechnologien für FKV werden eine Reihe hoher Anforderungen gestellt. Qualitätssicherung unter Ausnutzung des Leichtbaupotenzials durch den Einsatz lastpfadgerechter und kontinuierlicher Faserverstärkungen und das Bestreben zu Verfahren mit Durchsatzoptimierung werden vom Kunden gefordert. Diesem Dilemma können nur wenige FKV-Prozessketten eine ganzheitliche Lösung für Groß-

serienanwendungen wirtschaftlich sinnvoll entgegen setzen. Ziel der ökonomischen Prozessanalyse ist die Evaluation des Potenzials, geschaffen aus der Kombination moderner Prozesstechnologien mit einem reaktiven thermoplastischen System. Ausgangspunkt ist dabei die elementare Zerlegung der Prozesskette in Primärelemente sowie die Bewertung des Faktoreinsatzes. Für die Verarbeitung ist es sinnvoll ein Zykluszeitmodell auf Basis der Prozessphysik zu erstellen. Maschinenbelegungspläne und Engpässe können vorab berechnet werden. Da es keine periodisierten Zahlungsvorgänge gibt, führt eine statische Vergleichskostenrechnung zur Identifikation der Herstellungskosten und zur Abschätzung des Gewinnpotenzials.

### **1.2.3 Technisch-ökonomische Schwerpunkte**

Schwerpunkt der technisch-ökonomischen Betrachtung ist es, dem Anwender tabellarische und grafische Hilfsmittel an die Hand zu geben, die ihn bei der Wahl einer vorteilhaften Prozesstechnologie für die Produktion eines FKV unterstützen. Eine solche komplexitätsreduzierte Darstellung kann jedoch keinem finalen quantitativen Charakter genügen, sondern dient einem soliden Prozessvergleich. Zur individuellen Entscheidungsfindung muss, wie in Abbildung 1.3 gezeigt, für jede FKV-Variante eine detaillierte Wirtschaftlichkeitsrechnung unter Berücksichtigung technologischer Randbedingungen durchgeführt werden.

## 2 Stand der Technik

Prozesstechnologie für Cyclic Butylene Terephthalate im Faser-Kunststoff-Verbund ist ein weitgefächertes Themengebiet. Der Stand der Technik beschränkt sich daher auf die Essenz der gesicherten wissenschaftlichen Erkenntnisse für die Umsetzung des Forschungsvorhabens.

### 2.1 Reaktive thermoplastische Systeme

Die Historie und ausführliche Beschreibungen reaktiver Systeme werden in [13-17] gezeigt. Erst ab Anfang der 1990 Jahre wurden technische Thermoplaste im Kontext makrozyklischer Strukturen durch *Brunelle*, aber auch *Kricheldorf* und *Lee* intensiver beleuchtet [18]. Speziell *Brunelle* legte erstmals mit seinen Schutzrechtsanmeldungen auch das ökonomische Potenzial der ringöffnenden Polymerstrukturen offen [19-21].

Im Hinblick auf die Verarbeitungstechnik werden die wichtigsten reaktiven technischen Thermoplaste mit ihrem Eigenschaftsprofil vorgestellt.

#### 2.1.1 Schmelzviskositäten und Polymerisationszeiten reaktiver technischer Thermoplaste

An dieser Stelle werden reaktive technische thermoplastische Matrices referenziert zu ihrem klassischen Pendant eingeführt. Weiterführende Informationen sind in [8,9,11,13,16,22-29] hinterlegt. Es findet eine weitere Eingrenzung auf die ringöffnenden Polymerisationstypen (ROP) statt.

Die Geschwindigkeit, mit der textile Faserhalbzeuge imprägniert werden können, ist maßgeblich mit der Viskosität verknüpft (vgl. Kapitel 2.5.1). Abbildung 2.1 zeigt die Schmelzviskositäten klassischer Thermoplaste, erfasst bei unterschiedlichen Verarbeitungstemperaturen und unterschiedlichen Scherraten, und stellt sie den minimalen Schmelzviskositäten der korrespondierenden reaktiven Systeme gegenüber. Auf der logarithmisch skalierten Ordinate unterscheiden sich die klassischen von den reaktiven Systemen um bis zu fünf Dekaden. Im Minimum werden Viskositätswerte von  $< 20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  erreicht. Diese Werte entsprechen duroplastischen Systemen [11,30].

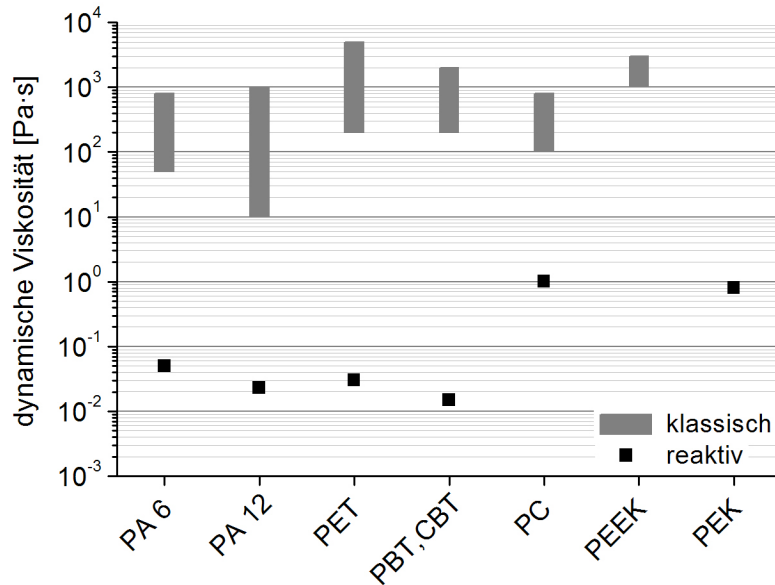


Abbildung 2.1: Viskositäten von klassischen und reaktiven Thermoplasten

Im Wesentlichen werden die Polymerisationszeiten durch die Regelgrößen Temperatur und Zeit sowie die Materialrezeptur beeinflusst (vgl. Abbildung 1.3). Die Polymerisation ist das Ergebnis eines chemisch-physikalischen, meist entropiegetriebenen Prozesses. Aufgrund der komplexen, ringöffnenden Polymerisation unter variierenden Randbedingungen, z.B. Temperaturverlauf, Katalysatortypus und -anteil, evtl. Verunreinigungen sowie unterschiedliche Reaktionsatmosphären, werden sie empirisch bestimmt (vgl. Abbildung 1.4) [16,31].

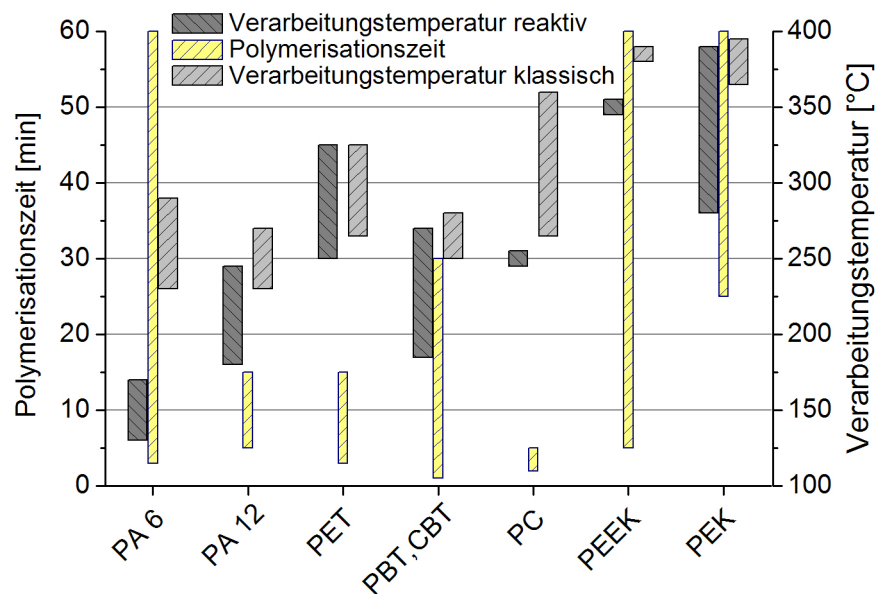


Abbildung 2.2: Polymerisationszeiten und Verarbeitungstemperaturen von klassischen und reaktiven Thermoplasten [16]

Die Bandbreite der Polymerisationszeit reicht von Stunden bis hin zu weniger als ei-



ner Minute (vgl. Abbildung 2.2).

In der Verarbeitungstechnologie ist die dominierende Regelgröße die Temperaturführung. Für alle reaktiven Matrixtypen lässt sich festhalten, dass der Verarbeitungstemperaturbereich für ihre reaktive Variante die klassischen Matrices deutlich unterschreitet oder überlappt. Somit liegt das gesamte Energieniveau niedriger. CBT<sup>®</sup> kann unterhalb des Schmelzpunktes des finalen Polymers ( $T_{m,PBT} = 224^{\circ}\text{C}$ ) in die Festphase polymerisiert und kristallisiert werden (vgl. Abbildung 1.5, Kapitel 2.1.3).

## 2.1.2 Reaktive technische Thermoplaste im Überblick

Bei der Verarbeitung reaktiver, thermoplastischer Polymere müssen neben der Polymerisationskinetik weitere Aspekte beachtet werden. Die folgenden Absätze heben verarbeitungsbezogene Besonderheiten hervor.

### 2.1.2.1 Polyamid-6 (PA 6)

Die anionische ROP von  $\epsilon$ -Caprolactam zu linearem, hochmolekularem PA 6 stößt seit den Anfängen der 1980 Jahre auf Anwenderinteresse und ist somit die älteste und am weitesten industriell umgesetzte reaktive Prozessroute. Über Blockgießverfahren und Rotationsguß, Spritzguß (RIM, RRIM, SRIM), Pultrusion (RIP), und Vakuuminfusionsverfahren (VARTM) liegen Ergebnisse vor [16,27,32-35]. Üblicherweise wird über die Zugabe von Aktivatoren und Katalysatoren das Verarbeitungsfenster beeinflusst. Über die exotherme Reaktion ( $\Delta H_{\text{Polymerisation,PA 6}} = -166 \text{ J/g}$ ) wird ein nicht zu vernachlässigender Temperaturanstieg im Bauteil generiert. Polymerisation und Kristallisation ( $\Delta H_{\text{Kristallisation,PA 6}} = -144 \text{ J/g}$ ) finden simultan und unterhalb des Schmelzpunktes von PA 6 ( $T_{m,PA 6} \approx 222^{\circ}\text{C}$ ) bei ca.  $130 - 170^{\circ}\text{C}$  statt. Wenn das Material unterhalb von  $T_{m,PA 6}$  verarbeitet wird, stellen sich hohe Kristallisationsgrade ein. Im Gegenzug kann auf einen gesonderten Kühlzyklus zum Entformen verzichtet werden [9,16]. Unter günstigen Verarbeitungsbedingungen werden Umwandlungsraten von  $> 95\%$  erzielt [16,27,32-35]. Aufgrund der sensiblen anionischen Polymerisation behindern alle Substanzen mit freien Protonen, z.B. Wasser, die ROP. In Folge dieser Einschränkung muss die aufwändige Verarbeitung unter Inertatmosphäre, insbesondere unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit, mit vorgetrockneten Materialien gewährleistet sein [27,36].

### 2.1.2.2 Polymamid-12 (PA12)

Die exotherme ( $\Delta H_{\text{Polymerisation, PA 12}} = -53 \text{ J/g}$ ), anionische Lactampolymerisation von PA 12 sollte ebenfalls unter Inertatmosphäre vollzogen werden. Im Gegensatz zu PA 6 polymerisiert und kristallisiert PA 12 nicht unterhalb der Schmelztemperatur vom finalen Polymer ( $T_{m, \text{PA-12}} \approx 180 \text{ °C}$ ) [16]. Um den Polymerisationsgrad zu erhöhen und post-Kristallisationseffekte zu verhindern wird, PA-12 bei 180 – 245 °C prozessiert [16]. In der Literatur sind für die FKV-Verarbeitungen von PA 12 Pultrusionsverfahren (RIP), Flüssigimprägnierverfahren (LCM) und Umformverfahren beschrieben [16,23,28,37-45].

### 2.1.2.3 Polyester (PS, PET, PBT)

Die ringöffnenden Polyestersysteme, Polyethylterephthalat und Polybutylterephthalat, gehen auf die Arbeiten der Forschergruppe *Brunelle* bei General Electric ab Ende der 1980 Jahre zurück [14-16,31,46]. Ursprüngliche Aufgabenstellung war die wirtschaftliche Herstellung von niedermolekularen und niederviskosen Polymeren, die sich im Verarbeitungsprozess reaktiv zu hochmolekularen Polymeren wandeln. Ausgehend von Polycarbonat wurden reaktive Oligomermechanismen für PET sowie PBT entdeckt, beschrieben und patentiert (vgl. Kapitel 2.1.3) [31]. Für die Verarbeitung zyklischer PET-Oligomere im FKV ist eine aufwändige Temperaturführung und Anlagentechnik notwendig [47]. Bei 295 °C sind alle Ordnungen der Oligomere geschmolzen. Verunreinigungen, aus der zyklischen Depolymerisation von PET, starten den Ringöffnungsprozess selbständig bei einer Verweilzeit von ca. einer Minute bei 295 °C. Deshalb sollte die Matrix unter Luftausschluss auf 295 °C geheizt, anschließend in wenigen Sekunden auf 220 °C – 230 °C unter den Schmelzpunkt von PET ( $T_{m, \text{PET}} \approx 260 \text{ °C}$ ) abgekühlt, mit dem Aktivator und Katalysator vermischt und direkt verarbeitet werden. Unter diesen Prozessbedingungen ist eine isotherme Verarbeitung denkbar [16]. In der Literatur lassen sich nur wenige Quellen über die Verarbeitung im Faserverbund (RIM, CRIM sowie LCM) finden [16,48]. In [48] variieren die Zykluszeiten zwischen 10 - 30 Minuten.

### 2.1.2.4 Polycarbonat (PC)

Makrozyklische PC-Oligomere schmelzen bei 200 - 210 °C. Unter Zugabe anionischer Aktivatoren wandeln sich Oligomere, in einer entropiegetriebene Polymerisati-

on, d.h. ohne exotherme Wärmeentwicklung, bei ca. 250 °C in wenigen Minuten um. Unter Inertatmosphäre werden Umwandlungsraten von > 99 % erzielt. Über die Wahl der Katalysatoren lassen sich chemikalienbeständige, teilkristalline oder amorphe Matriceigenschaften einstellen [15,31]. Wie bei PET, bietet die Literatur nur spärliche Informationen für die Verarbeitung im FKV [16].

### 2.1.3 Cyclic Butylene Terephthalate

Cyclic Butylene Terephthalate (CBT<sup>®</sup>) ist ein zyklisches Oligomer, das in einer ringöffnenden Polyaddition entropiegetrieben in den teilkristallinen technischen Thermoplast Polybutylene Terephthalat (PBT) überführt wird. *Brunelle* beschreibt, wie in den 1980 Jahren bei General Electric (GE) Strategien zur kommerziell sinnvollen Herstellung von Oligomerstrukturen gesucht wurden. Ziel war es, Methoden zur Synthetisierung von niedermolekulare Ringstrukturen zu finden, die im anschließenden Polymerisationsprozess hochmolekulare Strukturen generieren (vgl. Abbildung 1.4) [14,15,19-21,31,46,49-51]. *Miller* präsentiert in seiner von GE unterstützten Dissertation umfangreiche Studien zu ringöffnenden Polymerisationsstrategien, gefolgt von einer ausführlichen Struktur- und Materialcharakterisierung des entstandenen Makromoleküls pCBT [13]. Nachdem die Entwicklungsarbeiten für zyklische PBT-Oligomere 1997 bei GE abgeschlossen waren, wurde 1999 die Cyclics Corporation mit dem Ziel der Verwertung dieser Technologie ausgegründet. Cyclics produziert bis heute in einem Werk in Schwarzheide (Deutschland) mehreren tausend Tonnen CBT<sup>®</sup> pro Jahr. Unter dem Markennamen CBT160 wird ein Einkomponentensystem vertrieben. Diese Rezeptur beinhaltet den Katalysator Fascat 4101 der Firma Arkerma Inc. im Verhältnis 1000 : 3. Der zur Esterifizierung von ungesättigten und gesättigten Polyestern eingesetzte Butylzinnchlorid-Dihydroxid Katalysator (C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>ClSn) steuert dabei das Polymerisationsverhalten sehr sensitiv [13]. CBT160 besteht aus verschiedenen Oligomeren, die aus Monomergruppen der Ordnung n = 2 bis 7 aufgebaut sind. Angaben zur Oligomerverteilung können [52] entnommen werden. In Abbildung 2.3 ist das Tetramer in zwei unterschiedlichen Konfigurationen abgebildet. Das Schmelz-, Viskositäts- und Polymerisationsverhalten wird jeweils von der Oligomerverteilung als auch von der Konfiguration der Ringstrukturen beeinflusst.

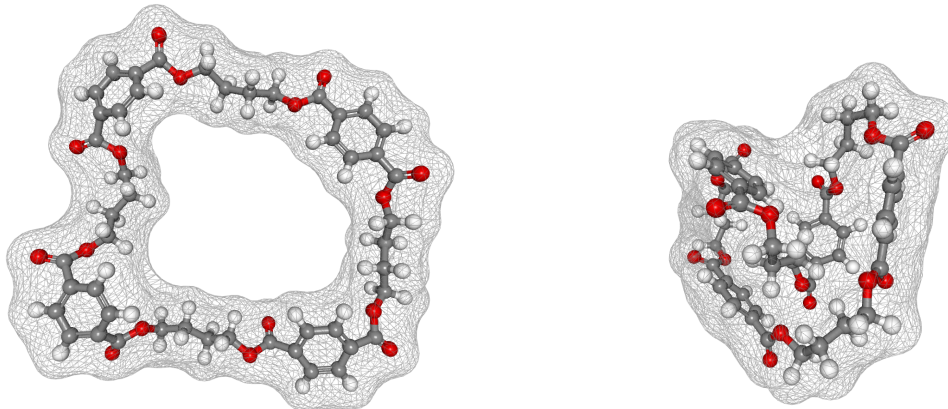


Abbildung 2.3: CBT-Tetramer in zwei verschiedenen Konfigurationen mit Elektronenwolke. Totalenergien der Moleküle (links 998 kJ/mol, rechts 950 kJ/mol) [53,54]

Tabelle 2.1 und Tabelle 2.2 fassen die wesentlichen thermischen und mechanischen Eigenschaften von PBT, CBT<sup>®</sup> und pCBT zusammen.

Tabelle 2.2 Tabelle 2.1: Vergleich thermischer Eigenschaften von PBT und CBT<sup>®</sup> [55,56]

	Erster Heizzyklus		Kühlzyklus			Zweiter Heizzyklus		
	T <sub>m</sub> [°C]	ΔH <sub>m1</sub> [J/g]	X <sub>c</sub> [%]	T <sub>c</sub> [°C]	ΔH <sub>c</sub> [J/g]	T <sub>m1</sub> [°C]	T <sub>m2</sub> [°C]	ΔH <sub>m2</sub> [J/g]
PBT (Spritzguss)	224,4	50,2	34,6	191,7	43,1	213,8	224,6	45,2
CBT <sup>®</sup>	142	66,8	-	195,4	56,6	216,9	224,5	60,7
pCBT (stat. Pressen)	227,6	70,5	48,6	189,7	57,2	218,6	224,7	56,4

Tabelle 2.2: Vergleich der Dichte und mechanische Eigenschaften von PBT und pCBT [55,56]

	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	σ <sub>Zug</sub> [MPa]	E <sub>Zug</sub> [GPa]	ε <sub>Zug</sub> [%]	σ <sub>Biegung</sub> [MPa]	E <sub>Biegung</sub> [GPa]
PBT (Spritzguss)	1,30	55,9 ± 3,5	2,4 ± 0,2	8,0 ± 1,4	112,4 ± 4,2	2,3 ± 0,1
pCBT (stat. Pressen)	1,32	58,6 ± 2,5	2,3 ± 0,1	2,3 ± 1,6	104,2 ± 9,2	2,4 ± 0,7

Ein weiteres Augenmerk beim Einsatz von Polyestern muss auf die Flammwidrigkeit gerichtet sein. Ab 378 °C setzt für FKV aus pCBT eine Massenabnahme in der Thermogravimetrie ein. Die freisetzbare Wärmekapazität von 560 J/g·K lässt sich nur durch aufwendige Copolymerisation oder Additivierung herabsetzen [57].

## 2.2 Rheologie

Der grundlegende Gedanke für den Einsatz reaktiver Thermoplaste im Faser-Kunststoff-Verbund sind verbesserte Fließeigenschaften der Matrix. Als Wissenschaft von Deformations- und Fließverhalten leitet die Rheologie<sup>1</sup> entsprechende Gesetzmäßigkeiten ab (vgl. Tabelle 2.3) [60].

Tabelle 2.3: Von idealer Elastizität bis zum ideal viskosen Fließen, das Spannungsfeld rheologischen Scherverhaltens (in Anlehnung an [60])

		Testmethode
Rheologie der Festkörper	Elastizität und Plastizität (Hook) Viskoelastizität und Plastizität (Kelvin/Voigt)	Kriechversuche Relaxationsversuche Oszillationsversuche Frequenztests
Rheologie der Flüssigkeiten	Viskoelastizität und Fließen (Maxwell)	
	Viskosität und Fließen (Newton)	Rotationsversuche

Reale Werkstoffe haben dabei sowohl einen elastischen wie auch viskosen Anteil, und das Gesamtverhalten wird daher viskoelastisch beschrieben.

Die Rheometrie ist die Messtechnik, die dem Erfassen der rheologischen Daten zugeordnet ist. Mit Rotations- und Oszillationsrheometern können Kennwerte für Festkörper und Flüssigkeiten untersucht werden, Rotationsversuche hingegen eignen sich für viskose Fluide [60]. Viskosität<sup>2</sup> und Zähigkeit sind identische Begriffe. Sie beschreiben das zwischenmolekulare Reibungsverhalten in einem Fluid unter Scherbeanspruchung (vgl. Gleichung 2.1). In dieser Arbeit wird unter Viskosität die dynamische Viskosität verstanden. Im heutigen Sprachgebrauch wird der Kehrwert der Viskosität, die Fluidität, eher selten benutzt [60]. Für die Imprägnierung von textilen Halbzeugen mit viskoelastischen Matrices ist die Fluidität, d.h. die Fließfähigkeit eines Fluids, von größter Bedeutung (Kapitel 2.5.1), da sie unmittelbar mit der maximal erreichbaren Verarbeitungsgeschwindigkeit verknüpft ist.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \text{dynamische Viskosität [Pa} \cdot \text{s]} \quad (2.1)$$

<sup>1</sup> Rheologie leitet sich etymologisch aus dem griechischen Wort „rheo, bzw. rhei“ Fließen und „logos“ Reden ab. Somit ist die Rheologie die Wissenschaft der Fließeigenschaften [58,59].

<sup>2</sup> Viskosität leitet sich aus dem lateinischen „Viscum album“ (Mistel) ab. Aus Mistelextrakt wurde ein zähflüssiges Sekret zur Rutenherstellung gewonnen. Viskos ist somit das Synonym für „zäh wie Mistelleim“ [58,59].

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\dot{\gamma}}{\tau} = \text{Fluidität} \left[ \frac{1}{\text{Pa} \cdot \text{s}} \right] \quad (2.2)$$

mit:

$\tau$  = Schubspannung

$\dot{\gamma}$  = Scherrate

## 2.2.1 Rheologie technischer Thermoplaste am Beispiel Polybutyleneterephthalat

Die Modellierung und Viskositätskennwerte klassischer Thermoplaste sind in [61] beschrieben. Mit der Arrhenius-Beziehung in der Form

$$\eta_0(T) = \eta_0(T_0) \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2.3)$$

kann die temperaturabhängige Viskosität für nicht-reaktive thermoplastische Kunststoffe ermittelt werden, falls quasi-newtonsches Verhalten der Matrix vorliegt [60,61]. Weiterhin ist die Anwendung für Temperaturen von  $T > 100 \text{ K} + T_g$  möglich [61].

Die Bestandteile der Arrhenius-Beziehung sind der präexponentielle Faktor  $\eta_0(T_0)$ , welcher durch die Nullviskosität (Scherrate  $\dot{\gamma} \sim 0 \text{ s}^{-1}$ ) bei einer Bezugstemperatur  $T_0(\text{K})$  definiert wird, die materialspezifische Fließaktivierungsenergie  $E_a$  [kJ/Mol], die Gaskonstante  $R = 8,341 \cdot 10^{-3}$  [kJ/(mol·K)] und die Bezugstemperatur  $T_0$  [K] sowie die absolute Temperatur  $T$  [K].

Der Viskositätsverlauf in Abhängigkeit von Schergeschwindigkeit und Temperatur kann für PBT mathematisch durch den Carreau-Ansatz in folgender Form beschrieben werden (vgl. Gleichung 2.4) [62].

$$\eta_{\text{PBT}} = \frac{\eta_0}{1 + A \cdot (\eta_0 \cdot \dot{\gamma})^{1-n}} \quad (2.4)$$

mit:

$$\eta_0 = B \cdot \exp \left( \frac{T_B}{T} \right)$$

## 2.3 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik beschreibt mathematisch die Geschwindigkeit der auf che-

misch-physikalischen Gesetzen beruhenden Reaktion nach Verlauf und Zeit. Als gemeinsamer Nenner lässt sich für Duroplaste und reaktive Thermoplaste der starke Anstieg der Viskosität im Prozessverlauf identifizieren. Ein Unterschied besteht in den zu Prozessende erreichten Viskositäten. Für duroplastische Systeme stellen sich nach 3-dimensionaler Vernetzung der Monomergruppen theoretisch unendlich hohe Viskositäten ein. Nach erfolgter Polymerisation (vgl. Abbildung 1.4 und Kapitel 2.1.3) der reaktiven Thermoplaste ergibt sich aufgrund der viskoelastischen Eigenschaften im entropieelastischen Zustandsbereich ein Viskositätsplateau. Die konvergierende Funktion ist ein Phänomen, das auch als zeitabhängiges Resultat von Spannungsbeanspruchung in Form von Kriechen bzw. Fließen beobachtet werden kann [60].

Im Folgenden werden Kinetikmodelle für reaktive Thermoplaste angegeben [45,63,64]. Gesamtübersichten sind in [65] zu finden.

Die empirische Strategie zur Findung eines Reaktionskinetikmodells ist dabei oftmals identisch. Monomer- oder Oligomerkonzentrationen werden unter Variation des Katalysators (Art und Menge) mittels thermischer Analysemethoden polymerisiert und Korrelationsgrößen für die Geschwindigkeit der Reaktion gesucht. Beispielsweise werden in der Differenzkalorimetrie (DSC) Kurvenverläufe des Wärmestroms bzw. Integrale als exotherme oder endotherme Energiebilanz mit der Reaktionsgeschwindigkeit gekoppelt. Generell können die Modelle anhand der Temperaturführung in isotherme und nicht-isotherme Versuchsbedingungen unterschieden werden.

Bei isothermen Modellen wird der Polymerisationsfortschritt  $\alpha$  über der Reaktionszeit dokumentiert und die Reaktionsrate als Funktion der Temperatur ausgegeben (vgl. Gleichung 2.5).

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k(T) \cdot f(\alpha) \quad \forall T = \text{konst.} \quad (2.5)$$

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

mit:

$E_a$  = Aktivierungsenergie

$R$  = universelle Gaskonstante

$v$  = präexponentieller Faktor

Die Funktion  $f(\alpha)$  ist Ausdruck des Reaktionsmechanismus und der Ordnung der Reaktion [65,66].  $k(T)$  hingegen ist die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstan-

te, die für Reaktionen erster Ordnung mit dem Arrhenius-Ansatz 2.6 approximiert werden kann [28,67]. Modelle höherer Ordnung oder autokatalytische Polymerisationsmodelle sind in [66,68] dokumentiert.

Nicht-isotherme Modelle versuchen die Kinetikparameter über die geschickte Identifikation der Aktivierungsenergie herzuleiten. Unter Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) wird die Gesamtbilanz der zur Reaktion notwendigen Energie subsumiert. Je geringer die Aktivierungsenergie ist, desto geringer ist der chemische Aufwand der Edukte zur Initiierung der Reaktion und desto schneller können somit die Reaktionen ablaufen. Einen Hinweis auf die Art des Reaktionsmechanismus bietet die Aktivierungsenergie jedoch nicht [66].

Sind in der Differenzkalorimetrie ausgeprägte exotherme oder endotherme Reaktionspeaks erkennbar, so leiten *Kissinger* (vgl. Gleichung 2.7) und *Ozawa* (vgl. Gleichung 2.8) die Aktivierungsenergie über die Peaktemperaturen unter Variation der linearen Heizrate her. Als Bedingung gilt, dass die Gesamtenthalpie unabhängig von der Heizrate und über alle Versuche konstant ist. Das Modell von *Kissinger* findet auch zur Beschreibung der Kristallisationskinetik Anwendung [69].

$$\frac{d \ln \frac{\beta}{T_p^2}}{d \frac{1}{T_p}} = - \frac{E_a}{R} \quad (2.7)$$

$$\frac{d \ln \frac{1}{T_p}}{d \ln \beta} = - \frac{R}{1,052 \cdot E_a} \quad (2.8)$$

mit:

$\beta$  = lineare Heizrate [K/min]

$E_a$  = Aktivierungsenergie [kJ/mol]

$R$  = universelle Gaskonstante [kJ/Mol · K]

$T_p$  = Peaktemperatur [K]

*Luisier* leitet für reaktives PA12 die Reaktionsrate direkt aus der Steigung des Wärmestroms im Bezug auf die Gesamtwärme her [45].

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{dH}{dt}}{\Delta H} \quad (2.9)$$



Allen mathematischen Modellen sind die asymptotischen Annäherungen auf 100 %-Umwandlung gemeinsam. In der Praxis ist es eher unwahrscheinlich, dass alle reaktiven Endgruppen oder kovalente Bindungen einen Bindungspartner finden. 1-2 % der Monomere verbleiben im Polymer [13,45].

Als finale Übersichten werden sogenannte Zeit-Temperatur-Transformations-Diagramme<sup>1</sup> erstellt. Über der logarithmischen Polymerisationstemperatur werden isotherme Polymerisationsverläufe aufgetragen und in einem Muscheldiagramm abgebildet [23].

## 2.4 Chemorheologie

Die Chemorheologie ist ein klassisches Gebiet der Polymerphysik. Unter Chemorheologie wird die Analyse von viskoelastischen, reaktiven Systemen verstanden. Eine Disziplin der Chemorheologie ist die Chemoviskosität. Die Ermittlung der Einflussgrößen zur Vorhersage des Viskositätsverlaufs aus reaktionskinetischen Verläufen von duroplastischen Systemen wie auch der Molmassenaufbau durch Polyaddition und Polykondensation linearer Polymere sind Gegenstand umfangreicher Studien gewesen. Eine tabellarische Übersicht mit funktionalem Zusammenhang und Autorenverzeichnis ist in *Halley* und *Mackay* zu finden [66] .

Zum Einstieg in das komplexe Thema ist die funktionale Darstellung der Viskositätseinflussgrößen nach *Ryan* in der Form 2.10 (vgl. Kapitel 2.2) geeignet [70].

$$\eta = \eta(T, P, \dot{\gamma}, t, F_{\%}) \quad (2.10)$$

mit:

$$\eta_{V/P} = \eta_{V/P}(T, t) = \eta_{V/P}(T, \alpha) \quad \text{für Vernetzungs und Polymerisationseffekte}$$

$$\eta_{\dot{\gamma}} = \eta_{\dot{\gamma}}(\dot{\gamma}, T) \quad \text{für die Scherratenabhängigkeit}$$

$$\eta_{F_{\%}} = \eta_{F_{\%}}(F_{\%}) \quad \text{für die Füllgehaltsabhängigkeit}$$

Temperatur, Druck, Scherrate, Zeit und Füllgehalt beeinflussen die Viskosität direkt. Aus den Funktionsgliedern lassen sich die Kerngebiete Vernetzungs- und Polymerisationseffekte sowie Scherratenabhängigkeit für reaktive Polymerisationsprozesse ableiten. Prinzipiell lässt sich zu jedem Funktionsglied eine detaillierte Darstellung mit weiteren Einflussgrößen zitieren. Zur Vertiefung werden hier nur die Vernetzungs- und Polymerisationseffekte behandelt sowie der Temperatureinfluss [66,68].

<sup>1</sup> engl. Time-Temperature-Transition (TTT)

### 2.4.1 Chemoviskosität und Molekulargewicht des Polymers

Physikalisch eingängig ist die Tatsache, dass die Viskosität linearer Polymere von dem Molekulargewicht des Polymers abhängig ist [11].

$$\eta_{\text{intr}} = K_{\eta} \cdot M_{\text{W}}^a \text{ [cm}^3\text{/g]} \quad (2.11)$$

mit:

$K_{\eta}, a$  = polymer- und lösungsmittelspezifische Konstanten

$M_{\text{W}}$  = mittleres Molekulargewicht [g/mol]

Zum einen werden empirische Modelle über das mittlere Molekulargewicht und zum anderen über die Molekulargewichtsverteilung hergeleitet. Diese Reptationsmodelle leiten die Nullviskosität bzw. intrinsische Viskosität ab und haben gleichzeitig einen Frequenzbezug. Darüber hinaus wurden auch stochastische Modelle installiert [68].

### 2.4.2 Chemoviskosität und Temperatureinfluss

Das Pendant zur Reaktionskinetik mit einem Arrhenius-Ansatz (vgl. Gleichung 2.6) wurde von *Kamal* 1974 vorgestellt [71]. Mit zahlreichen leichten Variationen fand diese Modellierungsform insbesondere für Duroplaste Anwendung. Bei dem in Gleichung 2.12 dargestellten Fall handelt es sich um eine isotherme Versuchsdurchführung, die mathematisch in den nicht-isothermen Fall mit linearen Heizraten überführt werden kann [64-66]. Die Viskosität leitet sich aus den Aktivierungsenergien des Referenzwertes nach Abschluss der Reaktion und dem empirisch ermittelten präexponentziellen Faktoren her. Die Arrhenius-Beziehung ist mit der Zeit proportional verknüpft, so dass sich in einer logarithmischen Darstellung eine Gerade ergibt.

$$\ln \eta = \ln \eta_{\infty} + \frac{E_{\eta}}{RT} + k(T) \cdot t \quad (2.12)$$

mit:

$$k(T) = k_{\infty} \cdot e^{\frac{E_{\infty}}{RT}}$$

$\eta_{\infty}$  = Referenzviskosität [Pa · s]

$k_{\infty}$  = präexponentzieller Faktor [1/s]

$E_{\infty}$  = Aktivierungsenergie bei  $T_{\infty}$  [kJ/mol]

$E_{\eta}$  = Aktivierungsenergie der Anfangsviskosität [kJ/mol]

$T$  = die absolute Temperatur [K]

Eine Methodik, die *Malkin* erstmals wissenschaftlich ableitet, ist die Verbindung der Reaktionskinetik  $\alpha(t)$  mit der Viskositätsfunktion  $\eta(t)$ . Er formuliert für differenzierte Polymerisationsarten funktionale Abhängigkeiten der Form  $\eta(\alpha, T)$  [64]. *Luisier* greift diese Methodik auf und optimiert sie für die anionische Polymerisation von PA12 [45]. Über rheologische und thermische Analyse werden die empirischen Parameter bestimmt [45].

$$\eta = a(T) \cdot e^{b(T) \cdot \alpha} \quad (2.13)$$

mit:

$a = b =$  temperaturabhängige Funktionen

$\alpha =$  Polymerisationsgrad

## 2.5 Modelle zur Imprägnierung textiler Halbzeuge mit thermoplastischer Matrix

Der sorgsame Imprägnierungsprozess textiler Halbzeuge bzw. jedes Einzelfilaments ist eine wesentliche Komponente im Verarbeitungsprozess für FKV (vgl. Abbildung 1.3). Unter Imprägnieren wird dabei das viskoelastische Durchtränken und die Benetzung von Textilstrukturen mit schmelzflüssigen Matrices verstanden [6,72].

Fast alle Modelle zur Imprägnierung textiler Halbzeuge leiten ihre Ursprünge aus dem eindimensionalen Fließgesetz von *Darcy* ab, obwohl Randbedingungen, wie isotropes, homogenes, steifes poröses Medium oder inkompressibles Fluid, in der FKV-Verarbeitung nicht vorliegen [6,72,73]. Würden im Gegenzug alle interagierenden Effekte des Imprägnierungsprozesses, wie: viskoelastische Fluide, instationäre Druck-, Temperatur-, Kompaktierungs-, Permeabilitätskennwerte und im Fall reaktiver thermoplastischer Systeme sogar variierende Viskositätsverläufe, in einem Modell funktional gekoppelt, entstünde eine unüberschaubare Komplexität, die auch numerisch nur schwer abzubilden wäre [72,74].

Schlüssel für die komplexitätsreduzierende Modellierung der Imprägnierung textiler Halbzeuge ist die Balance zwischen Abstraktion und Konkretisierung. Dabei müssen effiziente Wege gefunden werden, anlagenspezifische und messbare Daten zu erheben, diese Daten funktional zu verknüpfen und als Prozessphysik robust darzustellen. Von *Mayer* [72] und in Anwendung von *Wöginger* [6] sind hierfür transversale

Imprägnierungsmodelle hergeleitet und vorzugsweise für die kontinuierliche Verarbeitung eingesetzt worden. Dabei wird der Verarbeitungsprozess in die Phasen Imprägnierung, Konsolidierung und Solidifikation unterteilt und über die Prozessregelgrößen Temperatur ( $T$ ), Zeit ( $t$ ) und Druck ( $p$ ) entwickelt (vgl. Abbildung 1.3). Für isobare Prozesse wird die transversale Imprägnierung als viskoelastisches Durchdringen einer schmelzflüssigen Matrix durch ein poröses Volumen verstanden. Weiterführende Literatur zu Imprägnierungsmechanismen und -modellierungen sind für die Pultrusion in [62] und für Pressverfahren in [38,75,76] zu finden. Im Folgenden sind die für diese Arbeit relevanten Grundlagen und funktionalen Ansätze skizziert.

### 2.5.1 Grundlegendes Modell der Imprägnierung

Über den zurückgelegten Weg  $H(t)$  des Fluids kann der Fortschritt der Imprägnierung für endliche Fließwege  $H_a$  mit dem sog. Imprägnierungsgrad  $D_{imp}$ , bestimmt werden [62,72,77]. Der Imprägnierungsgrad stellt sich formal wie folgt dar:

$$D_{imp} = \frac{H(t)}{H_a} \quad (2.14)$$

Zu Beginn der Imprägnierung liegen idealisiert zwei voneinander getrennte Bereiche von Matrix und Faser mit definierten Ausgangshöhen  $H_M$  und  $H_F$  vor. Die Gesamtdicke des Systems wird mit  $H_0$  bezeichnet, und die Imprägnierung hat die Anfangsbedingung  $D_{imp} = 0$ . Modelliert wird der Imprägnierungsprozess über die Höhenabnahme  $H_i - H_a$ .

In Phase I wird das Textil aufgrund des applizierten Drucks kompaktiert. Dies geschieht so schnell, dass sich die Matrix noch im festen Zustand befindet und daher keine Imprägnierung stattfindet,  $D_{imp} = 0$ . Die Reduktion der Laminathöhe erfolgt zu fast 100 % elastisch und wird daher mit einer Feder approximiert [72].

Das eigentliche viskoelastische Eindringen in das Textil - abstrahiert durch Feder-Dämpfer-Modelle der Matrix kann in zwei sich überlagernde Phasen gegliedert werden, die Makroimprägnierung (Phase II) und die Mikroimprägnierung (Phase III) [74,78]. Die Makroimprägnierung der wesentlich größeren Rovingzwischenräume ist im Vergleich zur Mikroimprägnierung innerhalb des Rovings nach deutlich kürzerer Zeit abgeschlossen. Parallel setzt die Relaxation des kompaktierten Textils ein. Dieser Vorgang setzt sich bis zum Erreichen der vollständigen Imprägnierung ( $D_{imp} = 1$ )

bei der Laminatdicke  $H_a$  fort [62,72,77]. Abbildung 2.4 verdeutlicht die beschriebenen Vorgänge.

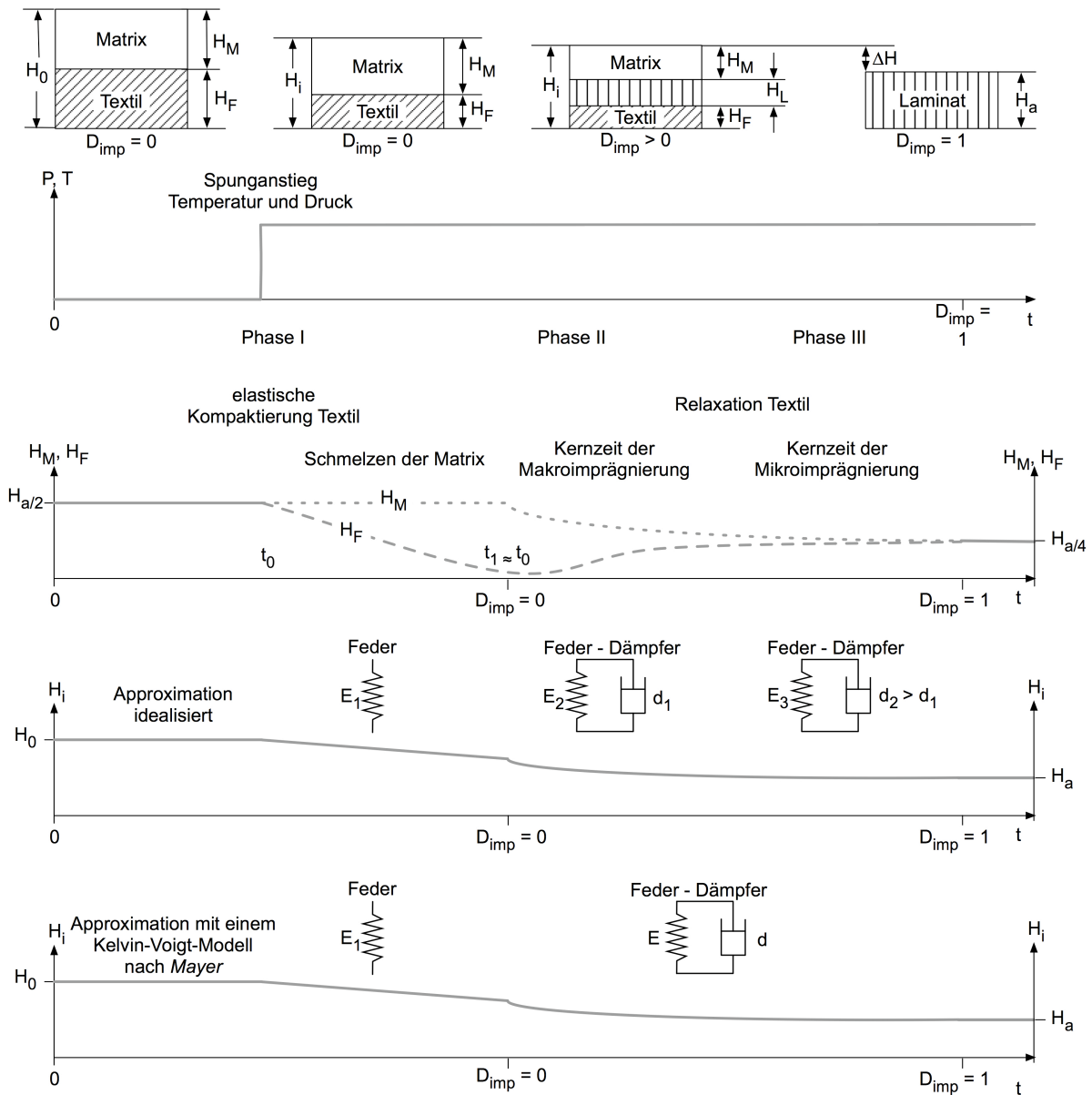


Abbildung 2.4: Schema der Höhenabnahme während der Imprägnierung für einen Faservolumengehalt  $\varphi_F = 50 \text{ Vol-\%}$  (in Anlehnung an [72])

Die proportionale Modellannahme von *Darcy* muss auf die realen viskoelastischen Gegebenheiten bei Faser-Kunststoff-Verbunden erweitert werden. Es gibt keinen linearen Zusammenhang zwischen dem Imprägnierungsfortschritt und der Höhenabnahme der Laminats, wie aus Abbildung 2.4 für  $H_i$  deutlich wird. Anstatt die Feder-Dämpferelemente der Phase I bis III zu superpositionieren, abstrahiert *Mayer* in seinem anwendungsorientierten Modell die messbaren Indikatoren der Gesamtdicken-

abnahme  $H_i$  und Imprägnierungsgrad mit einem Feder-Dämpfer-Glied. Er verzichtet somit aus praktikablen Gründen auf die getrennte Abbildung der innerlaminaren Imprägnierungsvorgänge Makro- und Mikroimprägnierung. Der Vorteil liegt eindeutig in der retrograden Wertepaarermittlung der  $H_i(t)$ -Funktion. Über Schliiffbilder sind Imprägnierungsgrade und über direkte Messungen Dickenabnahmen empirisch bestimmbar. Jede Materialkombination kann somit validiert werden.

Konkret werden folgende funktionale Zusammenhänge gewählt: Die Materialstauchung  $\varepsilon(t)$  ergibt sich im Kelvin-Voigt-Modell für eine sprunghaft aufgebrachte Drucklast nach *Mayer* zu [60,72]:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \cdot \left[ 1 - e^{\left( \frac{-E \cdot t}{d} \right)} \right] \quad (2.15)$$

mit:

E : Elastizitätsmodul

d : Dämpfungskonstante des Laminats

$\frac{\sigma}{E} \rightarrow$  wird asymptotischerreicht

Die relative Höhenabnahme wird mit Gleichung 2.15 gleich gesetzt. Rein elastische Anteile und die Steigungsrichtung sind vernachlässigbar. Im Anschluss werden materialspezifische Variablen mit Material spezifizierenden Konstanten substituiert.

$$\varepsilon = \frac{\Delta H}{H_0} = \frac{H_i - H_a}{H_a} = \frac{\sigma}{E} \cdot e^{(-k \cdot B)} \quad (2.16)$$

mit:

$$-\frac{E \cdot t}{d} = -k \cdot B$$

für den Kompressionsfortschritt

k : dimensionslose Konstanste

B : B-Faktor

Sind die materialspezifischen Konstanten experimentell bestimmt, kann die exponentielle Abnahme der Höhe mit Gleichung 2.17 angegeben werden. Wertepaare, bestehend aus B-Faktor und Höhenabnahme, formen für eine individuelle Prozesstechnologie in logarithmischer Darstellung eine Gerade, die über eine Regressionsanalyse bestimmt werden kann (vgl. Gleichung 2.17). Dieser funktionale Zusammenhang ist anlagenunabhängig und auf andere Technologien mit transversaler Imprägnierung übertragbar [62,72,77].

$$H_i - H_a = H_\infty \cdot e^{(-k \cdot B)} \quad (2.17)$$

mit:

$H_\infty$  = beliebige reelle Größe

$e^{(-k \cdot B)}$  = exponentielle Höhenabnahme

## 2.5.2 Modell zur Imprägnierungsleistung und deren Übertragbarkeit auf verschiedene Prozesstechnologien

Für die Bestimmung einer Technologieleistung, d.h. Energieaufwand pro Zeiteinheit, ist es notwendig, den in Kapitel 2.5.1 vorgestellten Imprägnierungsvorgang über den Prozessregelgrößen explizit  $T(t)$  und  $p(t)$  und implizit  $\eta(t)$  zu entwickeln.

Als materialspezifische Kenngröße einer Verarbeitungstechnologie führt *Mayer* den dimensionslosen B-Faktor als energetischen und zeitlichen Bilanzfaktor ein. Im Umkehrschluss lassen sich Imprägnierungsleistungen diskontinuierlicher und kontinuierlicher Technologien vergleichen [6,72].

Für thermoplastische Matrices definiert *Mayer* ein b-Integral, das als Imprägnierungsleistung eines Prozesses interpretiert werden kann. Es berechnet sich durch die Integration der Fluidität über der Verweilzeit in den Grenzen  $t_0(T_m)$  und  $t_n(T_c)$  für teilkristalline Thermoplaste [72].

$$b = \int_{t_0(T_m)}^{t_n(T_c)} \frac{1}{\eta_0(T(t))} dt \quad (2.18)$$

Die Imprägnierungsgeschwindigkeit wird neben der Zeit und der Temperatur zudem durch den applizierten Druck entscheidend beeinflusst. Die multiplikative Verknüpfung des Verarbeitungsdrucks mit dem b-Integral bildet den B-Faktor, welcher die Imprägnierungsleistung des Prozesses hinsichtlich der drei Einflussgrößen charakterisiert. Für isobare Bedingungen gilt Gleichung 2.19

$$B = b \cdot P \quad (2.19)$$

Wenn die Viskositätsfunktion nicht stetig differenzierbar ist, kann auch eine Näherung über Summenschreibweise nach *Riemann* Anwendung finden [78].

$$b = \sum_{k=0}^n t_k \cdot \frac{1}{\eta_0(T_k)} = \sum_{k=0}^0 \frac{t_0}{\eta_0(T_0)} = \frac{t}{\eta_0(T)} \quad (2.20)$$

$$B = b \cdot P = \frac{t \cdot \Delta P}{\eta_0(T)} \quad (2.21)$$

mit:

$$P = P_{\text{Anlage}} - P_{\text{Umgebung}} = \Delta P$$

Unter der Annahme, dass ein konstanter Wert für ein b-Integral durch variierende energetisch-zeitliche Aufwendungen repräsentiert werden kann, entsteht eine Substitutionsbeziehung zwischen Verarbeitungstemperatur und Prozessgeschwindigkeit. Restriktionen finden sich lediglich in den Anlageparametern oder den Maximaltemperaturen, bei denen Textilschädigung oder Polymerdegradation auftritt. Damit wird eine Prozesstechnologie für thermoplastische FKV auf die Größen  $\eta_0$  (Pa·s) und  $t$  (s) reduziert [72].

Aufgrund der Proportionalität zum Imprägnierungsgrad wird die zeitliche Verfolgung des Imprägnierungsvorgangs möglich (vgl. Abschnitt 2.5.1). Sind die Integrationsgrenzen  $t_0$  als Anfangszeitpunkt der Imprägnierung und der Zeitpunkt  $t_a$  als Abschluss der Imprägnierung bekannt, stehen die Prozessparameter für spezifische Materialkombinationen, für die  $D_{\text{imp}} = 1$  gilt, fest und sind übertragbar.

## 2.6 Verarbeitungstechnologien

Die Kunst der Prozesstechnologie für endlosfaserverstärkte FKV besteht im Allgemeinen darin, die Regelungsparameter Druck, Zeit und Temperatur in einer Art und Weise zur Verfügung zu stellen, dass die Faserarchitektur während der Imprägnierung anforderungsgerecht, positionsneutral verharrt. Treten bei hoch viskosen Systemen hohe Scherraten und Fließströmung der Matrix auf, so sind mechanische Einbußen durch Faserondulation meist unvermeidlich. In [79] sind Verarbeitungstechnologien für FKV übersichtlich und wissenschaftlich aufbereitet. Eine inhaltliche Aufbereitung von Prozesstechnologie für FKV entlang der Wertschöpfungskette wird in [6] verfolgt. Findet eine Eingrenzung auf die Verarbeitung reaktiver, thermoplastischer Matrixsysteme statt, so gibt [16] einen guten Überblick. Eine tabellarische Prozesstechnologieübersicht ist dem Anhang zu entnehmen (vgl. Tabelle 8.1).

In den folgenden Abschnitten werden die in der Arbeit verwendeten Verarbeitungsverfahren vorgestellt.



### 2.6.1 Intervall-Heiß-Pressen

Untersuchungen kontinuierlich arbeitender Prozesstechnologien zur Herstellung faserverstärkter thermoplastischer FKV waren Gegenstand der Arbeiten von *Mayer* und *Wöginger*. Dort ist eine gute Zusammenfassung der Prozessphysik zu finden, insbesondere mit den Themenschwerpunkten: thermodynamische Modellierung, Dimensionierung, Einflüsse der Heiz- und Kühlzonenlänge oder Laminatdicken sowie Durchsatzkalkulationen [72,77]. Diese Arbeit beschränkt sich daher auf eine Kurzbeschreibung der Intervall-Heiß-Pressen-Technologie.

Die Intervall-Heiß-Pressen (IHP) arbeitet im semikontinuierlichen Schrittbetrieb und kann als Technologie-Segment zwischen statisch diskontinuierlich arbeitender Pressen und kontinuierlich arbeitender Doppelbandpressen verstanden werden. Halbzeuge werden in Form von Rollenware auf die momentengeregelten Abwickelstationen gesteckt. Üblicherweise kommen kontinuierlich faserverstärkte thermoplastische Prepregs zum Einsatz. Alternativ können verschiedenste Kombinationen von Textilien und Matrices im Film-Stacking-Verfahren zugeführt werden, auch Direktverfahren sind denkbar. Transportiert werden die Halbzeuge zwischen zwei wiederverwendbaren Metallblechen, die zugleich Träger als auch Trennmedium darstellen. Im Fall von komplexeren Formen oder besonderen Oberflächenanforderungen werden Aluminiumfolien, verstärkte und unverstärkte Polymerfolien oder vorbehandelte Papierträger eingesetzt. Eine Vorschubeinheit klemmt die Trägermaterialien inklusive Halbzeuge und sorgt für einen sequenziellen Transport während des Öffnungshubs. In der Pressphase ist die Säulenpresse geschlossen und baut den Druck auf der Pressfläche auf. Die Temperierung erfolgt über den Kontakt der Pressfläche mit dem Trägermaterial und wird über einzeln ansteuerbare Heiz- und Kühlzonen geregelt. Sowohl Energieeintrag als auch Energieaustrag erfolgen aufgrund des direkten Kontaktes schnell. Die Anordnung der Heiz- und Kühlzonen ermöglicht die Variation des Temperaturprofils in Prozessrichtung wie auch das orthogonale Temperaturprofil in Breitenrichtung. Im wenige Millimeter hohen Öffnungshub ist das „Sandwich“ aus Trägermaterial und Halbzeug ohne Druckbeaufschlagung. Die Phasen Transport, Schließen der Pressen, Pressen, Öffnen bilden den sequenziellen Zyklus der IHP [77]. Als resultierende Prozessgeschwindigkeit ergibt sich:

$$\bar{v}_{\text{IHP}} = \frac{s_{\text{Vorschub}}}{t_{\text{Press}} + t_{\text{Öffnen und Schließen}} + t_{\text{Transport}}} \cdot 3600 = \frac{s_{\text{Vorschub}}}{t_{\text{Zyklus}}} \cdot 3600 \quad (2.22)$$

mit:

$\bar{v}_{\text{IHP}}$  = Prozessgeschwindigkeit IHP [m/h]

$s_{\text{Vorschub}}$  = Vorschublänge [m]

$t_{\text{Press}}$  = Presszeit [s]

$t_{\text{Öffnen und Schließen}}$  = Zeit zum Öffnen und Schließen der Säulenpresse [s]

$t_{\text{Transport}}$  = Transportzeit [s]

Im Gegensatz zur Doppelbandpresse lassen sich durch die Vertikalbewegung verschiedenste Werkzeuggeometrien abbilden. So beschränkt sich die Technologie nicht auf ebene Platten<sup>1</sup>, sondern auch Winkel-, U-Profile oder, mit schwimmendem Kern ausgeführte, geschlossene Profile lassen sich kontinuierlich fertigen. Alle Werkzeuge weisen eine Einlaufschräge auf. Sie bewirkt eine Vorkompaktierung des Materials und verdrängt die Luft entgegen der Prozessrichtung. Darpierhilfen in Form von Leitblechen werden der IHP vorgeschaltet. Abbildung 2.5 zeigt eine IHP der Firma Advanced Composites and Machines GmbH.

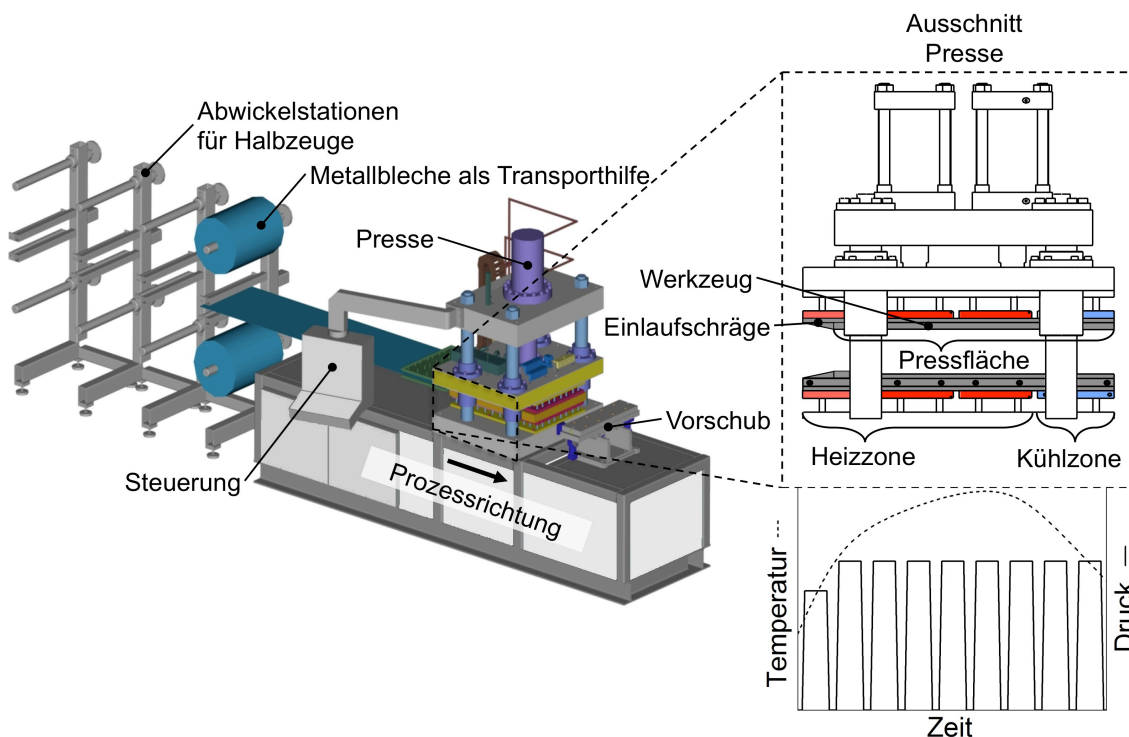


Abbildung 2.5: IHP der Firma Advanced Composites and Machines GmbH

<sup>1</sup> Für ebene Platten aus FKV hat sich in Analogie zur Blechverarbeitung der Ausdruck „Organoblech“ etabliert [72].

