

**Beitrag zur Charakterisierung des Werkstoffverhaltens von  
aPA 6 für die Realisierung eines robusten T-RTM-Prozesses**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
angenommene

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Rainer Wendel

Tag der mündl. Prüfung:

27.10.2021

Hauptreferent:

Prof. Dr.-Ing. Frank Henning

Korreferent:

Prof. Dr.-Ing. Peter Mitschang



# Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT) in Pfinztal.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Frank Henning für die Möglichkeit im Bereich T-RTM meine Doktorarbeit zu verfassen. Des Weiteren bedanke ich mich für die Förderung und dem mir entgegengebrachten Vertrauen, die vielen Anregungen, sowie der Gelegenheit zum selbstständigen und eigenverantwortlichen Arbeiten. Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Mitschang danke ich herzlich für die Übernahme des Mitberichtes und seinem Interesse an dieser Arbeit.

Ich danke meinen Kollegen der Abteilung Polymer Engineering am Fraunhofer ICT für die gute Zusammenarbeit und die vielen gemeinsamen Stunden im Technikum. Mein besonderer Dank gilt dabei Philipp Rosenberg, Bernd Thoma und Raman Chaudhari für die Unterstützung meiner Arbeit als Gruppenleiter. Den Kollegen Cahit Arik, Marco Becker, Hartmut Kempf und Markus Reeb danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und tatkräftige Unterstützung bei der Versuchsdurchführung.

Meinem Kollegen Michael Wilhelm danke ich für die wertvollen Diskussionen und den guten fachlichen Austausch sowie die gute Zusammenarbeit.

Für die Charakterisierung der unzähligen Proben bedanke ich mich bei Uwe Podwojewsky, Kevin Moriz, Anja Kaiser, Ronny Hanich, Beatrice Tübke und Matthias Stricker. Darüber hinaus bedanke ich mich bei meinen Studenten. Sie haben im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ich bedanke mich bei Philipp Rosenberg, Christof Hübner und Manfred Kraut für die Durchsicht meiner Arbeit und die wertvollen Tipps und Anregungen.

Ganz besonders danken möchte ich meinen Eltern, die mich schon früh unterstützt und gefördert haben und dadurch den Grundstein für diese Arbeit gelegt haben. Des Weiteren bedanke ich mich bei meiner lieben Frau Natascha für ihre Geduld und ihr Verständnis.

Hochstetten im Juli 2021

Rainer Wendel



## Kurzfassung

Die Herstellung von thermoplastischen Faserverbunden im T-RTM-Prozess wurde in den letzten Jahren im Rahmen von Forschungs- und Entwicklungsprojekten anhand mehrerer Anwendungen demonstriert. Die Verwendung der reaktiven, niederviskosen Monomerschmelze ermöglicht die schnelle Infiltration von Faserhalbzeugen, ist jedoch sehr empfindlich gegenüber äußeren Einflüssen. Einer der größten Einflussfaktoren ist Wasser, das in Form von Luftfeuchtigkeit in Kontakt mit den zu verarbeitenden Materialien kommt. Die während der Verarbeitung eingebrachten Wassermoleküle reduzieren die Reaktivität der Monomerschmelze. Eine reproduzierbare Produktion ist ohne die Berücksichtigung und Kompensation des Wassereinflusses nicht möglich.

Ziel der Arbeit ist es zunächst, den Wassereinfluss auf die anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu quantifizieren. Zuerst wird der theoretische Wassereinfluss anhand der chemischen Reaktionsgleichungen berechnet, um die Größenordnung des Einflusses zu ermitteln. Die anschließende Charakterisierung der Wasseraufnahme der Matrixkomponenten und Glasfaserhalbzeuge gibt Aufschluss über das Sorptionsverhalten der Materialien und deren maximale Feuchtebelastung.

Ein bestehendes Reaktionskinetikmodell und ein Viskositätsmodell werden im ersten Teil der Arbeit so erweitert, dass die Kinetik und der Viskositätsverlauf in Abhängigkeit der Anzahl der in der Schmelze vorhandenen Aktivator- und Katalysatormoleküle berechnet werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Möglichkeit aufgezeigt, den Wassereinfluss durch Zugabe von Aktivator und Katalysator zu kompensieren. Die Bestimmung des Verhältnisses, bei der Reaktion von Wassermolekülen mit Aktivator- bzw. Katalysatormolekülen, wird für eine Kompensation des Wassers benötigt. Diese Kompensation bietet den Vorteil, bereits im Material befindliches Wasser zu binden, sodass die ursprüngliche Reaktionskinetik wiederhergestellt werden kann.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird der Wassereinfluss auf die anionische Polymerisation im T-RTM-Prozess untersucht. Die Analyse des Druckverlaufs in der Kavität während der Polymerisation zeigt, dass der Druckverlauf als Indikator für das Stattfinden der Polymerisation genutzt werden kann. Anschließend wird der Einfluss der Wasserzugabe und die Kompensation anhand der physikalischen (Restmonomergehalt, Molekulargewicht) und mechanischen Eigenschaften (Zug- und Biegeeigenschaften) polymerisierter aPA 6- und glasfaserverstärkter Proben ermittelt. Des Weiteren werden die mechanischen Eigenschaften unverstärkter und verstärkter Platten nach der Kompensation des Wassereinflusses charakterisiert. Es kann gezeigt werden, dass die Steifigkeit und Festigkeit nach der ersten Kompensation des Wassers vergleichbar mit den Eigenschaften der Referenzproben sind.

Diese Arbeit liefert einen Beitrag zum Verständnis des Wassereinflusses und dessen Kompensation für die Verarbeitung von  $\epsilon$ -Caprolactam zur präziseren Definition der Prozessparameter und Prozessfenster im T-RTM-Prozess. Die **Einfüllzeit** der Matrixkomponenten, **Trocknungszeit** der Glasfasern, **Handlungszeit** der Glasfaserhalbzeuge vom Ofen bis ins Werkzeug und **Injektionszeit** werden anhand der ermittelten Ergebnisse abgeleitet. Es kann gezeigt werden, dass Glasfasern mit entsprechendem Sizing eine sehr geringe Feuchtebelastung besitzen und dadurch eine geringe Rolle bei der Beeinflussung der anionischen Polymerisation spielen. Die Hygroskopie der Matrixkomponenten verursacht eine schnelle Feuchtebelastung während der Einfüllzeit. Deshalb ist die Definition der maximalen Einfüllzeit ein wesentlicher Parameter bei der Realisierung eines reproduzierbaren T-RTM-Prozesses.

## Abstract

The production of thermoplastic fibre composites using the T-RTM-process has been demonstrated in recent years within the framework of research and development projects. The use of the reactive, low-viscosity monomer melt enables the infiltration of semi-finished fibre products, but is very sensitive to external influences. One of the major influencing factors is water, which comes into contact with the materials to be processed in the form of humidity. The water molecules introduced during processing reduce the reactivity of the monomer melt. A reproducible production is not possible without taking into account and compensating the influence of water.

The aim of this work is first to quantify the water influence on the anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. First, the theoretical water influence is calculated using the chemical reaction equations to determine the magnitude of the influence. The subsequent characterization of the water absorption of the matrix components and glass fiber semi-finished products provides information about the sorption behavior of the materials and their maximum moisture load.

An existing reaction kinetics model and a viscosity model will be extended in the first part of the work so that the kinetics and the viscosity curve can be calculated as a function of the number of activator and catalyst molecules present in the melt. In the context of this work a possibility is shown to compensate the influence of water by adding activator and catalyst. The determination of the reaction ratio of water molecule to activator or catalyst molecule is essential for a compensation of the water. This compensation offers the advantage of binding water already present in the material so that the original reaction kinetics can be restored.

In the second part of this thesis the influence of water on anionic polymerization in the T-RTM-process is investigated. The analysis of the pressure curve in the cavity during polymerization shows that the pressure curve can be used as an indicator for the polymerization process. Subsequently, the influence of water addition and compensation is determined based on the physical (residual monomer content, molecular weight) and mechanical properties (tensile and flexural properties) of the polymerized aPA 6 and glass fiber reinforced samples. Furthermore, the mechanical properties of unreinforced and reinforced plates are characterized after compensation of the water influence. It can be shown that the stiffness and strength after the first compensation of the water are in the range of the properties of the reference samples.

This work contributes to the understanding of the water influence and its compensation for the processing of  $\epsilon$ -caprolactam for a more precise definition of the process parameters and process windows in the T-RTM-process. The **filling time** of the matrix components, **drying time** of the glass fibers, **handling time** of the semi-finished glass fiber products from the oven to the mold and **injection time** are derived from the results obtained. It can be shown that glass fibres with adequate sizing have a very low moisture load and thus play a minor role in influencing anionic polymerisation. The hygroscopy of the matrix components causes a rapid moisture load during the processing time. Therefore, the definition of the maximum processing time is an essential factor in the realization of a robust T-RTM-process.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>III</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>IV</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>VII</b>
<b>Formelzeichen</b> .....	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Ausgangssituation .....	2
1.2 Motivation .....	3
1.3 Zielsetzung und Vorgehensweise .....	4
<b>2 Stand der Forschung</b> .....	<b>6</b>
2.1 Reaktive Monomersysteme für die Herstellung von Thermoplasten .....	6
2.1 Aktivierte anionische Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolactam .....	7
2.2 Wassereinfluss auf die anionische Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolactam .....	9
2.3 Verarbeitungsverfahren von $\epsilon$ -Caprolactam .....	12
2.4 Rezepturen für die aktivierte anionische Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolactam .....	14
2.5 Verarbeitungstemperaturen für die anionische Polymerisation .....	16
2.6 Kinetik der aktivierten anionischen Polymerisation .....	17
2.7 Berechnung des Viskositätsverlaufs .....	19
2.8 Grundlagen der Sorption und Desorption .....	20
<b>3 Material und Methoden</b> .....	<b>22</b>
3.1 Materialauswahl .....	22
3.1.1 Matrixmaterial .....	22
3.1.2 Faserhalbzeug .....	23
3.2 Anlagentechnik und Versuchsaufbau .....	24
3.2.1 Dosiertechnik .....	24
3.2.2 Werkzeugtechnik .....	25
3.2.3 Sensorik in der Werkzeugkavität .....	27
3.2.4 Semi-adiabatischer Versuchsaufbau .....	28
3.2.5 T-RTM Versuchsaufbau .....	30
3.3 Versuchsablauf .....	30
3.3.1 Versuchsablauf für die Ermittlung des Wassereinflusses .....	31
3.3.2 Versuchsablauf für die Validierung der Kompensation .....	31
3.4 Methoden zur Werkstoffcharakterisierung .....	32
3.4.1 Methoden zur Charakterisierung der Materialien .....	33
Versuchsablauf für die Ermittlung der Feuchteabgabe und -aufnahme .....	33
3.4.2 Methoden zur Charakterisierung der anionischen Polymerisation .....	35
3.4.3 Methoden zur Charakterisierung der polymerisierten Proben .....	35
<b>4 Methodische Ermittlung des Wassereinflusses und dessen Kompensation auf die Reaktionskinetik</b> <b>39</b>	
4.1 Berechnung des Wassereinflusses .....	39
4.2 Bestimmung des Wasseraufnahme- und des Wasserabgabe-verhaltens .....	42
4.2.1 Charakterisierung des Sorptions- und Desorptionsverhaltens .....	42
4.2.2 Bestimmung des zeitabhängigen Feuchteaufnahmeverhaltens .....	46
4.2.3 Bestimmung des zeitabhängigen Feuchteabgabeverhaltens .....	48
4.3 Modellbildung .....	49
4.3.1 Modellierung der Reaktionskinetik in Abhängigkeit der Molekülanzahl .....	49
4.3.2 Modellbildung des Viskositätsverlaufs .....	55
4.4 Validierung der erweiterten Modelle .....	60
4.4.1 Thermische Alterung der Schmelze im Versuchszeitraum .....	60
4.4.2 Ermittlung des Verhältnisses von Wasser zu deaktivierten Molekülen .....	61
4.4.3 Charakterisierung des Wassereinflusses anhand semi-adiabatischer Temperaturversuche .....	65
4.4.4 Kompensation des Einflusses von Wasser .....	75
<b>5 Validierung des Werkstoffverhaltens im T-RTM-Prozess</b> .....	<b>79</b>

---

5.1	Validierung der Vergleichbarkeit der Versuchsbedingungen des T-RTM-Prozesses und der semi-adiabatischen Temperaturmethode .....	79
5.2	Validierung des Wassereinflusses im T-RTM-Prozess .....	82
5.2.1	Validierung des Prozesses mittels Kavitätsdrücken .....	82
5.2.2	Einfluss des Wassergehalts auf die Eigenschaften des unverstärkten aPA6 .....	88
5.2.3	Einfluss von Wasser auf die Eigenschaften faserverstärkter Lamine .....	93
5.2.4	Fazit.....	99
5.3	Validierung der Kompensation von Wasser im T-RTM-Prozess.....	100
5.3.1	Einfluss der Kompensation auf die Eigenschaften des unverstärkten aPA6 .....	100
5.3.2	Einfluss der Kompensation auf die Eigenschaften faserverstärkter Lamine .....	105
5.3.3	Fazit.....	112
<b>6</b>	<b>Ableitung von Prozessfenstern für einen robusten T-RTM-Prozess.....</b>	<b>114</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>120</b>
7.1	Zusammenfassung .....	120
7.2	Ausblick .....	121
	<b>Literaturangaben .....</b>	<b>123</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>134</b>
	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>140</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>141</b>

---

## Abkürzungsverzeichnis

ACA	$\epsilon$ -Amino-Capronsäure
AF	angussfern
Akt.	Aktivator
AN	angussnah
aPA 6	anionisches Polyamid 6
AROP	Anionische Ringöffnungspolymerisation
bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CL	Caprolactam
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
DEA	Dielektrische Analyse
EU	Europäische Union
Gew.-%	Gewichtsprozent
HDCL	Hexamethylen-Dicarbamoylcaprolactam
HDI	Hexamethylen-1,6-Diisocyanat
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
H <sub>2</sub> O	Diwasserstoffmonoxid = Wasser
Kat.	Katalysator
konst.	konstant
max.	maximal
MgBrCL	Magnesium-Bromid-Caprolactamat
MI	Mitte
Mol.-%	Molprozent
NaCL	Natriumcaprolactamat
OEM	Original Equipment Manufacturer
PA 6	Polyamid 6
PA 12	Polyamid 12
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPA	Polyphthalamid

PPS	Polyphenylensulfid
RC	Restcaprolactam
Ref.	Referenz
rel.	relativ
r.F.	relative Feuchtigkeit
RP-HPLC	reverse phase high performance liquid chromatography
RRM	Reactive Rotational Moulding
TDS	Thermodesorption
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T-RTM	Thermoplastische Resin Transfer Moulding
u.a.	unter anderem
VARI	Vacuum Assisted Resin Infusion
vgl.	vergleiche
VOC	volatile organic compound
Vol.-%	Volumenprozent
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

## Formelzeichen

Formelzeichen	Beschreibung	Einheit
$\beta$	Polymerisationsgrad (berechnet aus der Temperatur)	-
T	Temperatur	K
$T_0$	Starttemperatur	K
$T_{\max}$	Maximale Temperatur	K
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie	J/mol
$c_p$	Wärmekapazität	kJ/kg·K
$v_{Br}$	Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit	-
$k_0$	Materialkonstante	-
$E_A$	Aktivierungsenergie	kJ/mol
R	Universelle Gaskonstante	-
[K]	Katalysatorkonzentration	%
[A]	Aktivatorkonzentration	%
[M] <sub>0</sub>	Monomerkonzentration	%
$A_0$	Präexponentielle Konstante	-
n	Exponent zur Berechnung der Reaktionskinetik	-
$\eta_{\text{mon}}$	Viskosität des Monomers	Pa·s
$\eta_0, E_\eta, k_\eta$	Parameter zur Berechnung des Viskositätsverlaufs	-
Z	Komplexe Impedanz	$\Omega$
x	Anzahl reaktiver Moleküle	-
a, b, c, $t_2$ , $y_0$ , $y_1$	Koeffizienten zur Erweiterung des Kinetikmodells	-
t	Laufzeit	s
$t_0$	Startzeit	s
$w_i$	Massenanteil	-
m	kinetischer Exponent	-
$B_0$	autokatalytischer Faktor	-
$M_\eta$	Viskositätsmittleres Molekulargewicht	kg/mol
K	Mark-Houwink-Konstante	-
a	Mark-Houwink-Konstante	-
$\eta_{\text{inh}}$	inhärente Viskosität	ml/g

---

$\eta_{\text{int}}$	intrinsische Viskosität	ml/g
$\psi$	Fasermassenanteil	%
$\varphi$	Faservolumengehalt	%
$k$	Koeffizient im Modell nach Malkin	-
$Q$	freigesetzte Wärme	J/mol
$X_C$	Kristallisationsgrad	%
$\Delta H_m$	Schmelzenthalpie	J
$\Delta H_{100}$	Schmelzenthalpie eines theoretisch 100 % kristallinen PA 6	J
$m_{\text{RC}}$	Masse Restcaprolactam	g
$m_{\text{ges}}$	Gesamtmasse	g
$X_i$	Stoffmengenanteil	-
$M_i$	Molare Masse	g/mol
$c$	Konzentration des Polymers im Schwefelsäure	g/l
$x$	Anzahl reaktiver Moleküle	-

# 1 Einleitung

Die steigenden Anforderungen an Sicherheit, Komfort und Luxus sind die zentralen Faktoren für die Erhöhung des Fahrzeuggewichts von Personenkraftwagen. Dabei geht die Masse des Fahrzeugs in Roll-, Steigungs- und Beschleunigungs-Widerstände ein. Diese Widerstände müssen überwunden werden, um ein Fahrzeug zu beschleunigen oder die Geschwindigkeit konstant zu halten. Bei Stadtfahrten sind 92 % und bei Autobahnfahrten 30 % der Widerstände massebedingt [1]. Dadurch führen laut einer Studie 10 % Gewichtseinsparung zu einer Verringerung des Kraftstoffverbrauchs von 11 % bei Stadtfahrten und 7 % bei Autobahnfahrten [2,3]. Dabei wirkt sich ein höheres Fahrzeuggewicht direkt auf den Verbrauch und die damit verbundenen CO<sub>2</sub>-Emissionen aus. Im automobilen Leichtbau ist der sog. Differenzverbrauchs faktor (engl. Fuel Reduction Value) die Kennzahl, die die Verbrauchsreduktion angibt, wenn das Gewicht des Fahrzeugs um 100 kg reduziert wird. Dieser Wert liegt für Ottomotoren bei ca. 0,15 l/100 km und für Dieselmotoren bei ca. 0,12 l/100 km pro 100 kg Gewichtseinsparung [4,5]. Eine Anpassung von Motor und Getriebe ermöglicht eine zusätzliche Gewichtseinsparung.

Im Jahr 2016 war der Verkehrssektor für 30 % der CO<sub>2</sub>-Emissionen in der Europäischen Union (EU) verantwortlich [6]. Die EU strebt eine Reduktion dieser Emissionen durch Verordnungen zur Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen für das Jahr 2030 und damit einhergehenden Strafzahlungen an [7]. Bisher waren Zusatzkosten bei der Substitution von Werkstoffen von bis zu 5 €/kg Gewichtseinsparung im Automobil wirtschaftlich [8]. Mit dem Ziel der EU, die Emissionswerte auf 95 g/km zu reduzieren und den damit verbundenen Strafzahlungen werden bis zu 10 €/kg akzeptabel [9].

Der strukturelle Leichtbau ist ein notwendiges Mittel, um diese Herausforderungen zu bewältigen. Dafür werden Werkstoffe mit guten mechanischen Eigenschaften bezogen auf ihr Gewicht benötigt. Faserverbundwerkstoffe besitzen diese sogenannten spezifischen Eigenschaften [10–12]. Insbesondere aufgrund der hohen spezifischen Steifigkeit bieten Faserverbundwerkstoffe ein großes Leichtbaupotenzial und werden zunehmend in Anwendungen eingesetzt [13,14]. Mechanisch hoch beanspruchte Bauteile lassen sich durch die Verwendung von kontinuierlichen Fasern realisieren, deren Länge nur durch die Bauteilabmessungen beschränkt wird.

Nicht nur der CO<sub>2</sub>-Ausstoß von Fahrzeugen, sondern auch die ressourceneffiziente Herstellung und die Wiederverwertung der Bauteile rücken immer mehr in den Fokus. Kunststoffe stellen einen meist nicht biologisch abbaubaren Teil der festen Abfälle dar und werden hauptsächlich aus nicht erneuerbaren Ressourcen hergestellt. Daher ist das Recycling von Kunststoffen zu einer weltweiten, ökologischen Priorität geworden. Thermoplastische Kunststoffe bieten, im Vergleich zu duromeren Kunststoffen, aufgrund ihrer Schmelzbarkeit und Schweißbarkeit Vorteile bei der Wiederverwertung [15–17]. Die Wiederverwertung der Materialien am Ende ihres Lebenszyklusses liefert neben der Gewichtseinsparung durch Leichtbau einen Beitrag für eine bessere CO<sub>2</sub>-Bilanz [18].

In der vorliegenden Arbeit werden im thermoplastischen Resin Transfer Moulding (T-RTM) Verfahren hergestellte Faserverbundkunststoffe betrachtet. Ihnen wird hinsichtlich der Wiederverwertung und Nachhaltigkeit bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften ein hohes Potential für den Einsatz in technischen Anwendungen zugeschrieben.

## 1.1 Ausgangssituation

Die mechanischen Eigenschaften von thermoplastischen Verbundwerkstoffen verbessern sich mit zunehmender Faserlänge [19,20]. Deshalb wird die Faserlänge bei strukturellen Anwendungen so hoch wie möglich gewählt. Eine gute Benetzung aller Fasern mit der Kunststoffmatrix ist Voraussetzung für die Ausschöpfung des maximalen Potenzials des Werkstoffverbunds.

Bei der Herstellung thermoplastischer Faserverbundwerkstoffe ist zwischen der reaktiven Verarbeitung von Monomerschmelzen und der Schmelzimpregnierung mittels Polymerschmelzen zu unterscheiden. Bei der Schmelzimpregnierung muss die Polymermatrix vor der Imprägnierung der Fasern über den Schmelzpunkt erhitzt werden. Die hohe Schmelzviskosität erschwert eine Imprägnierung der Faserfilamente der Verstärkungsfasern. Die Herstellung von Bauteilen mittels Schmelzimpregnierung ist deshalb in der Wandstärke von thermoplastischen Faserverbundbauteilen limitiert. In Studien wird für die Imprägnierung von Faserfilamenten eine Viskosität kleiner als 1 Pa·s empfohlen [21]. Das thermoplastische Resin Transfer Moulding (T-RTM) Verfahren bietet die Möglichkeit reaktive Monomerschmelzen mit Viskositäten von 5 mPa·s zu verarbeiten. Dadurch sind Bauteile mit großen Wandstärken von bis zu mehreren Zentimetern im T-RTM-Verfahren herstellbar. Die geringe Viskosität des geschmolzenen Monomers erlaubt eine gute Infiltration des Faserhalbzeugs bei niedrigen Kavitätsdrücken [22]. Nach der Infiltration der kontinuierlichen Fasern polymerisieren die Monomere in-situ, also im Werkzeug, aus.

In Abbildung 1 sind die Einflussfaktoren auf die anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam dargestellt. Die wichtigsten Faktoren bei der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam sind die Konzentrationen von Aktivator und Katalysator [23–25], sowie die Temperaturführung während der Verarbeitung [26] und die verwendete Anlagentechnik. Störeinflüsse können zu unerwünschten Nebenreaktionen führen, wodurch die anionische Polymerisation verlangsamt wird. Wesentliche Störeinflüsse sind Materialien, die Protonen abgeben können [27]. Zu diesen Materialien zählen beispielsweise Wasser und Kohlenstoffdioxid. Die Verarbeitung wird auch durch den Einfluss der Werkzeugtechnik, der Injektionstechnik und der Presstechnik bestimmt [28]. Der Einfluss von Feuchtigkeit auf den Prozess ist allerdings einer der bedeutendsten [29]. Die ins System eingebrachte Feuchtigkeit führt zu einer Verlangsamung der Reaktion bis hin zu einem Erliegen der Reaktion [30–32]. Daraus resultierten bisher nicht reproduzierbare Bauteilqualitäten.

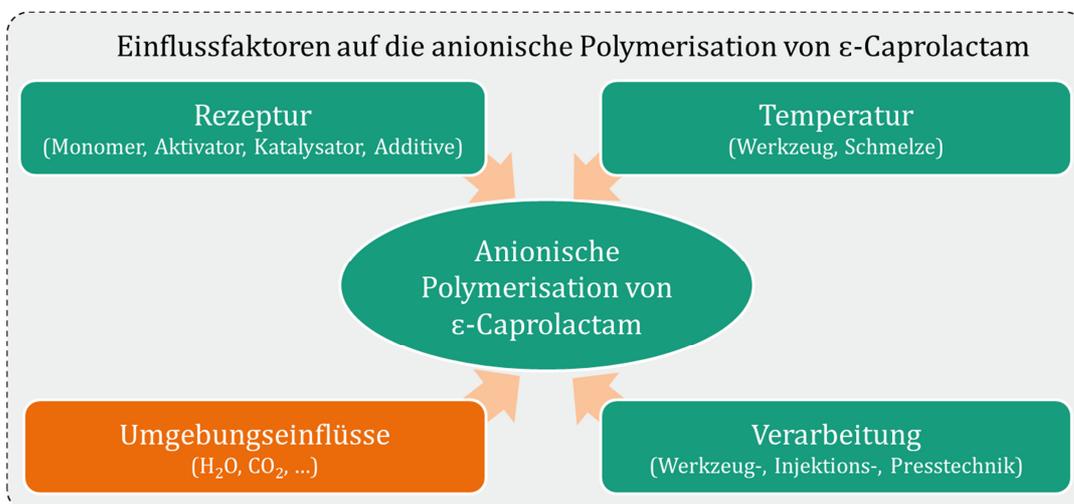


Abbildung 1: Einflussfaktoren auf die anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam

## 1.2 Motivation

Die reaktive Verarbeitung der Monomere einer thermoplastischen Matrix im T-RTM-Prozess bietet aufgrund der niedrigen Viskosität der Monomere die Möglichkeit, kontinuierlich faserverstärkte Bauteile mit komplexen, dreidimensionalen Geometrien und hohen Faservolumengehalten oder aber auch Faserstacks mit Wandstärken von mehreren Zentimetern zu infiltrieren [33,34]. Bei der anschließenden Polymerisation entsteht ein Faserverbund mit einer hochkristallinen und hochmolekularen Polymermatrix [35,26]. Daraus resultieren gute mechanische und physikalische Eigenschaften. Aufgrund der thermoplastischen Matrix sind die Bauteile funktionalisierbar und können in weiteren Prozessschritten umgeformt oder verschweißt werden [36–38]. Ein weiterer Vorteil aller PA 6-basierten Materialien ist neben der Wiederverwertung im Spritzguß eine vollständige Rückführung des Polyamids zu neuem  $\epsilon$ -Caprolactam durch innovative Depolymerisationstechnologien [39]. Dadurch kann am Ende des Lebenszykluses eines Bauteils die thermoplastische Matrix einem Wiederverwertungsprozess zugeführt werden [40].

In Forschungsstudien wurde die Herstellbarkeit von diversen Bauteilen demonstriert (siehe Abbildung 2). Der Kofferraumeinleger war einer der ersten faserverstärkten Demonstratoren aus anionisch polymerisiertem Polyamid 6 (aPA 6). Die B-Säule wurde mit 58 Vol.-% Fasergehalt und einer Zykluszeit von fünf Minuten realisiert [33]. Bei der Demonstration des Dachrahmens konnte die Zykluszeit u.a. aufgrund der Rezeptur der Matrixkomponenten auf zwei Minuten optimiert werden [34]. Anhand einer Schaufel wurde die Kombination von einem faserverstärkten aPA 6 mit einem angespritzten PA 6 demonstriert [41]. Trotz all dieser Vorteile hat der T-RTM-Prozess zur Herstellung struktureller Bauteile bisher nur Forschungscharakter. Dies liegt hauptsächlich an der sensiblen chemischen Reaktion, die durch schwankende Umgebungsbedingungen beeinflusst wird und dadurch eine reproduzierbare Herstellung erschwert.

Die anionische Polymerisation erfordert neben dem notwendigen Prozessverständnis auch Kenntnis über die chemischen Zusammenhänge und Mechanismen. Ohne diese Kenntnis ist keine reproduzierbare Herstellung realisierbar. Insbesondere das Verständnis der Nebenreaktionen von Wasser mit den Matrixkomponenten (Monomer, Aktivator, Katalysator) sind Voraussetzung für eine Optimierung des T-RTM-Prozesses. Die Quantifizierung des Wassereinflusses und gegebenenfalls eine Kompensierung dieses Einflusses sind notwendig, um eine reproduzierbare Prozessroute für industrielle Anwendungen aufzustellen.

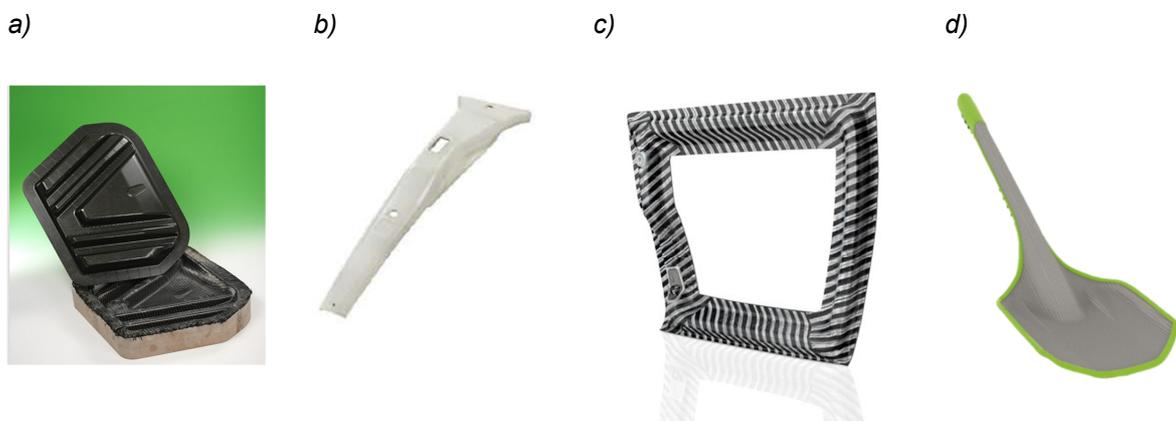


Abbildung 2: Kofferraumeinleger (a) im Niederdruck-T-RTM hergestellt im Projekt „Cast-comp“ am Fraunhofer ICT, B-Säule (b) [33] und Roadster-Dachrahmen (c) [34] im Hochdruck-T-RTM, Schaufel (d) im reaktiven Spritzguss [41]

### 1.3 Zielsetzung und Vorgehensweise

Die äußeren Einflussfaktoren, wie beispielsweise der Einfluss von Wasser, sind zwar bekannt, allerdings gibt es keine Erkenntnisse über deren quantitativen Einfluss auf die Reaktionskinetik der anionischen Polymerisation. Ziel des Promotionsvorhabens ist es, den Einfluss von Wasser auf die anionische Polymerisation zu quantifizieren und eine Kompensation des eingebrachten Wassers zu untersuchen. Anhand der Ergebnisse wird ein robuster, thermoplastischer Resin Transfer Moulding (T-RTM) Prozess entwickelt, mit dem thermoplastische, endlosfaserverstärkte Bauteile reproduzierbar hergestellt werden können. Um dieses Ziel zu erreichen, wird folgende Forschungsfrage aufgestellt:

*„Wie kann ein wasserunempfindlicher T-RTM-Prozess für eine reproduzierbare Herstellung realisiert werden?“*

In Kap 1.1 wird deutlich, dass verschiedene Faktoren einen Einfluss auf die anionische Polymerisation haben. Der Einfluss unterschiedlicher Rezepturen und Konzentrationen wurde in vielen Studien bereits untersucht und ist in der Literatur sehr umfangreich beschrieben [24,42,43]. Auch der Einfluss der Temperatur auf die anionische Polymerisation wurde quantifiziert [26]. Äußere Umgebungsbedingungen, wie beispielsweise der Einfluss von Wasser, sind zwar als Störfaktoren bekannt, ein Kontakt mit der reaktiven Monomerschmelze wurde bisher nur vermieden aber nicht für die aktivierte, anionische Polymerisation quantifiziert. Basierend auf diesem Hintergrund lassen sich folgende Hypothesen aus der Forschungsfrage ableiten:

- 1) *Die Zunahme von Wassermolekülen verringert die Polymerisationsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu aPA 6.*
- 2) *Wenn die Reaktionskinetik der anionischen Polymerisation von der Anzahl der Aktivator- und Katalysatormoleküle abhängt, dann können Störeinflüsse durch zusätzliche Zugabe kompensiert werden.*
- 3) *Der Polymerisationsgrad und die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften bleiben konstant, solange die Polymerisationszeit für die vollständige Polymerisation der reaktiven Aktivator- und Katalysatormoleküle ausreicht.*

Diese drei Hypothesen werden im Rahmen dieser Arbeit überprüft, um zu einer allgemeingültigen Aussage über die Reproduzierbarkeit des T-RTM-Prozesses, insbesondere durch eine Kompensation des Störfaktors Wasser, zu kommen.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut (Abbildung 3). Die Materialcharakterisierung von Feuchteabgabe- und Feuchteaufnahmeverhalten der im T-RTM-Prozess verwendeten Materialien, wie z.B. Matrixkomponenten und Glasfaserhalbzeuge geben Aufschluss über die notwendige Materialvorbehandlung im Trocknungsofen und über die maximale Handlingszeit der getrockneten Faserhalbzeuge vom Ofen bis ins Werkzeug.

Anhand des Stands der Forschung werden die chemischen Reaktionen für die Nebenreaktionen der reaktiven Komponenten  $\epsilon$ -Caprolactam, Aktivator und Katalysator mit Wasser beschrieben. Des Weiteren wird ein Überblick über die Modelle zur Berechnung der Reaktionskinetik und des Viskositätsverlaufs gegeben.

Auf Grundlage der chemischen Nebenreaktionen wird der theoretische Wassergehalt ermittelt, der die anionische Polymerisation zum Erliegen bringt. Die bereits bestehenden Modelle für die Berechnung der Reaktionskinetik und des Viskositätsverlaufs aus dem Stand der Forschung

werden erweitert, sodass die Anzahl reaktiver Aktivator- und Katalysatormoleküle berücksichtigt werden kann.

Mit Hilfe von experimentellen Untersuchungen werden die erweiterten Modelle grundlegend untersucht und anschließend validiert. Die Bestimmung des Reaktionsverhältnisses von Wassermolekülen zu Aktivator- und Katalysatormolekülen ermöglicht es, die durch Wasser reduzierte Menge durch Zugabe von Aktivator- und Katalysatormolekülen wieder zu kompensieren. Anhand der Charakterisierung von unverstärkten und faserverstärkten Proben wird der Einfluss von Wasser während der Polymerisation auf die mechanischen Eigenschaften der nach 300 Sekunden polymerisierten Proben bestimmt. Analog dazu werden die mechanischen Eigenschaften von unverstärkten und verstärkten Proben ermittelt, die nach der Kompensation des eingebrachten Wassers durch die Zugabe von Aktivator- und Katalysatormolekülen, hergestellt wurden. Diese Untersuchungen geben Aufschluss über den Einfluss der Kompensation des Wassers auf die mechanischen Eigenschaften der polymerisierten Proben.

Anhand drei verschiedener Polymerisationszeiten werden exemplarisch Prozessfenster für den T-RTM-Prozess in Abhängigkeit des Feuchtegehalts abgeleitet.

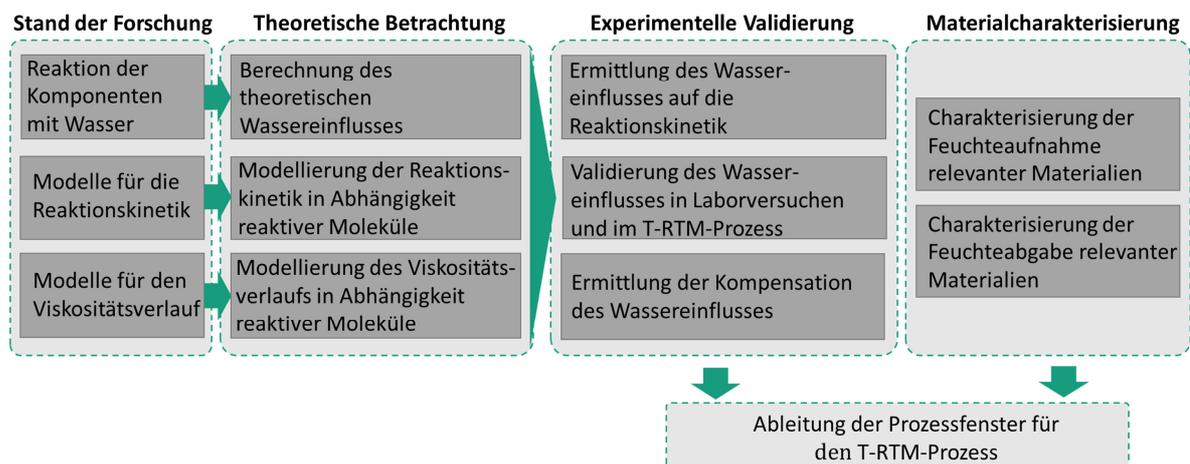


Abbildung 3: Aufbau der Arbeit

## 2 Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird ein Überblick über reaktive Monomersysteme gegeben, die zu Thermoplasten polymerisieren. Anschließend wird auf das Monomersystem  $\epsilon$ -Caprolactam, das zu Polyamid 6 (PA 6) polymerisiert, näher eingegangen. Des Weiteren wird die aktivierte, anionische Polymerisation detailliert beschrieben. Aufbauend auf diese Reaktion werden die Nebenreaktionen der Komponenten  $\epsilon$ -Caprolactam, Aktivator und Katalysator beschrieben, die bei Anwesenheit von Wasser stattfinden können. Anschließend werden die Verarbeitungsverfahren erläutert. Danach werden die in bisherigen Studien verwendeten Aktivatoren, Katalysatoren, deren Konzentrationen und die Verarbeitungsparameter beschrieben. Abschließend erfolgen die Beschreibung der Reaktionskinetik und des Viskositätsverlaufs, sowie die Grundlagen der Sorption von Wasser.

### 2.1 Reaktive Monomersysteme für die Herstellung von Thermoplasten

Einige Thermoplaste können nicht nur als Polymerschmelze, sondern auch als reaktive Monomerschmelze zur Herstellung von Bauteilen verwendet werden. Die am weitesten verbreiteten Reaktionsmechanismen für die reaktive Verarbeitung sind die Ringöffnungsadditionspolymerisation und die freie radikalische Vinylpolymerisation. Die **freie radikalische Vinyl-Polymerisation** beginnt mit dem Öffnen der Doppelbindungen der Vinyl-Monomere. Die resultierenden zwei freien Elektronen ermöglichen das Verbinden der Monomereinheiten zu langkettigen Makromolekülen [44]. Bei der **Ringöffnungsadditionspolymerisation** werden nukleophile Gruppen in einer Ringöffnungsreaktion zu Makromolekülen verkettet [45–47].

Bei der reaktiven Verarbeitung findet die Polymerisation „in-situ“, d.h. im Werkzeug, statt. In Abbildung 4 ist eine Übersicht über die Temperaturen der Materialien dargestellt, die sich nicht nur als Polymerschmelze, sondern auch als Monomerschmelze verarbeiten lassen.

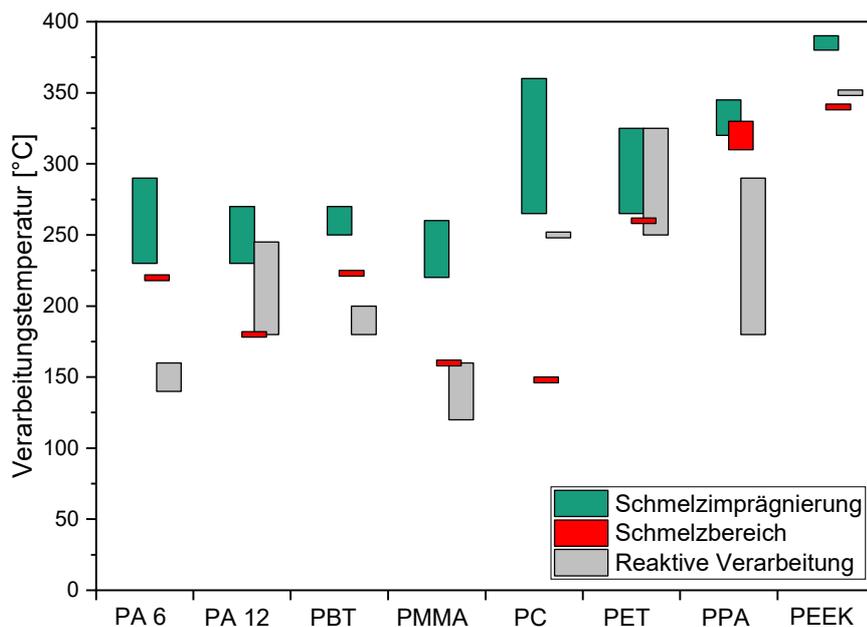


Abbildung 4: Übersicht der Temperaturen bei der Schmelzimpregnierung und bei der reaktiven Verarbeitung [24,44,48–54]

Bei PA 12, PC, PET und PEEK liegen die Temperaturen für die reaktive Verarbeitung über der Schmelztemperatur des entstehenden Polymers. Dadurch ist ein Abkühlen der Schmelze nach der Polymerisation notwendig. Die Polymerisationstemperaturen der Monomere für die Herstellung von PA 6, PBT, PMMA und PPA liegen unterhalb der Schmelztemperatur der entstehenden Polymere, wodurch eine isotherme Verarbeitung mit kürzeren Zykluszeiten realisierbar ist [24,44,48–54].

Abbildung 5 zeigt die Übersicht der Viskositätsbereiche der Monomerschmelzen und Polymer-schmelzen. Aufgrund des linearen Zusammenhangs von Viskosität und Molekulargewicht ist die Viskosität der Monomerschmelzen deutlich geringer als die Viskositäten der Polymer-schmelzen (Mark-Houwink-Sakurada Zusammenhang) [45]. Im Vergleich zu den Polymer-schmelzen weisen die Monomerschmelzen aller Materialien um bis zu vier Größenordnungen geringere Viskositäten auf. Die Viskosität des Monomers  $\epsilon$ -Caprolactam ist im schmelzflüssigen Zustand mit  $5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  am geringsten [24,44,49–55].

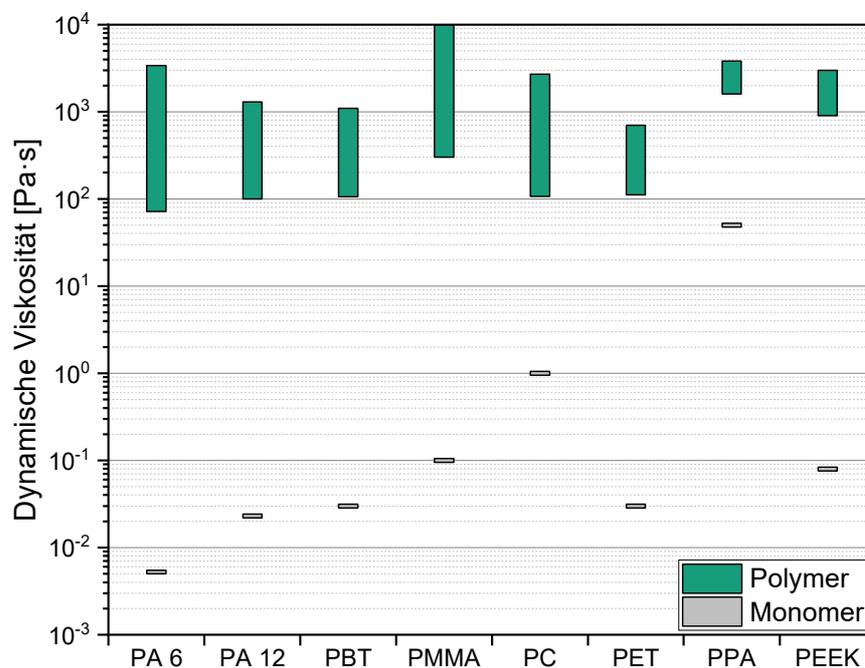


Abbildung 5: Übersicht der Viskositäten bei der Schmelzimpregnierung und bei der reaktiven Verarbeitung [24,44,49–55]

Im Vergleich zu allen anderen reaktiven Monomerschmelzen kann eine nahezu vollständige Umsetzung von 99,3 % des geschmolzenen Monomers  $\epsilon$ -Caprolactam zum Polymer aPA 6 innerhalb drei Minuten erfolgen [44]. Im Folgenden wird aufgrund der erläuterten Vorteile der isothermen Verarbeitbarkeit, der niedrigen Viskosität und der vergleichsweise schnellen Umsetzung nur auf das Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam und dessen Verarbeitung näher eingegangen.

## 2.1 Aktivierte anionische Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolactam

Polyamid 6 kann auf drei Wegen hergestellt werden: hydrolytisch, kationisch oder anionisch. Der größte Anteil (97,5 %) des Polyamid 6 wird hydrolytisch hergestellt [56,57]. Die kationische Herstellung findet keine Anwendung, da die geringe Monomerumwandlung und die erreichbaren Molekulargewichte für industrielle Anwendungen nicht geeignet sind [58]. Eine

Alternative zur hydrolytischen Herstellung ist die anionische Herstellung. Für die aktivierte, anionische Polymerisation wird neben dem Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam und dem Katalysator ein Aktivator benötigt. Durch die Zugabe eines Aktivators kann die Reaktionszeit der anionischen Polymerisation verkürzt werden (aktivierte anionische Polymerisation). Der Aktivator reduziert die Aktivierungsenergie, wodurch die Polymerisation unterhalb des Schmelzpunktes des Polymers aPA 6 stattfindet [27,59].

Bei der aktivierten, anionischen Ringöffnungspolymerisation von Lactamen zu Polyamiden werden starke Basen wie Metallcaprolactamate am häufigsten als Katalysatoren eingesetzt. Als sogenannte Aktivatoren werden imidgruppenhaltige Verbindungen (z.B. Acyllactame) verwendet. Diese Aktivatoren ermöglichen eine Reaktion der Monomerschmelze zur Polymerschmelze innerhalb weniger Minuten [27,60]. Durch den Einsatz eines Aktivators verkürzt sich die Zykluszeit bei der Herstellung des Polymers und erhöht die Energieeffizienz des Prozesses [61].

Im Gegensatz dazu hindern stark elektrophile Gruppen oder relativ saure, protonenspendende Gruppen, wie z.B. Amino-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppen die anionische Polymerisation. Der Kontakt dieser Gruppen mit den Monomeren muss deshalb ausgeschlossen werden. Aufgrund seiner Hydroxylgruppe gehört Wasser zu den Materialien, die die anionische Polymerisation beeinflussen. Im Gegensatz dazu stabilisieren aromatische Ringe, Doppelbindungen, Carbonyl, Ester, Cyano, Sulfongruppen die negative Ladung des Anions und fördern die anionische Polymerisation. Polare Substituenten, wie Carbonyl-, Cyano- oder Nitrogruppen, können mit dem Katalysator oder mit den anionischen Molekülen reagieren [62].

Der Aktivator Hexamethyldicarbamoyldicaprolactam (HDCL) besteht im Wesentlichen aus der Moleküleinheit Hexamethylen-1,6-Diisocyanat (HDI). Dieses HDI ist auf beiden Seiten durch ein Caprolactam-Molekül blockiert (Abbildung 6). Die Verbindungen der Caprolactammoleküle mit dem HDI sind unterhalb der sogenannten Deblockierungstemperatur ( $T_{\text{Deblockierung}}$ ) stabil. Die Deblockierung der Isocyanatgruppe des Aktivators HDCL ist bei Temperaturen von 150 °C messbar (Anhang 1). Dadurch öffnet sich die Bindung zwischen dem Caprolactammolekül und der Isocyanatgruppe. Die reaktiven Enden der Isocyanatgruppe stehen für die anionische Polymerisation zur Verfügung. Je weiter die Deblockierungstemperatur überschritten wird, desto mehr verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der Reaktanten. Das bedeutet, dass eine Erhöhung oberhalb der Deblockierungstemperatur mehr freie Isocyanatgruppen für die anionische Polymerisation zur Verfügung stellt. Zum Anderen ist der Aktivator gegen eine Reaktion mit Wasser stabil, solange die Deblockierungstemperatur nicht überschritten wird [63–65].

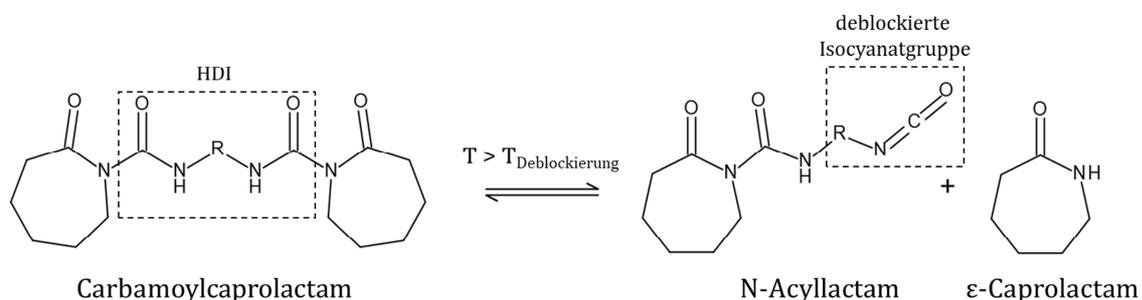


Abbildung 6: Bildung eines N-Acyllactams oberhalb der Deblockierungstemperatur [63,64]

In einem ersten Reaktionsschritt wird das Carbamoylcaprolactam deblockiert. Dabei entsteht ein N-Acyllactam. Der Reaktionsmechanismus der anionischen Ringöffnungspolymerisation ist in Abbildung 7 dargestellt. Der Initiierungsschritt beginnt mit der Ringöffnung eines N-

Acyllactams und der anschließenden Bildung eines Moleküls durch die Reaktion mit einem Caprolactamatanion. Anschließend findet das Kettenwachstum durch einen Protonenaustausch zwischen diesem Molekül mit einem freien Caprolactammolekül statt. Daraus ergibt sich ein N ( $\epsilon$ -amino caproyl) Caprolactam und ein neues Caprolactamatanion. Dieses Caprolactamatanion kann in weiteren Reaktionsschritten mit N-Acylactam oder N ( $\epsilon$ -amino caproyl) Caprolactam weitere Moleküle bilden, die als Startmolekül für das Kettenwachstum dienen. Diese Reaktionsschritte wiederholen sich bis keine freien Caprolactammoleküle mehr zur Verfügung stehen [42,59,65,66].

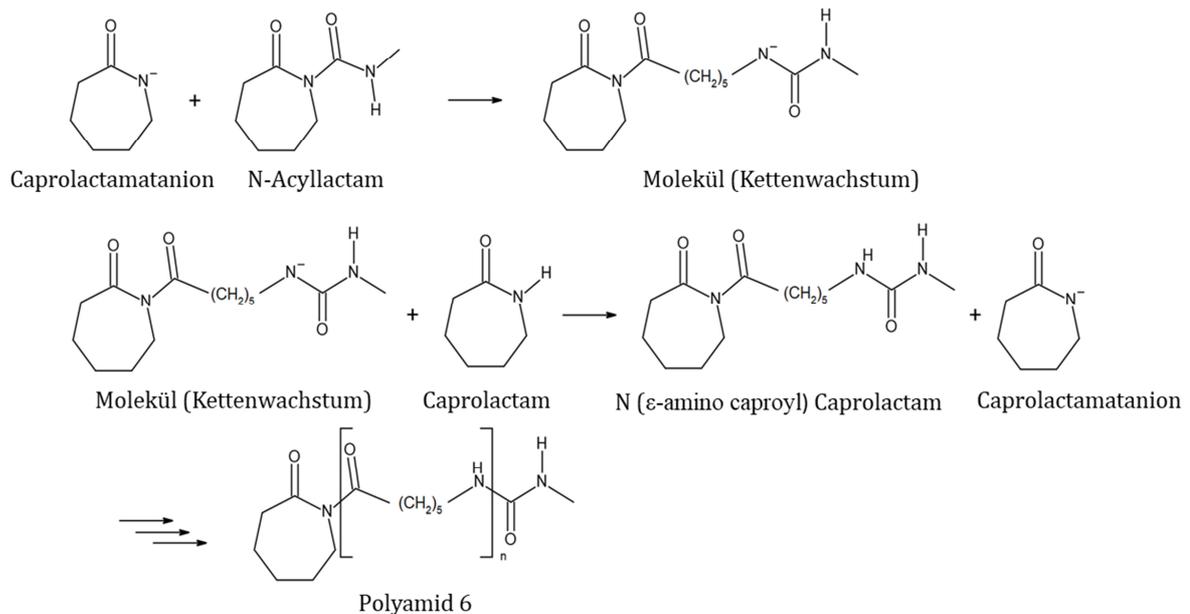


Abbildung 7: Reaktionsgleichung der aktivierten, anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam mit dem Aktivator HDCL und dem Katalysator NaCL [42,66]

## 2.2 Wassereinfluss auf die anionische Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolactam

Die in diesem Kapitel beschriebenen Reaktionsgleichungen basieren auf den Ergebnissen von Wilhelm et al. [63]. Durch Nebenreaktionen von Wasser mit den Monomerkomponenten wird die für die Polymerisation zur Verfügung stehende Anzahl an Aktivator- und Katalysatormolekülen reduziert. Im Folgenden werden, basierend auf den chemischen Gleichungen, mögliche Reaktionsschritte des Aktivators, Katalysators und Monomers  $\epsilon$ -Caprolactam eingegangen.

