

Faserverstärkte Kunststoffe finden immer mehr Verbreitung in der Medizintechnik, vor allem durch ihre flexibel anpassbaren mechanischen Eigenschaften zusammen mit Röntgentransparenz und Artefaktfreiheit im Magnetresonanztomographen. Besonders zum Tragen kommen diese Eigenschaften bei Instrumenten für minimalinvasive Eingriffe oder bei Implantaten, wo durch die Reduzierung störender Artefakte bei der Bildgebung die Positioniergenauigkeit bzw. die postoperative Diagnose verbessert werden kann.

Mit Hilfe des Mikropultrusionsverfahrens konnte bereits die Herstellung von Mikroprofilen aus faserverstärkten Kunststoffen zur Anwendung in Führungsdrähten sowie Punktionsnadeln realisiert werden. Durch die Einschränkung auf duroplastische Matrixmaterialien können jedoch derzeit nur gerade Profile mit gleichbleibendem Querschnitt hergestellt werden, die nach ihrer Aushärtung nicht mehr verformt werden können. Die geometrische Komplexität der Anwendungen ist somit stark eingeschränkt.

In dieser Arbeit wird daher die kontinuierliche Herstellung miniaturisierter Faserverbundprofile aus thermoplastischen Matrixmaterialien untersucht, die eine reversible Umformung ermöglichen. Dazu wurden zunächst die nach dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Verfahren hinsichtlich ihrer Miniaturisierbarkeit evaluiert und die System- und Materialanforderungen anhand theoretischer Modelle definiert. Darauf aufbauend wurde eine Anlagentechnik zur reaktiven Pultrusion mittels in-situ polymerisierenden Monomeren entwickelt und aufgebaut. Im Rahmen umfassender Prozessuntersuchungen wurden die prozessrelevanten Einflussgrößen identifiziert und die Herstellung von Demonstratorprofilen aus kohlenstoff- sowie glasfaserverstärktem Polyamid 6 mit Durchmessern von unter 1 mm und Faservolumengehalten von über 70 % nachgewiesen. Der Pultrusionsprozess wurde vor allem hinsichtlich der erreichbaren mechanischen Eigenschaften der Profile, der Produktionsgeschwindigkeit und der Tauglichkeit für einen seriennahen Einsatz bewertet.

Darüber hinaus wurde die Weiterverarbeitung der Profile durch thermisch unterstützte Umformung untersucht. Beispielhaft wurde die Umformung von Rundprofilen zu komplexen Geometrien wie z. B. Federelementen betrachtet, zusätzlich erfolgte die Untersuchung eines kontinuierlichen querschnittsverändernden Prozesses am Beispiel der Herstellung von Rundprofilen aus rechteckigem Bandmaterial.

ISBN 978-3-86359-679-8



9 783863 596798

Kontinuierliche Herstellung von miniaturisierten Endlosprofilen aus thermoplastischen Faserverbundkunststoffen

Alexander Brack



Alexander Brack

Kontinuierliche Herstellung von miniaturisierten Endlosprofilen aus thermoplastischen Faserverbundkunststoffen



Kontinuierliche Herstellung von miniaturisierten Endlosprofilen aus thermoplastischen Faserverbundkunststoffen

Continuous Manufacturing of Miniaturized Thermoplastic Fiber-Reinforced Components

Von der Fakultät für Maschinenwesen
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Alexander Brack

Berichter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christian Brecher

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jürgen Fleischer

Tag der mündlichen Prüfung: 13. November 2018

ERGEBNISSE AUS DER PRODUKTIONSTECHNIK

Alexander Brack

Kontinuierliche Herstellung von miniaturisierten
Endlosprofilen aus thermoplastischen
Faserverbundkunststoffen

Herausgeber:

Prof. Dr.-Ing. T. Bergs
Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Wirt. Ing. G. Schuh
Prof. Dr.-Ing. C. Brecher
Prof. Dr.-Ing. R. H. Schmitt

Band 43/2018



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Alexander Brack:

Kontinuierliche Herstellung von miniaturisierten Endlosprofilen aus thermoplastischen Faserverbundkunststoffen

1. Auflage, 2018

Gedruckt auf holz- und säurefreiem Papier, 100% chlorfrei gebleicht.

Apprimus Verlag, Aachen, 2018

Wissenschaftsverlag des Instituts für Industriekommunikation und Fachmedien
an der RWTH Aachen

Steinbachstr. 25, 52074 Aachen

Internet: www.apprimus-verlag.de, E-Mail: info@apprimus-verlag.de

Printed in Germany

ISBN 978-3-86359-679-8

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2018)

Vorwort

Preamble

Diese Arbeit ist im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnologie IPT in Aachen entstanden.

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. Christian Brecher für die wissenschaftliche Betreuung und das entgegengebrachte Vertrauen, dieses Thema umsetzen zu dürfen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Jürgen Fleischer möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken, Herrn Prof. Dr.-Ing. Christian Hopmann danke ich für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Ein großes Dankeschön gilt allen meinen ehemaligen Kollegen am Fraunhofer IPT, die mich auf vielfältige Weise fachlich und persönlich unterstützt haben. Danken möchte ich an dieser Stelle besonders meinem ehemaligen Oberingenieur Henning Janssen für die wertvollen inhaltlichen Anregungen sowie für das Vertrauen bei der Leitung vielfältiger Forschungsprojekte, insbesondere aus dem Bereich der Mikropultrusion. Hervorheben möchte ich auch Tido Peters und Daniel Werner für die wertvollen Diskussionen, Christian Wasiak sowie Clemens Buschhoff für die Durchsicht meines Manuskriptes und Dr.-Ing. Adrian Schütte für die Zeiten auf dem Sonnendeck.

Ich bedanke mich zudem bei meinen Master- und Bachelorarbeitern sowie wissenschaftlichen Hilfskräften, die einen wesentlichen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, allen voran Martin Schäkel, Malte Niehaus, Leonard Kern, Jennifer Hesterberg, Gerd Petasch, Julian Aumüller und Valerie Scharmer. Weiterhin möchte ich mich bei den Kollegen aus der mechanischen sowie elektrischen Werkstatt für die Hilfe bei der Inbetriebnahme sowie Instandhaltung der Mikropultrusionsanlage bedanken.

Meinen Eltern, die mir den eingeschlagenen Weg ermöglicht haben, möchte ich ebenfalls an dieser Stelle herzlich danken. Meiner Frau Christin, die mit viel Verständnis und Geduld die Entstehung dieser Arbeit wesentlich begleitete, gilt ein besonderer Dank. Zu guter Letzt möchte ich mich auch bei meinen Kindern Ida und Milan bedanken, die auf einige Stunden gemeinsamer Zeit verzichten mussten.

Inhaltsverzeichnis

Content

1	Einleitung	1
2	Stand der Erkenntnisse.....	5
2.1	Grundlagen der Faserverbundkunststoffe	5
2.2	Herstellung endlosfaserverstärkte Mikroprofile	12
2.2.1	Das miniaturisierte Pultrusionsverfahren.....	13
2.3	Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe im Pultrusionsprozess.....	15
2.3.1	Imprägniertechnologien mit polymeren Ausgangsmaterialien.....	17
2.3.2	Imprägnierung mit monomeren Ausgangsmaterialien.....	20
2.3.3	Verarbeitung vorimprägnierter Halbzeuge	26
2.4	Faserverbundkunststoffe in der Medizintechnik	27
2.4.1	Belastungsgerechter Aufbau	27
2.4.2	Biokompatibilität.....	28
2.4.3	Bildgebungseigenschaften	30
2.4.4	Anwendungsbeispiele miniaturisierter Profile.....	31
2.5	Fazit des Stands der Erkenntnisse.....	35
3	Aufgabenstellung und Zielsetzung	37
4	Miniaturisierung der Thermoplastpultrusion	39
4.1	Identifizierung prozessrelevanter Einflussgrößen.....	39
4.1.1	Nicht-reaktive Pultrusion	39
4.1.2	Reaktive Pultrusion	44
4.2	System- und Materialanforderungen	49
4.2.1	Systemanforderungen.....	50
4.2.2	Materialanforderungen	51
4.3	Evaluierung verschiedener Verfahren	52
4.4	Fazit der Modellbildung	54
5	Anlagentechnik	55
5.1	Gesamtkonzept	55
5.2	Faservorbereitung	57
5.3	Imprägnierung und Polymerisierung	59
5.3.1	Aufbereitung des Matrixmaterials.....	59
5.3.2	Imprägnierung.....	61
5.3.3	Polymerisierung	63
5.4	Nachheizung und Abzug	65
5.4.1	Nachheizeinheit.....	65
5.4.2	Bandabzug	66
5.5	Steuerung.....	66
5.6	Fazit der Anlagentechnik.....	67

6	Prozessentwicklung	69
6.1	Definition der Demonstratorprofile	69
6.1.1	Abmessungen	69
6.1.2	Materialien	70
6.2	Voruntersuchungen	72
6.2.1	Materialvorbereitung	72
6.2.2	Gussversuche	72
6.3	Prozessgrenzen im kontinuierlichen Pultrusionsprozess	74
6.3.1	Verarbeitung von Caprolactam	76
6.3.2	Verarbeitung von Laurinlactam	79
6.4	Untersuchungsmethoden	80
6.4.1	Thermogravimetrische Analyse	80
6.4.2	Mechanische Untersuchungen	83
6.4.3	Optische Auswertung	84
6.5	Prozessparameter für die Verarbeitung von Caprolactam	85
6.5.1	Verarbeitung von Glasfasern	86
6.5.2	Verarbeitung von Kohlenstofffasern	92
6.6	Fazit der Prozessentwicklung	96
7	Weitere Prozessuntersuchung	97
7.1	Einfluss der Schlichte	97
7.2	Faservolumenanteil	101
7.3	Abzugskraft	102
7.4	Produktionsgeschwindigkeit	104
7.5	Herstellung von Tapes	106
7.6	Bewertung des Prozesses	108
7.6.1	Mechanische Eigenschaften im Vergleich	108
7.6.2	Prozessstabilität	111
7.7	Fazit der weiteren Prozessuntersuchung	112
8	Weiterverarbeitung	115
8.1	Kontinuierliche Umformung von Tapes	115
8.1.1	Prinzip und Anlagentechnik	115
8.1.2	Prozessuntersuchungen	117
8.2	Diskontinuierliche Umformung	120
8.3	Fazit der Weiterverarbeitung	122
9	Zusammenfassung und Ausblick	125
9.1	Zusammenfassung	125
9.2	Ausblick	126
10	Literaturverzeichnis	131
11	Veröffentlichungen	141

Kurzdarstellung

Abstract

Faserverstärkte Kunststoffe finden immer mehr Verbreitung in der Medizintechnik, vor allem durch ihre flexibel anpassbaren mechanischen Eigenschaften zusammen mit Röntgentransparenz und Artefaktfreiheit im Magnetresonanztomographen. Besonders zum Tragen kommen diese Eigenschaften bei Instrumenten für minimalinvasive Eingriffe oder bei Implantaten, wo durch die Reduzierung störender Artefakte bei der Bildgebung die Positioniergenauigkeit bzw. die postoperative Diagnose verbessert werden kann.

Mit Hilfe des Mikropultrusionsverfahrens konnte bereits die Herstellung von Mikroprofilen aus faserverstärkten Kunststoffen zur Anwendung in Führungsdrähten sowie Punktionsnadeln realisiert werden. Durch die Einschränkung auf duroplastische Matrixmaterialien können jedoch derzeit nur gerade Profile mit gleichbleibendem Querschnitt hergestellt werden, die nach ihrer Aushärtung nicht mehr verformt werden können. Die geometrische Komplexität der Anwendungen ist somit stark eingeschränkt.

In dieser Arbeit wird daher die kontinuierliche Herstellung miniaturisierter Faserverbundprofile aus thermoplastischen Matrixmaterialien untersucht, die eine reversible Umformung ermöglichen. Dazu wurden zunächst die nach dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Verfahren hinsichtlich ihrer Miniaturisierbarkeit evaluiert und die System- und Materialanforderungen anhand theoretischer Modelle definiert. Darauf aufbauend wurde eine Anlagentechnik zur reaktiven Pultrusion mittels in-situ polymerisierenden Monomeren entwickelt und aufgebaut. Im Rahmen umfassender Prozessuntersuchungen wurden die prozessrelevanten Einflussgrößen identifiziert und die Herstellung von Demonstratorprofilen aus kohlenstoff- sowie glasfaserverstärktem Polyamid 6 mit Durchmessern von unter 1 mm und Faservolumengehalten von über 70 % nachgewiesen. Der Pultrusionsprozess wurde vor allem hinsichtlich der erreichbaren mechanischen Eigenschaften der Profile, der Produktionsgeschwindigkeit und der Tauglichkeit für einen seriennahen Einsatz bewertet.

Darüber hinaus wurde die Weiterverarbeitung der Profile durch thermisch unterstützte Umformung untersucht. Beispielhaft wurde die Umformung von Rundprofilen zu komplexen Geometrien wie z. B. Federelementen betrachtet, zusätzlich erfolgte die Untersuchung eines kontinuierlichen querschnittsverändernden Prozesses am Beispiel der Herstellung von Rundprofilen aus rechteckigem Bandmaterial.

Abstract

Fiber-reinforced plastics show more and more applications for medical devices due to their adjustable mechanical properties together with X-Ray transparency and artifact-free imaging in Magnetic resonance imaging. This is of most importance in applications like instruments for minimally invasive interventions or implants, where the reduction of disturbing artifacts during imaging can enhance the positioning accuracy or the post-operative diagnosis.

With the development of the micro-pultrusion process, the manufacturing of miniaturized profiles made from fiber-reinforced plastics to be used for guidewires and puncture needles could be shown. However, only the use of thermosetting polymers is currently feasible for the pultrusion of miniaturized fiber-reinforced components, which have major drawbacks such as their non-formability after curing.

Therefore, the continuous manufacturing of miniaturized fiber-reinforced profiles with thermoplastic matrix materials, which allow a subsequent re-shaping, is being investigated within this work. For this purpose, the different processes that are available according to the state of the art have been evaluated regarding their potential for miniaturization. Also, the requirements for both system and material have been defined. Based on this, a system for the processing of reactive precursors within the micro-pultrusion process has been developed. During process development, the relevant process parameters could be identified and the manufacturing of profiles made from carbon and glass fiber reinforced polyamide 6 with diameters below 1 mm and fiber volume contents of above 70 % could be shown. The process has been evaluated especially regarding the mechanical performance of the profiles, the speed of production and the feasibility for a near-series production.

In addition, the further processing of those micro profiles by a thermoforming process has been investigated. As an example, the thermoforming of straight round profiles to complex shapes such as springs was performed. Additionally a novel process for a continuous re-shaping of the profiles was developed and investigated by manufacturing of profiles with a circular cross-section out of rectangular profiles.

Formelzeichen und Abkürzungsverzeichnis

Formula Symbols and Abbreviations

Großbuchstaben

A	mm ²	Querschnittsfläche
C	-	Rundheit
D	Nmm/rad	Torsionsfedersteifigkeit
E	GPa	Elastizitätsmodul
E _b	GPa	Biegesteifigkeit
F	N	Kraft
F _a	N	Abzugskraft
F _r	N	Reibungskraft
F _v	N	Viskositätskraft
ΔH _v	kJ/mol	molare Verdampfungsenthalpie
ΔH _r	kJ/mm ³	volumenbezogene Reaktionsenthalpie
K	m ²	Permeabilität nach Darcy
K _{hex}	m ²	Permeabilität parallel zu den Fasern bei hexagonaler Packung
K _{⊥hex}	m ²	Permeabilität quer zu den Fasern bei hexagonaler Packung
K _L	mol/(mm ³ ·Pa)	Temperaturabhängige Löslichkeitskonstante
L	mm	Länge
L _F	mm	Faserlänge
L _N	mm	Länge der Nachheizstrecke
L _R	km	Reißlänge
L _W	mm	Werkzeuglänge
M _b	Nmm	Biegemoment
O	mm ²	Oberfläche
P _{IR}	%	Leistungseinstellung des Infrarotstrahlers
Q	J	Wärmeenergie
Q̇	J/s	Wärmestrom

$\dot{Q}_t$	J/s	Wärmestrom zur Trocknung
R	J/(K·mol)	universelle Gaskonstante
T	°C	Temperatur
T_a	°C	Temperatur zum Aufschmelzen des Monomers
T_f	°C	Fließtemperatur
T_g	°C	Glasübergangstemperatur
T_i	°C	Temperatur zum Imprägnieren der Fasern
T_k	°C	Kristallisationstemperatur
T_n	°C	Nachheiztemperatur
T_p	°C	Temperatur zur Polymerisierung des Monomers
$T_{p,stat}$	°C	statische Verarbeitungstemperatur
$T_{prozess}$	°C	Prozesstemperatur
T_r	°C	Reaktionstemperatur
T_s	°C	Schmelztemperatur
T_{Sdp}	°C	Siedetemperatur
T_t	°C	Trocknungstemperatur
T_u	°C	Umformtemperatur
T_v	°C	Vorheiztemperatur
T_w	°C	Werkzeugtemperatur
T_λ	°C	Temperatur zur Bestimmung des Restmonomergehaltes
T_t	tex (g/km)	Garnfeinheit
U	mm	Umfang
V	mm ³	Volumen
$\dot{V}$	ml/min	Volumenstrom
W	mm ³	axiales Widerstandsmoment

Kleinbuchstaben

c_g	mol/mm ³	Konzentration eines in Flüssigkeit gelösten Gases
d	mm	Profildurchmesser
d_e	mm	Porendurchmesser

d_f	mm	Faserdurchmesser
d_i	mm	Durchmesser des Imprägnierbereiches
d_K	mm	Durchmesser der Kavität
d_N	mm	Innendurchmesser der Nachheizstrecke
$d_{N,V}$	mm	Durchmesser des Verschlusses der Nachheizstrecke
d_u	mm	Umformdurchmesser
e_t	%	Temperaturabweichung
f	%	relative Feuchtigkeit
Δh_r	kJ/g	spezifische Reaktionsenthalpie
$\Delta h_{\text{Kristallisation}}$	kJ/g	spezifische Reaktionsenthalpie durch Kristallisation
$\Delta h_{\text{Polymerisation}}$	kJ/g	spezifische Reaktionsenthalpie durch Polymerisation
Δh_v	kJ/kg	spezifische Verdampfungsenthalpie
k	-	Kozeny-Konstante
m	%	relativer Massenanteil
$\dot{m}$	g/s	Massenstrom
m_{187}	%	relativer Massenanteil einer Probe bei 187°C
n	-	Index, Fließexponent, Anzahl, Polymerisationsgrad
p	bar	Druck
p_d	bar	Dampfdruck
p_{d0}	bar	Atmosphärendruck
p_f	Pa	Druck auf das Faserbett
p_g	Pa	Partialdruck eines Gases
Δp	bar	Imprägnierdruck
r	mm	Radius
r_u	mm	Umformradius
s	-	Standardabweichung
t	min	Zeit
t_r	min	Reaktionszeit
t_v	min	Verweildauer im Werkzeug
v	mm/min	Abzugsgeschwindigkeit
w_a	gew.-%	Aktivatoranteil

w_k	gew.-%	Katalysatoranteil
w_c	gew.-%	Monomeranteil

Griechische Buchstaben

α	°	Winkel
β	-	Reaktionsvollständigkeit
γ	N/m	Oberflächenspannung
$\dot{\gamma}$	1/s	Schergeschwindigkeit
δ	mm	Filmdicke
ε	%	Bruchdehnung
η	Pa·s	Viskosität
θ	°	Kontaktwinkel
κ_z	m ² /s	Temperaturleitfähigkeit in z-Richtung
λ	%	Monomerumwandlungsgrad
μ	-	Reibungskoeffizient
ρ	g/cm ³	Dichte
σ	MPa	Zugfestigkeit
σ_b	MPa	Biegefestigkeit
φ	%	Faservolumenanteil
Φ	m ² /s ²	Spezifische Steifigkeit
χ	-	magnetische Suszeptibilität
ψ	%	Fasergewichtsanteil

Indices

0	Ausgangswert
cf	Kohlenstofffaser
D	Duroplast
E	Elastomer
f	Faser
ges	Gesamt
gf	Glasfaser
ist	Ist-Wert

m	Matrix
ø	gemittelt
max	Maximalwert
mon	Monomer
pol	Polymer
s	Schmelze
soll	Soll-Wert
T	Thermoplast
theo	theoretische Größe

Abkürzungen

AFK	Aramidfaserverstärkter Kunststoff
BMC	Bulk-Moulding-Compound
CBT	Cyclic butylene terephthalate
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CFRP	Carbon Fiber-Reinforced Plastic
CT	Computertomografie
FRP	Fiber-Reinforced Plastic
FVK	Faserverbundkunststoff
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
GFRP	Glass Fiber-Reinforced Plastic
HEB	Hauptweichungsbereich
HM	High Modulus
HRC	Härte nach Rockwell, Skala C
HT	High Tenacity
IM	Intermediate Modulus
IPT	Fraunhofer-Institut für Produktionstechnologie
IR	Infrarot
MRI	Magnetic Resonance Imaging
MRT	Magnetresonanztomographie
N ₂	Stickstoff

O ₂	Sauerstoff
PA12	Polyamid 12
PA12/CF	Kohlenstofffaserverstärktes Polyamid 12
PA6	Polyamid 6
PA6/CF	Kohlenstofffaserverstärktes Polyamid 6
PA6/GF	Glasfaserverstärktes Polyamid 6
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PEEK	Polyetheretherketon
PEEK/CF	Kohlenstofffaserverstärktes Polyetheretherketon
PEK	Polyetherketon
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PPS	Polyphenylensulfid
Prepreg	Vorimprägniertes Fasermaterial
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
RIP	Resin Injection Pultrusion
RTM	Resin-Transfer-Moulding
SMC	Sheet-Moulding-Compound
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPU	Thermoplastisches Polyurethan
UD	Unidirektional
UHM	Ultra High Modulus
UHMW-PE	Ultra-hochmolekulares Polyethylen
US	Ultraschallbildgebung

1 Einleitung

Introduction

Faserverstärkte Kunststoffe finden heutzutage Anwendung in einem großen Spektrum von alltäglichen Produkten, vor allem für Leichtbauanwendungen in der Luftfahrt, im Automobilbau oder in Sport- und Freizeitprodukten. Doch auch für medizintechnische Anwendungen bieten Faserverbundkunststoffe eine Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften. Nicht nur die hohen mechanischen Eigenschaften, sondern besonders die Möglichkeit eines lastgerechten Aufbaus, die hervorragenden Bildgebungseigenschaften sowie die hohe Biokompatibilität machen Faserverbundkunststoffe zu einem unverzichtbaren Werkstoff für die Medizintechnik. Der anisotrope Aufbau faserverstärkter Materialien macht es möglich, den von Natur aus belastungsgerechten Aufbau von Knochengewebe zu substituieren, etwa für Implantate oder Endoprothesen. Die wichtigste Eigenschaft faserverstärkte Kunststoffe für die Medizintechnik ist jedoch die vollständige Röntgentransparenz und Artefaktfreiheit im Magnetresonanztomographen (MRT).

Besonders zum Tragen kommen diese Materialeigenschaften bei Verwendung in Instrumenten für minimalinvasive Eingriffe, bei denen durch die Reduzierung störender Artefakte bei der Bildgebung die Positioniergenauigkeit der Instrumente in hohem Maße gesteigert werden kann. Auch als Implantatwerkstoff kann die Verwendung von Faserverbundkunststoff durch verbesserte Bildgebung die postoperative Diagnose vereinfachen und durch lastangepasste Eigenschaften die Standfestigkeit gegenüber konventionellen Materialien erhöhen. Beispiele für solche Anwendungen sind Führungsdrähte und Punktionsnadeln für minimalinvasive, MRT-gestützte Interventionen, für die in der Vergangenheit die Anwendung von Faserverbundkunststoffen realisiert werden konnte [LANG05; SCHM10]. Das dafür verwendete Produktionsverfahren, das am Fraunhofer IPT entwickelte Mikropultrusionsverfahren, erlaubt es, Profile mit unidirektionalen Faserorientierungen mit einem Durchmesser von weit unter einem Millimeter in einem kontinuierlichen Prozess herzustellen. Um die Flexibilität für die Anwendung zu erhöhen, wurde zudem das Mikropullwindingverfahren entwickelt, das es erlaubt, in einem kontinuierlichen Produktionsprozess die Faserorientierung und damit die mechanischen Eigenschaften über die Länge des Profils zu verändern [SCHÜ14].

Gemeinsam ist diesen Fertigungstechnologien, dass nach derzeitigem Stand der Technik ausschließlich duroplastische Matrixmaterialien verwendet werden können. Nachteilig bei diesem Polymerwerkstoff ist jedoch, dass eine reversible thermische Umformung der Bauteile nicht möglich ist und die Anwendungsmöglichkeiten durch die daraus folgende geometrische Einschränkung (gerade Profile mit gleichbleibender Querschnittsgeometrie) erheblich eingeschränkt sind. Alternative Matrixwerkstoffe wie thermoplastische Kunststoffe können dagegen nahezu beliebig oft aufgeschmolzen, umgeformt und wieder abgekühlt werden, was neue Möglichkeiten bei der Formgestaltung eröffnet.

Das größte Hindernis bei der Verwendung thermoplastischer Polymere im Pultrusionsprozess ist jedoch die gegenüber Duroplasten deutlich höhere Schmelzviskosität, die eine Imprägnierung der Fasern erschwert. Zur Lösung dieses Problems wurden daher unterschiedliche Ansätze entwickelt und für die Herstellung größerer Profile bis zu einer minimalen Querschnittsfläche von ca. 7 mm² auch bereits etabliert. Die Umsetzung dieser Verfahren für einen miniaturisierten Prozess zur Herstellung von Profilen mit einer Querschnittsfläche von unter 1 mm² wurde jedoch bislang noch nicht untersucht.

Daher soll in dieser Dissertation erstmalig die kontinuierliche Herstellung miniaturisierter Faserverbundprofile aus thermoplastischen Matrixmaterialien untersucht werden. Etablierte und sich noch in der Entwicklung befindliche Verfahren zur Verwendung thermoplastischer Polymere für Faserverbundkunststoffe sollen zunächst theoretisch untersucht und auf die Anwendung im miniaturisierten Pultrusionsprozess übertragen werden. Ausgehend von dieser Evaluation wird ein Verfahren ausgewählt, das für einen prototypischen Pultrusionsprozess qualifiziert wird. Die dazu benötigte Anlagen- sowie Werkzeugtechnik wird in dieser Arbeit ebenso beschrieben wie Voruntersuchungen zur Ermittlung der material- und systemseitigen Anforderungen. Im Rahmen von Prozessuntersuchungen werden dann die Einflüsse und Wechselwirkungen des Prozesses im Detail untersucht. Abschließend erfolgt die Untersuchung einer Weiterverarbeitung thermoplastischer Mikroprofile zur Herstellung von Komponenten für einen Einsatz in medizintechnischen Produkten, z. B. durch Thermoformen.

Mit Hilfe dieser Untersuchungen ist das Ziel dieser Dissertation die Beantwortung der folgenden Forschungsfragen:

- Welche bekannten Verfahren zur Pultrusion thermoplastischer Profile können miniaturisiert werden und welche Mechanismen herrschen vor?
- Welche Einflüsse und Wechselwirkungen treten bei der kontinuierlichen Herstellung von endlosfaserverstärkten Mikroprofilen aus thermoplastischen Kunststoffen auf?
- Welche Möglichkeiten und Grenzen gibt es bei der Umformung von thermoplastischen endlosfaserverstärkten Mikroprofilen?

Introduction

Fiber-reinforced plastics are used in a variety of everyday-applications today, especially when it comes to lightweight products for aerospace, automotive or sports and leisure applications. Besides those common applications, fiber-reinforced plastics also provide advantageous properties for medical applications. The high mechanical properties, the possibility of a load-specific design, the outstanding imaging properties as well as the high biocompatibility can be used for high-tech applications in medical devices. For example, the anisotropic nature of fiber-reinforced materials can be used to substitute the load-adapted design of bone tissue and improve the performance of implants and prostheses. However, the most important characteristic of FRP is the X-ray transparency and the artifact-free imaging in Magnetic Resonance Imaging (MRI).

Those properties can be utilized when fiber-reinforced plastics are used in components for the performance of minimally-invasive interventions, which require a precise and undisturbed imaging during the procedure. Implants made from artifact-free materials can also enhance the imaging after insertion and thus the post-operative diagnosis. In addition, a load adapted design increases the performance of implants in comparison to conventional materials.

Examples for such applications are guide wires and puncture needles for MRI-guided minimally-invasive interventions, which could be manufactured from fiber-reinforced plastics in the past [LANG05; SCHM10]. The production technology used for the manufacturing of those components is the micropultrusion technology, which has been developed at Fraunhofer IPT. It allows the continuous production of unidirectional reinforced profiles with diameters below 1 mm. To further enhance the flexibility in terms of fiber orientation, the micro-pullwinding technology has been developed in addition [SCHÜ14].

According to the current state of the art, only thermoset matrix materials can be used for the described processes. A major drawback of using thermoset polymers is that they cannot be formed after the initial curing step, which leaves the limitation of applications where only straight profiles with continuous cross-sectional geometries are required. In contrast, other matrix materials such as thermoplastic polymers can be heated up and formed several times, which broadens the possibilities for an application in actual products.

However, the biggest drawback of using thermoplastic polymers is the high melt viscosity, which makes a proper impregnation of the fibers difficult. To overcome this problem, different methods have been developed and already brought into the market for the manufacturing of larger parts with a minimal cross-section of 7 mm². The development of a miniaturized process for the manufacturing of profiles with a cross-section below 1 mm² has not been investigated so far.

Therefore, in this work the continuous production of miniaturized fiber-reinforced plastic profiles made from thermoplastic polymers will be investigated for the first time.

Well-established and experimental process technologies will be investigated in theory and transferred to a miniaturized scale. An evaluation step leads to the selection of one technique, which will be qualified for a prototypical pultrusion process. The required processing and tooling technology will be described, as well as pretrials to define further requirements for system and materials. Detailed process investigations show the influences and interactions of parameters. Finally, the further processing of the profiles such as thermoforming to enable the use in medical applications is investigated.

With the help of those investigations, the following questions shall be answered within this work:

- Which known technologies for the pultrusion of thermoplastic polymers can be miniaturized and which mechanisms dominate?
- Which influences and interactions can be observed during the continuous production of unidirectional fiber-reinforced micro-profiles made from thermoplastic polymers?
- Which drawbacks and opportunities appear during thermoforming of unidirectional thermoplastic fiber-reinforced micro-profiles?

2 Stand der Erkenntnisse

State of the Art

2.1 Grundlagen der Faserverbundkunststoffe

Basics of Fiber-reinforced Plastics

Verbundwerkstoffe im Allgemeinen sind Werkstoffe, bei denen verschiedene Komponenten miteinander kombiniert werden. Werden Kunststoffe mit Verstärkungsfasern kombiniert, spricht man von Faserverbundkunststoffen (FVK), die eine Untergruppe der Verbundwerkstoffe darstellen [AVK 13, S. 33]. Dabei wird die die Fasern umgebende Kunststoffkomponente als Matrix bezeichnet.

Die Verstärkungsfasern sind dabei vollständig von der Matrix umschlossen und durch Adhäsiv- oder Kohäsivkräfte an diese gebunden. Durch diese Verbundbauweise können die Eigenschaften der Materialien so genutzt werden, dass sich ein Werkstoff ergibt, der bessere Eigenschaften als die beiden Einzelkomponenten aufweist. Die Fasern dienen dabei zur Übertragung der Last, das Matrixmaterial dient zum Schutz gegen äußere Einflüsse, zur Fixierung der Fasern und zur Krafteinleitung [NEIT14, S. 31]. Daraus ergeben sich eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften, wie z. B. eine hohe gewichtsspezifische Festigkeit und Steifigkeit, eine sehr gute chemische Beständigkeit sowie besondere thermische oder elektromagnetische Eigenschaften [ERMA07, S. 31]. Da der Großteil der Belastung auf ein Bauteil aus FVK durch die Fasern aufgenommen wird, welche wiederum vor allem in Faserrichtung ihre höchsten mechanischen Eigenschaften aufweisen, ergibt sich im Gegensatz zu konventionellen Materialien wie Stahl oder Aluminium ein ausgeprägtes anisotropes Verhalten. Daher ist auch die Auslegung und Dimensionierung von FVK-Bauteilen ungleich komplexer. Neben der Einsparung von Gewicht bieten sich jedoch Möglichkeiten, weit darüber hinaus neue und innovative Anwendungen zu realisieren [ERMA07, S. 34]. In vielen industriellen Anwendungsbereichen sind Faserverbundkunststoffe daher bereits Stand der Technik, wie zum Beispiel in der Luft- und Raumfahrt, beim Bau von Windkraftanlagen oder im Sport- und Freizeitbereich [NEIT14, S. 4]. In weiteren Bereichen wie z. B. der Medizintechnik ist die Anwendung von Faserverbundkunststoffen für spezielle Anwendungen bereits marktfähig, im Allgemeinen jedoch noch Gegenstand der Forschung (siehe Kapitel 2.4) [WINT09, S. 299-344]. Im Folgenden werden die Eigenschaften der Komponenten eines Faserverbundbauteils sowie die übergeordneten Einflussparameter wie der Faseranteil oder die Faserorientierung näher erläutert.

Faserverstärkung

In Bauteilen aus Faserverbundkunststoff werden die mechanischen Eigenschaften entscheidend durch die Faserverstärkung bestimmt. Dies liegt an der Tatsache, dass nahezu alle Werkstoffe in Faserform höhere Eigenschaften als in Form eines kompakten Werkstoffes erzielen. Die Gründe dafür sind unter anderem die Orientierung der atomaren Bindungen in Faserlängsrichtung durch den Herstellprozess, zum anderen

der sogenannte Größeneffekt. Diesem Effekt zugrunde liegt die Eigenschaft, dass statistisch betrachtet die Anzahl von festigkeitsreduzierenden Fehlstellen in einem kleinen Werkstoffvolumen kleiner ist als in einem großen Volumen. Verwendet man nun viele kleine Einzelvolumina anstelle eines großen Volumens, wirkt sich das positiv auf die Festigkeit des Gesamtwerkstoffes aus. Hinzu kommt, dass sich durch kleine Volumina auch die Größe der Fehlstellen und damit ihre Wirksamkeit reduziert [SCHÜ07, S. 43-45].

Da sich verschiedene Verstärkungsfasern mit verschiedenen Kunststoffen kombinieren lassen, und dabei sowohl die Ausrichtung der Fasern als auch der Anteil der Fasern im Gesamtbauteil variiert werden kann, sind folgende Faktoren die wichtigsten Parameter zur Veränderung der Bauteileigenschaften:

- Faser- und Matrixwerkstoff
- Faservolumenanteil
- Faserausrichtung und -länge

Es gibt verschiedene Werkstoffe für die Herstellung von Verstärkungsfasern. Die industriell wichtigsten Fasertypen sind Glasfasern, Kohlenstofffasern (häufig auch als Carbonfasern bezeichnet) und Polymerfasern wie z. B. Aramidfasern [NEIT14, S. 3-28]. Die verschiedenen Arten der Herstellung (künstlich oder natürlich), der unterschiedliche molekulare Aufbau (anorganisch oder organisch) sowie die vorrangigen mechanischen Eigenschaften (hochfest oder hochsteif) ermöglichen eine hohe Vielfalt von Fasertypen mit unterschiedlichen Eigenschaften [NEIT14, S. 31-32]. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über die mechanischen Eigenschaften gebräuchlicher Verstärkungsfasern.

Tabelle 2.1: Übersicht über die maximalen mechanischen Eigenschaften verschiedener Fasertypen im Vergleich zu Stahl [NEIT14, S. 32; CHER11, S. 92]

Overview of the Maximum Mechanical Properties of Different Types of Reinforcing Fibers Compared to Steel

Fasertyp	E-Modul E [GPa]	Zugfestigkeit σ_t [MPa]	Bruchdehnung ϵ [%]	Dichte ρ [g/cm ³]
<i>Stahl</i>	210	2800	4,8	7,8
Glasfaser (S-Typ)	90	4500	5,7	2,46
Glasfaser (E-Typ)	80	3500	3,5	2,54
Kohlenstofffaser (HT)	240	3750	1,6	1,78
Kohlenstofffaser (HM)	400	2450	0,7	1,85
Kohlenstofffaser (UHM)	900	3800	0,4	2,2
Aramidfaser (Kevlar 49)	135	3500	2,8	1,45
UHMW-PE-Faser	172	3300	4,0	0,97
Basaltfaser	89	4840	3,15	2,75

Die Bandbreite der mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Fasertypen ist extrem hoch. Werden z. B. mit einfachen Glasfasertypen Zugmoduli von ca. 80 GPa erreicht, kann mit manchen Kohlenstofffasertypen eine bis zu 10-fache Steifigkeit erreicht werden [NEIT14, S. 32]. Da hohe Steifigkeiten und Festigkeiten gewöhnlich auch niedrige Dehnungen mit sich bringen, ist dies vor allem für die Verarbeitung ein stark einschränkender Faktor (siehe Tabelle 2.1). Zusammen mit den Eigenschaften des Matrixmaterials und der starken Anisotropie ergeben sich unterschiedlichste Eigenschaften. Bild 2.1 zeigt die Reißlänge und die spezifische Steifigkeit verschiedener FVK im Vergleich zu konventionellen Materialien.

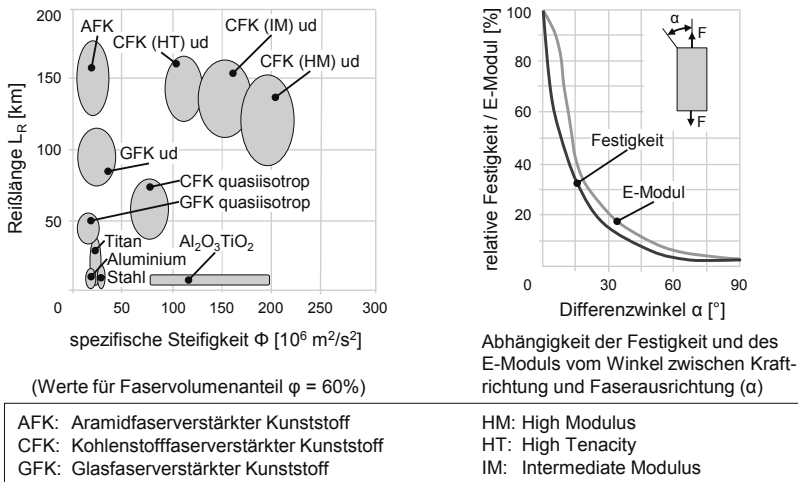


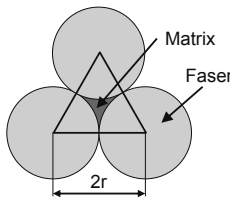
Bild 2.1: Reißlänge und spezifische Steifigkeit verschiedener FVK im Vergleich zu konventionellen Materialien und die Abhängigkeit von der Krafrichtung [BREC17, S. 86]
Specific Strength and Modulus of Different FRP-Materials Compared to Conventional Materials and the Dependency on the Load Direction

Der Faservolumenanteil bestimmt den Anteil von Fasern im Bauteil und trägt maßgeblich zu den erreichbaren mechanischen Eigenschaften bei. Er wird nach Formel 2.1 durch den Quotienten aus dem Volumen der Fasern V_f zum Gesamtvolumen des Verbunds V_{ges} bestimmt. Die Umrechnung des Faservolumenanteils ϕ aus dem häufig einfacher zu bestimmenden Gewichtsverhältnis ψ erfolgt mit Hilfe der Dichte der Matrix ρ_m und der Dichte des Fasermaterials ρ_f [MENG02, S. 230].

$$\phi = \frac{V_f}{V_{ges}} = \frac{V_f}{V_f + V_m} = \left(1 + \frac{1 - \psi}{\psi} \cdot \frac{\rho_f}{\rho_m}\right)^{-1} \quad (2.1)$$

Der theoretisch maximal mögliche Faservolumenanteil wird bei einer hexagonalen Anordnung parallel liegender Endlosfasern erreicht und ist nach Bild 2.2 und Formel 2.2 ca. 91 % [SCHÜ07, S. 188]. In der Praxis ist der zu erreichende Faservolumenanteil

stark vom Produktionsverfahren abhängig und beträgt in der Regel zwischen 40 % und 65 % [SCHÜ07, S. 160].



$$\varphi_{\max} = \frac{A_{\text{Faser}}}{A_{\text{Dreieck}}} = \frac{\frac{\pi r^2}{2}}{\frac{\sqrt{3}(2r)^2}{4}} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0,9069 \hat{=} 90,69\% \quad (2.2)$$

Bild 2.2: Maximal möglicher Faservolumenanteil $\varphi_{\max}$ bei hexagonaler Packungsdichte

Maximum Possible Fiber Volume Content $\varphi_{\max}$ for Hexagonal Packing

Neben der Art der Faser und dem Anteil im Verbund haben auch die Faserorientierung und die Länge der Faser einen Einfluss auf die Bauteileigenschaften. Generell gilt: je länger die Fasern, umso höher das erreichbare Niveau der mechanischen Eigenschaften. Es wird zwischen folgenden Faserlängenbereichen unterschieden [ERMA07, S. 32]:

- Kurzfasern ($L_F < 5 \text{ mm}$)
- Langfasern ($L_F = 5 - 50 \text{ mm}$)
- Endlosfasern ($L_F > 50 \text{ mm}$)

Kurz- und Langfasern werden in Spritzguss- oder Formprozessen verwendet. Endlosfasern liegen als Bündel einzelner Filamente vor, die als Rovings bezeichnet werden. Ein Roving kann je nach Fasertyp und Größe bis zu 50.000 Einzelfilamente beinhalten. Daneben können die Verstärkungsfasern auch in diversen textilen Aufmachungen, wie z. B. Gewebe oder Gelege, vorliegen, die in textiltechnischen Prozessen meist aus Rovings hergestellt werden. [CHER11, S. 17].

Neben der Art der Faser ist auch die Grenzschicht zwischen Faser und Matrixmaterial entscheidend, um das volle Potential des Verbundes auszunutzen. Es können Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zwischen den Verstärkungsfasern selbst und dem umgebenden Matrixmaterial auftreten, aber auch das Aufbringen weiterer vermittelnder Substanzschichten ist möglich [CHER11, S. 453]. Insbesondere Glas- und Kohlenstoffilamente werden häufig mit entsprechenden grenzschichtaktiven Substanzen versehen, den sogenannten Schichten. Bei Glasfasern sind das häufig Silanhaftvermittler, bei Kohlenstofffasern hauptsächlich epoxid- und polyurethanhaltige Schichten [CHER11, S. 463-464]. Die genaue Zusammensetzung von Schichten unterliegt allerdings häufig der Geheimhaltung. Meist wird lediglich ein Einsatzbereich bzw. kompatible Matrixmaterialien angegeben, was bei der wissenschaftlichen Untersuchung der Eignung verschiedener Schichten problematisch ist.

Bezogen auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundes ist eine gute Haftung zwischen den Fasern und der Matrix notwendig, um die äußeren Kräfte von der weniger steifen Matrix in die Fasern einzuleiten [SCHÖ13, S. 20]. Vor allem die Festigkeit

des Verbundes kann so optimiert werden, da ein Versagen bei mechanischer Belastung meist auf ein Überschreiten der Faserfestigkeit (Faserbruch) oder ein Überschreiten der Faser-Matrix Haftung (Zwischenfaserbruch) zurückgeführt werden kann. Im Vergleich dazu ist der Einfluss der Faser-Matrix Haftung auf die Steifigkeit des Verbundes geringer, da diese in der Regel bei niedrigen Lasten gemessen wird, so dass hier praktisch keine Schädigungen entstehen und auch eine geringe Verbindungsfestigkeit zwischen Fasern und Matrix ausreichend sein kann [EHRE06, S. 142-144].

Matrixmaterialien

Die Matrix eines Faserverbundbauteiles dient im Verbund vor allem zur Fixierung der Fasern, zur Krafteinleitung sowie zum Schutz vor Umgebungseinflüssen [SCHÜ07, S. 83]. Dennoch werden alle Eigenschaften des Verbundes, wie z. B. Dichte, Steifigkeit, Festigkeit, Einsatztemperatur und Chemikalienbeständigkeit, immer auch durch die Matrix beeinflusst [SCHÜ07, S. 83]. Als polymere Matrixsysteme werden vor allem Duroplaste und Thermoplaste verwendet. Elastomere kommen als Matrixmaterial für Faserverbundkunststoffe aufgrund der geringen Steifigkeit nur selten in Betracht [SCHÜ07, S. 87]. Die Einteilung von Kunststoffen in Duroplaste und Thermoplaste erfolgt vor allem nach dem Gesichtspunkt ihres molekularen Aufbaus. Duroplaste sind chemisch engmaschig vernetzte Kunststoffe, die dadurch keine Fließvorgänge nach der Vernetzung ermöglichen. Thermoplaste sind bis zu ihrer Zersetzungstemperatur nicht vernetzte Kunststoffe, deren Makromoleküle ausschließlich durch sekundäre Bindungskräfte (z. B. Van-der-Waals-Kräfte) zusammengehalten werden. Oberhalb der Schmelztemperatur bei teilkristallinen Thermoplasten bzw. der Erweichungstemperatur bei amorphen Thermoplasten (T_{gT} , siehe Bild 2.3, dort nur amorpher Thermoplast dargestellt) tritt Schmelzen bzw. Fließen ein [EYER12, S. 4-6].

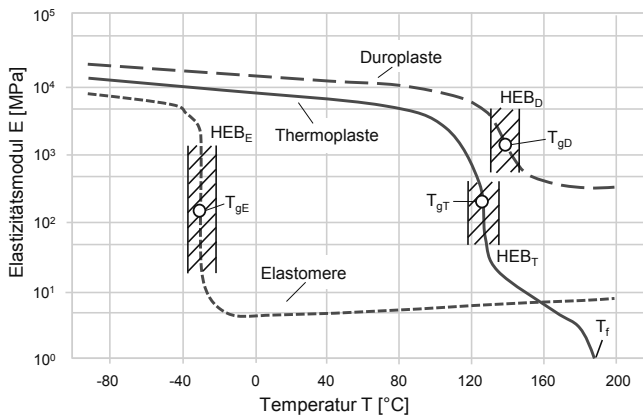


Bild 2.3: Schematische Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls von Kunststoffen (HEB: Haupterweichungsbereich, T: Thermoplast, E: Elastomer, D: Duroplast, T_f : Fließtemperatur, T_g : Glasübergangstemperatur) [EYER12, S. 5]

Elastic Modulus of Polymers Depending on Temperature

Thermoplaste können weiterhin in amorphe und teilkristalline Thermoplaste eingeteilt werden, je nach Art des Gefüges. Eine regellose Anordnung der Molekülketten wird als amorph bezeichnet, liegen zusätzlich kristalline Strukturen vor, spricht man von teilkristallinen Thermoplasten [EYER12, S. 38].

Da sich Duroplaste relativ einfach aus Reaktionsharzen herstellen lassen, die zum einen bei Raumtemperatur im flüssigen Zustand vorliegen und zum anderen bei relativ niedrigen Temperaturen verarbeitet werden können, eignen diese sich besonders zur Verwendung in Faserverbundbauteilen und werden daher am häufigsten verwendet [SCHÜ07, S. 84]. Thermoplaste sind dagegen aufwendiger zu verarbeiten, weisen aber zahlreiche Vorteile auf und werden dadurch immer häufiger verarbeitet. Auch wenn durch die Vielfalt der Matrixmaterialien pauschale Vergleiche schwierig sind, sind in Tabelle 2.2 dennoch grundlegende Unterschiede der beiden Matrixsysteme für die Verarbeitung in Faserverbundbauteilen zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Vor- und Nachteile von Duroplasten sowie Thermoplasten für die Verarbeitung in Faserverbundkunststoffen [EHRE06, S. 90; WINT09, S. 301]

Advantages and Disadvantages of Thermoset as well as Thermoplastic Polymers for Application in Fiber-reinforced Plastics

	Duroplaste	Thermoplaste
Mechanische Eigenschaften	Dynamisch belastbar, spröder Bruch	Zäh, Kriechneigung
Verarbeitbarkeit	Niedrigviskos, lange Zykluszeiten	Hochviskos (polymerisiert) bzw. niedrigviskos (reaktiv), kurze Zykluszeiten
Weiterverarbeitung	Nur materialabtragend	Materialabtragend, umformen, umspritzen
Fügeverfahren	Gut klebbar, nicht schweißbar	Schlecht klebbar, schweißbar
Recycling	Schwierig	Einfach
Preis	Niedrig	Niedrig – Hoch
Thermisches Verhalten	Geringe Temperaturabhängigkeit	Erweichung bei T_g
Biokompatibilität	Bedingt	Gut
Lagerung des Halbzeugs	Begrenzt	Unbegrenzt

Polymerisation

Wichtig für die korrekte Verarbeitung von Polymeren als Matrixkunststoff ist das Verständnis der Entstehungsweise von Polymeren. Jeder Kunststoff besteht aus Makro-

molekülen, die sich durch einen kettenförmigen Aufbau aus einzelnen Grundbausteinen, den Monomeren, auszeichnen. Bei der Herstellung eines Polymers werden viele Monomere in einer chemischen Reaktion, der sogenannten Polymerisation oder Polyreaktion, zu solchen kettenförmigen Wiederholungseinheiten verknüpft. Eine Mindestanzahl der Wiederholungseinheiten (also die Länge der Kette), die notwendig ist, um ein Polymer als solches zu qualifizieren, gibt es nicht. Es wird im Allgemeinen jedoch definiert, dass diese Anzahl n , die auch als Polymerisationsgrad bezeichnet wird, so groß sein muss, dass sich durch das Hinzufügen einer weiteren Wiederholungseinheit die physikalisch-chemischen Eigenschaften des entstehenden Moleküls nicht mehr wesentlich ändern. Aufgrund der relativ weichen Formulierung dieser Definition existiert neben den Begriffen Monomer und Polymer auch noch der Begriff Oligomer für Moleküle mit verhältnismäßig wenigen Wiederholungseinheiten [KOLT14, S. 4]. In Abhängigkeit von der Art und Weise, wie die Ketten im Verlauf der Polyreaktion aus den Monomeren aufgebaut werden, kann zwischen Kettenwachstums- und Stufenwachstumsreaktionen unterschieden werden [KOLT14, S. 5].

Bei der Kettenwachstumsreaktion werden zunächst einige Monomermoleküle, die Doppelbindungen enthalten, mit einem Initiator aktiviert. Dabei wird eine Doppelbindung des Monomers aufgebrochen und eine freie Valenz erzeugt (siehe Bild 2.4). An diese freie Stelle kann dann ein weiteres, noch nicht aktiviertes Monomermolekül anlagern, das dadurch ebenfalls aktiviert wird und dadurch selbst in der Lage ist, weitere Moleküle anzulagern und zu aktivieren. Dadurch entsteht eine exotherme Kettenreaktion zur Bildung eines Kettenmoleküls. Der Abbruch der Reaktion kann z. B. bei Kombination von zwei aktivierten Monomeren miteinander erfolgen, da dadurch ein Molekül ohne freie Valenzen entsteht. Die Initiierung der Reaktion kann durch verschiedene Mechanismen erfolgen. Je nach der chemischen Natur der aktiven Stelle unterscheidet man radikalische, anionische und kationische Polymerisation. Darüber hinaus können Katalysatoren verwendet werden, die die Wachstumsreaktion des Polymers so beeinflussen können, dass Polymere mit besonders regelmäßiger Struktur entstehen [MENG02, S. 35]. Ein klassisches Beispiel für eine Kettenpolymerisation ist die radikalische Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen (siehe Bild 2.4).

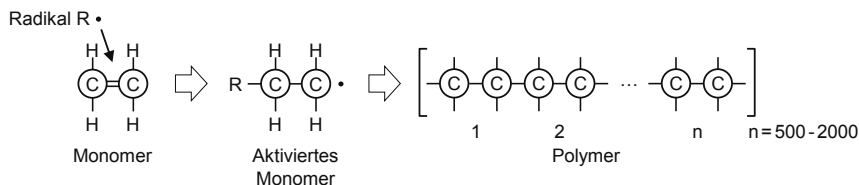


Bild 2.4: Radikalische Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen
Radical Polymerization of Ethylene to Polyethylene

Häufig als Stufenwachstumsreaktionen zusammengefasst, jedoch nicht immer ohne weiteres zuzuordnen, sind weitere Varianten der Polyreaktion, die Polyaddition und Polykondensation [KOLT14, S. 7]. Diese Reaktionen laufen stufenweise über reaktive

Endgruppen ab und benötigen keine Aktivierung. Im Gegensatz zu anderen Reaktionstypen entstehen bei der Polykondensation darüber hinaus niedermolekulare Zwischenprodukte, die abgeführt werden müssen [MENG02, S. 37]. Nicht eindeutig zuzuordnen, meist jedoch eine besondere Form der Kettenpolymerisation ist auch die ringöffnende Polymerisation, bei der ringförmige Monomere aufgebrochen werden und dann zu weiteren linearen Einheiten umgesetzt werden [KOLT14, S. 342]. Zu beachten ist hierbei auch, dass die Einteilung in Duroplaste und Thermoplaste nicht den verschiedenen Polyreaktionen zuzuordnen ist.

2.2 Herstellung endlosfaserverstärkte Mikroprofile

Manufacturing of Continuous Fiber Reinforced Micro-profiles

Im Zusammenhang mit den verschiedenen Varianten der Faserverstärkung unterschiedlicher Kunststofftypen ist die Tatsache, dass der Verbundwerkstoff meist erst während des Herstellprozesses des Endbauteils entsteht (vor allem bei duroplastischen Matrixmaterialien), eine besondere Eigenschaft von Faserverbundkunststoffen. In wesentlich größerem Maße als bei der Konstruktion mit konventionellen Werkstoffen steht bei der Auslegung des Bauteils daher die Wahl des geeigneten Fertigungsverfahrens im Vordergrund. Das Fertigungsverfahren bestimmt nahezu alle Parameter des Bauteils und des Werkstoffes, sei es die verwendbaren Kunststoffe, die Ausrichtung der Fasern oder der Faservolumenanteil.

Zur Auswahl eines geeigneten Fertigungsverfahrens sind vor allem die folgenden Parameter bestimmend [NEIT14, S. 204]:

- Bauteilgröße und -komplexität
- Stückzahlbereich und Qualität
- Materialauswahl und -bereitstellung

Eine Einteilung der Fertigungsverfahren in Kategorien kann grob in manuelle Verfahren, halb- oder teilautomatisierte sowie kontinuierliche Verfahren erfolgen. Das einfachste Verfahren ist das Handlaminieren, ein manuelles Verfahren, bei dem Faserhalbzeuge manuell drapiert, mit Matrixmaterial imprägniert und ausgehärtet werden. Es erlaubt nur die Verarbeitung duroplastischer Reaktionsharze. Dieses Verfahren kann durch teilweise Automatisierung erweitert werden, z. B. beim Faser-Harz-Spritzen, dem Autoklavverfahren, dem Harzinjektionsverfahren oder dem Resin-Transfer-Moulding (RTM). Zu den automatisierten Verfahren zählt das Pressverfahren, meist von vorimprägnierten Verstärkungsmaterialien, sogenannten Sheet-Moulding-Compounds (SMC) oder Bulk-Moulding-Compounds (BMC). Weiterhin existieren Sonderverfahren wie Wickelverfahren zur Herstellung von Rohren, Tanks oder Behältern sowie Fiber-Placement oder Tapelegeverfahren zur automatisierten Ablage von vorimprägnierten Halbzeugen. Kontinuierliche Verfahren sind das Pultrusions- und das Pullwindingverfahren [EHRE06, S. 162-178].