### 2.6.2 Statisches Pressen im CageSystem®

Das statische Pressen im CageSystem® besteht aus zwei Anlagekomponenten: Einer konventionellen Presse und einem temperierbaren Werkzeug. An die Presse werden neben Bauraum, zeitgesteuerter Weg- und Druckreglung und eventueller Parallelhaltung, keine besonderen Anforderungen gestellt. Das von der Firma Roc-Tool entwickelte und patentierte Heizverfahren für Werkzeuge basiert auf einem umgebenden Induktor und einer funktionalen elektromagnetischen Oberfläche [80-83]. Prinzipiell geht die CageSystem®-Technologie auf die im Jahre 1831 von *Faraday* entdeckte elektromagnetische Induktion zurück. Drei Jahre später konkretisierte *Lenz* das Induktionsgesetz mit Angaben zur richtungsabhängigen Wechselwirkung von elektrischem Strom und elektromagnetischer Induktion [84]. Ferromagnetische Metalle werden unterhalb des Curie Punktes über induzierte Wirbelströme und über Hystereseenergien als Ummagnetisierungsverluste erwärmt. Hystereseenergien lassen sich als innerer Widerstand eines magnetischen Materials gegenüber der wechselnden Frequenz des Induktors interpretieren. Im Umkehrschluss erwärmen sich nicht-magnetische Materialien deutlich langsamer [84].

Das CageSystem® nutzt den in der Elektrotechnik oftmals unerwünschten physikalischen Effekt der Stromverdrängung bzw. Skin-Effekts. Beim Polaritätswechsel bildet sich im Leiter ein Magnetfeld aus, das Wirbelströme induziert. Diese Wirbelströme wirken im Innern des Leiters entgegen der äußeren Wechselstromwirkung und schwächen den magnetischen Fluss. Bildlich betrachtet werden Elektronen im Leiterinneren von weniger Feldlinien als Elektronen an der Leiteroberfläche umschlossen. Über die Leiterdicke kann die Eindringtiefe  $\delta_{\text{Skin}}$  des Stroms in einer guten Näherung nach Gleichung 2.23 berechnet werden [81]. Je geringer die Eindringtiefe und je größer die Permeabilitätszahl  $\mu_r$  des Materials, desto effizienter und schneller lässt sich eine Werkzeugoberfläche heizen.

$$\delta_{\text{Skin}} = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot f \cdot \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \kappa}} = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot f \cdot \mu \cdot \kappa}} \quad (2.23)$$

mit:

$\delta_{\text{Skin}}$  = Werkzeugdicke

$f$  = Frequenz

$\mu_0$  = Permeabilitätskonstante im Vakuum

$\mu_r$  = Permeabilitätszahl des Materials

$\mu = \mu_0 \cdot \mu_r$

$\kappa$  = elektrische Leitfähigkeit des Materials

Es ist anzumerken, dass die physikalische Größe  $\mu$  feldstärken- und frequenzabhängig ist. Prinzipiell muss bei ferromagnetischen Materialien die Anisotropie der magnetischen Eigenschaften als Tensor Berücksichtigung finden. Über die skalare Betrachtung hinaus empfiehlt sich eine komplexe Aufspaltung.

$$\mu(f) = \mu_{\text{Real}}(f) - j \cdot \mu_{\text{Im}}(f) \quad (2.24)$$

Der Realteil wird als magnetisierbare Induktivität betrachtet, der komplexe Anteil ist unmittelbar den Bewegungen an den Grenzen der Weiss-Bezirke, den sogenannten Bloch-Wänden, zuzuordnen [84].

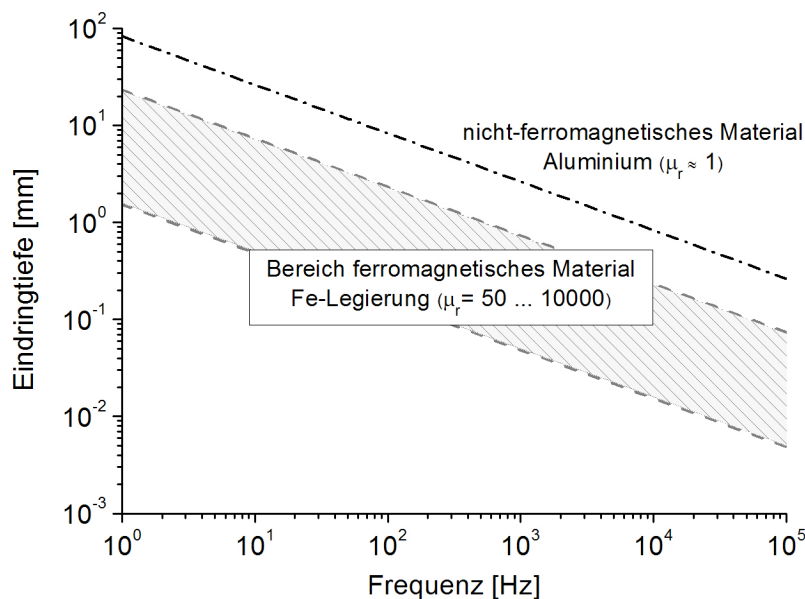


Abbildung 2.6: Eindringtiefe des Stroms am Beispiel ferromagnetischer und nicht-ferromagnetischer Materialien bei konstanter Temperatur

Über den komplexen Zusammenhang der Stromdichte hinaus gibt es auch einen Temperatureinfluss. Die magnetische Suszeptibilität ist, durch Gegenwirkung und Mobilität nicht parallel ausgerichteter Ladungsträger zum äußeren Feld, temperaturabhängig. Eine solche Vielzahl von Variablen und nicht-linearen Einflussgrößen ist nur durch numerische Lösungen anzunähern [84]. Für die überschlägige Leistungsbedarfsrechnung eines induktiven Systems gilt:

$$P_{\text{Ind}} = c \cdot H_s^2 \cdot A \cdot \sqrt{\rho_{\text{el}} \cdot \mu_r} \cdot \sqrt{f} \quad (2.25)$$

mit:

$c$  = Materialkonstante =  $2,72 \cdot 10^{-3}$

$P_{\text{Ind}}$  = Heizleistung

$H_s$  = magnetische Feldstärke

$A$  = Fläche

$\rho_{\text{el}}$  = elektrischer Widerstand

Abbildung 2.7 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines CageSystems<sup>®</sup>. Das Werkzeugkonzept besteht aus einem umgebenden Induktor, der das gesamte Werkzeug als eine Art Käfig umschließt und für die Bestückung geteilt werden kann. Der Induktor wird von einem externen Generator gespeist. Patrize und Matrize sind in ferromagnetischem Material ausgeführt und werden von einem nicht-ferromagnetischen, aber elektrisch leitenden Material umschlossen. Direkt unterhalb der Werkzeugoberfläche verlaufen Kühlbohrungen.

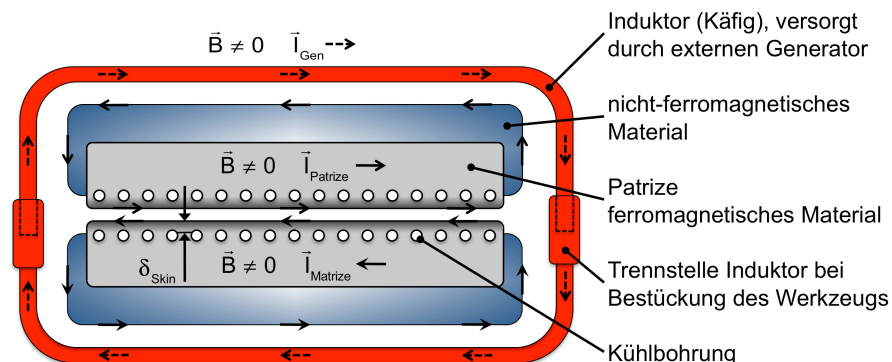


Abbildung 2.7: Prinzipskizze Cage System<sup>®</sup>

Sobald durch den Induktor Strom fließt, bildet sich ein Magnetfeld aus. Nach der *Lenz'schen* Regel wird in Patrize und Matrize berührungslos ein magnetisches Feld induziert, das dem äußeren Magnetfeld entgegen wirkt. Die Richtung des Stromflusses ist in Abbildung 2.7 mit Pfeilen gekennzeichnet. Über ferromagnetisches ( $\mu_r \gg 1$ ) und nicht-ferromagnetisches ( $\mu_r \approx 1$ ) Material wird ein Stromkreis geschlossen. Somit wird unter Ausnutzung der Stromverdrängung  $\delta_{\text{Skin}}$  und unterschiedlicher Permeabilitäten  $\mu_r$  ein Großteil der Energie effizient in der funktionalen Werkzeugoberfläche generiert. Die Wärmeleitung in metallischen Körpern bedingt eine Erwärmung des Gesamtsystems. Eine durch lange Heizzyklen aufgebaute Wärmekapazität ist für angestrebte, schnelle Kühlraten somit kontraproduktiv. Sobald der Induktor abgeschaltet

wird, lässt sich das Werkzeug über Kühlbohrungen kurz unterhalb der Werkzeugoberfläche über klassische Kühlmedien kühlen.

Bei der Konstruktion des Werkzeugs und der Auswahl der Trägermaschine muss berücksichtigt werden, dass die Werkzeughälften möglichst planparallel schließen. Eine Schiefstellung führt zu einer inhomogenen Ausrichtung der magnetischen Feldlinien, die wiederum in einer inhomogenen Temperaturverteilung enden [81]. FKV mit Glasfaserverstärkung haben eine schlechte elektrische Leitfähigkeit und können mit dem CageSystem<sup>®</sup> direkt zwischen den metallischen Werkzeughälften verarbeitet werden (vgl. Anhang Tabelle 8.1). Damit für kohlenstofffaserverstärkte FKV kein Kurzschluss entsteht, müssen polymere Trennfolien eingelegt oder keramische Isolationsschichten auf den Werkzeugen aufgebracht werden.

In Tabelle 2.4 sind die Ergebnisse einer COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> Simulation zur Zykluszeitberechnung der Firma RocTool am Beispiel eines ebenen Plattenwerkzeugs zusammengefasst.

Tabelle 2.4: Heiz- und Kühlzeiten des CageSystems<sup>®</sup> am Beispiel eines ebenen Plattenwerkzeugs

Generatorleistung	Werkzeugtemperaturen und Zykluszeit		
	Zieltemperatur: 250 °C		
	Heizen 70 – 250 °C	Abkühlen 250 – 80 °C	Gesamt
100 kW	230 s	70 s	300 s
200 kW	60 s	60 s	120 s
300 kW	25 s	50 s	75 s

Die Zieltemperatur der Werkzeugoberfläche von 250 °C wird ausgehend von einer Starttemperatur von 70 °C je nach Generatorleistung in ca. 4 min bis zu ca. 30 s erreicht. Die Abkühlung von 250 °C auf 80 °C ist wie oben geschildert nicht konstant. Für eine Energiebilanz gilt deshalb eine Effizienz-Regel: Je schneller und somit kürzer die Heizphase abgebildet werden kann, desto schneller kann gekühlt werden, desto größer ist der Nutzen des CageSystems<sup>®</sup>.

### 2.6.3 Verarbeitung von CBT<sup>®</sup>

CBT<sup>®</sup> ist nach wie vor ein junges Produkt. Es ist nicht trivial, öffentlich zugängliche

und industriell umgesetzte Projekte zu zitieren. Als Additiv werden die reinen Oligomere zur Verbesserung des Schmelzindex bei Spritzgussanwendungen eingesetzt [85,86]. Aufgrund der geringen Viskosität können komplexe Geometrien auch direkt vergossen werden [87,88]. Darüber hinaus werden von Cyclics direkt pCBT-Blöcke zur Werkzeugherstellung vertrieben [89]. Seit 2008 ist die Firma IQ Tec Germany GmbH mit Sandwichpanelen und Halbzeugen aus faserverstärkten Kunststoffen auf dem Markt. Ein Teil der Produktpalette basiert auf CBT<sup>®</sup> [90]. Darüber hinaus deuten einige Pressemeldungen darauf hin, dass CBT<sup>®</sup> auch im Rotationsguss implementiert ist [16,91,92]. Ein Patent aus der in-situ Polymerisation von Elastomeren ist offenkundig [93]. Es gibt weitere Patentanmeldungen zum kombinierten Verarbeitungsverfahren aus Plastifiziereinheit und Injektion in eine Kavität, die textile Strukturen enthalten können [94], sowie zur kontinuierlichen Verarbeitung [95].

Auf Forschungsebene ist dies deutlich einfacher. Dort wurden im RTM-Verfahren Blattfedern [96] oder in einer Kombination mit Prepregs Windflügelkonzepte umgesetzt [97,98]. Neuartige CBT-Injektionsanlagen stehen an der Schwelle zur industriellen Umsetzung [25,99-101]. Erste Ansätze zur Pultrusion, Pulverimprägnierung und RFI-Technologie liegen ebenfalls vor [88,102]. Weiterhin wurden kohlenstofffaserverstärkte FKV-Platten aus vorimprägnierten Halbzeugen verpresst und in einem zweiten Prozessschritt im Thermoformprozess umgeformt [52].

Der Produktlebenszyklus endet bekanntlich nicht bei der Produktherstellung, sondern Überlegungen der Rezyklierung fließen in eine ganzheitliche Betrachtung über die Wertschöpfungskette mit ein. Für Faser-Kunststoff-Verbunde mit CBT<sup>®</sup> sind dazu einige interessante Publikationen entstanden, die das Potenzial einer Wiederverwertung über Mahlen und erneute Zuführung im Spritzgussprozess offen legen [103,104].

Als Gemeinsamkeit lassen sich über alle vorgestellten Herstellungsprozesse, für das Einkomponentensystem CBT160 und Derivate aus CBT100 und Arkema Katalysatoren, im Faser-Kunststoff-Verbund drei Varianten der Temperaturführung herausarbeiten (vgl. Abbildung 1.5):

- 1) Ein quasi-isothermer Prozess unterhalb von 200 °C mit Polymerisationszeiten zwischen 20 und 60 min, je nach Verwendung von Katalysatortyp und Katalysatoranteil. Polymerisation und Kristallisation erfolgen in die Festphase.

- 2) Ein nicht-isothermer Prozess oberhalb von  $T_{m,PBT}$  mit geringen Heiz- und Kühlraten. Klassische Heiz- und Kühltechnologien können Heiz- und Kühlgradienten von bis ca. 10 K/min robust darstellen. Die Polymerisation erfolgt in die Flüssigphase, gefolgt von der Kristallisation beim Abkühlen.
- 3) Ein nicht-isothermer Prozess oberhalb von  $T_{m,PBT}$  mit moderaten Heizraten und gesteigerten Kühlraten. Die schnelleren Kühlraten werden über unkontrollierte Abschreckung erzielt. Die Polymerisation erfolgt in die Flüssigphase, gefolgt von der Kristallisation beim Abkühlen.

Eine gute Charakterisierung von mechanischen Eigenschaften, Morphologie, Einfluss verschiedener Sizings und dynamischen Kennwerten der Varianten 1 bis 3 sind in [17,105] zu finden. Als klares Defizit der Prozessführung 1 und 2 wird die hohe Kristallinität aufgezeigt, die sich negativ auf das dynamische Eigenschaftsprofil auswirkt. Von den Autoren sind Folgestrategien im Bereich der Kopolymerisation mit Polycaprolacton [106] oder der Nanomodifikation [107] entstanden.

## 2.7 Grundlagen zur prozessbasierten Kostenrechnung

Ökonomische Bewertungen im Rahmen technologischer Entwicklungen lassen sich durch Projektion und Wirtschaftlichkeitskenngrößen herleiten. Ein Bewertungsinstrument, welches sich in besonderem Maße für die Ableitung dieser Kenngrößen eignet, ist die physikalisch und mathematisch definierbare Größe der Zykluszeit. *Schlimbach* hat in seiner Dissertation eine strukturierte Aufschlüsselung der Kostenstruktur durchgeführt. Er unterteilt den Gesamtprozess in Prozessschritte über Aktivitäten bis hin zu Einzelwerten, die im Anschluss zur Gesamtkostenfunktion aufsummiert werden [108]. Dabei steht im Kern der Gesamtkostenfunktion ein physikalisch basiertes Prozessmodell, das die Zykluszeit aus den Prozessbedingungen ableitet.

Im Hintergrund der Fragestellung steht das ökonomische Prinzip [109]: „*Wirtschaftlich optimal handeln heißt also nichts anderes, als Extremwerte zu realisieren und zwar generell im Sinne eines möglichst günstigen Verhältnisses zwischen Ertrag und Aufwand.*“ Die Allokation knapper Ressourcen beruht im Endeffekt auf den drei Prinzipien:

1. Maximumprinzip: Für einen definierten Aufwand wird ein möglichst hoher Ertrag erzielt.



2. Minimumprinzip: Für einen definierten Ertrag wird ein möglichst geringer Aufwand eingesetzt.
3. Extremumprinzip: Das Verhältnis von Aufwand und Ertrag wird maximiert [109,110].

Wirtschaftlichkeit hingegen kann mathematisch beschrieben werden [109-111]:

$$\text{ökonomisches Prinzip} \neq \text{Wirtschaftlichkeit} = \frac{\text{Ertrag}}{\text{Aufwand}} = \frac{\text{Leistung}}{\text{Kosten}} \quad (2.26)$$

Da es bei der Bewertung der Verarbeitungsverfahren keinen zeitlichen Verlauf von Einnahmen und Ausgaben gibt, wird die statische Kostenvergleichsrechnung eingesetzt [112,113].

Für die Berechnung der Herstellungskosten wird auf Begrifflichkeiten und Definitionen des internen Rechnungswesens zurückgegriffen. Darin können die Kosten als eine Funktion der Leistungsmenge dargestellt werden [108,110,111]:

$$K = f(x) \quad (2.27)$$

Die Gesamtkosten (K) lassen sich in fixe und variable Kosten einteilen und als Funktionsgleichung darstellen [108,110,111].

$$K = K_f + K_v \quad (2.28)$$

Fixe Kosten fallen für die Bereitstellung, Erhaltung und Sicherung der Betriebsbereitschaft an und sind demnach bei gegebener Kapazität unabhängig von der Beschäftigung. Demgegenüber sind variable Kosten von der Produktionsmenge abhängig. Die Gesamtkosten werden im Rahmen der Kosten- und Leistungsrechnung als Grundlage der Preispolitik den Bezugsobjekten, also dem jeweiligen Produkt, zugeordnet [108,110]. Im Fokus des Interesses stehen die Herstellungskosten und somit werden lediglich die direkt zuordenbaren Einzelkosten bei der Kalkulation berücksichtigt, Gemeinkosten hingegen werden nicht bewertet. Einzelkosten setzen sich für jeden Prozessschritt aus den Material-, Personal- und den Maschinenkosten zusammen. In Anlehnung an *Schlimbach* werden die Maschinenkosten über Durchschnittsätze bei Vollauslastung abgebildet [108]. Die jährlichen fixen Anteile sind Abschreibungen  $AS$ , Zinskosten für gebundenes Kapital  $K_Z$ , Raumkosten  $K_R$  und Wartungskosten  $K_W$ . Variable Anteile sind Energiekosten  $k_E$  und Betriebsstoffkosten  $k_B$ . Mit der Jahresproduktionskapazität  $q$  [h], welche aus den Vorgaben Arbeitstage und Schichtbetrieb

ermittelt wird, ergibt sich der Maschinenstundensatz  $k_M$  wie folgt:

$$k_M = \frac{(AS + K_Z + K_R + K_W)}{q} + (k_E + k_B) \quad (2.29)$$

Für die variablen Materialkosten  $k_{Mat}$  ergibt sich:

$$k_{Mat}(x) = x \cdot (p_M + p_F) \quad (2.30)$$

Die Materialkosten werden über die Produktionsmenge  $x$  berechnet.  $p_M$  repräsentiert den Preis des Matrixwerkstoffs,  $p_F$  bildet den Preis für Verstärkungsfaser ab.

Die Personalkosten werden als rein variabel angenommen. Sind mit der Produktion  $n$  Personen mit individuellem Stundenlohn  $p_{P_i}$  und individueller Arbeitsdauer  $z_i$  beschäftigt, ergeben sich die zeitbezogenen Personalkosten mit:

$$k_p = \vec{z} \cdot \vec{p}_P = \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ \dots \\ z_n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} p_{P_1} \\ p_{P_2} \\ \dots \\ p_{P_n} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

Gleichung 2.32 zeigt den funktionalen Zusammenhang der Gesamtkosten für die Ausbringungsmenge  $x$  Einheiten auf einer Anlage mit einer Ausstoßmenge von  $y$  Einheiten pro Stunde und einem zeitlichen Personaleinsatz von  $z_i$  Stunden. Je geringer die Zykluszeit bei gleicher Qualität des Produktes ist, desto geringer sind die Maschinenkosten pro Ausbringungsmenge. Diese Zeitdimension muss aus einem physikalischen Modell abgeleitet werden.

$$K(x, y, \vec{z}) = \frac{x}{y} \cdot k_M + k_{Mat}(x) + \vec{z} \cdot \vec{p}_P \quad (2.32)$$

= Maschinenkosten + Materialkosten + Personalkosten

Die Herstellungskosten pro Einheit (Stückkosten) ergeben sich aus Division von Gesamtkosten und Ausbringungsmenge.

$$k = \frac{K}{x} \quad (2.33)$$

### 3 Matrix-Management

Der experimentelle Teil der Arbeit beginnt mit umfassenden Studien und Modellierungen über die Eigenschaften von CBT160 als Matrixwerkstoff. Kapitel 3 beinhaltet alle für die Entwicklung der Prozesstechnologie in Kapitel 4 notwendigen Voraussetzungen und funktionalen Abhängigkeiten. Matrix-Management bedeutet dabei mehr als eine deskriptive Beschreibung der Matrixcharakteristika. Es projiziert einen Zusatznutzen, geschaffen durch neue Freiheitsgrade im Sinne der strategischen Wahl/Beeinflussung der Matrixeigenschaften, zur Optimierung für den jeweiligen Verarbeitungsprozess. Konkret werden die Trocknung der Matrix, Fließeigenschaften, Polymerisation und Halbzeuherstellung diskutiert.

Als Struktur wird in Analogie zum Mehrliniensystem der Betriebsorganisation das Homonym Matrix gewählt (vgl. Abbildung 3.1). Die Funktionsbereiche Konditionierung, Reaktionskinetik und Rheologie überkreuzen sich mit den Objekteigenschaften unterschiedlicher Prozesstechnologien und zeigen interdependente Beziehungen auf. Unter Chemorheologie wird die interdisziplinäre Ableitung der Fließeigenschaften aus den Polymerisationsvorgaben verstanden (vgl. Kapitel 2.4). Eine Erweiterung in Tiefendimension wäre für unterschiedliche Matrixrezepturen wählbar.

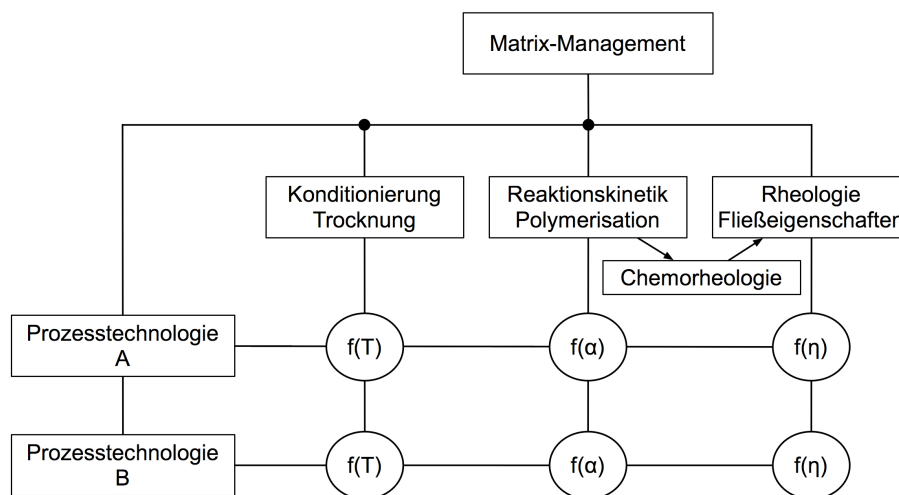


Abbildung 3.1: Struktur des Matrix-Managements

Beispielsweise weichen die Anforderungen an das Matrixsystem CBT160 für eine kontinuierlich arbeitende Presstechnologie (Prozesstechnologie A) deutlich von denen eines Flüssigimprägnierverfahrens (Prozesstechnologie B) ab, das seinerseits von der Infiltrationsfähigkeit der Matrix dominiert wird.

Tabelle 3.1 fasst die Hypothesen zur Ursache-Wirkungskette für das Matrix-Management zusammen. In Kapitel 4 werden die Thesen als zentraler Bestand der Technologievalidierung erneut aufgegriffen und im Gesamtzusammenhang der Prozesstechnologie optimiert (vgl. Kapitel 4.3 und 4.4.).

Tabelle 3.1: Hypothesen Matrix-Management

Ursache	Wirkung
Trocknung ↑	Katalysatorwirkung ↑, Molekulargewicht ↑, Polymerisationsgrad ↑
Polymerisation ↑	Restoligomergehalt ↓, mechanische Eigenschaften ↑
Viskosität ↓	Imprägnierung ↑, Fluidität ↑, mechanische Eigenschaften ↑, Faservolumengehalt ↑, Zykluszeit ↓

Motivation und Fragestellungen leiten sich aus den Hypothesen ab: Die Qualität des Produktes PBT, gemessen an Molekulargewicht und Polymerisationsgrad, wird durch die Trocknung von CBT160 beeinflusst. Ungetrocknetes Material enthält Restfeuchtigkeit, die sich negativ auf die Katalysatorwirkung auswirkt. Welche Konditionierungsbedingungen gewählt werden müssen, wird in Kapitel 3.1 aufbereitet. Unter dem Gesichtspunkt Polymerisation wird die quantitative Umwandlung von zyklischem Oligomer zu linearem, qualitativ hochwertigem Polybutylenterephthalat als grundlegende chemische Herausforderung für die Entwicklung der Prozesstechnologie verstanden. Die Modellierung der Polymerisationskinetik wird in Kapitel 3.3 vertieft. Parallel zu kinetischen Aspekten bedarf es der genauen Kenntnis über die Viskositätsfunktion des reaktiven Matrixmaterials. Ziel ist es, nicht nur die Viskosität bzw. Fluidität als Funktion des Temperaturverlaufs darzustellen  $\eta = f(T(t))$ , sondern auch Sensitivität und Restriktionen über Temperaturschwankungen aufzuzeigen. Wie schon in Kapitel 1.1 beschrieben, ist der Hauptgrund für die Installierung reaktiver Prozesstechnologie für thermoplastische Matrizes die Ausnutzung der niedrigen Schmelzviskosität  $\eta_{\text{CBT160}} \ll \eta_{\text{PBT}}$  (vgl. Kapitel 3.3).

Kapitel 3 endet mit der Herstellungsbeschreibung des verwendeten Pulverprepregs.

### 3.1 Konditionierung von CBT160

In Zusammenarbeit mit der Cyclics Europe GmbH wurden Anforderungen an den Trocknungsprozess hergeleitet. Hierfür sind CBT160 Pellets und Pulver im Umluftofen bei 80 und 100 °C getrocknet worden. In Abbildung 3.2 sind die über eine Karl-

Fischer-Titration bestimmten Wassergehalte über den Trocknungsverlauf dargestellt.

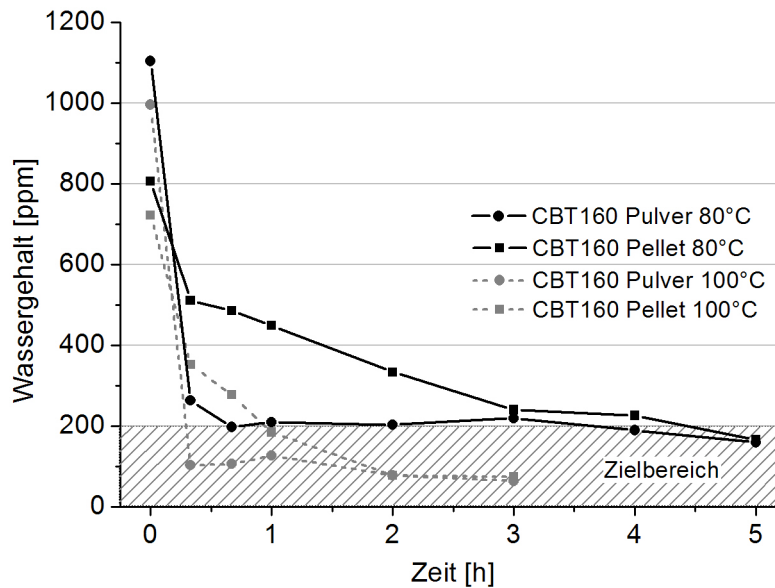


Abbildung 3.2: Trocknungszeit von CBT160

Die katalysatorgestützte und entropiegetriebene Polymerisation wird durch Wasser stark behindert [13]. Mit einem Wassergehalt von  $< 200$  ppm sind Molekulargewichte von  $> 100$  kg/mol, mit  $< 125$  ppm Molekulargewichte von  $> 150$  kg/mol, zu erzielen. Bei  $100$  °C werden nach 1,5 h sowohl für Pellets als auch für Pulver die höchsten Anforderungen an die Trocknung erfüllt. Nach 5 h Trocknung im Umluftofen bei  $80$  °C ist die Schwelle von  $200$  ppm unterschritten. Findet die Trocknung unter Vakuum statt, wird der Schwellwert  $< 125$  ppm bei  $100$  °C bereits nach 30 min erreicht. Von einer Aufbewahrung der Materialien in einem beheizten Trockenraum ist abzusehen. Überdurchschnittlich lange Trocknung ( $> 36$  h) führt zu kontraproduktiven Ergebnissen im Polymerisationsverlauf, gemessen am Molekulargewicht und Umwandlungsgraden. Wahrscheinlich wird die Funktionalität des Katalysators herabgesetzt. Eine diesbezügliche Untersuchung ist nicht Gegenstand der Arbeit.

CBT160 ist ein hydrophobes Material [13,17]. Somit ist für die Verarbeitung nicht nur die Trocknungszeit von Interesse, sondern auch das Zeitverhalten der Wasseraufnahme unter Umwelteinflüssen. Zur Bestimmung wurde CBT160 für 5 h bei  $100$  °C im Umluftofen getrocknet, anschließend in eine Umgebung mit 60 % relativer Luftfeuchtigkeit ausgelagert und erneut über die Karl-Fischer-Titration die Wasseraufnahme bestimmt. Pulverpartikel haben im Vergleich zu den Pellets ein wesentlich größeres Oberfläche/Volumen-Verhältnis und nehmen daher die Luftfeuchtigkeit

deutlich schneller auf. Aus Sicht des Verarbeiters verbleibt für die Weiterverarbeitung von CBT160-Pulver zu hochmolekularem pCBT ein Zeitfenster von  $< 4$  min. Pellets hingegen sind auch nach 2 h in hoher Luftfeuchtigkeit einsetzbar. In Abbildung 3.3 werden die mit dem korrespondierenden Wassergehalt erzielbaren mittleren Molekulargewichte  $M_w$  skizziert.

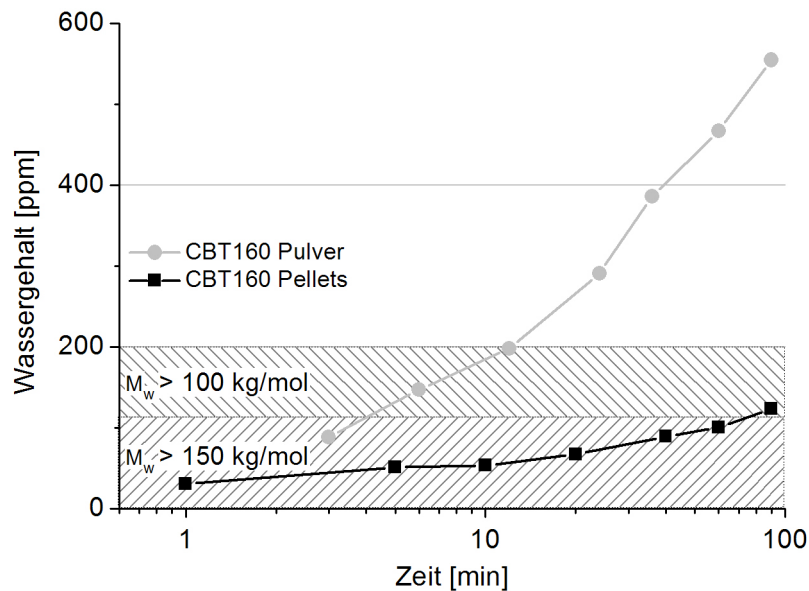


Abbildung 3.3: Wasseraufnahme von CBT160 Pulver und Pellets bei 60 % RH

### 3.2 Rheologische Studien

Für isotherme Temperaturverläufe ( $T_{iso}$ ) oder geringere Heizraten ( $< 5$  K/min) lassen sich dynamische Viskositäten über ein Platte-Platte-Rheometer direkt empirisch bestimmen (vgl. Kapitel 3.2.2). Abbildung 3.4 zeigt eine Übersicht der dynamischen Viskositäten für klassisches PBT und CBT160 jeweils unter verschiedenen  $T_{iso}$ . Klassisches PBT hat bei konstanter Scherrate eine konstante Viskosität von ca. 1000 Pa·s. Das verwendete PBT (BASF Ultradur<sup>®</sup> 6550) ist Ausgangsprodukt der Synthesisierung zum Oligomer bei der Cyclics Europe GmbH. Für die Polymerisation in die energieelastische Festphase unterhalb von  $T_{m,PBT}$  lassen sich für CBT160 zwei charakterisierende Merkmale herausarbeiten: Das minimale Viskositätsniveau ist aufgrund der Oligomerverteilung ( $n = 2$  bis 7) und der durch verschiedene Konfigurationen ausgelösten Bandbreite an Bindungsenergien temperaturabhängig. Und zweitens: Je geringer  $T_{iso}$  gewählt wird, desto länger dauert der Prozess. Wenn CBT160 oberhalb von  $T_{m,PBT}$ , hier 250 °C, verarbeitet wird, ist bei der ersten Detektierung des Signals im Rheometer das Viskositätsminimum bereits durchschritten und das Mate-

rial polymerisiert in ca. 120 s in die entropieelastische Flüssigphase auf das Viskositätsniveau von originärem PBT.

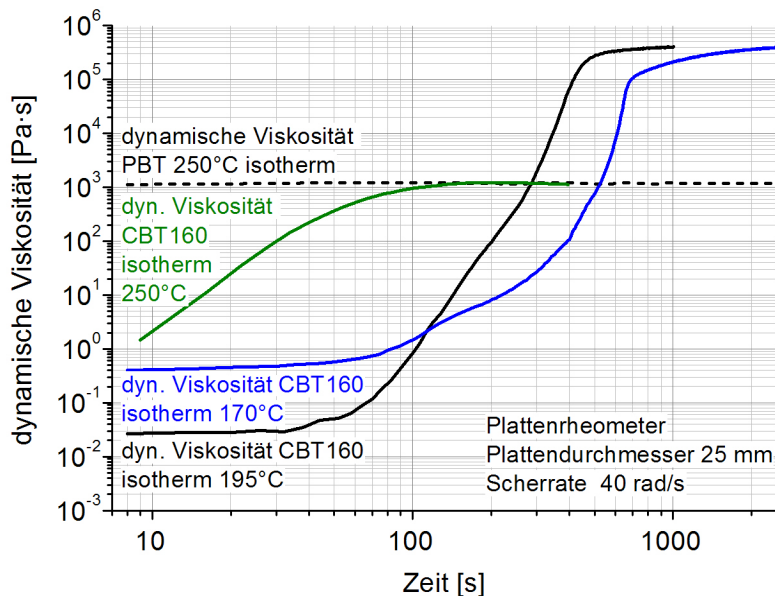


Abbildung 3.4: Isotherme Viskositätsverläufe von CBT160 im Überblick

In Kapitel 3.2 werden die Viskositäten für PBT klassisch modelliert und für CBT160 rheologische Messwerte dargestellt.

### 3.2.1 Viskositätsmodellierung von klassischem Polybutylenterephthalat

Abbildung 3.5 zeigt den in einer Arrhenius-Beziehung nach Gleichung 2.3 berechneten temperaturabhängigen Viskositätsverlauf für PBT um den Entwicklungspunkt 1000 Pa·s und 250 °C.

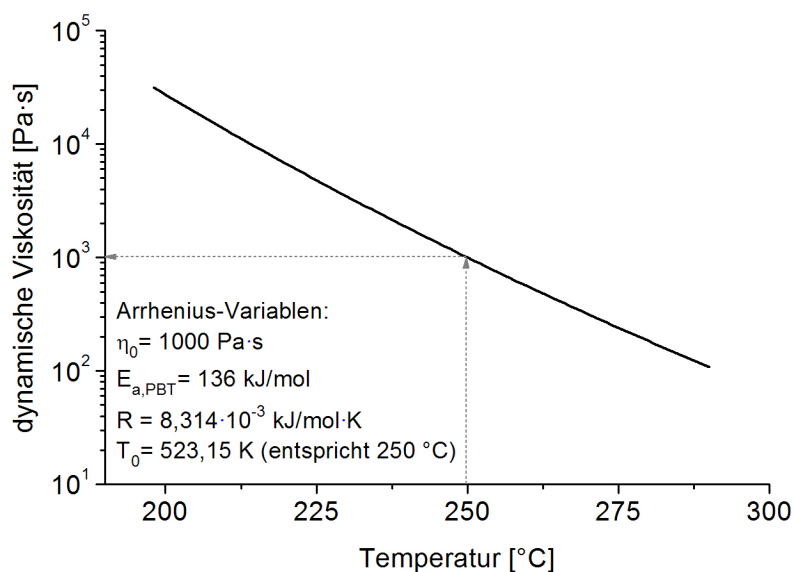


Abbildung 3.5: Temperaturabhängiger Viskositätsverlauf von PBT

Im Verarbeitungsfenster zwischen 250 °C und 280 °C sinkt die dynamische Viskosität von 1000 Pa·s auf 183 Pa·s.

Nach Mayer treten bei der Imprägnierung in Kalandersprozessen Schergeschwindigkeiten von  $\dot{\gamma} < 100$  1/s auf [72]. Der geringe Einfluss der Schergeschwindigkeit erlaubt eine quasi-newtonsche Approximation der Viskosität nach Gleichung 2.4. Zur Abschätzung der Scherratenabhängigkeit der Viskosität wird in Abbildung 8.2 im Anhang ein Carreau-Ansatz gewählt. Auf eine druckabhängige Viskositätsmodellierung kann verzichtet werden, da der Verarbeitungsdruck in der IHP maximal 25 bar beträgt [72].

### 3.2.2 Empirische Messungen der Viskosität von CBT160

Umfangreiche Studien zur Viskositätsbestimmung von CBT160 wurden in einem Ares (Rheometric Scientific) Platte-Platte-Rheometer mit einem Plattendurchmesser von 25 mm, der Frequenz 40 rad/s und einem Spaltabstand von 1 mm durchgeführt. Ausgewertet wurden die Messungen über die RSI Orchestrator Software mit einer automatischen Dehnungsbegrenzung von  $M_{\text{Max}} = 100$  g·cm,  $\varepsilon_{\text{Max}} = 80$  % und einer aktuellen Anpassung der Dehnung von  $\varepsilon_{\text{Anpassung}} = 10$  %.

Für CBT160 wurden für  $T_{\text{iso}}$  von 150 °C bis 260 °C in 10 °C-Intervallen jeweils zwei Messungen durchgeführt. In Abbildung 3.6 sind ausgewählte Viskositätskurven abgebildet.

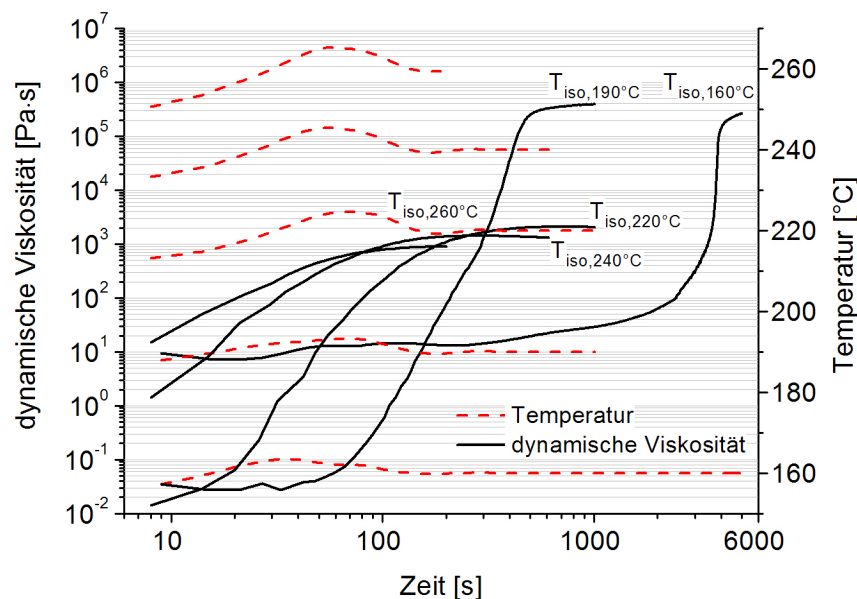


Abbildung 3.6: Dynamische Viskosität von CBT160



### 3.3 Modellierung der Polymerisation und Chemorheologie von CBT160

Ziel von Kapitel 3.3 ist es, die funktionalen Zusammenhänge aus Abbildung 3.7 herzuleiten. Ausgehend von nicht-isothermen Prozessbedingungen sollen Funktionen erstellt werden, die sowohl die Polymerisation  $\alpha$  in den Grenzen 0 bis 1 (I) wie auch die dynamische Viskosität  $\eta$  (II) zu jedem Prozesszeitpunkt abbilden. Da eine Viskositätsänderung unmittelbar mit der Polymerisation, d.h. der Verkettung der Monomere, verknüpft ist, müsste ein chemorheologischer Ansatz zielführend sein. Zur empirischen Absicherung des Modells werden unter isothermen Bedingungen gemessene Polymerisationswerte als auch Viskositätswerte in das Modell integriert.

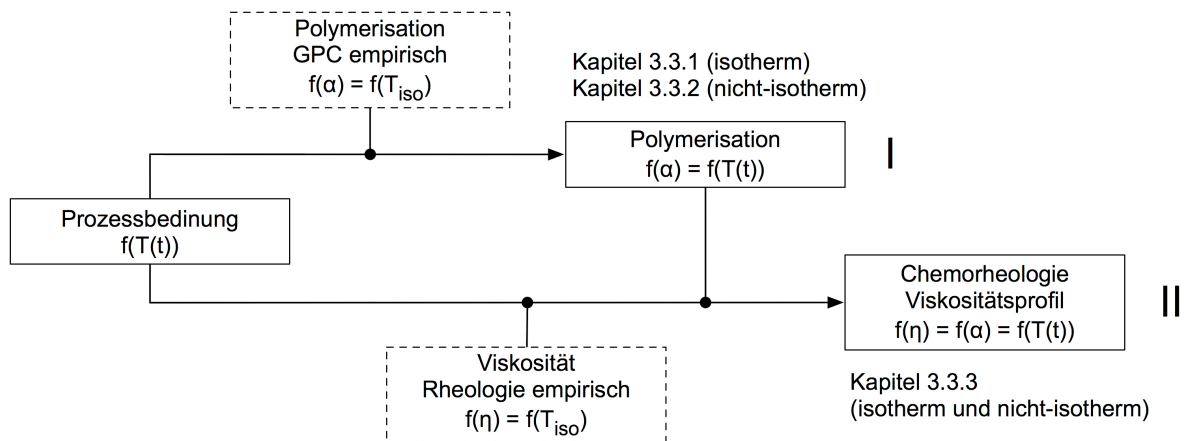


Abbildung 3.7: Strategie zur funktionalen Modellierung von Polymerisation und Chemorheologie

#### 3.3.1 Isotherme Modellierung der Polymerisation

Modelliert wird die Polymerisation des kommerziell erhältlichen zyklischen Oligomers CBT160. Diese Matrixrezeptur beinhaltet den Katalysator FASCAT 4101 im Verhältnis von ca. 1000 : 3. Katalysatortyp und Katalysatormenge werden über alle Versuche nicht variiert. Um die in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Effekte der Katalysatorsensitivität zu umschiffen, wurden alle Versuche mit CBT160 aus einer Charge (Lot. 000071 25s 01) hergestellt.

Wie bereits in Kapitel 2.1.3 beschrieben, polymerisiert das zyklische Oligomer nach der Ringöffnung entropiegetrieben zum Makromolekül. Traditionelle Verfahren der thermischen Analyse nutzen zur Indizierung der Polymerisation deren Exothermie (vgl. Kapitel 2.3). In einer isothermen oder nicht-isothermen DSC-Analyse ist jedoch kein eindeutiger exothermer Peak erkennbar. Aufbauend auf diesen Ergebnissen

vermuteten Wissenschaftler eine thermisch neutrale Polymerisation (vgl. Abbildung 3.8, Tabelle 2.1) [114].

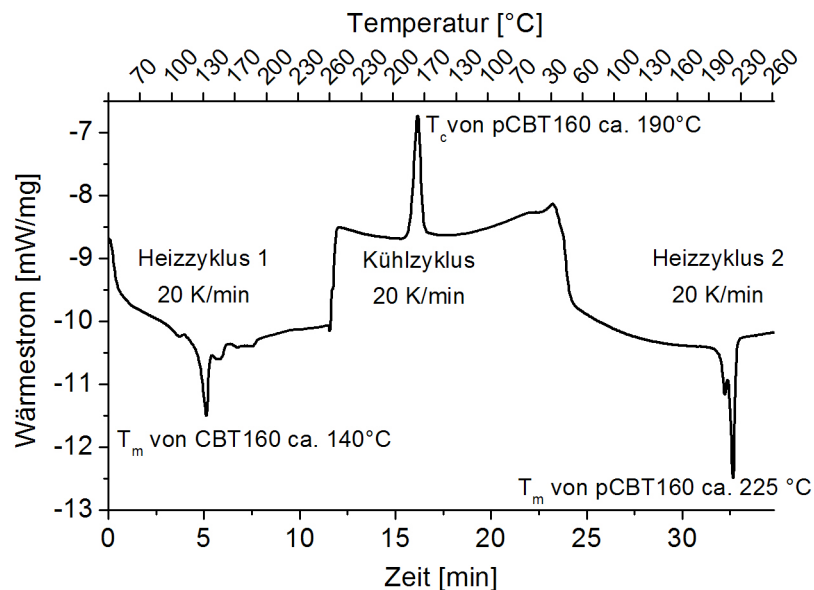


Abbildung 3.8: DSC Thermogramm für CBT160 mit 2 Heizzyklen

Thermodynamisch muss bei der Formung einer kovalenten Bindung Energie frei gesetzt werden. Das breite Band an Konfigurationsmöglichkeiten der Oligomere, bzw. die Oligomerverteilung<sup>1</sup> ( $n = 2$  bis  $7$ ) mit jeweils unterschiedlichen Schmelzpunkten, legt die Vermutung nahe, dass der aufgefächerte Schmelzenthalpiebereich exotherme Effekte überdeckt. *Ishak et. al.* ist es gelungen, in einer modellierten DSC-Analyse im irreversiblen Wärmestrom einen eindeutigen Nachweis für die exotherme Reaktion zu finden [115]. Die Modellierung der Polymerisation allein auf Basis der sensitiven kinetischen Phasenverschiebung beruhen zu lassen, ist risikobehaftet. Eine sicherere Methode ist dagegen retrograd gerichtet. 20 Proben CBT160 werden hierfür vorgetrocknet und unter isothermen Bedingungen im Ofen polymerisiert. Der Polymerisationsprozess wird nach unterschiedlichen Zeitpunkten durch das Abschrecken in Eiswasser unterbrochen. Nach einem erneuten Trocknungsschritt wird der Polymerisationsgrad über die Elutionsdiagramme einer Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) ermittelt. Diese Verfahrensweise wird für Temperaturniveaus von  $170\text{ °C}$  bis  $240\text{ °C}$  in  $10\text{ °C}$ -Intervallen wiederholt.

Als Resultat erhält man Datenpunkte im Polymerisations-Zeit-Diagramm. Über einen

<sup>1</sup> HPCL-Analysen wurden bei der Cyclics Europe GmbH durchgeführt und unterliegen der Geheimhaltung. Mit dieser Technologie lassen sich im Vergleich zur herkömmlichen GPC im Elutionsstrom Substanzen identifizieren und quantifizieren (HPLC engl. high performance liquid chromatography).

exponentziellen Fit der Form:

$$y(x) = a \cdot e^{-b \cdot x} \quad (3.1)$$

mit:

a, b = reelle Konstanten

lassen sich nach Gleichung 3.1 isotherme Kinetikkennlinien generieren.

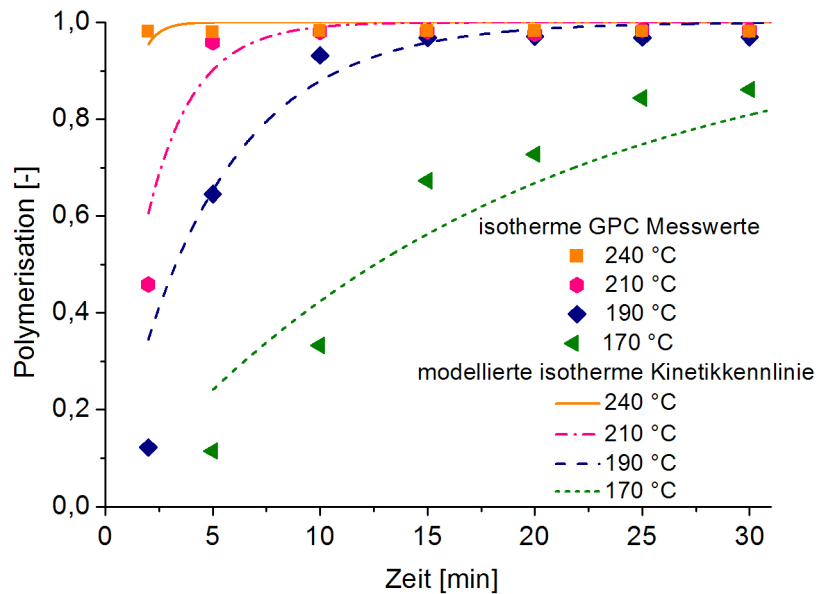


Abbildung 3.9: Retrograde Ermittlung der Kinetikparameter über eine GPC-Analyse

Bei höheren Temperaturen haben die Kinetikkennlinien eine asymmetrische, nach links verschobene Form, d.h. die Reaktionstätigkeit muss in einem differenziellen Ansatz berücksichtigt werden. Es wird postuliert, dass die Abhängigkeit der Reaktionskinetik höherer Ordnungen vernachlässigt werden kann. Somit kann eine gewöhnliche Differentialgleichung (vgl. Gleichung 3.2) angesetzt werden [65].

$$\frac{dn(t)}{dt} = -k(T) \cdot n(t) \quad (3.2)$$

mit:

$$n(t_0) = n_0$$

$$n(t) = n_0 e^{-kt}$$

Alle k-Faktoren sind Geschwindigkeitskonstanten, die für isotherme Bedingungen einen fixen Wert annehmen. Mit diesen Geschwindigkeitskonstanten wird ein Ansatz nach Arrhenius, beschrieben mit Gleichung 3.3, gewählt.

$$k(T) = \nu e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.3)$$

mit

$E_a$  = Aktivierungsenergie

$R$  = universelle Gaskonstante

$\nu$  = präexponentieller Faktor

Um eine normierte Aussage über die Polymerisation zu erhalten, wird der Polymerisationsgrad  $\alpha$  nach Gleichung 3.4 bestimmt.

$$\alpha(t) = 1 - n(t) \quad (3.4)$$

mit

$$n(0) = 1$$

Mit diesen Ansätzen gelingt die Herleitung und Darstellung einer Arrheniusgrafik, wie sie in Abbildung 3.10 zu sehen ist. Aus linearer Regressionsanalyse der Datenpunkte kann über die Steigung und den y-Achsenabschnitt die Aktivierungsenergie ( $E_a = 70,4 \text{ kJ/mol}$ ) und der präexponentzieller Faktor ( $\nu = 1,9 \cdot 10^7 \text{ 1/s}$ ) für CBT160 bestimmt werden.

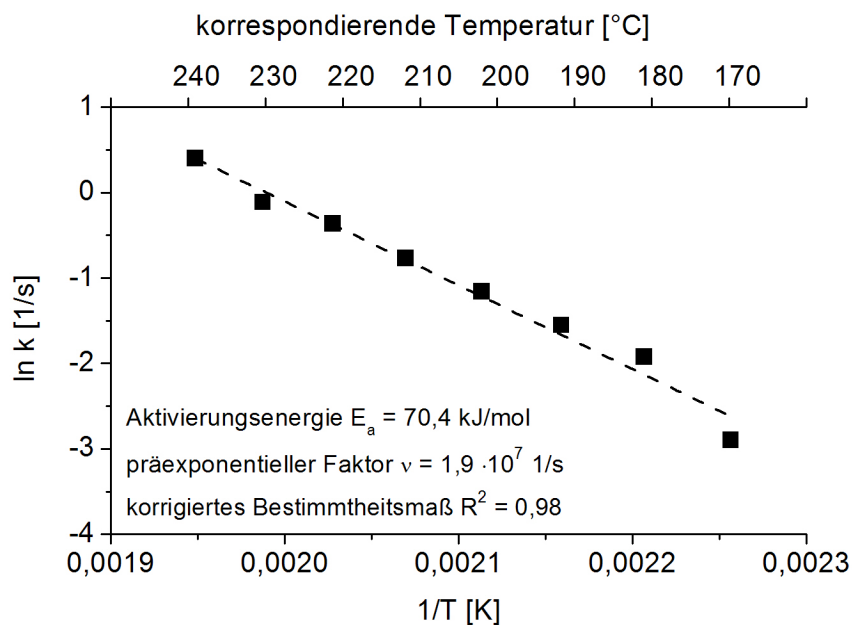


Abbildung 3.10: Arrheniusgrafik für CBT160

Als nützliches Werkzeug zur Abschätzung der Reaktionskinetik und zur Identifikation der Phasen haben sich für duroplastische Systeme TTT-Diagramme etabliert [11]. Auch sind solche Grafiken für reaktives PA12 bekannt [23]. Da für CBT160 keine

ausgeprägten Phasen erkennbar sind, wird der Name TTC-Diagramm „time-temperature-conversion“ für Abbildung 3.11 installiert. Ausgehend von der isothermen Verarbeitungstemperatur können vertikal aus den Schnittpunkten mit den degressiv verlaufenden iso-Polymerisationskurven der Polymerisationsfortschritt und horizontal die zugehörige Polymerisationszeit geometrisch ermittelt werden. Aus Abbildung 3.11 können somit die Regelgrößen Zeit und Temperatur im Bezug auf das Polymerisationsverhalten unter isothermen Bedingungen abgeleitet werden. Da es in der Realität keine isothermen Prozesse gibt, muss der Sachverhalt für beliebige  $T(t)$ -Funktionen hergeleitet werden können.

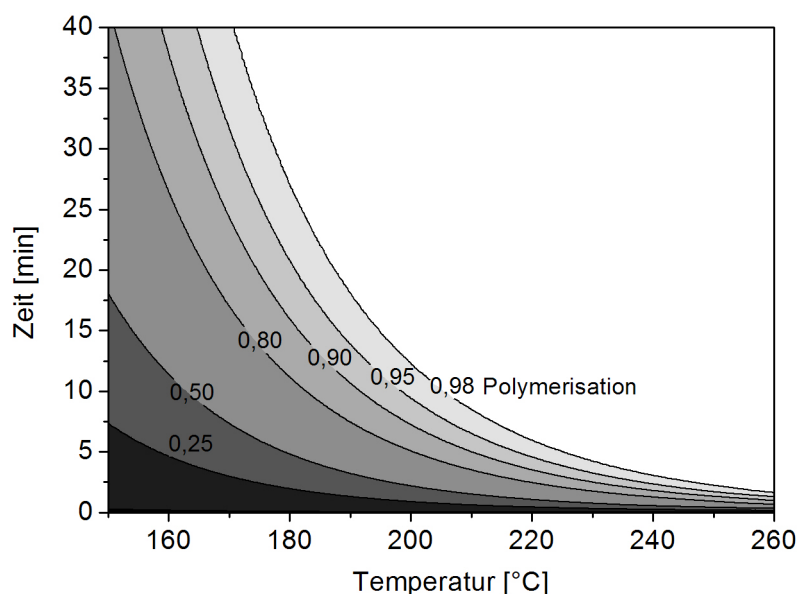


Abbildung 3.11: TTC-Diagramm CBT160

### 3.3.2 Modellierung der Polymerisation unter nicht-isothermen Bedingungen

Alle Prozesstechnologien für reaktive Systeme im FKV zeichnen sich durch einen Temperaturanstieg, eine Haltezeit und einen Temperaturabfall aus. (vgl. Abbildung 4.21). Entgegen *Janus et. al.* [116] kann Gleichung 3.2 für lineare Heizraten  $\beta(t) = \text{konst.}$  exakt gelöst werden (vgl. Gleichung 3.5). Als Resultat einer Gesamtlösung wäre eine Modellgliederung in lineare Segmente mit konstanter Heiz- oder Kühlrate denkbar. Aufgrund der integrierten Integraleponentialfunktionen ist jedoch keine Vereinfachung zu einer computergestützten Lösung zu sehen. Für beliebige thermische Bedingungen wird deshalb ein numerischer Lösungsweg verfolgt. In dieser Arbeit wurde der automatische Solver von Wolfram Mathematica<sup>®</sup> 7 ge-

nutzt.

$$\alpha(t) = 1 - e^{-\frac{v \left( E_a \cdot \text{Ei} \left( -\frac{E_a}{RT_0} \right) + R \cdot T_0 \exp \left( -\frac{E_a}{RT_0} \right) \right)}{R \cdot \beta} - \frac{n \left( E_a \cdot \text{Ei} \left( -\frac{E_a}{R \cdot t \cdot \beta + RT_0} \right) + R \cdot (t \cdot \beta + T_0) e^{-\frac{E_a}{R \cdot t \cdot \beta + RT_0}} \right)}{R \cdot \beta}} \quad (3.5)$$

tmit

$T_0$  = Starttemperatur

$\beta$  = Heizrate

$$\text{Ei}(z) = -\int_{-z}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt$$

Als Ergebnis des Modells lassen sich beispielsweise Daten von eingebetteten Thermoelementen als  $T(t)$ -Eingangsgröße einlesen, und das Modell berechnet den Polymerisationsverlauf (vgl. Kapitel 4.1.1 und Tabelle 4.1). Abbildung 3.12 zeigt zwei Temperaturprofile und die korrespondierenden Polymerisationsverläufe. Für Prozess I wird ein Polymerisationsgrad von 0,81 berechnet für Prozess II wird 1 erreicht. Die Temperaturverläufe wurden im IHP-Prozess aufgenommen. Eine Validierung mit GPC-Analysen der FKV ergab eine Abweichung vom berechneten Polymerisationsgrad von unter 2 %.