Abbildung 8 zeigt mögliche Reaktionsschritte zur Hydrolyse des Aktivators Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI). Die Isocyanatgruppe (I) reagiert mit dem Wassermolekül zu einer instabilen Carbaminsäure (II), die sich in ein primäres Diamin (III) und Kohlenstoffdioxid spaltet. In einem weiteren Reaktionsschritt kann eine weitere Isocyanatgruppe mit dem Diamin reagieren, um einen substituierten Harnstoff (IV) zu bilden. Die Reaktion zeigt ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:2, d.h. ein Wassermolekül ist in der Lage, mit zwei Aktivatormolekülen zu reagieren [63].

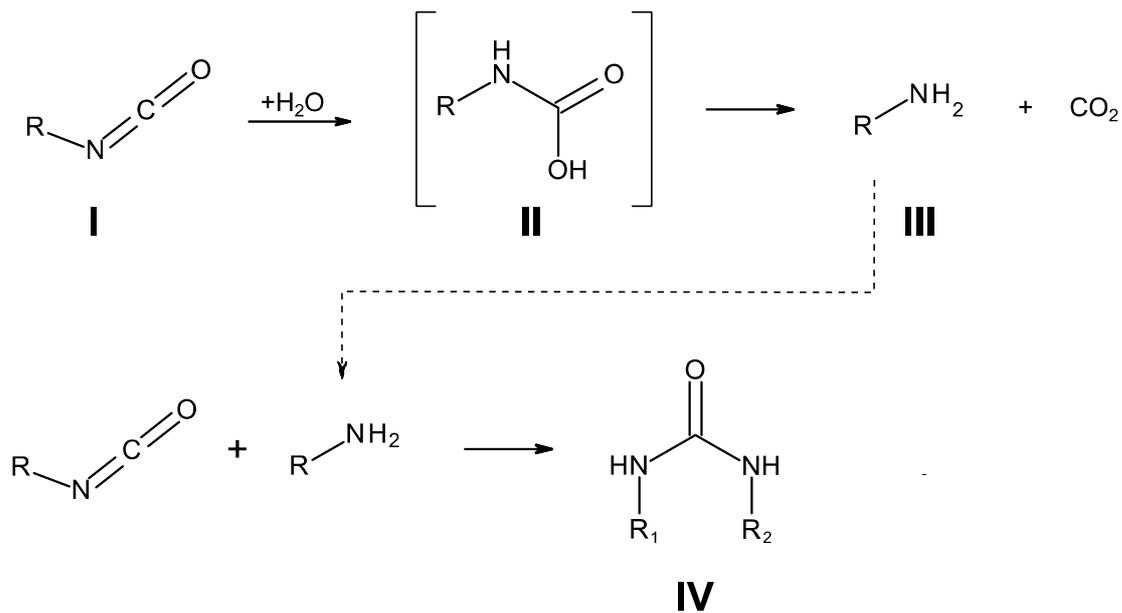


Abbildung 8: Mögliche Reaktionsschritte der Isocyanatgruppe Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI) mit Wasser [63]

Der Katalysator (NaCL) kann mit Wasser unterschiedliche Reaktionen eingehen. Abbildung 9 zeigt die jeweiligen Reaktionsschritte. Im ersten Schritt wird das Caprolactam-Anion (I) durch ein Proton eines Wassermoleküls protoniert. Dadurch bildet sich ein Caprolactamring (II) und ein Natriumhydroxid [32]. Es besteht die Möglichkeit, dass das Hydroxidion des Natriumhydroxids mit einem weiteren Caprolactam-Anion reagiert (III). In diesem Fall greift das Hydroxidion das Caprolactam-Anion zwischen der Carbonylgruppe und dem negativ geladenen Stickstoff an. Dadurch wird der Ring des Caprolactam-Anions geöffnet und eine Carboxylgruppe gebildet (IV). Der zweifach negativ geladene Stickstoff wird protoniert und es entsteht ein sekundäres Amin (V). [63].

Anhand dieser Gleichungen kann keine Aussage getroffen werden, ob alle Reaktionsschritte (I - V) stattfinden. Aus diesem Grund sind unterschiedliche Verhältnisse von reagierten Katalysatormolekülen zu Wassermolekülen möglich. Endet die Reaktion durch die Protonierung eines Caprolactam-Anions (I  $\rightarrow$  II), ergibt sich ein Molverhältnis von 1:1. Es ist auch ein Verhältnis von 2:1 (Katalysatormolekül:Wassermolekül) möglich, wenn das Hydroxidion des entstandenen Natriumhydroxids mit einem weiteren Caprolactam-Anion reagiert (III  $\rightarrow$  V). Die weniger wahrscheinliche Reaktion eines Hydroxidions mit einem Katalysatormolekül würde zu einem Verhältnis von 2:1 führen. [63]. Diese unterschiedlichen Verhältnisse führen zu der Notwendigkeit eines experimentellen Nachweises [63].

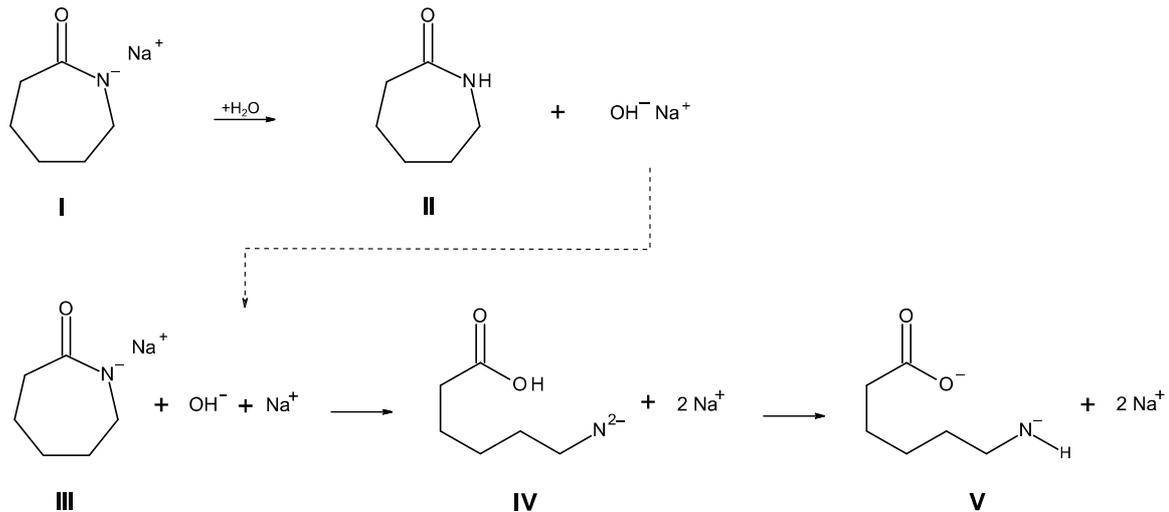


Abbildung 9: Mögliche Reaktionsschritte des Katalysators Natriumcaprolactamat (NaCL) mit Wasser [65]

Das Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam kann durch hydrolytische Polymerisation mit Wasser reagieren. Die hydrolytische Polymerisation findet in drei Schritten statt [67]. Die Gleichgewichtsgleichungen der drei Schritte sind in Abbildung 10 dargestellt. Im ersten Schritt findet die Hydrolyse von  $\epsilon$ -Caprolactam (CL) zu  $\epsilon$ -Amino-Capronsäure statt (1). Anschließend entstehen im zweiten Schritt durch Addition von  $\epsilon$ -Caprolactam und  $\epsilon$ -Amino-Capronsäure Polymerketten (2). Im dritten Schritt bilden sich durch Kondensation einer Amin- und Carboxylgruppe eine Amidgruppe und ein Wassermolekül (3). Die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit wird ausschlaggebend von Schritt 1 und Schritt 3 bestimmt und kann durch den Wassergehalt während der Reaktion beeinflusst werden. Der Polymerisationsgrad hängt hauptsächlich von der Gleichgewichtsreaktion (Schritt 3) ab, die wiederum durch die Endgruppenbildung aus der Reaktion (Schritt 1) gefördert wird [67,68]. Bei der hydrolytischen Polymerisation reagiert ein Wasseranteil von 5 - 10 % [27,69–71] bei Temperaturen von 260 °C - 290 °C innerhalb von 10 - 20 Stunden mit  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid 6 [72]. Die Verarbeitung im T-RTM-Prozess findet unterhalb dieser Temperaturen bei ca. 140 °C - 160 °C in einer Zeit von drei bis fünf Minuten statt. Aufgrund der deutlich geringeren Temperaturen und Verarbeitungszeiten ist die hydrolytische Polymerisation nicht als relevant für die späteren Versuche anzusehen.

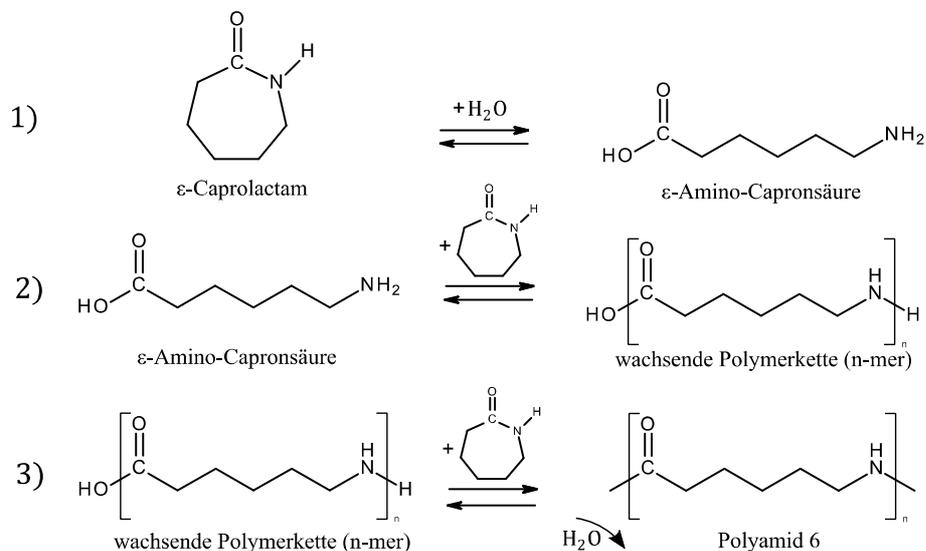


Abbildung 10: Hydrolytische Polymerisation des Monomers  $\epsilon$ -Caprolactam mit Wasser [67]

### 2.3 Verarbeitungsverfahren von $\epsilon$ -Caprolactam

Die Verarbeitung von  $\epsilon$ -Caprolactam im Gießverfahren ist seit Jahren etabliert. Im Gießverfahren werden großvolumige, unverstärkte Halbzeuge wie Platten, Rollen und Stäbe hergestellt, die aus verfahrenstechnischen oder aus materialtechnischen Gründen nicht durch Extrusion oder Spritzguss herstellbar sind [73,74].

Für die Herstellung von faserverstärkten Kunststoffen mit aPA 6 Matrix gibt es nach dem Stand der Forschung mehrere Verfahren. Zu den häufigsten Verfahren zählen die Vakuuminfusion VARI (Vacuum Assisted Resin Infusion) [26,42,75–77], die Pultrusion [69,70,78,79] das reaktive Rotationsformen RRM (Reactive Rotational Moulding) [25,80,81], der reaktive Spritzguss [82,83] und die Verarbeitung im T-RTM-Verfahren (Thermoplastic Resin Transfer Moulding) [30,84,85].

Das Vakuuminfusionsverfahren eignet sich aufgrund der geringen Investitionskosten bereits bei geringen Stückzahlen. Aufgrund der langen Infusionszeiten können nur Monomerschmelzen mit langen Reaktionszeiten verwendet werden. Daher sind mit diesem Verfahren nur geringe Stückzahlen realisierbar.

Die Pultrusion eignet sich für die kontinuierliche Herstellung von Profilen. Großflächige Bauteile mit komplexen Geometrien und einem quasi-isotropen Faserlagenaufbau sind mit diesem Verfahren nicht realisierbar.

Hohlbauteile, wie z.B. Tanks, Rohre oder Behälter, werden im Rotationsformen hergestellt.

Der reaktive Spritzguss und das T-RTM-Verfahren eignen sich zur Herstellung großflächiger Bauteile mit komplexen Geometrien. Aufgrund der guten Automatisierbarkeit der beiden Prozesse können diese Verfahren für die Herstellung von mittleren und großen Serien verwendet werden. Die Integration von Faserhalbzeugen, Kernen oder Inserts ist aufgrund der waagrechten Werkzeugtrennebene des T-RTM-Prozesses wesentlich einfacher als bei der vertikalen Werkzeugtrennebene im reaktiven Spritzgussverfahren. Im Folgenden wird daher auf die Verarbeitung im T-RTM-Prozess näher eingegangen. In einer Studie von Maazouz et al. [22] wurden, auf Basis von Laborversuchen, Parameter für die Verarbeitung von  $\epsilon$ -Caprolactam ermittelt. Die ermittelten Prozessfenster sind mit einer Reaktionszeit von 10 Minuten bei einer Verarbeitungstemperatur von 180 °C sehr lang. Aus der Studie geht nicht hervor, ob die verwendeten Bedingungen seiner Charakterisierungsmethoden mit denen des verwendeten T-RTM-Prozesses vergleichbar sind und die ermittelten Parameter der Methoden wirklich auf den Prozess übertragen werden können. In einigen weiteren Studien wurde der T-RTM-Verarbeitungsprozess ebenfalls untersucht [21,49,86]. Hervorzuheben sind die Arbeiten im Bereich Prozessentwicklung von Schell und Pfister. Schell et al. untersuchen die Prozessvariante der Spaltimprägnierung mit anschließendem Kompressionsschritt [87]. Pfister hat den T-RTM-Prozess verfahrenstechnisch für die industrielle Umsetzung großflächiger endlosfaserverstärkter Bauteile weiterentwickelt [88].

In Abbildung 11 ist die T-RTM-Prozesskette dargestellt. Betrachtet man alle notwendigen Prozessschritte sowie das notwendige Materialhandling, so ist es unvermeidlich, dass die Materialien mit Feuchtigkeit in Kontakt treten. Die Faserhalbzeuge werden als Rollenware vom Hersteller geliefert. In einem ersten Schritt werden die Faserhalbzeuge abgewickelt und entsprechend der gewünschten Bauteilgeometrie zugeschnitten. Die zugeschnittenen Faserlagen werden dann zu einem sogenannten Faserstack gestapelt. Bei Bedarf wird der Faserstack in einem Preformingschritt vorgeformt und mittels eines Binders fixiert. Anschließend wird dieser Faserstack in einem Ofen getrocknet. Die Komponenten für die reaktive Matrix (Monomer, Aktivator, Katalysator, Additive) werden trocken geliefert. Die Matrixkomponenten können deshalb direkt abgewogen und in die Dosieranlage gefüllt werden. Durch Kontakt mit Umgebungsluft nehmen die Materialien während des Abwiegens Feuchtigkeit aus der Luft auf. Die eingefüllten

Komponenten schmelzen in zwei Behältern unter Schutzgasatmosphäre in der Anlage auf. Nach dem Aufschmelzen der Matrixkomponenten wird ein trockener Faserstack in die Kavität eingelegt. Beim Transfer der getrockneten Halbzeuge vom Ofen in das Werkzeug kommen die trockenen Faserhalbzeuge in Kontakt mit Umgebungsluft und nehmen wieder Feuchtigkeit auf. Anschließend wird die Presse geschlossen. Vor der Injektion wird die Luft im Werkzeug mit einer Vakuumpumpe herausgezogen, um eine möglichst porenfreie Infiltration zu erzielen. Die Temperatur der Schmelze wird so hoch wie möglich gewählt, um eine möglichst kurze Reaktionszeit zu erreichen.

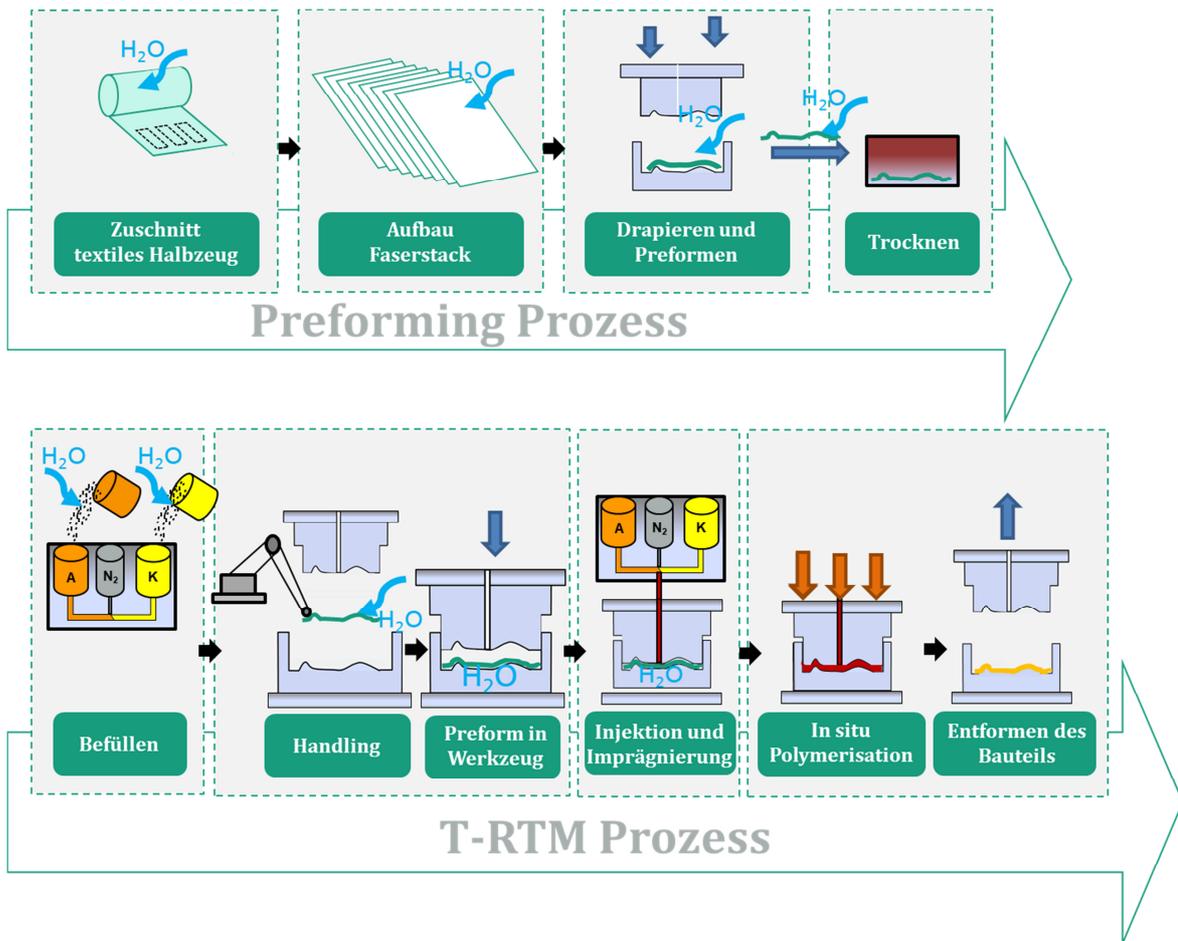


Abbildung 11: Preforming- und T-RTM-Prozesskette mit den einzelnen Prozessschritten [30]

Vom Materialhersteller werden Schmelzetemperaturen im Bereich von 100 °C - 120 °C empfohlen, um einen thermischen Abbau des Katalysators zu vermeiden. Bei der anschließenden Vermischung der reaktiven Komponenten und der Injektion in das auf ca. 150 °C temperierte Werkzeug beginnen die anionische Polymerisation und die Kristallisation. Sowohl die anionische Polymerisation, als auch die Kristallisation sind exotherm (Abbildung 12). Aufgrund der Exothermie übersteigt die Temperatur der Schmelze während der Reaktion die Werkzeugtemperatur.

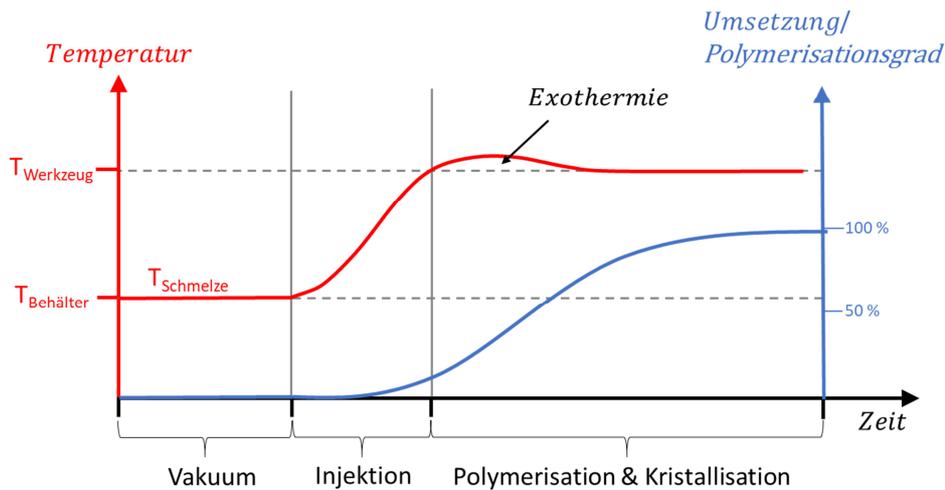


Abbildung 12: Temperaturverlauf während der in-situ Verarbeitung im T-RTM-Prozess [89]

## 2.4 Rezepturen für die aktivierte anionische Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolactam

Die Verarbeitung reaktiver Monomerschmelzen mit einem Katalysator und einem zusätzlichen Aktivator wird als aktivierte, anionische Polymerisation bezeichnet. Wilhelm [66] stellt fest, dass die Reaktionskinetik der aktivierten, anionischen Polymerisation stark abhängig von der Art der verwendeten Aktivatoren und Katalysatoren ist. Basierend auf seiner Arbeit wird in diesem Abschnitt ein Überblick über den Einfluss der Molekülgröße und der Funktionalitäten von Aktivator und Katalysator gegeben. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird beim Aktivator durch die Größe der Acyl-Gruppe beeinflusst. Aufgrund der geringeren sterischen Hinderung können bei kleinen Acylgruppen wie dem N-Acetyl ( $-\text{CH}_3$ ) die kürzesten Reaktionsgeschwindigkeiten und der höchste Polymerisationsgrad erzielt werden [90,91]. Anhand der Funktionalität der Aktivatoren kann die Polymerisation und die Polymerstruktur maßgeblich beeinflusst werden. Bei der Verwendung des bifunktionalen Aktivators Hexamethyldicarbamoyldicapro lactam (HDCL) wird ein Polymerisationsgrad von 97,1 % erreicht [92]. Tri- und multifunktionale Aktivatoren können durch Ausbildung von Verzweigungen zu einem höheren Molekulargewicht führen [93,94]. Eine Änderung der Anzahl an funktionellen Gruppen des Aktivators kann sich dadurch auf das Molekulargewicht auswirken [95].

Die Katalysatoren sind meist Salze von Lactamen. Das Natriumsalz Natriumcaprolactamat von  $\epsilon$ -Caprolactam ( $\text{NaCL}$ ), ist am weitesten verbreitet. Ein weiterer kommerziell verfügbarer Katalysator ist das  $\epsilon$ -Caprolactam-Magnesiumbromid ( $\text{MgBrCL}$ ) [29]. Die Reaktivität wird ähnlich wie beim Aktivator durch die Größe des Kations beeinflusst [44,96].

Ein Überblick über bereits verwendete Rezepturen zur Verarbeitung von  $\epsilon$ -Caprolactam mittels aktivierter anionischer Polymerisation wurde von Wilhelm zusammengestellt (Tabelle 1) [66]. Basierend auf diesen Ergebnissen wird ein Überblick über die relevanten Studien in den folgenden beiden Abschnitten gegeben. Der Vergleich der in Tabelle 1 dargestellten Konzentrationen von Aktivator und Katalysator für die reaktive Verarbeitung zeigt, dass in den meisten Studien die Anteile von Aktivator zu Katalysator im Verhältnis von 1:1 und 1:2 verwendet werden. Ein Stoffmengenverhältnis von Aktivator zu Katalysator von 1:1 wird in Studien von Parlevliet et al. [97] und Teuwen et al. [98] verwendet. Barhoumi et al. [25] und Maazouz et al. [22] ver-

wenden dagegen ein Verhältnis von Aktivator zu Katalysator von 1:2 für ihre Studien. Aufgrund der Bifunktionalität des Aktivators HDCL entsteht bei einem Verhältnis von 1:1 ein Überschuss an Aktivator während der Reaktion. Kim et al. [43] und van Rijswijk et al. [42] berücksichtigen diese Bifunktionalität des Aktivators bei ihrer Kalkulation des Verhältnisses von Aktivator zu Katalysator.

Die in der folgenden Tabelle 1 dargestellten Konzentrationen der in den Studien verwendeten Rezepturen mit dem Aktivator HDCL und dem Katalysator NaCL sind zur besseren Vergleichbarkeit in die Einheiten Molprozent und Gewichtsprozent umgerechnet. Ein Vergleich der Studien zeigt, dass die ermittelten Polymerisationszeiten bei gleicher bzw. sehr ähnlicher Konzentration von Aktivator und Katalysator um ein Vielfaches variieren. Die verwendeten Verarbeitungstemperaturen liegen in nahezu allen Studien bei 150 °C. Maazouz et al. [22] verwendet deutlich höhere Temperaturen von 180 °C - 240 °C. Seine ermittelten Reaktionszeiten sind trotz dieser vergleichsweise hohen Verarbeitungstemperaturen mit 600 s - 3000 s sehr lang. In dieser Übersicht wird deutlich, dass neben der Wahl des Aktivator- und Katalysortyps, der Konzentration von Aktivator und Katalysator sowie der Verarbeitungstemperatur weitere Faktoren Einfluss auf die Polymerisation und damit auf die resultierenden Polymerisationszeiten haben.

*Tabelle 1: Vergleich der in bisherigen Studien verwendeten Konzentrationen von Aktivatoren und Katalysatoren für die anionische Polymerisation [66]*

	<b>Wittmer [32]</b>	<b>Parlevliet [97]</b>	<b>Barhoumi [25]</b>	<b>Kim [43]</b>	<b>Wendel [99]</b>
Typen	HDCL NaCL	HDCL MgBrCL	HDCL NaCL	HDCL NaCL	HDCL NaCL
Monomer [mol-%]	99,3	97,6	98,9	98,5 - 99,1	99,5 - 98,7
Aktivator [mol-%]	0,3	1,2	0,7	0,3 - 0,5	0,2 - 0,6
Katalysator [mol-%]	0,4	1,2	0,4	0,6 - 1,0	0,3 - 0,7
Aktivator [Gew.-%]	1,4	-	2,8	1,2 - 2,0	1,0 - 2,5
Katalysator [Gew.-%]	3,0	-	2,8	4,0 - 6,5	2,0 - 5,0
Polymerisationszeit [s] bei 150 °C	90 - 240	3600	900-1200	60 - 300	30 - 120
	<b>Chen [79]</b>	<b>Teuwen [76]</b>	<b>Maazouz [22]</b>	<b>Rijswijk [26]</b>	<b>Bernat [31]</b>
Typen	HDCL NaCL	HDCL NaCL	HDCL NaCL	HDCL MgBrCL	- NaCL
Monomer [mol-%]	96 - 98	97,6	98,8 - 98,4	98,2	99,0
Aktivator [mol-%]	1,0 - 3,0	1,2	0,7 - 0,9	0,6	0
Katalysator [mol-%]	1,0 - 3,0	1,2	0,4 - 0,5	1,2	1,0
Aktivator [Gew.-%]	4,0 - 12,0	4,6	2,8 - 3,7	-	0,0
Katalysator [Gew.-%]	6,5 - 19,5	7,7	2,8 - 3,7	-	1,2
Polymerisationszeit [s] bei 150 °C	120 - 360	270	> 600 (bei 240°C)	1500	-

Die gezielte Einstellung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verarbeitung reaktiver Monomerschmelzen sowie bei der Einstellung der Polymereigenschaften, sind bedeutend für die Realisierung eines robusten Prozesses mit reproduzierbaren Eigenschaften der hergestellten Bauteile. Aus diesem Grund ist die Konzentration von Aktivator und Katalysator einer der am meist untersuchten Aspekte. Die Studie von Wittmer et al. zeigt, dass mit steigender Konzentration

von Aktivator und Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit zu nimmt [32]. Übersteigt die Aktivatorkonzentration die des Katalysators nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab, da der Überschuss an Aktivatormolekülen durch Nebenreaktionen nicht mehr für die Polymerisation zur Verfügung steht und dadurch die Reaktivität mindert [100,101]. Neben der Reaktionsgeschwindigkeit kann der Kristallinitätsgrad ( $X_C$ ) des Polymers über eine Änderung der Konzentration von Aktivator und Katalysator beeinflusst werden [92,102]. Van Rijswijk et al. [44] messen bei 150 °C polymerisierten Proben mit einer Konzentration von 0,6 mol-% Aktivator HDCL und 1,2 mol-% Katalysator NaCL einen Kristallinitätsgrad von 38,7 %. Einen deutlich höheren Kristallinitätsgrad von 49 % erreichen Barhouni et al. mit einer Rezeptur von 0,93 mol-% Aktivator HDCL und 0,44 mol-% MgBrCL [25]. Aufgrund des hohen Aktivatoranteils werden mehr Ketten gebildet, die am Ende der Polymerisation im Durchschnitt kürzere Ketten ergeben und sich leichter zu Kristallstrukturen anordnen [24,44,103,72].

Die im Stand der Forschung am häufigsten verwendeten Katalysatoren sind Natriumcaprolactamat (Brüggolen C10<sup>®</sup>) und Magnesiumbromid-Caprolactamat (Brüggolen C1<sup>®</sup>). Als Aktivator wird in den meisten Studien das bifunktionale Hexamethylen-Dicarbamoylcaprolactam (Brüggolen C20P<sup>®</sup>) verarbeitet. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die Katalysatoren mit der Bezeichnung C10 und C1 und der Aktivator mit C20 abgekürzt.

## 2.5 Verarbeitungstemperaturen für die anionische Polymerisation

Einer der wichtigsten Parameter, neben der Rezeptur, ist die Verarbeitungstemperatur. Es wird zwischen der Temperatur der reaktiven Monomerschmelze und der Polymerisationstemperatur  $T_{Pol}$  unterschieden. Die Polymerisationstemperatur wird über die Werkzeugtemperatur eingestellt. Die Temperatur der Schmelze wird so gering wie nötig gewählt, um einen thermischen Abbau von Aktivator und Katalysator in den Schmelzebehältern zu vermeiden.

Wilhelm stellt in seiner Arbeit die Studien zum Einfluss der Polymerisationstemperaturen wie folgt zusammen [66]. Bei Polymerisationstemperaturen  $T_{Pol}$  über 150 °C läuft die Kettenbildung sehr schnell ab. Diese schnelle Kettenbildung behindert die Kristallisation. Dadurch steigt das Molekulargewicht an und die Ketten verschlaufen sich stärker. Der Kristallisationsgrad sinkt, da ein höherer Widerstand zur Bildung von Kristallitstrukturen zu überwinden ist [104]. Bei einer Erhöhung der  $T_{Pol}$  von 160 °C auf 180 °C sinkt der Schmelzpunkt des gebildeten PA um 2 - 6 °C [25]. In Studien von Ueda et al. [103] und Vicard et al. [23] wird der Einfluss von Verarbeitungstemperaturen über 150 °C auf die Erzeugung von Nebenreaktionen untersucht. Es wird deutlich, dass bei Temperaturen über 150 °C die Anzahl der Nebenreaktionen steigt. Diese Nebenreaktionen reduzieren die Polymerisationsrate sowie den Polymerisationsgrad und verändern somit die Polymereigenschaften. Die besten mechanischen Eigenschaften werden bei einer Verarbeitungstemperatur von 150 °C erreicht [24,100,103,104]. Bei dieser Verarbeitungstemperatur wird zum Einen der Restmonomeranteil auf ein Minimum reduziert und zum Anderen werden vergleichsweise hohe Kristallisationsgrade von 40 % - 50 % erreicht [105]. Die erzielbaren Kristallisationsgrade bei der Verarbeitung von PA 6 Polymerschmelze im Schmelzimpregnierverfahren liegen im Bereich von 19 - 40 % [27,29,106]. Die reaktive Verarbeitung des Monomers kann isotherm erfolgen, da die Polymerisationstemperatur von 150 °C unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers PA 6 liegt. Während der aktivierten anionischen Polymerisationsreaktion bei ca. 150 °C überlagern sich die Polymerisation und die Kristallisation [22,100,104,107,108]. Die Polymerisation findet unter nicht adiabatischen Bedingungen unterhalb der Kristallisationstemperatur  $T_C$  bei 180 °C - 190 °C statt [100,104,106]. Die Überlagerung von Polymerisation und Kristallisation wird hauptsächlich von der Polymerisationstemperatur bestimmt [102]. Die Kristallisationsdauer ist bei einer Temperatur von

150 °C am kürzesten [100]. Bei Polymerisationstemperaturen unterhalb von 150 °C beginnen die Kristallisationsvorgänge früher, jedoch frieren die Molekülketten während der Polymerisation in Sphärolithen ein [23,42,100]. Dadurch wird das mittlere Molekulargewicht der Polymerketten stark reduziert. Diese Reduktion des Molekulargewichts der polymerisierten Matrix führt zu deutlich verminderten mechanischen Eigenschaften [24,42]. Aufgrund der erläuterten Vorgänge hat die Werkzeugtemperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionskinetik. Die Temperatur der Monomerschmelze hat dagegen bei der Herstellung von Faserverbundwerkstoffen mit überlicherweise dünnen Wandstärken einen geringen Einfluss, da die Monomerschmelze während der Injektion und der beginnenden Polymerisation erwärmt [100].

Der Stand der Forschung zeigt unter Berücksichtigung der Typen von Aktivator und Katalysator, deren Konzentration und der Verarbeitungstemperaturen sehr unterschiedliche Reaktionskinetiken und daraus resultierende Viskositätsverläufe [22,79]. Dies lässt vermuten, dass die ermittelte Reaktionskinetik der Studien durch nicht definierte Umgebungsbedingungen stark beeinflusst wurde.

## 2.6 Kinetik der aktivierten anionischen Polymerisation

Die in diesem Kapitel dargestellte Reaktionskinetik basiert auf den zusammengestellten Ergebnissen von Wendel et al. [99]. Wittmer et al. untersuchten den Zusammenhang zwischen exothermem Temperaturanstieg und Polymerisationsgrad [32]. Anhand folgender Annahmen kann die Berechnung des Polymerisationsgrades vereinfacht werden. Es wird angenommen, dass die Wärmekapazität des Monomers gleich der des Polymers ist ( $c_{p,CL} = c_{p,PA6}$ ). Die Wärmekapazitäten des Monomers und des Polymers sind unabhängig von der Temperatur ( $c_p(T) = \text{konst.}$ ). Der Polymerisationsgrad wird beim Erreichen der maximalen Temperatur mit 100 % ( $\beta_{T=T_{max}} = 100\%$ ) angenommen und kann als  $\beta = -\Delta Q/\Delta H$  definiert werden. Es ist  $\Delta Q$  die Menge der bis zum Zeitpunkt  $t$  freigesetzten Wärme und  $\Delta H$  die Reaktionsenthalpie. Durch die Formulierung von  $\Delta Q = c_p \cdot (T - T_0)$  und  $\Delta H = c_p \cdot (T_{max} - T_0)$  kann der Polymerisationsgrad nach Formel 1 berechnet werden [99].

$$\beta = \frac{T - T_0}{T_{max} - T_0} \quad \text{Formel 1}$$

Für die Berechnung des Polymerisationsgrads  $\beta$  wird die Temperatur  $T$  zum Zeitpunkt  $t$ , die Temperatur  $T_0$  zu Beginn der Reaktion ( $t = 0$  s) und die maximal zu erreichende Temperatur  $T_{max}$  benötigt. Die maximale Temperaturerhöhung  $\Delta T_{max}$  kann mit Hilfe der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und der Wärmekapazität  $c_p$  berechnet werden (Formel 2).

$$\Delta T_{max} = \frac{\Delta H}{c_p} \quad \text{Formel 2}$$

Mit  $\Delta H = 15,9$  kJ/mol und  $c_p = 313,8$  J/kg·K ergibt sich durch die Exothermie eine maximale Temperaturänderung  $\Delta T_{max}$  von 51 °C beim Erreichen eines Polymerisationsgrads von 100 % [32,109]. Korshak et al. haben in ihren Experimenten gezeigt, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad und der durch die exothermische Reaktion bedingten Temperaturänderung gibt [102]. Aus diesem Grund ist die Temperaturänderung ( $\Delta T_{Pol}$ ) ein Parameter für die Bestimmung des Polymerisationsgrads.

Für die Beschreibung der Reaktionskinetik ist diese Temperaturänderung relevant. Russo et al. fassen verschiedene Ansätze zur Beschreibung der Modellierung der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam und die Ableitung der kinetischen Konstanten zusammen [110]. Im Folgenden wird auf die drei wichtigsten Modelle von Wittmer, Malkin und Teuwen eingegangen. Wittmer hat auf der Grundlage seiner Erkenntnisse die folgende Gleichung für die kinetische Beschreibung entwickelt (*Formel 3*):

$$v_{Br} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot [K][A][M]_0 \cdot \frac{T_{max} - T}{T_{max} - T_0} \quad \text{Formel 3}$$

In diesem Modell ist  $v_{Br}$  die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit,  $E_A$  die Aktivierungsenergie,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $[K]$  die Katalysatorkonzentration,  $[A]$  die Aktivatorkonzentration und  $[M]_0$  die Monomerkonzentration zu Beginn der Reaktion. Das Modell berücksichtigt jedoch nicht den Einfluss von Wasser auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Werte für  $E_A$  wurden von Rigo et al. [111] und Sittler et al. [112] in einem Bereich von 70,3 - 73,2 kJ/mol bestimmt. Da die Kinetik stark von der Art und Funktionalität der reaktiven Komponenten [24,26,80,103] abhängt, werden in der Literatur unterschiedliche Werte für  $E_A$  angegeben. Kim et al. [43] und Teuwen et al. [76] geben für die mit Natriumcaprolactamat (NaCL) katalysierten und mit Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI) aktivierten Reaktionen 74 - 79 kJ/mol bzw. 67 - 71 kJ/mol an.

Malkin et al. [113] wählt einen rein empirischen Ansatz zur Berechnung der Reaktionskinetik. Bei diesem Modell erster Ordnung (*Formel 4*) ist die Konzentration von Aktivator und Katalysator berücksichtigt [114]. Der Polymerisationsgrad  $\beta$  wird in Abhängigkeit der Zeit mit Hilfe einer Aktivierungsenergie  $E$ , dem auto-katalytischen Faktor  $B_0$ , der Abhängigkeit von der Monomerkonzentration  $n$  und einer zusätzlichen präexponentiellen Konstante  $A_0$  berechnet. Dieses Modell findet bisher keine Anwendung, da zum einen die erste Ordnung für eine Beschreibung der Reaktionskinetik nicht ausreicht und zum anderen ohne die Berücksichtigung von Störgrößen die Berechnung weit von der Praxis abweicht [99].

$$\frac{d\beta}{dt} = k \frac{[K][A]}{[M]_0} \cdot e\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot (1 - \beta) \cdot \left(1 + \frac{m\beta}{[K][A]^{1/2}}\right) \quad \text{Formel 4}$$

Camargo und Malkin [115] erweiterten das Kinetikmodell (*Formel 4*) ohne die Berücksichtigung der Konzentration von Aktivator und Katalysator mit der Einführung der Ordnung  $n$ . Anhand dieses Parameters  $n$  lässt sich die Reaktionskinetik sehr genau bestimmen. Deshalb wird dieses Modell am häufigsten zur Beschreibung der Reaktionskinetik verwendet [43,98,116,117]. Dieses Modell ist in *Formel 5* beschrieben.

$$\frac{d\beta}{dt} = A_0 \cdot e\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot (1 - \beta)^n \cdot (1 + B_0\beta) \quad \text{Formel 5}$$

So ergibt sich für die Temperaturänderung folgende Gleichung (*Formel 6*)

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_p = \frac{\Delta H_p}{c_p} \cdot \frac{d\beta}{dt} = \frac{\Delta H_p}{c_p} \cdot A_0 \cdot e\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot (1 - \beta)^n \cdot (1 + B_0\beta) \quad \text{Formel 6}$$

Dabei ist  $\Delta H_p$  die Enthalpie der Polymerisation,  $c_p$  die Wärmekapazität des Reaktionsgemischs,  $A_0$  der präexponentielle Koeffizient,  $B_0$  der autokatalytische Faktor und  $n$  der kinetische Exponent [43,116]. Die Wärmekapazität ändert sich im Laufe der Reaktion, da die Monomere zu

Polymeren reagieren und beide Substanzen unterschiedliche Wärmekapazitäten aufweisen. Somit wird  $c_p$  mit Formel 7 als Funktion des Polymerisationsgrads ausgedrückt [43].

$$c_p = (1 - \beta) \cdot c_{p,CL} + \beta \cdot c_{p,PA6} \quad \text{Formel 7}$$

Kim et al. [43] verwenden für die vereinfachende Annahme, dass die Wärmekapazitäten der Substanzen während der gesamten Reaktion konstant sind, die folgenden Werte für  $c_{p,CL} = 2,59$  kJ/kg·K und  $c_{p,PA6} = 3,01$  kJ/kg·K. Die kinetischen Faktoren sind meist stark konzentrationsabhängig [118]. In umfangreichen Experimenten zur Bestimmung der Konstanten  $A_0$ ,  $B_0$  und  $n$  fasst Kim zusammen, dass der autokatalytische Faktor  $B_0$  unabhängig vom Aktivatorotyp (mono- oder bifunktional) etwa 5 beträgt. Der kinetische Exponent hingegen hängt von der Funktionalität des Aktivators ab. Für den bifunktionalen Aktivator HDCL bestimmt er  $n = 1,21$ , für monofunktionale Aktivatoren etwa 0,65 [14]. Nagy et al. [116] bestimmen in ihren Experimenten die Konstanten mit  $A_0 = 1,241 \cdot 10^6$  s<sup>-1</sup>,  $E_A = 77,577$  kJ/mol,  $n = 1,157$  und  $B_0 = 3,239$  für eine Formulierung von 1,0 mol-% NaCL und 0,5 mol-% HDI bei einer Starttemperatur von 160 °C.

Das neueste Modell zur Beschreibung der Kinetik wurde von Teuwen et al. [98,76] aufgestellt. Dieses Modell basiert auf der Studie von Kamal et al. [119]. Das Modell wird mit *Formel 8* beschrieben.

$$\frac{d\beta}{dt} = \left( A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot \beta^m \right) \cdot (1 - \beta)^n \quad \text{Formel 8}$$

$A_1$  und  $A_2$  sind die präexponentiellen Koeffizienten,  $E_1$  und  $E_2$  die Aktivierungsenergien und  $n$  und  $m$  die kinetischen Exponenten.  $n$  und  $m$  beschreiben die Reihenfolge der Reaktion. Teuwen et al. fanden heraus, dass das neue Modell (Formel 8) eine höhere Übereinstimmung mit den experimentellen Messwerten zeigt, als das Modell von Malkin (Formel 5).

Die Reaktionskinetiken der anionischen Polymerisation zur Herstellung von anionischem Polyamid 6 sind weitgehend verstanden. Es ist bekannt, dass Wasser die anionische Polymerisation stört und zu einem geringeren Polymerisationsgrad führt [31,59]. Es gibt jedoch keine Modelle, in denen der Einfluss von Wasser berücksichtigt wird. In dieser Arbeit soll ein kinetisches Modell entwickelt werden, in dem die für die Polymerisation zur Verfügung stehenden Aktivator- und Katalysatormoleküle (reaktive Moleküle) als Variablen definiert sind.

## 2.7 Berechnung des Viskositätsverlaufs

Aufbauend auf diese Modelle der Reaktionskinetik kann auch der Viskositätsverlauf während der Reaktion beschrieben werden. Die Viskosität des Monomers  $\epsilon$ -Caprolactam wird in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  wie folgt beschrieben (Formel 9) [118]:

$$\eta_{\text{mon}} = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad \text{Formel 9}$$

Es ist  $\eta_{\text{mon}}$  die Viskosität des Monomers,  $\eta_0$  eine Materialkonstante und  $E_\eta$  eine Aktivierungsenergie. Das Modell von Sibal (Formel 10) zeigt für die Berechnung des Viskositätsverlaufs

während der Polymerisation bis zu einem Polymerisationsgrad von 70 % eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Messwerten [120].

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k_\eta \beta) \quad \text{Formel 10}$$

Der Viskositätsverlauf  $\eta$  ist vom Polymerisationsgrad  $\beta$  abhängig.  $k_\eta$  ist eine Materialkonstante. Aufgrund der Ungenauigkeit des Modells bei hohen Polymerisationsgraden wurde dieses Modell von Stolin erweitert. Unter Reaktionsbedingungen nimmt die Viskosität der Schmelze in Abhängigkeit von Temperatur und Polymerisationsgrad zu. Dabei geht der Polymerisationsgrad  $\beta$  exponentiell in die Viskosität ein. Dieser Zusammenhang ist auf die Bildung und das Wachstum von Polymerketten zurückzuführen [50,121,122]. Die Viskosität der Schmelze kann nach Dusi et al. [122] in Abhängigkeit der Temperatur der Schmelze wie folgt beschrieben werden (Formel 11):

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E_\eta}{RT} + k_\eta \beta\right) \quad \text{Formel 11}$$

Die Viskosität  $\eta$  der Schmelze wird mittels der Materialkonstanten  $\eta_0$  und  $k_\eta$  sowie der Aktivierungsenergie  $E_\eta$  berechnet. Diese Materialkonstanten können aufgrund der Temperatur während der Polymerisation, sowie der gleichzeitig ablaufenden Kristallisation variieren.

## 2.8 Grundlagen der Sorption und Desorption

Die physikalische Eigenschaft von Stoffen, Feuchtigkeit aus der Umgebung aufzunehmen und an sich zu binden, wird als Hygroskopie bezeichnet. Die Hygroskopie kann nicht in Zahlenwerten ausgedrückt oder gemessen werden, sondern wird durch den Verlauf sogenannter Sorptionsisothermen beschrieben [123]. Das Sorptionsverhalten beschreibt die Eigenschaft eines Materials, Wasserdampf aus der Umgebungsluft anzureichern oder freizusetzen. Diese Materialeigenschaft wird durch die Sorptionsisotherme bei definierten Temperaturen bestimmt. Die Form der Isotherme gibt Aufschluss über das Verhalten des Stoffes und beschreibt den Zusammenhang zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit und dem Wassergehalt der Probe im Gleichgewichtszustand. Die Isotherme kann unterteilt werden in eine Adsorptionsisotherme und eine Desorptionsisotherme. Die Adsorptionsisotherme beschreibt die Adsorption von Wasserdampf in der Materialoberfläche und die Desorptionsisotherme die Freisetzung von Wasser. Der Sorptions- und der Desorptionsvorgang ist nicht identisch, sondern unterscheidet sich in einer sogenannten verzögerten Wirkungsänderung, die als Hysterese qualitativ dargestellt werden kann (Abbildung 13) [124].

Befindet sich der Relativdruck unter dem Sattdampfdruck, ist die Feuchtigkeit in der Gasphase gebunden. Erst durch den steigenden Umgebungsdruck steigt die Feuchtebelastung poröser Stoffoberflächen langsam an, da sich einzelne Wassermoleküle auf ihr absetzen und sich überlagern. Durch die sogenannte Kapillarkondensation bricht die polymolekulare Adsorption nach der Ausbildung eines konkaven Meniskus zusammen, da sich der Sattdampfdruck durch die konkave Flüssigkeitsoberfläche schlagartig auf den Wert  $e_1$  absenkt. Somit ist der Sattdampfdruck überschritten, wodurch das Wasser an den Porenwänden kondensiert und sich die Pore mit flüssigem Wasser füllt. Dies entspricht dem steilen Anstieg der Adsorptionsisotherme (in der Abbildung rot dargestellt).

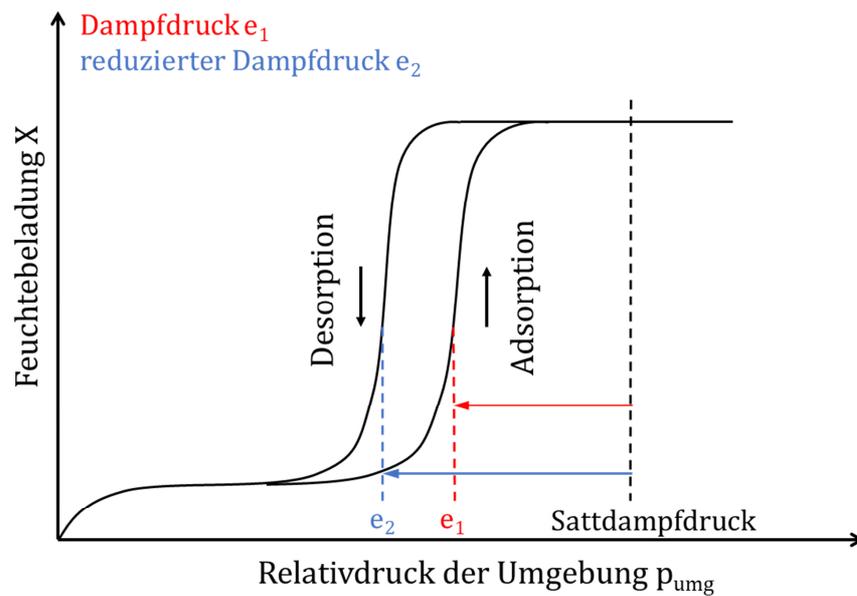


Abbildung 13: Adsorptions- und Desorptionsisotherme bei porösen Materialien [123,125]

Ist der Umgebungsdruck über dem Dampfdruck, befindet sich die Feuchtigkeit größtenteils in der flüssigen Phase und die Oberflächenporen des Stoffes sind aufgrund der Kapillarkondensation mit Wasser gefüllt. Die Feuchtigkeit im Stoff bleibt solange flüssig, bis der Umgebungsdruck den Dampfdruck unterschreitet. Aufgrund der Bindungskräfte des Wassers und der konkav ausgebildeten Flüssigkeitsoberfläche der gefüllten Poren sinkt der Dampfdruck  $e_2$  unter den Sattdampfdruck. Erst beim Unterschreiten dieses Dampfdrucks  $e_2$  geht die Feuchtigkeit wieder in die Gasphase über und die Feuchtebelastung fällt ab. Durch diesen Dampfdruckunterschied lässt sich der unterschiedliche Verlauf der Sorptionsisothermen bei der Ad- und Desorption und somit die Hystereseschleife erklären [123,125].

### 3 Material und Methoden

In den folgenden Abschnitten werden die für die Herstellung von Faserverbundbauteilen im T-RTM-Prozess verwendeten Materialien und die Anlagentechnik beschrieben. Anschließend werden die Methoden zur Charakterisierung der Reaktionskinetik der anionischen Polymerisation und zur Bestimmung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften der hergestellten Proben erläutert.

#### 3.1 Materialauswahl

In diesem Kapitel wird auf die verwendeten Materialien eingegangen. Es werden zum einen die Komponenten für das Matrixmaterial und zum anderen das Faserhalbzeug beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wird als Faserverstärkung ein Glasfasergewebe mit Körper 2/2 Bindung und einem Flächengewicht von 280 g/m<sup>2</sup> der Firma P-D Interglas Technologie GmbH verwendet.

##### 3.1.1 Matrixmaterial

Als Matrixkomponenten werden das Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam (a), der Katalysator Brüggolen C10<sup>®</sup> (b) und der Aktivator Brüggolen C20P<sup>®</sup> (c) von Brüggemann Chemicals verwendet (Abbildung 14). Das Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam wird vom Hersteller trocken geliefert. Der Hersteller garantiert einen sehr geringen Wassergehalt von max. 100 ppm (Anhang 2). Der Katalysator Brüggolen C10<sup>®</sup> besteht aus einer Mischung von Natriumcaprolactamat (NaCL) und  $\epsilon$ -Caprolactam. Der Aktivator Brüggolen C20 P<sup>®</sup> ist eine Mischung aus Hexamthylendi-carbamoylcaprolactam [25,29] (HDCL) und  $\epsilon$ -Caprolactam. Dieses besteht aus einem blockierten Hexamethylen-1,6-Diisocyanat (HDI), welches mit zwei Schutzgruppen versehen ist. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Aktivator Brüggolen C20P<sup>®</sup> mit der Abkürzung „C20“ und der Katalysator Brüggolen C10<sup>®</sup> mit der Abkürzung „C10“ bezeichnet.

