

IVW - Schriftenreihe Band 66

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

Sandrine Wiedmer

**Zur Pultrusion von thermoplastischen
Halbzeugen:
Prozessanalyse und Modellbildung**

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. Alois K. Schlarb
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 2006

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 3-934930-62-X

Zur Pultrusion von thermoplastischen Halbzeugen: Prozessanalyse und Modellbildung

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

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Sandrine Wiedmer

aus Epinal, Frankreich

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Mai 2006
Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. Paul Steinmann
1. Berichtserstatter: Prof. Dr.-Ing. Klaus Friedrich
2. Berichtserstatter: Prof. Dr.-Ing. Günter Mennig

À mes Parents

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2000 bis 2006 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Verbundwerkstoffe GmbH in Kaiserslautern.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Ing Klaus Friedrich für die wissenschaftliche Betreuung und das Interesse an meiner Arbeit sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Paul Steinmann und Herrn Prof. Dr.-Ing. Günter Mennig für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und für die Berichterstattung.

Der IVW GmbH bin ich für die finanzielle, technische und wissenschaftliche Mittel, die zur Durchführung dieser Arbeit benötigt wurden, dankbar. Allen Kolleginnen und Kollegen des Instituts, insbesondere der Abteilung 2 sei an dieser Stelle für die gute und angenehme Zusammenarbeit, die Unterstützung sowie das freundliche Arbeitsklima gedankt. Ebenfalls bedanke ich mich bei allen Studenten und wissenschaftlichen Hilfskräften, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke der Stiftung Industrie Forschung, die den größten Teil meiner Arbeiten im Rahmen des Stipendiums Nr. T 3/2002 (Thermoplastische Verbundwerkstoffe für die innovative Herstellung rohrförmiger Bauelemente) finanziell unterstützt hat.

Für die kostenlose Bereitstellung von Material danke ich den Firmen Schappe Techniques (Frankreich) und Saint Gobain Vetrotex (Frankreich) sowie Herrn Prof. C. Bernardo und Dr. F. Van Hattum vom Department of Polymer Engineering, Universidad de Minho, Guimaraes, Portugal. Für die Hilfe bei der Finite-Element Modellierung seien Prof. K. Varadi und Dipl.-Ing. Zoltan Lestyan herzlich gedankt.

Für die besondere Hilfsbereitschaft und sehr interessante Diskussionen möchte ich mich herzlich bei Herrn Dieter Gellner bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinen Freunden: Yota, Nektaria, Margaret, Julia, Dietrich, Lefki, Lada, Nikos, Koji, Kostas, Oleg, Orlin, Ivan sowie allen Leuten, die nicht hier gelistet sein können, die mich aber stets moralisch und mit Taten unterstützt haben.

All dies wäre aber nicht ohne die permanente Unterstützung meiner Eltern und meiner Brüder aus Frankreich möglich gewesen. Für Ihre Liebe, Ihr Vertrauen und Ihr unermüdliches Verständnis bin ich ihnen sehr dankbar.

Inhaltsverzeichnis	I
Kurzfassung/Abstract	IV
Formelzeichen und Abkürzungen	VIII
1. Einleitung	1
2. Grundlagen und Stand der Technik	3
2.1 Verbundwerkstoffe mit thermoplastischer Matrix	3
2.2 Die Pultrusionstechnologie, Stand der Technik	8
2.2.1 Grundlagen.....	8
2.2.2 Die thermoplastische Pultrusion.....	10
2.2.3 Modellierungsaspekt.....	14
2.3 Problemstellung und Zielsetzung	17
3. Experimentelles Vorgehen	19
3.1 Verwendete Halbzeuge	19
3.1.1 CF/PA12 Garn.....	19
3.1.2 GF/PP Mischgarn.....	21
3.1.3 Polypropylen pulverimprägnierte Glasfasern (Towpregs).....	22
3.2 Anlagentechnik	23
3.3 Profilherstellung	27
3.4 Materialcharakterisierung	28
3.4.1 Mechanische Prüfverfahren.....	28
3.4.1.1 Biegeversuch.....	28
3.4.1.2 Scherversuch.....	29
3.4.1.3 Schlagbiegeversuch.....	31
3.4.1.4 Zugversuch.....	32
3.4.2 Mikroskopische Untersuchungen.....	32

3.4.2.1	Lichtmikroskopie.....	32
3.4.2.2	Raster Elektronen Mikroskopie.....	32
3.4.3	Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden.....	32
3.4.3.1	Bestimmung der Dichte und des Porengehalts.....	32
3.4.3.2	Differenz-Kalorimetrie.....	34
3.4.3.3	Gelpermeations-Chromatographie.....	35
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	37
4.1	Pultrusion von CF/PA12 Garn.....	37
4.1.1	Einfluss der Temperatur und der Abzugsgeschwindigkeit.....	37
4.1.2	Einfluss der Feuchtigkeit.....	52
4.1.3	Einfluss der Länge der Düse.....	55
4.1.4	Die Abzugskraft.....	58
4.1.5	Oberflächenanalyse, Maßhaltigkeit.....	64
4.1.6	Verarbeitungsfenster.....	67
4.2	Pultrusion von GF/PP Mischgarn.....	73
4.2.1	Einfluss der Temperatur und der Abzugsgeschwindigkeit.....	73
4.2.2	Einfluss der Kühldüsentemperatur bzw. Untersuchung des Abkühlungsprozesses.....	78
4.2.3	Untersuchung des thermischen Abbaus.....	83
4.3	Pultrusion von Polypropylen pulverimprägnierten Glasfasern (Towpregs).....	85
4.4	Bewertung der Pultrusionsuntersuchungen.....	88
4.4.1	Allgemeines.....	88
4.4.2	Einführung einer Prozesskonstanten.....	94

5.	Thermodynamische Modellbildung.....	98
5.1	Erstarrung und Kristallisation.....	98
5.1.1	Isotherme Kristallisation.....	100
5.1.2	Nicht-Isotherme Kristallisation.....	106
5.1.2.1	Analyse nach Ozawa.....	107
5.1.2.2	Analyse nach Chuah.....	109
5.1.3	Differenz-Kalorimetrie Analyse.....	113
5.2	Modellierung der Wärmeübertragung.....	118
5.2.1	Allgemeines.....	118
5.2.2	Thermische Stoffgrößen.....	120
5.2.2.1	Dichte.....	121
5.2.2.2	Wärmekapazität.....	121
5.2.2.3	Wärmeleitfähigkeit.....	122
5.2.3	Geometrisches Modell.....	123
5.2.4	Thermische Anfangs- und Randbedingungen.....	126
5.2.5	Ergebnisse der Finiten Elemente Analyse.....	126
6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	133
7.	Literatur.....	137
8.	Anhang.....	147
9.	Liste der Veröffentlichungen und studentischen Arbeiten.....	151

Kurzfassung

Zur kontinuierlichen Herstellung von Faser-Kunststoff-Verbunden in Form von Profilen hat sich das Pultrusionsverfahren seit langem erfolgreich industriell etabliert. Bis jetzt wurden fast ausschließlich duroplastische Matrices verwendet. Aufgrund der zahlreichen Vorteile wecken thermoplastische Faserverbundwerkstoffe zunehmend das Interesse der Industrie; der Einsatz und die Fertigung von thermoplastischen Profilen in hohen Stückzahlen werden jedoch bislang wegen mangelnder Grundkenntnisse noch nicht realisiert.

In der vorliegenden Arbeit wird der Pultrusionsprozess thermoplastischer Faserverbundwerkstoffe im Hinblick auf Realisierbarkeit und Optimierung von Prozessparametern untersucht. Ziel war es bereits vorliegende Erkenntnisse zu erweitern und bestehende Wissenslücken zu schließen. Als Ausgangsmaterial wurden verschiedene Garntypen verwendet: ein Garn aus Kohlenstoff- und Polyamid 12-Fasern, ein Mischgarn aus Glas- und Polypropylen-Fasern sowie Polypropylen pulverimprägnierte Glasfasern (sogenannte Towpregs). Besonderes Augenmerk lag auf dem ersten Garntyp aus CF/PA12, der diskontinuierliche Fasern enthält. Mit diesen Materialien wurden unidirektional faserverstärkte, rechteckige und runde Profile hergestellt. Weiterhin wurde der Einfluss von zwei Hauptprozessparametern, die Temperatur der Vorheizzone und der Heizdüse und die Abzugsgeschwindigkeit, sowie von der Länge der Heizdüse auf die Profilqualität analysiert. Die jeweils verwendeten Garntypen, der sich einstellende Faservolumengehalt sowie der Feuchtigkeitseinfluss wurden zusätzlich systematisch untersucht. Weiterhin wurde die Abzugskraft analysiert.

Die Charakterisierung der Pultrudatqualität erfolgte durch mechanische und morphologische Prüfungen. Der Imprägnierungsgrad, die Biegeeigenschaften und die Scherfestigkeit, sowie zweitrangig die Charpy-Schlagzähigkeit und die Zugeigenschaften wurden hierzu ermittelt und anschließend bewertet. Weiterhin wurde die Oberflächenqualität mittels Laserprofilometrie untersucht.

Einen entscheidenden Faktor stellte die Abzugsgeschwindigkeit dar. Bis auf die Oberfläche wurden Verschlechterungen der Imprägnierung und der mechanischen Eigenschaften mit zunehmender Geschwindigkeit beobachtet.

Weiterhin wurde der Abkühlungsprozess untersucht. Die bei der Pultrusion vorhandenen Abkühlraten sind sehr hoch und werden von der Abzugsgeschwindigkeit sowie der Kühldüsentemperatur beeinflusst.

Die Erstellung eines Verarbeitungsfensters für das Garn aus CF/PA12 wurde erfolgreich durch Verwendung einer Qualitätskennzahl durchgeführt.

Des Weiteren wurde die Erstarrung und der Prozess der Kristallisation aus der Schmelze für das CF/PA12 System näher untersucht. Zur Beschreibung der isothermen sowie nicht-isothermen Kristallisationskinetik wurden verschiedene Methoden angewandt. In diesem Zusammenhang lieferten das Modell von Chuah zufriedenstellende Ergebnisse.

Weiterhin erfolgte die Modellierung der Wärmeübertragung zur Vorhersage der Temperatur im Material während der Pultrusion mit der Finiten Elemente Methode. Aufbauend hierauf können im Versuchsvorfeld die am besten geeigneten Werkzeugtemperatur-/Abzugsgeschwindigkeitskombinationen eingestellt werden.

Abstract

Pultrusion is a well-established process to produce fibre reinforced plastic profiles. Until now the process has been quite exclusively developed for thermosetting matrices. Due to their advantages, thermoplastic composites show a growth of interest but a real industrial up-turn of the thermoplastic pultrusion is still limited due to a lack of knowledge.

The present work reports about the pultrusion process of thermoplastic composites, with regards to technical feasibility and process parameter optimization. The aim was to complete existing knowledge and to close further gaps. Different yarn types were used as starting material: a yarn made from carbon and Polyamide 12 fibers, a commingled yarn with glass and polypropylene fibers as well as a polypropylene powder impregnated glass yarn (so called towpregs). Particular attention has been paid to the CF/PA12 yarn, which contains discontinuous fibers.

Using these yarns, unidirectional fiber reinforced tapes and rods were produced. The influence of the main process parameters, pulling speed and tool temperature as well as the length of the heating die on the profile quality were examined. Additionally the effects of the yarn type, the fiber content as well as moisture were investigated. The pulling force was also analyzed.

The profiles were characterized by means of mechanical as well as morphological methods. The degree of impregnation, the flexural properties, the shear strength and secondary the Charpy Impact toughness as well as the tensile properties were evaluated. The surface quality was also investigated.

The pulling speed constitutes a decisive factor. The degree of impregnation and the mechanical properties, except for the surface quality, suffer great deterioration by increasing the pulling speed.

The cooling process was also investigated. The cooling rates encountered during the pultrusion process are really high and depend to a great extend on the pulling speed and on the cooling die temperature.

A process window was successfully established for the CF/PA12 yarn using a quality number.

In a further step the process of the solidification and crystallization from the melt was investigated for the CF/PA12 system. Different approaches were used to describe the

isothermal and non-isothermal crystallization. In this aim the method of Chuah gave satisfying results.

Finally a modeling of the heat transfer was carried out using the finite element method, with the aim of predicting the temperature in the material during the pultrusion process. This permits to set-up in advance the most appropriate tool temperature and pulling speed combination.

Formelzeichen

A	[m ²]	Fläche
A _n	[J]	korrigierte Arbeit die aufgenommen wird, um die Probe zu brechen
a	[°C/min]	Abkühlrate
B	[1]	matrixspezifische Prozesskonstante, B-Faktor
b	[1/Pa]	b-Integral
b	[1/°C]	empirische Konstante der Abkühlungskristallisationsfunktion k(T)
c _p	[J/kgK]	Wärmekapazität
d	[mm]	Durchmesser
dH _{s,k}	[J/g]	spezifische Schmelz- bzw- Kristallisationsenthalpie
dH _u	[J/g]	theoretische spezifische Schmelzenthalpie von einem 100% Kristalline Polymer
dH _{mes}	[J/g]	gemessene Schmelzenthalpie in der Probe
E ₁	[GPa]	Zug-Modul in Faserrichtung
E _{1(disc)}	[GPa]	Zug Modul in Faserrichtung, mit diskontinuierlichen Fasern
E _B	[GPa]	Biegemodul
F	[N]	Kraft
f	[1]	Wichtungsfaktor
h	[W/m ² K]	Wärmeübergangszahl
k(T)	[1/min]	Abkühlungskristallisationsfunktion
k	[1/min]	Avrami-Konstante
L _{CF}	[mm]	Länge der Kohlenstofffaser
M _n	[g/mol]	Zahlenmittel der Molmassenverteilung
M _w	[g/mol]	Gewichtsmittel der Molmassenverteilung
m _m	[g]	Masse der Matrix in der Probe
ṁ	[kg/s]	Massenstrom
n	[1]	Avrami-Exponent
n	[1]	Carreau Index
p	[Pa]	Druck
Q	[1]	Polydispersitätsindex
Q _i	[1]	Qualitätskennzahl einer Probe i
R _a	[μm]	Mittenrauwert

r	[mm]	Radius
T_c	[°C]	Kristallisationstemperatur
T_{HD}	[°C]	Heizdüsentemperatur
T_{KD}	[°C]	Kühldüsentemperatur
T_{VH}	[°C]	Vorheiztemperatur
t	[min]	Zeit
$t_{0.5}$	[min]	Kristallisationshalbzeit
V	[%]	Volumengehalt
v	[m/min]	Pultrusionssgeschwindigkeit
X_V	[%]	Porenvolumengehalt
α	[%]	Relativer Kristallisationsgrad oder Umsetzungsgrad
α_n	[kJ/m ²]	Charpy-Schlagzähigkeit
α	[1/K]	Wärmeausdehnungskoeffizient
χ	[%]	Kristallinitätsanteil in der Matrix
ε	[%]	Dehnung
ϕ	[%]	Gewichtsanteil
δ	[mm]	Dicke der dünnen Schicht
$\dot{\gamma}$	[1/s]	Schergeschwindigkeit
η	[Pa.s]	Viskosität
η_0	[Pa.s]	Null-Viskosität
λ	[W/mK]	Wärmeleitfähigkeit
λ	[s]	Zeitkonstante
μ	[1]	Reibungskoeffizient
θ	[°]	Winkel am Eingangsbereich der Heizdüse
ρ	[kg/m ³]	Dichte
σ_B	[MPa]	Biegefestigkeit
τ	[MPa]	Scherfestigkeit
τ_i	[min]	Inkubationszeit
ζ	[1]	Formfaktor (Längeverhältnis)

Abkürzungen

CBT	Zyklisches Butylenterephthalat
CF	Kohlenstofffaser
CPC	Bisphenol-A-Polycarbonat
DSC	Differenz-Kalorimetrie
FEA	Finite Elemente Analyse
FKV	Faser-Kunststoff-Verbund
GF	Glasfaser
GMT	Glasmattenverstärkte Thermoplaste
GPC	Gel Permeation Chromatographie
LFT	Langfaserverstärkte Thermoplaste
HDPE	Hochdichtes Polyethylen
ISD	Interlaminar Shear Device
MMV	Molmassenverteilung
PA6	Polyamid 6
PA12	Polyamid 12
PBT	Polybutylen-Terephthalat
PC	Polycarbonat
PEEK	Polyetheretherketon
PEI	Polyetherimid
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylen-Terephthalat
PMMA	Polymethacrylat
PP	Polypropylen
PPS	Polyphenylen-Sulphid
PSU	Polysulfon
REM	Raster Elektronen Mikroskopie
RIP	Reaction Injection Pultrusion
SBS	Short-Beam-Shear
SMA	Styren-maleic Anhydrid
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPU	Thermoplastische Elastomere auf Basis Polyurethan

1 Einleitung

In der Klasse der Verbundwerkstoffe sind Faser-Kunststoff-Verbunde (FKV) viel versprechend und bieten eine interessante Alternative zu herkömmlichen Werkstoffen. Neben ihrer hohen Festigkeit und Steifigkeit, kombiniert mit einer geringen Dichte, weisen sie noch weitere Eigenschaftsvorteile auf. Ein hohes Ermüdungsverhalten, geringe Korrosionsneigung, sehr gute Dämpfungseigenschaften sowie ein teilweise hervorragendes thermisches Verhalten sind die kennzeichnenden Merkmale [1]. Außerdem decken sie einen breiten Anwendungsbereich ab, dank der Möglichkeit die Festigkeit und Steifigkeit einzustellen. Während der FKV-Weltmarkt im Jahr 1970 ein Volumen von ca. 1.2 Mio. Tonnen aufwies, waren es in 2002 bereits 5 Mio. Tonnen [2]. In den USA wurde eine Wachstumsrate von jährlich 3% bis zum Jahr 2009 prognostiziert [3]. Aufgrund ihrer hohen spezifischen Werkstoffcharakteristika sind FKV geeignete Kandidaten für Anwendungen in der Automobil und Luft-Raumfahrtindustrie. In dem Hochleistungssportwagen Carrera GT von Porsche etwa werden kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe als Karosseriewerkstoffe oder in der Chassis verwendet [4]. In den Flugzeugtypen A320 und A330/340 von Airbus bestehen 15% bis 20% der Strukturbauteile aus FKV [5]. Im Airbus A380 beträgt der Anteil an kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen sogar 25 Gew.%. Im Bereich Bauwesen und Konstruktion wurden bereits Bauteile an zahlreichen Brücken in Europa, Japan und Nordamerika ausgetauscht und durch FKV ersetzt [6]. Ein weiteres Beispiel zum Einsatz von FKV wird zurzeit in Lancashire, England demonstriert. Der Bau einer so genannten „Plastik Brücke“ wurde im Oktober 2005 begonnen. 50% Gewichtsreduzierung bei zweifacher Steifigkeit und Lebensdauer verbunden mit geringeren Wartungskosten sind hierbei die wesentlichen Ergebnisse. Im Bereich der Sport- und Freizeitindustrie haben sich FKV ebenfalls erfolgreich durchgesetzt.

Ein Aufschwung von FKV wäre aber nicht ohne die parallele Entwicklung neuerer, innovativer Verarbeitungstechniken möglich gewesen. Diese bieten Vorteile für die Verarbeiter, die je nach Bauteilkomplexität oder Stückzahl, mehrere Verarbeitungsverfahren alternativ einsetzen können [7]. Zur Herstellung faserverstärkter Profile wird das Pultrusionsverfahren seit mehr als 50 Jahren eingesetzt. Im Jahr 2002 hat-

ten pultrudierte FKV einen ca. 6%-igen Anteil am FKV- Weltmarkt. Der Pultrusionsmarkt teilte sich wie folgt auf: Nord Amerika (48%), Europa (28%), Asia/Pacific (23%) und Süd Amerika (1%) [8]. Der Schwerpunkt der Entwicklung lag auf dem Gebiet der Profile aus duroplastischer Matrix, während die thermoplastische Verarbeitung noch im Hintergrund stand.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Verbundwerkstoffe mit thermoplastischer Matrix

Unter Verbundwerkstoffen versteht man Werkstoffe, die sich beim Verbund zwei oder mehrerer Einzelkomponenten miteinander verbinden, mit dem Ziel eine oder mehrere Eigenschaften zu ändern. Faser-Kunststoff-Verbunde (FKV) bestehen per Definition aus einem Matrixwerkstoff und den darin eingebetteten Fasern. Die Aufgaben des Matrixwerkstoffes sind die Übertragung und Verteilung der auftretenden Kräfte und die Fixierung der Fasern und deren Schutz gegen äußere Einflüsse. Die primäre Aufgabe der Fasern ist es, den Verbund hinsichtlich Steifigkeit und Festigkeit zu verstärken. Es werden vor allem die Eigenschaften der Fasern in Längsrichtung genutzt, jedoch können die Fasern je nach Belastung des Bauteils ausgerichtet werden. Somit ist es möglich, einen Werkstoff zu konstruieren, der genau auf den Anwendungsfall ausgerichtet ist.

Zu den am häufigsten verwendeten Fasern sind Kohlenstofffasern, Glasfasern oder Aramidfasern zu zählen. Es kommen jedoch je nach Anwendung auch Naturfasern und Basaltfasern zum Einsatz.

Als Polymer-Matrixwerkstoffe kommen hauptsächlich duroplastische und thermoplastische Matrices zum Einsatz. Für hochbelastbare Faserverbundwerkstoffe werden seit vielen Jahren hauptsächlich duroplastische Matrixsysteme verwendet. Sie entstehen durch irreversible chemische Reaktionen mehrerer Komponenten miteinander, d.h. Harz und Härter sowie weiteren Zusätzen, die ein dreidimensionales Netzwerk bilden.

Hingegen sind Thermoplaste nicht vernetzte Kunststoffe, sie bestehen aus physikalisch untereinander gebundenen linearen oder verzweigten Molekülketten, die sich mit zunehmender Temperatur gegenseitig leicht verschieben lassen. Bei niedriger Temperatur befinden sie sich im hartelastischen, spröden Zustand während sie bei erhöhten Temperaturen ohne chemische Veränderung weich werden und schmelzen. Thermoplaste sind bereits vollkommen polymerisiert und können im Prinzip beliebig oft aufschmelzen und umgeformt werden. Die Makromoleküle eines Thermoplastes können sich unterschiedlich anordnen und es wird zwischen amorphen oder kristallinen Strukturen unterschieden. Der amorphe Bereich ist durch das Fehlen von

Ordnung gekennzeichnet, während der kristalline Bereich bedingt durch die Parallelisierung der Ketten in den Kristalliten, wie schon im Namen enthalten ist, über einen Ordnungszustand verfügt. Thermoplaste sind entweder amorph oder teilkristallin. Entscheidend bei Thermoplasten sind auch das Molekulargewicht und dessen Verteilung, welche das Eigenschaftsprofil aber auch den Verarbeitungsprozess wesentlich beeinflussen können [9].

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf thermoplastische FKV. Obwohl thermoplastische Verbundwerkstoffe lange im Hintergrund gegenüber Duroplasten standen, haben sie in den letzten zehn Jahren durch die Entwicklung neuartiger Halbzeuge und entsprechender Verarbeitungstechnologie einen Durchbruch geschafft. Im Jahr 1997 betrug der Anteil thermoplastischer FKV am Gesamtmarkt, in Europa, ca. 30%. Zwei Jahren später war der Anteil schon bei 42% [2]. Verstärkte Thermoplaste besitzen im Vergleich zu den Duroplasten als wesentliches Eigenschaftsmerkmal höhere Zähigkeiten und damit ein schadenstoleranteres Gesamtverhalten. In der Tabelle 2.1 sind einige Eigenschaften von duroplastischen und thermoplastischen FKV qualitativ verglichen.

Hinsichtlich der Verarbeitung weisen verstärkte Thermoplaste beachtliche Vorteile auf. Zu nennen sind die zeitlich unbegrenzte Lagerstabilität der Halbzeuge auch bei Raumtemperatur, die mehrfache thermische Um- und Nachformbarkeit, die einfachen Verarbeitungstechnologien, geringere Werkzeugvorbereitung (keine anhaftenden Harzreste), kurze Prozesszeiten, keine Härtingsreaktionen, keine Freisetzung von Chemikalien und die geeignete Wiederverwertung der Abfälle [1]. Dem gegenüber stehen als Nachteile die Imprägnierung der Verstärkungsfasern mit Thermoplasten, bedingt durch die hohe Schmelztemperatur und hohe Schmelzviskosität der Thermoplastmatrix und somit die schlechtere Benetzbarkeit der Verstärkungsfasern. Mit zunehmender Schmelztemperatur wächst zudem die Gefahr des thermischen Abbaus der Thermoplaste [10]. Allerdings besteht auch die Notwendigkeit eines kontrollierten Abkühlens (für teilkristalline Thermoplasten) [11]. Diese Punkte werden im Rahmen dieser Arbeit näher erläutert.

Tabelle 2.1: Vergleich der Eigenschaften thermoplastischer und duroplastischer FKV [1, 2, 10-15]

Eigenschaft	Thermoplastische FKV	Duroplastische FKV
Kurzzeiteigenschaften (Zug, Druck, Biegung)	Sehr hoch	Sehr hoch
Schlagzähigkeit	Sehr gut	Gut
Energie Aufnahme, Crash, Schadentoleranz	Hoch	
Kriechwiderstand	Gering (abhängig von Polymer) bis hoch	gut
Chemische Beständigkeit	Gut (bei teilkristallinen Polymer) bis sehr gut	Gut
Wasseraufnahme	Gering bis hoch (hängt von Polymer ab)	Relativ hoch
Brandverhalten	Schlecht. Gut, schwer entflammbar für hohe Temperatur Thermoplaste (PSU, PPS, PEI, PEEK). Möglichkeit flammhemmend	Schlecht außer Phenolharz (schwer entflammbar)
Umformen	Im Prinzip beliebig oft	Nur vor der kompletten Aushärtung möglich
Umweltfreundlichkeit	Keine Freisetzung von Chemikalien während der Verarbeitung	Hohe flüchtige Organische Substanze während der Verarbeitung, toxische Eigenschaften
Verwertung	Verwertung möglich	Verwertung eingeschränkt möglich

Die oben genannten Nachteile von Thermoplasten sind ein Grund, warum thermoplastische faserverstärkte Halbzeuge erst seit Beginn der achtziger Jahre auf dem Markt erhältlich sind [16]. Es werden mittlerweile zahlreiche Halbzeuge angeboten. Dabei liegen die Verstärkungsfasern und die Matrix nah nebeneinander, was zur Verkürzung des Fließwegs und Verbesserung der Imprägnierung führt. Sie unterscheiden sich durch die Faserart und -architektur, durch die Matrixform sowie den Imprägnierungs- und Konsolidierungsgrad. Darunter versteht man nicht vollständig

konsolidierte Halbzeuge, die allgemein auch „Prepregs“ bezeichnet werden, und vollständig konsolidierte Halbzeuge. Bei den ersten handelt es sich um Systeme, bei denen die Verstärkungsfasern noch nicht vollständig oder noch gar nicht durch die Matrix benetzt sind (Beispiele hierfür sind der Pulver-Prepregs oder das Hybridgarn). Sie können in eine weitere Halbzeugstufe, als konsolidierte Halbzeuge (z.B. als Organobleche), oder direkt zu Bauteilen verarbeitet werden. Bild 2.1 gibt einen guten Überblick über die verschiedenen Matrices und Verstärkungsfasern sowie die erhältlichen Halbzeugtypen.

Kurzfasern sind hauptsächlich zum Verstärken von Thermoplasten, verarbeitet durch Spritzgießen und Extrudieren, geeignet. Im Bereich der langfaserverstärkten Thermoplaste haben bisher für Strukturbauteile nur die glasmattenverstärkten Thermoplaste (GMT) und in gewissem Umfang die langfaserverstärkten Thermoplaste in Granulatform (LFT) wirtschaftliche Bedeutung erlangt [14]. Abgesehen von einigen Spezialgebieten ist die Anwendung langfaserverstärkter Thermoplaste mit anisotroper Anordnung von Endlosfilamenten bzw. Flächengebilden aus Endlosfilamenten auf wenige Gebiete begrenzt. Im Bereich der endlosfaserverstärkten Thermoplaste bilden die so genannten Organobleche eine neue Gruppe von vollständig imprägnierten und konsolidierten Halbzeugen. Hier wird die Verstärkung in der Form von Gewebe oder Gelege mit der thermoplastischen Matrix in der Form von Pulver, Schmelze, Lösung, oder Folie (Film-Stacking-Verfahren) verpresst [17]. Vielversprechend erscheinen auch Voll-Kunststoff-Hybride, bei denen kontinuierlich endlosfaserverstärkte Thermoplast-Halbzeuge mit diskontinuierlich langfaserverstärkten Thermoplasten (LFT) vorteilhaft zu hochintegrierten Bauteilen kombiniert werden [18].

In dieser Arbeit werden verschiedene Hybridgarne verwendet, da solche Halbzeuge sich besonders gut zur Pultrusion eignen. Es wird ein Mischgarn aus Endlosfasern, ein weiteres Mischgarn aus nicht-endlos sondern diskontinuierlichen Fasern sowie ein pulverimprägniertes Garn untersucht.

Die Verarbeitung von thermoplastischem FKV umfasst 3 wesentliche Schritte: zunächst das Aufheizen und Schmelzen der Matrix, dann die Imprägnierung und Formgebung und anschließend die Abkühlung und Konsolidierung. In dieser Hinsicht liefern die Referenzen [19] und [20] eine gute Übersicht. Es lässt sich zwischen diskon-

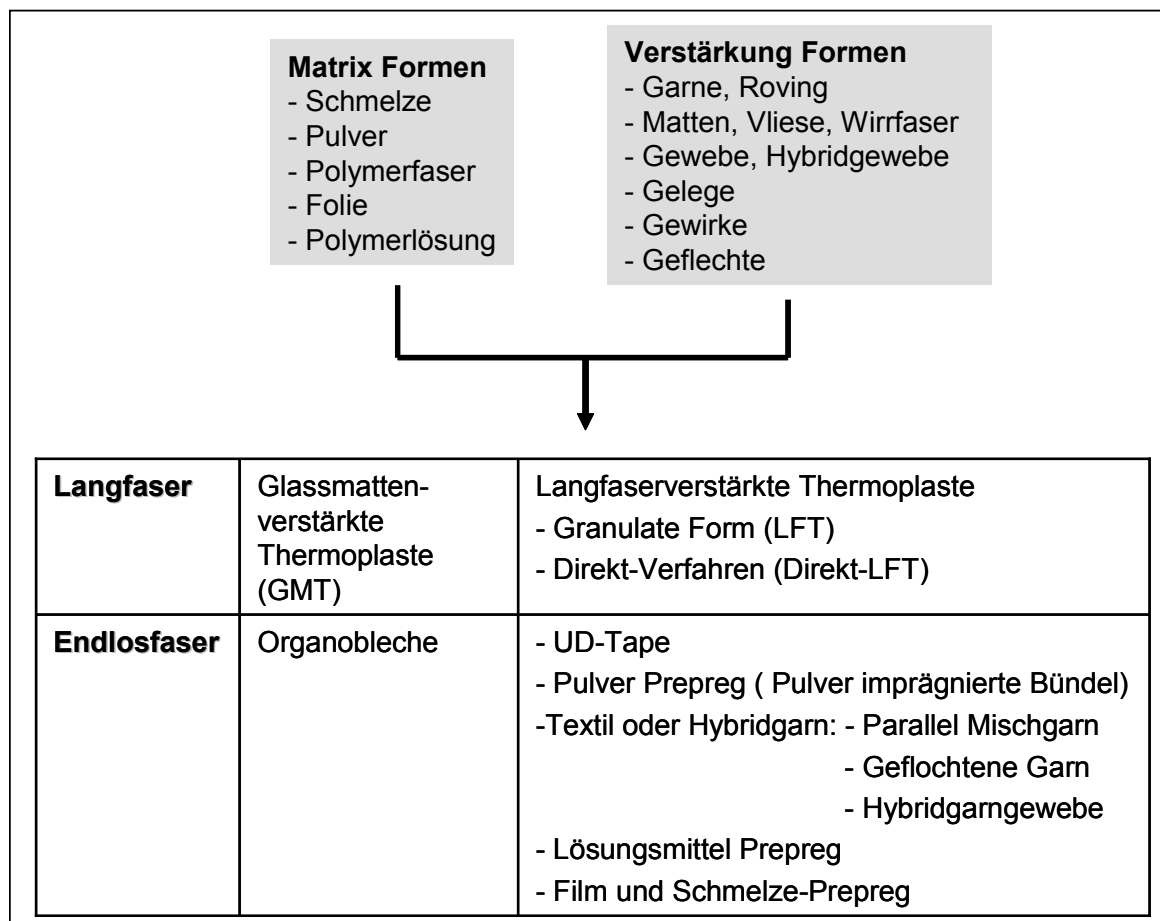


Bild 2.1: Beispiele von thermoplastischen FKV Halbzeugen

tinuierlichen, semi-diskontinuierlichen sowie kontinuierlichen Prozessen unterscheiden. Zu den diskontinuierlichen Prozessen zählen die Autoklav-Technik und das statischen Pressverfahren. Weitere Pressverfahren, wie das Transferpressen, Kurztaktpressen oder das Intervallheißpressen stellen einen semi-kontinuierlichen Prozess dar. Kontinuierliche Herstellungsprozesse zielen auf höhere Produktionsgeschwindigkeiten verbunden mit niedrigen Abfallkosten und dem Einsatz von wenigen Arbeitskräften, im Vergleich zu diskontinuierlichen Techniken. Allerdings sind solche Methoden noch auf bestimmte Bauteilgeometrien eingeschränkt. Der kontinuierliche Prozess umfasst die Wickeltechnik zur Herstellung rotationssymmetrischer Bauteile, die Doppelbandpressetechnik zur Herstellung von Organoblechen oder die Pultrusionstechnik zur Herstellung von Profilen.

2.2 Die Pultrusionstechnologie, Stand der Technik

2.2.1 Grundlagen

Nach DIN EN 13706 [21] versteht man unter Pultrusion das kontinuierliche Produktionsverfahren zur Herstellung von FVK-Endlosprofilen/Verbundprofilen, bei dem Schichten von faserigen, mit synthetischem Harz imprägnierten Materialien durch ein temperaturgeregeltes Mundstück gezogen werden, das Harz ausgehärtet und/oder abgekühlt wird und so die endgültige Form des Profils gebildet wird. Des Weiteren wird ein pultrudiertes Profil als ein lineares Verbundprodukt, das kontinuierlich nach dem Pultrusionsverfahren (Profilziehverfahren) hergestellt wird und gewöhnlich konstanten Querschnitt und konstante Eigenschaften hat, definiert.

Es ist das einzige vollständig kontinuierliche Fertigungsverfahren für Profile, so dass es uneingeschränkt als großserientauglich eingestuft wird [11, 17]. Vorteilhaft ist auch die Möglichkeit, Strukturen mit hohem Fasergehalt und daher eine sehr hohe Festigkeit und Steifigkeit in Längsrichtung herzustellen. Fasergewichtgehalt bis zu fast 85% ist möglich. Pultrudierte Bauteile können eine Gewichtsersparnis von 50% bis 75% gegenüber Bauteilen aus Aluminium bzw. Stahl Bauteilen bei gleichwertiger Festigkeit erreichen [22].

Der Prozess wurde von Goldworthy, gemeinhin bekannt als Pionier der Pultrusionstechnologie, im Jahre 1950 entwickelt. Erste praktische Anwendungen von Profilen sind in den frühen Sechzigern zu finden, wo einfache Profile zur Verstärkung einer Betonstruktur erfolgreich eingesetzt wurden [23]. Dabei bestanden bis 1980 die meisten Produkte fast ausschließlich aus einer glasfaserverstärkten, ungesättigten Polyesterharz-Matrix, wobei in der Regel nur sehr einfachen Geometrien realisiert wurden. Doch parallel zur Entwicklung neuer Arten von Verstärkungsmaterialien und Matrix-Systemen und durch die Entstehung neuer Anwendungsbereiche erweiterte sich die Pultrusionstechnologie. Diese brachte auch eine größere Auswahl an Profilen mit komplexer Geometrie mit sich.

Pultrusionsprofile nehmen vor allem in den USA einen großen Markt (12% des kompletten Markts) ein, aber auch in Europa findet der Prozess wachsende Verbreitung [8]. Es existieren etwa 150 Pultrusionsfirmen in 28 verschiedenen Ländern, außerdem befassen sich viele Forschungseinrichtungen mit diesem Verarbeitungsprozess.

Seit 1989 sind viele europäische und internationale Pultrusionsfirmen in der European Pultrusion Technology Association (EPTA) zusammengeschlossen, und 1992 fand die erste „World Pultrusion Conference“ in Genval, Belgien statt.

Anwendungen von Pultrudaten sind vielfältig, wobei die Haupteinsatzgebiete im Bauwesen, im Bereich der Korrosionsbeständigkeit, in der Elektroindustrie, in der Meerestechnik, im Transportwesen oder sogar in der Freizeitindustrie zu finden sind [24].

Pultrudierte Verbundwerkstoffe sind nun in der Lage, gegen Holz, PVC oder Aluminium Bauteile im Bauwesenbereich zu konkurrieren [25]. Typische Beispiele von Anwendungen sind u.a. Fensterrahmen, Türen, Dachrinnen, Treppen, Träger für Tunnel, Verstärkungen für Beton, Zäune, Dämme, Geländer oder Gitter. Pultrudierte Gitter ersetzen Stahl in off-Shore Bohranlage, was eine Gewichtsersparnis sowie eine bessere Korrosionsbeständigkeit gegen Wasser und Luftsatz erlaubt. Im Bereich Brückenbau besteht eine wachsende Nachfrage an Pultrudaten, da diese durch eine Gewichts- und eine Zeitersparnis eine Kostenreduzierung bei der Installation gegenüber Stahl erlauben. Es werden z.B. Stahl-Träger gegen FKV-Träger in Brückestrukturen ausgetauscht [22]. Weiterhin werden pultrudierte Profile in Kabeln, Leitern, Schaufeln, Angelruten, Hecktüren für PKW, Außenverkleidungen für Busse, LKWs und Eisenbahnwaggons, sowie in Teilen von Containern eingesetzt [22, 26].

Hinsichtlich ihrer Geometrie wird üblicherweise zwischen „Standard“ Profilen und komplexen, kundenspezifisch orientierten Profilen unterschieden. Unter dem Begriff „Standard“ versteht man Produkte, die bei jedem Profilverhersteller weltweit angeboten werden und die bereits eine breite Anwendung finden. Es handelt sich um typische Profilgeometrien, mit beispielsweise einem rechteckigen, zylindrischen, L-, U-, T- oder H- Querschnitt.

Bisher wurden fast ausschließlich Duroplaste für die Pultrusion eingesetzt. Polyester- und Vinylester-, Epoxid-, Acryl- sowie Phenol-Harze zählen zu den meistverwendeten Matrixsystemen. Bei der Verstärkung werden hauptsächlich die herkömmlichen Glas, Kohlenstoff- und Aramidfasern und ihre Hybridformen eingesetzt. Sie können als Rovings, aber auch als Gelege, Gewebe oder Matten pultrudiert werden. Dabei ist die Verwendung von Geweben nicht unproblematisch, da aufgrund der hohen Reibkräfte im Formwerkzeug von der Durchzugsrichtung abweichende Faserorientie-

rungen starken Scherkräften unterliegen, die zum Verzug, d.h. zu einer unerwünschten Änderung der ursprünglichen Faserausrichtung führen können [7].

Bei der konventionellen Anlage zur Duroplast-Pultrusion wird das Verstärkungsmaterial durch ein Tränkbad gezogen, wo es vollständig mit Matrix benetzt wird. Die Verstärkungsfilamente werden zum Harzbad geführt und durchlaufen dann so genannte Vorformungswerkzeuge, welche die Glasfasern, Matten, Gewebe und Oberflächenvliese sorgfältig bündeln und in Profilform bringen. Im Anschluss läuft das System durch eine oder mehrere beheizte Düsen zur Formgebung unter gleichzeitiger Aushärtung des Duroplasten. Die Abkühlung erfolgt während der anschließenden Strecke an der Umgebungsluft oder in Kühlprofilen. Eine Alternative dazu bildet die Strahlungstechnik, dabei wird das Profil beim Verlassen der Düse mittels UV oder Elektronenbestrahlung ausgehärtet, es wird daher kein beheiztes Werkzeug benötigt [27, 28]. Nachteilig bei dem Tränkbad sind aber die flüchtigen Bestandteile, wie z.B. bei der Verwendung von styrolhaltigen Kunstharzen. Ohne eine ausreichende Absauganlage kann es zu einer erhöhten Styrolbelastung der Raumluft kommen. Allerdings sind jetzt neue Harze in der Entwicklung, die frei von flüchtigen Bestandteilen wären [29]. Die Harzinjektions-Technik bietet eine umweltschonende Alternative zu dieser Technik (engl. Reaction Injection Pultrusion, RIP), wobei das Harz direkt beim Eingang der Fasern in der Düse injiziert wird [30, 31]. Am Ende der Anlage befindet sich ein kontinuierlicher Ziehmechanismus. Dieser kann entweder mit einem Rappensystem oder einem sich gegeneinander bewegenden Klemmsystem aufrechterhalten werden. Schließlich können die Teile mit Hilfe einer Trennvorrichtung (Säge, Querschneideeinheit) auf eine beliebige Länge zugeschnitten werden. Wie es im folgenden Kapitel näher ausgeführt wird, erfolgt die thermoplastische Pultrusion auf demselben Prinzip, unterscheidet sich aber in den Einzelheiten. Bei der Duroplast Pultrusion wird die Abzugsgeschwindigkeit hauptsächlich durch die Art des Matrixsystems, deren Viskosität und Reaktivität bestimmt. Üblich sind Geschwindigkeiten im Bereich 1-2 m/min [31, 32].

2.2.2 Die thermoplastische Pultrusion

Die Thermoplast-Pultrusion wurde im Vergleich zu Duroplast-Pultrusion noch relativ wenig eingesetzt und bisher nur selten im industriellen Maßstab verwirklicht. Die Hauptgründe dafür sind die Schwierigkeiten bedingt durch die hohen erforderlichen

Verarbeitungstemperaturen und die hohe Schmelzviskosität von Thermoplasten [33]. Erste veröffentliche Arbeiten sind erst in der Mitte der 80er zu finden. Seitdem haben sich zahlreiche experimentelle Studien mit der Prozessentwicklung befasst.

Je nach Art der Imprägnierung wird zwischen reaktiver und nicht reaktiver Thermoplastpultrusion differenziert. Die reaktive Thermoplastpultrusion geht dabei von Monomeren Ausgangsstoffen aus, die erst während der Verarbeitung im Werkzeug zu einem Thermoplast auspolymerisieren. Beim *Injektionsverfahren* (RIP) wird das Polymer durch eine Injektionskavität zur Imprägnierung der Fasern injiziert [30], während die *Monomerpultrusion* ein Monomerbad verwendet [34, 35]. Hier ist zu erkennen, dass sich die Anlage prinzipiell kaum von einer Duroplastpultrusionsanlage unterscheidet. Diese Verfahren befinden sich jedoch noch in der Entwicklung und sind auf einige thermoplastische Systeme, wie zum Beispiel PA6 [34, 36], PA12 aus Laurinlactam Monomer [37], PMMA sowie TPU [30, 34] beschränkt. Die Firma Thermoplastic Pultrusion Technologies (TPT), Yorktown, Virginia, USA, hat aber vor kurzem ein Injektionsprozess auf dem Markt gebracht. Der Prozess erlaubt die Verarbeitung der herkömmlichen Fasern, Glas, Carbon und Aramid mit Matrix wie Polyethylen-Terephthalat (PET), Polyamid (PA), Polyphenylen-Sulphid (PPS), Styrolmaleinsäureanhydrid (SMA), hochdichtes Polyethylen (HDPE) sowie Polypropylen (PP) [38].

Zwei weitere Firmen haben bereits erfolgreich neue thermoplastische Systeme sowie neue Technologien für deren Pultrusionverfahren entwickelt. In beiden Fällen handelt es sich um Matrices mit einer niedrigen Viskosität, die sich ähnlich wie Duromere verarbeiten lassen. Deren Eigenschaften entsprechen allerdings denen von Thermoplasten. Die Firma Dow Chemical Company (Midland, Mich.) entwickelte die FULCRUM Technology, basierend auf einem thermoplastischen Polyurethan [32]. Die Firma Cyclics Corporation (Rensselaer, N.Y.) setzte CBT (zyklisches Butylenterephthalat) zur Bildung von Polybutylenterephthalat (PBT) [39, 40] durch.

Die nichtreaktive Thermoplastpultrusion, die das Thema der vorliegenden Arbeit ist, verwendet ausschließlich vollständig polymerisierte Thermoplaste. Der Einsatz von vorimprägnierten Halbzeugen, die schon im Bild 2.1 vorgestellt wurden, ist wegen der kurzen Fließwege vorteilhaft.

Wie bereits erwähnt, wird bei dieser Art der Pultrusion keine Imprägnierstation benötigt. Vor dem Einlauf in das Formwerkzeug wird das Ausgangsmaterial in einer Vorheizzone auf eine möglichst hohe Temperatur gebracht. Um das Material aufzuwärmen, sind verschiedene physikalische und technische Möglichkeiten vorhanden. Die Aufwärmung kann u.a. mittels Infrarotstrahlern [41, 42], konvektiver Luft [43, 44], Heizgas [45], Kontaktpins [41, 43, 46] sowie einer Kombination von diesen verschiedenen Varianten [42, 46] erfolgen. Der Einsatz von Kontaktpins ist von erheblichem Vorteil, da dieser eine schnelle und homogene Verteilung der Wärme ermöglicht, was die benötigte Vorheizzeit bis um das 10-fache reduzieren kann [46]. Im Rahmen der später vorgestellten Pultrusionsexperimente wird diese Art der Vorheizung in Kombination mit Heißluft verwendet.

Im Düsensystem erfolgt die weitere Imprägnierung und Konsolidierung der durchlaufenden Halbzeuge. Die gemeinsame Wirkung von hoher Temperatur (oberhalb der Polymer-Schmelztemperatur) und Aufbau eines Druckgradienten, bedingt durch die Abzugsgeschwindigkeit und die sich verjüngende beheizte Düse, sorgt für eine gute Imprägnierung. Zur Aufheizung der Düse werden oft Heizpatronen oder eine heiße Flüssigkeit verwendet. Außerdem besteht seit kurzem die Möglichkeit, Ultraschall-Energie zur Verbesserung der Fasernimprägnierung in der Düse einzusetzen [40, 47].

Anschließend wird das Profil in einer Kühlzone bzw. Kühldüse mittels Luft oder Wasser [11] abgekühlt, wobei die hier eingestellten Bedingungen einen Einfluss auf die Pultrudatoberfläche und die mechanischen Eigenschaften ausüben. Die Abzugseinrichtung ist mit der in einer Duroplast-Pultrusionslinie identisch. Wichtig bei der Thermoplast-Pultrusion ist die Möglichkeit, sehr hohe Abzugsgeschwindigkeit zu erreichen, da keine chemische Reaktion während der Konsolidierungsphase stattfindet. Nach dem Verfahren der Firma Dow erzielte man eine Pultrusiongeschwindigkeit von 9 m/min [32].

Zahlreiche Studien wurden schon durchgeführt, die sich mit der thermoplastischen Pultrusion beschäftigen. Dabei wurden verschiedene Polymere in verschiedenen Halbzeug-Formen untersucht, wobei vor allem PP [33, 41, 43, 44, 48-50], PEEK [11, 42, 44, 47, 51, 52], PA 12 [41, 42, 47], PMMA [49], PBT [48], PET, PC, PA66 [49], PA6 [11], PES [11] und PPS [35, 47] als Matrixwerkstoffe sowie Glas- und Kohlen-

stofffasern als Verstärkungsmaterialien eingesetzt wurden. Außerdem besteht seit kurzem die Möglichkeit, Fasern und Matrixsysteme aus nachwachsenden Rohstoffen einzusetzen [53, 54].

Außer den hohen Pultrusionsgeschwindigkeiten werden noch weitere Anforderungen an die thermoplastische Pultrusion gestellt. Die Pultrudate sollen hohe mechanische Eigenschaften, hohe Oberflächenqualität und hohe Maßhaltigkeit besitzen [11]. Es wurde schon gezeigt und es wird noch im Rahmen dieser Arbeit näher verdeutlicht werden, dass das Erreichen von optimalen Pultrudat-Eigenschaften nur in gewissem Maß realisierbar ist. Das Erreichen von einer optimalen Eigenschaft wird oft mit der Einbuße anderer Eigenschaften verbunden und es empfiehlt sich, bei jeder Anwendung die besten Kompromisse zu finden.

Als wichtigste Prozessparameter, welche die Qualität der Pultrudate deutlich mitbestimmen, kommen Geschwindigkeit, Temperatur und Druckprofil des Formwerkzeugs sowie die Druckverhältnisse während der Kühlung in Betrachtung [43, 48].

Thermoplastische Profile können später noch umgeformt werden. Dies geschieht üblicherweise mit profilierten, beheizten Walzen (engl. „Rollforming“) [46].

Die Rentabilität eines jeden Prozesses bezogen auf den industriellen Einsatz, wird abgesehen von den Werkstoffkosten, stark von der Produktionsgeschwindigkeit und dem daraus resultierenden Produktionsvolumen bestimmt. Jedoch bietet die thermoplastische Pultrusion den Vorteil, dass sogar kleine Produktionsvolumen wirtschaftlich gefertigt werden können, da keine großen Materialabfälle entstehen und kleine Volumina zur Imprägnierung benötigt werden. Im Gegensatz dazu sind kleine Produktionsvolumen bei der Duroplast-Pultrusion völlig unrentabel. Dazu gibt es eine erhebliche Einsparung durch die niedrigen Werkzeugkosten gegenüber der Duroplast-Pultrusion.

Die bei der Pultrusion vorwiegend vorherrschende uniaxiale Verstärkung in Produktionsrichtung ist prozessbedingt und führt zu erheblich anisotropen Werkstoffeigenschaften in und quer zur Profilrichtung. Hier bietet die Kombination unterschiedlicher Verfahren eine Lösung an. Das „Pullwinding“, eine Kombination aus Pultrusion und Wickelprozess, bietet die Möglichkeit, mit einer Kreuzwicklung höhere mechanische Festigkeitswerte in verschiedenen Raumrichtungen zu erreichen [55]. Eine weitere Möglichkeit der Verstärkung quer zur Produktionsrichtung ist das Flecht-Pultrusion-

Verfahren (auch als Pull-Braidingverfahren bezeichnet) [43, 45, 56-58]. Bei dieser Kombination aus Pultrusion und Flechttechnik ergeben sich außerdem erhebliche Vorteilen hinsichtlich Schwindung und Verzug von Bauteilen [11]. Das Pulforming-Verfahren ist eine weitere Variante der Pultrusion mit über der Länge veränderlichem Querschnitt [55]. Die noch nicht ausgehärteten imprägnierten Fasern werden in Werkzeugen mit unterschiedlicher Querschnittform umgeformt, das resultierende Bauteil zeigt eine gleich bleibende Querschnittfläche, aber eine über der Länge veränderliche Querschnittform.

2.2.3 Modellierungsaspekt

Thermoplastische Verbundwerkstoffe werden während der Verarbeitung verschiedenen Änderungen unterzogen, wie beispielsweise Schmelzen, Kristallisation, Imprägnierung, Porenentwicklung oder Konsolidierung. Die Verwendung von mathematischen Gesetzen erlaubt diese Änderungen vorherzusagen.

Beispiele von numerischer und analytischer Modellierung der verschiedenen Aspekte des Pultrusionsprozesses sind bereits beschrieben worden. Die Modellierung der Pultrusion von Thermoplasten hat vieles mit der duroplastischen Pultrusion gemeinsam. Die Letztere wurde bereits ausführlich in Hinblick auf die Wärmeübertragung, Aushärtung, oder Polymerisationsgrad sowie Abzugskraft [31] untersucht. Bei der thermoplastischen Pultrusion soll es zwischen reaktiver und nicht-reaktiver unterschieden werden. Hinsichtlich der Prozessdurchführung sowie der Modellierung umfasst die reaktive Pultrusion das Prinzip der duroplastischen Pultrusion. Luisier und Bourban [37] haben z.B. die Polymerisation und Viskositätsprofile bei der Reaktion Injektion Pultrusion von PA12 untersucht und konnten daher ein Verarbeitungsfenster erstellen. Bei der nicht-reaktiven Pultrusion wird allerdings keine Aushärtungskinetik berücksichtigt, es treten aber andere Aspekte auf, wie zum Beispiel das Nicht-Newton'sche-Fließen, das Schmelzen oder Kristallisations-Verhalten. Zur Simulation der thermoplastischen Pultrusion werden üblicherweise drei Untermodelle verwendet:

- Thermodynamisch bzw. –chemische Modell
- Imprägnierungsmodell
- Abzugskraftmodell

Bibbo und Gutowski [59] modellierten die Abzugskraft, während Larock und Hahn [35] sich mit der Simulierung der Wärmeübertragung und der Kristallisation mittels einem auf das Avrami Modell bezogenen Kristallisationsmodell beschäftigten. Leider wurden bei dem letzten keine Ergebnisse oder experimentelle Verifikationen präsentiert. Mit Hilfe von 3 Unter-Modellen, Thermochemisches-, Konsolidierungs- sowie Abzugskraftmodell konnten Lee and Springer [60] die Temperatur, die Kristallisation, den Druck sowie den Konsolidierungsgrad in dem Verbund längs der Düsen voraussagen. Leider wurden ebenso keine experimentellen Daten zur Beurteilung der Modelle geliefert. Ähnlicherweise wurden eine Reihe von Modellen zur Beschreibung der Temperatur, des Drucks sowie der Abzugskraft von Aström et al. [61] präsentiert und mittels Experimenten verifiziert [51].

Zur Beschreibung des Druckgradienten im Eingangsbereich der Heizdüse wurde bei Hepola [62] der Eingangsbereich in mehrere Elementen aufgeteilt (der so genannte „cell model approach“). Diese Methode erlaubte zusätzlich die Berücksichtigung des viskosen Verlust-Effekts in einer Wärmetransfer Analyse. Außerdem wurden auch verschiedene rheologische Modelle zur Beschreibung der Matrixviskosität, sowie der Einfluss der Faserpackung untersucht. Weiterhin haben Carlsson und Äström [63] die Wärmeübertragung simuliert und die Kristallisationsrate in den Wärmeübertragungsansatz miteinbezogen. Hierbei wurde das nicht-isotherme Kristallisationskinetik-Modell von Malkin [64] verwendet. Der experimentelle Nachweis wurde ebenfalls erbracht.