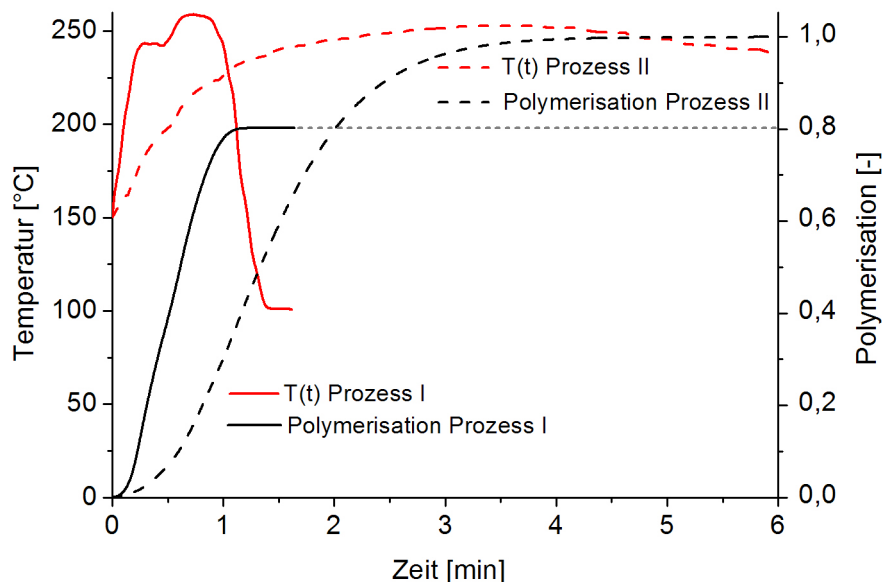


Abbildung 3.12: Zwei Temperatur-Zeit-Funktionen aus dem IHP-Prozess und der berechnete Polymerisationsverlauf

Der Hauptnutzen des Modells liegt in der anlagenunabhängigen Vorhersage des Polymerisationsverhaltens bei unterschiedlichen Temperaturzyklen. In Abbildung 3.13

sind TTC-Diagramme für zwei lineare Temperaturverläufe gezeigt. Gestartet wird der fiktionale Prozess bei 50 °C. Die linken Diagramme zeigen die Umwandlung und Reaktionsfähigkeit für eine Heizrate von 10 K/min, die rechten bilden eine Heizrate von 300 K/min nach. Es ist eindeutig, dass der höhere Energieeintrag zu einer deutlich beschleunigten Reaktion führt.

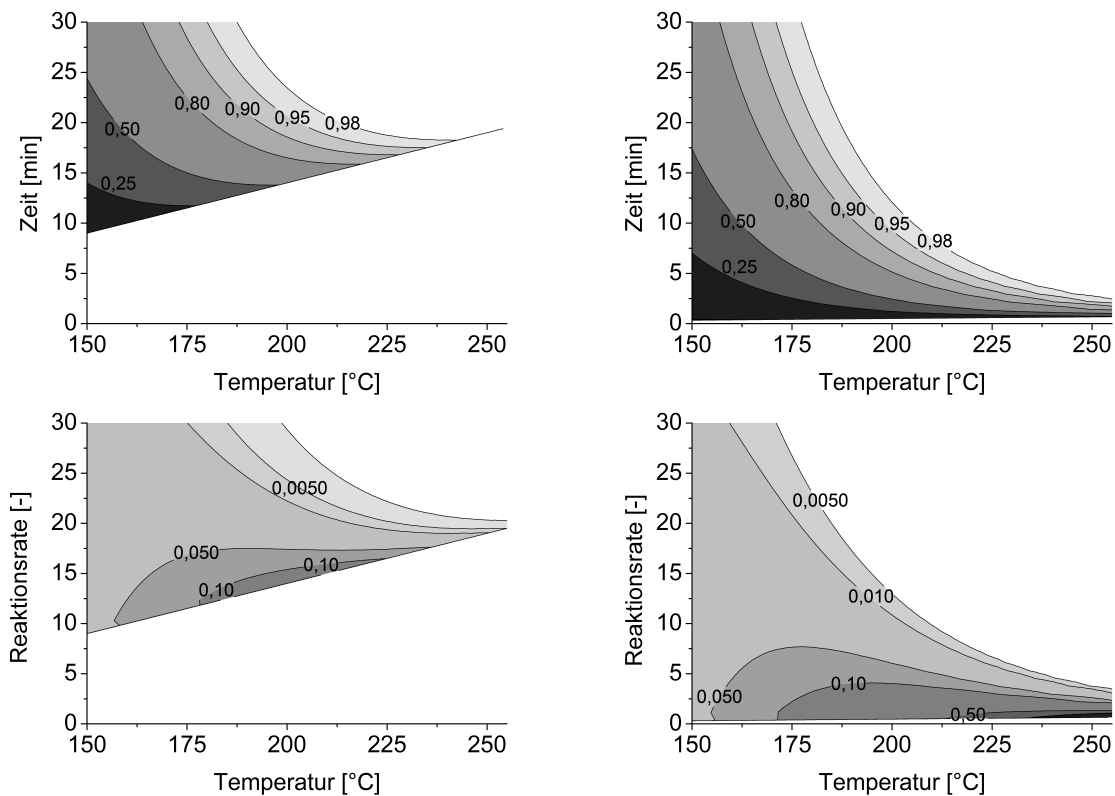


Abbildung 3.13: TTC-Diagramme von CBT160 und die korrespondierenden Reaktionskinetiken für Prozesse mit unterschiedlichen Heizraten links 10 K/min, rechts 300 K/min

### 3.3.3 Chemorheologische Modellierung von CBT160

Nach Abbildung 3.7 wird die funktionale Ableitung der dynamischen Schmelzviskosität aus den empirischen Rheologiedaten (vgl. Kapitel 3.2.2) und dem Reaktionskinetikmodell (vgl. Kapitel 3.3.2) gesucht.

Ansätze nach Gleichung 2.12 und 2.13 für sich alleine reichen nicht aus um das Viskositätsverhalten abzubilden. Die Modellierung des Funktionswertes über 5 Dekaden und zwei Varianten, Solidifikation in die Festphase vs. Polymerisation in die Flüssigphase (vgl. Abbildung 1.5) bedingen eine Modellaufspaltung. Das Modell wird anhand des charakteristischen Viskositätsverlaufs bipartit in das Schmelzen sowie die Polymerisation geteilt. In Abbildung 3.14 werden die Zonen und die verwendeten Pa-

parameter im doppelt logarithmischen Maßstab eingeführt. Ausgehend von der maximalen Viskosität von 400.000 Pa·s wird beim Zeitparameter  $c_1$  das minimale Viskositätsniveau erreicht und bis zum zweiten Zeitparameter  $c_2$  gehalten. Der Wert von  $c_2$  wird aus der Zeitableitung der rheologischen Daten gewonnen (vgl. Kapitel 3.2.2). Ab Zeitpunkt  $c_2$  ist das Energieniveau für die Katalysatortätigkeit erreicht und das Material polymerisiert entropiegetrieben. Ein weiterer empirischer Parameter ist Epsilon ( $\epsilon$ ), der die Differenz von  $\eta_{\max}$  zu  $\eta_{\min}$  indiziert.

Anhand der Zeitparameter  $c_1$  und  $c_2$  wird das Modell in drei Zonen mit jeweils einem Funktionsglied zerlegt. Funktionsglied 3.8 beschreibt das exponentielle Aufschmelzverhalten bis zum Viskositätsminimum, danach bleibt das Viskositätsniveau über Term 3.9 konstant. In Anlehnung an das autokatalytische Modell von *Malkin* und *Luisier* (vgl. Kapitel 2.4.2) wird die Polymerisation über eine zwei-parametrische Exponentialfunktion beschrieben (vgl. Gleichung 3.10).

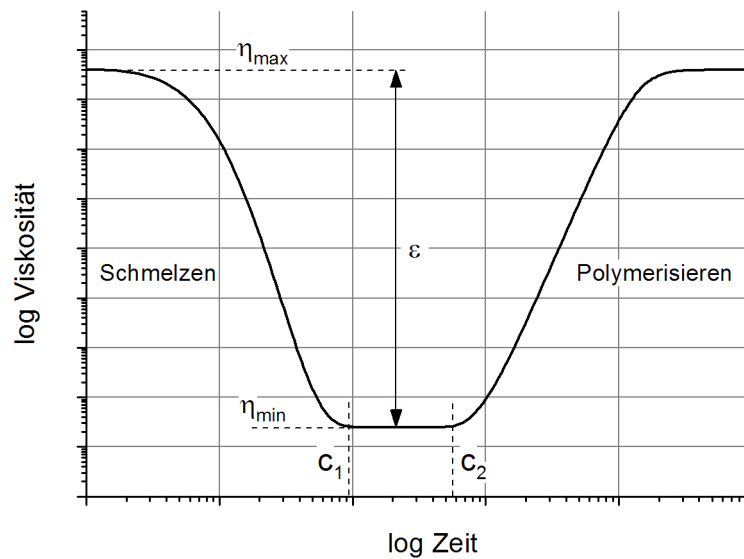


Abbildung 3.14: Modell und Parameter zur Chemorheologie

$$\eta(t, T) = \begin{cases} \Phi_1(t, T, \alpha, \eta_{\max}, c_1, \epsilon) & \text{für } \alpha(t) \leq c_2(T) \\ \Phi_2(t, T, \alpha, a, b) & \text{für } \alpha(t) > c_2(T) \end{cases} \quad (3.6)$$

$$\Phi_2(t, T, \alpha, a, b) \quad (3.7)$$

$$\Phi_1(t, T) = \begin{cases} \exp\left(\log(\eta_{\max}) + \frac{\alpha(t) \cdot (\epsilon(T) - \log(\eta_{\max}))}{c_1(T)}\right) & \text{für } \alpha(t) \leq c_1(T) \\ \exp(\epsilon(T)) & \text{für } c_1(T) > \alpha(t) \geq c_2(T) \end{cases} \quad (3.8)$$

$$\exp(\epsilon(T)) \quad \text{für } c_1(T) > \alpha(t) \geq c_2(T) \quad (3.9)$$



$$\Phi_2(t, T) = \exp(a(T) + b(T) \cdot \alpha(t)) \quad \text{für } \alpha(t) > c_2(T) \quad (3.10)$$

Im Anschluss folgte die numerische Optimierung der Parameter  $c_1$ ,  $a$ , und  $b$  mit den isothermen und nicht-isothermen Eingangsdaten der Rheologie. Damit es zu einer ausgeglichenen Gewichtung während der Iteration kommt, empfiehlt es sich, nicht die Funktion selbst sondern die logarithmierte Zielfunktion zu wählen. Nachdem die Parameter für isotherme Bedingungen gefunden sind, werden sie über der Temperatur aufgetragen und für die nicht-isotherme Lösungsfindung mittels Numerik interpoliert.

Abbildung 3.15 bis Abbildung 3.17 belegen die Dynamik der Parameter über der Temperatur. Die Parameter  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $a$  und  $b$  weisen genau in der Übergangszone von Polymerisation in die Fest- ( $< 195 \text{ }^\circ\text{C}$ ) bzw. Flüssigphase ( $> 223 \text{ }^\circ\text{C}$ ) einen zu erwartenden Sprung auf.  $\varepsilon$  ist ein Indikator für das minimal erreichbare Viskositätsniveau. Ab  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  wird der Bereich unter  $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  erreicht. Aufgrund des nichtlinearen Modellverhaltens konnten nicht für alle Temperaturen 95 %-Konfidenzintervalle gefunden werden.

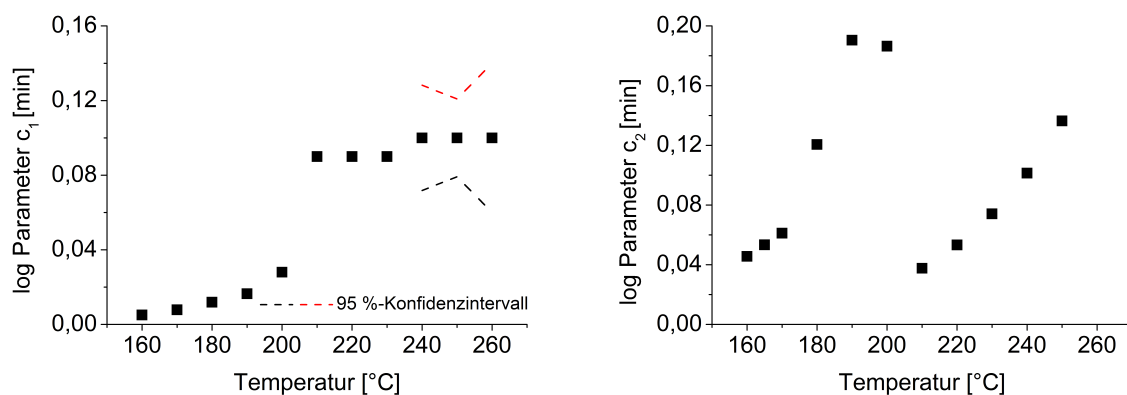


Abbildung 3.15: Dynamik der Zeitparameter  $c_1$  und  $c_2$  über der Temperatur

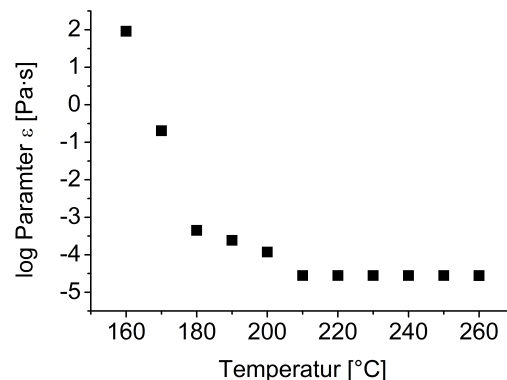


Abbildung 3.16: Dynamik von  $\varepsilon$  über der Temperatur

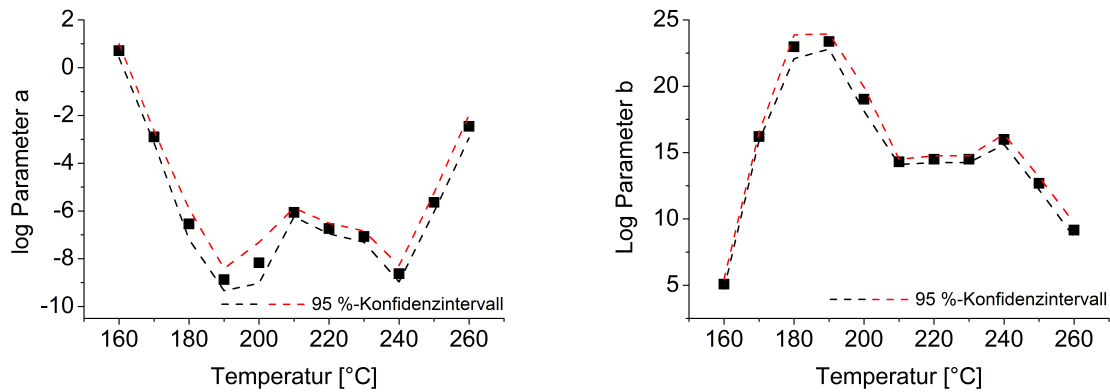


Abbildung 3.17: Dynamik von Polymersiationsparameter a und b über der Temperatur

Mit dieser Methodik lassen sich für beliebige Temperatur-Zeit-Funktionen die Viskositätsverläufe für CBT160 berechnen. Beispielsweise ist in Abbildung 3.18 der gemessene und modellierte Viskositätsverlauf für  $T_{\text{iso}} = 190 \text{ °C}$  und  $250 \text{ °C}$  gezeigt.

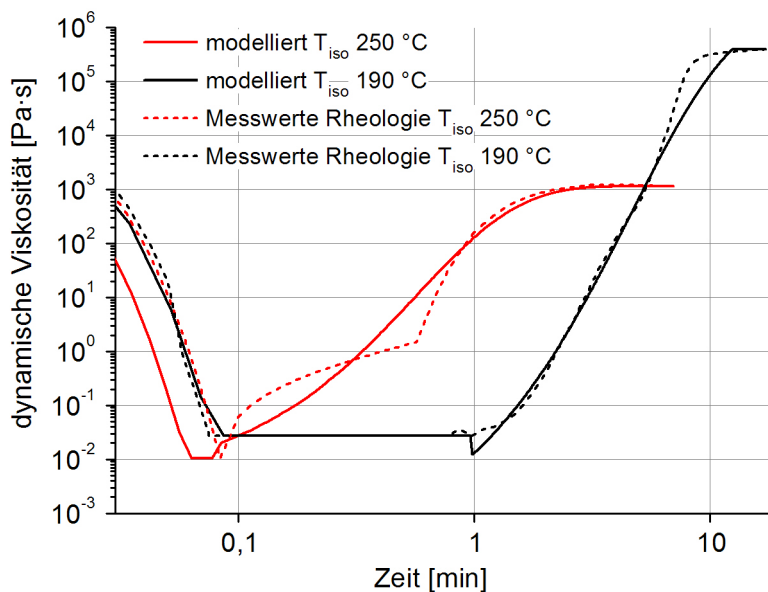


Abbildung 3.18: Realer und modellierter Viskositätsverlauf für  $T_{\text{iso}} = 190 \text{ °C}$  und  $250 \text{ °C}$  für CBT160

Es ist bewusst auf eine Glättung der Funktion verzichtet worden. Im realen Messschrieb schwanken die Viskositätswerte aufgrund der automatischen Nachjustierung der Amplitude, in der Modellierung zeigen sie die Abgrenzung der Funktionsglieder an (vgl. Kapitel 3.2.2). Über eine abschnittsweise lineare Bezier-Interpolation können Sprünge in der Modellierung geglättet werden.

Eine anschauliche Darstellung sämtlicher modellierter Viskositätsverläufe unter isothermen Bedingungen ist Gegenstand von Abbildung 3.19. Bei niedrigen Temperatu-

ren wird das Viskositätsminimum nicht erreicht. Unterhalb von 200 °C enden die Viskositätskennwerte in der Festphase, oberhalb von 223 °C wird der entropieelastische Zustand erreicht.

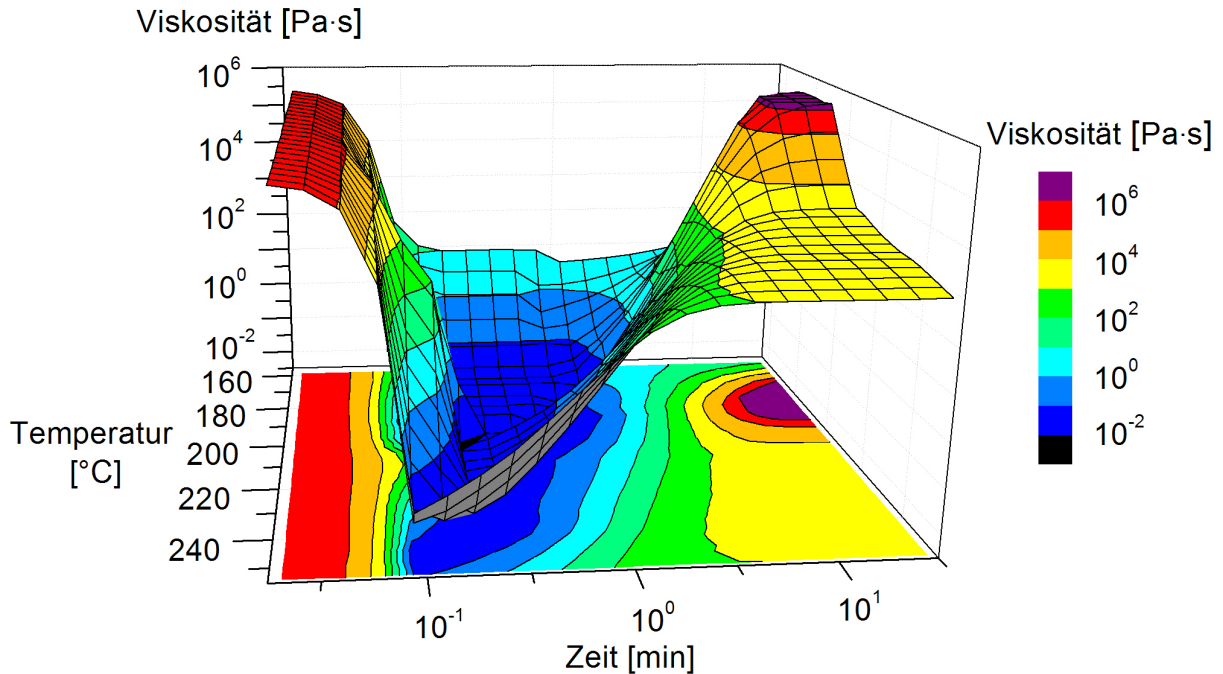


Abbildung 3.19: Viskositätsverläufe für isotherme Temperaturverläufe

Das sich so ausbildende „Viskositätstal“ kann zur Abschätzung von Imprägnierungsvorgängen für Prozesstechnologien auf Basis von CBT160 als erste Grundlage herangezogen werden.

Die aufwendige Bestimmung der Parameter muss für das System CBT160 nur einmal erfolgen. Mit diesem Modellansatz ist es erstmals gelungen, den Viskositätsverlauf von zyklischen Oligomeren bis hin zum Makromolekül in Abhängigkeit des Polymerisationsverhaltens für beliebige Temperatur-Zeit-Funktionen zu beschreiben.

### 3.4 Herstellung der Pulver-Prepregs

Bei der Herstellung des Pulver-Prepregs wurde jede einzelne Verstärkungslage mit Matrix kombiniert. Die gängigsten Methoden zur Herstellung kontinuierlich verstärkte thermoplastischer Prepregs werden bei *Mayer, Wöginger und Sommer* diskutiert und übersichtlich dargestellt [72,77,117].

Textile werden von der Abwickelstation unter der Streueinheit und den Heizstrahlern hindurch zur Aufwickelstation gezogen. Der Pulverauftrag auf das Textil kann durch

die Drehzahl der Nadelwalze, die Konfiguration der Nadelwalze i.V.m. der Abbürst-einheit und die Verarbeitungsgeschwindigkeit variiert werden. Die Heizstrahler dienen zum Aufschmelzen des Matrixwerkstoffs, wobei alle Strahler hinsichtlich der Temperatur und des Abstands zum Textil einzeln eingestellt werden. Durch die direkt nach den Heizstrahlern angebrachten Kühlwalzen können unterschiedliche Kühlleistungen realisiert werden. Dabei sind die einzelnen Parameter derart abzustimmen, dass der Matrixwerkstoff speziell bei dem reaktiven CBT160 kurzzeitig in den schmelzflüssigen Bereich überführt wird, gerade genug, um eine gute Anhaftung zu gewährleisten, jedoch ohne die Polymerisation zu starten. Abbildung 3.20 zeigt die Prepreg-Anlagentechnologie der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH.

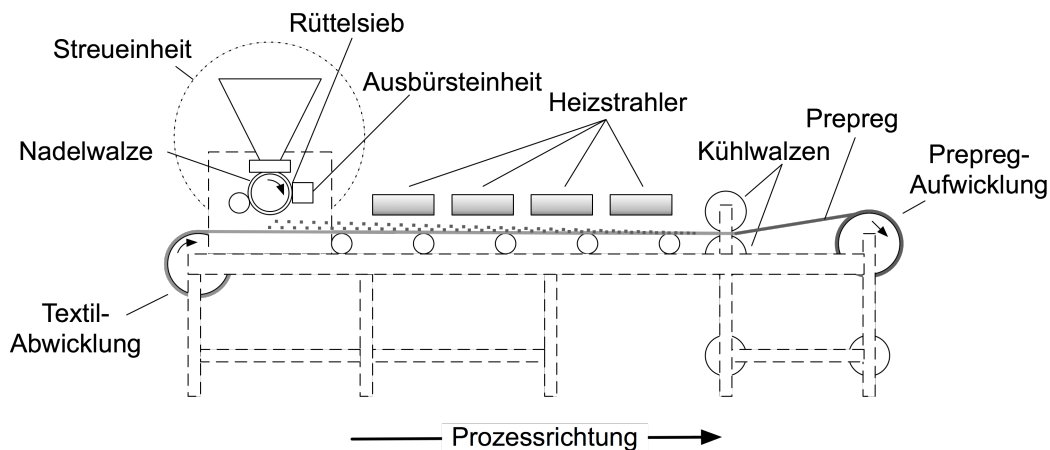


Abbildung 3.20: Pulver-Prepreganlage der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

Als Matrixmaterialien wurde das klassische Referenzpolymer PBT<sup>1</sup> als auch das reaktive CBT160 in Pulverform eingesetzt. PBT liegt handelsüblich in Form von Pastillen vor. Um zum Prepreg weiter verarbeitet werden zu können, wurden die Pastillen unter Zugabe von flüssigem Stickstoff in einer ZM 200-Mühle der Firma Retsch auf < 500 µm gemahlen.

Als textile Verstärkungsstrukturen wurden Multiaxialgelege der Ahlstrom Corporation verwendet. Dabei handelt es sich um ein Gelege +/- 45 biaxial vom Typ 62014-127-60 (600 g/m<sup>2</sup>) und 0/90 biaxial Gelege vom Typ 42007-127-60 (600 g/m<sup>2</sup>) mit dem CBT160-kompatiblen Roving R338. Die Ahlstrom Corporation hat die mechanischen Testergebnisse der Chargen zur Verfügung gestellt: Das E-Modul der E-Glass-Type, gemessen am Roving mit 2400 tex, beträgt 82,9 GPa, die Festigkeit 1693 Pa, die Bruchdehnung 2,1 % und der mittlere Faserdurchmesser 17 µm.

<sup>1</sup> Ultradur® B 6550 NATUR, der BASF AG, Charge: 4082678237 00010

Bei Kohlenstofffasergelegen handelt es sich um „Heavy-Tow“ 50k-Fasern vom Typ C30 T050 EPY der SGL Group. Das E-Modul der mit einer Epoxy-Schichte ausgestatteten Faser beträgt 240 GPa, die Bruchdehnung 1,6 % und der mittlere Faserdurchmesser 7  $\mu\text{m}$  [118]. Die Faserbündel wurden mit einer Spreiztechnologie der Firma LIBA aufgefächert und anschließend in der Multiaxialmaschine COP MAX 5 CNC zu Gelegen weiterverarbeitet.

Die Anlageneinstellungen wurden derart gewählt, dass sich sowohl mit PBT- als auch mit CBT160 ein Faservolumengehalt von 50 % einstellt. In Tabelle 3.2 sind die Parameter der Anlage und die Soll-Ist-Werte dokumentiert. Das Matrixpulver wurde vor der Verarbeitung auf unter 150 ppm getrocknet.

Tabelle 3.2: Soll- und Ist-Werte bei der GF-Prepregherstellung

	GF-PBT-Prepreg			GF-CBT160-Prepreg		
	Soll	Ist	$\Delta$ [%]	Soll	Ist	$\Delta$ [%]
Prozessgeschwindigkeit [cm/min]	80	82	2,5	80	82	2,5
Flächengewicht des Prepregs [g/m <sup>2</sup> ]	934,84	895,00	- 4,3	934,84	922,50	- 1,3
Matrixauftrag [g/m <sup>2</sup> ]	314,84	---	---	314,84	---	---
Prepregdicke [mm]	---	0,92	---	---	0,95	---
	Temperatur [°C]		Abstand [mm]	Temperatur [°C]		Abstand [mm]
Strahlerfeld 1	235		24	166		24
Strahlerfeld 2	240		24	172		24
Strahlerfeld 3	245		24	174		24
Strahlerfeld 4	470		20	325		20
Strahlerfeld 5	470		20	315		20

Sowohl optisch als auch haptisch zeigen sich Unterschiede zwischen PBT- und CBT160-Prepregs. Das PBT Pulver ist vollständig aufgeschmolzen und bildet eine feste, hochglänzende Schicht auf dem Textil. Demgegenüber ist die Oberfläche der CBT160-Beschichtung matt und spröde (vgl. Abbildung 3.21). Um eine möglichst große Oberfläche für Post-Trocknungsprozesse zu ermöglichen, wurde hierbei auf eine Topographieglättung durch Kühlwalzen verzichtet. Das CBT160-Pulver liegt ausschließlich auf dem Textil. Eine Imprägnierung des Textils ist nicht erfolgt. Um auszuschließen, dass bereits in der Prepregherstellung der Polymerisationsprozess startete, wurden GPC-Analysen des Matrixmaterials auf dem Prepreg erstellt. Über alle Proben hinweg lag der CBT160/pCBT-Anteil > 99,5 %.

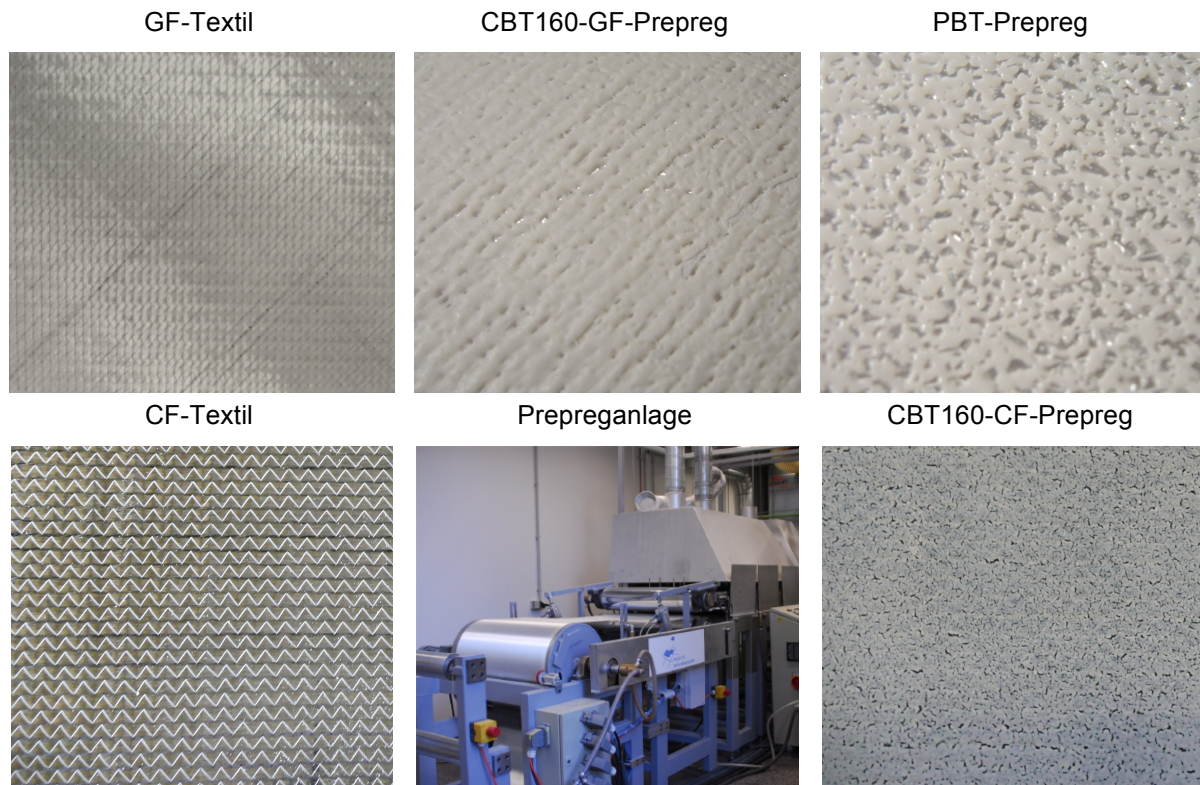


Abbildung 3.21: Übersicht der Prepreg-Herstellung

### 3.5 Rückschlüsse für die Prozesstechnologie

Im Folgenden werden die wesentlichen Erkenntnisse für die Prozesstechnologie von CBT160 im FKV aus Kapitel 3 zusammengefasst:

- Ohne Konditionierung kann CBT160 nur bedingt verarbeitet werden. Wird das Material nicht getrocknet oder zu lange ausgelagert, steigt die Polymerisationszeit, bzw. das Molekulargewicht fällt mit zunehmendem Wassergehalt dramatisch ab.
- Polymerisationsverhalten und dynamische Viskosität können für beliebige  $T(t)$ -Kurven berechnet werden.
- $\eta_{\min, \text{CBT160}} \ll \eta_{\min, \text{PBT}}$ . Die minimale Viskosität von CBT160 wird nur bei Temperaturen  $> 190 \text{ }^\circ\text{C}$  und Heizraten  $> 20 \text{ K/min}$  erreicht.
- CBT160-Prepreg kann kontinuierlich produziert werden und hat einen Oligomeranteil  $> 99,5\%$

## 4 Entwicklung der Prozesstechnologie

Im Vordergrund der Entwicklung von kontinuierlicher und diskontinuierlicher Prozesstechnologie für CBT160 im FKV steht die Prozessanalyse. Als Leistung der Prozesstechnik wird der in Kapitel 2.5.1 vorgestellte Imprägnierungsvorgang gewählt, der über den expliziten Prozessregelgrößen  $T(t)$  und  $p(t)$  und den impliziten Prozessregelgrößen  $\eta(t)$  und  $\alpha(t)$  entwickelt wird. Als materialspezifische Kenngröße werden der dimensionslose B-Faktor bzw. das b-Integral nach Mayer als energetischer und zeitlicher Bilanzfaktor für die kontinuierliche Presstechnologie genutzt (vgl. Kapitel 2.5.2). In Kapitel 4.4 werden die ermittelten Imprägnierungsleistungen auf die diskontinuierliche Technologie übertragen.

Ziel ist es, dem Anwender anlagenunabhängige Werkzeuge zum Einsatz von CBT160 im FKV an die Hand zu geben. Der Aufbau dieses Abschnitts orientiert sich am realen Ablauf des Herstellungsprozesses von PBT- und pCBT-Organoblechen und ist anhand der Prozessschritte und nachgelagerter Aktivitäten in Abbildung 4.1 dargestellt. Für die Prepreg-Herstellung wird auf Kapitel 3.4 verwiesen.

### 4.1 Kontinuierliche Verarbeitung in der Intervall-Heiß-Pressen

Unter Verwendung der IHP werden die in Kapitel 3.4 beschriebenen GF-PBT und GF-CBT160 Prepregs kontinuierlich unter Variation der Temperatur-Zeit-Profile und der Verarbeitungsgeschwindigkeit zu ebenen Platten verpresst (vgl. Kapitel 2.6.1). Über die Entwicklung einer Konditionierungseinheit und Validierung der Werkzeugtechnologie werden die Voraussetzungen zur Prozessanalyse gefestigt. Gemäß Abbildung 4.1 startet die kontinuierliche Verarbeitung mit der Aktivität „Trocknung Prepreg“, da die anderen Aktivitäten der Vorbereitung bereits abgeschlossen sind. Dem Herstellungsprozess nachgelagert erfolgt eine umfangreiche Materialcharakterisierung.

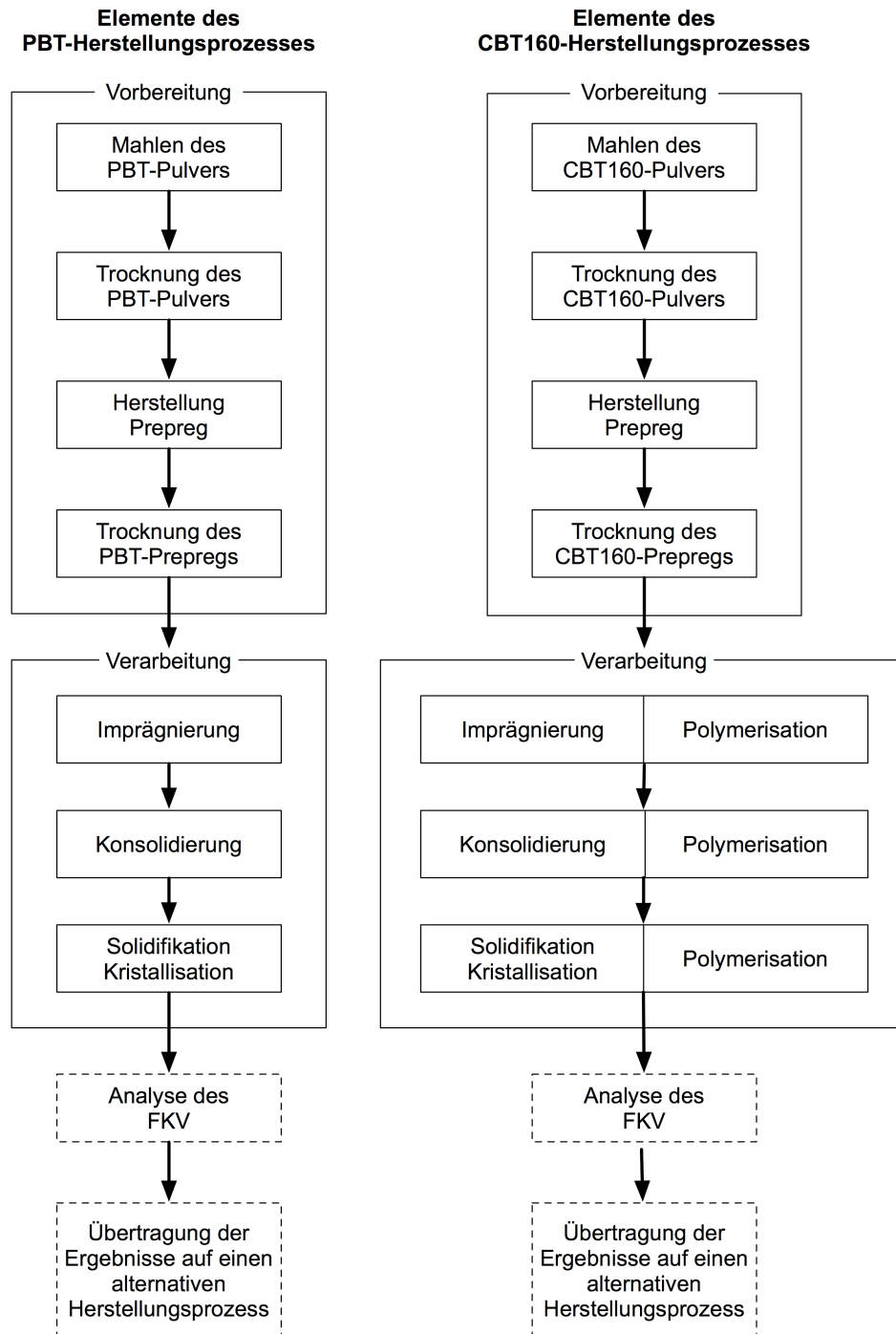


Abbildung 4.1: Ablauf der Organoblechherstellung

#### 4.1.1 Entwicklung der Technologie

Die in Kapitel 3.5 beschriebenen Grundprämissen zum Umgang mit CBT160 müssen zur qualitativen Herstellung von FKV gewährleistet werden. Hierzu ist es notwendig, die bestehende Prozesskette anzupassen. Neben der Entwicklung einer kontinuierlich eingebundenen Konditionierungseinheit in Form eines Trocknungsofens gilt der Fokus der Temperaturverteilung im Werkzeug.



#### 4.1.1.1 Konditionierung im Trocknungsöfen

Für die kontinuierliche Verarbeitung von CBT160-Prepregs in der IHP wurde ein Trocknungsöfen der Presseinheit vorgeschaltet. Die Möglichkeit der externen Vortrocknung wurde ausgeschlossen, da der Zeitrahmen für Transport und Bestückung die Wasseraufnahme zu sehr begünstigt (vgl. Kapitel 3.1). Umgesetzt wurde das Konzept mit einem Trocknungsöfen (L = 8 m, B = 1 m, H = 0,8 m) und horizontal eingebauten, konventionellen Heizradiatorn. Als Heizfluid wurde Öl eingesetzt. Das Öltemperiergerät hat eine Eingangsleistung von 12 kW und wurde auf 110 °C betrieben. Als selbst tragende Dämmsysteme kamen Linitherm® PAL GKW Paneele zum Einsatz. Die 69,5 mm breiten, mit Aluminiumfolie kaschierten PUR-Hartschaumkerne haben als Deckschicht eine Gipskartonplatte und eignen sich hervorragend zur Wärmedämmung [119]. Über den Radiatoren wurden Aluminiumleitbleche zum Presstisch fluchtend installiert. Zur Umlufttrocknung wurde ein Granulattrockner der Firma Somos GmbH integriert. Temperaturmessungen innerhalb der Prepreg-Lagenpakete ergaben entlang der 8 m Ofenlänge im Zeitintervall 8 h einen homogenen Verlauf mit einem Mittelwert von 91,1 °C ( $\sigma_{\text{Stabw}} = 2,94$  °C) und Median von 90,9 °C.

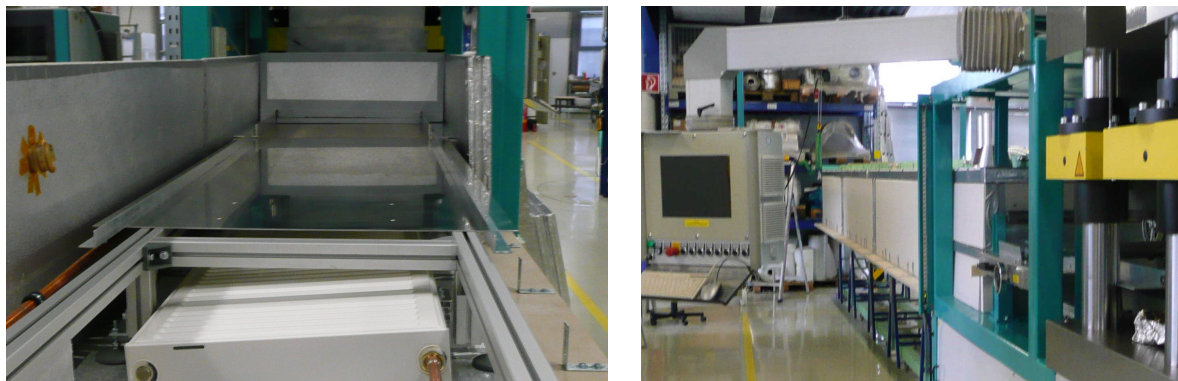


Abbildung 4.2: IHP-vorgelagerter Trocknungsöfen

#### 4.1.1.2 Werkzeuge

Aus der Reaktionskinetik und Chemorheologie (vgl. Kapitel 2.3, 3.2 und 3.3) geht die hohe Temperatursensitivität des reaktiven Matrixmaterials hervor. Schon geringe Temperaturunterschiede differenzieren sich zu signifikanten Änderungen der Viskositäts- und Polymerisationsverläufe. Um dieses Phänomen ausschließen zu können, wurde die Temperaturverteilung entlang der Prozessrichtung im 1000 mm langen und 650 mm breiten Plattenwerkzeug erfasst und bewertet. Insgesamt wurden über

den Querschnitt 18 Thermoelemente eingebracht, 13 davon waren gemäß Abbildung 4.3 in der mittleren Lage vernäht. Das  $T(t)$ -Signal wurde im Verarbeitungsprozess alle 125 ms erfasst. Über den Interpolationsalgorithmus Renka-Cline von OriginLab® und die Ortsvariable (Position Thermoelement in mm) wurde die für Abbildung 4.4 zugrunde liegende Matrix interpoliert.

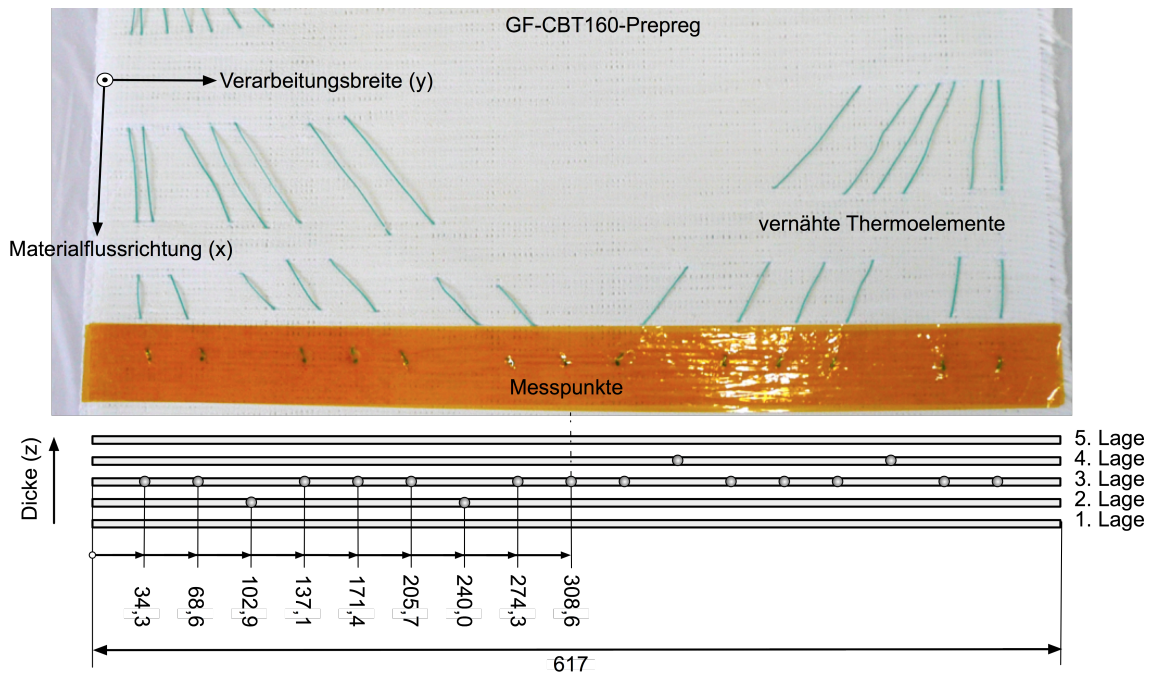


Abbildung 4.3: Position der Thermoelemente

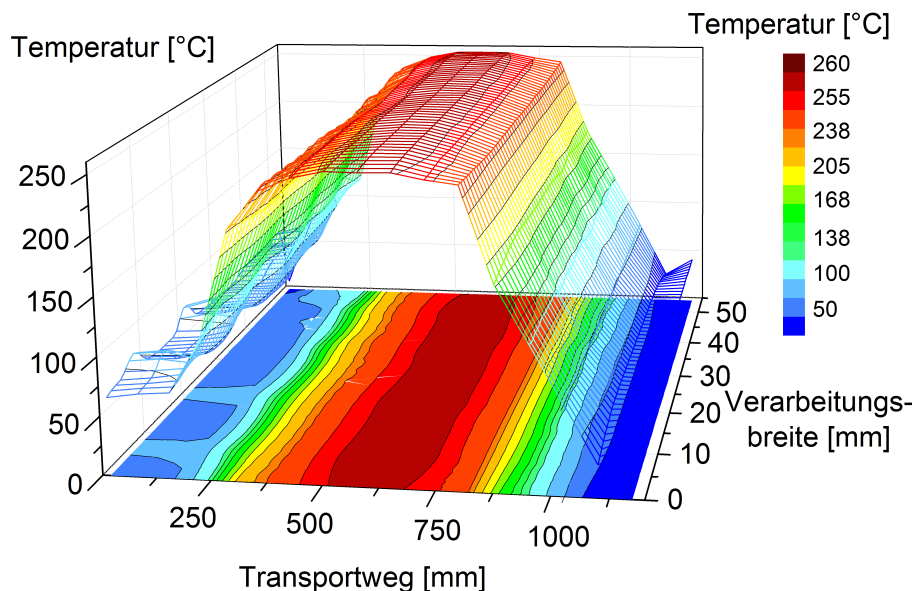


Abbildung 4.4: 3-d Temperaturverteilung im ebenen Plattenwerkzeug der IHP

Die orts aufgelöste Analyse der Temperaturverläufe ergibt dabei folgendes deskriptives Resultat.

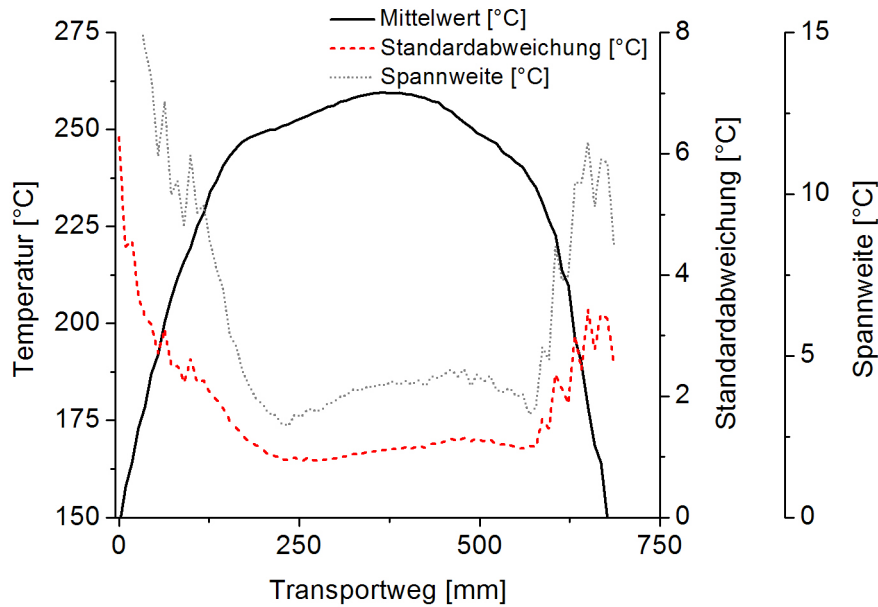


Abbildung 4.5: Analyse der Temperaturverteilung (IHP)

Die Analyse umfasst Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von CBT160. In der 100 mm langen Einlaufzone und beim Eintritt in die Kühlzone liegt die Spannweite der insgesamt 18 integrierten Thermoelemente oberhalb von 10 °C, die Standardabweichung zwischen 2-5 °C. In der Mitte des Plattenwerkzeugs und oberhalb von 225 °C ist die Temperaturverteilung sehr homogen. Spannweiten von < 5 °C und Standardabweichungen von < 2 °C sind exzellente Werte für eine fast 550 mm breite Messzone. Die parallel verlaufenden Isothermen in Abbildung 4.4 stützen dieses Ergebnis. Als Konsequenz der Temperatur-Zeit-Historien müssen keine orts aufgelösten Polymerisationsverläufe bzw. Viskositätsfunktionen b-Integrale berechnet werden. Weiterhin unterliegt die Präparation der Proben für Kapitel 4.1.3 keinen lokalen Einschränkungen.

Eine thermische Analyse wird den Untersuchungen in Kapitel 4.2 und 4.4 vorangestellt. CBT160 durchläuft während der Polymerisation eine Phasenänderung. Thermische Eigenschaften, wie spezifische Wärmekapazität und -leitfähigkeit sind somit instationäre Größen [120]. Darüber hinaus werden die Wärmeübergänge aufgrund der Luftverdrängung und unterschiedlichen Viskositäten stark variieren. Der Wärmetransport in z-Richtung wird nicht nur über Wärmeleitung, sondern auch über Fluidströmung stattfinden. Ob es dennoch für dünne planare Strukturen legitim ist, den klassischen Isolationswerkstoff PBT und CBT® unter gleichen Voraussetzungen zu betrachten, wird in einem rein phänomenologischen Experiment nachgegangen [98].

Hierfür werden PBT und CBT160-basierte Glasfasergelege bei gleichen Zieltemperaturen und Verarbeitungsgeschwindigkeiten hergestellt und die Daten der Thermoelemente verglichen. Sollten sich starke Temperaturdifferenzen über den Zeitverlauf einstellen, müsste die resultierende Wärmeleitfähigkeit in Dickenrichtung über einen differenziellen Ansatz modelliert werden [77].

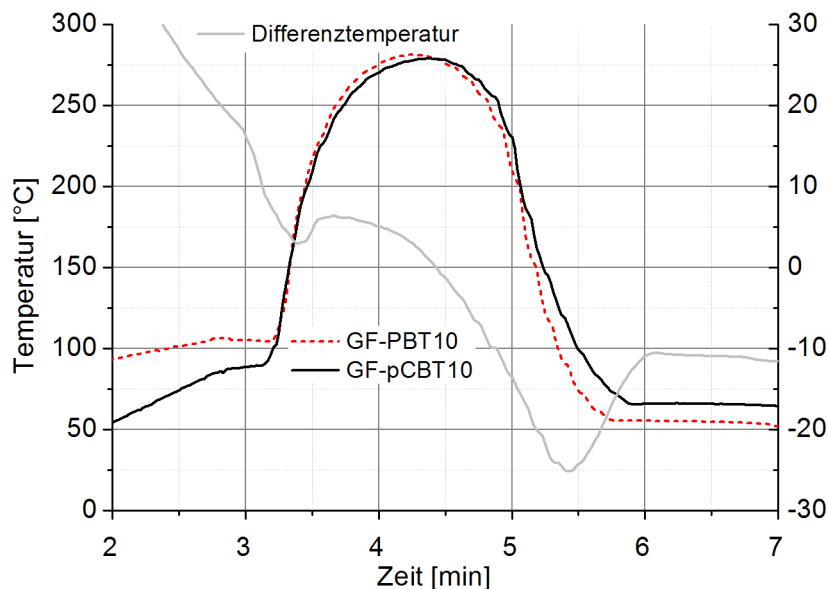


Abbildung 4.6: Analyse der Temperaturverteilung (IHP)

Abweichung bis ca. 3 min sind auf unterschiedliche Vortrocknungsmethoden für PBT und CBT160 zurückzuführen. Oberhalb des Schmelzpunktes von CBT160 ist der Temperaturverlauf nahezu identisch. Oberhalb des Schmelzpunktes von PBT ergeben sich Abweichungen von ca. 10 °C. Diese Abweichung begründet sich nicht ausschließlich im thermischen Eigenschaftsprofil des FKV, sondern können durch Variationen der Vorschubeinheit interpretiert werden. Der Soll-Wert des Vorschubs wurde auf 50 mm/Hub gesetzt, der mittlere Transportweg (Ist-Wert) lag bei 48,2 mm und die Standardabweichung bei 4,7 mm. Bei ca. 3,5 min konnte bei zwei Hüben für GF-pCBT Schlupf im Vorschub gemessen werden, der der Streckung des GF-pCBT-Signals entspricht. Das sequenziell erfasste Temperatur-Weg-Signal zeigt geringere Differenztemperaturen in der Heizzone. In der Kühlzone wurden für pCBT-Laminat 50 °C und für PBT-Laminat 60 °C programmiert und erreicht.

Als weiterer Indikator für den schnellen Wärmeeintrag in z-Richtung wurden für CBT160 die Signale zwischen den in Lage 2 und 4 außermittig eingebrachten Thermoelemente zu den jeweiligen Nachbarelementen verglichen. Es konnten keine si-

gnifikanten Temperaturunterschiede gefunden werden (Signifikanzniveau:  $\alpha_{\text{sig}} = 0,02$ ).

Als Fazit des Wärmeeintrags in Dickenrichtung für glasfaserverstärkte PBT- und pCBT-FKV bleibt festzuhalten, dass es keine signifikanten Zeitverzögerungen für das Temperatursignal für planare Platten mit einer Dicke von 2,5 mm gibt. Somit kann auf eine Modellierung der Wärmeleitung verzichtet werden.

#### 4.1.2 Versuchsdurchführung

Die Organobleche wurden aus GF-PBT-Prepregs und GF-CBT160 in der IHP unter Variation der Temperatur-Zeit-Profile und der Verarbeitungsgeschwindigkeit hergestellt. Für die Herstellung wurden 5 Lagen der in Kapitel 3.4 beschriebenen Glasfasergelege verwendet. Als Faserorientierung wurde der Biaxialgelegeaufbau  $[0^\circ/90^\circ +45^\circ/-45^\circ 0^\circ/90^\circ +45^\circ/-45^\circ 0^\circ/90^\circ]$  gewählt. Rechnerisch ergibt sich für diesen Aufbau eine Laminatdicke von 2,42 mm und ein Flächengewicht von 934,84 g/m<sup>2</sup>. Vor dem eigentlichen Herstellungsprozess wurden alle Prepregs anforderungsgerecht auf einen Wassergehalt von < 125 ppm getrocknet (vgl. Kapitel 3.1). Die Herstellung der glasfaserverstärkten Organobleche erfolgte mit den in Tabelle 4.1 dargestellten Parametereinstellungen. Obwohl nach der Herstellung die Matrix in beiden Fällen in Form von PBT vorliegt, werden zur Differenzierbarkeit die Akronyme GF-PBT- $v_{\text{IHP}}$  und GF-pCBT- $v_{\text{IHP}}$  eingeführt.

Tabelle 4.1: Prozessparametereinstellung der IHP (SPS)

		Druck [bar]	VP-HZ [°C]	HZ 1 [°C]	HZ 2 [°C]	HZ 3 [°C]	HZ 4 [°C]	KühlZ 1 [°C]	KühlZ 2 [°C]
Länge der Zone [mm]			300	125	125	325	125	150	150
Typ	$v_{\text{IHP}}$ [m/h]	PBT-Lamine							
PBT3	3	25	140	280	280	240	190	50	50
PBT10	10	25	140	280	280	280	230	50	50
PBT24	24	25	140	280	280	280	230	50	50
		pCBT-Lamine							
pCBT_iso	1,75	10	140	197	197	197	197	95	75
pCBT3	3	10	140	250	255	225	180	50	20
pCBT10	10	10	140	200	260	260	230	50	20
pCBT24	24	10	140	280	280	280	240	50	20
pCBT62	62	10	280	280	280	260	190	50	50

Zur kontinuierlichen Temperaturkontrolle im Prozessverlauf sind alle 500 mm Thermelemente ca. 69 mm vom Seitenrand des Prepregs in der mittleren Lage vernäht worden (vgl. Abbildung 4.3). Aus der Prozessparametereinstellung der SPS ergeben sich somit 5 charakteristische Temperaturprofile, die in Abbildung 4.7 für GF-PBT- und GF-pCBT-Lamine gegenüber gestellt werden. In 4 Prozessrouten wird oberhalb der Schmelztemperatur von PBT ( $T_{m,PBT} = 224^{\circ}\text{C}$ ) gearbeitet. Gemäß Abbildung 1.5 wurde auch, der aufgrund der Reaktionskinetik deutlich langsamere, isotherme Prozessverlauf nachgebildet (vgl. pCBT\_iso in Abbildung 4.7 und Abbildung 3.4). In der Detailzeichnung wird der modulierte Temperaturverlauf der IHP offengelegt. Er resultiert aus dem sequenziellen Schrittbetrieb. Als zusätzliche Trocknungsinstanz wurde die Vorpresse verwendet, ohne jedoch in direkten Presskontakt zu treten. Für die PBT-Lamine sind 3 Temperaturkurven gezeigt. Bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 3 m/h stellt sich eine vollständige Imprägnierung ein. Im Gegensatz ist die Mikroimprägnierung bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 24 m/h nur sehr ansatzweise abgeschlossen, so dass auf die Herstellung mit dem schnelleren Prozess PBT62 verzichtet wurde.