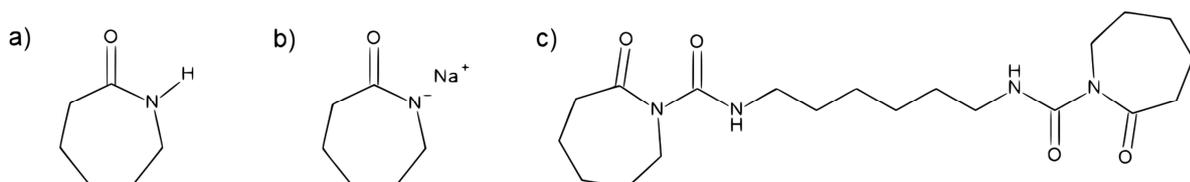


Abbildung 14: Chemischer Aufbau der verwendeten Komponenten a) Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam b) Katalysator C10 und c) Aktivator C20 [63]

Aktivator C20 und Katalysator C10 besitzen in ihrer Zusammensetzung eine unterschiedliche Konzentration an reaktiven Molekülen, die für die Polymerisation zur Verfügung stehen (Tabelle 2). Die Konzentration der reaktiven Moleküle in den Matrixkomponenten ist elementar für die Bewertung der Reaktionskinetik und wird deshalb in dieser Arbeit berücksichtigt. Die Konzentration des Natriumcaprolactamats im Katalysator C10 beträgt 17 - 19 % (Anhang 3). Beim Aktivator C20 beträgt der Anteil an HDCL in Caprolactam 80 - 90 % (Anhang 4).

Tabelle 2: Zusammensetzung der verwendeten Matrixkomponenten für die aktivierte Polymerisation zur Herstellung von aPA 6 [66]

Matrixkomponente	Zusammensetzung	Molekulargewicht
<b><math>\epsilon</math>-Caprolactam</b>	$\geq 99,9\%$ $\epsilon$ -Caprolactam	113,16 g/mol
<b>Katalysator C10</b>	17-19% Natrium-Caprolactamat; 83-81% $\epsilon$ -Caprolactam	135,14 g/mol 113,16 g/mol
<b>Aktivator C20</b>	80-90% N,N'-Hexan-1,6,diylbis(hexahydro-2-oxo. 1H-azepin-1-carboxamid); 10-20% $\epsilon$ -Caprolactam	394,51 g/mol 113,16 g/mol

### 3.1.2 Faserhalbzeug

Als Faserhalbzeuge werden Glasfasergewebe des Typs 92125 mit einer Köper 2/2 Bindung und einem Flächengewicht von 280 g/m<sup>2</sup> der Firma P-D Interglas Technologie GmbH gewählt. Die Glasfaserhalbzeuge sind mit einer Silanschichte des Typs FK 800 ausgestattet. Diese Silanschichte bietet eine gute Faser-Matrix-Haftung im Faserverbundwerkstoff ohne die anionische Polymerisation zu beeinflussen [126].

Für die Herstellung von Faserverbundplatten werden Faserstacks mit acht Lagen Glasfasergewebe verwendet. Die Schussfäden sind in Richtung der kurzen Seite des rechteckigen Zuschnitts orientiert (Abbildung 15). Dementsprechend ist die Orientierung der Kettfäden in Richtung der langen Seite des Zuschnitts. Alle acht Lagen werden mit gleicher Orientierung übereinandergeschichtet.

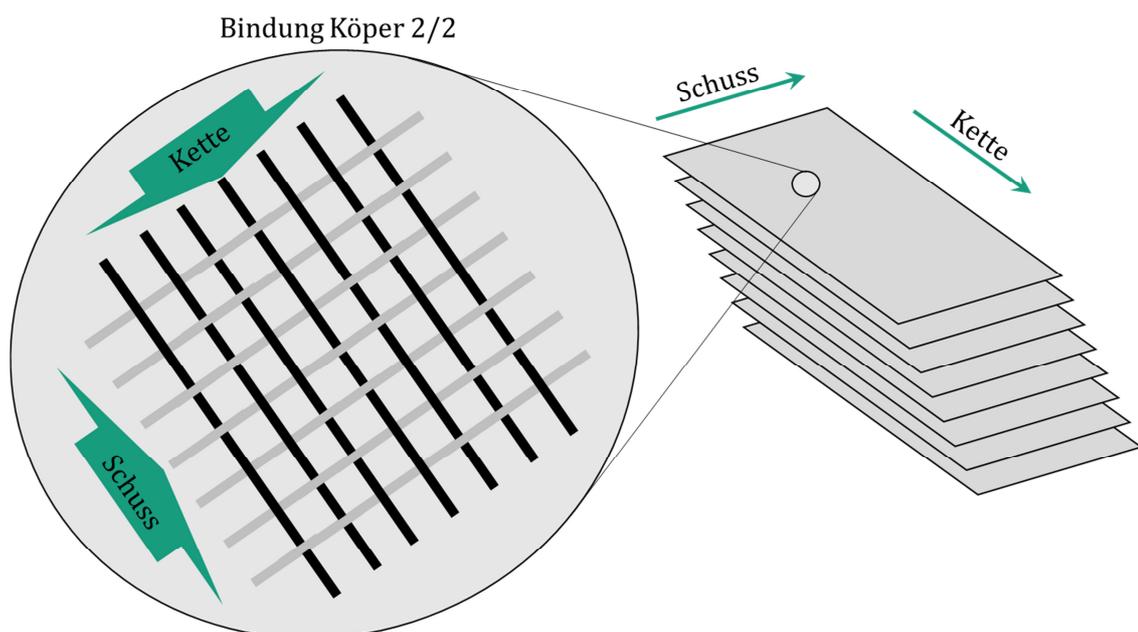


Abbildung 15: Skizze des Lagenaufbaus und Orientierung der Köper 2/2 Bindung

## 3.2 Anlagentechnik und Versuchsaufbau

In diesem Kapitel wird zunächst die in dieser Arbeit verwendete Dosiertechnik beschrieben. Anschließend wird auf die verwendete Werkzeugtechnik sowie die Sensorik eingegangen. Danach wird der semi-adiabatische Versuchsaufbau und der T-RTM Versuchsaufbau erläutert.

### 3.2.1 Dosiertechnik

Die T-RTM-Niederdruckanlage der Firma ATP Kunststofftechnik wird für die Materialaufbereitung und Dosierung verwendet (Abbildung 16). Es sind Drücke bis zu 50 bar während der Injektion realisierbar.

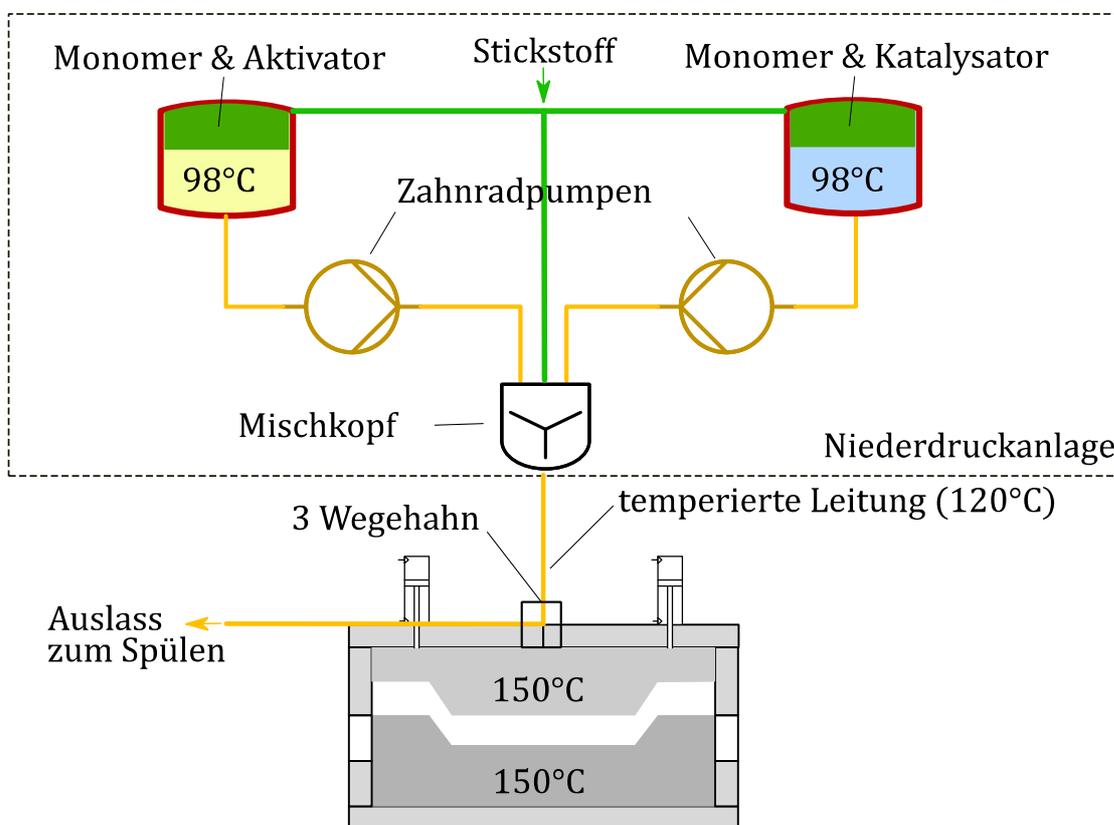


Abbildung 16: Skizze T-RTM-Niederdruckanlage

Die Schmelzbehälter werden vor dem Befüllen auf 150 mbar evakuiert und anschließend mit Stickstoff geflutet, um die in den Behältern enthaltene Luftfeuchtigkeit zu entfernen. Anschließend wird ein Behälter mit Aktivator und  $\epsilon$ -Caprolactam, der andere Behälter mit Katalysator und  $\epsilon$ -Caprolactam befüllt. Nach dem Befüllen werden die Behälter nochmals evakuiert und mit Stickstoff geflutet, um beim Einfüllen eingebrachte feuchte Luft zu entfernen. In den öltemperierten Behältern werden jeweils mindestens 12 kg der Materialkomponenten aufgeschmolzen. Die Schmelzbehälter sind für die Versuche im T-RTM-Prozess auf 98 °C temperiert. Beim Start des Injektionsvorgangs werden beide Komponenten zunächst über Zahnradpumpen zum Mischkopf gefördert. Dort werden die beiden Schmelzeströme in einem Statikmischer vermischt und mit einem Volumenstrom von 50 cm<sup>3</sup>/s in die Kavität injiziert. Nach dem Ende der Injektion wird der Anguss im Werkzeug verschlossen und ein Überlauf geöffnet, um die ver-

mischten Komponenten in der Leitung zwischen Mischkopf und Werkzeug mittels Stickstoff auszublasen.

In Abbildung 17 ist der Niederdruckmischkopf dargestellt. Die beiden Ventile für die Aktivator- und Katalysatorkomponente sind versetzt angeordnet, um eine Rückvermischung während der Injektion zu vermeiden. Die Vermischung der Komponenten findet in einem Statikmischer statt. Nach der Injektion kann die vermischte Schmelze zwischen Mischkammer und Werkzeug mit Hilfe von Stickstoff ausgeblasen werden.

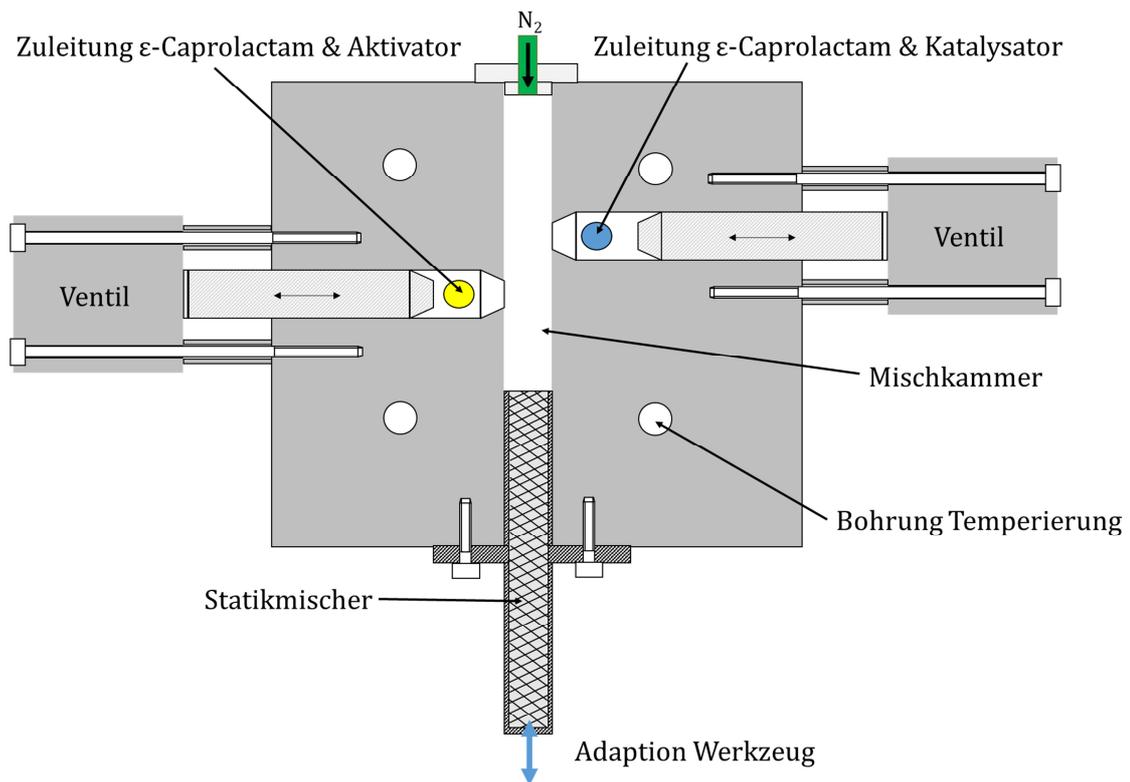


Abbildung 17: Aufbau des Niederdruckmischkopfs der T-RTM-Injektionsanlage

### 3.2.2 Werkzeugtechnik

In dieser Arbeit wird ein Plattenwerkzeug für die Probenherstellung im T-RTM-Prozess verwendet. Die Kavität des Werkzeuges besitzt eine Größe von 900 mm x 550 mm x 2 mm.

In Abbildung 18 ist die Oberform des Plattenwerkzeugs dargestellt. In der Oberform sind die Drucksensoren des Typs 6167A der Firma Kistler integriert. Zusätzlich befinden sich zwei Vakuumbausteine in der Oberform, um die Kavität vor der Injektion zu evakuieren (Phase 1). Desweiteren ist eine Vierkant-Silikondichtung für die Faserklemmung vorgesehen. Die Geometrie des Angusses ist als Punktanguss ausgeführt.

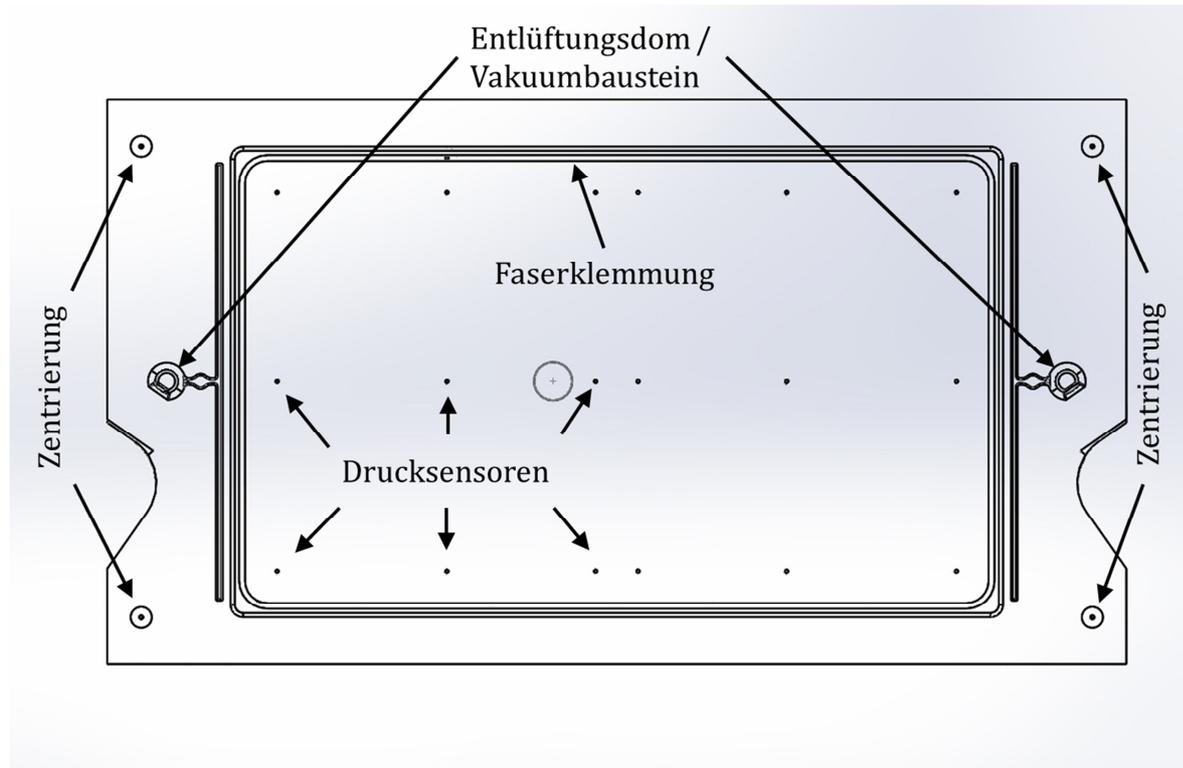


Abbildung 18: Oberform des Plattenwerkzeugs

Abbildung 19 zeigt die Unterform des Plattenwerkzeugs. In der Kavität ist eine umlaufende Vierkant-Silikondichtung. Diese klemmt das Faserhalbzeug im geschlossenen Zustand und fixiert dieses während der Injektion.

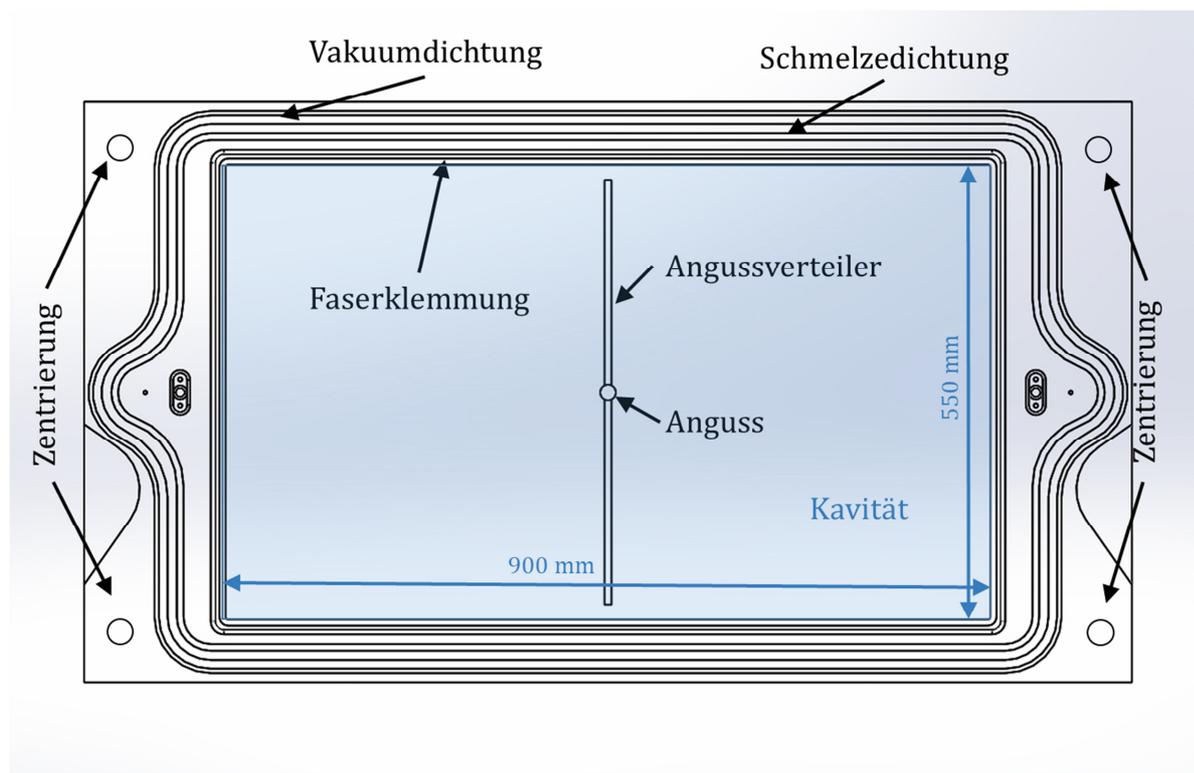


Abbildung 19: Unterform des Plattenwerkzeugs

Außerhalb der Kavität befindet sich eine umlaufende runde Silikondichtung, die das Werkzeug gegen das Austreten der Schmelze abdichtet. Diese Dichtung ermöglicht einen Druckaufbau während der Injektion (Phase 2) und dem anschließenden Kraftaufbau der Presse (Phase 3). Die äußerste Dichtung ist eine umlaufende Vakuumdichtung, die es ermöglicht die Kavität vor der Injektion zu evakuieren. Der Anguss mit linienförmigem Angussverteiler befindet sich in der Kavitätsmitte. Die Kavitätshöhe wird auf 2,0 mm eingestellt, um mit dem eingelegten Glasfaserstack (Kap. 3.1.2) einen Faservolumengehalt von ca. 50 Vol.-% im Bauteil zu erreichen.

Das Werkzeug wird in eine hydraulische Oberkolbenpresse des Typs 630 DYL der Firma Diefenbacher eingebaut. Die Presse besitzt an den vier Ecken des Pressentisches eine Parallelhaltung, die im Kraftprofil die Parallelität von Pressentisch zu Stößel regelt. Das Pressenprofil ist in Kap. 3.2.5 beschrieben.

### 3.2.3 Sensorik in der Werkzeugkavität

Im T-RTM-Prozess werden Drucksensoren in die Werkzeugkavität eingebracht, um die Druckverläufe während der Injektion und der anschließenden Polymerisation zu messen. In der Oberform sind fünf Drucksensoren des Typs 6167A der Firma Kistler integriert.

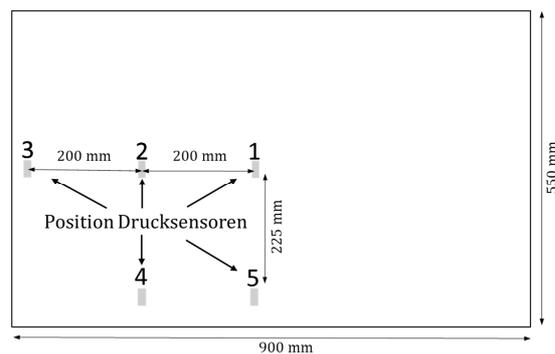


Abbildung 20: Position der Drucksensoren in der oberen Werkzeughälfte für die Messung des Druckverlaufs in der Kavität

Für die Temperaturmessungen der semi-adiabatischen Temperaturversuche und der T-RTM Versuche werden Thermoelemente des Typs K mit der Produktbezeichnung IEC-GG-K-24-SLE-JU verwendet. Die Thermoelemente bestehen aus 2 Einzeldrähten, die zur Temperaturmessung abisoliert und verdreht werden. Der Aufbau eines solchen Thermoelements ist in Abbildung 21 dargestellt.

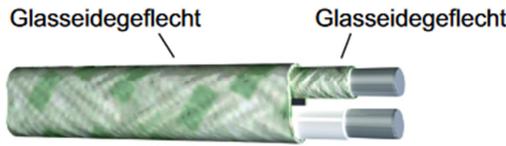
Ausführung	Beschreibung
 <p data-bbox="276 1765 470 1792">Glasgeflecht</p> <p data-bbox="582 1765 774 1792">Glasgeflecht</p> <p data-bbox="276 1915 502 1942">Außen-<math>\varnothing</math> 1,3 × 2 mm</p> <p data-bbox="542 1915 774 1942">Einzeldraht <math>\varnothing</math> 0,5 mm</p>	<p data-bbox="869 1736 1300 1915">Thermoelement Typ K (NiCr-Ni), IEC 584, Genauigkeit Klasse 1, 2 Einzeldrähte (2 × 0,5 mm), IEC-Farben grün/weiß, Glasgeflecht-Isolierung, Außendurchmesser: 1,3 × 2 mm, max. 480°C</p>

Abbildung 21: Thermoelement des Typs K (IEC-GG-K-24-SLE-JU) (Anhang 5)

Die Erfassung des Temperaturverlaufs der Schmelze erfolgt mit vier Thermoelementen, die im Werkzeug an vier Positionen platziert sind (Abbildung 22). Sensor 1 ist angussnah platziert. Die Sensoren 2, 3 und 4 sind im Abstand von jeweils 100 mm angeordnet.

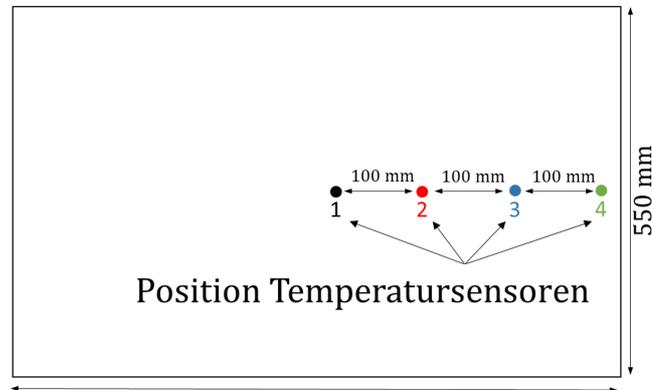


Abbildung 22: Position der Temperatursensoren in der unteren Werkzeughälfte für die Messung des Temperaturverlaufs der Schmelze während der Injektion

Die Thermoelemente des Typs K sind so im Werkzeug positioniert, dass kein Kontakt der Adern mit der Werkzeugoberfläche besteht (Abbildung 23). Bei der Verwendung der Glasfasergewebe, ist das Thermoelement mittig zwischen den Glasfaserlagen platziert. Bei den Versuchen ohne Glasfasergewebe wird der Abstand der Adern zur Werkzeugoberfläche durch das Aufbringen eines temperaturbeständigen Kaptonbandes zusätzlich erhöht.

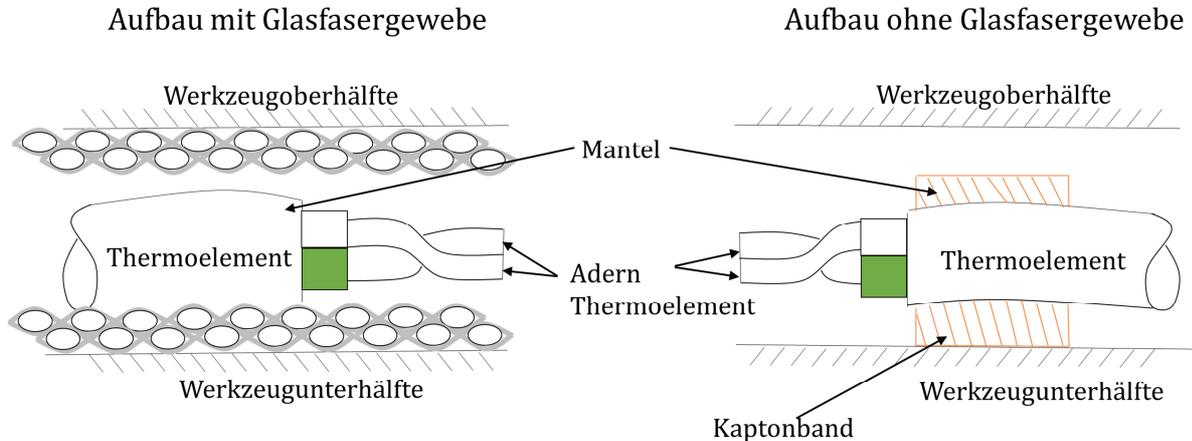


Abbildung 23: Skizze eines Thermoelements in der Kavität

### 3.2.4 Semi-adiabatischer Versuchsaufbau

Die Polymerisation wird anhand des Temperaturverlaufs in einem semi-adiabatischen Aufbau verfolgt. Die verwendeten Prozessparameter für die semi-adiabatischen Versuche sind Tabelle 3 zu entnehmen. Die reaktive Monomerschmelze wird auf 150 °C temperiert und mit einer Austragsleistung von 50 cm<sup>3</sup>/s durch einen Silikonschlauch in den auf 150 °C beheizten Aluminiumzylinder injiziert. Für diese Versuche wird ein Volumen von 300 cm<sup>3</sup> verwendet.

Tabelle 3: Prozessparameter für die semi-adiabatischen Versuche

Injektionsmenge	Volumenstrom	Temperatur Schmelze	Temperatur Werkzeug
300 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup> /s	150 °C	150 °C

Der durch die exotherme Polymerisation bedingte Temperaturanstieg kann zur Charakterisierung der Reaktionskinetik herangezogen werden, da der Wärmeverlust bei solchen semi-adiabatischen Becherversuchen vernachlässigbar ist [32,76].

Abbildung 24 zeigt den Versuchsaufbau. Das Aufschmelzen der Matrixkomponenten findet in der T-RTM-Niederdruckanlage statt. Die aufgeschmolzenen Matrixkomponenten werden in ein beheiztes Becherwerkzeug injiziert. Dieses Becherwerkzeug ist über Heizplatten auf 150 °C temperiert. Die Temperaturregelung erfolgt über einen Thermostaten, der die Temperatur des Becherwerkzeugs erfasst und die Heizplattentemperatur regelt. Die Messung des Temperaturanstiegs während der anionischen Polymerisation erfolgt anhand zweier Thermoelemente des Typs K. Ein Temperatursensor misst die Temperatur des beheizten Becherwerkzeugs. Ein zweiter Sensor detektiert die Temperatur der Schmelze. Dafür wird dieser Sensor über ein Laborstativ axial in der Mitte des Injektionsvolumens in der Kavität platziert.

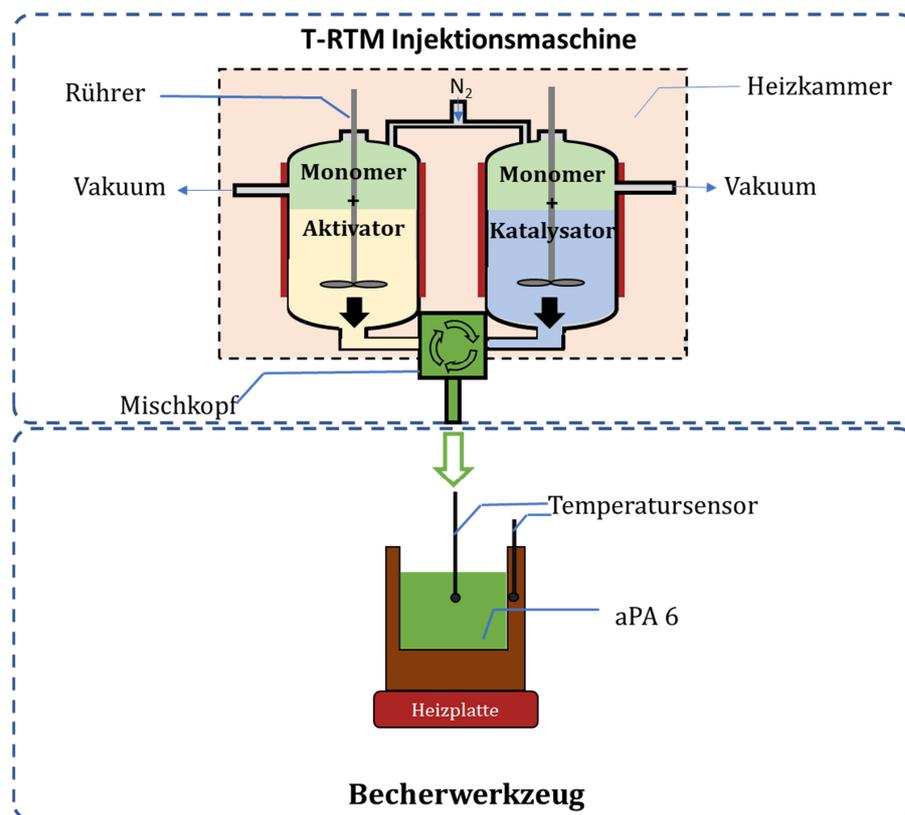


Abbildung 24: Versuchsaufbau für die Bestimmung der Polymerisations-kinetik [127]

### 3.2.5 T-RTM Versuchsaufbau

Die verwendete Anlagentechnik für die T-RTM-Prozessversuche besteht aus der Niederdruckanlage, der hydraulischen Oberkolbenpresse und einem Plattenwerkzeug.

Die verwendeten Prozessparameter für die T-RTM Versuche sind Tabelle 4 zu entnehmen. Bei der Herstellung unverstärkter Platten wird eine Injektionsmenge von 1315 cm<sup>3</sup> mit einem Volumenstrom von 50 cm<sup>3</sup>/s in die Kavität injiziert. Die Platten mit Faserverstärkung werden mit einer Injektionsmenge von 870 cm<sup>3</sup> hergestellt. Die Presszeit der Presse wird auf 300 Sekunden eingestellt.

Tabelle 4: Prozessparameter für die T-RTM Versuche

Faserhalbzeug	Injektionsmenge	Volumenstrom	Temperatur Schmelze	Temperatur Werkzeug
---	1315 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup> /s	98 °C	150 °C
8 Lagen GF	870 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup> /s	98 °C	150 °C

Das Pressenprofil besteht aus drei Schritten (Abbildung 25). Nach dem wegeregulierten Schließen des Werkzeugs wird in der ersten Phase die Kavität bis auf 150 mbar evakuiert, um Lufteinschlüsse im späteren Bauteil zu vermeiden. Anschließend werden die Vakuumbausteine geschlossen und eine Presskraft von 500 kN aufgebaut. In der zweiten Phase wird die Schmelze in die Kavität injiziert. Nach dem Start der Injektion erhöht sich der Druck in der Kavität. Drei Sekunden nach dem Ende der Injektion wird die Presskraft auf 3000 kN erhöht. Die beiden Werkzeughälften liegen nicht auf Block auf, sodass die Presskraft direkt auf die Schmelze aufgebracht wird. Nach 300 Sekunden Polymerisationszeit wird das Werkzeug zum Entformen der ausgehärteten Platte geöffnet.

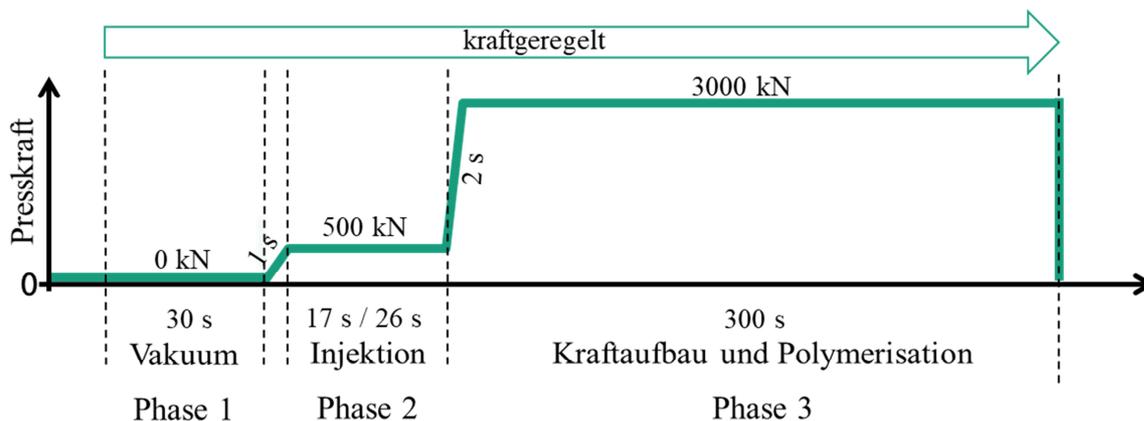


Abbildung 25: Pressenprofil für den T-RTM-Prozess [30]

## 3.3 Versuchsablauf

Der geeignete Anteil von Aktivator und Katalysator für die Herstellung von Bauteilen mit Wandstärken von wenigen Millimetern liegt zwischen 1 - 2,5 Gew.-% Aktivator und 2 - 5 Gew.-% Katalysator [56]. Das Mischungsverhältnis von 1:2 (Aktivator zu Katalysator) wird für alle Rezepturen konstant gehalten. In Tabelle 5 sind die in dieser Arbeit untersuchten Re-

zepturen in Gewichtsprozent angegeben und für den Vergleich mit anderen Studien in Molprozent umgerechnet.

Tabelle 5: Rezepturen der gewählten Aktivator- und Katalysatorkonzentrationen

Rezeptur	Konzentration Aktivator C20 [Gew.-%]	Konzentration Katalysator C10 [Gew.-%]	Konzentration Aktivator C20 [mol-%]	Konzentration Katalysator C10 [mol-%]
F1	1	2	0,25	0,30
F2	1,5	3	0,37	0,46
F3	2	4	0,49	0,61
F4	2,5	5	0,62	0,77

Für die Werkstoffcharakterisierung sind unterschiedliche Versuchsabläufe zur Ermittlung des Wassereinflusses, der Ermittlung der Mengen an Aktivator und Katalysator zur Kompensation des eingebrachten Wassers sowie für die Untersuchung der mehrmaligen Kompensation notwendig. Bei diesen Versuchsreihen wird unter anderem das Verhältnis von Aktivator und Katalysator zu Wasser ermittelt, mit dem die Aktivatormoleküle bzw. Katalysatormoleküle mit Wasser chemisch reagieren. Anhand dieses Verhältnisses kann die durch das Wasser gebundene Menge an Aktivator und Katalysator durch Zugabe kompensiert werden. Dieses inverse Verhältnis wird im Folgenden als Kompensationsverhältnis bezeichnet. Im Folgenden sind diese Versuchsabläufe beschrieben. Diese Versuchsabläufe werden für die semi-adiabatischen Versuchsreihen sowie für die Versuchsreihen im T-RTM-Prozess verwendet.

### 3.3.1 Versuchsablauf für die Ermittlung des Wassereinflusses

In Abbildung 26 ist die Vorgehensweise für die Ermittlung des Wassereinflusses auf die anionische Polymerisation dargestellt. Zu Beginn werden Referenzproben der Rezepturen F1 - F4 mit 0,00 Gew.-% Wasseranteil hergestellt. Anschließend wird den Schmelzebehältern 0,02 Gew.-% Wasser hinzugegeben. Dieses wird im Behälter vermischt. Nach 15 Minuten werden drei Versuche durchgeführt. Anschließend wird der Wasseranteil in den Schmelzebehältern um weitere 0,02 Gew.-% erhöht und nach 15 Minuten werden die nächsten Versuche durchgeführt. Diese Vorgehensweise wird wiederholt bis die zugegebene Wassermenge so viele Aktivator- bzw. Katalysatormoleküle deaktiviert hat, dass im Zeitraum von 300 Sekunden keine chemische Umsetzung mehr stattfindet.

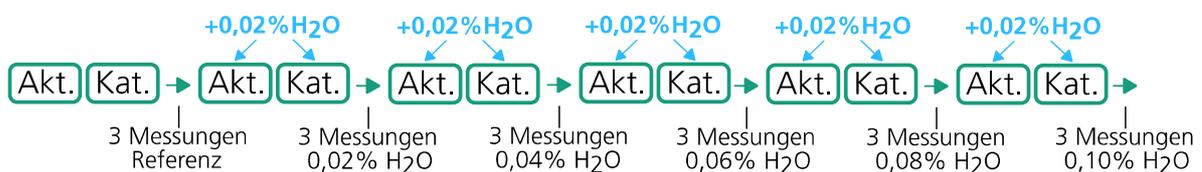


Abbildung 26: Vorgehensweise für die Ermittlung des Wassereinflusses [127]

-

### 3.3.2 Versuchsablauf für die Validierung der Kompensation

Das in den Vorversuchen ermittelte Kompensationsverhältnis wird für alle weiteren Versuche beibehalten. Anhand von zwei Kompensationsschritten wird das Kompensationsverhalten der Rezepturen F1-F4 in semi-adiabatischen Laborversuchen untersucht und in Plattenversuchen

im T-RTM-Prozess validiert. Zunächst werden drei Referenzmessungen (Ref) der Temperaturverläufe durchgeführt. Danach wird beiden geschmolzenen Komponenten 0,04 Gew.-% Wasser zugegeben und nach einer Mischzeit von 15 Minuten erneut gemessen (erste Wasserzugabe = W1). Ausgehend vom Verhältnis 1:2 der Nebenreaktionen mit Wasser (siehe Kap. 2.2) wird die entsprechende Menge an Aktivator C20 und Katalysator C10 für die Kompensation des Wassers zugegeben (erste Kompensation = K1). Dieser Vorgang wird für die zweite Wasserzugabe (W2) und die anschließende zweite Kompensation (K2) wiederholt [63].

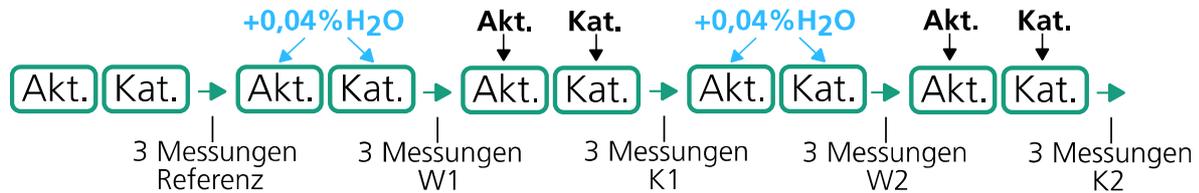


Abbildung 27: Vorgehensweise für die Validierung der Kompensation von Wasser [63]

### 3.4 Methoden zur Werkstoffcharakterisierung

In diesem Kapitel werden die Methoden zur Werkstoffcharakterisierung beschrieben. In Abbildung 28 ist eine Übersicht der verwendeten Charakterisierungsmethoden dargestellt. Diese Methoden lassen sich in drei Bereiche unterteilen. Im Rahmen dieser Arbeit werden die verwendeten Materialkomponenten, die anionische Polymerisation der reaktiven Monomerschmelze und die polymerisierten Proben charakterisiert.

Charakterisierung der Materialkomponenten	Charakterisierung der anionischen Polymerisation	Charakterisierung der polymerisierten Proben
Sorptionsverhalten (DVS) Feuchteabgabe (TGA) Feuchteaufnahme (Glove-Box)	Viskositätsverlauf (Viskosimetrie) Reaktionskinetik (Temperatur-/ Druckverlauf)	<b>Physikalisch:</b> Restmonomergehalt (Soxhlet-Extraktion) Molekulargewicht (Ubbelohde-Viskosimetrie) VOC Emissionen (TDS) Faservolumengehalt (TGA)  <b>Mechanisch:</b> Zugeigenschaften Biegeeigenschaften

Abbildung 28: Übersicht der verwendeten Charakterisierungsmethoden

Die im T-RTM-Prozess hergestellten, polymerisierten Platten werden für die Charakterisierung in mehreren Schritten vorbereitet. Jede Platte wird zuerst mit einer Kreissäge in zwei Hälften zerteilt. Aus einer Plattenhälfte (A) werden mittels Wasserstrahl Proben für die mechanische Charakterisierung (Zugprüfung, Biegeprüfung) und für die Bestimmung des Faservolumengehalts geschnitten. Der Schnittplan für das Wasserstrahlschneiden ist dem Anhang zu entnehmen (Anhang 6). Für das Schneiden der Proben wird die Schnittqualität Q4 nach Norm SN 214001:2010-03 gewählt. Aus der zweiten Plattenhälfte (B) werden die Proben mechanisch herausgeschnitten, bei denen der Kontakt mit Wasser die Messergebnisse verfälschen würde. Die Proben werden für die Restmonomerbestimmung, für die Bestimmung der Viskositätszahl, für die Bestimmung des Molekulargewichts und für die VOC-Messungen verwendet. Bei der Entnahme dieser Proben werden drei Bereiche unterschieden: der angussnahe Bereich (AN), der angussmittige Bereich (AM) und der angussferne Bereich (AF).

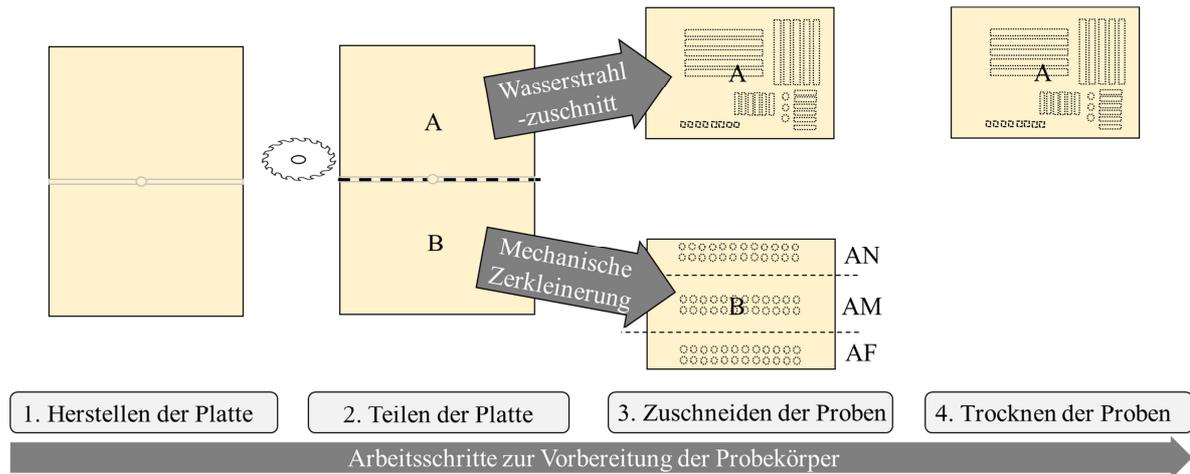


Abbildung 29: Arbeitsschritte zur Vorbereitung der Probekörper

### 3.4.1 Methoden zur Charakterisierung der Materialien

#### Bestimmung des Sorptionsverhaltens mittels Dynamischer Wasserdampfsorption (DVS)

Die DVS wird für die Bestimmung der Sorptionsisothermen verwendet. Die Messungen werden mit dem Messgerät Hydrosorb 1000 des Unternehmens Quantachrome Instruments durchgeführt. Die Materialprobe wird in einem Probenschälchen an der Mikrowaage angebracht. Die Messgenauigkeit der Mikrowaage beträgt 0,1 ppm. Die Dosierung von trockener Luft, bzw. feuchter Luft ermöglicht die Einstellung von definierten Konditionierzuständen. Die Messkammer mit der Materialprobe kann evakuiert werden. Das Ändern des Druckes in der Messkammer ermöglicht eine sehr schnelle Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit. Die Temperatur wird bei den Messungen konstant bei  $23\text{ °C} \pm 0,1\text{ °C}$  gehalten. Zu Beginn wird die Probe bei 0 % relativer Luftfeuchtigkeit (r. F.) getrocknet bis keine Gewichtsabnahme mehr detektiert wird. Anschließend wird die Probe folgendem Temperatur-Luftfeuchtigkeits-Profil ausgesetzt (Tabelle 6). Im Bereich von 0 - 5 % r. F. erfolgt die Änderung der Konditionierung in 2,5 % Schritten. Im Bereich von 5 - 20 % r. F. werden die Schritte auf 5 % r. F. erhöht. Die Messung im Bereich von 20 – 90 % r. F. erfolgt in 10 %-Schritten. Anschließend wird auf 95 % r. F. erhöht. Das DVS detektiert die Massenänderung der Probe. Sobald die Gewichtskonstanz bei einem Konditionierschritt erreicht ist, wird zum nächsten Konditionierzustand gewechselt.

Tabelle 6: Änderung der Konditionierungsschritte der DVS Messungen

Messbereich	0 - 5 % r. F.	5 - 20 % r. F.	20 - 90 % r. F.
Änderung der Konditionierung	2,5 % Schritte	5 % Schritte	10 % Schritte

#### Versuchsablauf für die Ermittlung der Feuchteabgabe und –aufnahme

Die Ermittlung der Feuchteaufnahme und –abgabe der Glasfasern IG 92125 setzt einen definierten Zustand der Proben voraus. In Abbildung 30 ist der Versuchsablauf schematisch dargestellt. Zuerst werden alle Proben bis zur Gewichtskonstanz in einer Glovebox nach der Norm DIN EN ISO 1110 konditioniert, um einen definierten Ausgangszustand aller Proben zu erreichen. Laut Norm ist die Gewichtskonstanz erreicht, wenn die Abweichung des Gewichts von drei Messungen mit jeweils einem Abstand von 24 Stunden kleiner als 0,1 % beträgt. Ausge-

hend von diesem gesättigten Zustand wird die Feuchteabgabe der Proben mittels thermogravimetrischer Analyse ermittelt. Als Messgerät wird der Typ TGA 701 der Leco Instrumente GmbH verwendet. Damit wird das Trocknungsverhalten des Glasfaserhalbzeugs bei Trocknungstemperaturen von 60 °C, 80 °C und 100 °C untersucht. Die Genauigkeit der verbauten Feinwaage liegt bei 0,1 Milligramm. Zur Bestimmung der Feuchteabgabe wird der zeitliche Gewichtsverlauf der Probe bei einer konstanten Trocknungstemperatur bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz gemessen. Anschließend werden alle Proben luftdicht verschweißt.

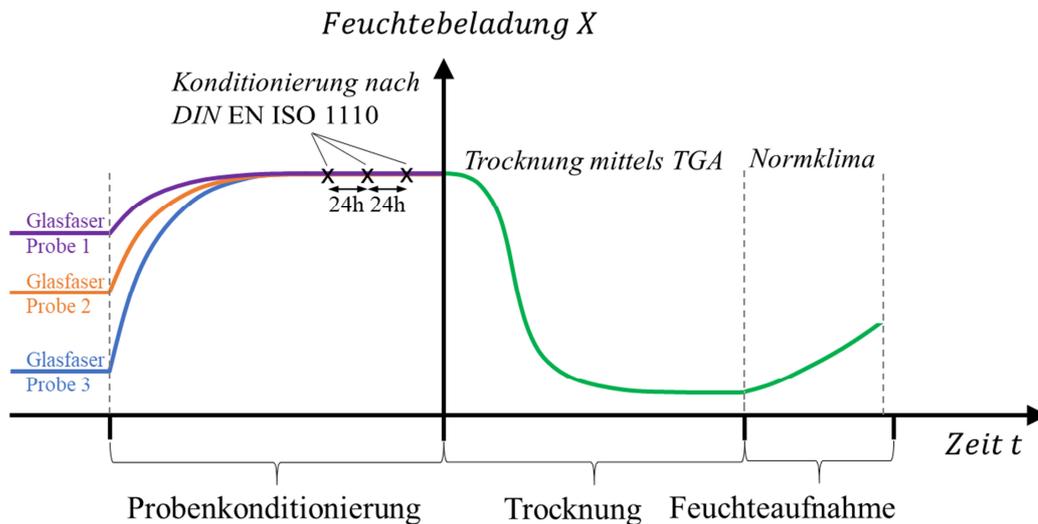


Abbildung 30: Qualitative Darstellung der Feuchteabgabe und -aufnahme [125]

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Feuchteaufnahme in zwei Klimata (Norm DIN EN ISO 291) untersucht [128]. Diese sind das Normklima (23 °C / 50 % r. F.) und das Normklima für tropische Länder (27 °C / 65 % r. F.). Die beiden Klimata werden im Folgenden mit den Bezeichnungen *Klima 23/50* und *Klima 27/65* abgekürzt. Sobald die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit dem Normklima entsprechen, werden die Proben aus ihrer Verpackung entnommen und die Feuchteaufnahme gemessen.

Das Feuchteaufnahmeverhalten der Matrixkomponenten  $\epsilon$ -Caprolactam, Aktivator C20, Katalysator C10 und des Glasfaserhalbzeugs werden in einer Glove-Box bestimmt. Die Versuche für den Konditionierzustand des Normklimas werden in einem Klimalabor durchgeführt, welches auf 23 °C und 50 % rel. Feuchte konditioniert wird. Der Konditionierzustand des Normklimas für tropische Länder wird durch eine übersättigte Natriumchloridlösung in der Glovebox realisiert. Die Salzmenge wird 20 % über dem Löslichkeitsprodukt gewählt, sodass sich bei 27 °C eine rel. Feuchte von ca. 68 % einstellt. Eine Tabelle gesättigter Salzlösungen und deren relative Feuchtigkeit laut [129] kann dem Anhang 10 entnommen werden.

In Abbildung 31 ist der Aufbau der Glovebox mit der Salzlösung (1), der Messbox zur Erfassung der Messdaten (2), den Lüftern zur Homogenisierung der Atmosphäre (3) und der Feinwaage (4) zum Messen der Proben dargestellt.