Die Modellierung der Imprägnierung während der Pultrusion wurde bereits analytisch sowohl mittels Finiten Elemente Simulation durchgeführt. Die Imprägnier- und Konsolidierungsmechanismen hängen im Wesentlichen von dem verwendeten Material ab. Bei vor-imprägnierten Bändchen müssen die Bändchen lediglich geschmolzen und konsolidiert werden, während bei Mischgarn oder pulverimprägniertem Garn ein kompletter Imprägnierungsprozess der Fasern mit der Matrix stattfinden muss. Eine analytische Analyse des Imprägnierungsvorgangs von pulverimprägnierten, umhüllten Faserbündeln (so genannte FIT) ist z.B. in [48] zu finden. Ähnlicherweise liefert Bechtold [43] eine Analyse der Imprägnierung von Mischgarn sowie eine FE Simulation des Fließvorgangs. Experimentelle Ergebnisse wurden dabei präsentiert. Mit Hilfe eines mikroskopischen und makroskopischen Imprägnierungsmodells sowohl di-

mensionsloser Parameter, konnten Kim et al. [65] den Imprägnierungsgrad von verschiedenen Mischgarnen vorhersagen, und ihre Modelle waren in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

Weitere Untersuchungen zur Simulierung anderer Verarbeitungsprozesse von thermoplastischen Verbundwerkstoffen sind auch in der Literatur zu finden und decken viele Aspekte der Pultrusion ab. Sweeny et al. [66] und Cunningham und al [67] untersuchten die Modellierung der Vorheizung von verstärkten thermoplastischen Platten und in beiden Fällen wurden experimentelle Nachweise erstellt. Ein zweidimensionales Wärmeübertragungsmodell mit Einbeziehung der Kristallisationskinetik wurde von Yang und Colton [68] beim Herstellen von CF/PEEK Platten mittels der Heizpressetechnik erstellt. Dabei wurden die Abkühlphase und Abkühlrate intensiv untersucht und die resultierende Kristallisationsverteilung in dem Verbund analysiert. Die Modellierung der Wärmeübertragung, der Kristallisation sowie der Degradation während des Tapelegeprozesses von CF/PEEK wurden von Sommez und Hahn [69] vorgestellt. Ähnlicherweise führte Latrille [16] eine Modellierung des Thermoplasttapelegens und Thermoplastwickelns hinsichtlich des Wärmetransfers, der Degradation sowie der Konsolidierung durch. Mayer [17] und später Wöginger [70] untersuchten die Imprägnierung während der Verarbeitung mit einer Doppelbandpresse und entwickelten zu diesem Zweck eine dimensionslose, matrixspezifische Prozesskonstante, den B-Faktor, der die Prozessvariablen Zeit, Druck und Matrixviskosität beinhaltet. Eine Modellierung der Wärmeübertragung für denselben Prozess wurde unter Einbeziehung des von Malkin [64] entwickelten Kristallisationsmodells von Trende et al. [71] präsentiert. Mit Hilfe der Finiten Elemente Methode simulierten Haffner et al. [72] den Imprägnierungsprozess von thermoplastischen Halbzeugen wie Mischgarn oder pulverimprägniertem Garn. Durch die Berechnung konnte auch die während des Prozesses auftretende Scherrate abgeschätzt werden. Experimentelle Nachweise sind aber nicht vorhanden.

In der vorliegenden Arbeit soll der von Mayer [17] und Wöginger [70] eingeführte B-Faktor auf die Pultrusion übertragen werden. Im Kapitel 5 wird der Aspekt der Kristallisation während der Abkühlung näher betrachtet. Eine Analyse und Modellierung des Wärmetransfers mit der Finiten Elemente Methode während der Pultrusion wird ebenfalls durchgeführt.

2.3 Problemstellung und Zielsetzung

Durch die zunehmenden Anfragen zu FKV Strukturen benötigt man gute Kenntnisse der Herstellungs- und Verarbeitungstechnologie und deren Optimierungsprozessen. Trotz der zahlreichen Vorteile von faserverstärkten Thermoplasten im Vergleich zu Duroplasten befindet sich die thermoplastische Pultrusion noch in der Entwicklung. Um die Skepsis seitens der Hersteller zu überwinden und um in der Lage zu sein, mit der Duroplast-Pultrusion zu konkurrieren, sollen die bereits existierenden Studien ergänzt werden.

Zur Erfüllung der immer zunehmenden Anforderungen an FKV-Profile soll die optimale Auswahl aus Ausgangsmaterialien mit den geeigneten Herstellungsparametern kombiniert werden. Die meisten Untersuchungen zielen auf das Erstellen von geeigneten Verarbeitungsfenstern hin.

Hauptanforderung an Profilen ist das Erzielen von optimalen mechanischen Eigenschaften. Es ist daher notwendig, vollständig imprägnierte Profile herzustellen. Die mechanischen Eigenschaften werden aber auch durch andere Parameter wie die Faser-Matrix-Haftung oder die Kristallinität beeinflusst. Darüber hinaus sind Maßhaltigkeit oder eine gute Oberfläche von Bedeutung.

Das Pultrusionsverfahren zeichnet sich allerdings durch seine Komplexität aus. Eine Vielzahl von Einflussfaktoren wie Temperatur, Druck, Herstellungsgeschwindigkeit oder sogar Profilgeometrie, beeinflussen die Endprodukt-Qualität, und ihre bereits bewiesene Wechselwirkung trägt wesentlich dazu bei, eine systematische Analyse des Prozesses zu erschweren. Trotz der bereits zahlreich durchgeführten Untersuchungen ergeben sich noch weitere Zielsetzungen und Aufgaben, deren Untersuchung Bestandteil dieser Arbeit sind:

- Untersuchung unterschiedlicher Garntypen.

Dabei handelt es sich um ein Garn aus Kohlenstoff- und Polyamid 12-Fasern, ein Mischgarn aus Glas- und Polypropylen-Fasern sowie ein Halbzeug aus Polypropylen pulverimprägnierten Glasfasern (Towpregs). Besonderes Augenmerk lag auf dem ersten Garntyp aus CF/PA12, der diskontinuierliche Fasern enthält. Bis jetzt liegen kaum Erkenntnisse zur Pultrusion einer solchen Materialvariante vor.

- Herstellung von axial unidirektionalen faserverstärkten rechteckigen und runden Profilen aus diesen Garnen mit Analysendurchführung und Charakterisierung des Einflusses von Prozessparametern auf die Profilqualität

Dabei erfolgen, neben der Bestimmung der Imprägnierungsqualität und der mechanischen Eigenschaften, nähere Untersuchungen zur Oberflächengüte. Ziel ist ein geeignetes Prozessfenster zu erstellen.

- Zusätzlich wird der Einfluss der Düsenlänge auf die Pultrudatsqualität quantifiziert, und in diesem Zusammenhang soll die Abzugskraft analysiert werden.

- Nähere Untersuchung des Abkühlungsprozesses, bzw. der Abkühlrate und ihrer Einflüsse auf die Profileigenschaften.

- Untersuchung des Erstarrung- und Kristallisationsprozesses mittels der DSC-Analyse am Beispiel von CF/PA12, und

- schließlich soll die Modellierung der Wärmeübertragung mit der Finiten Elemente Methode erlauben, das Temperaturprofil im Material während des Prozesses vorherzusagen. Die Modellierung baut auf einer genauen Analyse der Anlage und Materialstoffgröße auf. Dabei werden die Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen.

3 Experimentelles Vorgehen

3.1 Verwendete Halbzeuge

Zur Durchführung von Pultrusionsversuchen wurden verschiedene Garne verwendet. Dabei wurden zwei Hybridgarne sowie ein mit Pulver imprägniertes Garn untersucht. Die Faserverstärkung und die thermoplastische Matrix liegen im festen Zustand nebeneinander vor jedoch die verschiedenen Halbzeuge unterscheiden sich durch die Faser- und Matrixart.

3.1.1 CF/PA12 Garn

Als Ausgangsmaterial wurde ein Garn aus Kohlenstofffasern (CF) und Polyamid 12 Fasern (PA12), Produktname TPFL® der Firma Schappe Techniques, Charnoz, Frankreich verwendet. Das Garn setzt sich aus nicht endlos- sondern langen PA12-Fasern sowie langen Kohlenstofffasern zusammen, wobei die Fasern parallel zueinander liegen und mittels eines dünnen PA12-Fadens zusammengehalten werden (siehe Bild 3.1). Die CF und PA12 mittlere Faserlänge liegt bei ca. 90 mm bzw. 70 mm. Zwei Garnvarianten mit 50 bzw. 55% Kohlenstofffaservolumengehalt wurden untersucht. Sie werden weiter mit CF/PA12_50 bzw. CF/PA12_55 bezeichnet. In Tabelle 3.1 sind einige Kennwerte des CF/PA12 Garns aufgeführt.

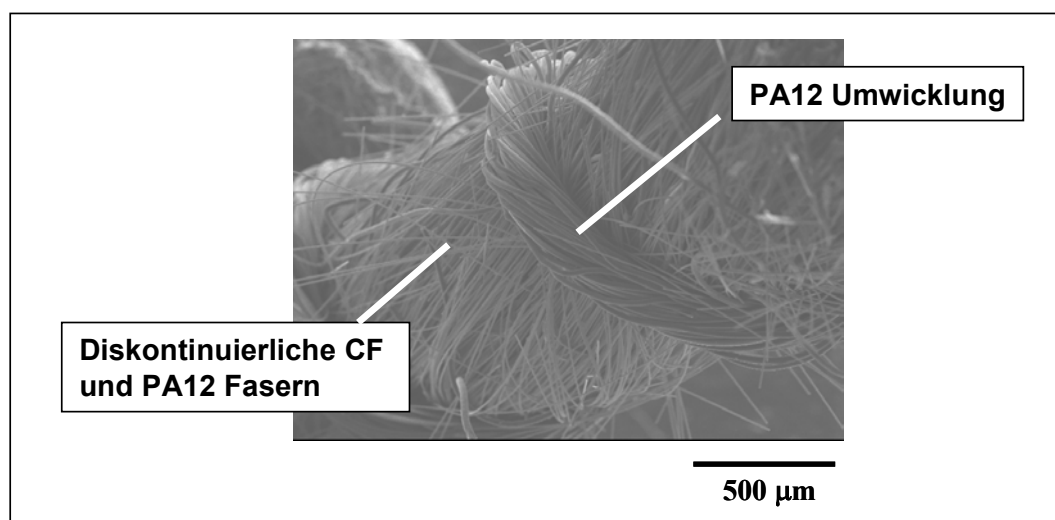


Bild 3.1: REM Aufnahme eines CF/PA12 Bündels

Eigenschaften	Einheit	CF/PA12_50	CF/PA12_55
Faservolumengehalt*	%	50	55
Fasergewichtgehalt*	%	64	68.3
Tex des Bündels*	g/km		588
Kohlenstoffaserdurchmesser (gemessen)	μm		7
Polyamidfaserdurchmesser (gemessen)	μm		19
Dichte der PA12 Matrix, ρ_{PA12} *	kg/m^3		1010
Dichte der CF Faser, ρ_{CF} *	kg/m^3		1770
Schmelzpunkt der PA12 Matrix (gemessen)	$^{\circ}\text{C}$		177
Wärmeleitfähigkeit der PA12 Matrix, λ_{PA12} [73]	W/mK		0.23
Wärmeleitfähigkeit der CF Faser, λ_{CF} [113]	W/mK	längs 16	quer 3

Tabelle 3.1: Eigenschaften des CF/PA12 Garns

* vom Hersteller angegebenen Daten

Die im Garn verwendeten Kohlenstofffasern werden von der Firma Tenax Fiber unter dem Handelsnamen STS 5411 kommerzialisiert. Das TPFL® Garn ist für ca. 40 Euro/kg erhältlich. Die diskontinuierlichen Verstärkungsfasern verleihen dem Garn eine extrem hohe „Flexibilität“. Aus dem Garn werden Gewebe hergestellt, die sich zur Herstellung komplexer Bauteilgeometrien besonders eignen (einfache Einrichtung an den Kanten). Das nachträgliche Umformen des Verbundwerkstoffes weist weniger Problem im Vergleich zum Einsatz von Endlosfasern auf. Diese Vorteile sind deutlich im Bild 3.2 veranschaulicht. Es sei hier anzumerken, dass es sich quasi um die ersten Untersuchungen zur Pultrusion dieses CF/PA12 Garns handelte. Bei der Pultrusion werden Halbzeuge mit einer kontinuierlichen Verstärkung im Allgemeinen bevorzugt, es wird aber später gezeigt, dass die erwarteten Nachteile von diskontinuierlichen Fasern eher überschätzt werden.

Polyamide gehören zu den technischen Kunststoffen, auf Englisch „Engineering Polymers“. Polyamid 12 ist ein teilkristalliner Thermoplast und entsteht durch Polykondensation von ω -Aminosäuren oder durch die anionisch aktivierte Polymerisation von Laurinlactam. Seine Strukturformel ist im Bild 3.3 zu sehen. Die Häufigkeit von Amidgruppen bestimmt verschiedene Eigenschaften der Polyamide, besonders die Wasseraufnahme. Durch das große $-\text{CH}_2$ (Methylen) Gruppen / $-\text{NH}-\text{CO}-$ (Carbonyl-) Gruppen Verhältnis (11/1) besitzt PA12 physikalische Eigenschaften, die

sich zwischen denen der klassischen Polyamide und Polyethylen bewegen [73]. Als Beispiel liegt die Wasseraufnahme von PA12 am niedrigsten unter den PA-Typen, mit Werten zwischen 1 bis 2%, während Polyamid 6 bis zu 9,5% Wasser aufnehmen kann, und ist damit dimensionsstabiler. Dazu weist PA12 den niedrigsten Schmelzpunkt, sowie die niedrigste Dichte, unter den Polyamidtypen auf und ist in den mechanischen Eigenschaften weniger von der Umgebungsfeuchtigkeit abhängig [74].

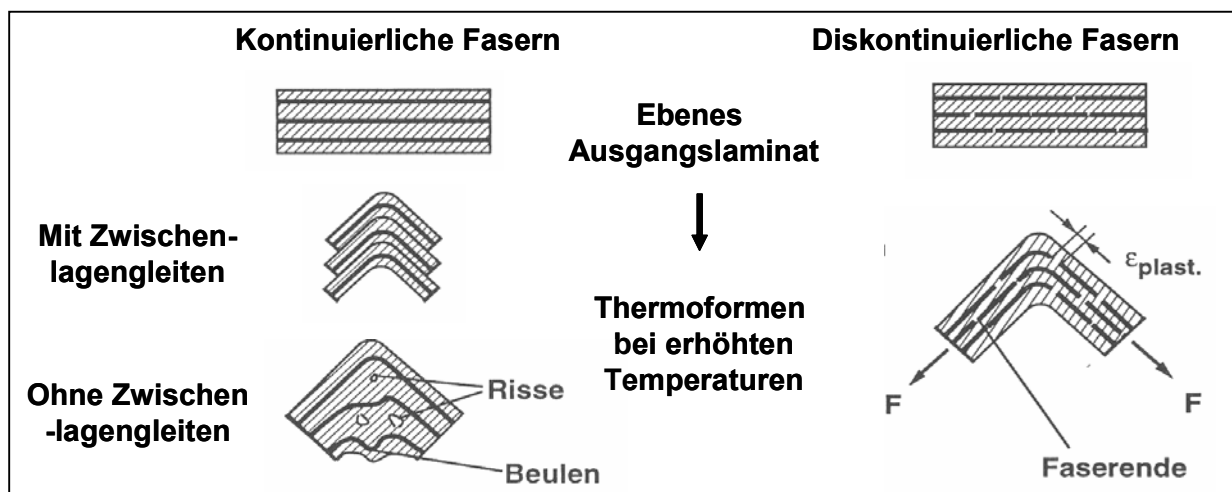


Bild 3.2: Verarbeitungsvorteile durch den Einsatz von diskontinuierlichen Fasern Material [75]

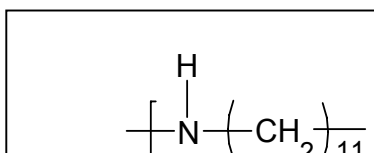


Bild 3.3: Strukturformel von Polyamid 12

3.1.2 GF/PP Mischgarn

Das Ausgangsmaterial ist hier ein Mischgarn, aus Endlosglasfasern (GF) und Endlospolypropylenfasern (PP), Produktname Twintex™, der Firma Saint Gobain-Vetrotex. Es wurden 2 Halbzeugtypen mit den Glasfaservolumengehalten, 35% bzw. 50 % untersucht. Sie werden weiter mit GF/PP_35 bzw. GF/PP_50 bezeichnet. Polypropylen und glasfaserverstärkte Polypropylen Verbundwerkstoffe finden im Allgemeinen großes Interesse für Massenanwendungen, z.B. in der Automobilindustrie. Polypropylen gehört zu der Gruppe der Standardkunststoffe, die sich u.a. durch nied-

rigen Preis und unkomplizierte Verarbeitung auszeichnen. Außerdem bietet es eine hohe Chemikaliebeständigkeit sowie hohe Schlagfestigkeit. Das Twintex-Garn kostet ca. 1 Euro/kg und eignet sich besonders für die Pultrusion aufgrund seiner einfachen Handhabung. Es liegen [43] bereits einige Kenntnisse vom Pultrusionsprozess dieses Garns vor. Diese wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die Pultrusion von runden Profilen übertragen und erweitert. Tabelle 3.2 zeigt einen Überblick über die Eigenschaften des Mischgarns und der Einzelkomponenten Glas- und Polypropylenfasern.

Tabelle 3.2: Eigenschaften des GF/PP Mischgarns

Eigenschaften	Einheit	GF/PP_35	GF/PP_50
Faservolumengehalt	%	35	50
Fasergewichtgehalt	%	60	75
Tex des Bündels	g/km	1870	1500
Glasfaserdurchmesser	μm		18
Polypropylenfaserdurchmesser	μm		24
Dichte der Polypropylenmatrix, ρ_{PP}	kg/m^3		905
Dichte der Glasfasern, ρ_{GF}	kg/m^3		2580
Schmelzpunkt der PP Matrix (gemessen)	$^{\circ}\text{C}$		160

3.1.3 Polypropylen pulverimprägnierte Glasfasern (Towpregs)

Bei dem letzten untersuchten Material handelte es sich um ein so genanntes Towpregs aus Polypropylen Pulver und Glasfasern. Das Garn wurde an der Universität de Minho, Guimaraes, Portugal mittels einer selbst entwickelten Pulver-Beschichtungs- Anlage produziert [76]. Hierbei wurden Polypropylen Pulver (PP) Typ ICORENE 9184B P der Firma ICO Polymers France und 2400 Tex 357D-AA Glasfaser der Firma Owens Corning verwendet. Der mittlere Polypropylengewichtgehalt wurde mittels Veraschung ermittelt und betrug ca. 76%. Die Eigenschaften der verwendeten Ausgangsmaterialien sind der Tabelle 3.3 zu entnehmen.

Tabelle 3.3: Eigenschaften von dem Ausgangsmaterial des GF/PP Towpregs [76]

Eigenschaften	Einheit	Polypropylen	Glasfasern
Dichte	kg/m ³	905	2560
Partikel Durchmesser	µm	398	
Faserdurchmesser	µm		13.7
E-Modul	GPa	0.978	62.5
Zugfestigkeit	MPa	19	1165
Tex des Bündels	g/km		2400

3.2 Anlagentechnik

Die Pultrusionsversuche und die Profilerstellung wurden mittels der am IVW selbst gebauten Pultrusionsanlage durchgeführt. Bild 3.4 stellt eine Skizze der Anlage dar. In den nächsten Abschnitten werden die verschiedenen Teile der Anlage näher dargestellt.

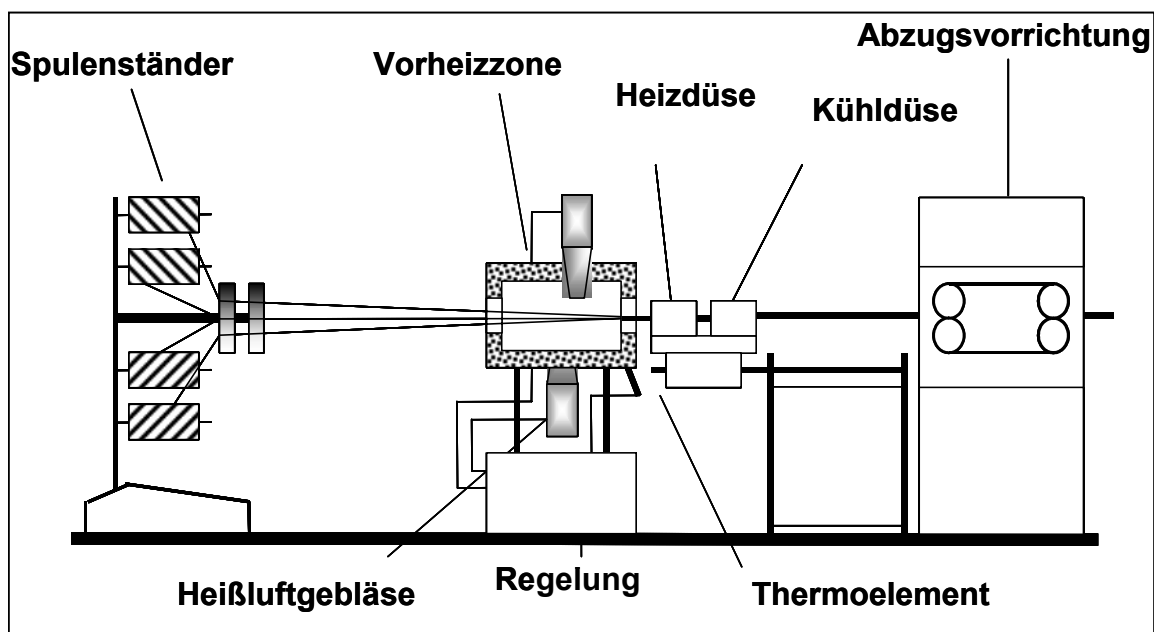


Bild 3.4: Schematische Darstellung der Pultrusions-Anlage

- Umspulvorrichtung und Spulenständer

Das Mischgarn wurde von dem Hersteller auf großen Spulen angeliefert und mittels einer Umspulvorrichtung auf kleine Spulen umgespult, welche direkt für den Spulenständer verwendet werden können. Er befindet sich an einem Ende der Anlage und wird an den Wand befestigt. Je nach Profilgeometrie und Faserart wurden 42 bis 100 Faserbündel in die Düse geführt.

- Vorheizzone

Nach dem Verlassen des Spulenständers wird das gesamte Faserbündel durch die Vorheizzone gezogen. Die Vorheizzone, wie schon erwähnt, ist von großer Bedeutung in der Pultrusionsanlage. Sie soll dafür sorgen, dass das Material vor seinem Eintritt in die Konsolidierungsdüse bereits ausreichend aufgeheizt wird. Dies gewährleistet u.a. eine einfache und schnelle Imprägnierung der Fasern in der Konsolidierungsdüse.

Im Kapitel 2.2.2 wurden die verschiedenen möglichen Vorheizmethoden, die unterschiedlich leistungsfähig sind, beschrieben. Bechtold et al. [46] haben gezeigt, dass die Vorheizung des Garns unter Verwendung von Heißluft und einer Kontaktvorrichtung etwa zehnfach schneller erfolgt. Bei der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls diese Methode angewendet. Die Vorheizung erfolgte mit Heißluft in einem Ofen, in dem eine Kontaktpinvorrichtung platziert wurde. Die Länge des Ofens betrug 600 mm. Zwei Kontaktheizungsvorrichtungen standen zu Verfügung, eine besteht aus 3 beheizbaren Kupferstäben (siehe Bild 3.5), und die andere aus 5 beheizbaren Kupferstäben.

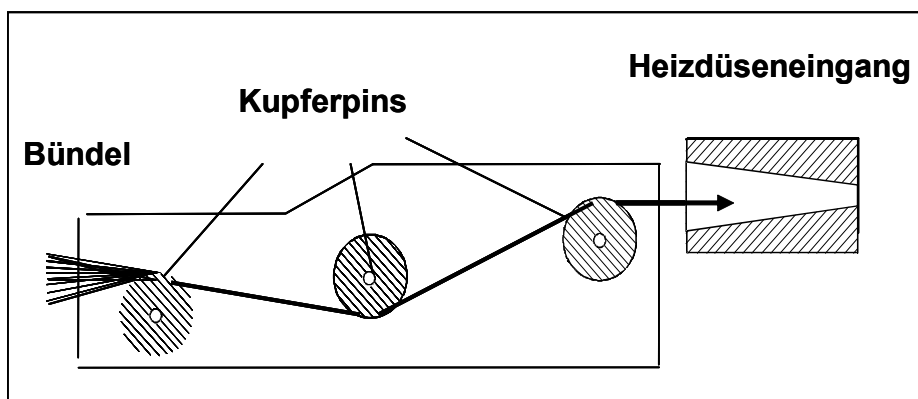


Bild 3.5: Schematische Darstellung der Kontaktpinvorrichtung mit 3 Kupferstäben

Die Faserbündel laufen über den ersten Pin, unter den zweiten, usw. Diese Methode führt zu einer erheblich verbesserten Wärmezufuhr in das Mischgarn-Material und eignet sich daher, die Pultrusionsgeschwindigkeit bei Beibehaltung der Produktqualität zu steigern.

Unmittelbar nach der Vorheizung laufen die aufgeheizten Mischgarne durch die Heizdüse oder Formdüse. Dort sollen die Matrix-Fasern unter Einfluss der Temperatur und des Drucks vollständig geschmolzen und so die dazwischenliegenden Verstärkungsfasern-Bündel imprägnieren. Anschließend läuft das Profil durch die Kühldüse, wo die Konsolidierung stattfindet. Das Profil wird kontinuierlich durch das Düsensystem mittels eines am Ende der Anlage sich befindenden Doppelband-Abzugs gezogen, und die Abzugsgeschwindigkeit kann an dieser Stelle eingestellt werden. Im nächsten Kapitel werden die für diese Arbeit verwendeten, aus Heiz- und Kühldüse zusammengesetzten Düsensysteme näher dargestellt

- Das Düsensystem

Zur Herstellung runder Profile wurde ein neues Düsensystem hergestellt. Die Heizdüse oder Formdüse wurde nach dem Baukastenprinzip aufgebaut und ist auf dem Bild 3.6 dargestellt. Sie setzt sich aus 4 Elementen, die zwischen zwei Gehäuseteilen oder Hüllenteilen zusammen platziert werden, zusammen. Die Aufheizung erfolgt mittels 8 Heizpatronen mit einer Energie von 200 Watt, die jeweils paarweise in das obere und untere Gehäuseteil eingebaut werden. Jedes Düsenelement wird getrennt

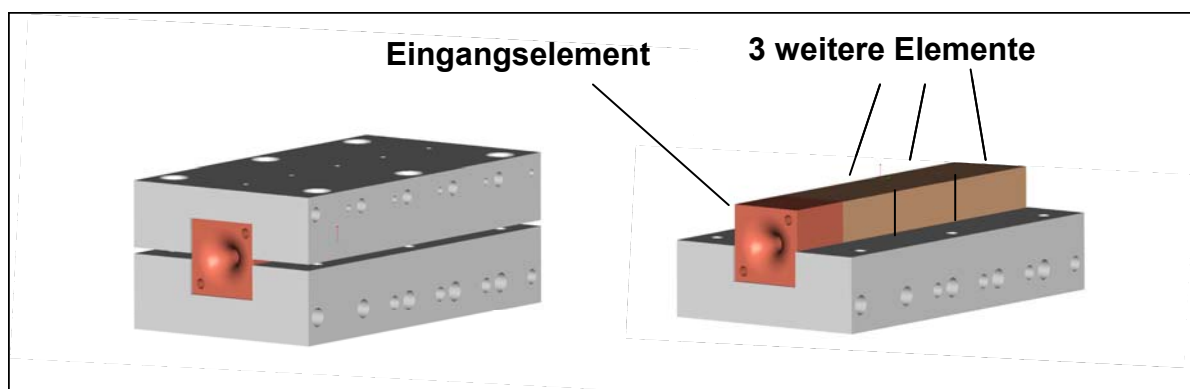


Bild 3.6: Schematische Darstellung der Heizdüse (links: gesamte Düse, rechts: ohne den oberen Gehäuseteil)

aufgeheizt. Im oberen Gehäuse werden 4 Thermoelemente zur Kontrolle und Regelung der Heizpatronentemperatur durch entsprechende Bohrungen eingeführt. Zusätzlich wurde zur Vermeidung einer hohen Reibung des Profils in der inneren Fläche der Kavität eine Hartverchromungsschicht aufgebracht. Zur Verminderung des Wärmeverlusts wurde die komplette Heizdüse mit einer Isolierplatte abgedeckt.

Das erste und auch wichtigste Element, das Eingangselement, ist auf dem Bild 3.7 zu sehen. Es ist ca. 45 mm lang. Sein Eingangsdurchmesser liegt bei 9 mm mit einem Einlaufradius von 4 mm. Dies soll u.a. verhindern, dass die Faserbündel beim Einlauf in die Düse beschädigt werden. Anschließend läuft eine konische Zone über ca. 35 mm. In dieser sich verjüngenden Kavität soll Druck durch die Kompaktierung der Faserbündel aufgebaut werden, welcher die Imprägnierung begünstigt. Hierbei ist der Verlauf des Drucks vom Eingangswinkel abhängig. Mota et al. [77] untersuchten den Einfluss des Eingangswinkels auf den Druckanstieg und zeigten, dass ein breiterer Eingangswinkel zu einem Druckanstieg führt. Dagegen konnte Kerbiriou [48] einen deutlichen Abfall des Düseninnendrucks mit steigendem Eingangswinkel experimentell bestimmen. Begrenzt durch die am Institut verfügbare technische Ausstattung, konnte ein Eingangswinkel für die Heizdüse nur von ca. $0,6^\circ$ konstruiert werden. Es soll hier angemerkt werden, dass die Messung des Drucks in der Düseninnenkavität bedingt durch den sehr kleinen Profilquerschnitt sich als schwierig erwies. Infolgedessen konnten nur einige Werte des Druckniveaus mit Hilfe eines Mini-Drucksensors erfasst werden. Es wurde bereits bewiesen [11, 48], dass das Druckniveau von der Anzahl von Faserbündeln, von der Matrixviskosität sowie von der Abzugsgeschwindigkeit abhängt. Wiederum beeinflusst der Druck die Imprägnierungsqualität und die Profileigenschaften. Nach der konischen Zone erreicht die Innenkavität einen konstanten Durchmesser von ca. 4.9 mm.

Jedes weitere Element hat eine 25 mm lange Innenkavität und einen konstanten Durchmesser von ca. 4.9 mm. Die gesamte Länge der Heizdüse ist variierbar. Verwendet man die 4 Elemente, liegt die maximale gesamte Länge bei circa 120 mm.

Die Kühldüse besteht aus einem einzigen Element mit einer Länge von 40 mm. Wie bei der Heizdüse wurde die Innenkavität hartverchromt. Das Abkühlen erfolgt mit einer herkömmlichen Wasserkühlung. Mittels eines Systems aus Schläuchen und Pumpe kann das Wasser durch in der Düse gebohrten Kanälen zirkulieren. Nach der

Imprägnierung in der Heizdüse soll das Profil die Kühldüse durchlaufen und darin abgekühlt werden.

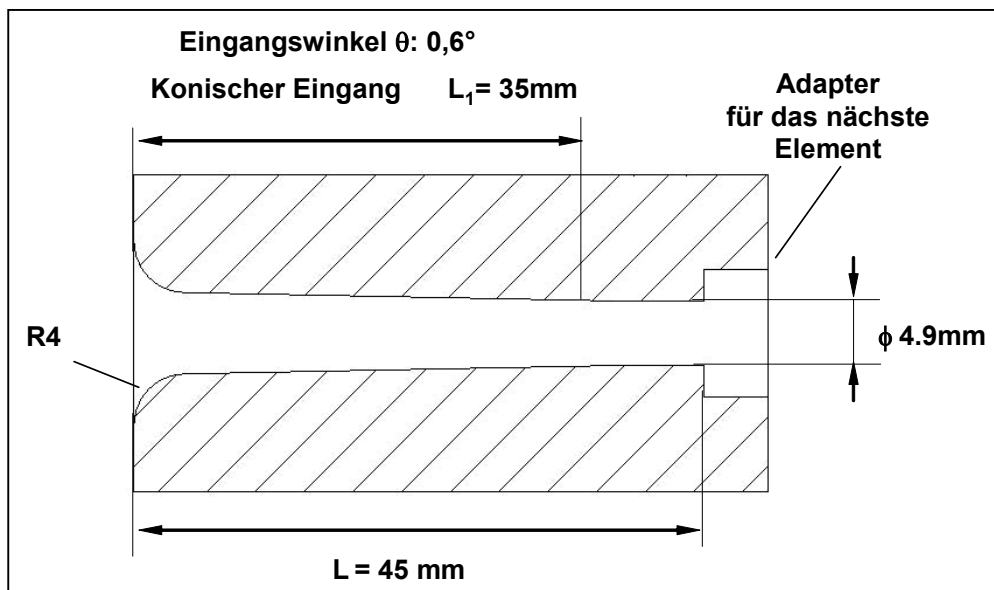


Bild 3.7: Schematische Darstellung des ersten Elementes der Heizdüse (die Eingangsdüse)

Zur Herstellung rechteckiger Profile wurde eine 80 mm lange Düse mit einer rechteckigen, sich verjüngenden Kavität mit einem Endquerschnitt von 3,5 mm*10 mm verwendet. Ähnlich wie das andere Düsensystem wurde die Kühldüse zur Konsolidierung des Profils, unmittelbar nach der Heizdüse platziert. Die Kühlung erfolgte mittels eines angeschlossenen Kühlaggregats, wodurch das Wasser zirkuliert. Die Heiz- und Kühldüse befinden sich in etwa 20 mm Abstand voneinander.

3.3 Profilherstellung

Mit den im Kapitel 3.1 aufgeführten Garnmaterialien wurden Profile unter Variation der Düsengeometrie, der verschiedenen Pultrusionsparameter (Vorheiz- Heizdüsen- oder Kühldüsentemperatur sowie Abzugsgeschwindigkeit) oder des Faservolumenanteils hergestellt. Tabelle 3.4 gibt einen Überblick über die Parameter, die bei den Pultrusionsversuchen für jedes Ausgangsmaterial variiert wurden. Nähere Angaben werden in jedem Kapitel vorgestellt. Da es sich um die ersten Untersuchungen zur Pultrusion des Garns mit CF/PA12 und da die Verstärkungsfasern ungewöhnlich dis-

kontinuierlich im Garn liegen, konzentrierte sich ein wesentlicher Teil der Untersuchung auf dieses Material.

Tabelle 3.4: Überblick der verschiedenen eingestellten Parameter bei den jeweiligen Materialien

CF/PA12 Mischgarn	GF/PP Mischgarn	GF/PP Towpreg
50% und 55% Vol.CF	35% und 50% Vol.GF	50% Vol.GF
Rechteckiger und runder Stab	Runder Stab	Runder Stab
Abzugsgeschwindigkeit	Abzugsgeschwindigkeit	Abzugsgeschwindigkeit
Vorheiztemperatur	Heizdüsentemperatur	Vorheiztemperatur
Heizdüsentemperatur	Kühldüsentemperatur	Heizdüsentemperatur
normale Lagerung		
/Vorgetrocknet		

3.4 Materialcharakterisierung

Zur Charakterisierung des Einflusses der verschiedenen Pultrusionsparameter auf die Profilqualität wurden verschiedene Prüfungen durchgeführt.

Es steht eine Vielfalt von Techniken zur Verfügung, die unterschiedliche Aussagekraft besitzen. Zur Charakterisierung der Puldrudatqualität war es wichtig, Prüfmethoden auszuwählen, die für einen eventuellen künftigen Einsatz relevant sind. An dieser Stelle sei gemerkt, dass sich der größte Teil der genormten, mechanischen Prüfverfahren zur Charakterisierung von Verbundwerkstoffen für Proben mit einer rechteckigen Geometrie eignet. Im Vergleich dazu sind wenige genormte Prüfmethoden an runden Profilen vorhanden. Zur Durchführung der Versuche wurden konstruktive Änderungen sowohl Erweiterungen der am Institut für Verbundwerkstoffe vorhandenen Prüfeinrichtungen benötigt.

3.4.1 Mechanische Prüfverfahren

3.4.1.1 Biegeversuch

Je nach der Profilgeometrie wurden zwei unterschiedliche Prüfverfahren angewendet. Die Prüfung an rechteckigen Profilen fand in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 14125 [78] für gerade Proben statt. Proben mit einer Länge von 80 mm wurden

an verschiedenen Stellen der Profile ausgearbeitet und mittels einer statischen Zwick-Universalprüfmaschine mit einer 10 kN Kraftmessdose geprüft. Der Auflageabstand betrug 64 mm und die Prüfgeschwindigkeit 2 mm/min. Hierbei wurden der Biegemodul und die Biegefestigkeit parallel zur Faserorientierung bestimmt.

Zur Bestimmung der Biegeeigenschaften an den runden Profilen, wurde die Prüfung in Anlehnung an DIN 53390 [79] zur Prüfung von unidirektional glasfaserverstärkten Rundstab-Laminaten durchgeführt. Dafür wurde eine passende Auflage zur Prüfung von Profilen mit einem Durchmesser von 5 mm konzipiert. Bild 3.8 stellt eine Skizze des Prüfaufbaus dar. Die Probenlänge betrug 100 mm und der Auflageabstand 80 mm. Die Prüfung erfolgte in einer statischen Zwick-Universalprüfmaschine mit einer 1000 N Kraftmessdose bei einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min.

Der Dreipunktbiegeversuch wurde ausgewählt, da die Biegebeanspruchung in etwa vergleichbar mit der Belastungsart in der Praxis ist.

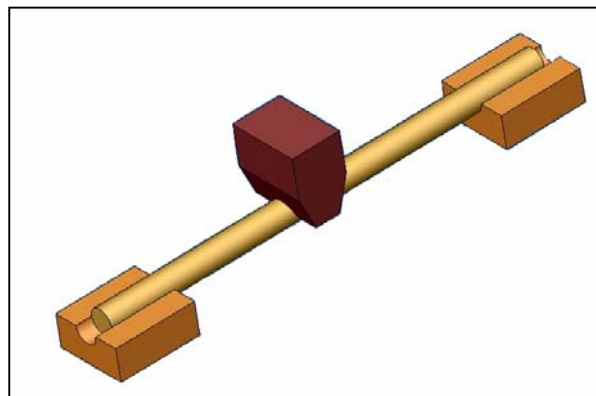


Bild 3.8: Prinzip des Prüfaufbaus zur Durchführung von 3-Punkt-Biegeversuch an runden Profilen

3.4.1.2 Scherversuch

Frühere Arbeiten haben bereits gezeigt, dass die Scherfestigkeit am empfindlichsten auf die Prozessparametervariationen reagiert [43]. Zur Bestimmung der Scherfestigkeit parallel zur Faserrichtung für rechteckige Proben steht der Interlaminare Scherversuch (ISD oder CST) von Lauke [80] zur Verfügung. Der Versuchsaufbau besteht aus einer feststehenden Stütze und einem drehbar gelagerten Hebel, an den jeweils eine einstellbare Auflageschneide montiert wurde (Bild 3.9). Die Prüfvorrichtung wur-

de in eine Universalprüfmaschine eingebaut. Die Proben wurden zwischen die Schneidkanten gestellt, und die aufgebrachte Maximalkraft wird bis zum Bruch der Probe ermittelt. Pro Prozessvariante wurden jeweils 10 Proben von 10 mm Länge an verschiedenen Stellen der Profile entnommen und geprüft. Die Scherfestigkeit wird wie folgt berechnet

$$\sigma = \frac{F_{eff}}{h * b} \quad (3.1)$$

mit

$$F_{eff} = \frac{l_k}{l_s} * F \quad (3.2)$$

h: Länge der Probe

b: Breite der Probe

F: Maximalkraft

Der relativ einfache Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung bei der ISD-Methode sind vorteilhaft. In der Gleichung 3.1 wird eine gleichmäßige Scherspannung in der Probe angenommen, was eine defektfreie Probe mit einer gleichmäßigen Spannungsverteilung voraussetzt. Dies ist in der Praxis unmöglich. Wegen des spröden Charakters des Bruchs erlaubt die Methode eine schnelle und einfache Ein-

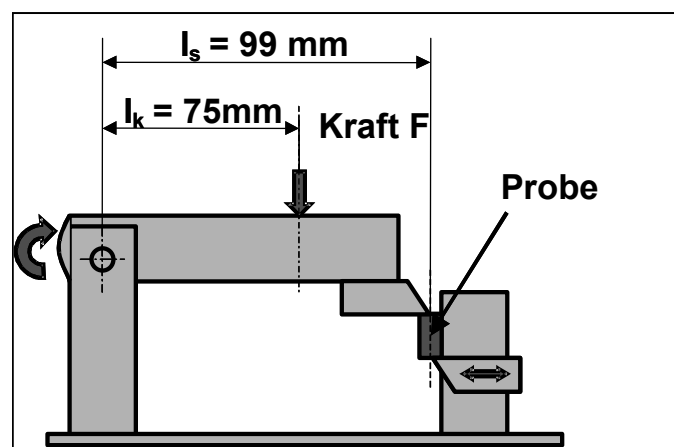


Bild 3.9: Skizze der Versuchseinrichtung zur Bestimmung der Scherfestigkeit

schätzung der durchschnittlichen Scherspannung im Verbund. Im Vergleich zu dem üblichen Short-Beam-Shear (SBS) Test [81] wird bei dem ISD-Versuch eine relativ gleichmäßige Scherspannung längs der Achse erzeugt. Der SBS Test führt dagegen zu einem komplexen Bruchmechanismus. Eine reine Scherbeanspruchung ist nicht vorhanden, welche zum Fehler bei der Bestimmung der Bruchspannung führt.

Der Versuch, die Prüfung auf runde Proben zu übertragen, ist nur sehr begrenzt durchführbar. Einige Proben wiesen zwar ein Scherversagen auf aber die meisten Proben versagten unter Druckbeanspruchung. Aus diesem Grund wurde die SBS Methode angewendet. Die Prüfung fand in Anlehnung an ASTM-D-4475 [82] zur Bestimmung der scheinbaren horizontalen Scherfestigkeit an pultrudierten und verstärkten runden Stäben statt. Dafür wurde der passende Aufbau für Profile mit einem Durchmesser von 5 mm speziell hergestellt. Wegen des ganz besonders duktilen Charakters der PP oder PA12 Matrix versagten die meisten Proben im Druck unter dem Stempel bevor die eigentliche Scherfestigkeit erreicht wurde. Deshalb wurden die Prüfungen nicht weitergeführt.

3.4.1.3 Schlagbiegeversuch

An den Materialien mit diskontinuierlichen Fasern wurde die Charpy-Schlagzähigkeit in Anlehnung an DIN EN ISO 179 [83] ermittelt. Ungekerbte Proben mit einer Länge von 80 mm wurden den Profilen entnommen, in ein Pendelschlagwerk der Firma CEAST eingebracht und durch ein schwingendes Pendel plötzlich unter Biegebelastung durchgeschlagen. Der Auflageabstand betrug 62 mm. Gemessen wurde die zum Bruch führende Schlagarbeit. Dazu muss allerdings der Reibungsverlust des Pendels bestimmt werden, um die verbrauchte Arbeit zu korrigieren. Die Charpy-Schlagzähigkeit lässt sich mit der folgenden Gleichung berechnen:

$$\alpha_n = \frac{4 * (A_n)}{\pi d^2} * 10^3 \quad (3.3)$$

mit:

α_n : Charpy-Schlagzähigkeit

A_n : korrigierte Arbeit, die aufgenommen wird, um die Probe zu brechen

d: Durchmesser der Probe

3.4.1.4 Zugversuch

Zur Durchführung von Zugprüfungen an runden Profilen mussten spezielle Spanneinsätze eingesetzt werden. Diese Einsätze wurden von der Firma Zwick, Ulm, für die runden Profile entwickelt. Die Zugeigenschaften von unidirektionalen faserverstärkten Kunststoffen sind faserdominant. Aus diesem Grund gaben die ermittelten Kennwerte sowie das Spannungs-Dehnungs-Verhalten bis zum Bruch einen Einblick in das Festigkeits- und Verformungsverhalten. Außerdem wurde die Prüfung nur an den Profilen aus CF/PA12, die diskontinuierliche Fasern enthalten, durchgeführt.

3.4.2 Mikroskopische Untersuchungen

3.4.2.1 Lichtmikroskopie

Die optische Untersuchung mittels Lichtmikroskopie stellt die direkteste und einfachste Möglichkeit dar, die Profilqualität bzw. die Imprägnierungsgüte sowie die Faserverteilung innerhalb der Profile zu beurteilen. Zur mikroskopischen Untersuchung stand ein Auflichtmikroskop der Firma Leitz zur Verfügung. Die Proben wurden den Profilen entnommen, in Harz eingebettet, geschliffen, poliert und betrachtet.

3.4.2.2 Raster Elektronen Mikroskopie

Zur Untersuchung von Bruchflächen oder Oberflächen wurde ein Raster Elektronen Mikroskop, Typ Joel JSM 5400, Tokyo, Japan, mit 25 kV Beschleunigungsspannung verwendet. Dafür wurden getestete Proben (nach Scher- und Schlagzähigkeitsversuchen) und gebrochene Proben nach der Abkühlung in flüssigem Stickstoff in einem Balzers SCD 050 (Balzers, Lichtenstein) für 120 Sekunden gesputtert.

3.4.3 Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden

3.4.3.1 Bestimmung der Dichte und des Porengehalts

Der Porengehalt, auch als Porosität bezeichnet, stellt vielfach ein wichtiges Qualitätskriterium dar. Der Porengehalt gibt ein Maß für die Imprägnierungsgüte (auch Imprägnierungsgrad genannt). Er wird aus dem Verhältnis der experimentellen ge-

messenen Dichte und der theoretischen Dichte eines porenfreien Werkstoffes berechnet:

$$X_v = 1 - \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{theo}}} \quad (3.4)$$

mit

ρ_{exp} : gemessene Dichte

ρ_{theo} : theoretische Dichte einer porenfreien Probe

Hierbei wurde das Archimedes-Prinzip zur Bestimmung der Dichte verwendet, wobei die Probenmassen zuerst in der Luft und dann in einer Flüssigkeit, hier in Wasser, bestimmt wurden. Die Archimedes-Dichte erhält man dann über die Dichte des Wassers aus der Gleichung 3.5:

$$\rho_{\text{arch}} = \frac{m_a}{m_a - m_w} \rho_w \quad (3.5)$$

mit

m_a : Masse der Probe an der Luft

m_w : Masse der Probe im Wasser

ρ_w : Dichte des Wassers

Die theoretische Dichte eines porenfreien Werkstoffes wird mit der linearen Mischungsregel berechnet:

$$\rho_{\text{th}} = V_F \rho_F + (1 - V_F) \rho_M \quad (3.6)$$

mit

ρ_F : Dichte des Fasermaterials

ρ_M : Dichte des Matrixmaterials

V_F : Faservolumengehalt

Die Bestimmung des Faservolumengehalts V_F an Proben aus GF/PP erfolgte mittels einer Veraschung der Matrix im Ofen bei 400°C über einen Zeitraum von 3 Stunden.

Aus dem Gewichtsverlust konnte der Faservolumengehalt berechnet werden. An Proben aus CF/PA12 wurde der Faservolumengehalt durch Auflösung der Matrix in einem chemischen Lösungsmittel ermittelt. Dabei wurde die Probe in ca. 100ml Ameisensäure gelegt und ca. 3 Stunden auf einer Laborheizplatte mit 180°C platziert. Nach dieser Zeit wurde die Matrix vollständig von den Kohlenstofffasern getrennt. Nach dem Abkühlen konnte die Ameisensäure mit der gelösten Matrix durch einen Filter in kleinen Glasbehältern mit keramischen porösen Böden mittels Unterdruck entfernt werden, und die verbleibenden Kohlenstofffasern wurden mit Ethanol abgespült. Nach einigen Trocknungsstunden bei 100°C wurden die Fasern wiederum bei Raumtemperatur gewogen.

3.4.3.2 Differenz-Kalorimetrie

Anhand einer dynamischen oder isothermen Differenz-Kalorimetrie (DSC) Analyse lässt sich das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der Matrix untersuchen. Zur Bestimmung des Kristallinitätsgrads im Profil nach der Pultrusion wurden die Proben von Raumtemperatur bis auf eine Temperatur leicht oberhalb des Schmelzpunkts der Matrix in einem Stickstofffluss bei einer Heizrate von 10°C/min aufgeheizt, dann abgekühlt und wieder unter den selben Bedingungen aufgeheizt. Dabei erfolgte die Aufnahme der Wärmemengenänderung als Funktion der Temperatur und/oder der Zeit. Mit einer Thermogravimetrieanalyse wurde für jede Probe anschließend die Faser- und Matrixmasse bestimmt und daher die Matrixmasse. Das Aufschmelzen der Matrix ist ein endothermer Vorgang und die dabei erzeugte Wärme wird zur Berechnung der Kristallinität verwendet. Der Kristallinitätsanteil ergibt sich aus den folgenden Gleichungen:

$$\chi = \frac{dH_s}{dH_u} \quad (3.7)$$

$$dH_s = \frac{dH_{meas}}{m_m} \quad (3.8)$$

mit

χ : Kristallinitätsanteil

dH_s : spezifische Schmelzenthalpie

dH_u : theoretische spezifische Schmelzenthalpie von dem 100% kristallinen Polymer

m_m : Masse der Matrix in der Probe

dH_{meas} : gemessene Schmelzenthalpie in der Probe

Hier ist anzumerken, dass die theoretische spezifische Schmelzenthalpie eine schwer zu bestimmte Größe darstellt. Die in der Literatur angegebenen Werte unterscheiden sich je nach dem Autor manchmal stark. Für Polypropylen wurde $dH_u=207$ J/g [84] und für Polyamid 12 $dH_u=134$ J/g [85] ausgewählt.

3.4.3.3 Gelpermeations-Chromatographie

Zur Untersuchung der Änderungen in der molekularen Struktur eignet sich insbesondere die Gelpermeations-Chromatographie (GPC) [86]. Die Methode beruht auf dem Exclusionsprinzip, wobei die Polymermoleküle nach Größe aufgetrennt werden. Das Polymer soll zunächst in einem bestimmten Lösungsmittel aufgelöst werden. Die erhaltene Lösung durchströmt verschiedene Säulen, die mit Gelen unterschiedlicher Porosität gefüllt sind, und die Makromoleküle verbleiben je nach Ihrer Größe bestimmte Zeit in der Säule. Am Ende jeder Säule wird die Konzentration der Molekülfractionen als Funktion der Verweilzeit mittels eines Detektors aufgenommen. Die Methode liefert eine quantitative Aussage über die Molmassenverteilung (MMV), das Gewichtsmittel der Molmassenverteilung (M_w), das Zahlenmittel der Molmassenverteilung (M_n) sowie den Polydispersitätsindex Q , die die Breite der MMV charakterisiert:

$$Q = \frac{\overline{M_w}}{M_n} \quad (3.9)$$

Die GPC-Analyse wurde am Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe, Erlangen durchgeführt. Für die Profile aus GF/PP wurde 1,2,4- Trichlorbenzol als Lösemittel mit 1% Irganox 1035 als Stabilisator verwendet. Dabei wurde Polypropylen in einer 140°C heißen Lösung aufgelöst.

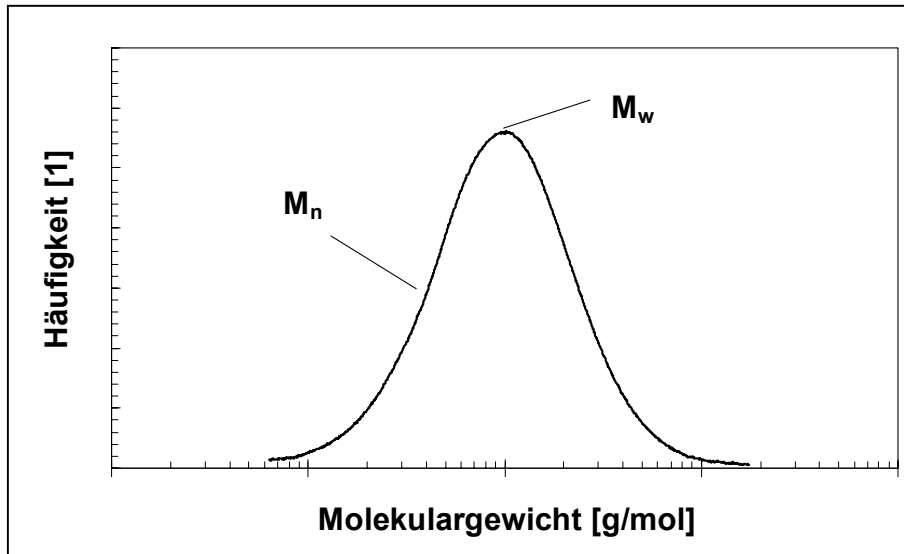


Bild 3.10: Molmassenverteilung, Zahlen- und Gewichtsmittel

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Pultrusion von CF/PA12 Garn

4.1.1 Einfluss der Temperatur und der Abzugsgeschwindigkeit

In diesem Kapitel wird auf die Ergebnisse der Pultrusion der Garne aus CF/PA12 unter Variation der Vorheiztemperatur, Heizdüsentemperatur und Abzugsgeschwindigkeit eingegangen.

Heizdüsentemperatur und Abzugsgeschwindigkeit

Im ersten Schritt wurden rechteckige Profile aus dem Garn CF/PA12_55 pultrudiert, wobei 100 Bündel zum Ausfüllen der Düse verwendet wurden. Frühere Arbeiten zur Pultrusion von anderen Garnen haben gezeigt, dass sich eine Vorheiztemperatur knapp unterhalb des Schmelzpunktes der Matrix besonders eignet. An dieser Stelle sei allerdings angemerkt, dass ein komplettes Schmelzen der Matrix in der Vorheizzone dazu führt, dass das Garn aufgrund des Vorhandenseins der diskontinuierlichen Kohlenstofffasern einen großen Teil seiner Festigkeit verliert. Dies kann im schlimmsten Fall zum Garnriss und zum Prozessabbruch führen. Deswegen wurde im ersten Schritt die Vorheiztemperatur (im Folgenden als T_{VH} bezeichnet) bei 170°C gehalten.

Die Bilder 4.1 bis 4.5 geben einen Überblick über den Einfluss der Geschwindigkeit und der Heizdüsentemperatur (als T_{HD} bezeichnet) auf die Profileigenschaften. Es sei hier angemerkt, dass der Porengehalt ein wichtiges Qualitätskriterium darstellt und dass eine innere Porosität unterhalb 2% innerhalb der gestellten Qualitätsanforderung liegt (allerdings nicht in der Luft- und Raumfahrtindustrie). Dies wird in der Norm DIN EN 13706 [21] bestätigt.

Aus Bild 4.1 geht hervor, dass der Porengehalt stark von der Abzugsgeschwindigkeit und von der Heizdüsentemperatur abhängt. Eine Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit verlangt gleichzeitig eine Erhöhung der Heizdüsentemperatur zur Gewährleistung eines niedrigen Porengehalts. Allerdings sind zu niedrige oder zu hohe Temperaturen nachteilig. Die Abzugsgeschwindigkeit, welche ein wichtiges Kriterium im industriellen Einsatz darstellt, wurde nur bis 0,7 m/min erhöht. Über diese Grenze hinaus kann ein stabiler Prozess nicht mehr gewährleistet werden.

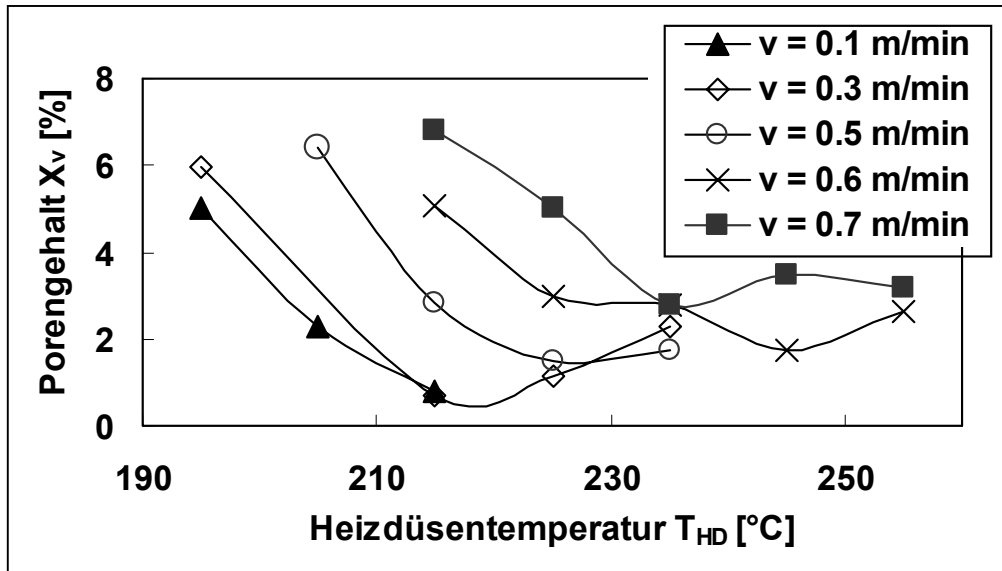


Bild 4.1: Porengehalt in Abhängigkeit der Heizdüsentemperatur und der Abzugsgeschwindigkeit, $T_{VH}=170^{\circ}\text{C}$

Dieses Verhalten lässt sich wie folgt erklären: Durch zunehmende Abzugsgeschwindigkeit verkürzt sich die Verweilzeit des Polymers in der Vorheizzone und in der Heizdüse. Dadurch werden ein ausreichendes Schmelzen der Matrix bis in die Mitte des Profils hinein und daher eine zur Faserimprägnierung benötigte niedrige Viskosität nur durch Erhöhung der Werkzeugtemperatur erreicht. Ist die Temperatur zu niedrig, kann die hoch-viskose Matrix die Fasern nicht richtig imprägnieren. Außerdem neigt diese hoch-viskose Matrix dazu, sich am Eingang der Heizdüse zu stauen. Es kann zur Faserschädigung und zum Prozessabbruch führen. Andererseits besteht bei höherer Temperatur die Gefahr, dass die Viskosität der PA12 Matrix drastisch abnimmt. Dies kann den notwendigen Druckaufbau in der Düse verhindern. Außerdem kann die Matrix von der Heizdüse zurückfließen. Beim Matrixverlust wird die Düse nicht mehr richtig gefüllt, und es baut sich weniger Druck auf. Diese beiden Faktoren tragen dazu bei die Imprägnierung zu verschlechtern. Zusätzlich kann es zu einem Polymerabbau bei sehr hoher Temperatur kommen.