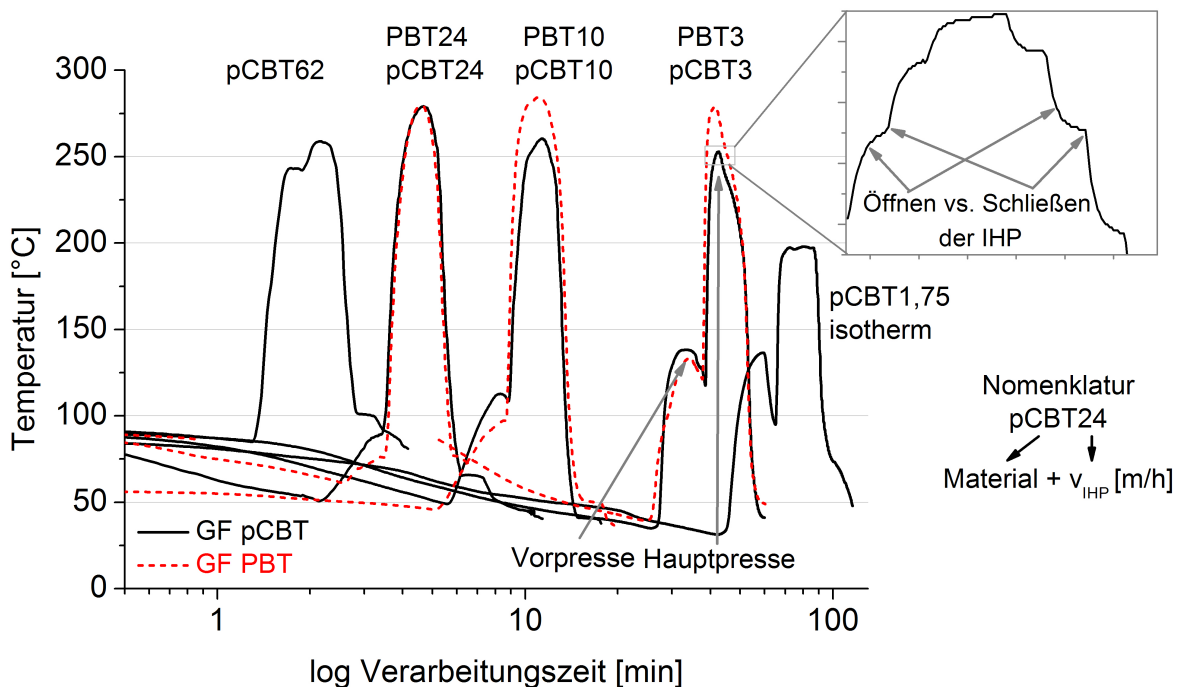


Abbildung 4.7: Temperaturverläufe während der Organoblechherstellung

Starke Viskositätsunterschiede von PBT und pCBT münden in einer unterschiedlichen Wahl des Verarbeitungsdrucks (vgl. Gleichung 2.21). Für CBT160 begründet sich dies in der interdependenten Zielbeziehung: Schnelle vertikale Imprägnierung

vs. seitlicher Matrixaustritt aufgrund der Kompaktierung. Bei zu geringem Druck würden die elastischen Rückstellkräfte der Verstärkungsfasern den gewünschten Faservolumenanteil nicht zulassen. Um abschätzen zu können, wie hoch die notwendigen Kräfte mindestens gewählt werden müssen, wurden Kompaktierungsversuche am Glasfasergelege durchgeführt. In einer Universalprüfmaschine wurde der verwendete Lagenaufbau in Form von kreisrunden Prüfkörpern mit einem Durchmesser von 100 mm weggeregelt auf die Faservolumenanteile  $\varphi_F$  von 50 % und 60 % mit der Schließgeschwindigkeit von 2 mm/min kompaktiert (vgl. Anhang Abbildung 8.3). Nach der Relaxation werden bei  $\varphi_{F,50\%}$  ca. 1,3 bar benötigt, für  $\varphi_{F,60\%}$  sind 6 bar auf die Textilien aufzubringen (vgl. Anhang Abbildung 8.3). Daher wurde für GF-pCBT-Lamine die minimale Presskraft der IHP von 10 bar gewählt. Für PBT-Lamine wurde die maximale Presskraft von 25 bar ausgeschöpft. Weiterführende Literatur zur Kompaktierung, Mehrfachkompaktierung, Relaxation und Interaktion von Kompaktierung und Permeabilität sind in [121-123] zu finden.

### 4.1.3 Analyse der Organobleche

Kapitel 4.1.3 umfasst die optische, chemische, thermische, mechanische und dynamische Analyse der Verbundmaterialien. Die Ergebnisse werden aus den Motivationsgründen der Arbeit heraus über der Verarbeitungsgeschwindigkeit aufgetragen (vgl. Kapitel 1.1). Diese Darstellungsform ermöglicht die Potenzialabschätzung des FKV bei unterschiedlich schnellen Verarbeitungszyklen.

#### 4.1.3.1 Optische Analyse

Die ersten Unterschiede fallen bereits beim Betrachten der Lamine auf. Abbildung 4.8 zeigt Aufnahmen der Organoblechunterseite, hergestellt mit minimaler und maximaler Verarbeitungsgeschwindigkeit. Es handelt sich um einseitig mit Matrix beaufschlagte Prepregs, die matrixreiche Seite wurde jeweils nach oben ausgerichtet. Dies führte zu einer guten Benetzung der Probenoberflächen.

Die Oberfläche der pCBT\_iso-Lamine weist zahlreiche Fehlstellen auf. Es sind Lufteinschlüsse, die bei der Herstellung nicht hinreichend verdrängt wurden. Dies hat im sehr langsamen, annähernd isotherm verlaufenden Prozess folgende Ursachen: In der Einlaufschräge der IHP wird das CBT160-Prepreg der Arbeitstemperatur, nicht aber dem Arbeitsdruck ausgesetzt. Die Anlagentemperatur beträgt dabei ca. 197 °C,

so dass die Matrix in den flüssigen Aggregatzustand übergeht, die Polymerisation startet und die Viskosität durchläuft ihr Minimum. Da sich das Laminat bei der gewählten Prozessgeschwindigkeit von 1,75 m/h für ca. 205 s im Bereich der Einlaufschräge befindet, ist die isotherme Polymerisation in die Festphase beim Verlassen schon zu ca. 62 % erfolgt (vgl. Abbildung 4.9). Dies bedeutet, dass der Druck von ca. 70 % der Werkzeugfläche auf schon energieelastischem Matrixmaterial im GF-Verbund abgebaut wird.

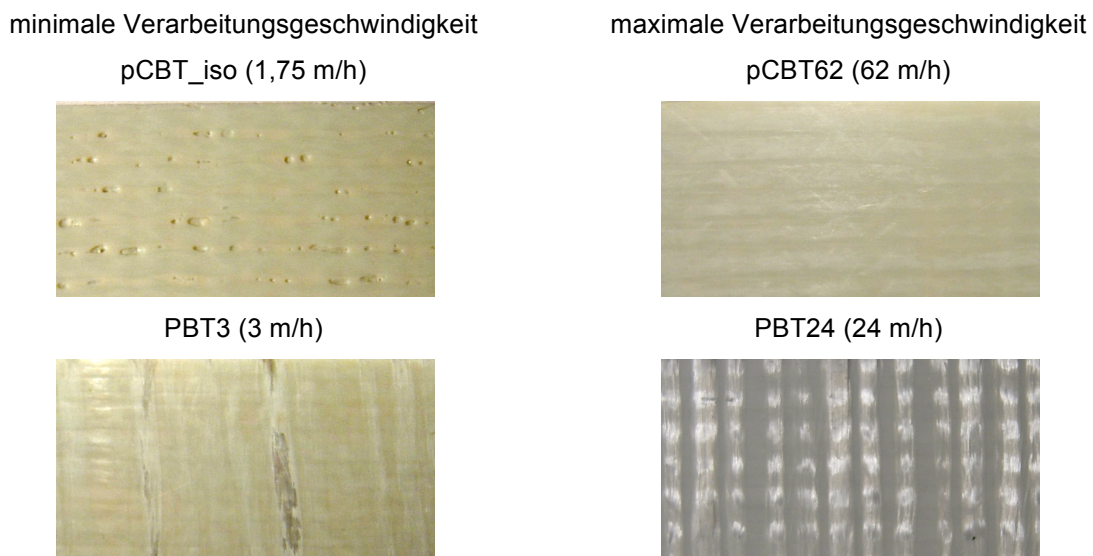


Abbildung 4.8: Unterseite der PBT- und pCBT-Lamine bei unterschiedlichen Verarbeitungsgeschwindigkeiten

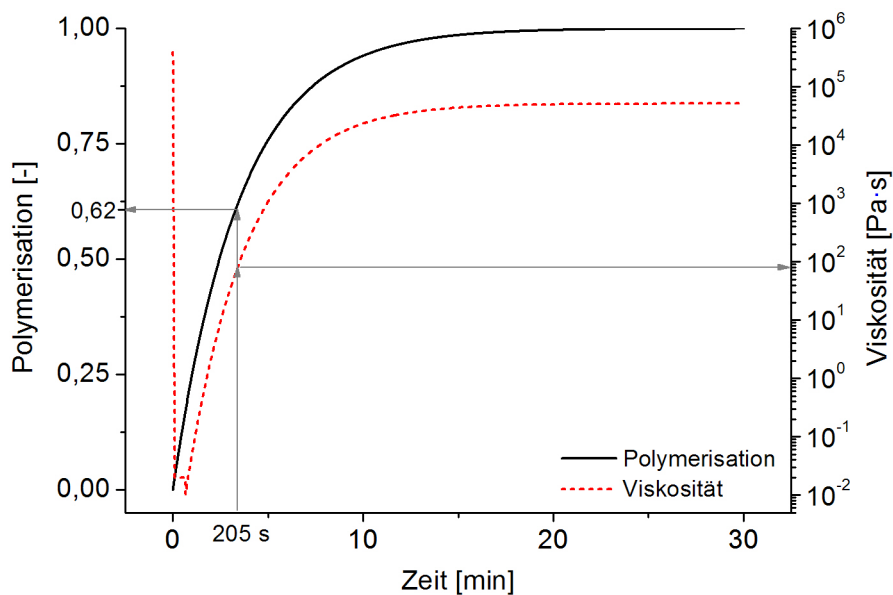


Abbildung 4.9: Berechnete isotherme Polymerisation bei 197 °C für pCBT\_iso

Alle PBT-Lamine weisen an der Unterseite lokale Bereiche mit nicht imprägnierten



Filamenten auf. Um die Qualität der Imprägnierung in Dickenrichtung zu prüfen, wurden Schliffbilder quer zur Materialflussrichtung erstellt. Bei Typ PBT3 sind auf der Unterseite vereinzelt unvollständig imprägnierte Filamente und lokale Fehlstellen in der Mikroimprägnierung zu erkennen. Bei GF-PBT24 treten an der Unterseite nicht benetzte Faserbündel in der 90°-Lage auf (vgl. Abbildung 4.10). Eine mangelhafte Durchtränkung der Faserbündel ist anhand der Lichtmikroskopiebilder auch im Laminat erkennbar. Defekte werden durch schwarz dargestellten Lufteinschlüsse offensichtlich, die auf eine unvollständige Mikroimprägnierung nach [72] hinweisen.

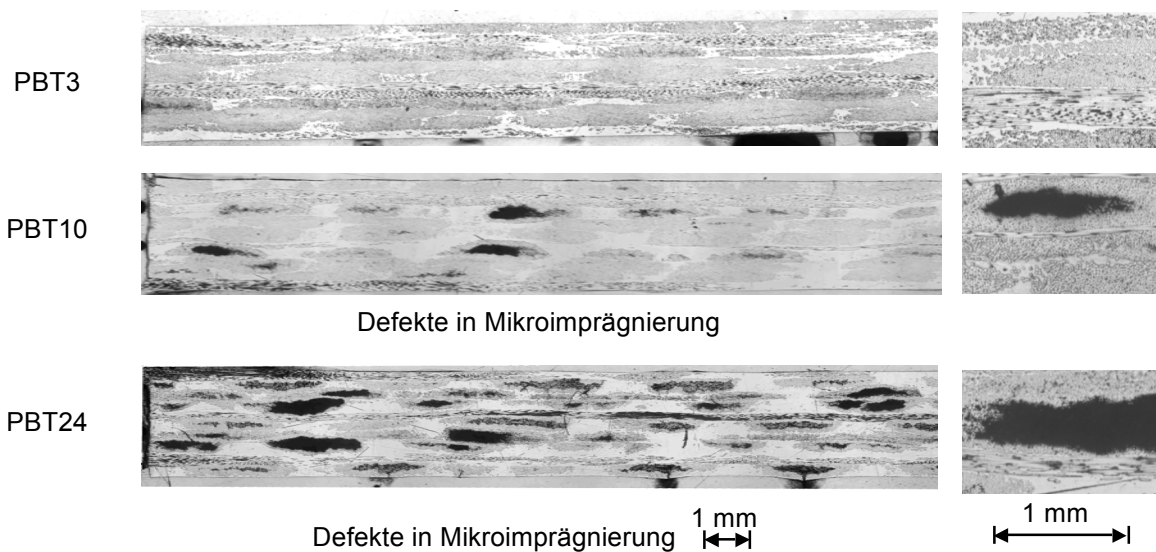


Abbildung 4.10: Schliffbilder PBT-Laminat (vgl. Tabelle 4.1)

Für den optischen Qualitätseindruck bleibt festzuhalten, dass für Verarbeitungsgeschwindigkeiten mit 3 m/h das klassische PBT-Laminat eine nahezu vollständige Makro- und Mikroimprägnierung der Verstärkungsphase erzielt. Die pigmentierten schwarzen Bereiche sind keine Imperfektionen der Imprägnierung, sondern spröde stirnseitige Glasfaserausbrüche, die nicht durch die Tiefenschärfe des Mikroskops herausgestellt werden können. PBT10- und PBT24-Laminat sind dagegen nicht vollständig imprägniert ( $D_{imp} < 1$ ). Analog zu den hier beschriebenen Oberflächendefekten weist pCBT\_iso auch im Inneren des Laminats ausgeprägte Lufteinschlüsse auf. Eine Erklärung über die oben aufgeworfene These zur vorzeitig abgeschlossene Reaktionskinetik und Chemorheologie kann auch hier als Begründung herangezogen werden. Alle weiteren pCBT-Schliffbilder zeigen vereinzelt Fehlstellen auf.



Abbildung 4.11: Schliffbilder pCBT-Lamine (vgl. Tabelle 4.1)

#### 4.1.3.2 Chemische Analyse

Mit der Modellierung aus Kapitel 3.3.2 kann das Polymerisationsverhalten berechnet werden. Ob sich eine unvollständig abgeschlossene Polymerisation oder Molekulargewichtsschwankungen auch auf die mechanischen Eigenschaften des FKV auswirken ist Gegenstand dieser Untersuchung. Grundlage sind die verschiedenen Prozessrouten und Temperaturführungen aus Tabelle 4.1. Der Nachweis erfolgt über eine GPC-Analyse, die die erzielten Polymerisationsgrade für pCBT und PBT sowie die Molekulargewichte nachweist.

Abbildung 4.12 zeigt in diesem Zusammenhang, dass mit CBT160 deutlich höhere Molekulargewichte erzielt werden können als mit PBT. Bis Verarbeitungsgeschwindigkeiten von  $< 34$  m/h werden Polymerisationsgrade von  $> 0,95$  umgesetzt. Bei 62 m/h fällt der Polymerisationsgrad auf 0,83. 17 % des Polymers bestehen somit noch aus Restoligomeren und -monomeren. Die Ergebnisse der Polymerisationskinetik aus Kapitel 3.3 bestätigen die Vermutung, dass bei einer Geschwindigkeit von 62 m/h Energie und Zeit nicht für die vollständige Polymerisation ausreichen. Die Werte für pCBT\_iso finden sich aufgrund der langsamsten Verarbeitungsgeschwindigkeiten

von  $v_{IHP} = 1,75$  m/h immer als ersten Wert auf der Abszisse. Höchste Molekulargewichte werden für pCBT\_iso gemessen. Eine längere Verweilzeit und geringere Verarbeitungstemperaturen schaffen ein Milieu, das ideale Voraussetzungen für die Ausformung der entropiegetriebenen Kovalentbindung gewährleistet [17]. Durch die geringere thermische Belastung setzt keine Polymerdegradierung ein. In GPC-Analysen und dielektrischen Untersuchungen konnte eine Polymerdegradierung bei hohen Temperaturen und Verweilzeiten nachgewiesen werden. Hierbei ist für die Serienfertigung darauf zu achten, dass diese Vorteile durch eine extrem langsame Verarbeitungsgeschwindigkeit für pCBT\_iso erkauft werden ( $v_{IHP} = 1,75$  m/h). Für alle pCBT-Proben lag der Dispersionsindex<sup>1</sup> als Indikator der Molekulargewichtsverteilung zwischen 2 und 2,5. Das klassische Thermoplast PBT weist Restmonomergehalte von 2-3 % auf. Die Molekulargewichte liegen mit ca. 80.000 g/mol im Vergleich zu pCBT auf einem ca. 50 % niedrigeren Niveau.

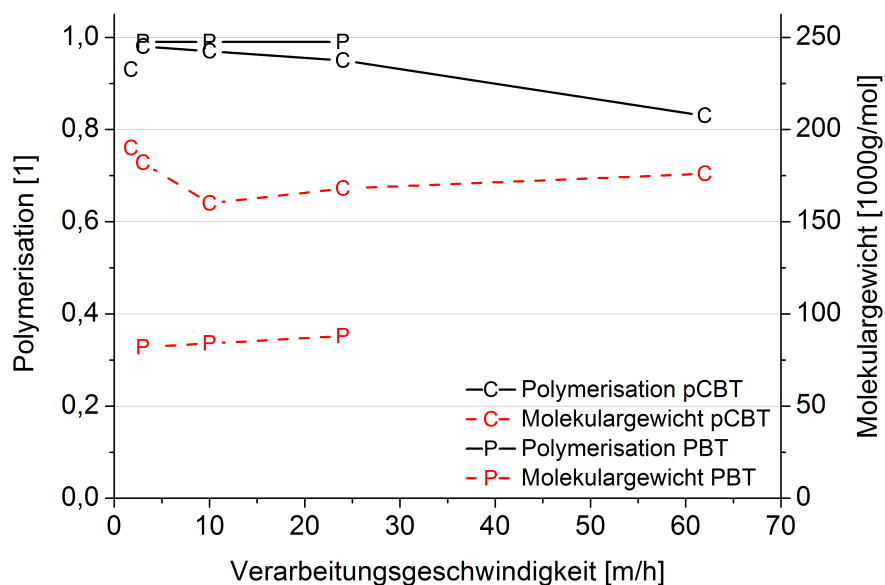


Abbildung 4.12: Molekulargewicht und Polymerisation bei unterschiedlichen Verarbeitungsgeschwindigkeiten (vgl. Tabelle 4.1)

Ob der Restoligomergehalt als Engpassfaktor in die Prozessentwicklung integriert werden muss, wurde über Auslagerungsversuche bestimmt<sup>2</sup>. Sollten sich Restoligomere über Wasser aus pCBT auslösen lassen, würde dies zur Kontamination der Umwelt, bzw. zur Reduktion der Eigenschaften im FKV über der Zeitdimension führen.

<sup>1</sup> Der Dispersionsindex ist der Quotient aus Gewichtsmittelwert des Molekulargewichtes ( $M_w$ ) und Zahlenmittelwert des Molekulargewichtes ( $M_n$ )

<sup>2</sup> Auslagerungsversuche wurden bei Cyclics Europe GmbH durchgeführt.

Bei isothermen 170 °C wurden pCBT-Proben unvollständig und bei 190 °C vollständig polymerisiert. Bei den im Mittel zu 0,85 ( $T_{\text{iso}} = 170 \text{ °C}$ ) umgewandelten Proben konnte im Auslagerungsmedium Wasser, bei Raumtemperatur (25 °C) und Rührzeiten von 1 h bis 5 Tagen, 4-9 Gew.-% Oligomer im Vergleich zur Einwaage nachgewiesen werden. Für die zu 0,96-polymerisierten Proben ( $T_{\text{iso}} = 190 \text{ °C}$ ) ließen sich im Auslagerungsmedium hingegen nur 0,2 Gew.-% Oligomere detektieren. Das Extraktionsverhalten der Oligomere für nicht vollständig abgeschlossene Polymerisation für pCBT ist somit bestätigt. Bei der Verarbeitung von CBT160 ist darauf zu achten, dass die Polymerisation zu  $> 0,95$  vollzogen wird.

#### 4.1.3.3 Thermische Analyse

Das Kristallisationsverhalten und die morphologische Struktur von CBT<sup>®</sup> und PBT unter isothermen und nicht-isothermen Verarbeitungsbedingungen wird in aktuellen Forschungsarbeiten [69,105,124-126] untersucht. Die Modellierung der Kristallisationskinetik für PBT und pCBT wird in [69] ausführlich beschrieben, die komplexe morphologische Struktur wird bei *Parton* [17] aufbereitet. Für diese Arbeit ist lediglich der Kristallisationsgrad  $\chi_c$  von Bedeutung, da er in Kapitel 4.1.3.5 dem Energieabsorptionsverhalten der FKV differenziert zugeordnet werden soll.

Die Kristallinität wurde mit der Differenzkalorimetrie (DSC) und den daraus resultierenden Thermogrammen gemessen (vgl. Abbildung 3.8). Der Wärmestrom der getrockneten Proben wurde auf einer DSC-821 von Mettler Toledo bei Heiz- und Kühlraten von 10 °K/min in Stickstoffatmosphäre im Zyklus 25 °C bis 260 °C bestimmt. Über die Integration des Wärmestroms über dem endothermen Peak wurde die Kristallisationswärme  $\Delta H_m$  bestimmt. Der Kristallisationsgrad berechnet sich nach:

$$\chi_c = \left( \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} \right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

Für 100 % kristallines PBT ( $\Delta H_{100}$ ) werden in der Literatur mehrere Werte diskutiert. *Yokouchin et. al.* bestimmen 85,7 J/g [127]. *Ishak et. al.* nutzen Materialdatenbanken mit 145 J/g, *Vendramini et. al.* rechnen mit den Werten von *Nitzsche* für  $\alpha$ -Kristallitbereiche 142 J/g und  $\beta$ -Kristallitbereiche mit 134 J/g [120,128-130]. Aufgrund der markanten Unterschiede werden in Tabelle 4.2 für mehrere Ausgangswerte von  $\Delta H_{100}$  unterschiedliche Kristallinitäten angegeben. Um den gewichtsbezoge-

nen Matrixanteil zu quantifizieren, wurden die DSC-Proben ( $n = 3$ ) im Anschluss in der Thermogravimetrie (TG) untersucht. Unter Luft konnten gravimetrisch der Zersetzungsverlauf des Polymers und der Faseranteil detektiert werden. In Tabelle 4.2 sind die Kristallinitäten der pCBT- und PBT-Verbundmaterialien dargestellt.

Im Gegensatz zum RTM-Verfahren von *Parton* werden im IHP-Prozess wesentlich geringere Kristallinitäten erzielt. Maßgeblich verantwortlich für amorphe oder teilkristalline Ausprägungen sind die Abkühlgeschwindigkeiten aus der Schmelze. Die hohe Modulation des Temperaturgradienten ist durch den Schrittbetrieb der IHP bedingt (vgl. Anhang Abbildung 8.6). Generell wird das Kunststoffverhalten mit zunehmendem Kristallinitätsgrad spröder. Ob sich dies auch auf die dynamischen Eigenschaften der FKV auswirkt, wird in Kapitel 4.1.3.5 aufbereitet.

Tabelle 4.2: Kristallisationsgrad von GF-PBT und GF-pCBT

	PBT3	PBT10	PBT24	pCBT _iso	pCBT3	pCBT10	pCBT24	pCBT62
$\chi_{C(\Delta H_{100}=85,7 \text{ J/g})}$ [%]	42,3	34,3	35,3	57,6	47,1	34,3	38,3	38,8
$\chi_{C(\Delta H_{100}=142 \text{ J/g})}$ [%]	25,7	20,9	21,5	35,4	28,6	20,8	23,3	23,6

Abkühlraten von bis zu 600 K/min könnten Kaltkristallisationseffekte auslösen. Um mögliche Rekristallisationsvorgänge offenzulegen, wurden ausgewählte Proben für 4 h bei 120 °C getempert und die Kristallinität erneut bestimmt. Alle Messungen lagen innerhalb +/- 1-2 % vom Ausgangswert.

#### 4.1.3.4 Mechanische Analyse

In Tabelle 4.3 sind die volumetrischen und gravimetrischen Eigenschaften der Prüflplatten zusammengefasst. Dem Anhang kann die Anordnung der Proben entnommen werden (vgl. Anhang Abbildung 8.4).

Über alle Organobleche hinweg beträgt die Standardabweichung der Faservolumenanteile ( $\sigma_{\text{Stabw}}$ ) 1,4 %. Wenn pCBT\_iso als annähernd isothermer Verarbeitungsprozess aus der Kalkulation ausgeklammert wird, sogar nur 1,2 %. Aufgrund des annähernd identischen Faservolumenanteils ( $\varphi_F$ ) ist ein direkter Vergleich der mechanischen Eigenschaften zulässig (vgl. Anhang Methodik 8.1 und 8.2).

Tabelle 4.3: Volumetrische und gravimetrische Eigenschaften der GF-Prüfplatten

Polymer + v <sub>IHP</sub>		PBT3	PBT10	PBT24	pCBT <sub>iso</sub>	pCBT3	pCBT10	pCBT24	pCBT62
Breite [mm]	MW	250,37	250,17	250,23	249,93	250,07	251,17	250,33	249,93
	n = 3								
	$\sigma_{\text{Stabw}}$	1,19	0,47	0,25	0,47	1,12	1,32	0,61	0,23
Länge [mm]	MW	753,47	752,73	751,23	750,50	753,73	754,40	756,47	754,27
	n = 3								
	$\sigma_{\text{Stabw}}$	0,47	0,50	1,31	0,36	0,40	0,10	0,60	1,36
Dicke [mm]	MW	2,33	2,36	2,44	2,65	2,52	2,35	2,41	2,42
	n = 9								
	$\sigma_{\text{Stabw}}$	0,05	0,06	0,02	0,10	0,05	0,02	0,01	0,03
Gewicht [g]		864,8	859,2	866,5	901,6	902,5	865,2	887,0	882,2
$\varphi_F$ über Flächengewicht		51,79	52,16	51,37	48,29	48,56	50,20	50,57	50,40

#### 4.1.3.4.1 Zugeigenschaften

In idealisierter Betrachtung stellt sich durch die Zugprüfung ein einachsiger Spannungszustand ein. Die Ergebnisse sind stark faserdominiert. Hohe E-Moduli weisen auf eine parallele Faserausrichtung hin, hohe Festigkeiten sind ein Indikator, dass die Faser-Matrix-Interaktion in der Lage ist Spannungsspitzen umzuverteilen.

Die Zugprüfungen erfolgten nach DIN EN ISO 527 bei Raumtemperatur, mit 250 kN Kraftaufnehmern, einer Vorkraft von 10 N und der Prüfgeschwindigkeit 1 mm/min. Als Prüfkörper für nicht isotrope FKV wurden Schulterstäben mit einer parallelen Länge von 60 mm hergestellt und n = 5 geprüft. Zur Wegmessung wurden die Makrodehnungsaufnehmer mit der Messlänge 50 mm eingesetzt und das Zugmodul über die Sekante zwischen  $\varepsilon_{0,05\%}$  und  $\varepsilon_{0,25\%}$  gemessen.

Abbildung 4.13 stellt die Zugeigenschaften von GF-PBT und die von GF-pCBT gegenüber. GF-pCBT hat ein grundsätzlich höheres Eigenschaftsniveau im Vergleich zu PBT. Die bessere Faser-Matrix-Interaktion konnte in REM-Aufnahmen von Bruchbildern eindeutig beobachtet werden (Abbildung 4.20). Maximal werden für GF-pCBT 377 MPa bei 10 m/h und 378 MPa bei 24 m/h erzielt. Erst bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 62 m/h sinkt die Zugfestigkeit von GF-pCBT um ca. 15 %. Für GF-PBT zeigt sich ein stärkerer negativer Trend. Bei einer Geschwindigkeitssteigerung von 3 m/h auf 24 m/h sinkt die Zugfestigkeit um 15 %.

Aufgrund der Faserdominanz bei der Bestimmung des Zugmoduls haben sowohl GF-

PBT und GF-pCBT ähnliche Ausgangswerte. Die Kurvenverläufe gleichen denen der Zugfestigkeit. Über das Softwaretool LION wurde das theoretische Zugmodul von 19,4 GPa errechnet [131]. Abweichungen vom theoretischen Zugmodul der Lamiatheorie beruhen im Wesentlichen auf Faserondulation. GF-pCBT erzielt bei 10 m/h mit 18,8 GPa ca. 94 %, GF-PBT bei 3 m/h ca. 92 % des theoretischen Wertes. Beide FKV sind bei dieser Verarbeitungsgeschwindigkeiten und Temperaturführung vollständig imprägniert, die Fasern liegen gestreckt vor und somit finden sich Erklärungen für das hohe Zugmodulniveau.

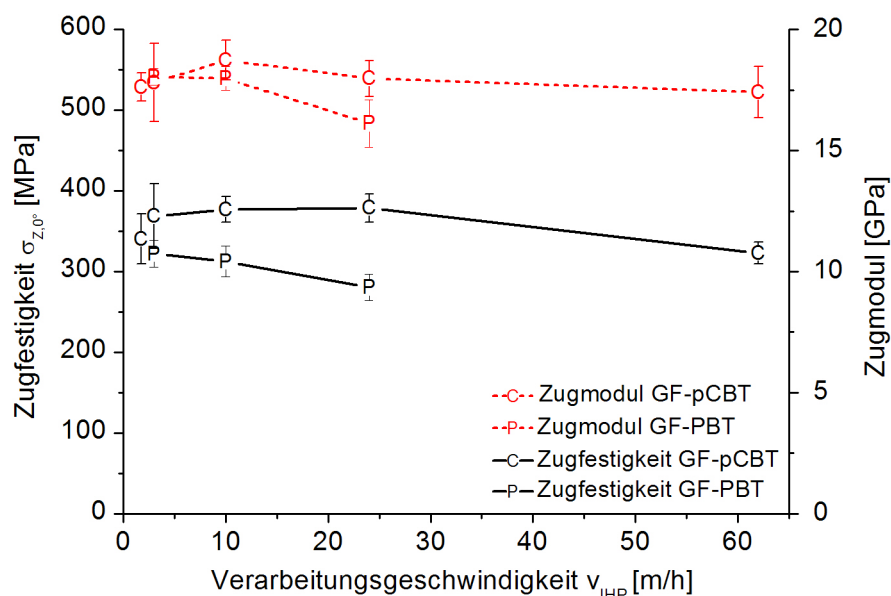


Abbildung 4.13: Gesamtüberblick Zugeigenschaften GF-PBT und GF-pCBT, geprüft in Materialflussrichtung (vgl. Tabelle 4.1)

Abbildung 4.13 zeigt die Ergebnisse der Zugeigenschaften, geprüft in Materialflussrichtung ( $0^\circ$ ). Werden Prüfkörper rechtwinklig zur Materialflussrichtung präpariert ( $90^\circ$ ), reduzieren sich die Zugeigenschaften um ca. 10-15 %. Optisch ist eine leichte Ondulation der  $90^\circ$ -Fasern erkennbar, die der parabolisch ausgebildeten Schmelzfront entgegen der Materialflussrichtung zugeordnet werden kann. In einer Analyse der Zugeigenschaften aufgetragen über den Matrixeigenschaften zeigt sich, dass für pCBT Polymerisationsgrade von  $> 0,95$  anzustreben sind. GF-PBT-Proben sind rechteckig eingefasst (vgl. Abbildung 4.14).

Die schlechteren Zugeigenschaften von GF-PBT beruhen auf der Faser-Matrix-Interaktion und einer Ondulation der Faser, hervorgerufen durch fließinduzierte Deformation aufgrund der deutlich höheren Schmelzviskosität von PBT. Sie begründen sich nicht über das Molekulargewicht oder Polymerisationsgrade. Für faserdominierte

Systeme ist der Stellenwert der mechanischen Matrixeigenschaften im FKV untergeordnet.

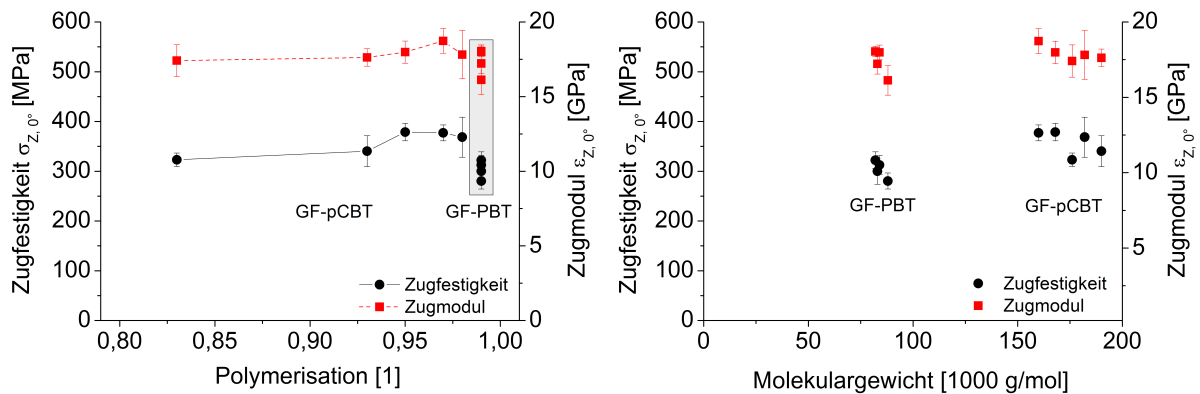


Abbildung 4.14: Einfluss der Polymerisation und des Molekulargewichts auf faserdominierte Zugeigenschaften (vgl. Tabelle 4.1)

#### 4.1.3.4.2 Scheinbare interlaminare Scherfestigkeit

ILSS-Werte sind Festigkeitskennwerte, die Rückschlüsse auf die Grenzflächeneigenschaften zwischen Faser und Matrix zulassen [42]. Die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 14130 bei Raumtemperatur, mit 5 kN Kraftaufnehmern, einer Vorkraft von 5 N, der Stützweite von 15 mm und der Prüfgeschwindigkeit 1 mm/min gemessen. Als Prüfkörper wurden flache, rechteckige Geometrien mit der Breite 12,5 mm und Länge 20 mm hergestellt und  $n = 5$  geprüft. Sie werden nach Gleichung 4.2 üblicherweise an unidirektionalen FKV ermittelt. Abweichend zur DIN wurde nicht mit unidirektionalem Laminataufbau gearbeitet.

$$ILSS = \frac{3 \cdot F_{\max}}{4 \cdot b \cdot h} \quad (4.2)$$

mit:

$F_{\max}$  = Maximalkraft

$b$  = Probenbreite

$h$  = Probenhöhe

Nach DIN muss der Nachweis des korrekten Schub- bzw. Scherversagens und nicht das Versagen durch Biegebeanspruchung erbracht werden. Hierfür müssten alle Proben im Anschluss an die Prüfung im  $\mu$ -Computertomograph oder einer anderen nicht-zerstörenden Prüfmethode analysiert werden, um das Schadensbild im Inneren der Probe zu analysieren. Auf diesen Aufwand wurde verzichtet. Im Durchschnitt liegen die  $ILSS_{0^\circ}$ -Werte von GF-pCBT um 57 % höher als die Referenzlaminare von



GF-PBT (vgl. Abbildung 4.15). Ein eindeutiger Nachweis für die überlegene Faser-Matrix-Anbindung von pCBT. Im Anhang befinden sich die Ergebnisse einer 3-Punkt-Biegeprüfung am selben Laminataufbau. Die Kurvenverläufe bekräftigen diese Aussage (vgl. Abbildung 8.5).

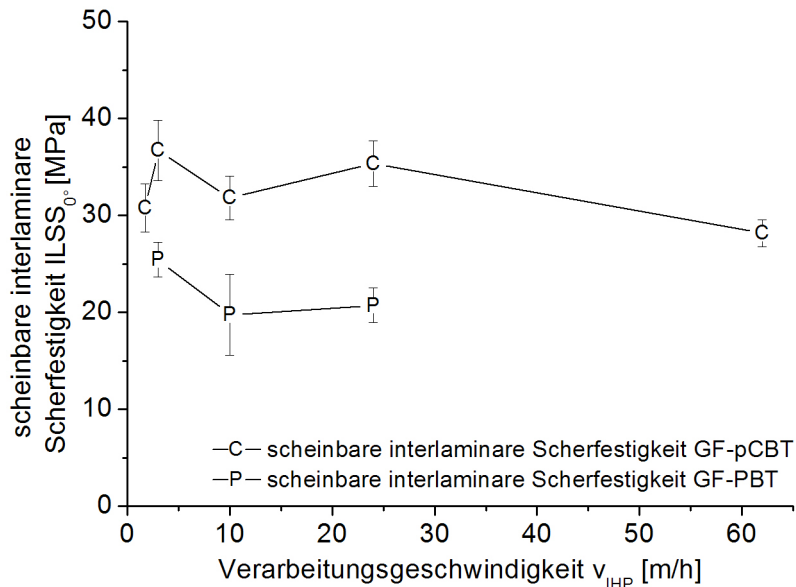


Abbildung 4.15:  $ILSS_0$ -Werte am Biaxialgelegeaufbau  $[0^\circ/90^\circ +45^\circ/-45^\circ 0^\circ/90^\circ +45^\circ/-45^\circ 0^\circ/90^\circ]$ .

Als Fazit für die Zug- und Biegeeigenschaften von GF-PBT und GF-pCBT lässt sich festhalten: GF-pCBT weist im Vergleich zu GF-PBT in allen Versuchen die besseren mechanischen Kennwerte über ein breiteres Verarbeitungsfenster auf. Ursächlich begründet sich dieses Resultat in der besseren Imprägnierung und Faser-Matrix-Anbindung.

#### 4.1.3.5 Energieabsorption

Um die Fähigkeit des FKV, Energie absorbieren zu können, nachzuweisen, wurden ein instrumentierter Durchstoßversuch und ein Kerbschlagversuch durchgeführt. Die energetische Auswertung erfolgt flächenmäßig im Kraft-Weg-Verlauf. Zwei Szenarien werden dabei verfolgt. Zum einen die Auswertung bis zum Kraftmaximum  $E_{peak}$  und zum anderen die Gesamtenergiebilanz  $E_{total}$  (vgl. Anhang Abbildung 8.7).  $E_{peak}$  ist ein Indikator für die Faser-Matrix-Anbindung bis es zum Faserbruch oder Faserauszug kommt.  $E_{total}$  spiegelt das gesamte Absorptionsvermögen des FKV wieder. In Tabelle 4.4 sind die Prüfbedingungen der instrumentierten Durchstoßversuche

(IFWI)<sup>1</sup> zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Instrumentierte Durchstoßversuche (DIN-EN-ISO 6603-2)

Hersteller	Ceast	Typ	Dartvis
Datenerfassungs- und Auswertesoftware (Ceast)	DAS 8000	Testgeschwindigkeit	4 m/s
Taktfrequenz	500 kHz Messzeit: 10 ms	Nennkraft der Kraftmessdose	18,6 kN.
Masse des Fallbolzens	23,357 kg	Durchmesser des kreisförmigen Gegenlagers	40 mm
Durchmesser des hemisphärischen Fallbolzens	20 mm	Probenkörper	80 x 80 mm
Temperatur	RT	Stichprobengröße	n = 9
Anmerkung: Während der Durchstoßversuche reduzierte sich die Aufprallgeschwindigkeit von 4,0 m/s auf ca. 3,4 m/s (-15 %) zurück			

Im instrumentierten Durchstoßversuch werden die absorbierten Energien direkt angegeben, ohne sie auf die Querschnittsfläche umzurechnen. Die Schädigungsfläche ist deutlich größer als die Querschnittsfläche des Penetrationsbolzens und zudem durch lokalen Faserauszug kaum definierbar.

Tabelle 4.5 beinhaltet die Einstellung des Kerbschlagbiegeversuchs.

Tabelle 4.5: Kerbschlagbiegeversuch (DIN EN ISO 179)

Hersteller	Ceast	Typ	6545
Datenerfassungs- und Auswertesoftware	500 kHz	Testgeschwindigkeit	3,7 m/s
Pendelgewicht	2190 g	Nennkraft der Kraftmessdose	1,14 kN
Pendellänge	374 mm	Pendelkalibrierung	M 823
Auslenkung des Pendels	150°	Probenkörper	8 mm x Probenbreite gekerbt
Temperatur	RT	Stichprobengröße	n = 9
Anmerkung: Während der Durchstoßversuche reduzierte sich die Pendelgeschwindigkeit von 3,7 m/s auf ca. 3,1 m/s (-16 %) für ausgewählte Proben			

Entgegen den Erwartungen aus Kapitel 2.6.3 bzw. der Arbeit von *Parton* [17,105] variiert das Energieabsorptionsvermögen über unterschiedlichen Prozessbedingungen nicht dramatisch. Mit zunehmender Verarbeitungsgeschwindigkeit steigen sowohl Heiz- als auch Kühlraten (vgl. Anhang Abbildung 8.6). Trotz unterschiedlicher morphologischer und chemischer Polymerstrukturen weisen die dynamischen Kennwerte ein eher neutrales Verhalten gegenüber unterschiedlichen T(t)-Verläufen auf (vgl.

<sup>1</sup> IFWI = engl. intrumented falling weight impact

Abbildung 4.16, Abbildung 4.17, Abbildung 4.20, Kapitel 4.1.3.2). Selbst das spröde und hoch kristalline Material GF-pCBT\_iso, hergestellt mit  $v_{IHP} = 1,75$  m/h, weist für  $E_{k,peak}$  nur einen leichten Eigenschaftsabfall auf (vgl. Tabelle 4.2). Für hohe Faservolumenanteile mit endlosfaserverstärkten FKV aus CBT160 ist die Faser-Matrix-Anbindung der kritische Faktor, nicht der mehrachsige Spannungszustand in der Polymerschicht.

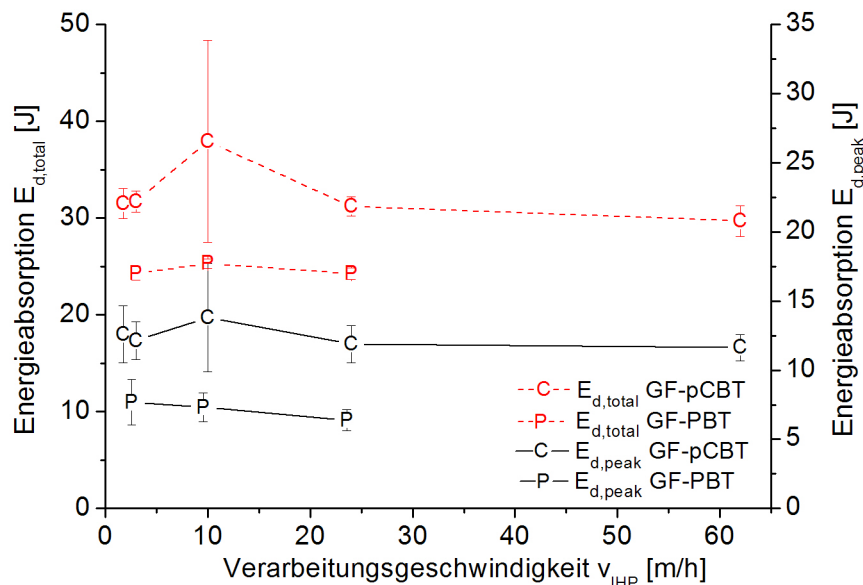


Abbildung 4.16: Energieabsorption von GF-PBT und GF-pCBT (IFWI) (vgl. Tabelle 4.1)

Aus der guten Faser-Matrix-Anbindung resultieren auch die Unterschiede zwischen GF-pCBT und GF-PBT (vgl. Abbildung 4.15 und Abbildung 4.20). Im Mittel erreicht GF-PBT im IFWI-Test für  $E_{d,peak}$  ca. 60 %, für die Totalenergien ca. 73 % der GF-pCBT-Werte. Die Ergebnisse des Kerbschlagbiegeversuches aus Abbildung 4.17 lassen weitere Rückschlüsse für GF-PBT zu. In diesem Versuch wird die Energieabsorption querschnittsflächenbezogen dargestellt. Bis zum Kraftmaximum - an dieser Stelle versagt die Faser-Matrix-Anbindung - kann Kraft von der Matrix in die Faser eingeleitet werden. Im Umkehrschluss ist dieser Wert ein Indiz für die Qualität der Anbindung.  $E_{k,peak}$  fällt für GF-PBT bei Erhöhung von  $v_{IHP} = 3$  m/h auf 24 m/h um 2/3 auf  $20,1$  kJ/m<sup>2</sup>. Das gesamte Flächenintegral von  $E_{k,total}$  verhält sich dagegen invers. An dieser Stelle tritt ein Effekt auf, der als Faserauszug gedeutet werden kann und über REM-Aufnahmen belegt ist. Insgesamt wird durch das Ausgleiten der Fasern um die Bruchfläche herum mehr Energie absorbiert, der Kennwert hingegen wird

nicht auf die Schädigungsfläche, sondern den Querschnitt bezogen<sup>1</sup>.

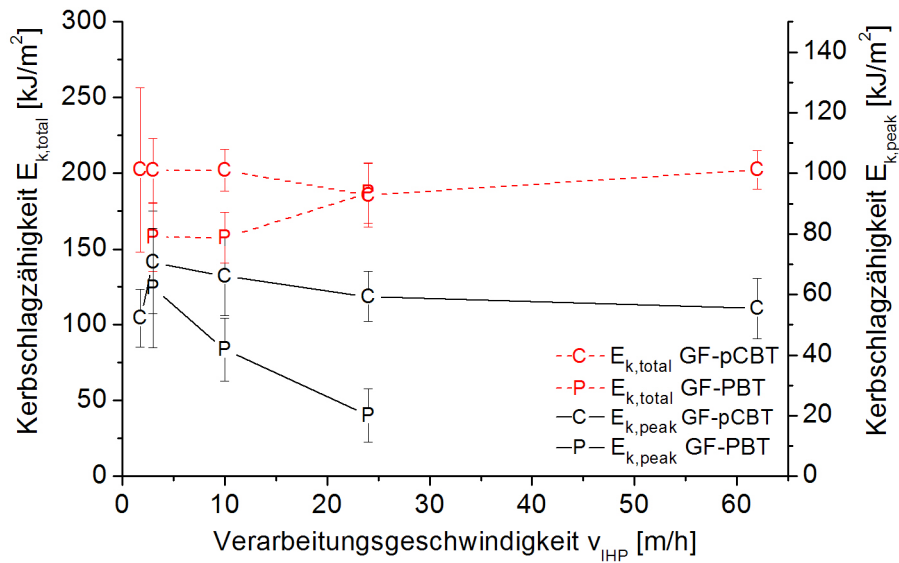


Abbildung 4.17: Energieabsorption von GF-PBT und GF-pCBT (Kerbschlagbiegung) (vgl. Tabelle 4.1)

In Abbildung 4.20 sind ausgewählte Bruchbilder des Kerbschlagbiegeversuchs gelistet. Links wird in Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops die Anbindung eines Glasfilaments zur Matrix fokussiert, die rechten Bilder geben einen Überblick über die Bruchfläche.

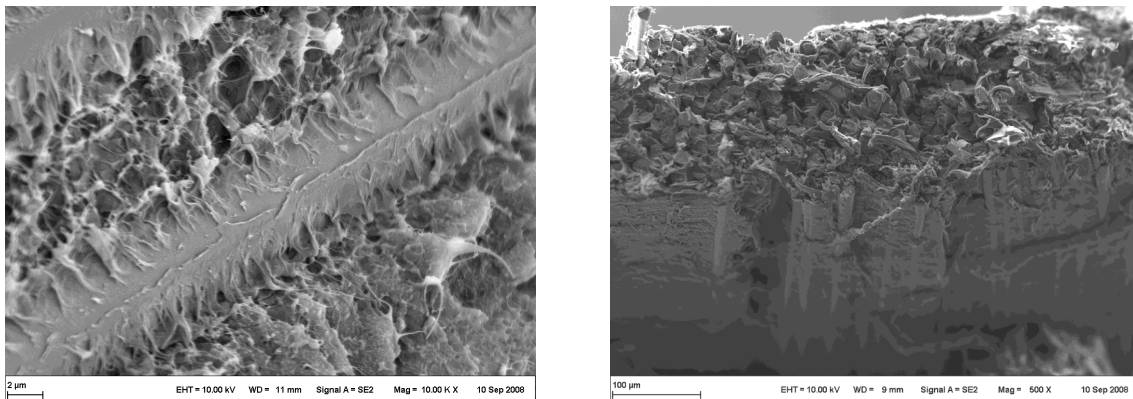


Abbildung 4.18: Faser-Matrix-Anbindung und Bruchbilder von GF-pCBT\_iso

<sup>1</sup> Für Anwender wird an dieser Stelle die Frage aufgeworfen, ob eine schlechte Imprägnierung für hoch dynamisch belastete Bauteile von Vorteil sein kann.

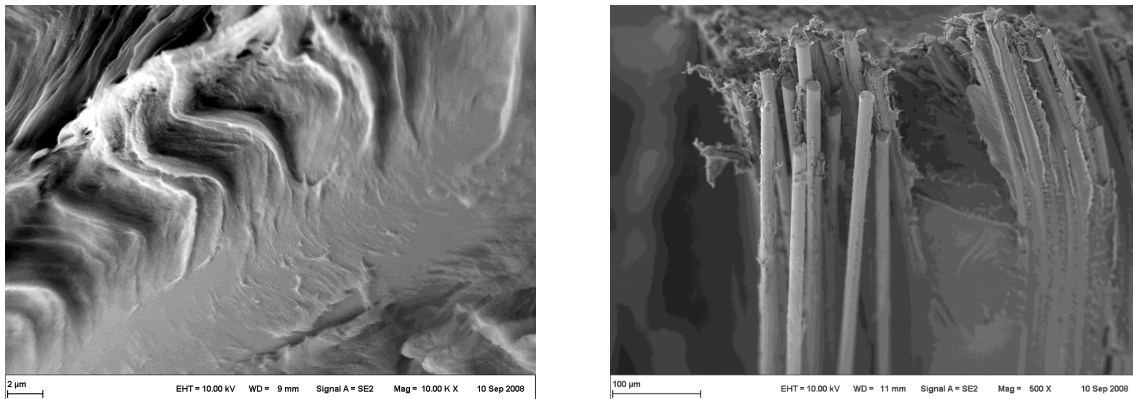


Abbildung 4.19: Faser-Matrix-Anbindung und Bruchbilder von GF-pCBT10

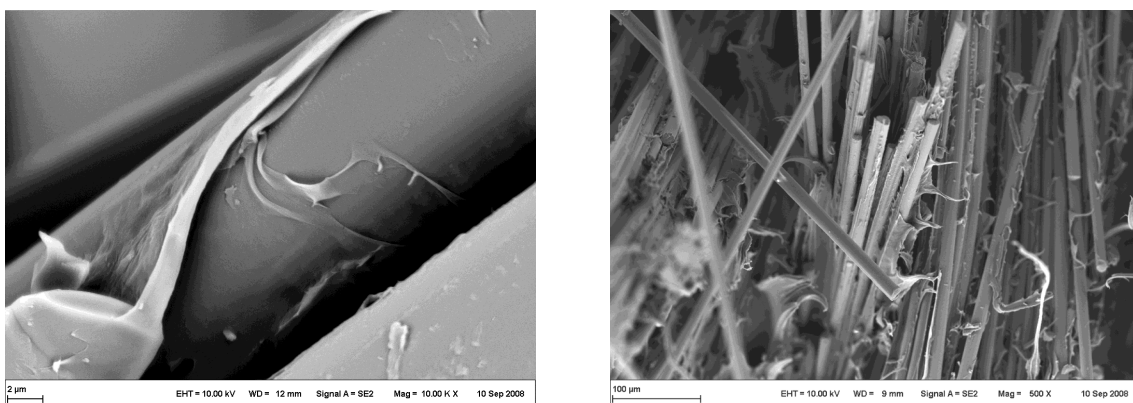


Abbildung 4.20: Faser-Matrix-Anbindung und Bruchbilder von GF-PBT10

Sowohl die Versuchsdurchführung aus Kapitel 4.1.2 als auch die Analyse der produzierten Organobleche aus Kapitel 4.1.3 zeigt das überdurchschnittliche Prozesspotenzial der IHP-Technologie für FKV i.V.m. CBT160 auf. Eine Kombination aus niederviskosem und sehr adhäsionsfähigem pCBT und Glasfasergelegen schneidet dabei sowohl in visuellen als auch in mechanischen Aspekten besser ab als der klassische FKV-Verbund GF-PBT. Eine Rückführung der Verbundeigenschaften auf die reinen Matrixeigenschaften ist nicht möglich, da derzeit keine Technologie in der Lage ist reine Matrixplatten mit gleichen Temperatur-Zeit-Profilen porenfrei zu fertigen.

## 4.2 Modellierung des IHP-Prozesses über dem dimensionslosen $b$ -Integral und B-Faktor

Um die Imprägnierleistung der kontinuierlichen Presstechnologie zu ermitteln, wird zuerst das  $b$ -Integral für das klassische technische Thermoplast PBT als energetische und zeitliche Bilanzierung im FKV berechnet. Über den Funktionen  $T(t)$ ,  $p(t)$ , die über eine Arrhenius-Beziehung berechnete Fluidität  $1/\eta(t)$  und die Rückkopplung

des Imprägnierungsgrades  $D_{imp}$  über Schliffbilder wird das Prozessfenster bestimmt (vgl. Gleichung 2.3, Kap. 2.5, 3.2.1 und 4.1.3.1). Im Anschluss werden die Ergebnisse auf das reaktive Thermoplast übertragen.

#### 4.2.1 Berechnung der Fluidität und B-Faktor für das Referenzmaterial GF-PBT

Die IHP arbeitet im Schrittbetrieb (Kap. 2.6.1). Die Funktion des Flächendrucks  $p(t)$  ist folglich nicht konstant und es liegen im Vergleich zur statischen Presstechnologie keine isobaren Prozessbedingungen vor (Abbildung 4.21).

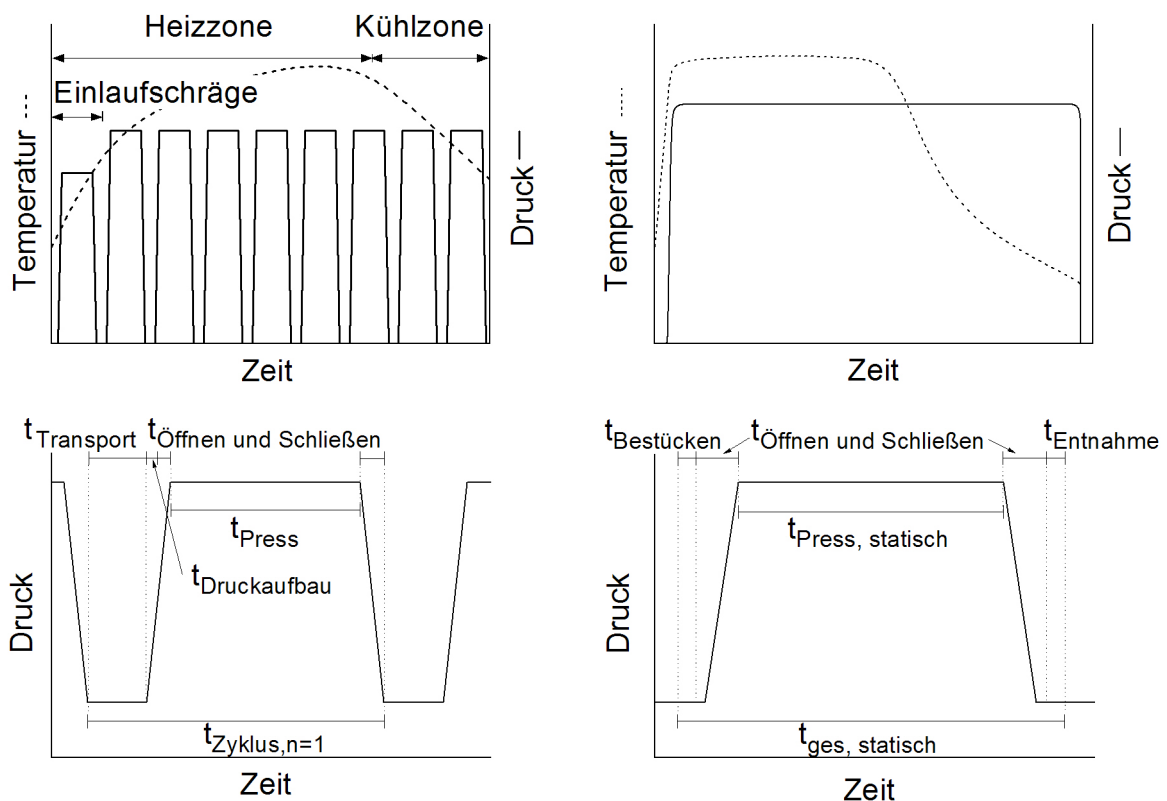


Abbildung 4.21: Schematischer Vergleich des Zeit-, Temperatur- und Druckverlaufs in der IHP (linke Seite) und im statischen Pressen (rechte Seite)

Ein Lösungsweg ist die Erweiterung des B-Faktors für nicht-isotherme Prozesse mit Gleichung 4.3.

$$B = b \cdot p(t)$$

$$B = \sum_{k=0}^n t_k \cdot \frac{1}{\eta(t)} \cdot p(t) \quad (4.3)$$

Für sehr geringe Fluiditätsschwankungen besteht eine weitere Strategie darin, eine Äquivalenzbeziehung zu finden. An dieser Stelle wird deshalb der Äquivalenzfaktor  $q_{äqui}$  eingeführt. Er transformiert den sequenziell anliegenden Druck der IHP ( $p_{IHP}$ ) in

einen äquivalenten anliegenden Druck ( $p_{IHP}^*$ ). Dieser wird als Äquivalenzdruck bezeichnet. Aufgrund der wiederkehrenden isobaren Druckzyklen können in einer guten Näherung die p-t-Integrale auf die Zeitdimension reduziert werden. Die „drucklosen“ Zeiten für Transport, zum Öffnen und Schließen der IHP und zum Druckaufbau sind in der IHP-SPS hinterlegt und werden zur Zykluszeit ins Verhältnis gesetzt (vgl. Abbildung 4.22 und Gleichung 4.7).