2.2.1 Das miniaturisierte Pultrusionsverfahren

The Miniaturized Pultrusion Process

Das in den 1950er Jahren entwickelte Pultrusionsverfahren, oder auch Strangziehverfahren, ist eins der ältesten Herstellungstechnologien für endlosfaserverstärkte Faser-verbundbauteile. Der Name leitet sich aus dem englischen „pulled extrusion“ ab. Das Prinzip der Pultrusion zeichnet sich vor allem durch seine Einfachheit und die sehr hohe Tauglichkeit für die Serienproduktion aus. Bei nahezu allen Varianten der Pultrusionstechnik werden die Fasern und das Matrixmaterial im gewünschten Verhältnis zuerst zusammengeführt und dann kontinuierlich durch ein formgebendes, beheiztes Werkzeug geführt, in dem die Konsolidierung und Verfestigung der Matrix erfolgt. Die hinter dem Werkzeug sitzende Abzugseinheit sorgt für den konstanten Materialfluss (siehe Bild 2.5). Das Pultrusionsverfahren umfasst grundsätzlich die drei Verarbeitungsschritte:

- Imprägnierung
- Formgebung
- Aushärtung / Abkühlung

Das zu pultrudierende Profil steht während des gesamten Durchlaufs unter Zugspannung und bewegt sich mit einer Geschwindigkeit von ca. 20 mm/min bis zu mehreren Metern pro Minute durch die Anlage. Zu Beginn des Prozesses werden die Verstärkungsfasern, die als Rovings, Gewebe oder andere Halbzeuge vorliegen können, von Spulen abgerollt. Die einzelnen Stränge werden anschließend über Führungssysteme zusammengefasst. Von signifikanter Bedeutung für das finale Bauteil ist die vollständige Imprägnierung der Fasern mit dem Matrixmaterial. Damit wird die durchgängige Benetzung und Durchtränkung des Stranges mit dem Kunststoff bezeichnet. Hinsichtlich der Anlagentechnik muss allerdings hier schon zwischen der Verarbeitung chemisch reagierender und bereits ausreagierter Matrixmaterialien unterschieden werden. Bei der Verarbeitung duroplastischer Reaktionsharze, zu denen Kunststoffe wie Polyester- und Vinylester- sowie Epoxidharze zählen, werden die Verstärkungsfasern durch eine Imprägniervorrichtung gezogen, in der sie vollständig mit dem flüssigen, reaktionsfähigen Matrixmaterial benetzt werden. Danach läuft der Strang durch die beheizte Werkzeugform zur Formgebung und gleichzeitigen Aushärtung des Polymers in einer chemischen Reaktion. Durch das Verhältnis aus Querschnittsfläche der Kavität des Werkzeuges und der Anzahl der zugeführten Filamente wird im Pultrusionsprozess der Faservolumenanteil eingestellt [NEIT14, S. 319-321; STAR00, S. 19-20].

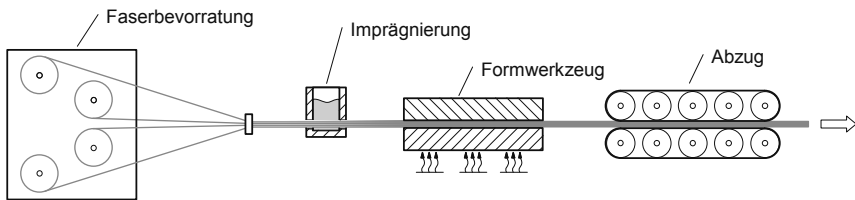


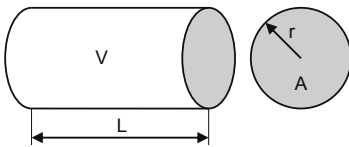
Bild 2.5: Prinzip der Pultrusion am Beispiel eines reaktiven duroplastischen Prozesses mit offenem Tränkebad

Principle of Pultrusion Shown for a Reactive Thermoset Process with Open Bath Impregnation

Pultrudierte Profile weisen einen nahezu beliebig komplexen, jedoch über die Länge unveränderlichen Querschnitt auf. Hinterschnitte in Längsrichtung und Dicksprünge sind nach dem aktuellen Stand der Technik nicht herstellbar [NEIT14, S. 317-319], allerdings gibt es immer wieder Bestrebungen, die Formkomplexität durch spezielle bewegliche Werkzeuge zu erhöhen [JANS16]. Die Fasern sind in der Regel entlang der Zugrichtung angeordnet, daher werden hauptsächlich Biege- und Zugkräfte von den Profilen aufgenommen. Für Profile, die zusätzlich auf Torsion oder Innendruck belastet werden, findet das Pullwindingverfahren Anwendung. Es stellt eine Erweiterung des Pultrusionsverfahrens dar, indem während des Prozesses zusätzlich kontinuierlich gewickelte Faserlagen in verschiedenen Winkeln aufgebracht werden.

Bei im Pultrusionsverfahren hergestellten Bauteilen sind Durchmesser von etwa zwei bis einigen hundert Millimetern sowie Wandstärken zwischen etwa ein bis fünfzig Millimetern üblich [STAR00, S. 12]. Zur Herstellung von Profilen mit kleinsten Durchmessern unter 1 mm wurde das Pultrusionsverfahren von LANGE [LANG05] miniaturisiert und von SCHMITZ [SCHM10] weiterentwickelt. Auch das Pullwindingverfahren zur Herstellung mehrschichtig verstärkter Profile wurde von SCHÜTTE miniaturisiert [SCHÜ14]. Von Miniaturisierung wird im Folgenden immer dann gesprochen, wenn Profile mit einem Durchmesser von 1 mm oder kleiner hergestellt werden sollen.

Die Skalierung des Pultrusionsprozesses bringt besondere Herausforderungen auf Seiten des Prozesses, der Anlagentechnik und der Art der verwendeten Materialien mit sich. Prozessseitig ist entscheidend, dass der lasttragende Querschnitt der Fasern mit sinkendem Durchmesser quadratisch abnimmt, die durch Kontakt mit dem Werkzeug durch Reibung belastete Oberfläche jedoch nur linear (siehe Formel 2.3). Die Reibungskräfte zwischen Werkzeug und Pultrusionsprofil müssen also durch besonders präzise Einstellung der Prozessparameter oder durch weitere Maßnahmen wie Beschichtungen des Werkzeugs minimiert werden, damit die Reibungskräfte nicht die Festigkeitswerte des Verbundes übersteigen und das Profil reißt [LANG05, S. 46].



$$\begin{aligned}
 A &= \pi r^2 \wedge V = \pi r^2 L \\
 U &= 2\pi r \wedge O = 2\pi r L \\
 &\xrightarrow{r \rightarrow 0} A \ll O
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

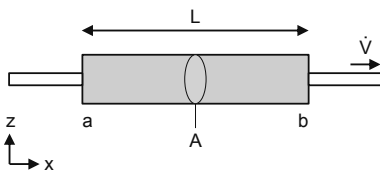
Auch die maximale Abzugsgeschwindigkeit ist dadurch beschränkt, da sich die Reibungskräfte als Funktion von der Abzugsgeschwindigkeit nur beschränkt minimieren lassen [BLAU91, S. 65]. Die erreichbaren Geschwindigkeiten sind dabei stark abhängig von den verwendeten Faser- und Matrixmaterialien sowie vom ausgewählten Prozess.

Weiterhin ist aus Systemsicht bei der Miniaturisierung zu beachten, dass neben geringen Abzugskräften, langsamen Abzugsgeschwindigkeiten auch äußerst geringe Volumenströme des Matrixmaterials vorliegen, woraus sich starke Einschränkungen in der Wahl der Anlagentechnik ergeben, z. B. bei der Förderung des Matrixmaterials. Auch die verwendeten Halbzeuge, also Rovings, Gewebe oder vorimprägnierte Halbzeuge müssen in den geforderten Dimensionen verfügbar sein oder entsprechend konfektioniert werden.

2.3 Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe im Pultrusionsprozess

Processing of Thermoplastic Polymers in the Pultrusion Process

Die zum Einsatz kommenden Matrixmaterialien beschränkten sich bei der Pultrusion lange auf duroplastische Kunststoffe, wie ungesättigte Vinylester-, Epoxy-, ungesättigte Polyester- und Phenol-Harze sowie Methacrylat-Harze oder Polyurethane [STAR00, S. 13]. Erst in den 1980er und 90er Jahren wurde begonnen, mit thermoplastischen Matrixmaterialien zu arbeiten [MADE85; CARL98]. Die Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe mit den etablierten Prozessen der Duroplast-Verarbeitung ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, da schmelzflüssige Thermoplaste eine um ein Vielfaches höhere Viskosität aufweisen als noch nicht ausgehärteten Harz-Härter Systeme und eine homogene Imprägnierung der Fasern so nicht immer sichergestellt werden kann [LARO89, S. 217]. Der grundlegende Zusammenhang zwischen der Viskosität des Matrixmaterials und der Imprägnierung findet sich in Darcy's Gesetz (Gleichung 2.4), das den Fluss eines flüssigen Mediums durch ein trockenes, durchlässiges Medium modelliert [ERMA07, S. 129-131].



$$\dot{V} = \frac{A \cdot K \cdot \Delta p}{\eta \cdot L}
 \tag{2.4}$$

Aus Gleichung 2.4 wird ersichtlich, dass eine hohe Viskosität η die Imprägnierung erschwert. Kurze Flusslängen L sowie eine hohe Druckdifferenz Δp begünstigen dagegen eine Imprägnierung. Wird ein hoher Faservolumenanteil angestrebt, sinkt zudem die Permeabilität. Die Permeabilität K [m^2] ist ein Kennwert der Faserstruktur, der nicht ohne Schwierigkeiten exakt zu bestimmen ist. Sie kann nach der Kozeny-Carman-Gleichung (Gleichung 2.5) in Abhängigkeit vom Durchmesser der Fasern d_f , vom Faservolumenanteil φ und von einer experimentell zu bestimmenden Konstante k berechnet werden [GEBA92, S. 1102].

$$K = \frac{d_f^2}{k} \cdot \frac{(1 - \varphi)^3}{\varphi^2} \quad (2.5)$$

Weitere Modelle erweitern diese Beziehung mit Berücksichtigung der Anisotropie von Faserhalbzeugen, die durch die Kozeny-Carman Gleichung nicht berücksichtigt wird [GUTO87, S. 651-653]. Weitere Modelle lassen eine Berechnung ohne einen empirischen Faktor anhand des konkreten Anordnungstyps der Fasern (hexagonal / quadratisch) zu. Geht man von einer hexagonalen Packung aus, so berechnet sich die Permeabilität danach wie folgt (Gleichungen 2.6 und 2.7) [GEBA92, S. 1103-1112]:

$$K_{\perp hex} = \frac{4}{9\pi\sqrt{6}} \cdot \left(\sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3}\varphi}} - 1 \right)^{\frac{5}{2}} \cdot d_f^2 \quad (2.6)$$

$$K_{\parallel hex} = \frac{2d_f^2}{53} \cdot \frac{(1 - \varphi)^3}{\varphi^2} \quad (2.7)$$

Zu erkennen ist, dass die Permeabilität im Wesentlichen von den Charakteristiken der Verstärkungsfasern abhängt, im Speziellen vom Faservolumenanteil, dem Faserdurchmesser und der Anordnung der Fasern. Diese Parameter sind häufig durch das Fertigungsverfahren bereits festgelegt. Nicht berücksichtigt wird in diesen Modellen außerdem die Tatsache, dass die Permeabilität des Faserhalbzeugs weiter sinkt, wenn es durch hohen Druck kompaktiert wird [SHAK13, S. 1175-1179].

Daher beruhen die meisten Verfahren zur Pultrusion thermoplastischer Kunststoffe auf einer Verkürzung des Fließweges L oder Verringerung der Viskosität η . Unabhängig davon lassen sich die verschiedenen Verfahren zur Thermoplastpultrusion in zwei Kategorien einteilen, die *nicht-reaktive* und die *reaktive* Pultrusion [COGS92, S. 51-64]. Bild 2.6 zeigt eine Übersicht über die für die thermoplastische Pultrusion anwendbaren Imprägniertechnologien nach LUISIER et al. [LUIS03, S. 584]. Weitere Imprägniertechnologien, die für die Verarbeitung thermoplastischer Faserverbundbauteile in anderen Herstellungsverfahren verwendet werden, jedoch für die Pultrusion nicht ohne weiteres anwendbar sind (z. B. Folienimprägnierung), werden hierbei nicht berücksichtigt.

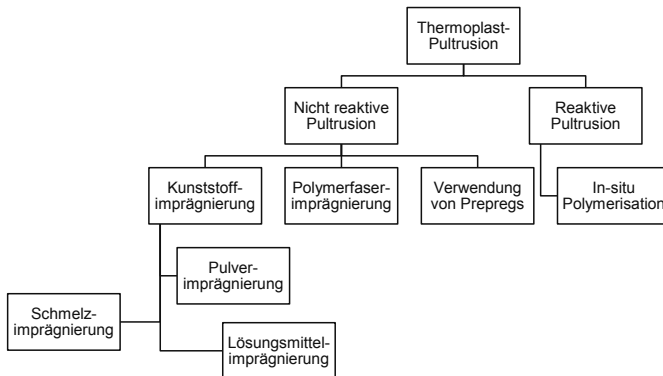


Bild 2.6: Imprägniertechnologien für die thermoplastische Pultrusion [LUIS03, S. 584]

Impregnation Technologies for Thermoplastic Pultrusion

Bei der nicht-reaktiven Pultrusion erfolgt die Imprägnierung vor der Formgebung durch Verwendung bereits vollständig polymerisierter Kunststoffe, sei es in Form von Pulver, Lösungsmittel oder Schmelze oder durch die Verwendung von Halbzeugen wie Hybridgarnen [MICH95, S. 87-92]. Mit reaktiver Pultrusion dagegen wird die Verwendung von noch nicht polymerisierten thermoplastischen Kunststoffen (also Monomere bzw. Oligomere) bezeichnet, die zur Imprägnierung der Fasern verwendet werden und erst im Werkzeug polymerisieren. Vorteilhaft ist hier die deutlich reduzierte Viskosität der schmelzflüssigen Kunststoffmasse im nicht vollständig polymerisierten Zustand, was die Imprägnierung der Fasern erleichtert [RIJS07a, S. 667-668].

2.3.1 Imprägniertechnologien mit polymeren Ausgangsmaterialien

Impregnation Technologies with Polymeric Materials

Alle Pultrusionsprozesse, in denen vollständig polymerisierte Kunststoffe als Matrixmaterial verwendet werden, können unter dem Überbegriff der nicht-reaktiven Pultrusion zusammengefasst werden, da sie den gleichen Gesetzmäßigkeiten während der Konsolidierung gehorchen. Schmelze- und Lösungsmittelimprägnierung beruhen auf der Methode der Viskositätsabsenkung, während Pulver- und Polymerfaserimprägnierung hauptsächlich den Fließweg zwischen Filamenten und Matrix durch eine gute Vermischung entsprechend vorbereiteter Halbzeuge vor der Formgebung herabsetzen. Polymerfaserimprägnierung ist hier synonym mit der Verwendung von Hybridgarnen zu verstehen. Die Verwendung von Tapes oder Prepregs stellt insofern einen Sonderfall dar, dass die Imprägnierung der Fasern bereits mit einem der anderen Verfahren erfolgt ist. Bild 2.7 zeigt das Prinzip der Verarbeitung vorimprägnierter Halbzeuge.

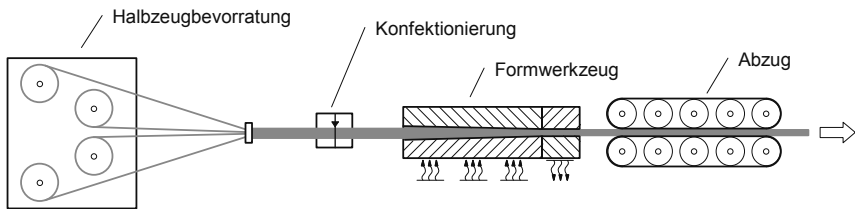


Bild 2.7: Prinzip der nicht-reaktiven Pultrusion
Principle of Non-Reactive Pultrusion

Schmelzeimprägnierung

Die Prozessführung bei dieser Imprägniertechnologie orientiert sich an der klassischen Verarbeitung von Duroplasten. Die Faserstränge werden vor dem Formwerkzeug mit der Thermoplastschmelze imprägniert. Diese Verfahrensvariante weist die für Thermoplaste inhärenten Nachteile der hohen notwendigen Schmelztemperaturen und der hohen Viskosität der Schmelze auf. Insbesondere bei großen Querschnitten ist daher eine zufriedenstellende Imprägnierqualität nur mit aufwändigem apparativem Aufbau und durch Applizierung des Matrixmaterials unter hohem Druck erreichbar. Die Prozessgeschwindigkeit ist vorwiegend langsamer als bei anderen Technologien, allerdings sprechen die hochwertige Oberflächenqualität und die geringe Anzahl an Luft einschläüssen für die Anwendung der Schmelzeimprägnierung [COGS92, S. 62-63; SCHM05, S. 12].

Lösungsmittelimprägnierung

Bei dieser Methode setzt ein auf den jeweiligen Thermoplasten abgestimmtes Lösungsmittel oder ein Weichmacher dessen Viskosität so stark herab, dass er zu einer einfachen und schnellen Imprägnierung der Faser geeignet ist. Die Tränkung der Fasern erfolgt bei Raumtemperatur in offenen Tränkbädern. Nach der Imprägnierung muss der viskositäts-senkende Zusatzstoff durch Trocknungs- oder Verdampfungsprozesse wieder herausgelöst werden. Dabei stellt die exakte Kontrolle des Faservolumenanteils sowie die nicht immer gegebene Umweltverträglichkeit des Zusatzstoffes ein Problem dar. Viele Auslösungsprozesse führen darüber hinaus nicht zu einer vollständigen Eliminierung des Lösungsmittels, die jedoch für ein Endprodukt mit hoher Benetzungsgüte und ohne Fehlstellen unerlässlich ist. Alternativ werden thermoplastische Lösungsmittel verwendet, die bei einem möglichen Verbleib im Verbund zu zähen Endprodukten führen. Bei einigen Hochleistungsthermoplasten kann diese Imprägniertechnologie nicht angewendet werden, da für sie keine geeigneten Lösungsmittel existieren [COGS92, S. 58-59; ZANI10, S. 8].

Pulverimprägnierung

Ein anderer Ansatz zur Imprägnierung der Fasern ist die Verwendung von Polymerpulver mit Partikelgrößen üblicherweise zwischen 5 und 200 μm [KAUS93, S. 279].

Das Pulver kann in verschiedenen Methoden in Kontakt mit den Fasern gebracht werden. Verbreitet ist die Verwendung einer wässrigen Dispersion, es kann aber auch manuell, durch nicht-wässrige Dispersionen (z. B. Klebstoffe) oder durch elektrostatische Aufladung erfolgen [VODE92, S. 6]. Durch Spreizen der Fasern, welches ebenfalls elektrostatisch oder über Druckluft erfolgen kann, wird die Imprägnierung verbessert, indem mehr Stellen für die Anhaftung des Pulvers geschaffen werden. Dem gleichen Zweck dient das Auftragen eines Haftvermittlers auf die Oberfläche des Strangs. [COGS92, S. 56-57]. Nachdem eine Verbindung zwischen Pulver und Faserwerkstoff hergestellt ist, wird eventuell vorhandene Flüssigkeit, vor allem bei Verwendung von wässrigen Lösungen, in einer Trockungsstrecke verdampft, das Polymerpulver geschmolzen und in einem Werkzeug konsolidiert. Da der Fließweg bei der Pulverbeschichtung minimiert wird, entstehen Materialverbünde mit hoher Imprägniergüte. Die Anzahl der mittels der Pulverimprägnierung verarbeitbaren Thermoplaste liegt im Vergleich zu den anderen Imprägnierverfahren am höchsten, weshalb die Methode bereits erfolgreich in der Massenfertigung von thermoplastischen FVK-Halbzeugen eingesetzt wird [ZANI10, S. 9; WÖGI03, S. 20]. Die Pulverimprägnierung wird heute vor allem zur Herstellung hochqualitativer bandförmiger Prepregs (sog. Tapes) kommerziell eingesetzt, aber auch zur Herstellung von pultrudierten Rundstäben mit Durchmessern von 5 – 12 mm aus glas- und kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen, z. B. durch die Firma Suprem SA, Yverdon-les-Bains, Schweiz.

Polymerfaserimprägnierung

Eine weitere Methode zur Reduktion des Fließweges ist die Verwendung von Polymerfasern, die möglichst homogen mit den Verstärkungsfasern zu sog. commingled yarns oder Hybridgarnen vermischt werden. Idealerweise sollte der Durchmesser der Matrixfasern dem der Verstärkungsfasern entsprechen und die Verteilung von Polymer- und Verstärkungsfasern exakt abwechselnd erfolgen, was allerdings in realen Prozessen nicht erreichbar ist. Die Imprägnierung und Konsolidierung erfolgt wie bei der Pulverimprägnierung unter Druck und Temperatur im Formwerkzeug. Ein für die einfache Pultrusion zweitrangig, jedoch für andere Verarbeitungsverfahren interessanter Vorteil ist, dass die Hybridgarne zu weiteren textilen Halbzeugen wie Geweben verarbeitet und auch zu dreidimensionalen Formen drapiert werden können. Schwierigkeiten entstehen allerdings, wenn zwei Faserarten stark inhomogen verteilt sind, da die Imprägnierung dann ungenügend ausfällt und Poren entstehen [COGS92, S. 54-55]. Durch die Flexibilität bei der Handhabung der faserförmigen Halbzeugen sowie der Einstellung des Faservolumenanteils ist die Verwendung dieser Imprägniertechnologie für den Pultrusionsprozess intensiv untersucht worden [BECH00; HENN05; LARO89; MILL98; WIED06; WOLF11]. Mit diesem Verfahren hergestellte Faserverbundprofile sind auch kommerziell verfügbar, meist unter der Verwendung niedrigviskoser und kostengünstiger Matrixkunststoffe wie Polypropylen, wie z. B. durch die Firma faigle Kunststoffe GmbH, Hard, Österreich.

2.3.2 Imprägnierung mit monomeren Ausgangsmaterialien

Impregnation with Monomeric Precursors

Mit reaktiver Pultrusion werden alle Prozesse zusammengefasst, bei denen die Imprägnierung des Faserhalbzeugs mit einem reaktiven Material stattfindet, das im Formwerkzeug in einer Polyreaktion zu Polymeren synthetisiert. Ein Beispiel ist die klassische duroplastische Pultrusion mit Reaktionsharzen wie z. B. Epoxidharz. Hierbei werden die Fasern mit flüssigem Kunstharz getränkt, das dann im Werkzeug unter Einwirkung von Wärme in der Regel durch Polyaddition zu einem duroplastischen Kunststoff aushärtet. Die niedrige Viskosität des Reaktionsharzes sowie der flüssige Aggregatzustand ist dabei für die Herstellung von Verbundwerkstoffen vorteilhaft.

Aber auch für thermoplastische Matrixmaterialien ist eine reaktive Verarbeitung möglich und Gegenstand der Forschung für die Herstellung hochwertiger Bauteile aus FVK. Dabei werden monomere oder oligomere Präkursoren thermoplastischer Kunststoffe verwendet, die aufgrund ihres niedrigen Molekulargewichtes eine extrem niedrige Schmelzviskosität aufweisen. Damit werden die Fasern getränkt und die Polymerisation des Kunststoffes findet daraufhin direkt im beheizten Werkzeug statt. Meistens ist ein Katalysator erforderlich, der vor der Imprägnierung dem Präkursor zugegeben wird. Damit ist eine sehr gute Imprägnierung der Fasern möglich, ohne hohe Drücke bei der Imprägnierung zu verwenden. Da die meisten Präkursoren bei Raumtemperatur im festen Zustand vorliegen und zudem häufig empfindlich gegenüber äußeren Einflüssen sind, findet die Imprägnierung sowie Polymerisierung fast immer in einem geschlossenen System statt. Dieses Verfahren wird daher in der Regel als Pultrusion mit in-situ Polymerisation, RIP (Resin Injection Pultrusion oder Reaction Injection Pultrusion) oder reaktive Pultrusion bezeichnet.

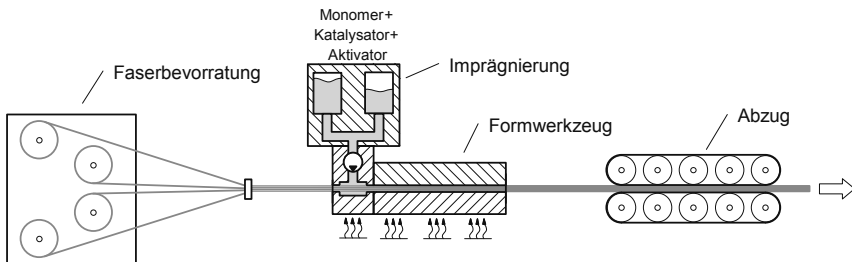


Bild 2.8: Prinzip der reaktiven Pultrusion thermoplastischer Polymere

Principle of Reactive Pultrusion with Thermoplastic Polymers

Die Hauptvorteile dieses Verfahrens sind dabei [RIJS07a, S. 668]:

- Hervorragende Imprägnierung der Fasern
- Hohe Faservolumenanteile im Bauteil
- Höhere Verbindungsfestigkeit zwischen Fasern und Matrix durch chemische Faser-Matrix-Reaktion bei Verwendung spezieller Schichten
- Kostengünstig durch direkte Verwendung von Faser- und Matrixmaterial

Allerdings lassen sich nicht sämtliche Polymere in-situ, also direkt im Werkzeug polymerisieren, da durch die Verwendung als Matrixmaterial in einem faserverbundtechnischen Herstellungsprozess bestimmte Anforderungen an die Polymerbildungsreaktion bestehen [RIJS07a, S. 668]:

- Bildung linearer Polymere mit hohem Molekulargewicht
- Möglichst hoher Umwandlungsgrad
- Keine Bildung von Nebenprodukten

Mit diesen Anforderungen, vor allem die Abwesenheit von Nebenprodukten der Reaktion, beschränken sich die geeigneten Polyreaktionen meist auf bestimmte Formen der Kettenpolymerisation, z. B. die anionische Polymerisation oder die ringöffnende Polymerisation [RIJS07a, S. 668]. Thermoplastische Kunststoffe, die nach dem aktuellen Stand der Technik durch in-situ Polymerisation für FVK verarbeitet werden können, sind nach VAN RIJSWIJK [RIJS07a, 699-672]:

- Thermoplastisches Polyurethan (TPU)
- Polymethylmethacrylat (PMMA)
- Polyamide (PA6, PA12)
- Polyester (PET, PBT)
- Polycarbonat (PC)

Für die Anwendung im Pultrusionsprozess wurden bisher vor allem TPU [DUBÉ95], PA6 [CHO96; NING91; EPPL14; SCHN17b], PA12 [LUIS99; LUIS03] sowie PBT [BALO12] untersucht. Die reaktive Verarbeitung weiterer Kunststoffe, insbesondere Hochleistungskunststoffe wie PEEK, PEK oder PPS, ist aufgrund der für eine in-situ Polymerisation ungeeigneten Polyreaktion nach jetzigem Stand der Technik noch nicht möglich. Um dies zu erreichen, wird derzeit an der Synthese von zyklischen Monomeren geforscht, die dann in einer ringöffnenden Polymerisation verarbeitet werden können [RIJS07a, S. 673-674]. Bild 2.9 gibt zusammenfassend einen Überblick über die Viskositätsbereiche verschiedener Matrixkunststoffe für die reaktive und die nicht-reaktive Pultrusion [RIJS07b, S. 34; FLEM95, S. 243; BALO12, S. 13; BOZS15, S. 15].

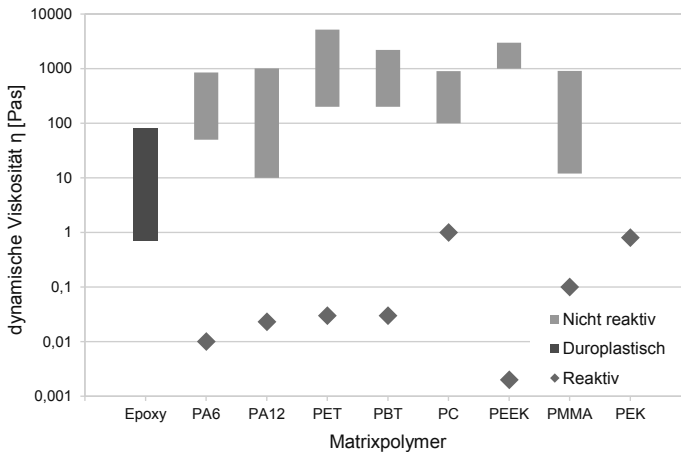


Bild 2.9: Viskosität verschiedener Polymere und entsprechender Monomere im Vergleich mit duroplastischem Reaktionsharz

Dynamic Viscosity of Different Thermoplastic Polymers and Monomers in Comparison with Thermoset Epoxy Resin

Im Folgenden soll vor allem auf die Reaktionsmechanismen von Polyamiden eingegangen werden, da diese aufgrund ihrer Verarbeitungseigenschaften besonders geeignet für die miniaturisierte Pultrusion sind (siehe Kapitel 2.2.1).

Reaktive Verarbeitung von Polyamiden

Grundsätzlich gibt es mehrere Varianten zur Herstellung von Polyamiden, darunter die hydrolytische Polymerisation, die kationische Polymerisation und die anionische ringöffnende Polymerisation. Aufgrund der langen Zykluszeit von 12 – 24 h ist die hydrolytische Polymerisation nicht für einen kontinuierlichen Prozess geeignet. Die kationische Polymerisation weist nur einen geringen Umwandlungsgrad und ein geringes Molekulargewicht auf und ist für diesen Anwendungsfall daher ebenfalls nicht geeignet. Die anionische Polymerisation dagegen ist verhältnismäßig schnell (1 – 5 min) und weist eine hohe Umwandlungsrate und gute Materialeigenschaften auf [CHO96, S. 674]. Sie läuft nach dem Prinzip einer ringöffnenden Polymerisation ab und ist eines der ältesten Verfahren zur reaktiven Herstellung thermoplastischer Polymere [RIJS07a, S. 670]. Durch anionische Lactam-Polymerisation können vor allem die Polymere Polyamid 6 aus dem Monomer Caprolactam und Polyamid 12 aus dem Monomer Laurinlactam hergestellt werden [GITT12, S. 699].

Polyamid 6

Der Ausgangsstoff für die anionische ringöffnende Polymerisation von PA6 ist ϵ -caprolactam, das als cyclisches Monomer vorliegt. Anionen, in der Regel Lactamanionen wie z. B. Natriumcaprolactamat, das durch die Reaktion von Caprolactam mit Natriumhydrid gewonnen wird [SIEG12, S. 26], initiieren die Reaktion, wodurch die Bindung der cyclischen Monomere aufgebrochen wird. Dabei reagiert das aktivierte Caprolactam-Molekül nach der Ringöffnung mit einem nicht aktivierten Caprolactam-Molekül weiter zu Acyllactam und einem zusätzlichen Anion, das seinerseits wieder für die Aktivierung weiterer Caprolactam-Moleküle sorgt. Dadurch läuft eine Kettenreaktion zur Bildung hochmolekularer linearer Polymerketten ab, bis alle Monomer-Moleküle verbraucht sind (siehe Bild 2.10).

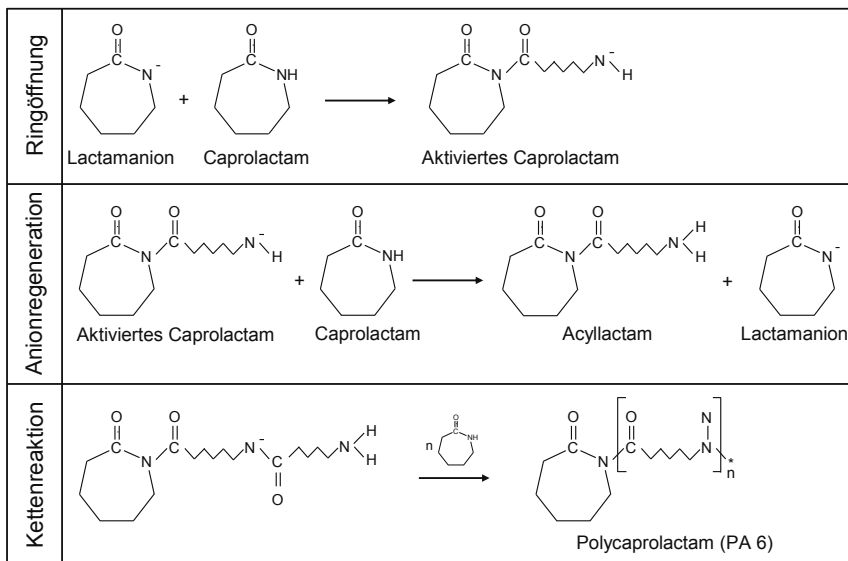


Bild 2.10: Anionische Polymerisation von ϵ -Caprolactam zu Polyamid 6 [RIJS07b, S. 46]

Anionic Polymerization of Caprolactam to Polyamide 6

Da die Reaktion zwischen Anion und Caprolactam eine hohe Aktivierungsenergie benötigt, sind Temperaturen von 250 °C und höher erforderlich. Daher werden Aktivatoren (Acyllactame oder Carbamoyllactame) hinzugefügt, die die Reaktionstemperatur auf 130 – 180 °C senken. In statischen Prozessen können Umwandlungsgrade von bis zu 99,3 gew.-% in einer Zeit zwischen 3 und 60 Minuten erreicht werden, abhängig vom Anteil an Initiator und Aktivator [RIJS07b, S. 45-46], da die Reaktion mit steigender Konzentration des Katalysators oder Aktivators beschleunigt werden kann. Allerdings kann ein zu hoher Anteil dieser Komponenten zu einem Endprodukt mit geringerem Molekulargewicht führen. Die Reaktion von Caprolactam zu PA6 ist exotherm

($\Delta h_{\text{Polymerisation}} = 166 \text{ J/g}$, $\Delta h_{\text{Kristallisation}} = 144 \text{ J/g}$) [RIJS07a, S. 670]. In Pultrusionsprozessen wurden Umwandlungsgrade von bis zu 98,2 gew.-% in einer Zeit zwischen 80 und 140 Sekunden beobachtet [CHO96, S. 677].

Caprolactam liegt bei Raumtemperatur als Feststoff vor, meist in der Form von Schuppen, und muss daher aufgeschmolzen werden, um eine Imprägnierung zu ermöglichen ($T_{s,\text{mon}} = 69 \text{ }^{\circ}\text{C}$). In der Regel wird das Monomer in zwei verschiedenen Behältern aufgeschmolzen, jeweils mit Katalysator bzw. Aktivator versehen. Zur Imprägnierung werden die beiden Schmelzen in einer beheizten Mischstrecke miteinander vermischt. Mit der Zusammenführung der beiden Schmelzen startet die Polymerisationsreaktion und wird zusammen mit den Fasern in einem beheizten Formwerkzeug fortgeführt (siehe Bild 2.8 und 2.11). Das gesamte System muss geschlossen und präzise temperierbar sein, um die Polymerisationsreaktion und deren Dauer einstellen zu können. Dabei müssen Temperaturanstiege, die durch die exotherme Reaktion hervorgerufen werden, kompensiert werden können. Da die Viskosität des geschmolzenen Monomers sehr gering ist (bis zu 10 mPas), muss vor allem das Formwerkzeug sehr gut abgedichtet sein und über eine hohe Oberflächenqualität verfügen. Die anionische Polymerisation von Caprolactam wird bereits durch geringe Feuchtigkeitsmengen unterbunden, was die Arbeit mit möglichst wasserfreien Rohstoffen und unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit erfordert [GITT12, S. 698-701]. Meist erfolgt die Verarbeitung daher unter Stickstoffatmosphäre. Da die Reaktion unter Schmelztemperatur des Polymers ($T_{s,\text{pol}} = 220 \text{ }^{\circ}\text{C}$) stattfindet, muss im Pultrusionsprozess keine Kühlstrecke zur Konsolidierung im Werkzeug vorgesehen werden (siehe Kapitel 4.1.1). Da der Vorgang außerdem auch unter der Kristallisationstemperatur des Polymers ($T_k = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [FRIC13, S. 54]) stattfindet, findet die Polymerisation und die Kristallisation praktisch gleichzeitig statt, was in einem hohen Kristallisationsgrad resultiert. [RIJS07a, S. 670]. Zu beachten ist jedoch die Volumenschwindung bei der Reaktion von ca. 15 % [GITT12, S. 702]. Um diese Schwindung zu reduzieren, wurde ein elastomermodifiziertes Caprolactam entwickelt, das eine etwas höhere Schmelzviskosität von ca. 60 – 90 mPas aufweist und unter dem Handelsnamen AP Nylon von der Firma Brüggemann Chemicals, Heilbronn, vertrieben wird [RIJS07a, S. 670]. Bild 2.11 zeigt das allgemeine Prinzip der Verarbeitung von Caprolactam zur Herstellung von Gussbauteilen aus PA6.

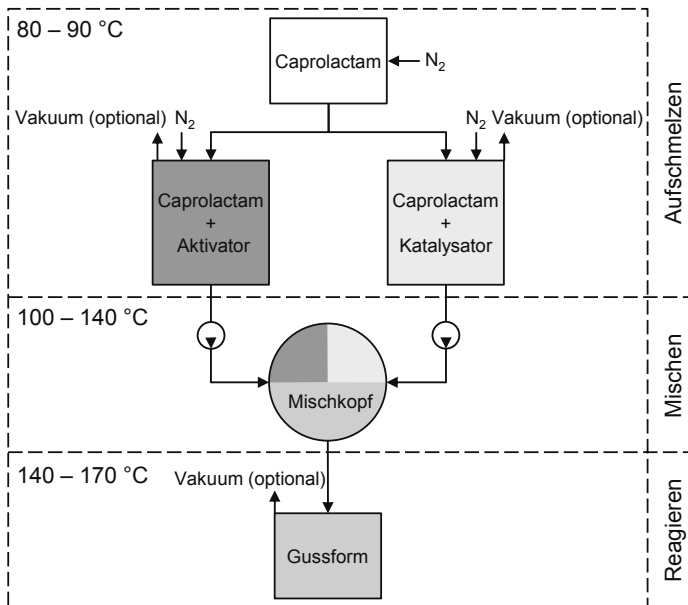


Bild 2.11: Verarbeitungsprinzip zur Herstellung von Bauteilen aus PA6 durch In-situ Polymerisation von Caprolactam [BRÜG16, S. 2-3]

Processing Principle for Part Manufacturing Using In-Situ Polymerization of Caprolactam to PA6

Im Pultrusionsprozess wurde die reaktive Verarbeitung von PA6 bisher nur zur Herstellung von glasfaserverstärkten Profilen untersucht [CHO96; EPPL14; NING91] und durch die Firma cqfd-composites, Wittenheim, Frankreich, kommerzialisiert.

Polyamid 12

Der Ausgangsstoff für die anionische Polymerisation von PA12 ist ω -Laurinlactam (im englischen Sprachgebrauch ω -laurolactam), das wie Caprolactam als cyclisches Monomer vorliegt. Die verwendeten Initiatoren und Aktivatoren sind ähnlich wie bei der Polymerisation von PA6 und auch die Reaktion läuft sehr ähnlich ab (siehe Bild 2.12) [LUIS02, S. 3408].

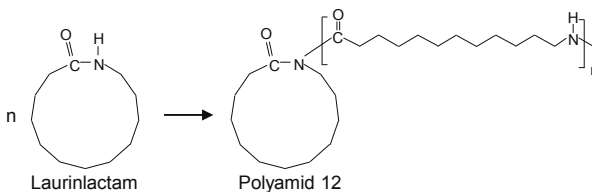


Bild 2.12: Polymerisation von Laurinlactam zu Polyamid 12 [RIJS07b, S. 23]

Polymerization of Laurolactam to Polyamide 12

Die Verarbeitung ist entsprechend gleich: Laurinlactam wird aufgeschmolzen ($T_{s,mon} = 154\text{ °C}$), mit Aktivator und Initiator versehen und durch Mischung zur Reaktion gebracht. Die Temperatur T_R , die für eine ausreichende Polymerisation benötigt wird ($180\text{ °C} - 250\text{ °C}$), ist im Gegensatz zu Polyamid 6 höher als die Schmelztemperatur des Polymers ($T_{s,pol} = 175\text{ °C}$) [LUIS99, S. 615]. Daher ist für den Pultrusionsprozess ein weiteres Formwerkzeug, das unter Schmelztemperatur temperiert ist, erforderlich. Allerdings kann die Reaktion über Schmelztemperatur auch genutzt werden, um durch Schwindung entstandene Lunker aus dem Verbund herauszupressen [COGS92, S. 52]. Die Schmelzviskosität von Laurinlactam ist mit 23 mPas ähnlich zu Caprolactam. Ebenfalls ist eine Stickstoffatmosphäre während der Verarbeitung erforderlich, um eine Deaktivierung des Initiators zu verhindern. Laurinlactam selbst weist aber eine deutlich geringere Hygroskopie als Caprolactam auf und muss daher auch nicht unter Schutzatmosphäre gelagert werden. Die Reaktion von Laurinlactam zu PA12 ist deutlich weniger exotherm als bei PA6 ($\Delta h_{Polymerisation} = 53\text{ J/g}$), auch die Schwindung ist mit 8,3 – 9,6 % geringer [RIJS07b, S. 23]. Der Anteil an verbleibenden Monomeren von so hergestelltem PA12 ist tendenziell geringer als bei PA6, außerdem ist die Formstabilität in feuchter Umgebung höher [PART05, S. 60].

Die reaktive Verarbeitung von Laurinlactam im Pultrusionsprozess wurde bisher nur von LUISIER et al. beschrieben und ist nach aktuellem Stand der Technik noch nicht kommerzialisiert worden. Dabei konnten bei einer Werkzeuglänge von 800 mm ausreichende Umwandlungsgrade in einer Zeit zwischen 15 und 48 Sekunden erreicht werden [LUIS03, S. 594]. Sowohl die Imprägnierung von Glas- als auch Kohlenstofffasern konnte nachgewiesen werden [LUIS03, S. 588].

2.3.3 Verarbeitung vorimprägnierter Halbzeuge

Processing of Preimpregnated Fibers

Als gesondertes Verfahren der thermoplastischen Pultrusion aufgeführt, unterscheidet sich die Verfahrensweise bei der Verwendung von vollständig imprägnierten und konsolidierten Halbzeugen (sog. Prepregs) nicht wesentlich von der Verwendung von anderen Halbzeugen wie z. B. Hybridgarnen. Der Unterschied besteht jedoch in der Verwendung eines Halbzeuges, dass bereits mit einem der vorher aufgeführten Verfahren imprägniert und konsolidiert wurde. So können z. B. bandförmige vorimprägnierte Halbzeuge, sog. UD-Tapes, ursprünglich für die Verarbeitung in automatisierten Ablageprozessen entwickelt, im Werkzeug erneut aufgeschmolzen und in einem kontinuierlichen Prozess zu dem gewünschten Profil geformt werden. Der entscheidende Vorteil ist hier, dass der aufwendige Imprägnierprozess vom Hauptfertigungsprozess entkoppelt ist. Dadurch können hohe Imprägniergüten erreicht werden, die nur mit aufwendigen Verfahren wie Pulverimprägnierung möglich sind, gleichzeitig können kurze Taktzeiten und hohe Produktionsgeschwindigkeiten im Hauptprozess erreicht werden. Die Halbzeuge können prinzipiell aus allen industriell genutzten thermoplastischen Kunststoffen und mit allen Imprägniertechnologien erzeugt werden. Als nachteilig kann

aufgeführt werden, dass man bei der Einstellung des Faservolumenanteils auf die Eigenschaften des verwendeten Halbzeuges beschränkt ist. Besonders hohe Faservolumenanteile sind daher im Allgemeinen nicht umsetzbar. Für Anwendungen, die eine gesonderte Zulassung des Werkstoffes erfordern, wie z. B. die Anwendung als biokompatibles Implantat, bietet die Verwendung von Tapes weitere Vorteile, da die zeit- und kostenaufwendige Zulassung schon bei der Halbzeugfertigung erfolgen kann. Eine Anwendung von vorimprägnierten Tapes im Pultrusionsprozess wurde bereits 1991 von ÅSTRÖM et al. beschrieben [ÅSTR91].

Betrachtet man allerdings den Sonderfall eines miniaturisierten Pultrusionsprozesses, bei der die Querschnittsfläche des zu pultrudierenden Profils kleiner oder gleich der Querschnittsfläche eines einzigen verwendeten Tapes ist, so lässt sich der Prozess auch als kontinuierliches Umformens eines Profils beschreiben und somit als Verfahren zur Weiterverarbeitung pultrudierter Profile anstelle eines gesonderten Pultrusionsverfahrens definieren. Im Verlauf dieser Arbeit wird daher auf diese Verfahrensvariante erst wieder im Kapitel 8 im Rahmen der Weiterverarbeitung eingegangen.

2.4 Faserverbundkunststoffe in der Medizintechnik

Fiber-reinforced Plastics in Medical Engineering

Ein besonderer Anwendungsbereich faserverstärkter Kunststoffe findet sich in der Medizintechnik. Nicht nur die hohen mechanischen Eigenschaften, sondern besonders die Möglichkeit eines lastgerechten Aufbaus und die optischen und biologischen Eigenschaften machen Faserverbundkunststoffe zu einem unverzichtbaren Werkstoff für die Medizintechnik. Die wichtigsten Vorteile faserverstärkter Kunststoffe gegenüber konventionellen Werkstoffen speziell für medizintechnische Anwendungen, auf die im Folgenden näher eingegangen wird, sind [WINT09, S. 299-300]:

- Hohe spezifische Festigkeit und Steifigkeit mit der Möglichkeit eines in hohem Maße belastungsgerechten Aufbaus
- Biokompatibilität
- Artefaktfreiheit in modernen diagnostischen Verfahren

2.4.1 Belastungsgerechter Aufbau

Load Optimized Design

Durch die hohe Festigkeit und hohe Steifigkeit finden Faserverbundkunststoffe, insbesondere kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe, hauptsächlich im Bereich der Exoprotektik Verwendung. So werden heutzutage viele Fuß- und Beinprothesen aus CFK hergestellt. Ein weiterer Vorteil von faserverstärkten Kunststoffen für medizintechnische Anwendungen bezieht sich auf die gezielt einstellbare Anisotropie. Damit ist es möglich, den von Natur aus lastungsgerechten (und damit anisotropen) Aufbau von Knochengewebe zu substituieren, etwa für Implantate, Endoprothesen und dergleichen. Denn werden isotrope Werkstoffe z. B. für Hüftprothesen eingesetzt, kommt es

durch die nun unphysiologische Krafteinleitung in den Knochen zu Adaptionsvorgängen, da sich Knochengewebe dynamisch auf- und auch abbauen kann, je nachdem wie es belastet wird (Wolff-Transformationsgesetz). Dieser Abbau von Knochenmaterial wird als stress shielding bezeichnet und kann zu einer verkürzten Standfestigkeit der Prothese führen [RIDZ07, S. 461]. Mit einem anisotropen Implantatwerkstoff wie zum Beispiel endlosfaserverstärkter Kunststoff, der an die physiologische Kraftweiterleitung im Knochen angepasst wird, kann dieser Effekt reduziert werden [REIN99, S. 853].

2.4.2 Biokompatibilität

Biocompatibility

Das wichtigste Auswahlkriterium für den Einsatz eines Werkstoffs für medizintechnische Anwendungen ist seine Biokompatibilität. Unter Biokompatibilität versteht man die Verträglichkeit zwischen einem technischen System (z. B. einem Implantat) und einem biologischen System (z. B. dem Empfängergerewebe). Sie gliedert sich in Strukturkompatibilität und Oberflächenkompatibilität. Strukturkompatibilität bezeichnet die Anpassung der Implantatstruktur an das mechanische Verhalten des Empfängergerewebes, Oberflächenkompatibilität bezeichnet dagegen die Anpassung der chemischen, physikalischen, biologischen und morphologischen Oberflächeneigenschaften des Implantates an das Empfängergerewebe [WINT09, S. 67-68]. Bei Faserverbundkunststoffen sind in diesem Zusammenhang die richtungsabhängigen mechanischen Eigenschaften der wichtigste Parameter für die Beeinflussung der Strukturkompatibilität (s.o.).

Viel entscheidender bei der Auswahl des Materials für ein Medizinprodukt ist häufig die Oberflächenkompatibilität, da hier vor allem die chemische Zusammensetzung sowie die physikalischen Eigenschaften des Verbundes relevant sind. Betrachtet man die einzelnen Komponenten des Verbundes, ist der in Medizinprodukten weitaus am häufigsten verwendete Fasertyp die Kohlenstofffaser [WINT09, S. 299], die grundsätzlich gute Biokompatibilitätseigenschaften aufweist [PETE16, S. 1]. Berücksichtigt man die Anforderung an den Verbund, die Fasern grundsätzlich so in die Matrix einzuschließen, dass Bruchstücke nicht freigesetzt werden können, ist die Wahl des Matrixmaterials ausschlaggebend für die Beurteilung der Oberflächenkompatibilität des Verbundes. Als Matrixmaterial für faserverstärkte Medizinprodukte wurde die Verwendung sowohl von duroplastischen Systemen wie Epoxidharz [PETE16] als auch thermoplastischer Systeme wie Polyamide untersucht [WINT09, S. 301].

Grundsätzlich muss zur Bewertung von biologischen Risiken eines jeden Medizinproduktes nach der Normenreihe ISO 10993 auch eine chemische Charakterisierung der verwendeten Materialien erfolgen [DIN 17, S. 13]. Bei Kunststoffen ist neben dem Gehalt an Verunreinigungen, z. B. Weichmacher oder Restmonomere wie Caprolactam, auch die Bioverfügbarkeit und die Toxikologie derselben relevant [DIN 09, S. 12]. Damit kann z. B. eine maximal zulässige Restmonomerkonzentration festgelegt werden.

Dies erfordert allerdings gerade im Bereich der Herstellung von Faserverbundkunststoffen verbindliche Verarbeitungsprozesse zur Einhaltung dieser Mengen. In der Praxis werden daher meist noch umfangreiche Biokompatibilitätsprüfungen am Endprodukt durchgeführt, abhängig von der Art und der Dauer des Körperkontaktes.

Zusätzlich zur Biokompatibilität sind aber auch ausreichend hohe mechanische Eigenschaften, Sterilisierbarkeit und Langzeitstabilität in vivo wichtige Faktoren für den klinischen Einsatz. Im Zusammenhang mit der chemischen Charakterisierung wurde der Terminus „medical-grade“ definiert, der nachweist, dass die im Werkstoff enthaltenen Additive bestimmte medizinische Anforderungen erfüllen und die Werkstoffverarbeitung bei Reinraumbedingungen erfolgte [WINT09, S. 220]. Tabelle 2.3 zeigt eine Übersicht von Polymeren, die in medizintechnischen Anwendungen häufig eingesetzt werden. Es ist zu erkennen, dass überwiegend thermoplastische Kunststoffe eingesetzt werden, auch zur Verwendung als Matrixkunststoff für Faserverbundbauteile. Dies liegt neben der einfacheren Verarbeitung und Rezyklierbarkeit gegenüber Duroplasten auch daran, dass bei vielen Duroplasten toxische Additive wie z. B. Bisphenol A im Bauteil zurückbleiben können.

Aufgrund der hohen mechanischen Eigenschaften, der sehr hohen chemischen Beständigkeit und der additivfreien Verarbeitbarkeit (und damit guter Biokompatibilitätseigenschaften), wird für faserverstärkte Bauteile in der Medizintechnik vor allem Polyetheretherketon (PEEK) verwendet [WINT09, S. 301].

Tabelle 2.3: Auswahl von medizinisch eingesetzten Polymeren und ihren Anwendungsbereichen [WINT09, S. 201]

Selection of Polymers Used in Medical Applications

Polymer	Anwendung
Polyethylen (PE)	Gelenkpfannen für Hüftgelenkendoprothesen, künstliche Knieprothesen, Sehnen- und Bänderersatz
Polypropylen (PP)	Komponenten für Blutoxygenatoren und Nierendialyse, Fingergelenk-Prothesen, Herzklappen, Nahtmaterial
Polyethylen-terephthalat (PET)	Künstliche Blutgefäße, Sehnen- und Bänderersatz, Nahtmaterial
Polyamide (PA)	Nahtmaterial, Katheterschläuche, Komponenten für Dialysegeräte, Spritzen, Herzmitralklappen
Polymethylmethacrylat (PMMA)	Knochenzement, Intraokulare Linsen und harte Kontaktlinsen, künstliche Zähne, Zahnfüllmaterial
Polyurethan (PUR)	Künstliche Blutgefäße, Hautimplantate, künstliche Herzklappen, Dialysemembranen
Polyetheretherketon (PEEK)	Matrixwerkstoff für kohlenstofffaserverstärkte Verbundkunststoffimplantate, wie z. B. Osteosyntheseplatten und Hüftgelenkschäfte

2.4.3 Bildgebungseigenschaften

Properties for Medical Imaging Techniques

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Faserverbundkunststoffen für den Einsatz in der Medizintechnik ist ihre hervorragende Kompatibilität mit allen modernen bildgebenden Verfahren, mit denen in diesem Zusammenhang vor allem die Diagnose durch Röntgenbilder bzw. Computertomografie (CT), Magnetresonanztomographie (MRT) und Ultraschallbildgebung (US) gemeint ist. Durch die geringe Dichte von Kunststoffen sowie Verstärkungsfasern werden Faserverbundkunststoffe in der Röntgendurchleuchtung transparent dargestellt, was zur Beurteilung des umliegenden Gewebes vorteilhaft ist. Allerdings zählt Röntgenstrahlung zu den ionisierenden Strahlungsarten und kann daher bei häufiger Exposition gesundheitliche Schäden bis hin zu Krebs verursachen [WINT09, S. 1712].

Die Magnetresonanztomographie dagegen ist ein Verfahren, das ohne Einsatz von ionisierender Strahlung arbeitet und auf dem Prinzip der magnetischen Kernresonanz beruht, wozu starke Magnetfelder benötigt werden, üblicherweise mit Feldstärken zwischen 0,2 und 3,0 Tesla. MRT-Bilder weisen einen hohen Weichteilkontrast auf und erlauben eine freie Auswahl der abzubildenden Ebene [WINT09, S. 1029]. Klinische Anwendung findet die MRT daher vor allem bei der Diagnose des Gehirns, der Wirbelsäule, der Gelenke und durch den Einsatz von Kontrastmitteln auch des Gefäßsystems (MR-Angiographie) [WINT09, S. 1041-1045].