Theoretisch ist eine Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit oberhalb 0.7 m/min durch eine gleichzeitige Temperaturerhöhung möglich. Somit kann ein ausreichendes Schmelzen des Bündels bis ins Inneren des Profils hinein und damit eine gute Imprägnierung gewährleistet werden. Dies ist allerdings in der Praxis nicht realisierbar,

da die Matrixviskosität am Rand des Profils zu niedrig wird und gleichzeitig die Gefahr eines thermischen Polymerabbaus besteht.

Im Allgemeinen lassen sich die Einflüsse der Geschwindigkeit und der Heizdüsentemperatur nur schwer voneinander trennen.

Eine Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit führt zu einer Drucksteigerung im Eingangsbereich der Heizdüse [43, 87]. Dies führt in bestimmten Grenzen zu einer besseren Imprägnierung, es kann aber auch die Faser schädigen. Weiterhin ist eine zunehmende Abzugsgeschwindigkeit für eine Zunahme der Abzugskraft verantwortlich [51, 88]. Steigen die Abzugskräfte zu hoch, können die Fasern die Kräfte nicht mehr aufnehmen und reißen ab. Die Problematik der Abzugskraft wird im Kapitel 4.1.4 näher behandelt.

Die Scherfestigkeit erweist sich ebenfalls als sehr empfindlich gegenüber der Variation der Abzugsgeschwindigkeit (Bild 4.2). Bei 0.1 m/min liegt die Scherfestigkeit bei einem maximalen Wert von 44 MPa, während eine Geschwindigkeit von 0.6 m/min für eine Abnahme von 25% verantwortlich ist. Besonders interessant ist die Darstellung in Bild 4.3. Profile mit ähnlichem Porengehalt weisen bei zunehmender Pultrusionsgeschwindigkeit eine niedrigere Scherfestigkeit auf. Dies ist deutlich bei den mit

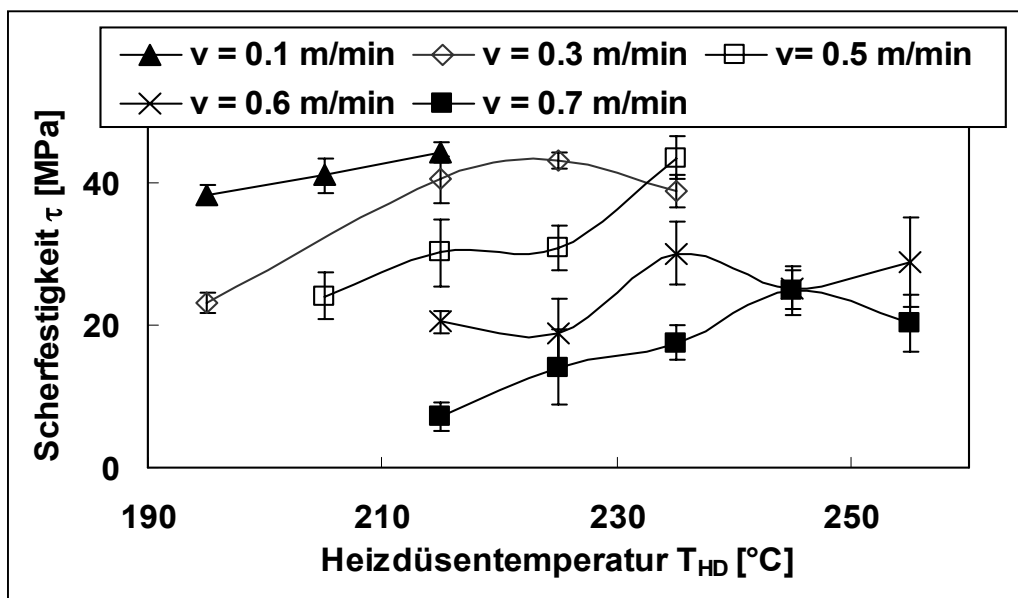


Bild 4.2: Scherfestigkeit in Abhängigkeit der Heizdüsentemperatur und der Abzugsgeschwindigkeit, $T_{VH}=170^{\circ}\text{C}$

0.3 m/min bzw. 0.6 m/min pultrudierten Profilen zu erkennen. Unter gewissen Temperaturbedingungen wird in beiden Fällen ein Porengehalt unter 2% erreicht. Bei einer Geschwindigkeit von 0,6 m/min weisen die Profile aber eine fast 40% niedrigere Scherfestigkeit als die bei 0.3 m/min pultrudierten Profile auf. Dies beweist in der Tat, dass die Scherfestigkeit sehr empfindlich auf Prozessvariationen reagiert.

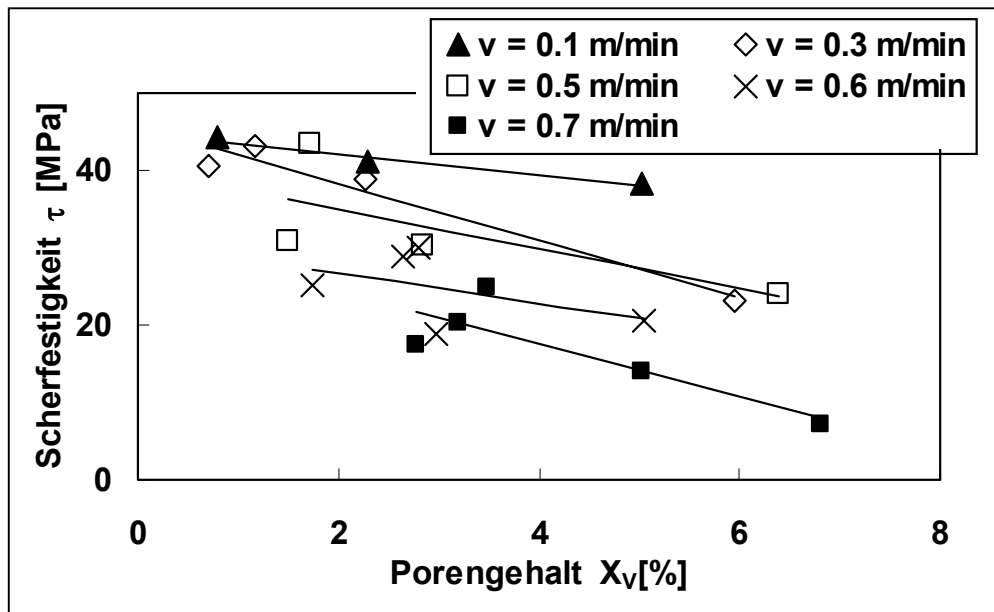


Bild 4.3: Scherfestigkeit in Abhängigkeit des Porengehalts

Die Biegeeigenschaften (Bild 4.4 und Bild 4.5) nehmen bei steigender Abzugsgeschwindigkeit ebenfalls ab. Sie reagieren jedoch nicht so sehr empfindlich auf Heizedüsentemperatur-Variationen, insbesondere bei niedriger Abzugsgeschwindigkeit. Der Biegemodul wird stark vom Faservolumengehalt dominiert. Der geringe Effekt der Heizedüsentemperatur und der starke Effekt der Geschwindigkeit auf die Biegefestigkeit wurden bereits in [88, 89] gezeigt. Der Einfluss des Porengehalts auf den Biegemodul ist nicht so klar definiert. Bei 0.3 m/min, 0.5 m/min bzw. 0.6 m/min liegt der Porengehalt zwischen 1% und 6%, je nach Heizedüsentemperatur. Jedoch bleibt der Biegemodul für die jeweilige Geschwindigkeit, unabhängig von der Heizedüsentemperatur, auf etwa gleichem Niveau (ca. 60 GPa; 53 GPa bzw. 50 GPa für 0.3 m/min, 0.5 m/min bzw. 0.6 m/min). Die Biegefestigkeit jedoch scheint empfindlicher auf unterschiedliche Porengehalte zu reagieren.

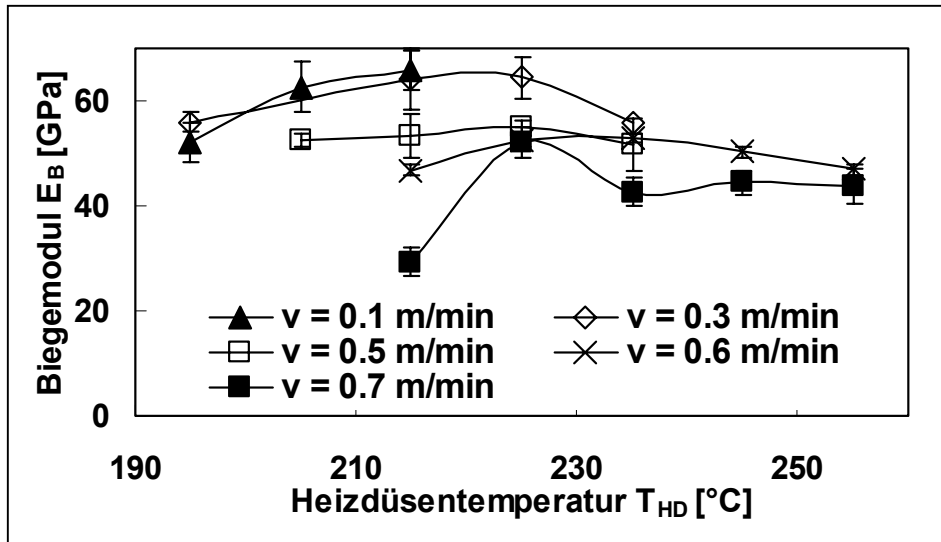


Bild 4.4: Biegemodul in Abhängigkeit der Heizdüsentemperatur und der Abzugsgeschwindigkeit, $T_{VH}=170^\circ\text{C}$

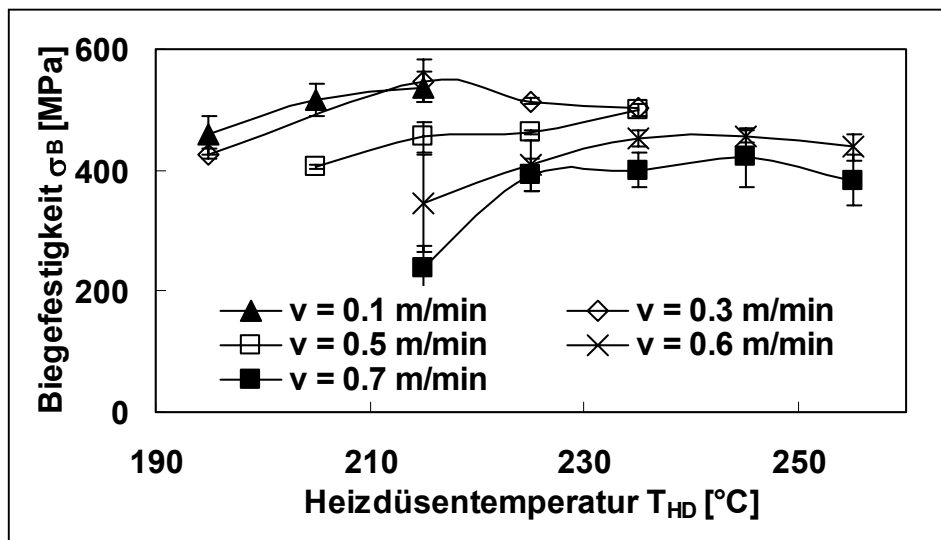


Bild 4.5: Biegefestigkeit in Abhängigkeit der Heizdüsentemperatur und der Abzugsgeschwindigkeit, $T_{VH}=170^\circ\text{C}$

Im folgenden Teil werden die Ergebnisse der Pultrusion von runden Stäben mit den beiden Garnvariationen CF/PA12_50 und CF/PA12_55 vorgestellt. Auf dem Bild 4.6 sind oben ein puldrudierter Stab und unten ein Profil mit unverarbeitetem CF/PA12 Garn zu sehen

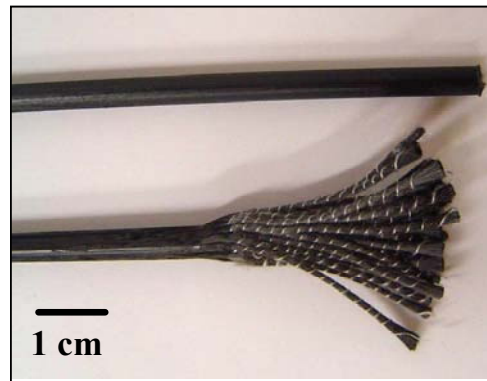


Bild 4.6: Runde Stäbe aus CF/PA12

Der Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit und der Temperatur auf den Porengehalt und die Biegeeigenschaften sind in Bild 4.7 und Bild 4.8 am Beispiel der Pultrusion von CF/PA12_50 dargestellt. Es lässt sich eine ähnliche Tendenz wie bei den rechteckigen Profilen erkennen, wobei eine Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit ungünstig auf die Imprägnierung und auf die Biegeeigenschaften wirkt. Hier ist zu bemerken, dass ein ausreichender Imprägnierungsgrad (Porengehalt unterhalb 2%) bis zu einer Geschwindigkeit von 1 m/min unter gewissen Temperaturbedingungen gewährleistet ist. Bei der Pultrusion rechteckiger Profile unter ähnlichen Temperaturbedingungen wurde ein Porengehalt unter 2% nur bis 0.6 m/min erreicht. Dies ist eigentlich auf die Profilgeometrie zurückzuführen. Bei den rechteckigen Profilen ist die Wärmeübertragung in der Vorheizzone und in der Heizzüse wegen des dickeren Querschnitts und der höheren Anzahl an Bündeln gegenüber der Pultrusion von runden Stäben etwas langsamer.

Der Einfluss der Heizzüsentemperatur ist folgender: Eine T_{HD} von 190°C erweist sich ab einer Geschwindigkeit von 0.2 m/min als ungünstig. Dagegen bleibt bei einer T_{HD} zwischen 205°C und 240°C der Porengehalt unterhalb 2%, bis ca. 0.8 m/min und es scheint kein Optimum zu geben. Über 0.8 m/min ist eine Temperatur von 240°C günstiger. Die Biegeeigenschaften weisen ein Maximum bei der niedrigsten Abzugsgeschwindigkeit für jede untersuchte Heizzüsentemperatur auf, und sie bleiben bis zu einer Geschwindigkeit von 0.4 m/min etwa konstant. Über 0.4 m/min sind hohe Temperaturen, insbesondere für die Biegefestigkeit, ein Vorteil. Die Biegefestigkeit reagiert, wie bereits oben beobachtet, etwas empfindlicher auf Temperatur- und Ge-

schwindigkeitsvariationen, was auf Variationen des Imprägnierungsgrads zurückzuführen ist.

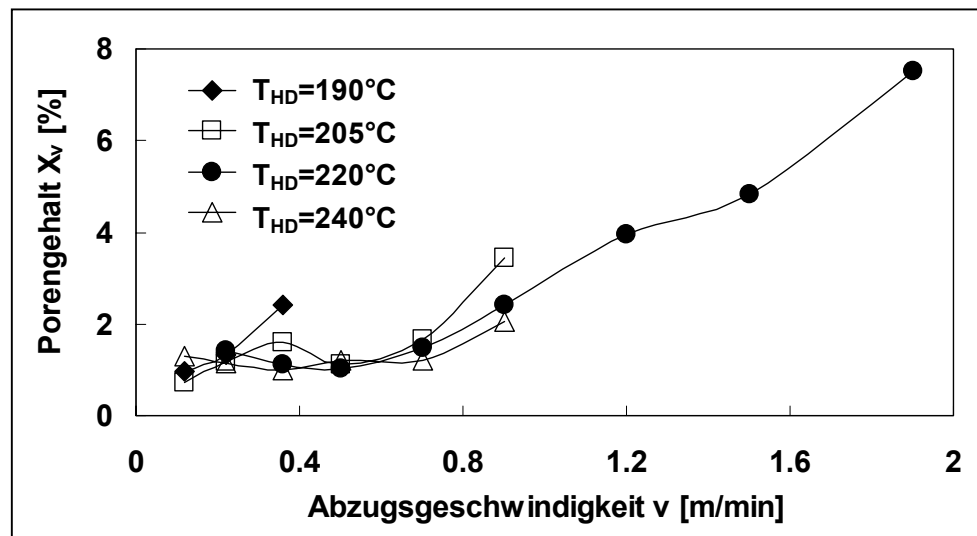


Bild 4.7: Porengehalt als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit und der Heizdüsentemperatur, $T_{VH}=170^{\circ}\text{C}$, Garn CF/PA12_50

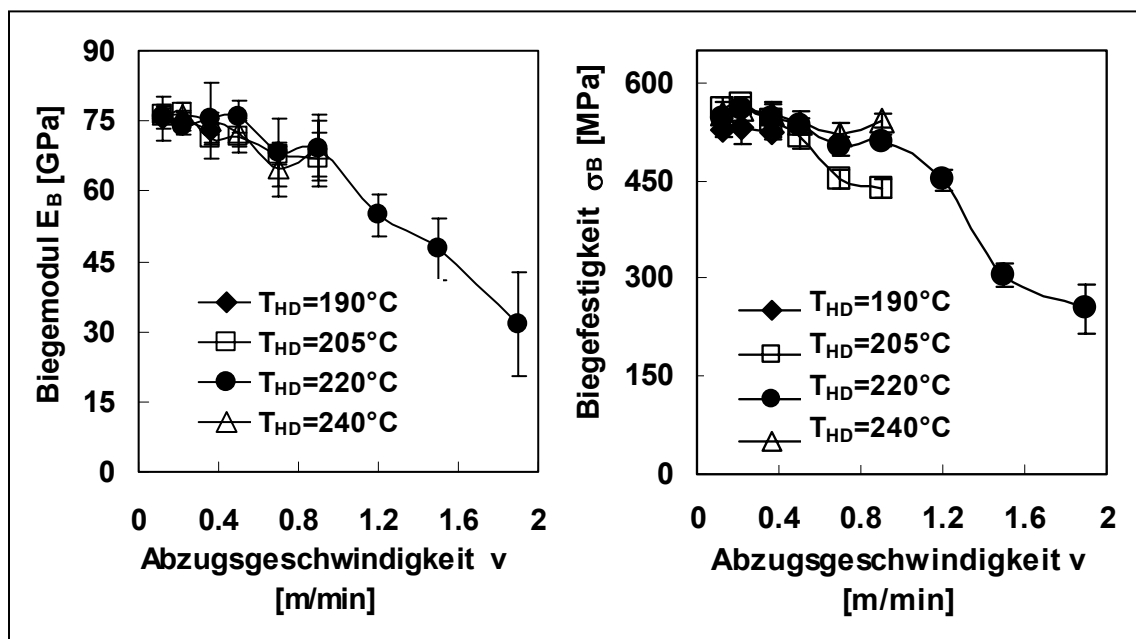


Bild 4.8: Biegeeigenschaften von runden Stäben aus CF/PA12_50 als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit und der Heizdüsentemperatur

Das gleiche Verhalten weisen die Profile aus CF/PA12_55 auf. Hier lassen sich Biegemodul und Biegefestigkeit von den Profilen mit den 2 Garnvariationen vergleichen. Der maximal erreichte Biegemodul liegt bei 75 GPa und 79 GPa und die maximale

Biegefestigkeit bei 566 MPa und 594 MPa für CF/PA12_50 bzw. CF/PA12_55. Die leicht höheren Kennwerte der Profile aus CF/PA12_55 sind auf den höheren Faseranteil zurückzuführen.

Die Charpy Schlagzähigkeit wurde an Profilen aus CF/PA12_50 und CF/PA12_55 bestimmt. Die Ergebnisse sind im Bild 4.9 dargestellt. Im Allgemeinen lässt sich erkennen, dass unter den gleichen Herstellungsbedingungen Profile aus CF/PA12_55 eine etwas höhere Schlagzähigkeit als die Profile aus CF/PA12_50 aufweisen. Ein Maximum der Schlagzähigkeit ist bei sehr geringer Abzugsgeschwindigkeit (0.1 bis 0.2 m/min) zu erkennen. Die maximal erreichten Werte liegen bei CF/PA12_50 und CF/PA12_55 bei 131 kJ/m² bzw. 153 kJ/m². Ab 0.2 m/min fallen die Werte leicht ab, bis ca. 0.5 m/min, und bleiben weiterhin etwa konstant mit wachsender Abzugsgeschwindigkeit (bei CF/PA12_50 ca. 110 kJ/m², bei CF/PA12_55 ca. 120 kJ/m²). Außerdem zeigt die Heizdüsentemperatur keinen signifikanten Einfluss.

Aus den Bild 4.7 und Bild 4.9 geht hervor, dass es keinen deutlichen Zusammenhang zwischen der Schlagzähigkeit und der Imprägnierungsgüte gibt. Der Imprägnierungsgrad ist bis 0.7 m/min zwar sehr gut, die Schlagzähigkeit nimmt aber bereits ab 0.2 m/min ab. Während des Schlagversuchs kommt es zu einem Auszug der Faser,

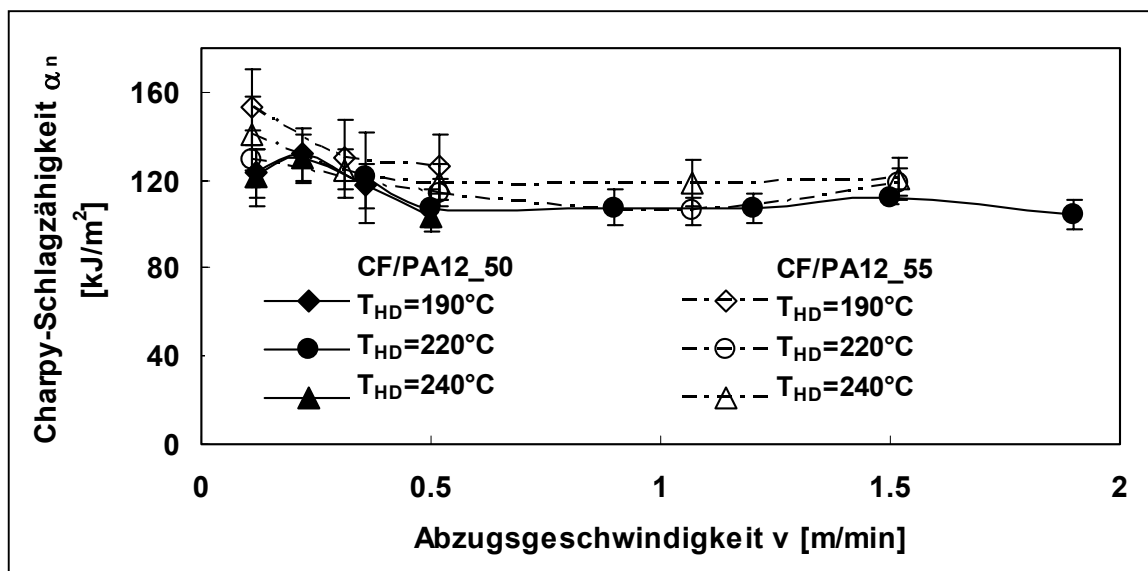


Bild 4.9: Charpy-Schlagzähigkeit als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit und der Heizdüsentemperatur für runde Profile aus CF/PA12_50 und CF/PA12_55

dem so genannten „pull out“ Mechanismus, welcher in großem Maße von der Qualität der Faser-Matrix-Grenzfläche abhängt. Da die bei niedriger Abzugsgeschwindigkeit pultrudierten Proben eine höhere Schlagzähigkeit aufweisen, wird angenommen, dass bei diesen Proben eine bessere Faser-Matrix-Haftung vorliegt. Die Bruchflächen wurden anhand von Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen untersucht (Bild 4.10). Die bei einer Geschwindigkeit von 0.12 m/min (Bild 4.10 a) pultrudierte Probe weist eine gute Faser-Matrix-Haftung auf. Auf dem Bild 4.10 b), welches die Bruchfläche einer bei 1.2 m/min pultrudierten Probe zeigt, sind „nackte“ Fasern (nähere Aufnahme auf dem Bild 4.10 d)) sowie matrixreiche Bereiche (Bild 4.10 c)), die ein Faserbett formen, zu erkennen. Bei allen Versuchen und bei den beiden verwendeten Garnen handelte es sich um dieselben, identisch behandelten Fasern. Daher stellt sich die Frage: wie kommt dieser Unterschied in der Grenzflächenqualität zustande? An dieser Stelle kann man nur Vermutungen anstellen, es wird aber in den folgenden Kapiteln auf diesen Punkt näher eingegangen. Hier wird die Problematik der Wasseraufnahme von Polyamid 12 berücksichtigt. Die verwendeten Garne wurden nicht vorbehandelt und bei Raumtemperatur und Raumluftfeuchtigkeit gelagert. Es wird angenommen, dass Wassermoleküle in PA12 eindiffundieren und sich im Inneren der Faser, aber auch auf der PA12-Faser anlagern können. In [90] ist für PA12 ein Wasseraufnahmevermögen von 0.5% bei 23°C und 50% Luftfeuchtigkeit angegeben. Diese Feuchtigkeit beeinflusst vermutlich direkt die Güte der Kohlenstofffaser-PA12-Matrix-Grenzfläche im Verbund. Während der Pultrusion kann diese Feuchtigkeit, bedingt durch die hohen eingesetzten Temperaturen, verdampfen. Dies geschieht höchstwahrscheinlich in der Vorheizzone. Die oben vorgestellten Experimente wurden unter Verwendung einer identischen Vorheiztemperatur von 170°C durchgeführt. Bei niedriger Abzugsgeschwindigkeit ist die Verweilzeit des Garns in der Vorheizzone länger als bei hoher Geschwindigkeit, und man kann annehmen, dass das Garn beim Erreichen der Heizdüse wenig Feuchtigkeit enthält. Dies mag der Grund dafür sein, warum die Kohlenstofffasern-PA12 Matrix-Haftung, und daher die Schlagzähigkeit, im Vergleich zu mit höherer Geschwindigkeit pultrudierten Proben verbessert wird.

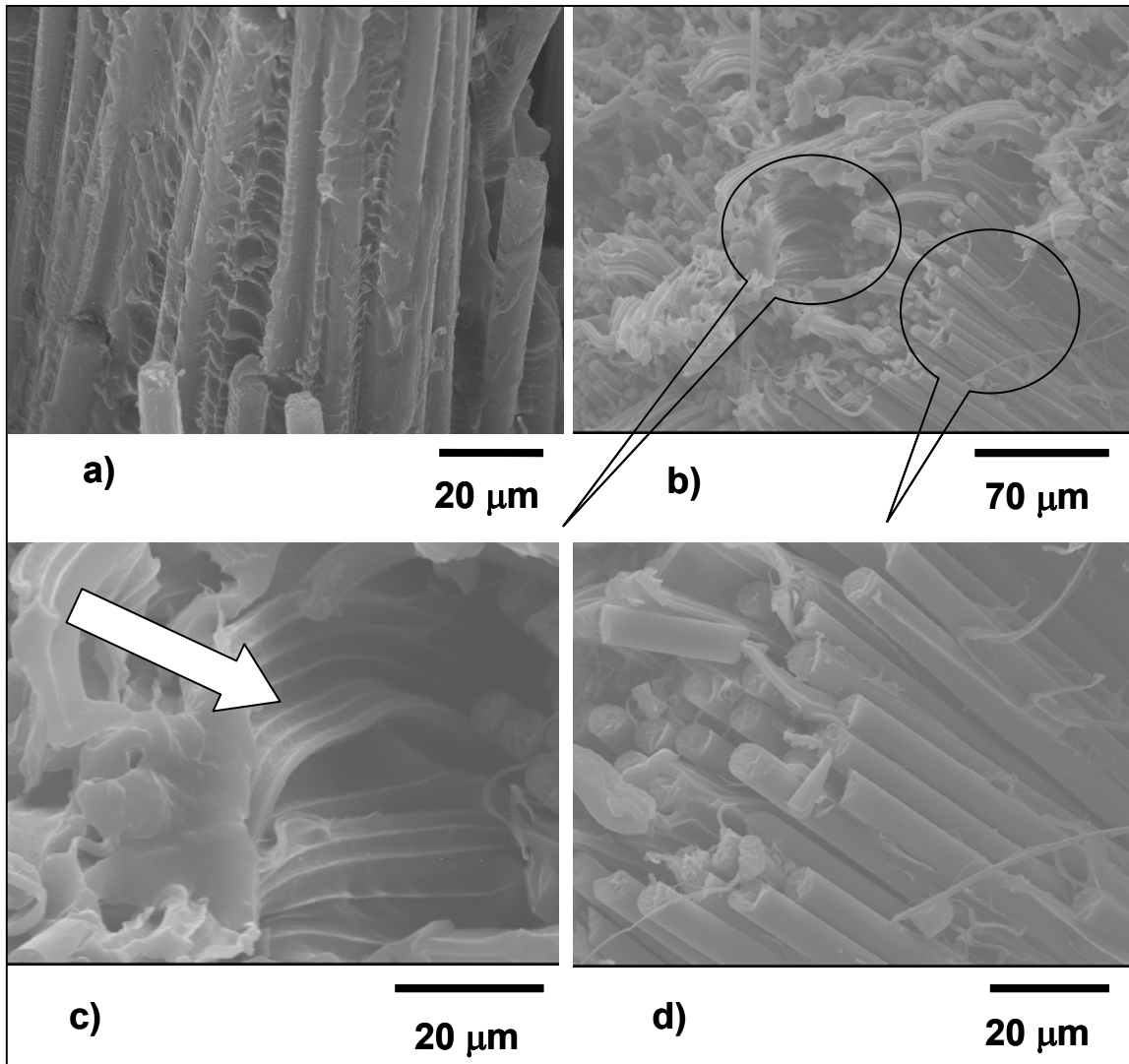


Bild 4.10: REM Aufnahme von Bruchfläche von runden Profile aus CF/PA12_50 pultrudiert a) mit $v=0.12$ m/min, b); c) und d) mit $v=1.2$ m/min

Einen weiteren Hinweis auf die Feuchtigkeitsaufnahme von PA12 liefert eine thermogravimetrische Analyse (TGA). Dabei erfährt eine Probe eine gewisse Temperaturerhöhung, und ihre Gewichtsänderung wird kontinuierlich gemessen. Experimente wurden an dem reinen PA12 Material und an reinen Kohlenstofffasern durchgeführt. Die Temperatur wurde von Raumtemperatur bis 250°C bei einer Heizrate von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ an Luft erhöht. Aus Bild 4.11 geht hervor, dass die Kohlenstofffaser ca. 0.5% und die PA12 Matrix ca. 1% Gewicht bis 250°C verlieren. Der Gewichtverlust im PA12 ist wahrscheinlich auf den Wasserverlust zurückzuführen. Bei den Kohlenstofffasern kann es sich um Wasser und um die Faserschlichte handeln. Nach Angabe des Koh-

lenstofffaserherstellers [91] enthalten die Fasern eine Präparation auf Basis Alkyldiazolmethylsulphat in Höhe von 0.4 Gew.%.

Darüber hinaus ist der auf Bild 4.9 beobachtete Anstieg der Schlagzähigkeit mit zunehmendem Fasergehalt realistisch, wie es in [92] am Beispiel von glasfaserverstärktem PBTP erläutert wird. Insgesamt bleibt festzuhalten, dass die Schlagzähigkeit etwas unempfindlicher auf die Pultrusionsparameter-Variation reagiert.

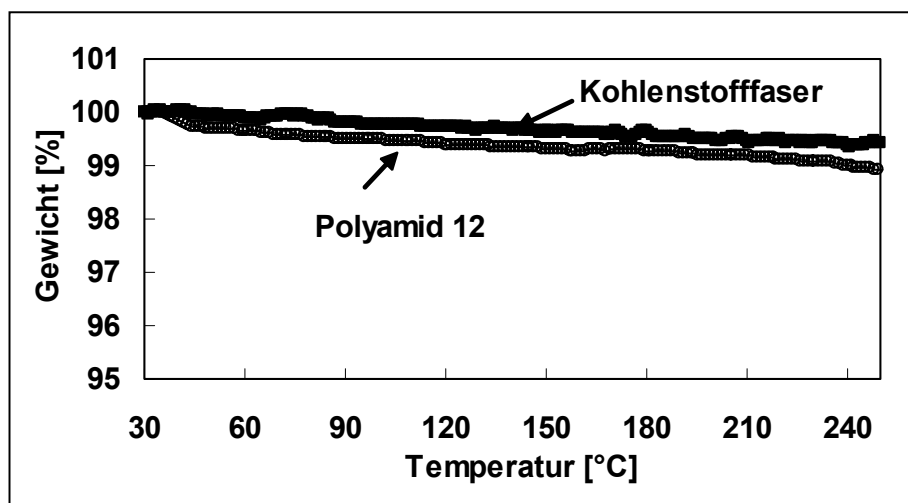


Bild 4.11: Gewichtsänderung von Kohlenstofffasern und PA12 als Funktion der Temperatur, Heizrate: 10°C/min, Atmosphäre: Luft

Vorheiztemperatur

Die im vorherigen Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden bei einer konstanten Vorheiztemperatur von 170°C durchgeführt. Der nächste Abschnitt zeigt die Ergebnisse der Pultrusionsversuche mit CF/PA12_50 unter Variation der Vorheiztemperatur. Im Bild 4.12 sind die Ergebnisse des Porengehalts dargestellt. Es lässt sich folgendes erkennen: bei einer niedriger Abzugsgeschwindigkeit von 0.12 m/min spielt die Vorheiztemperatur eine untergeordnete Rolle. Zwischen 0.36 m/min und 0.7 m/min ist eine Vorheiztemperatur von 170°C am besten geeignet. Ab 1.2 m/min erwies sich aber eine Temperatur von 210°C besonders vorteilhaft.

Es wurde im vorherigen Kapitel eine Verschlechterung der Imprägnierung sowie eine Abnahme der Biegeeigenschaften bei zunehmenden Geschwindigkeiten beobachtet.

Wie bereits erwähnt, verkürzt sich die Verweilzeit des Materials in der Vorheizzone sowie in der Heizröhre bei zunehmender Geschwindigkeit. Infolgedessen hat das Material nicht ausreichend Zeit zum Aufheizen. Daher empfiehlt es sich bei hoher Abzugsgeschwindigkeit die Temperatur in der Vorheizzone zu erhöhen, um eine ausreichend niedrige Viskosität zu erreichen. Jedoch ist die Erhöhung der Temperatur in der Vorheizzone nur bis zu einer gewissen Grenze vorteilhaft. Bei einer Geschwindigkeit von 0.36 m/min bzw. 0.5 m/min lässt sich eine weitere Steigerung des Porengehalts bei Erhöhung der Temperatur von 170°C auf 190°C feststellen. Dies liegt daran, dass ein beinahe komplettes Aufschmelzen der Matrix beim Verlassen der Vorheizzone beobachtet wurde. Da die Viskosität der Matrix sehr niedrig ist, neigt sie dazu, sich am Eingang der Heizröhre zu stauen. Die Heizröhre wird nicht mehr richtig ausgefüllt und die Drucksteigerung im konischen Eingangsbereich, welche für eine gute Imprägnierung sorgt, wird nicht mehr gewährleistet (siehe auch Abschnitt *Heizröhrentemperatur und Abzugsgeschwindigkeit*). Versuche mit einer Temperatur über 190°C und diesen Geschwindigkeiten wurden allerdings gleich abgebrochen. Die Matrixviskosität nahm in der Vorheizzone derart ab, dass das Risiko vom kompletten Garriss immer weiter anstieg. Hierbei könnte es besonders hilfreich sein, die Temperaturverteilung in dem Material während des Prozesses vorherzusagen zu können.

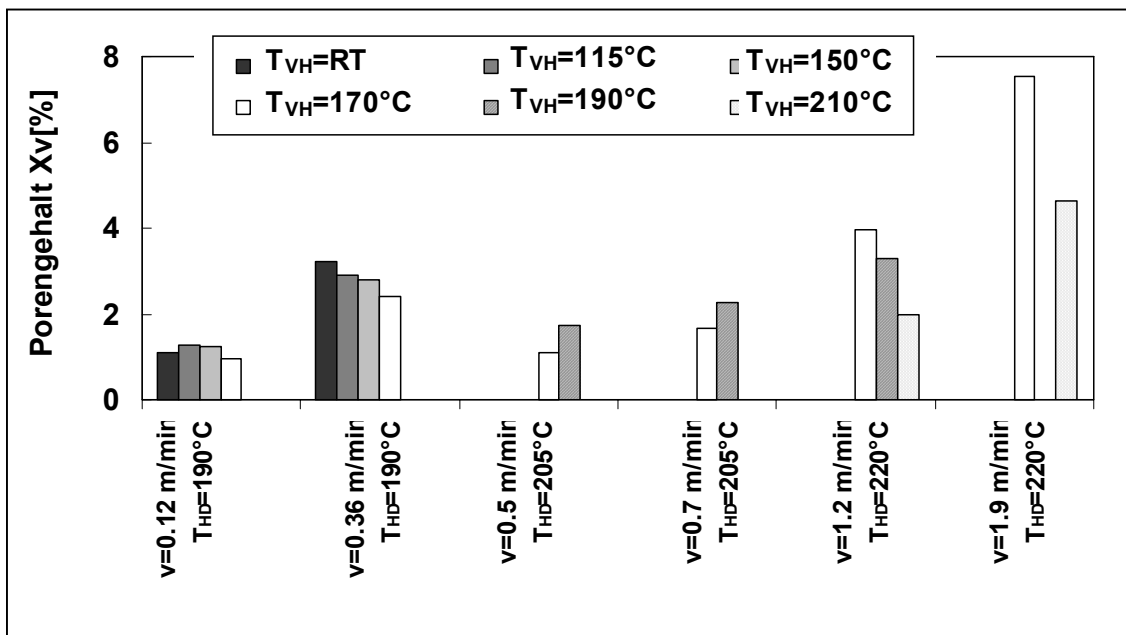


Bild 4.12: Porengehalt unter Variation der Vorheiztemperatur (T_{VH}) für runde Stäbe aus CF/PA12_50

Die Biegeeigenschaften von den verschiedenen Profilen zeigen automatisch eine Verbesserung durch Erhöhung der Vorheiztemperatur. Dies ist bei dem Biegemodul auf dem Bild 4.13 deutlich erkennbar. Bei Abzugsgeschwindigkeiten von 1.2 m/min bzw. 1.9 m/min erreicht der Biegemodul, dank einer Erhöhung der Vorheiztemperatur bis zu 210°C, einen Wert, der dem maximal erreichten Modul sehr nahe kommt (75 MPa, siehe Bild 4.8). Dies kann zum größten Teil auf die bessere Imprägnierung zurückgeführt werden. Allerdings nicht bei 0.12 m/min oder 0.5 m/min, wobei eine Erhöhung der Temperatur zwar keinen (oder sogar einen negativen) Einfluss auf die Imprägnierung hat, aber trotzdem zur Erhöhung des Biegemoduls führt.

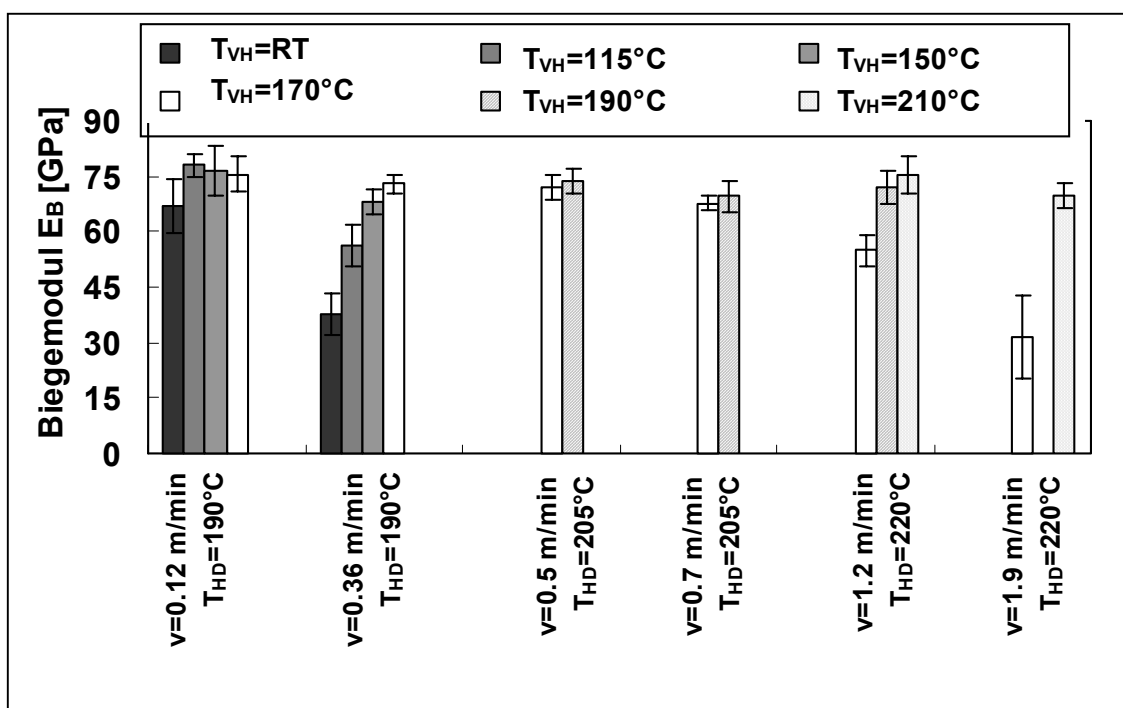


Bild 4.13: Biegemodul unter Variation der Vorheiztemperatur (T_{VH}) für runde Stäbe aus CF/PA12_50

Die Charpy Schlagzähigkeit ist auf dem Bild 4.14 dargestellt. Bei niedrigen Abzugsgeschwindigkeiten, 0.12 m/min und 0.36 m/min, bleibt die Schlagzähigkeit bei den verschiedenen Vorheiztemperaturen mehr oder weniger konstant. Allerdings ist ab einer Geschwindigkeit von 0.5 m/min eine Zunahme der Schlagzähigkeit mit zunehmender Vorheiztemperatur zu erkennen. Hier kann man wieder vermuten, dass eine bessere Faser-Matrix-Haftung wegen der hohen T_{VH} vorhanden ist. Dieses Ergebnis

stimmt mit den aus Bild 4.9 abgeleiteten Erklärungen überein. Die Problematik der Feuchtigkeitsaufnahme wird hierbei im Kapitel 4.1.2 näher untersucht.

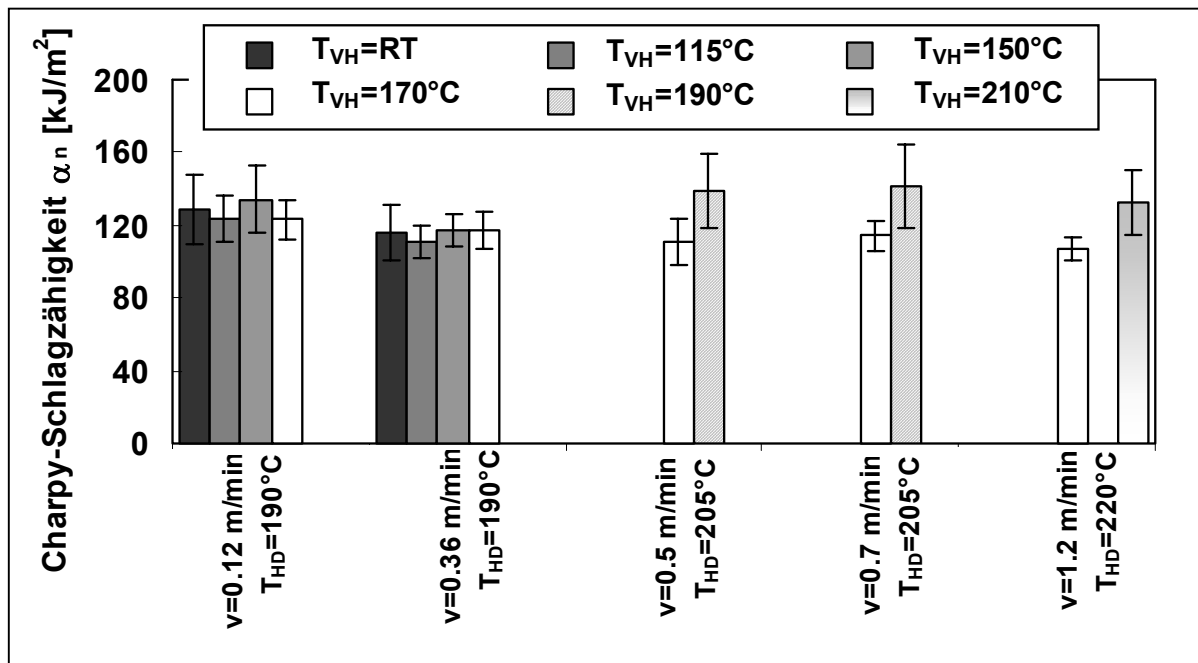


Bild 4.14: Charpy Schlagzähigkeit unter Variation der Vorheiztemperatur (T_{VH}) für runde Stäbe aus CF/PA12_50

Im Folgenden werden die Zugeigenschaften präsentiert. Es wurden absichtlich nur einige repräsentative Pultrudate ausgesucht und getestet. Dabei wurde nicht nur auf die Pultrusionsparameter, sondern auch auf die Imprägnierungsqualität geachtet. Die Ergebnisse sind Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 zu entnehmen. Die Zugfestigkeit konnte hier nur an wenigen Proben ermittelt werden, da die meisten Proben vor dem Erreichen der maximalen Festigkeit trotz speziellen Prüfaufbaus aus den Spanneinsätzen herausrutschten. Aus den beiden Tabellen geht hervor, dass der E-Modul unter Berücksichtigung der Standardabweichungen praktisch über die untersuchten Temperatur- und Geschwindigkeitsbereiche fast unverändert bleibt. Außerdem wird er nicht direkt von dem Grad der Imprägnierung beeinflusst. Dies ist in der Tabelle 4.2 erläutert, wo ein Profil mit einem Porengehalt bis zu 5% einen vergleichbaren E-Modul wie ein Profil mit einem Porengehalt von 1.7% aufweist.

Tabelle 4.1: Zugeigenschaften von runden Stäben aus CF/PA12_50

Abzugs- geschwindigkeit v m/min	Vorheiz- temperatur T_{VH} [°C]	Heizdüsen- temperatur T_{HD} [°C]	Porengehalt X_V [%]	Zug-E- Modul [GPa]	Zugfestigkeit σ [MPa]
0.12	150	190	1.2	110.2 ±3.5	
0.22	170	190	1.3	112.1 ±8.6	
0.36	170	220	1.1	109.5 ±0.1	1528.0 ±7.0
0.5	190	205	1.7	108.0 ±1.6	1488.0 ±57.3
1.2	170	220	4.0	114.6 ±1.3	
	210	220	2.0	111.7 ±0.4	

Tabelle 4.2: Zugeigenschaften von runden Stäben aus CF/PA12_55

Vorheiztemperatur $T_{VH} = 170^\circ\text{C}$				
Abzugs- geschwindigkeit v m/min	Heizdüsen- temperatur T_{HD} [°C]	Porengehalt X_V [%]	Zug-E- Modul [GPa]	
0.11	190	2.3	114.4 ±2.6	
	205	1.7	107.2 ±4.3	
	220	1.9	100.3 ±8.6	
0.31	205	2.1	110.5 ±3.3	
0.52	220	1.7	118.0 ±1.6	
1.1	240	5.3	110.6 ±4.3	

Der theoretische E-Modul von den Profilen kann abgeschätzt werden. Im Fall einer unidirektionalen und kontinuierlichen Faserverstärkung lässt sich der E-Modul parallel zu den Fasern mit der linearen Mischungsregel wie folgt berechnen:

$$E_1 = E_F * V_F + E_M * (1 - V_F) \quad (4.1)$$

Mit E-Modul der Fasern und der Matrix: $E_{CF} = 238$ GPa bzw. $E_{PA12} = 1.1$ GPa ergibt sich $E_1 = 119.6$ GPa und $E_1 = 131.4$ GPa für die Profile aus CF/PA12_50 und CFPA12_55.

Im Fall von diskontinuierlichen Fasern gilt jedoch eine andere Ansatzmethode zur Berechnung von E_1 [93]:

$$E_{1(disc)} = \frac{E_M * (1 + \zeta * \nu * V_F)}{(1 - \nu * V_F)} \quad (4.2)$$

$$\text{mit } \zeta = \frac{L_{CF}}{r_f} \quad (4.3)$$

$$\text{und } \nu = \frac{(E_F / E_M) - 1}{(E_F / E_M) + \zeta} \quad (4.4)$$

wobei

L_{CF} : Länge der Kohlenstofffaser

r_f : Radius der Kohlenstofffaser.

Als angenäherter Mittelwert für die Faserlänge wird 90 mm genommen. Damit ergibt sich $E_{1(disc)} = 119.1$ GPa und $E_{1(disc)} = 130.9$ GPa für Profile aus CF/PA12_50 bzw. CF/PA12_55. Aufgrund des hohen Verhältnisses Faserlänge zu Faserradius (ζ) weisen die Profile aus CF/PA12 Garn einen ähnlichen E-Modul auf wie ein mit kontinuierlichen Fasern verstärktes Profil.

Die experimentell gemessenen E-Moduli stimmen mit den oben berechneten Werten gut überein; sie liegen zwar etwa 10 % unter den theoretischen Werten, dies kann aber an leichten Schwankungen der Faserorientierung gegenüber der 0°-Richtung, sowie an dem theoretischen, für die Berechnung verwendeten, Faservolumengehalt liegen.

4.1.2 Einfluss der Feuchtigkeit

Die Problematik der Wasseraufnahme beim Polyamid wurde oben bereits kurz betrachtet. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Pultrusion von CF/PA12_50, welches zuvor 12 Stunden bei 80°C im Ofen getrocknet wurde, mit den Ergebnissen

der Pultrusion unter Verwendung von nicht-getrocknetem Garn verglichen. Die Ergebnisse vom Porengehalt und mechanische Eigenschaften sind der Tabelle 4.3 zu entnehmen.

In erster Linie hat die Trocknung des Garns vor der Pultrusion keinen Einfluss auf die Imprägnierung. Der Porengehalt bleibt bei nicht-getrocknetem und getrocknetem Material unverändert. Weiter lässt sich kein deutlicher Trend bei den Biegeeigenschaften erkennen. Es ist zwar eine leichte Abnahme der Biegefestigkeit bei den Versuchen 1 und 3 nach der Trocknung zu sehen, aber nicht bei dem Versuch 2. Weiter ist auch kein Effekt der Trocknung auf den E-Modul zu erkennen. Dagegen nimmt die Charpy-Schlagzähigkeit unter Verwendung von trockenem Garn zu. An dieser Stelle sei angemerkt, dass Feuchtigkeit im Polymer und besonders im Polyamid einen Weichmachereffekt bewirkt, welcher eine Erhöhung der Schlagzähigkeit verursacht. In der Tabelle 4.3 und im vorherigen Kapitel ist jedoch der umgekehrte Effekt zu beobachten. Dies lässt sich durch den hohen Faservolumengehalt im Verbund erklären, welcher der Einfluss der Matrix deutlich verringert, während der Effekt der Faser-Matrix-Grenzfläche an Bedeutung gewinnt.

Tabelle 4.3: Eigenschaften von runden Stäben aus CF/PA12_50; Vergleich zwischen nicht getrocknetem (NT) und vor-getrocknetem (T) Garn

Versuchsnummer		1		2		3	
Vorheizungstemperatur	[°C]	170		170		190	
Heizdüsentemperatur	[°C]	205		220		205	
Abzugsgeschwindigkeit	[m/min]	0.12		0.36		0.5	
		NT	T	NT	T	NT	T
Porengehalt	[%]	1	1	1	1	2	2
Biegefestigkeit	[MPa]	562 ±18	530 ±8	544 ±16	550 ±18	571 ±16	550±4
Biegemodul	[GPa]	76 ±1	75 ±1	76 ±1	76 ±2	74 ±3	76 ±0
E-Modul	[GPa]	-	-	110 ±0.1	111 ±0.1	108 ±1.6	108 ±0.8
Charpy-Schlagzähigkeit	[kJ/m ²]	125 ±25	183 ±19	121 ±20	153 ±23	139 ±21	145 ±22

Es ist hier aber hervorzuheben, dass die Schlagzähigkeit, trotz ähnlichen Trocknungsbedingungen des Garns, bei den drei Versuchen unterschiedlich ist, wobei sie einen maximalen Wert bei der niedrigen Abzugsgeschwindigkeit erreicht. Die Geschwindigkeit bestimmt die Verweilzeit des Materials in der Vorheizzone. Die Tabelle 4.4 zeigt, dass die Zunahme der Schlagzähigkeit von trockenem Material gegenüber nicht-getrocknetem Material etwa proportional zu der Verweilzeit in der Vorheizzone ist. Eine mögliche Erklärung für ein solches Verhalten ist, dass in dem Zeitraum zwischen dem Herausnehmen des Garns aus dem Ofen und dem Beginn der Pultrusionsversuche die Möglichkeit besteht, dass das Garn noch eine geringe Menge an Luftfeuchtigkeit aufnimmt. Während der Pultrusionsversuchen bei niedriger Geschwindigkeit, wie es im Kapitel 4.1.1 bereits erwähnt ist, kann diese Feuchtigkeit leicht in der Vorheizzone entfernt werden. Dagegen reicht die Zeit bei höherer Geschwindigkeit nicht mehr. Es ist allerdings ein weiterer entscheidender Faktor vorhanden: die drei Pultrusionsversuche mit dem getrockneten Garn wurden in der Reihenfolge 1, 2 und 3 durchgeführt. Daher verfügte das Garn vor Beginn des Versuchs 3 bei 0.5 m/min über wesentlich mehr Zeit zum Aufnehmen der Luftfeuchtigkeit als vor dem Versuch 1. Die geringe Zunahme der Schlagzähigkeit bei 0.5 m/min ist daher vermutlich auf den kombinierten Effekt, lange Wartezeit vor Beginn des Pultrusionsversuchs und niedrige Verweilzeit in der Vorheizzone zurückzuführen.

Tabelle 4.4: Zunahme der Schlagzähigkeit abhängig von der Verweilzeit in der Vorheizzone

Versuchsnummer		1	2	3
Verweilzeit in der Vorheizzone	[s]	300	100	72
Zunahme der Schlagzähigkeit nach der Trocknung	[%]	46	26	4

Weiter wurden Platten aus nicht-getrocknetem bzw. getrocknetem CF/PA12 Garn mit einer Heizpresse hergestellt. Die Herstellungsparameter und Eigenschaften der Platten sind der Tabelle 4.5 zu entnehmen. Es ist zu sehen, dass eine sehr gute Imprägnierung sowie eine nahezu ähnliche Charpy-Schlagzähigkeit von 180 kJ/m² in den

beiden Fällen erreicht wurden. Die Werte sind vergleichbar mit dem erreichten maximalen Wert (siehe Versuch Nummer 1, NT, Tabelle 4.3). Bei dem Pressen verbringt das Material lange Zeit unter Einfluss der Temperatur von 205°C, so dass die Feuchtigkeit sicherlich entfernt wird. Dies erklärt die quasi ähnlichen und hohen Charpy-Schlagzähigkeitwerten.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass die Feuchtigkeitsaufnahme von Polyamid 12 zwar keinen wesentlichen Einfluss auf den Imprägnierungsgrad und auf die Biege- oder Zugeigenschaften hat, sondern vermutlich wegen Änderungen der Matrix-Faser-Grenzfläche auf die Charpy Schlagzähigkeit des Verbundes hat. In dieser Hinsicht scheinen eine Trocknung der Fasern vor der Pultrusion sowie die Verwendung geringer Prozessgeschwindigkeit und/oder hohe Vorheiztemperaturen vorteilhaft zu sein.