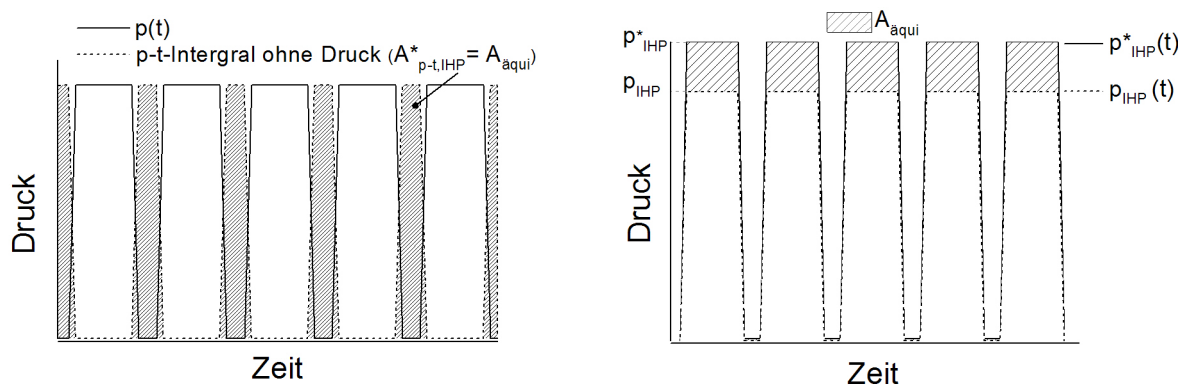


Abbildung 4.22: Bildliche Darstellung der Äquivalenzfläche

Mit diesen Annahmen und Vereinfachungen lässt sich der Äquivalenzdruck für isobare Prozessbedingungen in einer Bildung des Mittelwertes herleiten.

p-t-Diagramm

$$A_{p-t, \text{statisch}} = \int_{t_{\text{Start}}}^{t_{\text{Ende}}} p dt \quad \text{und} \quad A_{p-t, IHP} = \int_{t_{\text{Start}}}^{t_{\text{Ende}}} p dt \quad (4.4)$$

Äquivalenzbedingung

$$A_{p-t, \text{statisch}} = A_{p-t, IHP} + A_{p-t, IHP}^* \quad (4.5)$$

$$A_{p-t, IHP}^* = A_{äqui} = \frac{p_{IHP}^*}{n_{\text{Zyklen}} \cdot (t_{\text{Transport}} + 0,5 \cdot t_{\text{Druckaufbau}} + t_{\text{Öffnen und Schließen}})} \quad (4.6)$$

Mittelwertbildung

$$t_{\text{Zyklus}, n=1} \cdot p_{IHP, \text{Peak}} = \text{konst.} \quad (4.7)$$

$$q_{äqui} = \frac{t_{\text{Transport}} + 0,5 \cdot t_{\text{Druckaufbau}} + t_{\text{Öffnen und Schließen}}}{t_{\text{Zyklus}, n=1}}$$

$$\frac{p_{IHP}^*}{p_{IHP}} = 1 + q_{äqui}$$

$$p_{IHP} < p_{IHP}^* \approx p_{CS}$$

$$n_{\text{Zyklen}} = \frac{L_{\text{HZ}}}{\text{VS}} \quad (4.8)$$

$$t_{\text{Druckaufbau}} = \text{konst.} \approx 2 \text{ s}, \quad t_{\text{Transport}} = \text{konst.} \approx 0,4 \text{ s}, \quad t_{\text{Öffnen und Schließen}} = \text{konst.} \approx 0,5 \text{ s}$$

Der Äquivalenzfaktor ist bei konstanter Druckaufbauzeit ( $t_{\text{Druckaufbau}}$ ), Transportzeit ( $t_{\text{Transport}}$ ) sowie Öffnungs- und Schließzeit ( $t_{\text{Öffnen und Schließen}}$ ) abhängig von der gewählten Vorschublänge (VS).

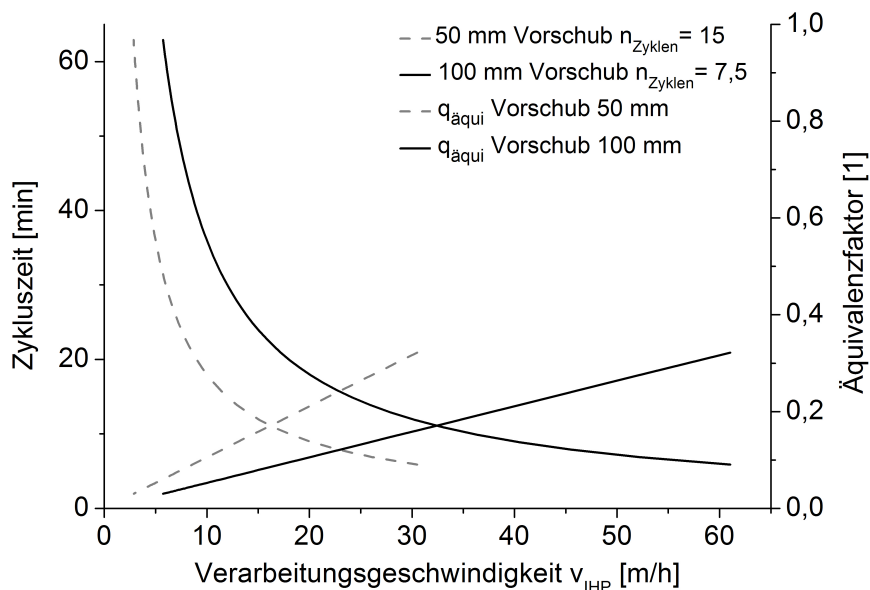


Abbildung 4.23: Verhalten des Äquivalenzfaktors

Dieser Zusammenhang begründet sich in der Anzahl an notwendigen Zyklen ( $n_{\text{Zyklen}}$ ), die zum Durchlauf der Heizzone ( $L_{\text{HZ}}$ ) benötigt werden. Mit einem Vorschub von 50 mm und einer minimal geforderten Presszeit ( $t_{\text{Press}}$ ) von 3 s ist die Grenzgeschwindigkeit bei 46 m/h erreicht. Wird die Vorschublänge bei gleichen Zeitvariablen verdoppelt (VS = 100 mm), erhöht sich die Verarbeitungsgeschwindigkeit auf den Maximalwert von 61 m/h. Bei beiden Höchstwerten erreicht der Äquivalenzfaktor 0,32, d.h. bei nur 68 % der Gesamtzykluszeit liegen annähernd isobare Bedingungen vor.

Mit den diskreten Temperaturprofilen aus Abbildung 4.7, der Fluiditätsberechnung aus Kapitel 3.2.1, dem Äquivalenzdruck und den funktionalen Zusammenhängen aus Kap. 2.5 kann die Fluiditätsfunktion bzw. der B-Faktor für die GF-PBT-Organobleche in den Summationsgrenzen  $t(T_m = 224,4 \text{ °C})$  und  $t(T_c = 191,7 \text{ °C})$  berechnet werden (vgl. Abbildung 4.24, Tabelle 4.1). Der Einfluss der Verarbeitungsgeschwindigkeit auf



den B-Faktor ist dominierend. Neben den einfachen proportionalen Zusammenhängen zwischen Geschwindigkeit und Zeit sind zwei weitere Effekte Auslöser für die hohe Geschwindigkeitsaffinität. Zum einen wird die Wärmeleitung in Dickenrichtung durch hohe Geschwindigkeiten negativ beeinflusst [77] und zum anderen wird der Einfluss des Äquivalenzfaktors größer. Für hohe Taktraten steigen die „drucklosen“ Zeiten überproportional an, weil die Öffnungs- und Schließgeschwindigkeiten der IHP konstant sind. Im Beispiel aus Abbildung 4.24 bis Abbildung 4.26 steigt  $q_{\text{äqui}}$  von 0,079 bei 3 m/h auf 0,27 bei 24 m/h.

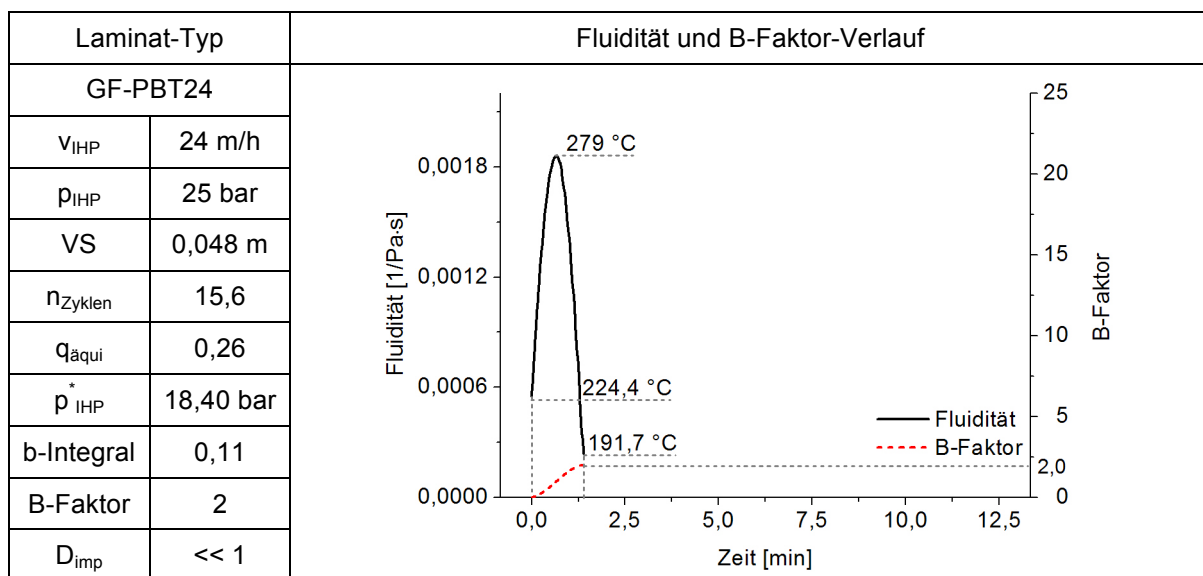


Abbildung 4.24: Fluidität und B-Faktor der GF-PBT24-Organobleche

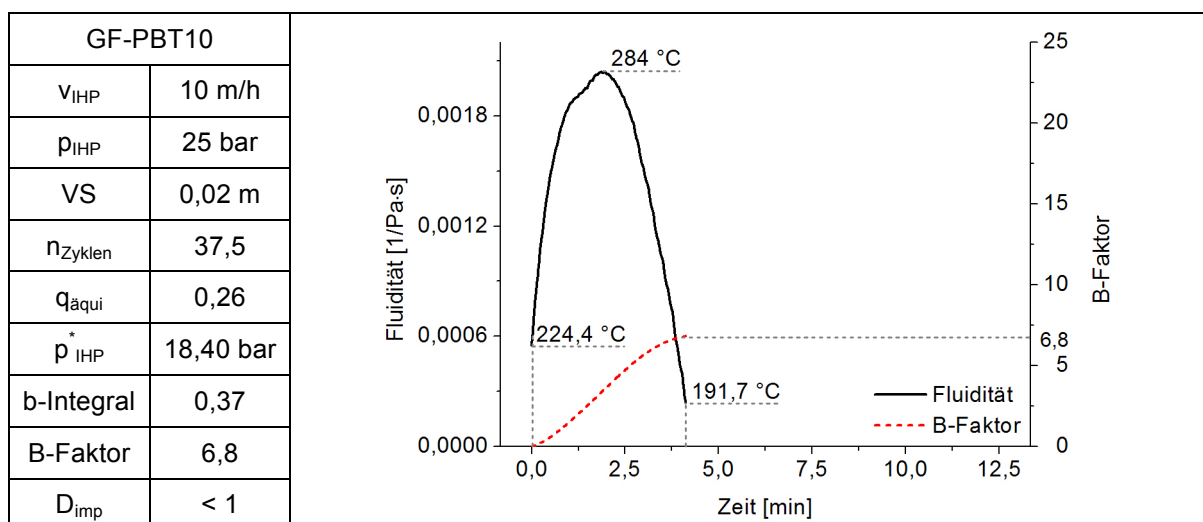


Abbildung 4.25: Fluidität und B-Faktor der GF-PBT10-Organobleche

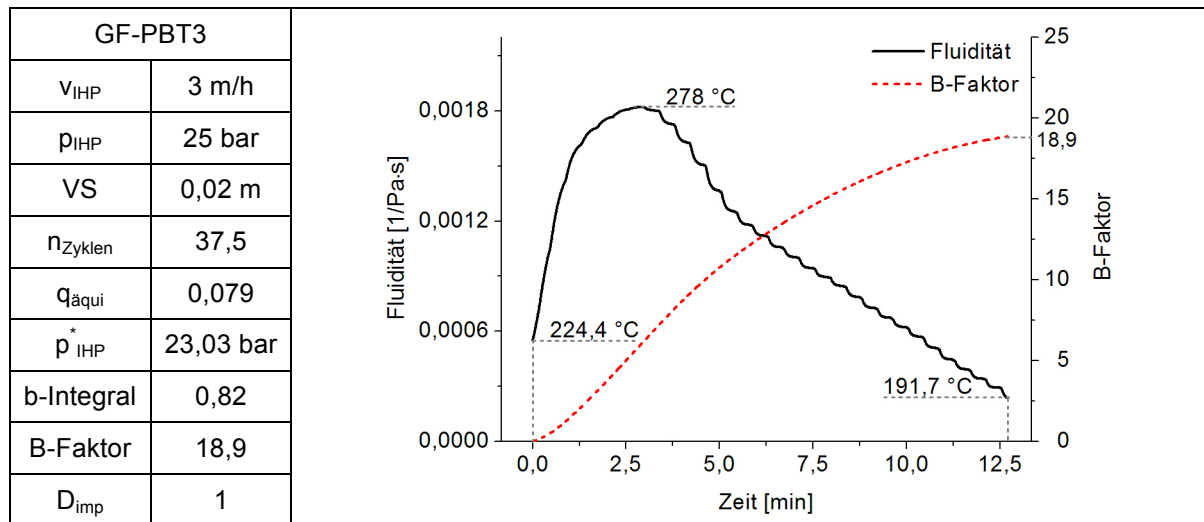


Abbildung 4.26: Fluidität und B-Faktor der GF-PBT3-Organobleche

Ziel der Versuche ist es, vollständig imprägnierte FKV mit geringem Fehlstellenanteil (vgl. Abbildung 4.10, Abbildung 4.11) herzustellen. Zur Leistungsbewertung müssen deshalb die Imprägnierungsgrade Berücksichtigung finden<sup>1</sup>. Diese Ausgangsbedingung wird unter Betrachtung von Abbildung 4.10 für einen B-Faktor von 18,9 bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 3 m/h erreicht. Folglich ist für jeden anderen Herstellungsprozess, der einen B-Faktor von mindestens gleicher Höhe aufweist, die Imprägnierung sichergestellt. Es schließt sich die Frage an, ob auch schnellere Verarbeitungsgeschwindigkeiten zwischen 3 - 10 m/h die Bedingung  $D_{imp} = 1$  erfüllen. Für die Modellierung des Imprägnierungsfortschritts wird ein funktionaler Zusammenhang zwischen der Dickenabnahme und dem B-Faktor nach Gleichung 2.17 gesucht. Da die Bestimmung der Dickenabnahme der Lamine während des Herstellungsprozesses nicht trivial ist, bietet sich als pragmatische Alternative die Herstellung unvollständig imprägnierter Lamine und deren anschließende Vermessung an [72].

Tabelle 4.6: Materialdaten zur Modellierung der Dickenabnahme von GF-PBT

	Prepreg	GF-PBT24	GF-PBT10	GF-PBT3
B-Faktor	0	2	6,8	18,9
Laminatdicke $H_i$ [mm]	4,6	2,44	2,36	2,33
Faservolumengehalt $\varphi_F$ [%]	theoretisch 50	51,79	52,16	51,37
Laminatenddicke $H_a$ [mm] für $D_{imp} = 1$	2,33	2,33	2,33	2,33
$H_i - H_a$ [mm]	2,27	0,11	0,03	0

Die Enddicke der GF-PBT-Lamine mit einem durchschnittlichen Faservolumenan-

<sup>1</sup> Eine zweite mögliche Argumentationsroute, „so gut wie notwendig“, abgeleitet aus anforderungsgeordneten Imprägnierungsgütern, z.B. für mechanischen Kennwerte, wird nicht verfolgt.

teil von 51,77 % beträgt 2,33 mm (vgl. Tabelle 4.6). Dieser Wert wurde experimentell mit einem B-Faktor von 18,9 verifiziert. Da der Verlauf der Exponentialgleichung lediglich durch den Parameter  $k$  beeinflusst wird, konnte Gleichung 4.1 trotz der geringen Anzahl an Messpunkten über einen exponentiellen Fit mit einem sehr guten korrigierten Determinationskoeffizient von 0,999 angenähert werden (vgl. Abbildung 4.27).

$$H_i - H_a = 2,67 \cdot \exp(-1,6259 \cdot B) \quad (4.1)$$

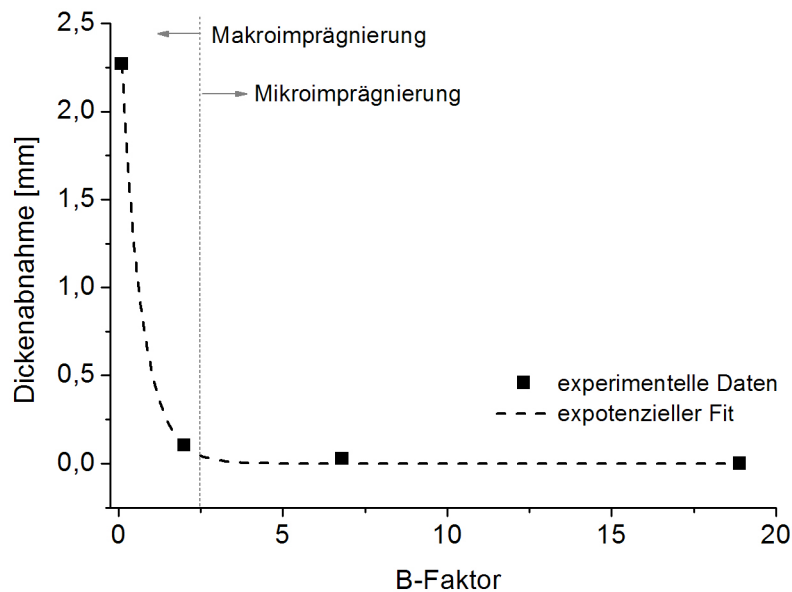


Abbildung 4.27: Modellierung des Imprägnierungs- und Konsolidierungsverhaltens der GF-PBT-Laminare.

Ab einem bestimmten B-Faktor (ca. 2,5) konvergiert die Funktion gegen 0. Da der Volumenstrom der Matrix im Gewebe in einer guten Annahme proportional zur 4. Potenz des Kapillarradius ist, muss bei linearer Dickenabnahme, d.h. linearem Volumenstrom, ein konstanter Kapillarradius vorliegen [72]. Dies ist nur der Fall, wenn die Makroimprägnierung vollständig abgeschlossen ist. Für B-Faktoren kleiner als 2,5 kann der Imprägnierungsfortschritt hinreichend genau anhand der Dickenabnahme verfolgt werden. Für größere Werte, bei ausschließlicher Mikroimprägnierung, sind dem Modell dagegen keine eindeutigen Aussagen mehr zu entnehmen. Für die weitere Arbeit wird mit dem experimentell gesicherten B-Faktor von 18,9 für eine vollständige Imprägnierung gerechnet.

### 4.3 Modellbildung zur kontinuierlichen Prozesstechnologie für reaktive Systeme

Ziel des Abschnitts ist es, die grundlegenden Limitationsbedingungen für die Verarbeitung von CBT160 im FKV zu modellieren und zu bestimmen. Abbildung 4.28 zeigt die wesentlichen Limitationsfunktionen auf. Dies sind zum einen die Imprägnierung über den B-Faktor und zum anderen die in-situ Polymerisation vom Oligomer zum Makromolekül pCBT.

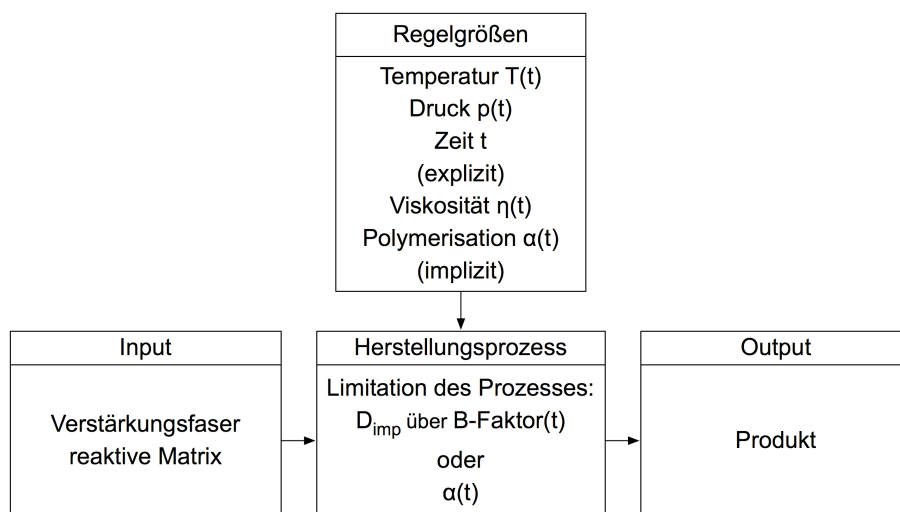


Abbildung 4.28: Modellbildung der Prozesstechnik für reaktive Systeme in der IHP

#### 4.3.1 Übertragung des B-Faktors vom klassischen PBT auf das reaktive Systeme CBT160

Mayer hat das b-Integral bei seiner Herleitung im Wesentlichen als matrixspezifische Größe klassifiziert, da die Ermittlung über deren Fluidität erfolgt. Bei der Analyse des Imprägnierungsvorgangs sind die Einflussgrößen transversale Permeabilität, Kapillarwirkung der Fasern und Permeabilitätsänderung durch fließinduzierte Deformation als signifikant für die Geschwindigkeit des Vorgangs identifiziert worden [72]. Folglich handelt es sich beim b-Integral um eine Prozesskonstante, die das Imprägnierungsverhalten eines spezifischen Textilaufbaus in Abhängigkeit von den Fluideigenschaften beschreibt. Es ist somit zulässig, einen ermittelten faserspezifischen B-Faktor auf Lamine mit anderen Matrixwerkstoffen zu übertragen.

Die Ermittlung des b-Integrals von GF-pCBT muss im Gegensatz zu den PBT-basierten Laminaten nach einem anderen Prinzip erfolgen. Es kann keine Berechnung der Viskosität in den Grenzen  $t_0(T_m)$  und  $t_n(T_c)$  über Gleichung 2.3 erfolgen, da

sich durch die Chemorheologie für reaktive Polymere deutlich mehr Einflussgrößen auf die Fluideigenschaften auswirken (vgl. Kapitel 2.4, 3.3). Für die Berechnung des b-Integrals ist als Kennwert ein Referenzprozess notwendig, bei dem die Bedingung  $D_{\text{imp}} = 1$  bei Prozessende erfüllt ist. Hier wird auf den Ergebnissen aus Kapitel 4.2 aufgebaut.

Die Vorgehensweise ist in Abbildung 4.29 als Struktogramm dargestellt.

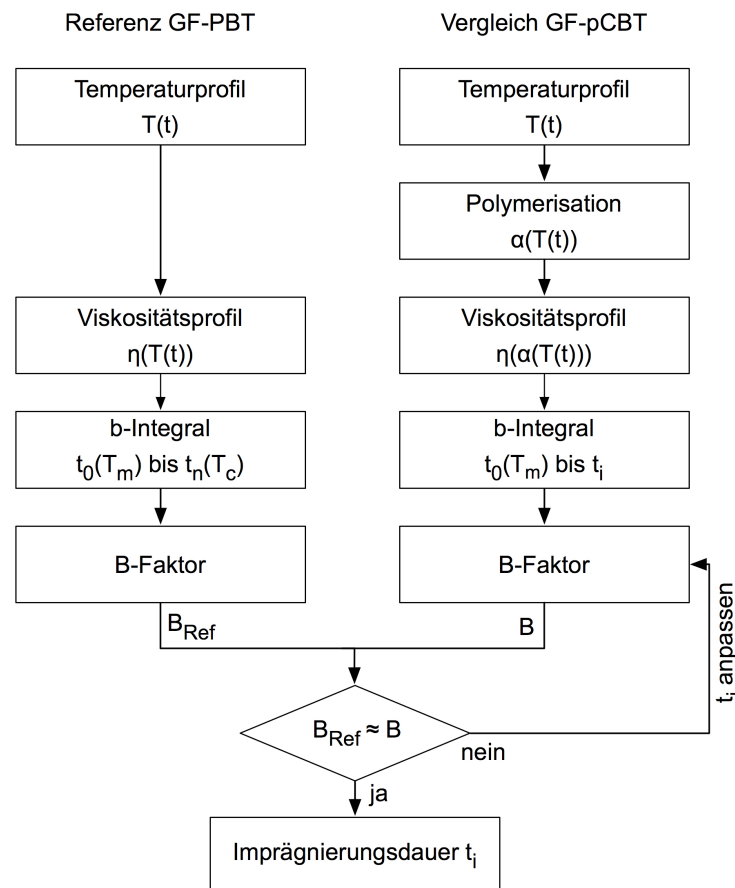


Abbildung 4.29: Vorgehensmodell zur Ermittlung der Imprägnierungsdauer

Als Startbedingung wird ein B-Faktor mit beliebiger oberer Grenze für den reaktiven Matrixwerkstoff gesetzt. Anschließend wird dieser mit dem B-Faktor des Referenzmaterials ( $B_{\text{Ref}}$ ) des korrespondierenden klassischen Matrixwerkstoffs verglichen und über Variation der Zeitgrenze angeglichen. Sind beide B-Faktoren annähernd identisch, ist die Imprägnierungsdauer für das reaktive System im FKV mit dem Zeitpunkt  $t_i$  ermittelt.

Ausgehend von der Motivation der Arbeit aus Kapitel 1.1 kann an dieser Stelle der wissenschaftliche Beweis erbracht werden, wie reaktives CBT<sup>®</sup> den Vorteil der geringeren Schmelzviskosität in Form der Imprägnierungsleistung umsetzt.

Abbildung 4.30 stellt den B-Faktorverlauf für zwei klassische und eine reaktive Verarbeitungsvariante mit den Versuchsparametern aus Tabelle 4.1 dar. Das klassische PBT nähert sich langsam und asymptotisch dem Imprägnierungsgrad 1 an. Bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 10 m/h (GF-PBT10) wird die Imprägnierung nicht erreicht. Im Kontrast dazu zeigt das reaktive System einen Sprunganstieg. Sobald der Schmelzpunkt der zyklischen Oligomere bei ca. 3,5 min überschritten ist, schießt die Fluiditätsfunktion bzw. b-Integral und der B-Faktor über den kritischen Bereich. Der um 60 % geringere Verarbeitungsdruck von GF-pCBT spielt dabei eine untergeordnete Rolle.

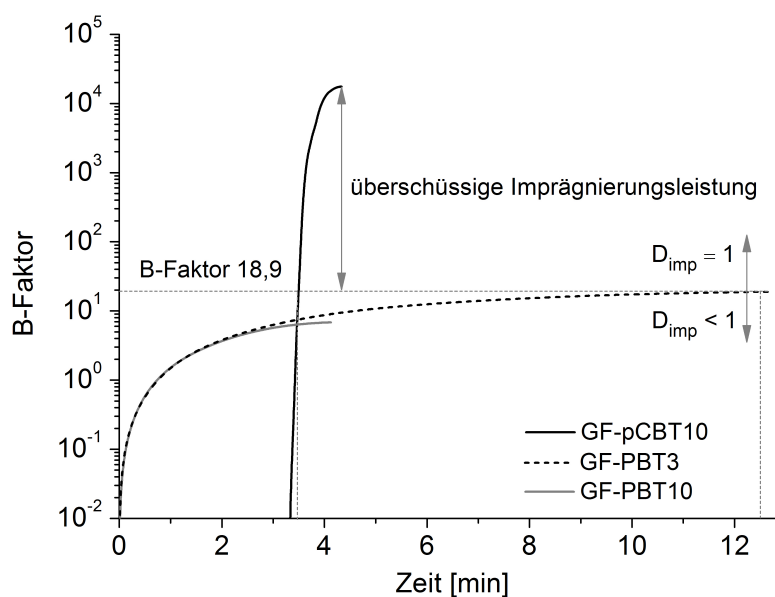


Abbildung 4.30: B-Faktorvergleich von pCBT und PBT im FKV

Für neue Prozesstechnologien kann deshalb abgeleitet werden, dass bisher nicht zu erreichende Faservolumenanteile, Prozessgeschwindigkeiten oder Prozesse mit schwer zu imprägnierenden Textilien bei geringerem Druck möglich werden.

#### 4.3.2 Berechnung der Limitationsbedingung

Neben der Imprägnierung muss nach Abbildung 4.28 auch die Polymerisation als Limitationsbedingung abgeschlossen sein. Der Zeitpunkt, zu dem die Polymerisation mit der Bedingung  $\alpha = 0,95$  beendet ist, kann mit dem Reaktionskinetikmodell aus Kapitel 3.3.2 berechnet werden. In Abbildung 4.31 bis Abbildung 4.33 werden die berechneten Imprägnierungs- und Polymerisationszeiten exemplarisch für drei Verarbeitungsgeschwindigkeiten gezeigt (vgl. Tabelle 4.1, Abbildung 4.7). Die Imprägnie-

nung der Textile ist deutlich vor Abschluss der Polymerisation beendet. Beim schnellsten Verarbeitungsprozess wirkt sich die Limitationsbedingung Polymerisation besonders deutlich aus. Nach 18 s ist die Imprägnierung abgeschlossen, doch die Polymerisation ist im gesamten Prozess von ca. 1,5 min lediglich zu 0,82 abgeschlossen. Ein weiterer Indikator für die nicht abgeschlossene Polymerisation ist die Schmelzviskosität. Bei GF-pCBT10 und GF-pCBT24 erreicht die Viskosität den Bereich des klassischen PBT (ca. 1000 Pa·s) und geht beim Eintritt in die Kühlzone der IHP in die Festphase über. GF-pCBT62 erreicht ca. 50 Pa·s, bevor das Material in der Kühlzone in den energieelastischen Zustand überführt wird (vgl. Abbildung 4.31).

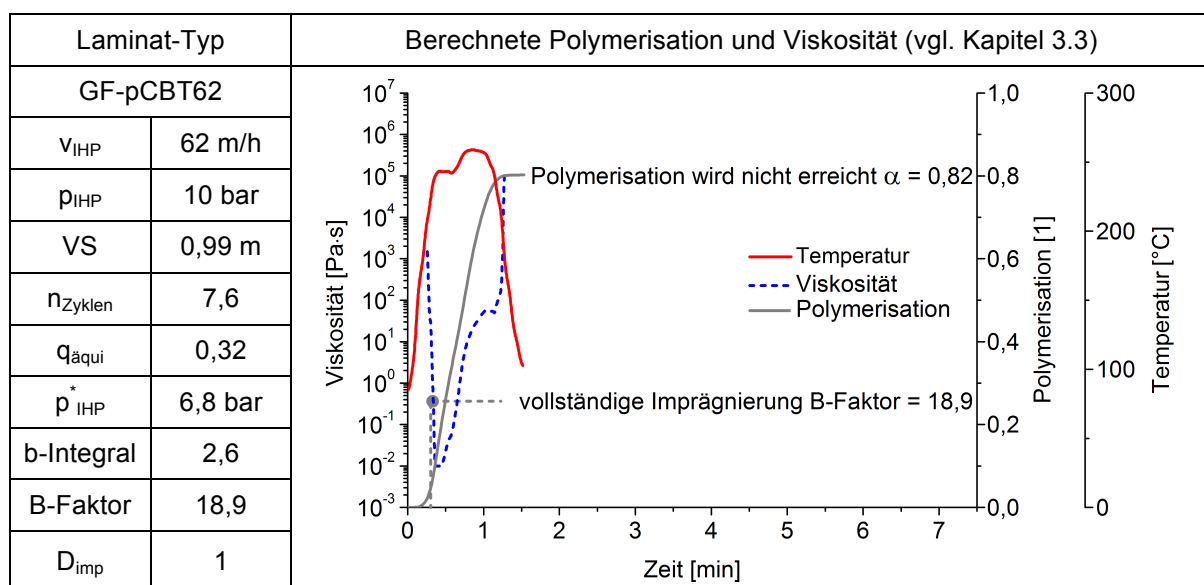


Abbildung 4.31: Berechnete Polymerisation und Viskosität für pCBT62

Aus Abbildung 4.31 bis Abbildung 4.33 wird ersichtlich, dass die maximale Verarbeitungsgeschwindigkeit der IHP, unter der Limitationsbedingung Polymerisation, zwischen 24 m/h und 62 m/h liegen muss. Dieser Zustand ist erreicht, wenn die Polymerisation mit  $\alpha = 0,95$  am Prozessende gegeben ist.

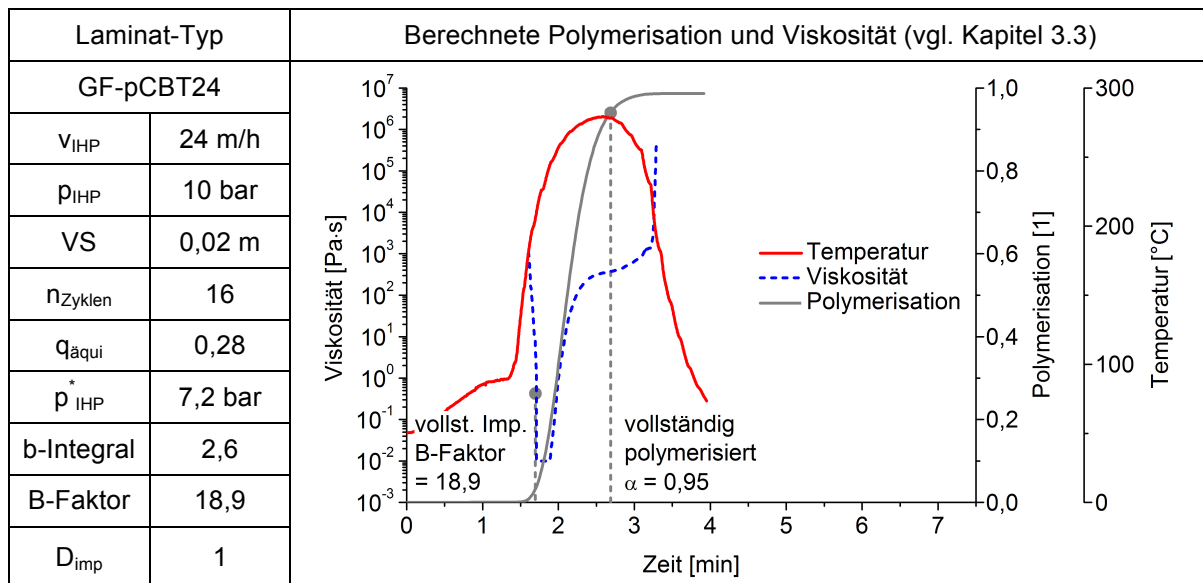


Abbildung 4.32: Berechnete Polymerisation und Viskosität für pCBT24

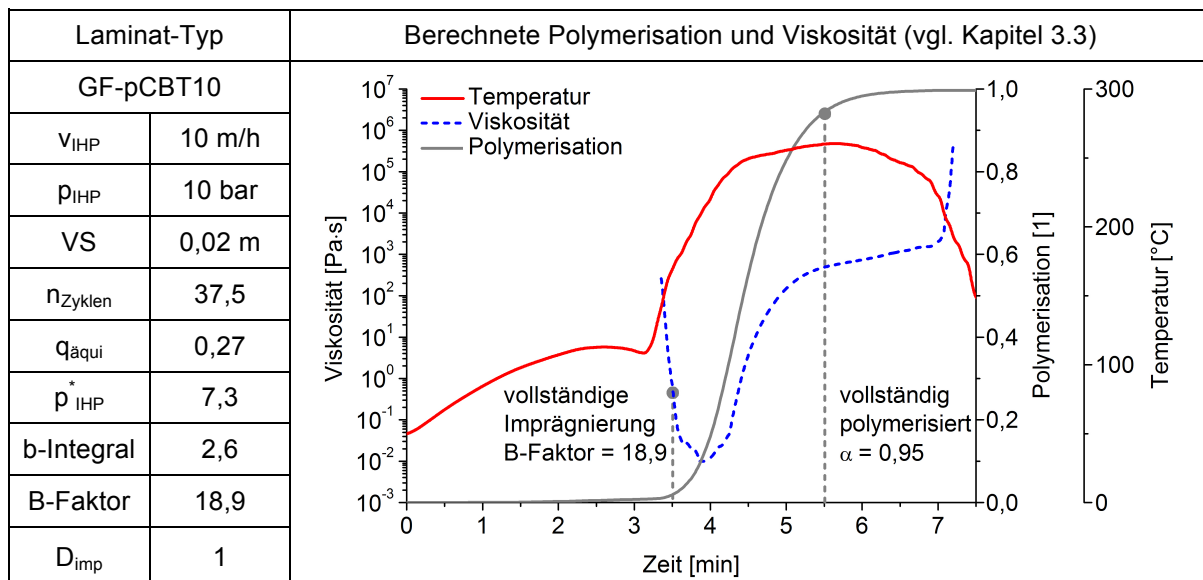


Abbildung 4.33: Berechnete Polymerisation und Viskosität für pCBT10

Zur Ermittlung der Vorschubgeschwindigkeit für reale Temperaturverläufe wurden die gemessenen Temperaturverläufe von GF-pCBT24 und GF-pCBT62 über der Zeitdimension iterativ gestreckt bzw. gestaucht und im Anschluss die Polymerisationskennlinie berechnet. Unter den Randbedingungen wird  $v_{IHP,max}$  mit 34 m/h über die grafische Lösung gewählt (vgl. Abbildung 4.34).

Um zu überprüfen, ob die Polymerisation von CBT160 mit dem Katalysator FASCAT 4101 generell die Limitationsbedingung für die Prozesstechnologie IHP ist, wurden für isotherme Temperaturverläufe die notwendigen Zeitintervalle für Polymerisa-



tion den Imprägnierungszeiträumen gegenübergestellt (vgl. Anhang Abbildung 8.8). Damit ist der Beweis erbracht, dass die Polymerisation die Limitationsbedingung für die kontinuierliche Presstechnologie darstellt.

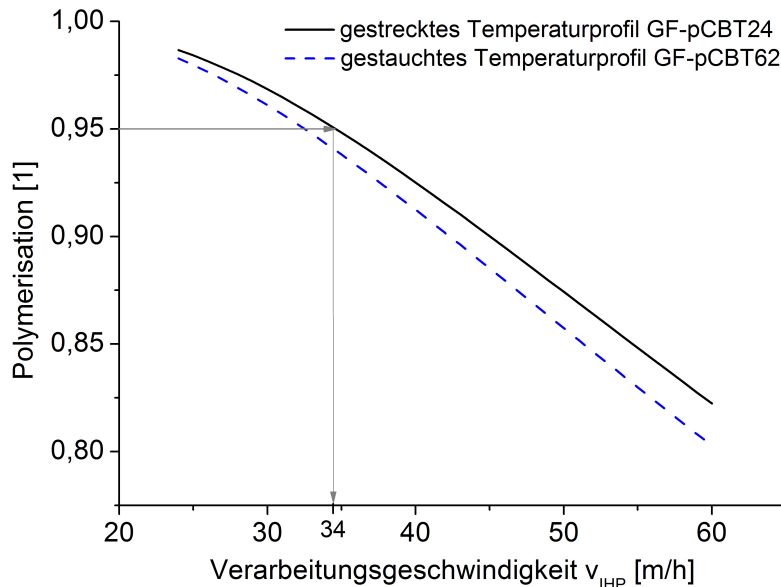


Abbildung 4.34: Grafische Ermittlung der maximalen Verarbeitungsgeschwindigkeit für GF-pCBT

### 4.3.3 Optimierung des Prozessausstoßes

Für die Steigerung der Verarbeitungsgeschwindigkeit im Bezug auf die Polymerisation existieren prinzipiell zwei Möglichkeiten. Zum einen die Erhöhung der Polymerisationskinetik durch Verwendung schnellerer Katalysatorsysteme und zum anderen die Anpassung der Anlagendimensionen. Letzterer Ansatz wurde in der Arbeit von *Wöginger* [77] ausführlich analysiert, deshalb rückt die erste Möglichkeit in den Fokus des Interesses, zumal schnellere Rezepturen am Markt verfügbar sind [13,46].

Als Bedingung für die maximale Verarbeitungsgeschwindigkeit unter isothermer Prozessführung gilt: Notwendige Zeit zur Imprägnierung ( $t_i$ ) entspricht der Zeit, die zur Polymerisation ( $t_{poly}$ ) benötigt wird. Unter der Annahme, dass schnellere Katalysatoren den gleichen Verlauf in der Reaktionskinetik aufweisen, kann die optimale Katalysatorgeschwindigkeit mit dem Modell aus Kapitel 3.3 nach dem Schema aus Abbildung 4.35 berechnet werden.

In jedem Iterationsschritt wird zuerst die Polymerisationskennlinie sowie die Polymerisationszeit  $t_{poly}$  berechnet, gefolgt von der Ermittlung des b-Integrals über die Fluidität. Dabei wird die Integrationsgrenze im Intervall 1 s erhöht, bis der B-Faktor dem

$B_{\text{Ref}}$  - Faktor entspricht. Wenn die Abbruchbedingung  $t_i = t_{\text{poly}}$  greift, wird die optimale Prozesszeit für ein Vielfaches der Katalysatorgeschwindigkeit für isotherme Prozessverläufe bestimmt.  $B_{\text{Ref}}$  wurde bereits in Kapitel 4.2.1 für GF-PBT3 mit einem Wert von 18,9 hergeleitet.

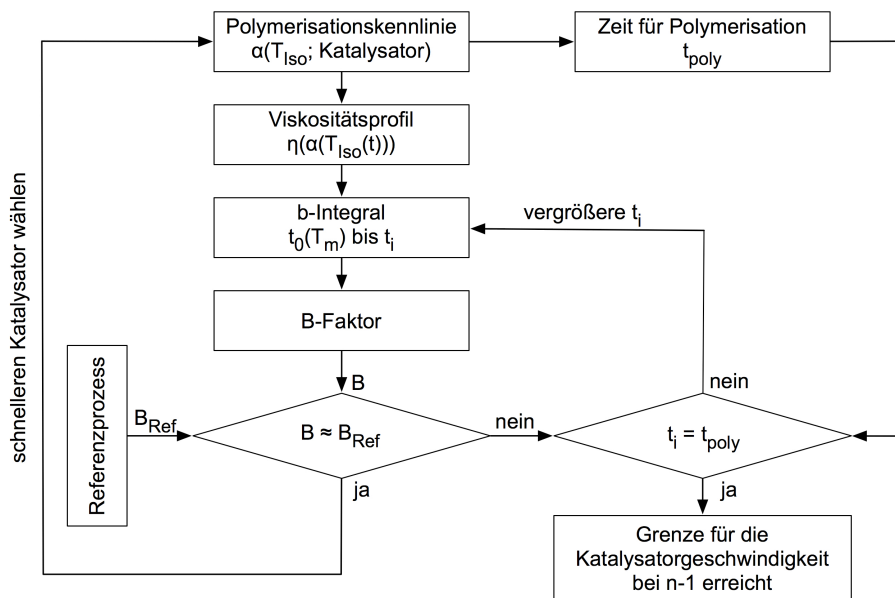


Abbildung 4.35: Vorgehensweise zur Ermittlung der notwendigen Katalysatorgeschwindigkeit

Tabelle 4.7 stellt die optimalen Faktoren für die Erhöhung der Katalysatorgeschwindigkeit unter isothermen Bedingungen dar.

Tabelle 4.7: Grenze der Katalysatorgeschwindigkeit für  $B \approx B_{\text{Ref}}$  und  $t_i \approx t_{\text{poly}}$

	$T_{\text{Iso}} = 230 \text{ °C}$	$T_{\text{Iso}} = 240 \text{ °C}$	$T_{\text{Iso}} = 250 \text{ °C}$	$T_{\text{Iso}} = 260 \text{ °C}$
Erhöhung der Reaktionskinetik um den Faktor	8,6	7,8	5,5	3,0

Wesentliche Regelgrößen des kontinuierlichen Prozesses lassen sich in einem Prozessdiagramm für GF-pCBT darstellen. Es kombiniert die Ergebnisse aus der Optimierung der Katalysatorgeschwindigkeit und/oder Variationsmöglichkeiten der Anlagendimensionen (vgl. Abbildung 4.36). Damit das Prozessdiagramm kartesisch dargestellt werden kann, wurde auf eine Integration des Äquivalenzfaktors verzichtet und ein isobarer Prozess angenommen<sup>1</sup>. Das Prozessdiagramm gliedert sich in vier Quadranten. Aus Quadrant I lassen sich die Verweilzeiten von FKV auf Basis von CBT160 in der Heizzone, unter Variation der Heizzonlänge und Verarbeitungsge-

<sup>1</sup> Der Einfluss des Äquivalenzfaktors kann gedanklich mit einer Koordinatentransformation im Quadrant III nachvollzogen werden. Höhere Äquivalenzfaktoren bewirken eine längere Imprägnierungszeit.

schwindigkeit, ableiten. Die Reaktionskinetik wird in Quadrant I für verschiedene Vielfache der Katalysatorgeschwindigkeit offengelegt. Quadrant IV fasst die Mechanismen der Imprägnierungsgeschwindigkeit zusammen. Für die Konfiguration der IVW-IHP können die empirisch bestimmten, mittleren Kühlraten in Quadrant III grafisch bestimmt werden. Eine allgemeingültige Erweiterung wäre durch die kartesische Einbindung eines Kristallinitätsmodells nach *Lehmann et. al.* [69] möglich. Grafisch kann das Prozessdiagramm sehr flexibel zur Ermittlung der Regelungsparameter genutzt werden. Ein Lösungsweg ist im Diagramm direkt dargestellt. Ausgehend von  $v_{IHP} = 37$  m/h wird eine Verweilzeit (entspricht  $t_{poly}$ ) in der Heizzone von 2,3 min an der Ordinate abgelesen. Für das Standardsystem CBT160 ( $v_{Kat} \times 1$ ) müsste für einen Polymerisationsgrad von 0,95 die isotherme Anlagentemperatur 240,7 °C gewählt werden. Mit diesem Temperaturverlauf ergibt sich eine Viskositätsfunktion, die das Textil in 3,79 s imprägniert. Darüber hinaus stellt sich bei einer Heizonenlänge von 300 mm eine mittlere Abkühlgeschwindigkeit von 260 °C auf 80°C von 84,3 K/min ein.

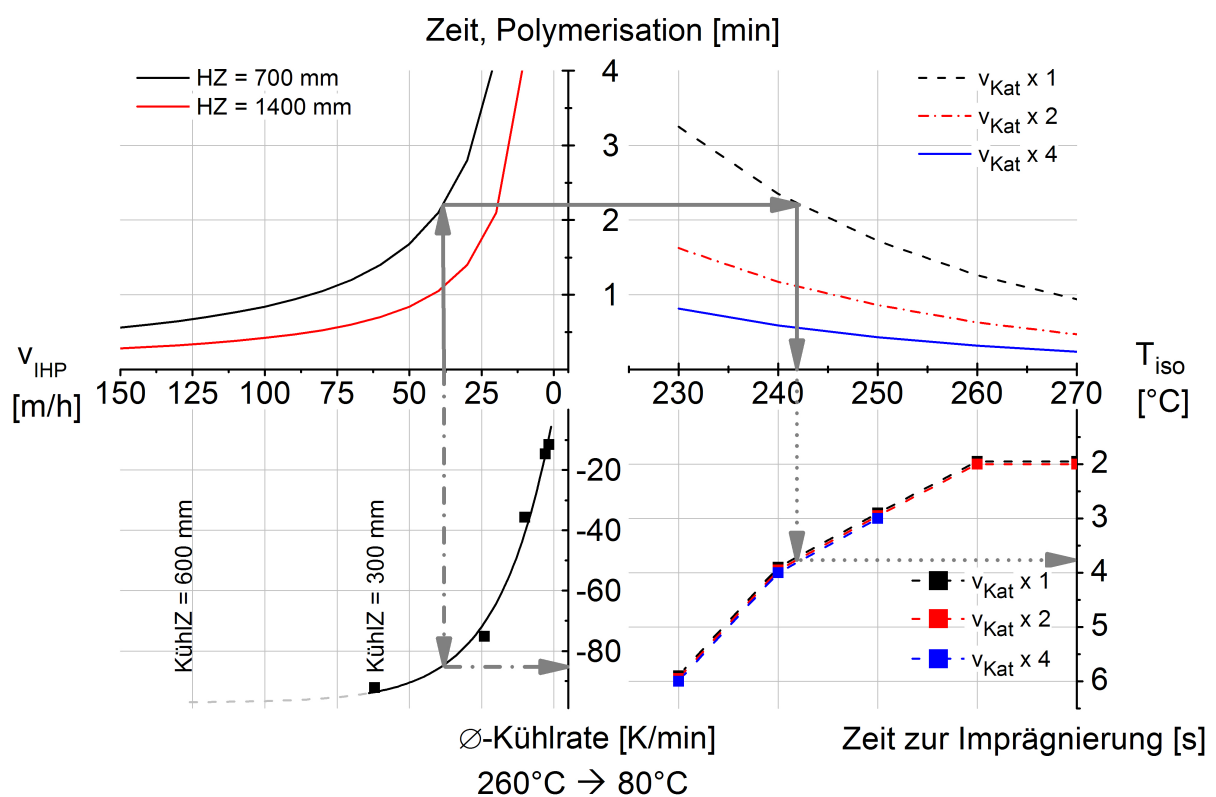


Abbildung 4.36: Prozessdiagramm für die Herstellung von pCBT-Organoblechen mit der IHP

Eine mögliche Alternative zur Steigerung des Outputs ist eher trivialer Natur. Durch

Vergrößerung der Anlagendimension Heizzonlänge kann die Vorschubgeschwindigkeit und damit der Ausstoß gesteigert werden. Der theoretische Zusammenhang zwischen Verlängerung der Heizzone und Steigerung des Ausstoßes wurde durch *Wöginger* [77] modelliert. Funktional verhält sich die Zeitspanne für die Polymerisation proportional zum Quotienten Heizzonlänge / Vorschubgeschwindigkeit.

#### **4.4 Diskontinuierliche Verarbeitung im Cage System<sup>®</sup> und einem konventionell beheizten statischen Presswerkzeug**

Im CageSystem<sup>®</sup> (vgl. Kapitel 2.6.2) und einem als Referenz dienenden elektrisch beheizten und wassergekühlten Presswerkzeug werden Prepregs (vgl. Kapitel 3.4, Abbildung 4.1) diskontinuierlich unter Variation der Temperatur-Zeit-Profile modelliert. Zuerst wird die Technologieentwicklung beschrieben, dann werden die Prozesse über dem dimensionslosen B-Faktor für GF-PBT und GF-pCBT entwickelt und optimiert.

##### **4.4.1 Entwicklung der Technologie**

In Zusammenarbeit mit der Firma RocTool sind verschiedene induktiv beheizbare Werkzeugkonzepte gemäß Lastenheft erstellt und umgesetzt worden. Die Technologie basiert auf den in Kapitel 2.6.3 skizzierten theoretischen Grundlagen. Abbildung 4.37 zeigt das CAD-Modell des ebenen Plattenwerkzeugs mit den Dimensionen 580 mm x 470 mm. Das Werkzeug beschränkt sich nicht ausschließlich auf reine Presstechnologie, sondern kann auch RTM-Prozesse über verschiedene Rahmenkonstruktionen und geschlossene Kavitäten darstellen. Seitlich sind die dicht unter der Oberfläche laufenden Kühlbohrungen zu erkennen, auf der Oberseite lassen sich Ring- und Punktangusskonfigurationen umsetzen.

Eine numerische Optimierung des Werkzeugs über Multiphysiksimulationen mit verschiedenen Käfig-, Geometrie- und Materialkombinationen mit dem Ziel einer homogenen Temperaturverteilung und schnellen Heiz- und Kühlraten wurde von RocTool durchgeführt. In Tabelle 2.4 wurden die Ergebnisse einer COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> Simulation bereits dargestellt.

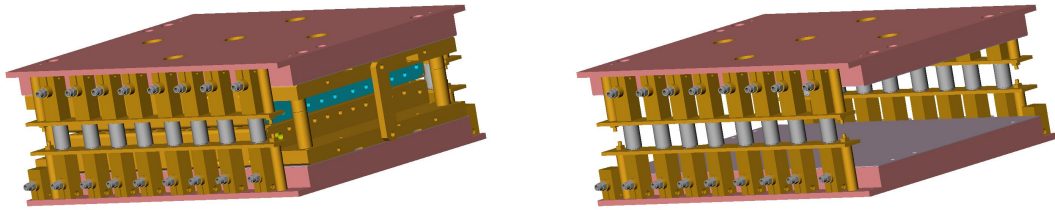


Abbildung 4.37: CAD-Modell eines ebenen Plattenwerkzeugs in CageSystem® Ausführung (links: Komplettwerkzeug, rechts: Induktionskäfig)

Zur Validierung der Simulationsergebnisse wurden umfangreiche Studien zur Temperaturverteilung durchgeführt. Über die Werkzeugfläche wurden insgesamt 32 Thermoelemente in der mittleren Lage eines GF-pCBT eingebracht. Anschließend wurde das Temperatur-Zeit-Signal erfasst und über den Interpolationsalgorithmus Renka-Cline von OriginLab® mit den Ortsvariablen der Thermoelemente (Position x, y) die Temperaturverteilung entwickelt.

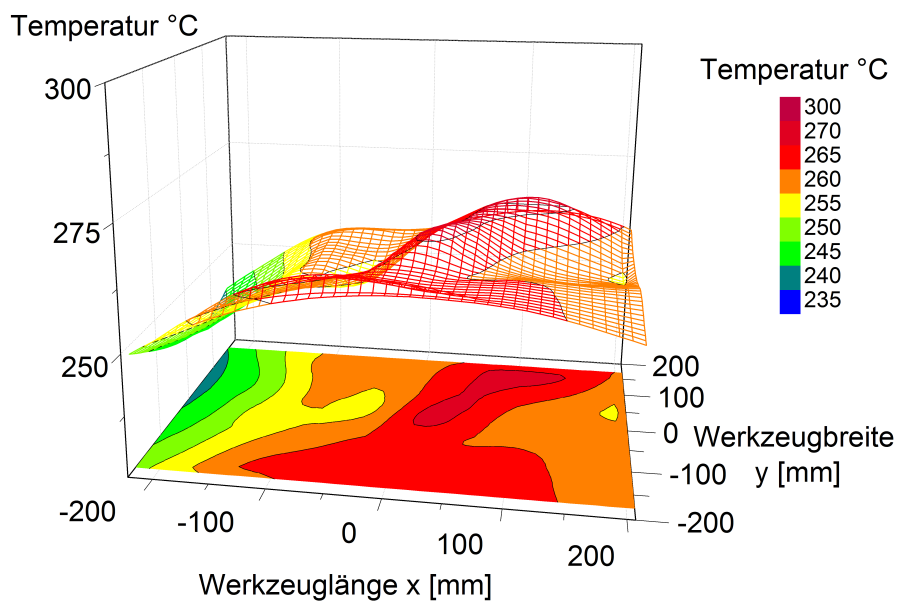


Abbildung 4.38: 3-dimensionale Temperaturverteilung im ebenen Plattenwerkzeug des CageSystem® zum Zeitpunkt  $t = 2 \text{ min}$

Im Vergleich zur statistischen Auswertung der Temperatursignale der IHP (vgl. Abbildung 4.5) stellt sich im CageSystem® zwar ein identischer Mittelwert von  $257,1 \text{ °C}$  ein, doch die Standardabweichung von  $6,3 \text{ °C}$  und eine Spannweite von  $25,8 \text{ °C}$  über alle 32 Thermoelemente zeigen eine deutlich inhomogenere Temperaturverteilung auf. In der temperaturtopografischen Darstellungsform aus Abbildung 4.38 zeigt sich zudem ein Trend in Form eines Temperaturanstiegs von links über die Werkzeugmitte in x-Richtung nach rechts. Eine Erklärung für die Ver-

teilung liegt in einer geringfügig auftretenden Schiefstellung der Werkzeughälften. Schon geringe Abweichungen in der Parallelität von 0,1 mm haben einen starken Einfluss auf die magnetische Feldstärke und diese wiederum wirkt sich auf die Wirbelströme und Hystereseenergien als Temperaturerzeuger in der Werkzeugoberfläche aus [81].

Zur Komplexitätsreduktion wird in Kapitel 4.4.2 mit einer homogenen Temperaturverteilung gerechnet. Eine orts aufgelöste Analyse der Imprägnierungsleistung oder Polymerisation sollte erst nach Abschluss der Technologieentwicklung erfolgen.

Zur Gewährleistung der geforderten Restfeuchtigkeit werden die vorkonfektionierten CBT160-Prepregs bis zur Verarbeitung in einem externen Umluftofen getrocknet.

#### **4.4.2 Ermittlung der optimalen Prozessparameter für die Herstellung von PBT- und pCBT-Laminaten im diskontinuierlichen Pressprozess**

Im Folgenden soll die Übertragung der Ergebnisse des kontinuierlichen Herstellungsprozesses auf die diskontinuierlich arbeitende Presstechnologie hergeleitet werden. Ausgehend von der Fragestellung nach durchsatzoptimierten Verarbeitungsverfahren muss eine technisch sinnvolle Leistungsbewertung anhand der Zykluszeit erfolgen. Hierauf aufbauend wird eine Optimierung der Regelgrößen Druck, Temperatur und Zeit für PBT- und pCBT-Lamine durchgeführt, so dass die minimale Zykluszeit berechnet werden kann.

Als Werkzeuge werden sowohl ein konventionelles Presswerkzeug als auch ein induktiv betriebenes CageSystem<sup>®</sup> (vgl. Kapitel 2.6.2) eingesetzt. Diese Werkzeuge werden auf einer parallel geregelten hydraulischen Kunststoffpresse der Firma Diefenbacher GmbH & Co. KG montiert.