Die Beurteilung der MR-Kompatibilität bzw. MR-Sicherheit ist ein entscheidendes Kriterium für den Einsatz bestimmter Instrumente und auch über die Möglichkeit einer MRT-Untersuchung an sich, da die starken Magnetfelder, die zur Beeinflussung der Kernspinresonanz verwendet werden, auch alle sich im MRT befindlichen Objekte beeinflussen, wie Operationsinstrumente, Implantate oder dergleichen. Bezüglich der Terminologie wird nach DIN EN 62570 zwischen den Begriffen MR-Sicherheit und MR-Kompatibilität unterschieden. MR-Sicherheit bezieht sich auf Risiken für den Patienten, das medizinische Personal oder andere Personen in der MR-Umgebung, vor allem durch statisch magnetisch induzierte Kräfte oder Erwärmung durch das HF-Feld. MR-Kompatibilität bezeichnet dagegen die Einflüsse auf das MR-Bild im Sinne einer Fehlinterpretation z. B. durch Suszeptibilitätsartefakte [DIN 16, S. 21].

So sind ferromagnetische Werkstoffe wie z. B. magnetischer rostfreier Stahl nicht geeignet und müssen aus der näheren Umgebung des MRT entfernt werden, da diese Werkstoffe eine Beschleunigung durch das Magnetfeld erfahren und auch in großem Abstand eine korrekte Bildgebung verhindern. Schwach magnetische Werkstoffe wie z. B. Titan dürfen im MRT verwendet werden, da sie keine beobachtbaren Kräfte durch das Magnetfeld erfahren. Allerdings können in Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ Artefakte auftreten, also Bildstörungen um das darzustellende Objekt herum. Dabei sind die Artefakte kleiner, je näher die Suszeptibilität des Werkstoffes an der Suszeptibilität des menschlichen Gewebes liegt ($\chi = -9.1 \times 10^{-6}$). Daher kann

eine MRT-Untersuchung kontraindiziert sein, weil nicht artefaktfrei darstellbare Implantate eine sichere Diagnose verhindern (z. B. Gefäßclips, Herzschrittmacher, Gelenkprothesen oder Stents) oder geeignete chirurgische Instrumente nicht zur Verfügung stehen, wie z. B. Biopsienadeln, Führungsdrähte oder Katheter [WINT09, S. 1048-1049]. In Bild 2.13 ist gut zu erkennen, wie sich die Artefakte von verschiedenen diamagnetischen Materialien im MRT darstellen.

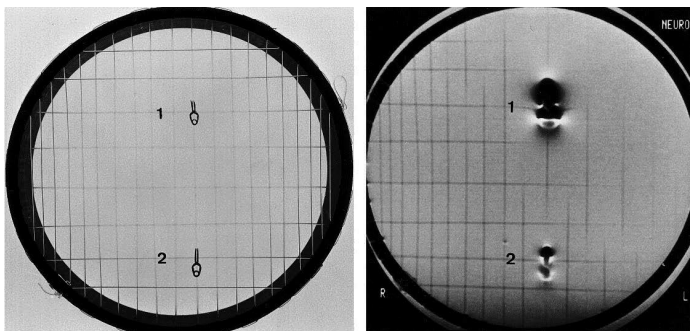


Bild 2.13: Foto und entsprechende MRT-Aufnahme zweier Aneurysmclips aus verschiedenen Materialien (1: Federstahl Phynox, 2: TiAl6V4) [WICH97, S. 940]

Picture and According MRI-Scan of two Aneurysm Clips Made of Different Materials (1: Spring Steel Phynox, 2: TiAl6V4)

Bereits etablierte Anwendungsbeispiele für Bauteile aus Faserverbundkunststoffen in der Medizintechnik sind hochbelastbare und MR-kompatible Patientenliegen für MRT-Geräte oder Zielgeräte für orthopädische Eingriffe unter Röntgenbildgebung.

2.4.4 Anwendungsbeispiele miniaturisierter Profile

Examples of Use for Miniaturized Profiles

Das große Potential von Faserverbundkunststoffen für die Medizintechnik liegt besonders in der Kombination aus Röntgendurchlässigkeit, Artefaktfreiheit im MRT und herausragenden mechanischen Eigenschaften. Daher werden im folgenden einige Beispiele aus diesem Bereich erläutert.

Implantate

Durch Röntgendurchlässigkeit und Vermeidung von stress shielding sind orthopädische Implantate aus FVK wie Osteosyntheseplatten oder Pedikelschraubensysteme zur Stabilisierung der Wirbelsäule bereits kommerziell erhältlich, hergestellt im Composite-Fließpressverfahren [TOGN01, S. 5-8] und meist aus kohlenstoffaserverstärktem PEEK gefertigt [ROHN05; PETE01; BEHR17]. Implantate für den Gelenkersatz wie z. B. Hüftendoprothesen oder Schulterprothesen sind derzeit noch Gegenstand der Forschung, da gerade die Herstellung endlosfaserverstärkter thermoplastischer Komponenten in erforderlichen Geometrien noch nicht industrietauglich umgesetzt werden konnte [ADAM02; DIMI09; WIDM95; REIN99]. Miniaturisierte Profile kommen

für solche orthopädischen Implantate jedoch aufgrund der zu hohen Kräfte nicht in Frage, wohl aber können pultrudierte Profile mit größerem Durchmesser von ca. 5 mm für Pedikelschraubensysteme verwendet werden [ICOT15, S. 2].

Ein weiteres, noch weitgehend unerschlossenes Anwendungsgebiet sind neurochirurgische Implantate wie z. B. Gefäßclips zur Behandlung intrakranieller Aneurysmen. Intrakranielle Aneurysmen sind erworbene Gefäßaussackungen der cerebralen Arterien, vermutlich aufgrund lokaler Wandschäden an den Verzweigungsstellen basaler Hirnarterien [DIEN12, S. 356]. Zur Aneurysma-Therapie stehen zwei Methoden zur Verfügung. Die Gefäßaussackung kann operativ mittels eines Gefäßclips im sogenannten "Clipping"-Verfahren behandelt werden. Dazu wird eine Art Klammer von außen auf die Aussackung aufgesetzt und diese so von der Durchblutung abgeschnitten. Im zweiten Verfahren, dem sogenannten "Coiling", wird das Aneurysma über einen intraarteriellen Katheter durch das Einbringen kleiner Platin-Spiralen, sogenannten "Coils", von innen ausgefüllt und damit ausgeschaltet. Beide Verfahren erzielen in verschiedenen Studien gute postoperative Ergebnisse. Die Überlegenheit eines der beiden Verfahren hinsichtlich Komplikationsrate und Langzeitergebnissen wird nach wie vor diskutiert [MOLY05; SCHA05]. Die Anwendung von faserverstärkten Kunststoffen ist hier bei der Anwendung für Aneurysmenclips besonders interessant, da durch die geringe Größe der Clips und die Lage an den Gefäßen der Hirnbasis in hohem Maße von einer artefaktfreien Darstellung im MRT profitiert werden kann. Bild 2.14 zeigt schematisch und im Foto einen Aneurysmenclip des Typs Drehachse [LOUW01, S. 2] der Firma Peter Lazic GmbH, Tuttlingen.

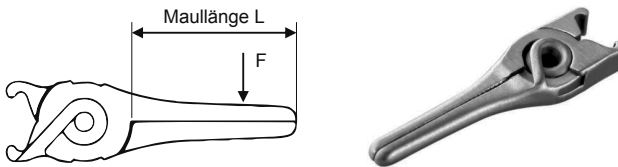


Bild 2.14: Schemazeichnung und Foto eines Aneurysmenclips der Firma Peter Lazic

Drawing and Picture of an Aneurysm Clip by Peter Lazic

Die Entwicklung von Aneurysmenclips aus Faserverbundkunststoff ist aufgrund der geringen Größe (Mauillänge L zwischen 3 und 40 mm) und geometrischen Komplexität und Variantenvielfalt bei verhältnismäßig großen Kräften ($F = 1 - 1,8$ N bei $1/3$ der Mauillänge, siehe Bild 2.14) noch Gegenstand der Forschung. Bisher konnten Aneurysmenclips mit reduzierten Artefakten aus Metall / Polymer Materialverbünden entwickelt werden [MAMO07, S. 1199; KLAS07, S. 1], sowie erste Ansätze zur Verwendung von kurzfaserverstärktem Kunststoff mit Einlegern aus endlosfaserverstärkten Materialien untersucht werden [BECK16].

Chirurgische Instrumente

Chirurgische Instrumente für chirurgische Eingriffe aller Art sind in der Regel aus rostfreien Stählen oder Titanlegierungen gefertigt [WINT09, S. 190]. Sollen jedoch Eingriffe minimal-invasiv durch Navigation mittels bildgebender Verfahren (US, CT, MRT oder Angiographie) vorgenommen werden, ist eine artefaktfreie Darstellung der Instrumente zur freien Auswahl des bildgebenden Verfahrens notwendig. Vor allem bei der Indikation einer Verwendung der MRT zur Vermeidung von ionisierender Röntgenstrahlung, etwa bei Kindern oder Schwangeren, müssen die verwendeten Instrumente MR-kompatibel und möglichst artefaktfrei darstellbar sein. Solche Eingriffe können zur minimal-invasiven Untersuchung von Organen dienen, etwa bei einer Herzkatheteruntersuchung oder bei der Entnahme von Biopsien, aber auch einen therapeutischen Zweck erfüllen, wie zum Beispiel bei der Platzierung von Stents zur Rekanalisation verschlossener Gefäße, der Embolisation von Gefäßen oder bei der ablativen Intervention zur Tumorerstörung [ROSC03, S. 841-843]. Instrumente, die dafür benötigt werden, sind z. B. Katheter, Führungsdrähte oder Punktionsnadeln. Neben Suszeptibilitätsartefakten bei der Bildgebung durch das statische Magnetfeld besteht bei solchen Instrumenten durch ihre elektrische Leitfähigkeit zusammen mit einer gewissen Länge die Gefahr einer induktiven Aufheizung durch die beim MRT vorhandenen magnetischen Wechselfelder. KONINGS et al. haben z. B. die Aufheizung von Standard-Nitinol Führungsdrähten untersucht und bereits nach 30 s eine Aufheizung des Drahtes auf 74 °C festgestellt, abhängig von Position und Länge des Drahtes [KONI00, S. 83].

Durch das große Aspektverhältnis von geringstem Durchmesser und relativ großer Länge eignet sich hier das Pultrusionsverfahren zur Herstellung dieser Instrumente aus endlosfaserverstärktem Kunststoff besonders gut. Mit dem von LANGE miniaturisierten Pultrusionsverfahren konnte so eine Punktionsnadel aus kohlenstofffaserverstärktem Epoxidharz mit einem Aussendurchmesser von 0,8 mm realisiert werden, siehe Bild 2.15, oben [LANG05, S. 124-129]. Durch die Weiterverarbeitung eines ca. 2 m langen pultrudierten Endlosprofils aus quarzfaserverstärktem Epoxidharz mit einem Aussendurchmesser von 0,7 mm konnte die Herstellung eines MR-kompatiblen Führungsdrahtes realisiert werden (Bild 2.15, unten) [SCHM10, S. 134-140]. Da ein Führungsdraht zur Navigation durch die Gefäße dient, um darüber dann z. B. einen Katheter sicher platzieren zu können, ist neben einer gewissen Biegesteifigkeit auch eine möglichst hohe Torsionssteifigkeit notwendig. Damit die vom behandelnden Arzt ausgeführte Rotationsbewegung zur Lenkung des Drahtes möglichst direkt übertragen wird, allerdings die Biegesteifigkeit vor allem an der Spitze zu Vermeidung von Verletzungen der Gefäße nicht allzu hoch ist, müssen Biege- und Torsionseigenschaften voneinander entkoppelt werden und über die Länge des Drahtes veränderlich sein. Um dies auch bei Mikroprofilen aus Faserverbundkunststoff ohne zusätzliche Montageschritte erreichen zu können, wurde von SCHÜTTE die Herstellung von multiaxial faserverstärkten Führungsdrähten im miniaturisierten Pullwindingverfahren gezeigt [SCHÜ14, S. 117-121].

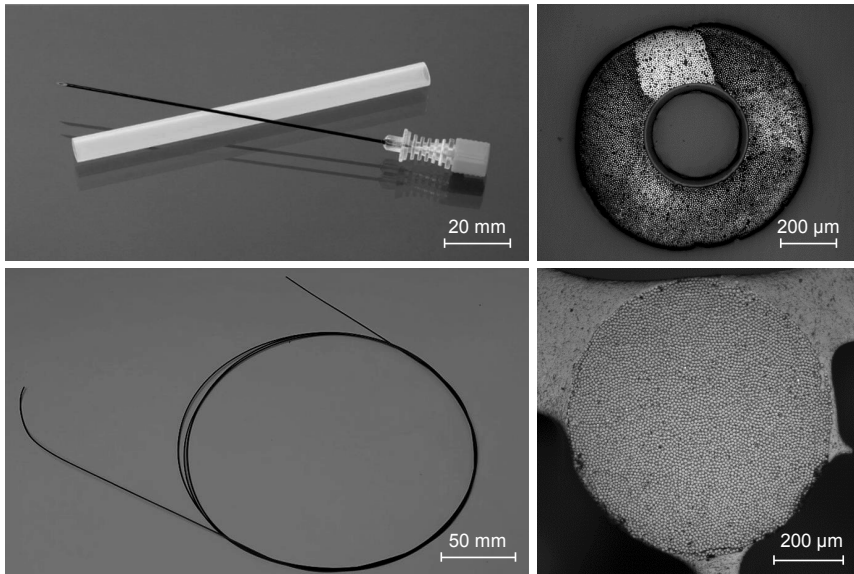


Bild 2.15: Punktionsnadel aus kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff (oben links) [FRAU16, S. 1] und Führungsdraht aus glasfaserverstärktem Kunststoff (unten links) [KRUE08, S. 1191] und korrespondierende Mikroskopaufnahmen des jeweiligen Querschnitts (rechte Seite) [FRAU16, S. 2; KRUE08, S. 1193]

Puncture Needle Made from CFRP (Top Left) and Guide Wire Made from GFRP (Bottom Left) with Corresponding Micrographs of the Cross-Section (Right Side)

Zur optimalen Steuerung eines Führungsdrahtes in verschiedenen Bereichen des Körpers ist neben den geeigneten mechanischen Eigenschaften auch eine variable Gestaltung des distalen Bereichs notwendig. Abgewinkelte oder J-förmige Spitzen sind hier Stand der Technik und können die Behandlungszeit durch verbesserte Manövrierbarkeit verkürzen [VODA87, S. 204]. Bei der Herstellung von Führungsdrähten im Pultrusions- oder Pullwindingverfahren ist jedoch nur die Herstellung gerader Profile möglich, die aufgrund der Verwendung duroplastischer Materialien auch nicht in einem nachgeschalteten Prozess umgeformt werden können. Die Verwendung thermoplastischer Matrixmaterialien kann dieses Problem lösen und auch die bei vielen Duroplasten bestehenden Einschränkungen bezüglich der Biokompatibilität reduzieren. Eine geeignete Produktionstechnologie zur Herstellung miniaturisierter Faserverbundprofile aus thermoplastischen Kunststoffen existiert nach dem aktuellen Stand der Erkenntnisse jedoch nicht.

2.5 Fazit des Stands der Erkenntnisse

Conclusion of the State of the Art

Faserverbundkunststoffe bieten großes Potential zur Substitution von metallischen Werkstoffen aufgrund ihrer hohen mechanischen Eigenschaften, der gezielt einstellbaren Anisotropie und der vor allem für medizintechnische Anwendungen wichtigen Kompatibilität mit modernen bildgebenden Verfahren. Durch die einfache Verarbeitung haben sich dabei duroplastische Kunststoffe als Matrixmaterial etabliert. Thermoplastische Kunststoffe dagegen weisen anwendungstechnische Vorteile auf, sind aber vor allem im Zusammenhang mit Endlofaserverstärkungen jedoch deutlich komplexer zu verarbeiten. Die zur Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe entwickelten Imprägniertechnologien wurden in diesem Zusammenhang beschrieben, wobei besonderer Fokus auf die Verarbeitung monomerer Ausgangsstoffe gelegt wurde und in diesem Zusammenhang die zum Verständnis des Prozesses notwendigen Grundlagen der Polymerchemie am Beispiel von Polyamiden erläutert werden.

Neben einer Übersicht über die Vorteile, Herausforderungen und dem aktuellen Stand der Technik bei der Anwendung von Faserverbundkunststoffen für Medizinprodukte wurde in diesem Kapitel besonders auf miniaturisierte Anwendungen wie z. B. Führungsdrähte oder neurochirurgische Implantate eingegangen. Die Herstellung solcher Bauteile wurde vor allem durch die Entwicklung des miniaturisierten Pultrusionsverfahrens ermöglicht. Durch die Beschränkung auf duroplastische Matrixmaterialien und damit auf gerade Endlosprofile stößt dieses Verfahren jedoch bei vielen Anwendungen an seine Grenzen. Die Verwendung thermoplastischer Kunststoffe bietet hier Vorteile, wie z. B. Umformbarkeit oder auch bessere Ausgangsbedingungen zur Herstellung biokompatibler Produkte, birgt jedoch auch neue Herausforderungen, die in Bezug auf den Pultrusionsprozess bisher ausschließlich für die Erzeugung größerer Querschnitte untersucht wurde. Somit existiert bislang keine geeignete Produktionstechnologie zur Herstellung miniaturisierter Endlosprofile aus thermoplastischen Faserverbundmaterialien sowie entsprechende Erkenntnisse bezüglich der verwendbaren Kunststoffe, geeigneter Imprägnierverfahren oder der erzielbaren Produkt- und Prozesseigenschaften.

3 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Task Definition and Objective

Nach dem derzeitigen Stand der Erkenntnisse können miniaturisierte Faserverbundprofile ausschließlich aus duroplastischen Kunststoffen hergestellt werden. Obwohl es relevante Anwendungsgebiete für Mikroprofile aus thermoplastischen Faserverbundkunststoffen gibt (siehe Kapitel 2.4.4), ist in Bezug auf die Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe im Pultrusionsprozess noch keine Übertragung der Verfahren auf eine Anwendung im miniaturisierten Maßstab beschrieben worden. Daher sollen in dieser Arbeit eine Anlagentechnik sowie ein Prozess entwickelt werden, um die Herstellung von miniaturisierten Profilen mit verschiedenen Matrix- und Fasermaterialien zu ermöglichen. Zusätzlich sollen die Möglichkeiten einer Weiterverarbeitung der Profile untersucht und bewertet werden.

Zielsetzung

Mit Hilfe der zu entwickelnden Anlagentechnik sollen die prozessrelevanten Parameter identifiziert und quantifiziert werden. Durch Übertragung von Erkenntnissen konventioneller Prozesse auf die Herstellung miniaturisierter Profile sollen zudem die Wechselwirkungen der Parameter untereinander und der Einfluss auf die Profileigenschaften untersucht werden. Die Machbarkeit soll anhand von einfachen unidirektional verstärkten Profilen nachgewiesen werden, die als Grundmaterial für medizintechnische Anwendungen wie zum Beispiel Führungsdrähte oder Mikroimplantate verwendet werden können. Dazu sollen verschiedene Matrix- und Fasermaterialien, Profilgeometrien und Faservolumenanteile untersucht werden.

Neben dem Pultrusionsprozess selbst soll auch die Umformbarkeit der Profile nachgewiesen werden. Die Untersuchung des Umformprozesses beinhaltet die Definition der Prozesseinflussgrößen sowie die Definition der Prozessgrenzen in Form von quantifizierbaren Zusammenhängen zwischen Umformgrad und Bauteildurchmesser, Faser- und Matrixmaterialien.

Daraus leiten sich folgende Forschungsfragen ab, die im Rahmen dieser Arbeit beantwortet werden sollen:

- Welche bekannten Verfahren zur Pultrusion thermoplastischer Profile können miniaturisiert werden und welche Mechanismen herrschen vor?
- Welche Einflüsse und Wechselwirkungen treten bei der kontinuierlichen Herstellung von endlosfaserverstärkten Mikroprofilen aus thermoplastischen Kunststoffen auf?
- Welche Möglichkeiten und Grenzen gibt es bei der Umformung von thermoplastischen endlosfaserverstärkten Mikroprofilen?

Aus den gestellten Fragen leiten sich folgende Thesen ab:

- Mit der Verwendung reaktiver Matrixmaterialien können im Pultrusionsverfahren stark miniaturisierte endlosfaserverstärkte Endlosprofile aus thermoplastischen Kunststoffen kontinuierlich hergestellt werden.
- Aufgrund der starken Miniaturisierung und den daraus resultierenden Anforderungen lassen sich die Einflussgrößen der kontinuierlichen Herstellung von thermoplastischen Faserverbundprofilen im makroskopischen Maßstab nur bedingt auf das Mikropultrusionsverfahren übertragen. Daher müssen die Wechselwirkungsmechanismen erneut untersucht werden.
- Die so hergestellten Profile lassen sich in einem thermischen Prozess sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich umformen.

Vorgehen in der Arbeit

Zur Beantwortung der Forschungsfragen und zum Nachweis der daraus abgeleiteten Thesen wird in dieser Arbeit zunächst die Miniaturisierung des Pultrusionsprozesses mit thermoplastischen Matrixmaterialien theoretisch untersucht. Ausgehend vom Stand der Technik werden die Einflussgrößen auf den Prozess sowohl bei der reaktiven als auch bei der nicht-reaktiven Verarbeitung der Matrixmaterialien identifiziert und damit eine Liste von Anforderungen an das System und an die zu verwendenden Materialien erstellt. Die aus dem Stand der Technik bekannten Imprägniermethoden werden mit Hilfe dieser Erkenntnisse verglichen und hinsichtlich ihrer Miniaturisierbarkeit bewertet. Nach der erfolgten Auswahl einer Imprägniermethode wird die Anlagentechnik beschrieben, die zur Realisierung eines Herstellprozesses für miniaturisierte Endlosprofile aus thermoplastischen Faserverbundkunststoffen entwickelt, aufgebaut und in Betrieb genommen wurde. Mit Hilfe dieser Anlagentechnik werden die Prozessparameter sowie die Prozessgrenzen der miniaturisierten Thermoplastpultrusion im Detail untersucht. Besonderer Fokus soll hierbei auf die Untersuchung der Mechanismen bei der Imprägnierung sowie bei der Formgebung des Profils gelegt werden. Durch die Ermittlung mechanischer Kennwerte sowie der Analyse der chemischen und physikalischen Zusammensetzung der Profile können die Einflussfaktoren analysiert werden. Zusätzlich wird der Einfluss der Faserpräparation, der Herstellung verschiedener Profilgeometrien sowie die Einstellung höchster Faservolumengehalte untersucht.

Die in dieser Arbeit entwickelte Produktionstechnologie kann so hinsichtlich der erzielbaren Eigenschaften der Profile, der Prozesseigenschaften, der relevanten Einflussfaktoren sowie der Wirtschaftlichkeit und Serientauglichkeit bewertet werden. Abschließend erfolgt die Untersuchung der Weiterverarbeitungsmöglichkeiten der Profile, vor allem im Sinne eines Warmumformprozesses zur Realisierung neuer Anwendungen für miniaturisierte, endlosfaserverstärkte Thermoplastprofile.

4 Miniaturisierung der Thermoplastpultrusion

Miniaturization of Thermoplastic Pultrusion

Im Rahmen dieses Kapitels wird die Übertragbarkeit der in der Literatur beschriebenen Varianten der Thermoplastpultrusion auf die Mikropultrusion anhand von theoretischen Überlegungen sowie experimentellen Voruntersuchungen untersucht und bewertet. Dabei werden zunächst die Einflussgrößen auf den thermoplastischen Mikropultrusionsprozess identifiziert, qualifiziert und nach Möglichkeit auch quantifiziert. Hierzu zählen vor allem thermische, mechanische sowie geometrische Einflussgrößen. Daraus leiten sich Anforderungen an die Systemtechnik sowie auf die verwendeten Materialien ab. Aus der Gesamtheit der verfügbaren Prozessvarianten werden dann geeignete Verfahren identifiziert und für eine weitere experimentelle Untersuchung ausgewählt.

4.1 Identifizierung prozessrelevanter Einflussgrößen

Identification of Relevant Parameters

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, kann bei der Verarbeitung thermoplastischer Polymere im Pultrusionsprozess in reaktive und nicht-reaktive Verfahrensvarianten unterschieden werden. Diese unterscheiden sich zum einen durch die Tatsache, dass bei der nicht-reaktiven Pultrusion ausschließlich physikalische Prozesse zu betrachten sind, während bei der reaktiven Pultrusion zusätzlich chemische Vorgänge betrachtet werden müssen, wie z. B. die Reaktionsenthalpie oder die über die Zeit veränderliche Viskosität. Zum anderen erfordert auch die deutlich unterschiedliche Viskosität von Polymeren und Monomeren die Anwendung unterschiedlicher Modelle bezüglich des viskosen Fließverhaltens.

Diese Unterschiede beeinflussen die Identifikation der relevanten Prozessparameter derart, dass sich nicht nur die Relevanz der Parameter unterscheiden, sondern sich auch Begrifflichkeiten überschneiden. Daher müssen beide Verfahrensvarianten getrennt betrachtet werden.

4.1.1 Nicht-reaktive Pultrusion

Non Reactive Pultrusion

Die Betrachtung der Pultrusion thermoplastischer Matrixmaterialien unter der Verwendung nicht-reaktiver Ausgangsstoffe wird einerseits durch den Wegfall von Vernetzungsreaktionen erleichtert, andererseits durch Eigenschaften wie nichtnewtonsches Fließverhalten, Aufschmelz- und Erstarrungsprozesse, Kristallisation und die Notwendigkeit verschiedener Temperaturbereiche im Werkzeug erschwert. Lässt man die Schmelzimpregnierung, also die direkte Imprägnierung des Faserstranges mit durch im Extruder aufbereitetem und schmelzflüssigem Matrixkunststoff vorerst außer Acht, findet der Prozessschritt der Imprägnierung stets getrennt vom eigentlichen Pultrusionsprozess statt (siehe Kapitel 2.3.1). Daher lässt sich das Modell zur Betrachtung der Prozesseinflussgrößen auf den Bereich des Formwerkzeuges beschränken. Nimmt

man das Material weiterhin als transversal isotrop an, kann die Betrachtung in eine Ebene übertragen werden, wie in Bild 4.1 dargestellt.

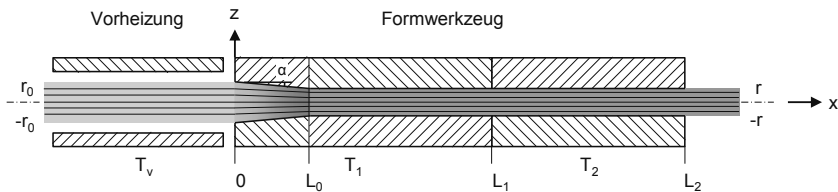


Bild 4.1: Modell eines Pultrusionswerkzeuges zur Pultrusion vorimprägnierter Halbzeuge
Model of a Pultrusion Die for Processing Preimpregnated Materials

Im Gegensatz zu einem Formwerkzeug für die reaktive Pultrusion, welche in der Regel über einen kleinen Einlaufbereich mit einem Radius von 2 – 5 % der Länge verfügt, ist ein Formwerkzeug für die nicht-reaktive Pultrusion mit einem längeren konischen Einlauf versehen und verfügt über zwei Temperaturbereiche zum Aufschmelzen und Abkühlen des Polymers, häufig durch einen Luftspalt voneinander getrennt. Daraus ergeben sich drei Prozessparameter, die für die Beschreibung des Prozesses die größte Relevanz aufweisen: Temperatur, Konsolidierungsdruck und Abzugskraft [ÄSTR92, S. 189]. Daneben ist auch die Prozessdauer von Bedeutung, die im Wesentlichen von der Abzugsgeschwindigkeit und der Länge des Werkzeugs beeinflusst wird. Zusätzlich wirken sich die Eigenschaften des Halbzeugs auf die Bauteilqualität aus, sowohl direkt (Imprägnierqualität, Homogenität), als auch in Form von Einflussfaktoren auf die Abzugskraft oder die Temperatur. Die Zusammenhänge der Prozessparameter, der Halbzeugeigenschaften sowie den Eigenschaften des Formwerkzeuges sind in Bild 4.2 dargestellt.

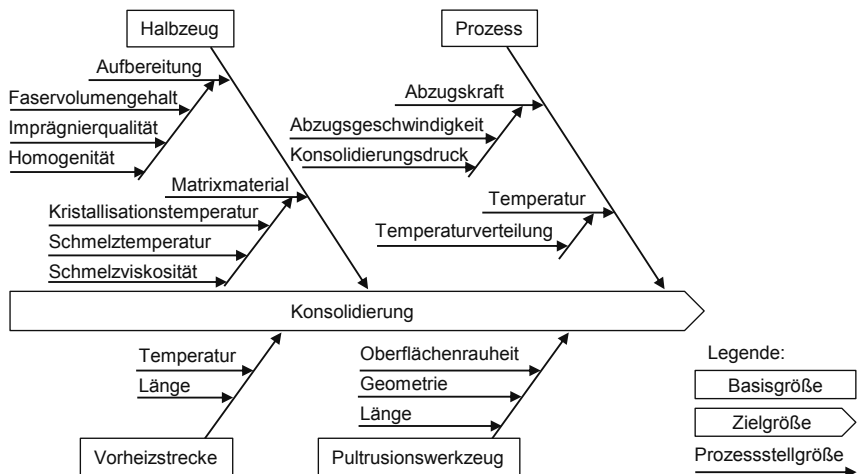


Bild 4.2: Ishikawa-Diagramm der Einflussgrößen bei der nicht-reaktiven Pultrusion
Ishikawa diagram of Influencing Parameters for Non-Reactive Pultrusion

Temperatur

Um viskoses Fließverhalten des Matrixmaterials über den gesamten Profilquerschnitt zu erlangen, ist eine Verarbeitungstemperatur oberhalb der Schmelztemperatur notwendig. Zur Modellierung der Werkzeugtemperatur haben ÅSTRÖM et al. mit den Annahmen, dass axialer Wärmetransfer sowie Wärmeentwicklung durch Scherung, Schmelzen, Erstarren oder Abkühlen vernachlässigt werden können, ein zweidimensionales Temperaturmodell für den Pultrusionsprozess entwickelt [ÅSTR92, S. 191] und durch Pultrusionsversuche von Profilen sowohl aus glasfaserverstärktem PP als auch aus kohlenstofffaserverstärktem PEEK mit einer Querschnittsfläche von 20,5 mm² bzw. 81,3 mm² bestätigt [ÅSTR93a, S. 194]. Gleichung 4.1 stellt den positionabhängigen Temperaturverlauf des Pultrusionsprofils im Werkzeug nach diesem Modell dar.

$$T(x, z) = T_W - \frac{2}{r} (T_W - T_0) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{\xi_n} e^{(-\xi_n^2 \frac{\kappa_z x}{v})} \cos(\xi_n z) \right] \quad (4.1)$$

$$\text{mit } \xi_n = \frac{(2n+1)\pi}{2r}, n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.2)$$

T_W = Werkzeugtemperatur

T_0 = Temperatur des Materials bei $x = 0$

κ_z = Temperaturleitfähigkeit des Materials

n = Index

Appliziert man das Modell auf die Mikropultrusion, muss zuerst sichergestellt werden, ob alle Annahmen auch weiterhin getroffen werden können. Die Vernachlässigung von Wärmeströmen aufgrund von Zustandsänderungen des Polymers ist weiterhin zulässig, da die Annahmen bei Volumina des pultrudierten Profils bestätigt werden konnten, die weitaus größer sind als die in der Mikropultrusion verwendeten Mengen. Betrachtet man nun das Verhalten des Wärmeübergangs bei der Reduzierung des Durchmessers, gleicht sich die Temperatur des Profils immer weiter an die Werkzeugtemperatur an (Gleichung 4.3).

$$\lim_{r \rightarrow 0} T(x, z) = T_W \quad (4.3)$$

Zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes ist in Bild 4.3 die Temperatur in der Mitte des Pultrusionsprofils ($z = 0$) kurz nach dem Einlass bei $x = 10$ mm über den Radius des Profils nach Gleichung 4.1 aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass bei kleinen Radii von $r < 0,5$ mm die Temperatur des Profils der Werkzeugtemperatur entspricht (weitere Annahmen: $\kappa_z = 1,3 \cdot 10^{-7}$ m²/s [ÅSTR93a, S. 187], $T_0 = 23$ °C, $T_W = 200$ °C, $v = 150$ mm/min).

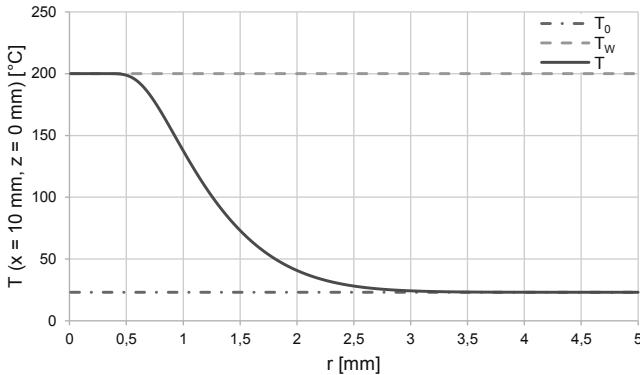


Bild 4.3: Temperatur des Pultrusionsprofils bei $x = 10$ mm und $z = 0$ abhängig vom Radius
Temperature of the Profile at $x = 10$ mm and $z = 0$ Depending on the Radius

Die Analyse und Einstellung der korrekten Temperatur ist demnach für eine Miniaturisierung als einfach zu bewerten, da von einem isothermen Prozess ausgegangen werden kann.

Die Temperaturverteilung über die x-Achse des Werkzeugs wurde ebenfalls von ÅSTRÖM et al. am Beispiel von kohlenstofffaserverstärktem PEEK untersucht. Durch die in Bild 4.1 dargestellte Vorheizung konnte nur ein geringfügiger Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Laminates festgestellt werden [ÅSTR94, S. 816]. In dieser Untersuchung wurde darüber hinaus bessere mechanischen Eigenschaften mit steigender Temperatur T_2 des gekühlten Werkzeugteils gemessen [ÅSTR94, S. 816]. Demnach ist also eine zu starke Abweichung von T_2 zu T_1 bzw. zur Schmelztemperatur des Polymers nicht förderlich für die Eigenschaften des Profils. In anderen Untersuchungen wurde vollständig auf einen gekühlten Werkzeugteil verzichtet [LARO89, S. 226] bzw. ein stets auf Raumtemperatur eingestelltes Kühlwerkzeug verwendet [WIED06, S. 100]. Der Einfluss der Temperatur T_2 wurde einheitlich als untergeordnet für die mechanischen Eigenschaften des Bauteils bewertet. Sofern die Werkzeugtemperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Polymers eingestellt wurde, zeigten die Studien von ÅSTRÖM, LAROCK und WIEDMER auch nur einen geringen Einfluss der Werkzeugtemperatur auf die Bauteilqualität [ÅSTR94, S. 821; LARO89, S. 226; WIED06, S. 108].

Betrachtet man die praktische Umsetzung im Mikropultrusionsprozess, sind z. B. die Toleranzen bei der Ausrichtung der Werkzeuge nicht direkt mit der Verringerung des Durchmessers zu skalieren, da zusätzlich Temperaturschwankungen durch die Temperierung auf Schmelztemperatur des Polymers zu beachten sind. Demnach ist eine Verwendung verschiedener Werkzeugteile verhältnismäßig schwierig zu realisieren, ohne die Abzugskräfte nicht weiter zu erhöhen. In diesem Zusammenhang ist die Erkenntnis, dass spezielle Temperaturverläufe bei der nicht-reaktiven Pultrusion eine untergeordnete Rolle spielen, als positiv für die Miniaturisierung zu bewerten.

Konsolidierungsdruck

Komplexer ist dagegen die Analyse des Drucks im Pultrusionswerkzeug, der einerseits durch die Kompaktierung des Halbzeuges im Werkzeugeinlauf und andererseits durch den radialen Druck des Faserstrangs gegen die Werkzeugwand entsteht. Dieser Druck im Pultrusionswerkzeug lässt sich nur durch die Werkzeuggeometrie, dem verwendeten Halbzeug bzw. dem Faservolumenanteil und den Viskositätseigenschaften des Matrixmaterials beeinflussen und soll hier nicht näher theoretisch untersucht werden.

Abzugskraft

Die Gesamtabzugskraft, die auf das Profil wirkt, setzt sich aus verschiedenen Kraftkomponenten zusammen: Reibungskräfte an der Werkzeugwand, Viskositätskräfte durch Schubspannungen in der Grenzschicht zwischen Matrix und Werkzeug, und Kompaktierungskraft am Werkzeugeinlauf [LARO89, S. 221; ÅSTR92, S. 192]. Aufgrund der thermischen Dehnung des Pultrudates kann angenommen werden, dass im gekühlten Werkzeugteil nur noch geringe Berührungen des Profils mit der Werkzeugwand auftreten und die Abzugskräfte daher vernachlässigt werden können. Alle Abzugskräfte werden also im Bereich $x = 0$ bis $x = L_1$ (siehe Bild 4.1) erzeugt. Es wird allgemein angenommen, dass sich bei der konstanten Bewegung eines imprägnierten Verbundprofils, dessen Matrixmaterial sich im flüssigen Zustand befindet, ein Film zwischen den äußersten Fasern und der Werkzeugwand ausbildet, in dem das Matrixmaterial quasi als Schmiermittel wirkt. Bei hexagonaler Anordnung der Fasern ergibt sich die Dicke des Films δ mit Gleichung 4.4 nach ÅSTRÖM zu [ÅSTR93b, S. 177]:

$$\delta(x) = d_f \cdot \left(\sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3}\varphi(x)}} - 1 \right) \quad (4.4)$$

Die Dicke dieser Schicht beträgt bei einem Faservolumenanteil von $\varphi = 60\%$ und der Verwendung von Kohlenstofffasern mit einem Durchmesser von $d_f = 7\ \mu\text{m}$ beispielsweise ca. $1,6\ \mu\text{m}$. Durch die in der Flüssigkeit vorherrschende Scherung entsteht eine Wandschubspannung, die als konstant über die Dicke des Films angenommen wird. Reibungskräfte an der Werkzeugwand ergeben sich einerseits durch den Kontakt der Fasern mit dem Werkzeug, wenn keine Matrix-Grenzschicht vorhanden ist, andererseits durch Reibung des erstarrten Profils, bevor der Kontakt zum Werkzeug durch thermische Kontraktion eliminiert wird. ÅSTRÖM nimmt an, dass direkter Kontakt von Fasern zur Werkzeugwand 10 % der Gesamtabzugskraft ausmachen, und die restlichen Kräfte aufgrund der Schubspannung im Matrixmaterial erzeugt werden [ÅSTR93b, S. 181]. Mit diesen Berechnungen, die hier nicht näher erläutert werden sollen, kann bei einem Profildurchmesser von 1 mm mit einem Faservolumenanteil von 55 % bei Verwendung eines 200 mm langen Werkzeugs, durch das mit 100 mm/min abgezogen wird, eine Abzugskraft von 86,65 N abgeschätzt werden [ÅSTR93a, S. 186-187].

4.1.2 Reaktive Pultrusion

Reactive Pultrusion

Bei der Betrachtung des Pultrusionsprozesses thermoplastischer Matrixmaterialien unter der Verwendung reaktiver Ausgangsstoffe ist vor allem die Analyse der Prozess-temperatur komplexer als bei der nicht-reaktiven Variante, da durch die exotherme Reaktion eine zusätzliche Wärmequelle berücksichtigt werden muss, die zudem noch von weiteren Parametern wie der Werkzeugtemperatur abhängig ist. Da im Gegensatz zur nicht-reaktiven Pultrusion eine chemische Reaktion stattfindet, sind außerdem die Umgebungsbedingungen (Luftfeuchtigkeit, Sauerstoffgehalt, Materialrückstände im Werkzeug) sowie das Mischungsverhältnis von Monomer und Katalysator / Aktivator relevant. Die veränderliche Viskosität des Ausgangsstoffes von flüssig zu fest macht zudem eine Definition von Reibungskoeffizienten und Viskositätswerten schwierig, um die Abzugskraft bestimmen zu können. Bild 4.4 zeigt den Einfluss der Prozessparameter auf den Pultrusionsprozess, der in die Prozessschritte Imprägnierung, Polymerisierung sowie Konsolidierung aufgeteilt werden kann. Wechselwirkungen der Parameter untereinander, wie zum Beispiel der Einfluss der Viskosität sowohl auf die Imprägnierung als auch auf die Abzugskraft, sind durch Mehrfachnennungen abgebildet.

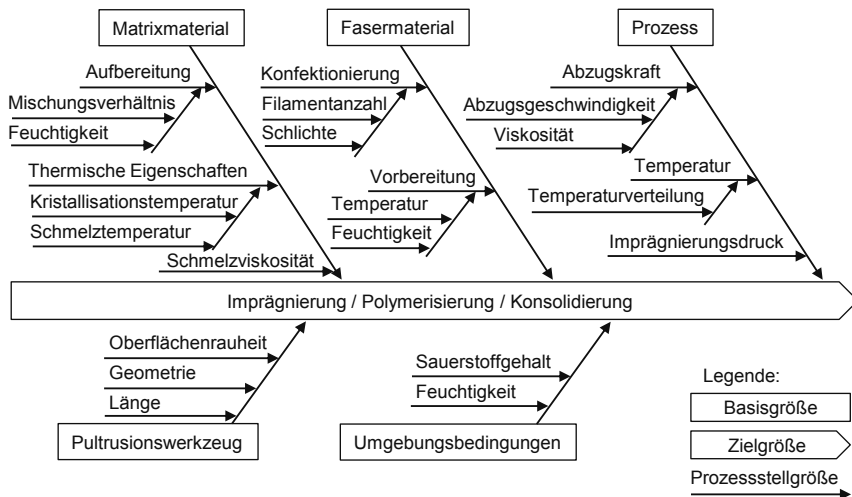


Bild 4.4: Ishikawa-Diagramm der Einflussgrößen bei der reaktiven Pultrusion

Ishikawa diagram of Influencing Parameters for Reactive Pultrusion

Die Werkzeugtechnik ist im einfachsten Fall nahezu identisch zur Verarbeitung duroplastischer Matrixmaterialien, jedoch immer ergänzt durch eine Injektion des Matrixmaterials direkt ins Werkzeug (siehe Bild 4.5).

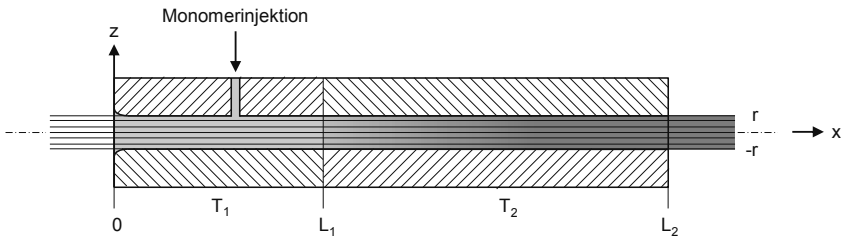


Bild 4.5: Vereinfachtes Modell eines Pultrusionswerkzeuges zur Pultrusion mit reaktiven Matrixmaterialien

Simplified Model of a Pultrusion Die for Processing of Reactive Matrix Materials

Temperatur

Unabhängig vom Reaktionsmechanismus sind Polymerisationsreaktionen grundsätzlich exothermer Natur, so dass zusätzlich zum beheizten Werkzeug eine weitere Wärmequelle berücksichtigt werden muss [EYER08, S. 22]. Die Größenordnung dieses Wärmestroms lässt sich mit dem Matrixvolumen V_m , der volumenbezogenen Reaktionsenthalpie ΔH_r und der Reaktionsrate $d\beta/dt$ bestimmen [ERMA07, S. 152].

$$\dot{Q} = \Delta H_r \cdot V_m \cdot \frac{d\beta}{dt} \quad (4.5)$$

Nimmt man eine vollständig abgelaufene Reaktion an ($\beta = 1$), ergibt sich eine gesamte Wärmeenergie von

$$Q = \Delta H_r \cdot V_m \quad (4.6)$$

Formuliert man das Volumen des Matrixmaterials aus dem Massenteil des Gesamtverbundes zur Verwendung der spezifischen Enthalpie Δh_r , so lässt sich für den gesamten Wärmestrom durch die kontinuierliche Zuführung von weiterem Material mit der Geschwindigkeit v formulieren:

$$\dot{Q} = \Delta h_r \cdot \rho_m (1 - \varphi) \frac{\pi}{4} d^2 \cdot v \quad (4.7)$$

Im Beispiel für die Pultrusion eines Profils mit einem Durchmesser von $d = 1$ mm bei einer Abzugsgeschwindigkeit von $v = 100$ mm/min, bestehend aus PA6 (Dichte $\rho_m = 1,15$ g/cm³) mit 60 % Faservolumenanteil, entsteht durch die Reaktionsenthalpie ($\Delta h_{\text{Polymerisation}} = -166$ J/g) und die zusätzliche Enthalpie durch Kristallisationsvorgänge ($\Delta h_{\text{Kristallisation}} = -144$ J/g) ein Wärmestrom von 0,186 W (Werte für Enthalpie aus [RIGO75, S. 469]). Betrachtet man dazu die Wärmeleistung, die benötigt wird, um ein Pultrusionswerkzeug mit einer Länge von 200 mm auf 180 °C zu beheizen, ergeben sich Werte von ca. 240 W [SCHM10, S. 82]. Die Reaktionswärme ist also um Größenordnungen kleiner. Bei anderen thermoplastischen Matrixmaterialien liegt die Reaktionsenthalpie in der gleichen Größenordnung (z. B. PA12: $\Delta h_{\text{Polymerisation}} = -53$ J/g [LUIS01, S. 969]). Auch für die miniaturisierte Pultrusion von duroplastischen Matrixmaterialien wurde dieser Vergleich bereits von SCHMITZ mit dem gleichen Ergebnis

durchgeführt [SCHM10, S. 81-82]. Die Polymerisierungsreaktion als Wärmequelle kann also bei der miniaturisierten Pultrusion vernachlässigt werden. Damit ist die Temperatur des Profils über den gesamten Querschnitt konstant und gleich der Werkzeugtemperatur. Die fehlende Wärmequelle durch die Polymerisationsreaktion bedeutet im Umkehrschluss jedoch auch, dass diese Wärmeleistung im Vergleich zu Pultrusionsprozessen mit höheren Volumenströmen oder stationären Prozessen durch erhöhte Heizleistung und dadurch höhere Verarbeitungstemperaturen eingebracht werden muss. Bei der Betrachtung des Temperaturverlaufs eines nicht miniaturisierten reaktiven Pultrusionsprozesses mit Caprolactam (Bild 4.6) fällt auf, dass die Maximaltemperatur des Profils nahezu 200 °C beträgt, obwohl die maximale Werkzeugtemperatur nur ca. 160 °C beträgt.

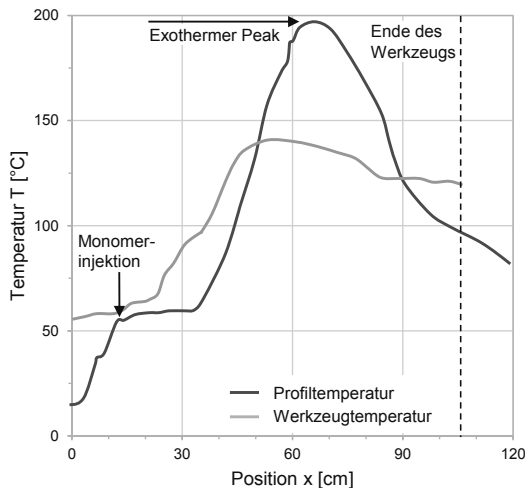


Bild 4.6: Temperaturprofil des Werkzeuges sowie des Profils bei $z = 0$ eines reaktiven Pultrusionsprozesses mit Caprolactam zur Herstellung eines Rundprofils mit einer Querschnittsfläche von ca. 70 mm² [CHO96, S. 675]

Temperature Profile at $z = 0$ During a Reaction Injection Pultrusion Process Using Caprolactam for Manufacturing of a Round Profile with a Cross-Section of 70 mm²

Mit der zuvor beschriebenen Annahme, dass durch die geringen Materialmengen keine nennenswerte exotherme Überhitzung stattfindet, kann also davon ausgegangen werden, dass bei einem Mikropultrusionsprozess mit Caprolactam im Vergleich zum makroskopischen Prozess höhere Werkzeugtemperaturen benötigt werden, um ausreichende Produktionsgeschwindigkeiten zu erzielen.

Druck

Jeder Imprägnierprozess erfordert einen gewissen Druck (siehe Formel 2.4). Bei der Verarbeitung duroplastischer Matrixmaterialien im Pultrusionsprozess wird in der Regel ein offenes Tränkbad ohne zusätzliche Druckbeaufschlagung verwendet, weshalb bei

der Verarbeitung monomerer Matrixsysteme mit noch niedrigerer Viskosität davon auszugehen ist, dass eine Druckdifferenz von 1 bar oder kleiner für eine vollständige Imprägnierung ausreicht. In Untersuchungen nicht miniaturisierter Prozesse wurde meist ein Imprägnierdruck von 0,5 bar verwendet [LUIS03, S. 588].

Neben dem aufgebrachtten Imprägnierdruck entsteht durch die Temperierung des Monomers zusätzlich ein Dampfdruck, dessen Temperaturabhängigkeit durch die Clausius-Clapeyron Gleichung näherungsweise zu berechnen ist [LUCA95, S. 62].

$$\ln \frac{p_d}{p_{d0}} = \frac{\Delta H_d}{R} \left(\frac{1}{T_{Sdp}} - \frac{1}{T_{prozess}} \right) \quad (4.8)$$

Mit einer Siedetemperatur von z. B. Caprolactam bei Atmosphärendruck ($p_{d0} = 101,325 \text{ kPa}$) von $T_{Sdp} = 266,85 \text{ °C}$, einer molaren Verdampfungsenthalpie von $\Delta H_d = 63,713 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [RIJS07b, S. 107], der universellen Gaskonstante $R = 8,3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ und der Annahme einer maximalen Prozesstemperatur von $T_{prozess} = 220 \text{ °C}$ ergibt sich ein maximaler Dampfdruck von $p_d = 0,26 \text{ bar}$. Um ein Sieden des Monomers zu vermeiden, sollte der Imprägnierdruck also mindestens diesem Wert entsprechen. Alternative Matrixmaterialien wie Laurinlactam weisen eine höhere molare Verdampfungsenthalpie ($\Delta H_d = 110,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [EMEL12, S. 1496]), allerdings auch einen höheren Siedepunkt ($T_{Sdp} = 348 \text{ °C}$, [GEST17b]) auf, wodurch sich nach Formel 4.8 ein maximaler Dampfdruck von 0,07 bar bei maximaler Prozesstemperatur ($T_{prozess} = 280 \text{ °C}$) ergibt.

Der steigende Dampfdruck des reaktiven Matrixmaterials bei steigenden Temperaturen beeinflusst jedoch nicht nur die Druckverhältnisse beim Imprägnieren, sondern auch die Bauteilqualität, da sich Lunker im Inneren des Profils bilden können.

Bei einer geraden Geometrie der Kavität wird die Imprägnierung auch durch den entstehenden Kapillardruck unterstützt, der wie die Permeabilität (siehe Formel 2.5) von den Charakteristiken der Verstärkungsfasern abhängt. Zur Berechnung lässt sich die Young-Laplace Gleichung verwenden, die den Zusammenhang zwischen dem Kapillardruck p_k , der Oberflächenspannung γ , dem Kontaktwinkel θ bzw. der Oberflächenkrümmung einer Flüssigkeit und dem Porendurchmesser d_e beschreibt [CHER11, S. 357].

$$p_k = \frac{4\gamma \cos \theta}{d_e} \quad (4.9)$$

Formuliert man für den Porendurchmesser d_e einen äquivalenten Wert für die reine Betrachtung des Flusses quer zu den Fasern [LUIS03, S. 588],

$$d_e = 2d_f \frac{1 - \varphi}{\varphi} \quad (4.10)$$

ergibt sich bei einem geschätzten Kontaktwinkel von $\theta = 10 - 25^\circ$, einer Oberflächenspannung von $\gamma = 20 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ [CHEM99], einem Faservolumenanteil von $\varphi = 60 \%$ sowie einem minimalen Faserdurchmesser von $d_f = 7 \text{ }\mu\text{m}$ (bei Kohlenstofffasern) ein

Kapillardruck von weniger als $p_k = 0,01$ bar. Dieser kann daher für die Betrachtung des notwendigen Imprägnierdruckes vernachlässigt werden.

Während der von außen wirkende Imprägnierdruck im Prozess eingestellt werden kann, ist es nur sehr schwer möglich, eine genaue Aussage über den Druck in dem Werkzeug selbst zu machen, in dem die Polymerisierung stattfindet. Bereits SCHMITZ hat in seiner Analyse der miniaturisierten Pultrusion mit duroplastischen Polymeren durch fehlende Werte vor allem für Schwindung und Wärmeausdehnung des Pultrudates keine Berechnung des Werkzeuginnendruckes vornehmen können [SCHM10, S. 107]. Auch für den hier betrachteten Fall der thermoplastischen Mikropultrusion mit reaktiven Ausgangsmaterialien gelingt diese Berechnung nicht.

Abzugskraft

Die Abzugskraft reaktiver Pultrusionsprozesse setzt sich wie auch bei der nicht-reaktiven Verarbeitung aus Reibungskräften an der Werkzeugwand, Viskositätskräften durch Schubspannungen in der Grenzschicht zwischen Matrix und Werkzeug und Kompaktierungskräften am Werkzeugeinlauf zusammen, wobei die Kompaktierungskräfte am Werkzeugeinlauf mit abnehmendem Durchmesser der Kavität vernachlässigt werden können [BLAU91, S. 71; SCHM10, S. 99]. Für die Bestimmung der Abzugskraft kann ähnlich wie im Falle der nicht reaktiven Pultrusion eine Aufteilung der Gesamtabzugskraft in 10 % Reibungskräfte der Fasern an der Werkzeugwand F_r und 90 % Viskositätskräfte der Matrix F_v durch das Modell einer sich ausbildenden Grenzschicht δ (Gleichung 4.4) formuliert werden [ÄSTR92, S. 192; ÄSTR93b, S. 181].

$$F_{gesamt} = 0,1F_r + 0,9F_v \quad (4.11)$$

$$F_r = \int_0^{L_2} p_f(x) \cdot \mu \cdot \pi d \, dx \quad (4.12)$$

$$F_v = \int_0^{L_2} \eta(T, \beta, \dot{\gamma}) \cdot \frac{v}{\delta(x)} \cdot \pi d \, dx \quad (4.13)$$

Es ist zu erkennen, dass zur Bestimmung der Abzugskraft eine genaue Kenntnis des Verlaufs der Viskosität erforderlich ist, die von der Temperatur T , von der Reaktionsvollständigkeit β sowie der Schergeschwindigkeit abhängt und nicht ohne weiteres bestimmt werden kann. Weiterhin ist zu beachten, dass die Reaktion von Caprolactam zu PA6 unter Schmelztemperatur des Polymers stattfindet und so einen Reaktionsverlauf ähnlich zu duroplastischen Harzsystemen zeigt, andere Monomere wie zum Beispiel Laurinlactam jedoch über Schmelztemperatur des entstehenden Polymers PA12 reagieren und somit eine Kombination der Modelle für reaktive sowie nicht-reaktive Pultrusion erfordert. Auf eine genaue Modellierung der Abzugskräfte wird daher verzichtet.