Tabelle 4.5: Eigenschaftsvergleich von Platten aus CF/PA12_50

	Porengehalt	Charpy- schlagzähigkeit	Heizpresse- bedingungen
	[%]	[kJ/m²]	Temperatur: 205°C
Nicht-getrocknet	0.8	186.24 ± 8.5	Druck: 3 MPa
Getrocknet	0.3	179.56 ± 3.8	CF/PA12 50 Vol.%

4.1.3 Einfluss der Länge der Düse

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Länge der Heizdüse auf die Puldrudat-Eigenschaften untersucht. Hier sei angemerkt, dass die Länge der Düse durch Herausnehmen eines oder mehrerer Elemente (siehe Kapitel 3.2) variiert wurde. Dadurch wird die Imprägnierzeit in der Heizdüse, unter denselben Geschwindigkeitsbedingungen, verändert. Außerdem wurde stets dasselbe Eingangselement verwendet. Das Eingangselement dient vor allem zum Druckaufbau. Dies hat zur Folge, dass das Druckniveau, bei verschiedenen Düsenlängen, unter denselben Pultrusionsbedingungen (Temperatur und Geschwindigkeit), unverändert bleibt.

Die Ergebnisse des Porengehalts bzw. des Biegemoduls von runden Profilen aus CF/PA12_50, hergestellt unter Verwendung einer normalen Düsenlänge von 120 mm sowie einer Länge von 95 mm bzw. 45 mm, werden miteinander verglichen. Aus Bild 4.15 geht hervor, dass der Endporengehalt relativ empfindlich auf die Länge der Heizdüse reagiert. Bei einer geringen Geschwindigkeit von 0.12 m/min spielt die Dü-

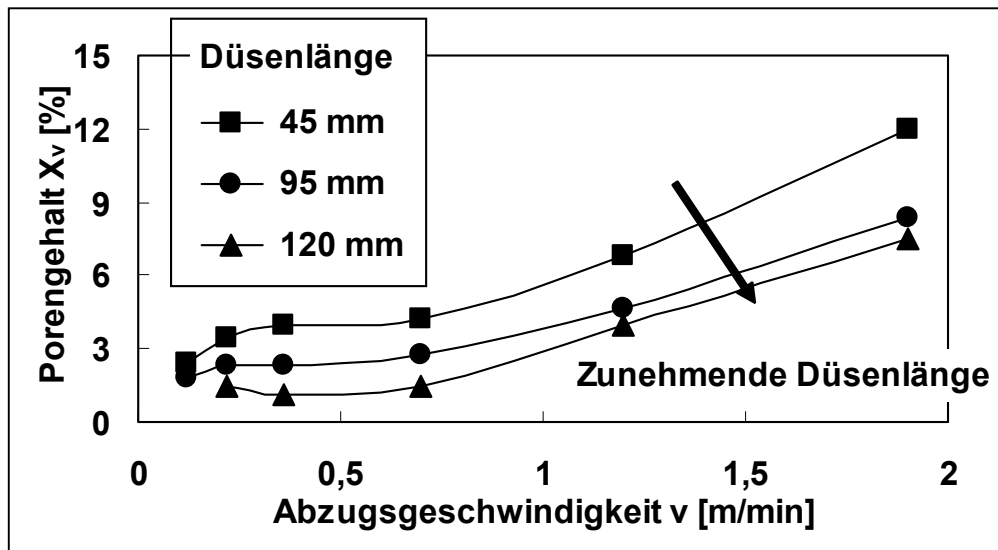


Bild 4.15: Porengehalt als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit und der Düsenlänge, $T_{VH}=170^{\circ}\text{C}$, $T_{HD}=220^{\circ}\text{C}$

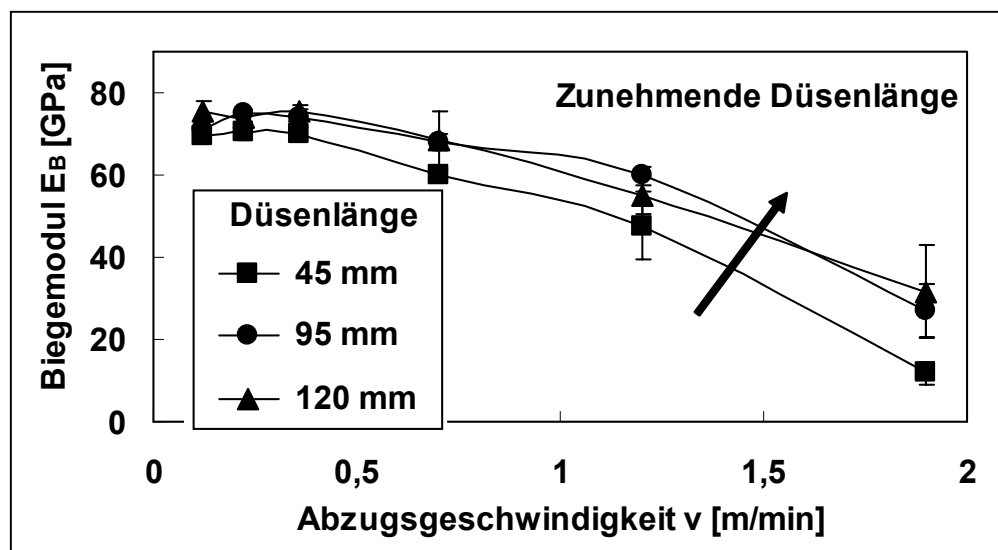


Bild 4.16: Biegemodul als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit und der Düsenlänge, $T_{VH}=170^{\circ}\text{C}$, $T_{HD}=220^{\circ}\text{C}$

senlänge quasi keine Rolle, und die Imprägnierungszeit ist schon mit einer Düse von 45 mm ausreichend. Jedoch führt bei zunehmender Geschwindigkeit eine Verkürzung der Düse zu einer Zunahme des Porengehalts, wobei die Zunahme der Düsenlänge proportional ist. Ähnliche Versuche unter Verwendung einer geringen Heizdüsentemperatur (beispielsweise 190°C) wurden ebenfalls durchgeführt. Dabei reagierte der Porengehalt noch empfindlicher unter Verwendung einer kurzen Düse. Dies liegt an der hohen Viskosität der Schmelze, bedingt durch die niedrige Heizdüsentemperatur. Damit wird die Imprägnierung erschwert. Der Biegemodul (Bild 4.16) nimmt ab, als die Düsenlänge abnimmt. Dieselbe Tendenz weist die Biegefestigkeit auf. Auf dem Bild 4.17 ist der Zusammenhang zwischen dem Porengehalt bzw. dem Biegemodul, der Verweilzeit des Materials in der Heizdüse und der Heizdüsentemperatur veranschaulicht. Eine lange Verweilzeit sowie hohe T_{HD} (entspricht einer niedrigen Viskosität) wirken positiv auf die Imprägnierung und auf den Biegemodul. Der gekoppelte Einfluss von der Imprägnierungszeit, der Temperatur und der Matrixviskosität wurde damit klar dargelegt. Dieser deutliche Zusammenhang wird zur Festlegung einer Prozesskonstanten, welche im Kapitel 4.4 eingeführt wird, verwendet.

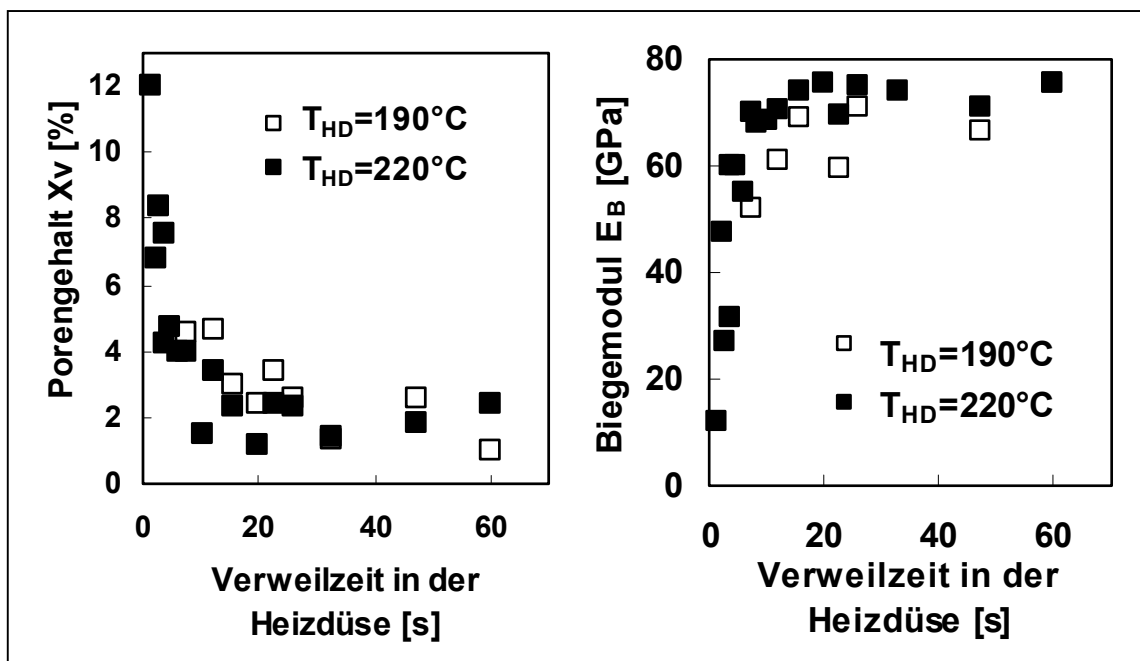


Bild 4.17: Porengehalt und Biegemodul als Funktion der Verweilzeit in der Heizdüse und der Heizdüsentemperatur T_{HD} ($T_{VH}=170^\circ\text{C}$)

Der Einfluss der Düsenlänge auf die Reibungskräfte ist direkter Bestandteil einer Analyse der Abzugskraft und wird im folgenden Kapitel näher eingeführt.

4.1.4 Die Abzugskraft

Charakteristisch für die Pultrusion ist, dass der Verbund sich stets in Bewegung befindet und unter Einfluss einer kontinuierlichen Abzugskraft steht. Diese wird entscheidend durch verschiedene Faktoren, z.B. Pultrusionsparameter, Material und Düsengeometrie, bestimmt. Die Kenntnis der Abzugskraft liefert in diesem Sinn keinen Aussagen über die End Eigenschaften oder über die Imprägnierungsqualität des Profils. Jedoch dient sie zur Prozesskontrolle und erlaubt ein frühzeitiges Erkennen von Problemen während des Prozesses. Insbesondere soll darauf geachtet werden, dass der Verbund über genügend Festigkeit und Stabilität zum Aushalten der Zugkraft verfügt. In dieser Hinsicht ist der Einsatz von endlosen Fasern vorteilhaft. Wenn eine off-axis Verstärkung oder diskontinuierliche Fasern verwendet werden, kann es jedoch problematisch sein. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete CF/PA12 Garn zeichnet sich dadurch aus, dass die Fasern diskontinuierlich sind und daher ein typisch „problematisches“ Pultrusions-Halbzeug darstellt. Während der Pultrusionsversuche wurde stets darauf geachtet, dass die Viskosität des Polymers in der Vorheizdüse nicht zu niedrig war, damit das Garn noch eine gewisse Festigkeit behält.

In diesem Kapitel wird die während der Pultrusion des CF/PA12 Garns gemessene Abzugskraft behandelt. Insbesondere werden die Einflüsse der Abzugsgeschwindigkeit, der Prozesstemperaturen und hauptsächlich der Länge der Heizdüse gezeigt und mittels mathematischer Ansätze analysiert. Bild 4.18 zeigt die gemessene Abzugskraft als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit für Heizdüsenlänge von 45 mm, 95 mm bzw. 120 mm und bei Heizdüsentemperaturen von 190°C bzw. 220°C. In erster Linie sei angemerkt, dass die Sorgen, die Faserbündel könnten die, während der Pultrusion erzeugte Abzugskräfte nicht ertragen und abreißen, sich als etwa überschätzt erwies. Das Material konnte eine Abzugskraft bis zu ca. 1450 N aufnehmen, was einem Spannungsniveau in der Abzugsrichtung von ca. 80 MPa im Profil entspricht (Kraft über Profilquerschnitt). Die erhaltenen Messwerte lassen sich mit denen in weiteren aufgeführten Arbeiten vergleichen. Aström [51] pultrudierte GF/PP Bändchen und CF/PEEK Bändchen. Im ersten Fall wurden Abzugskräfte von ca.

400 N und 700 N bei Geschwindigkeit von 0.18 m/min bzw. 0.3 m/min gemessen. Im zweiten Fall wurden Abzugskräfte mit einer überfüllten Düse bis zu 4000 N erreicht. Kerbiriou [94] pultrudierte Glasfasern, die mit Polybutylenterephthalat-Pulver imprägniert wurden. Sie erhielt eine Abzugskraft von bis zu 500 N. Jürss [11] erhielt maximale Abzugskräfte mit GF/PA6 oder GF/PP Mischgarn von 2000 N bzw. 3000 N. Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Abzugskräfte liegen zwischen diesen Literaturwerten. In der Literatur geben die Autoren leider keine Angabe über die von der Abzugskraft verursachte Spannung im Profil.

Vom Bild 4.18 ist deutlich zu sehen, dass die Abzugskraft bei steigender Geschwindigkeit automatisch zunimmt. Weiterhin wird die Abzugskraft direkt von der Heizdüsentemperatur beeinflusst, wobei eine niedrige Temperatur für eine höhere Abzugskraft verantwortlich ist, außer bei einer sehr geringen Geschwindigkeit von 0,12 m/min, wo die Werte quasi identisch sind. Schließlich spielt auch die Düsenlänge eine entscheidende Rolle. Bei einer Heizdüsentemperatur von 220°C ist folgendes zu beobachten: die Abzugskraft ist quasi identisch unter Verwendung von Düsenlängen von 120mm bzw. 95 mm, jedoch liegt sie wesentlich niedriger bei einer

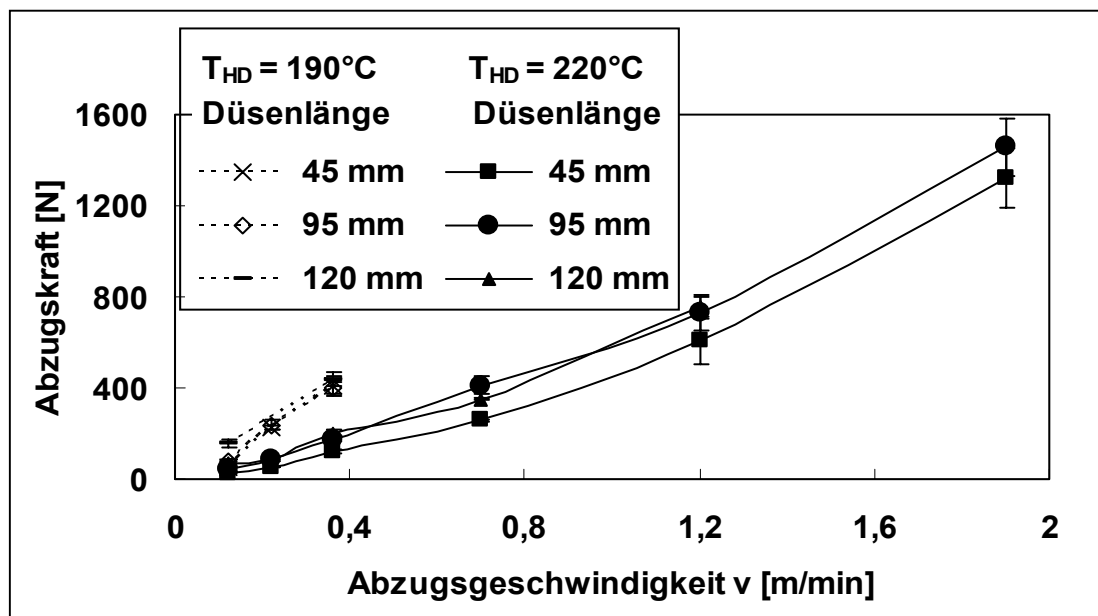


Bild 4.18: Abzugskraft als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit für verschiedene Düsenlänge beim Pultrusionsversuchen von runden Stäben aus CF/PA12

Düse von 45 mm Länge. Bei 190°C sind zwar keine klaren Unterschiede zwischen den drei Düsenlängen zu sehen, der untersuchte Geschwindigkeitsbereich ist aber hier ziemlich gering.

Weiter wird eine kurze (qualitative) Analyse der Abzugskraft durchgeführt. Die Abzugskraft zeichnet sich durch ihre Komplexität und die Vielzahl von mitwirkenden Faktoren aus. In der Literatur liegen bereits einige Arbeiten zur Modellierung und Vorhersage der Abzugskraft vor [11, 51, 59, 61, 95]. In dieser Hinsicht liefert das von Aström und Pipes [61] entwickelte Modell einen interessanten Ausgangspunkt. Weiter lieferte [11] eine ausführliche Beschreibung der, in jeder Anlagenzone aufgetretenen Kräfte. Das Problem lässt sich jedoch durch die Annahme, dass der in der Heizdüse erzeugte Widerstand am bedeutendsten ist, vereinfachen.

Die Abzugskraft resultiert aus drei verschiedenen Hauptkomponenten: der Fließwiderstand, der Reibungswiderstand und der Kompaktierungswiderstand, die allerdings unterschiedlich stark zur gesamten Abzugskraft beitragen.

Der Fließwiderstand oder viskose Anteil beschreibt den sich gebildeten Widerstand in der dünnen Schmelzschicht zwischen der Werkzeugwand und dem sich mit einer konstanten Geschwindigkeit v bewegenden Verbundmaterial. Unter Anwendung des Carreau-Modells zur Beschreibung der Viskositätsverlauf lautet der Fließwiderstand:

$$\sigma_v = \eta^* \frac{v}{\delta} \cos \theta \quad (4.5)$$

mit

η : Viskosität der Matrix

v : Pultrusionsgeschwindigkeit

θ : Winkel am Eingangsbereich der Heizdüse

δ : Dicke der dünnen Schicht

Der Kompaktierungswiderstand tritt nur im Einlaufsbereich der Heizdüse durch den sich veränderten Querschnitt auf:

$$\sigma_k = (p_m(x) + p_f(x) \cos \theta) \sin \theta \quad (4.6)$$

mit

$p_m(x)$: Druck getragen von der Matrix

$p_f(x)$: Druck getragen vom Faserbett

Für den zwischen der Werkzeugwand und den Fasern erzeugte Reibungswiderstand gilt folgender Ansatz:

$$\sigma_r = \mu p_f(x) \cos^2 \theta \quad (4.7)$$

mit

μ : Reibungskoeffizient

Die gesamte Abzugskraft, die benötigt wird, um das Material durch die Düse durchzuziehen, lässt sich formal schreiben:

$$F = \int_A (\sigma_v + \sigma_k + \sigma_r)(x) dA = \underbrace{\int_0^{L_1} (\sigma_v + \sigma_k + \sigma_r) \pi r(x) dx}_{\text{Teil_A}} + \underbrace{\int_{L_1}^{L_2} (\sigma_v + \sigma_r) \pi r_1 dx}_{\text{Teil_B}} \quad (4.8)$$

mit

A: gesamte innere Fläche der Heizdüse

L_1 : x-Koordinate/Position in der Heizdüse nach dem Einlaufsbereich

L_2 : Gesamte Länge der Düse

$r(x)$: Radius der Heizdüse im Einlaufbereich an der Position x

r_1 : Radius der Heizdüse nach dem Einlaufsbereich (konstant)

Die rechte Seite der Gleichung 4.8 setzt sich aus der Summe des erzeugten Widerstands in dem Einlaufsbereich (Teil A) und in dem Konsolidierungsbereich mit einem konstanten Querschnitt (Teil B) zusammen. Im Teil B ist allerdings die Kompaktierungskraft gleich null. Aus Gleichung 4.8 geht hervor: je länger die Düse ist, desto mehr Bedeutung gewinnt der Anteil am Fließwiderstand sowie an den Reibungskräfte.

Die Problematik der thermischen Ausdehnung, die bei Temperaturendifferenzen zwischen Vorheizzone und Heizdüse auftreten kann, wurde bereits in [61] für die Pultrusion von CF/PEEK Profile berücksichtigt. Es stellte sich aber heraus, dass ihr Einfluss vernachlässigt werden kann. Bei normal gefüllter Heizdüse liegt der Anteil an Reibungs- und Kompaktierungskraft relativ niedrig im Vergleich zum Anteil am Fließ-

widerstand. Wird die Düse überfüllt, nimmt die Kompaktierungskraft jedoch an Bedeutung zu [51]. Weiterhin wurde in [61] eine minimale Abzugskraft in Höhe von etwa 680 N zum Beginn des Pultrusionsprozesses von CF/PEEK gemessen. Diese Anfangskraft wurde gar nicht ins Modell einbezogen. Sie wurde auf die Reibungskräfte den CF/PEEK Bändchen untereinander, vor dem und im Einlaufsbereich, zurückgeführt. Ebenso wurde eine anfängliche Kraft von 50N bei der Pultrusion von PBT pulverimprägnierten Glasfasern benötigt [94]. Ein solches Verhalten wurde während Pultrusionsversuche mit GF/PP jedoch nicht beobachtet [20, 51]. Bei der vorliegenden Arbeit liegt die bei der niedrigsten Abzugsgeschwindigkeit von 0.12 m/min gemessene Abzugskraft je nach Düsenlänge und Heizdüsentemperatur zwischen 30 N und 155 N. Mittels einer Extrapolation der auf dem Bild 4.18 dargestellten Kurven konnte die zum Beginn des Prozesses benötigte Kraft ermittelt werden. Außer bei einer Düsenlänge von 120 mm und T_{HD} von 190°C, wo eine minimale Kraft von 20 N benötigt wird, ist keine Kraft zu Beginn des Prozesses erforderlich, weil es, anders als bei Bändchen, quasi keine Reibungskräfte zwischen den Garnen gibt.

Die auf dem Bild 4.18 beobachtete Zunahme der Abzugskraft bei steigender Abzugsgeschwindigkeit und niedriger Temperatur leitet sich direkt aus den Gleichungen 4.5 bis 4.7 ab. Eine zunehmende Abzugsgeschwindigkeit begünstigt eine Zunahme des Drucks sowie möglicherweise eine Zunahme der Viskosität. Ähnlicherweise ist eine geringe Heizdüsentemperatur für eine höhere Viskosität verantwortlich.

Hinsichtlich des Einflusses der Länge der Düse auf die Abzugskraft, bleibt festzuhalten, dass eine Verlängerung der Düse automatisch zu einer größeren inneren Fläche der Düse führt. Gleichung 4.8 zufolge wirkt sich dies auf die gesamte Abzugskraft aus. In dieser Hinsicht ist in der Referenz [61] ein qualitativer Verlauf der Abzugskraft als Funktion der Düsenlänge allerdings ohne weitere experimentelle Verifikationen zu finden, während in [11] eine klare lineare Zunahme des Abzugskraftniveaus mit zunehmender Kavitätsoberfläche gemessen wurde. In ihrer numerischen Modellierung der Abzugskraft berechneten Sala et al. [95] eine leichte Abnahme der Abzugskraft bei Verlängerung der Düsenlänge. Dieses Ergebnis ist allerdings nicht relevant, da der Eingangsbereich sich gleichzeitig mit einer Düsenverlängerung änderte.

Wie im Kapitel 4.1.3 bereits angesprochen, wird bei den drei verwendeten Düsenlängen derselbe Eingangsbereich verwendet. Der Teil A in Gleichung 4.8 bleibt daher in

den drei Fällen ähnlich. Veränderungen der Düsenlänge spiegeln sich lediglich im Teil B, welches aus dem Fließwiderstand und der Reibungswiderstand besteht, wider. Bei der Düse von 45 mm wird der größte Anteil der Gesamtabzugskraft im Eingangsbereich erzeugt. Bei einer Verlängerung der Heizedüse bis zu 95 mm steigern sich der Reibungswiderstand und der Fließwiderstand und infolgedessen die gesamte Abzugskraft (siehe Bild 4.18 für die Heizedüsentemperatur von 220°C). Die Steigerung ist besonders bei höherer Abzugsgeschwindigkeit ausgeprägt, weil die Viskosität des Polymers durch die kürzere Verweilzeit in der Heizedüse steigt. Andererseits verfügt das Material bei niedriger Abzugsgeschwindigkeit über eine ausreichende Zeit zum Erreichen einer niedrigen Viskosität, so dass der Fließwiderstand minimiert wird und daher der Teil B der Gleichung 4.8 niedrig ist.

Weiter geht aus Bild 4.18 hervor, dass die Abzugskraft bei einer Düsenlänge von 95 mm und 120 mm ein ähnliches Niveau hat. Dieses Verhalten weicht von dem erwarteten Ergebnis und von den Experimenten von [11] ab. Mögliche Ursache dafür ist, dass das Material eine längere Verweilzeit in einer verlängerten Heizedüse verbringt. Daraus resultiert eine Abnahme der Viskosität und infolgedessen eine Abnahme des Fließwiderstands. Dies gleicht der Effekt der Zunahme der Fläche in der Gleichung 4.8 aus.

Bei einer Heizedüsentemperatur von 190°C weist die Abzugskraft keine deutliche Abhängigkeit der Düsenlänge auf. Hier lässt sich vermuten, dass der Anteil des Teils B der Gleichung 4.8 an der Gesamtabzugskraft gegenüber dem Teil A sehr gering ist. Wegen der (bedingt durch niedrige Heizedüsentemperatur) hohen Viskosität und dem daraus resultierenden hohen Druck, nimmt die Kompaktierungskraft im Eingangsbereich an Bedeutung zu.

Hieraus lässt sich zusammenfassen, dass die Abzugsgeschwindigkeit einen größeren Einfluss auf die Abzugskraft als die Düsenlänge ausübt. Außerdem wurde das Risiko von steigender Abzugskraft mit zunehmender Düsenlänge überschätzt. Der Einsatz einer längeren Düse ist daher vorstellbar, unter dem Vorbehalt, dass die von der Abzugskraft erzeugte Spannung im Profil die Materialfestigkeit nicht überschreitet. Dies ist besonders bei hoher Geschwindigkeit nötig, zur Gewährleistung einer ausreichenden Imprägnierungszeit und daher einer verbesserten Profilqualität.

4.1.5 Oberflächenanalyse, Maßhaltigkeit

Abhängig von der Anwendung und von seinem künftigen Einsatzbereich sind unterschiedliche Anforderungen hinsichtlich der Oberflächenqualität des Profils erforderlich. Aus diesem Grund erfolgen hier eine Beurteilung der Oberflächenqualität, insbesondere der Rauigkeit, sowie eine Untersuchung der wichtigsten Faktoren, die die Oberflächenqualität beeinflussen.

In erster Linie lässt sich die Oberflächenqualität mit Hilfe einer Sichtprüfung beurteilen. Allgemein verbesserte sich die Oberflächenqualität deutlich durch eine Steigerung der Abzugsgeschwindigkeit. Dies ist am Beispiel von rechteckigen Profilen auf dem Bild 4.19 veranschaulicht. Bei niedriger Geschwindigkeit zeichnet sich die Oberfläche durch eine grobe und raue Struktur mit einzelnen, sichtbaren Kohlenstofffasern aus. Dagegen sind bei steigender Geschwindigkeit kaum noch einzelne Fasern erkennbar, und die Oberfläche ist glatt.

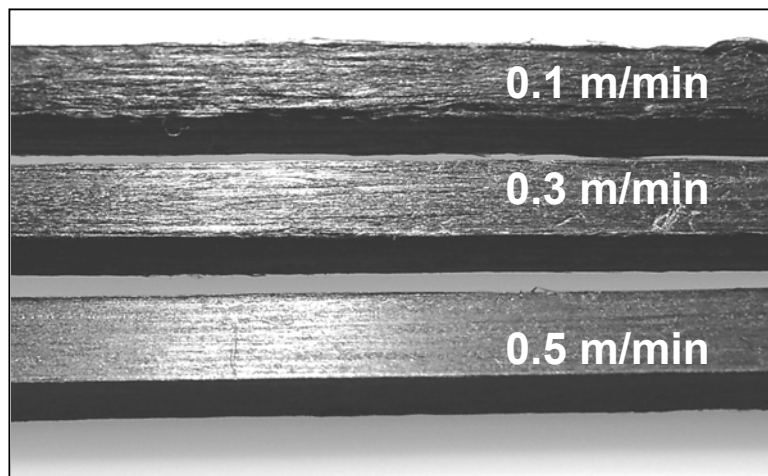


Bild 4.19: Aufnahme von rechteckigen Profilen (bei verschiedenen Geschwindigkeiten pultrudiert)

Ein Maß für die Oberflächenqualität stellt die Rauigkeit dar, die mittels eines Laserprofilometers messbar ist. Eine numerische Quantifizierung der Rauigkeit bietet dabei den Vorteil, dass es für eine künftige komplette Beurteilung der Profilqualität (Verarbeitungsfenstern) einbezogen werden kann. Der Mittenrauwert R_a nach DIN ISO 4768 wurde an runden Profilen aus CF/PA12_50 ermittelt. Aus Bild 4.20 geht hervor,

dass die Rauigkeit mit steigender Pultrusionsgeschwindigkeit vermindert wird. Der Unterschied zwischen langsam und schnell pultrudierten Profilen lässt sich weiterhin anhand von REM-Aufnahmen deutlich erkennen (Bild 4.21). Eine niedrige Heizdüsentemperatur scheint dabei allerdings etwas günstiger zu sein. Weiter wurde kein eindeutiger Einfluss der Vorheiztemperatur beobachtet, die Ergebnisse werden deswegen hier nicht vorgestellt.

Eine mögliche Erklärung hierfür ist folgendes: während des Abziehens des Profils in dem Düsensystem entstehen Scherkräfte/Scherströmung, wenn die Polymerschmelze an der Werkzeugwand haftend strömt. Die Schmelze wird gestreckt; die Scherung der Matrix nimmt bei schnellerem Abziehen zu, was eine glattere Oberfläche verursacht. Dieses Verhalten ist direkt mit dem Fließwiderstand (Gleichung 4.8) und der

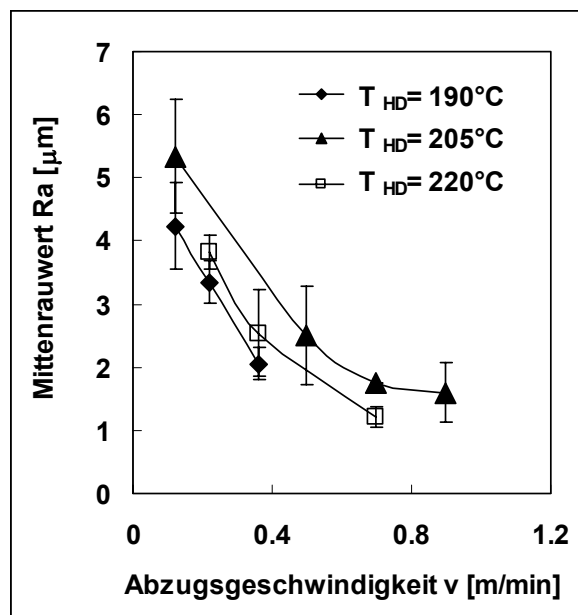


Bild 4.20: Mittenrauwert als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit und der Heizdüsentemperatur, bei runden Profile aus CF/PA12_50, $T_{\text{VH}}=170^\circ\text{C}$

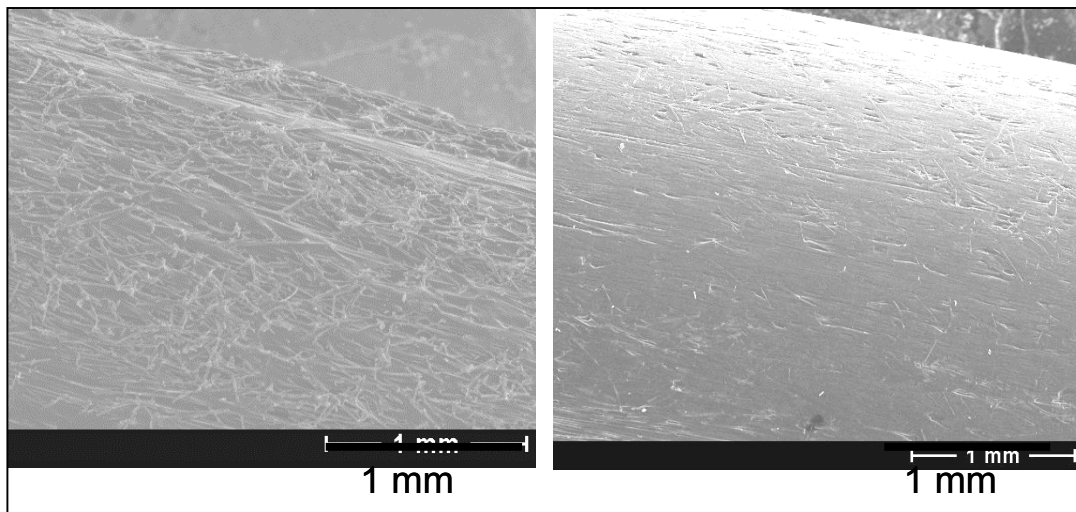


Bild 4.21: REM-Aufnahme von der Oberfläche von runden Stäben aus CF/PA12_50, pultrudiert mit (a) $v=0.12$ m/min und (b) $v=1.2$ m/min

Abzugskraft verbunden. In diesem Sinn wird das Profil bei steigender Geschwindigkeit einer höheren Abzugskraft unterworfen, was eine bessere Orientierung der Kohlenstofffasern begünstigt. Dagegen ist der Spannungszustand im Profil bei langsamer Geschwindigkeit bei viel geringeren Werten. Die Fasern neigen daher zu einer schlechten Orientierung und einer höheren Welligkeit, was auf der Oberfläche zu erkennen ist (Bild 4.21 a). Dieses Verhalten ist besonders bei diskontinuierlichen Fasern ausgeprägt. Ein Vergleich kann mit den im Kapitel 4.2.1 untersuchten Profilen mit kontinuierlichen Fasern später gezogen werden.

In der Regel weisen Profile, pultrudiert mit geringer Geschwindigkeit, nicht nur eine schlechte Oberflächenqualität, sondern auch kleinere Profilabmessungen und daher einen kleineren Profilquerschnitt, verbunden mit unregelmäßiger Querschnittskontur (für runde Profile z.B. keinen perfekten runden Querschnitt), auf. Schwindungseffekte basieren auf mehreren Ursachen. Materialspezifische Einflussgrößen wie unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizient, Faservolumengehalt oder E-Modul sind wegen der Verwendung desselben Ausgangsmaterials hier auszuschließen. Allerdings sind die Abkühlgeschwindigkeit, die Temperaturdifferenz sowie die Abzugskraft entscheidend [11]. Eine hohe Temperaturdifferenz sowie eine hohe Abkühlgeschwindigkeit sorgen für eine hohe Schwindung, dies ist mit der folgenden Gleichung erläutert:

$$\varepsilon_{th} = \alpha_{th} * \Delta T = \alpha_{th} * (T_{Ende} - T_{Anfang}) \quad (4.9)$$

Mit ε_{th} : thermische bedingte Dehnung
 α_{th} : Wärmeausdehnungskoeffizient
 ΔT : Temperaturdifferenz

Nach Gleichung 4.9 ist bei positivem Wärmeausdehnungskoeffizienten eine negative, thermisch bedingte Dehnung während der Abkühlung zu erwarten. Abgesehen von Kohlenstofffasern, die ein negatives α ($\alpha = -0.1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) in der Längsrichtung haben, weisen die in dieser Studie untersuchten Faser- und Matrix-Materialien ein positives α auf. Die höhere Schwindung des Querschnitts bei niedriger Abzugsgeschwindigkeit kann auf eine höhere Abkühlrate zurückzuführen sein. Dieser Punkt wird im Kapitel 4.2.2 näher untersucht. Die Abzugskraft verursacht Spannungen im Profil in Abzugsrichtung (Kraft über Profilquerschnitt), die wiederum für eine negative Dehnung in der Querrichtung verantwortlich sein kann. Die mit steigender Geschwindigkeit beobachtete Zunahme der Abzugskraft sollte einen kleineren Profilquerschnitt und eine höhere Schwindung verursachen. Die umgekehrte Tendenz wurde aber hier beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass der Effekt der Abzugskraft auf die Schwindung durch den Effekt der hohen Temperaturdifferenz und der hohen Abkühlrate überlagert wird.

Unterschiede in der Oberflächenqualität wurden bereits in [88] am Beispiel von GF/PP beobachtet. Es waren Inhomogenitäten und Bereiche mit trockenen Fasern zu sehen. Dies wurde auf die Haftung des Materials mit der warmen Kühldüsenoberfläche zurückgeführt. Da eine konstante Kühldüsentemperatur von circa 25°C bei den Versuchen verwendet wurde, ist eine mögliche Haftung des Materials in der Kühldüse auszuschließen. Zusätzlich ließen die Autoren vermuten, dass die Verbesserung der Rauigkeit und der Glanz mit steigender Abzugsgeschwindigkeit auf kleine Sphärolithen zurückzuführen sein könnten. Es wurde aber keine experimentelle Verifikation geliefert.

4.1.6 Verarbeitungsfenster

Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen ist es möglich ein optimales Verarbeitungsfenster für das Garn zu erstellen. Im ersten Schritt soll ein Kriterium defi-

niert werden. In [43] wurde eine Qualitätskennzahl Q_i eingeführt. Diese beinhaltet die Ergebnisse des Porengehalts, der Scherfestigkeit und des Biegemoduls, die mit Wichtungsfaktoren bewertet wurden. Aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Pultrusionsparameteränderungen kommt hier die Scherfestigkeit ins Spiel. Aber auch der Biegemodul stellt einen wichtigen Kennwert bezüglich späterer Anwendungen dar.

Q_i ergibt sich aus der folgenden Gleichung [43]:

$$Q_i = \frac{1}{f_{X_v} + f_{\tau} + f_{EB}} \left(f_{X_v} (1 - X_v) + f_{\tau} \left(\frac{\tau_i}{\tau_{\max}} \right) + f_{EB} \left(\frac{E_{Bi}}{E_{B\max}} \right) \right) \quad (4.10)$$

mit

Q_i : Qualitätskennzahl

f_{X_v} : Wichtungsfaktor für den Porengehalt

f_{τ} : Wichtungsfaktor für die Scherfestigkeit

f_{EB} : Wichtungsfaktor für den Biegemodul

Die Festlegung der verschiedenen Wichtungsfaktoren wurde in [43] ausführlich beschrieben. Dazu sollen die Messpunkte der Scherfestigkeit und des Biegemoduls als Funktion des Porengehalts schematisch dargestellt werden. Dies ist am Beispiel der Pultrusion von rechteckigen Profilen mit CF/PA12_55 auf Bild 4.22 und Bild 4.23 zu sehen. Die Messpunkte können in einer hystereseeähnlichen Kurve eingehüllt werden. Es sollten mindestens 90% der Messpunkte innerhalb der Kurve liegen. Aus dem Schnittpunkt der hystereseeähnlichen Kurve mit der Ordinate werden die Werte τ_{\max} und $E_{B\max}$ ermittelt. Es ergeben sich die folgenden Werte:

$$\tau_{\max} = 46,7 \text{ MPa}$$

$$E_{B\max} = 66 \text{ GPa}$$

Die größte Breite der Kurven und der entsprechende Porengehaltswert (siehe Bild 4.22 und 4.23) ergeben die Werte zur Berechnung der Wichtungsfaktoren. Hier kann man außerdem feststellen, ob die Scherfestigkeit bzw. der Biegemodul mit dem Porengehalt gut korrelieren. Die Wichtungsfaktoren lauten:

$$f_{\tau} = \frac{2,9\%}{3,4\%} = 0,853 \quad f_{EB} = \frac{2,9\%}{3,8\%} = 0,76$$

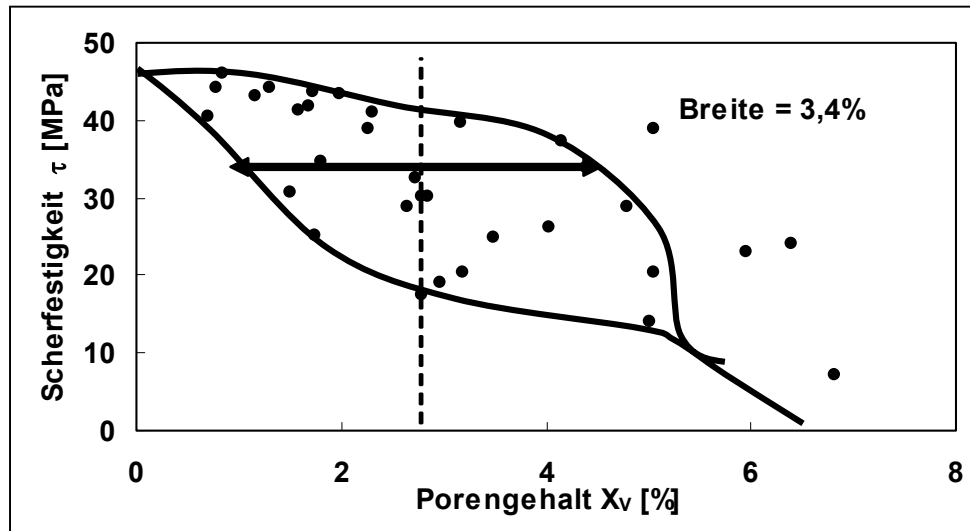


Bild 4.22: Ermittlung des Wichtungsfaktors der Scherfestigkeit für das Garn CF/PA12_55

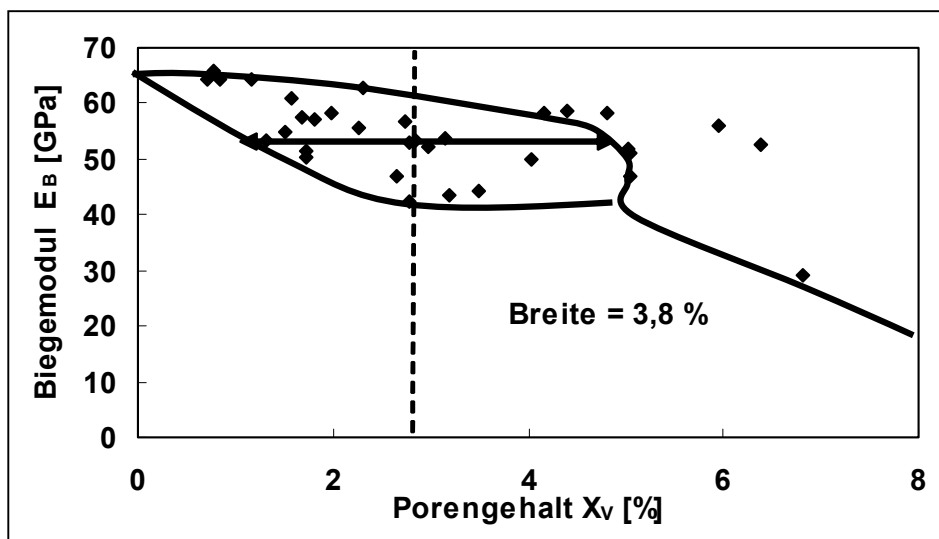


Bild 4.23: Ermittlung des Wichtungsfaktors des Biegemoduls für das Garn CF/PA12_55

Die Scherfestigkeit weist eine bessere Korrelation als der Biegemodul mit dem Porengehalt auf.

Der Wichtungsfaktor für den Porengehalt ergibt sich aus der Subtraktion der 2% von

$$f_{Xv} = 0,98$$

100% [43]:

Die erhaltenen Werte wurden in die Gleichung 4.10 eingesetzt, und für jede Probe erfolgte die Berechnung einer Qualitätskennzahl. Hier gilt eine Qualitätskennzahl von 1 als sehr gut und von 0 als schlecht. Die zwei Kurven auf dem Bild 4.24 zeigen, welche maximale Abzugsgeschwindigkeit bei welcher Heizdüsentemperatur zur Gewährleistung einer Qualitätskennzahl von 0.9 bzw. 0.85 eingesetzt werden kann. Im Bereich unterhalb der Kurve ist die Qualitätskennzahl höher als 0.9 bzw. 0.85. Diese gilt für eine Vorheiztemperatur von 170°C. Bei einer bestimmten Heizdüsentemperatur, z.B. 210°C, wird die maximale Abzugsgeschwindigkeit von 0.42 m/min auf 0.34 m/min bei einer Erhöhung der Qualitätskennzahl von 0.85 auf 0.9 herabgesetzt. Es ist auch eine Art Maximum der Heizdüsentemperatur für die beiden Kurven zu sehen.

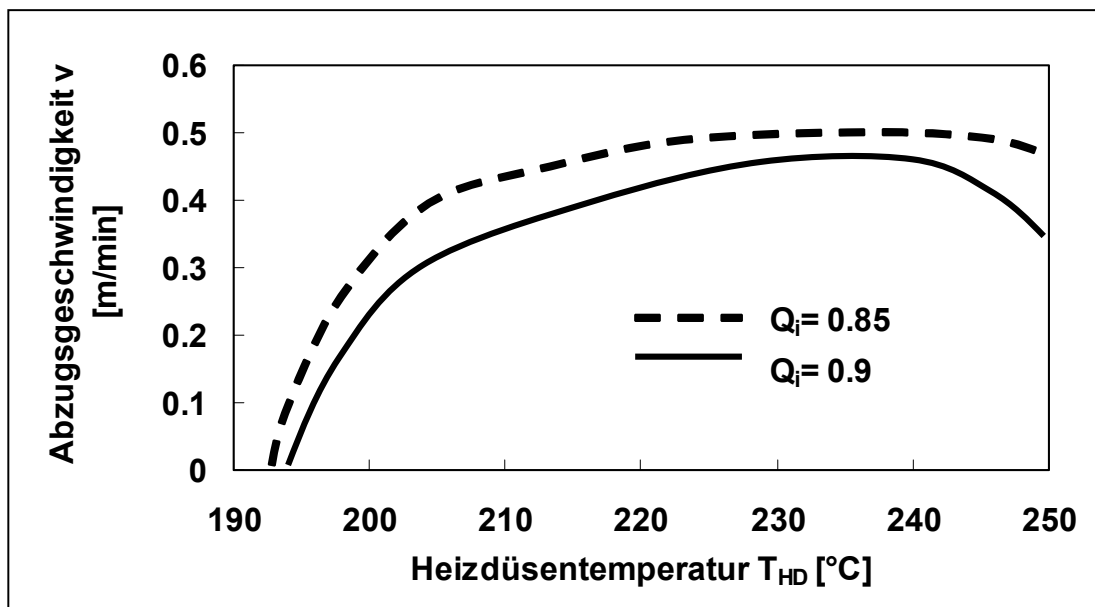


Bild 4.24: Verarbeitungsfenster für CF/PA12_55, $T_{VH}=170^{\circ}\text{C}$

Die hier dargestellte Methode zur Erstellung eines Prozessfensters benötigt Werte der Scherfestigkeit. Dieser Kennwert konnte bei den runden Profilen allerdings nicht

ermittelt werden. Zur Erstellung eines Verarbeitungsfensters zur Pultrusion von runden Profilen aus CF/PA12_50 wird eine Variante zur Gleichung 4.10 vorgestellt. Diese beinhaltet die Ergebnisse des Porengehalts und des Biegemoduls, sowie der Rauigkeit. Der Wichtungsfaktor für den Biegemodul und den Porengehalt wird ähnlich wie früher ermittelt. Es ergibt sich:

$$f_{EB} = \frac{2,4\%}{2,9\%} = 0.83 \quad \text{und} \quad f_{Xv} = 0.98$$

Zur Festlegung der Wichtungsfaktoren für die Oberflächengüte konnte dieselbe Methode nicht angewendet werden, da die Messpunkte der Rauigkeit nicht mit dem Porengehalt korrelieren, sondern fast ausschließlich von der Pultrusionsgeschwindigkeit abhängig sind. Das Problem wurde wie folgt behandelt: In einem ersten Schritt gilt es die Anforderungen an die Oberflächengüte festzulegen. Je nach Anwendung für die Profile sind sie unterschiedlich. Ist eine glatte Oberfläche erforderlich, soll die Oberflächengüte in der Qualitätskennzahl einen großen Einfluss ausüben, und ihre Gewichtung f_o wird entsprechend hoch. Andererseits sind keine besonderen Anforderungen bezüglich der Qualität der Oberfläche für künftige Anwendungen vorgeschrieben, wird die Oberflächengüte entweder gar nicht in das Verarbeitungsfenster einbezogen (was eine Gewichtung f_o von 0 entspricht), oder ihre Gewichtung wird als sehr niedrig angesetzt. Zur Vereinfachung des Problems wurde die Oberflächengüte mittels 3 verschiedene Werte (R^*) beurteilt. Dabei gilt $R^*=0$ für eine schlechte Oberflächengüte ($R_a > 3 \mu\text{m}$), $R^*=0.5$ für eine mittlere Oberflächengüte ($2 \mu\text{m} < R_a < 3 \mu\text{m}$) bzw. $R^*=1$ für eine glatte Oberfläche ($R_a < 2 \mu\text{m}$). Außerdem gilt auch die folgende Regel: bei den mit ähnlicher Geschwindigkeit pultrudierten Profilen ist die Rauigkeit in etwa ähnlich. Die Berechnung der Qualitätszahl erfolgt mittels des folgenden Ansatzes:

$$Q_{i2} = \frac{1}{f_{Xv} + f_{\tau} + f_o} (f_{Xv}(1 - X_v) + f_{EB} \left(\frac{E_{Bi}}{E_{B \max}} \right) + f_o R^*) \quad (4.11)$$

mit

f_o : Wichtungsfaktor für die Oberflächengüte

R^* : dimensionlose Oberflächengüte (0, 0.5 oder 1)

Im Folgenden wird als Beispiel die Qualitätskennzahl für den Fall $f_0=0$, 0.2 bzw. 0.4 berechnet. Diese Werte sollen drei verschiedene Anforderungen an die Oberflächengüte widerspiegeln. Die Bilder 4.25 bis 4.27 zeigen die jeweiligen Verarbeitungsfenster (Abzugsgeschwindigkeit und Heizdüsentemperatur) zur Gewährleistung von Profilen mit einer Qualitätskennzahl von 0.9 bzw. 0.85, bei einer Vorheizdüsentemperatur von 170 °C . Bei $f_0=0$ beruht das Verarbeitungsfenster ausschließlich auf den Ergebnissen des Porengehalts und des Biegemoduls (Bild 4.25). Ihre Form ist ähnlich wie auf dem Bild 4.24. Die Einführung des Wichtungsfaktors für die Oberflächengüte führt zu einer Einengung des Verarbeitungsfensters. $f_0=0.2$ erläutert einen Fall, wo die Oberflächengüte zwar relevant ist, aber nicht die entscheidende Rolle in Q_{i2} spielt (Bild 4.26). Zum Erreichen einer Qualitätskennzahl von 0.9 sollen sich die Abzugsgeschwindigkeit und die Heizdüsentemperatur innerhalb des schraffierten Bereichs befinden. Weiter kann $f_0=0.4$ eingesetzt werden, wenn die Oberflächengüte eine entscheidende Rolle im Vergleich zu anderen Eigenschaften einnimmt. Aus Bild 4.27 geht hervor, dass hier keine Probe eine Qualitätskennzahl von 0.9 erreicht. Zum Erreichen einer Qualitätskennzahl von 0.85 darf eine minimale und maximale Abzugsgeschwindigkeit nicht überschritten werden.

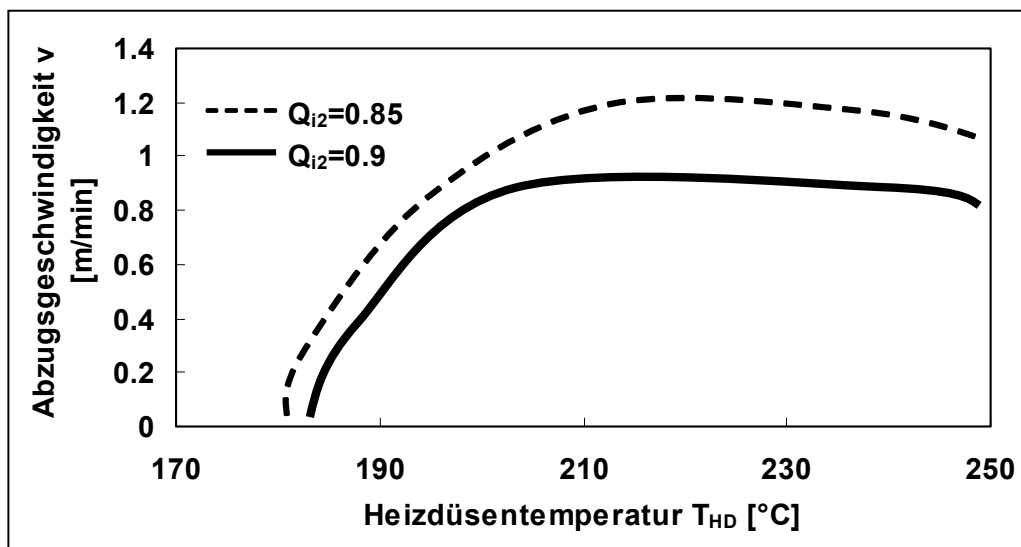


Bild 4.25: Verarbeitungsfenster bei CF/PA12_50, $T_{VH}=170\text{ °C}$, $f_0=0$

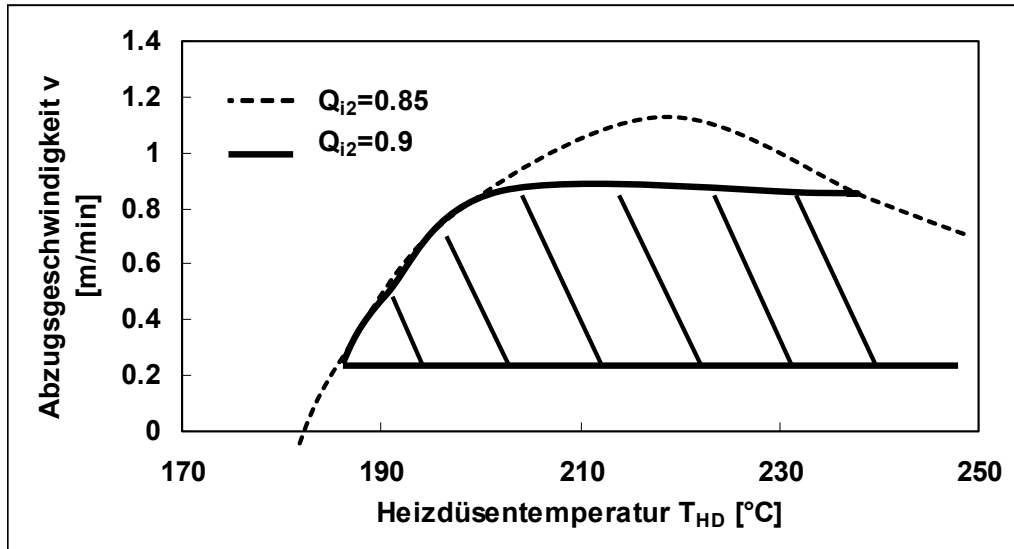


Bild 4.26: Verarbeitungsfenster bei CF/PA12_50, $T_{VH}=170^{\circ}\text{C}$, $f_0=0.2$

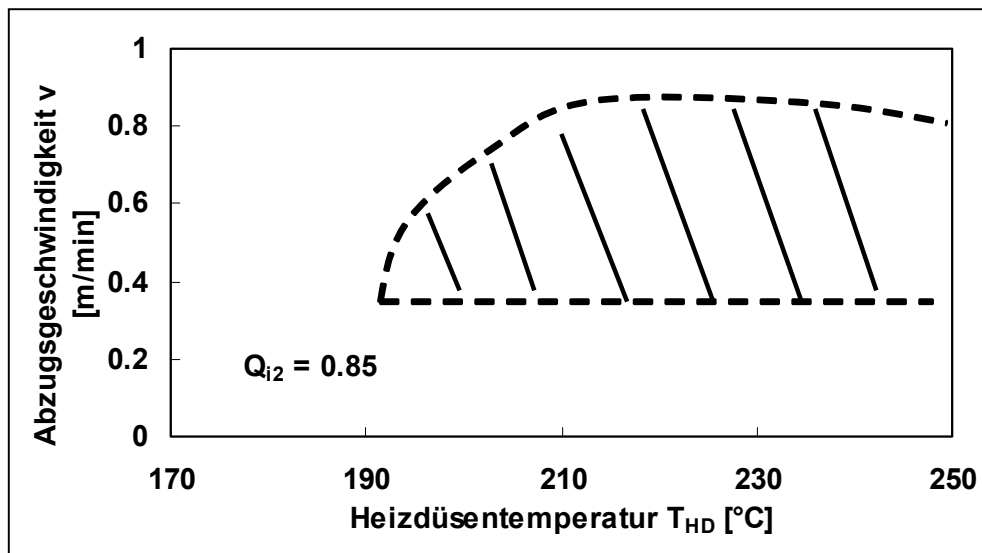


Bild 4.27: Verarbeitungsfenster bei CF/PA12_50, $T_{VH}=170^{\circ}\text{C}$, $f_0=0.4$

4.2 Pultrusion von GF/PP Mischgarn

4.2.1 Einfluss der Temperatur und der Abzugsgeschwindigkeit

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Pultrusion von runden Profilen aus GF/PP_35 bzw. GF/PP_50 vorgestellt. In der Tabelle 4.6 sind der Porengehalt und die Biegeeigenschaften von pultrudierten Profilen zusammengefasst, welche mit unterschiedlichen Abzugsgeschwindigkeiten und Heizdüsentemperaturen hergestellt

wurden. Basierend auf vorherige Untersuchungen [43] wurde die Vorheiztemperatur bei 163°C eingestellt.