Als Annahmen für die Modellierung werden der in Kapitel 4.2.1 ermittelte B-Faktor für GF-PBT von 18,9, eine gleiche Wärmeleitfähigkeit für GF-pCBT und GF-PBT (vgl. Kapitel 4.4.1), und die Gültigkeit zur Übertragbarkeit der Imprägnierungsleistung (vgl. Kapitel 2.5.2) übernommen. Darüber hinaus wird die Herstellung immer mit maximalen linearen Heiz- und Kühlraten betrieben. Die Berechnung der b-Integrale erfolgt über die Summenformel nach Gleichung 2.20, als Zeitintervall  $t_k$  wird eine Sekunde gewählt. Das Schema in Abbildung 4.40 stellt die iterative Vorgehensweise zur Ermittlung der Temperaturprofile für die Herstellung der PBT-Lamine dar. Zunächst

werden Starttemperatur ( $T_{\text{Start}}$ ) und Endtemperaturen ( $T_{\text{Ende}}$ ) definiert. Vereinfacht wird die Ofentemperatur ( $90\text{ °C}$ ) als Temperatur des Halbzeugs bei Pressbeginn angenommen. Wärmeverluste beim Transport werden vernachlässigt. Weiterhin ist für die Iteration die Zeitspanne  $t_{\text{Ha,Max}} - t_{\text{Ha,Min}}$  festzulegen.

In jedem Iterationsdurchlauf wird zuerst ausgehend von der  $T_{\text{Start}}$  über einen linearen Temperaturanstieg mit maximaler Heizrate bis zur  $T_{\text{Ha}}$  das Heiztemperaturprofil  $T_{\text{He}}(t)$  erstellt und daraus der  $B_{\text{He}}$ -Faktor über das  $b_{\text{He}}$ -Integral und die Fluidität für PBT gemäß Gleichung 2.3 und Abbildung 3.5 ermittelt. Die Summationsgrenzen sind  $t(T_m)$  und  $t(T_{\text{Ha}})$ . Analog werden anschließend das Kühltemperaturprofil  $T_{\text{K}}(t)$  und der  $B_{\text{K}}$ -Faktor berechnet. Die Glasübergangstemperatur von PBT und pCBT beträgt  $63\text{ °C}$ . Um einem Verzug durch Eigenspannung und einer plastischen Deformation vorzubeugen wurde bis auf  $T_{\text{Ende}}\ 50\text{ °C}$  abgekühlt. Durch Subtraktion des  $B_{\text{He}}$ - und des  $B_{\text{K}}$ -Faktors vom Referenz-B-Faktor ergibt sich der  $B_{\text{Ha}}$ -Faktor. Aus diesem lässt sich die notwendige Verweildauer bei der Haltetemperatur  $t_{\text{Ha}}$  mittels Division durch einen  $B_{\text{Ha}}$ -Faktor-Summand berechnen, da die Viskosität von PBT bei konstanter Temperatur gleichbleibend ist. Alle Teilbereiche zusammen bilden das gesamte Temperaturprofil  $T(t)$ .

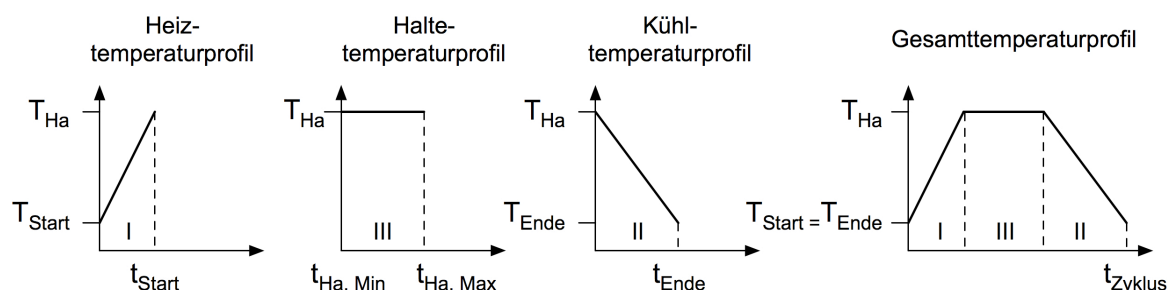


Abbildung 4.39: Grafische Darstellung eines Iterationsdurchlaufs

Dieser Vorgang wird ausgehend von  $T_{\text{Ha}} = 225\text{ °C}$  mit einer um jeweils  $1\text{ °K}$  erhöhten Haltetemperatur  $T_{\text{Ha}}$  wiederholt, bis  $T_{\text{Ha,Max}}$  erreicht ist.  $T_{\text{Ha,Max}}$  beträgt  $270\text{ °C}$  weil bei höheren Temperaturen Defekte in der Faser-Matrix-Anbindung aufgrund von Degradierungseffekten der Faserschichte zu erwarten sind. Die minimale Zykluszeit  $t_{\text{Zyklus,Min}}$  kann einer Wertetabelle entnommen werden. Der Algorithmus wurde in Visual Basic umgesetzt und kann dem Anhang entnommen werden (vgl. Anhang Seite 139).

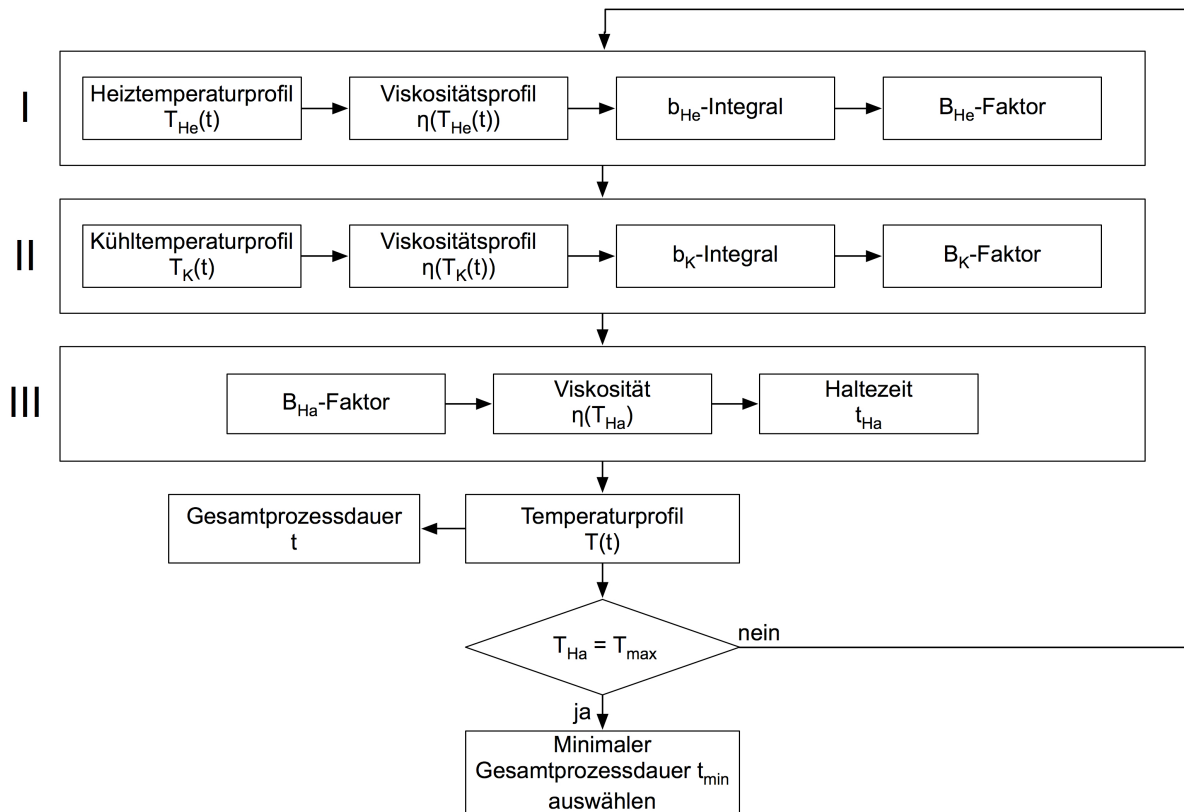


Abbildung 4.40: Schema zur Ermittlung der minimalen Zykluszeit für GF-PBT

Tabelle 4.8 stellt die gemessenen Parameter sowie die Berechnungsergebnisse dar. Für das induktiv beheizte Werkzeug wurde die Berechnung sowohl für die bei der IVW GmbH experimentell ermittelten Kühlraten als auch für Kühlraten mit leistungsfähigeren Kühlgeräten (theoretisch) durchgeführt.

Tabelle 4.8: Prozessparameter zur Realisierung minimaler Prozesszeiten für GF-PBT

	Presswerkzeug		
	konventionell	induktiv (CageSystem®)	
		experimentell	theoretisch
Referenz-B-Faktor	18,9		
Druck	25 bar	25 bar	
$T_{\text{Start}} ; T_{\text{Ende}}$	50 °C ; 50 °C	50 °C ; 50 °C	
Heizrate	10 K/min	350 K/min	350 K/min
maximale Kühlrate 1 $T_{\text{Ha}} \rightarrow T_{126\text{ °C}}$	10 K/min	90 K/min	350 K/min
Kühlrate 2 $T_{126\text{ °C}} \rightarrow T_{\text{Ende}}$	5 K/min	30 K/min	116,6 K/min
B-Faktor	18,92	18,88	18,88
$T_{\text{HA,Max}} , (T_{\text{HA,Start}} = 225\text{ °C})$	270 °C	270 °C	270 °C
$t_{\text{Zyklus, Min}}$	59:54 min	8:31 min	5:35 min



Der reale Verlauf der Wasserkühlung ist degressiv. Um den geringeren Kühlraten bei geringeren Temperaturen gerecht zu werden, wurde der Verlauf durch zwei Geraden mit dem Schnittpunkt bei 126 °C substituiert. Bei 126 °C entsprechen die Gini-Koeffizienten zwischen experimentell ermitteltem Temperaturverlauf und den zwei Geraden in den Grenzen  $T_{Ha}$  und  $T_{g,PBT}$  einander (vgl. Anhang Abbildung 8.10, Abbildung 8.11). Für die Modellierung wurde ein leistungsfähigeres konventionelles Heiz- und Kühlsystem mit den Werten aus Tabelle 4.8 angesetzt.

Abbildung 4.41 stellt die Abhängigkeit der Zykluszeit von der Haltetemperatur dar. Für die Herstellung von GF-PBT mit minimaler Zykluszeit greift die Restriktion maximale Haltetemperatur von 270 °C. Damit ergeben sich Zykluszeiten für die experimentell ermittelte Kühlrate von 5:35 min bzw. 8:31 min für die theoretische Variante. Für ein konventionelles Heiz- und Kühlsystem benötigt der Prozess fast eine Stunde. Die Zykluszeiten für die speziellen Demonstratorwerkzeuge verdeutlichen den dramatischen Leistungsunterschied zwischen der CageSystem<sup>®</sup>-Technologie und klassischen Heiz- und Kühlmethoden. Mit dem induktiv beheizten Presswerkzeug von RocTool können die FKV auch für klassische Matrizes um den Faktor 10 schneller hergestellt werden.

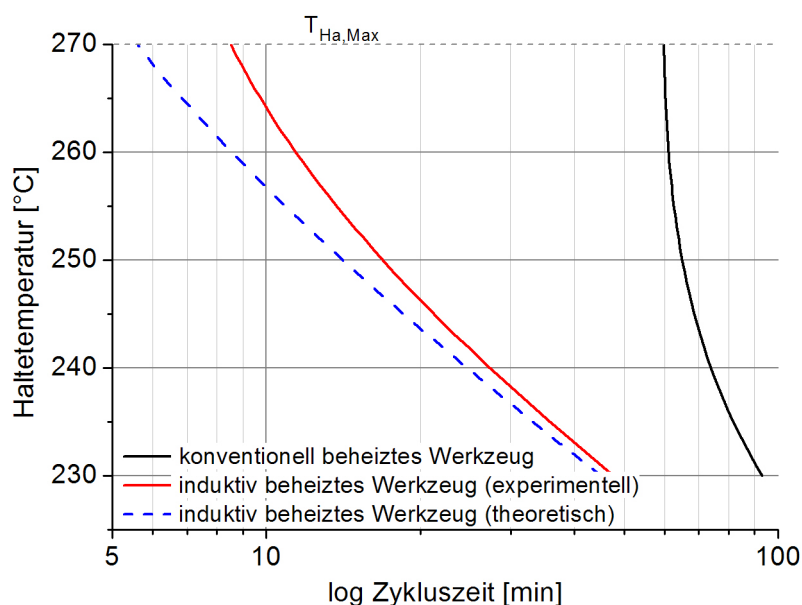


Abbildung 4.41: Entwicklung der Zykluszeit bei Herstellung von GF-PBT

Die resultierenden Temperaturprofile der drei Herstellungsprozesse sind in Abbildung 4.42 dargestellt. Um die deutlichen Unterschiede in der Zykluszeit hervorzuheben, ist die Zeitachse logarithmisch dargestellt.

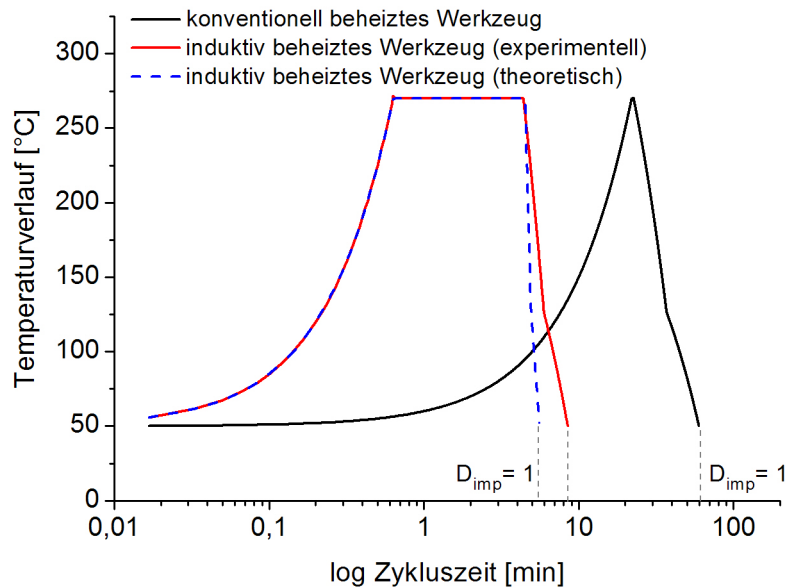


Abbildung 4.42: Zykluszeitoptimierte  $T(t)$ -Verläufe für GF-PBT

Die Ermittlung der Zykluszeit für GF-pCBT muss wie in der kontinuierlichen Technologie nach einer anderen Methodik erfolgen. Zur Berechnung der Limitationsbedingung wird auch die Polymerisation einbezogen. Der korrespondierende Lösungsweg zu Kapitel 4.3.2 führt zu einem exakten Ergebnis und ist im Anhang in einem doppeliterativen Schema verdeutlicht (vgl. Anhang Abbildung 8.12). Wenn die Sensitivität der Ergebnisse berücksichtigt werden soll, ist ein numerischer Lösungspfad anzustreben. Da der Engpass in der Polymerisationszeit vermutet wird, kann die Minimierungsfunktion mit Gleichung 4.9 angesetzt werden. Die mit Tilde markierten Variablen haben einen konstanten Wert.

$$\min \left\{ t_{\text{Zyklus}} (T_{\text{Ha}}, \alpha, \tilde{T}_{\text{Start}}, \tilde{T}_{\text{Ende}}, \tilde{\beta}_{\text{H}}, \tilde{\beta}_{\text{K1}}, \tilde{\beta}_{\text{K2}}) \mid T_{\text{Ha}}, \alpha \in \mathbb{R}^+ \right\} \quad (4.9)$$

Wird in der Zielfunktion der Polymerisationsgrad auf 0,95 gesetzt und die Numerik mit den in Tabelle 4.9 gezeigten Randbedingungen gestartet, ergeben sich die in Abbildung 4.43 gezeigten  $T(t)$ -Verläufe für eine minimale Verarbeitungszeit. Eine Gegenprüfung der Imprägnierungsleistung gemäß Abbildung 4.29 ergibt, dass  $D_{\text{imp}} = 1$  erfüllt ist. Wird der Algorithmus aus Abbildung 8.12 im Anhang in Visual Basic umgesetzt, ergeben sich Abweichung in der finalen Zykluszeit von  $< 1$  s.

Mit den Ergebnissen aus Abbildung 4.43, zusammengefasst in Tabelle 4.9, lässt sich folgende Schlussfolgerung ziehen: Der Vorteil einer starken Reduktion der Zykluszeit kommt für das reaktive Matrixsystem CBT160 nur in Verbindung mit einer schnellen Heiz- und Kühltechnologie zum Tragen. Mit einer optimalen Anlagenkonfiguration

sind GF-pCBT-Platten innerhalb von 2:27 min realisierbar. Im Vergleich zu GF-PBT mit gleicher, diskontinuierlicher Technologievoraussetzung ergibt sich eine Zeiteinsparung von 3:08 min (vgl. Tabelle 4.8).

Tabelle 4.9: Prozessparameter für die Realisierung minimaler Zykluszeiten für GF-pCBT

Presswerkzeug	konventionell		induktiv (CageSystem®)	
	berechnet	experimentell	experimentell	theoretisch
Referenz-B-Faktor	18,9			
Arbeitsdruck	10 bar		10 bar	
Starttemperatur	50 °C		50 °C	
Endtemperatur	50 °C		50 °C	
Heizrate	10 K/min		350 K/min	350 K/min
Kühlrate 1	10 K/min		90 K/min	350 K/min
Kühlrate 2	5 K/min		30 K/min	116,6 K/min
B-Faktor	222		612	612
$T_{HA,Max}$	270 °C		270 °C	270 °C
$T_{HA,opt}$	216,6 °C		270 °C	270 °C
$T_{HA,opt}$	0 min		30 sek	45,6 sek
$t_{Zyklus, Min}$	40:55 min		5:16 min	2:27 min
Imprägnierungsdauer	11:28 min		30 s	30 s

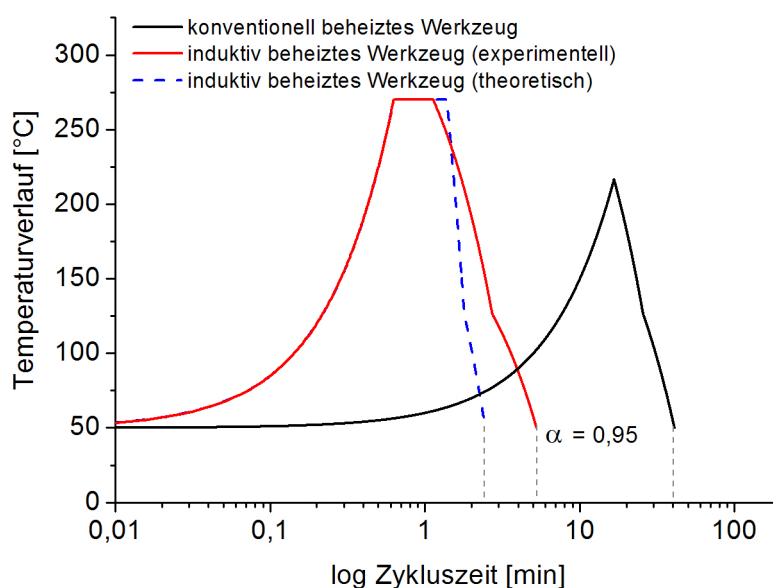


Abbildung 4.43: Zykluszeitoptimierte T(t)-Verläufe für GF-pCBT

Um ein tieferes Verständnis über die Annäherung zum globalen Minimum der Zykluszeit zu erhalten, wurde Gleichung 4.9 in den Grenzen  $0,94 < \alpha < 0,96$  als Dichtefunktion ausgegeben (Abbildung 4.44 und Abbildung 4.45). Für konventionelle Heiztechnologie lassen sich Zykluszeiten um 40 min mit unterschiedlichsten Kombinationen aus  $T_{Ha}$  und  $t_{Ha}$  darstellen.

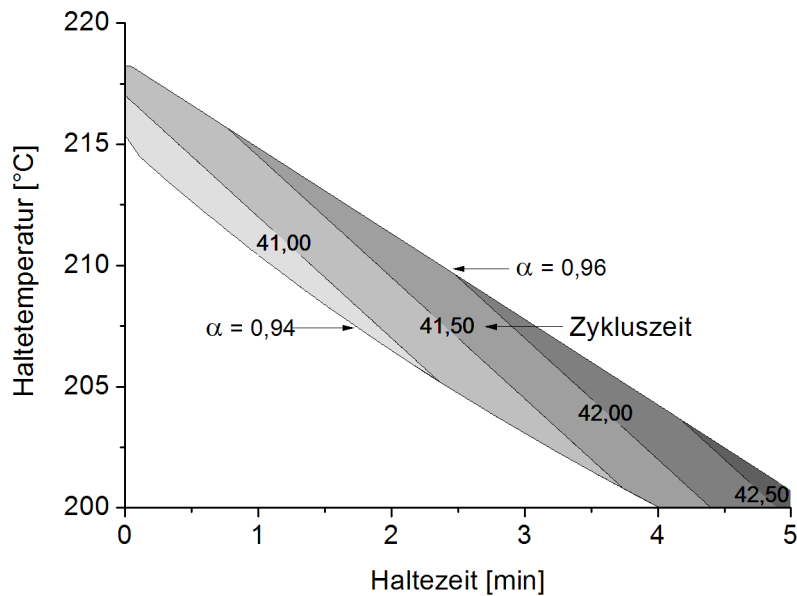


Abbildung 4.44: Entwicklung der Zykluszeit für GF-pCBT (konventionell)

Im CageSystem<sup>®</sup> verläuft die Zielfunktion etwas steiler. Ein Indiz, dass für schnelle Heiz- und Kühlraten der ideale T(t)-Verlauf keine Haltezeit beinhaltet.

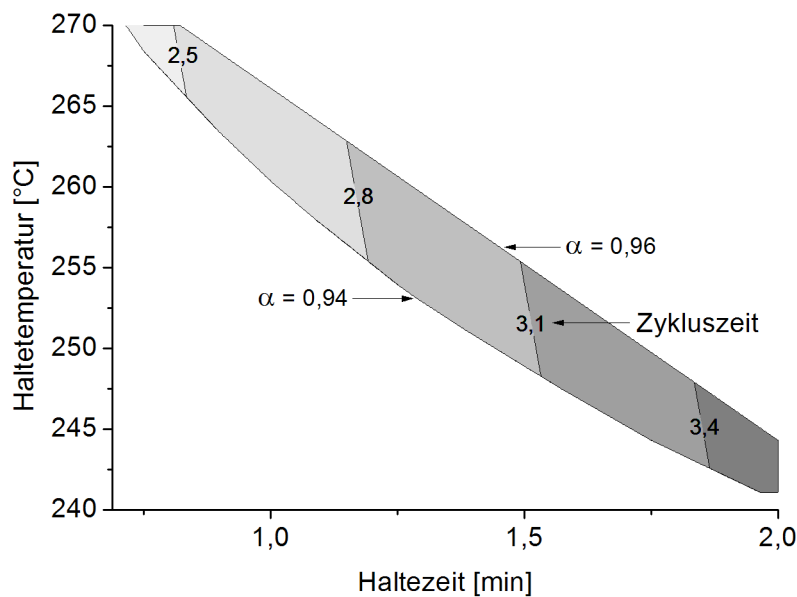


Abbildung 4.45: Entwicklung der Zykluszeit für GF-pCBT (theoretisch)

## 5 Ökonomische Prozessanalyse

In Kapitel 3 wurden die Eigenschaften der Matrix beschrieben. Die Zusammenführung des Matrix-Managements mit Prozesstechnologien hat in Kapitel 4 zur Modellierung der Verarbeitung von FKV auf Basis von PBT und pCBT geführt. Als Resultat wurden Prozesstechnologien mit deutlich reduzierter Zykluszeit für reaktive Systeme vorgestellt. Als konsequenter Abschluss folgt die prozessbasierte Kostenmodellierung mit der Fragestellung: *Ist es auch betriebs- und produktionswirtschaftlich sinnvoll, reaktives CBT160 in Prozesstechnologien einzusetzen?* Die Grundlagen zur prozessbasierten Kostenmodellierung sind Kapitel 2.7 zu entnehmen.

Ziel ist es, die Kostenmodellierung durch prozessphysikbasierte Zykluszeitmodelle abzubilden. Darüber hinaus soll der Vergleich zwischen kontinuierlicher und diskontinuierlicher Prozesstechnologie die individuellen Kostenstrukturen offenlegen. Gleichzeitig wird der Vergleich zwischen klassischem Thermoplast PBT und reaktivem CBT160 zeigen, ob die neue Prozesstechnologie das Potenzial hat, die traditionelle zu substituieren. Eine Sensitivitätsanalyse bei Variation eines Parameters (*ceteris paribus*) muss installiert werden, um das Risiko eines Fehlers in der Interpretation von nur einer Wirtschaftlichkeitskenngröße zu minimieren.

### 5.1 Modellannahmen für die prozessbasierte Kostenrechnung

Es wird eine transparente und anwenderorientierte Kostenrechnung durchgeführt. Die Rechnung bezieht sich auf die Planung von neuen Produktionsstätten und inkludiert somit keine bestehende Potenzial- oder Repetierfaktoren. Für die industrielle Serienfertigung wären vollautomatisierte Fertigungsstraßen zu modellieren, diese würden der FKV-Fertigung jedoch nicht gerecht werden. Der Spagat zwischen Manufaktur und industriellem Serienprozess wird wie folgt gelöst: Kontinuierliche und bei allen Varianten auftretende Aktivitäten werden von Maschinen übernommen. Dies gewährleistet Flexibilität bezüglich der Variantenvielfalt, alle restlichen Aktivitäten werden von Mitarbeitern ausgeführt.

Für die Formulierung der Gesamtkostenfunktionen auf Basis der Prozessschritte wurden weiterhin folgende Annahmen berücksichtigt: Aufheizphasen der Anlagen werden nicht berücksichtigt, der Produktionsausschuss kann vernachlässigt werden, Transporthilfsmittel werden nicht bewertet, der Stundenlohn ist bei allen Mitarbeitern

identisch, jeder Mitarbeiter kann zeitgleich nur eine Aufgabe erledigen, Leerkapazitäten werden nicht betrachtet, es werden lediglich die Bestückungsvorgänge der Anlagen mit Material einbezogen und die Abschreibung der Anlagen verläuft linear. Diese Annahmen können gesetzt werden, da sich die Bewertung des Herstellungsprozesses auf ebene Platten mit Glas- und Kohlenstofffasergelegen und den zwei Matrixsysteme PBT und CBT160 bezieht. Die Dimension einer primären Produktionseinheit ist 1000 mm Länge zu 640 mm Breite, aufgebaut aus 5 Lagen Prepreg mit einem Flächengewicht von ca.  $620 \text{ g/m}^2$ . Im Anhang befinden sich Material- und Personalkosten sowie Maschinenstundensätze der unterschiedlichen Technologien (vgl. Tabelle 8.2 bis Tabelle 8.4). Gleiche Technologien sind mit gleichen Anschaffungskosten angesetzt worden. Opportunitätskosten für nicht genutzte Anlagen werden nicht berücksichtigt.

## **5.2 Ökonomische Prozesskostenvergleichsrechnung**

### **5.2.1 Ermittlung der Herstellungskosten für die kontinuierliche Verarbeitung in der Intervall-Heiß-Pressen**

Abbildung 5.1 stellt die kostenrelevanten Prozessschritte in Aktivitäten, unterteilt in Personal- und Materialkosten, materialflussgerecht für die kontinuierliche Presstechnologie IHP dar. Das getrocknete Matrixmaterial (Trocknungsprozess 1) wird durch Personal zur Prepreganlage transportiert und mit den Textilien zu Pulverprepreg verarbeitet. Mit der Prepreganlage kann im Zeitintervall nur eine Lage Prepreg hergestellt werden. Rüstkosten sind mit den 100 Laufmetern einer Textilrolle verknüpft. Das Bestücken der Anlage mit Textil und Matrixpulver erfolgt mit zwei Personen manuell aber synchron. Zusätzlich wird der temperatursensitive Herstellungsprozess des Prepregs durchgehend von einem Mitarbeiter überwacht. Alle Prepregs werden zu einem vor der Intervall-Heiß-Pressen installierten Trocknungsofen transportiert. Durch den Personaleinsatz können die Lagen flexibel und mit verschiedenen Faserorientierungen kombiniert eingesetzt werden. Der Trocknungsprozess 2 und der Herstellungsprozess erfolgen ebenfalls synchron, da die Prozesstechnologie direkt gekoppelt ist.

Als Losgröße werden die Laufmeter der Prepregrollen mit 100 m angesetzt. Zusätzlich werden Federstahlbänder als Trennmittel integriert, die dem Herstellungsprozess

zugerechnet werden.

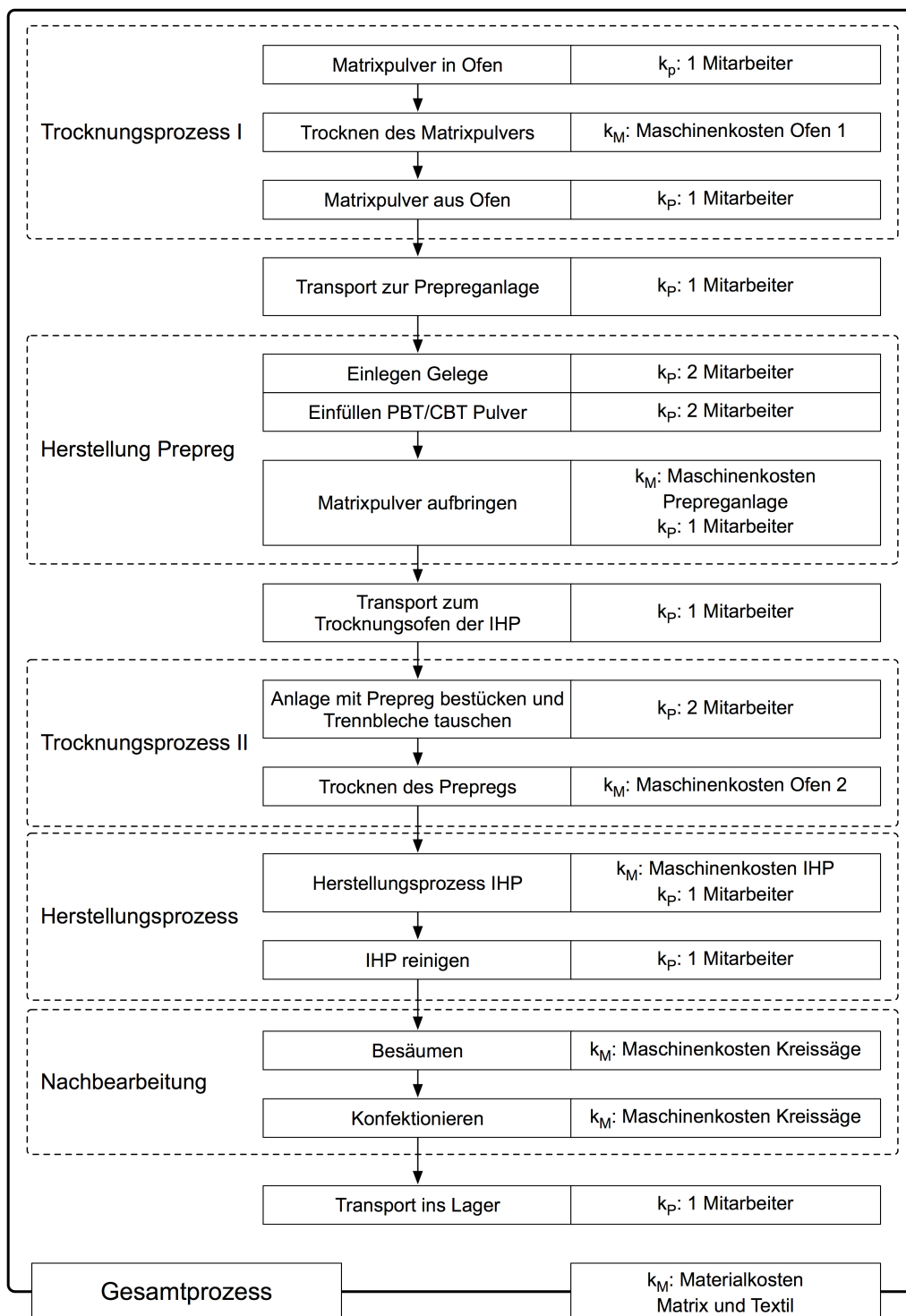


Abbildung 5.1: Kostenrelevante Prozesskette für eine kontinuierliche Presstechnologie IHP

Die Produktion in der IHP wird durch eine Person durchgehend überwacht. Nach Fertigung eines Loses wird die IHP mit 2 Personen gereinigt. Im Nachbearbeitungsprozess werden das Besäumen und die Konfektionierung der Organobleche automa-

tisiert durchgeführt. Der Transport ins Lager schließt die Prozesskette ab.

Aus dem dargestellten Ablauf resultiert das folgende Gesamtkostenmodell für den Herstellungsprozess mit der IHP:

$$K_{\text{Ges}} = K_{\text{Ofen}_1} + K_{\text{trans.prepreg}} + K_{\text{prepreg}} + K_{\text{trans.trocknen}} + K_{\text{Ofen}_2} + K_{\text{IHP}} + K_{\text{Nachbearbeitung}} + K_{\text{trans.Lager}} + k_{\text{Mat}} \quad (5.1)$$

mit:

$$\begin{aligned} K_{\text{Ofen}_1}(z_{\text{trocknen}}, \bar{z}_{\text{Ofen}_1}) &= z_{\text{trocknen}} \cdot k_{M, \text{Ofen}_1} + \bar{z}_{\text{Ofen}_1} \cdot \bar{p}_P \\ K_{\text{trans.prepreg}}(x_{\text{IHP}}, \bar{z}_{\text{trans.prepreg}}, n, l) &= \frac{x_{\text{IHP}} \cdot n}{l} \cdot \bar{z}_{\text{trans.prepreg}} \cdot \bar{p}_P \\ K_{\text{prepreg}}(x_{\text{IHP}}, y_{\text{prepreg}}, \bar{z}_{\text{prepreg}}, n, l) &= \frac{x_{\text{IHP}} \cdot n}{y_{\text{prepreg}}} \cdot k_{M, \text{prepreg}} \\ &\quad + \left( \frac{x_{\text{IHP}} \cdot n}{l} \cdot \bar{z}_{\text{prepreg}} + \frac{x_{\text{IHP}} \cdot n}{y_{\text{prepreg}}} \right) \cdot p_P \\ K_{\text{trans.trocknen}}(\bar{z}_{\text{trans.trocknen}}) &= \bar{z}_{\text{trans.trocknen}} \cdot \bar{p}_P \\ K_{\text{Ofen}_2}(x_{\text{IHP}}, y_{\text{IHP}}) &= \frac{x_{\text{IHP}}}{y_{\text{IHP}}} \cdot k_{M, \text{Ofen}_2} \\ K_{\text{IHP}}(x_{\text{IHP}}, y_{\text{IHP}}, \bar{z}_{\text{reinigen}}, \bar{z}_{\text{rüsten\_IHP}}, l_{\text{prepreg}}) &= \frac{x_{\text{IHP}}}{y_{\text{IHP}}} \cdot k_{M, \text{IHP}} \\ &\quad + \frac{x_{\text{IHP}}}{l} \cdot (\bar{z}_{\text{rüsten\_IHP}} + \bar{z}_{\text{reinigen}}) \cdot (k_{M, \text{IHP}} - 2 \cdot y_{\text{IHP}}) \\ &\quad + \left( \frac{x_{\text{IHP}}}{l} \cdot (\bar{z}_{\text{rüsten\_IHP}} + \bar{z}_{\text{reinigen}}) + \frac{x_{\text{IHP}}}{y_{\text{IHP}}} \cdot \bar{z}_{\text{IHP}} \right) \cdot p_P \\ K_{\text{Nachbearbeitung}}(x_{\text{IHP}}, y_{\text{IHP}}) &= \left( \frac{x_{\text{IHP}}}{y_{\text{IHP}}} + \frac{x_{\text{IHP}}}{l} \cdot (\bar{z}_{\text{rüsten\_IHP}} + \bar{z}_{\text{reinigen}}) \right) \cdot k_{M, \text{Nachbearbeitung}} \\ K_{\text{trans.Lager}}(\bar{z}_{\text{trans.Lager}}) &= \bar{z}_{\text{trans.Lager}} \cdot p_P \\ k_{\text{Mat\_GF}}(x_{\text{IHP}}, n) &= x_{\text{IHP}} \cdot n \cdot (p_M + p_F) \end{aligned}$$

Entwickelt wird die Gesamtkostenfunktion über die Ausbringungsmenge  $x_{\text{IHP}}$ , die Zykluszeiten  $y$ , den Zeitbedarf einer Aktivität  $z$ , die Lagenanzahl  $n$  und die identischen Laufmeterangaben des Prepregs und des Textils  $l$  bzw.  $l_{\text{prepreg}}$ . Unterschiedliche Zykluszeiten münden implizit in einer Variation der Jahreskapazität. Die detaillierte Aufstellung sämtlicher Werte kann dem Anhang entnommen werden (vgl. Tabelle 8.2).

Abbildung 5.2 stellt die Herstellungskosten ( $k_{\text{ges}}$ ) pro Laufmeter über der Ausbringungsmenge dar.



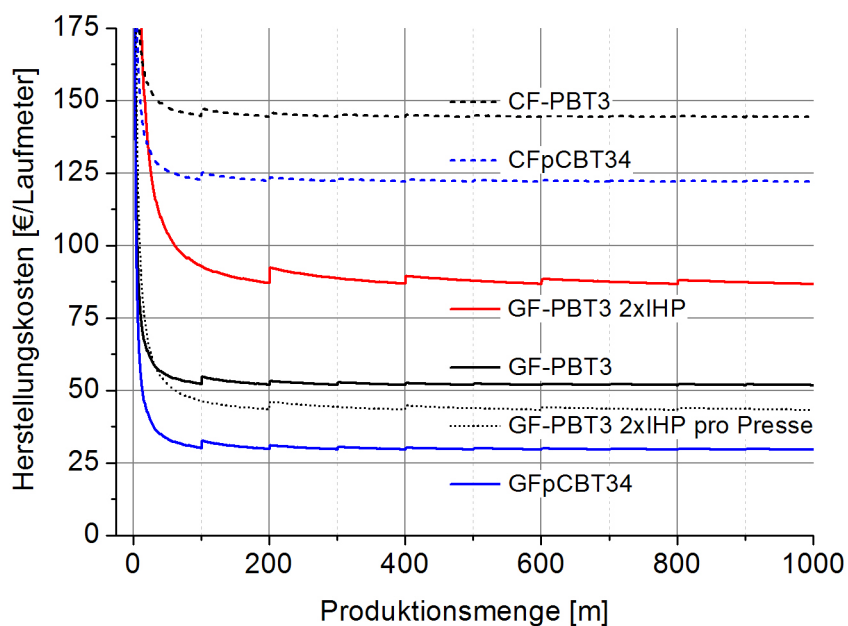


Abbildung 5.2: Abhängigkeit der Herstellungskosten für GF-PBT und GF-pCBT für unterschiedliche Ausbringungsmengen auf der IHP

Für die Kalkulation werden die maximal möglichen Verarbeitungsgeschwindigkeiten von 3 m/h für GF-PBT (vgl. Abbildung 4.24) und 34 m/h für GF-pCBT gewählt (vgl. Abbildung 4.34). Aufgrund der Losgröße von 100 m Prepreg handelt es sich um eine sprungfixe Kostenfunktion, da Bestückungs-, Rüst- und Säuberungsvorgänge vollzogen werden müssen. Bei einer Kapazitätsanpassung durch Verwendung von zwei IHPs steigt  $K_{ges}$  sprunghaft an, liegt aber unterhalb der doppelten Herstellungskosten des Gesamtprozesses mit einer IHP, da sämtliche dem Herstellungsprozess vor- und nachgelagerten Aktivitäten und Anlagen einfach verwendet werden. Für die Ausbringungsmenge von 1000 m ergeben sich Herstellungskosten von:

Tabelle 5.1: Herstellungskosten und Jahreskapazitäten der IHP

Herstellungsart und Materialkombination	Herstellungskosten für $x_{IHP} = 1000$ m	Kapazität IHP maximale Ausbringungsmenge
GF-PBT3	51,77 €	11,04 km/Jahr
GF-pCBT34	29,48 €	125,12 km/Jahr
GF-PBT3 2 x Pressen	86,62 €	22,08 km/Jahr
GF-PBT3 2 x Pressen/pro Presse	43,31 €	22,08 km/Jahr
CF-PBT3	144,27 €	11,04 km/Jahr
CF-pCBT34	121,98 €	125,12 km/Jahr

Das mit PBT realisierbare minimale Herstellungskostenniveau wird mit reaktiver Matrix bereits ab einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 4 m/h unterschritten. Insgesamt liegen die Herstellungskosten für GF-pCBT34 bei gleicher Kapazität 43 % niedriger, ein Indiz für die Leistungsfähigkeit der reaktiven Variante der Prozesstechnologie. Der degressive Funktionsverlauf von  $K_{\text{ges}}$  (vgl. Abbildung 5.2) macht deutlich, dass die Grenzkosten für höhere Ausbringungsmengen sehr kleine Werte annehmen. So reduzieren sich die Stückkosten für GF-pCBT für die Verzehnfachung der Ausbringungsmenge um 0,3 %, für die Verzehnfachung der Verarbeitungsgeschwindigkeit um 8,6 %. Aus betriebswirtschaftlicher Argumentation heraus würde es dennoch vorteilhaft sein, eine größere Ausbringungsmenge zu produzieren, wenn diese abgesetzt werden kann (vgl. Abbildung 5.11).

Die Aufschlüsselung der absoluten Kostenstruktur zeigt, dass für die PBT-Prozesse die Prozesskosten der IHP dominieren, für die mit deutlich höherer Verarbeitungsgeschwindigkeit produzierten CBT160-Prozesse hingegen die Materialkosten.

Der Kostenanteil der Prepregherstellung ist ebenfalls nicht zu vernachlässigen, da er bei GF-pCBT sogar den Anteil der Prozesskosten übertrifft. Gründe liegen in der personalintensiven Prozessführung und dem Kapazitätsengpass, da lediglich eine Lage Prepreg zeitgleich gefertigt werden kann.

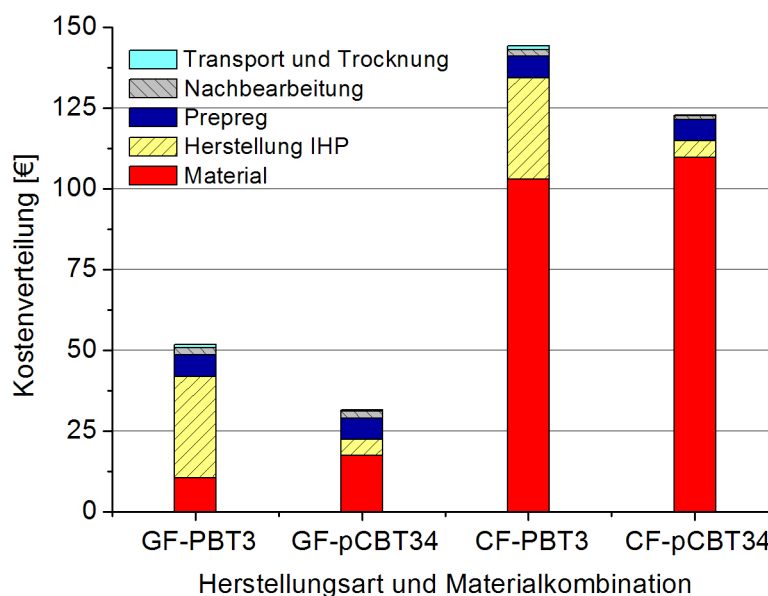


Abbildung 5.3: Kostenstruktur der Herstellungskosten für GF-PBT und GF-pCBT für  $x_{\text{IHP}} = 1000 \text{ m}$

Beispielhaft ist auch die Kostenstruktur für die Herstellung von kohlenstofffaserver-

stärkten FKV gezeigt. Der Filamentquerschnitt von Kohlestofffasern (CF) ist mit ca. 7 µm kleiner als der von Glasfasern (GF) mit ca. 14 µm. Theoretisch erfolgt die Imprägnierung deshalb langsamer [72]. Für die Modellrechnung wurde dennoch mit gleichen Prozessgeschwindigkeiten gerechnet. Die minimalen Herstellungskosten betragen für CF-PBT3 144,27 €/Lm und 121,98 €/Lm für CF-pCBT34. In der Kostenstruktur wirkt sich die Verzehnfachung der Materialkosten ebenso gravierend aus. Mit relativen Materialmehrkosten von +71,4 % für CF-PBT3 und +88,6 % für CF-pCBT34, treten alle anderen Kostenarten in den Hintergrund.

Um einen besseren Eindruck über die Einflüsse der Kostenstruktur zu bekommen, wurde eine Sensitivitätsanalyse unter Berücksichtigung der Ceteris-paribus-Klausel durchgeführt.  $K_{ges}$  ist eine proportionale Funktion, die sich bei Variation eines Funktionsterms linear verhält. Abbildung 5.4 zeigt die Auswirkungen auf die Herstellungskosten, bei Verdopplung jeweils einer Kostenart. Für eine Reduktion der Kosten gilt die Grafik entsprechend. Den stärksten Einfluss hat die Variation der Prozesskosten bei GF-PBT. Hier verstärkt sich die Wirkung der langen Zykluszeit für den GF-PBT-Prozess in der IHP und die damit verbundene Herabsetzung der Jahreskapazität. Wird  $K_{IHP}$  um den Faktor 2 heraufgesetzt, erhöht sich  $K_{ges}$  um 60,7 %. Personal- und Materialkosten folgen mit 38,4 % bzw. 20,2 %. Der GF-pCBT-Prozess ist besonders sensitiv auf Ebene der Materialkosten.

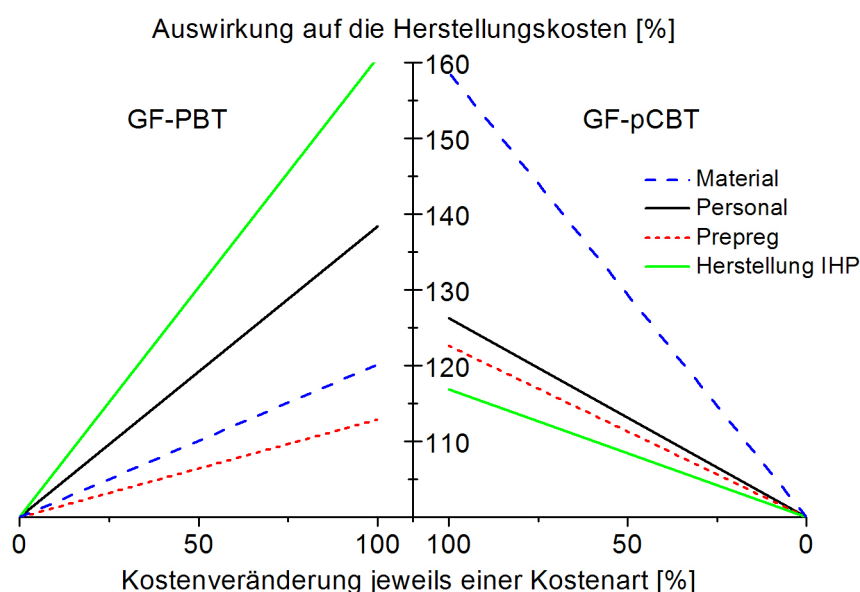


Abbildung 5.4: Sensitivitätsanalyse der Herstellungskosten für GF-PBT und GF-pCBT auf der IHP

Allgemein gilt: Je geringer der Kostenanteil und die Sensitivität für die Prozesstech-

nologie (Herstellungskosten Prozess) ist, desto effizienter arbeitet sie. Für GF-pCBT trifft dies auf der IHP zu.

### 5.2.2 Ermittlung der Herstellungskosten für die diskontinuierlichen Prozesse

Die kostenrelevanten Prozessschritte sowie die auszuführenden Aktivitäten bei der diskontinuierlichen Herstellung mit einem konventionell beheizten Werkzeug und dem CageSystem® (CS) werden in Abbildung 5.6 dargestellt. Die ersten drei Schritte sind identisch mit denen der kontinuierlichen Presstechnologie (vgl. Abbildung 5.1). Im Anschluss werden die Prepregs auf die Dimension 1000 x 625 mm konfektioniert. Diese Abmessung entspricht einem Laufmeter FKV der IHP. Zusätzlich werden die einzelnen Prepreglagen entsprechend dem Laminataufbau alternierend gepackt. Anschließend wird das Lagenpaket im Trocknungsofen getrocknet. Für die Herstellung wird das Lagenpaket direkt vom Trocknungsofen in das Presswerkzeug gelegt. Nach der Herstellung wird das Bauteil entnommen, anschließend muss das Presswerkzeug gesäubert und erneut mit einem Trennmittel versehen werden. Die Prozesskette wird durch das Besäumen und den Transport ins Lager beendet.

Aus dem dargestellten Ablauf resultiert das Gesamtkostenmodell für den diskontinuierlichen Herstellungsprozess (vgl. Gleichung 5.2).  $x_{PW}$  ist die Ausbringungsmenge (in Stk),  $y$  wird als Variable für Zykluszeiten pro Einheit verwendet,  $l$  bzw.  $l_{prepreg}$  sind die Losgrößen des Geleges bzw. Prepregs,  $z$  ist der Zeitvektor für die Personalkosten einer Aktivität und  $n$  die Lagenanzahl. Die detaillierte Aufstellung sämtlicher Werte ist im Anhang gelistet (vgl. Tabelle 8.3 und Tabelle 8.4). Abbildung 5.5 stellt die sprungfixen Herstellungskosten pro Einheit in Abhängigkeit von der Produktionsmenge dar. Verglichen werden diskontinuierliche Verfahren mit den in Tabelle 4.8 für GF-PBT und Tabelle 4.9 für GF-pCBT bestimmten Zykluszeiten.

$$K_{Ges} = K_{Ofen\_1} + K_{trans.prepreg} + K_{prepreg} + K_{trans.trocknen} + K_{Ofen\_2} + K_{IHP} + K_{Nachbearbeitung} + K_{trans.Lager} + K_{Mat} \quad (5.2)$$

mit:

$$K_{\text{Ofen}_1}(z_{\text{trocknen}}, \bar{z}_{\text{Ofen}_1}) = z_{\text{trocknen}} \cdot k_{M, \text{Ofen}_1} + \bar{z}_{\text{Ofen}_1} \cdot \bar{p}_P$$

$$K_{\text{trans.prepreg}}(x_{Pw}, \bar{z}_{\text{trans.prepreg}}, n, l) = \frac{x_{Pw} \cdot n}{l} \cdot \bar{z}_{\text{trans.prepreg}} \cdot \bar{p}_P$$

$$K_{\text{prepreg}}(x_{Pw}, y_{\text{prepreg}}, \bar{z}_{\text{prepreg}}, n, l) = \frac{x_{Pw} \cdot n}{y_{\text{prepreg}}} \cdot k_{M, \text{prepreg}} + \left( \frac{x_{Pw} \cdot n}{l} \cdot \bar{z}_{\text{prepreg}} + \frac{x_{Pw} \cdot n}{y_{\text{prepreg}}} \right) \cdot p_P$$

$$K_{\text{trans.konfekt}}(\bar{z}_{\text{trans.konfekt}}) = \bar{z}_{\text{trans.konfekt}} \cdot p_P$$

$$K_{\text{konfekt}}(x_{Pw}, y_{\text{konfekt}}) = x_{Pw} \cdot y_{\text{konfekt}} \cdot k_{M, \text{konfekt}}$$

$$K_{\text{trans.trocknen}}(\bar{z}_{\text{trans.trocknen}}) = \bar{z}_{\text{trans.trocknen}} \cdot p_P$$

$$K_{\text{Ofen}_2}(x_{Pw}, y_{\text{CageSystem}^\circledast}, \bar{z}_{\text{Ofen}_2}) = \frac{x_{Pw}}{y_{\text{RocTool}}} \cdot k_{M, \text{Ofen}_2} + \bar{z}_{\text{Ofen}_2} \cdot p_P$$

$$K_{\text{RocTool}}(x_{Pw}, y_{\text{CageSystem}^\circledast}, \bar{z}_{\text{rüsten\_CageSystem}^\circledast}) = x_{Pw} \cdot y_{\text{CageSystem}^\circledast} \cdot (k_{M,c} + p_P) + x_{Pw} \cdot \bar{z}_{\text{rüsten\_CageSystem}^\circledast} \cdot \left( k_{M, \text{CageSystem}^\circledast} - \frac{30}{y_{\text{CageSystem}^\circledast}} \right)$$

$$K_{\text{trans.Nachbearb.}}(\bar{z}_{\text{trans.Nachbearb.}}) = \bar{z}_{\text{trans.Nachbearb.}} \cdot p_P$$

$$K_{\text{Nachbearb.}}(x_{Pw}, y_{\text{Nachbearb.}}, \bar{z}_{\text{Nachbearb.}}) = x_{Pw} \cdot y_{\text{Nachbearb.}} \cdot k_{M, \text{Nachbearb.}} + (x_{Pw} \cdot (y_{\text{Nachbearb.}} + \bar{z}_{\text{Nachbearb.}})) \cdot p_P$$

$$K_{\text{trans.Lager}}(\bar{z}_{\text{trans.Lager}}) = \bar{z}_{\text{trans.Lager}} \cdot p_P$$

$$k_{\text{Mat\_GF}}(x_{Pw}, n) = x_{Pw} \cdot n \cdot (p_M + p_F)$$

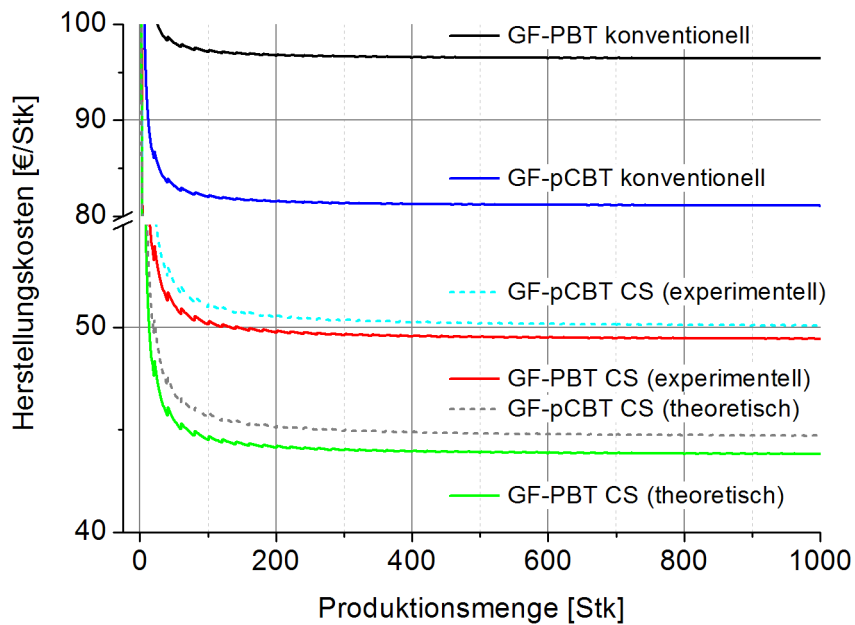


Abbildung 5.5: Abhängigkeit der Herstellungskosten für GF-PBT und GF-pCBT für unterschiedliche Ausbringungsmengen und unterschiedliche Heiz- und Kühlmethoden im diskontinuierlichen Verfahren

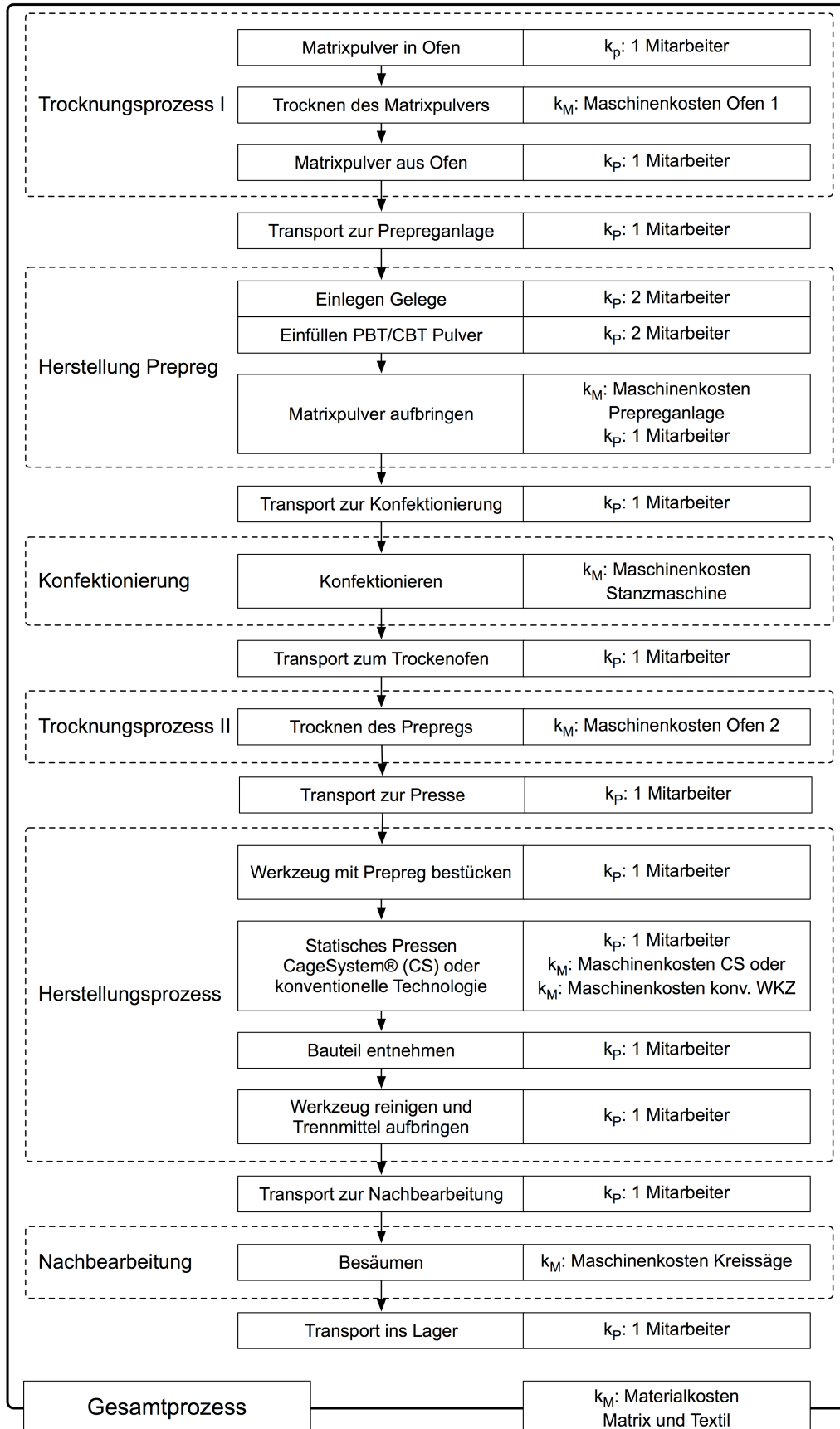


Abbildung 5.6: Kostenrelevante Prozesskette für eine statische Presstechnologie

Die konventionelle Heizmethode mit Heiz- und Kühlraten von 10 K/min zeigen sowohl für klassische wie auch für reaktive Matrixsysteme ein sehr hohes Kostenniveau. Mit induktiver Heiztechnologie, verbunden mit schnelleren Zykluszeiten, sind die Kosten für beide Matrixsysteme im FKV unter 50 €/Stk zu senken. GF-PBT unterbietet mit gemessenen Kühlraten (experimentell) und theoretischen Kühlraten (theoretisch) die Herstellungskosten für GF-pCBT marginal. Wenn die Jahreskapazität für GF-PBT den Anforderungen genügt, ist deshalb ein klassisches System dem reaktiven vorzuziehen (vgl. Tabelle 5.2). Erst bei höheren Ausbringungsmengen ist der Wechsel zu GF-pCBT lohnenswert.