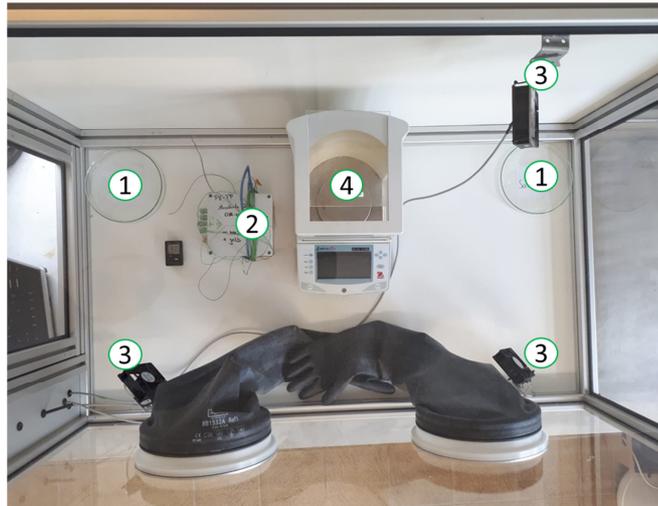


Abbildung 31: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Feuchteaufnahme unter konditionierten Bedingungen in einer Glove-Box [125]

### 3.4.2 Methoden zur Charakterisierung der anionischen Polymerisation

#### Bestimmung des Viskositätsverlaufs mittels Viskosimetrie

Der Viskositätsverlauf während der Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam wird mit einem Couetteviskosimeter, Typ DV2T der Firma Brookfield ermittelt. Die Bestimmung geeigneter Spindeldrehzahlen für den Messbereich von 5 mPa·s bis 1200 mPa·s erfolgt anhand von Silikonölen. Da die Monomerschmelze ein newtonsches Verhalten aufweist [83], ist die gemessene Viskosität unabhängig vom Spindeltyp und der Rotationsgeschwindigkeit. Die Messungen sind dem Anhang 9 zu entnehmen. Zur Messung des Viskositätsverlaufs wird der Spindeltyp SC4-27 verwendet.

#### Bestimmung der Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik wird anhand semi-adiabatischer Grundlagenversuche und der Auswertung von Kavitätsdruckverläufen im T-RTM-Prozess untersucht. Die Reaktionskinetik wird in semi-adiabatischen Grundlagenversuchen (Kap. 3.2.4) anhand von Temperaturmessungen der Schmelze analysiert. Im T-RTM-Prozess kann die Temperaturmethode aufgrund der nicht adiabatischen Zustände nicht verwendet werden. Deshalb werden die Druckverläufe im T-RTM-Prozess qualitativ mittels Drucksensoren des Typs 6167A der Firma Kistler für das Monitoring der Reaktionskinetik verwendet.

### 3.4.3 Methoden zur Charakterisierung der polymerisierten Proben

#### Soxhlet-Extraktion und Restmonomerbestimmung mittels HPLC

Aus den hergestellten Platten werden Proben entnommen und auf eine Größe von 3-5 mm zerkleinert. Anschließend wird der Anteil des nicht polymerisierten  $\epsilon$ -Caprolactams in einer Soxhlet-Extraktion mit Hilfe des Lösemittels Wasser extrahiert. Der Restmonomergehalt (RC = Restcaprolactam) wird durch Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (RP-

HPLC) in einem Chromatographen der Agilent 1100er Serie bestimmt. Anhand von Formel 12 lässt sich der Restmonomergehalt berechnen.

$$RC = \frac{m_{RC}}{m_{ges}} \cdot 100\% \quad \text{Formel 12}$$

$m_{RC}$  steht für die Masse des Restmonomeranteils und  $m_{ges}$  für die Masse der Polymerprobe. Bei den faserverstärkten Proben wird der Faseranteil, der in der TGA bestimmt wurde, abgezogen. Der Restmonomeranteil bezieht sich auf die Masse des Polymers.

### Faservolumengehaltbestimmung mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA)

Der Faservolumengehalt in den Faserverbundproben wird mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt. Für die Messungen wird das Gerät TGA701 von Leco verwendet. Jede Probe wird 50 Minuten lang bei 650 °C unter Stickstoffatmosphäre pyrolysiert. Bei der Messung wird der Massenverlust der Polymermatrix  $m_{\text{Polymer}}$  gemessen. Anhand der Masse des Verbunds  $m_{\text{Verbund}}$  und des Massenverlusts der Matrix  $m_{\text{Polymer}}$  kann die Masse der Fasern  $m_{\text{Faser}}$  berechnet werden.

Der Fasermassenanteil  $\psi$  wird nach Formel 13, der Faservolumengehalt  $\varphi$  mit Formel 14 berechnet [130].

$$\psi = \frac{m_{\text{Faser}}}{m_{\text{Verbund}}} \quad \text{Formel 13}$$

Die Masse der Fasern ist  $m_{\text{Faser}}$  und die Masse des Faserverbundes ist  $m_{\text{Verbund}}$ .

$$\varphi = \frac{1}{1 + \frac{1 - \psi}{\psi} \cdot \frac{\rho_{\text{Faser}}}{\rho_{\text{Polymer}}}} \quad \text{Formel 14}$$

Es ist  $\rho_f$  die Dichte der Glasfasern und  $\rho_{\text{Polymer}}$  die Dichte der aPA 6-Matrix. Die Dichte der Glasfaser wird mit 2,58 g/cm<sup>3</sup> angenommen. Für aPA 6 wird eine Dichte von 1,15 g/cm<sup>3</sup> angenommen [93]. Für die Bestimmung werden aus jeder hergestellten Platte drei Proben in der TGA gemessen.

### Viskositätsmittleres Molekulargewicht mittels Ubbelohde-Viskosimetrie

Die Bestimmung der Qualität der polymerisierten Proben erfolgt anhand der viskositätsmittleren Molmasse ( $M_\eta$ ). Die Messungen werden nach der Norm DIN 51562 Teil 1 mit einem Ubbelohde Viskosimeter durchgeführt. Die Proben werden in 96 %-iger Schwefelsäure mit einer Konzentration von 0,5 g/dl aufgelöst. Anschließend werden die Durchlaufzeiten bei einer Temperatur von 25 °C gemessen. Anhand dieser Durchlaufzeiten kann die Eigenviskosität  $\eta_{inh}$  gemäß der Mark-Houwink-Gleichung (Formel 15) ermittelt werden.

$$\eta_{inh} = K \cdot M_\eta^a \quad \text{Formel 15}$$

Die Parameter  $a$  und  $K$  sind die Mark-Houwink-Konstanten, die für jedes Polymer-Lösungsmittelpaar empirisch bestimmt werden müssen. Anhand der Annahme, dass die inhä-

rente Viskosität gleich der intrinsischen Viskosität ist ( $\eta_{inh} = \eta_{int} = [\eta]$ ) kann die viskositätsmittlere Molmasse ( $M_\eta$ ) berechnet werden [63].

Mit Formel 16 kann das viskositätsmittlere Molekulargewicht berechnet werden [131]. Es ist  $t$  der Mittelwert von drei Fließzeitmessungen der gelösten Polymerproben,  $t_0$  der Mittelwert der Fließzeit der reinen Schwefelsäure und  $c$  die Konzentration des Polymers in der Lösung in Gramm pro 100 Milliliter.  $K$  und  $a$  sind die Mark-Houwink-Konstanten. In dieser Arbeit werden für die Konstanten die Literaturwerte  $K = 7,44 \cdot 10^{-4}$  dl/g und  $a = 0,745$  verwendet [132].

$$M_\eta = \left( \frac{K \cdot c}{\ln(t/t_0)} \right)^{-1/a} \quad \text{Formel 16}$$

### Thermodesorption (TDS)

Die Emissionsuntersuchungen werden mittels Thermodesorption (TDS) durchgeführt. Die verwendete Messtechnik ist Tabelle 7 zu entnehmen. Die Untersuchung des Materials über TDS erfolgt gemäß VDA 278. Ermittelt wird dabei der halbquantitative VOC-Wert, der eine Abschätzung der Emissionen von leichtflüchtigen Substanzen erlaubt. Bei der Thermodesorption werden geringe Materialmengen (25-50 mg) in einem Glasrohr bei 90 °C für 30 min aufgeheizt.

Tabelle 7: Messtechnik für die Messungen der Thermodesorption

Messtechnik	Typ
Thermodesorptionseinheit	TDSA; Fa. Gerstel
GC-MS	HP 6890 mit MS 5973N
Waage	XP 205; Fa. Mettler Toledo

Die emittierenden Substanzen werden mittels eines Inertgas-Stromes in eine Kühlfalle geleitet und dort kryofokussiert. Nach Beendigung der Ausheizphase wird die Kühlfalle zum Verdampfen der fokussierten Substanzen sofort auf 280 °C aufgeheizt. Die Substanzen werden anschließend gaschromatografisch aufgetrennt und massenspektrometrisch detektiert. Gemessen werden die leicht flüchtigen Bestandteilen (VOC). Die Messwerte der VOC-Anteile werden durch Doppelbestimmung ermittelt.

### Mechanische Charakterisierung

Die hergestellten Lamine der T-RTM-Versuche werden auf ihre Zug- und Biegeeigenschaften untersucht. Alle verwendeten Proben werden nach DIN EN ISO 1110 bei 70 °C getrocknet, bis ein konstantes Gewicht erreicht wird. Vor der Prüfung werden die Proben für eine Stunde im Normklima bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit abgekühlt.

Für Zugversuche wird eine Universalprüfmaschine mit 50 kN Maximalkraft von Hegewald & Peschke eingesetzt. Die Zugprüfung wird für die unverstärkten Proben nach DIN EN ISO 527-2 und für die faserverstärkten Proben nach DIN EN ISO 527-4 durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt 1 mm/min. Alle Zugprüfungen werden ohne Aufleimer durchgeführt. Die Proben werden nach DIN EN ISO 1110 getrocknet.

Die Biegeprüfungen der unverstärkten Proben werden nach der Norm DIN EN ISO 14125, Klasse 2 durchgeführt. Die faserverstärkten Proben werden nach derselben Norm nach Klasse 3

charakterisiert. Diese Messungen werden auf einer Universalprüfmaschine von Hegewald & Peschke (Dreipunkt-Biegeversuch) mit einer 5 kN-Kraftmessdose und einer Prüfgeschwindigkeit von 0,9 mm/min durchgeführt. Die Proben werden nach DIN EN ISO 1110 getrocknet.

## 4 Methodische Ermittlung des Wassereinflusses und dessen Kompensation auf die Reaktionskinetik

In diesem Kapitel wird zuerst der Wassereinfluss auf die anionische Polymerisation theoretisch berechnet. Danach wird die Feuchteaufnahme und -abgabe der im T-RTM-Prozess verwendeten Materialien ermittelt. Daraus kann die erforderliche Trocknungszeit der Materialien und die maximale Zeit für das Handling der getrockneten Materialien im Prozess abgeleitet werden (Kap. 6). Anschließend wird ein Kinetikmodell erweitert, um die Reaktionskinetik der Polymerisationsreaktion in Abhängigkeit der Menge der Aktivator- und Katalysatormoleküle zu berechnen. Aufbauend auf diesem Kinetikmodell wird ein Viskositätsmodell erweitert, um den zeitabhängigen Viskositätsverlauf in Abhängigkeit der Menge der Aktivator- und Katalysatormoleküle zu berechnen. Ziel ist es anhand des chemischen Reaktionsverhältnisses den Wassereinfluss bei der Berechnung der Reaktionskinetik zu berücksichtigen und somit eine realistische Aussage für den T-RTM-Prozess treffen zu können. Das Reaktionsverhältnis ist zudem Voraussetzung für die Berechnung der benötigten Aktivator- und Katalysatormoleküle zur Kompensation des Wassereinflusses. Anhand von semi-adiabatischen Versuchen wird ermittelt, ob eine vollständige Kompensation des Wassereinflusses hinsichtlich der Reaktionskinetik möglich ist.

### 4.1 Berechnung des Wassereinflusses

Bei der Verarbeitung im T-RTM-Prozess wird ein definierter Anteil an Aktivator- und Katalysatormolekülen benötigt, damit der Prozess in der vorgegebenen Polymerisationszeit abläuft.

Für die mathematische Berechnung des Wassereinflusses ist der Anteil reaktiver Moleküle des Aktivators C20 und des Katalysators C10 von Bedeutung. Diese Anteile können den technischen Datenblättern der Materialien entnommen werden (Tabelle 2). Der Aktivator C20 besteht aus 80-90 Gew.-% des reaktiven HDCL. Der Anteil des reaktiven Moleküls Natriumcaprolactamat im Katalysator C10 liegt bei 17-19 Gew.-%. Für die Berechnungen wird beim Aktivator ein reaktiver Anteil von durchschnittlich 85 Gew.-% und beim Katalysator ein reaktiver Anteil von durchschnittlich 18 Gew.-% angesetzt [66].

Die Stoffmenge  $n$  eines Stoffes kann mittels Formel 17 berechnet werden.

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{Formel 17}$$

Die Masse eines Stoffes wird mit  $m$  und die molare Masse mit  $M$  bezeichnet. Basierend auf der Berechnung der Stoffmenge  $n$  (Formel 17) kann unter Berücksichtigung der Konzentration reaktiver Moleküle im Aktivator C20 bzw. Katalysator C10 der für die Reaktion zur Verfügung stehende Anteil  $N$  an Aktivatormolekülen und Katalysatorkatalysatormolekülen mittels Formel 18 berechnet werden [64]. Die Avogadro-Konstante  $N_A$  beträgt  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

$$N = n \cdot N_A \quad \text{Formel 18}$$

Ausschlaggebend für die Reaktionsgeschwindigkeit ist die Konzentration der für die Polymerisation zur Verfügung stehenden Aktivator- und Katalysatormoleküle. Eine Reduzierung der Anzahl dieser Moleküle durch Nebenreaktionen mit Wassermolekülen muss dabei berücksich-

tigt werden. In Abbildung 32 und Abbildung 33 sind die mit Formel 18 berechneten, verbleibenden Moleküle pro einem Kilogramm Schmelze des Aktivators und des Katalysators in Abhängigkeit des Wasseranteils dargestellt [63].

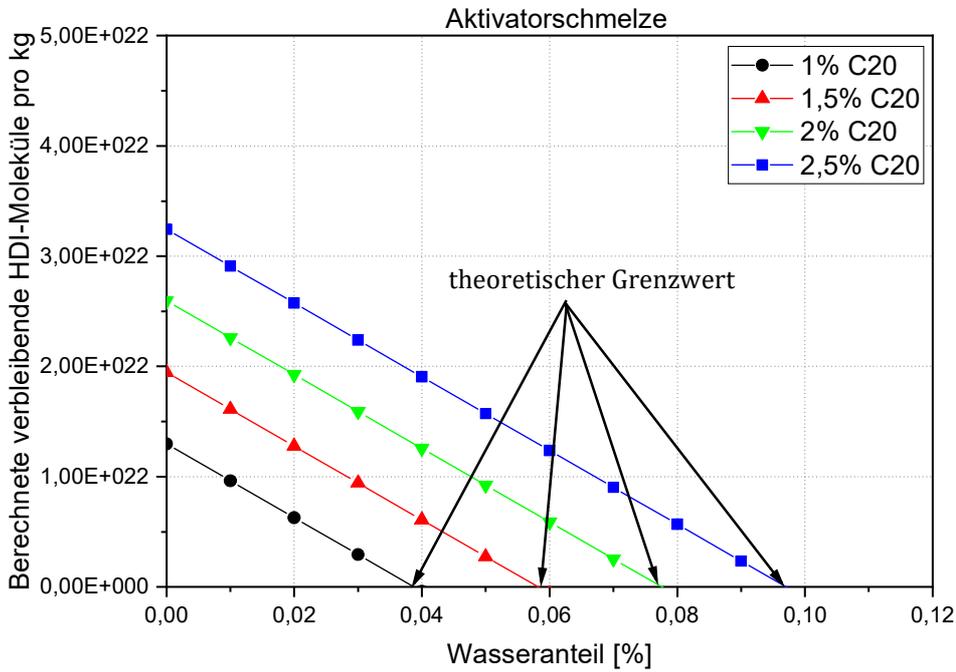


Abbildung 32: Berechnung der verbleibenden Moleküle von Aktivator (HDI) nach der Zugabe von Wasser mit einem Reaktionsverhältnis von Aktivator: Wasser (2:1)[64]

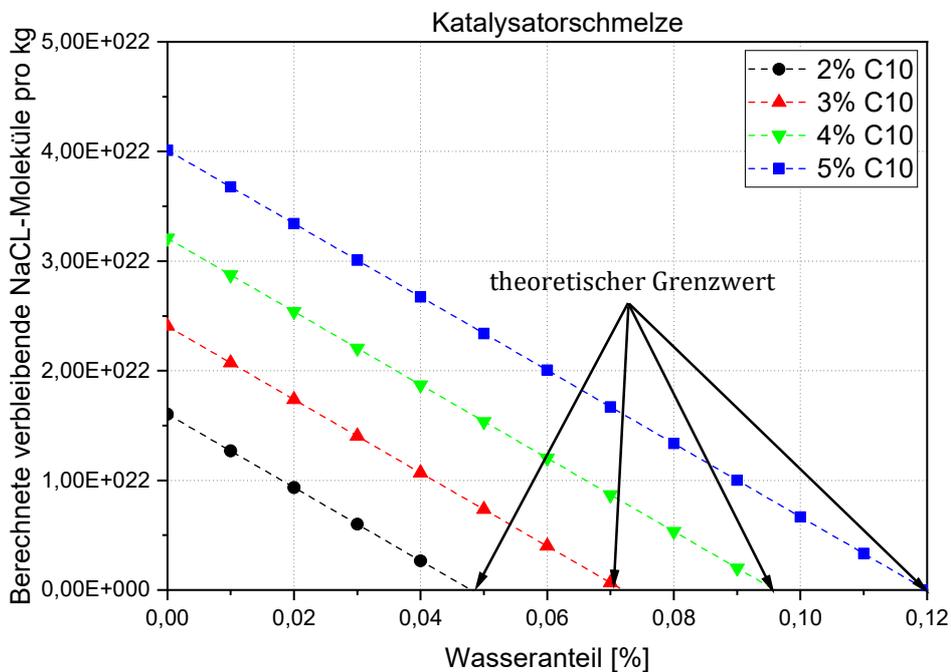


Abbildung 33: Berechnung der verbleibenden Moleküle von Katalysator (NaCL) nach der Zugabe von Wasser mit einem Reaktionsverhältnis von Katalysator: Wasser (2:1) [64]

Sowohl beim Aktivator als auch beim Katalysator ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der für die Reaktion zur Verfügung stehenden Moleküle und dem zudosierten Wasser-

gehalt zu erkennen. Anhand dieser Berechnungen kann der theoretische, maximale Wassergehalt ermittelt werden, bei dem alle Aktivator- und Katalysatormoleküle chemisch gebunden sind und somit nicht mehr für die anionische Polymerisation zur Verfügung stehen. In Tabelle 8 sind die maximalen Wasseranteile für die vier untersuchten Rezepturen in Gewichtsprozent dargestellt. Der theoretisch maximale Wasseranteil zur Deaktivierung aller Aktivatormoleküle liegt bei den Rezepturen F1-F4 im Bereich von 0,039 Gew.-% und 0,097 Gew.-%. Beim Katalysator liegt der theoretisch maximale Wasseranteil der Rezepturen F1-F4 im Bereich von 0,048 Gew.-% bis 0,120 Gew.-% [63].

Tabelle 8: Theoretischer maximaler Wasseranteil in Gew.-% zur Deaktivierung aller Aktivator- und Katalysatormoleküle der Rezepturen F1-F4 [63]

Theoretischer maximaler Wasseranteil [Gew.-%]	F1: 1 % C20/ 2 % C10	F2: 1,5 % C20/ 3 % C10	F3: 2 % C20/ 4 % C10	F4: 2,5 % C20/ 5 % C10
$m_{\text{Aktivator}}$	0,039	0,058	0,078	0,097
$m_{\text{Katalysator}}$	0,048	0,072	0,096	0,120

Die ermittelten, theoretisch maximalen Wasseranteile stellen Grenzwerte für die jeweilige Rezeptur dar. Beim Erreichen dieser Grenzwerte kommt die anionische Polymerisation zum Erliegen. Diese berechneten theoretischen Grenzwerte dienen daher als Anhaltspunkt für die Definition der Wasseranteile der semi-adiabatischen Versuchsreihen dieser Arbeit.

Die Anzahl der nach dem Kontakt mit Wasser verbleibenden Moleküle ist ausschlaggebend für die Reaktionsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation. In Tabelle 9 ist die verbleibende Molekülanzahl von Aktivator und Katalysator im Referenzzustand und nach der Wasserzugabe von bis zu 0,06 Gew.-% pro einem Kilogramm Schmelze (Monomer & Aktivator, Monomer & Katalysator) dargestellt.

Tabelle 9: Verbleibende, reaktive Aktivator- und Katalysatormoleküle in der Schmelze ohne und mit Zugabe von Wasser [66]

Rezeptur mit Wasseranteil	F1 0,00%	F1 0,01%	F1 0,02%	F1 0,03%	F1 0,04%	F1 0,05%	F1 0,06%
Reaktive Moleküle Akt. [ $10^{22}$ /kg]	1,2975	0,9732	0,6489	0,3247	0,0004	-	-
Reaktive Moleküle Kat. [ $10^{22}$ /kg]	1,6042	1,2081	0,8119	0,4159	0,0197	-	-
Rezeptur mit Wasseranteil	F2 0,00%	F2 0,01%	F2 0,02%	F2 0,03%	F2 0,04%	F2 0,05%	F2 0,06%
Reaktive Moleküle Akt. [ $10^{22}$ /kg]	1,9462	1,622	1,2977	0,9735	0,6492	0,325	0,0007
Reaktive Moleküle Kat. [ $10^{22}$ /kg]	2,4063	2,0102	1,6141	1,279	0,8218	0,4257	0,0296
Rezeptur mit Wasseranteil	F3 0,00%	F3 0,01%	F3 0,02%	F3 0,03%	F3 0,04%	F3 0,05%	F3 0,06%
Reaktive Moleküle Akt. [ $10^{22}$ /kg]	2,595	2,2707	1,9465	1,6222	1,298	0,9737	0,6495
Reaktive Moleküle Kat. [ $10^{22}$ /kg]	3,2084	2,8123	2,4162	2,0201	1,6239	1,2278	0,8317
Rezeptur mit Wasseranteil	F4 0,00%	F4 0,01%	F4 0,02%	F4 0,03%	F4 0,04%	F4 0,05%	F4 0,06%
Reaktive Moleküle Akt. [ $10^{22}$ /kg]	3,2437	2,9195	2,5951	2,271	1,9467	1,6225	1,2982
Reaktive Moleküle Kat. [ $10^{22}$ /kg]	4,0105	3,6183	3,2222	2,8144	2,426	2,0299	1,634

Dabei handelt es sich um den Rest reaktiver Moleküle, die für eine Polymerisationsreaktion zur Verfügung stehen. Der Vergleich der Rezepturen F1 bis F4 zeigt, dass die Anteile an Aktivator- und Katalysatormolekülen einer Rezeptur dem gleichen Anteil der nächst höheren Rezeptur mit 0,02 %-Punkten Wasser mehr entsprechen (Zellen gleicher Farbe in Tabelle 9). So ist beispielsweise die Anzahl der Aktivator- bzw. Katalysatormolekülen der Rezeptur F2 mit 0,00 Gew.-% Wasser sehr ähnlich der Rezeptur F3 mit 0,02 Gew.-% Wasser. Ebenso ist die berechnete Molekülanzahl von F1 ähnlich der von F3 mit 0,04 Gew.-% Wasser. Die Rezepturen mit gleicher bzw. sehr ähnlicher Anzahl reaktiver Moleküle müssten theoretisch die gleiche Reaktionskinetik aufweisen. Dies wird in den nächsten Kapiteln anhand experimenteller Versuche näher untersucht [66].

## 4.2 Bestimmung des Wasseraufnahme- und des Wasserabgabeverhaltens

Die Bestimmung des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens der Matrixkomponenten und des Glasfasergewebes mittels Sorptionsmessungen wird im Folgenden beschrieben. Die Wasseraufnahmefähigkeit der Materialien wird mittels der sogenannten maximalen Feuchtebeladung ausgewertet. Anhand von Trocknungsmessungen (TGA Methode) und Feuchteaufnahmemessungen (gravimetrische Bestimmung in der Glovebox) wird das zeitabhängige Materialverhalten bestimmt, um die maximale Wassermenge zu quantifizieren, die von den Materialien aufgenommen werden kann. Aus diesen Ergebnissen werden die Wassermengen abgeleitet, die für die Untersuchungen des Wassereinflusses in Kap. 4.4 verwendet werden. Abschließend wird dieser Wassereinfluss bei der Definition der Prozessfenster des T-RTM-Prozesses berücksichtigt (Kap. 6).

### 4.2.1 Charakterisierung des Sorptions- und Desorptionsverhaltens

In Abbildung 34 sind die Sorptionsisothermen des Monomers  $\epsilon$ -Caprolactam, des Aktivators C20, des Katalysators C10 und des Glasfasergewebes bei einer Temperatur von 23 °C dargestellt.

Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten des  $\epsilon$ -Caprolactams zeigt eine ausgeprägte Hystereseschleife des Typs 5 nach der IUPAC Definition [133]. Beginnend mit 0 % relativer Feuchte wird während der Messung die Feuchte erhöht und die Feuchtebeladung der Materialien gravimetrisch gemessen. Bis zu einer relativen Luftfeuchtigkeit von 62 % ist die Feuchtebeladung des  $\epsilon$ -Caprolactams sehr gering. Ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von 62 % beginnt das  $\epsilon$ -Caprolactam Feuchtigkeit aufzunehmen. Die maximale Feuchtebeladung im Bereich des Sättigungsdampfdruckes liegt bei 500 mg/g. Die Feuchteabgabe findet ab dem Unterschreiten von 80 % relativer Feuchtigkeit statt. Die Feuchtebeladung nimmt dabei bis auf 140 mg/g ab. Eine vollständige Abgabe, der im Material vorhandenen Feuchtigkeit, ist bei diesem Material bei Raumtemperatur nicht möglich [125,134].

Die Sorptionsisothermen des Aktivators C20 zeigen bei 23 °C ebenfalls eine ausgeprägte Hystereseschleife des Typs 5 nach der IUPAC Definition [133]. Der Aktivator nimmt ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 % Feuchtigkeit auf. Die Feuchtebeladung steigt bei Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit bis zum Erreichen des Sättigungsdampfdruckes an. Die absolute Feuchtebeladung im Bereich des Sättigungsdampfdruckes liegt bei 110 mg/g. Die Feuchteabgabe findet wie beim Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam beim Unterschreiten von 80 % relativer Feuchtigkeit statt. Ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 55 % ist die Feuchteabgabe nur noch

sehr gering. Die Feuchtebelastung des Aktivators C20 nimmt bis auf 20 mg/g ab (siehe Abbildung 34) [125,134].

Beim Katalysator C10 ist nur das Adsorptionsverhalten messbar. Der Katalysator zeigt ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von 20 % einen starken Anstieg der Feuchtebelastung. Die maximale Feuchtebelastung im Bereich des Sättigungsdampfdruckes liegt beim Katalysator bei 196 mg/g. Die Messung der Desorptionsisotherme ist aufgrund der Verflüssigung des Katalysators während der Feuchteaufnahme nicht möglich (siehe Abbildung 34) [125,134].

Die Feuchtebelastung des Glasfasergewebes des Typs 92125 ist bei 23 °C sehr gering. Eine detaillierte Darstellung der Sorptionsisothermen der Glasfasern mit veränderter Skalierung ist Anhang 7 zu entnehmen. Die maximale Feuchtebelastung in der Nähe des Sättigungsdampfdruckes liegt bei 0,61 mg/g. Die Feuchteabgabe findet bei den Glasfasern direkt beim Unterschreiten des Sättigungsdampfdruckes statt, d.h. zwischen Adsorption und Desorption bildet sich kein Plateau aus [125,134].

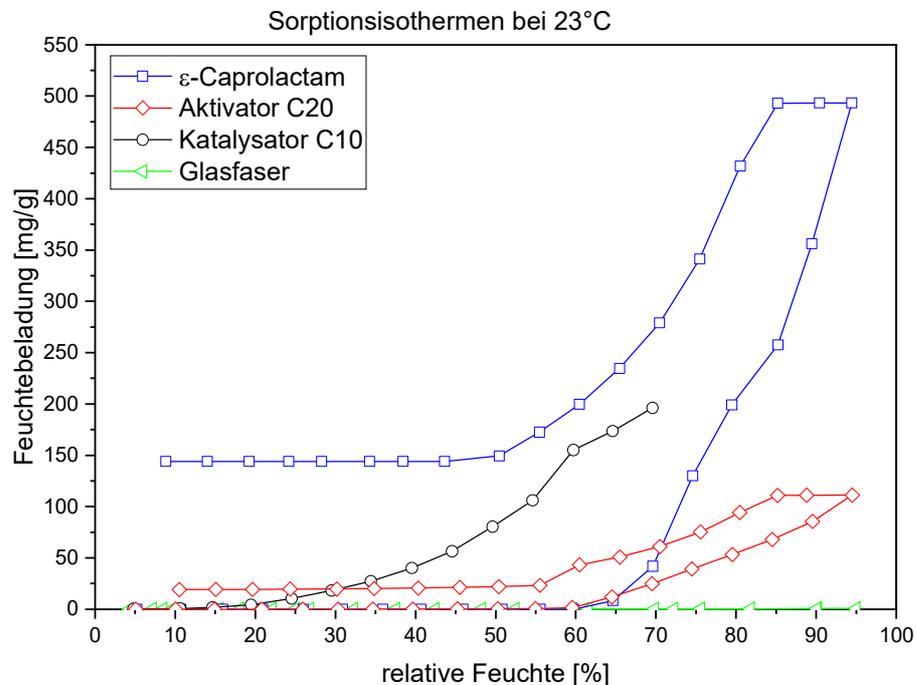


Abbildung 34: Sorptionsisothermen des Monomers  $\epsilon$ -Caprolactam, des Aktivators C20, des Katalysators C10 und des Glasfasergewebes bei 23 °C [125,134]

In Abbildung 35 ist die Feuchtebelastung von  $\epsilon$ -Caprolactam, Aktivator, Katalysator und den Glasfasern in Abhängigkeit der relativen Feuchte dargestellt. Beim  $\epsilon$ -Caprolactam ist bei 27 °C nur das Adsorptionsverhalten messbar. Die Adsorption beginnt bei einer relativen Feuchte von 60 %. Bei 70 % r. F. und einer Feuchtebelastung von 105 mg/g bricht die Messung aufgrund der Verflüssigung des  $\epsilon$ -Caprolactams ab.

Die Sorptionsisothermen des Aktivators C20 zeigen bei 27 °C eine ausgeprägte Hystereseschleife des Typs 5 nach der IUPAC Definition [133]. Die Feuchtebelastung beginnt ab 60 % r. F. und erreicht bei 95 % r. F. ihr Maximum von 109 mg/g. Die Feuchteabgabe findet ab einer relativen Feuchte von 90 % statt. Beim Erreichen von 50 % r. F. ist die Feuchtebelastung nahezu vollständig an die Umgebung abgegeben.

Die Adsorption der Feuchte bei 27 °C beginnt beim Katalysator C10 ab 15 % r. F. Die maximale Feuchtebeladung von 413 mg/g wird bei 74 % r. F. gemessen. Die Messung der Desorptionisotherme ist aufgrund der Verflüssigung des Katalysators während der Feuchteaufnahme nicht möglich.

Die Feuchtebeladung des Glasfasergewebes des Typs 92125 ist bei 27 °C sehr gering. Eine detaillierte Darstellung der Sorptionsisothermen der Glasfasern mit veränderter Skalierung ist Anhang 8 zu entnehmen. Die maximale Feuchtebeladung in der Nähe des Sättigungsdampfdrucks liegt bei 0,58 mg/g. Die Feuchteabgabe findet bei den Glasfasern direkt beim Unterschreiten des Sättigungsdampfdrucks statt, d.h. zwischen Adsorption und Desorption bildet sich kein Plateau aus.

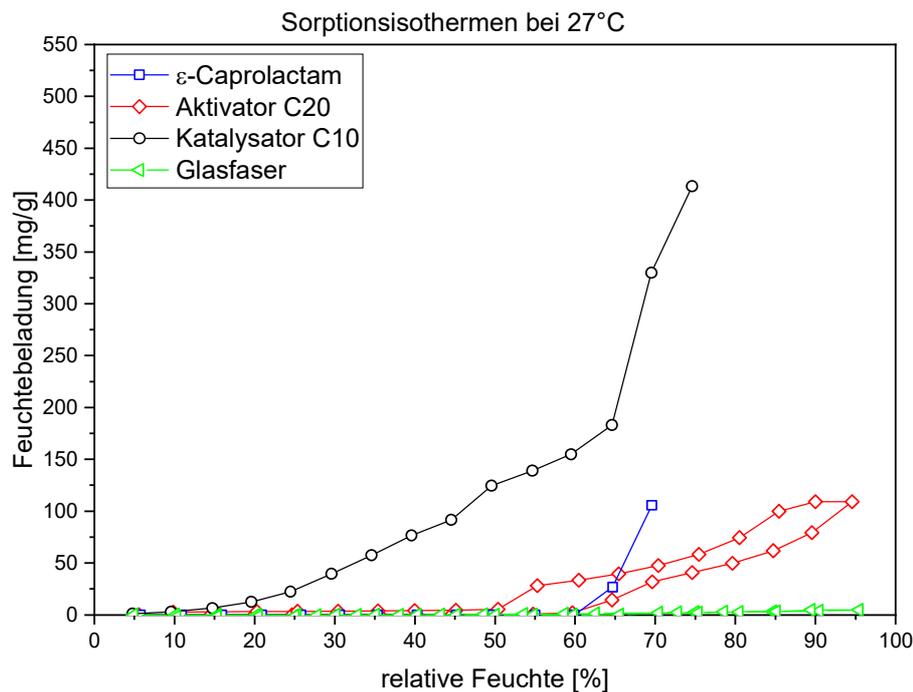


Abbildung 35: Sorptionsisothermen des Monomers  $\epsilon$ -Caprolactam, des Aktivators C20, des Katalysators C10 und des Glasfasergewebes bei 27 °C

## Fazit

Der Übergang der Adsorptions- und Desorptionisothermen der Glasfasern weist keinen horizontalen Bereich auf. Dieser Verlauf deutet auf Poren mit großem Durchmesser hin, wodurch eine geringe Dampfdruckabsenkung resultiert [123,133]. Die Hysterese des Typs 3 nach IUPAC Definition [133] der Sorptionsisotherme der Glasfasern deutet auf eine hydrophobe Oberfläche hin. Deshalb wird von den Glasfasern die geringste Menge (0,58-0,61 mg/g) an Feuchtigkeit aufgenommen. Die Hystereseschleife der Glasfasern zeigt eine nahezu vollständige Desorption des Wassers. Dies lässt darauf schließen, dass die gesamte Feuchtebeladung durch eine Absenkung der rel. Feuchtigkeit wieder abgegeben werden kann und eine vollständige Trocknung des Glasfasergewebes möglich ist [134].

Beim  $\epsilon$ -Caprolactam kann durch Desorption das im Material vorhandene Wasser bei einer Temperatur von 23 °C bis zu einer Restfeuchtigkeit von 143 mg/g wieder abgegeben werden. Die Messungen bei 27 °C zeigen, dass aufgrund der starken Feuchtebeladung und Verflüssi-

gung keine Feuchteabgabe messbar ist. Beim Aktivator bleiben bei einer Temperatur von 23 °C 20 mg/g an Feuchtigkeit im Material. Im Gegensatz dazu kann die Feuchtebelastung bei einer Temperatur von 27 °C vollständig abgegeben werden. Beim Katalysator findet sowohl bei einer Temperatur von 23 °C als auch bei einer Temperatur von 27 °C keine Desorption statt. Die Hystereseschleife der Glasfasern ist am unteren Ende nahezu geschlossen (Anhang 7, Anhang 8). Die Ergebnisse zeigen das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der Matrixmaterialien und des Glasfasergewebes. Das Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam und der Katalysator C10, der ebenfalls aus einem hohen Anteil an  $\epsilon$ -Caprolactam besteht, nehmen am meisten Feuchtigkeit auf. Die Feuchtigkeitsaufnahme des Aktivators C20 ist im Vergleich zum  $\epsilon$ -Caprolactam und Katalysator C10 um etwa 75 % geringer. Die geringste Wassermenge von 0,61 mg/g wird vom Glasfasergewebe aufgenommen. Ein Vergleich der maximalen Feuchteaufnahme der Materialien bis zu einer relativen Feuchte von 65 % zeigt, dass der Katalysator um Faktor 100 mehr Feuchtigkeit als das  $\epsilon$ -Caprolactam, der Aktivator C20 und das Glasfasergewebe aufnimmt. Es konnten keine Studien gefunden werden, die bisher das Sorptionsverhalten dieser Matrixmaterialien oder des Glasfasergewebes untersuchten.

Anhand der Berechnungen der maximal tolerierbaren Wassermenge für die anionische Polymerisation kann die kritische relative Feuchte für die Verarbeitung der Materialien ausgewertet werden. Die Berechnungen des theoretischen Wassereinflusses (Kap 4.1) liefern die Grenzwerte an Wasser, bei denen die anionische Polymerisation zum Erliegen kommt. Die kritische Wassermenge für die Rezepturen F1-F4 liegt beim Aktivator im Bereich von 39-97 mg/g und beim Katalysator im Bereich von 48-120 mg/g. Der Aktivator und der Katalysator werden für die Verarbeitung im T-RTM-Prozess jeweils mit dem Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam vorgemischt und in zwei Schmelzbehältern getrennt voneinander aufgeschmolzen. Die kritische Feuchtebelastung für die Mischungen F1-F4 an Aktivator und  $\epsilon$ -Caprolactam des Aktivatorbehälters wird bei einer Temperatur von 23 °C ab einer relativen Feuchtigkeit von 70 % erreicht. Für die Mischungen F1-F4 an Katalysator und  $\epsilon$ -Caprolactam des Katalysatorbehälters ist eine relative Feuchtigkeit von 45 % kritisch. Bei einer Temperatur von 27 °C wird die kritische Feuchtebelastung von Aktivator und  $\epsilon$ -Caprolactam der Aktivatorseite ab 70 % erreicht. Die kritische Feuchtebelastung von Katalysator und  $\epsilon$ -Caprolactam der Katalysatorseite wird dagegen schon ab 35 % r. F. erreicht. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Katalysator aufgrund der höheren Feuchtebelastung beim Befüllen der Injektionsanlage einen wesentlich größeren Einfluss als der Aktivator hat. Luftfeuchten von 45 % bei 23 °C bzw. 35 % bei 27 °C können beim Befüllen der Anlage aufgrund der klimatischen Umgebungsbedingungen schnell überschritten werden, sodass die Feuchtebelastung in den Schmelzbehältern die Polymerisation beeinflusst.

Die Isothermen der Materialien  $\epsilon$ -Caprolactam, Aktivator und der Glasfasern zeigen einen Hystereseeffekt zwischen Adsorption und Desorption. Bei  $\epsilon$ -Caprolactam beginnt die Desorption bei einer relativen Feuchte kleiner 80 %. Die Desorption beim Aktivator beginnt schon bei 85 % relativer Feuchte. Thommes et al. [123] und Sing et al. [133] beschreiben diese Abnahme der Feuchtigkeit im Material durch die sogenannte Kapillarkondensation, die in den Poren an der Materialoberfläche auftritt. Kleine Poren die gefüllt sind entleeren sich schlagartig, sobald der entsprechende Dampfdruck unterschritten wird. Dieser Dampfdruck kann laut Gorbatschew [135] mit Hilfe der Kelvin-Laplace Gleichung in Abhängigkeit der Porengröße beschrieben werden. Die Abnahme der Feuchtebelastung lässt sich durch die sogenannte Kapillarkondensation erklären. Sinkt der Umgebungsdruck unter den Grenzwert des Dampfdrucks entleeren sich die Poren auf der Oberfläche der Materialien [134].

Die Desorptionsisotherme von  $\epsilon$ -Caprolactam und Aktivator zeigt, dass die Feuchtigkeit nicht komplett wieder abgegeben wird. Ursache für die verbleibende Restfeuchtigkeit in  $\epsilon$ -Caprolactam und Aktivator kann durch eine Lücke in der Porengrößenverteilung verursacht werden. Dieser Porendurchmesser kann laut Gorbatschew [135] mit Hilfe der Kelvin-Laplace Gleichung [136] in Abhängigkeit des Dampfdrucks beschrieben werden. Nach der Kelvin-

Laplace-Gleichung müsste der Porendurchmesser bei Wasser und einer Temperatur von 23 °C bei 5 % r. F. im mesoporösen Bereich (kleiner als 49 Angström) liegen (Anhang 12).

Die Feuchtigkeit kann nicht nur durch Ad- oder Absorption, sondern auch durch Chemiesorption an den Stoff gebunden werden. Wasser kann in Form von Hydroxiden chemisch gebunden werden oder mit den vorliegenden Molekülen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Nach Sfirakis et al. [137] können benachbarte Amidgruppen Sorptionszentren ausbilden. Puffr et al. [138] beschreibt drei Möglichkeiten wie Wassermoleküle mit den Amidgruppen von Polyamiden interagieren. Diese Interaktionen der Wassermoleküle mit den Amidgruppen lassen sich auf das im Monomer und im Aktivator vorhandene  $\epsilon$ -Caprolactam übertragen (Abbildung 36). Ein Wassermolekül kann mit zwei Carbonylgruppen der Caprolactammoleküle Wasserstoffbrücken ausbilden. Dieses Wasser kann aufgrund dieser beiden Wasserstoffbrückenbindungen nur schwer wieder aus dieser Verbindung gelöst werden. Ein Wassermolekül kann auch eine Wasserstoffbindung zu einer Carbonyl und zu einer Amidgruppe ausbilden. Die dritte Möglichkeit ist, dass das Wassermolekül durch Kapillarkondensation gebunden wird [134]. Eine hydrolytische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam mit Wasser ist bei Raumtemperatur jedoch auszuschließen (siehe Kap 2.2).

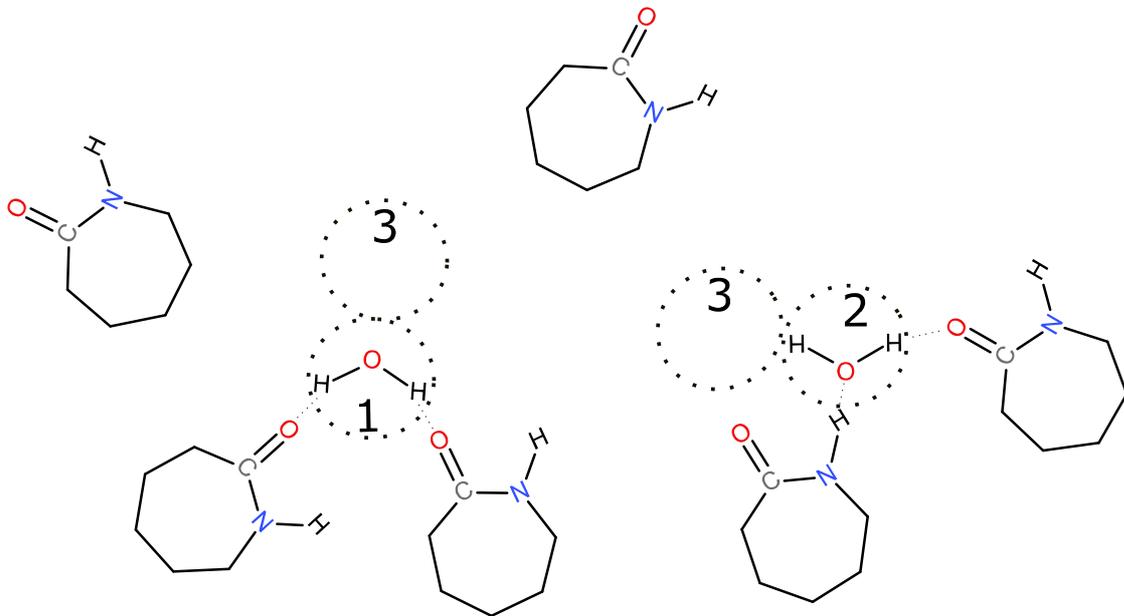


Abbildung 36: Modell der Anlagerung von sorbiertem Wasser in  $\epsilon$ -Caprolactam bei Satttdampfdruck; 1, fest gebundenes Wasser; 2, lose gebundenes Wasser; 3, Stellen für kapillares Kondenswasser [135,139]

#### 4.2.2 Bestimmung des zeitabhängigen Feuchtaufnahmeverhaltens

Zur Ermittlung der zeitabhängigen Feuchtaufnahme werden weiterführende Untersuchungen mittels gravimetrischer Bestimmung durchgeführt. Die Methodik ist in Kap. 3.4.1 beschrieben. Das Feuchtaufnahmeverhalten der Matrixkomponenten und des Glasfasergewebes wird von Janek et al [127] für einen Zeitraum von 1800 Sekunden ermittelt. Dieser Zeitraum ist für die Verarbeitung der Matrixkomponenten, d.h. dem Abwiegen und Einfüllen der Matrixkomponenten in die Dosieranlage sowie dem Entnehmen des Glasfasergewebes aus dem Trocknungsöfen und Einlegen in das T-RTM-Werkzeug ausreichend.

Die Feuchteaufnahme jeweils dreier Messungen der Matrixkomponenten  $\epsilon$ -Caprolactam, Aktivator C20 und Katalysator C10 im Normklima (23/50) und im Normklima für tropische Länder (27/65) sind in Abbildung 37 dargestellt.

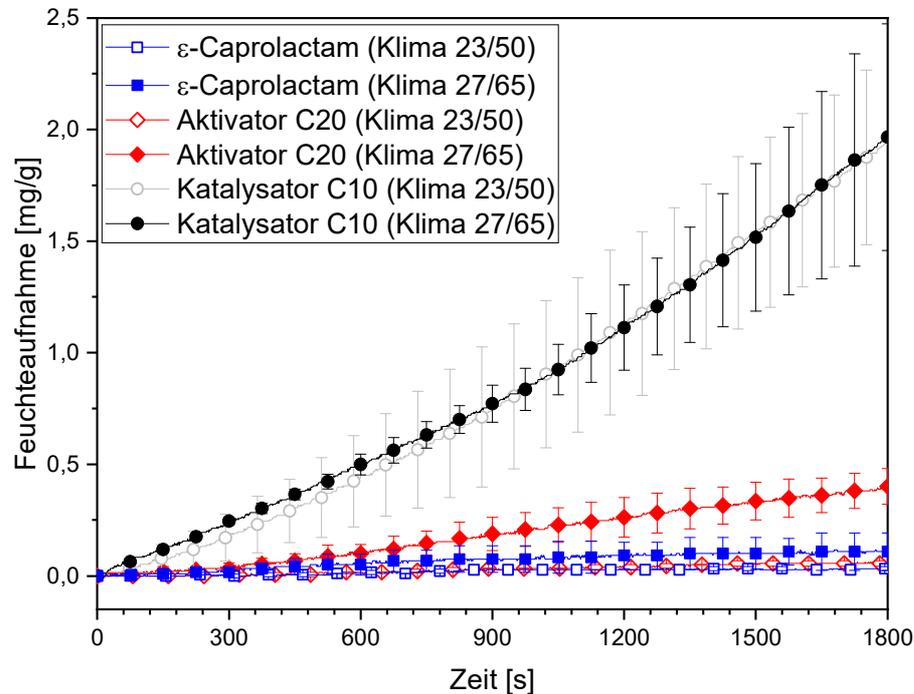


Abbildung 37: Feuchteaufnahme des Monomers  $\epsilon$ -Caprolactam, Aktivators C20 und Katalysators C10 in den Klimata 23/50 und 27/65 [126]

Die maximal aufgenommene Feuchtigkeit von  $\epsilon$ -Caprolactam im Klima (23/50) in einem Zeitraum von 1800 Sekunden ist mit 0,03 mg/g vergleichsweise gering. Im Klima (27/65) beläuft sich die maximal aufgenommene Feuchtigkeit nach 1800 Sekunden auf ca. 0,11 mg/g. Die Standardabweichungen sind bei diesem Klima deutlich größer. Anhand der Messungen in den beiden Klimata wird deutlich, dass die Aufnahmegeschwindigkeit von Feuchtigkeit und die maximale Feuchteaufnahme des  $\epsilon$ -Caprolactams stark von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängig sind. Die maximale Feuchteaufnahme des Aktivators C20 im Klima (23/50) ist deutlich geringer als die Feuchteaufnahme des Klimas (27/65). Im Klima (23/50) werden im Messzeitraum 0,06 mg/g an Feuchtigkeit aufgenommen. Im Klima (27/65) werden im gleichen Zeitraum 0,4 mg/g aufgenommen. Vergleicht man die Wasseraufnahme des Klimas (27/65) mit dem entsprechenden Punkt des Gleichgewichtszustandes aus der Sorptionsisotherme, so liegt dieser bei ca. 0,35 mg/g. Die Feuchteaufnahme des Katalysators C10 in den beiden Klimata unterscheidet sich nicht wesentlich voneinander. Der Katalysator weist im Klima (23/50) und im Klima (27/65) nach 1800 Sekunden eine Feuchtebelastung von ungefähr 1,9 mg/g auf. Im Vergleich zum Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam und zum Aktivator C20 zeigt der Katalysator C10 eine wesentlich schnellere Wasseraufnahme. Die absolute Wasseraufnahme ist im Vergleich zum Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam und zum Aktivator C20 wesentlich größer. Das Glasfasergewebe nimmt im Vergleich zu den Matrixkomponenten  $\epsilon$ -Caprolactam, Aktivator und Katalysator wesentlich weniger Feuchtigkeit auf. Aufgrund der sehr geringen Feuchtigkeitsaufnahme konnten keine aussagekräftigen Werte mit der gravimetrischen Methode ermittelt werden.

Bei den gravimetrischen Messungen ist zu erkennen, dass das  $\epsilon$ -Caprolactam und der Aktivator im Klima (23/50) keine Feuchtigkeit aufnehmen. Dies bestätigen die Ergebnisse der Sorptionsisothermen (Kap. 4.2.1). Die Feuchtigkeitsaufnahme des Katalysators im Klima (23/50) liegt nach einer Messzeit von 1800 Sekunden bei durchschnittlich 1,9 mg/g. Der Vergleich der

Feuchtigkeitsaufnahme von Katalysator im Klima (23/50) mit dem Gleichgewichtszustand aus der Sorptionsisotherme zeigt, dass die Sättigung der Feuchte im Material von 80 mg/g noch nicht erreicht ist. Der Vergleich der maximal möglichen Feuchtebeladungen im Klima (27/65) der Sorptionsisothermen mit der gravimetrisch ermittelten zeitabhängigen Feuchteaufnahme zeigt, dass die Feuchteaufnahme der Materialien nach 1800 Sekunden noch nicht den Sättigungswert von 26 mg/g beim  $\epsilon$ -Caprolactam, von 14 mg/g beim Aktivator und 183 mg/g beim Katalysator erreicht hat.

Die Feuchteaufnahme der Matrixkomponenten liegt sowohl bei einer Temperatur von 23 °C als auch bei einer Temperatur von 27 °C in den ersten 1800 Sekunden bei insgesamt ca. 2,5 mg/g. Bisher existieren keine Studien, mit denen das Feuchteaufnahmeverhalten von  $\epsilon$ -Caprolactam, Aktivator und Katalysator verglichen werden kann. In wieweit die mit den gravimetrischen Messungen ermittelte Wasseraufnahme einen Einfluss auf die Reaktionskinetik und die Realisierung eines robusten und reproduzierbaren T-RTM-Prozesses hat wird in Kap. 6 ausgewertet und diskutiert.

#### 4.2.3 Bestimmung des zeitabhängigen Feuchteabgabeverhaltens

Die Matrixmaterialien werden im Gegensatz zu den Fasermaterialien herstellerseitig unter Ausschluss von Feuchtigkeit verpackt. Der Hersteller Brüggemann garantiert für die Matrixmaterialien eine Restfeuchtigkeit unter 100 ppm. Die Matrixmaterialien können daher laut Hersteller ohne einen Trocknungsschritt verwendet werden. Das Trocknungsverhalten wird in dieser Arbeit deshalb ausschließlich für das Glasfasergewebe bestimmt und wird bei Temperaturen von 60 °C - 100 °C durchgeführt, um den Trocknungsprozess zu beschleunigen und die Trocknungszeiten zu verkürzen.

In Abbildung 38 ist die Gewichtsänderung der im Klima (23/50) konditionierten Proben bei Trocknungstemperaturen von 60 °C, 80 °C und 100 °C dargestellt.