Tabelle 4.6: Eigenschaften von runden Profilen aus GF/PP mit den beiden Mischgarntypen

Geschwindigkeit		Porengehalt	Biegefestigkeit	Biegemodul
v	T _{HD}			
[m/min]	[°C]	X _V	σ _B	E _B
		[%]	[MPa]	[GPa]
Profile aus GF/PP_35				
0.08	165	2.5 ±0.7	392.9 ±13.8	26.2 ±0.9
0.08	205	1.8 ±0.4	381.8 ±20.2	26.4 ±1.2
0.08	250	3.5 ±0.3	406.4 ±17.5	27.4 ±1.3
0.19	165	2.9 ±0.5	381 ±1.2	27.5 ±0.6
0.19	190	2.9 ±0.4	388 ±12.8	25.5 ±1.9
0.19	205	2.4 ±0.2	387.9 ±13.9	27.2 ±1.1
0.19	250	3.4 ±1.7	373.4 ±15.8	22.3 ±1.5
0.35	165	4.9 ±3.1	345.9 ±19.6	23 ±0.3
0.35	190	3.1 ±1.0	321.3 ±11.5	20.9 ±1.7
0.35	245	3.6 ±0.4	364 ±22.3	23.4 ±2.2
0.5	205	4.8 ±0.7	351.3 ±29.4	22.3 ±2.9
0.5	225	1.8 ±1	370.6 ±16.9	25.6 ±1.4
0.5	255	4.4 ±0.8	395.5 ±14	23.4 ±3.5
Profile aus GF/PP_50				
0.08	165	4.2 ±0.8	370.7 ±10.2	32.4 ±0.7
0.08	175	2.3 ±0.6	440.9 ±24.4	34.7 ±2.2
0.08	205	2.8 ±0.5	434.9 ±11.6	34.3 ±2.3
0.08	255	4.1 ±0.9	434.9 ±12.2	31.5 ±1.8
0.19	165	4.2 ±1.0	389.6 ±19.6	32.6 ±1.1
0.19	175	2.8 ±0.2	422.5 ±17.9	35.1 ±0.9
0.19	205	3.4 ±0.3	461.6 ±17.6	36.4 ±1.7
0.19	245	5.1 ±1.0	399.7 ±12.6	33.6 ±2.2
0.35	175	2.8 ±0.4	427.6 ±28.7	33.8 ±1.1
0.35	205	3.4 ±0.6	425.3 ±3.2	33.8 ±2.3
0.35	235	3.6 ±0.5	473.9 ±8	34.8 ±1.6

Eine steigende Abzugsgeschwindigkeit führt zu einer leichten Zunahme des Porengehalts, zumindest ab 0.35 m/min. Bei den beiden Mischgarntypen scheint es eine optimale Heizdüsentemperatur zu geben. Bei dem Garn mit 35 Vol.% GF sind Temperaturen im Bereich 190°C bis 220°C und bei dem Garn mit 50 Vol.% GF im Bereich 175°C und 205°C günstig. Dies deutet darauf hin, dass ein Mischgarn mit einem hohen Matrixanteil eine höhere Temperatur erfordert. Wegen der höheren Wärmeleitfähigkeit von Glasfasern gegenüber der Polymerematrix, erfolgt der Wärmetransfer im Garn mit einem höheren Anteil an Glasfasern schneller und effizienter. Ähnlich wie bei CF/PA12 ist eine hohe Heizdüsentemperatur wegen der daraus resultierenden niedrigen Viskosität und dem Rückfließen der Matrix für die Imprägnierungsgüte nicht vorteilhaft. Bei hoher Temperatur ist auch ein thermischer Abbau der Matrix nicht auszuschließen. Dies wird im Kapitel 4.2.3 näher untersucht.

Generell wurde ein Porengehalt unterhalb 1.8 % nicht erreicht. Während der Pultrusionsexperimente mit GF/PP_35 und GF/PP_50 wurde eine maximale Bündelanzahl von 16 bzw. 22 verwendet, wobei die Düse leicht überfüllt wurde. Versuche mit einer höheren Anzahl an Bündeln scheiterten, weil die Düse zu überfüllt war, so dass Matrix und teilweise Glasfasern dazu neigten, sich am Eingang der Düse zu stauen. Außerdem liegt der Porengehalt bei dem höchsten Fasergehalt leicht höher. Dies kann auf die Problematik der Faserbenetzung mit der thermoplastischen Matrix zurückzuführen sein, welche bei höherem Fasergehalt mehr an Bedeutung gewinnt. Die Abzugsgeschwindigkeit konnte nicht über 0.5 m/min bzw. über 0.35 m/min erhöht werden. Eine niedrigere Matrixviskosität konnte nicht mehr erreicht werden und der Druck im Eingangsbereich war so hoch, dass sich Matrix und teilweise Glasfasern am Eingang der Düse bildeten, was zum Prozessabbruch führte.

Zunächst lässt sich deutlich erkennen, dass die Biegeeigenschaften von den Profilen mit einem höheren Glasfasergehalt höher liegen. Dies ist besonders deutlich für den Biegemodul, der, wie bereits erwähnt, stark faserdominiert ist. Profile aus GF/PP_50 weisen einen ca. 30% höheren Modul im Vergleich zu Profilen aus GF/PP_35 auf. Außerdem reagiert der Biegemodul von den Profilen mit einem hohen Faseranteil, also aus GF/PP_50, nicht so empfindlich auf die mögliche Variation der Imprägnierungsgüte. Der Biegemodul erfährt keine großen Schwankungen in den untersuchten Bereich mit Werten zwischen 32 und 36 GPa. Dagegen scheint der Biegemodul von

den Profilen aus GF/PP_35 leicht empfindlicher auf Porengehaltsschwankungen zu reagieren. Die Biegefestigkeit nimmt leicht mit dem Glasfasergehalt zu und scheint von dem Porengehalt abzuhängen. Es lässt sich kein deutlicher Einfluss der Geschwindigkeit und der Heizdüsentemperatur erkennen.

Die hier erhaltenen Biegeeigenschaften korrelieren gut mit den Werten von Carlsson et al. [88] an rechteckigen Profilen aus GF/PP, hergestellt aus schmelzimpregnierten GF/PP Bändchen mit einem Faservolumengehalt von 35%. Es wurden maximale Werten von 485 MPa und 23 GPa, für die Biegefestigkeit bzw. den Biegemodul gemessen. Ferner wurden in [43] eine Biegefestigkeit zwischen 300 MPa und 350 MPa und ein Biegemodul zwischen 20 GPa und 25 GPa an rechteckigen Profilen aus GF/PP Mischgarn 35 und 50 Vol.% gemessen. Der Unterschied zu unseren Werten kann sowohl auf die unterschiedlichen Geometrien als auch auf die unterschiedlichen Prüfmethode zurückzuführen sein. Weiter ist ein Vergleich der Biegeeigenschaften von den Profilen aus GF/PP_50 und CF/PA12_50 möglich. Im ersten Fall liegen die maximalen Werte des Biegemoduls und der Festigkeit bei 36 GPa bzw. 474 MPa und im zweiten Fall bei 76 GPa und 566 MPa. Die Gegenwart von Kohlenstofffasern, auch im diskontinuierlichen Zustand, verleiht dem Verbund eine eindeutige höhere Steifigkeit und Festigkeit.

Die Scherfestigkeit von Profilen aus GF/PP_35 bzw. GF/PP_50 ist auf dem Bild 4.28 zu sehen. Während der Scherprüfung trat aber bei vielen Proben ein Druckversagen oder eine plastische Verformung auf. Da einige Proben wie vorgeschrieben im Schermodus versagten, wurden die Ergebnisse ausgewertet. Trotz der geringen Anzahl von brauchbaren Werten, lässt sich eine deutliche Tendenz erkennen. Bei den beiden Materialien nimmt die Scherfestigkeit mit steigender Geschwindigkeit ab. Außerdem ist bei jeder Geschwindigkeit ein Maximum bei den höchsten Heizdüsentemperaturen zu beobachten. Ein Vergleich zwischen den Bildern a) und b) zeigt, dass unter den selben Herstellungsbedingungen die Scherfestigkeit von den Proben aus GF/PP_50 ca. 15% niedriger liegt im Vergleich zu Proben aus GF/PP mit 35 Vol.% GF. Die Scherfestigkeit wird zum großen Teil von der Matrix und der Grenzschicht bestimmt. Sie sollte eher unabhängig vom Faservolumengehalt sein und gleich für die beiden Materialvariationen sein. An dieser Stelle sei aber die Problema-

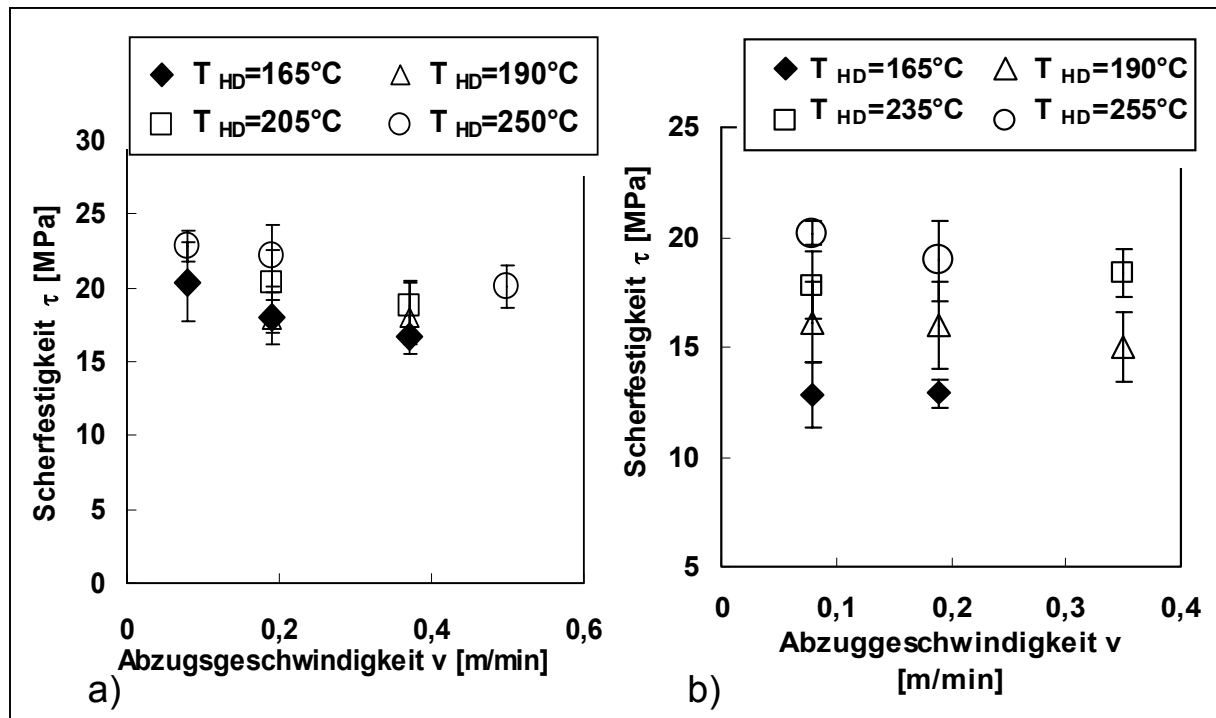


Bild 4.28: Scherfestigkeit als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit von Profilen aus a) GF/PP_35 und b) GF/PP_50

tik der Matrix-Faser-Haftung zu betrachten, wobei generell eine schlechte Faser-Matrix-Haftung ungünstig auf die Eigenschaften wirkt. Mit zunehmendem Faservolumenanteil im Profil nimmt die Wahrscheinlichkeit einer unzureichenden Matrix-Faser-Haftung zu, was sich wiederum auf die Scherfestigkeit widerspiegelt. In diesem Zusammenhang ist die Faser-Matrix-Haftung bei einer hohen Heizdüsentemperatur vermutlich verbessert. Es bleibt festzuhalten, dass die Scherfestigkeit, wie im Kapitel 4.1.1, ziemlich empfindlich auf Prozessparametervariationen reagiert.

Wie im Kapitel 4.1.5 bereits beobachtet, weisen die mit geringerer Geschwindigkeit pultrudierten Profile Oberflächendefekten mit sichtbaren Einzelfasern und Riefen in Längsrichtung auf, während eine glatte Oberfläche bei steigender Geschwindigkeit vorhanden ist (Bild 4.29). Die auf dem rechten Bild erkennbaren so genannten Scherlinien (Pfeil) liefern einen deutlichen Hinweis dafür, dass die bei steigender Geschwindigkeit beobachtete glatte Oberfläche auf steigende Scherung zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu den Profilen aus CF/PA12 (Bild 4.21 a)), bei denen die Einzelfasern an der Oberfläche, aufgrund unreichender Spannung bei geringer v , deutlich wirt liegen, ist die Oberfläche von Profilen mit endlosen Fasern vergleichsweise besser (Bild 4.29 a)).

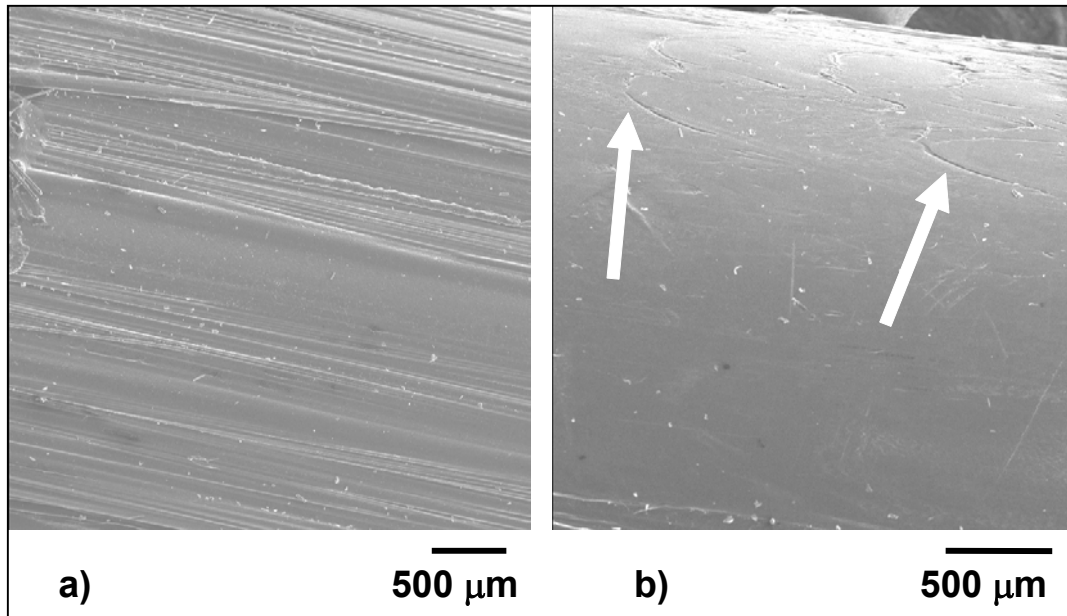


Bild 4.29: REM Aufnahme von Profiloberfläche aus GF/PP_35, pultrudiert bei $v=0.08$ m/min (a) und $v=0.5$ m/min (b)

4.2.2 Einfluss der Kühldüsentemperatur bzw. Untersuchung des Abkühlungsprozesses

Bei der Verarbeitung von Thermoplasten stellt die Abkühlung bzw. die Abkühlrate einen entscheidenden Parameter dar.

Kerbiriou [48] untersuchte den Einfluss der Kühldüse hinsichtlich des Konsolidierungsdrucks. Dabei zeigten die bei geschlossener Düse hergestellten Pultrudate ausnahmslos verbesserte Eigenschaften (niedrige Rauigkeit, höhere Scherfestigkeit) gegenüber den bei geöffneter Düse hergestellten Profilen. Der Konsolidierungsdruck wirkte sich somit positiv auf die Pultrudateigenschaften aus. Aström et al. [89] fanden, dass die Zunahme der Abkühlrate während der Pultrusion von CF/PEEK verantwortlich für die Abnahme der Biegefestigkeit wäre. Eine Ermittlung des Kristallinitätsgrads wurde allerdings nicht durchgeführt. Untersuchungen an GF/PP-Verbunden in [96] zeigten, dass eine schnelle Abkühlrate einen geringen Kristallinitätsgrad sowie kleine Sphärolithengröße verursachte, was aber zur Verbesserung der interlaminaeren Bruchfestigkeit G_{IC} des Verbunds führte. Entgegengesetzt wurde eine Abnah-

me von G_{IC} bei langsamer Abkühlrate gemessen, bedingt durch isotherme Kristallisation und Porenentstehung.

Im Gegensatz zu anderen Verarbeitungsprozessen liegen bei der Pultrusion hohe Abkühlraten vor. Ziel der vorliegenden Untersuchung ist, den Abkühlprozess während der Pultrusion zu untersuchen und seinen Einfluss auf die Materialeigenschaften zu bestimmen.

Die exakte Aufnahme der Abkühlrate in den Profilen während des Prozesses ist praktisch nicht realisierbar. Jedoch lässt sich die Temperatur mit Hilfe von Thermoelementen, die in die Profile eingeführt wurden, erfassen. Dies erlaubt anschließend eine relativ gute Abschätzung der Abkühlrate. Im Bild 4.30 ist das gemessene Temperaturprofil im Material als Funktion der Zeit dargestellt. Die entsprechende Position in den verschiedenen Anlagenzonen ist direkt auf dem Diagramm angegeben. Es ist hier anzumerken, dass die Position des Thermoelements im Faserbündel nicht bekannt war bzw. während des Prozesses variieren konnte. Die hier aufgenommene Temperatur entspricht daher nicht der genauen Temperatur in der Mitte des Faserstranges, sondern gibt eine gute Annäherung wieder. Es ist weiterhin festzustellen, dass es sich besonders bei hoher Abkühlrate ein Temperaturgradient über dem Querschnitt bildet, dies wird im Kapitel 5.2 aufgezeigt.

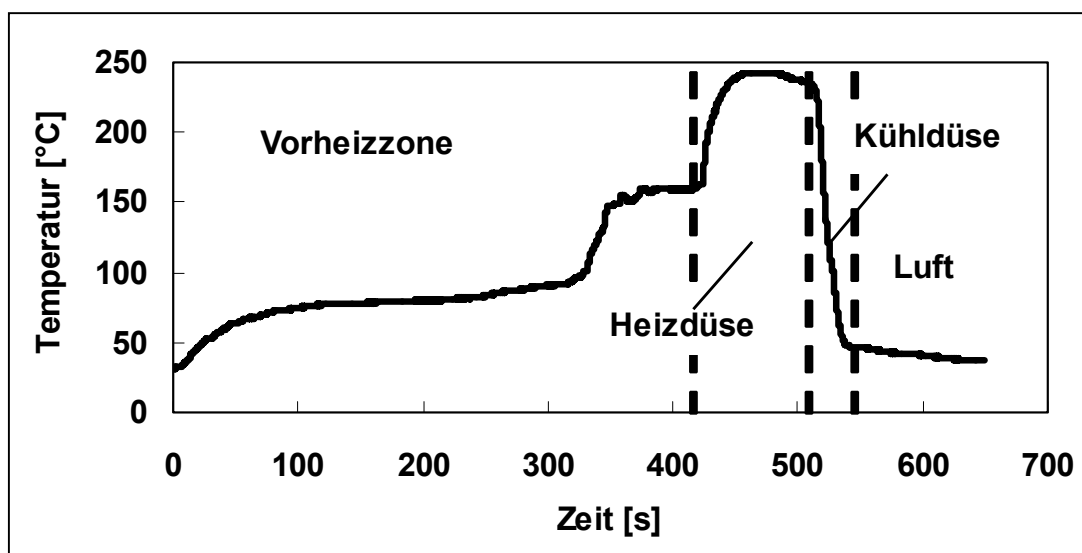


Bild 4.30: Temperatur in dem GF/PP Garn während Pultrusionsversuchen mit $v=0.08$ m/min, $T_{VH}=163^{\circ}\text{C}$, $T_{HD}=245^{\circ}\text{C}$ und $T_{KD}=25^{\circ}\text{C}$

Zunächst wurde der Einfluss der Kühldüsentemperatur auf den Abkühlprozess untersucht. Dabei wurden die Kühldüsentemperaturen, 25°C, 65°C bzw. 85°C bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 0.08 m/min und zwei verschiedenen Heizdüsentemperaturen angewendet. Aufgrund des hier verwendeten Wasserkühlungssystems konnte keine höhere Kühldüsentemperatur erreicht werden. Ein Beispiel der Temperatur und der entsprechenden berechneten Abkühlrate ist auf dem Bild 4.31 dargestellt. In erster Linie lässt sich erkennen, dass die Abkühlrate insbesondere beim Eingang in die Kühldüse mit Werten bis zu 18 °C/s (entspricht 1080 °C/min) extrem hoch liegt. Beim weiteren Verlauf in der Kühldüse sind Abkühlraten in der Größenordnung 2-4°C/s (ca. 120-240°C/min) vorhanden. Die anschließende Abkühlung an der Luft erfolgt langsamer. In erster Linie kann man daraus schließen, dass hohe Kühldüsentemperaturen vergleichsweise für langsamere Abkühlrate sorgen. Je höher die Kühldüsentemperatur liegt, desto geringer ist der Grad der Abkühlung beim Verlassen der Kühldüse. Beim Durchführen derselben Experimente unter Verwendung einer Heizdüsentemperatur von 245°C statt 190°C, konnte festgestellt werden, dass die Abkühlung bis zur Raumtemperatur etwa langsamer erfolgt.

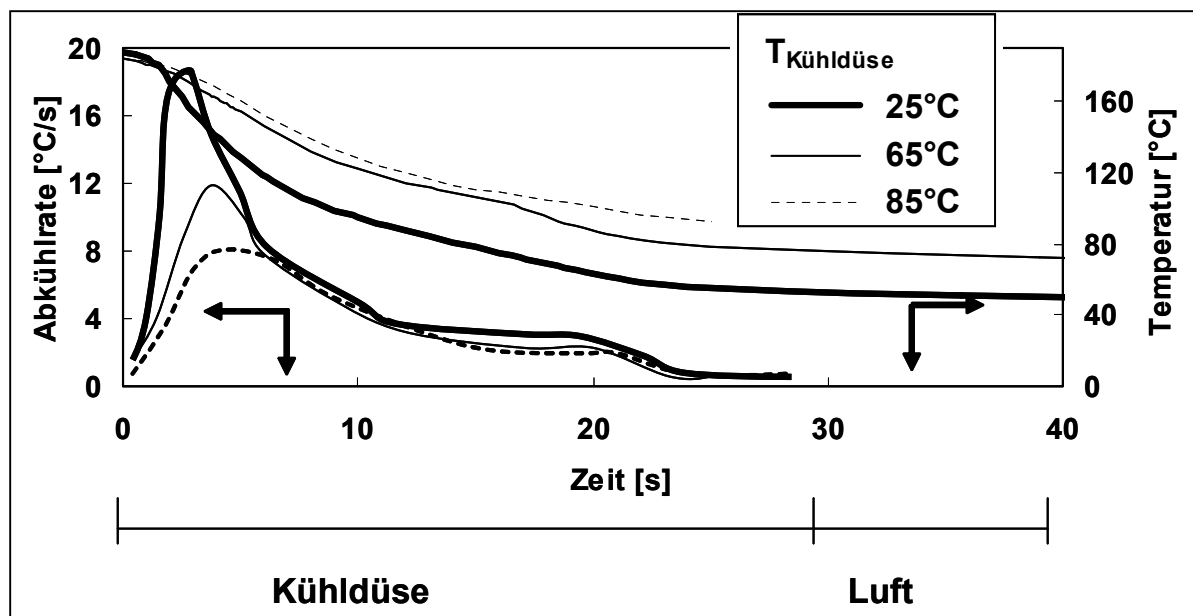


Bild 4.31: Experimentelle bestimmte Abkühlrate und Temperatur im Profil, in der Kühldüse und nach der Kühldüse als Funktion der Kühldüsentemperatur T_{KD} mit $v=0.08$ m/min und $T_{HD}=190^{\circ}\text{C}$ (GF/PP_50)

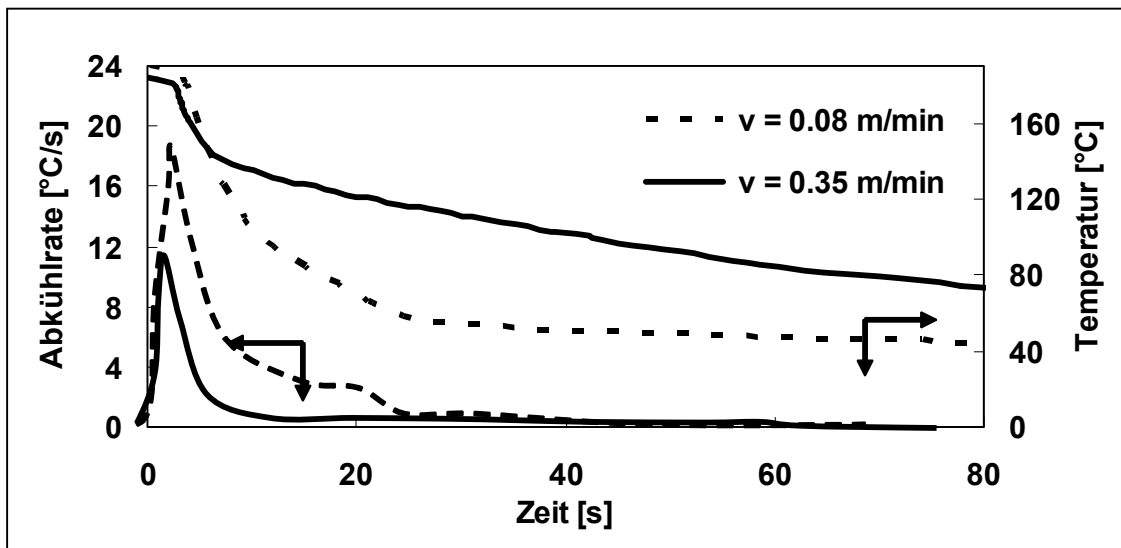


Bild 4.32: Experimentelle bestimmte Abkühlrate und Temperatur des Pultrudats in der Kühldüse und nach der Kühldüse als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit v mit $T_{HD}=190^{\circ}\text{C}$ und $T_{KD}=25^{\circ}\text{C}$ (GF/PP_50)

Der Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit auf das Abkühlungsprofil ist auf dem Bild 4.32 zu sehen. Die Kühldüsentemperatur betrug hier 25°C und $T_{HD}=190^{\circ}\text{C}$. Bei der langsamen Abzugsgeschwindigkeit (0.08 m/min) ist das Profil beim Verlassen der Kühldüse nach 30 Sekunden fast komplett abgekühlt. Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 0.35 m/min ist zunächst eine schnelle Abkühlung in der Kühldüse nach 7 Sekunden bis 120°C vorhanden und anschließend ist die Abkühlung bis zur Raumtemperatur viel langsamer. Mit anderen Worten bewirkt eine langsame Abzugsgeschwindigkeit eine längere Verweilzeit in der Kühldüse, was einen höheren Abkühlungsgrad zur Folge hat. Demgegenüber sollte bei einer hohen Abzugsgeschwindigkeit der Abkühlungsgrad geringer ausfallen. Beim Verlassen der Kühldüse wird praktisch nur der äußere Bereich des Profils konsolidiert, während die Mitte des Profils noch warm ist. Die Abkühlung erfolgt weiter mittels natürlicher Luftkonvektion und verläuft konsequent langsamer.

In der Tabelle 4.7 sind der Kristallinitätsgrad und die Materialeigenschaften von den Profilen in Abhängigkeit unterschiedlicher Kühldüsentemperaturen zusammengefasst. In erster Linie lässt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den Kristallinitätsgraden erkennen. Die Werte liegen bei 39% für $T_{HD}=190^{\circ}\text{C}$ und bei 37% für $T_{HD}=245^{\circ}\text{C}$. Dieser leichte Unterschied der Kristallinität ist eventuell auf einen leich-

Tabelle 4.7: Eigenschaften von Profilen aus GF/PP_50, $v=0.08$ m/min, $T_{HD}=190^{\circ}\text{C}$

T_{KD}		$T_{HD} = 190^{\circ}\text{C}$			$T_{HD} = 245^{\circ}\text{C}$		
		25°C	65°C	85°C	25°C	65°C	85°C
Porengehalt X_V	[%]	2.6	3	4.1	3.6	4.1	4.9
Biegefestigkeit σ_B	[MPa]	443.6 \pm 12.0	411.4 \pm 18.6	393.2 \pm 5.5	432.8 \pm 22.5	430.5 \pm 22.5	406.7 \pm 28.0
Biegemodul E_B	[GPa]	35.1 \pm 1.2	32.3 \pm 1.4	33.5 \pm 0.9	34.5 \pm 1.5	34.6 \pm 1.3	35.9 \pm 1.6
Kristallinitätsgrad χ	[%]	39	39	40	38	37	37

ten Abbau der Matrix zurückzuführen. Nähere Angaben über den Einfluss der Abkühlung auf die Kristallisation werden im Kapitel 5.1 gegeben. Es ist ein leichter Anstieg der Porosität sowie eine leichte Abnahme der Biegefestigkeit mit zunehmender T_{KD} zu beobachten. Diese kann aber nicht auf die Kristallinitätsänderung zurückzuführen sein. Wie bereits erwähnt, sorgt eine höhere T_{KD} für einen geringen Abkühlungsgrad im Vergleich zu niedriger T_{KD} . Ein großer Teil der Abkühlung findet außerhalb der Kühldüse, an der Luft, in Abwesenheit von Druck (siehe Bild 4.31) statt. Dies begünstigt ohne Zweifel Porenentstehung. Ein ähnliches Verhalten tritt bei einer zunehmenden Abzugsgeschwindigkeit auf. Bis jetzt wurde die Verschlechterung der Eigenschaften und der Imprägnierungsqualität bei zunehmender Geschwindigkeit nur auf die kürzere Verweilzeit des Polymers in der Heizdüse und auf die höhere Viskosität zurückgeführt. Nun ist deutlich, dass die Abnahme der Eigenschaften bei zunehmender Geschwindigkeit auch auf die Abkühlbedingungen zurückzuführen ist.

An dieser Stelle soll eine weitere Anmerkung bezüglich der Oberflächenqualität gemacht werden. In [48] wurde festgestellt, dass der bei der Abkühlung aufgebrachte Konsolidierungsdruck zur Verbesserung der Oberflächenrauigkeit führte. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen. Trotz einer schnellen Abkühlung in der Kühldüse, unter Wirkung von Druck, war eine schlechte Oberfläche bei geringer Geschwindigkeit vorhanden. Dagegen wurde eine glatte Oberfläche bei steigender Geschwindigkeit und der daraus resultierenden langsamen Abkühlung außerhalb der Kühldüse, ohne Druck, beobachtet. Die höhere Abkühlrate und höhere Temperaturdifferenz bei langsamen pultrudierten Profilen sind für die im Kapitel 4.1.5 beobachtete höhere Schwindung des Profilquerschnitts verantwortlich.

Hier wurde gezeigt, dass die Abkühlrate zum Einen von der Kühldüsentemperatur und zum Anderen von der Abzugsgeschwindigkeit abhängt, wobei eine hohe Kühldüsentemperatur und/oder zunehmende Abzugsgeschwindigkeit zu einer langsameren Abkühlung des Profils bis zur Raumtemperatur, an der Luft, führen. Dies wirkt sich allgemein negativ auf die Endporosität und Biegeeigenschaften des Profils aus. Es sollte daher möglichst eine Abkühlung unter Druck stattfinden. Außerdem sollte eine niedrige Abkühlrate zur Vermeidung von Schwindungseffekten bevorzugt werden.

4.2.3 Untersuchung des thermischen Abbaus

Der Einfluss der Heizdüsentemperatur auf die Pultrudat-Qualität wurde bereits oben dargestellt. Dabei wurde gezeigt, dass hinsichtlich des Porengehalts und der mechanischen Eigenschaften ein optimaler Temperaturbereich existiert, welcher vom Mischgarn-Typ und von der Geschwindigkeit abhängt. Über diesem optimalen Bereich nehmen die Eigenschaften wieder ab. Die Scherfestigkeit wies die maximalen Werte bei den höchsten T_{HD} auf.

Unter hohen Verarbeitungstemperaturen, wie hier T_{HD} über 230°C , in der Gegenwart von Sauerstoff, ergibt sich die Problematik des thermisch-oxidativen Abbaus der Polymermatrix. Die daraus resultierende Oxidation führt zur Kettenspaltung, was die Grundeigenschaften des Materials wesentlich verändert. Die thermisch-oxidativen Abbaumechanismen bei Polypropylen sind komplex [97] und werden im Rahmen dieser Arbeit nicht erläutert.

In erster Linie stellt die Thermogravimetrie eine einfache Prüfmethode zur Bestimmung der thermischen Grenzen eines Materials dar. Isotherme TGA wurde an dem GF/PP Garn in Luftatmosphäre bei Temperaturen, den experimentellen Heizdüsentemperaturen ähnlich, durchgeführt. Der Gewichtverlust wurde kontinuierlich als Funktion der Zeit aufgenommen. Dabei wurde die benötigte Zeit bis zu einem Polypropylenverlust von 2% bestimmt. Das Ergebnis ist im Bild 4.33 dargestellt. Zusätzlich ist die minimale Abzugsgeschwindigkeit angegeben (Abbau kleiner als 2%). Bei einer Temperatur von 250°C verliert das Polypropylen 2% an Gewicht nach einer Verweilzeit von ca. 7 min in der Heizdüse. Dies setzt eine Abzugsgeschwindigkeit

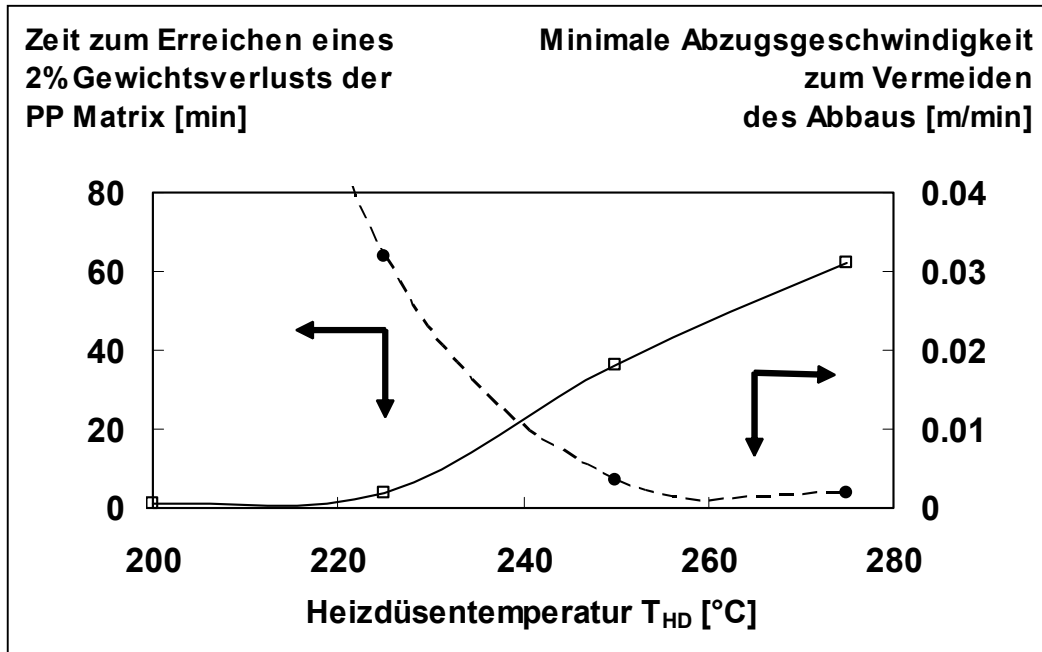


Bild 4.33: Ergebnis der TGA Analyse an dem GF/PP Garn

von oder unterhalb 0.018 m/min voraus. In der vorliegenden Studie blieb die Geschwindigkeit stets oberhalb dieser Grenze. Daher kann man davon ausgehen, dass die mittels TGA ermittelte thermische Grenze des Abbaus des Polypropylens während den Pultrusionsversuchen nicht erreicht wurde. Allerdings beruht die TGA Analyse lediglich auf Gewichtsänderung. Die thermische Degradation durch Kettenspaltung ist nicht durch eine Abnahme des Gesamtgewichts der Probe zu erkennen. Daher kann die Thermostabilität der Polymermatrix, im Falle von Kettenspaltung, nur unzureichend über thermogravimetrische Methode untersucht werden [86].

Die Bestimmung möglicher Veränderungen der molekularen Struktur erfolgte mittels einer Gel Permeation Chromatographie (GPC) Analyse. Dabei wurde die Molmassenverteilung (MMV), mit den Größen Zahlenmittel (M_n) und Gewichtmittel (M_w) definiert, bestimmt. Untersuchungen wurden zum Einen an dem unverarbeiteten Mischgarn und zum Anderen an 2 Profilen durchgeführt. Probe 1 wurde bei $T_{HD}=165^\circ\text{C}$ und $v=0.08$ m/min während Probe 2 unter extremen Bedingungen, mit $T_{HD}=250^\circ\text{C}$ und mit einer langsamen Geschwindigkeit von $v=0.08$ m/min hergestellt wurde.

Tabelle 4.8 zeigt die Auswertung der GPC-Messungen. Die Verarbeitung des Garns im Profil führt zu einer Verschiebung der MMV und einer engen Verteilung der Molmasse (niedrige Polydispersität). Die kontinuierliche Reduzierung des Gewichtsmittels der MMV bei 165°C und weiter bei 250°C gegenüber unverarbeitetem Garn deu-

tet auf einen leichten Abbau der Matrix hin. Es ist jedoch kein großer Unterschied zwischen der Probe 1 und der Probe 2 zu sehen. Im Allgemeinen bleibt festzuhalten, dass die Verarbeitung des Garns mit der Pultrusion selbst, weniger als das Temperaturniveau, der Hauptgrund für eine Änderung der MMV ist. Der bedingt durch hohe Verarbeitungstemperatur (bis 250°C) befürchtete Matrixabbau wurde überschätzt.

Tabelle 4.8: Auswertung der GPC Analyse

	T_{HD} [°C]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	$Q = M_w/M_n$ [1]
Garn GF/PP		66 730	151 400	2,27
Probe 1	165	73 650	142 800	1,94
Probe 2	250	69 250	139 200	2,01

4.3 Pultrusion von Polypropylen pulverimprägnierten Glasfasern (Towpregs)

Im nächsten Kapitel werden die Ergebnisse der Pultrusion von runden Profilen aus dem GF/PP Towpregs vorgestellt. Neben der Variation der üblichen Parameter Temperatur und Geschwindigkeit wurde auch die Bündelanzahl zwischen 9 und 11 variiert. Die Ergebnisse des Biegeversuchs, des Porengehalts und des Endfasergehalts sind in der Tabelle 4.9 zusammengefasst. Der Fasergewichtsgehalt wurde mittels einer Veraschung bestimmt. Der Faservolumengehalt wurde mittels der experimentell gemessenen Dichte (siehe Kapitel 3.4.3.1) bestimmt.

In erster Linie zielten die Versuche auf eine ausreichende Imprägnierungsqualität der Profile hin. Trotz niedriger Abzugsgeschwindigkeit und verschiedenen Temperaturkombinationen wurde im Rahmen dieser Studie kein Porengehalt unterhalb 5% erreicht. Im Allgemeinen lässt sich eine „bessere“ Imprägnierung unter Verwendung von 11 Bündeln (Probe 10 bis 13) als unter Verwendung von 9 oder 10 Bündel beobachten. Dies ist auf den höheren Druck im Eingangsbereich und somit auf eine hohe Überfüllung der Düse zurückzuführen. Die Verwendung von 12 oder mehr Bündeln war hier nicht möglich. Der Einfluss der Temperatur ist wie folgt: es scheint eine optimale Temperatur oder ein Temperaturbereich für jede Bündelanzahl und jede

Tabelle 4.9: Eigenschaften von runden Profilen aus Polypropylen pulverimprägnierten Glasfasern (Towpregs)

Probe Nr.	Bündel Anzahl	T _{VH} [°C]	T _{HD} [°C]	v [m/min]	X _V [%]	E _B [GPa]	σ _B [MPa]	Faser-gewichts-anteil [%]	Faser-volumen-anteil [%]
1	9	180	220	0.1	10.9	17.5 ±1.3	136.8 ±14.3	74.9	45.7
2	10	160	210	0.06	7.7	24.7 ±1.2	182.2 ±15.7	76.3	49.5
3	10	160	220	0.06	9.0	21.6 ±1.2	163.7 ±4.5	77.9	50.4
4	10	160	210	0.1	8.4	18.2 ±1.8	128.0 ±10.8	78.3	51.4
5	10	160	220	0.1	6.4	23.7 ±0.7	173.9 ±8.8	75.7	49.1
6	10	180	220	0.1	8.3	23.3 ±0.8	172.8 ±18.6	76.4	48.9
7	10	160	230	0.1	6.1	26.5 ±1.5	203.4 ±9.8	75.4	48.8
8	10	160	240	0.1	8.3	21.5 ±2.7	161.1 ±15.0	76.7	49.3
9	10	160	220-240	0.1	7.0	23.1 ±1.2	175.7 ±8.1	76.3	48.8
10	11	160	220	0.1	5.2	28.7 ±1.4	201.3 ±14.8	77.5	52.1
11	11	180	220	0.1	6.0	25.1 ±0.8	161.5 ±14.2	79.0	53.4
12	11	160	240	0.1	6.5	27.8 ±1.5	193.3 ±10.9	79.5	54.4
13	11	160	220	0.21	6.3	27.3 ±3.4	173.3 ±14.8	78.2	52.3

vorgegebene Geschwindigkeit zu geben, bei denen die Imprägnierung ein Maximum erreicht (siehe Probe 2, 7 oder 10). Unterhalb dieser Temperatur war die Matrixviskosität noch zu hoch, so dass die Imprägnierung sehr schwierig war. Zusätzlich floss die hoch viskose Matrix wegen des drastischen Abstiegs des Drucks im Eingangsbereich zurück, was auch Faserschädigung und Faserstau verursachte (Probe 4, 5 und 7). Im schlimmsten Fall wurde der Prozess angehalten (z.B. bei der Probe 2 mit einer Heißdüsentemperatur von 210°C, hier wurde die untere Grenze bereits erreicht). Ähnlicherweise wirken sich hohe Heißdüsentemperatur sowie Vorheiztemperatur sehr ungünstig aus. Dies lässt sich durch einen Vergleich zwischen den Proben 2 und 3, den Proben 5 und 6, den Proben 7 und 8 oder den Proben 10 und 12 erkennen. Es ließ sich während der Versuche beobachten, dass die Matrix unter hoher Temperatur bereits beim Eingang in der Heißdüse eine niedrige Viskosität erreichte. Diese niedrigviskose Matrix neigte derart aus der Düse zurückzufließen, so dass sich teilweise ein großer Matrixklumpen bildete. Dieser Matrixverlust erklärt den hohen

Porengehalt. Außerdem ist der Matrixverlust mit 11 Bündeln (wegen des vergleichsweise höheren Fasergehalts) nicht so gravierend, was auch den niedrigen Porengehalt erklärt.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass sich die bei der Pultrusion eines pulverimprägnierten Bündels auftretenden Imprägnierungsmechanismen von denen eines Mischgarns mit parallel Matrix- und Verstärkungsfasern (wie GF/PP Mischgarn) unterscheiden. Bei einem Mischgarn erfolgt die Imprägnierung der Faserbündel hauptsächlich durch einen Matrixfluss senkrecht zu den Fasern, während bei einem pulverimprägnierten Bündel das Fließen eher parallel zur Faserrichtung stattfindet [98]. Dies erklärt den während der Versuche bedeutenden beobachteten Matrixrückfluss am Eingang der Düse.

Um dieses Problem zu umgehen, wurden Versuche mit einem Temperaturgradienten in der Heizdüse durchgeführt. Bei der Probe 9 wurde eine niedrige Temperatur von 220°C für das erste Element (Eingangsbereich) und eine höhere Temperatur von 240°C für den restlichen Teil der Heizdüse eingestellt. Es lässt sich hier eine leichte Verbesserung bei der Probe 9 im Vergleich zu der Probe 8 beobachten, die auf die niedrige Temperatur vom Eingangsbereich und den daraus resultierenden niedrigen Matrixrückfluss zurückzuführen ist.

Der Biegemodul scheint von der Bündelanzahl und vom Porengehalt abhängig zu sein. Die Profile hergestellt aus 11 Towpregs-Bündeln, und daher mit dem höchsten Faservolumenanteil, weisen systematisch den höchsten Biegemodul mit Werten zwischen 25 GPa und 28 GPa auf. Dies ist erläutert am Beispiel von Proben 5, 11 und 12. Sie zeigen zwar einen ähnlichen Porengehalt, jedoch ist der Biegemodul für die Proben 11 und 12 höher. Der niedrigste Wert (17.5 GPa) wurde von dem aus 9 Bündeln hergestellten Profil, der ein Faservolumengehalt von 45.7 % aufweist, erreicht. Die Imprägnierungsgüte spielt auch eine entscheidende Rolle, wie es bei den Proben 2 und 3 oder den Proben 4 und 7 veranschaulicht wird. Die Biegefestigkeit scheint mehr von der Imprägnierungsgüte als vom Faservolumengehalt abzuhängen. Die höchste Festigkeit liegt bei 203 MPa. Die Biegekennwerte wiesen bereits eine ähnliche Tendenz in den Kapiteln 4.1.1 und 4.2.1 auf. Vergleicht man die Biegekennwerte der Tabelle 4.9 mit denen von den Profilen aus GF/PP Mischgarn (Tabelle 4.6), so stellt man fest, dass der Biegemodul der Profile aus Towpregs, trotz eines Faservo-

lumengehalts über 50%, im selben Bereich wie der Modul aus GF/PP_35 Profile liegt. Die Biegefestigkeit liegt quasi 50% niedriger. Dies ist mit Sicherheit auf die unzureichende Imprägnierungsqualität zurückzuführen. Es lässt sich eine ähnliche schlechte Imprägnierungsqualität in der Literatur finden. Das Pultrudieren von Polybutylenterephthalat (PBT) pulverimprägnierten, PBT umhüllten Glasfaserbündeln wird in [94, 95, 99] berichtet. Ähnlich wie hier, wurde von Kerbiriou et al. [94] eine hohe Profilporosität mit Werten zwischen 3.5% und 10% bei verschiedenen Geschwindigkeiten und Temperaturen berichtet (wobei 5% als eine akzeptable Grenze hinsichtlich der Profileigenschaften galt). In [99] konnte zwar eine Porosität unterhalb 2% unter gewissen Druckbedingungen erreicht werden, diese gilt aber vielmehr als Ausnahme. Weiter zeigten dieselben Autoren [98], dass die Düsengeometrie entscheidend war bzw. ein Düseneinlaufwinkel von 5° - 7° vorteilhaft für den Porengehalt sowie die mechanischen Eigenschaften war. Hier beträgt der Eingangswinkel 0.6° (siehe Bild 3.6).

4.4 Bewertung der Pultrusionsuntersuchungen

4.4.1 Allgemeines

Basiert auf den vorgestellten Pultrusionsergebnissen der einzelnen Materialvarianten können die Ergebnisse von früheren Untersuchungen bestätigt und ergänzt werden, sowie weitere Schlüsse gezogen werden. Bild 4.34 gibt einen guten Überblick über die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen Prozessparameter und Profileigenschaften. Im Fall, wo der Zusammenhang nicht so stark ist, wurden punktierte Linien angewendet. Weiterhin deutet kursive Schrift auf Punkte, die im Rahmen dieser Studie nicht direkt untersucht wurden, aber trotzdem relevant sind, hin. Die wichtigen Informationen sind unten zusammengefasst.

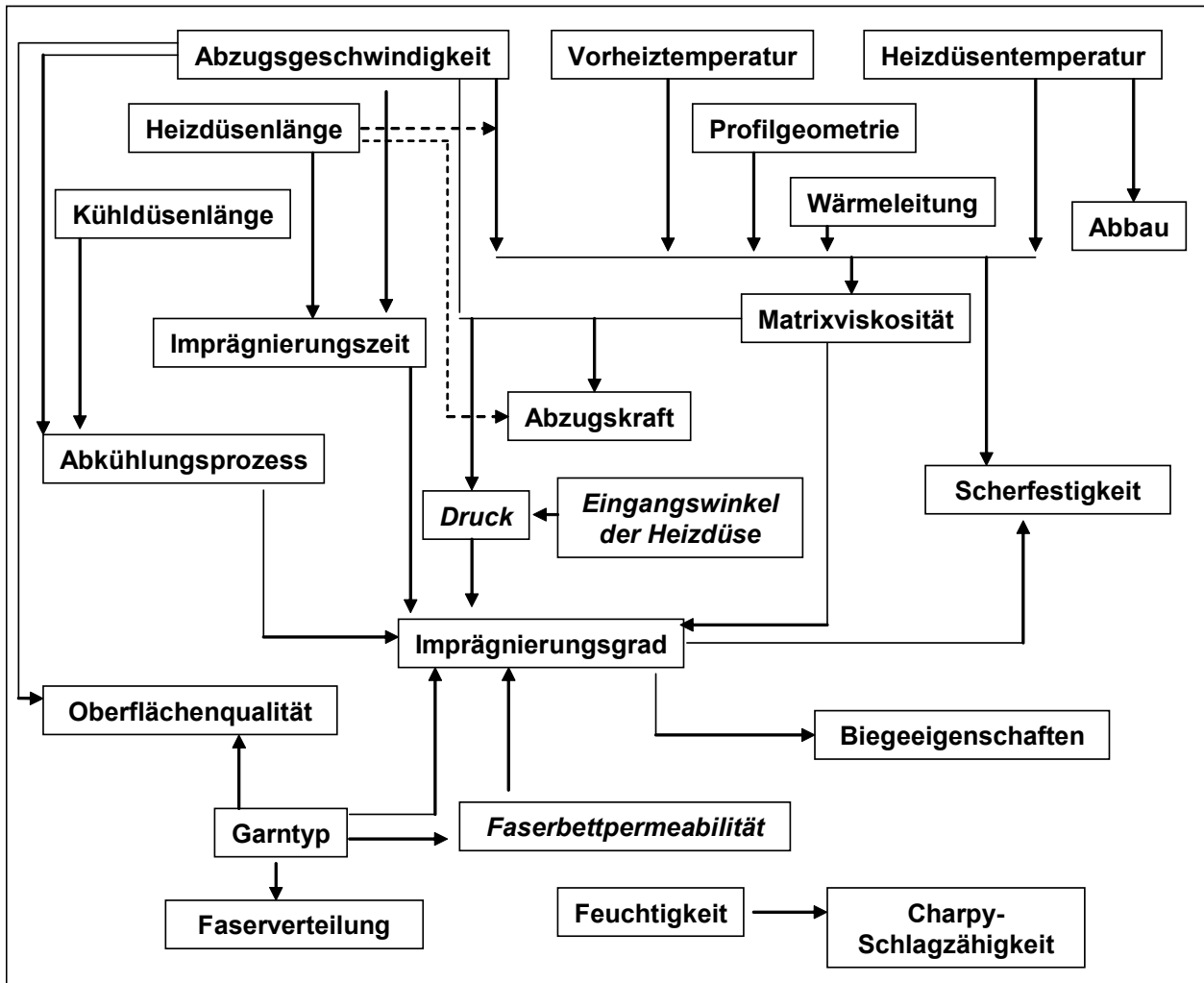


Bild 4.34: Wechselwirkungen zwischen Prozessparametern und Profileigenschaften

- Der Einfluss der verschiedenen Pultrusionsparameter ist wie bereits in [43] beobachtet, unterschiedlich. Dabei spielt die **Abzugsgeschwindigkeit** eine entscheidende Rolle hinsichtlich:

- der Imprägnierung (bedingt durch die Verweilzeit des Materials in den verschiedenen Zonen, durch den Druckaufbau, etc.)
- der mechanischen Eigenschaften
- der Oberflächenqualität
- der Abkühlrate
- sowie der Abzugskraft (welche durch die Materialfestigkeit nach oben begrenzt ist)

Bis auf die Oberflächenqualität, ist eine zunehmende Geschwindigkeit nachteilig. In der vorliegenden Arbeit wurden Profile mit zufriedenstellenden Eigenschaften bis zu einer Abzugsgeschwindigkeit von 1.9m/min, unter gewissen Temperaturbedingungen, hergestellt (siehe Bild 4.13).

Der Einfluss der **Heizdüsentemperatur** ist stark mit der Abzugsgeschwindigkeit gekoppelt. Es bleibt aber festzuhalten, dass

- eine minimale Temperatur zur Gewährleistung einer ausreichenden geringen Matrixviskosität erforderlich ist.
- die Maximaltemperatur wegen der Gefahr des thermisch-oxidativen Abbaus der Matrix begrenzt ist, was wiederum die Abzugsgeschwindigkeit beschränkt. Trotz Verarbeitungstemperaturen im Bereich 240-250°C wurde kein Abbau von PP festgestellt.

Eine **Vorheiztemperatur** knapp unterhalb des Schmelzpunkts der Matrix eignet sich am besten, jedoch ist die Verwendung höherer Temperatur bei zunehmender Geschwindigkeit denkbar. Eine hohe Vorheiztemperatur wirkt positiv auf die Biegeeigenschaften ein. Die in [43] empfohlene Vorheizmethode, Kontaktpinvorrichtung kombiniert mit Heißluft, erwies sich ebenfalls als sehr positiv. Bei der Pultrusion von Halbzeugen mit einer diskontinuierlichen Verstärkung sei es allerdings stets darauf zu achten, dass die Polymerviskosität nicht zu niedrig wird, damit die Bündel noch eine gewisse Festigkeit erhalten.