Tabelle 5.2: Herstellungskosten und Jahreskapazitäten diskontinuierlicher Prozesstechnologien

Herstellungsart und Materialkombination	Herstellungskosten für x = 1000 Stk	Kapazität (maximale Ausbringungsmenge)
GF-PBT konventionell	96,42 €	3650 Stk/Jahr
GF-PBT CageSystem <sup>®</sup> (experimentell)	49,44 €	25946 Stk/Jahr
GF-PBT CageSystem <sup>®</sup> (theoretisch)	43,81 €	39570 Stk/Jahr
GF-pCBT konventionell	80,60 €	5452 Stk/Jahr
GF-pCBT CageSystem <sup>®</sup> (experimentell)	50,10 €	41977 Stk/Jahr
GF-pCBT CageSystem <sup>®</sup> (theoretisch)	44,70 €	90122 Stk/Jahr

Prozesskosten der Herstellung bilden die wesentliche Komponente in Abbildung 5.7. Für konventionelle Technologien liegt der relative Anteil der Prozesskosten zwischen 66 % und 77 %, für das CageSystem<sup>®</sup> zwischen 42 % und 61 %. Die Materialkosten folgen mit durchschnittlich 25 %.

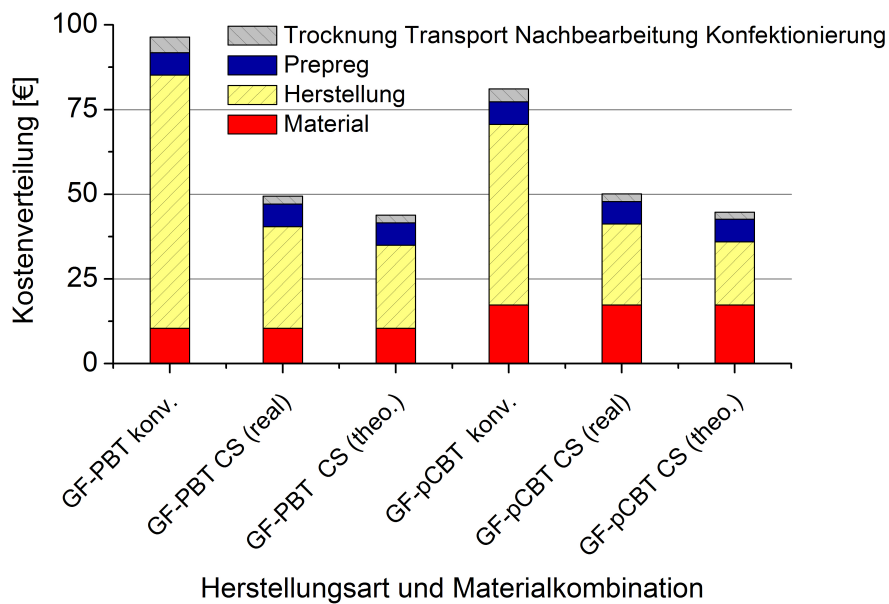


Abbildung 5.7: Kostenstruktur der Herstellungskosten für GF-PBT und GF-pCBT für 1000 Stk in diskontinuierlichem Verfahren

Die Sensitivitätsanalyse des induktiven Prozesses bestätigt die Dominanz der Prozesskosten für die Herstellung mit diskontinuierlichen Technologien.

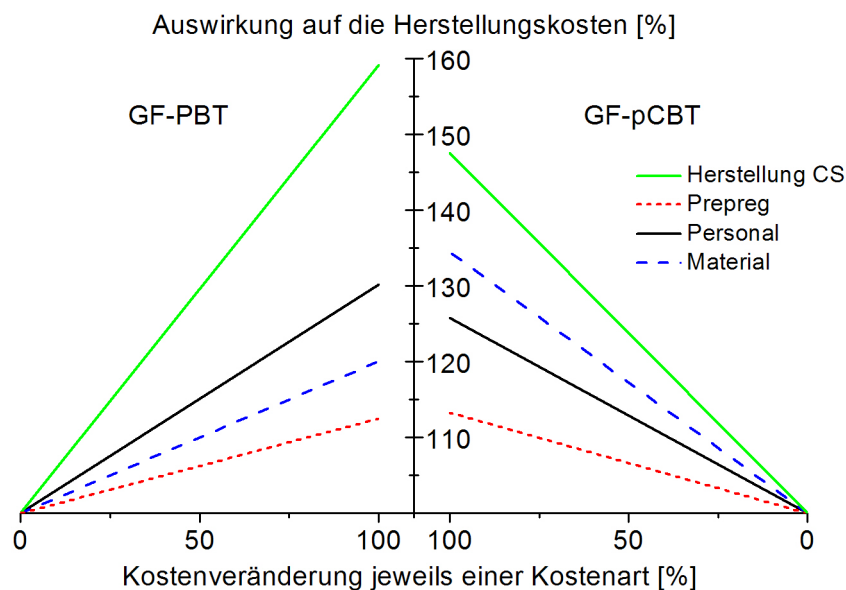


Abbildung 5.8: Sensitivitätsanalyse der Herstellungskosten für GF-PBT und GF-pCBT im CageSystem® (experimentell) für 1000 Stk

Für GF-PBT und GF-pCBT wird bei Verdopplung der Prozesskosten ein Kostenanstieg von 47,6 % bzw. 59,2 % beobachtet. Für Personal- Prepreg- und Materialkosten variieren, bei zweifacher Ansetzung der Kosten, die Herstellungskosten im Mittel nur um 22,7 %.



### 5.2.3 Techno-ökonomische Gesamtbewertung

Die im Folgenden skizzierten Modellrechnungen sollen das Potenzial von neuen Prozesstechnologien und modernen Matrixsystemen im FKV aufzeigen. Der Anspruch an eine verallgemeinernde Gesamtbetrachtung kann keinem finalen quantitativen Charakter genügen, sondern dient einem soliden Prozessvergleich. Zur individuellen Entscheidungsfindung für FKV-Lösungen muss eine detaillierte Wirtschaftlichkeitsrechnung mit technologischen Randbedingungen durchgeführt werden.

Für die Wahl einer vorteilhaften Prozesstechnologie zur Herstellung von Produkten aus GF-PBT oder GF-pCBT genügt nicht allein die Analyse der Herstellungskosten. Gleichmaßen müssen die am Markt erzielbaren Verkaufspreise, die Geometrierfordernisse und mechanischen Eigenschaftsprofile der FKV in die Entscheidungsfindung integriert werden. Für den Anwender ergibt sich die in Abbildung 1.3 aufgeworfene Fragestellung. Die Entscheidungsfindung ist mehrdimensional und kann übersichtlich nicht in einem Entscheidungsbaum abgebildet werden. Es ist empfehlenswert, vor jeder Produkt- oder sogar Technologieentscheidung eine umfangreiche Marktanalyse durchzuführen. Aus diesem Grund werden Übersichten generiert, die den Anwender in jeder Individualentscheidung unterstützen.

Für den kontinuierlichen Prozess liegt eine ausführliche Charakterisierung der mechanischen Kennwerte für GF-PBT und GF-pCBT vor (vgl. Kapitel 4.1.3). Abbildung 5.9 fasst die mechanischen Kennwerte auf den Maximalwert normiert zusammen. Die Verwendung reaktiver Matrixsysteme offeriert keine Nachteile gegenüber klassischer PBT-Verarbeitung.

2-dimensionale Geometrien lassen sich kontinuierlich fertigen. Wenn mehrdimensional gekrümmte Bauteile hergestellt werden sollen, muss auf eine diskontinuierliche Technologie zurückgegriffen werden. Darüber hinaus wird nicht berücksichtigt, dass die Vorschubgeschwindigkeit mit zunehmender Bauteilkomplexität abnimmt. Dies führt zu einem Anstieg der Herstellungskosten. Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 haben die ökonomischen Grundlagen zur Abschätzung in der jeweiligen Prozesstechnologie geschaffen, Abbildung 5.10 stellt die Zusammensetzung der Herstellungskosten aller Prozesstechnologien gegenüber. Bei isolierter Betrachtung der Herstellungskosten aus Abbildung 5.10 würde die Entscheidung zugunsten des kontinuierlichen Herstellungsprozesses mit CBT160 ausfallen.

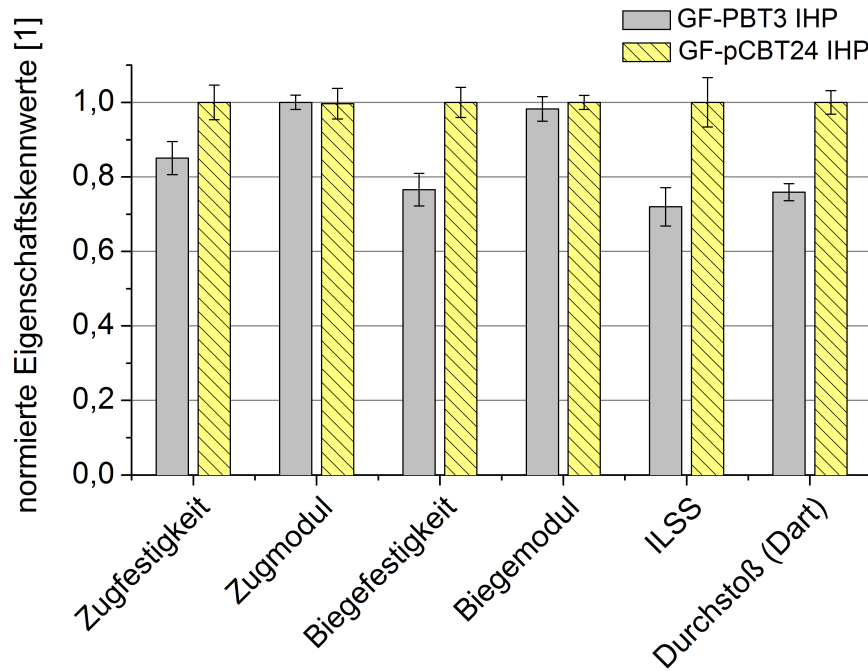


Abbildung 5.9: Vergleich der mechanischen Eigenschaften von GF-PBT3 und GF-pCBT 24 im kontinuierlichen Prozess

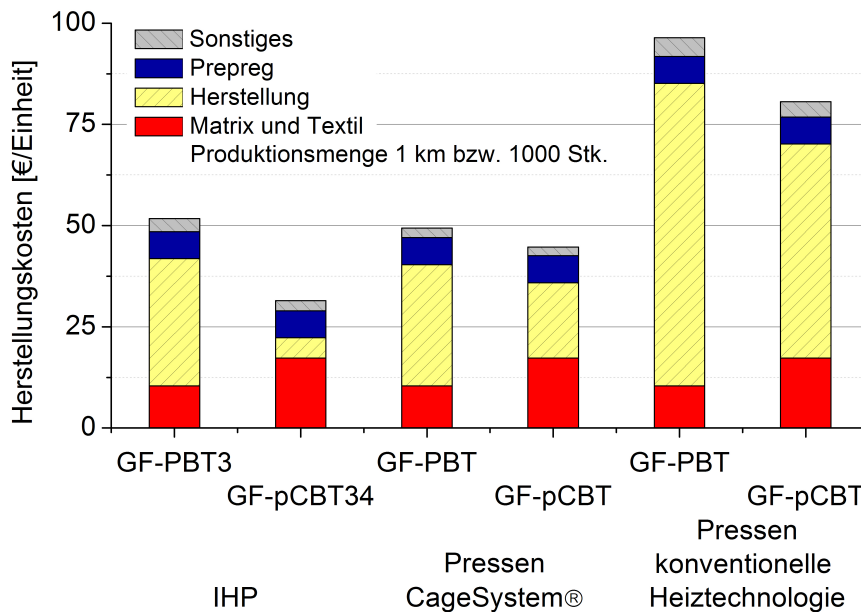


Abbildung 5.10: Vergleich der Herstellkosten von FKV, gefertigt mit kontinuierlicher und diskontinuierlicher Technologie, für die Ausbringungsmenge von 1000 m bzw. 1000 Stk

Neben den Geometrieinschränkungen und den Herstellungskosten müssen auch die Kapazitätsrestriktionen Beachtung finden. Eine Möglichkeit, diesen Sachverhalt aufzuarbeiten, ist die Darstellung der theoretisch realisierbaren Gewinne über dem Markt- bzw. Verkaufspreis. Hierzu wird das Instrument der Gewinnschwellenrechnung eingesetzt. Der Nulldurchgang der Gewinnfunktion symbolisiert die Herstel-

lungskosten. Für die Annahme, dass alle Produkte am Markt abgesetzt werden können, ergeben sich die in Abbildung 5.11 dargestellten Szenarien. Die synergetische Kombination aus schneller kontinuierlicher Prozesstechnologie und CBT160 führt ohne Berücksichtigung von Gemeinkosten zu einem Gewinn von 8,8 Mio. €/a bei einer Ausbringungsmenge von 125,12 km/a. Ein CageSystem® mit hohen Kühlleistungen erreicht als diskontinuierliche Prozesstechnologie immerhin einen Gewinn von 4,9 Mio. €/a bei einer Jahreskapazität von 90,12 TStk/a. Konventionelle Heiztechnologien erreichen die Gewinnschwelle erst bei einem Markt- bzw. Verkaufspreis von 80 bzw. 97 €/Stk, und die maximale Ausbringungsmengen liegen deutlich unterhalb von 6000 Stk/a.

Die angestellten Überlegungen können in analoger Weise auf die Herstellungsprozesse für FKV Verbunde mit Kohlenstofffasern übertragen werden. Dabei ist zu den Herstellungskosten als auch zu den Markt- / Verkaufspreisen die Differenz des Materialpreises in Höhe von 92,50 € zu addieren.

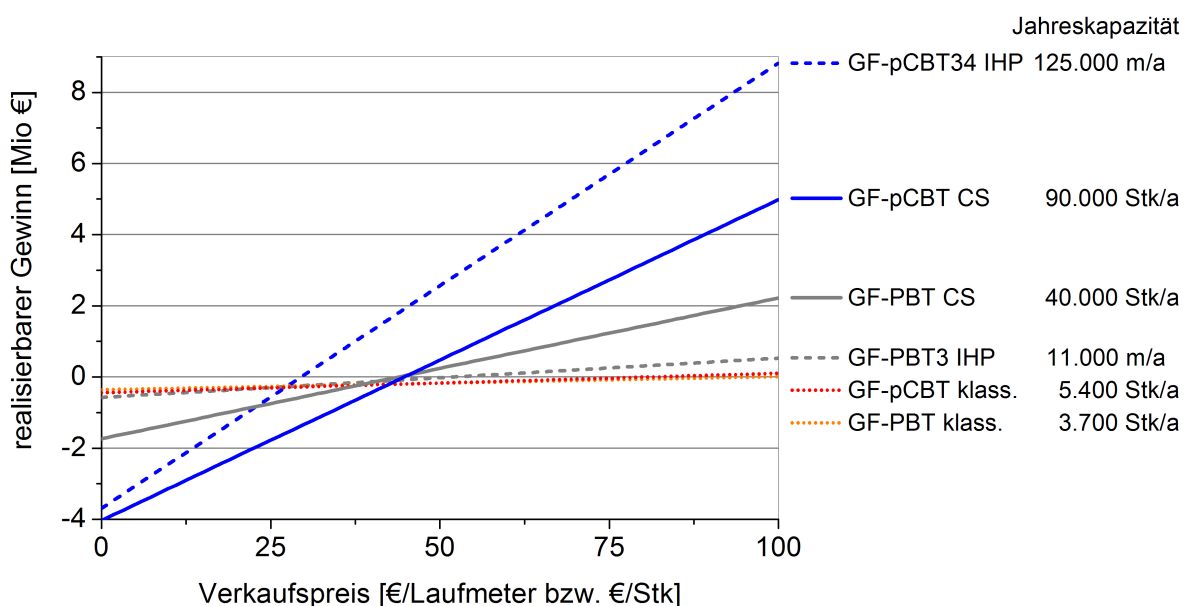


Abbildung 5.11: Gewinnschwellenrechnung und maximale Ausbringungsmenge für kontinuierliche und diskontinuierliche Technologien für GF-PBT und GF-pCBT

Ohne den Einsatz von reaktivem Matrixsystem und dem CageSystem® ist GF-PBT3 auf der IHP der gewinnträchtigste Prozess mit 0,53 Mio. €/a. Das Potenzial, diesen Gewinn mit modernen Prozesstechnologien in Kombination mit CBT160 im FKV zu versechzehnfachen um Massenmärkte zu bedienen, ist vorhanden.

Eine gute Möglichkeit die Weiterentwicklung des Stands der Technik im techno-ökonomischen Umfeld zu veranschaulichen, bietet Abbildung 5.12. Durch die Kombination von innovativen Verarbeitungsverfahren und reaktivem Matrixsystem konnte eine Synergiebeziehung theoretisch und praktisch nachgewiesen werden.

In der Aufgabenstellung wurde die Zielsetzung ausgegeben: „Gesucht wird eine Lösung für die Anforderungen des Marktes an durchsatzoptimierte Herstellungsmethoden für Hochleistungsfaserkunststoffverbunde mit einem optimierten Preisgefüge.“

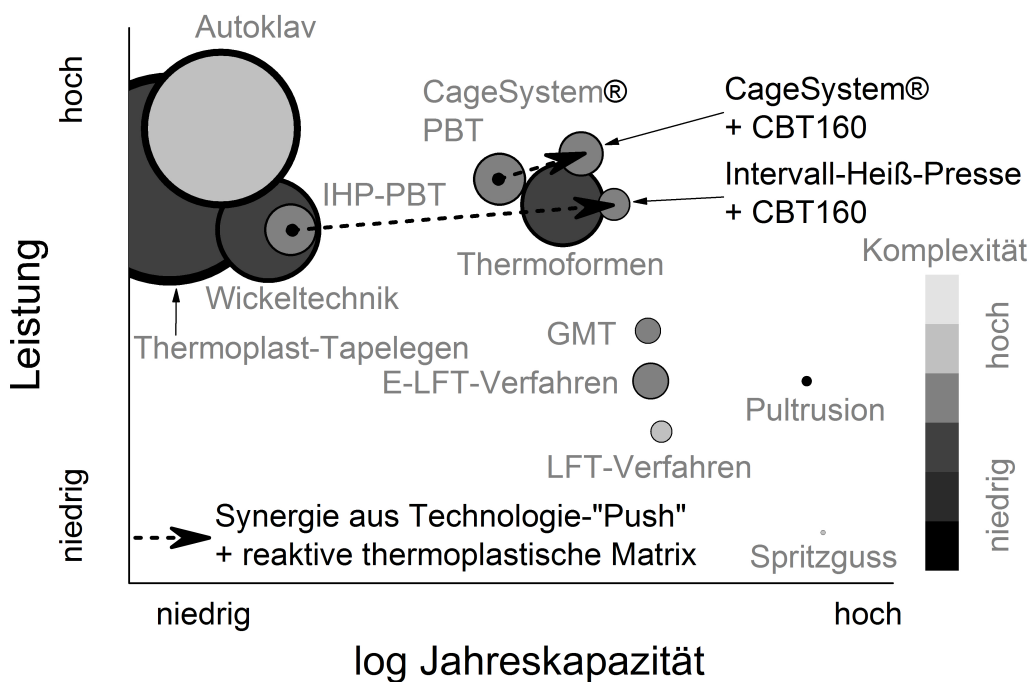


Abbildung 5.12: Neuordnung der Verarbeitungsverfahren

Diese Arbeit leistet einen Beitrag, dieses Spannungsfeld aufzulösen.

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Entwicklung von Prozesstechnologie für Cyclic Butylene Terephthalat im Faser-Kunststoff-Verbund beschrieben und sowohl technisch als auch ökonomisch bewertet.

Ausgehend von der Anforderung des Marktes an durchsatzoptimierte Herstellungsmethoden für Hochleistungsverbundwerkstoffe wurden die Vorzüge moderner Prozesstechnologien mit den Potenzialen der in-situ Polymerisation vorteilhaft kombiniert. Als kontinuierliche Fertigungstechnologie wurde die Intervall-Heiß-Pressen eingesetzt. Für einen diskontinuierlich modellierten Pressprozess wurde ein schnell heizendes und kühlendes induktives CageSystem<sup>®</sup> mit einem konventionellen Heizsystem verglichen.

Um das Verhalten der ringöffnenden Polyaddition vom Einkomponentensystem CBT160 zum Makromolekül pCBT vorhersagen zu können, wurde ein empirisch basiertes Reaktionskinetikmodell entworfen, das es erstmals ermöglicht, das Polymerisationsverhalten für beliebige Temperatur-Zeit-Funktionen zu berechnen. Ein Ansatz der Polymerphysik hat zur chemorheologischen Erweiterung des Modells geführt. Mit dieser empirisch gestützten Parameterfunktion können die Viskositätswerte für beliebige Prozessbedingungen hergeleitet werden.

Der experimentelle Teil der Arbeit befasst sich mit der Verarbeitung von glasfasergelegteverstärkten CBT160- und PBT-Prepregs zu flächigen FKV in der Intervall-Heiß-Pressen. Aus multiaxialen Glasfasergelegen werden Prepregs hergestellt und unter Variation der Verarbeitungsgeschwindigkeit kontinuierlich zu Organoblechen verpresst. Eine umfassende optische, chemische, thermische, mechanische und dynamische Analyse der FKV hat zu der Erkenntnis geführt, dass CBT-basierte FKV ein höheres Leistungsspektrum erreichen. Dieses hohe Eigenschaftsniveau wird im Gegensatz zu PBT-basierten FKV bis zu einer 20-fach höheren Verarbeitungsgeschwindigkeit gehalten. Ein Verhalten, das auf die Fließeigenschaften und eine besonders gute Faser-Matrix-Anbindung zurückzuführen ist.

Es ist gelungen die vertikale Imprägnierung textiler Halbzeuge für reaktive Systeme mit dem dimensionslosen B-Faktor als Leistungsindikator anlagenunabhängig zu beschreiben. Die Herleitung des Modellierungsansatzes wird an der IHP praktisch und

theoretisch vollzogen. Zuerst wurde ein Referenzmodell für das klassische PBT abgeleitet und validiert. Sukzessive ist dieses Modell erst auf reaktive thermoplastische Matrices, dann auf die diskontinuierliche Technologie erweitert und überprüft worden. Die bis zu  $10^6$ -fach geringere Schmelzviskosität von CBT160 mündet in sehr hohen B-Faktoren und damit schnellen Imprägnierungsvorgängen. Für die Bestimmung optimaler Regelparameterkonstellationen zur Minimierung der Zykluszeit wurden Optimierungsalgorithmen entwickelt und die Lösungen grafisch aufbereitet. Für reaktive Systeme liegt der Engpass nicht im Imprägnierungsvorgang, sondern in der Bildung des Makromoleküls.

Eine transparente und anwenderorientierte ökonomische Prozessanalyse hat die Grundlagen zur Potenzialabschätzung in der jeweiligen Prozesstechnologie geschaffen. Hierfür sind die Technologievarianten in monetär zuordnungsfähige Elementarprozesse zerlegt und in einer statischen Vergleichskostenrechnung bewertet worden. Die Elementarprozesse, die der FKV-Prozesstechnologie zuzuordnen sind, wurden über die optimale Kombination der Regelungsparameter auf Basis der Prozessphysik in einem Zykluszeitmodell integriert. Herstellungskosten und Gewinnschwellenrechnung stellen eindeutig die Vorzüge der Prozesstechnologie IHP und CageSystem<sup>®</sup> in Verbindung mit CBT160 heraus. Der synergetische Effekt aus schneller Variabilität im Temperaturmanagement und Reaktionskinetik als Engpass der Zykluszeitbestimmung schafft enorme Gewinnchancen. Bei gleichen Investitionskosten können durch Verwendung dieser Kombination Massenmärkte bedient werden.

Die Entwicklung von Prozesstechnologien für Cyclic Butylene Terephthalate im Faser-Kunststoff-Verbund hat die Grundlagen geschaffen, die zur Implementierung in der Realwirtschaft notwendig sind.

Die strukturierte Vorgehensweise der Arbeit kann auf andere reaktive thermoplastische Matrices im FKV übertragen werden.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Slayter, G.: Two-phase materials. *Scientific American*, 206, 1 (1962)
- [2] Zwicky, F.: On the imperfections of crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 15, 3 (1929), pp. 253-259
- [3] Griffith, A. A.: The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 221, (1921), pp. 163-198
- [4] Fraser, W. A.; Ancker, F. H.; Dibenedetto, A. T.; Elbirli, B.: Evaluation of Surface Treatments for Fibers in Composite-Materials. *Polymer Composites*, 4, 4 (1983), pp. 238-248
- [5] Ashby, M. F.: *Materials selection in mechanical design*. 3. Aufl., Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005
- [6] Neitzel, M.; Mitschang, P.: *Handbuch Verbundwerkstoffe*. München/Wien: Carl Hanser Verlag, 2004
- [7] o. V.: MatWeb™ Material Property Data, <http://www.matweb.com/> (28. Juli 2009)
- [8] Oberbach, K.; Baur, E.; Brinkmann, S.; Schmachtenberg, E.; Saechtling, H. (Hrsg.): *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*. 29., Aufl., München/Wien: Carl Hanser Verlag, 2004
- [9] Chemie Wirtschaftsförderungs-GmbH: CAMPUS ®, <http://www.materialdatacenter.com/cwv/standard/matdb/matdb.php> (5. Juni 2009)
- [10] Ehrenstein, G. W.: *Faserverbund-Kunststoffe. Werkstoffe Verarbeitung Eigenschaften*. 2., Aufl., München/Wien: Carl Hanser Verlag, 2006
- [11] Ehrenstein, G. W.: *Polymer Werkstoffe. Struktur Eigenschaft Anwendung*. 2., Aufl., München/Wien: Carl Hanser Verlag, 1999
- [12] Schürmann, H.: *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. 2., Aufl., Darmstadt: Springer Verlag, 2007
- [13] Miller, S.: *Macrocyclic Polymers from Cyclic Oligomers of Poly(Butylene Terephthalate)*. Massachusetts, University of Massachusetts Amherst, Institute of Polymer Science and Engineering, Diss., 1998
- [14] Brunelle, D. J.; Bradt, J. E.; Serth-Guzzo, J.; Takekoshi, T.; Evans, T. L., et al.: Semicrystalline polymers via ring-opening polymerization: Preparation and polymerization of alkylene phthalate cyclic oligomers. *Macromolecules*, 31, 15 (1998), pp. 4782-4790
- [15] Brunelle, D. J.; Shannon, T. G.: Preparation and Polymerization of Bisphenol-a Cyclic Oligomeric Carbonates. *Macromolecules*, 24, 11 (1991), pp. 3035-3044

- [16] van Rijswijk, K.; Bersee, H. E. N.: Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites - An overview. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 38, 3 (2007), pp. 666-681
- [17] Parton, H.: Characterisation of the In-situ Polymerisation Production Process for Continuous Fibre Reinforced Thermoplastics. Leuven, Universität Leuven, Fakultät Ingenieurwissenschaften, Diss., 2006
- [18] Kricheldorf, H. R.; Lee, S.-R.: Polylactones. 35. Macrocyclic and Stereoselective Polymerization of  $\beta$ -D,L-Butyrolactone with Cyclic Dibutyltin Initiators. *Macromolecules*, 28, 20 (1995), pp. 6718-6725
- [19] Schutzrecht US005648454A "Process for producing high ductile polyesters", Daniel J. Brunelle, filed February 1996, issued July 1997
- [20] Schutzrecht US005661214A "Titanate esters useful as polymerization initiators for macrocyclic polyester oligomers", Daniel J. Brunelle; Judith A. Serth-Guzzo, filed August 1996, issued August 1997
- [21] Schutzrecht EP 0 749 999 A2 "Method for polymerizing macrocyclic polyester oligomers", Daniel J. Brunelle, filed April 1996, issued December 1996
- [22] Pang, K.; Kotek, R.; Tonelli, A.: Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. *Progress in Polymer Science*, 31, 11 (2006), pp. 1009-1037
- [23] Luisier, A.; Bourban, P. E.; Månson, J. A. E.: Time-temperature-transformation diagram for reactive processing of polyamide 12. *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 4 (2001), pp. 963-972
- [24] Pini, N.; Zaniboni, C.; Busato, S.; Ermanni, P.: Perspectives for reactive molding of PPA as matrix for high-performance composite materials. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 19, 2 (2006), pp. 207-216
- [25] Mitschang, P.; Rösch, M.; Steeg, M.: New Manufacturing Opportunities of Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites by Ultra Liquid Ring-Opening Oligomers. In: *Proceedings of the 6th Canadian-International Composite Conference*, Winnipeg, August 14-17, 2007
- [26] Pantelelis, N.; Maistros, G.; Hakme, C.: Process Monitoring of Thermoplastics Reactive Composite Moulding using Durable Sensors. In: *Proceedings of SAMPE 2007*, Baltimore, June 03-07, 2007
- [27] Pillay, S.; Vaidya, U. K.; Janowski, G. M.: Liquid molding of carbon fabric-reinforced nylon matrix composite laminates. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 18, 6 (2005), pp. 509-527
- [28] Luisier, A.; Bourban, P. E.; Månson, J. A. E.: Reaction injection pultrusion of PA12 composites: Process and modelling. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 34, 7 (2003), pp. 583-595
- [29] Parton, H.; Verpoest, I.: In situ polymerization of thermoplastic composites based on cyclic oligomers. *Polymer Composites*, 26, 1 (2005), pp. 60-65
- [30] Theriault, R. P.; Wolfum, J.; Ehrenstein, G. W.: Härtingsverlauf von Harzsystemen. *KU Kunststoffe*, 11 (1999), S. 112-116



- [31] Brunelle, D. J.: Cyclic Oligomer Chemistry. *Journal of Applied Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 46, (2008), pp. 1151–1164
- [32] van Rijswijk, K.; Bersee, H. E. N.; Beukers, A.; Picken, S. J.; van Geenen, A. A.: Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: Influence of polymerisation temperature on matrix properties. *Polymer Testing*, 2006, 25 (2006), pp. 392-404
- [33] van Rijswijk, K.; Bersee, H. E. N.; Jager, W. F.; Picken, S. J.: Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 37, 6 (2006), pp. 949-956
- [34] van Rijswijk, K.; Lindstedt, S.; Vlasveld, D. P. N.; Bersee, H. E. N.; Beukers, A.: Reactive processing of anionic polyamide-6 for application in fiber composites: A comparative study with melt processed polyamides and nanocomposites. *Polymer Testing*, 25, 7 (2006), pp. 873-887
- [35] van Rijswijk, K.; Koppes, K.; Bersee, H. E. N.; Beukers, A.: Processing window for vacuum infusion of fiber-reinforced anionic polyamide-6. In: *Proceedings of the 7th International Flow Processes in Composite Materials Conference*, Newark, July 12-14, 2004
- [36] Reimschuessel, H. K.: Nylon 6. Chemistry and mechanisms. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, 12, 1 (1977), pp. 65-139
- [37] Luisier, A.; Bourban, P. E.; Månson, J.-A. E.: In-Situ Polymerization of Polyamide 12 for Thermoplastic Composites Processing. In: *Proceedings of the 12th International Conference on Composite Materials*, Paris, July 5-9, 1999
- [38] Wakeman, M. D.; Zingraff, L.; Bourban, P. E.; Månson, J. A. E.; Blanchard, P.: Stamp forming of carbon fibre/PA12 composites - A comparison of a reactive impregnation process and a commingled yarn system. *Composites Science and Technology*, 66, 1 (2006), pp. 19-35
- [39] Máirtín, P. Ó.; McDonnell, P.; Connor, M. T.; Eder, R.; Brádaigh, C. M. Ó.: Process investigation of a liquid PA-12/carbon fibre moulding system. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 32, 7 (2001), pp. 915-923
- [40] Wakeman, M. D.; Jespersen, S. T.; Månson, J. A. E.: Netshape preforming technologies for thermoplastic composites: a study of investment, material cost, trim fractions, and part cost. In: *Proceedings of SAMPE 2006*, Long Beach, April 30-May 04, 2006
- [41] Osman, M. A.; Atallah, A.: Interparticle and particle-matrix interactions in polyethylene reinforcement and viscoelasticity. *Polymer*, 46, 22 (2005), pp. 9476-9488
- [42] Rosso, P.: Erfassung und Bewertung von Grenzschichteffekten in neuartigen kohlenstofffaserverstärkten Polymeren. In: Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb (Hrsg.): *IVW Schriftenreihe Band 58*. Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2005

- [43] Rosso, P.; Friedrich, K.; Wollny, A.; Mulhaupt, R.: A Novel Polyamide 12 Polymerization System and its Use for a LCM-process to Produce CFRP. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 18, 1 (2005), pp. 77-90
- [44] Zhao, J.; Morgan, A. B.; Harris, J. D.: Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. *Polymer*, 46, 20 (2005), pp. 8641-8660
- [45] Luisier, A.: In-situ Polymerisation of Lactam 12 for Liquid Moulding of Thermoplastic Composites. Lausanne, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Diss., 2001
- [46] Brunelle, D. J.: Synthesis and Polymerization of Cyclic Polyester Oligomers. In: Scheirs, J.; Long, T. E.: *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. Chichester/Hoboken: John Wiley&Sons., Inc., 2003. pp. 117-142
- [47] Wollny, A.: Reaktive Extrusion und Charakterisierung von in situ hergestellten Polyamid 12 - Blends und Compositen. Freiburg i. Br., Albert-Ludwigs-Universität, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Diss., 2001
- [48] Tanimoto, T.; Mai, Y.-W.; Uchino, K.; Lee, W. I.; Maier, M., et al.: IVW Kolloquium 2004. In: Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb (Hrsg.): *IVW Schriftenreihe Band 48*. Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2004
- [49] Chen, M. F.; Gibson, H. W.: Large-sized macrocyclic monomeric precursors of poly(ether ether ketone): Synthesis and polymerization. *Macromolecules*, 29, 16 (1996), pp. 5502-5504
- [50] Schutzrecht US5039783 "Method for preparing and polymerizing macrocyclic poly(alkylene dicarboxylate) oligomers", Daniel J. Brunelle; Jean E. Bradt, filed November 1990, issued August 1991
- [51] Schutzrecht US005214158A "Method for preparation of macrocyclic poly(alkylene dicarboxylate) oligomers", Daniel J. Brunelle; Jean E. Bradt, filed June 1991, issued May 1993
- [52] Witzke, T.: Production of fiber reinforced plastics based on in-situ polymerizing cyclic butylene terephthalate oligomers and evaluations on the structure-property relationships. Augsburg, Universität Augsburg, Institut für Physik, Diss., 2008
- [53] Moll, A.; Hildebrandt, A.; Lenhof, H. P.; Kohlbacher, O.: BALLView: An object-oriented molecular visualization and modeling framework. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 19, 11 (2005), pp. 791-800
- [54] Moll, A.; Hildebrandt, A.; Lenhof, H. P.; Kohlbacher, O.: BALLView: a tool for research and education in molecular modeling. *Bioinformatics*, 22, 3 (2006), pp. 365-366
- [55] Ishak, Z. A. M.; Leong, Y. W.; Steeg, M.; Karger-Kocsis, J.: Mechanical properties of woven glass fabric reinforced in situ polymerized poly(butylene terephthalate) composites. *Composites Science and Technology*, 67, 3-4 (2007), pp. 390-398

- [56] Ishak, Z. A. M.; Gatos, K. G.; Karger-Kocsis, J.: On the in-situ polymerization of cyclic butylene terephthalate oligomers: DSC and rheological studies. *Polymer Engineering and Science*, 46, 6 (2006), pp. 743-750
- [57] Tripathy, A. R.; Farris, R. J.; MacKnight, W. J.: Novel fire resistant matrixes for composites from cyclic poly(butylene terephthalate) oligomers. *Polymer Engineering and Science*, 47, 10 (2007), pp. 1536-1543
- [58] Pfeiffer, W.; Braun, W.; Ginschel, G.; Hagen, G.; Huber, A., et al.: *Etymologisches Wörterbuch des Deutschen. M-Z, 2., Aufl.*, Berlin: Akademie Verlag, 1993
- [59] Scholze-Stubenrecht, W.; Mang, D.; Auberle, A.; Braun, U.; G, C. M., et al.: *Duden - Das große Wörterbuch der deutschen Sprache. Band 7, 3., Aufl.*, Mannheim/Leipzig/Wien/Zürich: Dudenverlag, 1999
- [60] Mezger, T.: *Fließverhalten von viskosen Substanzen*. Hannover: Vincentz Verlag, 2000
- [61] Fritz, G.; Kühnle, H.; Bürkle, E.; Herrman, H.; Junk, P., et al.: *Rheologie II*. München/Wien: Carl Hanser Verlag, 1986
- [62] Kerbiriou, V.: *Imprägnieren und Pultrusion von thermoplastischen Verbundprofilen*. Düsseldorf, VDI Verlag, Diss., 1997
- [63] Bourban, P. E.: *Liquid Molding of Thermoplastic Composites*. In: *Comprehensive Composite Materials - Polymer Matrix Composites. Vol. 2*, Lausanne: Elsevier, 2000. pp. 965-977
- [64] Malkin, A. Y.: *Rheology in Polymerization Processes*. *Polymer Engineering and Science*, 20, 15 (1980), pp. 1035-1044
- [65] Harsch, M.: *Methoden und Ansätze zur spannungsarmen Vernetzung von Epoxidharzen*. In: Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb (Hrsg.): *IVW Schriftenreihe Band 76*. Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2008
- [66] Halley, P. J.; Mackay, M. E.: *Chemorheology of thermosets - An overview*. *Polymer Engineering and Science*, 36, 5 (1996), pp. 593-609
- [67] Davé, R. S.; Kruse, R. L.; Udipi, K.; Williams, D. E.: *Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 3. Rheology*. *Polymer*, 4, 38 (1997), pp. 949-954
- [68] Jost, N.: *Vernetzung und Chemorheologie von Duromeren mit hybrider und interpenetrierender Struktur*. In: Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb (Hrsg.): *IVW Schriftenreihe Band 43*. Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2004
- [69] Lehmann, B.; Karger-Kocsis, J.: *Isothermal and Non-isothermal Crystallisation Kinetics of pCBT and PBT Polymers as Studied by DSC*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95, 1 (2009), pp. 221-227
- [70] Ryan, M. E.: *Rheological and heat-transfer considerations for the processing of reactive systems*. *Polymer Engineering and Science*, 24, 9 (1984), pp. 698-706
- [71] Kamal, M. R.: *Thermoset Characterization for Moldability Analysis*. *Polymer Engineering and Science*, 14, 3 (1974), pp. 231-239

- [72] Mayer, C.: Prozeßanalyse und Modellbildung zur Herstellung gewebeverstärkter, thermoplastischer Halbzeuge. In: Prof. Dr.-Ing. Manfred Neitzel (Hrsg.): IVW Schriftenreihe Band 5. Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2000
- [73] Darcy, H. P. G.: Les fontaines publiques de la ville de Dijon: Exposition et application des principes a suivre et des formules a employer dans les questions de distribution d'eau. Paris: Victor Dalmont, 1856
- [74] Phelan, F. R.; Leung, Y.; Parnas, R. S.: Modeling of Microscale Flow in Unidirectional Fibrous Porous Media. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 7, 3 (1994), pp. 208-218
- [75] Wang, X.; Mayer, C.; Neitzel, M.: Impregnation of thermoplastic composites manufactured by double belt press technique. In: *Proceedings of the 11th International Conference on Composite Materials*, Gold Coast, July 14-18, 1997
- [76] Jespersen, S. T.; Wakeman, M. D.; Michaud, V.; Cramer, D.; Manson, J. A. E.: Film stacking impregnation model for a novel net shape thermoplastic composite preforming process. *Composites Science and Technology*, 68, 7-8 (2008), pp. 1822-1830
- [77] Wöginger, A.: Prozesstechnologien zur Herstellung kontinuierlich faserverstärkter thermoplastischer Halbzeuge. In: Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb (Hrsg.): IVW Schriftenreihe Band 41. Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2004
- [78] Mayer, C.; Wang, X.; Neitzel, M.: Macro- and micro-impregnation phenomena in continuous manufacturing of fabric reinforced thermoplastic composites. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 29, 7 (1998), pp. 783-793
- [79] Gutowski, T.: *Advanced composites manufacturing*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997
- [80] Schutzrecht WO 2006/136743 A1 "INDUCTION HEATING DEVICE AND METHOD FOR MAKING PARTS USING SAME", Alexandre Guichard; José Feigenblum, filed April 2006, issued December 2006
- [81] Feigenblum, J.; Senmartin, J.: RTM technology improvement with tool surface heating by induction. In: *Proceedings of the 9th International Conference on Flow Processes in Composite Materials*, Montréal, July 8-10, 2008
- [82] Feigenblum, J.; Perrier, D.: Rapid processing of tubular parts made of thermoplastic composites. *JEC Composite Magazine*, 42, (2008), pp. 68-70
- [83] Schutzrecht WO/2007/031660 "DEVICE FOR TRANSFORMING MATERIALS USING INDUCTION HEATING", José Feigenblum; Alexandre Guichard, filed July 2006, issued March 2007
- [84] Rudnev, V.; Loveless, D.; Cook, R.; Black, M.: *Handbook of Induction Heating*. New York/Basel: Marcel Dekker, Inc., 2003
- [85] Rösch, M.: Alles im Fluss. *Kunststoffe*, 5 (2006), S. 90-91

- [86] Jantz, R.: Increased Requirements. *Kunststoffe International*, 2008, 11 (2008), pp. 66-68
- [87] Rösch, M.: Immer gut in Form. *Kunststoffe*, 1 (2005), S. 91-93
- [88] Loud, S.; Karbhari, V.; Adams, D. O.; Strong, A. B.: Processing with cyclic PBT to produce thermoplastic composites. In: *Proceedings of the 45th International SAMPE Symposium and Exhibition*, Long Beach, May 21-25, 2000
- [89] o.V.: Technical Library, <http://www.cyclics.com/technical.html> (9. Juni 2009)
- [90] Sam, H. A.: Produktinformation: SkinTec • ThermoTec • PanTec, [http://www.iq-holding.com/fileadmin/user\\_upload/pdfs/08-09-19\\_IQ\\_Produktinformation\\_-\\_deutsch.pdf](http://www.iq-holding.com/fileadmin/user_upload/pdfs/08-09-19_IQ_Produktinformation_-_deutsch.pdf) (9. Juni 2009)
- [91] Cyclics Corporation: Cyclics Announces CARB Exemption for CBT<sup>®</sup> Resin Use in Rotomolded Fuel Tanks, [http://www.cyclics.com/PR\\_PDFs/CyclicsEarnsCARB\\_Approval.pdf](http://www.cyclics.com/PR_PDFs/CyclicsEarnsCARB_Approval.pdf) (24 March 2008)
- [92] o.V.: Cyclics and ICO Courtenay team up for Southeast Asian rotational moulding market. *Focus on Powder Coatings*, 2005, 4 (2005), p. 6
- [93] Schutzrecht EP 1 561 772 A1 "Dynamic vulcanization of elastomers with in-situ polymerization", Edward H. Park, filed January 2005, issued August 2005
- [94] Schutzrecht EP 1 415 793 A1 "Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus Faserverbundwerkstoffen", Robert Sala; Markus Henne, Anmeldedatum: November 2002, Veröffentlichungsdatum: Mai 2004
- [95] Schutzrecht WO/2005/084925 "Method for processing cyclic oligomers to thermoplastic pbt plastics", Markus Henne; Kurt Behre; Dietmar Rakutt; Martin Hintermann, filed February 2005, issued September 2008
- [96] Desplentere, F.; Parton, H.; Verpoest, I.; Voskamp, S.; Holmberg, A., et al.: Design and Production of a Fibre Reinforced Thermoplastic Leaf Spring by RTM Like Technique. In: *Proceedings of the 26th SAMPE Europe International Conference*, Paris, April 5-7, 2005
- [97] Gardiner, G.: Wind Blade Manufacturing Part II: Are thermoplastic composites the future? *High-Performance Composites - Design and Manufacturing Solutions for Industries*, 2008, November (2008), pp. 50-57
- [98] Murtagh, A.; Siora, C.; Brádaigh, C. Ó.: Processing of Low-Viscosity CBT Thermoplastic Composites: Heat Transfer Analysis. In: *Proceedings of the 8th International Conference on Flow Processes in Composite Materials*, Douai, July 11-13, 2006
- [99] Steeg, M.; Karger-Kocsis, J.; Mitschang, P.: Polymer Composites with In-Situ Polymerized Cyclic Butylene Terephthalates (CBT<sup>™</sup>) - Promising Materials for Automotive Applications. In: *Proceedings of PMA 2007 & 19th SRC 2007*, Bratislava, May 15-17, 2007

- [100] Lohmiller, J.; Winckler, S. J.: Thermoplastic Resin Transfer Molding - Based on a Cyclic Form of Polybutylene Terephthalate. In: Proceedings of the 49th International SAMPE Symposium and Exhibition, Long Beach, May 16-20, 2004
- [101] Steeg, M.; Mitschang, P.: New Processing Technologies for Structural Components Based on Fibre Reinforced Polymer Composites (FRPC). Materials in Car Body Engineering 2009, Bad Nauheim, May 18-19, 2009
- [102] Winckler, S. J.; Wang, J.: Processing Thermoplastic, Resin Film Based on Cyclic Butylene Terephthalate. In: Proceedings of the 24th International SAMPE Europe Conference, Paris, April 1-3, 2003
- [103] Murtagh, A.; Brádaigh, C. Ó.; Lee, J.: Recycling potential of thermoplastic wind turbine blades. JEC Composite Magazine, 2005, 19 (2005), pp. 72-74
- [104] Steenkamer, D. A.; Sullivan, J. L.: On the recyclability of a cyclic thermoplastic composite material. Composites Part B: Engineering, 29, 6 (1998), pp. 745-752
- [105] Parton, H.; Baets, J.; Lipnik, P.; Goderis, B.; Devaux, J., et al.: Properties of poly(butylene terephthalate) polymerized from cyclic oligomers and its composites. Polymer, 46, 23 (2005), pp. 9871-9880
- [106] Baets, J.; Dutoit, M.; Devaux, J.; Verpoest, I.: Toughening of glass fibre reinforced composites with a cyclic butylene terephthalate matrix by addition of polycaprolactone. Composites Part A: applied science and manufacturing, 39, 1 (2006), pp. 13-18
- [107] Baets, J.; Godara, A.; Devaux, J.; Verpoest, I.: Toughening of polymerized cyclic butylene terephthalate with carbon nanotubes for use in composites. Composites Part A: applied science and manufacturing, 39, 11 (2008), pp. 1756 - 1761
- [108] Schlimbach, J.: Ökonomische Prozessanalyse und Modellintegration zur Kostenberechnung von Faser-Kunststoff-Verbunden. In: Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb (Hrsg.): IVW Schriftenreihe Band 64. Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2006
- [109] Schierenbeck, H.: Grundzüge der Betriebswirtschaftslehre. 15., Aufl., München/Wien: Oldenbourg Verlag, 2000
- [110] Steger, J.: Kosten- und Leistungsrechnung. 3., Aufl., München/Wien: Oldenbourg Verlag, 2001
- [111] Corsten, H.: Produktionswirtschaft. 11., Aufl., München: Oldenbourg Verlag, 2007
- [112] Wilde, H.: Plan- und Prozesskostenrechnung. München/Wien: Oldenbourg Verlag, 2004
- [113] Freidank, C.-C.: Kostenrechnung, Grundlagen des innerbetrieblichen Rechnungswesens und Konzepte des Kostenmanagements. 8., Aufl., München/Wien: Oldenbourg Verlag, 2008

- [114] Tripathy, A. R.; Elmoumni, A.; Winter, H. H.; MacKnight, W. J.: Effects of catalyst and polymerization temperature on the in-situ polymerization of cyclic poly(butylene terephthalate) oligomers for composite applications. *Macromolecules*, 38, 3 (2005), pp. 709-715
- [115] Ishak, Z. A. M.; Shang, P. P.; Karger-Kocsis, J.: A modulated dsc study on the in situ polymerization of cyclic butylene terephthalate oligomers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84, 3 (2006), pp. 637-641
- [116] Janus, K.; Koshets, I. A.; Sworakowski, J.; Nes pu°rek, S.: An approximate non-isothermal method to study kinetic processes controlled by a distribution of rate constants: the case of a photochromic azobenzene derivative dissolved in a polymer matrix. *Journal of Materials Chemistry*, 12, (2002), pp. 1657-1663
- [117] Sommer, M.; Edelmann, K.; Wöginger, A.: Thermoplastische Prepregs und Halbzeuge. In: *Handbuch Verbundwerkstoffe*. München/Wien: Carl Hanser Verlag, 2004. pp. 114-153
- [118] SGL Carbon Group: @SIGRAFIL C – Endlos-Carbonfaser, <http://www.google.de/search?q=%C2%AESIGRAFIL+C+%E2%80%93+Endlos-Carbonfaser&ie=utf-8&oe=utf-8&aq=t&rls=org.mozilla:de:official&client=firefox-a> (30. Juni 2009)
- [119] Linzmeier Bauelemente GmbH: Die dünne Innendämmung für Wohnbehagen rundum, [http://www.linzmeier.de/pdf/prosp/Innenausbau\\_PAL\\_GK.pdf](http://www.linzmeier.de/pdf/prosp/Innenausbau_PAL_GK.pdf) (30. Juni 2009)
- [120] Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P.: *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. 2., Aufl., München/Wien: Carl Hanser Verlag, 2003
- [121] Stadtfeld, H.: Entwicklung einer Messzelle zur Bestimmung von Kompaktierungs- und Permeabilitätswerten bei flächigen Faserhalbzeugen. In: Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb (Hrsg.): *IVW Schriftenreihe Band 64*. Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2006
- [122] Ogale, A.: Investigations of sewn preform characteristics and quality aspects for the manufacturing of fiber reinforced polymer composites. In: Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb (Hrsg.): *IVW Schriftenreihe Band 70*. Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2007
- [123] Stöven, T.: Beitrag zur Ermittlung der Permeabilität von flächigen Faserhalbzeugen. In: Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb (Hrsg.): *IVW Schriftenreihe Band 45*. Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2004
- [124] Lanciano, G.; Greco, A.; Maffezzoli, A.; Mascia, L.: Effects of thermal history in the ring opening polymerization of CBT and its mixtures with montmorillonite on the crystallization of the resulting poly (butylene terephthalate). *Thermochimica Acta*, 493, 1-2 (2009), pp. 61-67
- [125] Harsch, M.; Karger-Kocsis, J.; Apostolov, A. A.: Crystallization-Induced Shrinkage and Thermal Properties of In-Situ Polymerized Cyclic Butylene Terephthalate (CBT). *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 3 (2008), pp. 1455–1461

- [126] Hakme, C.; Stevenson, I.; Maazouz, A.; Cassagnau, P.; Boiteux, G., et al.: In situ monitoring of cyclic butylene terephthalate polymerization by dielectric sensing. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 47-51 (2007), pp. 4362-4365
- [127] Yokouchi, M.; Sakakibara, Y.; Chatani, Y.; Tadokoro, H.; Tanaka, T., et al.: Structures of two crystalline forms of poly(butylene terephthalate) and reversible transition between them by mechanical deformation. *Macromolecules*, 9, 2 (1976), pp. 266-273
- [128] Vendramini, J.; Bas, C.; Merle, G.; Boissonnat, P.; Alberola, N. D.: Commingled poly(butylene terephthalate)/unidirectional glass fiber composites: Influence of the process conditions on the microstructure of poly(butylene terephthalate). *Polymer Composites*, 21, 5 (2000), pp. 724-733
- [129] Nitzsche, S. A.; Wang, Y. K.; Hsu, S. L.: Application of the Molecular Simulation Technique for Clarification of the Alpha[ $\rightarrow$ ]Beta-Phase Transformation in Poly(Butylene Terephthalate). *Macromolecules*, 25, 9 (1992), pp. 2397-2400
- [130] Gallucci, R.; Patel, B.: Poly(butylene terephthalate). In: Scheirs, J.; Long, T. E.: *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. Wiley, 2003. pp. 293-317
- [131] Kaiser, M.; Noll, T.; Heß, H.; Himmel, N.: LION : Ein Berechnungswerkzeug zur Analyse von FKV-Schalenstrukturen. In: Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb (Hrsg.): *IVW Schriftenreihe Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH*, S. 146-147, 2006



8 Anhang

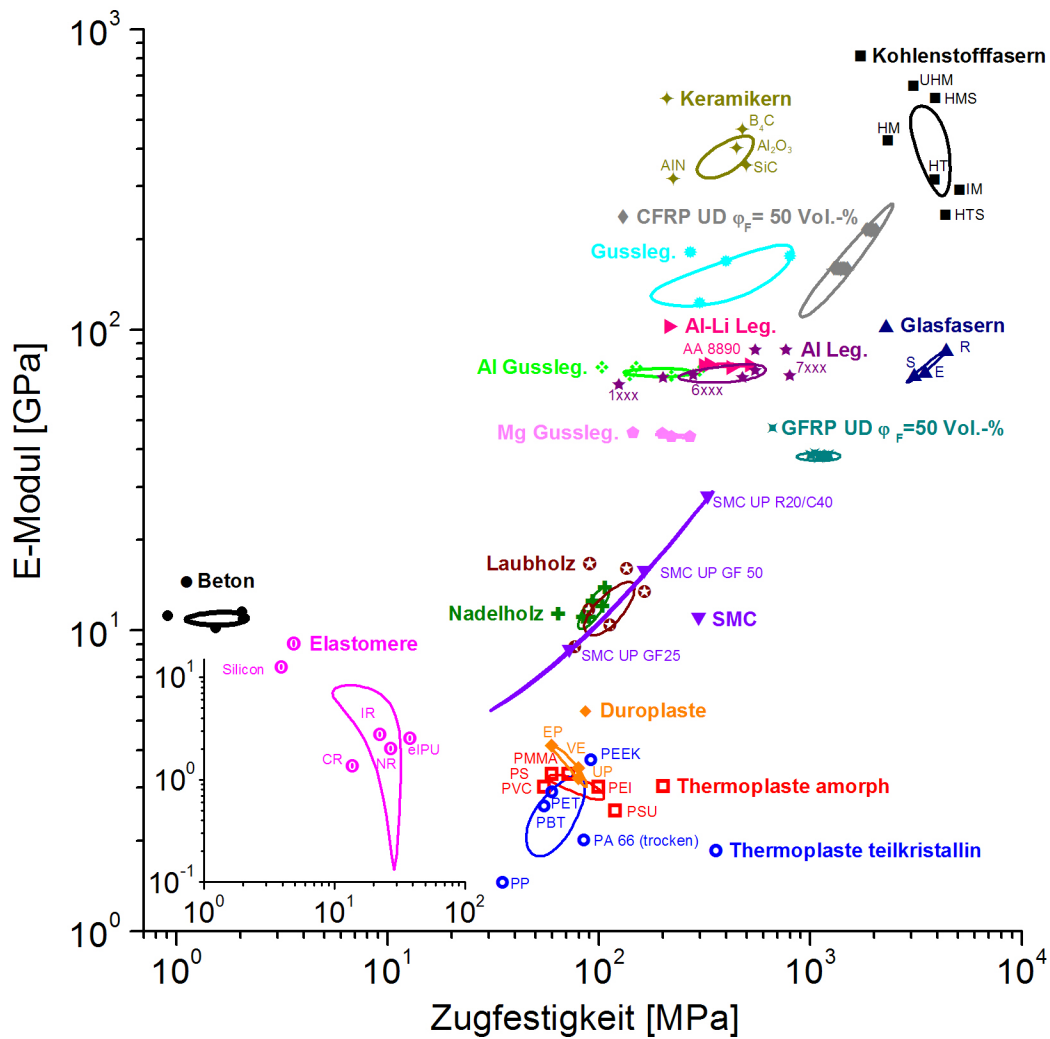


Abbildung 8.1: Zugeigenschaften in Anlehnung an [5] mit Daten aus [6-12]

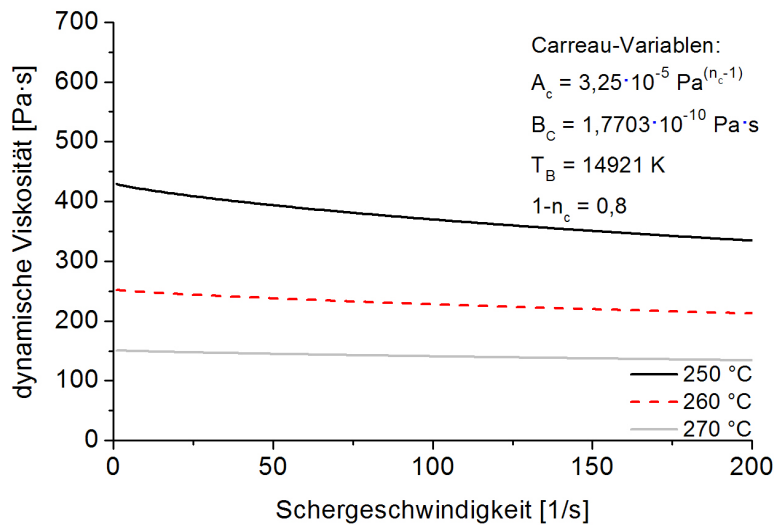






















Abbildung 8.2: Scherviskosität von PBT

Tabelle 8.1: Übersichten Prozesstechnologien und Werkstoffkennwerte (in Anlehnung an [10])