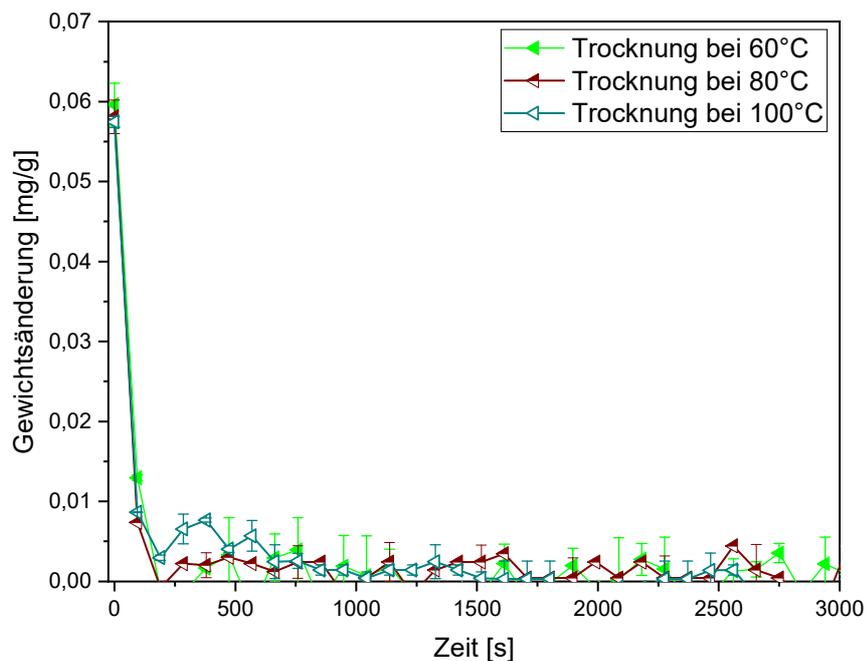


Abbildung 38: Trocknung des Glasfasergewebes bei 60 °C, 80 °C, 100 °C nach Konditionierung bei 23/50 [125]

Die Feuchteabgabe der Proben findet im Wesentlichen innerhalb der ersten 250 Sekunden statt. Nach 250 Sekunden Trocknungszeit beträgt die Restfeuchtigkeit des Glasfasergewebes bei allen drei Trocknungstemperaturen weniger als 0,01 mg/g. Danach schwanken die Werte im Bereich der Standardabweichung. Ein Unterschied der Feuchteabgabe bei den drei Trocknungstemperaturen von 60 °C, 80 °C und 100 °C ist nicht erkennbar. Die Trocknungskurven, der im Klima (27/65) konditionierten Proben, zeigen ein sehr ähnliches Trocknungsverhalten (Anhang 11).

Bisher gibt es keine quantitativen Daten über das Trocknungsverhalten von Glasfasergeweben, die im T-RTM-Prozess eingesetzt werden können. Die gravimetrischen Messungen zeigen eine schnelle Feuchteabgabe innerhalb von 250 Sekunden. Allerdings lässt die gravimetrische Methode keine Rückschlüsse zu, ob die Feuchtigkeit des Materials vollständig abgegeben wurde. Anhand der Erkenntnisse aus den Sorptionsmessungen wird deutlich, dass das Wasser in den Glasfasern durch Trocknung vollständig abgegeben werden kann. Somit können die Ergebnisse der zeitabhängigen gravimetrischen Methode für die Trocknung des Glasfasergewebes herangezogen werden.

### 4.3 Modellbildung

In diesem Kapitel werden bestehende Modelle zur Berechnung der Reaktionskinetik und des Viskositätsverlaufs erweitert, sodass die für die anionische Polymerisation zur Verfügung stehende Anzahl an Aktivator- und Katalysatormolekülen berücksichtigt werden kann. Diese Erweiterung des Modells ermöglicht die Berechnung der Reaktionskinetik und des Viskositätsverlaufs in Abhängigkeit des Umgebungseinflusses „Wasser“. Die Ergebnisse der Reaktionskinetik dieses Kapitels sind in [99] beschrieben.

Die Modelle nach Malkin (Formel 5) und nach Teuwen (Formel 8) werden für die Berechnung der Reaktionskinetik in Betracht gezogen. Anhand von Versuchen wird ein Modell für die Berechnung der Reaktionskinetik ausgewählt. Dieses wird anschließend erweitert, um die Reaktionskinetik in Abhängigkeit der Anzahl an Aktivator- und Katalysatormolekülen berechnen zu können.

Der Viskositätsverlauf bei der Polymerisation kann mit Formel 11 berechnet werden. Diese wird ebenfalls für die Berechnung des Viskositätsverlaufs in Abhängigkeit der Anzahl an Aktivator- und Katalysatormolekülen zur Berechnung des Wassereinflusses und dessen Kompensation erweitert.

#### 4.3.1 Modellierung der Reaktionskinetik in Abhängigkeit der Molekülanzahl

Die Messwerte der Umsetzungsgeschwindigkeit  $d\beta/dt$  werden zur Untersuchung des mathematischen Zusammenhangs zwischen Reaktionskinetik und der Molekülanzahl mit zwei existierenden Modellen abgeglichen. Dafür werden die im Stand der Forschung erläuterten Modelle von Malkin (Formel 5) und Teuwen (Formel 8) für die Berechnung der Reaktionskinetik herangezogen. Die kinetischen Parameter  $A_0$ ,  $B_0$  und  $n$  können mit Hilfe nichtlinearer Least-squares-Fitting-Algorithmen bestimmt werden [32,43,139]. Dafür werden die gemessenen Werte der Temperaturverläufe der Rezepturen F1-F4 aus den semi-adiabatischen Versuchen an die Modelle von Malkin und Teuwen gefittet und die Koeffizienten der Modelle bestimmt. Abbildung 39 zeigt den Vergleich der Umsatzgeschwindigkeit  $d\beta/dt$  über der absoluten Temperatur

der berechneten Kurven der Modellfits mit den gemessenen Werten der Rezeptur F4. Es ist eine gute Übereinstimmung der berechneten Werte beider Modelle mit den Messwerten zu erkennen.

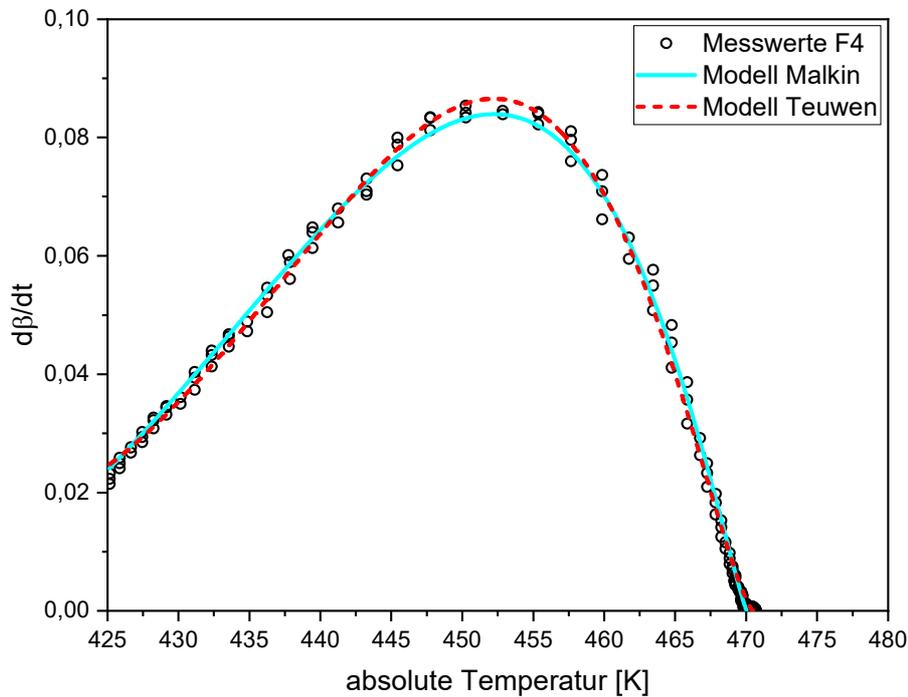


Abbildung 39: Vergleich der Kinetikmodelle von Malkin und Teuwen mit experimentellen Messwerten der Rezeptur F4 (2,5 % C20 / 5 % C10) [99]

Die Auswertung von Fits an 52 Messreihen ergibt eine durchschnittliche Übereinstimmung des Modells nach Malkin von 99,2 % mit einer Standardabweichung von 1,03 %. Das Modell von Teuwen zeigt eine durchschnittliche Übereinstimmung von 99,4 % bei einer Standardabweichung von 0,84 % (siehe Anhang 14). Diese Ergebnisse zeigen, dass das Modell nicht nur bei unterschiedlichen Verarbeitungstemperaturen verwendet werden kann, sondern dass mit diesem Modell auch Rezepturen mit unterschiedlichen Aktivator- und Katalysatorkonzentrationen abgebildet werden können. Die Übereinstimmung der Messwerte von Rezeptur F1-F4 mit dem Modell nach Malkin ist deutlich größer als bei Teuwen et al. [76]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen umfassen eine fünffach so große Probenanzahl im Vergleich zu der Studie von Teuwen und sind somit aussagekräftiger. Aufgrund der hohen Übereinstimmung beider Modelle mit den Messwerten wird im Folgenden das wesentlich einfachere und im Stand der Technik etabliertere Modell nach Malkin verwendet.

Die Koeffizienten  $A_0$ ,  $B_0$  und  $n$  werden durch Kurvenfitting an die Messwerte der vier Rezepturen mit ihren unterschiedlichen Teilchenzahlen an Aktivator und Katalysator bestimmt, um eine allgemeingültige Aussage über die Reaktionskinetik für die im T-RTM-Prozess relevanten Rezepturen (1 % - 2,5 % Akt., 2 % - 5 % Kat.) machen zu können. In Abbildung 40 ist der Vergleich der Modellfits mit den Messwerten der Rezepturen F1-F4 dargestellt.

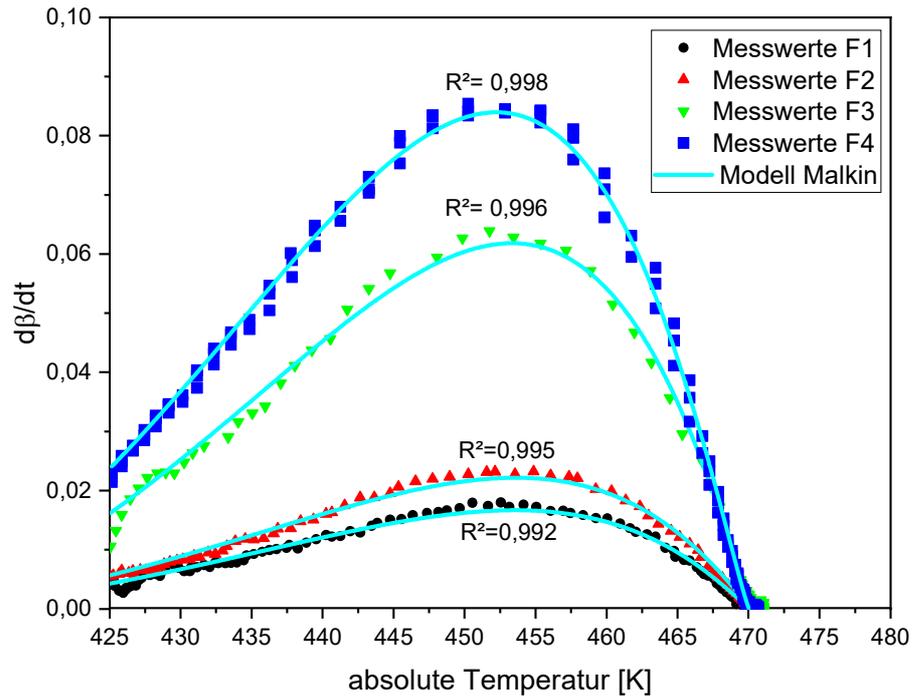


Abbildung 40: Modellfits an die Messwerte der Rezepturen F1-F4 [99]

Die Übereinstimmung der Modellfits aller Rezepturen F1-F4 ist mit einem  $R^2$  zwischen 0,992 und 0,998 sehr hoch. Dabei zeigt sich, dass Rezepturen mit geringerer Aktivator- und Katalysatorkonzentration eine geringere Übereinstimmung haben. Diese geringere Übereinstimmung könnte durch Wärmeverlust der wesentlich langsamer reagierenden Rezepturen verursacht werden.

Die ermittelten Koeffizienten  $A_0$ ,  $B_0$  und  $n$  (Tabelle 10) entsprechen den Werten aus dem Stand der Forschung [43,117,140].

Tabelle 10: Ermittelte Koeffizienten  $A_0$ ,  $B_0$  und  $n$  der der Fits des Modells von Malkin (Formel 5) für die Rezepturen F1-F4 ohne Wassereinfluss [99]

Rezeptur	Nr	Konstanten		
		$A_0$	$B_0$	$n$
<b>F1</b> 1,0 % Akt. 2,0 % Kat.	1	319985,23	9	1,05019
<b>F1</b> 1,0 % Akt. 2,0 % Kat.	2	410230,00	9	1,03421
<b>F1</b> 1,0 % Akt. 2,0 % Kat.	3	399734,67	9	1,05487
<b>F2</b> 1,5 % Akt. 3,0 % Kat.	1	722579,71	9	1,05230
<b>F2</b> 1,5 % Akt. 3,0 % Kat.	2	726854,99	9	1,07511
<b>F2</b> 1,5 % Akt. 3,0 % Kat.	3	734341,68	9	1,05578
<b>F3</b> 2,0 % Akt. 4,0 % Kat.	1	1210594,46	9	1,08039
<b>F3</b> 2,0 % Akt. 4,0 % Kat.	2	1234173,84	9	1,08368
<b>F3</b> 2,0 % Akt. 4,0 % Kat.	3	1163958,60	9	1,09028
<b>F4</b> 2,5 % Akt. 5,0 % Kat.	1	1751739,30	9	1,12569
<b>F4</b> 2,5 % Akt. 5,0 % Kat.	2	1624837,29	9	1,13687
<b>F4</b> 2,5 % Akt. 5,0 % Kat.	3	1696900,23	9	1,14031

Die Koeffizienten  $A_0$  und  $n$  der Rezepturen F1-F4 unterscheiden sich. Im Gegensatz dazu ist der Parameter  $B_0$  bei allen Messreihen konstant bei einem Wert von 9. Dieses Ergebnis bestätigt die Ergebnisse der Studie von Teuwen et al. [140], die  $B_0$  als autokatalytischen Faktor beschreiben. Der Parameter  $B_0$  ist daher eine von der Molekülanzahl unabhängige Variable. Da bei den Versuchen nur die Rezepturen variiert wurden, hängen die Koeffizienten  $A_0$  und  $n$  von der Anzahl an Aktivator- und Katalysatormolekülen ab.

Die Reaktionskinetik kann für jede dieser Rezepturen (F1-F4) mit dem Modell nach Malkin anhand der ermittelten Koeffizienten  $A_0$ ,  $B_0$  und  $n$  berechnet werden. Jedoch wird in diesem Modell nur die Temperatur als Variable definiert. Das bedeutet, dass die Koeffizienten rezepturspezifisch ermittelt werden müssen. Daher kann mit dem vorhandenen Modell nach Malkin nur mit vorhandenen Messwerten gearbeitet werden. Rezepturänderungen können in diesem Modell nicht berücksichtigt werden. Die in Kap. 4.1 beschriebene Reduzierung der für die anionische Polymerisation zur Verfügung stehenden Anzahl an Aktivator- und Katalysatormolekülen ist daher in diesem Modell nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse der ermittelten Koeffizienten deuten darauf hin, dass ein Zusammenhang von Molekülzahl und Reaktionskinetik besteht. Aus diesem Grund wird das Modell von Malkin für die bisher definierten Koeffizienten  $A_0$  und  $n$  erweitert, um den Einfluss der Molekülzahl an Aktivator und Katalysator berücksichtigen zu können. Nach der Betrachtung der Koeffizienten wird zur Beschreibung des Verlaufs von  $A_0$  und  $n$  eine Exponentialfunktion gewählt. Es wird  $x$  als Anzahl der zur Verfügung stehenden Moleküle an Aktivator und Katalysator definiert. Die Faktoren  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $y_0$  und  $y_1$  werden als Konstanten definiert. So ergeben sich folgende Funktionen für die Beschreibung von  $A_0$  und  $n$  in Abhängigkeit von  $x$ :

$$A_0(x) = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + y_0 \quad \text{Formel 19}$$

$$n(x) = n_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_2}\right) + y_1 \quad \text{Formel 20}$$

Anhand von *Formel 19* und *Formel 20* kann das kinetische Modell nach Malkin (Formel 5) in Abhängigkeit der für die anionische Polymerisation zur Verfügung stehenden Moleküle  $x$  erweitert werden (*Formel 21*):

$$\frac{d\beta}{dt}(x) = (A_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + y_0) \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot (1 - \beta)^{n_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_2}\right) + y_1} \cdot (1 + B_0 \beta) \quad \text{Formel 21}$$

Der Temperaturverlauf in Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Moleküle  $x$  kann wie folgt mathematisch beschrieben werden (*Formel 22*):

$$\frac{dT}{dt}(x) = \frac{\Delta H_p}{c_p} \cdot \frac{d\beta}{dt}(x) \quad \text{Formel 22}$$

Bei der Auswertung des Zusammenhangs der Koeffizienten  $A_0$  und  $n$  werden drei Fälle unterschieden. Im ersten Fall werden die Koeffizienten in Bezug zur Anzahl der Aktivatormoleküle der Schmelze des Aktivatorbehälters gesetzt. Der zweite Fall beschreibt den Zusammenhang der Koeffizienten und der Anzahl der Katalysatormoleküle der Schmelze des Katalysatorbehälters. Im dritten Fall werden die Koeffizienten in Bezug zur Summe an Aktivator- und Katalysa-

tormolekülen der gemischten Monomerschmelze (Akt. & Kat.) gesetzt, die bei der in-situ Polymerisation im Werkzeug ausreagiert.

Die ermittelten Koeffizienten  $A_0$  (Abbildung 41) und  $n$  (Abbildung 42) werden über der Molekülanzahl des Aktivators, des Katalysators und der Mischung (Akt. & Kat.) aufgetragen und die aufgestellten Exponentialfunktionen an die ermittelten Koeffizienten gefittet.

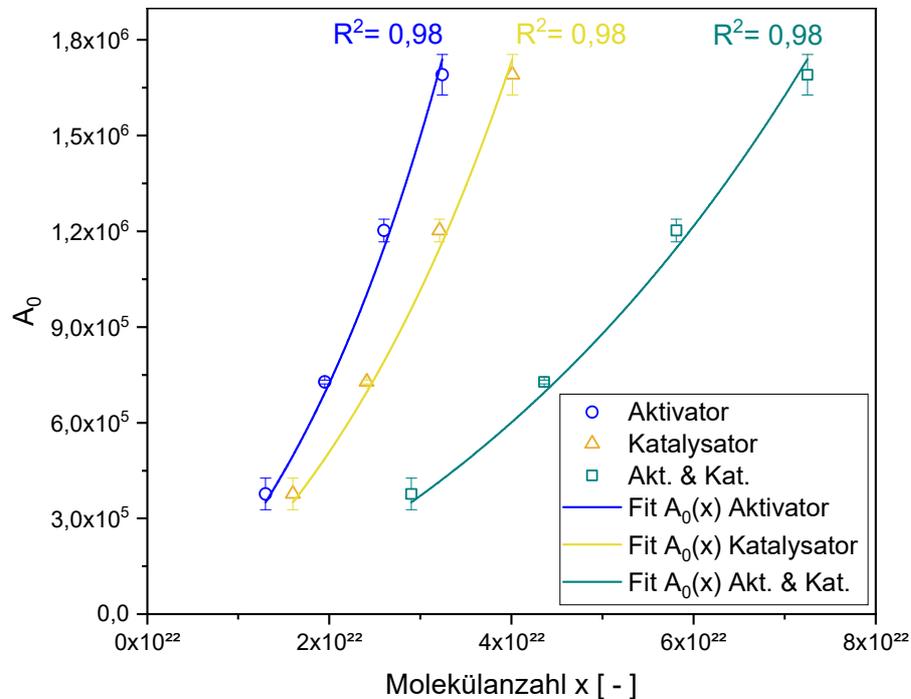


Abbildung 41: Modellfit  $A_0(x)$  von  $A_0$  in Abhängigkeit der Molekülanzahl [99]

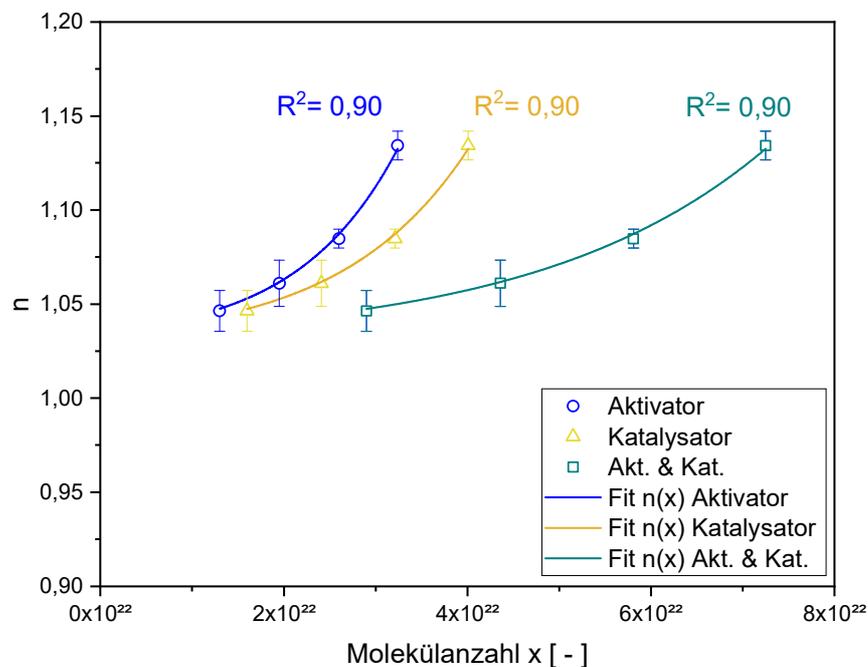


Abbildung 42: Modellfit  $n(x)$  von  $n$  in Abhängigkeit der Molekülanzahl [99]

Die Werte von  $A_0$  können mit einer Übereinstimmung von  $R^2 = 0,98$  gefittet werden. Die gefitteten Kurven an die Werte von  $n$  zeigen eine geringere Übereinstimmung von  $R^2 = 0,90$ . Inwieweit diese geringere Übereinstimmung zu einer Diskrepanz bei der Berechnung der Reaktionskinetik führt, wird im anschließenden Kapitel validiert.

Anhand der Fits können die Koeffizienten  $A_1$ ,  $t_1$ ,  $y_0$  sowie  $n_1$ ,  $t_2$ ,  $y_1$  für die Exponentialfunktionen von  $A_0(x)$  und  $n(x)$  bestimmt werden. Diese ermittelten Koeffizienten sind Anhang 13 zu entnehmen.

Die weiteren Berechnungen werden exemplarisch anhand der ermittelten Koeffizienten der gemischten Schmelze von Aktivator und Katalysator durchgeführt. Für die Berechnung von  $A_0$  in Abhängigkeit der Molekülzahl von Aktivator und Katalysator ergibt sich Formel 23:

$$A_0(x) = 612675,255 \cdot e^{\frac{-x}{-52,195}} - 717479 \quad \text{Formel 23}$$

Für die Berechnung des Parameters  $n$  in Abhängigkeit der Molekülzahl  $x$  wird Formel 24 verwendet:

$$n(x) = 0,005 \cdot e^{\frac{-x}{-24,833}} + 0,040 \quad \text{Formel 24}$$

Die Übereinstimmung der Berechnungen des erweiterten Modells wird mit den Berechnungen nach Malkin und den experimentell gemessenen Werten von F1-F4 verglichen. Abbildung 43 zeigt die experimentellen Werte und die berechneten Werte der beiden Modelle.

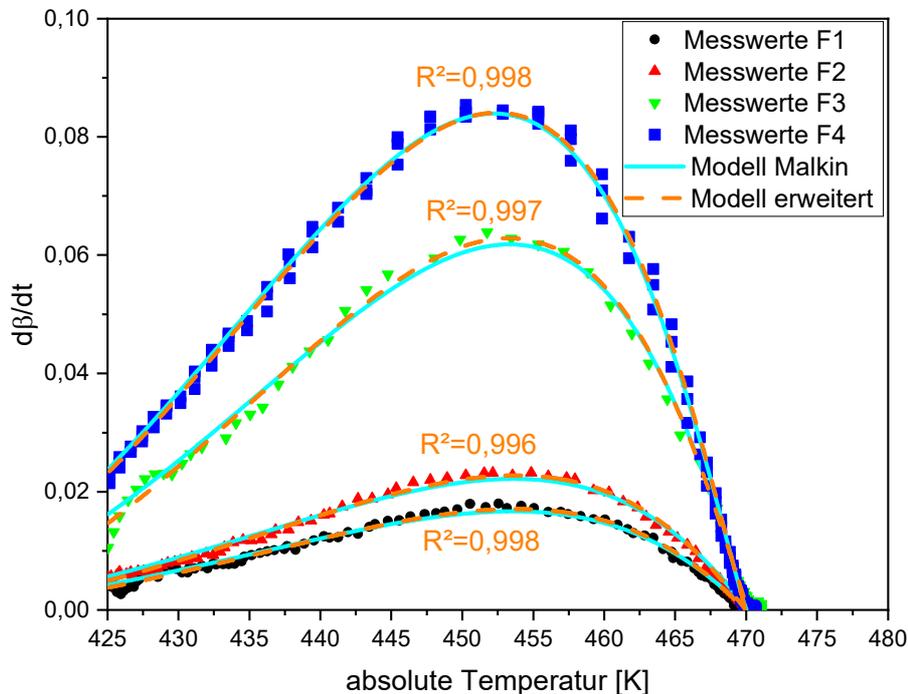


Abbildung 43: Vergleich der Messwerte mit dem Modell nach Malkin und dem erweiterten Modell [99]

Das erweiterte Modell zeigt für die untersuchten Rezepturen F1-F4 eine Übereinstimmung mit den Messwerten von  $R^2 = 0,99$  trotz der Abweichungen der Fits von  $n$ . Diese Übereinstimmung

des erweiterten Modells entspricht der Ergebnisse der Modelle nach Malkin und nach Teuwen [140].

Für die praktische Anwendung des erweiterten Modells für den T-RTM-Prozess ist die Berechnung des Verlaufs der Temperatur und des Polymerisationsgrads relevant. Abbildung 44 zeigt die gemessenen Temperaturverläufe der vier Rezepturen und die entsprechenden berechneten Temperaturverläufe. Die berechneten Temperaturverläufe der vier Rezepturen F1-F4 liegen sehr nahe an den gemessenen Temperaturverläufen. Die Abweichungen der berechneten Temperaturverläufe liegen im Vergleich zu den gemessenen Temperaturverläufen, sowohl bei einem hohen Anteil an Aktivator- und Katalysatormolekülen (F4), wie auch bei einem niedrigen Anteil (F1) bei maximal 10 Sekunden. Die berechnete Maximaltemperatur stimmt mit der gemessenen überein.

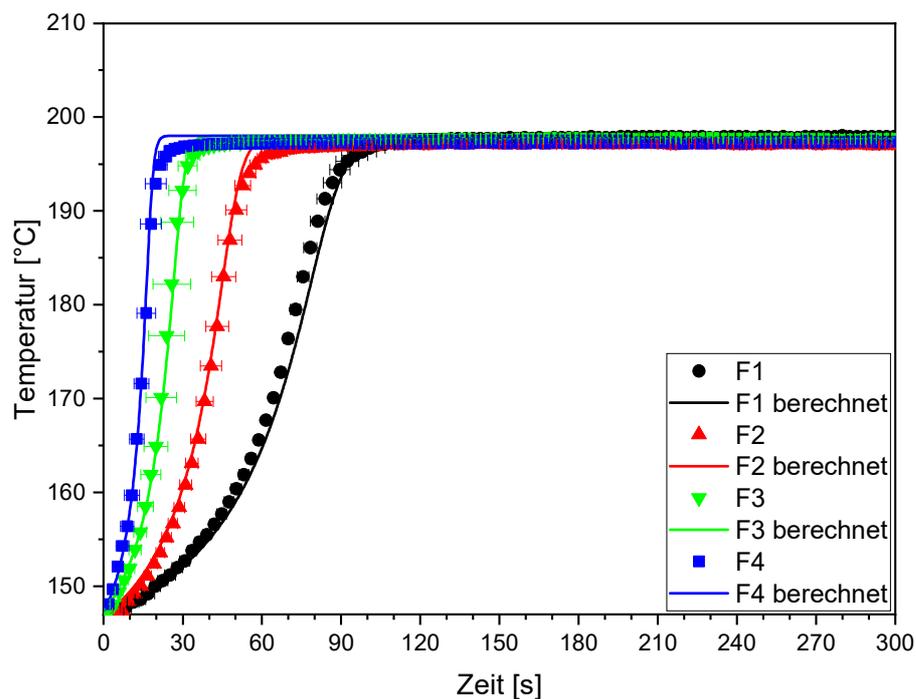


Abbildung 44: Vergleich der gemessenen Temperaturverläufe mit den berechneten Temperaturverläufen der Rezepturen F1-F4 bei  $T_{WZG}=150$  °C [99]

Die Steigung des gemessenen Temperaturverlaufs wird vor dem Erreichen der maximalen Temperatur beim berechneten Temperaturverlauf geringfügig unterschätzt. Dieser Unterschied von berechneten Werten und gemessenen Werten ist auch bei den Ergebnissen von Nagy et al. zu sehen [116]. Bei der Polymerisation wird ein Polymerisationsgrad im Bereich von 95 % - 99 % erreicht, da Restmonomere im hochviskosen Polymer eingeschlossen werden und nicht mehr an freie reaktive Kettenenden wandern können [141,142]. Dieser Effekt macht sich am Ende der Polymerisation (bei den hohen Temperaturen am Ende des Temperaturanstiegs) bemerkbar. Daher ist der gemessene Temperaturverlauf zeitlich verzögert zum berechneten Temperaturverlauf.

### 4.3.2 Modellbildung des Viskositätsverlaufs

Das Zeitfenster der Injektion für die Füllung der Kavität und die Infiltration von Faserhalbzeugen ist limitiert durch eine sogenannte Grenzviskosität. Mairtin et al. [21] und Luisier et al. [143] nehmen für die Infiltration von Faserhalbzeugen im T-RTM-Prozess eine Grenzviskosität

von 1000 mPa\*s an. Im Folgenden wird diese Grenzviskosität mit 1000 mPa\*s aus dem Stand der Technik als Kriterium für das Ende der Injektion verwendet. Das bedeutet für die Verarbeitung, dass die Injektion der Matrix beendet sein muss, bevor die Viskosität der Monomerschmelze diese Grenzviskosität überschreitet.

Die Kenntnis des Viskositätsverlaufs ermöglicht die Definition des Zeitfensters für die Injektion der Schmelze im T-RTM-Prozess. Die Berechnung des Viskositätsverlaufs erfolgt mit dem Modell nach Dusi aus dem Stand der Forschung (Formel 11). Jedoch kann in diesem Modell die Anzahl der für die Polymerisation zur Verfügung stehenden Aktivator- und Katalysatormoleküle bei der Berechnung des Viskositätsverlaufs nicht berücksichtigt werden.

Zur Berechnung der Verläufe in Abhängigkeit der Anzahl der Aktivator- und Katalysatormoleküle wird daher in diesem Kapitel das Modell nach Dusi erweitert. Dafür werden zunächst die Viskositätsverläufe der Rezepturen F1-F4 mit einem Viskosimeter (Kap. 3.4.2) experimentell bestimmt. Anhand von Formel 11 kann der Viskositätsverlauf mathematisch in Abhängigkeit der absoluten Temperatur beschrieben werden (Kap. 2.7). Zur Modellierung des Viskositätsverlaufs werden die Messwerte der Viskosität über die absolute Temperatur der Schmelze aufgetragen (Abbildung 45). Die Koeffizienten  $\eta_0$ ,  $E_\eta$  sowie  $k_\eta$  des Modells werden für die Rezepturen F1-F4 durch einen Modellfit (Linien) an die Messwerte ermittelt.

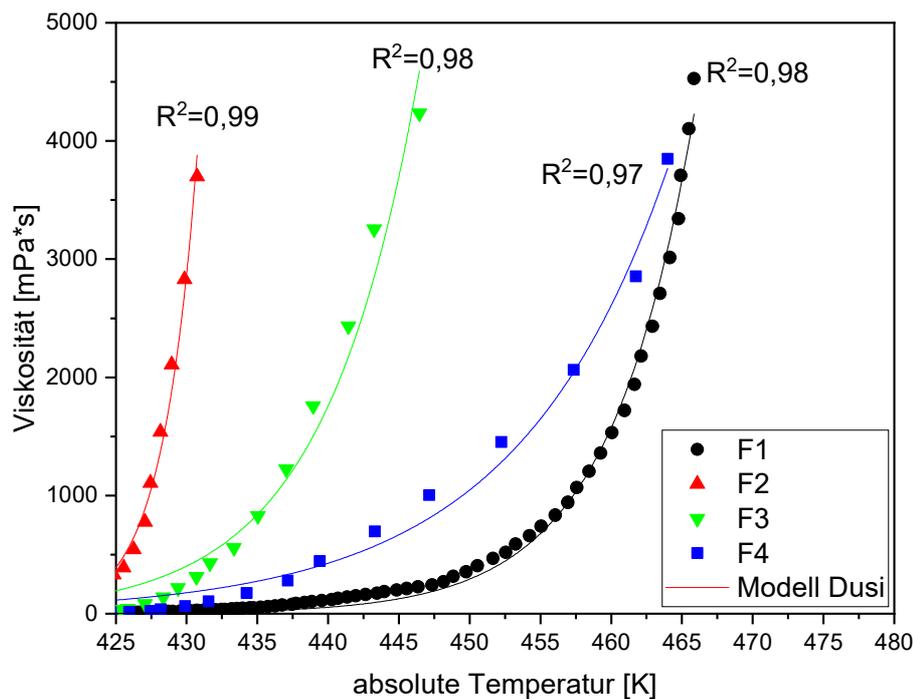


Abbildung 45: Modellfitting zur Bestimmung der Koeffizienten  $\mu_0$ ,  $E_\eta$  sowie  $k_\eta$  von F1-F4

Die Messwerte können mit Hilfe des Modells nach Dusi mit einer Übereinstimmung von  $R^2 = 0,97-0,99$  gefittet werden. Bisher gibt es keine Ergebnisse im Stand der Forschung zur Übereinstimmung des Modells mit experimentell gemessenen Viskositätsverläufen von aPA 6, da Dusi et al. das Modell an einem duromeren Harzsystem validiert haben.

Zur Berechnung der Viskosität in Abhängigkeit der für die Polymerisation zur Verfügung stehenden Aktivator- und Katalysatormoleküle werden die Koeffizienten ermittelt, die von der Molekülanzahl abhängig sind. Dafür werden die Koeffizienten  $\eta_0$ ,  $E_\eta$  sowie  $k_\eta$  für jede Rezeptur F1-F4 anhand dreier Fits unterschiedlicher Messungen bestimmt.

In Tabelle 11 sind die Koeffizienten  $\eta_0$ ,  $E_\eta$  sowie  $k_\eta$  von jeweils drei Messungen der Rezepturen F1-F4 dargestellt.

Tabelle 11: Ermittelte Koeffizienten  $\eta_0$ ,  $E_\eta$  sowie  $k_\eta$  der Fits des Viskositätsmodells für die Rezepturen F1-F4 ohne Wasser

Rezeptur	Nr	Koeffizienten		
		$\eta_0$ [m <sup>2</sup> /s]	$E_\eta$ [J/mol]	$k_\eta$ [-]
F1 1,0 % Akt. 2,0 % Kat.	1	$2,7 \cdot 10^{-7}$	54685,67	37,724
F1 1,0 % Akt. 2,0 % Kat.	2	$2,7 \cdot 10^{-7}$	57691,62	40,525
F1 1,0 % Akt. 2,0 % Kat.	3	$2,7 \cdot 10^{-7}$	55676,41	42,482
F2 1,5 % Akt. 3,0 % Kat.	1	$2,7 \cdot 10^{-7}$	64148,91	42,740
F2 1,5 % Akt. 3,0 % Kat.	2	$2,7 \cdot 10^{-7}$	64481,55	43,340
F2 1,5 % Akt. 3,0 % Kat.	3	$2,7 \cdot 10^{-7}$	64843,95	39,963
F3 2,0 % Akt. 4,0 % Kat.	1	$2,7 \cdot 10^{-7}$	69826,07	44,818
F3 2,0 % Akt. 4,0 % Kat.	2	$2,7 \cdot 10^{-7}$	70227,42	42,779
F3 2,0 % Akt. 4,0 % Kat.	3	$2,7 \cdot 10^{-7}$	68032,28	48,319
F4 2,5 % Akt. 5,0 % Kat.	1	$2,7 \cdot 10^{-7}$	70878,43	60,902
F4 2,5 % Akt. 5,0 % Kat.	2	$2,7 \cdot 10^{-7}$	68973,93	55,677
F4 2,5 % Akt. 5,0 % Kat.	3	$2,7 \cdot 10^{-7}$	70412,84	58,670

Die Auswertung der ermittelten Koeffizienten zeigt, dass die Koeffizienten  $E_\eta$  sowie  $k_\eta$  von der Rezeptur und damit auch von der Molekülanzahl an Aktivator und Katalysator abhängig sind. Der Koeffizient  $\eta_0$  ist bei allen Rezepturen gleich und damit unabhängig von der Molekülanzahl.

Die ermittelten Koeffizienten  $\eta_0$  und  $E_\eta$  entsprechen dem Stand der Forschung. Die Studie von Dave et al. [50] bestätigt die Materialkonstante  $\eta_0$  von  $2,7 \cdot 10^{-7}$ . Thomassey et al. [144] gibt für  $E_\eta$  Werte zwischen 63-68 kJ/mol an. Jedoch sind die in dieser Arbeit ermittelten Werte von  $k_\eta$  wesentlich größer als im Stand der Forschung [145]. Dies liegt an der im Vergleich zum Stand der Forschung höheren Schmelztemperatur. In der Studie von Teuwen wurden geringere Schmelztemperaturen von 85 °C – 115 °C für die Bestimmung von  $k_\eta$  verwendet. Aufgrund der schnellen Erwärmung der Schmelze auf die Werkzeugtemperatur von 150 °C während der Injektion ermöglicht die in dieser Arbeit verwendete Schmelztemperatur von 150 °C die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den T-RTM-Prozess.

Aufgrund der Messwerte von  $E_\eta$  wird die allgemeine Formel für die Berechnung eines asymptotischen Verlaufs gewählt (Formel 25). Der Koeffizient  $k_\eta$  wird mit einer allgemeinen Exponentialfunktion (Formel 26) beschrieben.

$$E_\eta(x) = a - b \cdot c^x$$

Formel 25

$$k_{\eta}(x) = A_3 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t_2}\right) + y_3$$

Formel 26

Der Koeffizient  $E_{\eta}$  ist in Abhängigkeit der Molekülanzahl des Aktivators, des Katalysators und der Monomerschmelze (Akt. & Kat.) aufgetragen (Abbildung 46). In Abbildung 47 sind die Werte von  $k_{\eta}$  über der Molekülanzahl dargestellt. Die Vorgehensweise zur Ermittlung der Koeffizienten der Exponentialfunktionen entspricht der in diesem Kapitel beschriebenen Vorgehensweise für die Kinetik. Für die Bestimmung der Koeffizienten von Formel 25 und Formel 26 werden die beiden Funktionen an die experimentell ermittelten Messwerte gefittet.

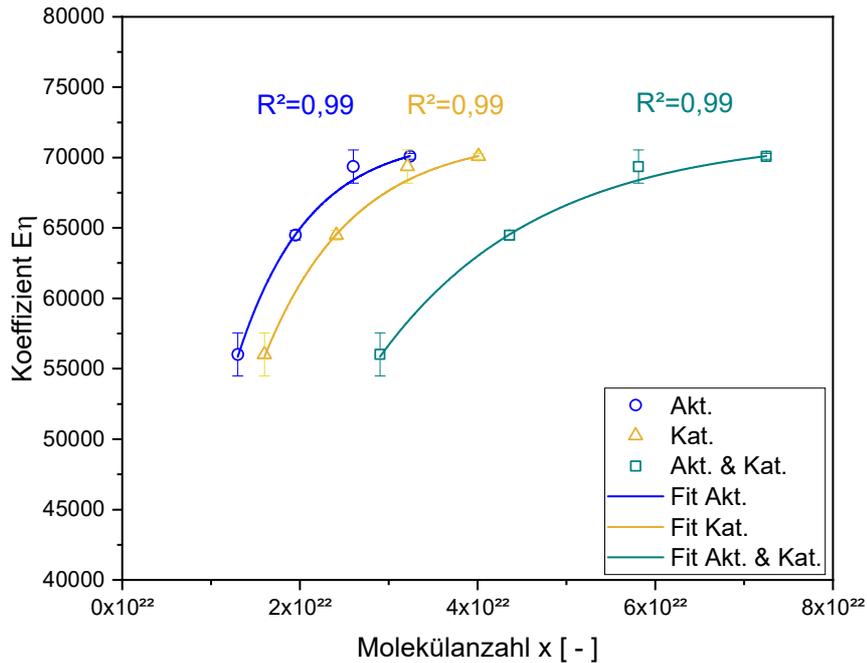


Abbildung 46: Modellfit  $E_{\eta}(x)$  von  $E_{\eta}$  in Abhängigkeit der Molekülanzahl  $x$

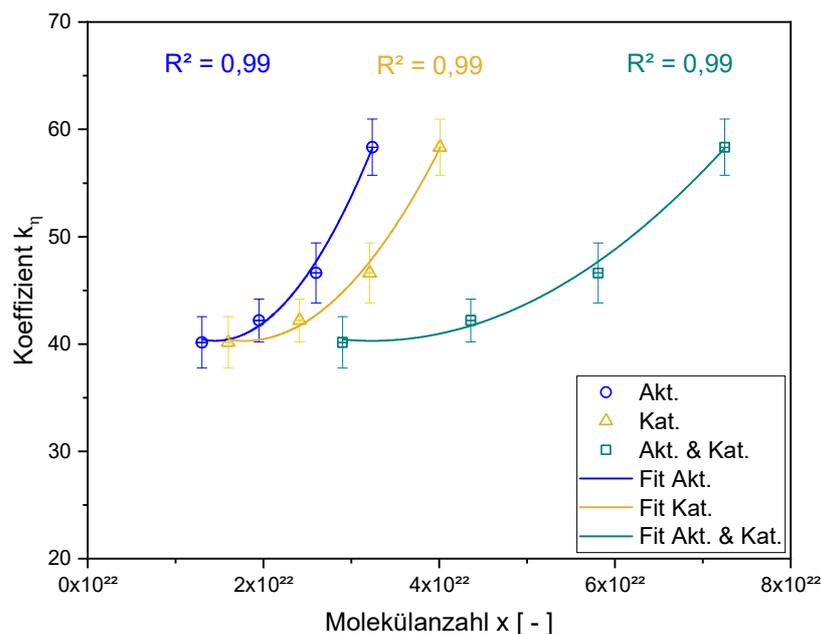


Abbildung 47: Modellfit  $k_{\eta}(x)$  von  $k_{\eta}$  in Abhängigkeit der Molekülanzahl  $x$

Die gefitteten Kurven von  $E_{\eta}(x)$  und  $k_{\eta}(x)$  zeigen eine Übereinstimmung von  $R^2 = 0,99$  mit den Messwerten. Die ermittelten Koeffizienten der Exponentialfunktionen für  $E_{\eta}(x)$  und  $k_{\eta}(x)$  sind Anhang 15 zu entnehmen.

In dieser Arbeit wird der Fokus auf die anionische Polymerisation der vermischten Komponenten gelegt. Daher wird die Gesamtanzahl der für die Reaktion zur Verfügung stehenden Moleküle an Aktivator und Katalysator der vermischten Schmelze im Folgenden ausgewertet. Anhand der ermittelten Funktionen  $E_{\eta}(x)$  (Formel 25) und  $k_{\eta}(x)$  (Formel 26) kann das Viskositätsmodell (Formel 11) für die Berechnung des Viskositätsverlaufs in Abhängigkeit der Molekülanzahl  $x$  der Monomerschmelze (Aktivator & Katalysator) aufgestellt werden (Formel 27):

$$\eta(T, \beta, x) = \eta_0 \exp\left(\frac{(71504 - 78316 \cdot 0,946^x)}{RT} + (-3,561E - 4 \cdot \exp\left(\frac{-x}{-22,402}\right) + 0,02) \cdot \beta\right) \text{ Formel 27}$$

Zur Berechnung der Viskosität werden die Materialkonstante  $\eta_0$ , die absolute Temperatur  $T$ , die ideale Gaskonstante  $R$ , die für die Polymerisation zur Verfügung stehende Molekülanzahl  $x$  und der Polymerisationsgrad  $\beta$  benötigt.

Die Viskositätsverläufe der Rezepturen F1-F4 werden mit Hilfe der ermittelten Koeffizienten berechnet. Die gemessenen und berechneten Viskositätsverläufe der Rezepturen F1-F4 sind in Abbildung 48 dargestellt.

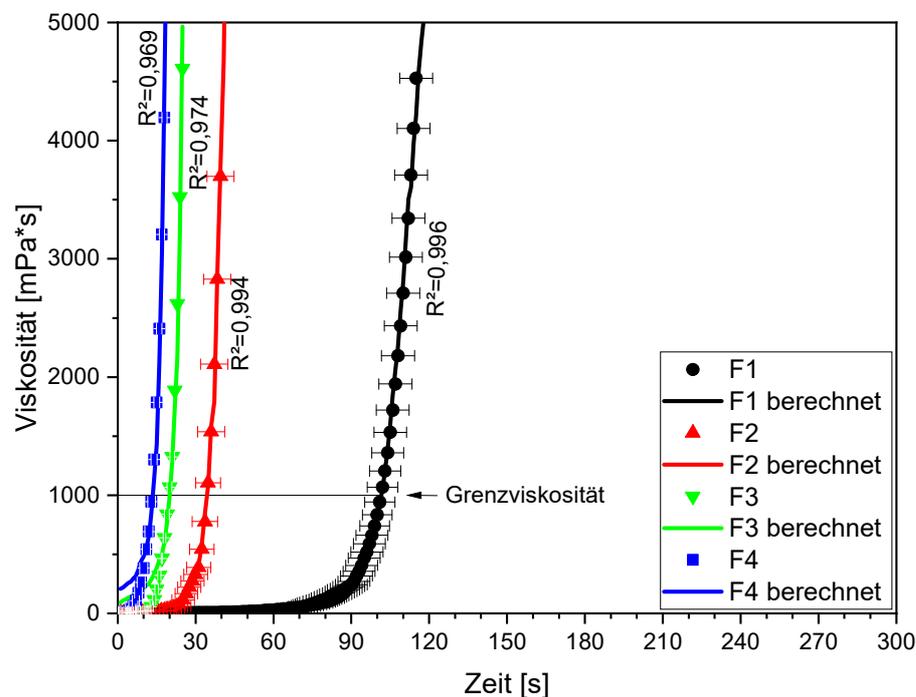


Abbildung 48: Gemessene und gefittete Viskositätsverläufe der Referenzrezepturen F1-F4 bei einer Schmelzetemperatur von 150 °C

Die Grenzviskosität von F4-F1 wird innerhalb von 13-101 Sekunden erreicht. Die ermittelten Zeiten sind wesentlich kürzer, als die in der Studie von Thomassey et al. [144] ermittelten Zeiten von 100-200 Sekunden bis zum Erreichen der Grenzviskosität. Grund dafür ist die wesentlich höher gewählte Schmelzetemperatur von 150 °C im Vergleich zu 110 °C.

Bei den Rezepturen F3 und F4 mit hohem Aktivator- und Katalysatorgehalt kann die geringe Anfangsviskosität der Schmelze nicht exakt abgebildet werden. Daher ist das  $R^2$  von F3 und F4 geringer als bei Rezeptur F1 und F2. Diese Diskrepanz zwischen Messwert und Modell ist nur bis zu einer Viskosität von 500 mPa·s erkennbar. Entscheidend für die Auswertung der Messergebnisse und die Ableitung der maximalen Injektionszeit ist die Grenzviskosität von 1000 mPa·s. Oberhalb von 500 mPa·s zeigen alle Rezepturen eine hohe Übereinstimmung der Modelle mit den Messwerten.

## 4.4 Validierung der erweiterten Modelle

Zu Beginn dieses Kapitels wird die thermische Alterung der Schmelze im Versuchszeitraum ermittelt, um diesen Einfluss gegebenenfalls bei der Validierung der Modelle berücksichtigen zu können. Anschließend werden die Verhältnisse von Wasser zu deaktivierten Aktivator- und Katalysatormolekülen ermittelt. Danach wird der Wassereinfluss mit semi-adiabatischen Temperaturversuchen charakterisiert. Abschließend wird anhand der Temperaturversuche untersucht, ob das zugegebene Wasser durch Zugabe von Aktivator und Katalysator kompensiert werden kann.

### 4.4.1 Thermische Alterung der Schmelze im Versuchszeitraum

Wilhelm et al [67] bestimmt die thermische Alterung der Monomerschmelze anhand semi-adiabatischer Temperaturmessungen. Die Versuchsdurchführung der einzelnen Messungen verschiedener Wassergehalte im T-RTM-Prozess nimmt meist zwischen drei bis vier Stunden in Anspruch. Durch Alterungseffekte im Monomer, Aktivator und Katalysator können daher die Messergebnisse beeinflusst werden. Zur Bestimmung möglicher Einflüsse durch thermische Alterung werden daher zuerst semi-adiabatische Versuche durchgeführt. Bei diesen semi-adiabatischen Versuchen wird der Temperaturverlauf ausgewertet, der mit dem Polymerisationsverlauf der Schmelze korreliert. Im Abstand von einer Stunde werden dafür jeweils drei Messungen der Temperaturverläufe durchgeführt. Die Vorgehensweise für die Versuche zur Ermittlung der Alterung der Monomerschmelze zeigt Abbildung 49 [66].

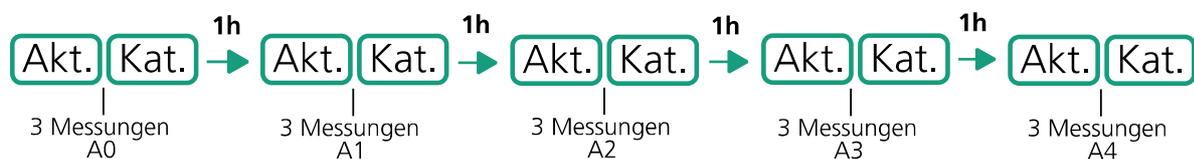


Abbildung 49: Vorgehensweise für die Ermittlung der Alterung der reaktiven Schmelze [66]

Abbildung 50 zeigt die Temperaturverläufe der semi-adiabatischen Becherversuche zur Bestimmung des thermischen Einflusses der Rezeptur F4 in Abhängigkeit der Zeit. Der Temperaturanstieg der fünf Temperaturverläufe von je drei Proben findet innerhalb von 0–35 Sekunden statt. Der Vergleich der Temperaturverläufe zeigt, dass nur zwischen der Messung A0 und der Messung A1 ein Unterschied im Temperaturanstieg messbar ist. Der Temperaturanstieg der Messung A1 ist ca. 2,9 Sekunden später. Die weiteren Messungen A2, A3 und A4 zeigen im Vergleich zu Messung A1 keine Verzögerung des Temperaturanstiegs [66].

Für die Durchführung von experimentellen Versuchen ist daher kein erheblicher Alterungseinfluss auf die einzelnen Messergebnisse zu erwarten. Die Abweichung der ersten Messung zu den späteren Messungen ist mit maximal 2,9 Sekunden etwas größer als die Standardabweichungen. Es ist zu vermuten, dass beim Einfüllen eingebrachte Luftfeuchtigkeit die Reaktivität der Schmelze nur langsam reduziert, sodass nach der Wartezeit von 15 Minuten nach dem Einfüllen von Aktivator und Katalysator nicht alles Wasser mit Aktivator und Katalysator reagiert hat. Durch die anschließende Reaktion des restlichen Wassers mit Aktivator und Katalysator könnte sich die Menge an Aktivator- und Katalysatormolekülen weiter reduzieren.