Die **Kühldüsentemperatur** und die Abzugsgeschwindigkeit (sowie die Kühldüsenlänge) beeinflussen die Abkühlrate. In der Kühldüse sind extrem hohe Abkühlraten des Profils vorhanden während an der Luft das Profil durch natürliche Konvektion langsamer abkühlt. Eine hohe Kühldüsentemperatur sowie eine hohe Geschwindigkeit sind für einen geringen Grad der Abkühlung beim Verlassen der Kühldüse verantwortlich. Daher findet die Abkühlung weiter an der Luft statt. Entscheidend sei aber, dass die Abkühlung unter Druck stattfindet, zur Vermeidung von Porenentstehung und somit von Verschlechterung der Endprofilqualität. Zusätzlich soll eine langsame Abkühlung Schwindungseffekte im Querschnitt vermindern.

- Hinsichtlich der Profileigenschaften wurde die Tatsache, dass die Scherfestigkeit am empfindlichsten auf Prozessparametervariation reagiert, wieder bestätigt [43].

Eigenschaften wie der Zugmodul oder die Charpy-Schlagzähigkeit erwiesen sich, wie erwartet, als wenig aussagekräftig. Alleine weist die Charpy-Schlagzähigkeit eine Abhängigkeit gegenüber Feuchtigkeit im Polyamid auf.

- Weiter hängen die optimalen Pultrusionsparameter jedes Materials von der **Profilgeometrie** ab. Wegen der Problematik des Wärmetransfers durch den Profilquerschnitt werden bei dicken Profilen hohe Temperatur sowie niedrige Geschwindigkeit zum Erreichen ausreichender Imprägnierungsqualität bevorzugt, was ein engeres Verarbeitungsfenster verursacht. Der Einfluss vom Eingangswinkel wurde in dieser Arbeit nicht untersucht, ist aber auch entscheidend.

- Eine lange Heizdüse ist hinsichtlich der Imprägnierung und der mechanischen Eigenschaften des Profils (besonders bei hoher Pultrusionsgeschwindigkeit) vorteilhaft. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die für das Material verfügbare Imprägnierzeit in der Heizdüse mindestens so wichtig ist wie das Druckniveau. Eine lange Düse kann wegen den leicht höheren Abzugkräften und der zunehmenden Gefahr von Faserbündelrissen nachteilig sein. In dieser Hinsicht soll ein Kompromiss zwischen der **Düsenlänge**, einer ausreichenden Imprägnierung, der möglichst höchsten Abzugsgeschwindigkeit sowie eines für das Material akzeptablen Abzugskraftniveaus gefunden werden.

- Die **Art des Garnmaterials** ist entscheidend. Tabelle 4.10 vergleicht die drei verwendeten Halbzeugsarten hinsichtlich

- der Handhabung
- der Imprägnierung
- der Faserverteilung und
- der Oberflächenqualität des Profils.

Der Einfluss der Halbzeugsart auf die Faser/Matrix-Verteilung ist zusätzlich auf dem Bild 4.35 erläutert. Die Pultrusionsversuche mit dem CF/PA12 Garn wurden auch in Anwesenheit von diskontinuierlichen Fasern erfolgreich durchgeführt. Die Gefahr von Faserrissen wegen der hohen Abzugskraft erwies sich als überschätzt. Als weitere entscheidende Faktoren gelten auch die Faserverstärkungsart, der Faserdurchmesser sowie der Faservolumengehalt des Garns. Sie beeinflussen:

- in erster Linie die Endprofileigenschaften, dies ist aber nicht lediglich pultrusionspezifisch.
- die thermischen Eigenschaften, wie die Wärmeleitfähigkeit oder die Wärmekapazität des Halbzeugs. Infolgedessen ändert sich die Wärmeleitung bis in der Mitte des Stranges während der Pultrusion, was zu einer Verschiebung der optimalen Prozessparameter führen kann.
- die Faserbettpermeabilität und dadurch die Imprägnierungsqualität (wurde hier nicht untersucht).

Tabelle 4.10: Vergleich der verschiedenen Garntypen

Garntyp	Handhabung	Imprägnierung	Faserverteilung (Siehe Bild 4.35)	Oberflächenqualität
Garn mit diskontinuierlicher Fasern	gut, aber volatile Fasern	sehr gut	gut bis sehr gut	bei geringer v sehr schlecht, sonst gut
Mischgarn mit Endlosfasern	sehr gut	sehr gut	sehr gut	bei geringer v schlecht, sonst gut.
Pulverimprägnierte Bündel	normal bis schlecht	schwierig bis sehr schwierig	unregelmäßig, matrixreiche Zone	

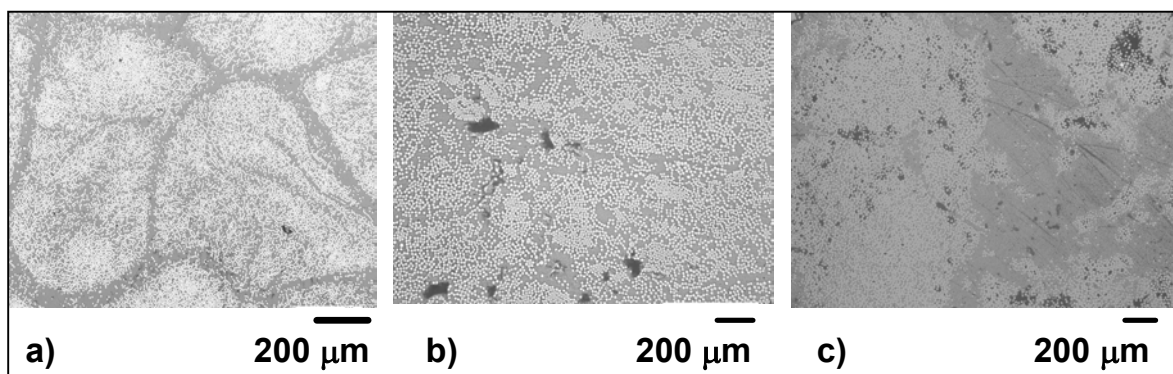


Bild 4.35: Einfluss des Halbzeugstyps auf die morphologische Qualität (Faserverteilung) a) Garn mit diskontinuierlichen Fasern b) Mischgarn mit Endlosfasern, c) pulverimprägnierte Bündel

- Neben der Halbzeugsart spielt die Abzugsgeschwindigkeit durchaus die entscheidende Rolle bezüglich der **Oberflächenqualität**. Eine hohe Geschwindigkeit verursacht hohe Scherkräfte zwischen dem Profil und der Werkzeugwand sowie eine langsame Abkühlung (infolgedessen eine niedrige Schwindung), was durchaus positiv auf die Profiloberfläche und Maßhaltigkeit wirkt. Die Erstellung eines Verarbeitungsfensters unter Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit wurde ebenfalls vorgestellt.

- Tabelle 4.11 vergleicht die in dieser Arbeit maximal erreichten Eigenschaften von pultrudierten Profilen aus CF/PA12 Garnen mit denen von Platten hergestellt mit einer Heizpresse. Bei dem Heizpressenprozess sind optimale Herstellbedingungen, wie hohe Temperatur, hoher Druck, lange Imprägnierungszeit sowie langsame Abkühlung unter Druck vorhanden. Aus der Tabelle 4.11 geht hervor, dass sehr zufriedenstellende Verbundimprägnierung sowie hohe Verbundeigenschaften bei dem Pultrusionsprozess, trotz der niedrigeren Imprägnierungszeit und der Schwierigkeiten einer kontrollierten Abkühlung erreicht werden können. Der Biegemodul von den Pultrudaten gleicht oder liegt über den Wert der gepressten Platten. Wegen der bei der Pultrusion vorhandenen Abzugskraft entsteht eine hohe Faserorientierung in 0° Richtung, während Fehlansrichtungen bei der Heizpresse mit hoher Wahrscheinlichkeit auftreten. Die maximale Biegefestigkeit weisen die Platten auf.

Tabelle 4.11: Vergleich der Eigenschaften von Platten und pultrudierten Profilen

	Porengehalt X_v [%]	Biegemodul E_B [GPa]	Biegefestigkeit σ_B [MPa]	Dichte ρ [g/cm³]
CF/PA12 50 Vol.%				
Runde Profile	0.7	75	566	1.36
Platten Heizpresse	0.008	64	670	1.38
CF/PA12 55 Vol.%				
Rechteckige Profile	0.7	66	548	1.39
Runde Profile	0.62	79	594	1.39
Platten Heizpresse	0.001	66	695	1.41

4.4.2 Einführung einer Prozesskonstanten

Die gute Korrelation zwischen der Verweilzeit des Materials in der Pultrusionsanlage und der Werkzeugtemperatur auf die Imprägnierungsgüte und Endeigenschaften des Profils wurde deutlich auf dem Bild 4.17 veranschaulicht. Dies gibt Anlass zur Erstellung einer Prozessgröße. Diese Prozessgröße b wurde von [17] zur Beschreibung des Imprägnierungs- und Verarbeitungsprozesses bei der Herstellung von Organoblechen mit einer Doppelbandpresse eingeführt. Diese beinhaltet die Parameter Verweilzeit im Schmelzzustand und die mit der Temperatur gekoppelte Matrixviskosität.

Bei teilkristallinen Thermoplasten wurde b als die Integration der reziproken Viskosität über eine Verweilzeit in den Grenzen $t(T_m)$ und $t(T_c)$ definiert. (T_m und T_c sind den Schmelzpunkt bzw. Kristallisationstemperatur) definiert:

$$b = \int_{t(T_m)}^{t(T_c)} \frac{1}{\eta_0(T(t))} dt \quad (4.12)$$

Im nicht-isothermen Prozess ist die Viskosität nicht konstant über den Prozess sondern ändert sich permanent mit der Temperatur.

Der Viskositätsverlauf der PA12-Matrix als Funktion der Schergeschwindigkeit und der Temperatur ist auf dem Bild 4.36 dargestellt. Die Messungen wurden mit einem Rotations-Platten-Rheometer durchgeführt.

Der Viskositätsverlauf lässt sich mit dem Carreau-Modell beschreiben.

$$\eta = \eta_0 * (1 + (\lambda * \dot{\gamma})^2)^{\frac{n-1}{2}} \quad (4.13)$$

Mit der Nullviskosität

$$\eta_0(T) = a * \exp\left(\frac{T_B}{T}\right) \quad (4.14)$$

Mit:

λ : Zeitkonstante

$\dot{\gamma}$: Schergeschwindigkeit

n : Carreau Index

a, T_B : Konstanten zur Beschreibung der Nullviskosität

Die Funktion der Nullviskosität wurde bei den geringen Schergeschwindigkeiten aus den vier Temperaturen ermittelt. Dabei ergibt sich:

$a=1.461 \cdot 10^{-5}$ Pas und $T_B=8063.4$ K

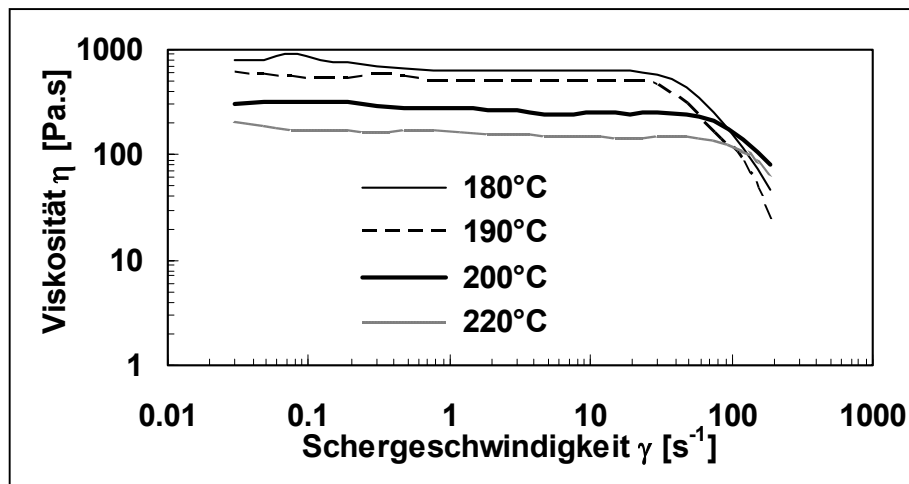


Bild 4.36: Viskositätsverlauf des im CF/PA12 Garn verwendeten PA12

Ist der Temperaturverlauf im Profil als Funktion der Position in der Pultrusionsanlage bzw. als Funktion der Zeit in der Form einer Funktion bekannt, kann die Viskosität genau ermittelt werden. Ansonsten wird durch eine numerische Integration der experimentell ermittelten Temperaturprofile der Verlauf der reziproken Viskosität durch die Summe von isothermen Punkten approximiert, so dass

$$b = \sum_{k=0}^n t_k \frac{1}{\eta_0(T_k)} \quad (4.15)$$

b ist eine matrixspezifische integrale Größe (b -Integral) mit der Einheit Pa^{-1} , die die Prozessgröße Temperatur (durch die Viskosität) und Pultrusionsgeschwindigkeit (durch die Verweilzeit im Schmelzzustand) bilanziert und numerisch in eine Größe substituiert.

Ausgehend von dem experimentell ermittelten Temperaturverlauf (wie auf dem Bild 4.30) während der Pultrusionsversuche wurde das b -Integral für verschiedenen Geschwindigkeiten und verschiedenen Temperaturen ermittelt. Dies ist in der Tabelle 4.12 zusammengefasst. Ein hoher Wert des b -Integrals deutet auf eine lange Ver-

weilzeit des Materials bei hoher Temperatur (also niedriger Viskosität) und umgekehrt hin. Bei niedriger Abzugsgeschwindigkeit erreicht das Material bereits in der Vorheizzone eine hohe Temperatur und eine entsprechende niedrige Viskosität. Aus diesem Grund ist das b-Integral bei $v=0.12$ m/min und mit einer kürzen Düsenlänge auch so hoch.

Im Allgemeinen sind die höchsten b-Integral-Werte mit einem niedrigen Porengehalt und hohen Biegeeigenschaften verbunden und die niedrigsten Werte mit dem höchsten Porengehalt. Für die dazwischen liegenden Werte gibt es keine eindeutige Tendenz. Der Grund hierfür ist, dass das b-Integral ausschließlich den Einfluss der Viskosität und der Verweilzeit berücksichtigt. Der Druck stellt aber eine weitere wesentliche Einflussgröße des Imprägnierungsgrads dar und sollte zur Prozessbeschreibung definitiv miteinbezogen werden. Erweitert man das b-Integral um den Druck, ergibt sich der so genannte dimensionslose B-Faktor:

$$B=b \cdot p$$

Eine zunehmende Abzugsgeschwindigkeit führt zu einer Drucksteigerung, was die Imprägnierung begünstigt. Dies lässt sich an den Proben 5 und 8 von der Tabelle

Tabelle 4.12: b-Integral bei der Pultrusion von runden Profilen aus CF/PA12_50 unter verschiedenen Prozessbedingungen und entsprechende Porengehalt und Biegeeigenschaften, () Düsenlänge

Probe Nr.	v [m/min]	T _{VH} [°C]	T _{HD} [°C]	b-Integral .10 ⁻² [Pa ⁻¹]	Xv [%]	E _B [GPa]	σ _B [MPa]
1	0.12 (45mm)	170	190	7.9	3.4	59.4	456.0
2	0.12 (95mm)	170	190	10.7	2.6	66.4	497.9
3	0.12	170	190	15.1	0.97	75.6	529.0
4	0.12	170	205	19.7	0.7	76.4	561.0
5	0.22	170	220	17	1.4	73.9	559.8
6	0.36	170	190	1.6	2.4	72.9	524.3
7	0.36	170	205	3.1	1.6	71.0	541.6
8	0.5	170	205	3.6	1.1	71.8	516.9
9	0.5	190	205	6.1	1.7	73.6	570.6
10	0.7	170	205	2.1	1.7	67.7	451.5
11	0.7 (45 mm)	170	205	0.9	4.7	52.5	315.0
12	0.9	170	205	0.3	3.4	66.9	439.0

4.12 veranschaulichen. Trotz eines niedrigen Werts des b-Integrals weist das Profil 8 einen ähnlichen Porengehalt und ähnliche Biegeeigenschaften wie das Profil 5 auf. Dies ist auf das höhere Druckniveau bei $v=0.5$ m/min zurückzuführen. Aller Wahrscheinlichkeit nach soll der B-Faktor für die Proben 5 und 8 im selben Bereich liegen. Bedingt durch mangelnde experimentelle Daten des Drucks, kann die Analyse hier nicht fortgesetzt werden.

Es bleibt aber festzuhalten, dass das b-Integral sowie der dimensionslose B-Faktor künftig zur Beschreibung des Imprägnierungsvorgangs angewendet werden könnten. Dabei können die regelbaren Hauptverarbeitungsparameter, Geschwindigkeit, Temperatur sowie der daraus resultierende Druck durch eine Größe substituiert werden. Verfügt man über ausreichende experimentelle Daten, ist es möglich, den optimalen B-Faktor für die jeweiligen Ausgangsmaterialien und die Profilgeometrie zu identifizieren, der zu einem optimalen Imprägnierungsgrad und optimalen Profileigenschaften führt.

5 Thermodynamische Modellbildung

Wie es im Kapitel 4 mehrfach betont wurde, spielt die Temperatur während des Pultrusionsprozesses durchaus eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Matrix Viskosität, des Druckniveaus und infolgedessen der Imprägnierung und der Profileigenschaften. Somit ergibt sich die Notwendigkeit einer genauen Kenntnis und Vorhersage der Materialtemperatur. Eine thermodynamische Modellbildung zielt auf die Berechnung der Temperatur im Material aus der Anlagen- und Materialcharakteristik. Aufbauend hierauf kann dann im Vorfeld für jeden Pultrusionsversuch die am besten geeignete Temperatur eingestellt werden. Der Wärmetransport im Material hängt von einer Reihe von Parametern, wie der Abzugsgeschwindigkeit, den in den verschiedenen Anlagenzonen eingestellten Temperaturen sowie den Material-Stoffgrößen ab. Bei jedem Prozessschritt wird dem Material Wärme zugeführt oder entzogen. In allen Anlagenzonen sind unterschiedliche Rand- und Anfangsbedingungen vorhanden. Weiterhin sind Veränderungen der Querschnittflächen von den gesamten Faserbündeln, die sich auf die gesamte thermische Stoffgrößen widerspiegeln, im Laufe des Prozesses zu berücksichtigen.

Die im kommenden Kapitel vorgestellten Ergebnisse konzentrieren sich auf die Pultrusion von runden Profilen aus CF/PA12_50. Zunächst wird die Problematik der Erstarrung und der Kristallisation analysiert. Zur Modellierung des Wärmetransfers sollen die verwendeten Annahmen, die benötigten thermischen Stoffkennwerte, das geometrische Modell sowie die Rand- und Anfangsbedingungen definiert werden. Anschließend werden die Ergebnisse der Modellierung mit Hilfe einer Finiten Elemente Analyse (FEA) präsentiert.

5.1 Erstarrung und Kristallisation

Bei der Abkühlung während der Verarbeitung von thermoplastischen Verbundwerkstoffen wechselt das Polymer von einem flüssigen Zustand oberhalb des Schmelzpunkts zu einem festen Zustand. Bei teilkristallinen Thermoplasten erfolgt die Erstarrung durch Kristallisation in der Nähe der Kristallisationstemperatur während amorphe Thermoplaste nach Unterschreiten der Glasübergangstemperatur fest werden.

Eine bessere Kenntnis des Kristallisationsverhaltens thermoplastischer Kunststoffe ist zur Optimierung und Modellierung des Verarbeitungsverfahrens erforderlich. In diesem Sinn kann z.B. der Abkühlungsprozess, zur Gewährleistung eines vollständig abgeschlossenen Kristallisationsprozesses beim Verlassen der Kühlzone und infolgedessen zum Vermeiden von Nachkristallisationseffekten, optimiert werden. Die Kristallisation ist ein exothermer Prozess und die dadurch erzeugte Wärme kann in einer thermodynamischen Modellierung miteinbezogen werden. Die gesamte erzeugte Wärme ist einfach zu bestimmen und wird im Kapitel 5.2.1 vorgestellt. Interessanter ist aber die Kenntnis der erzeugten Wärme als Funktion der Zeit und/oder der Temperatur und/oder der Abkühlgeschwindigkeit, die so genannte Kristallisationskinetik.

Der Kristallinitätsgrad, also der Anteil von Polymer, der in kristalliner Form vorliegt, beeinflusst verschiedene Eigenschaften des Verbunds. Eine schnelle Abkühlung während des Heizpressens von GF/PP Platten erwies sich als vorteilhaft für die interlaminaire Bruchzähigkeit hinsichtlich des niedrigen Kristallinitätsgrads sowie kleiner Sphärolithegröße [96]. In [100] wurde eine 50% Abnahme des Zug-E-Moduls von PA12 Platten beim schnellen Abkühlen gegenüber einer langsamen Abkühlung an der Luft berichtet. Bei einer schnellen Abkühlgeschwindigkeit nimmt auch die Kristallisationstemperatur ab.

Der Prozess der Kristallisation gliedert sich in die Phasen der Nukleierung und des Kristallwachstums [101].

Die Nukleierung oder Keimbildung kann durch drei Mechanismen stattfinden: die spontane Keimbildung bedingt durch thermische Änderungen in einer homogenen Schmelze, die durch makromolekulare Orientierung induzierte Keimbildung sowie die heterogene Nukleierung an der Oberfläche einer „fremden“ Materialphase (z.B. in der Gegenwart von Fasern) aber auch aus nicht vollständig aufgeschmolzenen Kristalliten. Die Keimbildung hängt von der thermischen Geschichte ab. Um eine optimale Keimbildung zu initiieren, muss die Schmelze unter die Schmelztemperatur abgekühlt werden [9].

Nach der Keimbildung entwickelt sich die Kristallstruktur. Ausgegangen von den Keimen wachsen die Kristalle, sie bilden eine morphologische Überstruktur. Es können sich z.B. Lamellenstruktur oder sogenannte Sphärolithe bilden. Die Kristallgröße

hängt von den Verarbeitungsbedingungen bzw. von der Temperaturgeschichte ab. Das Kristallwachstum wird mit zunehmender Temperatur langsamer. Eine optimale Wachstumsgeschwindigkeit liegt zwischen den Grenzen Glasübergangstemperatur T_g+30K und der Schmelztemperatur $T_m - 10K$ [9].

Die Beschreibung der Kinetik des Kristallisationsprozesses, durch Temperaturänderung, lässt sich unter drei Kategorien gliedern:

- Isotherme Kristallisation
- Nicht-Isotherme Kristallisation unter konstanter Abkühlrate
- Nicht-Isotherme Kristallisation unter arbiträren Abkühlraten

Es sind bereits zahlreiche Modelle zur Beschreibung der Kristallisation vorgeschlagen worden, die sich durch unterschiedliche Komplexitäts- und Genauigkeitsniveaus unterscheiden. In den folgenden Kapiteln wird das Kristallisationsverhalten von dem im CF/PA12 Garn enthaltenen PA12 betrachtet.

5.1.1 Isotherme Kristallisation

Die isotherme Kristallisation wird üblicherweise durch die so genannte Avrami Gleichung beschrieben. Sie wurde bereits von zahlreichen Autoren am Beispiel von verschiedenen Systemen erfolgreich eingesetzt [102, 103]. Die Avrami Gleichung beschreibt den Umsetzungs- oder Kristallisationsgrad als Funktion der Zeit:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-k * t^n) \quad (5.1)$$

k und n sind die Avrami-Konstante bzw. der Avrami-Exponent. Die Konstante k ist die Kristallisationsrate Konstante, proportional zur Keimbildungsrate und Kristallwachstumsrate, mit der Einheit reziproke Sekunde oder Minute, während n eine dimensionslose Zahl abhängig von der Art der Nukleierung, von der Geometrie der wachsenden Kristalle und Wachstumsprozess ist. Tabelle 5.1 gibt die Avrami-Exponenten für verschiedene Kristallformen und Nukleierungsarten an.

Tabelle 5.1: Avrami-Exponenten für verschiedene Kristallformen und Nukleierungsarten [17, 84, 104]

Kristallform	Art der Nukleierung	Avrami-Exponent n
Nadel	heterogen	1
	homogen	2
Scheiben	heterogen	2
	homogen	3
Sphärolith	heterogen	3
	homogen	4
Bündel	heterogen	5
	homogen	6

α ist der relative Kristallisationsgrad, und wird so definiert:

$$\alpha(t, T) = \frac{\chi_v(t, T)}{\chi_v(\infty)} \quad (5.2)$$

$\chi_v(t, T)$ ist der Volumenanteil an Polymer, der bei einer bestimmten Zeit und Temperatur kristallisiert ist, und $\chi_v(\infty)$ der maximale erreichbare Kristallisationsvolumenanteil. Hier soll angemerkt sein, dass die Differenz-Kalorimetrie den Kristallisationsgewichtsanteil, χ_w , liefert. χ_w lässt sich mit dem auf dem Bild 5.1 dargestellten exothermen Peak bei der Abkühlung wie folgt berechnen:

$$\chi_w(t, T) = \frac{H}{H_U} \quad \text{und} \quad \frac{\chi_w(t, T)}{\chi_w(\infty)} = \frac{H}{H_k} \quad (5.3)$$

mit

H: die gemessene spezifische Kristallisationsenthalpie bei einer bestimmten Zeit t

H_k: die maximale gemessene spezifische Kristallisationsenthalpie

H_u: die theoretische spezifische Schmelzenthalpie von dem 100% kristallinen Polymer.

Mittels der Dichte der kristallinen bzw. der amorphen Phase lässt sich der Kristallinitätsvolumenanteil mit der Gleichung (5.4) umrechnen [68, 69, 105]:

$$\chi_v(t, T) = \chi_w \left(\frac{\rho_a}{\rho_c} \right) * \left[\left(1 - \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_c} \right) \chi_w \right)^{-1} \right] \quad (5.4)$$

mit ρ_a , ρ_c : Dichte der amorphen bzw. der kristallinen Phase.

Für PA12 ist $\rho_a=1.01 \text{ g/cm}^3$ und $\rho_c=1.04 \text{ g/cm}^3$ [105]. Einige Autoren berechneten allerdings α direkt mit dem Kristallisationsgewichtsanteil statt mit dem Volumenanteil [17, 102]. Es kann leicht gezeigt werden, dass der dadurch verursachte Fehler des α Werts unter 1.5% liegt.

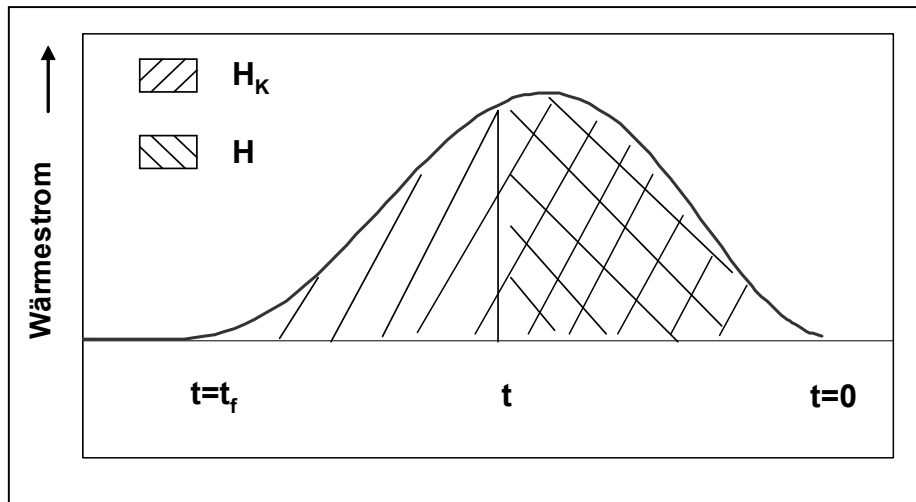


Bild 5.1: Schematische Darstellung der Ergebnisse von der Abkühlung von CF/PA12 mittels DSC

Die isotherme Untersuchung des CF/PA12 Garns wurde mittels einer DSC-Analyse durchgeführt. Dafür wurde die Probe in Stickstoffatmosphäre, zunächst bei $60^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 210°C aufgeheizt und anschließend 3 min auf diesem Niveau gehalten, um die Effekt der früheren thermischen Vorgeschichte zu vermeiden. Dann wurde die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von $20^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zur Haltetemperatur T_c reduziert, dort gehalten und nach Abschluss der Kristallisation auf $20^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zur Raumtemperatur abgekühlt. Für jede Haltetemperatur T_c wurde ein exothermer Peak, ähnlich dem Bild 5.1 erhalten und daraus erfolgte die Ermittlung von α als Funktion der Zeit. Einige Beispiele sind auf dem Bild 5.2 dargestellt. Zusätzlich lassen sich zwei weitere Größen definieren: die Inkubationszeit τ_i stellt die Zeit bis zum Anfang der Kristallisation dar, (ausgewählt als der Punkt, wo die Kurve von Null abweicht) und die Kristallisation Halbzeit $t_{0,5}$ ist die Zeit beim Erreichen von $\alpha=50\%$.

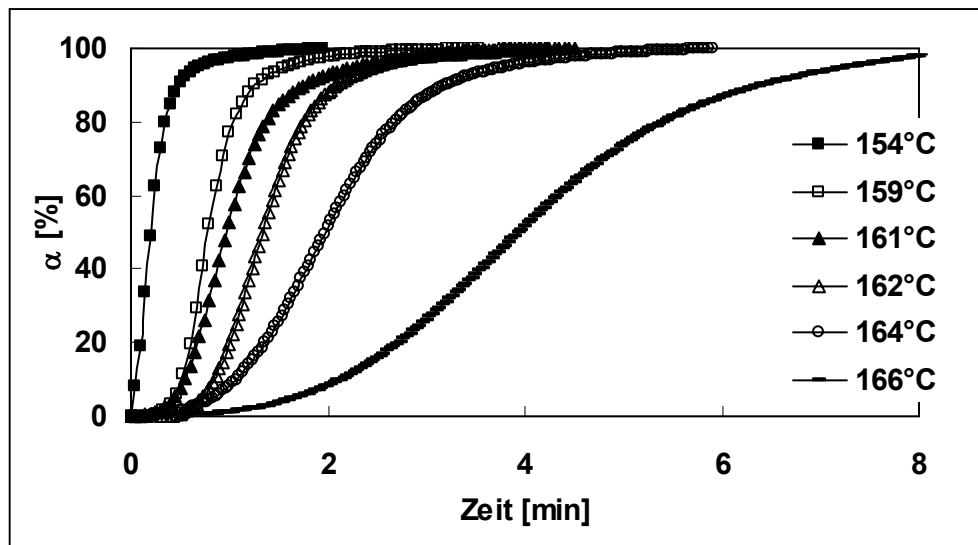


Bild 5.2: Kristallinitätsgrad als Funktion der Zeit bei isothermer Kristallisation unter verschiedenen Haltetemperaturen

Schreibt man die Gleichung 5.1 um:

$$\log[-\ln(1 - \alpha)] = n \log t - \log k \quad (5.5)$$

zeigt es sich offensichtlich, dass aus der schematischen Darstellung von $\log[-\ln(1-\alpha)]$ als Funktion von $\log(t)$, für eine gegebene Temperatur, eine Kurve mit einer Steigung n und mit einer Anfangskoordinate $\log(k)$ resultiert. Dies ist auf dem Bild 5.3 veranschaulicht. Es ist anzumerken, dass die Kurven nur bis zu einem Umsetzungsgrad von ca. 70% (entspricht 0,08 auf der y-Achse) linear laufen. Der Avrami-Exponent n ist dort konstant, was darauf hindeutet, dass der Kristallisationsprozess nach einem einheitlichen Nukleierungs- und Wachstumsprozess verläuft. Im nicht-linearen Bereich dagegen variiert der Avrami-Exponent n , weil verschiedene Nukleierungs- und Wachstumsmechanismen auftreten. Außerdem nimmt die Avrami-Konstante k mit zunehmendem Umsetzungsgrad ab. Dies lässt sich mit einem einfachen zweistufigen Modell - die primäre und sekundäre Kristallisation - erläutern [101, 106]. Bei der primären Kristallisation finden überwiegend Keimbildung und eine relative schnelle Wachstumsrate statt. Die sekundäre und langsamere Kristallisation dient für die Kristallisation von den zwischen den bereits dicht ausgebildeten Kristallstrukturen liegenden Bereichen. Dies gilt als eine Art von Strukturperfektionierung [101].

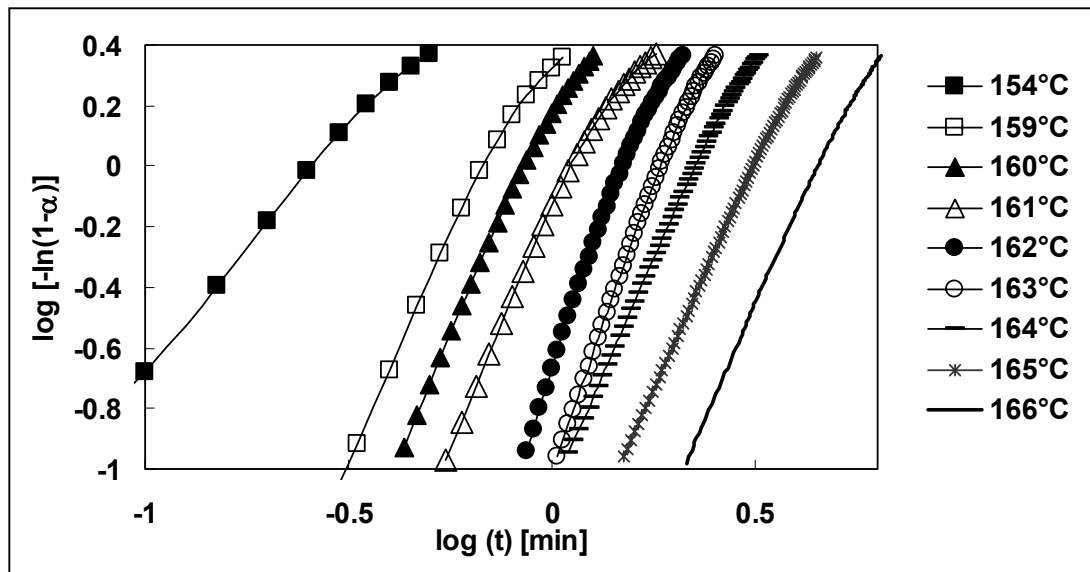


Bild 5.3: Avrami Darstellung der isothermen Kristallisation von CF/PA12_50

Tabelle 5.2 zeigt die Exponenten n und k sowie die Inkubationszeit und die Halbzzeit für jede Haltetemperatur, ermittelt für einen Umsetzungsgrad α zwischen 10% und 70%. Abgesehen von dem Wert bei 154°C, liegt n zwischen ca. 3 und 4. $n=3$ deutet auf einen 3-Dimensional-Wachstumprozess, in der Form von Sphärolithen, mit überwiegend heterogener Nukleierung an der Kohlenstofffasern. Ein Avrami-Exponent in der Nähe von 4, wie bei $T_c=162^\circ\text{C}$ bzw. 163°C , weist auf einen Wechsel zu einer homogenen Nukleierung. Das vorliegende Ergebnis korreliert sehr gut mit dem im [85] enthaltenen Avrami-Exponent von 2.7 für CF/PA12 Laminat bei $T_c=160^\circ\text{C}$. Bei 154°C befindet sich das System in einem unterkühlten Schmelzzustand, die Kristallisation findet sehr schnell statt (Inkubationszeit und Halbzzeit sind sehr gering) und der geringe Avrami-Exponent von 1.54 deutet auf ein ein- bis zweidimensionales Kristallwachstum. In der Literatur werden Avrami-Exponent-Werte von 3 [85] bzw. 5 [103, 105] für unverstärkte PA12 berichtet. Für glasfaserverstärkte PA12 Systeme wird ein Kristallwachstum in Form von Sphärolithen bei niedrigem Fasergehalt begünstigt ($n=3$), während bei zunehmendem Fasergehalt eine Kristallgeometrie in Form von Bündeln herrscht ($n=3.5-4.6$) [103].

Die Avrami-Konstante k nimmt mit zunehmender Kristallisationstemperatur ab, während die Inkubationszeit sowie die Halbzzeit zunehmen. Bei zunehmender Temperatur

verlangsamt sich der gesamte Kristallisationsprozess. Es soll hier angemerkt werden, dass Kohlenstofffasern einerseits nukleierungsfördernd sind und daher die Anzahl der Nukleide sowie die Keimbildungsrate positiv beeinflussen, andererseits aber das Kristallwachstum stark verhindern [17, 85]. Besonders bei einem hohen Fasernanteil wird angenommen, dass sich die gesamte Kristallstruktur im Verbund durch eine transkristalline Schicht um die Kohlenstofffasern bildet [85]. Vergleicht man k , τ_i und $t_{0,5}$ bei $T_c=160^\circ\text{C}$ (Tabelle 5.2) mit den in [85] ermittelten Werten für CF/PA12 Laminat ($k=1.56 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $\tau_i=0,35 \text{ min}$ und $t_{0,5}=1,3 \text{ min}$), stellt man fest, dass die Kristallisation von dem hier untersuchten System schneller und früher stattfindet. Mit anderen Worten haben die im CF/PA12 Garn vorhandenen Kohlenstofffasern einen besonders günstigen Effekt auf die Keimbildung.

Tabelle 5.2: Avrami-Exponent n , Avrami-Konstante k , Inkubationszeit τ_i und Halbzeit $t_{0,5}$ für CF/PA12_50 für einen Umsetzungsgrad 10% bis 70%

T_c [°C]	n	k [min⁻¹]	τ_i min	t_{0,5} min
154	1.54	7.89	0.0	0.21
159	2.98	3.25	0.2	0.60
160	3.14	1.68	0.3	0.75
161	3.12	0.73	0.4	0.98
162	3.92	0.21	0.5	1.34
163	3.78	0.10	0.6	1.66
164	3.06	0.08	1.2	1.97
165	3.02	0.03	1.6	2.75
166	3.02	0.01	2.1	3.95

Die Avrami Analyse beschränkt sich auf einen gewissen Bereich der Kristallisation (Umsetzungsgrad von 10% bis 70%), also auf die primäre Kristallisation (auch „Avrami“ Kristallisation genannt) und nicht auf den gesamten Kristallisationsprozess. Es kann leicht bewiesen werden, dass geringe Änderungen des Umsetzungsgradsintervalls sich auf die Avrami-Exponenten n und k widerspiegeln. Diese Schwankungen sind unerwünscht und verleihen der Avrami Analyse einen ungenauen Charakter. Die Methode entspricht zwar nicht den während der Pultrusion stattfindenden realen Kristallisationsbedingungen, sie sollte aber nicht unerwähnt bleiben, weil sie als unkompliziert, leicht anwendbar und als Fundament dient. Um die oben genannten Ziele

einem Modell der nicht-isothermen Kristallisation zu genügen, werden die mit Hilfe der isothermen Kristallisationsanalyse gewonnenen Erkenntnisse nun durch eine nicht-isotherme Analyse erweitert.

5.1.2 Nicht-Isotherme Kristallisation

Bei der Pultrusion kommt es zu einer sehr hohen Abkühlgeschwindigkeit (siehe Kapitel 4.2.2) und somit zu nicht-isothermen Kristallisationsbedingungen. Es sind verschiedene Ansätze zur Beschreibung der nicht-isothermen Kristallisationskinetik in der Literatur zu finden. Die meisten leiten sich direkt von der Avrami Gleichung ab. Die benötigten experimentellen Daten unter nicht-isothermen Bedingungen wurden mittels einer DSC-Analyse des CF/PA12 Systems ermittelt. Dafür wurde die Probe wie bei der isothermen Analyse zunächst bei 60 °C/min auf 210°C aufgeheizt und anschließend 3 min auf diesem Niveau gehalten. Dann erfolgte eine kontrollierte Abkühlung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit bis zur Raumtemperatur. Aus dem erhaltenen exothermen Peak (ähnlich dem Bild 5.1) wurde α als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit für jede Abkühlungsgeschwindigkeit ermittelt. Hier sei angemerkt, dass die DSC-Analyse bis zu einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 20°C/min zuverlässige Daten liefert. Weitere Untersuchungen bei Geschwindigkeiten von 35°C/min bzw. 50°C/min wurden trotzdem durchgeführt und lieferten realistische Ergebnisse, die aber nur begrenzt in die Auswertung miteinbezogen werden konnten.

Aus Bild 5.4 geht hervor, dass die Kristallisation bei zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit zu niedrigen Temperaturen hin verschoben wird. Die Kristallisationspeaktemperatur von PA12 fällt von 160.5°C bei 2°C/min auf 150.1°C bei 20°C/min ab (Tabelle 5.3). Andererseits findet die Kristallisation mit zunehmender Geschwindigkeit schneller statt, was auf dem Bild 5.4 rechts veranschaulicht wird. Bei zunehmender Geschwindigkeit erreicht die Probe innerhalb einer kurzen Zeit geringe Temperaturen, was höhere Keimbildung und Wachstumsrate begünstigt, wie es in der Tabelle 5.2 bereits gezeigt wurde. Somit sind hohe Abkühlgeschwindigkeiten äquivalent zu niedrigen isothermen Kristallisationstemperaturen.

Aus diesem Ergebnis kann man schließen, dass während der Pultrusion von CF/PA12 die Kristallisation aus der Schmelze wegen der hohen Abkühlrate weit unter 150°C stattfindet. Im Fall der Pultrusion von GF/PP sind auch Kristallisationstem-

peraturen mit Sicherheit unterhalb der üblichen Kristallisationstemperatur von 120°C zu erwarten. Die Kristallisation beginnt damit erst in einem untergeköhlten Zustand. Dies führt mit hoher Wahrscheinlichkeit zur Imperfektion in der Kristallisation und eventuell zu einem niedrigen Kristallisationsgrad. Dies wird weiter im nächsten Abschnitt erläutert.

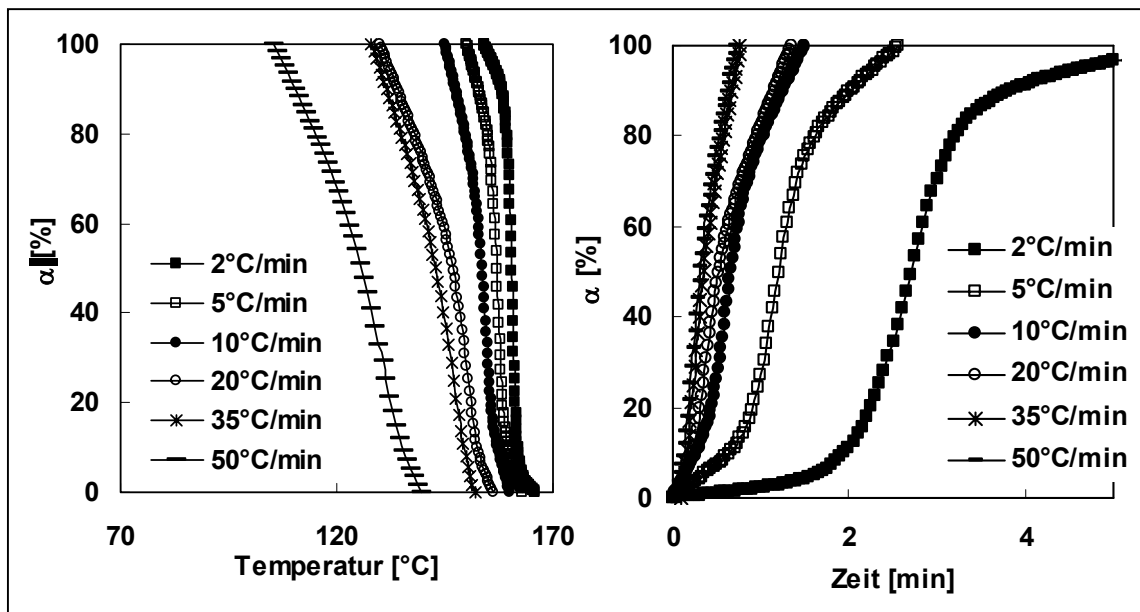


Bild 5.4: Relativer Kristallinitätsgrad als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit bei verschiedener Abkühlgeschwindigkeit

5.1.2.1 Analyse nach Ozawa

Ozawa [106] entwickelte eine einfache Methode zur Beschreibung des Kristallisationsgrads als Funktion der Temperatur und der Abkühlrate:

$$\alpha(T)_a = 1 - \exp(-k(T)/a^n) \quad (5.6)$$

Mit:

a: die Abkühlrate

k(T): die Abkühlungskristallisationfunktion

n: der Avrami-Exponent.

Erweitert man die Gleichung 5.6 durch Logarithmierung, erhält man folgendes:

$$\log[-\ln(1 - \alpha(T)_a)] = \log k(T) - n \log a \quad (5.7)$$

Damit liefert die graphische Darstellung von $\log[-\ln(1-\alpha(T))]$ als Funktion von $\log(a)$ eine Kurve, deren Steigung n bzw. deren y-Achsenabschnitt $\log k(T)$ angegeben wird. Beim Wiederholen der Vorgehensweise für verschiedene Temperaturen erhält man die temperaturabhängige $k(T)$ Funktion. Auf dem Bild 5.5 ist die Analyse der Daten aus dem Bild 5.4 nach Ozawa dargestellt. Die Funktion $k(T)$ und der Avrami-Exponent n sind auf dem Bild 5.6 zu sehen. Wie erwartet nimmt die Kristallisationsfunktion $k(T)$ mit zunehmender Temperatur ab. Der Avrami-Exponent liegt bei 3.5 bei 160°C und fällt bei abnehmender Temperatur auf Werte zwischen 1.66 und 1.97. Dieses Verhalten deutet vermutlich auf einen Übergang von einem 3-Dimensional-Kristallwachstum, in der Form von Sphärolithen mit überwiegend heterogener Nukleierung an der Kohlenstofffasern bei hoher Temperatur, zu einer homogenen Nukleierung der unterkühlten Schmelze, in Form von Nadeln hin.

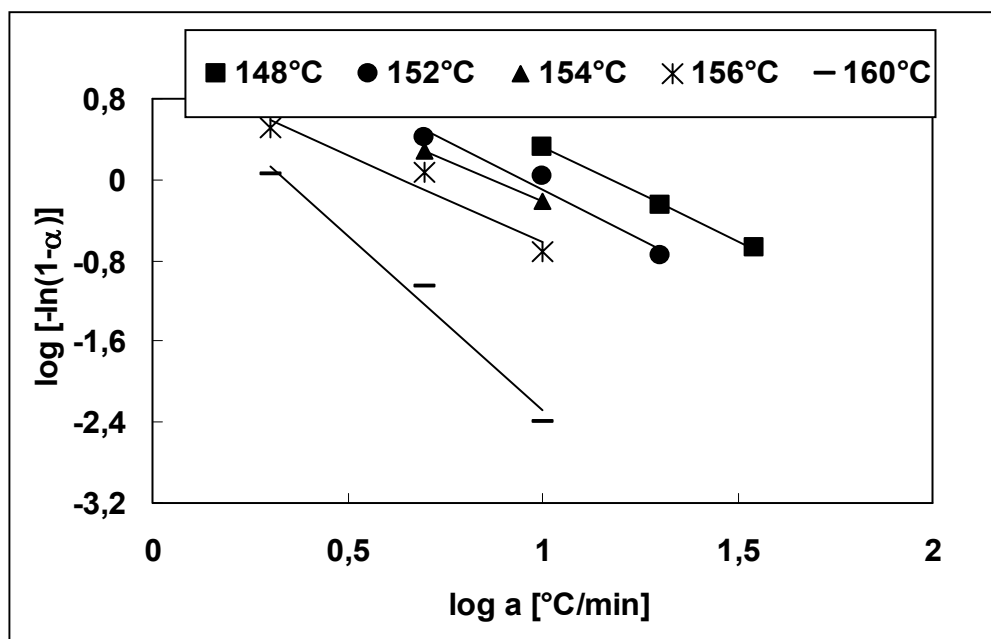


Bild 5.5: Ozawa Darstellung der nicht-isothermen Kristallisation von CF/PA12

Vergleicht man die aus der isothermen Analyse ermittelten Avrami-Exponenten bei $T_c=154^\circ\text{C}$ und 160°C (Tabelle 5.2) mit denen aus dem Bild 5.6, so findet man eine gute Übereinstimmung.

Die oben vorgestellten Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Ozawa-Methode und ihr mathematischer Ansatz sich in erster Linie zur Beschreibung der nicht-isothermen

Kristallisation eignen. Leider beschränkt sich die Methode auf einen geringen Temperaturbereich.

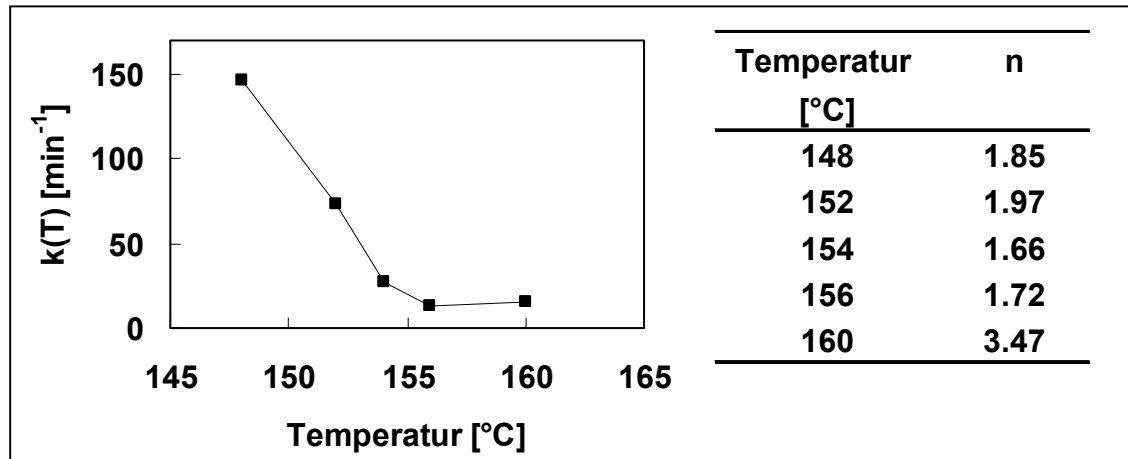


Bild 5.6: Abkühlungskristallisationfunktion $k(T)$ und Avrami-Exponent n

5.1.2.2 Analyse nach Chuah

Die von Chuah et al. [105] entwickelte Methode basiert direkt auf die Ozawa Gleichung (Gleichung 5.6). Dabei wird die Abkühlungskristallisationfunktion $k(T)$ wie folgt definiert:

$$\ln k(T) = b(T - T_1) \quad (5.8)$$

mit

b und T_1 : empirische Konstanten

Nehmen wir an, vom Bild 5.4, $(\frac{\partial \alpha}{\partial T})$ ist maximal bei einer Temperatur T_q , es folgt

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial T^2}\right)_{T_q} = 0. \text{ Und daher}$$

$$k(T_q) = a^n \quad (5.9)$$

Die Kombination der Gleichungen 5.6, 5.8 und 5.9 liefert:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = b(T - T_q) \quad (5.10)$$

Durch die graphische Darstellung von $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ als Funktion von T erhält man b bzw. T_q durch die Steigung bzw. den y -Achsenabschnitt bei jeder Abkühlgeschwindigkeit a . Dies ist auf dem Bild 5.7 unter Verwendung der Daten vom Bild 5.4 veranschaulicht. Hierbei lassen sich Ähnlichkeiten mit der Avrami Darstellung (Bild 5.3) erkennen, wobei die Kurven nur im gewissen Umsetzungsbereich linear verlaufen. Der Grund hierfür wurde bereits erläutert. Zur Ermittlung von n und T_q wurden die Daten bis zum einem Umsetzungsgrad von ca. 60% verwendet (entspricht ca. 0 auf der y -Achse). Weiterhin wurden nur die Ergebnisse im Geschwindigkeitsbereich von $2^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zum $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ausgewertet. Die Ergebnisse bei $35^\circ\text{C}/\text{min}$ dienen hier nur als Information. Es ist deutlich zu sehen, dass die Kurve nur bis zum einem Umsetzungsgrad von ca. 20% linear verläuft (entspricht -1,49 auf der y -Achse), so dass sie in der Auswertung nicht berücksichtigt wird.

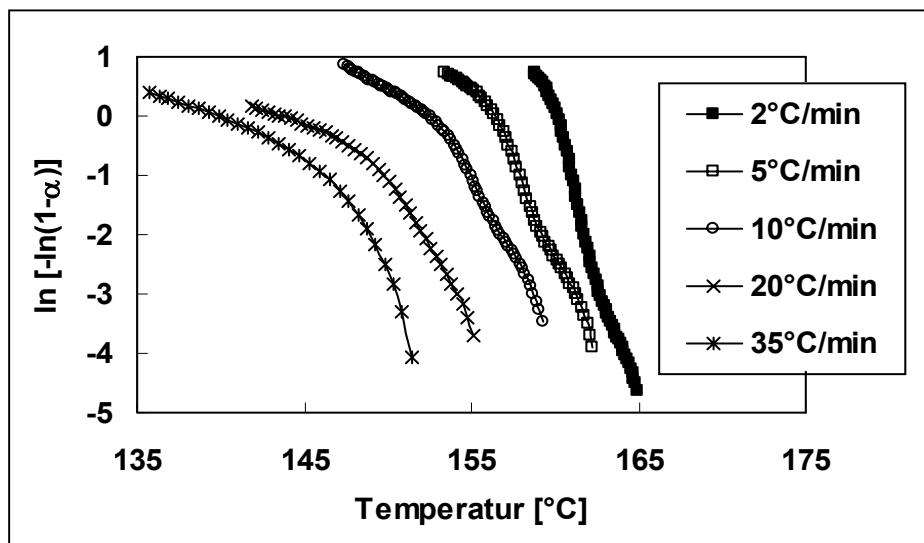


Bild 5.7: $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ als Funktion von der Temperatur bei verschiedenen Abkühlungsrate

Kombiniert man Gleichung 5.8 und 5.9, so erhält man für $T=T_q$:

$$T_q = \frac{n \ln a}{b} + T_1 \quad (5.11)$$

Infolgedessen sind n und T_1 mittels einer linearen Darstellung von T_q als Funktion von $\ln(a)/b$ zu bestimmen. Aus dem Bild 5.8 wurden $n=1.94$ und $T_1=161.4^\circ\text{C}$ ermittelt. n wird im Folgenden auf 2 aufgerundet.

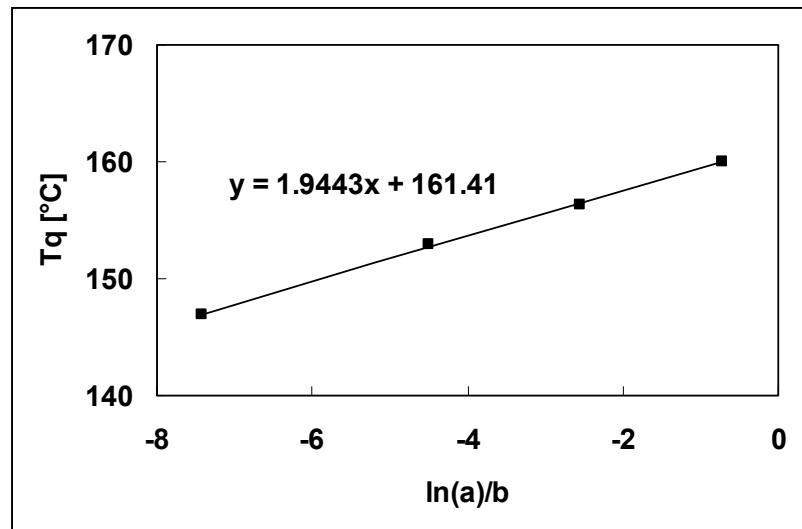


Bild 5.8 Darstellung von T_q als Funktion von $\ln(a)/b$

Nun sind alle Parameter der Gleichung 5.6 bekannt. Bild 5.9 vergleicht die experimentellen Ergebnisse des relativen Kristallinitätsgrads α mit denen aus der Chuah-Methode. Das Modell ist in guter Übereinstimmung mit den Experimenten besonders bei niedriger Geschwindigkeit. Bei $20^\circ\text{C}/\text{min}$ weicht das Modell bei einem Umsetzungsgrad von 50% von den Experimenten ab, wobei eine schnellere Vollendung der Kristallisation vorhergesagt wird. Dies liegt daran, dass das Modell nur unter Berücksichtigung der experimentellen Daten im Bereich der primären Kristallisation (geringer Umsetzungsgrad, 60-70 %) aufgebaut wurde. Dies stellt aber ein generelles Problem von zahlreichen Ansätzen bzw. Analysen dar. In erster Linie stellt das Modell von Chuah eine recht zufriedenstellende Methode zur Beschreibung der nicht-isothermen Kristallisation dar. Bedingt durch die technische Beschränkung in der DSC-Analyse konnten nur experimentelle Daten bis $20^\circ\text{C}/\text{min}$ verwendet werden. Ein höherer Genauigkeitsgrad könnte mit dem Modell erreicht werden, wenn experimentelle Daten bei höherer Abkühlgeschwindigkeit erfasst werden könnten.