Umgebungsbedingungen

Während die Umgebungsbedingungen bei der nicht-reaktiven Pultrusion eine untergeordnete Rolle spielen, stellt die Einhaltung von gleichbleibenden Umgebungsbedingungen bei der reaktiven Pultrusion einen entscheidenden Faktor dar. Vor allem für die anionische Polymerisation muss mit möglichst wasserfreien Rohstoffen und unter Feuchteausschluss gearbeitet werden, da Feuchtigkeit die Polymerisation unterbindet. Der Feuchtigkeitsgehalt während des Prozesses sollte z. B. bei Caprolactam 0,02 % nicht überschreiten [GITT12, S. 702]. Im Prozess zugeführte Fasern müssen daher ebenfalls vor dem Eintritt ins Werkzeug getrocknet werden. Um zu vermeiden, dass das schmelzflüssige Monomer an den Fasern kondensiert, müssen diese bei Eintritt ins Werkzeug beheizt werden. Ebenso sollte unter Ausschluss von Luftsauerstoff gearbeitet werden, was die Verwendung einer geschlossenen Imprägniereinheit und die Aufrechterhaltung einer Inertgasatmosphäre, z. B. durch Stickstoff, erfordert [GITT12, S. 699]. Durch die hohe Hygroskopie mancher Monomere wie z. B. Caprolactam ist eine ständige Lagerung unter Feuchtigkeitsausschluss bzw. unter Inertgasatmosphäre erforderlich. Laurinlactam, welches eine deutlich geringere Löslichkeit in Wasser aufweist, kann unter Luftatmosphäre gelagert werden. Die meisten sowohl für Caprolactam als auch für Laurinlactam verwendeten Katalysatoren oder Aktivatoren bestehen allerdings zum großen Teil aus Caprolactam, weshalb diese ebenfalls trocken gelagert werden müssen.

Während des Prozesses gilt es im Hinblick auf die Umgebungsbedingungen zu beachten, dass die Druckbeaufschlagung mit Stickstoff nicht ohne Folgen für das Matrixmaterial bleibt, da Stickstoff in Lactamen gelöst werden kann. Nach dem Gesetz von Henry kann die Konzentration des in einer Flüssigkeit gelösten Gases c_g abhängig vom Partialdruck des Gases p_g und der temperaturabhängigen Löslichkeitskonstante K_L formuliert werden [SAND15, S. 4401].

$$c_g = p_g \cdot K_L \quad (4.14)$$

Mit dem Einsetzen der Polymerisationsreaktion wird der gelöste Stickstoff aufgrund seiner Unlöslichkeit in PA6 wieder freigesetzt. Der dadurch hervorgerufenen Bildung von Lunkern kann in kontinuierlichen Prozessen im Gegensatz zu stationären Prozessen wie z. B. Vakuuminfusion, siehe [RIJS07b, S. 109-111], nur mit relativ hohem Aufwand durch Entgasungsprozesse entgegengewirkt werden. Daher sollte beim Pultrusionsprozess die Bildung von Lunkern durch den Einschluss von Stickstoff durch die Verwendung eines möglichst geringen Imprägnierdrucks reduziert werden.

4.2 System- und Materialanforderungen

Requirements for Materials and System Technology

Die von LANGE durchgeführte Miniaturisierung des Pultrusionsprozesses für duroplastische Matrixmaterialien (siehe Kapitel 2) resultiert in einer Anlagentechnik, die grundsätzlich dieselben Module wie eine herkömmliche Pultrusionsanlage enthält: Spulen

mit Verstärkungsfasern, Faserführungselemente, Imprägniereinheit, Formwerkzeug und Abzugseinheit [LANG05, S. 87-109]. Einzig hinsichtlich der Werkzeugtechnik muss das in Kapitel 2.2.1 beschriebene Verhältnis von Reibungskräften zu Profildurchmesser beachtet werden, was zu besonderen Anforderungen an das Pultrusionswerkzeug führt. Neben einer hohen Oberflächenqualität und präziser Verbindungstechnik wurde eine für duroplastische Matrixmaterialien optimale Länge des Werkzeugs von $L = 200 \text{ mm}$ für Profile mit Durchmessern von $d = 1 \text{ mm}$ oder geringer identifiziert [SCHM10, S. 73].

4.2.1 Systemanforderungen

Requirements for System Technology

Für die Verarbeitung thermoplastischer Matrixmaterialien ergeben sich je nach Imprägnierungstyp verschiedene Anforderungen an die Systemtechnik, insbesondere an die Werkzeugtechnik. Bei der Verarbeitung von vorimprägnierten Materialien sollte das Pultrusionswerkzeug einen möglichst großen Einlaufbereich aufweisen und für Temperaturen bis ca. $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ oberhalb der Schmelztemperatur des zu verarbeitenden Polymers ausgelegt sein. Das kann eine Prozesstemperatur von bis zu $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bedeuten, z. B. bei der Verarbeitung von PEEK. Die Werkzeuglänge kann jedoch im Gegensatz zur duroplastischen bzw. reaktiven Verarbeitung verringert werden.

Findet eine Imprägnierung direkt im Werkzeug statt, wie es bei der Schmelzimprägnierung sowie bei der reaktiven Pultrusion der Fall ist, müssen Vorrichtungen zum Aufheizen und Fördern des Matrixmaterials und eine Imprägnierzone mit der Möglichkeit, Druck aufzubringen, vorgesehen werden (siehe Kapitel 4.1).

Je nach Material müssen verschiedene Temperaturzonen ermöglicht werden. Viele reaktive Materialien erfordern darüber hinaus eine Verarbeitung unter Ausschluss von Sauerstoff sowie Feuchtigkeit und erhöhen durch ihre niedrige Viskosität die Anforderungen an die Dichtigkeit des Werkzeugs und der fluidtechnischen Komponenten. Hier führt darüber hinaus das Verhältnis aus Abzugsgeschwindigkeit, Faservolumenanteil und Profildurchmesser zu extrem kleinen Volumenströmen, die durch die fluidtechnischen Komponenten abgebildet werden müssen. Betrachtet man zusätzlich eine Mindestverweildauer im Werkzeug zum vollständigen Ablauf einer chemischen Reaktion, ist der Bereich des Volumenstroms weiter eingeschränkt. Bild 4.7 zeigt den Zusammenhang zwischen Volumenstrom und Abzugsgeschwindigkeit anhand von zwei Extremfällen bezüglich des Durchmessers und des Faservolumenanteils. Zusätzlich ist die Verweildauer in einem Werkzeug mit der Länge $L = 200 \text{ mm}$ dargestellt.

Nimmt man für reaktive Materialien eine Verweildauer von $t_v = 1 - 4 \text{ min}$ in einem Werkzeug der Länge $L = 200 \text{ mm}$ an, erfordert ein kontinuierlicher Prozess einen Volumenstrom des Matrixmaterials nach Formel 4.15 von $\dot{V}_m = 0,003 - 0,06 \text{ ml/min}$.

$$\dot{V}_m = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \cdot (1 - \varphi) \cdot v \quad (4.15)$$

Zusätzlich mit der Anforderung einer durchgängigen Temperierung von bis zu 280 °C (Verarbeitungstemperatur für die Polymerisation von Laurinlactam) schränkt dies die Auswahl an verfügbaren Pumpentypen oder Förderprinzipien entsprechend ein.

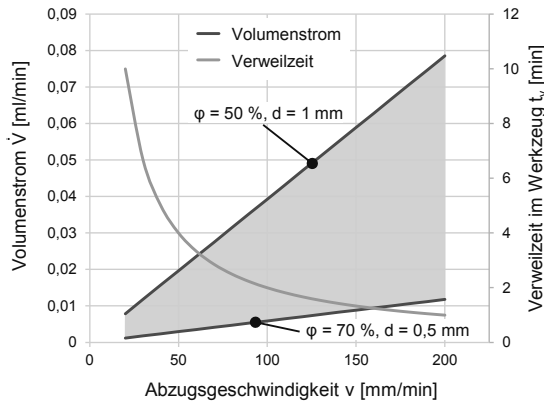


Bild 4.7: Zusammenhang zwischen Volumenstrom, Abzugsgeschwindigkeit und Verweildauer in einem Werkzeug mit der Länge $L = 200$ mm bei verschiedenen Durchmessern und Faservolumenanteilen

Relation of Flow Rate, Pulling Speed and Exposure Time in a Die with a Length of $L = 200$ mm for Different Profile Diameters and Fiber Volume Content

4.2.2 Materialanforderungen

Material Requirements

Da nicht alle Faser- bzw. Halbzeugmaterialien in sämtlichen Aufmachungen verfügbar sind, gilt es für die Verarbeitung im miniaturisierten Pultrusionsprozess zu prüfen, ob die zu verwendenden Rovings, Prepregs oder Hybridgarne auch in der entsprechenden Größe verfügbar sind. Durchmesser von $d < 1$ mm und Faservolumenanteile von $\phi = 60\%$ erfordern Roving-Garnfeinheiten von maximal $T_t = 800$ tex bei Kohlenstofffasern und $T_t = 1200$ tex bei Glasfasern.

Bei der Verwendung von Halbzeugen wie Hybridgarnen ist man auf eine textile Vorverarbeitung angewiesen, die dem Maßstab der Pultrusion angepasst sein muss. So besteht bei der Verarbeitung von Hybridgarnen die Anforderung einer hohen Homogenität der Vermischung von Polymer- und Verstärkungsfasern. Die Verstärkungsfasern selbst müssen eine thermoplast-kompatible Schlichte aufweisen oder ungeschlichtet vorliegen. Bei Glasfasern ist eine Schlichte jedoch in jedem Fall notwendig, da sonst freiliegende saure Hydroxy-Gruppen die Reaktion behindern können [SCHN17b, S. 67].

Werden reaktive Matrixmaterialien verwendet, muss eine Prozessierbarkeit mit den zur Verfügung stehenden Mitteln möglich sein. Die genauen Anforderungen dazu wurden bereits in den Kapiteln 2.3.2 und 4.2.1 erläutert.

4.3 Evaluierung verschiedener Verfahren

Evaluation of Available Processes

Mit Hilfe der in Kapitel 4.1 entwickelten Modelle und der in Kapitel 4.2 formulierten allgemeinen Anforderungen an die Systemtechnik sowie an die verwendbaren Materialien lässt sich eine Evaluierung der verschiedenen Pultrusionsverfahren mit thermoplastischen Matrixsystemen im Hinblick auf ihre Miniaturisierbarkeit vornehmen. Da der definierende Unterschied der Verfahren im Imprägnierverfahren liegt, wurde die Evaluation hauptsächlich darauf bezogen. Die Bewertungskriterien beziehen sich immer auf die miniaturisierte Variante und sind in sehr schlecht (1) bis sehr gut (5) klassifiziert. Die Summe der Bewertungspunkte gibt Aufschluss über die Eignung zur Miniaturisierung und ist in Bild 4.8 in einem Netzdiagramm hinsichtlich der Verteilung der einzelnen Bewertungskategorien visualisiert.

Tabelle 4.1: Evaluierung verschiedener Pultrusionsverfahren hinsichtlich ihrer Miniaturisierbarkeit

Evaluation of Different Pultrusion Technologies Regarding Their Capability for Miniaturization

Imprägnierverfahren	Produktionsgeschwindigkeit	Anlagenaufwand	Materialverfügbarkeit	Materialkosten	erreichbarer Faservolumengehalt
Schmelzeimprägnierung	4	2	5	4	3
Lösungsmittelimprägnierung	4	2	3	3	4
Pulverimprägnierung	4	1	4	3	4
Polymerfaserimprägnierung	3	4	1	1	2
In-situ Polymerisation	2	3	3	5	5

Die Schmelzimprägnierung ist grundsätzlich ein verhältnismäßig einfaches Verfahren zur Pultrusion mit thermoplastischen Matrixmaterialien, da existierende Technik zur Aufbereitung des Matrixpolymers in Form von Extrudern vorhanden ist. Allerdings muss hier aufgrund der extrem niedrigen Volumenströme auf spezielle Mikroextruder zurückgegriffen werden. Die Verfahren der Lösungsmittel- sowie Pulverimprägnierung können durch die Verwendung von niedrigviskosen Lösungen oder Suspensionen prinzipiell gut miniaturisiert werden, allerdings ist der Anlagenaufwand an sich beträchtlich und skaliert nicht oder nur in geringem Maße mit dem Durchmesser des Pultrudates.

Die Polymerfaserimprägnierung stellt durch die mittlere bis hohe Produktionsgeschwindigkeit in Verbindung mit einer einfachen, robusten und zugleich mit dem Profildurchmesser skalierbaren Systemtechnik eine gute Möglichkeit für die Herstellung miniaturisierter Profile dar. Allerdings ist eine textiltechnische Verarbeitung der Polymer- und Verstärkungsfasern erforderlich, die hinsichtlich der kleinen Dimensionen angepasst werden muss, um auch auf Ebene einzelner Filamente eine homogene Vermischung zu erreichen. Die Herstellung von Verstärkungsfasern und der Texturierungsprozess erhöhen so die Kosten der Halbzeuge, desweiteren ist eine für den Mikropultrusionsprozess ausreichende Homogenität bislang kommerziell nicht ohne weiteres verfügbar. Die Imprägnierung der Fasern mit Monomeren oder reaktiven Prepolymeren hat durch die geringe Viskosität des Matrixmaterial das Potential zur Erzielung höchster Faservolumenanteile auch ohne hohe Drücke. Die Verwendung von reaktiven Ausgangsmaterialien kann die Kosten senken, erfordert aber auch eine gewisse Reaktionszeit, welche die Produktionsgeschwindigkeit begrenzen kann, ähnlich zur Pultrusion mit duroplastischen Matrixmaterialien. Der Anlagenaufwand ist mittel bis hoch, lässt sich aber durch die niedrige Viskosität der Schmelze und den dadurch geringen Imprägnierdruck gut miniaturisieren. Bild 4.8 visualisiert die bewerteten Aspekte aus Tabelle 4.1 in einem Netzdiagramm.

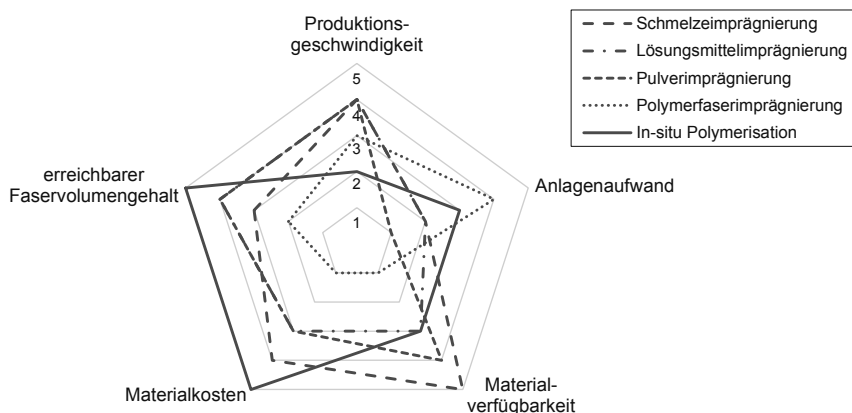


Bild 4.8: Netzdiagramm zur Visualisierung der Bewertung einzelner Imprägnierverfahren hinsichtlich ihrer Miniaturisierung

Radar Chart for Evaluation of Different Impregnation Technologies Regarding Their Capability for Miniaturization

Ein Anlagenaufwand, wie er für die Lösungsmittel- und Pulverimprägnierung erforderlich ist, erscheint nicht sinnvoll für einen miniaturisierten Prozess. Die schlechte Verfügbarkeit an geeigneten Halbzeugen bei der Polymerfaserimprägnierung verhindert trotz guter sonstiger Eigenschaften eine Umsetzung im miniaturisierten Pultrusionsprozess. Aufgrund der potentiell höchsten Imprägnierqualität, der niedrigen Kosten

und des mittleren Anlagenaufwandes erscheint die In-situ Polymerisation trotz eingeschränkter Produktionsgeschwindigkeiten als die Variante mit dem höchsten Potential für eine erfolgreiche Miniaturisierung.

4.4 Fazit der Modellbildung

Conclusion of Process Modelling

Getrennt aufgeführt, wurden in diesem Kapitel die Einflussgrößen sowohl für das nicht-reaktive als auch für das reaktive Pultrusionsverfahren theoretisch betrachtet und auf eine miniaturisierte Prozessführung appliziert. Die Verarbeitungstemperatur, der Konsolidierungsdruck und die daraus resultierende Abzugskraft wurden dabei als die Parameter mit der größten Relevanz für den Prozess identifiziert und nach vorhandenen Berechnungsmodellen beschrieben. Für die Verarbeitung reaktiver Monomergemische wurden zusätzlich die Umgebungsbedingungen sowie das Mischungsverhältnis als prozessrelevant identifiziert. Mit diesen Einflussgrößen wurden grundlegende System- und Materialanforderungen formuliert.

Mit der Kenntnis der Einflussfaktoren und der in Kapitel 2.3 beschriebenen Imprägniertechnologien wurde die Evaluation der verfügbaren Verfahren anhand einer qualitativen Bewertungsskala beschrieben. Die reaktive Verarbeitung von thermoplastischen Monomeren stellte sich dabei vor allem aufgrund der niedrigen Viskosität und der vergleichsweise niedrigen Prozesstemperaturen als erfolgsversprechend heraus.

5 Anlagentechnik

System Design

Zur Untersuchung eines prototypischen Herstellprozesses thermoplastischer Faser-verbundmikroprofile aus reaktiven Matrixmaterialien wurde eine Systemtechnik entwickelt, welche die Verarbeitung von in-situ polymerisierenden Monomer-Formmassen erlaubt. Dabei müssen insbesondere der miniaturisierte Maßstab und die Anforderungen der Matrixsysteme berücksichtigt werden.

5.1 Gesamtkonzept

Overall Concept

Die grundsätzlichen Anforderungen an die Systemtechnik allgemeiner sowie miniaturisierter thermoplastischer Pultrusionsprozesse sowie die materialeitigen Anforderungen und Besonderheiten reaktiver Monomere wurden bereits in Kapitel 4.1 und 4.2 beschrieben. In der nachfolgenden Tabelle werden alle material-, prozess- sowie systemseitigen Anforderungen für die Entwicklung der Anlagentechnik zur Verarbeitung reaktiver thermoplastischer Monomere noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Anforderungen an die Systemtechnik zur miniaturisierten Pultrusion reaktiver thermoplastischer Matrixmaterialien
Requirements for System Technology for Miniaturized Pultrusion of Reactive Thermoplastic Matrix Materials

Kategorie	Merkmal	Quantifizierung
Temperatur	Temperatur zum Aufschmelzen des Monomers	$T_a = 60 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$
	Temperatur zum Imprägnieren der Fasern	$T_i = 60 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$
	Temperatur zur Polymerisierung des Monomers	$T_p = 130 - 280\text{ }^{\circ}\text{C}$
	Unabhängige Einstellung der Temperaturen	
Förderung	Imprägnierdruck	$\Delta p = 0 - 2\text{ bar}$
	Ausschluss von Sauerstoff während der Verarb.	
	relative Luftfeuchtigkeit während der Verarbeitung des Matrixmaterials	$f < 0,01\text{ }\%$
	Volumenstrom des Monomers	$\dot{V}_m = 0,01 - 0,1\text{ ml/min}$
	Präzise Mischung der reaktiven Komponenten	
	Zeit zur Aufrechterhaltung einer reaktiven Mischung	$t = 60\text{ min}$
Faser-vorbereitung	Feuchtigkeit der Fasern	$f_f = 0 - 0,01\text{ gew.}\text{-}\%$
	Vorheizung der Fasern	$T_v = 23 - 130\text{ }^{\circ}\text{C}$

Anlage	Abdichtung des Werkzeugs sowie der flüssigkeitsfördernden Komponenten	bis max. 2 bar
	Abzugsgeschwindigkeit der Pultrusionsanlage	$v = 20 - 1000 \text{ mm/min}$
	Verfügbarer Bauraum für Imprägniereinheit	1000 x 400 x 500 mm (L x B x H)
	Kontinuierliche Aufzeichnung der Abzugskraft	$F = 0 - 2 \text{ kN}$
	Einfache Positionierung des Werkzeugs	
	Kontrollmöglichkeit des Durchflusses	$\dot{V}_m = 0 - 10 \text{ l/min}$
Materialien	Matrixmaterialien	PA6 / PA12
	Fasermaterialien	Kohlenstofffasern, Glasfasern
Profileigenschaften	Faservolumenanteil	$\varphi = 0 - 80 \%$
	Faserorientierungswinkel	$\alpha = 0^\circ$
	Querschnittsfläche der Werkzeugkavität	$A = 0,5 - 3 \text{ mm}^2$
	Form	rund / rechteckig

Aus diesen Anforderungen ergeben sich besondere Einflussgrößen und Randbedingungen für den Mikropultrusionsprozess, die eine neuartige Anlagentechnik erfordern. Das Konzept für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Anlagentechnik ist in Bild 5.1 dargestellt.

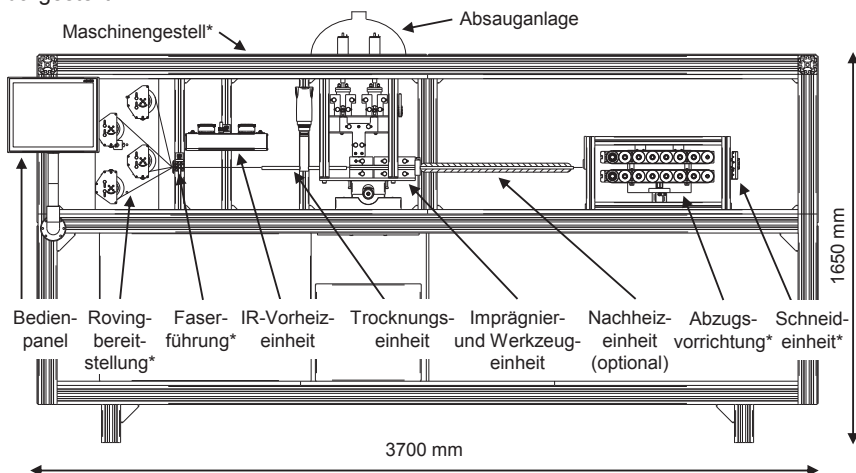


Bild 5.1: Konzept der Mikropultrusionsanlage für die reaktive Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe (* vorhandene Komponenten)

Concept of the System Technology for Reactive Pultrusion of Thermoplastic Matrix Materials (existing equipment)*

Das Grundkonzept der Anlage basiert auf den am Fraunhofer IPT vorangegangenen Entwicklungen der Mikropultrusions- bzw. Mikropullwindingtechnologie [SCHM10; SCHÜ14] und besteht im Wesentlichen aus der Rovingbereitstellung und Faserführung, den Vor- und Nachheizeinheiten, einer mit einer Imprägniereinheit kombinierten Werkzeugeinheit sowie einer Abzugsvorrichtung und einer Schneideinheit. Der Arbeitsraum der Pultrusionsanlage kann durch Plexiglasscheiben geschlossen werden und ist mit einer Absauganlage vom Typ GL 230 ZA der Firma TBH GmbH, Straubenhardt, ausgestattet, um auftretende Monomerdämpfe abzusaugen zu können. Eine Absaughaube ist direkt über der Werkzeugeinheit positioniert, um die Dämpfe möglichst direkt und vollständig abzuführen. Bild 5.2 zeigt die am Fraunhofer IPT aufgebaute Gesamtanlage.

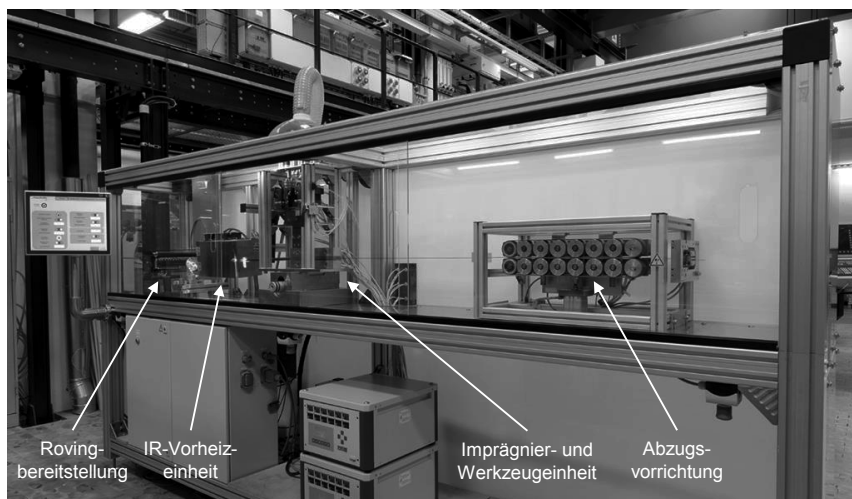


Bild 5.2: Gesamtanlage zur reaktiven Pultrusion von Mikroprofilen (ohne Nachheizeinheit)
System Technology for Reactive Pultrusion of Micro Profiles (without Post-Heating Unit)

Im Folgenden wird vor allem auf die für die Thermoplastverarbeitung relevanten Module näher eingegangen.

5.2 Faservorbereitung

Preparation of Fibers

Zur Zuführung der Fasern für den Pultrusionsprozess werden die Rovinggebilde, die auf zylindrischen Spulen vorliegen, durch spezielle Aufnahmen für den Pultrusionsprozess bereitgestellt. Die Rovingeinheiten verfügen über Andruckzylinder zur Aufbringung einer definierten Fadenspannung (nähere Informationen finden sich in [SCHÜ14, S. 53-59]). Für den in dieser Arbeit untersuchten Mikropultrusionsprozess kommen

Rovings mit einer Filamentanzahl bis maximal 12.000 Einzelfilamenten (bei Kohlenstoffaservovings) bzw. 2300 Filamenten (bei Glasaservovings) zum Einsatz. Die Fasern werden nach dem Abspulen vom Roving mittels einer Faserführung zusammengeführt sowie zentrisch zur Kavität des Werkzeuges positioniert. Mittels eines Infrarotstrahlers vom Typ IRD X380 der Firma Optron GmbH, Garbsen, können die Fasern auf einer Länge von 380 mm auf bis zu 400 °C vorgeheizt werden. Eine sich daran anschließende Trocknungsstrecke mit einer Länge von 400 mm ermöglicht die Trocknung der Fasern durch ein Heißluftgebläse vom Typ HG 2320E der Firma Steinel Vertrieb GmbH, Herzebrock-Clarholz, das eine Temperatur von bis zu 650 °C und einen Volumenstrom von bis zu 500 l/min bei einer Leistungsaufnahme von 2300 W bereitstellen kann. Zur Abschätzung der für eine ausreichende Trocknung benötigten Wärmeleistung lässt sich mithilfe der Formel 5.1 aus dem Massenstrom der Fasern $\dot{m}$, der spezifischen Verdampfungsenthalpie des Wassers Δh_v und des gewünschten Feuchtigkeitsgehaltes f_2 der notwendige Wärmestrom abschätzen [HEIN16, S. 23].

$$\dot{Q}_t = \dot{m} \left(\frac{f_1 - f_2}{1 - f_2} \right) \cdot \Delta h_v \quad (5.1)$$

Nimmt man nun die Verarbeitung eines 12K Kohlenstoffaservovings mit einer maximal möglichen relativen Feuchtigkeit von $f_1 = 0,1 \%$ [SWIS17, S. 6] bei einer maximalen Abzugsgeschwindigkeit von $v = 1000 \text{ mm/min}$ an, so wird zur Trocknung auf eine für den reaktiven Pultrusionsprozess als zulässig eingeschätzten Restfeuchte von $f_2 = 0,01 \%$ [LUIS03, S. 585; BRÜG17] eine Energie von ca. 100 W benötigt (mit einer spezifischen Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 140 °C von $\Delta h_v = 2147 \text{ kJ/kg}$ [HEIN16, S. 23]). Die Werte für die maximale Feuchte von Glasfasern entsprechen in etwa denen von Kohlenstofffasern [SWIS17, S. 6]. Auch wenn der tatsächliche Energiebedarf durch die Vernachlässigung von Wärme- und Abluftverlusten etc. höher liegt [HEIN16, S. 23], ist die Trocknung der Fasern mittels eines Heißluftgebläses der ausgewählten Leistungsklasse als ausreichend zu bewerten. Bild 5.3 zeigt die Komponenten zur Faservorbereitung im Detail.

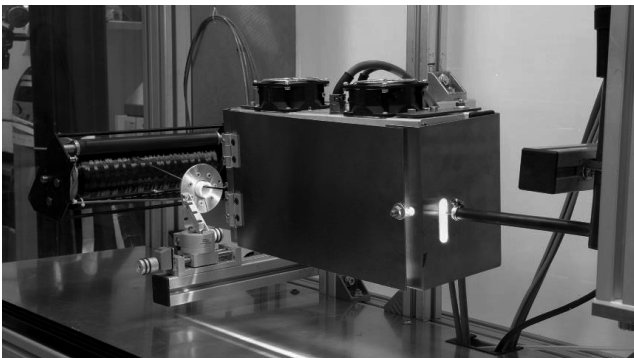


Bild 5.3: Rovingbereitstellung, Faserführung, Vorheizung und Trocknung der Fasern
Roving Storage, Fiber Guiding, Pre-Heating and Drying of Fibers

5.3 Imprägnierung und Polymerisierung

Impregnation and Polymerization

Zur Imprägnierung der Fasern mit dem flüssigen Matrixmaterial sowie der Polymerisation und Ausformung des Verbundprofils ist eine integrale Imprägnier- und Werkzeugeinheit entwickelt und aufgebaut worden. Diese Einheit kann als vollständige Baugruppe ohne größeren Montageaufwand in die Pultrusionsanlage integriert werden und trägt so einer modularen Konstruktion der Gesamtanlage Rechnung. Bild 5.4 zeigt eine schematische Darstellung dieses Systems. Die Funktionsweise dieser Einheit lässt sich am besten anhand der verschiedenen Temperaturbereiche zur Aufbereitung des Materials, zur Imprägnierung der Fasern sowie der Polymerisierung des Monomers im Verbund erläutern.

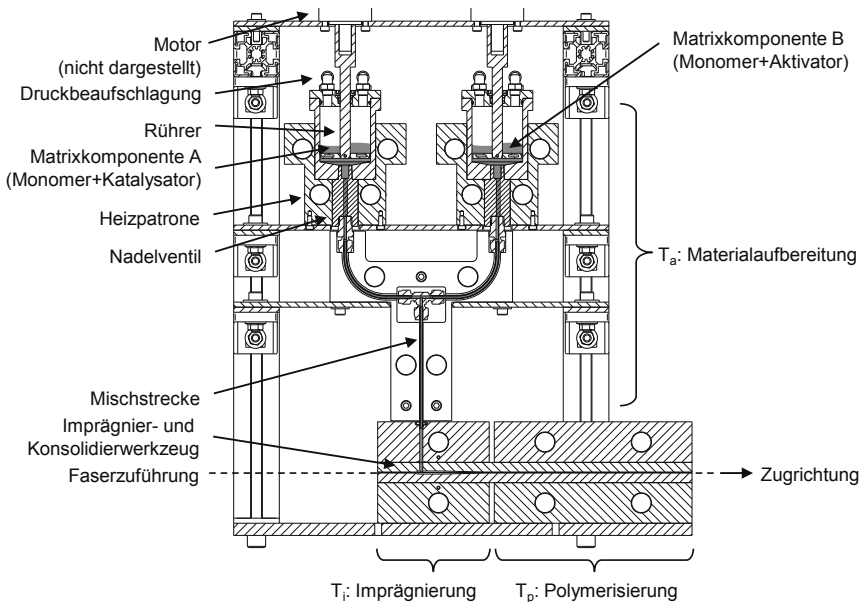


Bild 5.4: Schnittdarstellung der integralen Imprägnier- und Werkzeugeinheit

Cross-sectional Drawing of the Integrated Impregnation and Polymerization Unit

5.3.1 Aufbereitung des Matrixmaterials

Preparation of Matrix Material

Zur Materialvorbereitung kann in zwei separaten Behältern ein Volumen von jeweils 50 ml Monomer aufgeschmolzen werden, jeweils mit Katalysator bzw. Aktivator vermischt. Durch elektrisch betriebene zweiflügelige Rührer wird die Mischung homogenisiert. Bei einem Profildurchmesser von $d = 1 \text{ mm}$ und einem Faservolumenanteil von $\phi = 60 \%$ reicht dieses Volumen bei vollständig verlustfreiem Umsatz des Matrix-

materials für die Herstellung eines Endlosprofils mit einer Länge von ca. 300 m, was für einen prototypischen Prozess als ausreichend definiert wird (siehe hierzu Formel 4.15). Da durch das Einfüllen der Materialien Luft und damit sowohl Feuchtigkeit als auch Sauerstoff in das System gelangt, können die Behälter durch ein von Hand betätigtes 3/2-Wegeventil mit Inertgas wie z. B. Stickstoff gespült werden und verbliebene Luft somit sicher entfernt werden (siehe Bild 5.5). Der Stickstoff kann dabei durch handelsübliche Druckbehälter mit bis zu 50 Liter Rauminhalt und einem Druck von 200 bar bereitgestellt werden. Ein Druckminderer setzt den Druck auf ca. 6 bar herab, um damit den Imprägnierdruck Δp mittels Proportionalventilen präzise regeln zu können. Sind beide Monomermischungen entsprechend vorbereitet, werden die Behälter durch die Stickstoffversorgung unter Druck gesetzt und das Material kann durch die Öffnung zweier Nadelventile synchron aus den Behältern gefördert werden.

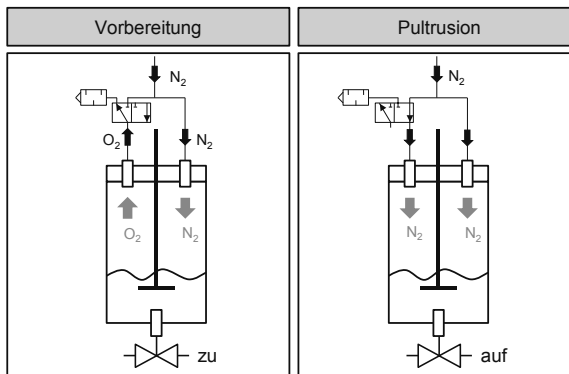


Bild 5.5: Regelkonzept zur Entgasung sowie Förderung durch Druckbeaufschlagung mit Stickstoff

Control Concept for Degassing and Conveyance by Applied Nitrogen Pressure

Die beiden Komponenten fließen durch ein beheiztes Rohrleitungssystem, in dem sie in einer Mischstrecke homogen vermengt werden. Durch den Einsatz eines statischen Mischers kann eine Vermischung der Komponenten mit einer Mischgüte von 92 % erreicht werden [STRI15]. Im Verlauf der Inbetriebnahme der Anlage hat sich allerdings herausgestellt, dass keine besonderen Anforderungen an die Mischstrecke bestehen und ein Einsatz eines statischen Mischers nicht zwingend erforderlich ist.

Die gesamte Strecke zur Materialvorbereitung kann durch insgesamt 12 Heizpatronen mit einer Leistung von jeweils 400 W der Firma Hotset GmbH, Lüdenscheld, gleichmäßig beheizt werden, so dass das Matrixmaterial auf einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Monomers $T_{s,mon}$ temperiert werden kann (T_a). Die Heizpatronen verfügen über integrierte Thermoelemente zur Regelung der Temperatur.

5.3.2 Imprägnierung

Impregnation

Mit dieser nun hochreaktiven Mischung können die getrockneten und beheizten Fasern imprägniert werden. Die Imprägnierung der Fasern findet nach dem Prinzip der Injektionsträngung in einem integralen Pultrusionswerkzeug statt, das dicht am Segment der Materialvorbereitung anschließt. Durch den aufgetragenen pneumatischen Druck mittels Stickstoff wird das flüssige Matrixmaterial in das Werkzeug gefördert, durch das das Fasermaterial mit konstanter Geschwindigkeit gezogen wird. Das Werkzeug kann durch sechs weitere Heizpatronen mit jeweils 400 W und integriertem Thermoelement in drei Zonen beheizt werden. Verglichen mit der zur Beheizung des Werkzeuges benötigten Leistung von ca. 240 W (siehe Kapitel 4.1.2) sind die verwendeten Heizpatronen großzügig dimensioniert.

Das Pultrusionswerkzeug selbst besteht aus zwei Hälften und wird aus dem Warmarbeitsstahl X37CrMoV5-1 hergestellt und zur Erhöhung der Härte auf ca. 50 HRC wärmebehandelt. Nach dem Härten wird die Kavität eingebracht. Die Kontaktflächen der beiden Werkzeughälften werden zur Erreichung einer Oberflächenrauheit von $R_a = 0,2 \mu\text{m}$ feingeschliffen, um eine möglichst gute Abdichtung des niedrigviskosen Matrixmaterials ohne zusätzliche Dichtungselemente zu erreichen. Die Kavität ist über die Länge in eine Rücklaufstrecke, eine zylindrische Imprägnierstrecke mit erweiterten Durchmesser und eine durch einen konischen Zulauf daran anschließende Polymerisierungsstrecke aufgeteilt (siehe Bild 5.6).

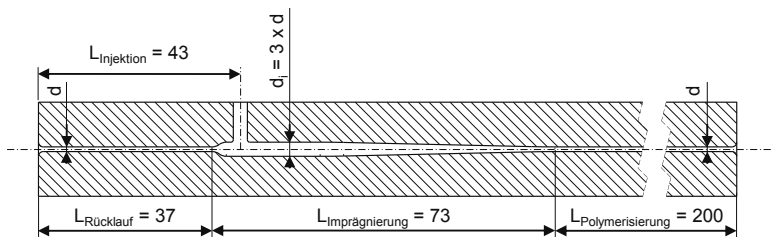


Bild 5.6: Schnittdarstellung des integralen Werkzeugs zur Imprägnierung sowie Formgebung des Verbundprofils

Cross-section of the Integrated Die for Impregnation and Forming of the Profile

Die Rücklaufstrecke dient zur Minimierung des Rückflusses des injizierten Matrixmaterials. Zu hoher Rückfluss erhöht die Kräfte auf den Faserstrang, den Porengehalt im fertigen Profil, hemmt die Imprägnierung und führt zu Verlust der bei einem Austritt aus dem Werkzeug unbrauchbaren reaktiven Mischung [LUIS03, S. 585-587]. Es existieren mehrere Konzepte für Werkzeuggeometrien, welche den Rückfluss begrenzen oder vermeiden, wie z. B. Querschnittsverringerungen oder Rückstromsperren in Form komplexer Kavitätsgeometrien. Bei einer gleichmäßigen Kavität ist die Länge der Rücklaufstrecke abhängig von den Prozessbedingungen, so dass sich die Massen-

ströme des in Zugrichtung geförderten Matrixmaterials und des zurückfließenden Materials nahezu ausgleichen können. Durch Superposition dieser Massenströme und der Zusammenhänge aus Darcys Gesetz haben LUISIER et al. die Länge dieser Rücklaufstrecke abhängig von der Abzugsgeschwindigkeit, dem Faservolumenanteil und dem Imprägnierdruck für die reaktive Verarbeitung von Laurinlactam formuliert [LUIS03, S. 589]. Für eine Abzugsgeschwindigkeit $v = 200 \text{ mm/min}$, einem Imprägnierdruck von $\Delta p = 0,6 \text{ bar}$ sowie einem Faservolumenanteil von $\phi = 60\%$ ergibt sich damit eine Länge der Rücklaufstrecke von 40 mm. CHO et. al definieren die Länge der Rücklaufstrecke als 10 % der Gesamtlänge des Werkzeuges [CHO96, S. 676]. Für die reaktive Mikropultrusion wird mit diesen Richtwerten die Rücklaufstrecke des Werkzeuges mit einer Gesamtlänge von $L_w = 310 \text{ mm}$ konstruktiv bedingt auf $L_{\text{Rücklauf}} = 37 \text{ mm}$ festgelegt. Der Durchmesser der Rücklaufstrecke entspricht dem Werkzeugdurchmesser d der Kavität in der Polymerisierungsstrecke.

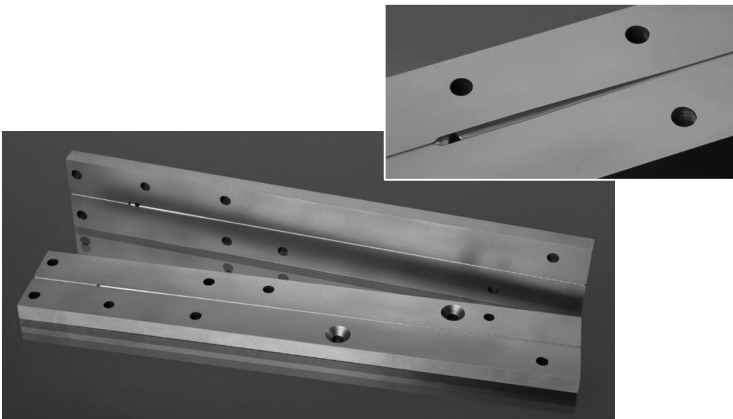


Bild 5.7: Werkzeugtechnik zur Pultrusion reaktiver Matrixmaterialien
Pultrusion Die for Processing of Reactive Matrix Materials

Zur Injektion des Matrixmaterials in das Werkzeug muss ein ausreichender Druck aufgebracht werden, um die Matrix während der Imprägnierung gleichmäßig im Faserbett zu verteilen, das Wachstum von Lufteinschlüssen zu verhindern und eine gute Verbindung beider Komponenten herzustellen [LARO89, S. 221-224]. Durch die geringe Viskosität schmelzflüssiger Monomere ist dieser Druck deutlich geringer als bei der Verarbeitung duroplastischer Materialien. Dennoch muss innerhalb des Werkzeuges ein Bereich vorgesehen werden, in dem die Fasern möglichst vollständig mit dem Matrixmaterial getränkt werden. Nach Erkenntnissen von Voruntersuchungen verschiedener Werkzeuggeometrien zur Imprägnierung von reaktiven thermoplastischen Monomeren sind bei der Verarbeitung solch dünnflüssiger Materialien zusätzliche Maßnahmen zur Erhöhung des effektiven Imprägnierdrucks wie z. B. siphonartige Konstruktionen oder Umlenkeinheiten nicht notwendig. Sie verbessern die Imprägnierung nicht und führen

lediglich zu einer Erhöhung der Abzugskraft und teilweise auch zu Faserschädigungen. Zur Sicherstellung einer vollständigen Imprägnierung wurde daher eine konisch zulaufende Imprägnierstrecke mit einem maximalen Durchmesser von $d_i = 3d$ im Werkzeug integriert, wie in Bild 5.6 und Bild 5.7 zu sehen. Bild 5.8 zeigt einen Kohlenstoffaserveroving nach erfolgreicher Imprägnierung und Polymerisierung mit Caprolactam in dem entwickelten Werkzeug (Abzugsrichtung von links nach rechts).



Bild 5.8: Aus dem Werkzeug nach der Inbetriebnahme entnommener imprägnierter Kohlenstoffaserveroving
Carbon Fiber Roving after Impregnation

Nicht polymerisierte und wieder erstarrte Monomeranteile sind dabei als weiße Anhäufungen an den Fasern zu erkennen. Es kann somit gezeigt werden, dass das Matrixmaterial vollständig in den aufgespreizten Roving eingedrungen ist.

5.3.3 Polymerisierung

Polymerization

Nach Imprägnierung der Fasern erfolgt die Polymerisierung des Monomers bei gleichzeitiger Konsolidierung des Profils. Die Kavität weist hier einen einfachen geraden Verlauf auf, eventuelle Schwindungseffekte des Kunststoffes müssen damit materialseitig ausgeglichen werden (siehe Kapitel 2.3.2). Die Länge dieser Strecke von $L_{\text{Polymerisierung}} = 200 \text{ mm}$ erlaubt mit Reaktionszeiten zwischen 1 und 3 min für Caprolactam bzw. Laurinlactam eine Produktionsgeschwindigkeit von bis zu 200 mm/min ohne zusätzliche geschwindigkeitssteigernde Maßnahmen.

Alle drei Zonen des Werkzeuges können unterschiedlich temperiert werden, so dass im Rücklauf- sowie Imprägnierbereich die Temperatur T_i unter Reaktionstemperatur T_r eingestellt werden kann und erst in der Polymerisierungsstrecke die Temperatur $T_r = T_p$ erreicht wird. Vor allem ist eine exakte Wärmeeinbringung zur Kontrollierung der Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisierungsreaktion notwendig. Daher wurde der exakte Temperaturverlauf in der Kavität des Werkzeuges in Voruntersuchungen vermessen. Dabei hat sich gezeigt, dass die Ist-Temperatur in der Werkzeugkavität stets eine bleibende Abweichung e_t von ca. 10 % gegenüber der Solltemperatur aufweist.

$$e_t = \left| \frac{T_{\text{ist}} - T_{\text{soll}}}{T_{\text{soll}}} \right| \approx 10 \% \quad (5.2)$$

Begründet ist dies durch die Entfernung der Heizpatronen zur Kavität des Werkzeuges. Diese Abweichung wurde daraufhin als Korrekturfaktor in die Regelung der Tempera-

tur integriert. Desweiteren zeigt der Verlauf der Temperatur eine verhältnismäßig geringe Zunahme zwischen den unterschiedlich beheizten Zonen, begründet durch die integrale Ausführung des Werkzeugs (siehe Bild 5.9). Der Temperaturbereich T_i sollte also so gewählt werden, dass die Schmelztemperatur des Monomers $T_{s,mon}$ am Werkzeugeingang nicht unterschritten wird, damit es dort nicht erstarrt und den Prozess durch zusätzliche Reibungskräfte beeinflusst.

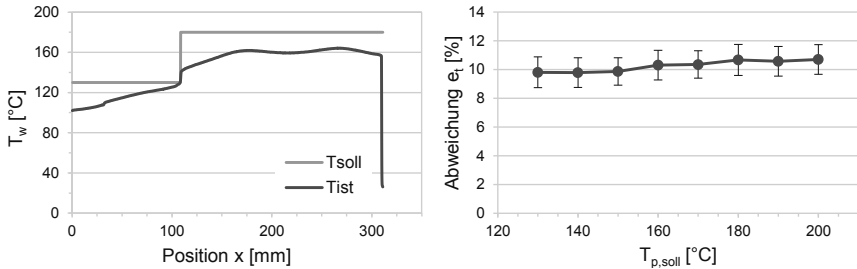


Bild 5.9: Verlauf der Temperatur im Werkzeug bei $T_{i,soll} = 130$ °C und $T_{p,soll} = 180$ °C sowie die Abweichung e_t vermessen über alle relevanten Prozesstemperaturen T_p
Temperature Profile in the Forming Die at $T_{i,soll} = 130$ °C and $T_{p,soll} = 180$ °C as well as the Deviation e_t for All Relevant Process Temperatures T_p

Zur optimalen Positionierung der Formgebungskavität im Gesamtprozess kann das Werkzeug und damit die gesamte Imprägnier- und Werkzeugeinheit über einen Positioniertisch in der Höhe verstellt werden (siehe Bild 5.10). Horizontal quer zur Abzugsrichtung müssen eventuelle Abweichungen einmalig beim Rüsten der Anlage mit dem Werkzeug berücksichtigt werden. Somit kann sichergestellt werden, dass das Werkzeug optimal im Prozessverlauf positioniert ist und zu hohe Querkräfte auf das Profil ausgeschlossen werden.

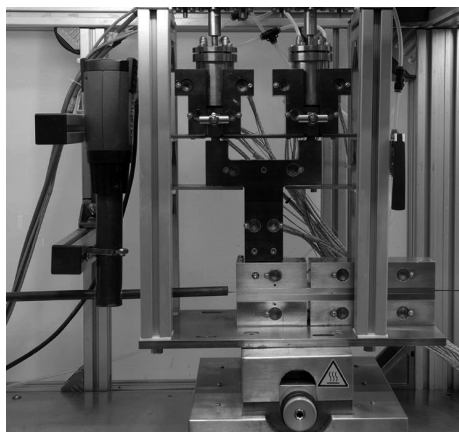


Bild 5.10: Imprägnier- und Werkzeugeinheit montiert auf der Positioniervorrichtung
Impregnation and Pultrusion Die Unit Assembled within the Pultrusion System

Um die Reibungskräfte zwischen der Werkzeugwand und dem Pultrusionsprofil messen zu können, ist die Werkzeugeinheit über Linearführungen in Abzugsrichtung frei gelagert und über eine Kraftmessdose des Typs U9C der Firma Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH, Darmstadt, mit einer Nennkraft von 2 kN mit dem Maschinengestell verbunden. Um Temperaturexpansionen auszugleichen, ist die Führungspaarung der Lagerung einmal als frei schwimmende und einmal als Querkraft aufnehmende Variante ausgeführt. Darüber hinaus ist das beheizte Werkzeug mittels PTFE-Isolierelementen von der Lagerung und der Kraftmesstechnik thermisch isoliert.

5.4 Nachheizung und Abzug

Post-heating and Pulling Unit

5.4.1 Nachheizereinheit

Post-heating Unit

Da die maximale Geschwindigkeit eines jeden reaktiven Pultrusionsprozesses durch die benötigte Reaktionszeit des Matrixmaterials beschränkt ist, kann diese nur durch Verlängerung der Polymerisationsstrecke erhöht werden. Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, kann die Länge des Werkzeuges bei der miniaturisierten Pultrusion jedoch nicht erhöht werden, ohne auch die Reibungskräfte zu erhöhen (siehe auch Formeln 4.11 bis 4.13). Daher wurde eine Nachheizereinheit entwickelt, die es ermöglicht, ohne Reibungskräfte die Umgebungsbedingungen zur Fortsetzung der Polymerisationsreaktion zu generieren. Hierzu wird ein Rohr der Länge $L_N = 650$ mm und einem Innendurchmesser von $d_N = 10$ mm am hinteren Ende des Pultrusionswerkzeuges befestigt und abgedichtet, das sowohl mit Stickstoff gespült als auch durch einen Heizschlauch der Firma Hillesheim GmbH, Waghäusel, über die komplette Länge auf $T_n = 200$ °C aufgeheizt werden kann (siehe Bild 5.11). Am Ende des Rohres wird ein Verschluss mit einem Innendurchmesser von $d_{N,V} = 3$ mm montiert, um auch bei minimalem Durchfluss des Inertgases eine sauerstoff- und feuchtigkeitsfreie Atmosphäre im Rohr herstellen zu können. Während des Prozesses ist daher ein stetiger Austritt von heißem Stickstoff sowie Monomerdämpfen aus dem Ende des Rohres zu beobachten.

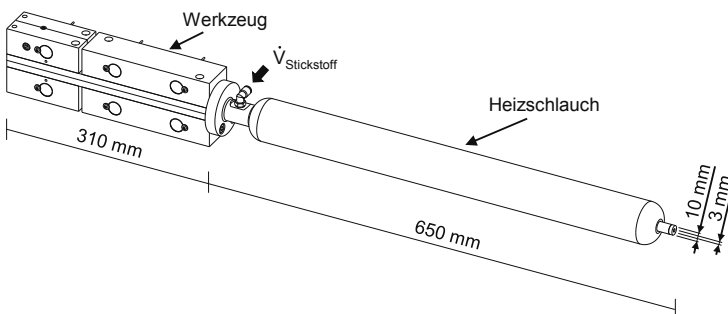


Bild 5.11: Skizze der Nachheizereinheit

Drawing of the Post-Heating Unit

5.4.2 Bandabzug

Pulling Unit

Um einen kontinuierlichen Prozess zu ermöglichen, wird das Faserverbundprofil von einer kontinuierlich fördernden Bandabzugseinheit durch alle Segmente der Anlage gezogen. Die Kraftübertragung auf das Profil wird durch zwei Förderbänder erzeugt, die durch Walzenpaare aneinandergedrückt werden. Der in dieser Anlage verwendete Bandabzug der Firma Ellinghaus Werkzeug- und Vorrichtungsbau GmbH & Co.KG, Leverkusen, weist eine Transportlänge von 600 mm auf, auf der insgesamt acht Rollenpaare zwei 50 mm breite Bänder mittels pneumatischem Druck mit einer maximalen Kraft von 140 N zusammenpressen können. Angetrieben werden die Bänder durch zwei Servomotoren mit einer maximalen Geschwindigkeit von 1900 mm/min. Experimentellen Untersuchungen zufolge ist die maximal vom Abzug erreichbare Abzugskraft, die neben dem Anpressdruck von dem Reibungskoeffizienten und der Profilgeometrie abhängt, ca. 1,5 kN. Bild 5.12 zeigt die Bandabzugseinheit der Mikropultrusionsanlage.

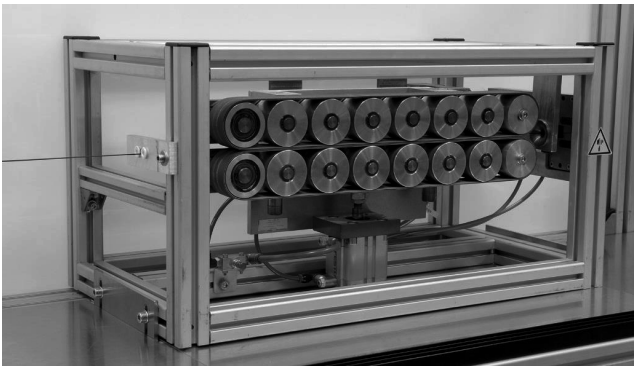


Bild 5.12: Bandabzugseinheit der Mikropultrusionsanlage

Pulling Unit of the Micro Pultrusion System

Die Abzugseinheit verfügt zusätzlich über eine pneumatisch angetriebene Schneideinheit, mit der im kontinuierlichen Prozess definierte Längen von Probekörpern automatisiert abgelängt werden können.

5.5 Steuerung

Control System

Die Maschinensteuerung wurde mit Hard- und Softwarekomponenten der Firma Beckhoff Automation GmbH & Co. KG, Verl, realisiert. Die Bedienung erfolgt über ein Touchpanel, das an der Maschine angebracht ist. Über diese Steuerung können sämtliche Prozess- und Einstellparameter festgelegt werden, die in der Bedienoberfläche

in zwei Reiter mit allgemeinen Parametern und Einstellungen spezifisch für die Imprägniereinheit aufgeteilt sind. Allgemeine Parameter sind vor allem Abzugsgeschwindigkeit, Anpressdruck von Bandabzug und Rovingeinheiten, die Länge der Profile bei automatischem Ablängen sowie sämtliche Temperaturen der Werkzeugeinheit und der Vorheizeinheit. Spezielle Parameter für die Imprägnier- und Polymerisierungseinheit sind u.a. der Imprägnierdruck und die Drehzahl der Röhreinheiten.