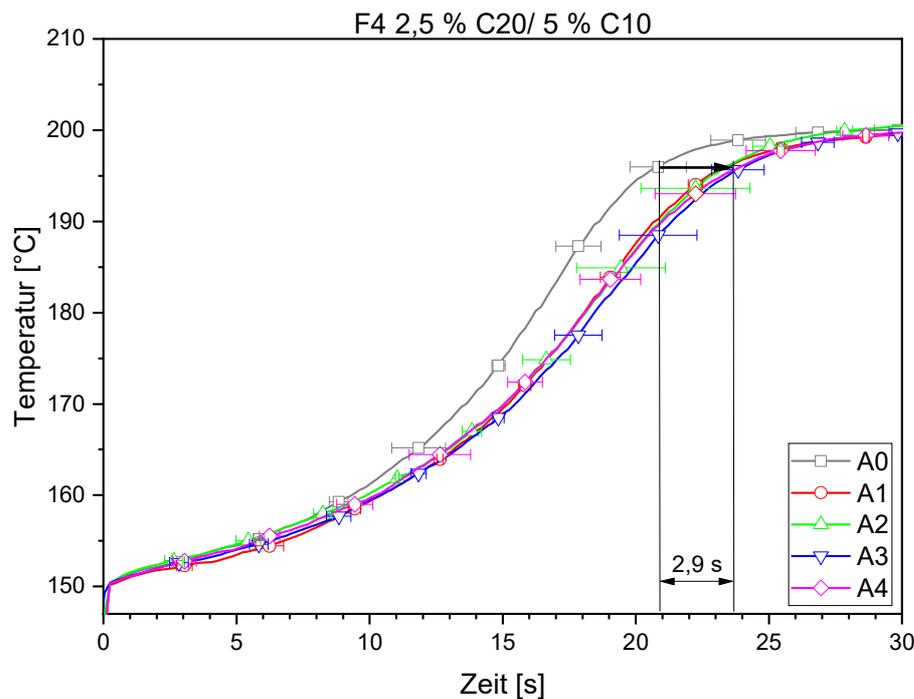


Abbildung 50: Thermischer Einfluss auf die Schmelze der Rezeptur F4 bei  $T_{WZG}=150\text{ °C}$  [66]

#### 4.4.2 Ermittlung des Verhältnisses von Wasser zu deaktivierten Molekülen

Es gibt mehrere Reaktionsschritte, die bei der Nebenreaktion der Aktivator- bzw. Katalysatormoleküle mit Wasser stattfinden können (Kap. 2.2). Je nachdem, wie viele dieser Reaktionsschritte stattfinden, resultiert daraus ein Verhältnis von 1:1 oder von 2:1 von Aktivator- bzw. Katalysatormolekül zu Wassermolekül. In diesem Kapitel werden die Reaktionsverhältnisse mittels Temperaturversuchen untersucht. Die experimentelle Bestimmung des Verhältnisses ist für eine spätere Berechnung des Wassereinflusses essenziell. Anhand dieses Verhältnisses kann die Anzahl von Aktivator- und Katalysatormolekülen berechnet werden, die durch Nebenreaktionen mit Wasser nicht mehr für die anionische Polymerisation zur Verfügung stehen. Ebenso wird dieses Verhältnis für die Berechnung der Mengen an Aktivator und Katalysator für die Kompensation von Wasser benötigt. Somit ist es möglich den Aktivatorgehalt und Katalysatorgehalt entsprechend der sich im Material befindlichen Wassermenge anzupassen, um eine gleichbleibende Reaktionsgeschwindigkeit aufrecht zu erhalten. Anschließend gilt es, den Einfluss von Wasser auf die Reaktionskinetik der aktivierten anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam anhand des theoretischen Verhältnisses zu validieren. Nach den chemischen Gleichungen ist ein Verhältnis von 1:1 (Wasser:Additiv) oder ein Verhältnis von 2:1 (Additiv:Wasser) für die Reaktionen mit Wasser zu erwarten (Kap. 2.2). Anhand von semi-

adiabatischen Versuchen werden diese beiden Verhältnisse von 1:1 und 2:1 untersucht (Kap. 3.2.4).

Zuerst wird das Reaktionsverhältnis von Aktivator bzw. Katalysator mit Wasser von 1:1 in einer Messreihe experimentell überprüft. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 51 dargestellt. Zunächst werden drei Referenzmessungen (Ref) der Temperaturverläufe bei der Polymerisation durchgeführt. Danach werden den beiden geschmolzenen Komponenten 0,04 % Wasser zugegeben. Nach einer Mischzeit von 15 Minuten werden erneut Messungen durchgeführt (erste Wasserzugabe = W1). Ausgehend vom Verhältnis 1:1 wird den Schmelzen die entsprechende Menge an Katalysator C10 und Aktivator C20 für die Kompensation des Wassers zugegeben (erste Kompensation = K1). Dieser Vorgang der Wasserzugabe und der anschließenden Kompensation im Verhältnis 1:1 wird für W2, K2, W3 und K3 wiederholt [63].

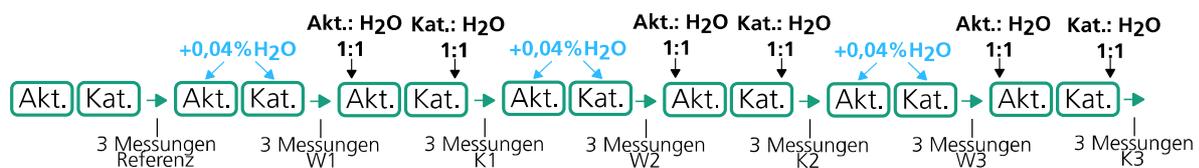


Abbildung 51: Vorgehensweise zur Validierung des theoretischen Kompensationsverhältnisses von 1:1 [63]

In Abbildung 52 sind die Temperaturverläufe der Rezeptur F3 während der Kompensationsreihe im Verhältnis 1:1 dargestellt. Die Temperatur der Schmelze ohne Wasserzugabe (Ref) benötigt ca. 40 Sekunden bis zum Erreichen von 201 °C. Nach der Zugabe von Wasser (W1) verlängert sich diese Zeit auf ca. 85 Sekunden. Die anschließende Kompensation durch Zugabe von Aktivator und Katalysator im Verhältnis 1:1 zum zugegebenen Wasser verkürzt die Zeit bis zum Erreichen von 201 °C auf ca. 50 Sekunden (K1). Die Kurve der kompensierten Rezeptur (K1) liegt nahe an der Referenz, jedoch wird das Maximum der Temperatur um etwa 10 Sekunden später erreicht.

Die Verzögerung des Temperaturanstiegs durch die Zugabe von Wasser (W1, W2, W3) kann durch die Zugabe von Aktivator und Katalysator (K1, K2, K3) in allen Schritten nicht kompensiert werden. Es ist erkennbar, dass die Temperatur nach jeder Kompensation mit dem Verhältnis 1:1 an Aktivator und Katalysator zum zugegebenen Wasser langsamer ansteigt. Daraus lässt sich schließen, dass die chemischen Reaktionen von Aktivator (Abbildung 8) und Katalysator (Abbildung 9) mit Wasser nach dem ersten Reaktionsschritt nicht enden. Das bedeutet, dass die eingebrachten Wassermoleküle nicht vollständig von der zudosierten Menge an Aktivator und Katalysator kompensiert werden können [63,66]. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine vollständige Wasserkompensation im Verhältnis von 1:1 nicht möglich ist.

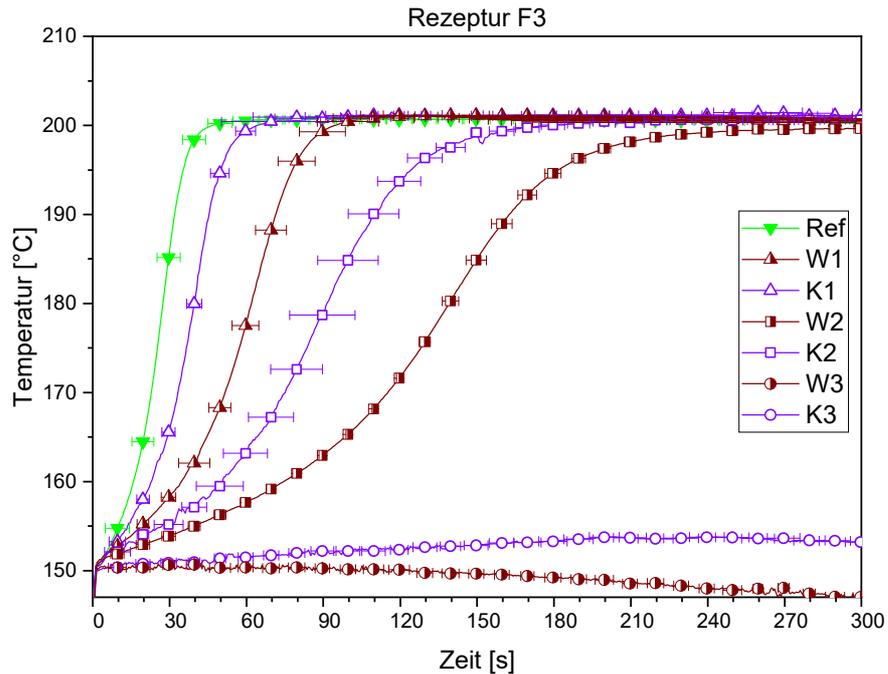


Abbildung 52: Kompensation des Wassers im Verhältnis 1:1 von Rezeptur F3 bei  $T_{WZG}=150\text{ °C}$  [66,63]

In einer zweiten Versuchsreihe wird der Rezeptur F3 (2 % C20/ 4 % C10) die Menge an Aktivator und Katalysator zur Kompensation des Wassers in definierten Schritten, ausgehend vom Verhältnis 1:1, schrittweise erhöht (Abbildung 53). Zu Beginn der Versuchsreihe werden drei Referenzmessungen des Temperaturverlaufs während der Polymerisation durchgeführt. Anschließend werden drei Temperaturmessungen nach der Zugabe von 0,04 Gew.-% Wasser (W1) durchgeführt. Die Kompensation (K1) im Verhältnis 1:1 wird analog zur Vorgehensweise in Abbildung 51 durchgeführt. Anschließend wird die Menge an Aktivator und Katalysator zur Kompensation des Wassers in drei Schritten um jeweils 1/3 erhöht, um das Verhältnis (Wasserzugabe:Aktivator / Katalysatorzugabe) der vollständigen Kompensation des Wassers zu ermitteln. Die Verhältnisse dieser drei Schritte von Aktivator und Katalysator zu Wasser sind 1:1 (K1), 1,33:1 (K2), 1,67:1 (K3) und 2:1 (K4) [66,63]. Jede Messung wird dreimal wiederholt.

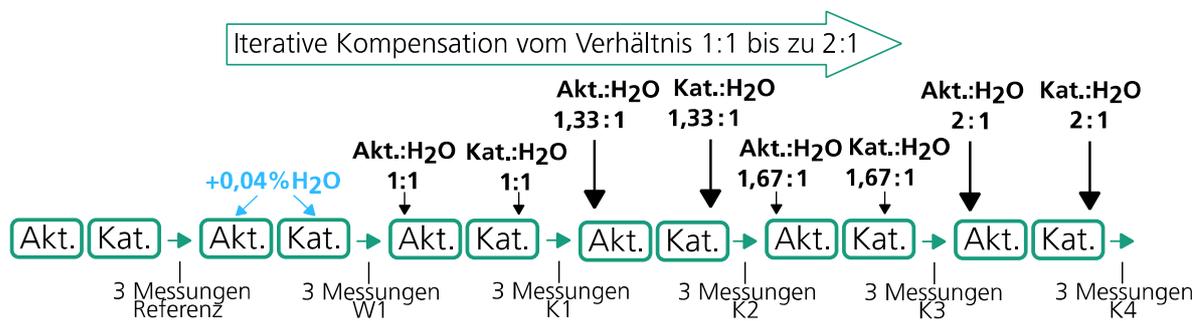


Abbildung 53: Iterative Vorgehensweise zur Ermittlung des theoretischen Kompensationsverhältnisses von 2:1 [63]

Abbildung 54 zeigt den Temperaturverlauf der Polymerisation der Kompensationsreihen von Rezeptur F3. Der Temperaturverlauf W1 nach der Zugabe von Wasser zeigt einen langsameren Anstieg. Die Temperaturverläufe nach der Kompensation des Wassers durch Zugabe von Aktivator und Katalysator (K1-K4) zeigen einen schnelleren Temperaturanstieg im Vergleich zu Messung W1. Mit K4 wird der Temperaturverlauf der Referenz wieder erreicht. Es ist davon

auszugehen, dass mit dem Verhältnis von 2:1 (Additiv : Wasser) bei K4 das zugegebene Wasser vollständig kompensiert wird und so die anfängliche Polymerisationsrate der Referenzrezeptur ohne Wasser wieder erreicht wird. Ein eindeutiger chemischer Nachweis der Kompensation war, aufgrund der fehlenden Möglichkeiten zur Quantifizierung der Ionen- bzw. Molekülanzahl, im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich [66,63].

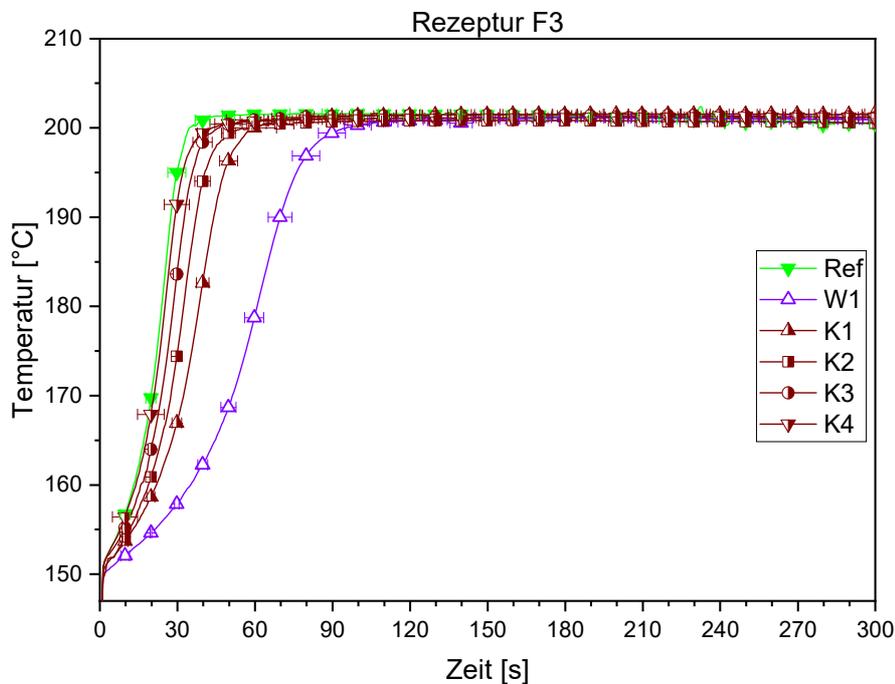


Abbildung 54: Iterative Kompensation des Wassers von Rezeptur F3 bei  $T_{WZG} = 150 \text{ °C}$  [66,63]

Das ermittelte Verhältnis von 2:1 zur Kompensation von 0,04 Gew.-% Wasser wird mit der Rezeptur F4 (2,5 % C20/5 % C10) überprüft. Der Messaufwand kann für diese Überprüfung von vier auf drei Schritte reduziert werden. Die Menge an Aktivator- und Katalysator wird ausgehend vom Verhältnis 1:1 (K1), in zwei Schritten auf 1,5:1 (K2) und dann auf 2:1 (K3) erhöht (Abbildung 55) [63].

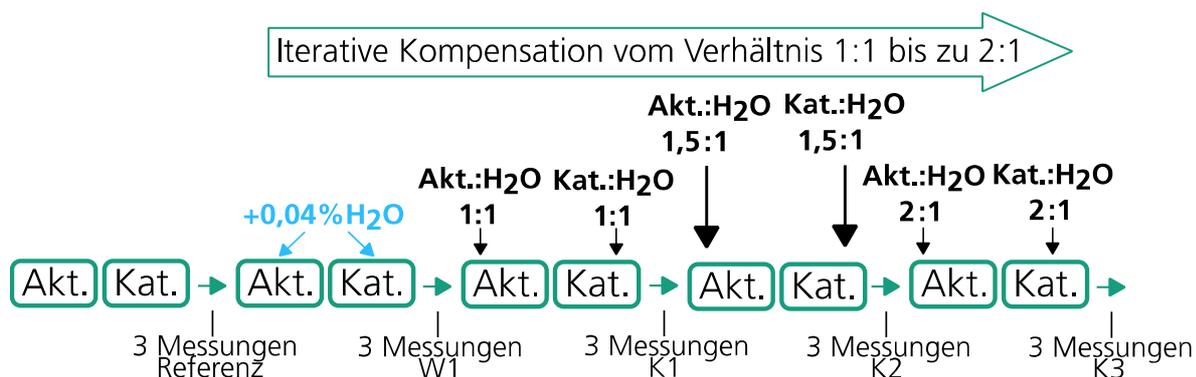


Abbildung 55: Iterative Vorgehensweise zur Validierung des theoretischen Kompensationsverhältnisses von 2:1 [63]

Abbildung 56 zeigt die Temperaturverläufe der Kompensationsversuche von Rezeptur F4. Der durch die Zugabe von Wasser verzögerte Temperaturanstieg kann durch die Kompensationen (K1-K3) schrittweise an den Anstieg der Referenz angenähert werden. Der Verlauf von Rezep-

tur K3 mit einem Verhältnis von 2:1 ist identisch zum Verlauf der Referenzmessung. Diese Ergebnisse bestätigen das mit Rezeptur F3 ermittelte Verhältnis von 2:1.

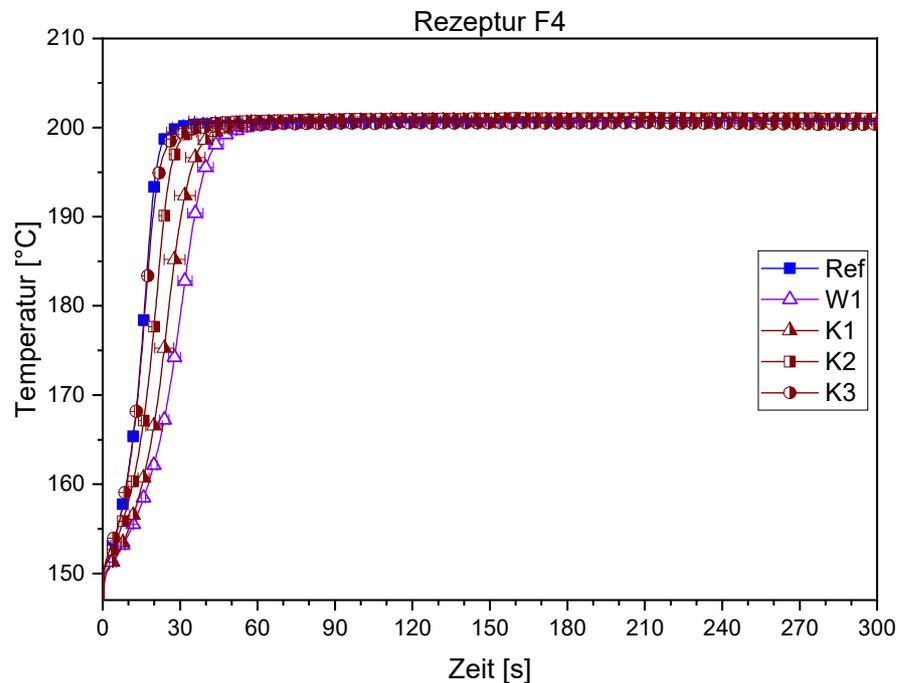


Abbildung 56: Iterative Kompensation des Wassers von Rezeptur F4 bei  $T_{WZG} = 150 \text{ °C}$  [66,63]

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Wiederherstellung des ursprünglichen Temperaturverlaufs bzw. der Reaktionsgeschwindigkeit der Referenz durch Kompensation des Wassers mit der jeweils doppelten Anzahl an Aktivator- und Katalysatormolekülen (Verhältnis 2:1) möglich ist [66,63]. Im Folgenden wird der Wassereinfluss bei der Berechnung der Reaktionskinetik und der Viskositätsverläufe mit dem Verhältnis von 2:1 zur Berechnung der für die Polymerisation zur Verfügung stehenden Aktivator- und Katalysatormoleküle berücksichtigt.

#### 4.4.3 Charakterisierung des Wassereinflusses anhand semi-adiabatischer Temperaturversuche

Die erweiterten Modelle zur Berechnung der Reaktionskinetik und des Viskositätsverlaufs aus Kap. 4.3 werden im Folgenden anhand der Rezepturen F1-F4 mit unterschiedlichem Wasseranteil validiert.

In Abbildung 57 sind die Temperaturverläufe der Rezeptur F1 ohne und unter Zugabe von 0,02 Gew.-% Wasser dargestellt. Bei F1 zeigt sich bei der ersten Dosierung von 0,02 Gew.-% eine starke Verlangsamung des Temperaturanstiegs. Bei einer Dosierung von weiteren 0,02 Gew.-% findet kein Temperaturanstieg statt. Die Schmelze reagiert nicht aus. Die berechneten Temperaturverläufe von Rezeptur F1 zeigen, sowohl ohne als auch mit 0,02 Gew.-% Wasser, eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Ein Temperaturanstieg bei Rezeptur F1 ist im Zeitraum von 300 Sekunden nur bis zu einem Wassergehalt von 0,02 Gew.-% messbar.

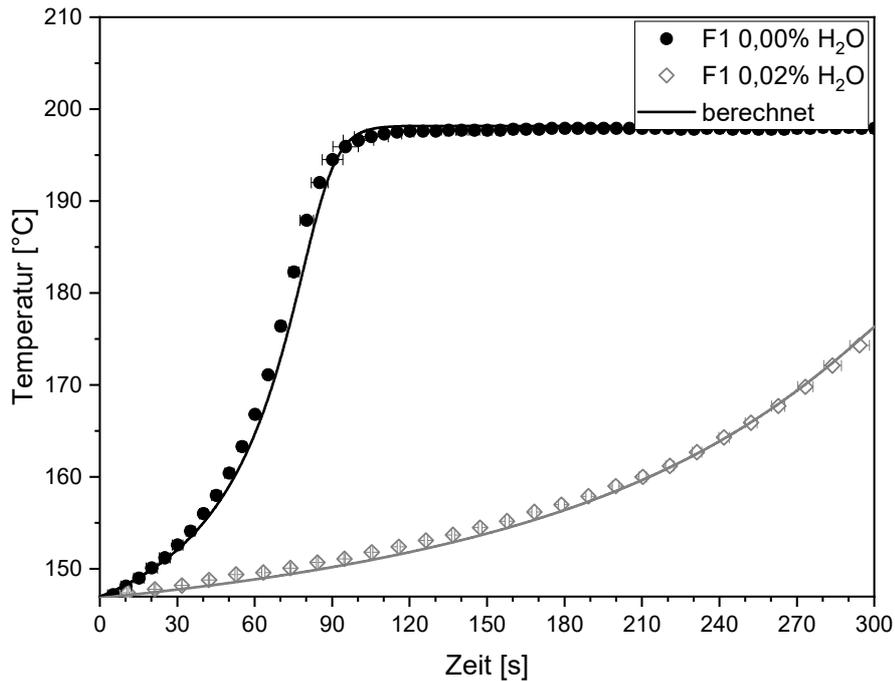


Abbildung 57: Einfluss von Wasser auf den Temperaturverlauf der Rezeptur F1 (1,0 % C20 / 2,0 % C10) bei  $T_{WZG}=150$  °C [99]

Abbildung 58 zeigt den Einfluss von Wasser auf den Temperaturverlauf der Rezeptur F2. Die Zeit bis zum Erreichen der Maximaltemperatur liegt bei der Referenz ohne Wasser bei 65 Sekunden. Durch die Wasserzugabe verlängert sich diese Zeit aufgrund der langsameren Polymerisation. Die berechneten Temperaturverläufe zeigen bei der Referenzrezeptur und nach der Zugabe von Wasser eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Temperaturverläufen.

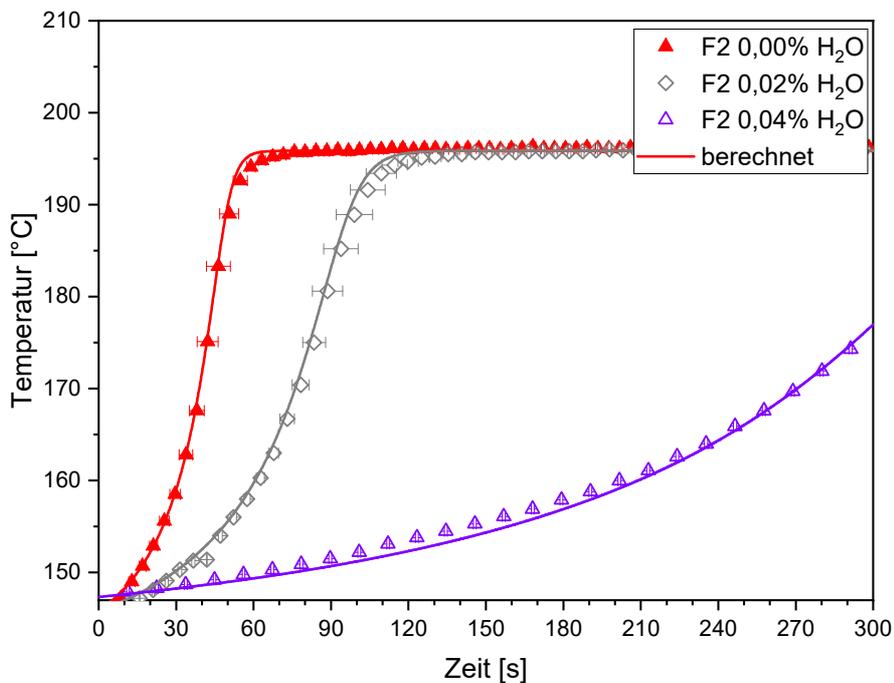


Abbildung 58: Einfluss von Wasser auf den Temperaturverlauf der Rezeptur F2 (1,5 % C20 / 3,0 % C10) bei  $T_{WZG}=150$  °C [99]

Im Vergleich zu Rezeptur F1 ist der Einfluss von 0,02 Gew.-% Wasser auf den Temperaturverlauf bei der Rezeptur F2 geringer. Der Kurvenverlauf der Rezeptur F2 mit 0,02 Gew.-% Wasser entspricht dem Verlauf der Referenzmessungen von Rezeptur F1. Grund für die identischen Temperaturverläufe ist die identische Molekülanzahl von Aktivator und Katalysator der für die Polymerisation zur Verfügung stehenden Moleküle der Rezepturen (vgl. Tabelle 9).

In Abbildung 59 ist der Einfluss von Wasser auf den Temperaturverlauf von Rezeptur F3 dargestellt. Ein Temperaturanstieg im Zeitraum von 300 Sekunden ist bei Rezeptur F3 bis zu einem Wassergehalt von 0,06 Gew.-% messbar. Die Referenzrezeptur erreicht die Maximaltemperatur nach einer Zeit von ca. 42 Sekunden. Nach Zugabe von 0,02 Gew.-% Wasser verlängert sich die Zeit auf 62 Sekunden. Die Zeit bis zum Erreichen der Maximaltemperatur von Rezeptur F2 beträgt mit 0,04 Gew.-% Wasser 99 Sekunden, mit 0,06 Gew.-% Wasser 286 Sekunden. Auch bei dieser Rezeptur stimmen die Temperaturverläufe gut mit dem Berechnungsmodell überein.

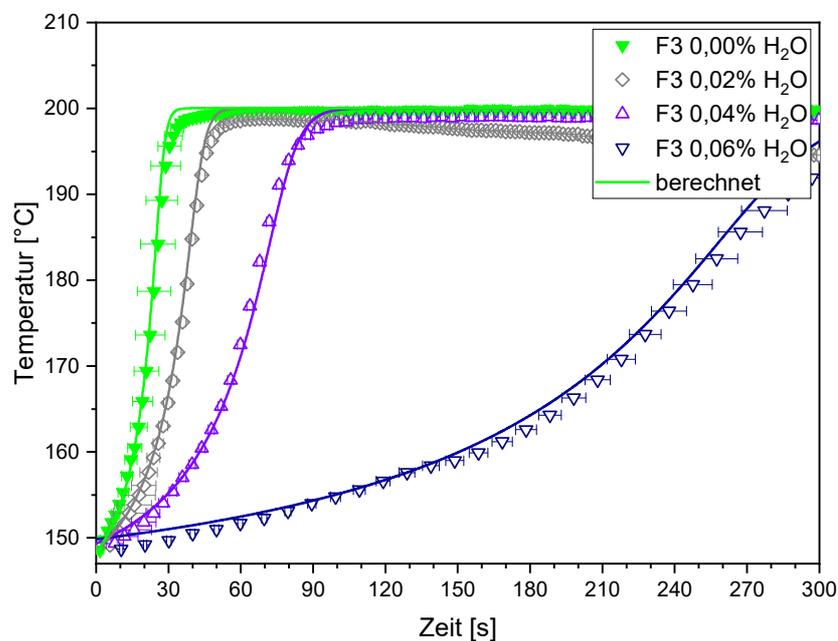


Abbildung 59: Einfluss von Wasser auf den Temperaturverlauf der Rezeptur F3 (2,0 % C20 / 4,0 % C10) bei  $T_{WZG}=150$  °C [99]

Bei Rezeptur F3 nimmt der Wassereinfluss aufgrund des höheren Aktivator- und Katalysatoranteils weiter ab. Der Temperaturverlauf bei 0,02 Gew.-% Wasser entspricht der Referenz von Rezeptur F2 ohne Wasser. Die Rezeptur mit 0,04 Gew.-% Wasser ist vergleichbar mit der Referenz von F1. Auch hier bestätigt sich, dass bei Rezepturen gleicher für die Polymerisation zur Verfügung stehender Molekülanzahl (vgl. Tabelle 9) ein identischer Temperaturverlauf messbar ist.

In Abbildung 60 ist der Wassereinfluss auf die Temperaturverläufe der Rezeptur F4 dargestellt. Temperaturanstiege sind bei der Rezeptur F4 bis 0,08 Gew.-% messbar, d.h. es findet auch bei größerer Wassermenge eine Polymerisation statt. Die Zeiten bis zum Erreichen der Maximaltemperatur beträgt bei der Referenzrezeptur 31 Sekunden, bei Rezeptur F4 mit 0,02 Gew.-% Wasser 44 Sekunden, bei Rezeptur F4 mit 0,04 Gew.-% Wasser 63 Sekunden, bei Rezeptur F4 mit 0,06 Gew.-% Wasser 100 Sekunden und bei Rezeptur F4 mit 0,08 Gew.-% Wasser 255 Sekunden. Die berechneten Temperaturverläufe stimmen, wie auch bei den anderen Rezepturen, mit den Messwerten überein. Lediglich der Anteil von 0,08 Gew.-% Wasser zeigt eine Abweichung des berechneten Temperaturverlaufs im Vergleich zum gemessenen Temperatur-

verlauf. Aufgrund der geringeren Molekülanzahl ist diese Rezeptur sensibler gegenüber Luftfeuchtigkeit, die die Reaktionskinetik verlangsamt.

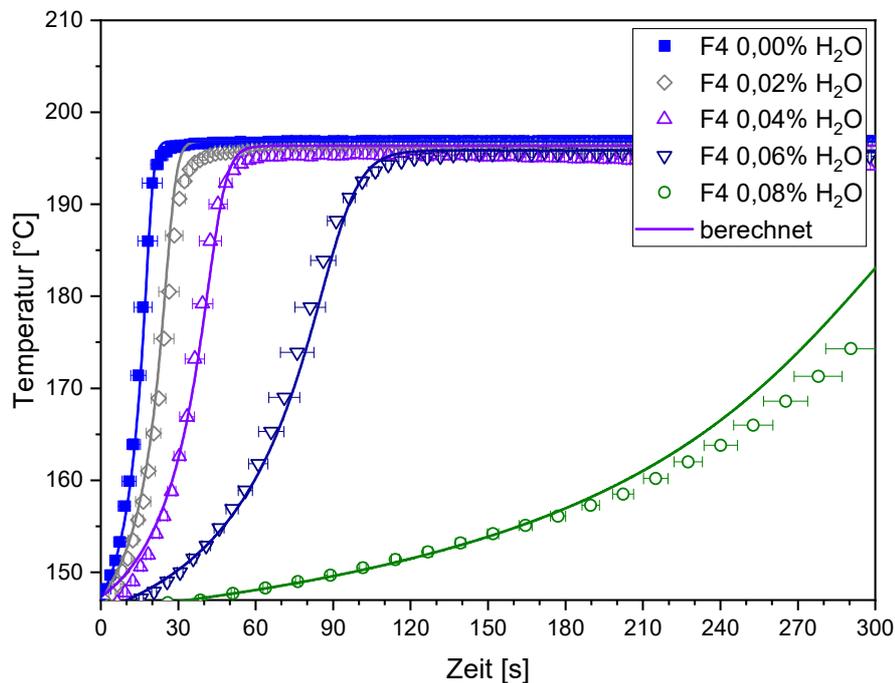


Abbildung 60: Einfluss von Wasser auf den Temperaturverlauf der Rezeptur F4 (2,5 % C20 / 5,0 % C10) bei  $T_{WZG}=150$  °C [99]

Aufgrund des vergleichsweise hohen Aktivator- und Katalysatoranteils ist der Temperaturanstieg früher als bei den Rezepturen F1-F3. Vergleicht man die Rezeptur F4 mit 0,02 Gew.-% Wasser mit dem Temperaturverlauf der Referenz von Rezeptur F3, so sind diese Verläufe nahezu identisch. Die Rezeptur F4 mit 0,04 Gew.-% Wasser entspricht dem Verlauf der Referenzmessung von Rezeptur F2. Desweiteren entspricht der Temperaturverlauf der Rezeptur F4 mit 0,06 Gew.-% Wasser dem Verlauf der Referenz von Rezeptur F1. Die Rezeptur F4 zeigt aufgrund der höchsten Konzentration von Aktivator und Katalysator den schnellsten Temperaturanstieg und den geringsten Einfluss von Wasser.

Die Validierung des Wassereinflusses auf die Polymerisation zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen dem erweiterten Modell und den semi-adiabatischen Versuchen mit den verwendeten Rezepturen F1-F4. Das bedeutet zum einen, dass das zuvor ermittelte Verhältnis von 2:1 zur Deaktivierung von Wasser valide ist. Zum anderen bestätigen die Ergebnisse, dass das Modell für die Berechnung der Reaktionskinetik in Abhängigkeit der Anzahl der für die Polymerisation zur Verfügung stehenden Moleküle an Aktivator und Katalysator verwendet werden kann.

Aus den ermittelten Temperaturkurven von F1-F4 kann der Polymerisationsgrad  $\beta$  (Formel 1) berechnet werden. Ebenso ist es durch die Validierung des erweiterten Modells möglich, den Polymerisationsgrad rechnerisch zu bestimmen. Diese Berechnung wird im Folgenden zur Ermittlung der Polymerisationszeit verwendet. Für die Auswertung der Polymerisationszeit wird die Zeit bestimmt, in der innerhalb von 2 Sekunden keine Änderung des Polymerisationsgrads  $\beta$  ( $\dot{\beta} = 0$ ) stattfindet.

In Tabelle 12 sind die ermittelten Polymerisationszeiten für die Rezepturen F1-F4 mit verschiedenen Wasseranteilen dargestellt. Es wird ein Zeitraum von 300 s betrachtet da dieser für einen wirtschaftlichen T-RTM-Prozess interessant ist. Anhand dieser Ergebnisse kann der maximale

Wassergehalt für eine Polymerisation in diesem definierten Zeitraum für jede vier Rezepturen ermittelt werden. Der maximale Wassergehalt im betrachteten Zeitfenster von 300 s liegt bei Rezeptur F1 bei 0,02 Gew.-%, bei Rezeptur F2 bei 0,04 Gew.-%, bei Rezeptur F3 bei 0,06 Gew.-% und bei Rezeptur F4 bei 0,08 Gew.-%. Rezepturen mit größeren Wasseranteilen (z.B. F1 mit 0,04 Gew.-%) polymerisieren langsamer, sodass sie bei dieser Auswertung für den T-RTM-Prozess keine Berücksichtigung finden. Die ermittelten maximalen Wasseranteile liegen unterhalb der berechneten, maximalen Wasseranteile aus Tabelle 8.

Aus Tabelle 12 geht hervor, dass die Zeiten einer Rezeptur  $F(x)$  vergleichbar mit den Zeiten der höher konzentrierten Rezeptur  $F(x+1)$  nach Zugabe von 0,02 Gew.-% Wasser sind. Die Übereinstimmungen der Temperaturverläufe der Rezepturen mit gleicher Molekülanzahl (Tabelle 9) an Aktivator und Katalysator bestätigen die Berechnungen der Molekülanzahl aus Kap. 4.1.

Tabelle 12: Polymerisationszeiten für die Rezepturen F1-F4 mit verschiedenen Wasseranteilen [99]

Wasseranteil	F1	F2	F3	F4
0,00 Gew.-% H <sub>2</sub> O	103s	65s	42s	31s
0,02 Gew.-% H <sub>2</sub> O	291s	97s	62s	44s
0,04 Gew.-% H <sub>2</sub> O	---	304s	99s	63s
0,06 Gew.-% H <sub>2</sub> O	---	---	286s	100s
0,08 Gew.-% H <sub>2</sub> O	---	---	---	255s

Die Studie von Wittmer et al. [32] bestätigt die ermittelte Polymerisationszeit von Rezeptur F2. Wittmer et al. erreichten eine Polymerisationszeit von ca. 70 Sekunden. Die Rezeptur F2 aus den obigen Versuchen liefert eine Polymerisationszeit von durchschnittlich 65 Sekunden. Die ermittelte Polymerisationszeit von Rezeptur F3 beträgt ca. 42 Sekunden. Dagegen unterscheidet sich die Polymerisationszeit der Studie von Kim et al. [43] mit der von Rezeptur F3. Sie erreichten damit eine Polymerisationszeit von ca. 70 Sekunden. Die von Kim et al. ermittelte Polymerisationszeit ist mit ca. 70 Sekunden deutlich länger und vergleichbar mit der Polymerisationszeit von F3 mit 0,02 Gew.-% Wasser (70,6 s)[66].

Messungen von Rezepturen bei denen ein großer Anteil an Aktivator- und Katalysatormolekülen durch Wasser deaktiviert wurde (rot markiert), zeigen keine eindeutige Übereinstimmung der Polymerisationszeiten. Grund für den größeren Einfluss von Prozessschwankungen, wie z.B. Messungenauigkeiten beim Zudosieren von Wasser, Temperaturschwankungen oder Luftfeuchtigkeit auf die Polymerisationszeit sind die geringen Anteile an Aktivator- und Katalysatormolekülen dieser Rezepturen. Dieser Konzentrationseinfluss wird durch die Kombination der errechneten Molekülanzahl mit den Polymerisationszeiten deutlich. Die Molekülanzahl (Aktivator + Katalysator) ist in Abbildung 61 über die Polymerisationszeit der Temperaturmessungen aufgetragen. Zur Steigerung der Übersichtlichkeit sind nur die Referenzen der Rezepturen F1-F4 ohne Wasser und beispielhaft die Rezeptur F3 mit Wasseranteilen dargestellt. Die schrittweise Zugabe von 0,01 Gew.-% Wasser bei der Rezeptur F3 ist im Diagramm als hochgestellte Zahl (z.B. F3<sup>0,01</sup>) gekennzeichnet.

Es ist kein proportionaler, sondern ein regressiver Zusammenhang zwischen der Molekülanzahl und der Polymerisationszeit zu erkennen. Eine Verringerung der Molekülanzahl durch Rezep-

turänderung und oder Wasserzugabe führt demnach zu einer überproportionalen Zunahme der Polymerisationszeit. Dies bedeutet umgekehrt, dass eine Erhöhung der Anzahl reaktiver Moleküle bei sehr schnellen Rezepturen wie bspw. F3 und F4 nur eine geringe Verkürzung der Polymerisationszeit bewirkt. Auffällig sind die nahezu identischen Zeiten von F2 ohne Wasser und F3<sup>0,02</sup> mit 0,02 Gew.-% Wasser sowie F1 ohne Wasser und F3<sup>0,04</sup> mit 0,04 Gew.-% Wasser. Grund dafür sind die fast identischen Konzentrationen an reaktiven Molekülen (siehe Tabelle 9) nach Zugabe von Wasser.

Das bedeutet für die Verarbeitung im T-RTM-Prozess, dass bei Rezepturen mit geringer Anzahl an Aktivator und Katalysatormolekülen (z.B. Rezeptur F3<sup>0,04</sup>) Wasser einen großen Einfluss auf die Polymerisationszeit hat. Dagegen ist der Einfluss einer gleichen Wassermenge auf die Polymerisationszeit bei der Wahl einer Rezeptur mit höherem Anteil reaktiver Moleküle (z.B. Rezeptur F3) wesentlich geringer.

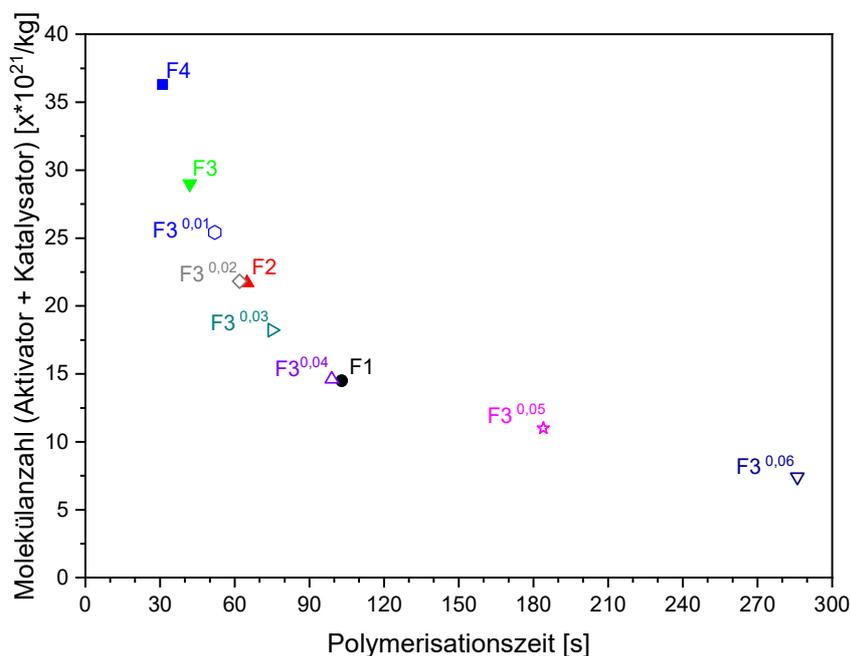


Abbildung 61: Zusammenhang der Polymerisationszeit und der Molekülanzahl pro kg vom Gemisch (Aktivator und Katalysator) [66]

Der für die Berechnung des Viskositätsverlaufs benötigte Temperaturverlauf kann nun mit dem erweiterten Kinetikmodell (Formel 22) berechnet werden. Das erweiterte Viskositätsmodell (Formel 28) wird ebenfalls anhand der Rezepturen F1-F4 mit unterschiedlichen Wasseranteilen validiert.

Bei der Charakterisierung des Viskositätsverlaufs während der Polymerisation ist eine hohe Messgenauigkeit über einen Viskositätsbereich von 5 mPa·s bis 1200 mPa·s erforderlich. Um diese Messgenauigkeit, sowohl bei niedrigen Viskositäten des Monomers, als auch bei hohen Viskositäten des Polymers zu erreichen, muss die Drehzahl des Viskosimeters variiert werden. Eine hohe Messgenauigkeit bei geringen Viskositäten wird durch eine hohe Drehzahl zu Beginn der Messung erzielt. Als Umschaltzeitpunkt wird eine Auslastung des Drehmoments von 75 % gewählt. Bei dieser Auslastung wird die Drehzahl auf einen geringeren Wert reduziert. Die Messungen der Rezepturen F1-F3 werden mit einer Drehzahl von 200 Umdrehungen pro Minute begonnen. Bei Erreichen des Umschaltzeitpunktes wird die Drehzahl auf fünf Umdrehungen pro Minute reduziert. Für F4 muss die Startdrehzahl reduziert werden, da die Reaktion so schnell abläuft, dass der Viskositätsanstieg schneller als das Umschalten des Messgeräts ist.

In Abbildung 62 sind die Drehzahl und das Drehmoment beispielhaft für eine Rezeptur mit Startdrehzahl von 200 U/min und eine Rezeptur mit Startdrehzahl von 100 U/min dargestellt.

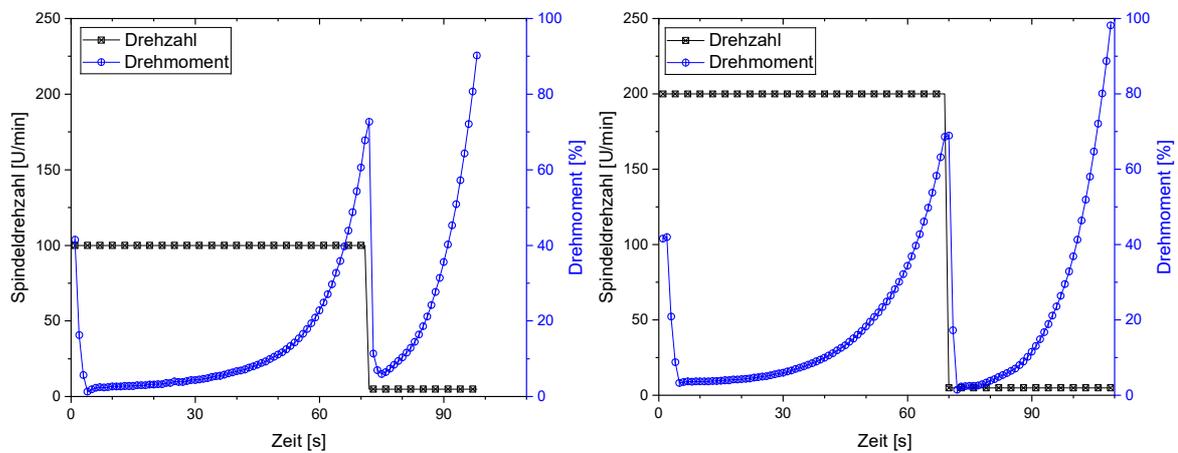


Abbildung 62: Drehzahlverlauf und Umschaltverhalten des Viskosimeters zur Charakterisierung von F1-F3 (links) und F4 (rechts)

Im Folgenden werden jeweils drei Messungen der Viskositätsverläufe der vier Rezepturen F1-F4 nach der Zugabe von definierten Wassermengen durchgeführt. In Abbildung 63 ist der Viskositätsverlauf der Referenzmessung der Rezeptur F1 ohne Wasser im Vergleich zu 0,02 Gew.-% zudosiertem Wasser dargestellt. Die Standardabweichung der Messwerte von Rezeptur F1 mit 0,02 Gew.-% Wasser ist wesentlich größer als bei der Referenzrezeptur F1. Die Zeit bis zum Erreichen der Grenzviskosität von  $1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  verlängert sich deutlich von 101 Sekunden der Referenzrezeptur ohne Wasser auf 211 Sekunden nach der Zugabe von 0,02 Gew.-% Wasser. Die Modellrechnung der Rezeptur F1 ohne Wasser zeigt eine hohe Übereinstimmung mit den Messwerten. Dagegen weicht der Verlauf der Modellrechnung der Rezeptur F1 mit 0,02 Gew.-% Wasser von den Messwerten ab. Die Koeffizienten wurden durch Kurvenfitting mit den Messwerten der Rezepturen F1-F4 bestimmt. Es zeigt sich, dass der Viskositätsverlauf bei der geringeren Molekülanzahl von F1 mit 0,02 Gew.-% Wasser nicht mehr mit diesen Koeffizienten berechnet werden kann.

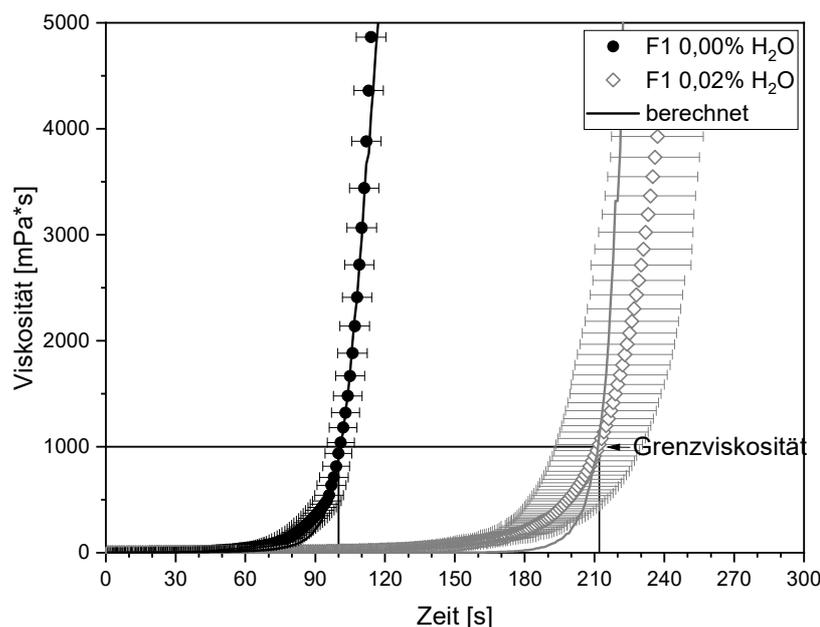


Abbildung 63: Einfluss von Wasser auf den Viskositätsverlauf der reaktiven Schmelze F1

In Abbildung 64 ist der Einfluss von Wasser auf die Viskositätsverläufe der Rezeptur F2 dargestellt. Die Zugabe von Wasser bewirkt eine zeitliche Verzögerung des Viskositätsanstiegs. Die Grenzviskosität von  $1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  wird bei Rezeptur F2 ohne Wasser nach 35 Sekunden erreicht. Nach Zugabe von  $0,02 \text{ Gew.}\%$  Wasser verlängert sich die Zeit auf 95 Sekunden bis zum Erreichen der Grenzviskosität. Bei Rezeptur F2 mit  $0,04 \text{ Gew.}\%$  Wasser beträgt die Zeit 203 Sekunden. Die Standardabweichung nimmt bei den Messungen von Rezeptur F2 mit Wassergehalten von  $0,02 \text{ Gew.}\%$  und  $0,04 \text{ Gew.}\%$  zu. Die berechneten Viskositätsverläufe weichen bei den Rezepturen mit Wasseranteil von den gemessenen Mittelwerten ab. Es zeigt sich, dass der Viskositätsverlauf bei der geringeren Molekülanzahl von F2 mit  $0,04 \text{ Gew.}\%$  Wasser nicht mehr mit diesen Koeffizienten berechnet werden kann.

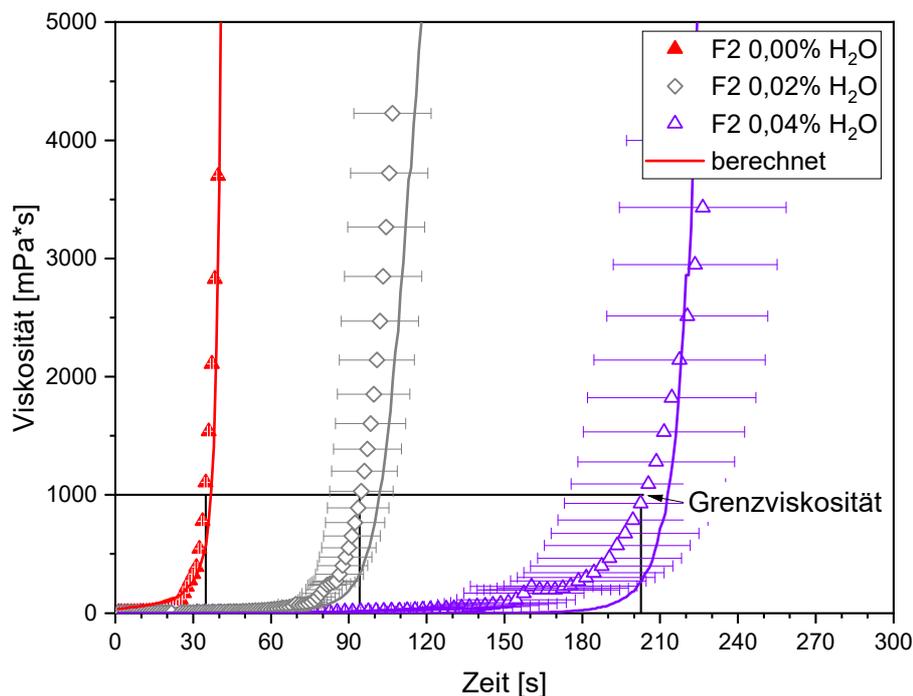


Abbildung 64: Einfluss von Wasser auf den Viskositätsverlauf der reaktiven Schmelze F2

In Abbildung 65 sind die Ergebnisse der Viskositätsverläufe der Rezeptur F3 dargestellt. Die Grenzviskosität wird bei Rezeptur F3 ohne Wasser nach 20 Sekunden, bei Rezeptur F3 mit  $0,02 \text{ Gew.}\%$  nach 34 Sekunden, bei Rezeptur F3 mit  $0,04 \text{ Gew.}\%$  nach 94 Sekunden und bei Rezeptur F3 mit  $0,06 \text{ Gew.}\%$  nach 202 Sekunden erreicht.

Die Auswertung der Zeiten bis zum Erreichen der Grenzviskosität zeigt, dass die zugegebenen Wassermengen einen geringeren Einfluss auf die Viskositätsverläufe als bei Rezeptur F2 haben. Bei Rezeptur F3 beträgt die Zeitdifferenz von F3 mit  $0,02 \text{ Gew.}\%$  Wasser im Vergleich zur Referenz  $7,2 \text{ Sekunden}$ . Es zeigt sich, dass die Viskositätsverläufe bei den Wasseranteilen von  $0,04 \text{ Gew.}\%$  und  $0,06 \text{ Gew.}\%$  von dem Modell nicht exakt abgebildet werden können.