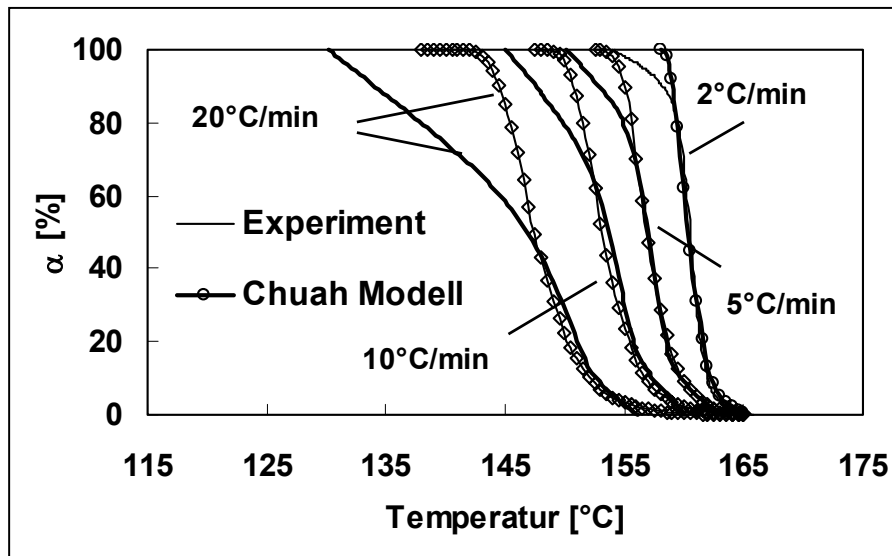


Bild 5.9: Vergleich zwischen experimentellen Daten und Modell von Chuah

Wie im Kapitel 4.2.2 erwähnt, sind bei dem Pultrusionsprozess extrem hohe Abkühlgeschwindigkeiten in der Kühldüse vorhanden, gefolgt von einer langsamen Abkühlung bis Raumtemperatur (Bild 4.31). Das Profil wird aus der Schmelze heraus bis ca. 80°C sehr schnell abgekühlt (Beispiel auf dem Bild 4.31, $T_{KD}=65^\circ\text{C}$). Wie auf dem Bild 5.4 veranschaulicht wurde, führt eine zunehmende Abkühlgeschwindigkeit zu einer Verschiebung der Kristallisation zu einer niedrigeren Temperatur hin. Wegen der sehr hohen Abkühlgeschwindigkeit wird angenommen, dass die Kristallisation bis 80°C überhaupt nicht beginnen kann. Erst ab 80°C, wenn die Abkühlung verlangsamt wird, kann der Kristallisationsprozess erfolgen (Da das Polymer sich bei 80°C in einem unterkühlten Zustand befindet, wird die Kristallisation wahrscheinlich unvollständig).

Nun versuchen wir diesen Abkühlungsprozess mit einer DSC-Messung nachzustellen, indem eine Probe einem ähnlichen Abkühlungsprofil wie auf dem Bild 4.31 unterworfen wird. Dabei erfolgt die Abkühlung von 210°C bis 80°C möglichst schnell, von 80°C bis 40°C mit 20°C/min und von 40°C bis zur Raumtemperatur mit 7°C/min. Eine ähnliche Vorgehensweise wie vorher wird benutzt. Von dem exothermen Peak bei der Abkühlung wird α als Funktion von der Temperatur, ähnlich dem Bild 5.4 berechnet. Stellt man $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ als Funktion von T graphisch dar (wie Bild 5.7), erhält man $b=-1.0682^\circ\text{C}^{-1}$ und $T_q=57^\circ\text{C}$. Werden sie in der Gleichung 5.11 mit $a=20^\circ\text{C}/\text{min}$

sowie $n=2$ eingesetzt, erhält man $T_1=62^\circ\text{C}$. Bild 5.10 vergleicht das Modell mit dem Experiment. In erster Linie ist das Modell in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Umsetzung erfolgt bei dem Modell schneller und wird bei 55°C abgeschlossen, während es bei dem Experiment erst bei 45°C abgeschlossen wird. Dieser Unterschied ist aber nicht gravierend und spielt im Rahmen einer thermodynamischen Modellbildung keine bedeutende Rolle. Die Methode von Chuah bietet eine einfache Methode zur Vorhersage der Kristallisation während des Abkühlungsprozesses. Verfügt man über die passende apparative DSC-Ausstattung, kann eine exakte kontrollierte Abkühlung, den Pultrusionsbedingungen nah durchgeführt werden und damit die Parameter b und T_1 bestimmt werden.

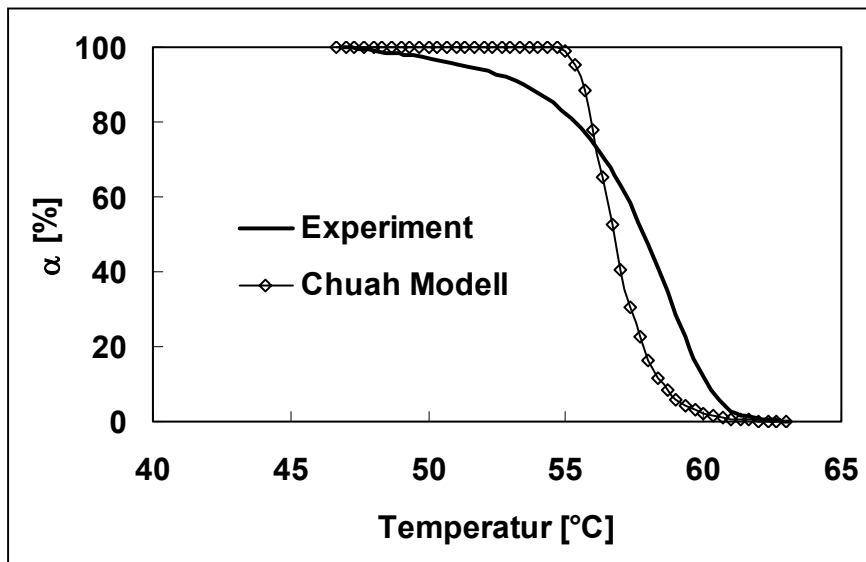


Bild 5.10: Vergleich zwischen den experimentellen Daten des relativen Kristallisationsgrads und dem Modell. (Abkühlungsbedingungen: 210°C bis 80°C - $200^\circ\text{C}/\text{min}$, 80°C bis 40°C - $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 40°C bis 25°C - $7^\circ\text{C}/\text{min}$)

5.1.3 Differenz-Kalorimetrie Analyse

Kristallisationsverhalten beim erneuten Aufschmelzen

Nach der DSC-Analyse der nicht-isothermen Kristallisation unter verschiedenen Abkühlraten wurde jede Probe mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bis 210°C erneut aufgeschmolzen. Es waren zwei endotherme Schmelzepeaks, die mit T_{m1} und T_{m2} bezeichnet werden, beim

erneuten Aufschmelzen zu erkennen. Ein Beispiel solcher endothermen Schmelzepeaks ist auf dem Bild 5.11, Teil C zu sehen. T_{m1} ist etwas weniger ausgeprägt als T_{m2} . Tabelle 5.3 zeigt die Werte T_{m1} und T_{m2} für jede Probe abgekühlt mit unterschiedlicher Abkühlrate. Die Berechnung der Kristallinität wurde bereits im Kapitel 3.4.3.2 beschrieben. Nach [85] deutet das Vorhandensein von zwei endothermen Schmelzepeaks auf die Anwesenheit von einer geringen Menge kleiner und imperfekter Kristalle im Verbund hin. Sie schmelzen bei ca. 174°C, einige kristallisieren wieder in eine perfekte Form und schmelzen bei 178°C. Laut [17] soll dieses Verhalten typisch für Polyamid-Materialien, die bei niedriger Abkühlgeschwindigkeit abgekühlt werden, sein. Es ist allerdings auf die verschiedenen Kristallisations-Formen zurückzuführen. In [73, 85] sind einige Angaben darüber zu finden. Das aus der Schmelze abgekühlte PA12 kristallisiert in der γ - aber auch in der α - Modifikation. Das Thema wird hier allerdings nicht detailliert beschrieben. Allgemein bleibt aber festzuhalten, dass die Ausbildung dieser Kristallmodifikationen von verschiedenen Faktoren geprägt ist und dass jede Form unterschiedliche Dichten und Schmelzepeaks besitzt. Weiterhin sind Umwandlungseffekte, wie zum Beispiel die Umwandlung der γ -Form in eine α -Form durch extremen Druck oder durch Verstrecken im Temperaturbereich von 155 bis 177°C möglich. Nach der Abkühlung bei 2°C/min ergab sich beim erneuten Aufschmelzen nur ein Peak bei 176°C (Tabelle 5.3). Hierbei überlappen sich T_{m1} und T_{m2} . Dagegen war nach der Abkühlung mit einer hohen Ra-

Tabelle 5.3: Auswertung der DSC Analyse an dem Garn CF/PA12_50 bei verschiedenen Abkühlraten

Abkühlrate [°C/min]	Kristallisations- temperatur T_c [°C]	Peaktemperatur beim Aufschmelzen		Kristallinitäts- anteil χ [%]
		T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]	
2	160.5	-	176.4	49.7
5	157.3	174.0	178.2	50.2
10	154.3	172.0	178.2	48.1
20	150.1	171.4	179.1	47.8
35	146.5	169.4	178.1	44.8

te (wie 35°C/min) der erste Peak bei 169°C noch kaum zu erkennen. Wie oben bereits erwähnt, begünstigt eine schnelle Abkühlrate eine unvollständige Kristallisation, was den etwas niedrigen Kristallinitätsanteil im Polymer nach der Abkühlrate 35°C/min erklärt.

Kristallisations- und Schmelzverhalten von den Profilen

Eine DSC-Analyse der pultrudierten Profile liefert weitere Hinweise auf die thermische Vorgeschichte bzw. auf die Abkühlung und den Erstarrungsprozess während der Pultrusion. Auf dem Bild 5.11 ist ein typisches DSC-Diagramm von Profilen aus CF/PA12_50 dargestellt. Die Untersuchung erfolgte an verschiedenen Profilen und es wurden Proben am Rand bzw. in der Mitte des Profils entnommen. Die Proben wurden von Raumtemperatur bis 210°C mit einer Heizrate von 10°C/min aufgeschmolzen (Teil A). Nach dem Aufschmelzen wurden die Proben mit einer Abkühlrate von 10°C/min bis auf 30°C abgekühlt (Teil B) und erneut aufgeschmolzen (Teil C). In erster Linie wird das erste Aufschmelzen betrachtet, da dieses die thermische Vorgeschichte des Profils widerspiegelt. Es zeigte sich, dass unabhängig von den Pultrusionsparametern bzw. -geschwindigkeiten der Kristallinitätsanteil jeder Probe mit 42-44 % sowie der Schmelzpunkt mit 178°C nahezu gleich sind. Außerdem gab es keine Unterschiede zwischen Proben aus der Mitte und dem Rand des Profils. Es

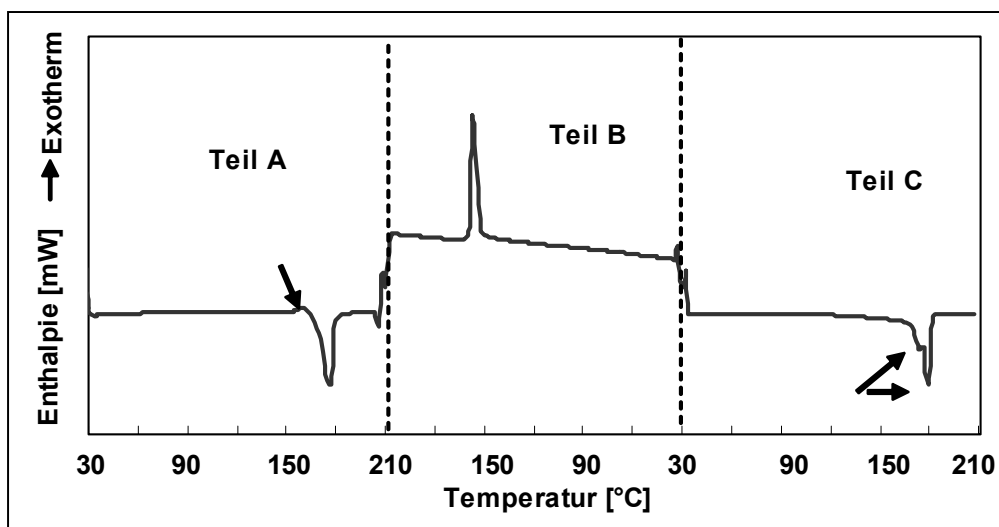


Bild 5.11: Typisches DSC-Diagramm von pultrudierten Profilen aus CF/PA12_50

wurde bereits in [68], am Beispiel von Heizpressen von CF/PEEK, festgestellt, dass sich, egal bei welcher Abkühlgeschwindigkeit, kein bedeutender Kristallisationsanteilsgradient über dem Querschnitt der Platten bildet. Vergleicht man die Werte für die Profile mit den Werten aus der Tabelle 5.3, so stellt man fest, dass die pultrudierten Profile im Allgemeinen einen niedrigeren Kristallinitätsanteil aufweisen. Dies ist auf die während der Pultrusion herrschende hohe Abkühlgeschwindigkeit zurückzuführen. Außerdem steht fest, dass das Polymer trotz einer extrem schnellen Abkühlung kristallisiert. Dieses Verhalten wurde im Kapitel 4.2.2 bei den Profilen aus GF/PP beobachtet.

Eine genaue Betrachtung des DSC-Diagramms (Teil A) liefert aber weitere Informationen. Es lässt sich bei jeder Probe ein exothermer Peak vor Beginn des Aufschmelzens erkennen (mit dem Pfeil gekennzeichnet). Dieser Peak ist typischerweise nur bei schnell abgekühlten Polyamiden zu finden [17]. Nach der nicht-isothermen Untersuchung von dem Garn (vorherigen Abschnitt) wurde z.B. ein solcher Peak beim erneuten Aufschmelzen nicht beobachtet. Der Grund für das Vorhandensein eines solchen Peaks kann eine Nachkristallisation sein. Beim Eintritt in die Kühldüse wird das Profil einer schockartigen Abkühlung aus der Schmelze unterworfen, die Kristallisation ist daher nicht vollständig, was beim erneuten Aufschmelzen Nachkristallisationseffekte begünstigt. Zum Anderen steht das Material während des Prozesses unter Einfluss der Abzugskraft, das Polymer wird stets gestreckt, so dass die Kristallisation unter Spannung stattfindet. Beim ersten Aufschmelzen während der DSC findet eine Art Entspannung statt (diese inneren Spannungen werden frei). Allerdings sei anzumerken, dass dieser exotherme Peak einen Einfluss auf den nachfolgenden endothermen Peak und infolgedessen auf die gemessene Enthalpie und den Kristallinitätsgrad haben kann. Der reale Kristallinitätsanteil in den Profilen liegt daher mit hoher Wahrscheinlichkeit niedriger als bei 42-44%.

Diese Feststellungen befinden sich in guter Übereinstimmung mit der Arbeit von Evstatiev und al. [85]. Dabei wiesen schnell (250°C/min) abgekühlte CF/PA12 Lamine auch einen gewissen Kristallisationsgrad auf. Der Unterschied zwischen schnell und langsam abgekühlten Proben lag allerdings in der Morphologie. Eine langsame Abkühlung begünstigte die Nukleierungsrate und Kristallwachstum, was zu einer Zu-

nahme der Größe sowie der Anzahl von Kristalliten führte, während kleine und imperfekte Kristalle bei der schnellen Abkühlung entstanden.

Beim zweiten Aufschmelzen (Teil C auf dem Bild 5.11) ist kein exothermer Peak mehr zu erkennen, jedoch treten zwei endotherme Schmelzpeaks bei ca. 172°C und ca. 178°C auf. Diese Werte stimmen mit denen aus Tabelle 5.3 bei der Abkühlrate von 10°C/min überein.

Das DSC-Diagramm des CF/PA12 Garns vor der Verarbeitung zeigte dieselbe Form wie auf dem Bild 5.11, es wurde allerdings kein exothermer Peak beim ersten Aufschmelzen beobachtet. Ein ähnliches Verhalten zeigten die mit der Heizpresse hergestellten Platten aus CF/PA12_50. Bei der Heizpresse findet eine relativ langsame Abkühlung statt. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, dass der exotherme Peak auf die Verarbeitungsbedingungen bzw. auf die hohe Abkühlrate während der Pultrusion zurückzuführen ist. Der Kristallinitätsanteil der Platten erreichte ca. 45%. Wie oben erwähnt, liegt der reale Kristallinitätsanteil in den Profilen wegen des exothermen Peaks höchstwahrscheinlich niedriger als bei 42-44%. Der Kristallinitätsanteil der gepressten Platten liegt daher wegen der langsameren Abkühlrate höher als bei den pultrudierten Profilen.

Eine DSC-Analyse wurde auch an den Profilen aus GF/PP_50, wie bereits im Kapitel 4.2.2 präsentiert, durchgeführt. Die Kristallinität der verschiedenen Proben beim ersten Aufschmelzen, unabhängig von den Verarbeitungsbedingungen, liegt dabei im Bereich 36%-40%. Im Gegensatz zu den Proben aus CF/PA12 wurden kein exothermer Peak beim ersten Aufschmelzen sowie kein doppelter endothermer Schmelzpeak beim zweiten Aufschmelzen erkannt.

Die mittels DSC erhaltenen Informationen bestätigen die Aussage, dass die hohe Abkühlrate bei der Pultrusion einen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten ausübt. Trotz Abkühlraten in extrem hohen Bereichen (von 100°C/min bis maximal 1000°C/min, siehe Bild 4.31 und Bild 4.32) konnten die untersuchten Matrix-Materialien kristallisieren. Jedoch ist der Prozess der Kristallisation vermutlich nicht vollständig, so dass Nachkristallisationseffekte wirken können. Der Kristallinitätsanteil im Profil liegt bei niedrigeren Werten als bei den heizgepressten Materialien. Die Kristallinität der Profile aus CF/PA12 bzw. aus GF/PP lag ungeachtet der Verarbeitungsparameter im gleichen Bereich. Weiterhin wurde auch kein deutlicher Zusam-

menhang zwischen dem Kristallinitätsgrad und den mechanischen Eigenschaften (Biegeeigenschaften) festgestellt.

Im Allgemeinen sollten thermoplastische Matrices verwendet werden, die in der Lage sind, möglichst schnell zu kristallisieren (hohe Nukleierungs- und Wachstumsrate). Ebenso empfiehlt es sich eine kontrollierte Abkühlung bzw. eine kontrollierte Kristallisation durch Anpassung der Prozessgeschwindigkeit, der Werkzeuglänge sowie -temperatur zu erreichen. Nachkristallisationseffekte können z.B. die Maßhaltigkeit des Profils beeinflussen (wegen Volumen-Schrumpfung bedingt durch die Kristallisation).

Weiterhin ist die Kristallisation mit einer Volumenschrumpfung verbunden, welche eine Scherbelastung und ein Ablösen des Polymers von der Faseroberfläche verursachen kann. In [107] wurde gezeigt, dass eine amorphe Domäne sich innerhalb der thermoplastischen Matrix positiv auf die Faser-Matrix-Grenzflächeneigenschaften auswirkt. Dieser Punkt sollte künftig berücksichtigt werden. Wird zum Beispiel eine entsprechende Matrixmodifikation durchgeführt, könnte die Matrix in der Nähe des Faserbündels amorph verbleiben und somit gute Faser-Matrix-Grenzflächeneigenschaften gewährleisten, während die weiteren Matrixbereiche im Verbund einen hohen Kristallisationsgrad enthalten.

5.2 Modellierung des Wärmetransfers

5.2.1 Allgemeines

Die Modellierung des Wärmetransfers erfolgt am Beispiel der Pultrusion von runden Profilen aus CF/PA12_50 mit Hilfe der Finiten Elemente Analyse (FEA). Es wurde hierfür die FE-Software COSMOS/M verwendet. Der Temperaturverlauf im Profil während des gesamten Pultrusionsprozesses infolge instationärer Wärmeleitung wird unter folgenden Annahmen berechnet:

- Die Analyse berücksichtigt ein Segment des Profils (mit z.B. eine Länge von 60 mm) und der gesamte Prozess wird über dieses Segment Schritt für Schritt analysiert.

- Es erfolgt kein Wärmetransfer außerhalb des Segments, d.h. die beiden Enden sind thermisch isoliert.
- Die thermischen Randbedingungen bewegen sich (in die Abzugrichtung), während das Segment stationär bleibt.
- der Aufbau des Systems ist symmetrisch.

Zur Beschreibung des Wärmetransfers als Funktion der Zeit und der Temperatur gilt die folgende Gleichung [108]:

$$\rho(T)c_p(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla[\lambda(T)\nabla T] + \dot{q} \quad (5.12)$$

mit

- ρ : Dichte
- c_p : Wärmekapazität
- λ : Wärmeleitfähigkeit
- t : Zeit
- \dot{q} : Zusätzliche Wärmezufuhr bzw. -Verbrauch

Als Berechnungsgrundlage des Wärmetransfers mit der FEA verwendet man die im Anhang angegebene Gleichung, die sich direkt von der Gleichung 5.12 ableitet.

Wie weiter erklärt wird, erfolgt in dem untersuchten Fall die Wärmebelastung ausschließlich durch konvektiven Wärmeübergang an der Oberfläche. Der zusätzliche Wärmeverbrauch infolge der Kristallschmelze wird hier vernachlässigt. Betrachtet man nur die Wärmezufuhr infolge der Kristallisation, wird \dot{q} wie folgt geschrieben:

$$\dot{q} = \rho_m * \frac{\partial X_w(t, T)}{\partial t} * H_u \quad (5.13)$$

mit

- ρ_m : Dichte der Matrix

Zunächst lässt sich die benötigte Energie, um das Profil von der Heizedüsentemperatur bis zur Raumtemperatur abzukühlen, mit der folgenden Gleichung abschätzen:

$$Q_c = m_c * c_{pc} * \Delta T \quad (5.14)$$

Mit:

Q_c : Energie benötigt zur Temperaturminderung

\dot{m}_c : Material-Massenstrom

c_{pc} : Wärmekapazität des Verbunds

ΔT : Temperaturabnahme des Profils

Es wird angenommen, dass die Pultrusionsgeschwindigkeit $v=0.12$ m/min, die Dichte des Verbunds $\rho=1390$ kg/m³ bzw. der Querschnittsdurchmesser 4.9 mm beträgt. Es ergibt sich $\dot{m}_c=5.24 \cdot 10^{-5}$ kg/s. Mit einer Wärmekapazität $c_p=1800$ J/kgK und $\Delta T=(50-205)=-170$ K, ergibt sich $Q_c = -16.04$ W.

Die durch Matrixkristallisation erzeugte Wärme lässt sich wie folgt berechnen:

$$Q_c = dH_T * \dot{m}_{PA12} \quad (5.15)$$

dH_T ist die gesamte Kristallisationsenthalpie und kann mittels der im vorherigen Kapitel durchgeführten DSC-Analyse ermittelt werden. Hier wurde $dH_T=55$ kJ/kg ausgewählt. Der Massestrom an PA12 beträgt $\dot{m}_{PA12}=1.90 \cdot 10^{-5}$ kg/s. Denn $Q_c=1.045$ W.

Die gesamte Energie, die zum Abkühlen des Profils benötigt wird, beträgt 17.085 W. 6% davon sind der Kristallisation zu verdanken.

5.2.2 Thermische Stoffgrößen

Zur Berechnung der Wärmeleitung sollen die Materialdichte sowie die thermischen Stoffkennwerte, Wärmekapazität und Wärmeleitung des Systems spezifiziert werden. Diese Größen verändern sich mehr oder weniger stark in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, hier wird aber nur die Temperaturabhängigkeit betrachtet. Bei jeden Kennwerten soll allerdings die Gegenwart von Luft, vor allem in der Vorheizzone, wenn das Garn noch nicht konsolidiert ist, berücksichtigt werden.

5.2.2.1 Dichte

In erster Linie wird die Dichte des Systems mittels der linearen Mischungsregel aus der Dichte der Matrix, der Verstärkungsfaser sowie gegebenenfalls der Luft bestimmt. Alternativ können auch die experimentell gemessenen Werte (siehe Kapitel 4.2) angewendet werden. Die Variation der Dichte mit der Temperatur befindet sich im relativ kleinen Bereich, es wird daher hier vernachlässigt. Dies ist in [16] am Beispiel von einem CF/PEEK Verbund erläutert. Für die Finite Elemente Modellierung werden die folgenden Werte der Dichte von CF bzw. PA12 verwendet: $\rho_{CF}=1770 \text{ kg/m}^3$ bzw. $\rho_{PA12}=1010 \text{ kg/m}^3$. Die Dichte der Luft ist der Tabelle 8.1 im Anhang zu entnehmen.

5.2.2.2 Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität c_p weist hingegen ein stark temperaturabhängiges Verhalten, bedingt durch die thermoplastische Matrix, auf, welches nicht vernachlässigt werden kann. Die Wärmekapazität des Verbunds wurde durch Differenz-Kalorimetrie bezogen auf einen Saphirstandard unter Stickstoffatmosphäre ermittelt. Der Verlauf der Wärmekapazität eines theoretischen porenfreien CF/PA12 Verbunds mit 50% Vol. Faser als Funktion der Temperatur ist im Bild 5.12 dargestellt. Der Einfluss der Umgebungsluft kann außerdem mittels der Gleichung 5.16 einbezogen werden.

$$c_p = \Phi_{CF/PA12} * c_{pCF/PA12} + \Phi_{Luft} * c_{pLuft} \quad (5.16)$$

mit

$\phi_{CF/PA12}$ und ϕ_{Luft} : Gewichtsanteil an CF/PA12 bzw. an der Luft

Aufgrund des niedrigen Luftgewichtsgehalts und ihrer niedrigen Wärmekapazität (siehe Tabelle 8.1, Anhang), ist der Einfluss der Luft quasi vernachlässigbar. Für die FEA wurden daher lediglich die c_p -Werte vom Bild 5.12 verwendet

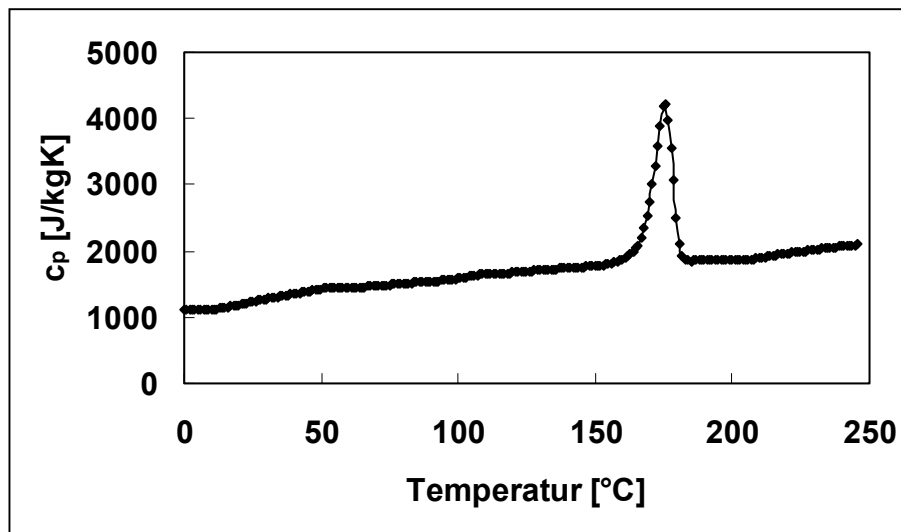


Bild 5.12: c_p -Wert des CF/PA12 Garns ermittelt mittels DSC

5.2.2.3 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit ist eine wesentliche Stoffgröße für die Berechnung thermodynamischer Vorgänge bei der Kunststoffverarbeitung. Sie bestimmt z.B. die Abkühlzeit und damit einen wesentlichen Teil der Zykluszeit zum Herstellen eines Formteils.

Die Wärmeleitfähigkeit des CF/PA12 Garns und späteren Verbunds, wird zum großen Teil durch die Anwesenheit von Kohlenstofffasern beeinflusst. Durch ihre starke Anisotropie weisen Kohlenstofffasern eine 6fach höhere Wärmeleitfähigkeit in Längsrichtung gegenüber Querrichtung auf (siehe Tabelle 3.1). Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Wärmeleitfähigkeit des Systems nicht experimentell bestimmt werden. In der Literatur sind hauptsächlich 2 verschiedene Ansätze zur Berechnung der Wärmeleitung in Querrichtung zu finden: das so genannte Reihenschaltungsmodell [37, 109] und eine Gleichung basierend auf Halpin-Tsai Annäherung [60, 110-112]. Die Verwendung des Reihenschaltungsmodells bei Monecke [109] lieferte Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit seinen experimentellen Daten. In der Gegenwart von Luft sieht die Gleichung folgendermaßen aus:

$$\lambda_{\perp} = \frac{\lambda_{Luft} * \lambda_{CF} * \lambda_{PA12}}{V_{CF} * \lambda_{Luft} * \lambda_{PA12} * + V_{PA12} * \lambda_{Luft} * \lambda_{CF} + V_{Luft} * \lambda_{CF} * \lambda_{PA12}} \quad (5.17)$$

mit

λ_{\perp} : Leitfähigkeit quer zur Faserrichtung

λ_{CF} , λ_{PA12} und λ_{Luft} : Leitfähigkeit von CF, bzw. von PA12 und Luft

V_{CF} , V_{PA12} und V_{Luft} : Volumengehalten von CF, bzw. von PA12 und Luft

Die Leitfähigkeit des Systems in Faserrichtung kann mit der Mischungsregel ermittelt werden [110].

Es wurde eine konstante Wärmeleitfähigkeit für CF und PA12 über der Temperatur für die Berechnung angenommen. Dies ist in erster Annäherung richtig. Es ist in [16] am Beispiel eines CF/PEEK Verbunds, der in Querrichtung in einem Temperaturbereich von 0 bis 200°C keine deutliche Änderung zeigt, erläutert. Die verwendeten Werte lauten: $\lambda_{CF\perp}=3$ W/mK, $\lambda_{CF//}=17$ W/mK [113] and $\lambda_{PA12}=0.23$ W/mK. Die Leitfähigkeit der Luft als Funktion der Temperatur ist der Tabelle 8.1, Anhang, zu entnehmen.

5.2.3 Geometrisches Modell

Das geometrische Modell folgt systematisch jedem einzelnen Schritt des Pultrusionsprozesses. Es wird hierbei COSMOS/M (Softwarepaket) mit sehr genauen Solid-Elementen verwendet.

Bild 5.13 zeigt eine schematische Darstellung der Vorheizzone aufgeteilt in 7 verschiedene Zonen. Die Position 0 entspricht dem Eingang in die Vorheizzone. In den Zonen I, III, V bzw. VII erfolgt die Aufheizung mittels Heißluft und in den Zonen II, IV und VI mittels der Kontaktvorrichtung. Die Temperatur von Heißluft und Kontaktpins wurde zu 170°C eingestellt, es wird aber im folgenden Kapitel die Ist-Lufttemperatur in jedem Bereich angegeben. Der Bündelquerschnitt längst der Vorheizzone wurde als konstant mit einer Dicke von 1 mm und einer Breite von 50 mm betrachtet. Die für die FE Analyse verwendeten Randbedingungen und Wärmeübergangszahlen in dieser Zone sind im Kapitel 5.3.4 präsentiert.

Bild 5.14 gibt einen guten Überblick über den Querschnittbündel in jeder Anlagene. Aus Vereinfachungsgründen für die FE Analyse wurden 7 verschiedene Bereiche festgelegt (von M1 bis M7 bezeichnet), die jeweils unterschiedlichen Bündelquerschnitte mit unterschiedlichen Luft- und Fasergehalt und infolgedessen unterschiedlichen Materialeigenschaften (Dichte, Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit) definieren. Tabelle 8.2 im Anhang gibt den Luft- und Faservolumengehalt der Bündel

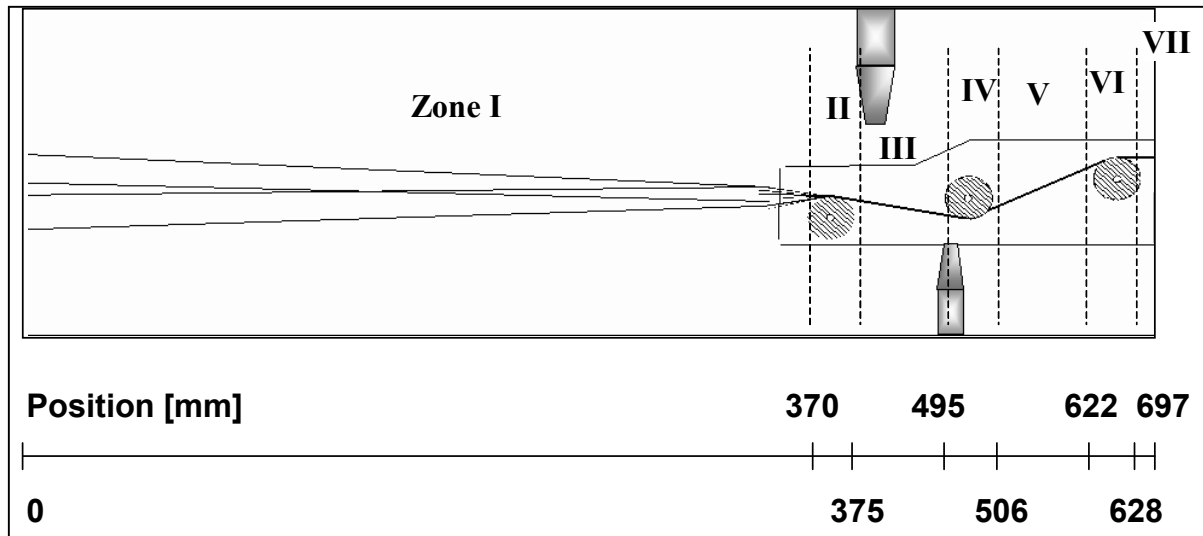


Bild 5.13: Verteilung der Vorheizzone und Position der jeweiligen Zonen

für die 7 Bereiche M1 bis M7, die entsprechende Wärmeleitfähigkeit in Quer- und Längsrichtung sowie die Dichte wieder. Wie bereits erklärt, wurde die Temperaturabhängigkeit der Luft-Stoffgrößen λ und ρ berücksichtigt (für CF und PA12 wurde es vernachlässigt). Zur Vereinfachung der Berechnung wurde für jeden Bereich M1 bis M7 in erster Annäherung eine einheitliche Temperatur gewählt, obwohl es nicht den realen Bedingungen entspricht (siehe Kapitel 5.3.4). Der Bereich M7 bezeichnet das ideal imprägnierte Profil, ohne Lufteinschlüsse und dabei wurde die experimentell ermittelte Dichte genommen. Die Wärmekapazität ist dem Bild 5.12 zu entnehmen. Beim Verlassen der Vorheizzone, nach dem dritten Pin, ändert sich der Bündelquerschnitt bis zum Eingang in die Heizdüse. Diese Übergangszone wurde in 30 einzelnen Schritten mit 4 verschiedenen Materialeigenschaften (M2 bis M5) modelliert. Dort wechselt der Querschnitt des gesamten Faserbündels von einem rechteckigen (mit Abmessung $50 \times 1 \text{ mm}^2$) zu dem eigentlichen runden Querschnitt (Durchmesser: 4.9 mm). Die FE-Vernetzung kann aber sehr schlecht einen solchen Übergang modellieren. Aus diesem Grund wurde die gesamte FEA auf einen rechteckigen Bündelquerschnitt bezogen. Dabei wurde der runde Profilsquerschnitt durch einen rechteckigen Querschnitt mit einer äquivalenten Fläche substituiert.

Die Heizdüse ist insgesamt 120 mm lang und der konische Eingang mit einem kleinen Winkel läuft über ca. 40 mm. Die zwei Temperaturen 205°C und 220°C wurden

für die FEA verwendet. Im Eingangsbereich gelten die Materialeigenschaften M6 und weiter M7.

Die Abkühlung erfolgt zuerst in der Kühldüse, unmittelbar nach der Heizdüse. Ihre Länge beträgt 35 mm, sie hat dieselbe Geometrie wie die Heizdüse. Die Temperatur der Kühldüse ist konstant mit 20°C. Weiter kühlt das Profil in der Luft mit einer Temperatur von ca. 20°C, mittels natürlicher Konvektion ab. Die Materialeigenschaften entsprechen M7.

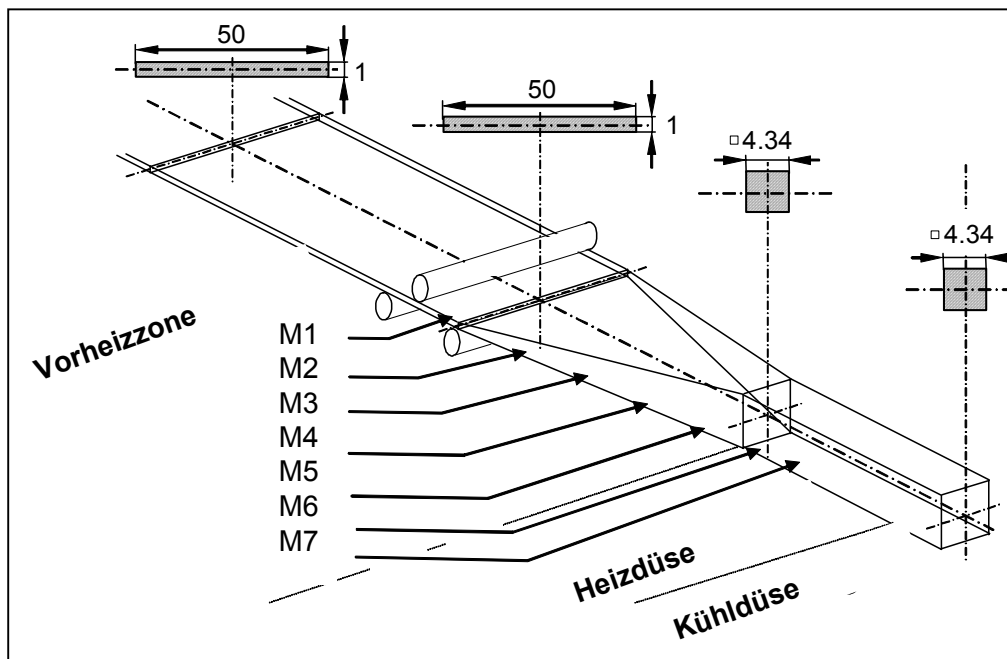


Bild 5.14: Geometrische Betrachtung des gesamten Faserbündels während des Pultrusionsprozesses

3-D Quader Elemente mit 20 Knoten wurden als Vernetzung der FEA verwendet, so dass das Modell insgesamt 12719 Knoten und 2496 Elemente enthält. Aufgrund der Symmetriebedingungen wurde eine Hälfte der Profilgeometrie als dreidimensionales Modell erstellt. Der Formfaktor von den Elementen erreichte nicht den kritischen Wert von 0.8, welcher die Grenze zur Gewährleistung der Genauigkeit bei quadratischen Elementen darstellt.

5.2.4 Thermische Anfangs- und Randbedingungen

Die Anfangstemperatur im Faserbündel am Eingang der Vorheizzone betrug 60°C . Die thermische Belastung auf einem Segment erfolgte bei jedem Schritt durch konvektiven Wärmeübergang an der Oberfläche. Wie früher erwähnt, sind die beiden Enden jedes Segments und die Symmetriefläche thermisch isoliert. Dies ist auf dem Bild 8.1 im Anhang veranschaulicht.

In der Vorheizzone werden die Bündel durch konvektive Luft erwärmt. Beim Erreichen der Kontaktpinvorrichtung gilt ein konvektiver Wärmeübergang an der Kontaktfläche zwischen den Bündeln und den Heizpins. In der Heizdüse erfolgt auch die Wärmebelastung durch konvektiven Wärmeübergang zwischen den Bündeln und dem Heizdüsenwerkzeug. Allerdings wird in dem Eingangsbereich eine niedrigere Wärmeübergangszahl als im Rest der Heizdüse angenommen, da das Material an dieser Stelle keine perfekte Kontaktbedingung mit dem Werkzeug hat. In der Kühldüse wird in der zweiten Hälfte wegen der thermischen (negativen) Dehnung beim Abkühlen eine geringere Wärmeübergangszahl als in der ersten Hälfte angewendet. Die für die FE Analyse verwendeten Temperaturen in den verschiedenen Zonen der Anlage bzw. die Randbedingungen sowie die entsprechenden Wärmeübergangszahlen sind auf den Bildern 8.2 bis 8.4 im Anhang zusammengefasst.

5.2.5 Ergebnisse der Finiten Elemente Analyse

Bild 5.15 vergleicht die experimentell ermittelte Temperatur mit der mittels FEA berechneten Temperatur in der Mitte und am Rand des Profils unter Verwendung von $\text{TVH}=170^{\circ}\text{C}$, $\text{THD}=205^{\circ}\text{C}$ sowie $v=0.12\text{ m/min}$ mit. Die experimentellen Daten wurden mittels eines im Faserbündel eingeführten Thermoelements aufgenommen. Leider war die exakte Position des Thermoelements im Querschnitt nicht bekannt.

In der Vorheizzone wurden zwei aufeinander folgende Temperaturmessungen durchgeführt. Es ist deutlich zu sehen, dass es wegen der Heißluft starken Schwankungen gibt. Betrachtet man die FEA Ergebnisse, so stellt man fest, dass es keinen relevanten Temperaturunterschied zwischen der Mitte und dem Rand des Faserbün

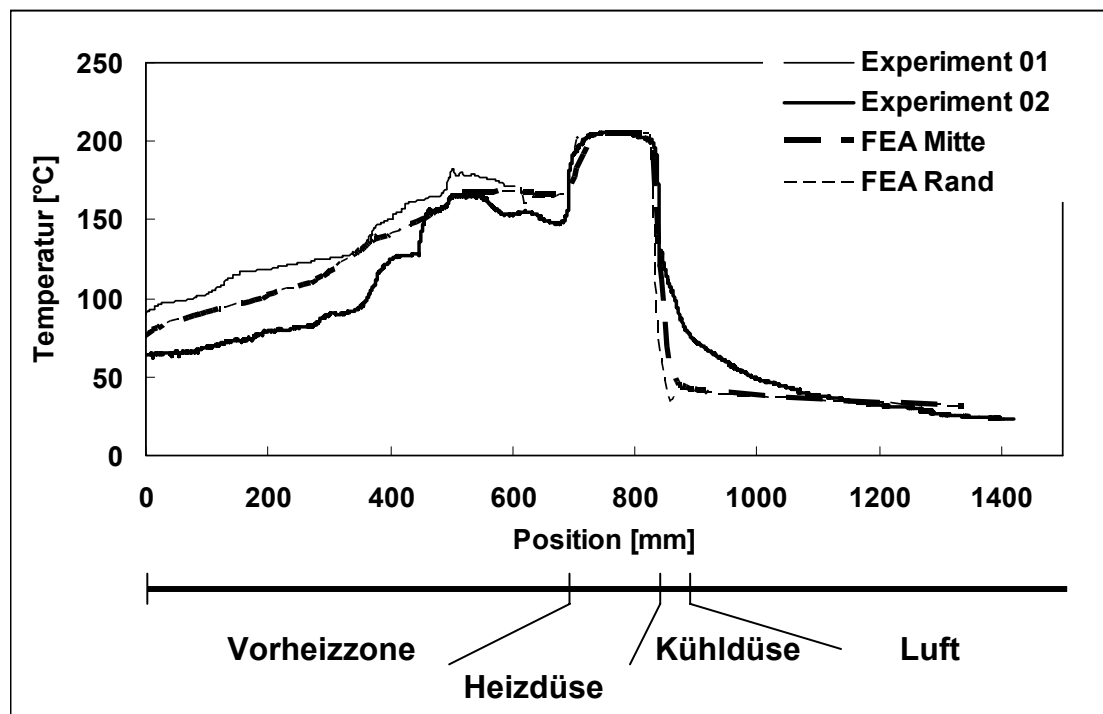


Bild 5.15: Vergleich zwischen der Temperatur ermittelt mit der FE Simulation und der gemessenen Temperatur während der Pultrusion mit $v=0.12$ m/min, $T_{VH}=170^{\circ}\text{C}$ und $T_{HD}=205^{\circ}\text{C}$

dels wegen der relativ kleinen Dicken gibt und dass die FEA Vorhersage genau zwischen den zwei experimentell ermittelten Temperaturen liegt. Bild 5.16 liefert die exakte Temperaturverteilung im Profil in den verschiedenen Zonen. In der Vorheizzone (Bild 5.16 a) ist zu erkennen, dass die Temperatur aus der FEA praktisch der Lufttemperatur folgt. Die starke Zunahme der Temperatur auf dem Bild 5.15 bei der Position 370 mm bzw. 470 mm entspricht dem Erreichen der Kontaktpinvorrichtung (siehe auch Bild 5.16 b). An der Stelle ist eine gute Übereinstimmung zwischen Experimenten und Modellen zu sehen. Am Ende der Vorheizzone ändert sich der Bündelquerschnitt, die Temperatur des Profils nimmt leicht ab (Bild 5.16 c). Im Eingangsbereich der Heizdüse baut sich ein leichter Temperaturgradient zwischen der Mitte und der Oberfläche des Profils auf (Bild 5.16 d) aber dies wird weiter in der Heizdüse aufgehoben. Aus Bild 5.15 geht hervor, dass die berechnete Temperatur in der Heizdüse gut mit den Experimenten übereinstimmt. In der Kühldüse sagt das Modell eine sehr schnelle Abkühlung vorher, dies weicht aber von den Experimenten

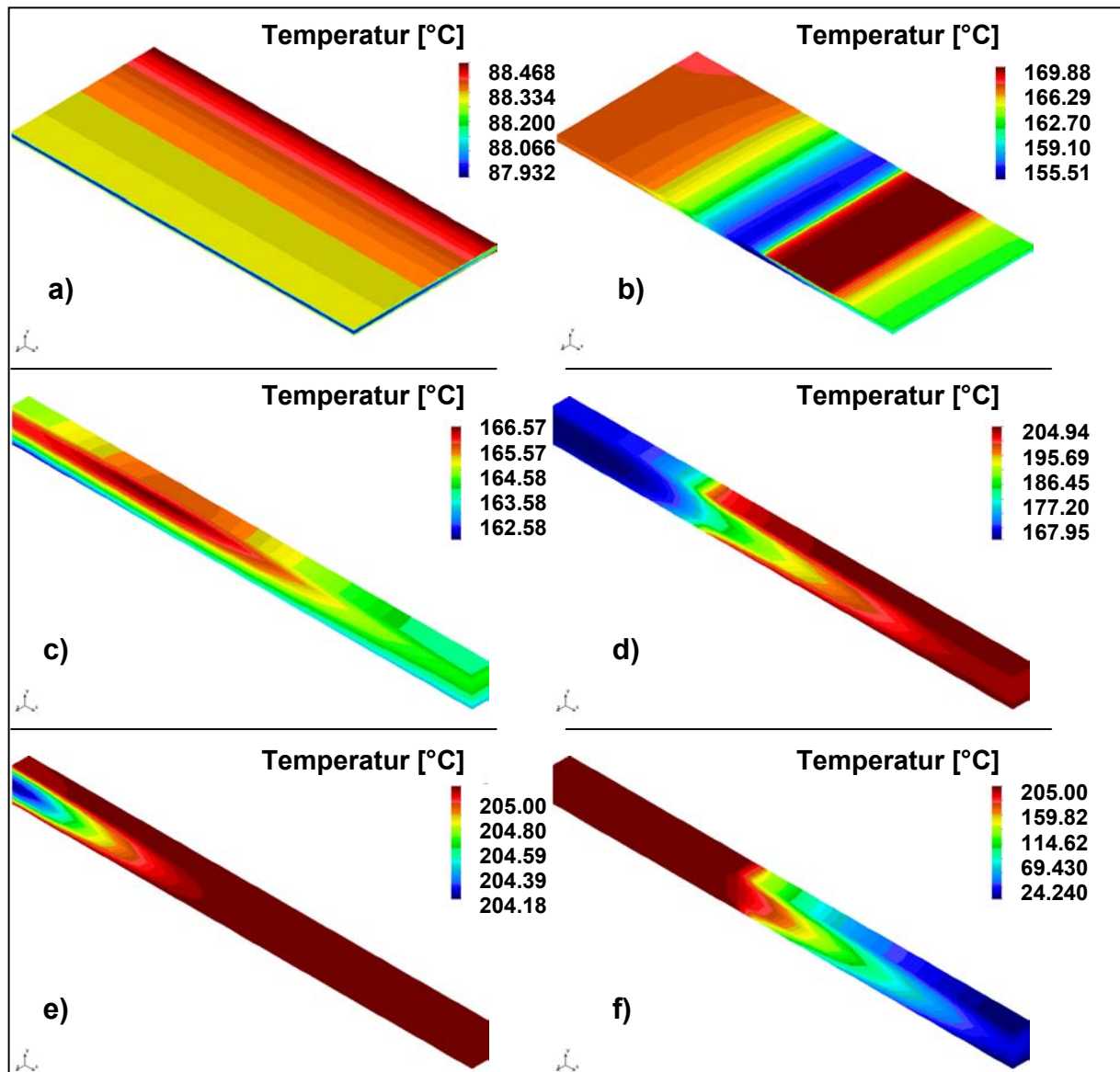


Bild 5.16: Temperaturverteilung im Profil bei der Position a) 10 mm, b) 450 mm (Kontaktpinvorrichtung), c) 697 mm (Ende der Vorheizzone), d) 747 mm (Eingang der Heizdüse), e) 817 mm (Ende der Heizdüse), f) 862 mm (Kühldüse). $v=0.12$ m/min, $T_{VH}=170^{\circ}\text{C}$ und $T_{HD}=205^{\circ}\text{C}$

ab, wobei die Abkühlung langsamer verläuft und zum großen Teil an der Luft stattfindet. Eine Erklärung dafür wird später gegeben. Aus Bild 5.16 f) geht deutlich hervor, dass die Mitte des Profils stets wärmer als der Rand bleibt. Beim Verlassen der Kühldüse, wenn das Profil an die Luft kommt, wird der noch warme innere Bereich den Rand des Profils leicht aufwärmen. Dies erklärt die Temperaturzunahme am

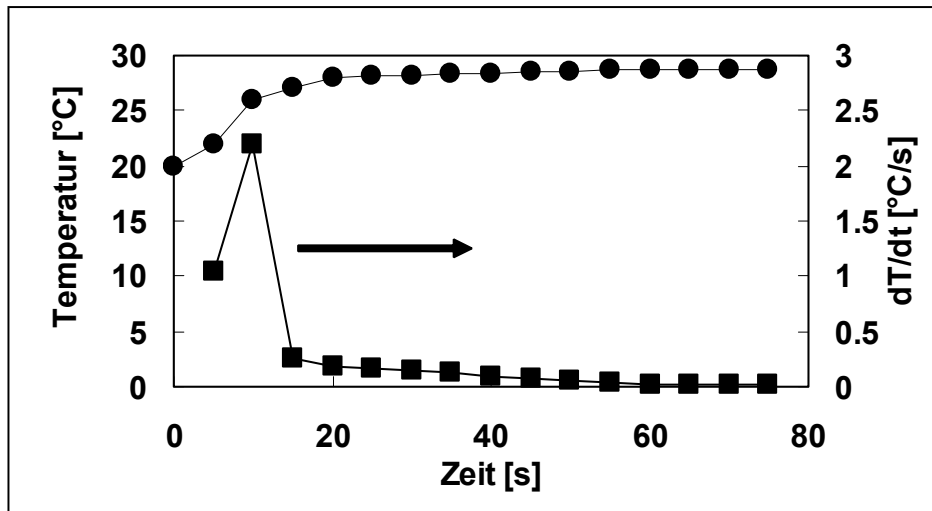


Bild 5.17: Maximale erreichte Temperatur der Kühldüse und entsprechende Temperaturgradient als Funktion der Zeit ($v=0.12$ m/min, $T_{VH}=170^{\circ}\text{C}$ und $T_{HD}=205^{\circ}\text{C}$)

Rand des Profils bei der Position 850 mm auf dem Bild 5.15. Weitere FEA wurden zur Ermittlung möglicher Temperaturänderung der Kühldüse selbst während der Pultrusionsversuche durchgeführt. Das warme Profil neigt tatsächlich dazu, die Kühldüse leicht zu erwärmen. Dies ist auf dem Bild 5.17 veranschaulicht. Nach 50 Sekunden ist allerdings ein thermischer Gleichgewichtszustand erreicht.

Die Ergebnisse der FEA für die folgenden Prozessparameter $v=0.7$ m/min, $T_{VH}=170^{\circ}\text{C}$ und $T_{HD}=205^{\circ}\text{C}$ werden auf dem Bild 5.18 mit den experimentellen Daten verglichen. Im Allgemeinen herrscht eine gute Übereinstimmung zwischen den Experimenten und der berechneten Temperatur in der Mitte des Profils. Am Anfang der Vorheizzone (wenn die Aufheizung mit Heißluft stattfindet), und in der Heizdüse liegt die mit der FEA berechnete Temperatur über dem experimentellen Wert. Bild 5.19 liefert die exakte Temperaturverteilung im Profil in den verschiedenen Zonen. Vergleicht man die Bilder 5.16 a) und b) mit den Bildern 5.19 a) und b), ist es deutlich, dass die Temperatur des Materials in der Vorheizzone bei einer Geschwindigkeit von 0.7 m/min (wegen der niedrigeren Verweilzeit) geringer ist. Es bildet sich außerdem ein leichter Temperaturgradient über dem Querschnitt. Die gewünschte Temperatur von 170°C wird nicht erreicht. Beim Eingang in die Heizdüse (Bild 5.19 d)) ist ein viel

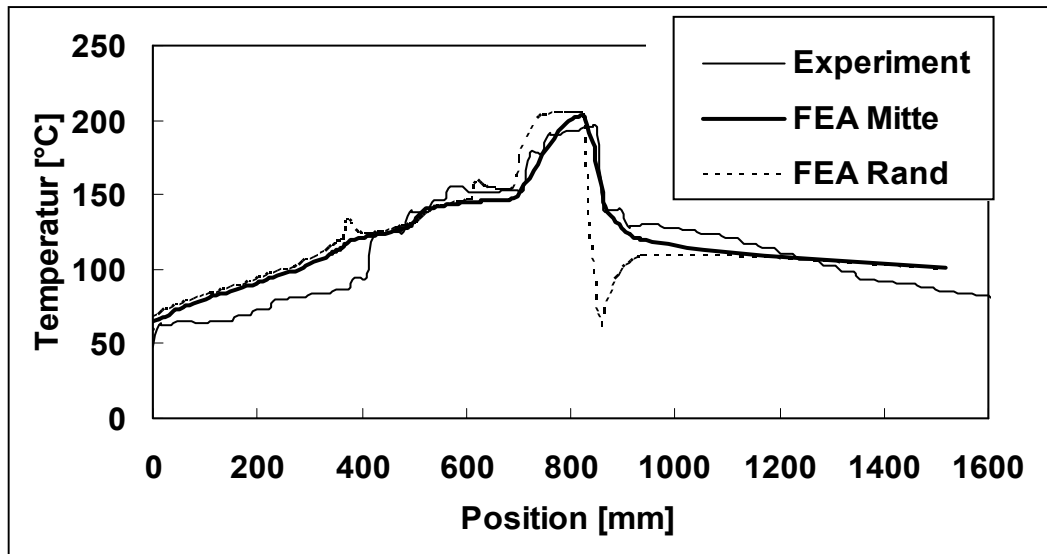


Bild 5.18: Vergleich zwischen der berechneten Temperatur mit der FE Analyse und der gemessenen Temperatur während der Pultrusion mit $v=0.7$ m/min, $T_{VH}=170^{\circ}\text{C}$ und $T_{HD}=205^{\circ}\text{C}$

höherer Temperaturgradient über dem Querschnitt als auf dem Bild 5.16 d) zu erkennen, mit 155°C in der Mitte und 205°C am Rand. Die gewünschte Temperatur von 205°C wird erst am Ende der Heizdüse im inneren Bereich erreicht (Bild 5.19 e)). In der Kühldüse liegt ebenfalls ein sehr hoher Temperaturgradient über dem Querschnitt vor. Dabei liegt die Oberflächentemperatur bei 30°C , während die Mitte noch im Schmelzzustand ist (Bild 5.19 f)). Beim Verlassen der Kühldüse baut sich der Gradient ab, die Oberflächentemperatur nimmt wegen der Wärmezufuhr von Innen wieder zu (siehe Bild 5.18). Die Abkühlung an der Luft durch natürliche Konvektion reicht nicht zum Ausgleichen des Aufwärmungseffekts des inneren Bereichs.