Zur Auswertung des Prozesses kann der Verlauf der Temperaturen sowie der Abzugskräfte aufgezeichnet werden, darüber hinaus erlaubt die Messung des Stickstoffdurchflusses der Imprägniereinheit eine Kontrolle über die Dichtigkeit des Systems (siehe Bild 5.13).

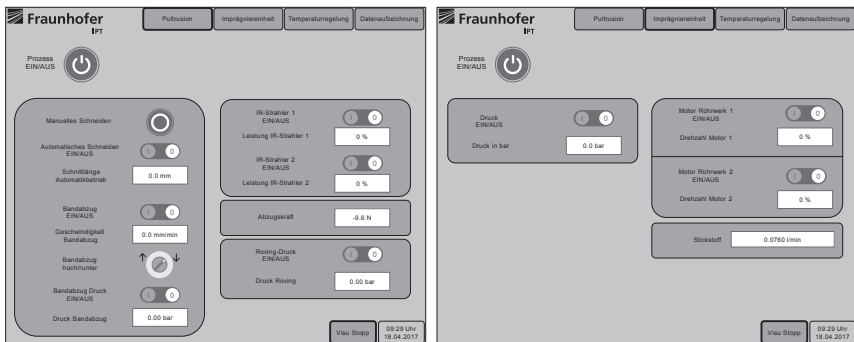


Bild 5.13: Benutzeroberfläche der Mikropultrusionsanlage. links: allgemeine Einstellungen, rechts: Spezielle Einstellungen für die Imprägnierung

User Interface of the Micro Pultrusion System. Left: Main Settings, Right: Advanced Settings for Impregnation

5.6 Fazit der Anlagentechnik

Conclusion of the System Technology

Nach dem derzeitigen Stand der Technik steht keine Anlagentechnik zur Verfügung, die die Herstellung von miniaturisierten Endlosprofilen aus thermoplastischen Faser-verbundkunststoffen erlaubt. Während die miniaturisierte Verarbeitung von duroplastischen Werkstoffen bereits in der Entwicklung entsprechender Systemtechnik gemündet hat, sind vor allem bezüglich der benötigten Anlagentechnik zur Verarbeitung reaktiver Matrixmaterialien, zur Imprägnierung der Fasern sowie für die Formgebung kleinster Dimensionen noch keine systemtechnischen Entwicklungen dokumentiert worden. Mit der in diesem Kapitel vorgestellten Anlagentechnik wird dies erstmalig möglich. Das Gesamtkonzept sowie die einzelnen Anlagenmodule sind in diesem Kapitel ausführlich dargestellt und erläutert worden.

6 Prozessentwicklung

Process Development

In diesem Kapitel werden die mit Hilfe der entwickelten und aufgebauten Anlagentechnik durchgeführten Arbeiten zur Prozessentwicklung beschrieben. Die Herausforderung liegt dabei in der Identifikation und Quantifizierung der den Prozess bestimmenden Einflussgrößen, der Realisierung eines kontinuierlichen Prozesses mit einer anwendungstauglichen Produktionsgeschwindigkeit und der Herstellung unterschiedlicher Querschnittsgeometrien aus verschiedenen Faser-Matrix Kombinationen. In Voruntersuchungen erfolgt die Auswahl spezifischer Materialien und die Definition eines Prozessfensters. Anschließend erfolgt die Untersuchung der Prozessparameter mittels einer mehrstufigen, vollfaktoriellen Versuchsplanung. Die Bauteileigenschaften der Profile werden durch optische Untersuchungen, mechanische Tests und thermogravimetrische Analyse untersucht.

6.1 Definition der Demonstratorprofile

Definition of Demonstrator Profiles

6.1.1 Abmessungen

Dimensions

Die Prozessentwicklung des reaktiven Mikropultrusionsverfahrens wird anhand der Herstellung von Demonstratorprofilen untersucht, die als Ausgangsmaterialien vor allem für den Einsatz in medizinischen Anwendungen genutzt werden können (siehe Kapitel 2.4). Auf Basis dieser Profile wird der Prozess qualifiziert und die Eigenschaften sowie die Weiterverarbeitungsmöglichkeiten der Bauteile untersucht. Um in medizintechnischen Produkten wie Führungsdrähten, Punktionsnadeln oder als Grundkörper für Federelemente Anwendung zu finden, werden im Rahmen dieser Arbeit Rundprofile mit einem Durchmesser von $d = 1 \text{ mm}$ hergestellt. Zusätzlich wird die Herstellung von Profilen mit einem rechteckigen Querschnitt von $6 \times 0,13 \text{ mm}^2$ untersucht, die als Halbzuge für automatisierte Ablageprozesse (sog. UD-Tapes) verwendet werden können. Beide Profilgeometrien weisen eine Querschnittsfläche von $A = 0,78 \text{ mm}^2$ auf. Im Vergleich zu den Dimensionen von nach dem Stand der Technik mittels reaktiver Pultrusion hergestellter Profile weisen die in dieser Arbeit untersuchten Profile lediglich ca. 1/100 der bisher herstellbaren Querschnittsfläche auf ($A = 70 \text{ mm}^2$ [CHO96, S. 676; NING91, S. 633], $A = 193 \text{ mm}^2$ [EPPL14, S. 456], $A = 62,5 \text{ mm}^2$ [LUIS03, S. 586], $A = 50 \text{ mm}^2$ [BALO12, S. 67]). Eine solche Größenordnung wurde bisher für die thermoplastische Pultrusion noch nicht untersucht. Verwendet wurden Kohlenstoffaservovings mit einer linearen Dichte von $T_t = 800 \text{ tex}$ bzw. Glasfaservovings mit einer linearen Dichte von $T_t = 1200 \text{ tex}$ (siehe Tabelle 6.1). Durch eine idealisierte Auslegung mit der Abschätzung der Gesamtrovingsfläche aus der Summe der Flächeninhalte ideal runder Filamente nach Formel 6.1 ergibt sich ein theoretischer

Faservolumenanteil der Demonstratorprofile von $\varphi_{gf,theo} = 58,1\%$ bzw. $\varphi_{cf,theo} = 58,8\%$.

$$\varphi_{theo} = \frac{V_{Roving}}{V_{Profil}} \Leftrightarrow \varphi_{theo} = \frac{4 T t}{\rho_{Faser} \pi d^2}$$

(6.1)

mit $V_{Roving} = \frac{L \cdot T t}{\rho_{Faser}}$ und $V_{Profil} = L \cdot \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2$

Zur Untersuchung höherer Faservolumenanteile wird bei gleichem Fasermaterial zusätzlich die Herstellung von Rundprofilen mit einem Durchmesser von $d = 0,9\text{ mm}$ untersucht, was nach Formel 6.1 einem Faservolumenanteil von $\varphi_{gf,theo} = 71,7\%$ bzw. $\varphi_{cf,theo} = 72,6\%$ entspricht.

6.1.2 Materialien
Materials

Um den Einfluss verschiedener Faser- und Matrixmaterialien beurteilen zu können, werden die Profile aus verschiedenen Faser-Matrix-Kombinationen hergestellt. Die verwendeten Faserrovings sowie Matrixmaterialien und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 6.1 und Tabelle 6.2 dargestellt.

Tabelle 6.1: Für die Prozessentwicklung des reaktiven Pultrusionsprozess untersuchte Fasermaterialien
Properties of Fiber Materials Investigated for the Reactive Pultrusion Process

Faser-bezeichnung	Präparation	Garn-feinheit Tt [tex]	Dichte ρ_f [g/cm ³]	Filament-durch-messer d_f [μm]	Zug-modul E [GPa]	Zug-festigkeit σ_t [MPa]
Toho Tenax Tenax®-E HTS45 P12 12K	Thermoplast-kompatibel ¹	800 ¹	1,77 ¹	7,0 ¹	240 ¹	4.500 ¹
Toho Tenax Tenax® 5001T 12K	keine	800 ¹	1,77 ¹	7,0 ¹	240 ¹	4.500 ¹
Johns Manville StarRov® 886 RXN (E-Glas)	Reaktive Schlichte für Polyamide ²	1200 ²	2,63 ³	16 ²	73 ³	3.400 ³

Quellen: ¹ [TOHO16] , ² [JOHN16], ³ [SWIS17, S. 6]

Die in Tabelle 6.1 beschriebenen Fasermaterialien wurden aufgrund ihrer Kompatibilität mit thermoplastischen Matrixmaterialien ausgewählt. Neben dem Fasermaterial selbst bestimmt vor allem die Schlichte der Fasern die Kompatibilität mit dem Matrix-

material. Die genaue Zusammensetzung des Präparationsauftrages der Fasern unterliegt der Geheimhaltung des Herstellers und ist nicht genau bekannt. Um den Einfluss der Schlichte auf den Prozess und auf die Bauteileigenschaften zu untersuchen, werden zusätzlich ungeschlichtete Rovings verwendet.

Als Matrixmaterialien wurde ein elastomermodifiziertes Caprolactam-System der Firma Brüggemann Chemicals, Heilbronn, für die Herstellung von Profilen aus PA6, sowie ein Laurinlactam-System der Firma PACAST AG, Sargans, Schweiz, für die Herstellung von Profilen aus PA12 ausgewählt. In Tabelle 6.2 sind die genauen Bezeichnungen der Monomersysteme, sowie deren Schmelztemperaturen und vom Hersteller vorgeschlagene Mischungsverhältnisse für Katalysator und Aktivator aufgelistet.

Tabelle 6.2: Für die Prozessentwicklung des reaktiven Pultrusionsprozesses untersuchte Matrixmaterialien und deren Verarbeitungstemperaturen
Properties of Matrix Materials Investigated for the Reactive Pultrusion Process

	Polymerisation zu Polyamid 6	Polymerisation zu Polyamid 12
Hersteller	Brüggemann Chemicals, Heilbronn	PACAST AG, Sargans, Schweiz
Monomer	AP-Nylon® Caprolactam	PC-Laurinlactam
Katalysator	Brüggolen C10	PC-Katalysator NaCL
empfohlener Anteil Katalysator w_k [gew.-%]	1,0 – 3,0 ²	0,7 – 1,0 ⁶
Aktivator	Brüggolen C20P	PC-Co-Katalysator S
empfohlener Anteil Aktivator w_a [gew.-%]	0,2 – 2,5 ³	0,3 – 0,7 ⁶
Dichte Monomer ρ_{mon} [g/cm ³]	1,02 ⁹	0,973 ¹⁰
Dichte Polymer ρ_{pol} [g/cm ³]	1,15 ⁸	1,02 ⁴
Schmelztemperatur Monomer $T_{s,\text{mon}}$ [°C]	69 ¹	150 ⁷
Schmelztemperatur Polymer $T_{s,\text{pol}}$ [°C]	220 ⁴	170 ⁴
Verarbeitungs- temperatur T_p [°C]	130 – 170 ⁵	160 – 200 ⁶

Quellen: ¹ [BRÜG13a], ² [BRÜG13c], ³ [BRÜG13b], ⁴ [EYER12, S. 28], ⁵ [RIJS07b, S. 22], ⁶ [BRUH15], ⁷ [PACA12], ⁸ [RIJS06, S. 878], ⁹ [GEST17a], ¹⁰ [GEST17b]

6.2 Voruntersuchungen

Preliminary Investigation

Zur Untersuchung der grundsätzlichen Funktionstüchtigkeit des entwickelten Prozesses unter Verwendung der ausgewählten Matrixmaterialien sowie zur Inbetriebnahme der Anlagentechnik wurden zunächst Voruntersuchungen durchgeführt.

6.2.1 Materialvorbereitung

Material Preparation

Um den Kontakt mit feuchter Luft möglichst zu minimieren (siehe Kapitel 4.2.1), werden vor der Versuchsdurchführung jeweils 100 ml Caprolactam, Katalysator und Aktivator aus der stickstoffgefüllten Herstellerverpackung entnommen, in Laborglasflaschen gefüllt und diese dann fest verschlossen in einem Exsikkator gelagert. Nach jeder Probenentnahme aus der Herstellerverpackung oder den Glasflaschen werden diese erneut mit Stickstoff befüllt, um eventuell eingedrungene feuchte Luft wieder zu verdrängen. Auch wenn eine derartige Hygroskopie bei Laurinlactam nicht gegeben ist, wird hierbei genauso verfahren.

Zur Abwaage der einzelnen Anteile der Materialien dient eine Präzisionswaage der Firma KERN & Sohn GmbH, Balingen, mit einer Ablesbarkeit von 0,001 g / 0,01 % und einer Reproduzierbarkeit von 0,02 %.

6.2.2 Gussversuche

Casting Trials

Zur Untersuchung der grundsätzlichen Funktion der Imprägnier- und Polymerisationseinheit wurden zunächst statische Versuche mit einer beheizbaren Gussform durchgeführt, die anstelle des Pultrusionswerkzeuges in der Imprägniervorrichtung montiert wurde. Die Abmaße der Innenkontur der Form betragen $100 \times 2 \times 15 \text{ mm}^3$. Um Störeinflüsse durch das Fasermaterial auszuschließen, wurde dabei zunächst die Herstellung unverstärkter Probekörper untersucht. Mittels eines Thermoelementes in der Form selbst wurde der Temperaturverlauf während des Gussprozesses aufgezeichnet.

Verarbeitung von Caprolactam

Zur Untersuchung des Caprolactam-Systems wurden gemäß Herstellerangaben (siehe Tabelle 6.2) Gewichtsanteile des Katalysators von $w_k = 1,0 - 3,0 \text{ gew.-%}$ und Aktivators von $w_a = 0,5 - 2,5 \text{ gew.-%}$ verwendet. Die statische Verarbeitungstemperatur wurde zwischen $T_{p,stat} = 130 \text{ °C} - 160 \text{ °C}$ untersucht. Die Bereiche zur Aufbereitung des Materials wurden auf $T_a = 90 \text{ °C} - 130 \text{ °C}$ temperiert (Zur Identifikation der Temperaturbereiche siehe Bild 6.1). Eine Polymerisierungsreaktion konnte bei einer Schmelztemperatur von $T_a = 130 \text{ °C}$, einer Formtemperatur von $T_{p,stat} = 160 \text{ °C}$ und Katalysator / Aktivator-Anteilen von $w_k = 3,0 \text{ gew.-%}$ und $w_a = 2,5 \text{ gew.-%}$ beobachtet

werden. Bei niedrigeren Formtemperaturen bzw. geringeren Anteilen von Katalysator und Aktivator konnte keine Reaktion beobachtet werden.

In Bild 6.1 ist der Versuchsaufbau sowie der zeitliche Verlauf der Temperatur des Gussteils eines Versuchs zu erkennen. Nach der Injektion der reaktiven Mischung ist ein Temperaturanstieg um ca. 7 °C zu erkennen, bedingt durch die Exothermie der Polyreaktion. Nach ca. 12 min wird der Versuch durch Abschalten der Heizpatronen beendet, was im Diagramm als Abfall der Werkzeugtemperatur zu erkennen ist. Durch eine Schnellanalyse des resultierenden Bauteils (siehe Bild 6.1) mittels einer Härtemessung konnte eine erfolgreiche Polyreaktion nachgewiesen werden.

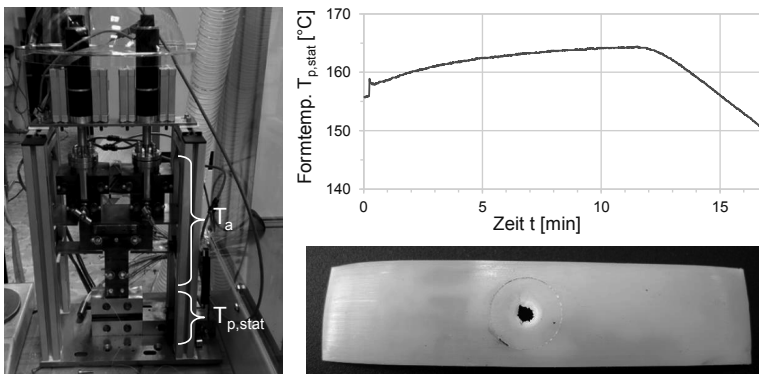


Bild 6.1: Versuchsaufbau, Temperaturverlauf und Ergebnis eines Gussversuches mit Caprolactam ($T_{p,stat} = 160$ °C)

Trial Setup, Temperature Profile and Result of a Casting Trial with Caprolactam

Die Versuche zeigen, dass die Verarbeitung des Caprolactam-Systems mit der entwickelten Einheit im statischen Betrieb möglich ist, die Polymerisationsreaktion jedoch langsamer voranschreitet, als es für einen kontinuierlichen Prozess sinnvoll wäre. Die aus Literaturwerten und Herstellerangaben entnommenen Werte für die Prozesstemperatur $T_{p,stat} = 160$ °C sowie möglicherweise auch die Zusammensetzung des Matrixmaterials müssen daher für einen kontinuierlichen Pultrusionsprozess erhöht werden. Die exotherme Reaktion ist bei dem untersuchten Volumen als Temperaturanstieg zu erkennen, jedoch gemäß der Annahme aus Kapitel 4.1.2 verhältnismäßig gering. Da das im Pultrusionsprozess zu verarbeitende Volumen des Matrixmaterials weiter verringert wird, ist dort keine signifikante Temperaturänderung durch die exotherme Reaktion zu erwarten.

Verarbeitung von Laurinlactam

Voruntersuchungen mit dem Laurinlactam-System zeigen, dass zum Aufschmelzen des Materials eine Mindesttemperatur von $T_a = 170$ °C erforderlich ist. Eine erfolgreiche Polymerisationsreaktion konnte bei einer Formtemperatur von mindestens $T_{p,stat} = 190$ °C und einem Katalysator / Aktivator-Anteil von $w_k = 1,0$ gew.-% und $w_a = 0,7$ gew.-% beobachtet werden. Problematisch stellt sich dabei heraus, dass zum

einen die Schmelztemperatur von Laurinlactam sehr hoch ist und zusätzlich die Mindesttemperatur der Form für den Start der Reaktion nur 20 °C höher liegt. Aus diesem Grund und in Verbindung mit den geringen Materialflüssen kann das Matrixmaterial auch schon direkt nach dem Zusammenführen der beiden Komponenten in der Mischstrecke der Imprägniereinheit reagieren. Der exakte Startpunkt der Polymerisationsreaktion lässt sich dadurch im Gegensatz zu Caprolactam weniger gut kontrollieren. Darüber hinaus kann Laurinlactam auch bereits alleine mit dem Co-Katalysator polymerisieren (Autopolymerisation) [BRUH15]. Die Folge sind häufig verstopfte Flusswege des Systems durch zu frühe Reaktionen. Als erstes Fazit dieser Untersuchung erscheint die Ermöglichung eines stabilen miniaturisierten Pultrusionsprozesses mit Laurinlactam daher schwierig.

6.3 Prozessgrenzen im kontinuierlichen Pultrusionsprozess

Process Boundaries for Continuous Processing

Die Inbetriebnahme eines kontinuierlichen Pultrusionsprozesses erfolgte zunächst mit der Materialkombination Caprolactam / Glasfasern. Aus der theoretischen Betrachtung sowie den statischen Polymerisationsversuchen konnten folgende Parameter als relevant für den Pultrusionsprozess identifiziert werden:

- Umgebungsbedingungen des Matrixmaterials (Sauerstoffgehalt, Luftfeuchtigkeit, Feuchtigkeit des Matrixmaterials)
- Feuchtigkeit f_r / Temperatur der Fasern T_0 bei Eintritt ins Werkzeug bzw. Faservorbereitung
- Imprägnierdruck Δp
- Abzugsgeschwindigkeit v
- Mischungsverhältnis des reaktiven Matrixmaterials $w_c / w_k / w_a$
- Temperatur zum Aufschmelzen des Monomers T_a
- Temperatur zur Imprägnierung der Fasern T_i
- Temperatur zur Polymerisation des Matrixmaterials T_p

Durch die Durchführung von ersten Pultrusionsversuchen konnten einige Prozessparameter identifiziert werden, die nur geringe Wechselwirkungen mit anderen Parametern aufweisen (sekundäre Einflussfaktoren): die Umgebungsbedingungen des Matrixmaterials, die Feuchtigkeit bzw. die Temperatur der Fasern vor Eintritt ins Werkzeug, der Imprägnierdruck sowie die Aufschmelztemperatur.

So wurden die Umgebungsbedingungen für das Matrixmaterial durch das in Kapitel 6.2.1 beschriebene Vorgehen stets konstant gehalten. Die beheizbaren Behälter der Imprägniereinheit zum Aufschmelzen des Matrixmaterials wurden nach dem Befüllen bei jedem Versuch für ca. 60 s mit reinem Stickstoff gespült, um verbliebenen Sauerstoff bzw. feuchte Luft zu entfernen. Für eine ausreichende Trocknung der Fasern in

der Vorheizereinheit wurde eine Temperatur von $T_t = 130\text{ °C}$ des Heißluftgebläses festgelegt (siehe Kapitel 5.2). Für die Vorheizung der Fasern wurde eine Temperatur von $T_v = 200\text{ °C}$ definiert, um auch bei der maximalen Werkzeugtemperatur von 200 °C sowohl Wärmeabfuhr durch die Fasern als auch Kondensationseffekte des Matrixmaterials an den Fasern zu vermeiden. Die Ermittlung eines geeigneten Imprägnierdrucks erfolgte durch die Betrachtung des Rovings am Werkzeugeinlauf während des Prozesses. Es wird angenommen, dass der Imprägnierdruck ausreichend hoch ist, wenn ein Rückfluss des Matrixmaterials am Werkzeugeinlauf gegen die Abzugsrichtung zu beobachten ist.

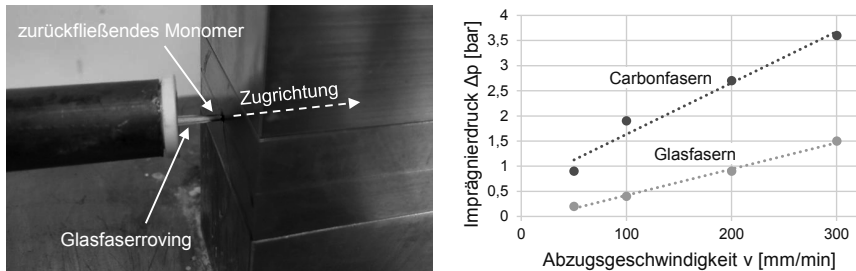


Bild 6.2: Bei $\Delta p = 0,4$ bar und $v = 100$ mm/min beobachteter Rückfluss des Matrixmaterials (links) sowie Abhängigkeit des für den Rückfluss benötigten Imprägnierdrucks von der Abzugsgeschwindigkeit und des verwendeten Fasermaterials (rechts)
Backflow of Matrix Material at $\Delta p = 0,4$ bar and $v = 100$ mm/min (left) and Dependency of the Impregnation Pressure Required for Backflow from Pulling Speed and Type of Fiber Material

In Vorversuchen wurden dazu verschiedene Drücke bei Abzugsgeschwindigkeiten von $v = 50 - 300$ mm/min untersucht. Für geringste Geschwindigkeiten von $v = 50$ mm/min reicht bereits ein Imprägnierdruck von $\Delta p = 0,2$ bar aus, um eine Tränkung der Fasern am Einlauf zu erreichen. Mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit muss dieser Druck entsprechend erhöht werden (siehe Bild 6.2, rechts). Grundsätzlich werden bei der Imprägnierung des Kohlenstofffaserrovings höhere Drücke als bei Verwendung des Glasfaserrovings benötigt, trotz der nahezu identischen Querschnittsfläche. Der Grund dafür ist die verringerte Permeabilität K (siehe Formeln 2.4 und 2.6) durch den kleineren Faserdurchmesser d_f und die damit höhere Gesamtoberfläche der Fasern im Werkzeug. Die im System erforderliche Temperatur zum vollständigen Aufschmelzen des Monomers wurde für Caprolactam auf $T_a = 90\text{ °C}$ und für Laurinlactam auf $T_a = 170\text{ °C}$ experimentell ermittelt (siehe Kapitel 6.2.2). Für die Imprägniertemperatur T_i wurde festgelegt:

$$T_i = T_a \quad (6.2)$$

Die den Prozess maßgeblich und sich gegenseitig beeinflussenden Parameter (primäre Einflussfaktoren) sind:

- Abzugsgeschwindigkeit v
- Mischungsverhältnis des reaktiven Matrixmaterials $w_c / w_k / w_a$
- Temperatur zur Polymerisation des Matrixmaterials T_p

Betrachtet man nun die Reaktionszeiten, so ist die für die Reaktion zur Verfügung stehende Zeit t_v reziprok zur Abzugsgeschwindigkeit v . Die Reaktionszeit t_r dagegen verhält sich reziprok zur Temperatur T_p sowie zum Anteil des Katalysators w_k und des Aktivators w_a . Für einen optimalen Pultrusionsprozess mit vollständig erfolgter Reaktion sowie minimaler Abzugskraft gilt theoretisch bei ausschließlicher Betrachtung der primären Einflussfaktoren:

$$t_v = t_r \quad (6.3)$$

$$\text{mit } t_v = f(v) \quad (6.4)$$

$$\text{und } t_r = f(T_p, w_k, w_a) \quad (6.5)$$

Da dieses Verhältnis aufgrund der Unkenntnis der genauen Beziehung zwischen t_r und T_p sowie dem Mischungsverhältnis $w_c / w_k / w_a$ nicht exakt einzustellen ist, ist ein Verhältnis von $t_v > t_r$ zu bevorzugen, um eine möglichst vollständige Reaktion zu erzielen. Um hierzu t_r abschätzen zu können, sind experimentelle Untersuchungen des Prozesses notwendig, die im Folgenden beschrieben werden.

6.3.1 Verarbeitung von Caprolactam

Processing of Caprolactam

Zur Ermittlung der Prozessgrenzen der vorab definierten primären Einflussfaktoren werden die sekundären Einflussfaktoren wie folgt festgelegt:

Tabelle 6.3: Parametrierung der sekundären Einflussfaktoren zur Untersuchung der Verarbeitung von Caprolactam

Setting of Secondary Parameters for Processing of Caprolactam

Temperatur konvektive Trocknung	$T_t = 130 \text{ } ^\circ\text{C}$
Vorheiztemperatur IR-Strahler	$T_v = 200 \text{ } ^\circ\text{C}$
Imprägnierdruck	$\Delta p = 0,4 \text{ bar}$
Aufschmelztemperatur	$T_a = T_i = 90 \text{ } ^\circ\text{C}$

Zur Ermittlung der äußeren Prozessgrenzen von Temperatur, Abzugsgeschwindigkeit sowie Mischungsverhältnis des Matrixmaterials wird ein stets gleichbleibendes Verhältnis von Katalysator und Aktivator verwendet, um die Bewertung des Einflusses der Monomierzusammensetzung auf den Prozess zu vereinfachen. In Vorversuchen wurde folgendes Verhältnis ermittelt:

$$w_k = 1,2 \cdot w_a \quad (6.6)$$

Im Folgenden wird demnach der Einfachheit halber nur auf den Katalysatoranteil der reaktiven Mischung verwiesen.

Für eine erste qualitative Bewertung der Polymerisierungsreaktion kann eine äußerst einfache, aber dennoch effektive Methodik angewendet werden. Die Profile werden dabei in einer händischen Biegeüberprüfung untersucht und das Bruchverhalten bewertet. Dabei ist die Tatsache ausschlaggebend, dass sich die Anzahl und die Länge der reagierten Moleküle direkt in Bruchfestigkeit und -steifigkeit bemerkbar machen. So bildet unreaktiertes Monomer bei Raumtemperatur wieder Kristallstrukturen, die jedoch keinerlei Festigkeit aufweisen und unter Belastung spröde zerfallen. Die Krafteinleitung in die Fasern ist somit nicht gewährleistet und das Bruchverhalten des Profils ähnelt dem des Rovings selbst. Vollständig zu langen Polymerketten reagierte Moleküle weisen eine vielfach höhere Festigkeit vor allem im Verbund mit Verstärkungsfasern auf, es ist daher eine glatte Bruchkante zu erkennen. Für eine erste qualitative Bewertung wurde eine Skala von 0 (keinerlei Festigkeit, kein Bruch) bis 4 (höchste Festigkeit, glatter Bruch) festgelegt (siehe Bild 6.3).

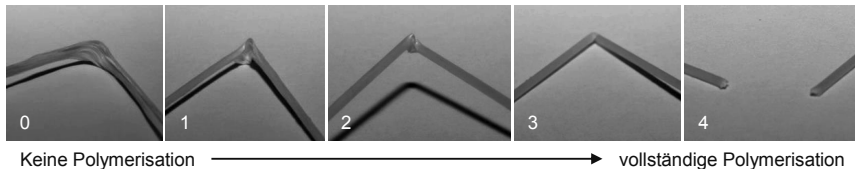


Bild 6.3: Bruchbilder von Proben aus PA6/GF mit unterschiedlich weit fortgeschrittener Polymerisation

Failure of PA6/GF Specimen at Different Degree of Polymerization

Mit einem Katalysatoranteil von $w_k = 3$ gew.-% konnte im gesamten untersuchten Prozessbereich von $v = 20 - 300$ mm/min und $T_p = 160 - 180$ °C nahezu keine Polymerisationsreaktion beobachtet werden. Eine sukzessive Erhöhung des Katalysatoranteils auf $w_k = 4,5$ gew.-% führte zu qualitativ besseren Ergebnissen, jedoch nur bei hohen Temperaturen und extrem langsamen Abzugsgeschwindigkeiten. Eine weitere Steigerung auf $w_k = 6$ gew.-% dagegen führte zu qualitativ sehr guten Ergebnissen, die jedoch kaum noch Potential zur Differenzierung der Prozessparameter zulassen.

Tabelle 6.4 fasst die Ergebnisse zusammen. Hierbei gilt es zu beachten, dass Versuche mit erwartbar negativen Ergebnissen nicht mehr durchgeführt wurden, etwa höhere Geschwindigkeiten einer Versuchsreihe bei geringer Einschätzung der Reaktionsfähigkeit des Gemisches.

Tabelle 6.4: Qualitative Bewertung von ersten Pultrusionsversuchen mit Caprolactam
Qualitative Analysis of Early Pultrusion Trials with Caprolactam

		v [mm/min]				
w _k [gew.-%]	T _p [°C]	20	50	100	200	300
3	160	-	-	-	-	-
	180	0	0	-	-	-
	200	2	1	0	0	-
4,5	160	-	-	-	-	-
	180	2	2	0	-	-
	200	3	2	1	0	-
6	160	-	4	3	3	3
	180	-	4	4	4	3
	200	4	4	4	4	3

Die Prozessgrenzen für die Verarbeitung von Caprolactam sind aus den Voruntersuchungen gut zu erkennen. Es ist eine Mindesttemperatur von $T_p = 160$ °C erforderlich, damit die Polymerisationsreaktion im untersuchten Prozessfenster vollständig ablaufen kann, was allerdings nur bei sehr niedrigen Geschwindigkeitsbereichen möglich ist. Eine Erhöhung der Temperatur auf bis zu $T_p = 200$ °C beschleunigt die Reaktion spürbar. Eine kritische Menge des Katalysatoranteils liegt demnach zwischen $w_k = 4,5$ gew.-% und $w_k = 6$ gew.-%, was im Folgenden noch genauer untersucht werden muss. Der obere Grenzwert der Abzugsgeschwindigkeit wird bei $v = 300$ mm/min identifiziert, der untere Grenzwert aus ökonomischen Gesichtspunkten auf $v = 50$ mm/min festgelegt. Versuche mit $v = 20$ mm/min wurden daher nicht mehr für alle Parametersätze durchgeführt.

Diese erste, qualitative Evaluierung des Prozessfensters für die Verarbeitung von Caprolactam weist bereits auf die Gültigkeit der zuvor formulierten These hin, dass sich die Einflussgrößen der kontinuierlichen Herstellung von thermoplastischen Faserverbundprofilen im makroskopischen Maßstab nur bedingt auf das Mikropultrusionsverfahren übertragen lassen (siehe Kapitel 3). Desweiteren wird die Annahme untermauert, dass im Mikro-Pultrusionsprozess höhere Prozesstemperaturen im Vergleich zu makroskopischen Prozessen notwendig sind (siehe Kapitel 4.1.2 bzw. Bild 4.6). Grundsätzlich können die hohe Dosierung sowie die hohe Prozesstemperatur über die deutlich reduzierte Eigenwärme der Reaktion durch die Miniaturisierung erklärt werden. Fehlende Reaktionswärme führt zu einer langsameren Reaktion, die durch eine hohe Dosierung von Katalysator und Aktivator sowie höhere Prozesstemperaturen wieder beschleunigt werden kann.

6.3.2 Verarbeitung von Laurinlactam

Processing of Laurolactam

Um die Machbarkeit eines kontinuierlichen Prozesses auch unter der Verwendung des Laurinlactam-Systems zu evaluieren, wurde eine weitere Reihe von Pultrusionsversuchen durchgeführt. Die sekundären Einflussfaktoren wurden bis auf die Aufschmelztemperatur mit $T_a = 170\text{ °C}$ identisch zu den Versuchen mit Caprolactam festgelegt. Gemäß den Erkenntnissen aus den statischen Gussversuchen wurden dabei möglichst geringe Katalysator-Konzentrationen verwendet, um eine möglichst langsame Reaktion im Niedrigtemperaturbereich zu ermöglichen. Das Verhältnis von Katalysator zu Aktivator wurde in Vorversuchen untersucht und wie folgt festgelegt:

$$w_k = 2,2 \cdot w_a$$

(6.7)

Auch hier wird im Folgenden nur auf den Katalysatoranteil der reaktiven Mischung verwiesen. Die Beurteilung der Vollständigkeit der Polymerisationsreaktion erfolgte mit der zuvor beschriebenen qualitativen Analysemethode.

Tabelle 6.5: Qualitative Bewertung von ersten Pultrusionsversuchen mit Laurinlactam
Qualitative Analysis of Early Pultrusion Trials with Caprolactam

		v [mm/min]			
w _k [gew.-%]	T _p [°C]	50	100	200	300
0,4	180	0	0	0	0
	200	0	0	0	0
0,7	180	-	-	0	0
	200	-	-	4*	0
1,0	180	-	-	4*	0
	200	-	-	-	4*

* sofortiger Abriss des Rovings direkt nach Prozessesstart

Es ist zu erkennen, dass kein stabiler Prozess hergestellt werden konnte. Da möglichst geringe Katalysatorkonzentrationen gewählt werden mussten, um ein frühzeitiges Ausreagieren und damit ein Verstopfen der Rohrleitungen zu verhindern, konnte in den meisten Fällen keine Polymerisation beobachtet werden. Bei Erhöhung der Polymerisationstemperatur T_p dagegen führte eine zu schnelle Reaktion im Werkzeug sofort zum Prozessabbruch. Die Gründe dafür liegen vor allem in den geringen Volumina des Matrixmaterials und die kleinen Dimensionen der Flusswege des Systems in Verbindung mit den sehr nah beieinanderliegenden Parameterfenstern für Matrixvorbereitung und Polymerisation. Dies und zusätzlich wirkende Autopolymerisationseffekte von Laurinlactam verstärken die Problematik verstopfter Rohrleitungen. In Bild 6.4 sind die untersuchten Temperaturbereiche zur Verarbeitung von Laurinlactam und Caprolactam im miniaturisierten Prozess gegenübergestellt.

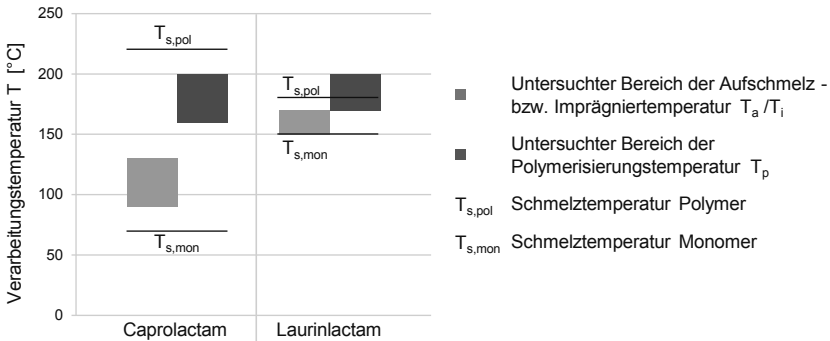


Bild 6.4: Verarbeitungstemperaturen der untersuchten Caprolactam und Laurinlactam-Systeme im Vergleich

Comparison of Processing Temperatures of the Investigated Matrix Systems

Es ist klar zu erkennen, dass die Temperaturbereiche zum Aufschmelzen und Reagieren von Caprolactam deutlich weiter auseinanderliegen als bei Laurinlactam und daher die Polymerisationsreaktion auf den gewünschten Abschnitt des Pultrusionswerkzeug begrenzt werden kann. Laurinlactam dagegen erfordert eine deutlich präzisere Temperaturführung und zur Vermeidung von Verstopfungen des Systems darüber hinaus größere Rohrquerschnitte, somit auch höhere Volumenströme und letztendlich größere Bauteile. Für die Herstellung von miniaturisierten Endlosprofilen aus thermoplastischen Faserverbundkunststoffen im reaktiven Prozess ist Laurinlactam somit nicht geeignet.

Für die folgenden Prozessuntersuchungen wird daher ausschließlich Caprolactam in Kombination mit den verschiedenen Fasermaterialien verwendet.

6.4 Untersuchungsmethoden

Methods of Investigation

Um die Eigenschaften der hergestellten Profile hinsichtlich des Prozesses und auch im Hinblick auf einen Einsatz in medizintechnischen Anwendungen präzise beurteilen zu können, werden verschiedene Untersuchungen durchgeführt, die im Folgenden erläutert werden.

6.4.1 Thermogravimetrische Analyse

Thermogravimetric Analysis

Um den Restmonomergehalt einer Probe zu bestimmen und somit eine Aussage über die Vollständigkeit der abgelaufenen Polymerisationsreaktion zu erhalten, eignet sich die thermogravimetrische Analyse (TGA). Die Thermogravimetrie ist ein thermoanalytisches Verfahren, bei dem die zu untersuchende Probe mit konstanter Aufheizrate erwärmt wird und die Masse als Funktion über der Temperatur aufgezeichnet wird.

Durch Zersetzung, Oxidation oder Verflüchtigung von Bestandteilen der untersuchten Substanz ändern sich die Massenverhältnisse. So kann die Zusammensetzung einer Probe genau festgestellt werden. Voraussetzung hierfür ist, dass die thermischen Beständigkeiten der einzelnen Komponenten bekannt sind [EYER08, S. 572-574]. Bei faserverstärkten Proben lässt sich so neben dem Restmonomergehalt auch der Faservolumenanteil und damit auch der Faservolumenanteil präzise bestimmen (siehe hierzu Formel 2.1). Zur korrekten Berechnung des Faservolumenanteils ist allerdings ein genauer Wert für die Dichte des Endbauteils notwendig, der je nach Restmonomergehalt vom Literaturwert für das entsprechende Polymer abweichen kann. Die TGA-Untersuchungen der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben wurden durch das Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der TU Clausthal an einem Messgerät Q5000 IR der Firma TA Instruments, New Castle, USA, durchgeführt. Proben von etwa 10 mg wurden dabei unter ständigem Durchfluss von Stickstoff mit einem Volumenstrom von 25 ml/min bei einer Heizrate von 10 K/min von Raumtemperatur auf 800 °C erhitzt. Ein typischer TGA-Messschrieb einer Probe aus glasfaserverstärktem PA6 ist in Bild 6.5 dargestellt.

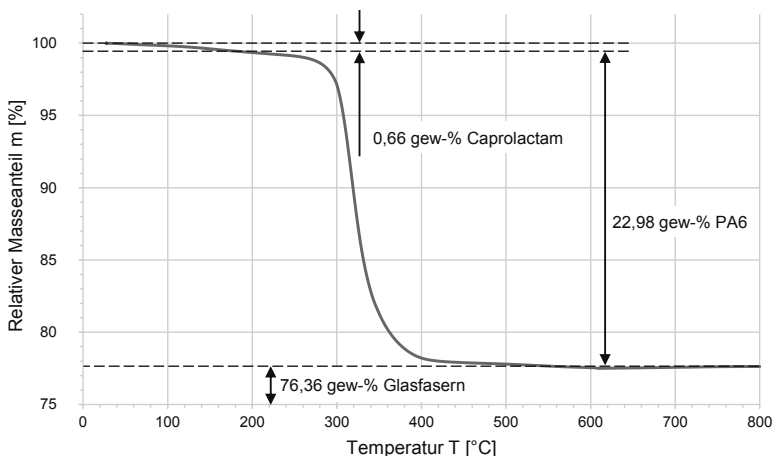


Bild 6.5: Typischer TGA-Messschrieb einer Probe aus glasfaserverstärktem PA6
Typical TGA Diagram of a Specimen Made from Glass-Fiber Reinforced PA6

Klar zu erkennen ist die pyrolytische Zersetzung des Polymers, beginnend bei ca. 250 °C bis ca. 500 °C mit einem verbleibenden Masseanteil von ca. 76 %, der dem Anteil an Glasfasern zuzuordnen ist. Der Masseverlust zwischen 0 °C und 250 °C wird dem Monomer, dem für Polyamide typischen Feuchteverlust und evtl. auch der Zersetzung von Anteilen der Schlichte zugewiesen. In diesem Bereich ist allerdings kein klares Plateau zu erkennen, das eine direkte Bestimmung des verbleibenden Monomergehaltes erlaubt. Zur Definition einer Temperaturgrenze zur Bestimmung des Restmonomergehaltes wurden daher Vergleichsmessungen von Probenmaterial mit nicht oder nur sehr schlecht erfolgter Polymerisation herangezogen. Zusätzlich erfolgte die

TGA-Untersuchung von Proben aus reinem Caprolactam. Wie in Bild 6.6 zu sehen, ist dabei ein klarer Abfall der Masse bis ca. 170 °C zu erkennen, die der Sublimation von Caprolactam zugeordnet wird. Reines Caprolactam (gestrichelt dargestellt) ist bei 187 °C vollständig degradiert.

Durch die Probenvorbereitung kann allerdings vor allem bei Proben mit geringster Festigkeit nicht immer die Integrität der Probe gewährleistet werden, was sich durch eine hohe Streuung bei der Bestimmung des Fasergewichtsanteils bei der TGA-Untersuchung bemerkbar macht.

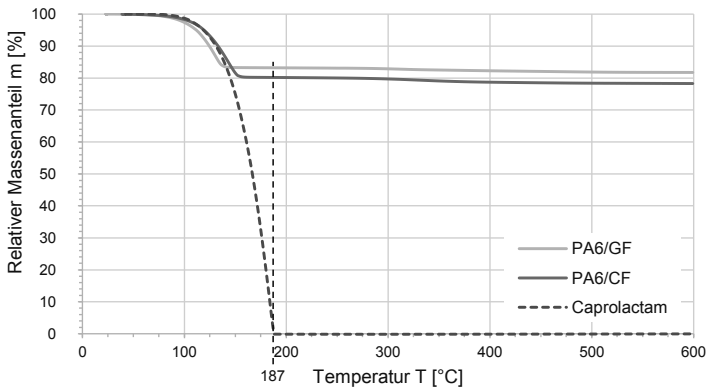


Bild 6.6: TGA-Messschriebe von Proben aus PA6/GF und PA6/CF mit fehlgeschlagener Polymerisierungsreaktion im Vergleich mit reinem Caprolactam

TGA Diagrams of PA6/GF and PA6/CF Specimen with Failed Polymerization Reaction Compared with Pure Caprolactam

Auch wenn nach wie vor keine Unterscheidung zwischen Feuchteverlust und Sublimation des reinen Caprolactams gemacht werden kann, wird für die folgenden Auswertungen die Bestimmung des Restmonomergehaltes bei einer Temperatur $T_A = 187$ °C (vollständige Degradation von Caprolactam) definiert. Bezogen auf den Einfluss der Restfeuchte und der Schlichte findet die Auswertung somit zur sicheren Seite statt. Durch Vergleichsmessungen von zwei identischen Proben, einmal ohne Vorbehandlung und einmal nach Trocknung über Nacht bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank, können darüber hinaus wesentliche Verfälschung der Ergebnisse durch Feuchtigkeitsverluste ausgeschlossen werden. Eine Vergleichsmessung einer getrockneten mit einer ungetrockneten Probe aus PA6/GF ist in Bild 6.7 dargestellt. Im relevanten Bereich zwischen 20 °C und 187 °C sind hier keinerlei Abweichungen messbar. Durch die Messung eines reinen Glasfaserrovings des Typs StarRov® 886 RXN konnte auch der Masseverlust aufgrund der Zersetzung der Schlichte ermittelt werden. Er beträgt maximal 0,3 % zwischen 20 °C und 187 °C. Der Einfluss der Schlichte auf die Ermittlung des Restmonomergehaltes kann somit ebenfalls vernachlässigt werden.

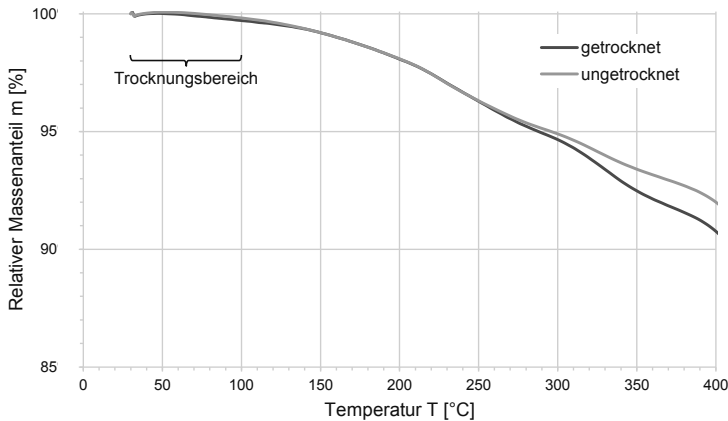


Bild 6.7: TGA-Messschriebe einer Probe aus PA6/GF mit und ohne Vorbehandlung durch Trocknung.

TGA Diagram of PA6/GF Specimen depending of Prior Drying Process

Zur Beurteilung der Vollständigkeit der abgelaufenen Polymerisationsreaktion wird der Monomerumwandlungsgrad λ definiert. Er errechnet sich aus dem Gewichtsanteil des Polymers in Bezug auf das Gesamtgewicht von Polymer und Monomer. Die Ermittlung des Monomerumwandlungsgrades aus dem TGA-Messschrieb ist nach der o.g. Definition durch die Auswertung des relativen Massenanteils bei $T_{\lambda} = 187^{\circ}\text{C}$ sowie zusätzlich des Fasergewichtsanteils ψ möglich (siehe Formel 6.8).

$$\lambda = \frac{m_{pol}}{m_{pol} + m_{mon}} \Leftrightarrow \lambda = \frac{m_{187} - \psi}{1 - \psi} \quad (6.8)$$

$$\text{mit } \psi + m_{pol} + m_{mon} = 1 \quad (6.9)$$

Aufgrund des aufwendigen Verfahrens wurden jeweils nur ein Probekörper pro Parametersatz untersucht.

6.4.2 Mechanische Untersuchungen

Mechanical Investigation

Die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften ist für die Bewertung der Profilqualität von großem Interesse. Insbesondere die Biegefestigkeit ist für eine Bewertung der Belastbarkeit der Profile ausschlaggebend, insbesondere für einen Einsatz in medizintechnischen Anwendungen. Die Ermittlung von Biegefestigkeit und -steifigkeit erfolgt mit Hilfe einer Material-Prüfmaschine der Firma Zwick GmbH, Ulm, in einer eigens entwickelten Prüfvorrichtung für die Durchführung von Dreipunktbiegeprüfungen von Mikroprofilen, angelehnt an die Norm DIN EN ISO 14125. Der Prüfaufbau ist in Bild 6.8 schematisch dargestellt. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt $v = 2 \text{ mm/min}$, der Radius der Auflager und der Druckfinne beträgt jeweils $r_1 = r_2 = 0,5 \text{ mm}$. Der Auflagerab-

stand ist abhängig vom Profildurchmesser und von der zu untersuchenden Materialkombination, insbesondere von der Auswahl der Verstärkungsfasern. Bei der Untersuchung von Rundprofilen mit einem Durchmesser von $d = 1 \text{ mm}$ beträgt der Auflagerabstand bei einem glasfaserverstärkten Profil $L = 20 \text{ mm}$, bei einem kohlenstofffaserverstärkten Profil $L = 40 \text{ mm}$ [DIN 11, S. 9].

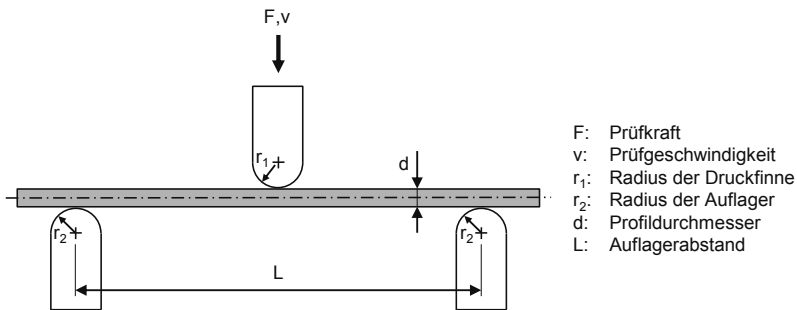


Bild 6.8: Schematischer Aufbau der Dreipunktbiegeprüfung
Schematic Drawing of Three-Point Bending Test Setup

Die Ermittlung der maximalen Biegespannung und damit der Biegefestigkeit σ_b erfolgt mit der Berechnung des Biegemomentes M_b für ein einseitig belastetes Profil auf zwei Stützen und dem axialen Widerstandsmoment W eines Kreisprofils gemäß Formel 6.5 [FISC08, S. 47-49].

$$\sigma_b = \frac{M_b}{W} \Leftrightarrow \sigma_b = \frac{8 \cdot F \cdot L}{\pi \cdot d^3} \quad (6.10)$$

$$\text{mit } M_b = \frac{F \cdot L}{4} \quad (6.11)$$

$$\text{und } W = \frac{\pi \cdot d^3}{32} \quad (6.12)$$

Zur statistischen Absicherung der Versuchsergebnisse wurde jeweils eine Anzahl von fünf Probekörpern pro Parametersatz untersucht.

6.4.3 Optische Auswertung

Optical Evaluation

Zusätzlich zur thermischen Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Probe und der Ermittlung von mechanischen Kenngrößen lässt sich nur durch eine optische Analyse die interne Struktur der Probe analysieren. So lassen sich Erkenntnisse hinsichtlich der Homogenität der Faserverteilung, dem Auftreten von Lunkern und anderen Effekten wie die Faser-Matrix-Interaktion gewinnen. Dazu wurden von jeder Probe Mikroskopaufnahmen von Querschliffen der Probekörper angefertigt und mittels Bildverarbeitungssoftware untersucht, um Porengehalt und Faservolumenanteil zu bestimmen. Eine beispielhafte Auswertung des Faservolumenanteiles ist in Bild 6.9 dargestellt.

Dabei wird das Bild durch Schwellwert-Transformation zunächst in ein Monochrom-Bild umgewandelt und zusammenhängende Objekte (also einzelne Filamente) durch sog. Watershed-Transformation voneinander getrennt. Mittels eines Zählalgorithmus des open source-Bildverarbeitungsprogramms ImageJ wird dann die Anzahl der Filamente ermittelt und mit der Annahme einer idealisiert runden Form der Filamente der Flächenanteil der Fasern im Bild ermittelt.

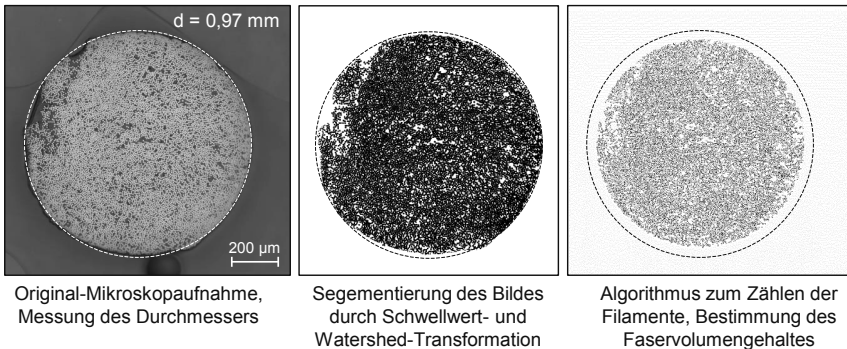
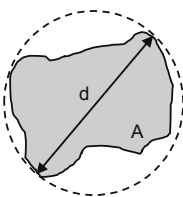


Bild 6.9: Beispielhafte Auswertung des Faservolumenanteils eines Mikroprofils aus PA6/CF

Exemplary Analysis of the Fiber Volume Content of a PA6/CF Specimen

Auch die Rundheit des Profils lässt sich durch eine optische Analyse auswerten. Hierzu wird der Parameter C zur Bewertung der Rundheit eines zweidimensionalen Objektes eingeführt, der nach Formel 6.13 aus dem Quotienten der Fläche des Objektes und der Fläche eines Kreises mit gleicher maximaler Ausdehnung gebildet wird [COX27, S. 180]:



$$C = \frac{A_{\text{Objekt}}}{A_{\text{Umkreis}}} = \frac{4A}{\pi d^2} \quad (6.13)$$

Es gilt demnach $C = 1$ für einen perfekten Kreis und $C < 1$ für jede andere Form, wobei nur bei Werten von $C > 0,95$ von annähernd runden Objekten gesprochen werden kann [COX27, S. 182].

6.5 Prozessparameter für die Verarbeitung von Caprolactam

Process Parameters for Processing of Caprolactam

Zur weiteren Untersuchung der Prozessparameter wurden ein vollfaktorieller Versuchsplan aufgestellt, der direkt an die Ermittlung der Prozessgrenzen (siehe Kapitel 6.3) anschließt. In einer zweistufigen Untersuchung wurde zunächst die Verarbeitung

von Caprolactam mit Glasfasern, danach die Verarbeitung von Caprolactam mit Kohlenstofffasern untersucht. Die sekundären Prozessparameter sind gegenüber den Vorversuchen identisch und in Tabelle 6.3 dargestellt.

6.5.1 Verarbeitung von Glasfasern

Processing of Glass Fibers

Die Untersuchung zur Herstellung von glasfaserverstärkten PA6-Profilen wurde nach dem in Bild 6.10 gezeigtem vollfaktoriellen Versuchsplan für die Parameter T_p , v und w_k durchgeführt. Da eine kritische Menge des Katalysatoranteils zwischen 4,5 und 6 gew.-% identifiziert wurde, wurden hier die Anteile $w_k = 5,25$ gew.-% und $w_k = 6$ gew.-% untersucht.