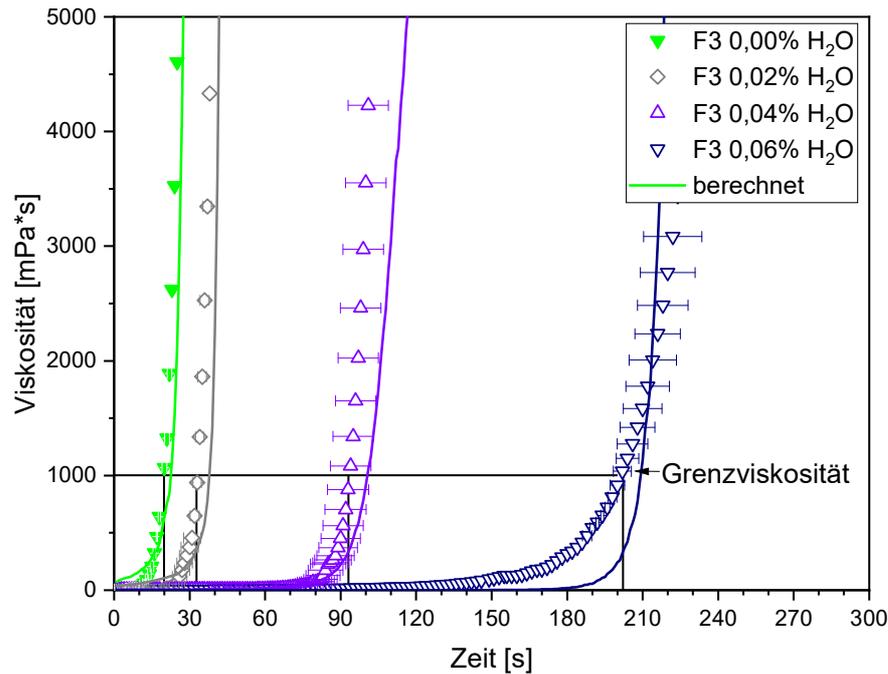


Abbildung 65: Einfluss von Wasser auf den Viskositätsverlauf der reaktiven Schmelze F3

In Abbildung 66 ist der Einfluss von Wasser auf die Viskositätsverläufe von Rezeptur F4 dargestellt. Die Zeit bis zum Erreichen der Grenzviskosität beträgt bei Rezeptur F4 ohne Wasser 13 Sekunden, bei Rezeptur F4 mit 0,02 Gew.-% Wasser 19 Sekunden, bei Rezeptur F4 mit 0,04 Gew.-% 37 Sekunden, bei Rezeptur F4 mit 0,06 Gew.-% Wasser 97 Sekunden und bei Rezeptur F4 mit 0,08 Gew.-% Wasser 192 Sekunden. Rezeptur F4 zeigt aufgrund der höchsten Molekülanzahl den schnellsten Viskositätsanstieg und den geringsten Einfluss von Wasser. Die Viskositätsverläufe können bis zu einem Wasseranteil von 0,04 Gew.-% mit hoher Übereinstimmung der Messwerte berechnet werden. Bei einem Wasseranteil von 0,06 Gew.-% und 0,08 Gew.-% ist eine deutliche Abweichung der Messwerte zu erkennen.

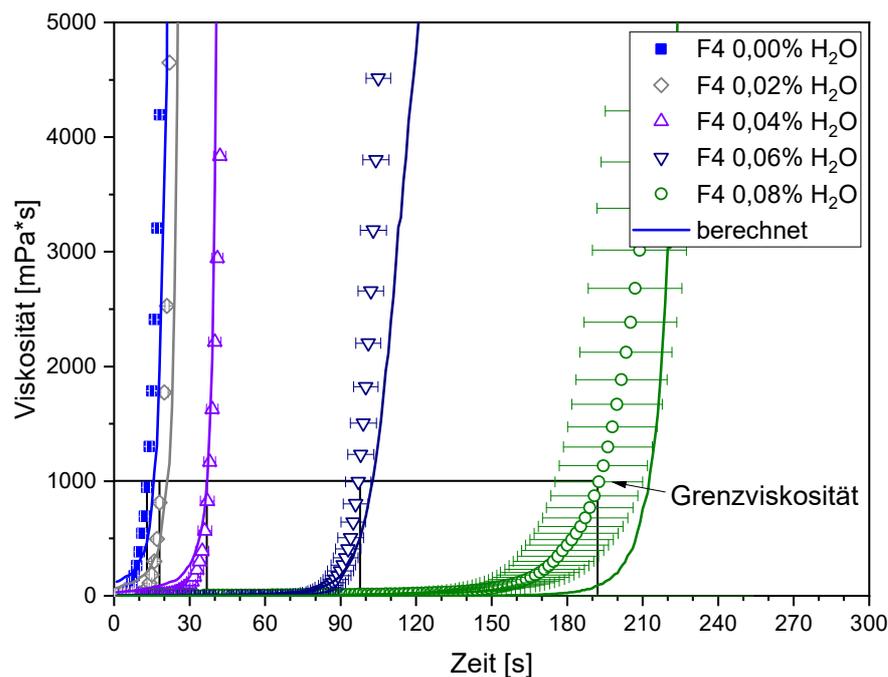


Abbildung 66: Einfluss von Wasser auf den Viskositätsverlauf der reaktiven Schmelze F4

Die Ergebnisse zeigen aufgrund der langsameren Polymerisation einen verzögerten Viskositätsanstieg nach der Zugabe von Wasser. Der Feuchtigkeitseinfluss wirkt sich bei einer geringen Anzahl reaktiver Moleküle (Rezeptur F1) deutlich stärker aus, als bei einer großen Anzahl (Rezeptur F4).

Die Berechnung der Viskositätsverläufe der Rezepturen F1, F2 mit 0,02 Gew.-% Wasser, F3 mit 0,04 Gew.-% Wasser und F4 mit 0,06 Gew.-% Wasser zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Höhere Molekülanteile zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung von Berechnung und Messwerten. Bei einer geringeren Molekülanzahl nimmt die Abweichung der berechneten Viskositätsverläufe im Vergleich zu den Messwerten zu. Die Molekülanzahl dieser Rezepturen liegt bei mindestens  $x = 29 \cdot 10^{22}/\text{kg}$  (vgl. Tabelle 9). Aus den Ergebnissen lässt sich feststellen, dass sich der Viskositätsverlauf ab einer Molekülanzahl von  $x = 29 \cdot 10^{22}/\text{kg}$  berechnen lässt. Die Erweiterung des Modells nach Dusi zeigt in dem für die Bestimmung der Grenzviskosität relevanten Bereich von 1000 mPa·s und darüber hinaus eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Für Viskositäten kleiner 1000 mPa·s ist das Modell nach Dusi zu ungenau (vgl. Abb. 45)

Die Auswertung der Zeiten bis zum Erreichen der Grenzviskosität von 1000 mPa·s für diese Rezepturen F1-F4 ist in Tabelle 13 dargestellt. Die maximale Injektionszeit für Rezeptur F4 ohne Wasser beträgt 13,4 Sekunden. Bei Rezeptur F3 sind es 20 Sekunden. Bei Rezeptur F2 verlängert sich die maximale Injektionszeit auf 35 Sekunden. Bei Rezeptur F1 sind es 101,6 Sekunden.

Ein eindeutiger Zusammenhang der Zeiten bis zum Erreichen der Grenzviskosität lässt sich für Rezepturen mit einer Molekülanzahl von mindestens  $x = 43,4 \cdot 10^{22}/\text{kg}$  erkennen (schwarze Markierung). Diese Molekülanzahl entspricht den Rezepturen F2, F3 mit 0,02 Gew.-% Wasser und F4 mit 0,04 Gew.-% Wasser. Die ermittelten Zeiten der Rezepturen mit geringerer Molekülanzahl (rote Markierung) weichen dagegen stärker voneinander ab. Es ist anzunehmen, dass bei dieser Molekülanzahl die Umgebungseinflüsse stärker bemerkbar werden und dadurch die Zeiten bei gleicher Molekülanzahl stärker schwanken. Des Weiteren ist gerade bei den Rezepturen bei denen in mehreren Schritten 0,02 Gew.-% Wasser zudosiert wurde nicht auszuschließen, dass Messungenauigkeiten beim Dosieren des Wassers unterschiedliche Anzahl an Aktivator und Katalysator verursachen.

Tabelle 13: Zeiten bis zum Erreichen der Grenzviskosität von 1000 mPa·s in Abhängigkeit des Wasseranteils

Wasseranteil	F1	F2	F3	F4
0,00 Gew.-% H <sub>2</sub> O	101 s	35 s	20s	13 s
0,02 Gew.-% H <sub>2</sub> O	211 s	95 s	34 s	19 s
0,04 Gew.-% H <sub>2</sub> O	---	203 s	94 s	37 s
0,06 Gew.-% H <sub>2</sub> O	---	---	202 s	97 s
0,08 Gew.-% H <sub>2</sub> O	---	---	---	192 s

Die Viskositätsverläufe bei Maazouz et al. [22] und Rijswijk et al. [146] sind wesentlich langsamer als die in dieser Arbeit vorgestellten Verläufe. Die Viskositätsverläufe der Messungen

von Rijswijk et al. [146] zeigen erst nach 15 Minuten einen exponentiellen Anstieg, obwohl die Konzentration von Aktivator und Katalysator vergleichbar mit Rezeptur F4 ist. Grund dafür ist die wesentlich geringer gewählte Schmelzetemperatur von 79 °C und 80 °C im Vergleich zu 150 °C in der vorliegenden Arbeit, die einen wesentlichen Einfluss auf den Viskositätsverlauf hat [144]. Daraus resultieren eine langsamere Reaktionskinetik und ein dadurch verzögerter und langsamerer Viskositätsanstieg.

Der Vergleich der Ergebnisse mit dem Stand der Forschung bestätigt den Einfluss der Schmelzetemperatur zu Beginn der Reaktion auf den Viskositätsverlauf. Die Schmelzetemperatur wurde zur Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den T-RTM-Prozess wesentlich höher gewählt als in den Studien im Stand der Forschung.

Das erweiterte Viskositätsmodell ermöglicht die Berechnung des Viskositätsverlaufs zur Bestimmung der maximal verfügbaren Injektionszeit im T-RTM-Prozess. Die Injektionszeit muss dabei so gewählt werden, dass die Grenzviskosität während der Injektion nicht erreicht wird. Die Injektionszeit wird zwar durch den Wassereinfluss länger, jedoch bedarf es bei einer Reduzierung oder Kompensation des Wassereinflusses der Kenntnis über die sich dadurch verkürzte Injektionszeit.

#### 4.4.4 Kompensation des Einflusses von Wasser

Bei der Verarbeitung des Monomers  $\epsilon$ -Caprolactam zu anionischem Polyamid 6 im T-RTM-Prozess kann der Kontakt der Materialien mit Wasser bzw. Feuchtigkeit nur schwer vermieden werden. Aus diesem Grund müssen unterschiedliche lokale oder saisonale, klimatische Umgebungsbedingungen kompensiert werden, um eine reproduzierbare Produktion zu ermöglichen. Für den industriellen Einsatz stellt daher eine Kompensation des Wassereinflusses durch eine den Umgebungsbedingungen angepasste, definierte Zugabe von Aktivator und Katalysator eine entscheidende Möglichkeit zur Steuerung des Verarbeitungsprozesses dar.

Kap. 4.4.3 beschreibt das Verhalten der Temperaturverläufe und somit der Polymerisation der vier Rezepturen sowie die Viskositätsverläufe unter Wassereinfluss.

Im Folgenden wird die Kompensation des Wassereinflusses der vier Rezepturen F1-F4 untersucht, um die Gültigkeit des ermittelten Stoffmengenverhältnisses von 1:2 aller Rezepturen zu prüfen. Nach den Referenzmessungen wird, wie in Kap 3.3.2 beschrieben, zweimal Wasser in die Schmelzebehälter zugegeben und anschließend zweimal kompensiert. Alle Messungen werden 3 Mal wiederholt um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

In Abbildung 67 ist der Einfluss der Kompensation des zudosierten Wassers auf die Temperaturverläufe der vier Rezepturen dargestellt. Die Rezeptur F1 wird durch die Zugabe von 0,04 Gew.-% Wasser nahezu vollständig deaktiviert und zeigt keinen Temperaturanstieg mehr. Durch die Zugabe von Aktivator und Katalysator im Stoffmengenverhältnis 1:2 ergibt sich ein zur Referenz identischer Temperaturverlauf. Das eingebrachte Wasser kann vollständig kompensiert werden. Der Temperaturverlauf der kompensierten Rezeptur (K1) entspricht nahezu dem Temperaturanstieg der Referenzmessungen (Ref). Rezeptur F2 zeigt eine signifikante Verzögerung des Temperaturanstiegs nach Zugabe von 0,04 Gew.-% Wasser (W1 und W2). Auch hier ist es möglich, den Temperaturverlauf zweimal (K1 und K2) auf den ursprünglichen Verlauf der Referenz zurückzusetzen. Die Rezepturen F3 und F4 zeigen ein ähnliches Verhalten. Aufgrund des erhöhten Anteils von C10 und C20 sind die Rezepturen gegenüber Wassereinflüssen robuster als die Rezepturen F1 und F2. Dies wird durch die geringere Verzögerung des Temperaturverlaufs nach der Wasserzugabe deutlich [63]. Die Temperaturverläufe von Rezeptur F2 nach der Wasserzugabe von 0,04 Gew.-% W1 und W2 zeigen bei gleicher Anzahl an Aktivator- und Katalysatormolekülen einen unterschiedlichen Temperaturverlauf. Der Kurven-

verlauf der Rezeptur W2 entspricht einer Rezeptur von F2 mit 0,03 Gew.-% Wasser. Rezeptur F3 und F4 zeigen ein ähnliches Verhalten. Bei den Rezepturen F3 und F4 ist der Unterschied der beiden Kurven jedoch deutlich geringer als bei Rezeptur F2, da die Rezepturen ein robusteres Verhalten gegenüber einem Wasserzusatz zeigen. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Temperaturverläufe nach der Kompensation des zugegebenen Wassers im Vergleich zu den Temperaturverläufen der Referenzrezepturen lässt sich eine falsche Dosierung des Wassers ausschließen. Die Rezepturen W1 und W2 sind aufgrund ihrer geringen Molekülanzahl weniger robust, wodurch der unterschiedliche Temperaturverlauf zustande kommt. Es zeigt sich jedoch, dass nach der Kompensation beider Rezepturen der Referenztemperaturverlauf wiederhergestellt werden kann.

Der berechnete Temperaturverlauf für die Molekülanzahl der Referenzrezeptur (bzw. kompensierten Rezeptur) und für die verbleibende Molekülanzahl nach der Wasserzugabe ist ebenfalls in den Diagrammen in Abbildung 67 dargestellt. Die Berechnung und die Messwerte von Rezeptur F1 zeigen eine gute Übereinstimmung. Bei Rezeptur F2 ist eine Übereinstimmung der Referenzmessungen und der kompensierten Messungen erkennbar. Jedoch zeigen die Temperaturverläufe nach der Wasserzugabe keine Übereinstimmung. Der berechnete Temperaturverlauf stimmt mit der Referenzrezeptur F3 sowie der kompensierten Rezepturen überein. Lediglich die Berechnung der Rezeptur F3 mit 0,04 Gew.-% Wasser (W1 und W2) zeigt eine Abweichung zu den Messwerten. Bei Rezeptur F4 stimmen sowohl die Referenzrezeptur, die Rezepturen W1 und W2 sowie die kompensierten Rezepturen K1 und K2 mit dem berechneten Verlauf überein.

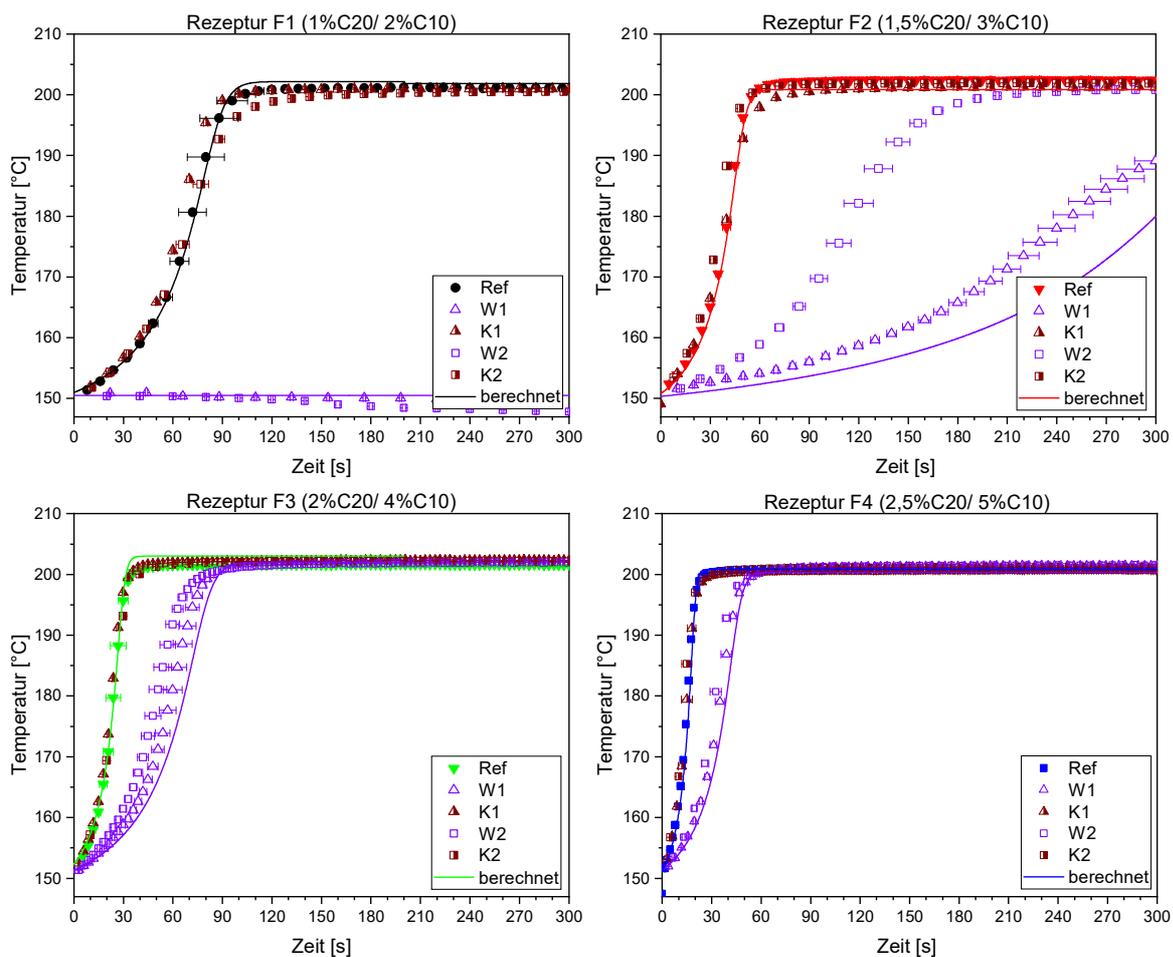


Abbildung 67: Temperaturverlauf bei der semi-adiabatischen Messung zur Kompensation von Wasser für die Rezepturen F1-F4 bei einem Verhältnis 2:1 (Akt./Kat. : Wasser) bei  $T_{WZG} = 150\text{ °C}$  [66,63]

Diese Unterschiede der Temperaturverläufe bei Rezepturen mit geringer Molekülanzahl werden durch den nichtlinearen Zusammenhang der Reaktionszeit mit den für die Reaktion verfügbaren Molekülen verursacht. So machen sich geringe Schwankungen bei der Dosierung der Wassermenge wesentlich stärker bei den Temperaturverläufen bemerkbar. Es ist nicht auszuschließen, dass die Nebenreaktionen von Wasser mit dem Aktivator und Katalysator länger als die durchgeführte Wartezeit von 15 Minuten brauchen und deshalb die Temperaturverläufe von W1 und W2 früher als der berechnete Temperaturverlauf ansteigen. Auf die Ermittlung der Dauer der Nebenreaktionen kann im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden. Diese Dauer müsste auf Basis chemischer Untersuchungen in weiterführenden Studien untersucht werden.

Im Folgenden wird die Kompensation des Wassereinflusses auf die Viskositätsverläufe der Rezepturen F1-F4 untersucht. In Abbildung 68 sind die Viskositätsverläufe nach der Zugabe von 0,04 Gew.-% Wasser und dessen Kompensation im Vergleich zu den Referenzrezepturen F1-F4 dargestellt. Analog zu den Messungen der Temperaturverläufe findet bei der Rezeptur F1 nach der Zudosierung von 0,04 Gew.-% Wasser keine Polymerisation statt, da alle Aktivator- und Katalysatormoleküle aufgrund von Nebenreaktionen mit dem zugegebenen Wasser nicht mehr für die Polymerisation zur Verfügung stehen. Das zugegebene Wasser wird im nächsten Schritt durch Zugabe von Aktivator und Katalysator (K1) wieder vollständig kompensiert. Auch eine wiederholte Deaktivierung durch eine weitere Wasserzugabe von 0,04 Gew.-% wird durch eine zweite Kompensation (K2) ausgeglichen. Die kompensierten Messungen K1 und K2 der Rezeptur F2 polymerisieren nur geringfügig langsamer als die Referenzrezeptur. Bei Rezeptur F3 verringert sich das  $\Delta t$  von W1 zu W2, sowie von der Referenz zu beiden Messungen mit Wasser (W1 und W2). Ebenfalls zeigt sich eine hohe Übereinstimmung der kompensierten Messkurven (K1, K2) mit der Referenzmessung. Die Rezeptur F4 besitzt den höchsten Anteil von Aktivator und Katalysator. Dieser hohe Anteil verzögert den Anstieg der Viskosität bei 0,04 Gew.-% Wasserzugabe um ca. 8 Sekunden bis die Viskosität exponentiell ansteigt. Der Viskositätsverlauf der Referenzrezeptur wird durch Kompensation des Wassers wieder erreicht.

Der berechnete Temperaturverlauf für die Molekülanzahl der Referenzrezeptur (bzw. kompensierten Rezeptur) und für die verbleibende Molekülanzahl nach der Wasserzugabe ist ebenfalls in den Diagrammen in Abbildung 68 dargestellt.

Die Berechnung von Rezeptur F1 zeigt eine gute Übereinstimmung der Referenzmessungen und der kompensierten Messungen. Bei den Rezepturen F2 und F3 ist ebenfalls eine gute Übereinstimmung der Referenzrezepturen und der kompensierten Rezepturen erkennbar. Jedoch zeigen die berechneten Viskositätsverläufe der Rezepturen mit 0,04 Gew.-% Wasser (W1 und W2) deutliche Abweichungen im Vergleich zu den Messwerten. Bei Rezeptur F4 kann der Viskositätsverlauf der Referenzrezeptur und der kompensierten Rezepturen (K1 und K2) sehr gut berechnet werden. Auch der Vergleich der Viskositätsverläufe der Rezepturen 4 mit 0,04 Gew.-% Wasser (W1 und W2) mit dem berechneten Verlauf zeigt bei dieser Rezeptur nur geringe Abweichungen zu den Messwerten.

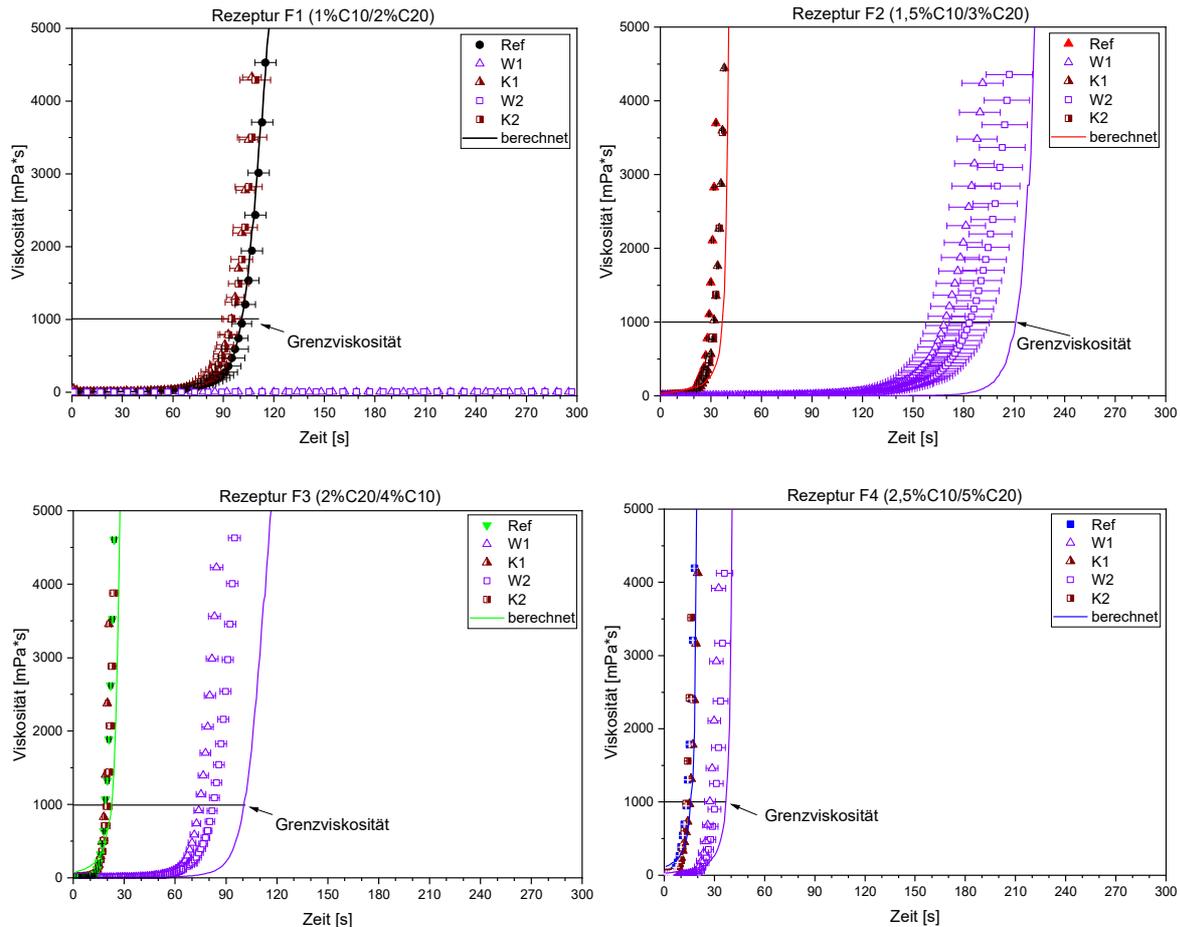


Abbildung 68: Viskositätsverläufe bei der semi-adiabatischen Messung zur Kompensation von Wasser für die Rezepturen F1-F4 bei einem Verhältnis 1:2 (Akt./Kat. : Wasser) bei  $T_{WZG} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$

Der ursprüngliche Viskositätsverlauf kann durch Kompensation des Wasseranteils im Verhältnis von Aktivator und Katalysator zu Wasser von 2:1 wiederhergestellt werden. Dies wird anhand der fast identischen Viskositätsverläufe der Referenzen im Vergleich zur ersten Kompensation K1 und zweiten Kompensation K2 deutlich. Der Viskositätsanstieg W2 nach der zweiten Wasserzugabe ist bei den Rezepturen F2, F3 und F4 langsamer als der Viskositätsanstieg W1 nach der ersten Wasserzugabe. Diese Differenz von W2 zu W1 in den Viskositätsanstiegen ist bei höheren Konzentrationen (F4) geringer als bei niedrigen Konzentrationen (F2). Eine nicht vollständige Kompensation K1 des zudosierten Wassers ist auszuschließen, da in diesem Fall alle Viskositätsverläufe von K2 entsprechend langsamer sein müssten als die von K1. Wahrscheinlicher sind geringe Schwankungen bei der Dosierung der Wassermenge, die bei diesen geringen Molekülanteilen von Aktivator und Katalysator stärker ins Gewicht fallen.

## 5 Validierung des Werkstoffverhaltens im T-RTM-Prozess

In diesem Kapitel wird zuerst die Vergleichbarkeit der Versuchsbedingungen des T-RTM-Prozesses mit den Versuchsbedingungen der semi-adiabatischen Temperaturmethode überprüft. Anschließend werden die in Kap. 4 ermittelten Ergebnisse des Wassereinflusses auf die Reaktionskinetik der anionischen Polymerisation und die Ergebnisse der Kompensation des Wassereinflusses im T-RTM-Prozess validiert. Das Monitoring der anionischen Polymerisation während der in-situ Herstellung im T-RTM-Prozess wird anhand der Kavitätsdruckverläufe durchgeführt. Die Bestimmung der Materialeigenschaften von unverstärkten Proben und von faserverstärkten Laminaten gibt Aufschlüsse darüber, wie sich der Wassereinfluss und die dadurch bedingte langsamere Reaktion auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften auswirkt. Ein weiterer Bestandteil dieses Kapitels ist die Bestimmung des Einflusses der Kompensation des zugegebenen Wassers auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften unverstärkter und faserverstärkter Proben.

### 5.1 Validierung der Vergleichbarkeit der Versuchsbedingungen des T-RTM-Prozesses und der semi-adiabatischen Temperaturmethode

Voraussetzung für die Validierung der semi-adiabatischen Grundlagenuntersuchungen im T-RTM-Prozess ist die Übertragbarkeit der Ergebnisse aufgrund gleicher Prozessbedingungen. Wesentliche Prozessparameter für die Reaktionskinetik sind, neben der Konzentration von Aktivator und Katalysator, die Verarbeitungstemperatur des Materials sowie die Werkzeugtemperatur während der anionischen Polymerisation (siehe Kap. 2). Die Werkzeugtemperatur muss in beiden Versuchsmethoden so angepasst werden, dass beim Beginn der Polymerisation die Schmelzetemperatur vergleichbar ist.

Im T-RTM-Prozess ist die Versuchsdurchführung wesentlich länger als bei den semi-adiabatischen Temperaturversuchen, da nur ein Werkzeug verwendet werden kann. Die lange Verweilzeit der Schmelze in den Schmelzebehältern erfordert eine Reduktion der Schmelzetemperatur auf 98 °C, um eine Alterung der Monomerschmelze zu vermeiden. Das Werkzeug ist auf 150 °C temperiert, damit eine schnelle Polymerisation der Schmelze nach der Injektion stattfindet und somit kurze Zykluszeiten realisiert werden können. Zudem können bei dieser Temperatur die besten Materialeigenschaften wie beispielsweise die höchste Festigkeit erreicht werden [26]. Im T-RTM-Prozess werden meist dünne Lamine mit einer Bauteildicke von 1 mm - 4 mm hergestellt. Dagegen wird die Schmelze im semi-adiabatischen Aufbau in einen temperierten Becher injiziert. Der Durchmesser und die Höhe der Proben beträgt 80 mm, um einen Temperatureinfluss des Werkzeugs bei der Messung der Schmelzetemperatur zu minimieren. Die unterschiedlichen Kavitäten erschweren einen Vergleich des T-RTM-Prozesses und der semi-adiabatischen Temperaturmethode, da sich die Schmelze während der Injektion in einer Kavität mit dünner Wandstärke von 2 mm schneller aufheizt als in einer Kavität mit einer Wandstärke von 80 mm. Für die Übertragbarkeit der Ergebnisse des semi-adiabatischen Aufbaus auf den T-RTM-Prozess muss die Temperatur der Schmelze deshalb so gewählt werden, dass nach der Formfüllung die gleichen Bedingungen für die in-situ Polymerisation vorliegen. Nur so kann die im semi-adiabatischen Versuchsaufbau ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit auf den T-RTM-Prozess übertragen werden. Da sich die Schmelze während der Injektion bei den semi-adiabatischen Versuchen vergleichsweise langsam aufheizt, wird die Schmelzetemperatur für die Durchführung der semi-adiabatischen Versuche entsprechend der Werkzeugtemperatur von 150 °C gewählt.

Die Schmelzetemperatur muss für eine Vergleichbarkeit des T-RTM-Prozesses mit den semi-adiabatischen Versuchen nach der Injektion beider Methoden bei 150 °C liegen. Zur Überprüfung wird der Temperaturverlauf der Schmelze während der Injektion im T-RTM-Prozess bestimmt. Der Versuchsaufbau mit der Position der Sensoren ist in Kap. 3.2.3 detailliert beschrieben. Die verwendeten Versuchsparmeter sind in Tabelle 14 dargestellt. Es werden drei Messungen ohne Faserhalbzeug und drei Messungen mit Faserhalbzeug durchgeführt. Die Schmelze in der Niederdruckanlage wird auf 98 °C temperiert. Das Plattenwerkzeug ist auf 150 °C temperiert. Der Temperaturverlauf der Schmelze wird während der Injektion in der Kavität bestimmt.

Tabelle 14: Versuchsparmeter für die Temperaturmessungen im T-RTM-Prozess

Versuch	Faserhalbzeug	Injektionsmenge	Volumenstrom	Temperatur Schmelze	Temperatur Werkzeug
Konfiguration 1	ohne GF	1350 ccm	50 ccm/s	98 °C	150 °C
Konfiguration 2	GF 92125	900 ccm	50 ccm/s	98 °C	150 °C

In Abbildung 69 ist der Temperaturverlauf der Schmelze (Rezeptur F3) während der Injektion an vier Positionen in der Kavität dargestellt. Die Thermoelemente ragen in die Kavität und haben im Messbereich keinen Kontakt mit der Werkzeugoberfläche (siehe Kap. 3.2.3). Dadurch wird nur die Schmelzetemperatur an der jeweiligen Position gemessen.

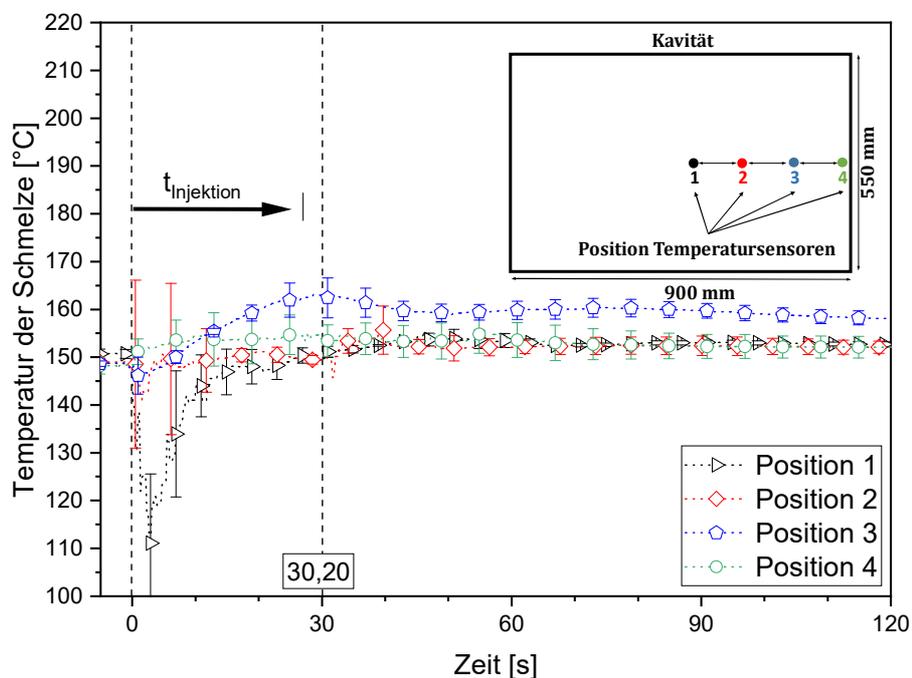


Abbildung 69: Temperaturverlauf der Schmelze an vier Messpunkten in der Kavität während der Injektion (ohne Faserhalbzeug)

An den Positionen 1-4 in der Kavität sind unterschiedliche Temperaturverläufe während der Injektion zu erkennen. Vor dem Start der Injektion haben alle Sensoren die Werkzeugtemperatur von 150 °C angenommen. Sensor 1 zeigt beim Beginn der Injektion aufgrund der Schmelzetemperatur von 98 °C einen Temperaturabfall von 40 Kelvin. Während der Formfüllung heizt

sich die Schmelze durch den Kontakt mit der heißeren Werkzeugwand und aufgrund der freiwerdenden Exothermie der Polymerisation auf und erreicht nach 30 Sekunden wieder 150 °C. Am Sensor 2 sinkt die Temperatur nur geringfügig unterhalb der Werkzeugtemperatur. An Sensor 3 und Sensor 4 ist kein Temperaturabfall messbar. Die gemessene Schmelzetemperatur ist zum Teil höher als die Werkzeugtemperatur. Dieser Temperaturanstieg lässt sich auf die freiwerdende Exothermie der Polymerisation und der Kristallisation zurückführen.

Die Temperaturverläufe der Schmelze (Rezeptur F3) an den Positionen 1-4 während der Herstellung faserverstärkter Platten sind Abbildung 70 zu entnehmen. Die Temperaturverläufe bei der Injektion mit eingelegtem Faserhalbzeug fallen bei Position 1 und 2 um ca. 5-10 Kelvin im Vergleich zu den Temperaturverläufen ohne Faserhalbzeug stärker ab. Die Injektionsmenge ist aufgrund des eingelegten Faserhalbzeugs geringer, um die gleiche Probendicke zu erreichen. Aus diesem Grund ist der Injektionsvorgang kürzer. Entscheidend ist die Zeit bis die Schmelze die gewünschte Polymerisationstemperatur von 150 °C erreicht. An Sensorposition 1 ist der Temperaturabfall am größten und braucht daher am längsten bis zum Erreichen der Polymerisationstemperatur. Die Temperatur sinkt am Sensor 1 am stärksten ab und erreicht nach 22 Sekunden wieder die Werkzeugtemperatur von 150 °C.

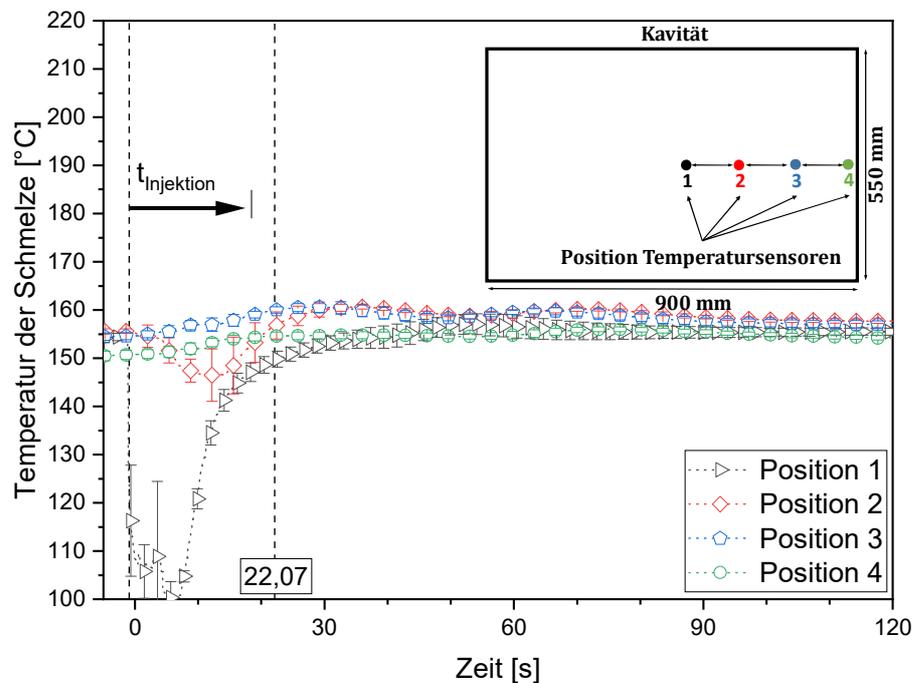


Abbildung 70: Temperaturverlauf der Schmelze an vier Messpunkten in der Kavität während der Injektion (mit Faserhalbzeug)

Die Injektionszeit bei der Herstellung der Platten ohne Fasern beträgt 26,4 Sekunden. Aufgrund der geringeren Menge an Matrix beträgt die Injektionszeit bei der Herstellung von Platten mit Faserverstärkung nur 17,4 Sekunden. Die Ergebnisse der Temperaturmessungen zeigen, dass sich die Schmelze beim Durchströmen der Kavität aufheizt und beim Erreichen des angussfernen Bereichs schon die Werkzeugtemperatur angenommen hat. Im angussnahen Bereich liegt die Schmelzetemperatur unterhalb der Werkzeugtemperatur. Nach der Injektion heizt sich die Schmelze im Fall ohne Faserverstärkung innerhalb von 3,6 Sekunden und im Fall mit Faserverstärkung innerhalb von 4,6 Sekunden auf die Werkzeugtemperatur von 150 °C auf. Diese Verzögerung bis zum Erreichen der Schmelzetemperatur von 150 °C ist so gering, dass kein Einfluss auf die Vergleichbarkeit beider Methoden zu erwarten ist. Dies bedeutet, dass die T-RTM-Versuche mit der Schmelzetemperatur von 98 °C durchgeführt werden können.

## 5.2 Validierung des Wassereinflusses im T-RTM-Prozess

In diesem Kapitel wird der Wassereinfluss auf die Kavitätsdrücke während der Infiltration und Polymerisation ermittelt und ausgewertet. Anschließend werden anhand der hergestellten Platten die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Polymers und der glasfaserverstärkten Proben ermittelt. Der Versuchsaufbau des T-RTM-Prozesses ist detailliert in Kap. 3.2.5 beschrieben.

### 5.2.1 Validierung des Prozesses mittels Kavitätsdrücken

Die Auswertung der Kavitätsdruckverläufe kann aufgrund der Reaktionsschwindigkeit während der Polymerisation ein Kriterium für das Stattfinden der Polymerisation sein. Im Folgenden wird der Einfluss des Wassers auf die anionische Polymerisation im T-RTM-Prozess anhand der Kavitätsdruckverläufe bewertet. Für das Monitoring der anionischen Polymerisation im T-RTM-Prozess werden die Drücke in der Kavität während der Injektion und der anschließenden Polymerisation der Monomerschmelze qualitativ ausgewertet. Die Druckverläufe der Rezepturen F1-F4 mit 0 Gew.-% Wassergehalt werden während der Injektion und Polymerisation aufgezeichnet, um den Einfluss der Aktivator und Katalysatorkonzentration zu ermitteln (Abbildung 71).

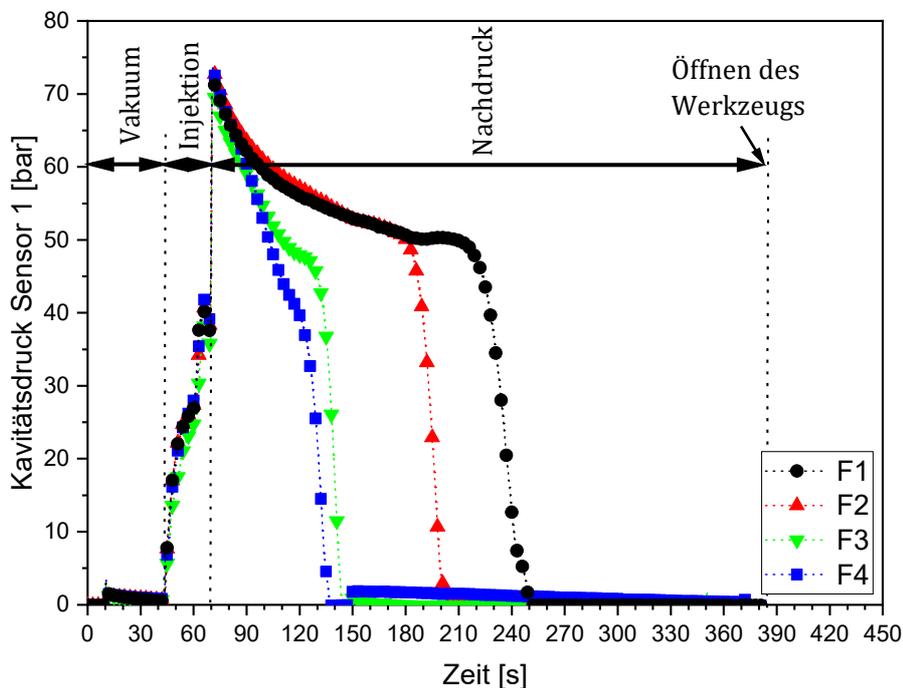


Abbildung 71: Verlauf des angussnahen Drucks 1 der Rezepturen F1-F4 ohne Wasser [30]

Der T-RTM-Prozess kann in drei Phasen unterteilt werden: Vakuumphase, Injektionsphase und Nachdruckphase. Nach dem Schließen des Werkzeugs wird für 30 Sekunden Vakuum angelegt (Vakuumphase). Anschließend beginnt die Injektionsphase. Ab dem Start der Injektion steigen die Drücke in der Kavität während der Formfüllung an. Nach Abschluss der Injektion wird der Anguss des Werkzeugs verschlossen. Es folgt die Nachdruckphase durch Erhöhung der Press-

kraft. Dadurch erhöhen sich die Drücke in der Kavität. Anschließend fallen die Drücke in der Kavität regressiv ab und nähern sich einem Plateau bei ca. 50 bar. Bei Rezepturen mit geringem Anteil an Aktivator und Katalysator ist dieses Plateau stärker ausgeprägt als bei Rezepturen mit hohem Anteil, da aufgrund der langsameren Polymerisation die Reaktionsschwindigkeit langsamer einsetzt [97]. Anschließend fallen die Drücke beim Erstarren der Schmelze auf ca. 0 bar ab. Das Plateau bei 50 bar verkürzt sich durch die Erhöhung der Konzentrationen von Aktivator und Katalysator. Ebenso verringert sich die Zeit bis die Drücke auf ca. 0 bar absinken. Nach dem Aufbringen des Nachdrucks der Presse zeigen die Drücke einen regressiven Verlauf. Die Abnahme der Kavitätsdrücke nach dem Aufbringen des Nachdrucks wird durch Schwindung verursacht, die aufgrund der Polymerisations- und Kristallisationsvorgänge während der anionischen Polymerisation stattfindet [97]. Grund für den schnelleren Abfall der Druckverläufe bei höheren Konzentrationen von Aktivator und Katalysator ist die damit verbundene schnellere Polymerisation der Monomere [26,27]. Diese Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Konzentration von Aktivator und Katalysator konnte in den Grundlagenuntersuchungen gezeigt werden (vgl. Kap. 4.4.3)

Die Messung der Druckverläufe an mehreren Positionen in der Kavität gibt Aufschluss über die Druckverteilung während der Polymerisation und Kristallisation. Die Positionen der Drucksensoren für diese Messungen sind in Kap. 3.2.3 beschrieben. Die beiden Kavitätshälften werden während der Injektion symmetrisch mit Schmelze gefüllt. Daher ist die Positionierung der Drucksensoren in einem Viertel der Kavität ausreichend.

In Abbildung 72 sind die Druckverläufe der Kavitätsdrücke an fünf Positionen der Rezeptur F4 mit 0,00 Gew.-% Wasser dargestellt. Die Drucksensoren sind nicht kalibriert, woraus unterschiedliche Maxima der Drücke an den Positionen 1 bis 5 führt. Die Drucksensoren können nicht in eingebautem Zustand kalibriert werden. Da der Fokus dieser Messreihe auf der qualitativen Auswertung der Druckverläufe liegt, um eine Aussage über das Stattfinden der Polymerisation machen zu können, können die unterschiedlichen Druckniveaus vernachlässigt werden.

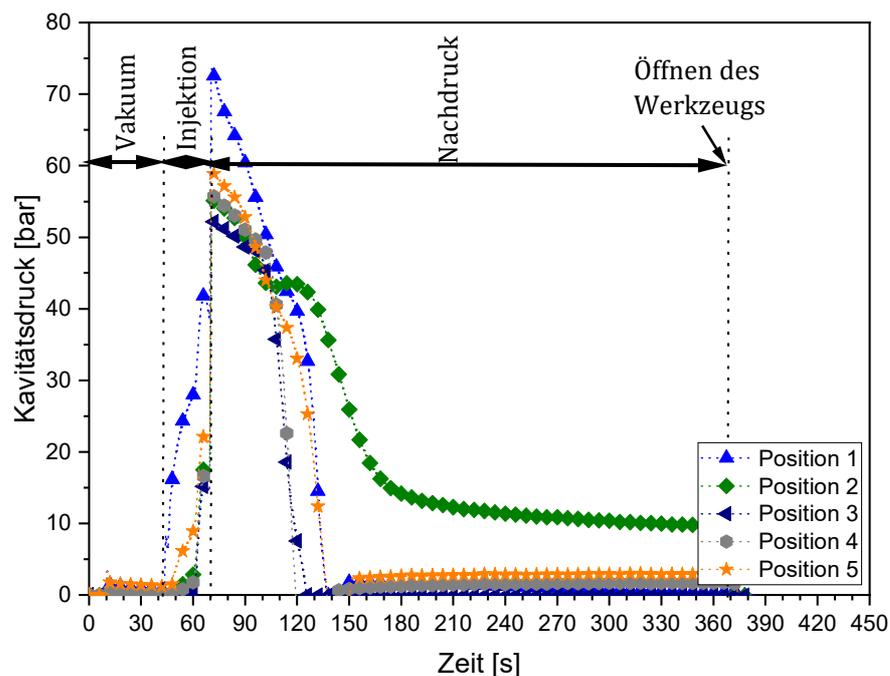


Abbildung 72: Druckverläufe in der Kavität bei Rezeptur F4 mit 2,5 % Aktivator und 5 % Katalysator und 0 Gew.-% Wasser [30]

Der Druck steigt zuerst beim angussnahen Sensor 1 an. Die angussfernen Sensoren sprechen, entsprechend ihrem Abstand zum Anguss, zeitverzögert an. Nach dem Ende der Injektion wird der Nachdruck durch die Presse aufgebaut und die Druckverläufe erreichen ihr Maximum. Anschließend ist ein Druckabfall beginnend bei den angussfernen Drucksensoren zu erkennen. An den Positionen der angussnahen Drucksensoren findet der Druckabfall zeitverzögert statt. Die Druckkurven fallen ohne ein ausgeprägtes Plateau ab.

In Abbildung 73 sind die Druckverläufe der Rezeptur F4 nach der Zugabe von 0,1 Gew.-% Wasser dargestellt. Die Zeitpunkte bis zum Anstieg der Drücke sind vergleichbar mit den Zeitpunkten der Referenzmessungen ohne Wasserzugabe. Auch die Druckmaxima entsprechen denen der Referenzmessungen. Nach der Zugabe von 0,1 Gew.-% Wasser bildet sich bei nahezu allen Sensoren bei ca. 55 bar ein Plateau aus. Die Drücke bleiben auf diesem Druckniveau. Etwa 270 Sekunden nach Injektionsende beginnen die Drücke an den angussfernen Sensoren zu sinken. Beim Öffnen des Werkzeugs sind die angussnahen Sensoren (Position 1, Position 2, Position 5) noch auf dem Druckniveau von ca. 55 bar.

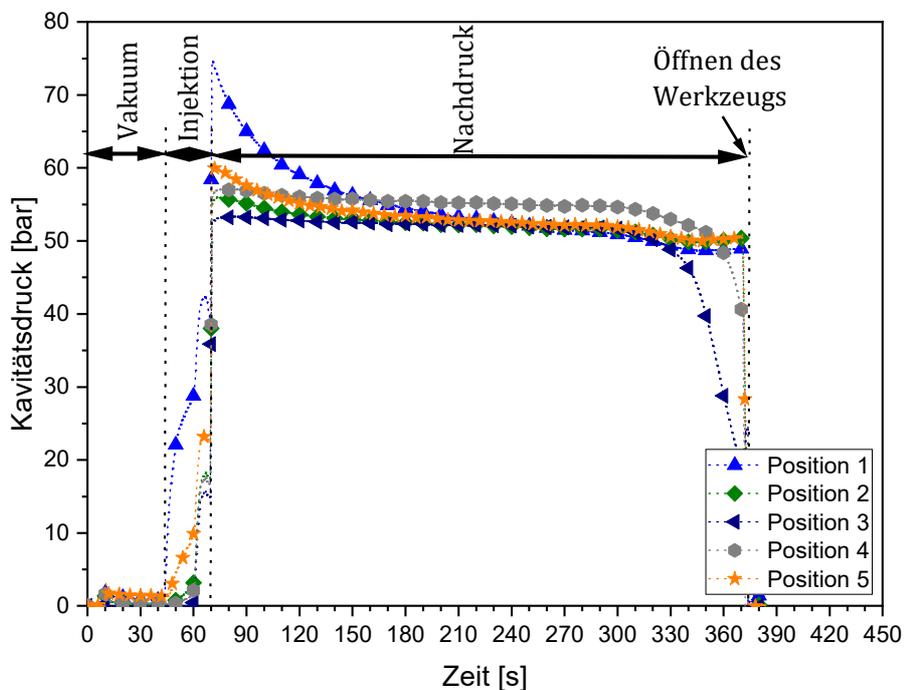


Abbildung 73: Druckverläufe in der Kavität bei Rezeptur F4 mit 2,5 % Aktivator und 5 % Katalysator und 0,1 Gew.-% Wasser [30]

Beim Öffnen des Werkzeugs ist erkennbar, dass die Monomerschmelze nur zum Teil in der Kavität polymerisiert ist. Die Monomerschmelze ist kreisförmig um den Anguss noch flüssig. In diesem flüssigen Bereich hat die Polymerisation an der heißen Werkzeugwand begonnen und das Material geliert. Im Plattenkern ist das Material noch flüssig.

In Abbildung 74 sind die polymerisierten und flüssigen Bereiche zum Zeitpunkt des Öffnens des Werkzeugs dargestellt. Ein Vergleich der Druckverläufe zeigt, dass in den polymerisierten Bereichen alle Sensoren vor dem Öffnen des Werkzeugs einen Druckabfall verzeichnen. Dieser Druckabfall entsteht während der Polymerisation aufgrund der Reaktionsschwindung. In den nicht polymerisierten Bereichen bleiben die Drücke der Sensoren auf einem hohen Druckni-

veau und fallen nicht auf 0 bar ab, da in diesen Bereichen noch keine Reaktionsschwindung auftritt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Kavitätsdrücke Aufschluss über das Stattfinden der Polymerisation der Monomerschmelze geben. Die Polymerisation der Monomerschmelze in der Kavität beginnt in den angussfernen Bereichen und breitet sich zu den angussnahen Bereichen aus. Ursache dafür ist der Zeitgradient der Vermischung während der Injektion des Materials. Die zuerst vermischte und injizierte Schmelze befindet sich bei vollständiger Formfüllung an den Plattenenden. Es lässt sich feststellen, dass die Druckverläufe als Indikator genutzt werden können, ob die Polymerisation in der Kavität stattfindet oder nicht. Der Drucksensor muss nahe des Angusses positioniert sein, um das Ende der Polymerisation zu detektieren, da sich in den angussnahen Bereich die Schmelze befindet, die zuletzt vermischt wurde und damit auch als letztes polymerisiert. Daher wird im Folgenden nur noch der angussnahe Drucksensor ausgewertet.