In den beiden untersuchten Fällen konnte man feststellen, dass die mit der FE Analyse berechnete Temperatur beim Verlassen der Kühldüse von den experimentellen Werten abweicht. Hier sind zwei mögliche Gründe zu nennen: die durch Kristallisation erzeugte Wärme, die in erster Linie nicht im Modell miteinbezogen wurde und die zur Verlangsamung der Abkühlung führt, sowie eine mögliche Ungenauigkeit bei den im Modell verwendeten Stoffgrößen. Es wurde bereits angesprochen, dass der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient eine durchaus entscheidende Größe darstellt. Hier sei angenommen, dass eine genaue experimentelle Ermittlung von λ zugunsten höherer Genauigkeit der Temperaturvorhersage wirken würde.

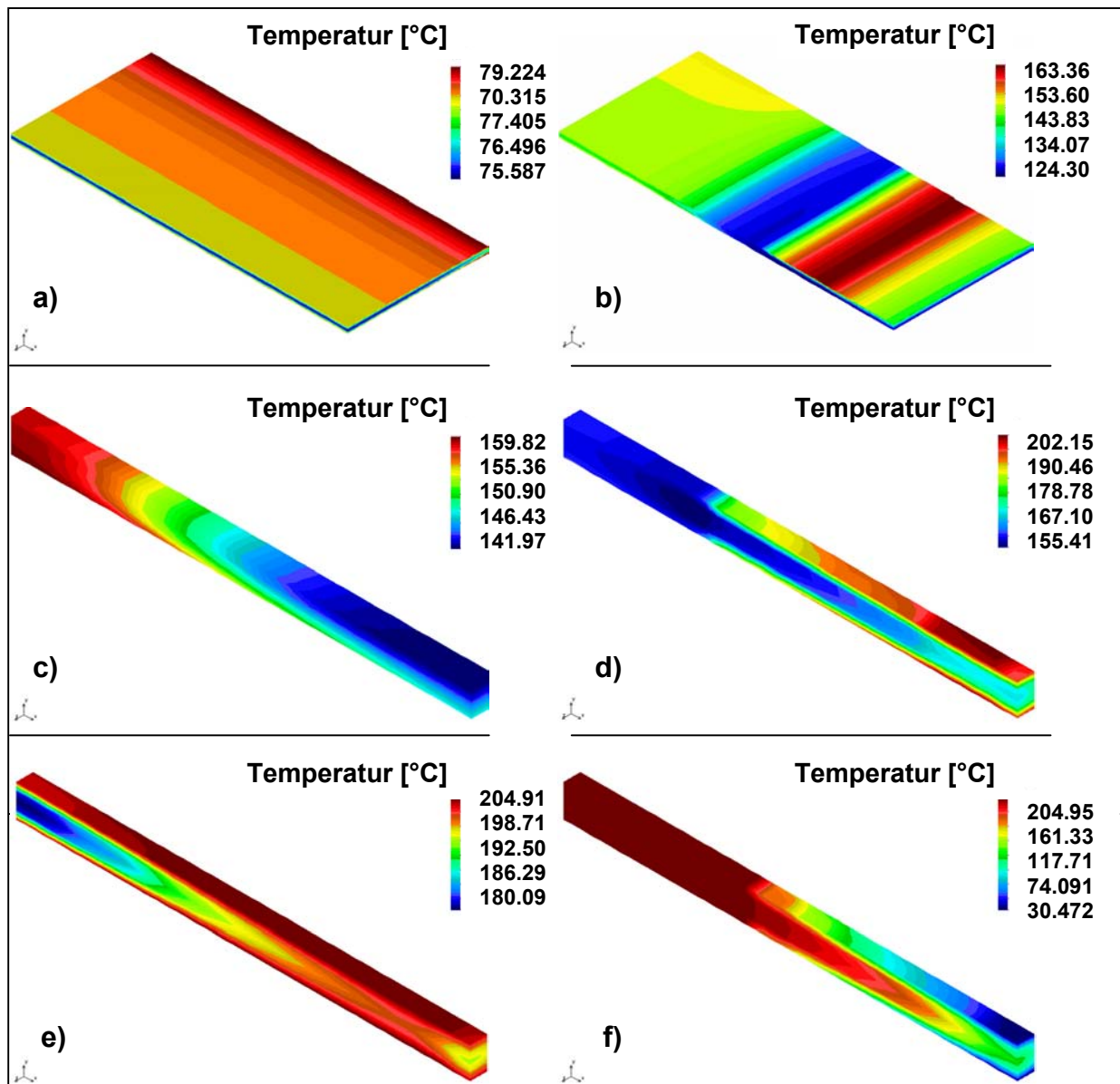


Bild 5.19: Temperaturverteilung im Profil bei der Position a) 10 mm, b) 450 mm (Kontaktpinvorrichtung), c) 697 mm (Ende der Vorheizzone), d) 747 mm (Eingang der Heizdüse), e) 817 mm (Ende der Heizdüse), f) 862 mm (Kühldüse). $v=0.7$ m/min, $T_{VH}=170^{\circ}\text{C}$ und $T_{HD}=205^{\circ}\text{C}$

Die FEA der Temperaturverteilung wurde erfolgreich durchgeführt und konnte in vieler Hinsicht die experimentellen Ergebnisse bestätigen. Der Einfluss der Geschwindigkeit auf die Temperatur während der Pultrusion wurde wiederum genau erläutert. In der Vorheizzone wurde eine ziemlich homogene Temperaturverteilung über dem Querschnitt bei jeweiliger Geschwindigkeit beobachtet. Bei zunehmender Geschwindigkeit ist jedoch ein Temperaturgradient hauptsächlich in der Heizdüse und in der

Kühldüse vorhanden. Weiterhin wurde deutlich aufgezeigt, dass eine Erhöhung der Heizdüsentemperatur bei zunehmender Geschwindigkeit nötig ist, um die gewünschte Temperatur bis in der Mitte des Profils zur gewährleisten. Hier lässt sich Folgendes festhalten: ein Garn mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit und infolgedessen einer schnelleren Wärmeleitung über dem Querschnitt ist vorteilhaft.

Dank der FEA kann die Temperaturverteilung im Bereich T_m und T_c aufgezeigt werden. Daher kann die Viskosität der Matrix genau gekannt werden und infolgedessen das b-Integral (Gleichung 4.15) ermittelt werden. Zur Vereinfachung kann z.B. eine homogene Temperatur über dem Querschnitt statt eines Temperaturgradienten angenommen werden.

Anhand der FEA wurde wieder bestätigt, wie komplex der Abkühlungsprozess ist und dass er, wie im Kapitel 4.2.2 bereits angesprochen, bei zunehmender Pultrusionsgeschwindigkeit langsamer und überwiegend an der Luft stattfindet. Dabei ist klar, dass die Abkühlung schwer zu kontrollieren ist. Die durch Kristallisation erzeugte Wärme konnte im Rahmen der FEA in erster Linie nicht miteinbezogen werden, es sollte aber künftig berücksichtigt werden.

Zusätzlich sollte eine Anmerkung über die Eigenspannung gegeben werden. Diese wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, es sollte trotzdem nicht unerwähnt bleiben. Bedingt durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Matrix und Faserwerkstoffe entstehen immer Eigenspannungen bei der Abkühlung im Verbund, die mögliche Einbußen an den Profileigenschaften verursachen können. Eine inhomogene Abkühlung (also hoher Temperaturgradient über dem Querschnitt) sowie hohe Abkühlraten [114] sind für höhere thermische Eigenspannungen verantwortlich. Auch wenn hohe Abkühlraten einen niedrigen Kristallisationsgrad begünstigen und daher wenig Schwindung erzeugen, ist dieser Effekt durch die oben erwähnten thermischen Eigenspannungen überlagert [115]. Zur Vermeidung thermischer Eigenspannung ist eine langsame Abkühlung mit Sicherheit von Vorteil. Dafür sollte eine lange Kühldüse verwendet werden, die zum Einen eine kontrollierte Abkühlung unter Druck gewährleistet und zum Anderen die Möglichkeit einer langsamen Abkühlung, indem die Kühldüsentemperatur erhöht wird, bietet. Im idealen Fall sollte die Temperatur über die Kühldüsenlänge nach und nach abgekühlt werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Pultrusionsprozess thermoplastischer Faserverbundwerkstoffe untersucht. Als Ausgangsmaterial wurden verschiedene Garnarten verwendet. Dabei handelt es sich um ein Garn aus Kohlenstoff- und Polyamid 12 Fasern, ein Mischgarn aus Glas- und Polypropylen-Fasern sowie Polypropylen pulverimprägnierte Glasfasern (Towpregs). Besonderes Augenmerk lag auf dem ersten Garnartyp aus CF/PA12, der diskontinuierliche Fasern enthält. Bis jetzt liegen kaum Erkenntnisse zur Pultrusion dieses Materials vor.

Es wurden axial unidirektional faserverstärkte, rechteckige und runde Profile hergestellt. Weiterhin wurde der Einfluss der Hauptprozessparametern, Temperatur und Abzugsgeschwindigkeit sowie von weiteren Parametern wie der Länge der Heizdüse, dem Faservolumengehalt, den Garnarten oder der Feuchtigkeit auf die Profileigenschaften ermittelt.

Die Charakterisierung der Pultrudatsqualität erfolgte durch mechanische und morphologische Prüfungen. Trotz seiner hohen Empfindlichkeit gegenüber Prozessparametervariationen konnte der Scherversuch nur an rechteckigen Profilen durchgeführt werden. Als praxisrelevante mechanische Größe wurden die Biegeeigenschaften systematisch ermittelt. Sie hängen stark von der Abzugsgeschwindigkeit, vom Imprägnierungsgrad sowie natürlich vom Garnartyp oder Fasergehalt ab. Weitere Eigenschaften wie die Charpy-Schlagzähigkeit oder die Zugeigenschaften reagieren nicht so empfindlich auf Prozessparametervariationen. Jedoch erwies sich die Charpy-Schlagzähigkeit als die einzige Größe, die empfindlich auf die Feuchtigkeitsaufnahme von Polyamid reagierte. Eine Trocknung des Garns vor dem Pultrudieren, eine lange Verweilzeit in der Pultrusionsanlage sowie hohe Anlagetemperaturen scheinen besonders günstig auf die Charpy-Schlagzähigkeit zu wirken.

Das Erreichen eines ausreichenden Imprägnierungsgrads stellt ein wichtiges Ziel und eine Herausforderung der Faserverbundwerkstoff-Verarbeitung dar. Die Porosität jedes Profils wurde durch die thermogravimetrische Methode ermittelt. Es wurde unter gewissen Pultrusionsbedingungen ein Porengehalt unter 2% erreicht, abgesehen von den Profilen aus GF/PP Towpregs, die keinen Porengehalt unter 5% aufwiesen.

Entscheidend für den Imprägnierungsgrad sind vor allem die Imprägnierungszeit, die von der Heizdüsenlänge und der Abzugsgeschwindigkeit abhängt, und die Werkzeugtemperatur (Vorheizzone und Heizdüse) sowie zweitrangig der Faservolumengehalt.

Die Oberflächenqualität hängt stark von der Pultrusionsgeschwindigkeit ab, wobei eine niedrige Pultrusionsgeschwindigkeit für eine hohe Rauigkeit verantwortlich ist. Besonders schlecht erwies sich die Oberflächenqualität von den Profilen aus CF/PA12 wegen der Präsenz von diskontinuierlichen Fasern.

Weiterhin wurde der Abkühlungsprozess untersucht. Es herrschen extrem schnelle Abkühlungsraten in der Kühldüse mit anschließend langsamer Abkühlung an der Luft. In dieser Hinsicht begünstigen niedrige Abzugsgeschwindigkeiten sowie niedrige Kühldüsentemperaturen eine schnelle Erstarrung und eine hohe Abkühlrate in der Kühldüse. Eine vollständige Abkühlung unter Druck, d.h. in der Kühldüse, ist zum Vermeiden nachträglicher Porenentstehung und infolgedessen Einbuße der Endprofileigenschaften zu empfehlen. Dagegen sind hohe Temperaturgradienten sowie hohe Abkühlraten für höhere Schwindungseffekte und die Bildung von Eigenspannungen verantwortlich.

Die Erstellung eines Verarbeitungsfensters für das Garn aus CF/PA12 wurde erfolgreich durch Verwendung einer Qualitätskennzahl durchgeführt. Diese beruht auf relevanten Profileigenschaften wie Imprägnierungsgrad, Biegemodul sowie Scherfestigkeit. Weiterhin wurde auch eine modifizierte Qualitätskennzahl eingeführt, die die Oberflächenqualität beinhaltet

Es besteht die Möglichkeit, den Pultrusionsprozess mit einer so genannten Prozessgröße b , die der gekoppelte Einfluss der Prozessgrößen Temperatur und Geschwindigkeit zusammenfasst, zu beschreiben. Weiter kann b mit dem Konsolidierungsdruck p , der als ein weiterer entscheidender Faktor für die Imprägnierungsgüte dient, erweitert werden. So enthält man eine dimensionslose Prozesskonstante, den B-Faktor. Weiterhin kann man für die jeweiligen Ausgangsmaterialien und Profilgeometrien den optimalen B-Faktor identifizieren, der zum optimalen Imprägnierungsgrad und Profileigenschaften führt.

Im Allgemeinen bleibt aber festzuhalten, dass das Erreichen einer optimalen Profileigenschaft mit der Einbuße anderer Eigenschaften verbunden ist. Außerdem muss

ein Kompromiss zwischen hohen Profileigenschaften sowie hoher Prozesswirtschaftlichkeit (d.h. niedrige Materialkosten sowie hohe Produktionsgeschwindigkeit) gefunden werden.

Der Prozess der Kristallisation während der Abkühlung aus der Schmelze wurde ebenfalls für das CF/PA12 System untersucht. Isotherme sowie nicht-isotherme Untersuchungen wurden mit Hilfe einer DSC-Analyse durchgeführt. Das Modell präsentiert von Chuah stellt eine geeignete Methode zur Beschreibung der nicht-isothermen Kristallisation dar. Weitere DSC-Untersuchungen an pultrudierten Profilen haben bewiesen, dass die untersuchten Matrix-Materialien trotz der extrem hohen Abkühlrate während der Pultrusion kristallisieren. Jedoch vermindert die schnelle Unterkühlung der Schmelze eine vollständige Kristallisation, so dass Nachkristallisationseffekte zu befürchten sind. Im Allgemeinen empfiehlt es sich, eine kontrollierte Abkühlung bzw. eine kontrollierte Kristallisation durch Anpassung der Prozessgeschwindigkeit, der Werkzeuglänge sowie -temperatur zu erreichen. Darüber hinaus sollte die bei der Pultrusion verwendete thermoplastische Matrix in der Lage sein, möglichst schnell zu kristallisieren.

Um der Notwendigkeit der Prozessoptimierung zu genügen, wurde eine thermodynamische Modellierung des Pultrusionsprozesses zur genauen Vorhersage der Temperatur im Material während des Versuches durchgeführt. Die Modellierung erfolgte mit der Methode der Finiten Elemente. Es wurde eine gute Übereinstimmung der FE-Ergebnisse mit den experimentell gemessenen Temperaturen erzielt. Die Ausnahme hierbei war der Abkühlprozess. Der positive Einfluss der Kontaktvorrichtung wurde weiterhin bewiesen. Das Modell gab ebenfalls Aufschluss über die Temperaturverteilung im Profilquerschnitt. Eine hohe Abzugsgeschwindigkeit ist für einen höheren Temperaturgradienten über dem Querschnitt verantwortlich. Das Modell erlaubt, die geeignete Werkzeugtemperatur im Vorfeld einzustellen, um die erwünschte Temperatur bis in die Mitte des Profils zu gewährleisten.

Zum optimalen Ausnutzen der Potentiale und Vorteile des Pultrusionsprozesses ist die permanente Neu- und Weiterentwicklung von geeigneten thermoplastischen Halbzeugen bzw. Garnen notwendig. Basierend auf den oben gewonnenen Erkenntnissen können folgende Aussagen getroffen werden: Die Verwendung von Hybridgarn für die Pultrusion ist besonders vorteilhaft wegen der einfachen Handhabung.

Im Vergleich zu vorimprägnierten Bändchen tritt eine geringe Reibung zwischen den Bündeln auf. Ein Garn mit diskontinuierlichen Fasern hat bei der Pultrusion keine gravierenden Nachteile mit sich und soll im Fall einer nachträglichen Profilumformung bevorzugt werden. Dagegen sind pulverimprägnierte Garne wegen des schlechteren erreichbaren Imprägnierungsgrad nicht zu empfehlen. Dünnere Garne bzw. Garne mit einem niedrigen Tex begünstigen eine schnelle Wärmeleitung bis in die Mitte des Garns zugunsten von niedriger Werkzeugtemperatur und führen infolgedessen zu Energieersparnissen.

7 Literatur

- [1] Flemming, M., Ziegmann, G., Roth, S.: Faserverbundbauweisen, Halbzeug und Bauweisen. Berlin: Springer Verlag, 1996
- [2] Schlimmbach, J., Neitzel, M.: Technisch-wirtschaftliche Entwicklung. In M. Neitzel, Mitschang, P. (Ed.): Handbuch Verbundwerkstoffe, Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung, München: Carl Hanser Verlag, 2004, S. 1-22
- [3] N.N.: FRP Demand in US set for 3% annual growth. Reinforced Plastics Vol. 49, 6 (2005), S. 8
- [4] Hölscher, M.: Carrera GT-Der Hochleistungssportwagen von Porsche. Technomer 2005, 19. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren, 10-12. November 2005, CD-Rom, Chemnitz
- [5] Quelle: Airbus Deutschland GmbH
- [6] N.N.: Can Composites stay the course in infrastructure? Reinforced Plastics Vol. 49, 6 (2005), S. 28-32
- [7] Neitzel, M., Mitschang, P.: Handbuch Verbundwerkstoffe, Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung.: Hanser, München, 2004
- [8] Loud, S.: The Present and Future of Pultrusion, An Editor's Eye View. in EP-TA: 6th World Pultrusion Conference, Prag, 4-5 April 2002
- [9] Ehrenstein, G.W.: Polymer-Werkstoffe, Struktur, Eigenschaften, Anwendung. 2te Auflage, München: Carl Hanser Verlag, 1999
- [10] Tröster, S., Brüssel, R., Eyerer, P., Geiger, O., Henning, F.: Herstellung von Faserverbundwerkstoffen mit In-Line-Compoundierter thermoplastischer Matrix in Direkt-Verfahren. 4. Internationale AVK-TV Tagung für verstärkte Kunststoffe und duroplastische Formmassen, Baden-Baden, 11. und 12. Oktober 2001. S. B3
- [11] Jürss, D.: Thermoplastpultrusion-Strangziehen von endlosfaserverstärkten Profilen mit thermoplastischen Matrixwerkstoff. Dissertation Institut für Kunststoffverarbeitung, Aachen. 1995
- [12] Hamada, H., Coppola, J.C., Hull, D., Maekawa, Z., Sato, H.: Comparison of Energy absorption of Carbon/Epoxy and Carbon/PEEK Composite tubes. Composites Vol. 23, 4 (1992), S. 245-252

- [13] Flemming, M., Ziegmann, G., Roth, S.: Faserverbundbauweisen, Fasern und Matrices. Berlin: Springer Verlag, 1995
- [14] Sommer, M.M., Breitel, J., Mitschang, P., Schledjewski, R.: Innovative Halbzeuge aus LFT mit flammhemmenden Eigenschaften-Entwicklung und Verarbeitung. 5. Internationale AVK-TV Tagung, Baden-Baden, September 2002. S. E4 1-12
- [15] Pässler, M.: Arbeitssicherheit. In M. Neitzel, Mitschang, P. (Ed.): Handbuch Verbundwerkstoffe, Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung, München: Carl Hanser Verlag, 2004, S. 405-414
- [16] Latrille, M.: Prozessanalyse und -simulation von Verarbeitungsverfahren für faserverstärkte thermoplastische Bändchenhalbzeuge. Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW-Schriftenreihe Band 40), Dissertation Technische Universität Kaiserslautern. 2003
- [17] Mayer, C.: Prozessanalyse und Modellbildung bei der Herstellung gewebeverstärkter, thermoplastischer Halbzeuge. Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW-Schriftenreihe Band 5), Dissertation Universität Kaiserslautern. 1999
- [18] Funck, R., Steffens, M.: Hybridstrukturen aus Thermoplasten. Kunststoffe Vol. 9 (2004), S. 264-267
- [19] Muzzy, J.D., Colton, J.S.: The Processing Science of Thermoplastic Composites. In T.G. Gutowski (Ed.): Advanced Composites Manufacturing, New York: John Wiley & Sons, 1997, S. 81-114
- [20] Aström, B.T., Pipes, R.B., Larsson, H.: Correlation Between Modelling and Experiments for a Thermoplastic Pultrusion Process. 8th International Conference On Composites Materials, ICCM 8, Honolulu, Hawaii, 15-19. July 1991. S. 13-A
- [21] N.N.: DIN EN ISO 13706; Verstärkte Kunststoffverbundwerkstoffespezifikationen für pultrudierte Profile. Feb. 2003
- [22] Stewart, R.: Pultrusion industry grows steadily in US. Reinforced Plastics Vol. 46, 6 (2002), S. 36-39
- [23] Starr, T.F.: Pultrusion for Engineers. Cambridge: Woodhead Publishing, 2000
- [24] Barrett, G., Johnson, S.: Perspectives on world pultrusion markets. Reinforced Plastics Vol. 7/8, (1992), S. 20-24

- [25] Martin, J.: Market Shifts, Technology and Productivity Gains Allow Pultruded Composites to Compete with Woods, PVC and Aluminium in Numerous Construction Applications. Composites Europe 2005, Barcelona, Spain, 6-7 Oktober 2005
- [26] N.N.: Pultrusion, a process with 1000 applications. High Vision for composites, the magazine of Saint-Gobain Reinforcements Vol. 10, (2004), S. 10-14
- [27] Walton, T.C., Crivello, J.V.: Recent Advances in Electron-Beam Rapidly Cured Composite Polymers. SAMPE International Symposium Vol. 42, (1997), S. 537-547
- [28] Jacobs, A.: Corners and curves: new opportunities for pultrusion. Reinforced Plastics Vol. 44, 3 (2000), S. 54-56
- [29] Pendura, G.: "Green" resin for pultrusion. Reinforced Plastics Vol. 44, 11 (2000), S. 15
- [30] Dubé, M.G., Batch, G.L., Vogel, J.H., Macosko, C.W.: Reaction Injection Pultrusion of Thermoplastic and Thermoset Composites. Polymer Composites Vol. 16, 5 (1995), S. 378-385
- [31] Fanucci, J.P., Nolet, S., Mc Carthy, S.: Pultrusion of Composites. In T.G. Gutowski (Ed.): Advanced Composites Manufacturing, New York: John Wiley & Sons, 1997, S. 259-296
- [32] Edwards, C.: Thermoplastic pultrusion promises new synergies. Reinforced Plastics Vol. 45, 4 (2001), S. 34-39
- [33] Bechtold, G., Friedrich, K.: Pultrusion of Glass Fiber/ Polypropylene Composites. In J. Karger-Kocsis (Ed.): Polypropylene: An A-Z Reference, London: Chapman & Hall Ltd, 1997, S. 686-693
- [34] Ma, C.-C.M., Yn, M.-S., Chen, C.-H and Chiang, C.-L.: Processing and Properties of Pultruded thermoplastic composites(I). Composites Manufacturing Vol. 1, 3 (1990), S. 191-196
- [35] Larock, J.A., Hahn, H.T., Evans, D.J.: Pultrusion Processes for Thermoplastic Composites. Journal of Thermoplastic Composite Materials Vol. 2, (1989), S. 216-229
- [36] Cho, B.G., Mc Carthy, S.P., Fanucci, J. P., Nolet, S.C.: Experimental Studies of Pultruded Fiber Reinforced Nylon-6 Composites. 47th Annual Conference,

- Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Cincinnati, 3-6 February 1992. S. 2-C
- [37] Luisier, A., Bourban, P.-E., Manson, J.-A.E.: Reaction Injection Pultrusion of PA12 composites: process and modelling. *Composites Part A* Vol. 34, (2003), S. 583-595
- [38] N.N.: Thermoplastic Pultrusion process unveiled. *Reinforced Plastics* Vol. 47, 9 (2003), S. 18
- [39] Lohmiller, J.: Cyclics Thermoplastics-New Possibilities in Composites. In A.K. Schlarb (Ed.): *IVW-Kolloquium 2004*, 5.-6. Oktober 2004, Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2004, S. 76-80
- [40] Carter Hranac, K.: New Thermoplastic Technologies heat up Pultrusion. *Composites Technology* Vol. 7, 1 (2001), S. 32-35
- [41] Miller, A.H., Dodds, N., Gibson, A.G.: High Speed Pultrusion of Thermoplastic Matrix Composites via the Commingled and Dry powder Impregnation Routes. International conference on Advanced Materials, ICAC 97, Glasgow, UK, 4. September 1997. S. 169-192
- [42] Devlin, B.J., Williams, M.D., Quinn, J.A., Gibson, A.G.: Pultrusion of Unidirectional Composites with thermoplastic matrices. *Composites Manufacturing* Vol. 2, 3/4 (1991), S. 203-207
- [43] Bechtold, G.: Pultrusion von geflochtenen und axial verstärkten Thermoplast-Halbzeugen und deren zerstörungsfreie Porengehaltsbestimmung. Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW-Schriftenreihe Band 8), Dissertation Universität Kaiserslautern. 2000
- [44] Aström, B.T., Pipes, R.B., Larsson, H.: Development of a facility for Pultrusion of Thermoplastic-Matrix Composites. *Composites Manufacturing* Vol. 2, (1991), S. 114-123
- [45] Lehmann, U., Blaurock, J., Rau, S.: Fertigung von Bauteilen und Halbzeugen aus endlosfaserverstärkten Verbundkunststoffen, Kombiniertes Flecht-Pultrusionsverfahren. 18. IKV, Kunststoffeschniches Kolloquium Eurogress, Aachen, 6-8 März 1996. S. 8-20
- [46] Bechtold, G., Wiedmer, S., Friedrich, K.: Pultrusion of Thermoplastic Composites-New developments and Modelling Studies. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* Vol. 15, 5 (2002), S. 443-465

- [47] Taylor, R., Thomas, M.: High speed pultrusion of Thermoplastic Composites. Proceedings 22nd International SAMPE Technical conference, Boston, Massachusetts, 6-8 November 1990. S. 78-87
- [48] Kerbiriou, V.: Imprägnieren und Pultrusion von thermoplastischen Verbundprofilen. Institut für Verbundwerkstoffe GmbH. Düsseldorf: VDI Verlag GmbH, 1997
- [49] Wilson, M.L., Buckley, J.D: The Potential for Low Cost thermoplastic Pultrusion. Journal of Reinforced Plastics & Composites Vol. 13, (1994), S. 927-941
- [50] Tomlinson, W.J., Holland, J.R.: Pultrusion and Properties of unidirectional Glass fibre-polypropylene matrix Composites. Journal of Materials Sciences Letters Vol. 13, (1994), S. 675-677
- [51] Aström, B.T., Pipes, R.B.: A Modeling Approach to Thermoplastic pultrusion. II: Verification of Models. Polymer Composites Vol. 14, 3 (1993), S. 184-194
- [52] Vaughan, J.G., Dillard, T.W.: A Characterization of the Important parameters for Graphite/PEEK Pultrusion. Journal of Thermoplastic Composites Materials Vol. 3, 2 (1990), S. 131-148
- [53] Gensewich, C.: Pultrusion von Konstruktionswerkstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen. 2nd International Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, 28. und 29. Juni 1999. S. 27_21-10
- [54] Angelov, I., Wiedmer, S., Friedrich, K., Evstatiev, M., Mennig, G.: Pultrusion of a flax fibers reinforced polypropylene yarn. Eingereicht in Composites Part A (2005)
- [55] Millwich, M., Linti, C., Planck, H.: Herstellung von faserverstärkten Kunststoff-Profilen durch Flecht-Pultrusion. Band- und Flechtindustrie Vol. 38, 2 (2001), S. 42-47
- [56] Bechtold, G., Sakaguchi, M., Friedrich, K., Hamada, H.: Pultrusion of Microbraided GF/PA6 Yarn. Advanced Composites Letters Vol. 8, 6 (1999), S. 305-314
- [57] Milwich, M., Linti, C., Planck, H.: Thermoplast-Flecht-Pultrusion von dünnwandigen Hohlprofilen. 7. Internationale AVK-TV Tagung, Baden-Baden, 28-29 September 2004. S. C3_1-13

- [58] Michaeli, W., Jürss, D.: Thermoplastic Pull-braiding: Pultrusion of Profiles with braided lay-up and thermoplastic matrix System (PP). *Composites Part A* Vol. 27A, 1 (1996), S. 3-7
- [59] Bibbo, M.A., Gutowski, T.G.: An Analysis of the pulling Force in Pultrusion. *Proceedings of 44th Annual Technical Conference, ANTEC 86, Boston, Massachusetts, 28. April-1. Mai 1986.* S. 1430-1432
- [60] Lee, W.I., Springer, G.S., Smith, F.N.: Pultrusion of Thermoplastic-A Model. *Journal of Composite Materials* Vol. 25, (1991), S. 1632-1652
- [61] Aström, B.T., Pipes, R.B.: A Modeling Approach to Thermoplastic pultrusion. I: Formulation of Models. *Polymer Composites* Vol. 14, 3 (1993), S. 173-183
- [62] Hepola, P.J., Advani, S.G., Pipes, R.B.: Thermoplastic Pultrusion: A Cell Model Approach. *Proceedings of 25th International SAMPE Technical Conference, Philadelphia, Pennsylvania, October 26-38, 1993.* S. 736-747
- [63] Carlsson, A., Aström, B.T.: Modeling of Heat Transfer and Crystallization Kinetics in Thermoplastic Composites Manufacturing: Pultrusion. *Polymer Composites* Vol. 19, 4 (1998), S. 352-359
- [64] Malkin, A.Y., Beghishev, V.P., Keapin, I.A.: Macrokinetics of polymer crystallization. *Polymer* Vol. 24, (1983), S. 81-84
- [65] Kim, D.H., Lee, W.I., Friedrich, K.: A Model for a Thermoplastic Pultrusion Process using Commingled Yarn. *Composites Science and Technology* Vol. 61, (2001), S. 1065-1077
- [66] Sweeney, G.J., Monaghan, P.F., Brogan, M.T., Cassidy, S.F.: Reduction of infra-red heating cycle time in processing of thermoplastic composites using computer modelling. *Composites Manufacturing* Vol. 6, 3-4 (1995), S. 255-262
- [67] Cunningham, J.E., Monaghan, P.F., Brogan, M.T., Cassidy, S.F.: Modelling of pre-heating of flat panel prior to press forming. *Composites Part A* Vol. 28A, (1997), S. 17-24
- [68] Yang, H., Colton, J.S.: Thermal Analysis of Thermoplastic Composites during Processing. *Polymer Composites* Vol. 16, 3 (1995), S. 198-203
- [69] Sommez, F.O., Hahn, H.T.: Modeling of Heat Transfer and Crystallisation in Thermoplastic Composite Tape Placement Process. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* Vol. 10, (1997), S. 198-240

- [70] Wöginger, A.: Prozesstechnologien zur Herstellung kontinuierliche faserverstärkter thermoplastischer Halbzeuge. Institut für Verbundwerkstoffe (IVW-Schriftenreihe Band 41), Dissertation Technische Universität Kaiserslautern. 2004
- [71] Trende, A.: Thermal Issues in Thermoplastic Composites Manufacturing. Stockholm: Royal Institute of Technology, Department of Aeronautics, 1999
- [72] Haffner, S.M., Friedrich, K., Hogg, P.J., Busfield, J.J.C.: FE-Assisted Modelling of a Thermoplastic Pultrusion Process Using Powder Impregnated Yarn. Applied Composites Materials Vol. 5, (1998), S. 237-255
- [73] Baron, C., Baumann, F.E., Daebel, H., Mügge, J., Rohde-Liebenau, U.: Polyamid 11 und 12. In L. Bottenbruch, Binsack, R. (Ed.): Kunststoff Handbuch Bd. 3: Technische Thermoplaste, T. 4: Polyamide, München: Hanser, 1998, S. 639-768
- [74] Schwarz, O., Ebeling, F.-W. (Ed.): Kunststoffkunde: Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendungen der Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere. 7. Auflage. Würzburg: Vogel Verlag, 2002
- [75] Schuster, J.: Das Ermüdungsverhalten und zerstörungsfreie Prüfung von thermogeformter Hochleistungsthermoplasten mit diskontinuierlicher Kohlenstofffaserverstärkung. Institut für Verbundwerkstoffe. Düsseldorf: VDI Verlag, 1995
- [76] Nunes, J.P., Silva, J.F., Marques, A.T., Crainic, N. And Cabral-Fonseca, S.: Production of Powder-Coated Towpregs and Composites. Journal of Thermoplastic Composite Materials Vol. 16, 3 (2003), S. 231-248
- [77] Mota, J.N., Nunes, J.P., Pouzada, A.S.: Production of profiles from thermoplastic composite Towpregs. Proceedings of 58th Annual Technical Conference, 'ANTEC' 2000, Orlando, Florida, 8-9 May 2000
- [78] N.N.: Faserverstärkte Kunststoffe, Bestimmung der Biegeeigenschaften, DIN EN ISO 14125. 2002
- [79] N.N.: Prüfung von glasfaserverstärkten Kunststoffen-Biegeversuch an unidirektional glasfaserverstärkten Rundstab-Laminaten, DIN 53390. 1988
- [80] Lauke, B., Schneider, K., Friedrich, K.: Interlaminar shear Strength Measurement of Thin Composite rings fabricated by filament Winding. in EACM Publi-

- cation: 5th European Conference of Composite Materials, ECCM 5, Bordeaux, France, 7-10 April 1992. S. 423-428
- [81] N.N.: Standard Test Method for Apparent Interlaminar Shear Strength of Parallel Fiber Composites by Short-Beam Method, ASTM D2344-84. 1995
- [82] N.N.: Standard Test Method for Apparent Horizontal Shear Strength of Pultruded Reinforced Plastic Rods by the Short-Beam Method, ASTM D4475-96. 1996
- [83] N.N.: Kunststoffe-Bestimmung der Charpy-Schlagzähigkeit, DIN EN ISO 179. März 1997
- [84] Van Krevelen, D.W.: Properties of Polymer. Amsterdam: Elsevier, 1990
- [85] Evstatiev, M., Friedrich, K., Fakirov, S.: Manufacturing, Morphology and Mechanical Properties of Carbon and Glass Fiber-Polyamide 12 Composite Laminates. International Journal of Polymeric Materials Vol. 19, (1993), S. 29-40
- [86] Kurzbeck, S., Münstedt H., Kaschta, J.: Stabilitätsuntersuchungen an Polymerwerkstoffen mit rheologischen Methoden. In G.W. Ehrenstein, Pongratz, S. (Ed.): Thermische Einsatzgrenzen von Technischen Kunststoffbauteilen, 1998, S. 54-68
- [87] Aström, B.T.: Development and application of a process model for thermoplastic pultrusion. Composites Manufacturing Vol. 3, 3 (1992), S. 189-196
- [88] Carlsson, A., Aström, B.: Experimental Investigation of Pultrusion of glass Fibre reinforced Polypropylene Composites. Composites Part A Vol. 29A, 5-6 (1998), S. 585-593
- [89] Aström, B.T., Larsson, P.H., Hepola, P.J., Pipes, R.B.: Flexural properties of pultruded carbon/PEEK composites as a function of processing history. Composites Vol. 25, 8 (1994), S. 814-821
- [90] Affolter, S.: Thermische und chemische Beständigkeit von Thermoplasten. In G.W. Ehrenstein, Pongratz, S. (Ed.): Thermische Einsatzgrenzen von Kunststoffen in Verarbeitung und Anwendung, Düsseldorf: Springer Verlag, 2000, S. 16-34
- [91] Quelle: Sicherheitsdatenblatt Tenax Kohlenstofffasern
- [92] Ehrenstein, G.W.: Faserverbund-Kunststoffe, Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften. München: Hanser, 1992

- [93] Friedrich, K.: Einführung in die Verbundwerkstoffe, Vorlesungsskript. Technische Universität Kaiserslautern, 2004
- [94] Klinkmüller, V., Friedrich, K.: Pultrusion of GF/PBT Powder-Impregnated Fibre Bundles. Advancing with Composites '94, Milano, Italia, 3-5 May 1994. S. 221-235
- [95] Sala, G., Cutolo, D.: The Pultrusion of Powder-impregnated Thermoplastic Composites. Composites Part A, 28A Vol. (1997), S. 637-646
- [96] Ye, L., Friedrich, K.: Mode-I Interlaminar Fracture of Commingled Yarn Based Glass/Polypropylene Composites. Composites Science and Technology Vol. 46, (1993), S. 187-198
- [97] Pongratz, S.: Alterung von Kunststoffen während der Verarbeitung und im Gebrauch. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg. Erlangen: Lehrstuhl für Kunststofftechnik, 2000
- [98] Klinkmüller, V., Friedrich, K.: Pultrusion of flexible, continuous Glass fibre/Thermoplastic Powder Impregnated Bundles. High Technology Composites in Modern Application, COMP'95, Corfu, Griechenland, 18-22 September 1995. S. 215-221
- [99] Kerbiriou, V., Friedrich, K.: Pultrusion of thermoplastic Composites Process Optimisation and mathematical modeling. Journal of Thermoplastic Composite Materials Vol. 12, 3 (1999), S. 96-120
- [100] Rosso, P., Friedrich, K.: Untersuchungen zur Faser/Matrix - Haftung an polymeren Systemen. Internes IVW Kolloquium, 2002
- [101] Long, Y., Shanks, R.A., Stachurski, Z.H.: Kinetics of Polymer Crystallisation. Progress in Polymer Science Vol. 20, (1995), S. 651-701
- [102] Liu, M., Zhao, Q., Wang, Y., Zhang, C., Mo, Z., Cao, S.: Melting Behaviors, isothermal and non-isothermal crystallisation kinetics of nylon 1212. Polymer Vol. 44, (2003), S. 2537-2545
- [103] Urman, K., Otaigbe, J.: Morphology, Crystallization Kinetics and Dynamic Mechanical Analysis of Phosphate Glass-Polyamide 12 Hybrid Materials. Proceedings of 62th Annual Technical Conference, ANTEC 2004, Chicago, Illinois, May 16-20, 2004. S. 2063-2066

- [104] Magill, J.H.: Rates of Crystallisation of Polymers. In J. Brandrup, Immergut, E.H., Grulke E.A. (Ed.): Polymer Handbook, New York: Wiley, 1999, S. 279-291
- [105] Chuah, K.P., Gan, S.N., Chee, K.K.: Determination of Avrami exponent by differential scanning calorimetry for non-isothermal crystallization of polymers. Polymer Vol. 40, (1998), S. 253-259
- [106] Ozawa, T.: Kinetics of non-isothermal crystallization. Polymer Vol. 12, (1971), S. 150-158
- [107] Hoecker, F.: Grenzflächeneffekte in Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen mit polymeren Matrices, Dissertation, Universität Kaiserslautern. 1996
- [108] Özisik, M.N.: Heat Conduction. New York: John Wiley & Sons, 1980
- [109] Monecke, M.: Die Kristallisation von verstärkten Thermoplasten während der schnellen Abkühlung und unter Druck. Dissertation Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2001
- [110] Nowacki, J.: Prozessanalyse des Umformens und Fügens in einem Schritt von gewebeverstärkten Thermoplasten. Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW-Schriftenreihe Band 24), Dissertation Universität Kaiserslautern. 2001
- [111] Mc Ivor, S.D., Darby, M.I., Wostenholm, G.H., Yates, B.: Thermal conductivity measurements of some glass-fibre- and carbon fibre-reinforced plastics. Journal of Materials Science Vol. 25, (1990), S. 3127-3132
- [112] Krollmann, N.: Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen. In G.W. Ehrenstein, Pongratz, S. (Ed.): Thermische Einsatzgrenzen von Kunststoffen in Verarbeitung und Anwendung, Düsseldorf: Springer Verlag, 2000, S. 35-46
- [113] Cogswell, F.N.: Thermoplastic aromatic polymer composites: A study of the structure, processing and properties of carbon fibre reinforced polyetheretherketone and related materials. Oxford: Butterworth Heinemann, 1992
- [114] Chapman, T.J., Gillespie, J.W., Pipes, R.B., Manson, J.-A. E., Seferis, J.C.: Prediction of Process-Induced Residual Stresses in Thermoplastic Composites. Journal of Composite Materials Vol. 24, (1990), S. 616-643
- [115] Schulte, K.J., Hahn, N.T.: Annealing of Residual Stresses in Gr/PEEK Laminate. Proceedings of the American Society for Composites, 5th Technical Conference on Composite Materials, East Lansing, Michigan, 12-14 June 1990. S. 81-89

8 Anhang

Als Berechnungsgrundlage des Wärmetransfers mit der FEA wird die folgende Kontinuitäts-Gleichung verwendet:

$$\begin{aligned}
 [C] \left\{ \dot{T} \right\} + \left[[K_{\text{cond}}] + [K_{\text{conv}}] + [K_{\text{rad}}] \right] \{T\} \\
 = \left\{ f_q \right\} + \left\{ f_c \right\} + \left\{ f_r \right\} + \left\{ f_h \right\}
 \end{aligned} \tag{8.1}$$

Mit

$\{T\}$: Temperatur Vektor

$\left\{ \dot{T} \right\}$: Ableitung Vektor der Temperatur Vektor über die Zeit,

$[C]$: Wärmekapazität Matrix

$[K_{\text{kond}}]$: Wärmeleitung Matrix

$[K_{\text{conv}}]$: Konvektiver Wärmeübergang Matrix

$[K_{\text{rad}}]$: Wärmestrahlung Matrix

$\{f_q\}$: Wärmeleitung Lastvektor

$\{f_c\}$: Konvektiver Wärmeübergang Lastvektor

$\{f_r\}$: Wärmestrahlung Lastvektor

$\{f_h\}$: Wärmestrom Lastvektor.

Tabelle 8.1: Eigenschaften der Luft als Funktion der Temperatur.

Luft Temperatur [°C]	Dichte ρ [kg/m ³]	Wärme- kapazität c_p [kJ/kgK]	Wärme- leitfähigkeit $10^3 \cdot \lambda$ [W/mK]
0	1.2754	1.006	24.54
20	1.1881	1.007	26.03
40	1.112	1.008	27.49
60	1.0452	1.009	28.94
80	0.9859	1.01	30.38
100	0.9329	1.012	31.81
120	0.8854	1.014	33.23
140	0.8425	1.017	34.66
160	0.8036	1.02	36.07
180	0.7681	1.023	37.49
200	0.7356	1.026	38.91
250	0.6653	1.035	42.43
300	0.6072	1.046	45.91

Tabelle 8.2: Verwendete Materialeigenschaften für die FEA in den verschiedenen Bereichen M1 bis M7 (T ist die ausgewählte Temperatur für die Berechnung von λ und ρ)

Material	Luft- volumengehalt [%]	CF- Volumengehalt [%]	$\lambda_{\text{transv.}}$ [W/mK]	$\lambda_{\text{long.}}$ [W/mK]	ρ [kg/m ³]	T [°C]
M1	62.2	18.9	0.056	3.279	525.9	170
M2	51.6	24.2	0.0628	4.188	673.19	144
M3	41	29.5	0.0737	5.097	820.45	126
M4	30.4	34.8	0.0941	6.006	967.7	108
M5	19.18	40.41	0.1473	6.970	1123.53	205
M6	10.18	44.91	0.2127	7.742	1248.57	205
M7	0	50	0.4272	8.615	1390	

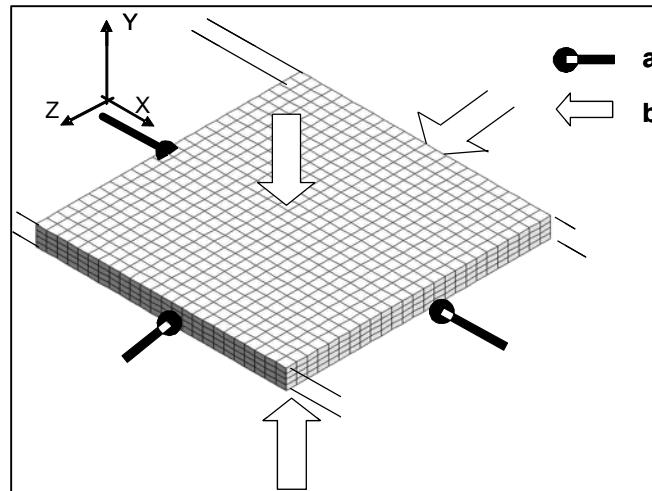


Bild 8.1: Thermische Randbedingungen für die FEA: (a) Isolierung (b) Konvektiver Wärmeübergang.

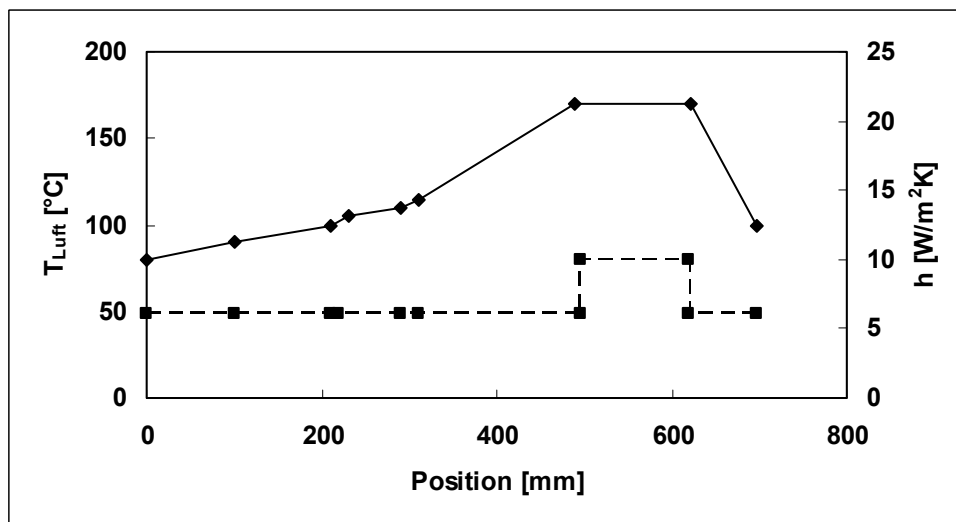


Bild 8.2: Lufttemperatur und Wärmeübergangszahl Luft-Halbzeug als Funktion der Position in der Vorheizzone.

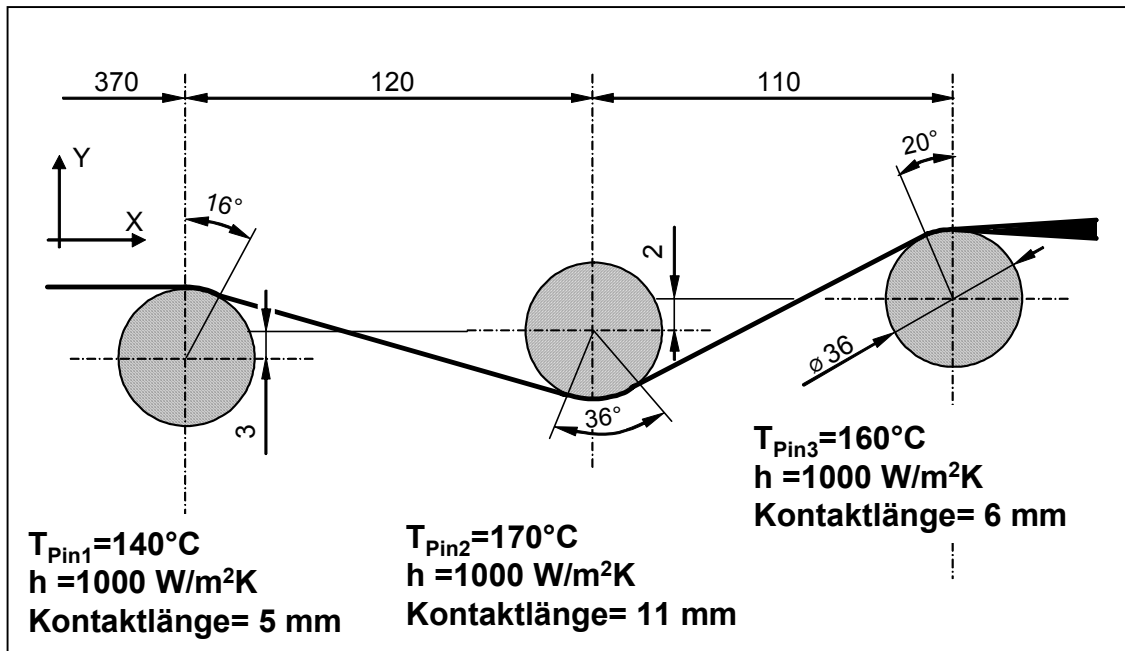


Bild 8.3: Temperatur und Wärmeübergangszahl Kontaktpins-Halbzeug

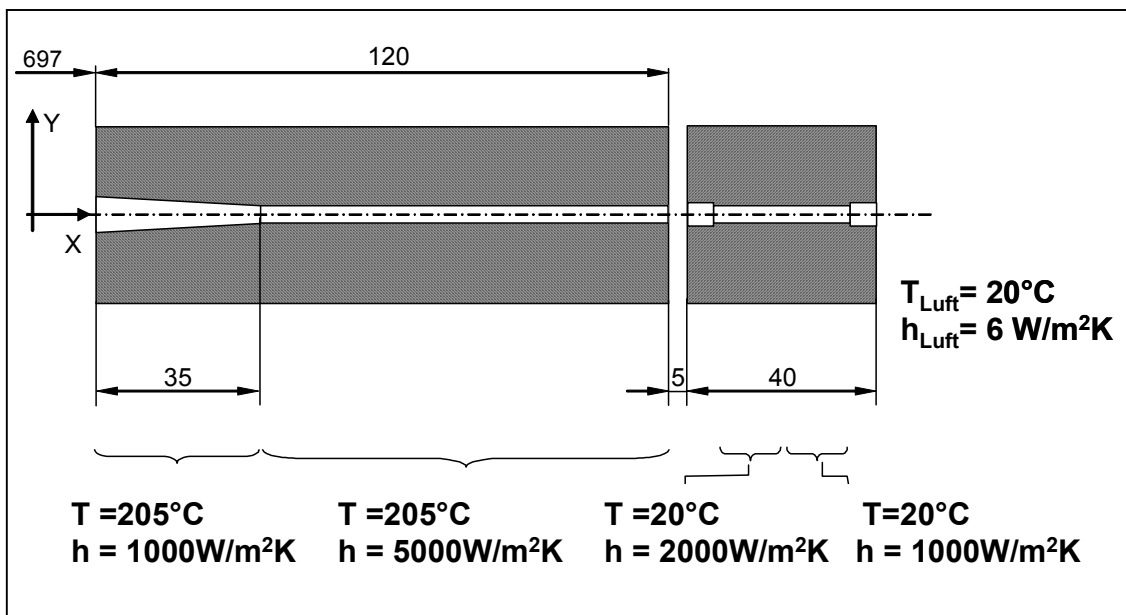


Bild 8.4: Temperatur und Wärmeübergangszahl Heißdüse-Verbund, Kühldüse-Verbund bzw. Luft-Verbund.

9 Liste der Veröffentlichungen und studentischen Arbeiten

ZEITSCHRIFTEN UND BUCHBEITRÄGE

1. Bechtold, G., Wiedmer, S., Friedrich, K.: Pultrusion of Thermoplastic Composites- New Developments and Modelling Studies. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 15, 5 (2002), S. 443-465
2. Wiedmer, S., Friedrich, K.: Flechten. In Neitzel, M., Mitschang, P.: Handbuch Verbundwerkstoffe, Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung. München: Carl Hanser Verlag, 2004, S. 67-70
3. Wiedmer, S., Friedrich, K.: Pultrusionsverfahren. In Neitzel, M., Mitschang, P.: Handbuch Verbundwerkstoffe, Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung. München: Carl Hanser Verlag, 2004, S. 235-241
4. Wiedmer, S., Manolesos, M., Friedrich, K.: Pultrusion Process of Carbon Fiber Reinforced Polyamide 12 Yarn. In A.K. Schlarb: IVW Kolloquium 2004. ISBN-3-934930-44-1. Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe, 2004, S. 226-231
5. Wiedmer, S., Manolesos, M.: An Experimental Study of the pultrusion of a carbon fiber-Polyamide 12 Yarn. Journal of Thermoplastic Composites, Vol.19, 1 (2006), S. 97-112.
6. Angelov, I., Wiedmer, S., Friedrich, K., Evstatiev, M., Fakirov: Pultrusion of a flax fibers reinforced polypropylene yarn. Eingereicht in Composites Part A (July 2005)

KONFERENZBEITRÄGE

7. Wiedmer, S., Friedrich, K.: Pultrusion of Fibre Reinforced Thermoplastic Composites: Influences of Processing Parameters. CD-Rom International Workshop on Thermoplastic Matrix Composites 2003, THEPLAC 2003, 11-12 September 2003

8. Wiedmer, S., Manolesos, M, Friedrich K.: Pultrusion Process of Carbon Fiber Reinforced Polyamide 12 Yarn. 11th European Conference of Composite Materials, ECCM 11, Rhodos, Greece, May 31-June 3, 2004, CD-Rom A013. Poster presentation
9. Wiedmer, S., Prehn, R., Schmidt, M.: Development of pultruded rods of fibres reinforced thermoplastic composites. Composites Europe 2005, Barcelona, 6-7 October 2005
10. Wiedmer, S., Angelov, I., Evstatiev, M., Friedrich, K., Mennig, G.: Pultrudierte Profile aus Naturfasern und thermoplastischer Matrix. In: Mennig, G., Wagenknecht, U., Bloß, P.: Tagungsband von der 19. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymer, Technomer 2005, Chemnitz, 10-12 November 2005

STUDIENARBEIT

11. Manolesos, M.: Pultrusion of a CF/PA12 Yarn. Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern/ Department of Mechanical Engineering and Aeronautics, Universität Patras, Griechenland 2003.

DIPLOMARBEIT

12. Schmidt, M.: Pultrusionsprozess von faserverstärkten Thermoplasten, Untersuchungen an einem Kohlenstofffaser-Polyamid 12-Garn. Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, 2005.