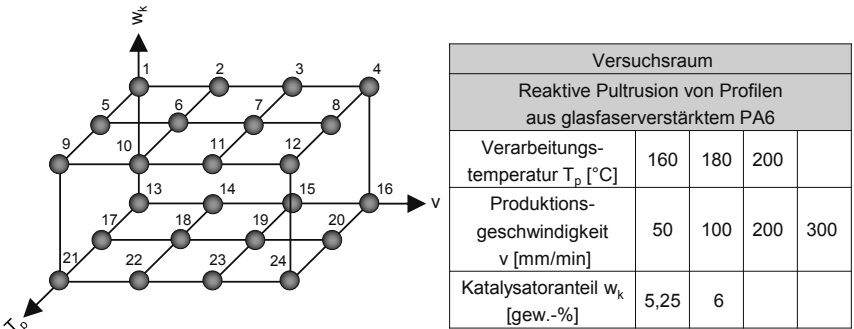


Bild 6.10: Vollfaktorieller Versuchsplan zur reaktiven Pultrusion von Profilen aus glasfaserverstärktem PA6 für die Parameter T_p , v und w_k

Full Fractional DOE for Reactive Pultrusion of PA6/GF for Parameters T_p , v and w_k

Die thermogravimetrische Analyse der Versuche 1 – 12 (Bild 6.11) mit einem Katalysatoranteil von $w_k = 6$ gew.-% zeigt, dass Monomerumwandlungsgrade bis zu 97,53 % bereits bei einer Temperatur von $T_p = 160$ °C erreicht werden können, was vergleichbar mit den erreichten Umwandlungsgraden von in der Literatur beschriebenen makroskopischen reaktiven Pultrusionsprozessen ist [CHO96, S. 679]. Bei Erhöhung der Temperatur auf $T_p = 180$ °C ist nur bei geringsten Geschwindigkeiten ($v = 50$ mm/min) eine Steigerung des Umwandlungsgrades festzustellen, bei höheren Geschwindigkeiten nimmt er dagegen ab. Bei einer weiteren Erhöhung der Verarbeitungstemperatur auf $T_p = 200$ °C ist kein einheitlicher Trend zu beobachten, jedoch auch keine grundsätzliche Verbesserung der Ergebnisse. Der niedrige Umwandlungsgrad von $\lambda = 61,14$ % bei $T_p = 160$ °C und $v = 50$ mm/min ist nicht ohne weiteres zu erklären und muss als Ausreißer gewertet werden.

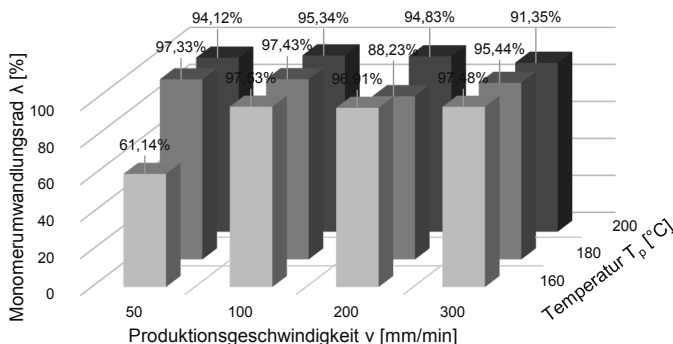


Bild 6.11: Monomerumwandlungsgrad in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur und der Produktionsgeschwindigkeit bei einem Katalysatoranteil von $w_k = 6$ gew.-%

Monomer Conversion Depending on Processing Temperature and Production Speed at a Catalyst Content of $w_k = 6$ wt.-%

Vergleicht man nun die Ergebnisse der Versuche 13 – 24 mit einem verringerten Katalysatoranteil von $w_k = 5,25$ gew.-% (siehe Bild 6.12), so ist ein deutlicherer Zusammenhang zwischen dem Umwandlungsgrad und der Verarbeitungstemperatur zu beobachten. Eine Verarbeitungstemperatur von $T_p = 160$ °C ist bei dieser Monomerzusammensetzung zu gering für eine vollständige Polymerisierung. Umwandlungsgrade von max. 80 % sind hier nur bei geringsten Abzugsgeschwindigkeiten von $v = 50$ mm/min erreichbar, höhere Geschwindigkeiten führen zu nahezu vollständig unpolymerisierten Proben. Eine Erhöhung der Verarbeitungstemperatur auf $T_p = 180$ °C führt zu Umwandlungsgraden im gleichen Bereich wie bei den Versuchen 1 – 12 mit höherer Beschleunigerkonzentration. Eine weitere Steigerung der Verarbeitungstemperatur führt dagegen zu verringerten Umwandlungsgraden. Auch hier ist bei mit $\lambda = 29,54$ % bei $T_p = 200$ °C und $v = 50$ mm/min ein Ausreißer zu verzeichnen.

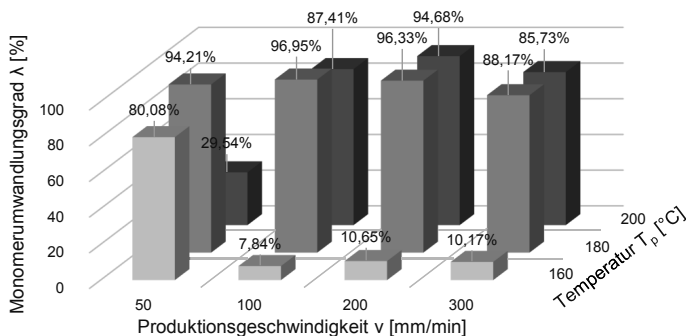


Bild 6.12: Monomerumwandlungsgrad in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur und der Produktionsgeschwindigkeit bei einem Katalysatoranteil von $w_k = 5,25$ gew.-%

Monomer Conversion Depending on Processing Temperature and Production Speed at a Catalyst Content of $w_k = 5,25$ wt.-%

Bei beiden Versuchsreihen ist kein direkter Zusammenhang zwischen der Abzugsgeschwindigkeit und dem Umwandlungsgrad zu erkennen. Im Mittel werden bei $v = 50 \text{ mm/min}$ und $w_k = 5,25 \text{ gew.-%}$ sowie bei $v = 100 \text{ mm/min}$ und $w_k = 6 \text{ gew.-%}$ die höchsten Umwandlungsgrade erreicht.

Bezüglich des durch die TGA ermittelten Umwandlungsgrades sind allgemein relativ große Schwankungen der Ergebnisse festzuhalten, die eine klare Beurteilung des Prozesses erschweren. Dennoch wird hier die Annahme bestätigt, dass höhere Verarbeitungstemperaturen für die reaktive Mikropultrusion von Caprolactam als bei makroskopischen Prozessen erforderlich sind. Die erreichten Produktionsgeschwindigkeiten liegen im selben Bereich wie bei der Mikropultrusion mit duroplastischen Matrixmaterialien.

Bei der Analyse der TGA-Messschriebe fällt auf, dass auch der in der TGA ermittelte Fasermassenanteil der Proben starken Schwankungen unterworfen ist und so auch die Bestimmung des Umwandlungsgrades verfälschen kann. Dies liegt vor allem an der Annahme eines lunkerfreien Bauteils bei der Bestimmung des Massenanteils direkt aus der TGA. Im Mittel liegt dieser bei den Versuchen 1 – 12 bei $\psi_o = 80 \%$, was nach Formel 2.1 einem mittleren Faservolumenanteil von $\phi_o = 64 \%$ entspricht (Dichte ρ_m und ρ_f nach Tabelle 6.1), mit einer Standardabweichung von $s = 3,96 \%$. Die Standardabweichung des Faservolumenanteils der Versuche 13 – 24 ($\psi_o = 79 \%$, $\phi_o = 62 \%$) ist mit $s = 2,41 \%$ geringer.

Neben dem bereits etwas höher ermittelten Fasermassenanteil liegt auch der daraus berechnete Faservolumenanteil noch etwas höher im Vergleich zu dem theoretischen Wert von $\phi_{\text{theo}} = 58 \%$. Grund dafür ist die Berechnung des Faservolumenanteils aus dem Fasermassenanteil mit der Annahme eines vollständig polymerisiertem und lunkerfreien Bauteils, was eine etwas höhere Abschätzung der Dichte zur Folge hat. Es muss also davon ausgegangen werden, dass der reale Faservolumenanteil der Proben geringer ist als die durch die TGA ermittelten Werte.

Die Analyse der Schlibfbilder der Profile gibt weiteren Aufschluss über die Mechanismen der Abhängigkeit des Umwandlungsgrades von der Verarbeitungstemperatur. Grundsätzlich korreliert die optische Bewertung der Schlibfbilder hinsichtlich des Umwandlungsgrades gut mit der Messung in der TGA. Kann nicht polymerisiertes Monomer als kristallähnliche, weiße Strukturen im Schlibfbild identifiziert werden (Bild 6.13, links), so wird ausreagiertes Polymer als einheitliche graue Struktur dargestellt (Bild 6.13, Mitte). Bild 6.13 zeigt exemplarisch Schlibfbilder von drei Proben verschiedener Verarbeitungstemperaturen bei gleicher Produktionsgeschwindigkeit, die in unterschiedlichen Umwandlungsgraden resultieren.

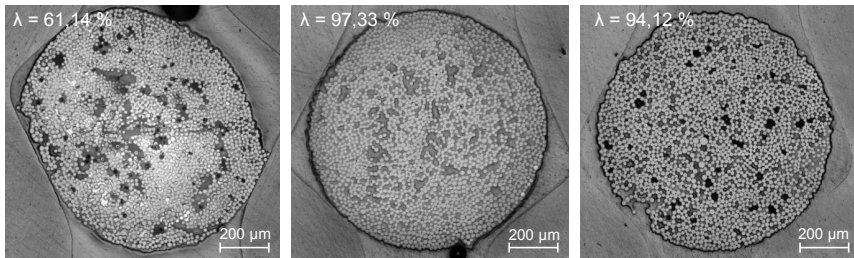


Bild 6.13: Schliffbilder von Mikroprofilen bei Verarbeitungstemperaturen $T_p = 160\text{ °C}$, 180 °C und 200 °C (von links nach rechts, $v = 50\text{ mm/min}$, $w_k = 6\text{ %}$)
Microscopic Images of Profiles at Processing Temperatures of $T_p = 160\text{ °C}$, 180 °C and 200 °C (From Left to Right, $v = 50\text{ mm/min}$, $w_k = 6\text{ %}$)

Eine niedrigere Temperatur führt hier zu einer Probe mit nicht reagierten Bereichen, vor allem im mittleren Bereich des Profils, was in einen Monomerumwandlungsgrad von nur $\lambda = 61,14\text{ %}$ resultiert. Es ist erkennbar, dass die Polymerisationsreaktion von außen nach innen stattfindet. Durch die fehlende radiale Druckfestigkeit des Profils wird es im Bandabzug leicht zusammengedrückt, was in einer ovalen Form bzw. einer Rundheit von $C = 0,835$ resultiert. Klar zu erkennen ist ein Optimum der Verarbeitungstemperatur bei $T_p = 180\text{ °C}$. Die Faserverteilung ist homogen und eine Rundheit von $C = 0,979$ bei einem Umwandlungsgrad von $\lambda = 97,33\text{ %}$ wird erreicht. Die Imprägnierung ist vollständig und das Bauteil ist frei von Lunkern. Bei einer Verarbeitungstemperatur bei $T_p = 200\text{ °C}$ sind erhebliche Lunker zu erkennen, möglicherweise induziert durch Sublimation von Teilen des Caprolactams noch vor oder während der Polyreaktion. Der Umwandlungsgrad dagegen ist mit $\lambda = 94,12\text{ %}$ nur leicht verringert. Die Rundheit ist mit $C = 0,981$ unverändert. Dieser Effekt ist auch bei anderen Geschwindigkeitsbereichen zu erkennen, in Bild 6.14 beispielhaft gezeigt bei $v = 200\text{ mm/min}$ und $w_k = 5,25\text{ %}$. Die höhere Abzugsgeschwindigkeit mindert den Effekt etwas. Eindeutig zu erkennen ist jedoch die vollständig fehlgeschlagene Reaktion bei $T_p = 160\text{ °C}$ durch den geringeren Katalysatoranteil.

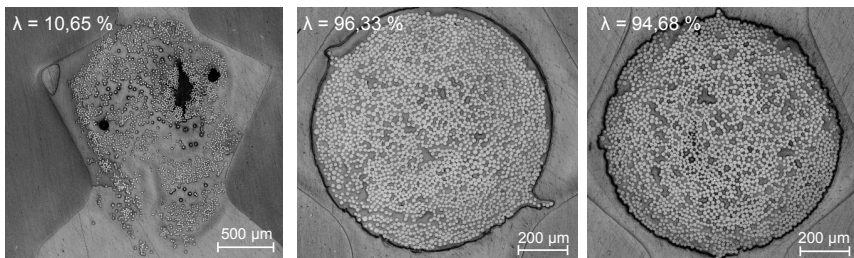


Bild 6.14: Schliffbilder von Mikroprofilen bei Verarbeitungstemperaturen $T_p = 160\text{ °C}$, 180 °C und 200 °C (von links nach rechts, $v = 200\text{ mm/min}$, $w_k = 5,25\text{ %}$)
Microscopic Images of Profiles at Processing Temperatures of $T_p = 160\text{ °C}$, 180 °C and 200 °C (From Left to Right, $v = 200\text{ mm/min}$, $w_k = 5,25\text{ %}$)

Desweiteren ist bei hohen Verarbeitungstemperaturen eine hohe Oberflächenrauheit zu erkennen, die auf eine zu früh abgeschlossene Reaktion und damit hohe Reibungskräfte im Werkzeug hindeutet. Die Theorie des Vorhandenseins einer matrixreichen Grenzschicht zwischen Werkzeugwand und Pultrusionsprofil (siehe Kapitel 4.1.2) lässt sich bei Betrachtung der Randbereiche nur teilweise bestätigen (z. B. Bild 6.14, Mitte). Kleine Nasen an gegenüberliegenden Seiten des Profils markieren die Verbindungsfläche der beiden Werkzeughälften, zwischen die Faser- und Matrixmaterial eindringen konnte. Erreichbare Rundheiten sind mit $C = 0,982$ im gleichen Bereich wie bei den Versuchen mit niedriger Geschwindigkeit.

Betrachtet man nun die mechanischen Eigenschaften der Profile in Abhängigkeit der Prozessparameter (Bild 6.15), so ist erkennbar, dass die höchsten Festigkeiten sowie Steifigkeiten nur bei einem Katalysatoranteil von $w_k = 6\%$ erreicht werden. Hier können maximale Biegefestigkeiten von $\sigma_b = 1150$ MPa und Biegesteifigkeiten von $E_b = 42$ GPa erreicht werden. Die Festigkeiten bei der Verwendung eines Katalysatoranteils von $w_k = 5,25\%$ erreichen dagegen Werte von maximal 500 MPa. Die hierbei gemessenen maximalen Biegesteifigkeiten von $E_b = 35$ GPa sind nur leicht verringert.

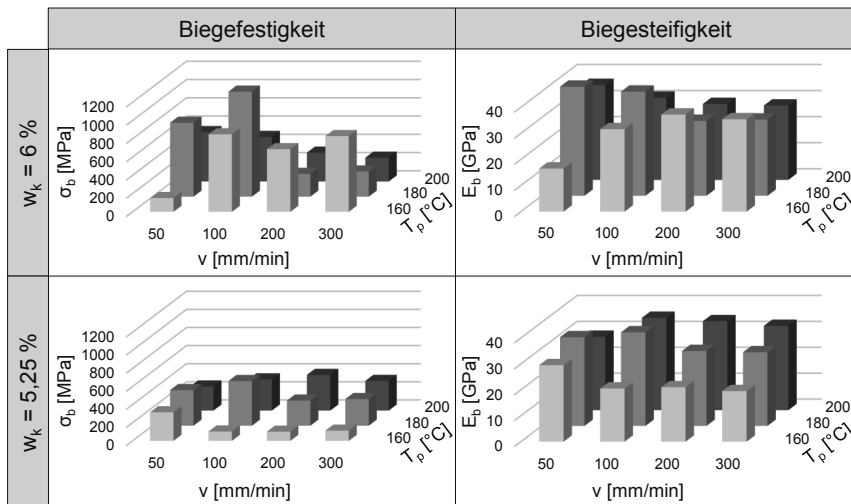


Bild 6.15: Mechanische Eigenschaften der Profile in Abhängigkeit der Prozessparameter
Mechanical Properties Depending on the Process Parameters

Bei der Analyse der Abhängigkeit der Biegefestigkeit von der Prozess Temperatur T_p sowie der Abzugsgeschwindigkeit v zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der Betrachtung des Polymerisierungsgrades. Werden bei $T_p = 160$ °C und $T_p = 180$ °C Festigkeiten von über 800 MPa erreicht (bei $w_k = 6\%$), führt die Erhöhung der Verarbeitungstemperatur auf $T_p = 200$ °C zu verringerten Werten von maximal 540 MPa. Bei Betrachtung der Biegesteifigkeit ist dieser Trend in abgeschwächter Form ebenfalls zu

erkennen. Ein direkter Zusammenhang bezüglich der Abhängigkeit des Umwandlungsgrades von den Prozessparametern ist bei einer Katalysatorkonzentration von $w_k = 5,25$ % aufgrund der grundsätzlich niedrigen Festigkeitswerten nicht zu erkennen, dennoch kann hier ein Trend zu höheren Prozesstemperaturen und niedrigeren Produktionsgeschwindigkeiten festgestellt werden. Auch hier führt die Erhöhung der Verarbeitungstemperatur auf $T_p = 200$ °C nur bei Produktionsgeschwindigkeiten ab 200 mm/min zu verbesserten Ergebnissen. Die niedrige Katalysatorkonzentration lässt sich also nicht ohne weiteres durch höhere Prozesstemperaturen ausgleichen.

Zur weiteren Analyse der Ergebnisse sind in Bild 6.16 die Ergebnisse der mechanischen Untersuchung in Abhängigkeit vom Monomerumwandlungsgrad dargestellt. Daraus ist ein direkter Zusammenhang zwischen Umwandlungsgrad und Biegefestigkeit erkennbar. Werden bei Umwandlungsgraden zwischen 85 % und 96 % nur geringe Festigkeiten erreicht, ist ein exponentieller Anstieg bei $\lambda > 97$ % zu erkennen. Es kann somit ein minimaler Umwandlungsgrad von $\lambda = 97$ % identifiziert werden, der für die Herstellung von Profilen mit ausreichenden Festigkeiten notwendig ist. Im Umkehrschluss bedeutet dies auch, dass nur bei einem Umwandlungsgrad von $\lambda > 97$ % die Polymerisierungsreaktion als technisch vollständig gewertet werden kann.

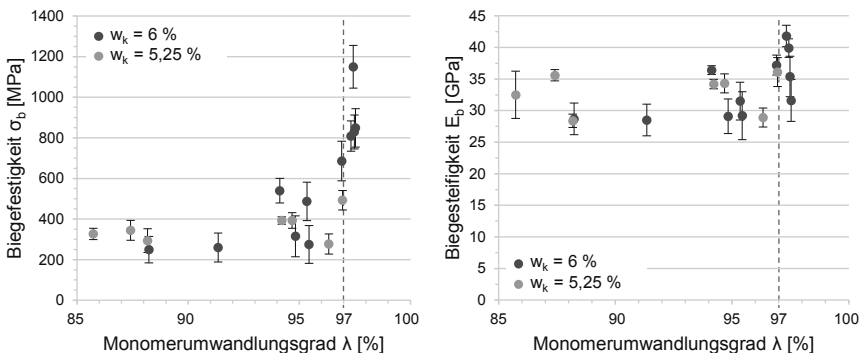


Bild 6.16: Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit vom Monomerumwandlungsgrad (nur Ergebnisse mit $\lambda > 85$ % dargestellt)

Mechanical Properties Depending on Monomer Conversion Degree

Die Biegesteifigkeit dagegen zeigt eine geringere Abhängigkeit vom Umwandlungsgrad und liegt im Bereich zwischen 30 und 40 GPa. Grund dafür ist die Ermittlung des Moduls im Biegeversuch bei kleinen Dehnungen und damit geringen Scherbelastungen, wodurch die Krafteinleitung in die Fasern auch bei geringen Festigkeiten des Matrixmaterials gegeben ist, zumindest bei Umwandlungsgraden über 85 %.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass hohe Festigkeiten sowie Steifigkeiten erreicht werden können (für eine weitere Einordnung siehe Kapitel 7.6.1), sofern ein Umwandlungsgrad von über 97 % erreicht wird. Es kann eine Imprägnierung ohne erkennbare Lunker bei Faservolumenanteilen um 60 % und die Implementierung einer

erfolgreichen Polymerisierungsreaktion im Prozess mit Umwandlungsgraden bis zu 97,53 % erreicht werden.

6.5.2 Verarbeitung von Kohlenstofffasern

Processing of Carbon Fibers

Die Untersuchung zur Herstellung von kohlenstoffaserverstärkten PA6-Profilen wurde nach dem in Bild 6.17 gezeigten vollfaktoriellen Versuchsplan durchgeführt. Der Katalysatoranteil wurde auf $w_k = 6$ gew.-% festgelegt, da in den vorhergegangenen Versuchen nur bei diesem Anteil Umwandlungsgrade von über 97 % erreicht werden konnten. Ein Katalysatoranteil von $w_k = 5,25$ gew.-% wurde dementsprechend nicht mehr untersucht.

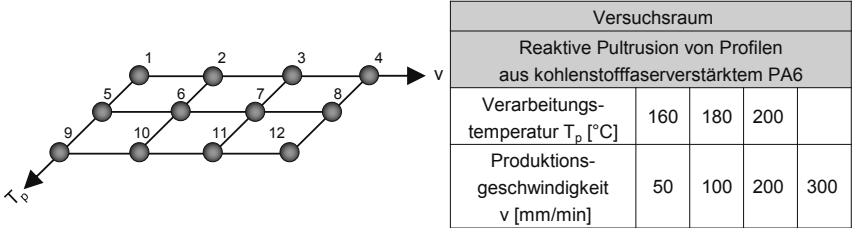


Bild 6.17: Vollfaktorieller Versuchsplan zur reaktiven Pultrusion von Profilen aus kohlenstoffaserverstärktem PA6

Full Fractional DOE for reactive Pultrusion of PA6/CF

Die thermogravimetrische Analyse der Versuche 1 – 12 (Bild 6.18) zeigt, dass Monomerumwandlungsgrade bis maximal $\lambda = 95,96$ % erreicht werden können. Ein klares Optimum der Verarbeitungstemperatur bezogen auf den Umwandlungsgrad ist nicht zu erkennen, liegt jedoch im Bereich von $T_p = 180$ °C – 200 °C. In Bezug auf die Produktionsgeschwindigkeit ist ebenfalls kein einheitlicher Trend festzustellen. Grundsätzlich bleibt festzuhalten, dass die Streuung der erreichten Umwandlungsgrade extrem hoch ist. Selbst bei hohen Temperaturen und langsamen Abzugsgeschwindigkeiten, wo eigentlich die höchsten Umwandlungsgrade zu erwarten sind, wurden vollständig unpolymertierte Proben hergestellt. Das Gesamtniveau der erreichten Umwandlungsgrade ist darüber hinaus deutlich geringer als bei der Verarbeitung von Glasfasern bei identischen Prozessparametern.

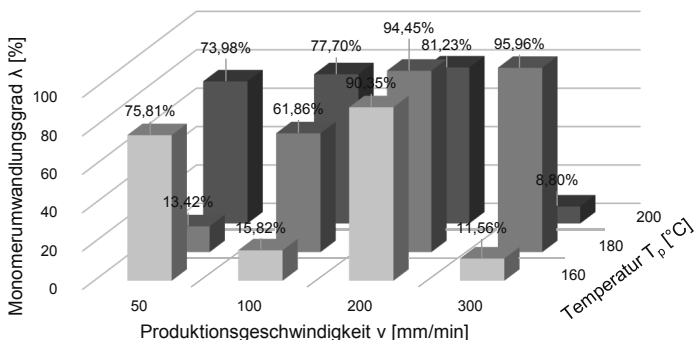


Bild 6.18: Monomerumwandlungsgrad in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur und der Produktionsgeschwindigkeit

Monomer Conversion Depending on Temperature and Production Speed

Bei Betrachtung der TGA-Messschriebe der kohlenstofffaserverstärkten Profile stellt sich ein etwas steilerer Verlauf als bei den Proben unter der Verwendung von Glasfasern dar, was die präzise Bestimmung des Umwandlungsgrades erschwert und ein Grund für die beobachtete hohe Streuung der Versuchsergebnisse ist. Auch wenn in Bild 6.19 ein deutlicher Unterschied im Fasermassenanteil der beiden Proben zu erkennen ist, so liegt aufgrund der unterschiedlichen Dichten der Verstärkungsfasern der mittlere Faservolumenanteil der kohlenstofffaserverstärkten Proben mit $\phi_v = 64\%$ im gleichen Bereich wie bei den glasfaserverstärkten Proben. Auch die Abweichungen vom Mittelwert sind mit $s = 3,47\%$ vergleichbar.

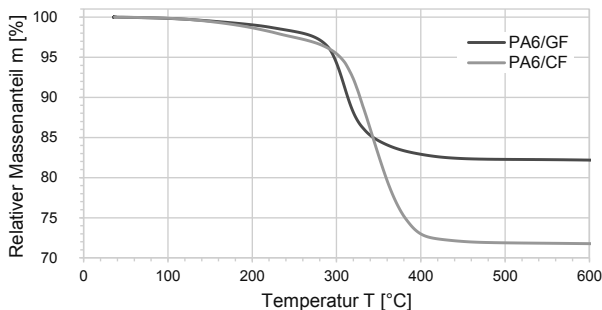


Bild 6.19: TGA-Messschriebe zweier identischer Proben aus glasfaser- sowie kohlenstofffaserverstärktem PA6 ($T_p = 180\text{ °C}$, $v = 300\text{ mm/min}$, $w_k = 6\%$)

TGA Diagram of Specimen Made from Glass- and Carbon Fiber Reinforced PA6

Bei der Betrachtung der Schlibfbilder kann wieder eine sehr gute Korrelation zwischen der optischen Beurteilung und den Ergebnissen aus der TGA festgehalten werden. Die Imprägnierung der Fasern ist sehr gut und bei optimalem Prozess vollständig frei von Lunkern. Bild 6.20 zeigt exemplarisch Schlibfbilder von drei Proben verschiedener Verarbeitungstemperaturen bei identischen Produktionsgeschwindigkeiten. Bei

$T_p = 160\text{ °C}$ sind vermehrt vollständig unpolymersierte Ergebnisse zu beobachten, bei teilweise vollständigem Verlust der äußeren Form ($C < 0,6$). Höhere Temperaturen führen zu verbesserten Ergebnissen, wobei bei $T_p = 180\text{ °C}$ teils noch erhebliche Lunker zu sehen sind. Verringerte Festigkeitswerte des Matrixmaterials führen dabei teilweise zu Rissen, die sich vollständig durch das Profil ausbreiten und möglicherweise durch eine Kombination hoher und ungleichmäßiger Reibungskräfte in Verbindung mit den hohen Steifigkeiten der Kohlenstofffasern verursacht werden. Das Optimum der Verarbeitungstemperatur ist bei $T_p = 200\text{ °C}$ zu erkennen, bei der bei Geschwindigkeitsbereichen zwischen $v = 50$ und 200 mm/min durchgängig Bauteile mit homogener Faserverteilung und guter Rundheit ($C = 0,95 - 0,98$) hergestellt werden können.

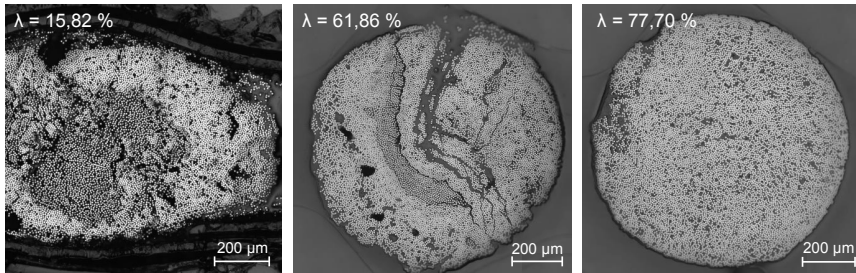


Bild 6.20: Schliffbilder von Mikroprofilen bei Verarbeitungstemperaturen $T_p = 160\text{ °C}$, 180 °C und 200 °C (von links nach rechts, $v = 100\text{ mm/min}$)

Microscopic Images of Profiles at Processing Temperatures of $T_p = 160\text{ °C}$, 180 °C and 200 °C (From Left to Right, $v = 100\text{ mm/min}$)

Bei Betrachtung der Ergebnisse bei gleicher Verarbeitungstemperatur $T_p = 200\text{ °C}$ und verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten ist ein Optimum bei $v = 100\text{ mm/min}$ zu erkennen. Schnellere Abzugsgeschwindigkeiten führen hier zu Schädigungen des Profils im Randbereich sowie zur Rissausbreitung, eine zu langsame Abzugsgeschwindigkeit führt zu erheblichen Lunkern im gesamten Querschnitt des Profils durch Sublimation von Caprolactam, wie in Bild 6.21 zu erkennen.

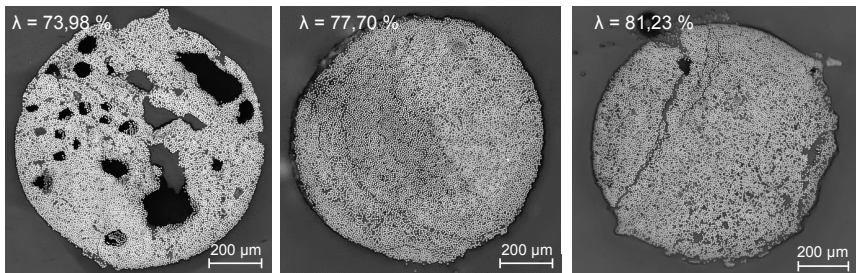


Bild 6.21: Schliffbilder von Mikroprofilen bei Abzugsgeschwindigkeiten $v = 50$, 100 und 200 mm/min (von links nach rechts, $T_p = 200\text{ °C}$)

Microscopic Images of Profiles at Production Speed of $v = 50$, 100 and 200 mm/min (From Left to Right, $T_p = 200\text{ °C}$)

Die mechanischen Eigenschaften der Profile sind aufgrund der vergleichsweise niedrigen Umwandlungsgrade entsprechend gering (siehe Bild 6.22). Es werden maximale Biegefestigkeiten von $\sigma_b = 850 \text{ MPa}$ und Biegesteifigkeiten von $E_b = 130 \text{ GPa}$ erreicht. Eine Korrelation zwischen den Prozessparametern und den mechanischen Eigenschaften ist nicht erkennbar, was an den maximal erreichten Umwandlungsgraden von weit unter dem im vorherigen Kapitel definierten Grenzwert von $\lambda = 97 \text{ %}$ liegt. Eine Einordnung der mechanischen Eigenschaften mit vergleichbaren Prozessen folgt in Kapitel 7.6.1.

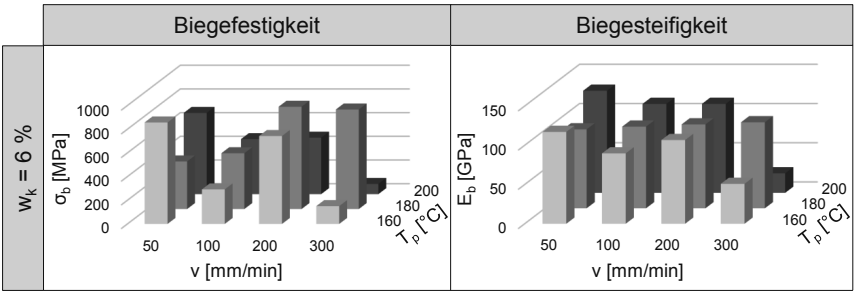


Bild 6.22: Mechanische Eigenschaften der Profile in Abhängigkeit der Prozessparameter
Mechanical Properties Depending on the Process Parameters

Bei der Auswertung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Umwandlungsgrad (siehe Bild 6.23) zeigt sich, dass die Biegesteifigkeit wie auch bei der Untersuchung der glasfaserverstärkten Profile unabhängig vom Umwandlungsgrad ist (mit Ausnahme von Proben mit $\lambda < 60 \text{ %}$). Trotz der geringen Umwandlungsgrade ist jedoch auch hier eine Abhängigkeit der Biegefestigkeit vom Umwandlungsgrad erkennen. Zudem sind starke Schwankungen zu erkennen.

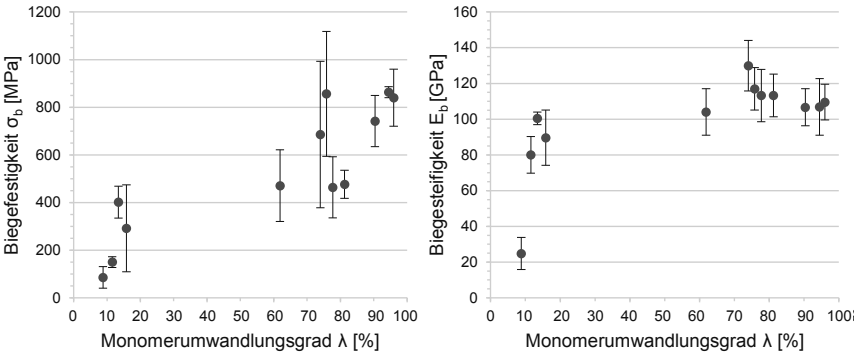


Bild 6.23: Mechanische Eigenschaften der Profile in Abhängigkeit vom Monomerumwandlungsgrad
Mechanical Properties of Pultruded Profiles Depending on Monomer Conversion

6.6 Fazit der Prozessentwicklung

Conclusion of Process Development

Im Rahmen dieses Kapitels konnte nachgewiesen werden, dass mit der zuvor entwickelten Anlagentechnik miniaturisierte Endlosprofile aus thermoplastischen Polymeren in einem reaktiven Prozess hergestellt werden können (siehe Bild 6.24).

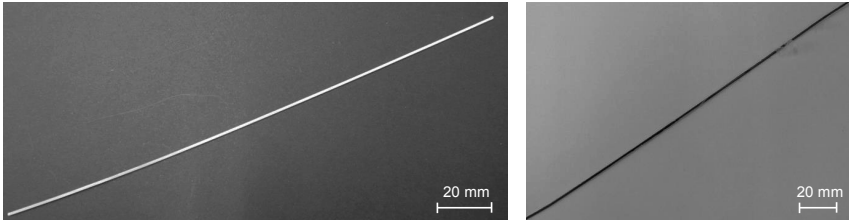


Bild 6.24: Hergestellte Profilabschnitte aus PA6/GF (links) und PA6/CF (rechts)

Manufactured Profile Sections Made from PA6/GF (left) and PA6/CF (right)

Sowohl bei der Verwendung von Glas- als auch Kohlenstofffasern ist bei Faservolumenanteilen von $\varphi_s = 64\%$ eine vollständig porenfreie Imprägnierung mit Caprolactam möglich. Die Faserverteilung ist bei optimalen Prozessparameter sehr homogen und zeigt keinerlei Bereiche mit besonders erhöhtem Matrixanteil, auch nicht im Randbereich. Für eine vollständige Polymerisationsreaktion sind Temperaturen von $T_p = 180\text{ °C} - 200\text{ °C}$ erforderlich, wobei bei $T_p = 200\text{ °C}$ und Abzugsgeschwindigkeiten von $v < 100\text{ mm/min}$ die Gefahr von Lunkern besteht. Eine Abzugsgeschwindigkeit zwischen $v = 100\text{ mm/min}$ und 200 mm/min führt zu den besten Ergebnissen. Um eine ausreichend schnelle Reaktion sicherzustellen, ist ein Katalysatoranteil von $w_k = 6\%$ und ein Aktivatoranteil von $w_a = 5\%$ erforderlich. Die Biegesteifigkeit ist nahezu unabhängig vom Umwandlungsgrad, für die Erzielung einer ausreichend hohen Biegefestigkeit sind jedoch Umwandlungsgrade von $\lambda > 97\%$ erforderlich. Bei der Verwendung von Glasfasern konnten diese mit $\lambda_{\max} = 97,53\%$ erreicht werden, bei der Verwendung von Kohlenstofffasern ($\lambda_{\max} = 95,96\%$) jedoch nicht. Ein möglicher Grund dafür ist der Einfluss der Präparation der Fasern, die die Anbindung der Fasern an die Matrix beeinflusst und somit einen signifikanten Einfluss vor allem auf die Biegefestigkeit der Profile hat. Im Folgenden wird daher der Einfluss der Schlichte auf die mechanischen Eigenschaften der Profile genauer untersucht.

Bei Betrachtung der Stabilität des Produktionsprozesses wurde festgestellt, dass nur in den wenigsten Fällen ein kontinuierlicher Prozess etabliert werden konnte. Gerade bei Parametern, mit denen hohe Umwandlungsgrade erzielt wurden, war häufig ein Prozessabbruch nach Produktionslängen von teilweise weniger als einem Meter zu beobachten. Im Folgenden wird daher sowohl die Abzugskraft, als auch die Produktionsgeschwindigkeit im Detail untersucht. Eine abschließende Bewertung der Prozessstabilität findet sich in Kapitel 7.6.2.

7 Weitere Prozessuntersuchung

Further Process Development

Neben der Optimierung der anlagenseitig einstellbaren Prozessparameter sind gerade bei der Verwendung reaktiver Matrixmaterialien weitere Faktoren zu untersuchen, die die Bauteileigenschaften sowie das Prozessverhalten beeinflussen. Dazu gehören neben der Matrixzusammensetzung, die bereits im Rahmen der Prozessentwicklung untersucht wurde, die Eigenschaften des Fasermaterials, der Faservolumenanteil, die Produktionsgeschwindigkeit sowie die Geometrie des herzustellenden Profils.

7.1 Einfluss der Schlichte

Influence of Fiber Sizing

Zur näheren Untersuchung des Einflusses der Präparation der Fasern wurden Vergleichsuntersuchungen mit unterschiedlich präparierten Fasern gleichen Typs durchgeführt. Es wurden dazu Kohlenstofffaserrovings jeweils mit einer für die Verarbeitung thermoplastischer Matrixmaterialien optimierten Schlichte und vollständig ohne Präparation verwendet (siehe Tabelle 6.1). Die Präparation des Rovings HTS45 P12 der Firma Toho Tenax Europe GmbH, Wuppertal, besteht nach Herstellerinformationen aus kristallkeimbildenden Mitteln, die bis 400 °C beständig sind [TOHO16]. Zusätzlich sorgt die Schlichte für eine verbesserte Handhabung der textilen Halbzeuge. Die Verarbeitung ungeschlichteter Kohlenstofffaserrovings ist möglich, ist im Allgemeinen jedoch durch vermehrte lose Filamente und dadurch potentiell häufiger auftretende Faserbrüche erschwert [SCHN17a, S. 1636].

Als Glasfasertyp wird ein Glasfaserroving mit der Bezeichnung StarRov® 886 RXN der Firma Johns Manville Slovakia a.s., Trnava, Slowakei, verwendet. Die hierbei verwendete reaktive Schlichte besteht aus einem Material mit den Eigenschaften eines Aktivators für Caprolactam [ZHAN14, S. 2]. Aktivatorgruppen, die an die Glasfasern gebunden sind, sorgen bei dieser Präparation für ein „Wachsen“ des Polymers an den Fasern. Durch die dadurch erzeugten starken kovalenten Bindungen können die mechanischen Eigenschaften verbessert werden. Die Biegefestigkeit soll hier bis zu 17 % höher liegen als bei nicht-reaktiv hergestellten GFK-Bauteilen [BRÁD13, S. 39-41]. Allerdings können keine Glasfasern ohne Präparationsauftrag für einen entsprechenden Vergleich verwendet werden, da unbehandelte Glasfasern durch freiliegende saure Hydroxy-Gruppen die Reaktion des Matrixmaterials behindern [SCHN17b, S. 67].

Um dennoch die Verarbeitung von Glasfaserrovings ohne eine durch die Präparation beeinflusste Faser-Matrix Anbindung zu untersuchen, kann die Schlichte durch entsprechende thermische Vorbehandlung deaktiviert werden. Dazu können die Fasern mit Hilfe des in der Pultrusionsanlage installierten Infrarotstrahlers, der durch Thyristormodule leistungsabhängig gesteuert wird, auf Temperaturen über 400 °C aufge-

heizt werden. Bild 7.1 zeigt die mittels Thermoelementen vermessenen Temperaturmaxima der Vorheiztemperatur T_v des sich im Bereich des IR-Strahlers befindlichen Rovings bei verschiedenen Leistungsbereichen.

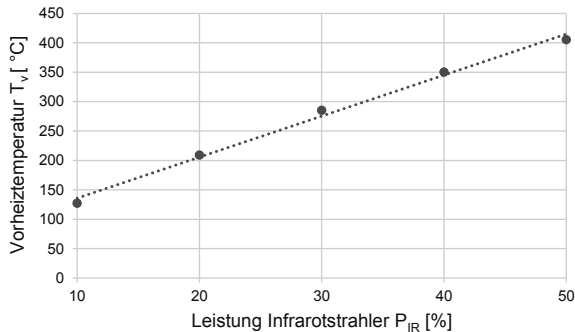


Bild 7.1: Maximale Temperatur des Rovings im Infrarotstrahler abhängig von der Leistungseinstellung

Temperature of the Roving within the IR Heater Depending on the Settings

Für die Deaktivierung der Glasfaserschlichte wurde eine Leistung des Infrarotstrahlers von $P_{IR} = 30$ % eingestellt. So kann die Reaktionstemperatur von $T_v = 200$ °C im Bereich des IR-Strahlers erreicht werden, um den Aktivator der Schlichte selbst oder zumindest den Kuppler des Aktivators an der Glasoberfläche zusammen mit der Anwesenheit von Sauerstoff abzubauen [BRUC17].

Zur Untersuchung des Einflusses der Präparation wurden zunächst Profile aus glasfaserverstärktem PA6 bei einer Prozesstemperatur von $T_p = 180$ °C und einer Abzugsgeschwindigkeit von $v = 100$ mm/min hergestellt, der Katalysatoranteil war $w_k = 6$ gew.-%. Variiert wurde die Art der Faservorbehandlung mit und ohne Vorheizung zur Deaktivierung der Schlichte. Die dabei erzielten Monomerumwandlungsgrade sind mit $\lambda = 97,85$ % bei der Verarbeitung ohne Vorheizung (mit Schlichte) und $\lambda = 97,43$ % bei Vorheizung des Rovings auf $T_v = 200$ °C für ca. 180 s (deaktivierte Schlichte) nahezu gleich. Auch die erreichbaren Biegesteifigkeiten liegen im Vergleich beider Versuche im selben Bereich, allerdings mit einer deutlich geringeren Standardabweichung bei den Versuchen mit Vorheizung, also ohne Einfluss der Schlichte. Die Biegefestigkeit ist bei den Versuchen mit deaktivierter Schlichte sogar etwas erhöht, trotz leicht geringerem Umwandlungsgrad (siehe Bild 7.2). Die Gründe dafür können ein erhöhter Gesamtenergieeintrag durch die Leistung des Infrarotstrahlers oder eine bessere Trocknung der Fasern sein.

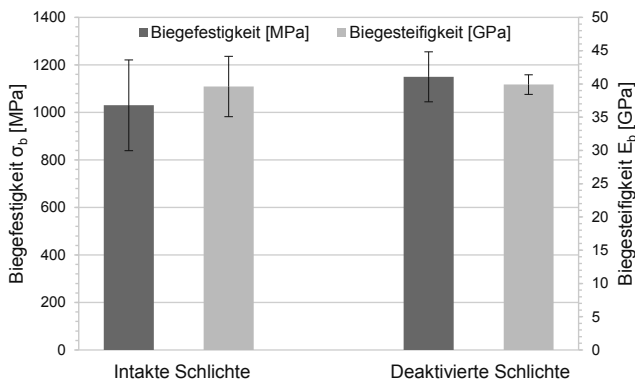


Bild 7.2: Mechanische Eigenschaften von Profilen aus PA6/GF bei verschiedenen Methoden der Faservorbehandlung im Vergleich.

Mechanical Properties of PA6/GF Profiles Depending on the Fiber Pretreatment

Die Proben weisen einen Faservolumengehalt von ca. 59% auf. Die Homogenität der Faserverteilung und der Porengehalt sind vergleichbar (siehe Bild 7.3). Auch im Schliffbild sind keine Unterschiede bei der Betrachtung der Grenzfläche zwischen Fasern und Matrix zu erkennen.

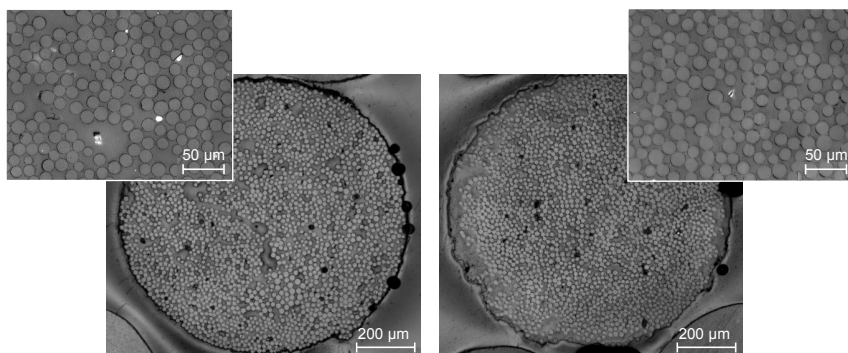


Bild 7.3: Schliffbilder von Profilen aus PA6/GF bei verschiedenen Methoden der Faservorbehandlung (links: ohne Vorheizung, rechts: mit Vorheizung)

Microscopic Images of PA6/GF-Profiles Processed with Different Methods of Fiber Pretreatment

Im Gegensatz zu den unveränderten Eigenschaften der Profile bezüglich der Materialzusammensetzung und der mechanischen Kennwerte war während der Verarbeitung der unbehandelten Rovings ein enorm beschleunigter Reaktionsprozess zu beobachten, was die Annahme bestätigt, dass die Schlichte durch Vorheizung auf $T_v = 200\text{ °C}$ deaktiviert werden kann. Das Reaktionsverhalten stellte sich dabei so

schnell dar, dass eine kontinuierliche Herstellung von Profilen auch bei einer Abzugsgeschwindigkeit von $v = 300 \text{ mm/min}$ mit der gewählten Katalysatorkonzentration nicht möglich war und der Prozess direkt nach Prozessstart durch Abriss des Profils beendet werden musste. Grund dafür ist der deutlich erhöhte Anteil an Aktivator durch die Bestandteile der Schlichte und das damit veränderte Prozessverhalten. Auch in der Literatur beschriebene Referenzversuche in einem statischen Injektionsverfahren unter Verwendung der gleichen Matrixmaterialien zeigten, dass ein deutlich reduzierter Anteil an Aktivator bei der Verwendung dieses Fasermaterials benötigt wird [ZHAN14, S. 8-9]. Aufgrund des instabilen Prozesses und der unveränderten mechanischen Eigenschaften gegenüber der Verarbeitung von Rovings mit deaktivierter Schlichte wurde die Verwendung besonders geringer Aktivatoranteile im Folgenden jedoch nicht mehr untersucht.

Um den Einfluss der Schlichte auch bei der Verwendung von Kohlenstofffaserrovings zu untersuchen, wurde der gleiche Fasertyp (Toho Tenax HTS45) in zwei verschiedenen Aufmachungen (ungeschlichtet und mit thermoplast-kompatibler Schlichte) verarbeitet. Die Prozessparameter waren dabei identisch, auch die der Faservorheizung ($T_p = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $v = 200 \text{ mm/min}$, $w_k = 6 \text{ gew.-%}$). Bild 7.4 zeigt die durchschnittlichen mechanischen Eigenschaften der Profile im Vergleich. Es ist zu erkennen, dass bei Verwendung der mit der thermoplastkompatiblen Schlichte präparierten Fasern deutlich höhere Biegefestigkeiten bei unveränderten Biegesteifigkeiten erreicht werden. Zusätzlich lassen sich die präparierten Fasern im Gegensatz zu ungeschlichteten Fasern deutlich besser verarbeiten.

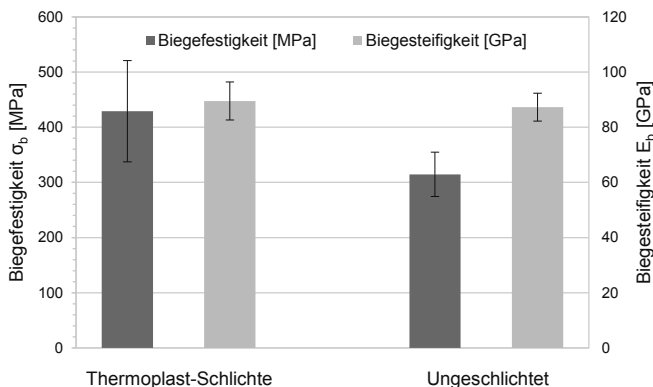


Bild 7.4: Mechanische Eigenschaften von Profilen aus PA6/CF bei Verwendung von Kohlenstofffasern mit unterschiedlichen Präparationen.

Mechanical Properties of PA6/CF Profiles Depending on the Fiber Sizing

Obwohl die absoluten mechanischen Eigenschaften nach wie vor deutlich unterhalb den in der Praxis erreichbaren Werten liegen (siehe Bild 7.14), ist die Verwendung von entsprechend präparierten Rovings für den Mikropultrusionsprozess zu empfehlen.

7.2 Faservolumenanteil

Fiber Volume Content

Einer der Hauptvorteile der reaktiven Verarbeitung von thermoplastischen Matrixmaterialien im Pultrusionsprozess ist das Potential zur Steigerung des Faservolumenanteils (siehe dazu Bild 2.2). Zum Nachweis, dass dies auch für den miniaturisierten Prozess gilt, wurden Rundprofile mit einem theoretischen Faservolumenanteil von $\varphi_{\text{theo}} = 71,7\%$ (Glasfasern) bzw. $\varphi_{\text{theo}} = 72,6\%$ (Kohlenstofffasern) hergestellt. Die in Bild 7.5 dargestellten Mikroskopaufnahmen zeigen den hohen Faservolumenanteil von ca. 72 %, der auch in der optischen Messung bestätigt werden kann. Wie auch schon bei den Profilen mit geringerem Faservolumenanteil ist eine sehr homogene Faserverteilung sowie eine gute Rundheit zu erkennen. Die erhöhte Packungsdichte verbessert durch die eingeschränkte Bewegungsfreiheit der Fasern dabei sowohl Rundheit ($C = 0,99$) als auch Homogenität. Ausschlaggebend und für eine Qualifizierung des Prozesses entscheidend ist dagegen der minimale Anteil an Lunkern innerhalb des Profils, der auch bei hohen Faservolumenanteilen erreicht werden kann. Die glasfaserverstärkten Profile wurden mit einer Abzugsgeschwindigkeit von $v = 100\text{ mm/min}$ sowie einer Prozesstemperatur von $T_p = 180\text{ °C}$ hergestellt, die kohlenstofffaserverstärkten Profile bei einer Prozesstemperatur von $T_p = 200\text{ °C}$.

Der benötigte Imprägnierdruck ist mit $\Delta p = 3\text{ bar}$ um den Faktor 7,5 gegenüber der Herstellung von Profilen mit einem Faservolumenanteil von $\varphi_{\text{theo}} = 58\%$ ($\Delta p = 0,4\text{ bar}$) erhöht. Mit Hilfe der Abschätzung der Permeabilität nach Formel 2.6 lässt sich dieser Druckunterschied durch den höheren Faservolumenanteil auch nach Darcy's Gesetz berechnen. Danach ergibt sich eine Erhöhung um den Faktor 6.

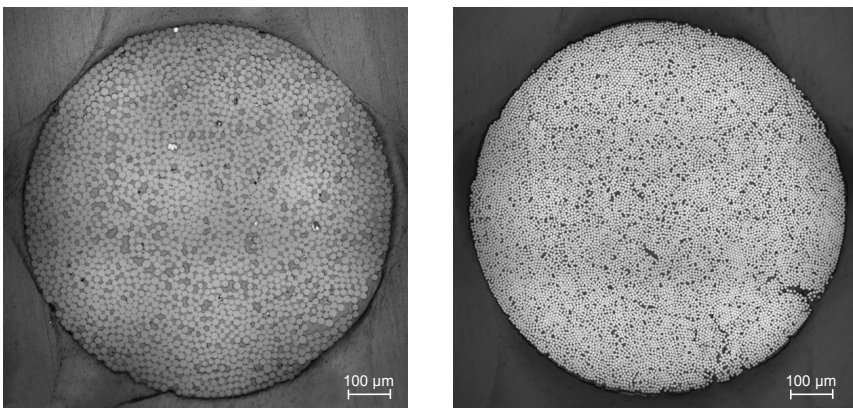


Bild 7.5: Mikroskopaufnahmen von Rundprofilen mit einem Faservolumenanteil von $\varphi = 72\%$ (links: PA6/GF, rechts: PA6/CF)

Microscopic Images of Profiles with Fiber Volume Content of $\varphi = 72\%$ (Left: PA6/GF, Right: PA6/CF)

Die so hergestellten GFK-Profile erreichen im Dreipunktbiegeversuch Biegefestigkeiten bis zu $\sigma_{b,max} = 1550$ MPa und Biegesteifigkeiten von $E_{b,max} = 50$ GPa. Normiert auf den Faservolumengehalt mit Hilfe der Mischungsregel [EHRE06, S. 105], liegen diese Werte auf einem ähnlichen Niveau verglichen mit den zuvor untersuchten Profilen mit geringerem Faservolumenanteil ($\sigma_{b,max} = 1270$ MPa, $E_{b,max} = 41$ GPa). Die Kohlenstofffaserprofile erzielen Biegefestigkeiten bis zu $\sigma_{b,max} = 1230$ MPa und Biegesteifigkeiten von $E_{b,max} = 148$ GPa. Normiert man auch diese Werte auf den Faservolumenanteil und vergleicht sie mit den zuvor untersuchten mechanischen Eigenschaften der Profile mit $\varphi = 58$ % ($\sigma_{b,max} = 635$ MPa, $E_{b,max} = 99$ GPa), so ist eine 20 % höhere relative Biegesteifigkeit sowie eine 50 % höhere relative Biegefestigkeit der Profile mit höherem Faservolumenanteil festzustellen. Die Gründe dafür konnten noch nicht abschließend geklärt werden.

Verglichen mit Literaturwerten sind die Glasfaserprofile damit auch weiterhin in einem ähnlichen Bereich, die Kohlenstofffaserprofile zeigen trotz verbesserter Performance auch hier eine deutlich verringerte Festigkeit bei vergleichbaren Steifigkeiten. Grundsätzlich konnte gezeigt werden, dass auch Faservolumenanteile von $\varphi > 70$ % erzielt werden können, ohne dass größere Anpassungen an der Anlagentechnik vorgenommen werden müssen. Abzugskräfte im Bereich von $F_a = 60 - 90$ N sowie eine lunkerfreie Imprägnierung lassen darauf schließen, dass auch noch höhere Faseranteile möglich sind.