Verfahren		Handlaminieren	Faserspritzen	Pressen von SMC	Fließpressen, GMT	D-LFT-Verfahren	Wickeln	Injektionsverfahren RIM, RTM	Pultrusion	Tapelegen	Schleuderverfahren
Grundgeometrie und Bauteilgröße [m <sup>2</sup> ]		Teile, 0,5-30 üblich, < 0,5 unüblich	Teile, 0,5-30 üblich, < 0,5 unüblich	flächige, ebene Teile, 0,1-5	komplexe, flächige Bauteile, 0,1-5	geometrische anspruchsvolle Teile, 0,1-1	geschlossener Oberfläche, 1-10	Teile mit Rippen, bis 5	Hohlprofile, Panels, endlos	flächige Teile 0,5-belegig	flächige Teile 0,5-belegig
Wanddicke [mm]		1-20 üblich	2-10 üblich, > 10 möglich	1,5-6 üblich, 6 möglich	2-8	1,5-10	1-10 üblich, > 10 möglich	bis 10 sinnvoll	1,5-60	0,5-20	0,5-20
Wanddickensprünge		möglich 1:2 bis 1:4	möglich 1:2 bis 1:3	möglich	möglich	möglich	gleitende Übergänge	möglich	unmöglich	möglich	möglich
Wanddickentoleranzen [%]		bis 50	bis 80	bis 12	bis 12	bis 12	bis 20	bis 5	bis 10	bis 20	bis 20
Mindestradien [mm]		5	5	0,5	0,5	0,5	10	0,5	1	0,5	0,5
Entformungsschrägen		1:25 bis 1:50	1:25 bis 1:50	1:25 bis 1:100	1:25 bis 1:100	1:25 bis 1:100	-	1:50 bis 1:100	-	1:25 bis 1:50	1:25 bis 1:50
Hinterschneidung		mit geteilten Formen möglich	mit geteilten Formen möglich	unüblich	unüblich	unüblich	bedingt möglich, unüblich	möglich	senkrecht zur Zielrichtung möglich	unüblich	unüblich
Rippen		möglich	möglich	möglich	möglich	sehr gut möglich, gleichbleibender Fasergehalt	nicht möglich	möglich	üblich	möglich	möglich
Sicken		möglich	möglich	möglich	möglich	möglich	bedingt möglich	möglich	möglich	möglich	möglich
Einlegeteile		möglich	möglich	möglich	möglich	möglich	möglich, nicht reproduzierbar	möglich	nicht möglich	möglich	möglich
Versteifungseinlage		möglich	möglich	bedingt möglich	bedingt möglich	sehr gut möglich	möglich	möglich	nicht möglich	möglich	nicht möglich
Durchbrüche		größere möglich	größere möglich	möglich	unüblich	unüblich	nicht zu empfehlen	möglich	nicht möglich	möglich	möglich

mittelviskoses, hochreaktives UP-Harz auf Basis Orthophthalsäure und Standardglycol, gelöst in Styrol		-	30-35 %	40-45 %	50-55 %	50-55 %	55-60 %	60-70 %	70-75%	Massenanteil an Glasfaser		
		unverstärkter Harzformstoff	Matte (I.B.)	Matte (u.B.)	Matte (u.B.)	Matte (u.B.)	Matte (u.B.) + Rovinggew. abwechseln	Rovinggewebe	Glasfilamentgewebe	Unidirektional-Rovinggelege	(I.B. = löslicher Binder) (u.B. = unlöslicher Binder)	
Eigenschaft <sup>1)</sup>											Einheit	Prüfvorschrift
Dichte bei 20°C		1,22	1,50	1,58	1,70	1,70	1,76	1,88	1,98	g/cm <sup>3</sup>	DIN EN ISO 1183	
Zugfestigkeit		60	120	160	210	300	320	340	630	N/mm <sup>2</sup>	DIN EN ISO 527	
Bruchdehnung		2,0	3,5	3,3	2,4	3,5	3,7	3,4	2,7	%	DIN EN ISO 527	
E-Modul		4.800	11.000	12.400	16.000	17.000	20.000	27.000	33.000	N/mm <sup>2</sup>	DIN EN ISO 527	
Biegefestigkeit <sup>3)</sup>		90	200	250	270	360	320	420	420	N/mm <sup>2</sup>	DIN EN ISO 178	
E-Modul (Biegung)		4.000	10.000	12.000	15.000	16.000	19.000	25.000	30.000	N/mm <sup>2</sup>	DIN EN ISO 178	
Druckfestigkeit		160	160	160	170	170	200	290	230	N/mm <sup>2</sup>	DIN EN ISO 604	
Schlagzähigkeit		9	280	300	350	360	370	380	390	kJ/m <sup>2</sup>	DIN EN ISO 179	
Kerbschlagzähigkeit		1,2	200	240	-	-	-	-	-	kJ/m <sup>2</sup>	DIN EN ISO 179	
Wärmeleitfähigkeit		0,19	0,22	0,24	0,27	0,27	0,28	0,29	0,43	W/(m*K)	DIN 51 612	
Längenausdehnungskoeffizient		100-150*10 <sup>-6</sup>	28*10 <sup>-6</sup>	25*10 <sup>-6</sup>	20*10 <sup>-6</sup>	20*10 <sup>-6</sup>	15*10 <sup>-6</sup>	12*10 <sup>-6</sup>	8*10 <sup>-6</sup>	K <sup>-1</sup>	DIN 53 752	
Dielektrizitätszahl bei 50 Hz/1 kHz	trocken	3,4/3,4	3,8/3,8	4,2/4,2	3,9/3,9	4,7/4,6	5,1/5,0	4,6/4,6	5,1/5,0		DIN 53 483	
	nass	3,8/3,7	6,6/5,2	8,0/7,0	5,0/4,7	8,0/7,0		15,0/11,0				
Dielektrischer Verlustfaktor bei 50 Hz/1 kHz	trocken	0,005/0,006	0,007/0,006	0,006/0,005	0,005/0,005	0,005/0,005	0,006/0,005	0,004/0,004	0,005/0,005		DIN 53 483	
	nass	0,009/0,009	0,14/0,07	0,2/0,1	0,05/0,03	0,2/0,1		0,3/0,2				
Spezifischer Durchgangswiderstand	trocken	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	Ω cm	DIN IEL 60093 VDE	
	nass	10 <sup>15</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>6</sup>			
Oberflächenwiderstand		10 <sup>14</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>13</sup>	Ω	DIN IEL 60093 VDE	

Verfahren		Handla- minieren	Faser- spritzen	Pressen von SMC	Fließ- pressen, GMT	D-LFT- Verfahren	Wickeln	Injektions- verfahren RIM, RTM	Pultrusion	Tapele- gen	Schleu- der- verfahren
Wirtschaftlich- keit		hohe Lohnkosten								hohe Lohnkosten	
Investition		gering	gering	hoch							
Wirtschaftliche Stückzahlen p.a.		1-1.000	100- 10.000	50.000- 250.000	50.000- 250.000	50.000- 125.000	500-3.000	500-7.000	hoch auto- matisiert, hoher Ausstoß	geringe Stückzah- len	geringe Stückzah- len
Art der Ver- stärkung, Glasgehalt im Bauteil		Glasfaser- matten 20-30, Glasfaser- gewebe 35-50, Rovinggewebe 40-50, Ro- ving (örtlich 50-70)	Glasfaser- schnittzel 20-30	Glasfaser- matten, 25-40 Glasfaser- gewebe 50-65 Rovinggewebe 50-65	Glasfaser- matten: endlos, wirr, UD-Glasfasern in Kombination mit Schnitt- glasfasern	Faserverkürzung durch Verarbeitung auf 10-100 mm, Schnitffasern 12-24 mm	Rovings, Glasfaser- garne, Glasfaser- matten	Glasfaser- matten 20-30, Glasfaser- gewebe 35-45	Rovings, Spinnrovings, Glasfaser- garne, Glasfaser- gewebeband	Tape aus Glasfaserrovings	Glasfaser- matten, Glasfaser- gewebe, Rovinggewebe
Taktzeit		> 40 min	> 35 min	1,5-4 min	30-60 sec.	20-30 sec.	geome- trie- abhängig	ca. 60 sec.	-	2-10 h	2-10 h
Faservolu- menanteil [%]		10 bis 35	10 bis 35	35 bis 65	35 bis 65	15 bis 60	50 bis 70	bis 80, 40 üblich	50 bis 80	bis 70	bis 70
Ausrichtungs- grad der Faser [%]		60 bis 85	regellos	70 bis 90	79 bis 90	mittel, abhängig vom Fließweg	90 bis 100	abhängig von Pre- form	90 bis 100	bis 90	bis 90
Luftvolumen- gehalt [%]		2 bis 3	2 bis 3	0,5 bis 1,5	0,5 bis 2	0,3 bis 2	0,5 bis 2	0,5 bis 4	0 bis 2	0,5 bis 2	0,5 bis 2
Verarbeitungs- temperatur [°C]		RT bis 60	RT bis 60	120 bis 160	< 220 [PP]	< 220 [PP]	RT Nach- härtung bis 60	RT bis 300	100 bis 140	80 bis 120	80 bis 120
Verarbeit- ungsdruck [N/mm²]		< 0,1	< 0,1	3-15	3-15	3-15	< 0,1	0,1 bis 0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Gefahr von Fließlinien		nein	nein	ja	ja	ja	nein	nein	nein	nein	nein
Oberfläche		einseitig glatt	einseitig glatt	beidseitig glatt, Auswer- fer- abdrücke	beidseitig glatt, Aus- werfer- abdrücke	beidseitig glatt, gute Qualität, Auswer- fer- abdrücke	einseitig glatt	beidseitig glatt	allseitig glatt	einseitig glatt	einseitig glatt
Feinschicht		einseitig	einseitig	nicht möglich	nicht möglich	nicht möglich	möglich	möglich	nicht möglich	nicht möglich	nicht möglich
Transparenz		möglich	möglich	nicht möglich	möglich	möglich	möglich	möglich, wenig sinnvoll	bedingt möglich	nicht möglich	nicht möglich
Nacharbeit		besäu- men	besäu- men	entgraten, lackieren	entgraten, lackieren	entgraten	bedingt, trennen	Anguss abtren- nen, entgraten	trennen	besäu- men	besäu- men

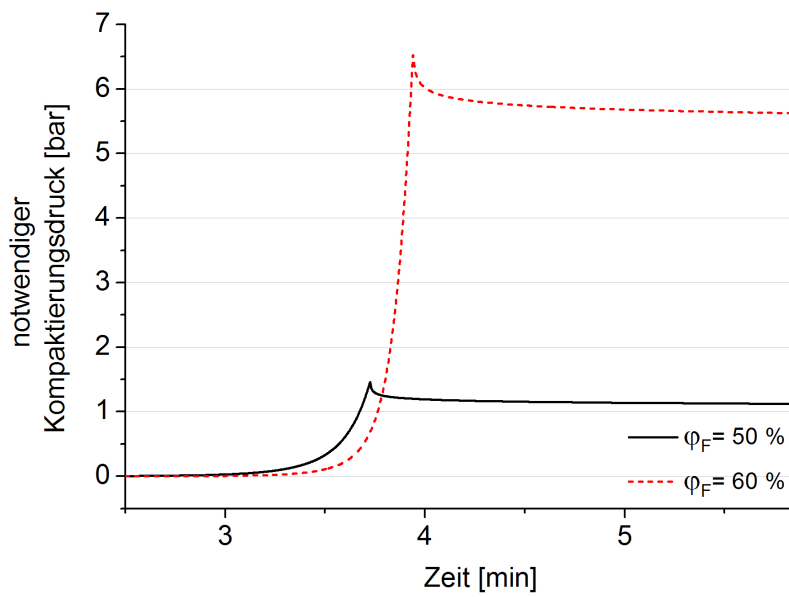


Abbildung 8.3: Kompaktierung von GF-Gelegen

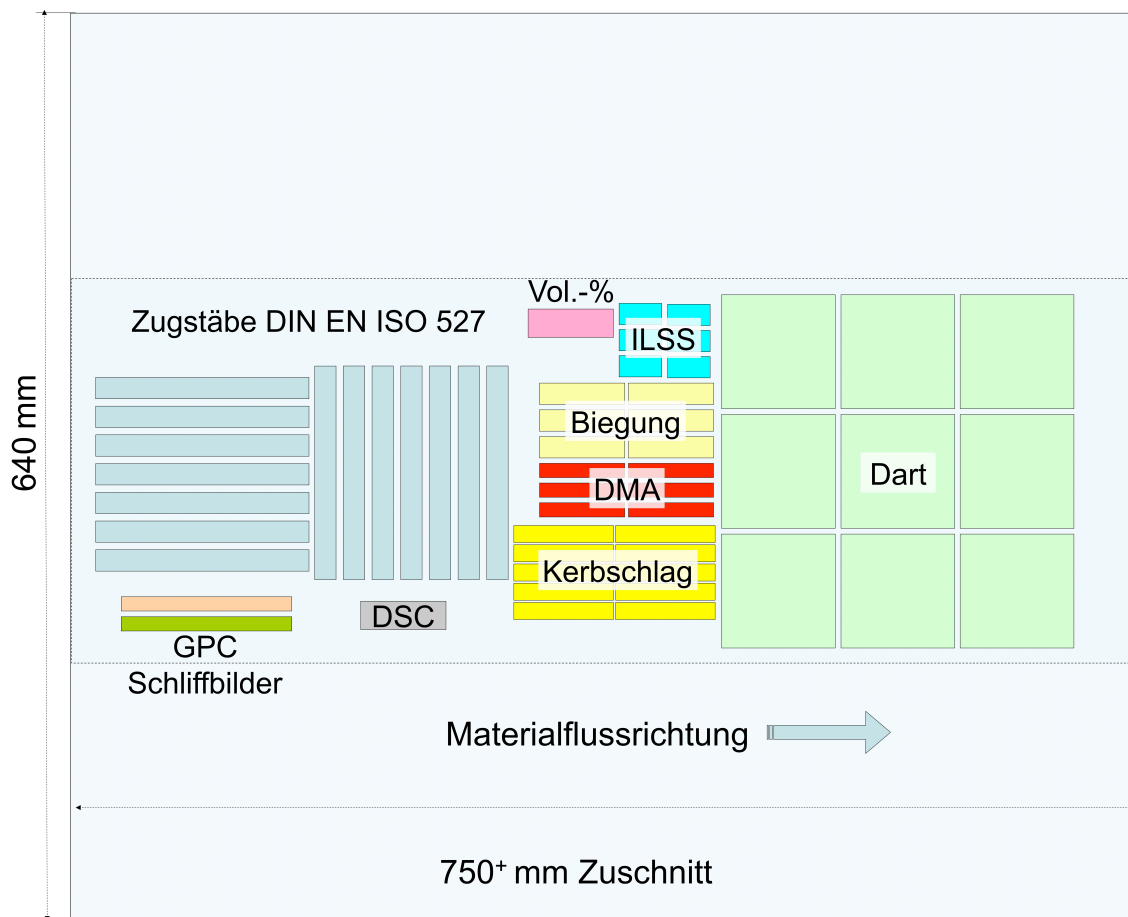


Abbildung 8.4: Entnahme der Proben (IHP) zur Materialcharakterisierung

### Bestimmung Faservolumengehalt GF-PBT und GF-pCBT

$M_{\text{Lage, GF}}$	=	Flächengewicht Glasfasertextil	[g/m <sup>2</sup> ]
$A_{\text{Platte}}$	=	Fläche der Platte	[m <sup>2</sup> ]
$L_{\text{Platte}}$	=	Plattenlänge	[m]
$B_{\text{Platte}}$	=	Plattenbreite	[m]
$D_{\text{Platte}}$	=	Plattendicke	[m] ; gemittelt über 9 Messungen
$M_{\text{GF}}$	=	Masse Glasfaser	[kg]
$M_{\text{Matrix}}$	=	Masse Matrix	[kg]
$\rho_{\text{GF}}$	=	Dichte Glas	[g/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{\text{Matrix}}$	=	Dichte Matrix	[g/m <sup>3</sup> ]
$n_{\text{GF}}$	=	Lagenanzahl	

Methodik zur Faservolumengehaltsbestimmung über Dichten und Flächengewichte (8.1)

$$A_{\text{Platte}} = L_{\text{Platte}} \cdot B_{\text{Platte}}$$

$$M_{\text{GF}} = \frac{n_{\text{GF}} \cdot A_{\text{Platte}}}{M_{\text{Lage, GF}}}$$

$$M_{\text{Matrix}} = M_{\text{Ges}} - M_{\text{GF}}$$

$$\text{Gew. - \% GF} = \frac{M_{\text{GF}}}{M_{\text{Ges}}}$$

$$\varphi_{\text{GF}} = \text{Vol. - \% GF} = \frac{\frac{M_{\text{GF}}}{\rho_{\text{GF}}}}{\frac{M_{\text{Matrix}}}{\rho_{\text{Matrix}}} + \frac{M_{\text{GF}}}{\rho_{\text{GF}}}}$$

Methodik zur Faservolumengehaltsbestimmung über Volumen und Flächengewicht (8.2)

$$V_{\text{Ges}} = L_{\text{Platte}} \cdot B_{\text{Platte}} \cdot D_{\text{Platte}}$$

$$\phi_{\text{Ges}} = \frac{M_{\text{Platte}}}{V_{\text{Ges}}}$$

$$M_{\text{GF}} = \frac{n_{\text{GF}} \cdot A_{\text{Platte}}}{M_{\text{Lage, GF}}}$$

$$V_{\text{GF}} = \frac{M_{\text{GF}}}{\rho_{\text{GF}}}$$

$$V_{\text{GF}} = \frac{M_{\text{GF}}}{\rho_{\text{GF}}}$$

$$V_{\text{Matrix}} = V_{\text{Ges}} - V_{\text{GF}}$$

$$\varphi_{\text{GF}} = \text{Vol. - \% GF} = \frac{V_{\text{GF}}}{V_{\text{Ges}}}$$

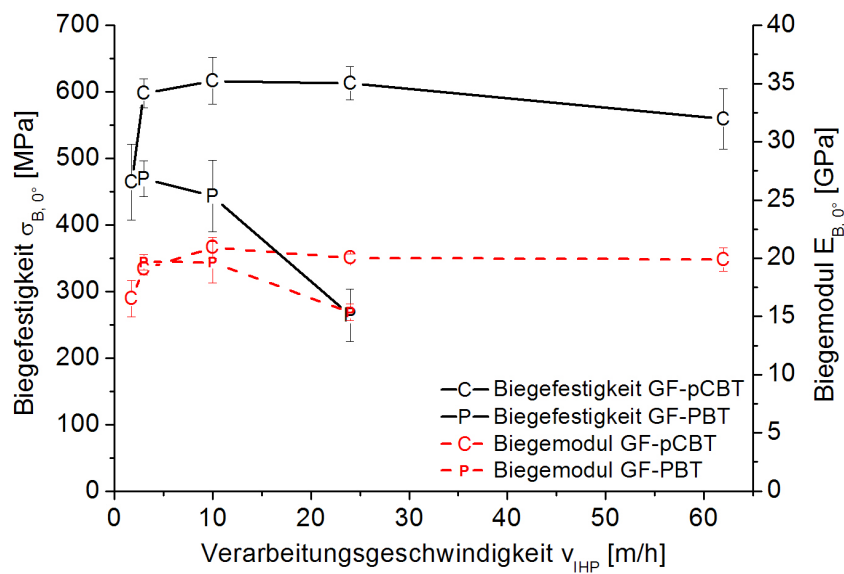


Abbildung 8.5: Gesamtüberblick Biegeeigenschaften GF-PBT und GF-pCBT

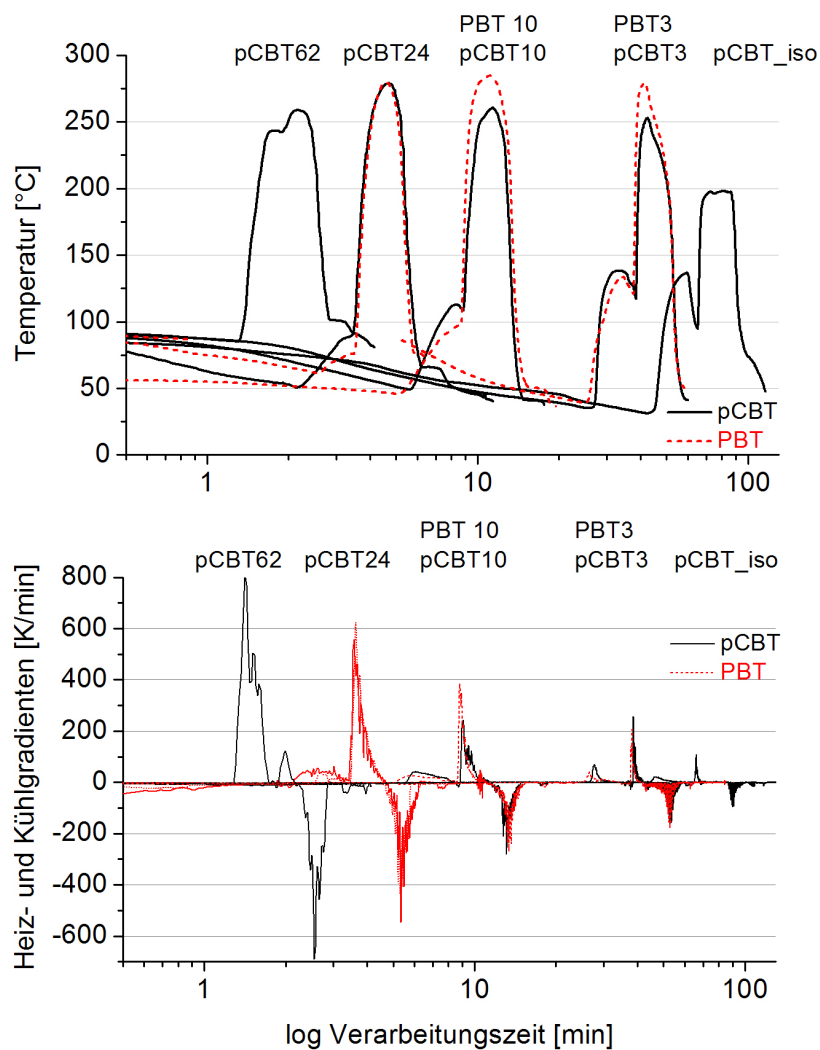


Abbildung 8.6: Temperaturverläufe und korrespondierende Temperaturgradienten (IHP)

$$\text{Energie} = E = \int_{s_{\text{Start}}}^{s_{\text{Ziel}}} F \cdot ds \quad (8.3)$$

mit:

$$\begin{aligned} \text{für } E_{d,\text{peak}} \quad & s_{\text{Start}} = 0 \\ & s_{\text{Ziel}} = \text{Max}_F \\ \text{für } E_{d,\text{total}} \quad & s_{\text{Start}} = 0 \\ & s_{\text{Ziel}} = F(s_{\text{Ziel}}) \leq 0 \end{aligned}$$

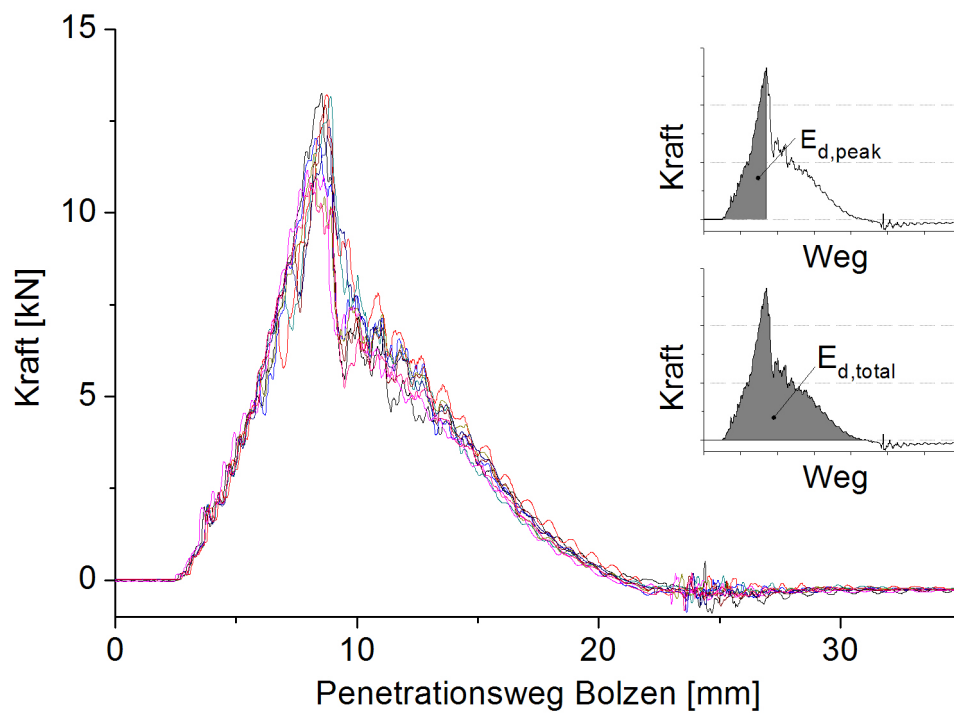


Abbildung 8.7: Darstellung von  $E_{d,\text{peak}}$  und  $E_{d,\text{total}}$  für pCBT24 am Beispiel des IFWI (Dart)



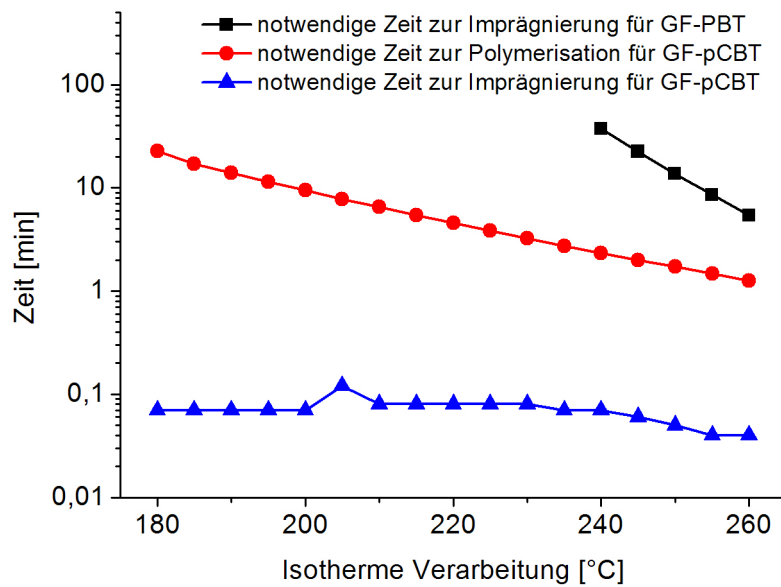


Abbildung 8.8: Berechnung der Limitationsbedingung unter isothermen Temperaturverläufen

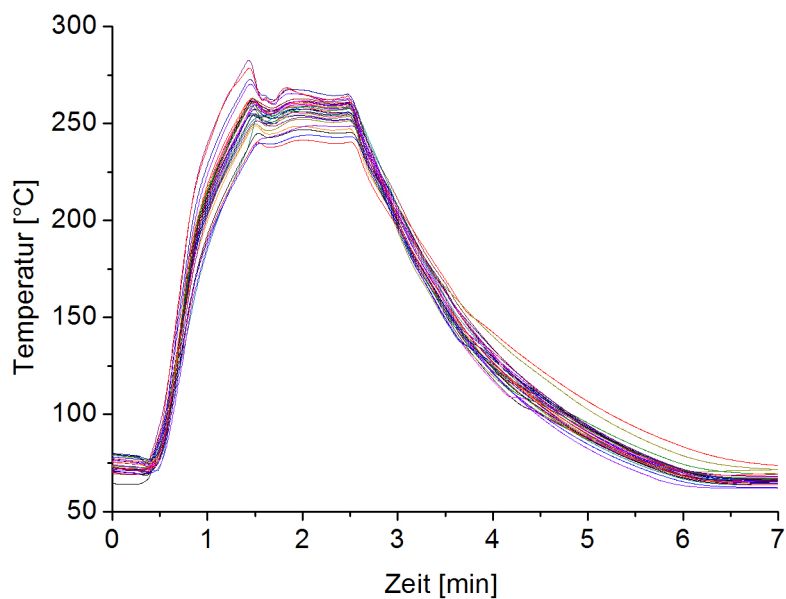


Abbildung 8.9: Temperatur-Zeit-Signale der über die Fläche verteilten 32 Thermo-elemente in der Mittellage von GF-pCBT im CageSystem<sup>®</sup>

**Schema zur Ermittlung der minimalen Zykluszeit für GF-PBT**

Optimierungsschleife, umgesetzt in Visual Basic

Sub berechne\_Temperaturverlauf()

Dim Hilfsvaribale\_B\_Faktor As Double

Dim Viskosität\_Haltetemp As Double

Dim Haltezeit As Double

Cells(17, 2).Clear

Cells(20, 2).Value = 0

Cells(21, 2).Value = 0

Cells(22, 2).Value = 0

Cells(23, 2).Value = 0

Cells(25, 2).Value = 0

Cells(16, 2).Value = (Cells(9, 2).Value - Cells(6, 2).Value) / Cells(11, 2).Value

Cells(18, 2).Value = Round((Cells(9, 2).Value - 126) / Cells(12, 2).Value + (126 - Cells(7, 2).Value) / (1 / 3 \* Cells(12, 2).Value), [0])

*'Berechnen der Temperatur, der Viskosität und der reziproken Viskosität für die Heizphase*

For I = 1 To Cells(16, 2) Step 1

Cells(I + 2, 8).Value = I

Cells(I + 2, 9).Value = (Cells(6, 2).Value + (I \* Cells(11, 2).Value))

Cells(I + 2, 10).Value = (Cells(2, 2).Value \* Exp((Cells(3, 2).Value / Cells(4, 2).Value) \* ((1 / (Cells(I + 2, 9).Value + 273.15)) - (1 / (Cells(1, 2).Value + 273.15)))))

Cells(I + 2, 11).Value = 1 / Cells(I + 2, 10).Value

If Cells(I + 2, 9).Value &gt; Cells(8, 2).Value Then

Cells(20, 2).Value = Cells(20, 2).Value + (Cells(I + 2, 11).Value \* Cells(13, 2).Value)

End If

Next I

*'Berechnen der Temperatur, der Viskosität und der reziproken Viskosität für die Kühlphase*

For I = 1 To Cells(18, 2) Step 1

Cells(I + 2, 12).Value = I

If (Cells(9, 2).Value - (I \* Cells(12, 2).Value)) &gt;= 126 Then

Cells(I + 2, 13).Value = (Cells(9, 2).Value - (I \* Cells(12, 2).Value))

Else

Cells(I + 2, 13).Value = (Cells(I + 1, 13).Value - (1 / 3 \* Cells(12, 2).Value))

End If

Cells(I + 2, 14).Value = (Cells(2, 2).Value \* Exp((Cells(3, 2).Value / Cells(4, 2).Value) \* ((1 / (Cells(I + 2, 13).Value + 273.15)) - (1 / (Cells(1, 2).Value + 273.15)))))

Cells(I + 2, 15).Value = 1 / Cells(I + 2, 14).Value

If Cells(I + 2, 13).Value &gt; Cells(10, 2).Value Then

Cells(22, 2).Value = Cells(22, 2).Value + (Cells(I + 2, 15).Value \* Cells(13, 2).Value)

End If

Next I

*'Berechnen der Haltezeit, der Viskosität und der reziproken Viskosität*

Hilfsvaribale\_B\_Faktor = Cells(14, 2).Value - (Cells(20, 2).Value + Cells(22, 2).Value)

If Hilfsvaribale\_B\_Faktor &gt; 0 Then

Viskosität\_Haltetemp = (Cells(2, 2).Value \* Exp((Cells(3, 2).Value / Cells(4, 2).Value) \* ((1 / (Cells(9, 2).Value + 273.15)) - (1 / (Cells(1, 2).Value + 273.15)))))

Haltezeit = (Hilfsvaribale\_B\_Faktor / Cells(13, 2).Value) \* Viskosität\_Haltetemp

Cells(17, 2).Value = Round(Haltezeit, [0])

For I = 1 To Cells(17, 2).Value Step 1

Cells(I + 2, 16).Value = I

Cells(I + 2, 17).Value = Cells(9, 2).Value

Cells(I + 2, 18).Value = Viskosität\_Haltetemp

Cells(I + 2, 19).Value = 1 / Cells(I + 2, 18).Value

Cells(21, 2).Value = Cells(21, 2).Value + (Cells(I + 2, 19).Value \* Cells(13, 2).Value)

```

Next I

'Gesamt-B-Faktor berechnen
Cells(23, 2).Value = Cells(20, 2).Value + Cells(21, 2).Value + Cells(22, 2).Value

'Prozessdauer berechnen
Cells(25, 2).Value = Round(Cells(16, 2).Value + Cells(17, 2).Value + Cells(18, 2).Value,
[0])
Else
Cells(17, 2).Value = 0

'Gesamt-B-Faktor berechnen
Cells(23, 2).Value = Cells(20, 2).Value + Cells(21, 2).Value + Cells(22, 2).Value

,Prozessdauer berechnen
Cells(25, 2).Value = Round(Cells(16, 2).Value + Cells(17, 2).Value + Cells(18, 2).Value,
[0])
End If

'Gesamtprozessstabelle erstellen
For I = 1 To Cells(25, 2) Step 1
Cells(I + 2, 20).Value = I
Next I
Range(Cells(3, 9), Cells(Cells(16, 2) + 2, 11)).Copy Range(Cells(3, 21), Cells(Cells(14, 2) + 2, 23))
Range(Cells(3, 17), Cells(Cells(17, 2) + 2, 19)).Copy Range(Cells(Cells(16, 2) + 3, 21),
Cells(Cells(16, 2) + Cells(17, 2) + 3, 23))
Range(Cells(3, 13), Cells(Cells(18, 2) + 2, 15)).Copy Range(Cells(Cells(16, 2) + Cells(17, 2) + 3,
21), Cells(Cells(16, 2) + Cells(17, 2) + Cells(18, 2) + 3, 23))
End Sub

-----

Sub minimale_Prozessdauer()
Dim Temperaturfenster As Integer
Dim minimale_Dauer As Integer
Dim temp_minimale_Dauer As Integer

Temperaturfenster = Cells(28, 2) - Cells(27, 2)
minimale_Dauer = 9999

'Für jede Temperatur (1 °C Schritte) innerhalb des Temperaturfensters die Prozessdauer bestim-
men
For I = 0 To Temperaturfenster Step 1
Cells(I + 3, 24).Value = Cells(27, 2).Value + I
Cells(9, 2).Value = Cells(I + 3, 24).Value
berechne_Temperaturverlauf
Cells(I + 3, 25).Value = Cells(25, 2).Value
Cells(I + 3, 26).Value = Cells(23, 2).Value
Range(Cells(3, 8), Cells(65536, 23)).Clear
Next I
'Minimale Prozessdauer aus der Liste wählen
For j = 3 To (Cells(28, 2).Value - Cells(27, 2).Value + 4) Step 1
If Cells(j, 25).Value < minimale_Dauer And Cells(j, 25).Value > 0 Then
minimale_Dauer = Cells(j, 25).Value
temp_minimale_Dauer = Cells(j, 24).Value
End If
Next j

'Das Temperaturprofil, das Viskositätsprofil und das reziproke Viskositätsprofil für den Prozess mit
minimaler Dauer bestimmen
Cells(9, 2).Value = temp_minimale_Dauer
berechne_Temperaturverlauf

```

End Sub

```
-----  
Sub loesche_tabelle()  
    Range(Cells(3, 8), Cells(65536, 25)).Clear  
    Cells(17, 2).Value = 0  
    Cells(20, 2).Value = 0  
    Cells(21, 2).Value = 0  
    Cells(22, 2).Value = 0  
    Cells(23, 2).Value = 0  
    Cells(25, 2).Value = 0
```

End Sub

```
-----  
Sub erstelle_Anlagen_Temperaturdiagramm()  
    ActiveSheet.Shapes.AddChart.Select  
    ActiveChart.ChartType = xlLine  
    ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries  
    ActiveChart.SeriesCollection(1).Name = ""Temperatur""  
    ActiveChart.SeriesCollection(1).Values = Range(Cells(3, 21), Cells(Cells(25, 2) + 2, 21))  
    ActiveChart.SeriesCollection(1).XValues = Range(Cells(3, 20), Cells(Cells(25, 2) + 2, 20))
```

End Sub

```
-----  
Sub erstelle_Viskositaetsdiagramm()  
    ActiveSheet.Shapes.AddChart.Select  
    ActiveChart.ChartType = xlLine  
    ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries  
    ActiveChart.SeriesCollection(1).Name = ""Viskosität""  
    ActiveChart.SeriesCollection(1).Values = Range(Cells(3, 22), Cells(Cells(25, 2) + 2, 22))  
    ActiveChart.SeriesCollection(1).XValues = Range(Cells(3, 20), Cells(Cells(25, 2) + 2, 20))  
    ActiveChart.Axes(xlValue).ScaleType = xlLogarithmic
```

End Sub

```
-----  
Sub erstelle_rezi_Viskositaetsdiagramm()  
    ActiveSheet.Shapes.AddChart.Select  
    ActiveChart.ChartType = xlLine  
    ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries  
    ActiveChart.SeriesCollection(1).Name = ""reziproke Viskosität""  
    ActiveChart.SeriesCollection(1).Values = Range(Cells(3, 23), Cells(Cells(25, 2) + 2, 23))  
    ActiveChart.SeriesCollection(1).XValues = Range(Cells(3, 20), Cells(Cells(25, 2) + 2, 20))  
    ActiveChart.Axes(xlValue).ScaleType = xlLogarithmic
```

End Sub

```
-----  
Sub erstelle_prozessdauerdiagramm()  
    ActiveSheet.Shapes.AddChart.Select  
    ActiveChart.ChartType = xlLine  
    ActiveChart.SeriesCollection.NewSeries  
    ActiveChart.SeriesCollection(1).Name = ""Prozessdauer""  
    ActiveChart.SeriesCollection(1).Values = Range(Cells(3, 25), Cells(Cells(28, 2) - Cells(27, 2) + 3, 25))  
    ActiveChart.SeriesCollection(1).XValues = Range(Cells(3, 24), Cells(Cells(28, 2) - Cells(27, 2) + 3, 24))
```

End Sub

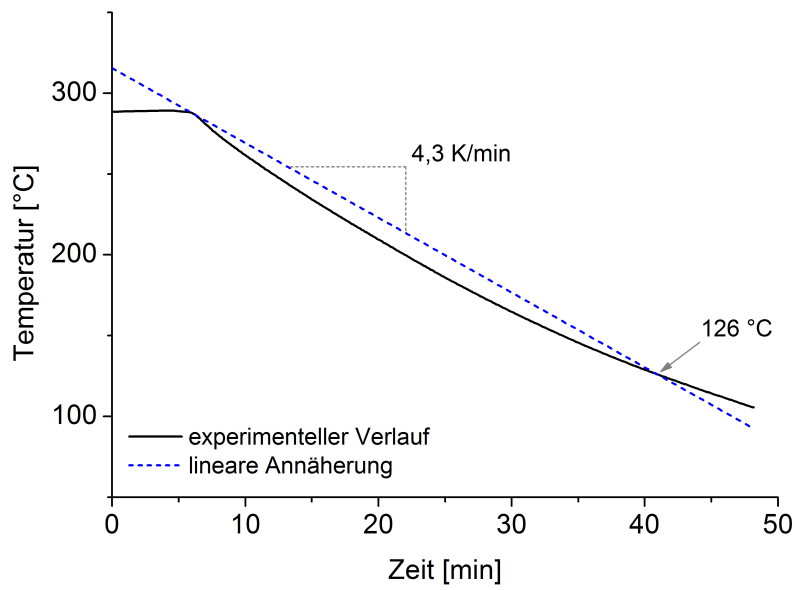
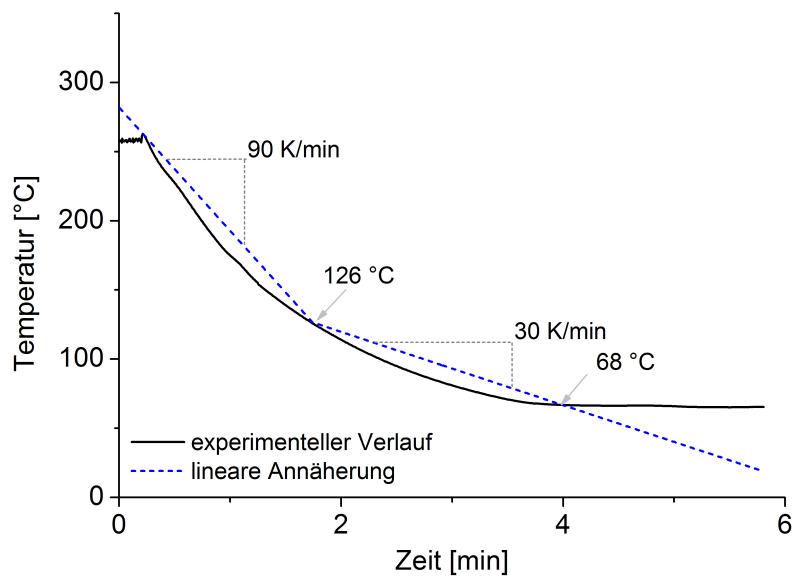


Abbildung 8.10: Kühlkurven von GF-pCBT im konventionellen Werkzeug

Abbildung 8.11: Kühlkurven von GF-pCBT im CageSystem<sup>®</sup>

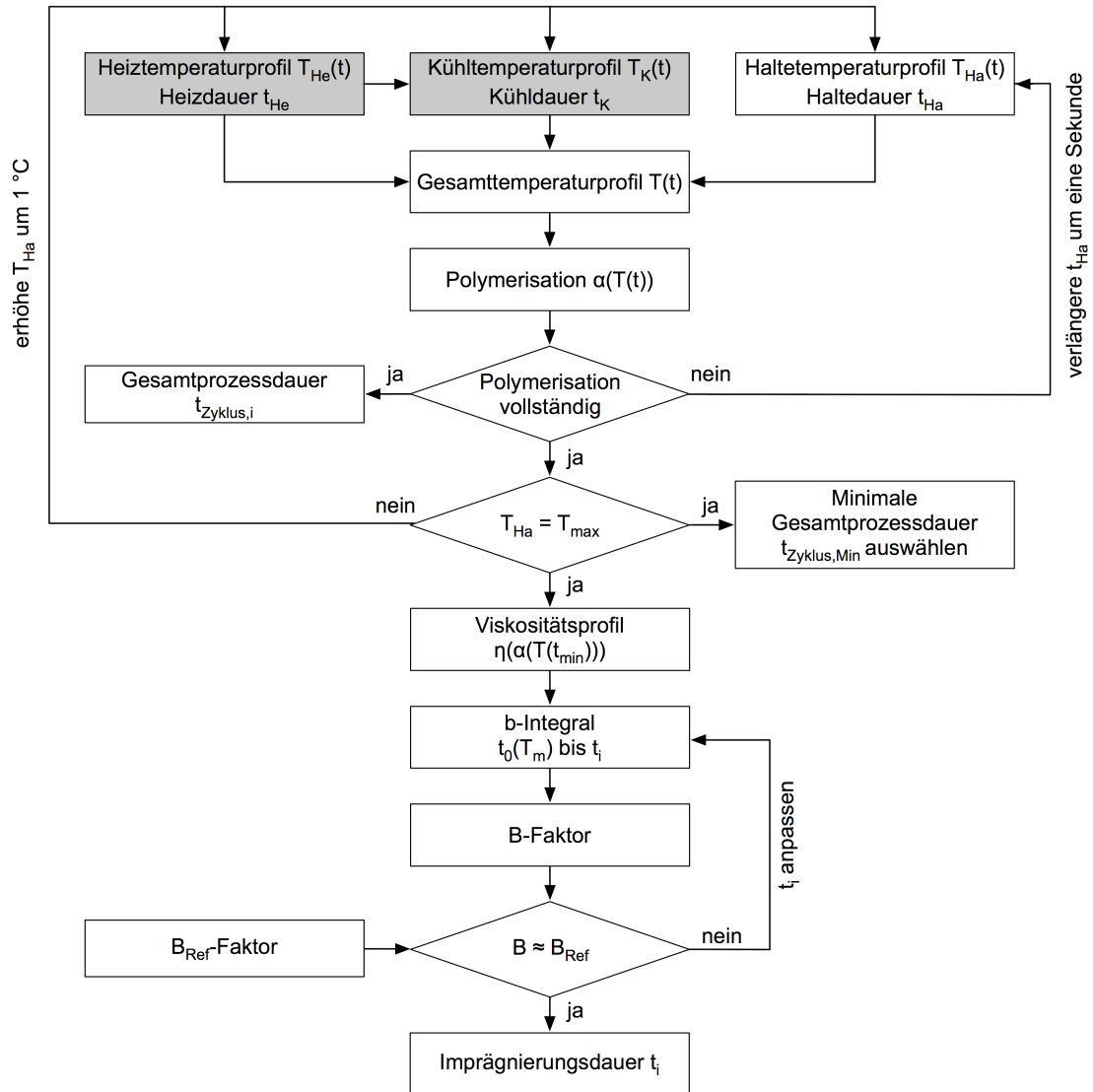


Abbildung 8.12: Ermittlung der minimalen Zykluszeit für GF-pCBT

Tabelle 8.2: Identifizierte Prozesskostengrößen beim Herstellungsprozess (IHP)

	Bezeichnung	PBT	pCBT
$x_{IHP}$	Produktionsmenge [m]	1000	1000
$y_{IHP}$	Ausstoß IHP [m/h]	3	34
n	Lagenanzahl Laminat	5	5
l	Rollenmaß Gelege und Prepreg [m]	100	100
$y_{prepreg}$	Ausstoß Prepreganlage [m/h]	48	48
$k_{M,Ofen\_1}$	Maschinenstundensatz Ofen 1 [€/h]	2,92	2,92
$k_{M,prepreg}$	Maschinenstundensatz Prepreganlage [€/h]	14,52	14,52
$k_{M,Ofen\_2}$	Maschinenstundensatz Ofen 2 [€/h]	2,62	2,62
$k_{M,IHP}$	Maschinenstundensatz IHP [€/h]	46,95	108,95
$k_{M,Nachbearbeitung}$	Maschinenstundensatz Nachbearbeitung [€/h]	6,45	6,45
$z_{trocknen}$	Trocknungszeit Ofen 1 [h]	4	12
$\bar{z}_{Ofen\_1}$	Arbeitszeiten am Ofen 1 [min]	(10)	(10)
$\bar{z}_{prepreg}$	Arbeitszeiten an der Prepreganlage [min]	(30)	(30)
$\bar{z}_{IHP}$	Arbeitszeiten an der IHP [min]	(60)	(60)
$\bar{z}_{rüsten\_IHP}$	Arbeitszeiten für die Bestückung der IHP [min]	$\begin{pmatrix} 45 \\ 45 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 45 \\ 45 \end{pmatrix}$
$\bar{z}_{reinigen}$	Arbeitszeiten zum Säubern der IHP [min]	(90)	(90)
$\bar{z}_{trans,prepreg}$	Arbeitszeiten für den Transport zur Prepreganlage [min]	(5)	(5)
$\bar{z}_{trans,trocknen}$	Arbeitszeiten für den Transport zum Trocknungsofen 2 [min]	(20)	(20)
$\bar{z}_{trans,Lager}$	Arbeitszeiten für den Transport ins Lager [min]	(20)	(20)
$\bar{p}_P$	Personalkostensatz [€/h]	(20)	(20)
$k_{Mat\_GF}$	Materialkosten Glasfaser pro Laufmeter [€/m]	2,09	3,46
$k_{Mat\_CF}$	Materialkosten Kohlestofffaser pro Laufmeter [€/m]	20	20

Tabelle 8.3: Identifizierte Prozesskostengrößen beim Herstellungsprozess (CageSystem®)

	Bezeichnung	PBT	pCBT
$x_{Pw}$	Produktionsmenge [m]	1000	1000
n	Lagenanzahl Laminat	5	5
l	Rollenmaß Gelege und Prepreg [m]	100	100
$y_{\text{prepreg}}$	Ausstoß Prepreganlage [m/h]	48	48
$y_{\text{konfekt}}$	Prozesszeit konfektionieren Prepreg [s/Stk]	30	30
$y_{\text{CageSystem}^\circledast}$	Prozesszeit CageSystem® [min/Stk]	8,86	5,28
$y_{\text{Nachbearb.}}$	Prozesszeit für die Nachbearbeitung [s/Stk]	30	30
$k_{M,\text{Ofen}_1}$	Maschinenstundensatz Ofen 1 [€/h]	2,92	2,92
$k_{M,\text{prepreg}}$	Maschinenstundensatz Prepreganlage [€/h]	14,52	14,52
$k_{M,\text{konfekt}}$	Maschinenstundensatz Konfektionierung [€/h]	1,38	1,38
$k_{M,\text{Ofen}_2}$	Maschinenstundensatz Ofen 2 [€/h]	2,62	2,62
$k_{M,\text{CageSystem}^\circledast}$	Maschinenstundensatz CageSystem® [€/h]	76,95	78,02
$k_{M,\text{Nachbearbeitung}}$	Maschinenstundensatz Nachbearbeitung [€/h]	6,62	6,62
$z_{\text{trocknen}}$	Trocknungszeit Ofen 1 [h]	4	12
$\bar{z}_{\text{Ofen}_1}$	Arbeitszeiten am Ofen 1 [min]	(10)	(10)
$\bar{z}_{\text{Ofen}_2}$	Arbeitszeiten am Ofen 2 [min]	(10)	(10)
$\bar{z}_{\text{Nachbearb.}}$	Arbeitszeiten Nachbearbeitung [min/Stk]	(1)	(1)
$\bar{z}_{\text{prepreg}}$	Arbeitszeiten an der Prepreganlage [min]	(30)	(30)
$\bar{z}_{\text{rüsten\_RocTool}}$	Arbeitszeiten für die Bestückung des CageSystem® [min/Stk.]	$\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 5 \end{pmatrix}$
$\bar{z}_{\text{trans.prepreg}}$	Arbeitszeiten für den Transport zur Prepreganlage [min]	(5)	(5)
$\bar{z}_{\text{trans.trocknen}}$	Arbeitszeiten für den Transport zum Trocknungssofen 2 [min]	(20)	(20)
$\bar{z}_{\text{trans.Nachbearb.}}$	Arbeitszeiten für den Transport zur Nachbearbeitung [min]	(20)	(20)
$\bar{z}_{\text{trans.konfekt}}$	Arbeitszeiten für den Transport zur Konfektionierung [min]	(20)	(20)



$\bar{z}_{\text{trans.Lager}}$	Arbeitszeiten für den Transport ins Lager [min]	(20)	(20)
$\bar{p}_p$	Personalkostensatz [€/h]	(40)	(40)
$k_{\text{Mat\_GF}}$	Glasfaser Materialkosten pro Laufmeter [€/m]	2,09	3,46
$k_{\text{Mat\_CF}}$	Kohlestofffaser Materialkosten pro Laufmeter [€/Stk]	20	20

Tabelle 8.4: Identifizierte Prozesskostengrößen beim Herstellungsprozess (konventionell beheiztes Werkzeug)

	Bezeichnung	PBT	pCBT
$x_{\text{Pw}}$	Produktionsmenge [m]	1000	1000
n	Lagenanzahl Laminat	5	5
l	Rollenmaß Gelege und Prepreg [m]	100	100
$y_{\text{prepreg}}$	Ausstoß Prepreganlage [m/h]	48	48
$y_{\text{konfekt}}$	Prozesszeit konfektionieren Prepreg [s/Stk]	30	30
$y_{\text{konventionell}}$	Prozesszeit konventionell [min/Stk]	111,48	111,48
$y_{\text{Nachbearb.}}$	Prozesszeit für die Nachbearbeitung [s/Stk]	30	30
$k_{\text{M,Ofen}_1}$	Maschinenstundensatz Ofen 1 [€/h]	2,92	2,92
$k_{\text{M,prepreg}}$	Maschinenstundensatz Prepreganlage [€/h]	14,52	14,52
$k_{\text{M,konfekt}}$	Maschinenstundensatz Konfektionierung [€/h]	1,38	1,38
$k_{\text{M,Ofen}_2}$	Maschinenstundensatz Ofen 2 [€/h]	2,62	2,62
$k_{\text{M,konventionell}}$	Maschinenstundensatz für das konventionell beheizte Werkzeug [€/h]	155,20	134,80
$k_{\text{M,Nachbearbeitung}}$	Maschinenstundensatz Nachbearbeitung [€/h]	6,62	6,62
$z_{\text{trocknen}}$	Trocknungszeit Ofen 1 [h]	4	12
$\bar{z}_{\text{Ofen}_1}$	Arbeitszeiten am Ofen 1 [min]	(10)	(10)
$\bar{z}_{\text{Ofen}_2}$	Arbeitszeiten am Ofen 2 [min]	(10)	(10)
$\bar{z}_{\text{Nachbearb.}}$	Arbeitszeiten Nachbearbeitung [min/Stk]	(1)	(1)
$\bar{z}_{\text{prepreg}}$	Arbeitszeiten an der Prepreganlage [min]	(30)	(30)

$\bar{z}_{\text{rüsten\_konventionell}}$	Arbeitszeiten für die Bestückung des konventionell beheizten Werkzeugs [min/Stk.]	$\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 5 \end{pmatrix}$
$\bar{z}_{\text{trans.prepreg}}$	Arbeitszeiten für den Transport zur Prepreganlage [min]	(5)	(5)
$\bar{z}_{\text{trans.trocknen}}$	Arbeitszeiten für den Transport zum Trocknungsofen 2 [min]	(20)	(20)
$\bar{z}_{\text{trans.Nachbearb.}}$	Arbeitszeiten für den Transport zur Nachbearbeitung [min]	(20)	(20)
$\bar{z}_{\text{trans.konfekt}}$	Arbeitszeiten für den Transport zur Konfektionierung [min]	(20)	(20)
$\bar{z}_{\text{trans.Lager}}$	Arbeitszeiten für den Transport ins Lager [min]	(20)	(20)
$\bar{p}_P$	Personalkostensatz [€/h]	(20)	(20)
$k_{\text{Mat\_GF}}$	Glasfaser Materialkosten pro Laufmeter [€/m]	2,09	3,46
$k_{\text{Mat\_CF}}$	Kohlestofffaser Materialkosten pro Laufmeter [€/Stk]	20	20

**Liste betreuter Seminar-, Studien- und Diplomarbeiten**

Worm, S.: Analyse und Bewertung der Fertigungsverfahren für Bauteile aus thermoplastischen Faser-Kunststoff-Verbunden, IVW-Bericht 06-007, 2007

Klag O.: Verfahrenstechnische und werkstoffliche Charakterisierung von Faser-Kunststoff-Verbunden mit in-situ polymerisierendem CBT<sup>®</sup> im statischen Pressprozess, IVW-Bericht 07-003, 2007

Knecht, R.: Weiterentwicklung eines Berechnungsmodells zur Vorhersage von Viskositätsverläufen eines in-situ polymerisierenden Oligomers, IVW-Bericht 07-036, 2007

Siegler, S.: Fehleranalytische und konstruktive Optimierung einer Injektionsanlage zur Verarbeitung in-situ polymerisierender Thermoplaste, IVW-Bericht 08-028, 2009

James, D. W.; Lahres, C.; Shchetikava, V.; Utech, D.: Modeling the Viscosity of CBT<sup>®</sup> with Rheological Data. Modellierungsseminar

Chakraborty, P.: Modeling the Conversion and Viscosity of CBT<sup>®</sup> with GPC Data. Modellierungsseminar

Christmann, M.: Technologievergleich auf Basis der Prozessphysik von in-situ polymerisierenden Oligomeren im FKV. IVW-Bericht 09-008, 2009

Kahrman, N.: Dielektrische Analyse - Online Überwachung der Polymerisation und Kristallisation bei der Fertigung von Faser-Kunststoff-Verbunden von in-situ polymerisierenden Oligomeren. IVW-Bericht 10-008, 2010

## Publikationen

### IVW

Steeg, M.; Mitschang, P.; Karger-Kocsis, J.: BMBF-Projekt Pro-PBT Prozessvariable Entwicklung von FKV auf PBT-Basis. In: Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb (Hrsg.): IVW Schriftenreihe Band 68. Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, S. 180-181, 2006

### Konferenzbeiträge

Steeg, M.; Mitschang, P.; Chakraborty, P.; Hartmann, T.: MODELING THE VISCOSITY AND CONVERSION OF IN-SITU POLYMERIZING PBT USING EMPIRICAL DATA. In: ICCM-17 17th International Conference on Composite Materials, Edinburgh, July 27-31, 2009

Steeg, M.; Karger-Kocsis, J.; Mitschang, P.: Polymer Composites with In-Situ Polymerized Cyclic Butylene Terephthalate (CBT™) - Promising Materials for Automotive Applications. In: Proceedings of PMA 2007 & 19th SRC 2007, Bratislava, May 15-17, 2007

Steeg, M.; Mitschang, P.: New Processing Technologies for Structural Components Based on Fibre Reinforced Polymer Composites (FRPC). Materials in Car Body Engineering 2009, Bad Nauheim, May 18-19, 2009

Mitschang, P.; Rösch, M.; Steeg, M.: New Manufacturing Opportunities of Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites by Ultra Liquid Ring-Opening Oligomers. In: Proceedings of the 6th Canadian-International Composite Conference, Winnipeg, August 14-17, 2007

Ishak, Z. A. M.; Leong, Y. W.; Steeg, M.; Karger-Kocsis, J.: Woven glass fabric composites via in-situ polymerized cycle butylene terephthalate oligomers. In: Proceedings of the SPE-ANTEC Annual Technical Conference, Charlotte, May 07-11, 2006

Junglen, D.; Schledjewski, R.; Schlarb, A. K.; Steeg, M.: Fully automated thermoplastic tape placement process. In: Proceedings of the 3rd International Symposium on Composites Manufacturing Technology for Aircraft Structures, Marknesse, May 17-18, 2006

### Journals

Jiang, Z.; Siengchin, S.; Zhou, L.-M., et al.: Poly (butylene terephthalate)/silica nanocomposites prepared from cyclic butylene terephthalate. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 40, 3 (2009), pp. 273-278

Schmeer, S.; Steeg, M.; Maier, M.; Mitschang, P.: METAL FIBRE REINFORCED COMPOSITE – POTENTIALITIES AND TASKS. *Advanced Composites Letters*, 18, 2 (2009), pp. 45-52

Ishak, Z. A. M.; Leong, Y. W.; Steeg, M.; Karger-Kocsis, J.: Mechanical properties of woven glass fabric reinforced in situ polymerized poly(butylene terephthalate) composites. *Composites Science and Technology*, 67, 3-4 (2007), pp. 390-398

Steeg, M.; Schlarb, A. K.; Schledjewski, R.: Automation implementation and process development of thermoplastic tape placement for 3-dimensional parts. *SAMPE*, 42, 5 (2006), pp. 18-24