Das Potential der reaktiven Verarbeitung von thermoplastischen Polymeren, eine lunkerfreie Imprägnierung sowie Polymerisierung auch bei höchsten Faservolumenanteilen und kleinsten Durchmessern erreichen zu können, wurde durch diese Untersuchung bestätigt. Im Hinblick auf einen industriellen Einsatz dieser Technologie könnte die Verwendung solcher Profile neben medizintechnischen Anwendungen auch als hochsteife und hochfeste Einleger für hochbelastete und besonders kleine Spritzgussbauteile von Nutzen sein.

7.3 Abzugskraft

Pulling Force

Die Messung der Abzugskraft erfolgt kontinuierlich während des Prozesses mit der in der Werkzeugeinheit integrierten Kraftmessdose und dient als Indikator für das Fortschreiten der Polymerisationsreaktion im Werkzeug. Bei einem Profildurchmesser von $d = 1$ mm und einem theoretischen Faservolumenanteil von $\varphi_{theo} = 58$ % wird bei der Verarbeitung von mit Caprolactam imprägnierten Glas- oder Kohlenstofffasern eine minimale Abzugskraft von ca. $F_{a0} = 10$ N alleine durch die Reibung der Fasern und des flüssigen Matrixmaterials erzeugt, unabhängig von der Abzugsgeschwindigkeit. Wird eine größere Anzahl von Fasern verwendet, um einen Faservolumenanteil von $\varphi_{theo} = 72$ % zu erreichen (siehe Kapitel 7.2), ist die minimale Abzugskraft mit $F_{a0} = 20$ N erwartungsgemäß höher.

Während der reaktiven Umsetzung des Matrixmaterials stellt sich dagegen ein Anstieg der Abzugskraft auf $F_a = 40 - 70 \text{ N}$ ($\varphi_{\text{theo}} = 58 \%$) bzw. $F_a = 60 - 90 \text{ N}$ ($\varphi_{\text{theo}} = 72 \%$) bei stabilem Prozess ein. Die Abzugskraft kann jedoch durch die hohe Sensibilität des Prozesses bezüglich der Einstellung der Prozessparameter schnell auf extrem hohe Werte steigen (siehe Bild 7.6). Dieser Anstieg, bedingt durch eine unkontrolliert beschleunigte Aushärtung des Matrixmaterials und damit deutlich erhöhten Reibungskräften, führt bei ca. 350 N zu einem Abreißen des Rovings zwischen Werkzeug und Bandabzug (Glasfasern, $\varphi_{\text{theo}} = 58 \%$). Dies deutet darauf hin, dass die thermische Ausdehnung der Matrix größer ist als die durch die Polymerisationsreaktion auftretende Volumenschwindung (siehe Kapitel 2.3.2).

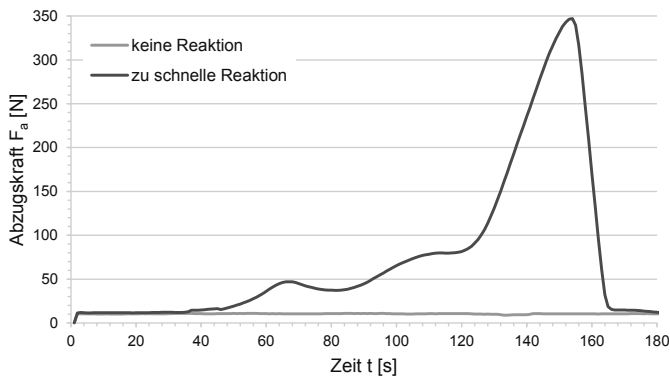


Bild 7.6: Zeitlicher Verlauf der Abzugskraft bei Verarbeitung eines Glasfaserrovings bei nicht erfolgter Polymerisationsreaktion und bei zu schneller Reaktion bis zum Riss ($T_p = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $v = 200 \text{ mm/min}$, $w_k = 6 \%$)

Pulling Force During the Processing of Glass Fibers with Failed Reaction and Fast Reaction Until Fiber Breakage

Betrachtet man die maximalen Abzugskräfte in Abhängigkeit vom Monomerumwandlungsgrad, so sind bei geringsten Umwandlungsgraden stets die minimalen Abzugskräfte F_{a0} messbar, bei Umwandlungsgraden über 95 % steigen die Abzugskräfte exponentiell bis zum Prozessabbruch bei ca. 300 – 350 N an (siehe Bild 7.6). Grundsätzlich zeigen die Versuche mit Glasfaserverstärkung mit Spitzenwerten von bis zu 300 N höhere Abzugskräfte als die Versuche mit Kohlenstofffaserverstärkung ($F_{a,\text{max}} = 120 \text{ N}$), was aber auch mit den im Mittel höheren Umwandlungsgraden zusammenhängt. Verglichen mit konventioneller duroplastischer Pultrusion, bei der die Abzugskraft ca. 50 N für einen Profildurchmesser von 1 mm beträgt (ermittelt bei zu 95 % im Werkzeug vernetztem Matrixpolymer) [SCHM10, S. 129], sind die Abzugskräfte im thermoplastischen reaktiven Prozess bei optimaler Prozessführung mit ca. 40 – 70 N leicht erhöht.

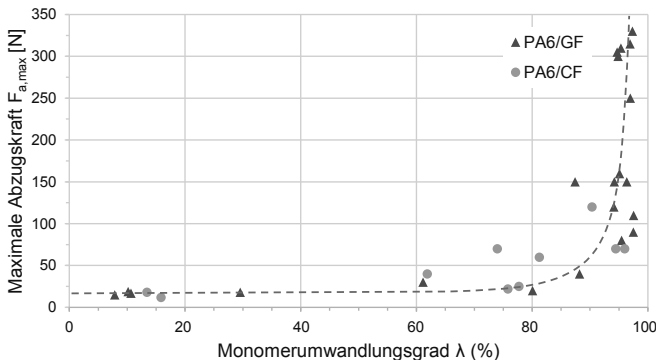


Bild 7.7: Maximale Abzugskraft $F_{a,max}$ in Abhängigkeit des Monomerumwandlungsgrades λ für glas- und kohlenstoffaserverstärkte Profile aus PA6 ($d = 1 \text{ mm}$)

Maximum Pulling Force Depending on Conversion Degree

Grundsätzlich lässt sich bei der Betrachtung der Abzugskraft sagen, dass die Herausforderungen bezüglich der Minimierung der Reibungskräfte bei weitergehender Miniarisierung ähnliche Aspekte wie bei der Betrachtung duroplastischer Prozesse aufweisen. Die Verwendung hoher Anteile an Katalysator und Aktivator führt jedoch zu einem stark nichtlinearem und schwer zu kontrollierenden Verhalten der Polymerisationsreaktion und damit der Abzugskraft, was zu einem nicht erkennbaren Zusammenhang zwischen Produktionsgeschwindigkeit und Abzugskraft führt. Bei einer weiteren Miniarisierung des Prozesses hin zu Durchmessern weit unter 1 mm wird dies sogar noch stärker ins Gewicht fallen. Lösen lässt sich diese Problematik nur durch eine berührungsfreie Fortführung der Polymerisationsreaktion nach dem Werkzeug.

7.4 Produktionsgeschwindigkeit

Production Speed

In den vorangegangenen Versuchen ist eine maximale Abzugsgeschwindigkeit von $v = 300 \text{ mm/min}$ identifiziert worden. Um diese weiter zu erhöhen, wurden Versuche mit der in Kapitel 5.4.1 beschriebenen Nachheizereinheit durchgeführt. Zur Aufrechterhaltung einer sauerstofffreien und trockenen Atmosphäre wurde die Nachheizereinheit nach einem initialen Trocknungsvorgang kontinuierlich mit einem Durchfluss von ca. 6 ml/s mit Stickstoff gespült. Die tatsächliche Temperatur des Stickstoffes in der Nachheizereinheit wurde mittels eines Thermoelementes gemessen und ist in Bild 7.8 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Temperatur einen graduellen Verlauf zwischen $130^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$ aufweist, wobei die initiale Temperatur zwischen Werkzeug und Beginn der Nachheizereinheit bei beheiztem Werkzeug deutlich höher liegt (in Bild 7.8 bei kaltem Werkzeug untersucht). Da bei einer minimalen Temperatur von $T_p = 160^\circ\text{C}$ im Werkzeug erste erfolgreiche Polymerisationsreaktionen beobachtet wurden, ist dieser Temperaturverlauf für eine Weiterführung der Polymerisation nach dem Werkzeug ausreichend. Eine Temperatur von $T_{n,ist} > 160^\circ\text{C}$ wird auf einer Strecke von 500 mm

erreicht, womit bei maximaler Produktionsgeschwindigkeit von $v = 1000 \text{ mm/min}$ eine zusätzliche Verweildauer in reaktionsfähiger Umgebung von $t_v = 0,5 \text{ min}$ erreicht werden kann.

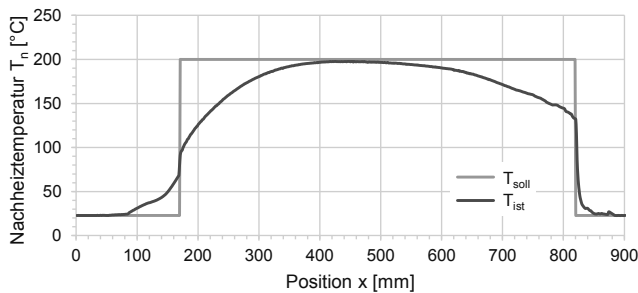


Bild 7.8: Soll- und Ist-Temperatur im Bereich der Nachheizeinheit (im Gas gemessen)
Nominal and Actual Temperature Within the Post-Heating Unit (gas temperature)

Die Nachheizeinheit wurde bei den Versuchen ab $v = 400 \text{ mm/min}$ auf $T_n = 200 \text{ °C}$ temperiert, die Werkzeugtemperatur war $T_p = 180 \text{ °C}$, als Verstärkungsfasern wurden durch Vorheizung vorbehandelte Glasfasern verwendet. Die Ergebnisse der nachfolgenden mechanischen Untersuchung von Profilen, hergestellt mit verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten, sind in Bild 7.9 dargestellt.

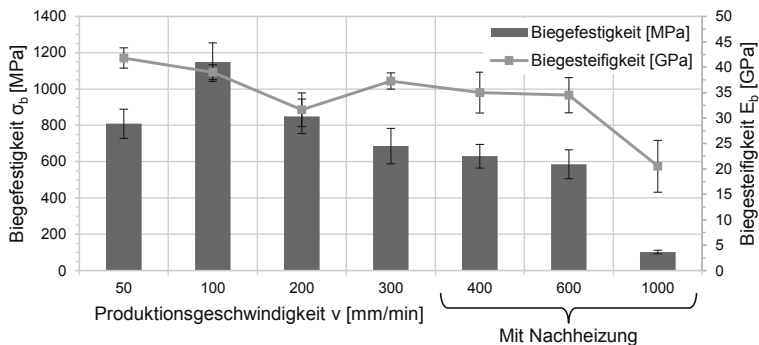


Bild 7.9: Biegefestigkeit σ_b und Biegesteifigkeit E_b von PA6/GF-Profilen unter Einsatz einer Nachheizung auf $T_n = 200 \text{ °C}$

Flexural Stiffness and Strength of PA6/GF-Profiles Depending on the Production Speed

Die Biegefestigkeit nimmt grundsätzlich mit erhöhter Produktionsgeschwindigkeit ab, wobei ein flacher Verlauf dieses Trends durch die Nachheizung bis $v = 600 \text{ mm/min}$ erreicht werden kann. Bei $v = 1000 \text{ mm/min}$ ist keine nennenswerte Festigkeit mehr messbar, wohingegen auch bei $v = 50 \text{ mm/min}$ aufgrund von Lunkerbildung im Bauteil nur geringe Werte erreicht werden. Die höchsten Festigkeiten werden bei Geschwin-

digkeiten zwischen $v = 100 - 200$ mm/min erzielt. Die Biegesteifigkeit wird in geringerem Maße von der erhöhten Geschwindigkeit beeinflusst, ist jedoch bei der maximalen Steigerung der Abzugsgeschwindigkeit ebenfalls deutlich reduziert.

Bei Betrachtung dieser Ergebnisse lässt sich in einer ersten Bewertung feststellen, dass die Funktionsweise der Nachheizeinheit mit Einschränkungen nachgewiesen werden konnte. Zum einen ist eine Steigerung der Produktionsgeschwindigkeit auf bis zu $v = 600$ mm/min möglich und auch die Stabilität des Prozesses (siehe Kapitel 7.6.2) kann damit verbessert werden. Zum anderen ist jedoch keine zusätzliche Steigerung der mechanischen Eigenschaften der Profile bei Verwendung der Nachheizung zu beobachten. Bei einer optimalen Funktionsweise der Nachheizeinheit steht in der Theorie mehr als die doppelte Zeit für die Polymerisationsreaktion im Vergleich zum Prozess ohne Nachbehandlung zur Verfügung, was nach den Modellen aus Kapitel 4.1.2 einen höheren Umwandlungsgrad und damit auch höhere mechanische Eigenschaften bedeuten würde. Gründe für diese nur eingeschränkte Funktionsweise sind durch mehrere Effekte zu vermuten. Undichtigkeiten der Nachheizeinheit könnten zu einer Beeinträchtigung der Polyreaktion durch Eindringen feuchter Luft geführt haben. Ebenso kann die Temperatur in der Nachheizeinheit durch das Spülen mit Stickstoff unter das für eine Reaktion erforderliche Niveau gesenkt worden sein. Die Temperatur des Profils selbst kann durch Konvektion weiter verringert worden sein. Weitere Untersuchungen zur Steigerung der Temperatur in der Nachheizeinheit konnten aufgrund der maximal möglichen Temperatur des Heizschlauches von $T_n = 200$ °C (siehe Bild 7.8) nicht durchgeführt werden.

7.5 Herstellung von Tapes

Manufacturing of Tapes

Neben der Herstellung von Rundprofilen für hauptsächlich medizintechnische Anwendungen eignet sich das reaktive Mikropultrusionsverfahren auch zur Herstellung anderer Profilgeometrien mit gleichbleibendem Querschnitt. Beispielhaft sei hier die Herstellung bandförmiger Endlosprofile mit rechteckigem Querschnitt genannt. Solche bandförmigen Endlosprofile, bei thermoplastischen Matrixsystemen im Allgemeinen einfach Tapes oder UD-Tapes genannt, können in automatisierten Ablageverfahren verarbeitet werden. Dabei werden die Tapes neben- und übereinander zu meist flächigen Strukturen abgelegt und während des Ablegens durch Applikation von Wärme und Druck konsolidiert [NEIT14, S. 350-351]. Desweiteren können sie auch als Eingangsmaterial für eine kontinuierliche Umformung (siehe Kapitel 2.3.3 und 8.1) verwendet werden.

Unter der Verwendung der entwickelten Anlagentechnik sowie der optimierten Prozessparameter für die Verwendung von Caprolactam als Matrixmaterial wurden glas- sowie kohlenstofffaserverstärkte Tapes mit einem rechteckigen Querschnitt von $6 \times 0,13$ mm² und einem Faservolumenanteil von $\phi = 59$ % hergestellt (siehe Bild 7.10 bis Bild 7.12). Die dazu benötigte Werkzeugtechnik wurde wie auch für die Herstellung

von Rundprofilen als integrales Bauteil für Imprägnierung sowie Polymerisierung ausgeführt (Bild 7.10).

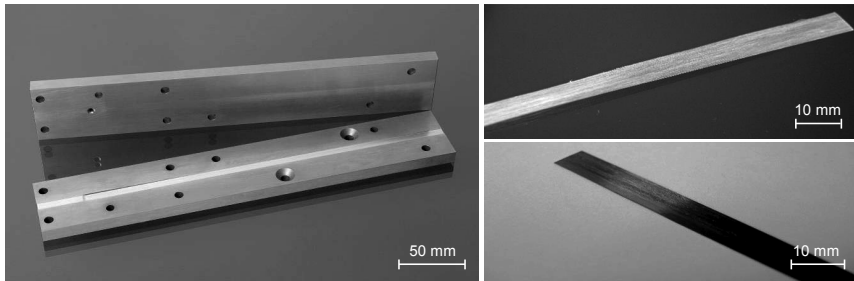


Bild 7.10: Integrales Werkzeug zur Herstellung von Rechteckprofilen sowie damit hergestelltes Tapematerial aus PA6/GF (oben) und PA6/CF (unten)

Forming Die for the Manufacturing of Tape Material (Left) and Resulting Profiles made from PA6/GF (Top) and PA6/CF (Below)

Bei der Herstellung konnten Umwandlungsgrade von $\lambda = 95\%$ erreicht werden. Die Homogenität der Profile ist sehr gut, die Oberfläche der Tapes weist dagegen Bereiche mit erhöhter Rauheit auf. Die Produktionsgeschwindigkeit konnte bis auf $v = 400\text{ mm/min}$ ohne Nachheizvorrichtung gesteigert werden. Grund dafür ist die verbesserte Wärmeeinbringung in das Profil aufgrund der größeren Oberfläche des Rechteckprofils, wodurch allerdings auch höhere Abzugskräfte im Vergleich mit Rundprofilen von ca. 60 – 90 N erzeugt werden.

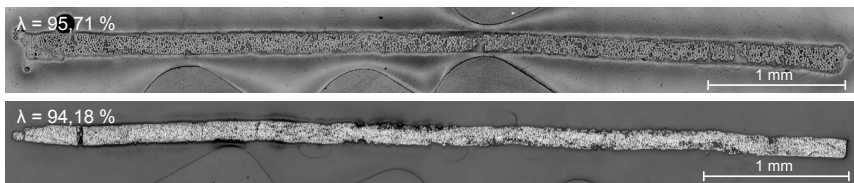


Bild 7.11: Mikroskopaufnahmen von UD-Tapes aus PA6/GF (oben) sowie PA6/CF (unten)

Microscopic Images of UD-Tapes made from PA6/GF (Top) and PA6/CF (Below)

Auch wenn das Verhältnis von Umfang zu Querschnittsfläche bei Rechteckprofilen deutlich ungünstiger ist als bei Rundprofilen (siehe Formel 2.3), ist die Stabilität des Prozesses leicht verbessert. Der Grund dafür ist in den etwas geringeren Monomerumwandlungsgraden der Tapes im Vergleich mit den Rundprofilen (maximaler Monomerumwandlungsgrad bei Rundprofilen aus PA6/GF: $\lambda = 97,53\%$) zu vermuten, da der Umwandlungsgrad gerade bei Werten von $\lambda > 90\%$ einen erheblichen Einfluss auf die maximale Abzugskraft und damit auf die Prozessstabilität hat (siehe Bild 7.7). Die Ausbeute von kontinuierlich hergestellten, verwertbaren Tapeabschnitten beträgt jeweils ca. 1 – 2 m (siehe Bild 7.12).

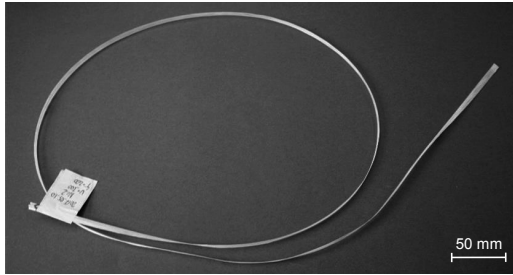


Bild 7.12: Foto eines kontinuierlich hergestellten Tapeabschnitts aus PA6/GF

Picture of a continuously produced tape section made from PA6/GF

Somit konnte der Nachweis erbracht werden, dass auch die Herstellung von Rechteckgeometrien mit der entwickelten Anlagentechnik möglich ist. Die Untersuchung der Weiterverarbeitung des hergestellten Tapematerials wird in Kapitel 8.1 näher beschrieben. Es ist jedoch bereits hier festzuhalten, dass aufgrund der erforderlichen Lauflängen von UD-Tapes für die Herstellung von faserverstärkten Bauteilen, z. B. im Wickelverfahren, eine serientaugliche Umsetzung des Verfahrens schwierig erscheint.

7.6 Bewertung des Prozesses

Process Evaluation

In den vorangegangenen Kapiteln konnte der Nachweis erbracht werden, dass die Herstellung von Mikroprofilen aus PA6 in einem reaktiven Pultrusionsprozess möglich ist. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass hohe mechanische Eigenschaften, höchste Faservolumenanteile sowie verschiedene Profilgeometrien erreicht werden können. Um eine Bewertung des Prozesses zu ermöglichen, wird in diesem Kapitel auf die Einordnung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich mit alternativen Verfahren sowie auf Beobachtungen bezüglich des Prozessverhaltens eingegangen.

7.6.1 Mechanische Eigenschaften im Vergleich

Comparison of Mechanical Properties

Um Vergleichswerte für die Einordnung der im reaktiven Mikropultrusionsprozess erreichten mechanischen Eigenschaften zu erhalten, werden zum einen Kennwerte reaktiver Pultrusionsprozesse mit Caprolactam als Matrixmaterial herangezogen, sowohl von in der Literatur beschriebenen Prozessen [CHO96], als auch von auf dem Markt erhältlichen Pultrusionsprofilen der Firma cqfd-composites, Wittenheim, Frankreich [CQFD15]. Zum anderen wird der Vergleich mit Profilen aus glas- und kohlenstofffaserverstärktem PA6 mit Profilen aus nicht-reaktiven Prozessen der Firmen Tencate, SGL und Celanese [TENC17; SGL 17; CELA16a; CELA16b] durchgeführt.

Aufgrund der Vielzahl von Faser- und Matrixtypen sowie verschiedener Imprägnierverfahren müssen für einen gültigen direkten Vergleich der mechanischen Eigenschaften verschiedene Annahmen getroffen werden. Dabei gilt:

- Steifigkeit und Festigkeit werden hauptsächlich durch die Faser bestimmt. Eine Normierung der mechanischen Kenngrößen auf den Faservolumenanteil und die mechanischen Eigenschaften der Faser ist damit zulässig.
- Die Umrechnung von Fasergewichts- zu Faservolumenanteil erfolgt mit Literaturkennwerten.
- Es werden nur Bauteile mit unidirektionaler Standard-Kohlenstoffaserverstärkung vom Typ „High Tenacity“ (Bezeichnungen herstellerabhängig, z. B. T700, HTS oder AS4) bzw. Standard-Glasfaserverstärkung vom Typ E-Glas verglichen.

Vergleicht man nun zunächst die mechanischen Eigenschaften glasfaserverstärkter Bauteile, so sind deutliche Unterschiede vor allem in der Biegefestigkeit zu erkennen (siehe Bild 7.13). Die Biegesteifigkeit liegt bei allen betrachteten Bauteilen im Bereich zwischen 40 GPa und 50 GPa, mit den geringsten Werten bei den in dieser Arbeit hergestellten Profile. Die für eine Bewertung deutlich aussagekräftigere Messgröße der Biegefestigkeit zeigt Werte zwischen 850 MPa und 1430 MPa für die reaktiven Prozessvarianten, wobei Angaben aus wissenschaftlicher Literatur und Angaben kommerzieller Anbieter herangezogen wurde. Der hier entwickelte Prozess lässt sich hinsichtlich der Biegefestigkeit in einem mittleren Bereich einordnen. Die nicht reaktiven Prozesse zeigen ein überraschend unterschiedliches Bild und zeigen die Einordnung des entwickelten Prozesses im Mittelfeld der erreichbaren Festigkeiten. Es ist dabei auch festzustellen, dass der hier entwickelte Prozess durch die Ermöglichung hoher Faservolumenanteile einerseits höhere absolute Festigkeitswerte erreichen kann als bei nicht-reaktiven Prozessen (siehe Kapitel 7.2), andererseits auch durch die volle Ausnutzung der Faser-Matrix Bindung durch spezielle Schichten die mechanischen Eigenschaften nochmals gesteigert werden können.

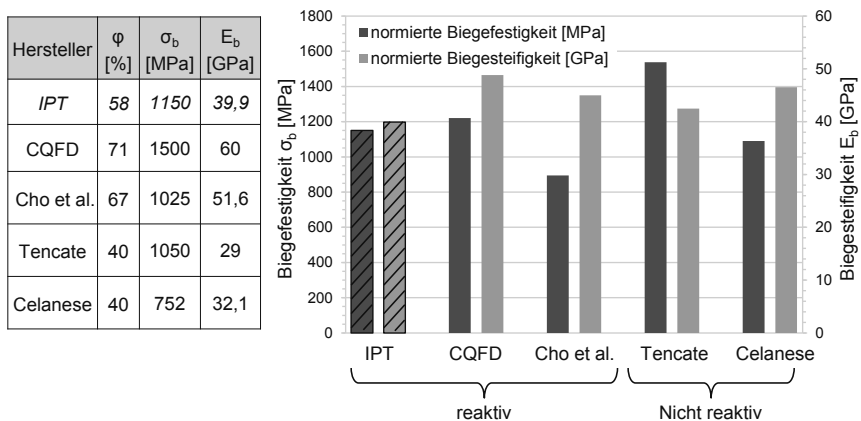


Bild 7.13: Biegesteifigkeit sowie -festigkeit glasfaserverstärkter PA6-Profile im Vergleich, normiert auf $\varphi = 58$ % (links: originale Werte und Faservolumenanteile) [CQFD15; CHO96, S. 679; TENC17; CELA16a, S. 1]

Flexural Stiffness and Strength of PA6/GF-Profiles Standardized to $\varphi = 58$ %

Betrachtet man die Eigenschaften kohlenstoffaserverstärkter Profile (Bild 7.14), so bestätigt sich die bereits während der Prozessentwicklung getätigte Beobachtung verhältnismäßig geringer Biegefestigkeiten. Die Ursache konnte bislang noch nicht abschließend geklärt werden. Die Biegefestigkeiten unterscheiden sich unwesentlich voneinander. Ein Vergleich mit reaktiven Prozessen zur Herstellung kohlenstoffaserverstärkter PA6-Profile konnte aufgrund fehlender Daten nicht gezogen werden. Es lässt sich somit festhalten, dass bei der Verarbeitung von Kohlenstofffasern im reaktiven Prozess noch weitere Untersuchungen zur Prozessoptimierung notwendig sind, um das volle Potential der Technologie auszuschöpfen.

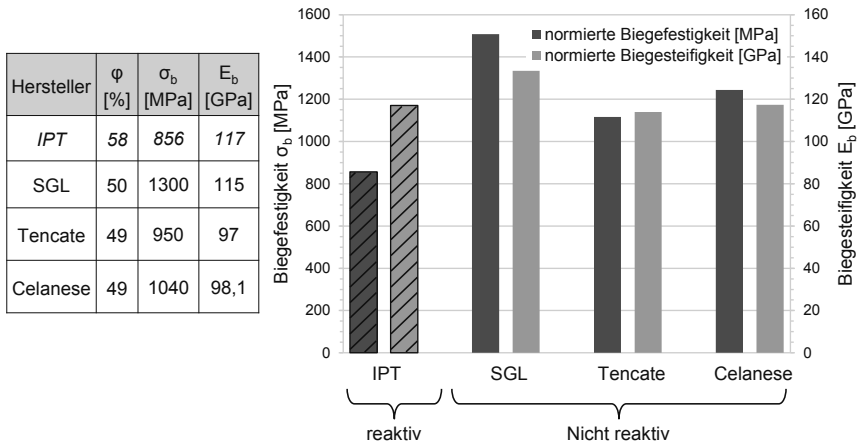


Bild 7.14: Biegefestigkeit sowie -festigkeit kohlenstoffaserverstärkter PA6-Profile im Vergleich, normiert auf $\varphi = 58\%$ (links: originale Werte und Faservolumenanteile) [SGL 17; TENC17; CELA16b, S. 1]

Flexural Stiffness and Strength of PA6/CF-Profiles Standardized to $\varphi = 58\%$

Zusammenfassend lässt sich in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften sagen, dass mit dem hier entwickelten Prozess vergleichbare Werte wie bei der Verwendung etablierter Imprägnierverfahren erreicht werden können und so eine Anwendung der Profile für industrielle Anwendungen möglich ist. Jedoch ist das volle Potential noch nicht vollständig ausgeschöpft und bietet weitere Möglichkeiten für zukünftige Entwicklungen. Hohe Faservolumenanteile bieten jedoch bereits jetzt die Möglichkeit, hohe Festigkeits- und höchste Steifigkeitswerte zu erzielen. Vernachlässigt werden sollte in diesem Zusammenhang auch nicht, dass zum einen der Vergleich mit teilweise etablierten Prozessen zur Herstellung von Endlosprofilen getroffen wurde, zum anderen zusätzliche Herausforderungen an eine optimale Prozessführung durch den hohen Grad der Miniaturisierung bestehen, worauf im Folgenden genauer eingegangen wird.

7.6.2 Prozessstabilität

Process Stability

Um eine abschließende Bewertung des Prozesses zu ermöglichen, wird in diesem Kapitel auf die Beobachtungen bezüglich des Prozessverhaltens eingegangen. Grundsätzlich ist zunächst festzuhalten, dass im Rahmen der Prozessentwicklung bei idealen Rahmenbedingungen und optimalen Prozessparametern ein über mehrere Meter stabiler, kontinuierlicher Prozess etabliert werden konnte. Bei minimalen Veränderungen in der Zusammensetzung der reaktiven Mischung, des Feuchtigkeitsgehaltes, der Temperatur oder der Abzugsgeschwindigkeit kam es jedoch verhältnismäßig oft zu einem überproportionalen Anstieg der Abzugskraft mit der Folge eines Abrisses des Rovings und damit des Prozessabbruchs, teilweise nach Produktionslängen von unter einem Meter (siehe Bild 7.6). Ein im technischen Sinne kontinuierlicher Prozess konnte daher noch nicht etabliert werden. Das aus der Verarbeitung duroplastischer Matrixmaterialien etablierte Vorgehen der ständigen Beobachtung der Abzugskraft und der sukzessiven Änderung der Abzugsgeschwindigkeit zur Feineinstellung des Prozessverhaltens ist bei diesem Prozess nicht möglich. Als mögliche Ursache für den plötzlichen Anstieg der Abzugskraft bis zum Versagen des Profils kann die verhältnismäßig schnelle Erwärmung des gesamten Profilquerschnitts nach dem Modell aus Kapitel 4.1.2 herangezogen werden, welche ein schnelles und nichtlineares Verhalten der Polymerisationsreaktion begünstigt. Die Miniaturisierung des reaktiven Pultrusionsprozess erfordert daher eine exakte Parametrierung, begründet durch zwei Hauptaspekte:

- Das schnelle und nichtlineare Reaktionsverhalten aufgrund der hohen Werkzeugtemperatur sowie der hohen Katalysatorkonzentration
- Die begrenzte maximale Abzugskraft durch die begrenzte Zugfestigkeit des Rovings

Vor allem die hohe Katalysatorkonzentration sowie die benötigte initiale Werkzeugtemperatur von bis zu 200 °C beschleunigen den Prozess relativ stark, sind aber für eine vollständige Polymerisation notwendig. Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von $v = 300 \text{ mm/min}$ ist der Einfluss des Reaktionsverhaltens auf die Abzugskraft erwartungsgemäß am geringsten. Die weitere Steigerung der Abzugsgeschwindigkeit mit Hilfe der Nachheizung sorgt für eine Verbesserung der Prozessstabilität, allerdings sind hier die höchsten Festigkeiten und damit auch die höchsten Monomerumwandlungsgrade nicht erreicht worden.

Bedingt durch die Miniaturisierung der Eingangsmaterialien wie Fasern und Matrix sind auch alle flüssigkeitsfördernden Komponenten des Systems auf kleine Durchflüsse ausgelegt. Die Durchmesser der Rohrleitungen betragen 3 mm und sind dadurch besonders anfällig für Verstopfungen und Ablagerungen des Matrixmaterials. Während der Prozessentwicklung waren daher gelegentlich leichte Abweichung im Durchfluss der beiden Seiten der Rohrleitungen zu beobachten, was in der Folge zu einem nicht mehr korrekten Verhältnis von Katalysator und Aktivator führt. Daneben waren auch

komplette Verstopfungen des Systems zu beobachten, meist in den Abschnitten zur Förderung der mit Aktivator versehenen Mischung. Beide Effekte hatten einen kompletten Tausch der Rohrleitungen zur Folge und damit einen hohen Wartungs- und Instandhaltungsaufwand der Anlagentechnik. Vermeiden lässt sich diese Problematik nur durch die Verringerung des Aktivator-Anteils oder durch die Steigerung der Produktionsgeschwindigkeit zur Erhöhung des Durchflusses.

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Herstellung von Profilen gleichbleibender Qualität ist der Einfluss der Feuchte des Matrixmaterials. Wie bereits beschrieben, kann diese die Polymerisation auch bei geringer Konzentration unterbinden, wodurch nicht nur die Verarbeitung, sondern auch die Lagerung unter vollständigem Ausschluss von Feuchtigkeit erforderlich ist. Da mit der entwickelten Anlagentechnik und den am Fraunhofer IPT vorhandenen Möglichkeiten zur Lagerung jedoch nicht die Möglichkeit einer Handhabung des Matrixmaterials vollständig unter Inertgasatmosphäre bestand, gelangte zwangsläufig feuchte Luft sowohl ins System als auch in die Verpackungen des in Granulatform vorliegenden Matrixmaterials. Auch wenn durch Spülvorgänge mit Stickstoff versucht wurde, diesen Einfluss zu minimieren, war eine Abhängigkeit des maximal erreichbaren Polymerisierungsgrades von der Lagerungsdauer des Matrixmaterials zu beobachten. In einer weiteren industriellen Umsetzung des Verfahrens müsste daher ein kontinuierlicher Ausschluss von Sauerstoff von der Produktion von Caprolactam bis zur Polymerisation im Werkzeug gewährleistet werden.

7.7 Fazit der weiteren Prozessuntersuchung

Conclusion of Further Process Development

Nach dem Nachweis der grundsätzlichen Funktionstüchtigkeit von Anlage und Prozess sowie der Prozessparameteroptimierung konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass sowohl mit Glas- als auch mit Kohlenstofffaserverstärkung Profile mit höchsten Faservolumenanteilen von über 70 % ohne einen nennenswerten Anteil von Lunkern und mit höchster Homogenität hergestellt werden können.

Verschiedene Querschnittsgeometrien mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen konnten realisiert und bezüglich der mechanischen, optischen sowie chemischen Eigenschaften untersucht werden. Dabei konnte ein Prozesspunkt zur Etablierung eines kontinuierlichen Prozesses gefunden werden, der im Vergleich zu Profilen mit größerem Querschnitt höhere Temperaturen sowie größere Anteile an Katalysator und Aktivator erfordert. Der beschriebene Prozess ist jedoch noch relativ großen Schwankungen hinsichtlich der Ergebnisse (Monomerumwandlungsgrad, mechanische Eigenschaften) unterworfen, zudem sind weitere systemtechnische Entwicklungen notwendig, um Verstopfungen des Systems zu vermeiden und eine präzisere Temperierung zu ermöglichen. Abhängig von dem erreichbaren Umwandlungsgrad des Monomers, der in den hier beschriebenen Versuchsreihen bis zu 97,53 % beträgt, können hohe mechanische Eigenschaften im Bereich vergleichbarer reaktiver sowie nicht-reaktiver Prozesse erreicht werden. Die Biegefestigkeit von kohlenstofffaserverstärkten

Profilen ist jedoch verglichen mit den glasfaserverstärkten Profilen gering. Ein Einfluss der Faservorbereitung bzw. der Schlichte der Fasern auf die mechanischen Bauteileigenschaften konnte nicht nachgewiesen werden, wohl aber auf das Prozessverhalten und damit auch auf die Wahl der Prozessparameter. Es konnten Produktionsgeschwindigkeiten bis zu 300 mm/min und Profillängen von einigen Metern erreicht werden, was für die Anwendung z. B. als Grundkörper für medizintechnische Führungsdrähte oder als hochfeste Spritzgusseinleger ausreichend ist. Für die Herstellung von UD-Tapes ist sowohl die Produktionsgeschwindigkeit als auch die herstellbare maximale Länge noch nicht ausreichend. Die Inbetriebnahme einer Nachheizeinrichtung zeigt das Potential einer weiteren Steigerung der Produktionsgeschwindigkeit auf bis zu 600 mm/min.

Aus wirtschaftlicher Sicht bietet der Prozess grundsätzlich hohes Potential, die Kosten zu reduzieren. Zum einen sind durch die vereinfachte Imprägnierung mit niedrigviskosen Monomeren keine Technologien zum Aufbringen hoher Imprägnierdrücke wie Extruder, Doppelbandpressen oder dergleichen erforderlich. Zum anderen schafft die Verwendung von Rohstoffen wie Caprolactam weiteres Kostensenkungspotential. Bei einer Applikation der reaktiven Pultrusion auf den miniaturisierten Maßstab muss allerdings berücksichtigt werden, dass die aufwendige Handhabung und Verpackung von Caprolactam diesen Preisvorteil vor allem bei kleinen Gebindegrößen wieder deutlich abwertet. Kalkuliert man beispielsweise eine jährliche Abnahmemenge von 90 kg, was einer kontinuierlichen Produktion im Dreischichtbetrieb mit $v = 600 \text{ mm/min}$ entspricht (Rundprofil mit $d = 1 \text{ mm}$, $\phi = 60 \%$), so beträgt der Preis für die entsprechenden Anteile von Caprolactam, Aktivator und Katalysator 14,68 €/kg (Information der Firma Brüggemann Chemicals, Heilbronn). Eine entsprechende Menge niederviskoses PA6-Granulat schlägt dagegen nur mit 5,15 €/kg zu Buche (Informationen der Firma Resinex, Zwingenberg). Grund dafür ist vor allem die Sonderverpackung der Rohstoffe in Gebinde zu 1 kg, die mit der aktuellen Anlagentechnik jedoch aufgrund der kleinen Entnahmemengen benötigt wird, um den Einfluss von Feuchtigkeit möglichst gering zu halten (siehe Kapitel 7.6.2). Ein Preisvorteil der Imprägnierung mit Monomeren anstelle von Polymeren ist demnach im Falle einer miniaturisierten Pultrusionstechnologie nicht gegeben.

8 Weiterverarbeitung

Further Processing

Neben den spezifischen mechanischen Eigenschaften ist vor allem bei Mikroprofilen die Möglichkeit einer nachträglichen Formänderung nach der initialen Formgebung der größte Vorteil thermoplastischer Polymere. In diesem Kapitel wird daher auf die Möglichkeiten zur Umformung eingegangen. Beispielhaft wurde im Rahmen dieser Arbeit die thermisch unterstützte Umformung von Rundprofilen zu komplexeren Geometrien wie z. B. Federelementen untersucht (Kapitel 8.2). Zusätzlich erfolgte die Untersuchung eines kontinuierlichen querschnittsverändernden Prozesses am Beispiel der Herstellung von Rundprofilen aus rechteckigem Bandmaterial (Kapitel 8.1).

8.1 Kontinuierliche Umformung von Tapes

Continuous Thermoforming of Tapes

In Kapitel 2.3.3 wurde die Verwendung vorimprägnierter Halbzeuge als gesondertes Verfahren der thermoplastischen Pultrusion aufgeführt. Im Folgenden wird der Sonderfall des miniaturisierten Prozesses, der sich durch die Verwendung eines einzigen bandförmigen Halbzeugs bzw. Tapes als Eingangsmaterial auszeichnet, näher beschrieben und durch experimentelle Untersuchung qualifiziert.

8.1.1 Prinzip und Anlagentechnik

Principle and System Technology

Das Prinzip des Prozesses ist verhältnismäßig einfach und bedarf keiner aufwendigen Anlagentechnik (siehe Bild 8.1). Das auf einer Spule bevorratete Tapematerial wird dabei durch ein Formwerkzeug gezogen, das durch eine spezielle Geometrie der Kavität eine Querschnittsänderung des Profils von rechteckig zu rund ermöglicht (siehe Bild 8.2). Das Werkzeug wird dabei auf Temperaturen über der Schmelztemperatur des Matrixkunststoffes beheizt. Da die zu verwendenden Tapes in der Regel nur in Standardabmessungen vorhanden sind (typischerweise mit Breiten von 6 – 25 mm und Dicken von 0,1 – 0,3 mm), ist eine Schneideinheit erforderlich, die das Tape vor Eintritt in das Werkzeug kontinuierlich auf eine diskrete Breite längsschneidet. Diese Schnittbreite ist so einzustellen, dass die Querschnittsfläche des (rechteckigen) Eingangsmaterials genau der Querschnittsfläche des (runden) Ausgangsmaterials entspricht. Ist die Querschnittsfläche des Eingangsmaterials kleiner als die des Ausgangsmaterials, können Lunker und nicht konsolidierte Bereiche entstehen. Eine zu große Querschnittsfläche des Eingangsmaterials führt dagegen zu Verstopfung des Werkzeugs und zum Prozessabbruch. Die Dicke des verwendeten Tapes kann nicht ohne weiteres verändert werden und muss daher bei der Auslegung des Werkzeuges berücksichtigt werden.

Zur Untersuchung dieses Prozesses wurde eine Schneideinheit zur manuellen Einstellung der Schnittbreite mit einer Einstellgenauigkeit von $\pm 0,1$ mm sowie eine spezifische Werkzeugtechnik zur Herstellung von Rundprofilen mit einem Durchmesser von $d = 1$ mm konstruiert, aufgebaut und in die vorhandene Anlagentechnik integriert.

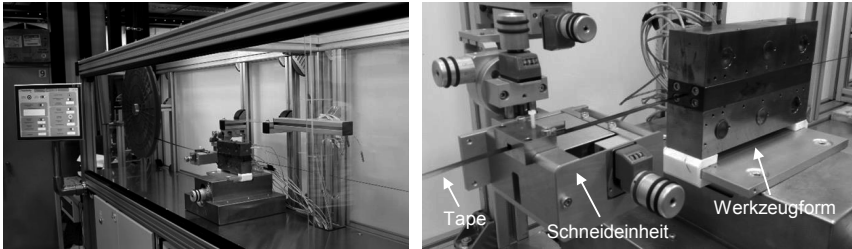


Bild 8.1: Anlagen- sowie Werkzeugtechnik zur kontinuierlichen Umformung von Tapematerial zu Rundprofilen

System Technology for Continuous Thermoforming of Tapes to Round Profiles

Zur Konsolidierung des Profils ist den Modellen aus Kapitel 4.1.1 zufolge ein Temperaturverlauf im Werkzeug von $T_w > T_s$ am Werkzeugeinlauf bis $T_w < T_s$ am Werkzeugauslauf notwendig. Um verschiedene Temperaturzonen einzustellen und damit solch einen Verlauf zu ermöglichen, kann das Werkzeug in drei Zonen beheizt werden. Zur Untersuchung, welche Temperaturverläufe damit möglich sind, wurden verschiedene Temperierungsvarianten untersucht (siehe Bild 8.2). Es ist zu erkennen, dass bei geeigneter Einstellung ein Temperaturverlauf erzielt werden kann, bei dem die Prozess-temperatur (hier $T_w = 390^\circ\text{C}$) über eine Länge von ca. 75 mm konstant bleibt und dann um ca. $80 - 100^\circ\text{C}$ bis zum Werkzeugauslauf abfällt. Bei einer Verarbeitung des Tapematerials bei ca. 50°C über Schmelztemperatur des Polymers (im Beispiel PEEK, $T_s = 343^\circ\text{C}$) kann damit eine Temperierung unter Schmelztemperatur am Werkzeugauslauf gewährleistet werden.

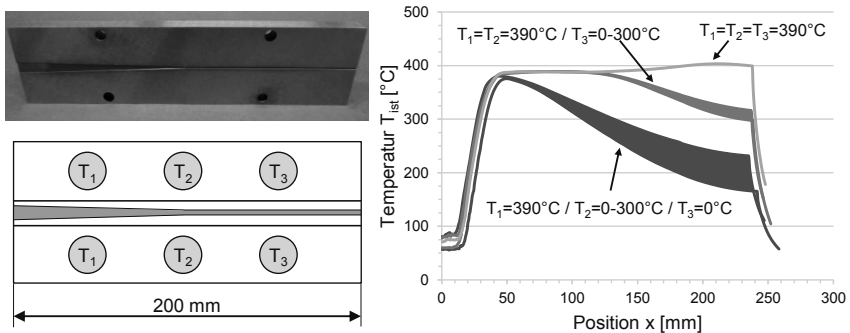


Bild 8.2: Temperaturverlauf im Pultrusionswerkzeug bei verschiedenen Temperatureinstellung der Heizpatronen

Temperature Profile of the Forming Die at Different Temperature Settings

8.1.2 Prozessuntersuchungen

Process Investigation

Für die Qualifizierung dieses Prozesses zur Herstellung von miniaturisierten Rundprofilen wurden experimentelle Untersuchungen mit der oben gezeigten Anlagentechnik durchgeführt und Profile aus verschiedenen Faser- und Matrixmaterialien hergestellt:

- Kohlenstoffaserverstärktes PEEK und PA12 (aus kommerziell erhältlichem Tapematerial) sowie PA6 (aus reaktiv hergestelltem Tapematerial)
- Glasfaserverstärktes PA6 (aus reaktiv hergestelltem Tapematerial)

Der Einfluss der absoluten Prozesstemperatur sowie des spezifischen Temperaturverlaufes wurde zunächst am Beispiel der Verarbeitung von Tapes aus kohlenstoffaserverstärktem PEEK untersucht, hergestellt von der Firma Suprem SA, Yverdon-les-Bains, Schweiz. Ausgehend von einer Schmelztemperatur des verwendeten PEEK-Polymers von $T_s = 343\text{ °C}$ wurden Prozesstemperaturen von $T_{\text{prozess}} = 360\text{ °C} - 400\text{ °C}$ untersucht. Zusätzlich erfolgte die Untersuchung von drei Varianten des Temperaturverlaufes im Werkzeug mit den folgenden Vorgaben, bei denen die Temperatur am Werkzeugauslauf zwischen $T_3 = 0\text{ °C}$ und $T_3 = T_{\text{prozess}}$ variiert wurde:

- Variante 1: $T_1 = T_2 = T_3 = T_{\text{prozess}}$
- Variante 2: $T_1 = T_2 = T_{\text{prozess}} / T_3 = 340\text{ °C}$
- Variante 3: $T_1 = T_2 = T_{\text{prozess}} / T_3 = 0\text{ °C}$

Die mit diesen Parametern hergestellten Profile wurden in Dreipunktbiegeversuchen angelehnt an DIN EN ISO 14125 hinsichtlich ihrer Biegefestigkeit und -steifigkeit sowie durch die Anfertigung von Mikroskopaufnahmen auf Lunker, Rundheit und Homogenität der Faserverteilung untersucht.

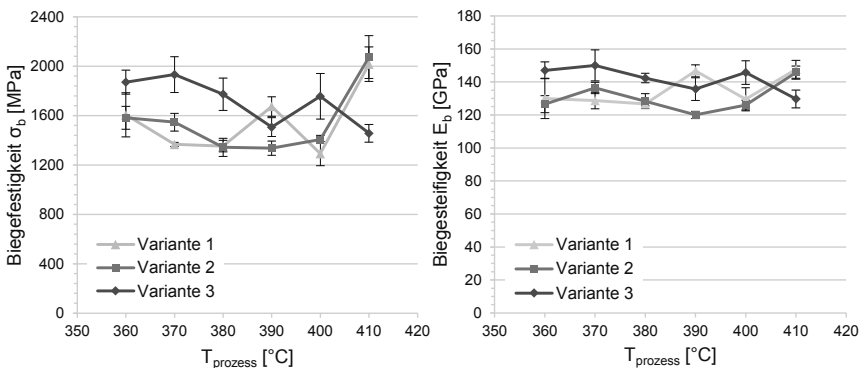


Bild 8.3: Abhängigkeit der Biegefestigkeit und der Biegesteifigkeit von der Verarbeitungstemperatur

Flexural Stiffness and Strength Depending of the Processing Temperature

Bei der Analyse der mechanischen Eigenschaften (Bild 8.3) ist zu erkennen, dass die Variation der Prozesstemperatur in den untersuchten Bereichen keinen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat, die jedoch allgemein schon relativ großen Schwankungen unterworfen sind. Desweiteren kann festgestellt werden, dass die Verringerung der Temperatur an der Auslaufzone (Variante 3) einen positiven Einfluss sowohl auf die Biegesteifigkeit als auch die Biegefestigkeit hat. Auch die Oberflächenqualität wird dadurch verbessert. Die Temperierung der Auslaufzone auf $T_3 = 340\text{ °C}$ (Variante 2) hat dagegen keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften gegenüber der vollständigen Temperierung auf Prozesstemperatur (Variante 1). Ähnliche Ergebnisse sind auch schon von ÅSTRÖM et al. beschrieben worden, wobei allerdings eine verringerte Biegefestigkeit bei Werkzeugtemperaturen ab $T_{\text{prozess}} = 390\text{ °C}$ beobachtet wurde, was hier nicht reproduziert werden konnte [ÅSTR94, S. 816-817]. Gegenüber den mechanischen Eigenschaften eines Referenzbauteils, hergestellt in einem statischen Pressprozess mit dem gleichen Tape-Ausgangsmaterial ($\sigma_b = 1718\text{ MPa}$, $E_b = 109,7\text{ GPa}$ [SUPR10]) liegt die Biegefestigkeit der pultrudierten Profile in der gleichen Größenordnung, die Biegesteifigkeit mit Werten bis zu 150 GPa sogar deutlich darüber. Zusätzlich wurde eine Vorheizung des Tapes auf ca. 200 °C vor dem Einlauf ins Werkzeug mittels eines Infrarotstrahlers untersucht, was jedoch nicht zu einer signifikanten Änderung der mechanischen Eigenschaften führte. Die Abzugskraft liegt im Bereich zwischen $F_a = 40 - 80\text{ N}$ und ist damit erwartungsgemäß hoch (siehe Bild 8.4).

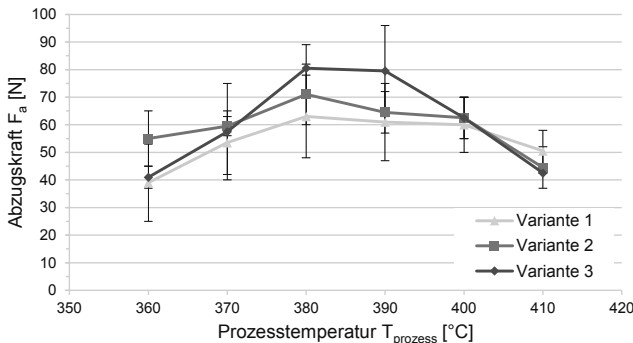


Bild 8.4: Abzugskraft in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur

Pulling Force Depending on the Processing Temperature

Die Verringerung der Temperatur am Werkzeugauslauf erhöht durch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Matrixpolymers die Reibungskräfte in der Kavität, was durch eine höhere Abzugskraft der Varianten 2 und 3 gegenüber Variante 1 sichtbar wird. Sichtbar ist dieser Effekt jedoch nur bei Prozesstemperaturen zwischen 370 °C und 390 °C . Bei hohen Prozesstemperaturen ab $T_{\text{prozess}} > 390\text{ °C}$ ist kein Unterschied mehr sichtbar, begründet durch eine Temperatur am Werkzeugauslauf im Bereich der Schmelztemperatur T_s des Polymers. Die verringerte Abzugskraft bei $T_{\text{prozess}} < 380\text{ °C}$ ist dagegen nicht ohne Weiteres zu begründen.

Die Analyse von Mikroskopaufnahmen der Profile zeigt eine durchweg gute und nahezu lunkerfreie Konsolidierung, eine homogene Faserverteilung und einen mittleren Faservolumenanteil von $\varphi = 52\%$ (siehe Bild 8.5) leicht unterhalb dem des Ausgangsmaterial von $\varphi = 55\%$, ohne jedoch größere Unterschiede zwischen den Prozessparametern erkennen zu lassen. Hinsichtlich der Rundheit ($C_0 = 0,91$) sowie der Oberflächenrauheit ist jedoch noch Verbesserungspotential zu erkennen. Auch hier ist im Übrigen keine matrixreiche Randschicht zu erkennen, die in Kapitel 4.1.1 nach dem Modell von ÅSTRÖM beschrieben wurde. Neben der Verarbeitung kommerziell erhältlicher Tapematerialien aus kohlenstofffaserverstärktem PEEK bzw. PA12 wurden auch die reaktiv hergestellten Tapes aus kohlenstoff- bzw. glasfaserverstärktem PA6 (siehe Kapitel 7.5) zu Rundprofilen weiterverarbeitet. Hier ist im Vergleich eine erhöhte Zahl von Lunkern festzustellen, hervorgerufen durch eine geringere initiale Querschnittsfläche des Tapes ($A = 0,78\text{ mm}^2$) als die des herzustellenden Rundmaterials ($A = 0,785\text{ mm}^2$) und damit durch einen verringerten Konsolidierungsdruck. Die macht sich auch durch geringe mechanische Eigenschaften, vor allem der Biegefestigkeit, bemerkbar. So hergestellte Profile aus glasfaserverstärktem PA6 erreichen eine mittlere Biegefestigkeit von nur $\sigma_b = 390\text{ MPa}$ bei einer leicht verringerten Biegesteifigkeit von $E_b = 32,9\text{ GPa}$. Kohlenstofffaserverstärkte Profile erreichen noch eine mittlere Biegefestigkeit von $\sigma_b = 620\text{ MPa}$ bei einer Biegesteifigkeit von $E_b = 108\text{ GPa}$.

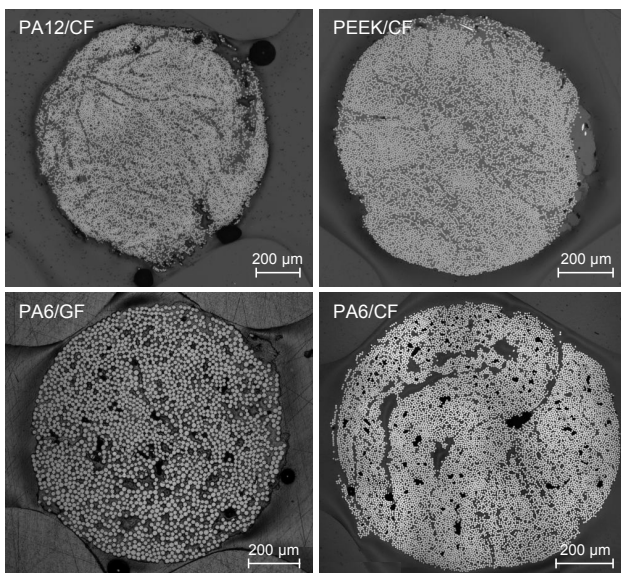


Bild 8.5: Durch kontinuierliche Umformung aus Tapematerial hergestellte Rundprofile ($T_{\text{prozess}} = T_s + 50\text{ °C}$, $v = 100\text{ mm/min}$)

Continuously Formed Profiles Using Tape Material

Bezüglich der Prozessgeschwindigkeit konnte ein stabiler Prozess bei $v = 100 \text{ mm/min}$ etabliert werden. Höhere Produktionsgeschwindigkeiten führten zu einem Auffalten des Tapes am Einlauf des Werkzeuges, auch bei Vorheizung des Tapes durch einen Infrarotstrahler. Für einen miniaturisierten Prozess ist die Produktionsgeschwindigkeit also bei der Verarbeitung bereits vorimprägnierter Halbzeuge, die keine Polymerisationsreaktion erfordern, gegenüber der reaktiven Verarbeitung verringert. Der manuelle Einrichtaufwand zum Starten des Prozesses ist gegenüber der Verwendung von Rovings deutlich erhöht, da die komplexe Geometrie innerhalb des Umformwerkzeuges einmal initial vorgeformt werden muss, um die beiden Werkzeughälften mitsamt dem Tapematerial schließen zu können.

Da durch die Form der Kavität (siehe Bild 8.2) sichergestellt werden kann, dass ein stetiger Kontakt des Tapes zur Werkzeugwand aufrechterhalten wird, ist der Wärmeübergang zum gleichmäßigen Aufschmelzen des Tapes deutlich vorteilhafter ist als bei der Verwendung konventioneller Werkzeugvarianten mit konischer Einlaufzone. Zusätzlich werden Lufteinschlüsse durch ein Auffalten des Tapes im Werkzeugeinlauf vermieden, was für eine homogenere Faserverteilung, niedrigere Porosität und eine bessere Oberfläche der Profile sorgt. Durch den kontrollierten Einlauf ins Werkzeug kann darüber hinaus ein Verknäulen des Tapes vermieden und die Prozessstabilität verbessert werden. Ist der Prozess erst in Betrieb genommen, kann dann ein kontinuierlicher Endlosprozess etabliert werden. Aus diesen Gründen kann auch ein erschwerter Startprozess in Kauf genommen werden.

Auch wenn so hergestellte Rundprofile durch einen zusätzlichen Prozessschritt die Kosteneffizienz gegenüber alternativen Verfahren verringern, so bietet dieser Prozess dennoch große Flexibilität hinsichtlich der Auswahl des Matrixpolymers und der Faserverstärkung. Der Grund dafür ist die einfachere Imprägnierung flacher Profile und die hohe Nachfrage von Halbzeugen für automatisierte Bandablageprozesse, was zu einer Verfügbarkeit von Tapematerial aus nahezu allen thermoplastischen Polymeren führt, darunter auch Hochleistungskunststoffe wie PEEK oder PPS. Sogar für die Implantation im menschlichen Körper zugelassene Kunststoffe sind als Tapematerial verfügbar. Darüber hinaus ist auch ein Wechsel des Tapematerials ohne Veränderung der Anlagentechnik jederzeit möglich. Vor allem für geringe Losgrößen, kleinste Durchmesser und kurze Längen der Profile ist dieser Prozess daher eine interessante Alternative.

8.2 Diskontinuierliche Umformung

Discontinuous Thermoforming

Um die erweiterten Möglichkeiten der Weiterverarbeitung von Mikroprofilen aus thermoplastischen FVK darzustellen, wird in diesem Kapitel anhand zweier Anwendungsbeispiele, die in Kapitel 2.4.4 näher erläutert wurden, die thermisch unterstützte Umformung der Profile beschrieben.

Der einfachste Fall der Umformung eines Rundprofils ist die Erzeugung einer Biegung um 180° in einer Ebene (siehe Bild 8.6), die für die Erzeugung spezieller Spitzengeometrien von medizintechnischen Führungsdrähten auch eine Anwendung erfährt. Mit Hilfe einer elektrisch beheizbaren Vorrichtung konnte die Umformung von Profilen aus glas- sowie aus kohlenstofffaserverstärktem PA6 gezeigt werden. Die Profile wurden dabei auf eine Temperatur von $T_u = 220^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Um die runde Querschnittsgeometrie des Profils zu erhalten, wurden die Profile während des Umformprozesses mit einem PTFE-Schrumpfschlauch der Firma Polytetra GmbH, Mönchengladbach, ummantelt. Die durch den Schrumpf des PTFE-Schlauches erzeugten radialen Komprimierungskräfte (Schrumpfrate 2:1) sind dabei für die Aufrechterhaltung einer runden Querschnittsgeometrie ausreichend und erzeugen darüber hinaus eine höhere Oberflächengüte des Profils.

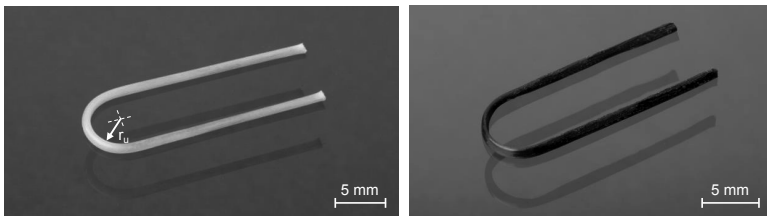


Bild 8.6: Umgeformte Profile aus glasfaserverstärktem PA6 (links) sowie aus kohlenstofffaserverstärktem PA6 (rechts, Umformradius jeweils $r_u = 3\text{ mm}$)

Thermoformed Profiles Made from PA6/GF (Left) and PA6/CF (Right)

Für die Anwendungen in Implantaten kann ein entsprechend umgeformtes Mikroprofil z. B. auch als Federelement eingesetzt werden, wie etwa bei der Entwicklung eines artefaktfreien Aneurysmenclips aus Faserverbundkunststoff [BRAC16]. Die konstruktiven Randbedingungen erfordern dabei eine Umformung des Profils zu einer Schenkelfeder mit mindestens 1,5 Windungen und einem Innendurchmesser von $d_u = 1,8\text{ mm}$, um sowohl eine hohe Federkraft als auch eine weite Öffnung des Clips zu ermöglichen. Dazu wurde eine Umformeinrichtung entwickelt und aufgebaut, die mittels eines schraubenförmigen, beheizten Formeinsatzes zusammen mit Vorheiz- und Führungselementen die Umformung von Rundprofilen zu Schenkelfedern mit mehreren Windungen ermöglicht.

Diese Umformeinrichtung konnte mit reaktiv hergestellten Profilen aus PA6/GF sowie mit Profilen aus PA12/CF und PEEK/CF, die durch kontinuierliche Umformung hergestellt wurden, qualifiziert werden (siehe Bild 8.7).

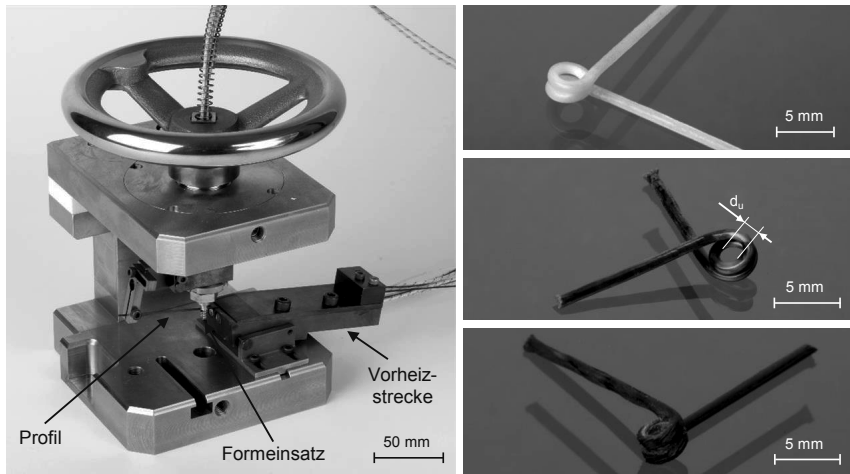


Bild 8.7: Umformvorrichtung zur Herstellung von Schenkelfedern (links) und Profile aus PA6/GF, PA12/CF und PEEK/CF (rechts, von oben nach unten)
Thermoforming System for the Manufacturing of Helical Torsion Springs (Left) made from PA6/GF, PA12/CF and PEEK/CF (Right, From Top to Bottom)

Auch hier wurde der Formeinsatz genau auf Schmelztemperatur des jeweiligen Polymers aufgeheizt, um optimale Ergebnisse zu erzeugen. Die Temperatur der Vorheiz-elemente hat dagegen keinen Einfluss auf die erreichbaren Federsteifigkeiten. Die Verwendung eines PTFE-Schrumpfschlauches konnte auch hier für die Umformung von Profilen aus PA6 und PA12 verwendet werden. Bei der Verwendung von Profilen aus PEEK kann durch die hohe Umformtemperatur von $T_u = 340\text{ °C}$ dagegen kein Schrumpfschlauch zur Unterstützung des Umformprozesses appliziert werden, was in einer erhöhten Oberflächenrauheit sichtbar wird. Die so hergestellten Schenkelfedern aus PEEK/CF weisen eine mittlere Federsteifigkeit von $D = 42\text{ Nmm/rad}$ auf, mit Federn aus PA12/CF kann eine mittlere Federsteifigkeit von $D = 31\text{ Nmm/rad}$ erreicht werden. Zum Vergleich mit der Umformvorrichtung hergestellte Titanfedern mit einem Profildurchmesser von $d = 0,76\text{ mm}$ erreichen eine mittlere Federsteifigkeit von $D = 39\text{ Nmm/rad}$.

8.3 Fazit der Weiterverarbeitung

Conclusion of Further Processing

Durch die Untersuchung eines statischen Umformprozesses mit den hier beschriebenen Vorrichtungen konnte gezeigt werden, dass die Warmumformung von Mikroprofilen aus thermoplastischen FVK mit Beachtung der physikalischen Grenzen hinsichtlich der maximalen Bruchdehnung der Fasern möglich ist. Sowohl in einem reaktiven als auch in einem nicht-reaktiven Pultrusionsprozess hergestellte Profile konnten zu ein-

fachen 180° -Bögen mit einem Biegeradius zwischen $r_u = 2 - 6$ mm und zu miniaturisierten Schenkelfedern mit einem Innendurchmesser von $d_u = 1,8$ mm umgeformt werden. Dazu wurde eine spezialisierte Systemtechnik entwickelt und in Betrieb genommen. Eine Möglichkeit zur zusätzlichen Aufrechterhaltung eines radialen Konsolidierungsdrucks mittels eines PTFE-Schrumpfschlauches konnte gezeigt werden.

Weiterhin wurde die Entwicklung eines modifizierten Pultrusionsprozesses beschrieben, der es ermöglicht, eine kontinuierliche Querschnittsänderung von Endlosprofilen vorzunehmen. Neben der Entwicklung und Inbetriebnahme der dafür notwendigen Anlagentechnik konnte durch Prozessuntersuchungen gezeigt werden, dass damit eine flexible und einfache Herstellung von Mikroprofilen aus verschiedenen Faser-Matrixkombinationen möglich ist. Die mechanischen Eigenschaften der so hergestellten Mikroprofile entsprechen weitgehend denen des Ausgangsmaterials, sofern durch korrekte Einstellung der Schnittbreite des Tapes eine vollständige Konsolidierung gewährleistet werden kann. Mit Produktionsgeschwindigkeiten von 100 mm/min eignet sich diese Technologie vor allem für miniaturisierte Hochleistungsbauteile, z. B. für medizintechnische Implantate. Aber auch als verstärkende Einlegeelemente für Spritzgussbauteile oder als Eingangsmaterial für generative Fertigungsverfahren wie Fused Deposition Modeling lassen sich miniaturisierte Profile aus endlosfaserverstärkten Thermoplastkunststoffen einsetzen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Summary and Outlook

9.1 Zusammenfassung

Summary

In einer umfassenden Betrachtung des Stands der Technik wurde zunächst der Bedarf nach einer neuen Produktionstechnologie zur Herstellung von Mikroprofilen aus thermoplastischem Faserverbundkunststoff gezeigt und die Anwendungsmöglichkeiten für medizintechnische Applikationen vorgestellt. Um diesen Bedarf zu erfüllen, wurden die nach dem Stand der Technik verfügbaren Imprägniertechnologien hinsichtlich ihrer Miniaturisierbarkeit untersucht und bewertet. Dazu wurden neben einer wirtschaftlichen Abschätzung theoretische Modelle zur Berechnung von relevanten Kenngrößen wie Abzugskraft, Verarbeitungstemperatur und Produktionsgeschwindigkeit herangezogen. Auch erste Randbedingungen für die notwendige Anlagentechnologie sowie für die verwendbaren Materialien wurden identifiziert. Dabei wurde die Pultrusion mit in-situ polymerisierenden Monomeren vor allem aufgrund der guten Skalierbarkeit und des hohen erreichbaren Faservolumenanteils als die Technologie identifiziert, die am geeignetsten für eine Miniaturisierung erscheint. Für eine weitere Untersuchung wurde diese Technologie daher ausgewählt.

Die in Kapitel 5 beschriebene Anlagentechnik, die anhand der zuvor entwickelten Anforderungen entwickelt und aufgebaut wurde, erlaubt es erstmalig, reaktive Matrixsysteme zur Herstellung von Mikroprofilen aus thermoplastischem Faserverbundkunststoff zu verwenden. Für diesen Zweck entwickelte Anlagenmodule, wie eine integrierte Imprägnier- und Polymerisierungseinheit zusammen mit geeigneter Werkzeugtechnik sowie Module zur Faservorbehandlung und Nachheizung, wurden vor der Inbetriebnahme des Gesamtsystems separat auf die Erfüllung der zuvor formulierten Anforderungen untersucht.

Im Rahmen von Voruntersuchungen wurde die grundsätzliche Funktionalität der Systemtechnik nachgewiesen. Mit den dabei gewonnenen Erkenntnissen wurde die Fokussierung auf Caprolactam als Matrixmaterial vorgenommen sowie die Zielgrößen für die Demonstratoren, die als Grundmaterial für medizintechnische Komponenten dienen, definiert. In umfassenden Prozessuntersuchungen wurden sämtliche relevante Parameter auf ihre Einflüsse auf die Profileigenschaften sowie ihre Wechselwirkungen untereinander untersucht und auf dieser Basis ein stabiles Prozessfenster zur Herstellung von miniaturisierten Endlosprofilen formuliert. Die Einflussparameter konnten dabei in primäre Parameter (Prozesstemperatur, Abzugsgeschwindigkeit sowie Zusammensetzung des Matrixmaterials) und sekundäre Parameter (Imprägnierdruck, Faservorbereitung, etc.) klassifiziert werden. Das Prozessfenster wurde für die Verarbeitung von Glas- und Kohlenstofffasern mit jeweils unterschiedlichen Präparationen untersucht.

Die Demonstratorprofile wurden mit Hilfe von qualitativen sowie quantitativen Methoden hinsichtlich ihrer internen Struktur, der chemischen Zusammensetzung sowie der mechanischen Eigenschaften untersucht. Für die qualitative Beurteilung dienten hierbei mikroskopische Aufnahmen von Profilquerschnitten, quantitative Bewertungen lieferten thermogravimetrische Untersuchungen sowie mechanische Tests in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 14125. So konnte nachgewiesen werden, dass durch den hier beschriebenen Prozess eine anforderungsgerechte Vollständigkeit der in-situ durchgeführten Polymerisationsreaktion erreicht werden konnte, die in der Literatur beschriebenen vergleichbaren Prozessen entspricht. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften wurde zusätzlich der Vergleich mit alternativen Imprägnierverfahren gezogen. Während die Demonstratorprofile aus glasfaserverstärktem PA6 Biegefestigkeiten sowie -steifigkeiten im gleichen Bereich zeigen, sind die Biegefestigkeiten der kohlenstofffaserverstärkten Profile gegenüber alternativen Prozessen reduziert. Ein Einfluss der Faserpräparation bzw. der Schlichte auf die mechanischen Eigenschaften sowie das Prozessverhalten konnte nachgewiesen werden, abhängig vom Typ der Faser. Neben dem Nachweis der Herstellung von Profilen mit einem Faservolumenanteil von $\phi > 70$ % konnte auch die Herstellung alternativer Geometrien wie Rechteckprofile erfolgreich nachgewiesen werden.

Eine serientaugliche Anwendung dieser Technologie ist zum jetzigen Zeitpunkt nur für die Herstellung hochspezialisierter Komponenten für die Medizintechnik oder als Mikro-Spritzgusseinsleger denkbar, da durch die geringen Volumina kein Preisvorteil gegenüber alternativen Verfahren zu erzielen ist (siehe Kapitel 7.7). Es sei allerdings erwähnt, dass bislang kein alternatives Verfahren bekannt ist, mit dem die Herstellung von Profilen mit einem Faservolumenanteil von über 70 % in den hier gezeigten Dimensionen gezeigt wurde.

Zur Ermittlung der Möglichkeit einer weiteren Verarbeitung der Profile konnten geometrisch komplexe Geometrien wie Schenkelfedern mit mehreren Windungen mittels einer eigens entwickelten Systemtechnik in einem Thermoforming-Prozess hergestellt werden. Darüber hinaus wurde ein Verfahren beschrieben, dass in einem Pultrusionsprozess die kontinuierliche Querschnittsänderung von Endlosprofilen erlaubt. Detaillierte Untersuchungen dieses Prozesses zeigen die erfolgreiche Umsetzung am Beispiel der Umformung von Tapematerial zu Rundprofilen.

9.2 Ausblick

Outlook

Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Prozessuntersuchung zur Verarbeitung von thermoplastischen Monomeren im miniaturisierten Pultrusionsprozess konnte das Potential dieser Technologie hinsichtlich der Erzielung höchster Bauteilqualitäten gezeigt werden. Es wurde dabei jedoch ersichtlich, dass die komplexen Wechselwirkungen zwischen den Parametern zu einem nicht linearen Prozessverhalten führen.

Vor allem der Einfluss der Konzentration von Katalysator sowie Aktivator weist eindeutig nichtlineares Verhalten auf, weshalb dies in weiterführenden Untersuchungen durch eine erhöhte Zahl von Faktorstufen mit gleichzeitig feinerer Abstimmung untersucht werden sollte. Durch das stark nichtlineare Prozessverhalten vor allem hinsichtlich der Polymerisationsreaktion wurde zudem häufig ein exponentieller Anstieg der Abzugskraft bis zum Bruch beobachtet, der nicht durch eine Änderung der Parameter während des Prozesses ausgeglichen werden konnte. Hier sind tiefergehende Untersuchungen des Prozessverhaltens notwendig, um einen zu jeder Zeit kontrollierbaren Prozess einstellen zu können. Im Zuge weiterer Prozessuntersuchungen sollte dabei auch auf die Faser-Matrix-Interaktion eingegangen werden, die im Rahmen dieser Arbeit nicht im Detail betrachtet werden konnte (z. B. die gezielte Nutzung von Aktivator-Anteilen der Schlichte). Die Gründe für Phänomene wie z. B. eine signifikant reduzierte Biegefestigkeit bei der Verarbeitung von Kohlenstofffasern konnten daher nicht abschließend geklärt werden.

Hinsichtlich der Prozessgeschwindigkeit wurde das Potential durch entsprechende Nachheizeinrichtungen aufgezeigt, diese auf bis zu 600 mm/min erhöhen zu können. Da dazu nur grundlegende Prozessuntersuchungen durchgeführt wurden, ist eine tiefergehende Erforschung dieses nachgeschalteten Prozesses sowie der notwendigen Systemtechnik erforderlich.

In dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass die Verarbeitung von Caprolactam mit entsprechender Systemtechnik möglich ist, jedoch hinsichtlich der Vorbereitung und Handhabung des Matrixmaterials, z. B. bei der Kontrolle des Einflusses der Feuchtigkeit, auch neue verfahrenstechnische Herausforderungen mit sich bringt. Zur weiteren Steigerung der Stabilität des Prozesses ist daher neben weiteren Prozessuntersuchungen auch eine erneute Betrachtung der Systemtechnik mitsamt den angeschlossenen Prozessen wie Lagerung und Handhabung des Matrixmaterials notwendig. Während die Imprägnierung der Fasern auch bei hohen Faservolumengehalten mit Caprolactam damit sicherlich auch serientauglich umgesetzt werden könnte, bestehen besondere Herausforderungen bei der Weiterentwicklung der Werkzeugtechnologie und des Prozesses zur Kontrolle der Polymerisationsreaktion im Werkzeug.

Um die Bandbreite und Einsatzvielfalt des Prozesses vor allem mit Betrachtung des Zielmarktes zu erhöhen, sollten darüber hinaus auch alternative Matrixsysteme wie z. B. Laurinlactam mit Flüssigkatalysatorsystemen [LUIS02, S. 3407] oder andere neu entwickelte thermoplastische Matrixsysteme untersucht werden. In diesem Zusammenhang sind auch einkomponentige Matrixsysteme zur Vereinfachung des Prozesses interessant, wie z. B. CBT [CYCL13], Elium [BOZS15] oder auch spezielle Verfahrensvarianten zur Polymerisation von PA6 [BARF16].

Die Weiterverarbeitung thermoplastischer Profile konnte in dieser Arbeit erfolgreich nachgewiesen werden, erfolgte jedoch im Rahmen von prototypischen Untersuchungen. Zur Nutzung in marktfähigen Anwendungen z. B. als Federelemente in Implantatsystemen ist eine weitergehende Automatisierung des Umformprozesses notwendig.

Summary and Outlook

Based on the state of the art, the need for a new production technology for the manufacturing of miniaturized profiles made from thermoplastic fiber-reinforced plastic (FRP) has been shown and potential applications for medical devices have been introduced. Available impregnation technologies to enable the manufacturing of thermoplastic FRP profiles have been investigated and evaluated regarding their potential for miniaturization, using theoretical models to determine relevant parameters such as pulling force, processing temperature and production speed. Boundary conditions for the required system technology and the applicable materials could be identified. With this information, the pultrusion technology using in-situ polymerizing monomers could be identified as the technology with the highest potential for miniaturization, mainly because of the possibility to achieve highest fiber volume content. This technology has then been chosen for further investigation.

With a dedicated system technology described in chapter 5 it is possible for the first time to process reactive matrix materials for the manufacturing of thermoplastic micro-profiles. Especially developed modules such as an integrated impregnation and polymerization unit, special forming dies and systems for a pretreatment of the fibers have been investigated separately before putting the complete system into operation.

During pretrials, the overall functionality of the system technology has been proven. Scientific findings being made during these investigations lead to the decision to focus solely on caprolactam as matrix material. Target goals for prototypes to be used in medical applications could be defined. In the following detailed process investigation relevant parameters and a processing window for a stable process could be identified. Those parameters could be classified in primary parameters (processing temperature, pulling speed and composition of the monomer system) and secondary parameters (impregnation pressure, fiber pretreatment, etc.). The identified processing window has been applied for the processing of both carbon and glass fibers prepared with different types of sizings.

The resulting prototypes have been investigated regarding their internal structure, their mechanical properties and their chemical composition. For analysis, microscopic images of cross-sections, thermogravimetric analysis and mechanical tests according to DIN EN ISO 14125 have been used. It could be shown, that using the developed process a sufficient conversion of the in-situ polymerizing monomers could be performed, reaching conversion degrees comparable to the state of the art. Looking at mechanical properties, the glass fiber-reinforced profiles showed decent properties comparable even with alternative impregnation technologies. However, the bending strength of the carbon fiber-reinforced profiles was significantly reduced. An influence of the fiber preparation on the mechanical properties could not be found, showing an effect on the process itself though. The manufacturing of profiles with different cross-sections other than circular geometries could be shown as well as the manufacturing of profiles with a fiber volume content of over 70 %.

An application of this technology for series production with the current state of the art is only feasible for the manufacturing of highly specialized components for medical devices or for the usage as micro-reinforcing elements for injection molded parts, as no price advantage against alternative methods can be achieved (see Chapter 7.7). However, it should be mentioned, that no alternative method is known, which could prove the manufacturing of profiles with a fiber volume content of over 70 % in this dimensions.

For the investigation of the possibilities of a further processing a thermoforming process could be established to manufacture rather complex geometries such as helical torsion springs. Furthermore, another process has been described that allows the continuous modification of the cross-section based on a pultrusion process. Detailed investigation of this process show the successful implementation using the example of forming tape material into a circular profile.

Within this work, the potential of using reactive thermoplastic monomers in a miniaturized pultrusion process to enable highest part qualities could be shown. However, it could be observed, that the complex interactions between process parameters lead to a non-linear process behavior. Especially the influence of catalyst and activator shows highly non-linear characteristics, which should be further investigated using higher factor numbers of the parameters in a smaller range. Due to this process behavior an exponential increase of the pulling force until breakage of the profile could be observed quite frequently, which could not be compensated by an on-demand parameter adjustment. Here, more detailed process investigations are required to establish a fully controllable process. Further investigations should also focus on the fiber-matrix interaction, which could not be investigated in detail within this work and left some questions unanswered, such as the reason for reduced mechanical properties of the carbon fiber-reinforced profiles. Regarding the process speed, a potential increase up to 600 mm/min could be shown using a post-heating system. As only basic trials could be performed within this work, a more detailed investigation of both the process and the system technology is required to further increase the processing speed.

Within this work it could be proven, that the processing of caprolactam for miniaturized components is possible, but leads to new challenges especially regarding the correct handling and storage of the materials. Therefore, a revised system technology is required taking not only the processing, but also all the prior steps such as a moisture-free storage and handling into account. Whereas the impregnation of the fibers could be transferred to series production even with high fiber volume contents, the most challenges exist within the further optimization of both the tooling technology and the process to enable a stable control of the polymerization reaction in the tool.

To increase the potential of the process having the requirements of the market in mind, alternative matrix system should be investigated, such as laurolactam with liquid catalyst or other recently developed thermoplastic matrix systems [LUIS02, S. 3407]. In this context, reactive thermoplastic matrix system based on only one component are

interesting to simplify the process, for example CBT [CYCL13], Elium [BOZS15] or new types of polymerization reactions for PA6 [BARF16].

The further processing of thermoplastic micro-profiles could be shown successfully, but has been performed in prototypical investigations only. For a use in marketable applications such as micro-spring elements a further automation and process control is required.

10 Literaturverzeichnis

References

- [ADAM02] Adam, F.; Hammer, D. S.; Pfautsch, S.; Westermann, K.: Early failure of a press-fit carbon fiber hip prosthesis with a smooth surface. In: The Journal of Arthroplasty. 17. Jg., 2002, Nr. 2, S. 217-223.
- [ÅSTR91] Åström, B. T.; Larsson, P. H.; Pipes, R. B.: Development of a facility for pultrusion of thermoplastic-matrix composites. In: Composites Manufacturing. 2. Jg., 1991, Nr. 2, S. 114-123.
- [ÅSTR92] Åström, B. T.: Development and application of a process model for thermoplastic pultrusion. In: Composites Manufacturing. 3. Jg., 1992, Nr. 3, S. 189-197.
- [ÅSTR93a] Åström, B. T.; Pipes, R. B.: A modeling approach to thermoplastic pultrusion. II. Verification of models. In: Polymer Composites. 14. Jg., 1993, Nr. 3, S. 184-194.
- [ÅSTR93b] Åström, B. T.; Pipes, R. B.: A modeling approach to thermoplastic pultrusion. I: Formulation of models. In: Polymer Composites. 14. Jg., 1993, Nr. 3, S. 173-183.
- [ÅSTR94] Åström, B. T.; Larsson, P. H.; Hepola, P. J.; Pipes, R. B.: Flexural properties of pultruded carbon/PEEK composites as a function of processing history. In: Composites. 25. Jg., 1994, Nr. 8, S. 814-821.
- [AVK 13] AVK - Industrievereinigung Verstärkter Kunststoffe e.V. (Hrsg.): Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites. Grundlagen, Verarbeitung, Anwendung. Wiesbaden: Springer, 2013.
- [BALO12] Balogh, G.: Development of Cyclic Butylene Terephthalate Matrix Composites. Dissertation. Budapest University of Technology and Economics, 2012.
- [BARF16] Barfknecht, P. W.; Martin, J.; Pillay, B.; Vaidya, U. K.; Gray, G. M.: Single-stream processing technique for in situ polymerization of glass fiber/polyamide-6 laminates. In: Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2016.
- [BECH00] Bechthold, G.: Pultrusion von geflochtenen und axial verstärkten Thermoplast-Halbzeugen und deren zerstörungsfreie Porengehaltsbestimmung. Dissertation. Universität Kaiserslautern, 2000.
- [BECK16] Becker, T.: Projekt „InnoClip“. Entwicklung eines nicht-metallischen neurochirurgischen Blutgefäß-Instrumentes. URL: <http://www.ivw.uni-kl.de/forschung-entwicklung/projekte/projekte-i-ii/innoclip/> [Stand: 16.11.2016].

- [BEHR17] Behrendt, P.; Kruse, E.; Klüter, T.; Fitschen-Oestern, S.; Weuster, M.; Menzdorf, L.; Finn, J.; Varoga, D.; Seekamp, A.; Müller, M.; Lippross, S.: Winkelstabile karbonverstärkte Polymerkompositplatte zur Versorgung einer distalen Radiusfraktur. Pilotstudie zur klinischen Anwendung. In: Der Unfallchirurg. 120. Jg., 2017, Nr. 2, S. 139-146.
- [BLAU91] Blaurock, J.: Zur Optimierung des Strangziehverfahrens für endlosfaserverstärkte, hochfeste Kunststoffprofile. Dissertation. RWTH Aachen, 1991.
- [BOZS15] Bozsak, V.: Elium - Thermoplastische Verbundwerkstoffe. Arkema, S.A. Colombes, 2015. Firmenschrift.
- [BRAC16] Brack, A.; Senger, S.; Fischer, G.; Janssen, H.; Oertel, J.; Brecher, C.: Development of an artifact-free aneurysm clip. In: Current Directions in Biomedical Engineering. 2. Jg., 2016, Nr. 1, S. 543-546.
- [BRÁD13] Brádaigh Ó, C.: Reactive Thermoplastic Composites - A Potential Game Changer? Vortrag (02.10.13). National Composites Centre, Bristol.
- [BREC17] Brecher, C.; Weck, M.: Werkzeugmaschinen Fertigungssysteme 2. Konstruktion und Berechnung und messtechnische Beurteilung. 9. Aufl. Berlin: Springer, 2017.
- [BRUC17] Bruch, M.: Temperaturen zum Abbau von Aktivator aus Glasfasern. E-Mail (27.06.17).
- [BRÜG13a] Brüggemann Chemical: AP-NYLON Caprolactam (Schuppen). Technische Information. Heilbronn, 2013. Firmenschrift.
- [BRÜG13b] Brüggemann Chemical: BRÜGGOLEN C20P. Aktivator für Gusspolyamid. Heilbronn, 2013. Firmenschrift.
- [BRÜG13c] Brüggemann Chemical: BRÜGGOLEN C10. Katalysator für Gusspolyamid. Heilbronn, 2013. Firmenschrift.
- [BRÜG16] Brüggemann Chemical: AP-Nylon Additives. Heilbronn, 2016. Firmenschrift.
- [BRÜG17] Brüggemann Chemical: AP-NYLON® Additive. URL: <https://www.brueggemann.com/ap-nylon-produkte.html> [Stand: 14.04.2017].
- [BRUH15] Bruhin, E.: Grundrezeptur Pacast Laurinlactam mit Katalysator NaCL und Co-Katalysator S. E-Mail (21.05.15).
- [CARL98] Carlsson, A.; Åström, B. T.: Experimental investigation of pultrusion of glass fibre reinforced polypropylene composites. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 29. Jg., 1998, Nr. 5, S. 585-593.

- [CELA16a] Celanese: Celstran CFR-TP PA6 GF60-03. Produktdatenblatt. Sulzbach, 2016. Firmenschrift.
- [CELA16b] Celanese: Celstran CFR-TP PA6 CF60-03. Produktdatenblatt. Sulzbach, 2016. Firmenschrift.
- [CHEM99] Chemical Hazards Response Information System (CHRIS): Caprolactam (CLS), 1999. Firmenschrift.
- [CHER11] Cherif, C.: Textile Werkstoffe für den Leichtbau. Berlin: Springer, 2011.
- [CHO96] Cho, B.-G.; McCarthy, S. P.; Fanucci, J. P.; Nolet, S. C.: Fiber reinforced nylon-6 composites produced by the reaction injection pultrusion process. In: Polymer Composites. 17. Jg., 1996, Nr. 5, S. 673-681.
- [COGS92] 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.
- [COX27] Cox, E. P.: A Method of Assigning Numerical and Percentage Values to the Degree of Roundness of Sand Grains. In: Journal of Paleontology. 1. Jg., 1927, Nr. 3, S. 179-183.
- [CQFD15] cqfd-composites: Reactive Thermoplastic Pultrusion. URL: <http://cqfd-composites.com/reactive-thermoplastic-pultrusion/> [Stand: 18.05.2017].
- [CYCL13] Cyclics Corporation: Composite Processing Guide. Schenectady, NY, 2013. Firmenschrift.
- [DIEN12] Diener, H. C.; Weimar, C.; Berlit, P.; Deuschl, G.; Elger, C.; Gold, R.; Hacke, W.; Hufschmidt, A.; Mattle, H.; Meier, U.; Oertel, W. H.; Reichmann, H.; Schmutzhard, E.; Wallesch, C.-W.; Weller, M. (Hrsg.): Leitlinien für Diagnostik und Therapie in der Neurologie. 5. Aufl. Stuttgart: Thieme, 2012.
- [DIMI09] Dimitrievska, S.; Whitfield, J.; Hacking, S. A.; Bureau, M. N.: Novel carbon fiber composite for hip replacement with improved in vitro and in vivo osseointegration. In: Journal of Biomedical Materials Research Part A. 91. Jg., 2009, Nr. 1, S. 37-51.
- [DIN 09] Norm DIN EN ISO 10993-18 (August 2009). Biologische Beurteilung von Medizinprodukten - Teil 18: Chemische Charakterisierung von Werkstoffen.
- [DIN 11] Norm DIN EN ISO 14125 (Juni 2011). Faserverstärkte Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften.
- [DIN 16] Norm DIN EN 62570 (September 2016). Standardverfahren für die Kennzeichnung medizinischer Geräte und anderer Gegenstände zur Sicherheit in der Umgebung von Magnetresonanzeinrichtungen.

- [DIN 17] Norm DIN EN ISO 10993-1 (April 2017). Biologische Beurteilung von Medizinprodukten - Teil 1: Beurteilung und Prüfungen im Rahmen eines Risikomanagementsystems.
- [DUBÉ95] Dubé, M. G.; Batch, G. L.; Vogel, J. G.; Macosko, C. W.: Reaction injection pultrusion of thermoplastic and thermoset composites. In: Polymer Composites. 16. Jg., 1995, Nr. 5, S. 378-385.
- [EHRE06] Ehrenstein, G. W.: Faserverbund-Kunststoffe. Werkstoffe - Verarbeitung - Eigenschaften. 2. Aufl. München: Hanser, 2006.
- [EMEL12] Emel'yanenko, V. N.; Verevkin, S. P.; Ralys, R. V.; Turovtsev, V. V.; Orlov, V. Y.: Enthalpy of phase transitions of lactams. In: Russian Journal of Physical Chemistry A. 86. Jg., 2012, Nr. 10, S. 1493-1499.
- [EPPL14] Eppe, S.; Bonten, C.: Production of continuous fiber thermoplastic composites by in-situ pultrusion. In: Proceedings of the 29th International Conference of the Polymer Processing Society. Nürnberg. 15–19.7.2013. Melville: AIP Publishing, 2014, S. 454-457.
- [ERMA07] Ermanni, P.: Composites Technologien. Skript zur ETH-Vorlesung 151-0307-00L. Zürich, 2007.
- [EYER08] Eyerer, P.; Hirth, T.; Elsner, P. (Hrsg.): Polymer Engineering. Technologien und Praxis. Berlin: Springer, 2008.
- [EYER12] Eyerer, P.: Einführung in Polymer Engineering. In: Domininghaus, H.; Elsner, P.; Eyerer, P.; Hirth, T. (Hrsg.): Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen. 8. Aufl. Berlin: Springer, 2012.
- [FISC08] Fischer, U.: Tabellenbuch Metall. 44. Aufl. HaanGruiten: Europa-Lehrmittel, 2008.
- [FLEM95] Flemming, M.; Roth, S.; Ziegmann, G.: Faserverbundbauweisen. Fasern und Matrices. Berlin: Springer, 1995.
- [FRAU16] Fraunhofer-Institut für Produktionstechnologie IPT: Multifunktionale Multifunktionale CFK-Punktionsnadel für Operationen im MRT. Aachen, 2016. Firmenschrift.
- [FRIC13] Frick, A.; Stern, C.: DSC-Prüfung in der Anwendung. 2. Aufl. München: Hanser, 2013.
- [GEBA92] Gebart, B. R.: Permeability of Unidirectional Reinforcements for RTM. In: Journal of Composite Materials. 26. Jg., 1992, Nr. 8, S. 1100-1133.
- [GEST17a] GESTIS-Stoffdatenbank: epsilon-Caprolactam. Physikalisch chemische Eigenschaften. URL: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=id&t=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$id=013240](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=id&t=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$id=013240) [Stand: 21.06.2017].

- [GEST17b] GESTIS-Stoffdatenbank: Laurinlactam. Physikalisch chemische Eigenschaften. URL: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=id\\$t=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$id=040490](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=id$t=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$id=040490) [Stand: 08.05.2017].
- [GITT12] Gittel, P.; Elsner, P.: Guss-Polyamide und Polyamid-RIM-Systeme. In: Domininghaus, H.; Elsner, P.; Eyerer, P.; Hirth, T. (Hrsg.): Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen. 8. Aufl. Berlin: Springer, 2012.
- [GUTO87] Gutowski, T. G.; Cai, Z.; Bauer, S.; Boucher, D.; Kingery, J.; Wineman, S.: Consolidation Experiments for Laminate Composites. In: Journal of Composite Materials. 21. Jg., 1987, Nr. 7, S. 650-669.
- [HEIN16] Heindl, A.: Praxisbuch Bandtrocknung. Grundlagen, Anwendung, Berechnung. 1. Aufl. Berlin: Springer, 2016.
- [HENN05] Henninger, F. H.: Beitrag zur Entwicklung neuartiger Fertigungsverfahren zur Herstellung von Bauteilen aus kontinuierliche faserverstärkten Thermoplasten. Dissertation. Universität Kaiserslautern, 2005.
- [ICOT15] icotec ag: Pedicle System Carbon/PEEK. Factsheet. Altstätten, Schweiz, 2015. Firmenschrift.
- [JANS16] Jansen, K.: Machines for Radius, Curve and Frame. Continuous Processing Beyond Pultrusion. In: Proceedings of the 13th World Pultrusion Conference. Prag. 3.-4.3., 2016.
- [JOHN16] Johns Manville: StarRov 886 RXN. Denver, CO, 2016. Firmenschrift.
- [KAUS93] Kausch, H.-H. (Hrsg.): Advanced thermoplastic composites. Characterization and processing. München: Hanser, 1993.
- [KLAS07] Schutzrecht CA2587267A1 (29.10.2007). Klassen, J. B.; Boehm, D. W.: Surgical clip, applicator, and applicator methods.
- [KOLT14] Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O.: Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen. Berlin: Springer, 2014.
- [KONI00] Konings, M. K.; Bartels, L. W.; Smits, H. F.; Bakker, C. J.: Heating Around Intravascular Guidewires by Resonating RF Waves. In: Journal of Magnetic Resonance Imaging. 12. Jg., 2000, Nr. 1, S. 79-85.
- [KRUE08] Krueger, S.; Schmitz, S.; Weiss, S.; Wirtz, D.; Linsen, M.; Schade, H.; Kraemer, N.; Spuentrup, E.; Krombach, G.; Buecker, A.: An MR guide-wire based on micropultruded fiber-reinforced material. In: Magnetic Resonance in Medicine. 60. Jg., 2008, Nr. 5, S. 1190-1196.
- [LANG05] Lange, S. C.: Miniaturisierung des Strangziehverfahrens am Beispiel der Herstellung von Kanülen aus kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff. Dissertation. RWTH Aachen, 2005.

- [LARO89] Larock, J. A.; Hahn, H. T.; Evans, D. J.: Pultrusion Processes for Thermoplastic Composites. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2. Jg., 1989, Nr. 3, S. 216-229.
- [LOUW01] Louw, D. F.; Asfora, W. T.; Sutherland, G. R.: A brief history of aneurysm clips. In: *Neurosurgical Focus*. 11. Jg., 2001, Nr. 2, S. 1-4.
- [LUCA95] Lucas, K.: *Thermodynamik: Die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen*. 1. Aufl. Berlin: Springer, 1995.
- [LUIS01] Luisier, A.; Bourban, P.-E.; Månson, J.-A. E.: Time-temperature-transformation diagram for reactive processing of polyamide 12. In: *Journal of Applied Polymer Science*. 81. Jg., 2001, Nr. 4, S. 963-972.
- [LUIS02] Luisier, A.; Bourban, P.-E.; Månson, J.-A. E.: Initiation mechanisms of an anionic ring-opening polymerization of lactam-12. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 40. Jg., 2002, Nr. 20, S. 3406-3415.
- [LUIS03] Luisier, A.; Bourban, P.-E.; Månson, J.-A. E.: Reaction injection pultrusion of PA12 composites: process and modelling. In: *Composites Part A*. 34. Jg., 2003, Nr. 7, S. 583-595.
- [LUIS99] Luisier, A.; Bourban, P.-E.; Månson, J.-A. E.: In-situ polymerisation of pa12 for thermoplastic composites. In: *ICCM12 Conference*. Paris, 1999, S. 610-618.
- [MADE85] Madenjian, A. R.; Tessier, N. J.; Schott, N. R.; Arnold, E.: Effect of significant processing variables on thermoplastic matrix pultruded composites. In: *SAMPE Quarterly*. 16. Jg., 1985, Nr. 3, S. 27-34.
- [MAMO07] Mamourian, A. C.; Mahadevan, N.; Reddy, N.; Marra, S. P.; Weaver, J.: Prototypical metal/polymer hybrid cerebral aneurysm clip: in vitro testing for closing force, slippage, and computed tomography artifact. Laboratory investigation. In: *Journal of neurosurgery*. 107. Jg., 2007, Nr. 6, S. 1198-1204.
- [MENG02] Menges, G.: *Werkstoffkunde Kunststoffe*. 5. Aufl. München: Hanser, 2002.
- [MICH95] Michaeli, W.; Blaurock, J.; Jürss, D.: Thermoplastpultrusion. Strangziehen von endlosfaserverstärkten Profilen mit thermoplastischem Matrixwerkstoff. In: *Institut für Kunststoffverarbeitung, Aachen (Hrsg.): Thermoplastische Faserverbundkunststoffe. Stand der Technik, Aktuelle Forschungsergebnisse*. Düsseldorf: VDI, 1995.
- [MILL98] Miller, A. H.; Dodds, N.; Hale, J. M.; Gibson, A. G.: High speed pultrusion of thermoplastic matrix composites. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 29. Jg., 1998, Nr. 7, S. 773-782.

- [MOLY05] Molyneux, A. J.; Kerr, R. S. C.; Yu, L.-M.; Clarke, M.; Sneade, M.; Yarnold, J. A.; Sandercock, P.: International subarachnoid aneurysm trial (ISAT) of neurosurgical clipping versus endovascular coiling in 2143 patients with ruptured intracranial aneurysms. A randomised comparison of effects on survival, dependency, seizures, rebleeding, subgroups, and aneurysm occlusion. In: *The Lancet*. 366. Jg., 2005, Nr. 9488, S. 809-817.
- [NEIT14] Neitzel, M.; Mitschang, P.; Breuer, U.: *Handbuch Verbundwerkstoffe. Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung*. 2. Aufl. München: Hanser, 2014.
- [NING91] Ning, X.; Ishida, H.: RIM-pultrusion of nylon-6 and rubber-toughened nylon-6 composites. In: *Polymer Engineering and Science*. 31. Jg., 1991, Nr. 9, S. 632-637.
- [PACA12] Pacast Handels-AG: Laurinlactam. Sicherheitsdatenblatt. Sargans, Schweiz, 2012. Firmenschrift.
- [PART05] Parton, H.; Verpoest, I.: In situ polymerization of thermoplastic composites based on cyclic oligomers. In: *Polymer Composites*. 26. Jg., 2005, Nr. 1, S. 60-65.
- [PETE01] Peter, T. A.: Charakterisierung von Osteosyntheseplatten hergestellt im Composite-Gegentaktfließpressen, einem neuen Verfahren zur Einstellung anisotrop mechanischer Eigenschaften. Dissertation. ETH Zürich, 2001.
- [PETE16] Petersen, R.: Carbon Fiber Biocompatibility for Implants. In: *Fibers*. 4. Jg., 2016, Nr. 1.
- [REIN99] Reinhardt, A.; Advani, S. G.; Santare, M. H.; Miller, F.: Preliminary Study on Composite Hip Prostheses Made by Resin Transfer Molding. In: *Journal of Composite Materials*. 33. Jg., 1999, Nr. 9, S. 852-870.
- [RIDZ07] Ridzwan, M.; Shuib, S.; Hassan, A.; Shokri, A.; Ibrahim, M. M.: Problem of Stress Shielding and Improvement to the Hip Implant Designs. A Review. In: *Journal of Medical Sciences*. 7. Jg., 2007, Nr. 3, S. 460-467.
- [RIGO75] Rigo, A.; Fabbri, G.; Talamini, G.: Kinetic study of anionic polymerization of 6-caprolactam by differential calorimetry. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. 13. Jg., 1975, Nr. 8, S. 469-477.
- [RIJS06] Rijswijk van, K.; Lindstedt, S.; Vlasveld, D.; Bersee, H.; Beukers, A.: Reactive processing of anionic polyamide-6 for application in fiber composites. A comparative study with melt processed polyamides and nanocomposites. In: *Polymer Testing*. 25. Jg., 2006, Nr. 7, S. 873-887.

- [RIJS07a] Rijswijk van, K.; Bersee, H.: Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites – An overview. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 38. Jg., 2007, Nr. 3, S. 666-681.
- [RIJS07b] Rijswijk van, K.: Thermoplastic composite wind turbine blades. Vacuum infusion technology for anionic polyamide-6 composites. Dissertation. Technische Universiteit Delft, 2007.
- [ROHN05] Rohner, B.; Wieling, R.; Magerl, F.; Schneider, E.; Steiner, A.: Performance of a composite flow moulded carbon fibre reinforced osteosynthesis plate. In: *Veterinary and comparative orthopaedics and traumatology*. 18. Jg., 2005, Nr. 3, S. 175-182.
- [ROSC03] Rosch, J.; Keller, F. S.; Kaufman, J. A.: The birth, early years, and future of interventional radiology. In: *Journal of vascular and interventional radiology*. 14. Jg., 2003, Nr. 7, S. 841-853.
- [SAND15] Sander, R.: Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*. 15. Jg., 2015, Nr. 8, S. 4399-4981.
- [SCHA05] Schaaf van der, I.; Algra, A.; Wermer, M.; Molyneux, A.; Clarke, M.; van Gijn, J.; Rinkel, G.: Endovascular coiling versus neurosurgical clipping for patients with aneurysmal subarachnoid haemorrhage. In: *The Cochrane database of systematic reviews*, 2005, Nr. 4.
- [SCHM05] Schmidt, F.: Fertigungs- und Maschinenkonzept zur kontinuierlichen Herstellung endloser faserverstärkter Thermoplastrohre. Dissertation. RWTH Aachen, 2005.
- [SCHM10] Schmitz, S.: Strangziehen von MR-sicheren Führungsdrähten aus Faserverbundkunststoff. Dissertation. RWTH Aachen, 2010.
- [SCHN17a] Schneider, M.; Bietenbeck, D.: Chemical and Mechanical Correlation Between Carbon Fibers and Thermoplastic UD-Tapes. In: *SAMPE Conference Proceedings*. Seattle. 22.-25.05.2017. Diamond Bar, CA: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 2017, S. 1634-1641.
- [SCHN17b] Schneider, P.; Böttcher, A.; Fischer, K.; Hopmann, C.: Mit Kunststoff verwickelt. Modifikation des Nasswickelverfahrens für in-situ polymerisierende Thermoplaste. In: *Kunststoffe*, 2017, Nr. 2, S. 65-68.
- [SCHÖ13] Schöldgen, R. A.: Inline-Imprägnieren und Hochtemperatur-Diaphragma-Umformen endlosfaserverstärkter Thermoplaste. Dissertation. RWTH Aachen, 2013.
- [SCHÜ07] Schürmann, H.: Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden. 2. Aufl. Berlin: Springer, 2007.

- [SCHÜ14] Schütte, A.: Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung miniaturisierter faserverbundtechnischer Profile mit axial variablen mechanischen Eigenschaften. Dissertation. RWTH Aachen, 2014.
- [SGL 17] SGL Technologies GmbH: Unidirectional carbon fiber tape with thermo-plastic matrix. Material data. Wiesbaden, 2017. Firmenschrift.
- [SHAK13] Shakya, N.; Roux, J. A.; Jeswani, A. L.: Effect of Resin Viscosity in Fiber Reinforcement Compaction in Resin Injection Pultrusion Process. In: Applied Composite Materials. 20. Jg., 2013, Nr. 6, S. 1173-1193.
- [SIEG12] Siegmund, C. F.: Entwicklung eines reaktiven Extrusionsprozesses zur kontinuierlichen Herstellung von Polyesteramiden. Dissertation. RWTH Aachen, 2012.
- [STAR00] Starr, T. F.: Pultrusion for engineers. Boca Raton, FL: CRC Press, 2000.
- [STRI15] Striko Verfahrenstechnik W.Strikfeldt & Koch GmbH: Statischer Mischer Typ d2-30w-1.4571-PAT. Wiehl, 2015. Firmenschrift.
- [SUPR10] Suprem SA: Mechanical Properties. Typical values. Yverdon-les-Bains, Schweiz, 2010. Firmenschrift.
- [SWIS17] Swiss-Composite: Faserverbund-Werkstoffdaten. Eine Sammlung der wichtigsten Werkstoffdaten für den Anwender von Faserverbund-Materialien sowie allgemeine Daten und Tabellen. URL: <https://www.swiss-composite.ch/pdf/i-Werkstoffdaten.pdf> [Stand: 17.03.2017].
- [TENC17] TenCate Performance Composites: Cetex TC910 Nylon 6. Produktdatenblatt. Almelo, Niederlande, 2017. Firmenschrift.
- [TOGN01] Tognini, R.: Das Composite-Fliesspressen: Ein neues Verfahren zur Net-Shape-Fertigung von endlosfaserverstärkten Bauteilen mit thermoplastischer Matrix dargestellt am Beispiel einer Schraube für die trans-laminäre Wirbelfixation. Dissertation. ETH Zürich, 2001.
- [TOHO16] Toho Tenax Europe GmbH: Produktdatenblatt Tenax-E HTS45 P12 12K. Wuppertal, 2016. Firmenschrift.
- [VODA87] Voda, J.: Angled tip of the steerable guidewire and its usefulness in percutaneous transluminal coronary angioplasty. In: Catheterization and Cardiovascular Diagnosis. 13. Jg., 1987, Nr. 3, S. 204-210.
- [VODE92] Vodermayr, A. M.: Herstellung von unidirektional kohlefaserverstärkten Thermoplasten durch Polymerpulverimprägnierung mittels einer wäßrigen Dispersion. Dissertation. Technische Universität Berlin, 1992.
- [WICH97] Wichmann, W.; Ammon, K. v.; Fink, U.; Weik, T.; Yasargil, G. M.: Aneurysm Clips Made of Titanium: Magnetic Characteristics and Artifacts

- in MR. In: American Journal of Neuroradiology. 18. Jg., 1997, Nr. 5, S. 939-944.
- [WIDM95] Widmer, M. S.: Faserverstärkte Hüftprothesenschäfte. Untersuchungen zu ihrer Herstellung in wirtschaftlichen Verfahren, darunter dem Spritzgussprozess. Dissertation. ETH Zürich, 1995.
- [WIED06] Wiedmer, S.: An Experimental Study of the Pultrusion of Carbon Fiber-Polyamide 12 Yarn. In: Journal of Thermoplastic Composite Materials. 19. Jg., 2006, Nr. 97, S. 97-112.
- [WINT09] Wintermantel, E.; Ha, S.-W. (Hrsg.): Medizintechnik. Life Science Engineering. 5. Aufl. Berlin: Springer, 2009.
- [WÖGI03] Wöginger, A.: Prozesstechnologien zur Herstellung kontinuierlich faserverstärkter thermoplastischer Halbzeuge. Dissertation. Universität Kaiserslautern, 2003.
- [WOLF11] Wolff, R.: Thermoplastic Pultrusion Process using Commingled Glass/Polypropylene Roving. In: Composites 2011 Proceedings. Ft. Lauderdale. 2.-4.2.2011. Amsterdam, NY: Fiber Glass Industries, 2011.
- [ZANI10] Zaniboni, C.: Oligomere technologies for cost-effective processing high-performance polyphthalamide composites. Dissertation. ETH Zürich, 2010.
- [ZHAN14] Schutzrecht EP 2 774 944 A1 (10.09.2014). Zhang, M.; Gleich, K. F.; Yohannes, A.; Block, M. J.: Fiber reinforced composites made with coupling-activator treated fibers and activator containing reactive resin.

11 Veröffentlichungen

List of Publications

- [BRAC17] Brack, A.; Janssen, H.; Brecher, C.: Manufacturing of Miniaturized Thermoplastic FRP Components Using a Novel Reaction Injection Pultrusion Process. In: SAMPE Conference Proceedings. Seattle. 22.-25.05.2017. Diamond Bar, CA: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 2017, S. 944-957.
- [BRAC16a] Brack, A.; Emonts, M.; Brecher, C.: Miniaturized Pultrusion with Thermoplastic Polymers. In: Proceedings of the 13th World Pultrusion Conference. Prag. 3.-4.3.2016.
- [BRAC16b] Brack, A.; Senger, S.; Fischer, G.; Janssen, H.; Oertel, J.; Brecher, C.: Development of an artifact-free aneurysm clip. In: Current Directions in Biomedical Engineering. 2. Jg., 2016, Nr. 1, S. 543-546.
- [BRAC15] Brack, A.; Janssen, H.; Brecher, C.: Menschliche Ersatzteile in Leichtbauweise. Medizinprodukte aus faserverstärkten Kunststoffen. In: Plastverarbeiter. Medplast 2015, S. 24-25.
- [BREC14] Brecher, C.; Emonts, M.; Brack, A.; Wasiak, C.; Schütte, A.; Krämer, N.; Bruhn, R.: New concepts and materials for the manufacturing of MR-compatible guide wires. In: Biomedical Engineering. 59. Jg., 2014, Nr. 2, S. 147-151.
- [BREC13a] Brecher, C.; Emonts, M.; Brack, A.; Eckert, M.: Micro-Pullwinding - An automated production technology for medical devices. In: Proceedings of the 19th International Conference on Composite Materials (ICCM-19). Montreal. 28.7.-2.8.2013. S. 4241-4247.
- [BREC13b] Brecher, C.; Emonts, M.; Schütte, A.; Brack, A.: Fiber-Reinforced Plastics Enable New Prospects for Minimal Invasive Devices and Interventions. In: Schuh, G.; Neugebauer, R.; Uhlmann, E. (Hrsg.): Future Trends in Production Engineering. Berlin: Springer, 2013. S. 297-305.
- [BREC12] Brecher, C.; Emonts, M.; Brack, A.; Schütte, A.: Micro-pullwinding and micro-pultrusion. Technology and applications. In: JEC Composites Magazine. 49. Jg., 2012, Nr. 73, S. 71-73.