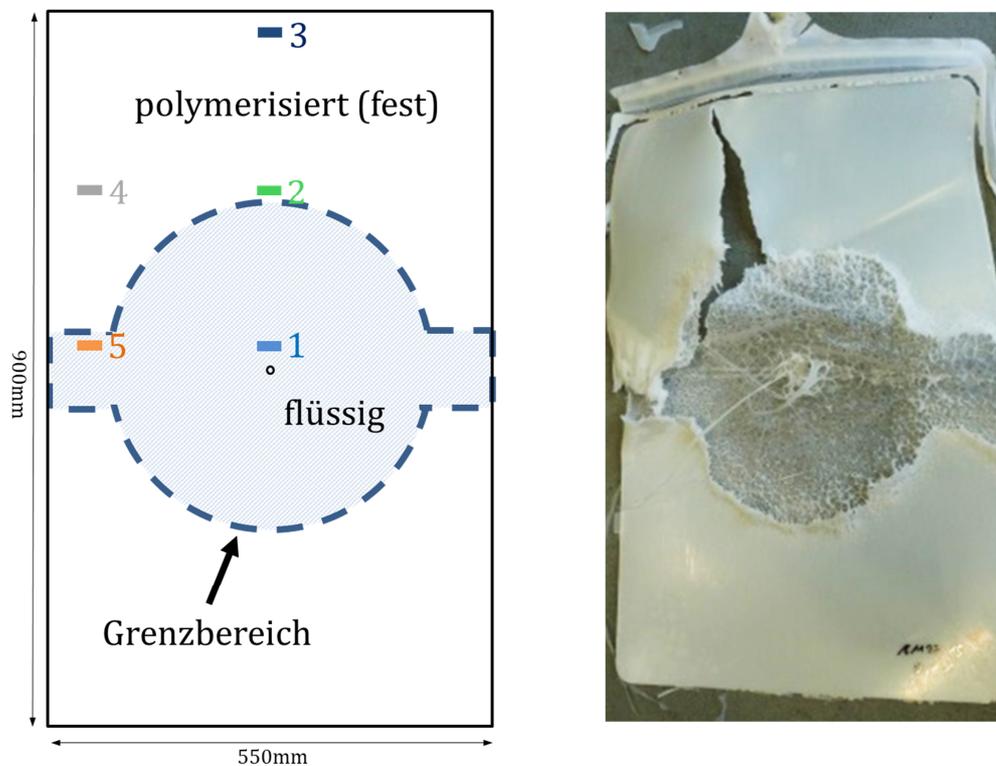


Abbildung 74: Skizze Drucksensorposition (links) und Bild der hergestellten Platte mit 2,5 % Aktivator, 5 % Katalysator und 0,1 Gew.-%  $H_2O$  nach 300 s Polymerisationszeit [30]

Die Ergebnisse zeigen, dass sich diese Methode für die qualitative Bewertung über das Stattfinden der Polymerisation im Werkzeug eignet. Die Messung der Druckverläufe gibt indirekt über das Schwindungsverhalten eine Aussage über das Stattfinden der Reaktion. Allerdings ist diese Methode stark vom Pressenprofil, der Position der Drucksensoren, und der Bauteildicke abhängig.

Für die Untersuchung des Wassereinflusses auf die anionische Polymerisation im T-RTM-Prozess wird der Wasseranteil sukzessive um 0,02 % erhöht (siehe Kap. 3.3.1). Im Folgenden

wird nur der Kavitätsdruckverlauf des angussnahen Drucksensors von Position 1 der Rezepturen F1-F4 dargestellt. Bei Rezeptur F1 mit 0,02 Gew.-% Wasser reicht die Zeit von 300 s für eine vollständige Polymerisation bis zum Öffnen des Werkzeugs nicht aus. (Abbildung 75 links). Jedoch ist die Schmelze soweit polymerisiert, dass sie als Platte entformt und für die analytischen Untersuchungen verwendet werden kann. Bei Rezeptur F2 ist das Entformen eines Bauteils bis zu einem Wassergehalt von 0,04 Gew.-% möglich. Alle Druckverläufe von F2 bis zu einem Wasseranteil von 0,04 Gew.-% (Abbildung 75 rechts) zeigen einen starken Druckabfall bis zum Öffnen des Werkzeugs. Bei einem Wasseranteil von 0,06 Gew.-% ist nach Erreichen des Plateaus kein weiterer Druckabfall zu erkennen. Es hat keine Polymerisation bis zum Öffnen des Werkzeugs stattgefunden [30].

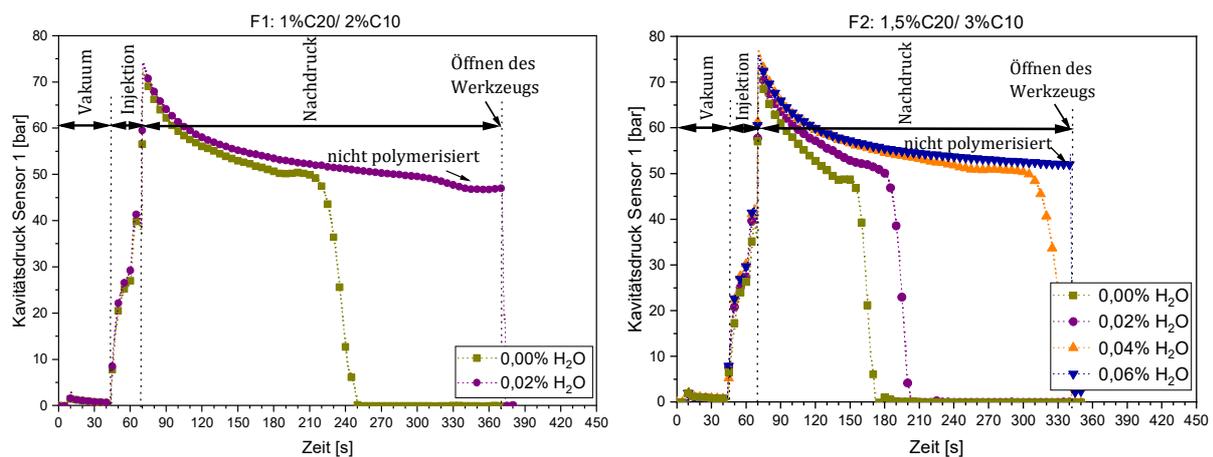


Abbildung 75: Kavitätsdrücke des angussnahen Drucksensors 1 während der Polymerisation von F1 (links) und F2 (rechts) [30]

In Abbildung 76 sind die Druckverläufe der Rezepturen F3 und F4 dargestellt. Die Herstellung von polymerisierten Platten ist bei Rezeptur F3 bis zu einem Wasseranteil von 0,06 Gew.-% möglich. Eine Erhöhung des Wasseranteils auf 0,08 Gew.-% verhindert die Polymerisation bis zum Öffnen des Werkzeugs nach 300 Sekunden Reaktionszeit. Die Drücke der Rezeptur F4 zeigen ähnliche Verläufe. Bei dieser Rezeptur ist die Herstellung von polymerisierten Platten bis zu einem Wasseranteil von 0,08 Gew.-% möglich. Bei einem Wasseranteil von 0,1 Gew.-% ist der Bereich am Drucksensor nicht polymerisiert [30].

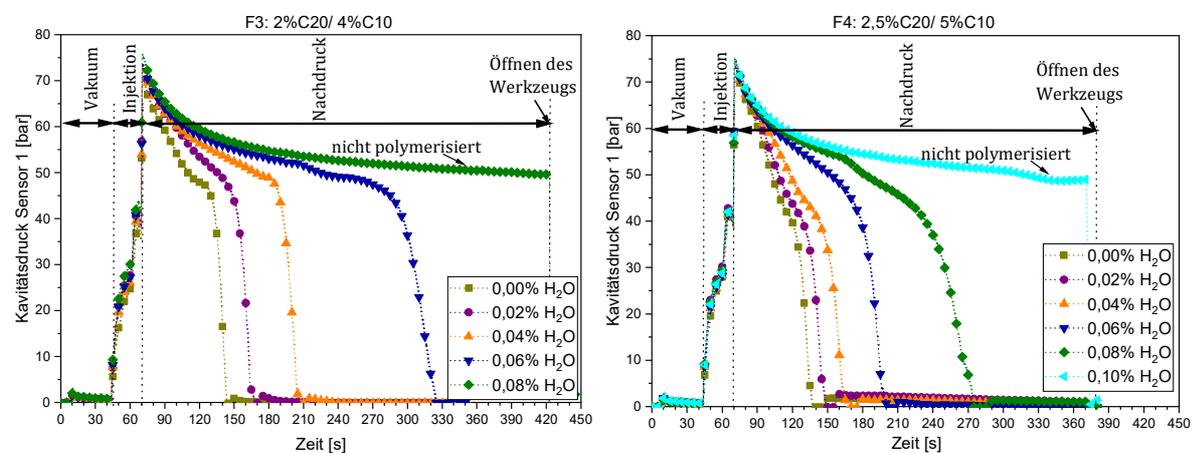


Abbildung 76: Kavitätsdrücke des angussnahen Drucksensors 1 während der Polymerisation von Rezeptur F3 (links) und Rezeptur F4 (rechts) [30]

Je geringer die Aktivator- bzw. Katalysatorkonzentration, umso weniger Wasser kann zudosiert werden, bevor das Material in der Zeit von 300 Sekunden nicht mehr ausreagiert. Bei allen Rezepturen ist zu erkennen, dass durch die Zugabe von Wasser der Druckabfall durch die Polymerisation in der Kavität deutlich langsamer wird und sich das anschließende Plateau stärker ausprägt. Es dauert bei zunehmendem Wassergehalt länger bis die Drücke auf ein Minimum abgefallen sind. Dieser Verlauf kann bei allen Rezepturen beobachtet werden. Die Kavitätsdrücke fallen durch die Reduzierung der für die Polymerisation zur Verfügung stehenden Moleküle langsamer ab, da die Materialschwindung aufgrund der geringeren Polymerisationsrate der Reaktion deutlich langsamer verläuft [30].

Aus den Druckverläufen werden die Zeitpunkte ermittelt, nach denen die Kavitätsdrücke auf 0 bar abgesunken sind. Anhand der Ergebnisse lässt sich feststellen, dass einige Zeiten (schwarze Umrandung) bis zum Erreichen von Null bar der Rezepturen fast identisch sind (Tabelle 15). Aus der theoretischen Berechnung aus Kap. 4.1 geht hervor, dass die Molekülanzahl der zu den schwarz umrandeten Zeiten gehörigen Rezepturen identisch sind. Eine Ausnahme stellen die Zeiten der Rezeptur F1 mit 0,00 Gew.-% Wasser und Rezeptur F2 mit 0,04 Gew.-% Wasser dar. Es ist anzunehmen, dass bei diesen Rezepturen die Umgebungsbedingungen (Klima) die Versuchsbedingungen aufgrund der geringen Anzahl an Aktivator- und Katalysatormolekülen beeinflusst haben.

Tabelle 15: Abgeleitete Zeiten aus den gemessenen Kavitätsdrücken

Wasseranteil	F1	F2	F3	F4
0,00 Gew.-% H <sub>2</sub> O	206 s	126 s	199 s	92 s
0,02 Gew.-% H <sub>2</sub> O	---	155 s	122 s	103 s
0,04 Gew.-% H <sub>2</sub> O	---	296 s	160 s	120 s
0,06 Gew.-% H <sub>2</sub> O	---	---	279 s	156 s
0,08 Gew.-% H <sub>2</sub> O	---	---	---	274 s

Die im Stand der Forschung ermittelten Reaktionszeiten sind wesentlich länger, als die in diesem Kapitel ermittelten Zeiten [25,22]. Die Detektion des Druckabfalls auf 0 bar ist reproduzierbar, kann jedoch nicht mit den Polymerisationszeiten des Stands der Forschung verglichen werden, da das Erreichen von 0 bar kein Kriterium für das Ende der Polymerisation ist. Des Weiteren dauert das Aufheizen der Schmelze in den semi-adiabatischen Laborversuchen wesentlich länger als in dem verwendeten T-RTM-Werkzeug mit relativ dünner Kavität von 2 mm, da aufgrund der geringeren Oberfläche weniger Wärme über das Werkzeug zugeführt wird. Dadurch benötigt die Schmelze in den Studien deutlich länger, bis die Polymerisationstemperatur von 150 °C erreicht wird.

Ausgehend von der Rezeptur F4 mit der höchsten Anzahl reaktiver Moleküle unterscheidet sich die Zeit zu der von Rezeptur F3 und den Rezepturen mit äquivalenten Molekülanteilen um ca. 10 Sekunden. Die Zeitdifferenz von Rezeptur F4 zu Rezeptur F2 und den äquivalenten Molekülanteilen beträgt ca. 30 Sekunden. Die zeitliche Differenz von Rezeptur F4 zu Rezeptur F1 ist ca. 70 Sekunden. Die Auswertung dieser Ergebnisse zeigt, dass die ermittelten Zeiten von der Molekülanzahl der Rezepturen abhängig ist. Diese zeitlichen Abstände entsprechen den bei der semi-adiabatischen Temperaturmethode ermittelten Polymerisationszeiten aus Kap. 4.4.3.

### 5.2.2 Einfluss des Wassergehalts auf die Eigenschaften des unverstärkten aPA6

Der Restcaprolactamgehalt (RC) und das viskositätsmittlere Molekulargewicht werden als Kriterien für die Bestimmung der Polymergüte herangezogen. Der Restcaprolactamgehalt gibt dabei den, während der Reaktion, nicht umgesetzten Monomeranteil an. Anhand des viskositätsmittleren Molekulargewichts wird die durch die Polymerisation durchschnittlich entstandene Kettenlänge der Moleküle ermittelt. Des Weiteren wird der Einfluss des Wassers auf den VOC Gehalt (englisch volatile organic compounds) der polymerisierten Proben und auf die mechanischen Zug- und Biegeeigenschaften ermittelt.

Abbildung 77 zeigt das mittlere Molekulargewicht der Rezepturen F1-F4 mit einem Wasseranteil von 0,00-0,10 Gew.-% bei unverstärkten, polymerisierten Proben. Das mittlere Molekulargewicht  $M_n$  der Rezepturen F1-F4 mit 0 Gew.-% Wasseranteil ist sehr unterschiedlich. Auffallend ist, dass  $M_n$  bei geringer Konzentration von Aktivator und Katalysator (F1) deutlich höher ist, als bei höheren Konzentrationen. Bei der Zugabe von Wasser nimmt das  $M_n$  bei allen Rezepturen deutlich ab. Lediglich die Proben von Rezeptur F2 mit 0,02 Gew.-% Wasser weichen ab und zeigen ein höheres mittleres Molekulargewicht im Vergleich zur Referenz F2 ohne Wasser.

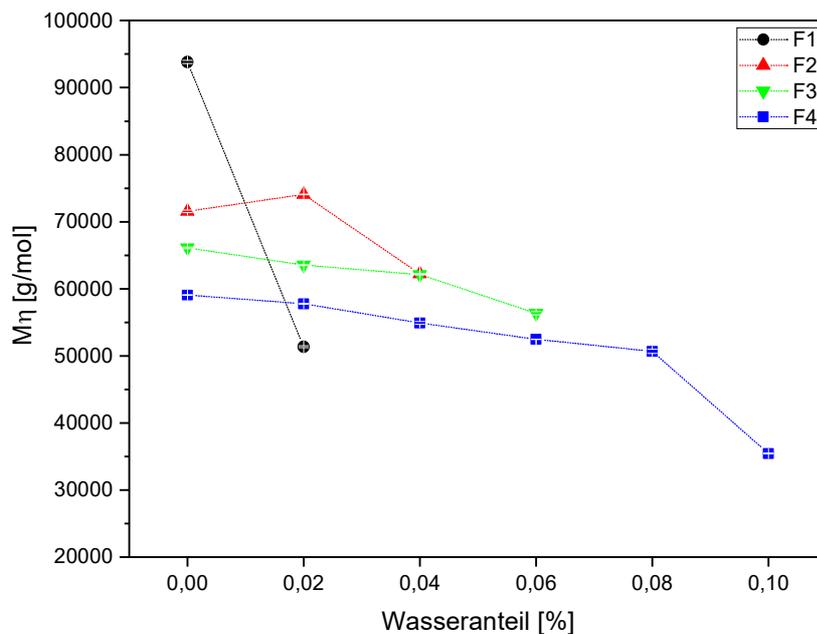


Abbildung 77: Einfluss von Wasser auf das viskositätsmittlere Molekulargewicht  $M_n$  unverstärkter, polymerisierter Proben

Die Untersuchungen von Wollny [35] zeigen, dass bei aPA 6 wesentlich höhere Molekulargewichte als bei PA 6 erzielbar sind. So liegen die Molekulargewichte von aPA 6 im Bereich von 70000 bis 100000 g/mol. Die Molekulargewichte von PA 6 liegen im Bereich von 20000 bis 30000 g/mol. Die in dieser Arbeit ermittelten Molekulargewichte der Rezepturen F1 und F2 ohne Wasser bestätigen die Ergebnisse von Wollny. Allerdings sind die Molekulargewichte der Rezepturen mit höherem Aktivator- und Katalysatoranteil (F3 und F4), sowie die Molekulargewichte Proben mit Wasseranteil geringer als 70000 g/mol. Trotzdem sind auch die für Rezeptur F4 ermittelten, geringsten Molekulargewichte im Vergleich zu den Molekulargewichten von PA 6 wesentlich höher. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass der Anteil von Aktivator und Katalysator, sowie der Wasseranteil einen Einfluss auf das mittlere Molekulargewicht bei der Ver-

arbeitung im T-RTM-Prozess haben. Jedoch sind die durch Wasser reduzierten Molekulargewichte des aPA 6 nicht geringer als die Molekulargewichte von PA 6.

In Abbildung 78 ist der Restcaprolactamgehalt, der bei unterschiedlichen Wasseranteilen polymerisierten Proben, dargestellt. Die Restcaprolactamwerte der Proben von Rezeptur F1-F4 ohne Wasseranteil liegen alle unterhalb von 1 %. Die Proben von Rezeptur F1 ohne Wasser haben einen Restcaprolactamgehalt von 0,6 %. Die Zugabe von 0,02 Gew.-% Wasser bei Rezeptur F1 verursacht einen Anstieg des Restcaprolactamgehalts auf über 12 %. Bei den Rezepturen mit höherem Aktivator- und Katalysatoranteil ist kein Anstieg des Restcaprolactams bei 0,02 Gew.-% Wasseranteil erkennbar. Die Rezeptur F2 zeigt erst bei 0,04 Gew.-% Wasseranteil einen erhöhten Restcaprolactamgehalt im Vergleich zur Referenz ohne Wasser. Der Restcaprolactamgehalt der Proben von Rezeptur F3 steigt ab einem Wassergehalt von 0,06 Gew.-% und bei den Proben von Rezeptur F4 ab einem Wassergehalt von 0,1 Gew.-% an.

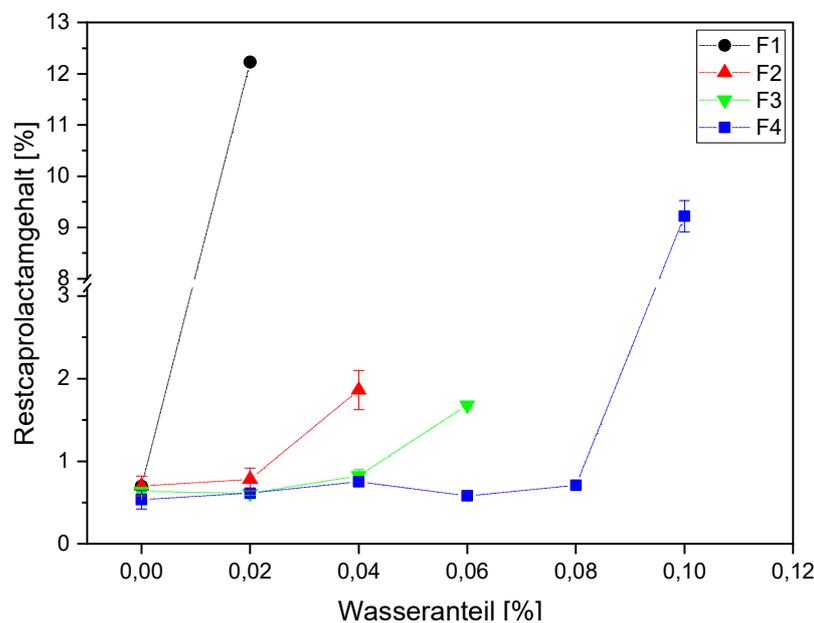


Abbildung 78: Einfluss von Wasser auf den Restcaprolactamgehalt unverstärkter, polymerisierter Proben [30]

Die Ergebnisse zeigen, wie auch die Ergebnisse des mittleren Molekulargewichts, dass der Wassereinfluss bei Rezepturen mit geringem Aktivator- und Katalysatoranteil wesentlich größer ist als bei Rezepturen mit höherem Aktivator- und Katalysatoranteil. Der Vergleich der Rezepturen mit hohen Restmonomeranteilen (F1 0,02 Gew.-%, F2 0,04 Gew.-%, F3 0,06 Gew.-% F4 0,1 Gew.-%) mit den ermittelten Polymerisationszeiten aus den semi-adiabatischen Temperaturversuchen (Tabelle 12) verdeutlicht, dass die ermittelten Polymerisationszeiten dieser Rezepturen sehr nahe an der Polymerisationszeit bei der Herstellung der Proben von 300 Sekunden liegen. Daraus lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass die hohen Restcaprolactamgehalte aus einer nicht vollständig abgeschlossenen Polymerisation resultieren, die durch den Einfluss des eingebrachten Wassers verursacht wird.

Die Bestimmung der Emissionswerte (VOC) ist für den Einsatz in vielen Anwendungen Voraussetzung. Für den Einsatz im Interieur von Fahrzeugen gilt ein Grenzwert, der nicht überschritten werden darf. Alle Proben mit einem VOC-Wert über 100 µg/g sind für einen Einsatz im Interieur nicht geeignet, da sich niedermolekulare Anteile im Polymer unter Temperatureinfluss aus dem Material verflüchtigen.

In Abbildung 79 sind die VOC-Werte polymerisierter Proben der vier Rezepturen in Abhängigkeit des zudosierten Wassergehalts dargestellt. Die Methodik der VOC-Messungen ist in Kap. 3.4.3 beschrieben. Die Proben der Rezepturen F1-F4 mit 0,00 Gew.-% Wasser zeigen einen sehr geringen VOC-Anteil. Der VOC-Gehalt von Rezeptur F1 liegt nach der Zugabe von 0,02 Gew.-% Wasser mit 1080  $\mu\text{g/g}$  deutlich über dem OEM Grenzwert von 100  $\mu\text{g/g}$  [147]. Bei der Rezeptur F2 steigt der VOC-Wert erst bei einem zudosierten Wasseranteil von 0,04 Gew.-% auf 1056  $\mu\text{g/g}$  und bei Rezeptur F3 bei einem Wasseranteil von 0,1 Gew.-% auf 912  $\mu\text{g/g}$  an.

Mit Ausnahme von Rezeptur F3 steigen bei den Rezepturen F1, F2 und F4 die VOC-Werte bei denselben Wasseranteilen, bei denen auch der Restmonomeranteil steigt bzw.  $M_n$  überproportional abfällt. Daraus lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass die VOC-Emissionen durch eine Reduktion des Restmonomeranteils bei der Polymerisation von Caprolactam zu aPA 6 und damit auch im T-RTM-Prozess durch eine Anpassung der Rezeptur oder Additivierung von Aktivator und Katalysator reduziert werden können.

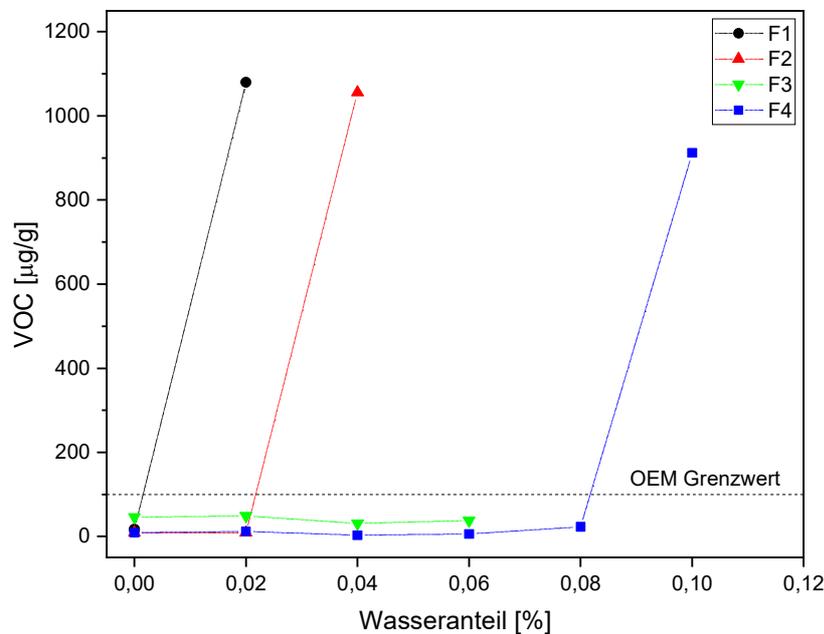


Abbildung 79: Einfluss von Wasser auf den VOC-Gehalt unverstärkter Proben bei unterschiedlichen Rezepturen

Im Folgenden wird der Einfluss von Wasser auf die mechanischen Eigenschaften polymerisierter Proben bestimmt. Die Polymerisationszeit aller Proben wird mit 300 Sekunden konstant gehalten. Die mechanischen Eigenschaften der unverstärkten Proben werden anhand von Zug- und Biegeversuchen charakterisiert (Kap.3.4.3). Eine mechanische Charakterisierung ist dabei nur bei weitgehend polymerisierten Proben möglich, die als feste Platte nach 300 Sekunden Reaktionszeit entformt werden konnten. Die Polymerisation der Proben der Rezeptur F1 mit 0,02 Gew.-% Wasser war zu gering, sodass keine mechanische Charakterisierung durchgeführt werden konnte.

In Abbildung 80 sind die Zugsteifigkeit und Zugfestigkeit unverstärkter Proben in Abhängigkeit des zur Schmelze zudosierten Wassergehalts dargestellt. Die Referenzproben der Rezepturen F1-F4 ohne Wasser zeigen mit abnehmendem Aktivator- und Katalysatoranteil eine höhere Steifigkeit. Die entsprechenden Festigkeiten der vier Rezepturen unterscheiden sich nicht. Die Rezeptur F2 zeigt nach der Zugabe von 0,04 Gew.-% Wasser eine Abnahme der Steifigkeit und der Festigkeit. Bei Rezeptur F4 ist eine Abnahme der Steifigkeit und Festigkeit erst bei einem

Wasseranteil von 0,1 Gew.-% erkennbar. Bei Rezeptur F1 sind die Proben nach der Dosierung von 0,02 Gew.-% Wasser zu schlecht polymerisiert, sodass keine Prüfkörper erstellt werden konnten. Dies gilt auch für die Probenherstellung von Rezeptur F3 mit 0,08 Gew.-% Wasser.

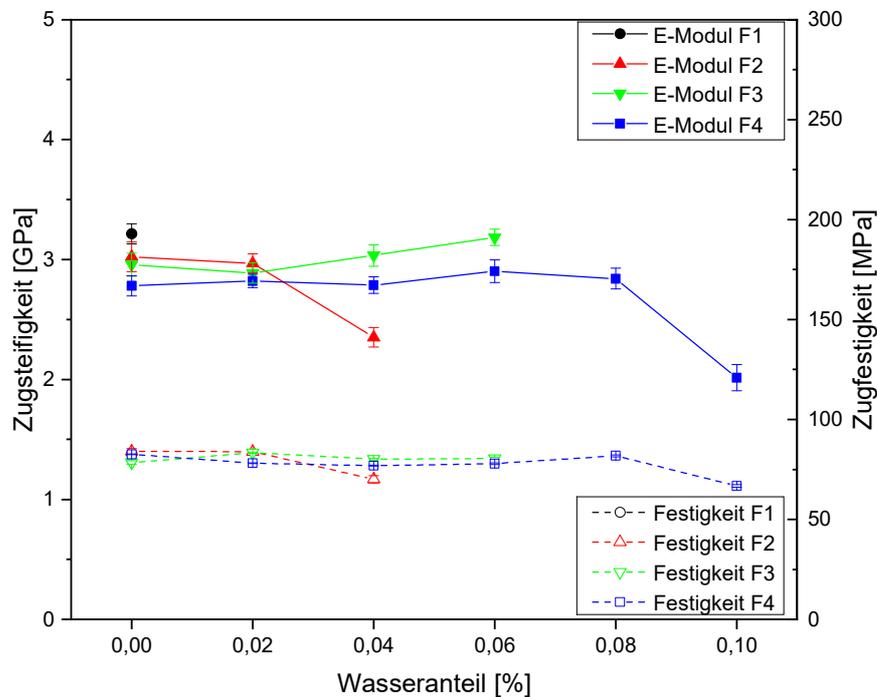


Abbildung 80: Einfluss von Wasser auf die Zugeigenschaften unverstärkter Proben

Die ermittelten Zugsteifigkeiten und Zugfestigkeiten unverstärkter Proben bestätigen bisherige Studien, bei denen Werte von 2,79 GPa - 3 GPa (Zugsteifigkeit) und 68 MPa - 76 MPa (Zugfestigkeit) angegeben werden [26,28,148]. Die Zugsteifigkeit bei den Rezepturen ohne Wasseranteil ist bei geringeren Konzentrationen von Aktivator und Katalysator höher. Der Einfluss der Konzentration von Aktivator und Katalysator auf die Festigkeit ohne Wasseranteil ist dagegen unerheblich. Die Zugabe von Wasser beeinflusst hingegen die mechanischen Kennwerte. Bei geringen Konzentrationen von Aktivator und Katalysator ist der Einfluss von Wasser früher erkennbar. Bereits 0,04 Gew.-% Wasseranteil bei F2 führt zu einer deutlichen Verringerung der Steifigkeit und Festigkeit. Dagegen ist eine Abnahme der Steifigkeit und Festigkeit bei Rezeptur F4 erst bei größeren Wasseranteilen von 0,1 Gew.-% zu erkennen. Das Molekulargewicht, der Restmonomergehalt und die VOC-Emissionen zeigen bei den gleichen Wasseranteilen eine Änderung der Messwerte. Die Abnahme der Steifigkeit bei F2 mit 0,04 Gew.-% Wasser und F4 mit 0,1 Gew.-% Wasser ist mit der Abnahme des Molekulargewichts zu erklären. Eine Ausnahme stellt F3 mit 0,06 Gew.-% Wassergehalt dar. Der Anstieg der Steifigkeit ist nicht erklärbar. Auch der Vergleich mit dem Kristallisationsgrad der Proben lässt keinen Zusammenhang erkennen (Anhang 16).

Abbildung 81 zeigt den Einfluss von Wasser auf die Biegesteifigkeit und Biegefestigkeit polymerisierter, unverstärkter Proben. Die Biegeeigenschaften verhalten sich ähnlich der Zugeigenschaften. Bei den Proben ohne Wasseranteil ist die Steifigkeit bei der geringsten Konzentration von Aktivator und Katalysator am höchsten. Die Abnahme der Biegesteifigkeiten ist bei den gleichen Anteilen an Wasser im Vergleich zu den Zugprüfungen zu erkennen. Bei Rezeptur F2 ist die Biegefestigkeit bis zu einem Wasseranteil von 0,02 Gew.-% konstant. Eine weitere Erhöhung des Wasseranteils reduziert die Biegesteifigkeit deutlich. Die Charakterisierung der Proben von Rezeptur F3 zeigt einen konstanten Verlauf der Biegefestigkeit, die bei 0,06 Gew.-% Wasseranteil etwas abfällt. Bei Rezeptur F4 steigt die Biegefestigkeit bei der Zugabe von

Wasser bis zu einem Wassergehalt von 0,08 Gew.-% leicht an. Erst bei 0,1 Gew.-% Wasseranteil sinkt die Biegefestigkeit stark ab. Der Abfall der Biegefestigkeit und Biegesteifigkeit der Proben F2 mit 0,04 Gew.-% Wasseranteil, F3 mit 0,06 Gew.-% Wasseranteil und F4 mit 0,1 Gew.-% Wasseranteil ist auf das niedrige Molekulargewicht zurückzuführen.

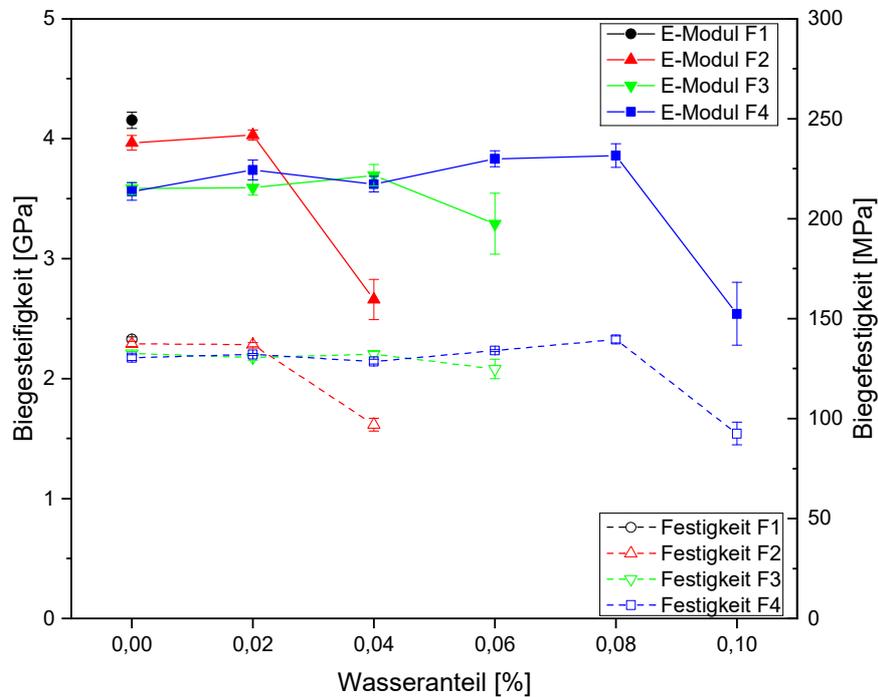


Abbildung 81: Einfluss von Wasser auf die Biegeeigenschaften unverstärkter Proben

Die Ergebnisse der Zug- und Biegeeigenschaften verdeutlichen, dass eine Erhöhung der Wasserkonzentration in der Schmelze nicht unmittelbar zu einer Abnahme der mechanischen Kennwerte führt. Das Wasser in der Schmelze hat erst einen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte, wenn die Polymerisationszeit im Werkzeug nicht mehr für eine vollständige Polymerisation ausreicht und daraus ein geringeres Molekulargewicht resultiert. In dieser Arbeit wurde die Polymerisationszeit mit 300 Sekunden konstant gehalten. Bei Rezepturen bei denen durch Wasserzugabe diese Polymerisationszeit nicht ausreichend war, führte die unvollständige Polymerisation zum Abfall der Kennwerte.

Laut Rijkswijk sind die mechanischen Eigenschaften unverstärkter Proben hauptsächlich vom Polymerisationsgrad und dem Kristallisationsgrad abhängig und weniger vom Molekulargewicht oder der Anzahl an Verzweigungen der Molekülketten [26]. In den Studien dieser Arbeit bleibt der Kristallisationsgrad bei allen Proben der Rezepturen F1-F4 auch nach Wasserzugabe konstant (Anhang 16). Aus diesem Grund kann ein Einfluss von zudosiertem Wasser auf die Kristallisation und damit auch auf die mechanischen Eigenschaften ausgeschlossen werden. Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse zeigen dagegen, dass sowohl das Molekulargewicht als auch die mechanischen Eigenschaften durch die Wasserzugabe abnehmen.

Das durch Nebenreaktionen gebundene Wasser im aPA 6 hat bis zu einem bestimmten Anteil keinen erkennbaren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Allerdings verlangsamt das Wasser aufgrund der Reduzierung der für die Polymerisation zur Verfügung stehenden Moleküle die Reaktionskinetik. Die konstante Polymerisationszeit von 300 Sekunden reicht daher für eine vollständige Polymerisation, je nach verwendeter Rezeptur und Wasseranteil, nicht mehr aus. Somit steigen der Restcaprolactamanteil und die VOC-Emissionen stark an. Gleichzeitig sinkt das Molekulargewicht, da die Polymerisation noch nicht abgeschlossen ist. Die un-

vollständige Polymerisation hat dann einen deutlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Dieser Einfluss ist bei den Rezepturen F2 ab 0,04 Gew.-% Wasseranteil, F3 ab 0,06 Gew.-% Wasseranteil und bei F4 ab 0,1 Gew.-% Wasseranteil zu erkennen.

### 5.2.3 Einfluss von Wasser auf die Eigenschaften faserverstärkter Lamine

Die Herstellung von Faserverbunden im T-RTM-Prozess bietet die Möglichkeit die mechanischen Eigenschaften im Bauteil durch die Integration von kontinuierlichen Fasern signifikant zu steigern. Ins Werkzeug eingebrachte Fasern können jedoch die Polymerisation beeinflussen. Deshalb werden die faserverstärkten Lamine anhand derselben Methoden wie die unverstärkten Proben charakterisiert. In diesem Kapitel wird der Wassereinfluss auf im T-RTM-Prozess hergestellte, faserverstärkte Lamine in Fließrichtung (0° Richtung) und quer zur Fließrichtung (90° Richtung) untersucht. Vergleichbar zu Kap. 5.2.2 werden der Restcaprolactamgehalt (RC), das viskositätsmittlere Molekulargewicht, der VOC-Gehalt und die mechanischen Eigenschaften der faserverstärkten Lamine bestimmt. Bei Rezeptur F1 ist der Wassereinfluss auf die Polymerisation so groß, dass bei einer Zugabe von 0,02 Gew.-% die Proben nicht polymerisieren. Bei den Rezepturen F2 und F3 können bis zu einem Wassergehalt von 0,02 Gew.-% bzw. 0,04 Gew.-% und bei Rezeptur F4 bis 0,08 Gew.-% hergestellt und untersucht werden.

Zur Untersuchung des Wassereinflusses auf die Polymergüte werden das mittl. Molekulargewicht und der Restcaprolactamgehalt der hergestellten Platten bestimmt. In Abbildung 82 ist der Einfluss von Wasser auf das viskositätsmittlere Molekulargewicht faserverstärkter Proben dargestellt. Das viskositätsmittlere Molekulargewicht  $M_{\eta}$  der faserverstärkten Proben liegt bei den Referenzrezepturen ohne Wasser von Rezeptur F1 bei durchschnittlich 139983 g/mol, Rezeptur F2 bei 115194 g/mol, Rezeptur F3 bei 97621 g/mol und von Rezeptur F4 bei 84917 g/mol. Die Messwerte von Rezeptur F4 zeigen eine geringe Abnahme des Molekulargewichts bei zunehmendem Wasseranteil. Bei den Rezepturen F2 und F3 liegen die Messwerte im Rahmen der Standardabweichung.

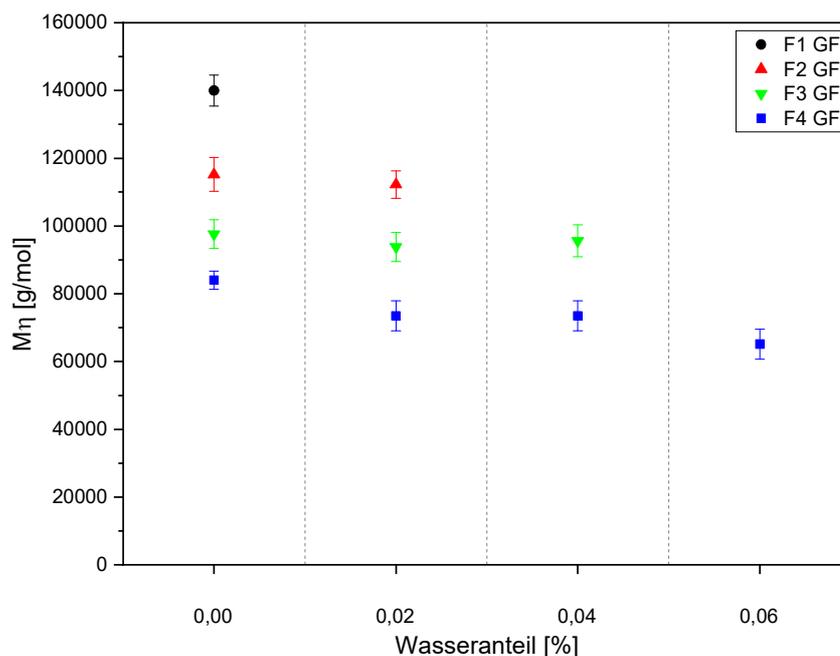


Abbildung 82: Einfluss von Wasser auf das viskositätsmittlere Molekulargewicht faserverstärkter Proben

Bei den Referenzen von F1-F4 ist ein deutlicher Unterschied des Molekulargewichts zu erkennen. Je geringer der Anteil an Aktivator ist, desto höher ist das Molekulargewicht. Dies liegt an der geringeren Anzahl von Molekülen, an denen das Kettenwachstum beginnt. Das Molekulargewicht nimmt bei F2, F3 und F4 durch die Zugabe von Wasser nur geringfügig ab. Die Wasserzugabe der vier Rezepturen zeigt auch bei den Laminaten keinen wesentlichen Einfluss auf das Molekulargewicht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Molekulargewichte der Rezepturen F1-F4 der faserverstärkten Lamine größer als die Molekulargewichte der unverstärkten Proben sind. Grund dafür ist die geringere Anzahl an Aktivatormolekülen, die für die anionische Polymerisation der glasfaserverstärkten Proben zur Verfügung stehen. Aktivatormoleküle (N-Acylactam) reagieren chemisch mit Silan-Molekülen der Glasfaserschichte (NH<sub>2</sub>-Gruppe) und stehen deshalb nicht mehr für die anionische Polymerisation der Matrix zur Verfügung [149].

In Abbildung 83 sind die Restmonomeranteile von  $\epsilon$ -Caprolactam für die Rezepturen F1-F4 dargestellt. Aus den hergestellten T-RTM-Laminaten sind Proben aus den Bereichen "Angussnah" (AN), "Mitte" (MI) und "Angussfern" (AF) entnommen. Auffallend ist der hohe Restmonomeranteil der Proben im AF Bereich. Dieser Effekt ist bei F1 bereits ohne die Zugabe von Wasser zu sehen.

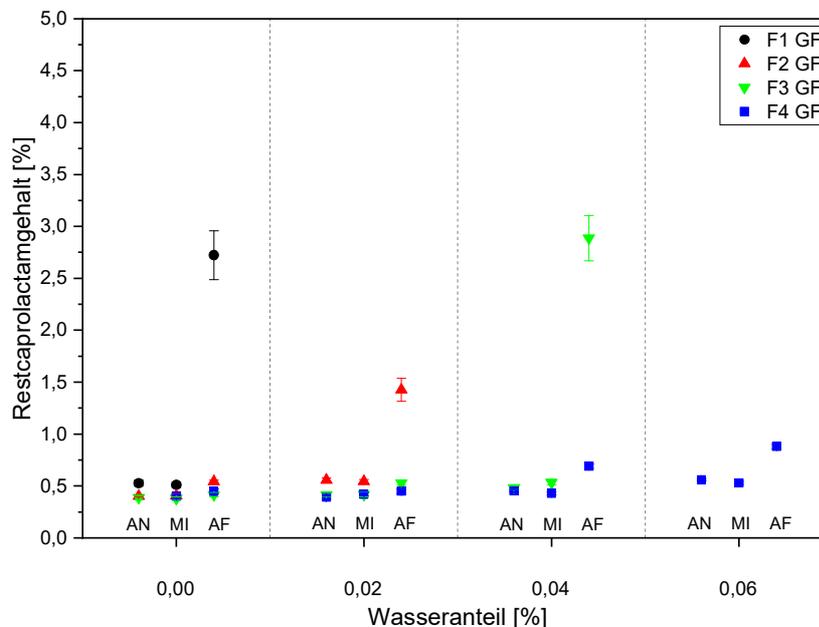


Abbildung 83: Einfluss von Wasser auf die Restmonomeranteile faserverstärkter Proben

Die Referenzmessungen bei 0Gew.-% Wasser der Rezepturen F2-F4 zeigen an allen drei Messpositionen (AN, MI, AF) annähernd gleiche Restmonomeranteile von ca. 0,5 %. Ein Anstieg des Restmonomeranteils im AF-Bereich ist bei F2 ab 0,02 Gew.-% Wasser, bei F3 ab 0,04 Gew.-% Wasser und bei F4 ab 0,06 Gew.-% Wasser zu erkennen. Diese Werte werden im Folgenden als Grenzwasseranteil bezeichnet.

Die Restcaprolactam-Werte steigen bei einem zudosierten Wassergehalt nahe dem Grenzwassergehalt vom Bereich AN zum Bereich AF an. Dies ist bei Rezeptur F4 und F3 ab einem Wasseranteil von 0,04 Gew.-%, bei Rezeptur F2 ab einem Wasseranteil von 0,02 Gew.-% und bei Rezeptur F1 bei 0,00Gew.-% Wasseranteil der Fall. Die Restcaprolactam-Werte bei zudosierten Wassergehalten, die deutlich unterhalb dieser Wasseranteile liegen, sind über das Bauteil vom angussnahen Bereich bis zum angussfernen Bereich nahezu konstant. Die Erhöhung des Restmonomeranteils im angussfernen Bereich kann nicht mit dem Zeitgradienten der Vermischung während der Injektion zusammenhängen, da die Polymerisation vom Bauteilrand nach innen

zur Bauteilmitte fortschreitet (Kap. 5.2.1). Die Reduktion der reaktiven Aktivator- und Katalysatormoleküle durch Wasserzugabe machen die Reaktion anfälliger für weitere Störeffekte. Während der Injektion wird die Schlichte und weitere Verunreinigungen, wie bspw. Feuchtigkeit auf der Faseroberfläche ausgewaschen und von der Kavitätmitte (Bereich AN) nach außen zum Kavitätsrand (Bereich AF) geschwemmt. Diese sammeln sich im AF Bereich und stören dort die anionische Polymerisation [75].

In Abbildung 84 sind die VOC-Werte zur Bewertung der Emissionen von leichtflüchtigen Substanzen dargestellt. Die Proben sind ebenfalls aus den Bereichen "Angussnah" (AN), "Mitte" (MI) und "Angussfern" (AF) entnommen. Bei Proben mit einem höheren Wassergehalt sind auch die VOC-Werte höher. Bei allen vier Rezepturen zeigt sich, dass die VOC-Werte ab einem gewissen Wasseranteil vom Bereich AN zum Bereich AF deutlich ansteigen. Dieser Anstieg der Messwerte im Bereich AF im Vergleich zum Bereich AN findet bei identischen Wasseranteilen im Vergleich zu den Ergebnissen der Restcaprolactambestimmungen statt. Die erhöhten VOC-Werte sind daher auf die hohen Restcaprolactamanteile im Bereich AF zurückzuführen. Aufgrund des geringen Molekulargewichts und der geringen Molekülgröße des  $\epsilon$ -Caprolactams, kann dieses an die Oberfläche diffundieren und sich verflüchtigen.

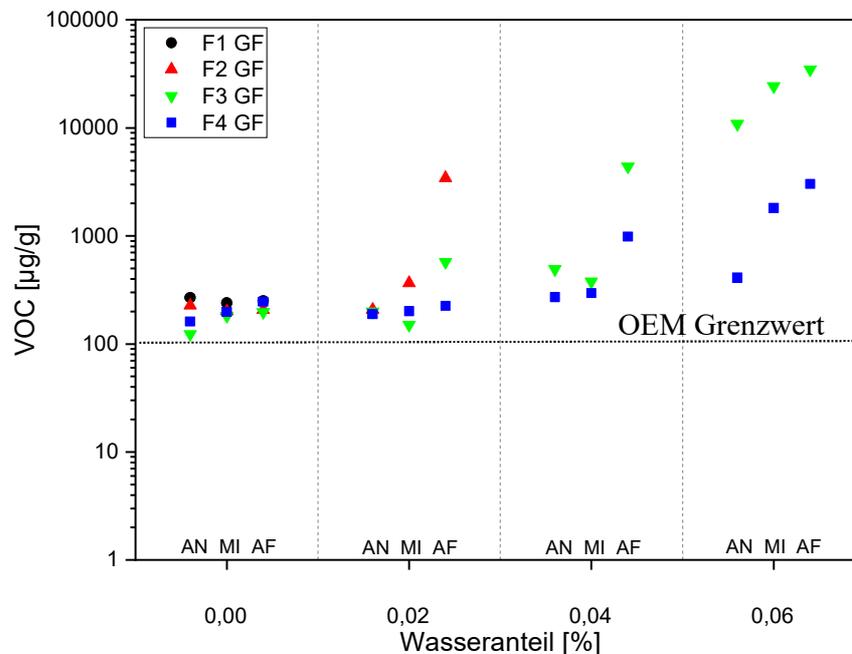


Abbildung 84: Einfluss von Wasser auf die VOC-Emissionen faserverstärkter Proben

Die Fasereigenschaften dominieren in Faserrichtung bei guter Fasermatrixanhaftung die mechanischen Eigenschaften des Laminats. Zur Bewertung und zum Vergleich der mechanischen Eigenschaften der hergestellten Lamine wird zunächst der Faservolumengehalt ermittelt.

In Abbildung 85 sind die ermittelten Faservolumenanteile der hergestellten Lamine dargestellt. Die Proben haben durchschnittlich einen Faservolumenanteil von 47 %. Die maximale Differenz des Faservolumenanteils der untersuchten Proben beträgt 1,8 %. Aufgrund dieses geringen Unterschieds der Faseranteile sind die Proben vergleichbar.

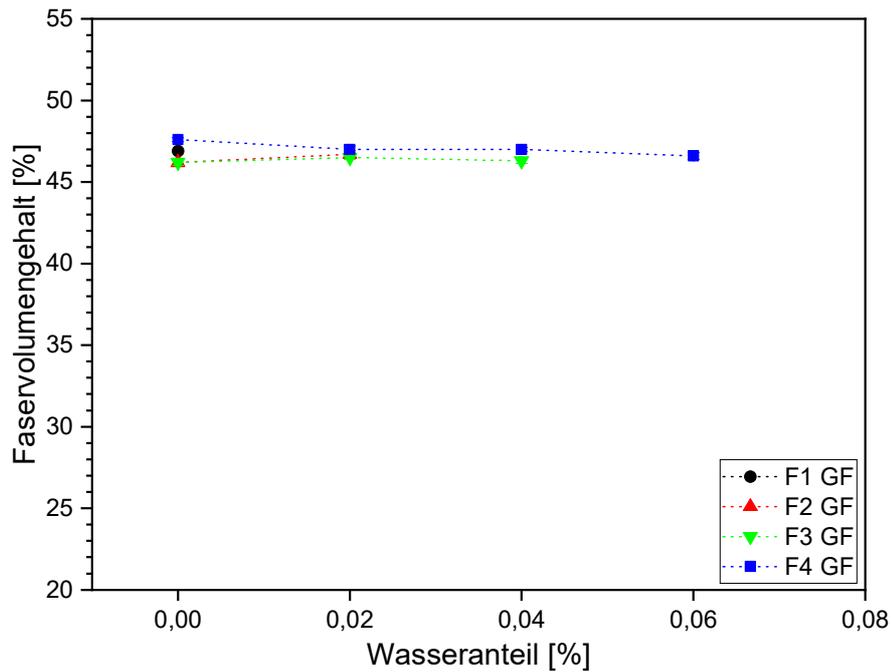


Abbildung 85: Faservolumengehalt der aus den Rezepturen F1-F4 hergestellten Proben

Bei einem Gewebe mit gleichen Faseranteilen in  $0^\circ$  und  $90^\circ$  Richtung können Unterschiede aufgrund der unterschiedlichen Fadenspannung und Fadendichte bei der Gewebeerstellung auftreten. Diese Unterschiede haben einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Faserverbundbauteils. Desweiteren können prozesstechnische Einflüsse wie z.B. Verschiebungen einzelner Rovings durch die Matrixströmung während der Injektion die mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Aus diesen Gründen werden die mechanischen Eigenschaften in  $0^\circ$  Richtung und in  $90^\circ$  Richtung charakterisiert. Die detaillierten Informationen können dem Probenentnahmeplan entnommen werden (Anhang 2).

Die Zugeigenschaften der faserverstärkten Faserverbundbauteile in Abhängigkeit des vor der Polymerisation zudosierten Wassers sind in Abbildung 86 in  $0^\circ$  Richtung dargestellt. Die Proben zeigen bei einem Faservolumengehalt von ca. 47 % Steifigkeiten im Bereich von 20 - 22 GPa und Festigkeiten im Bereich von 300 - 500 MPa.

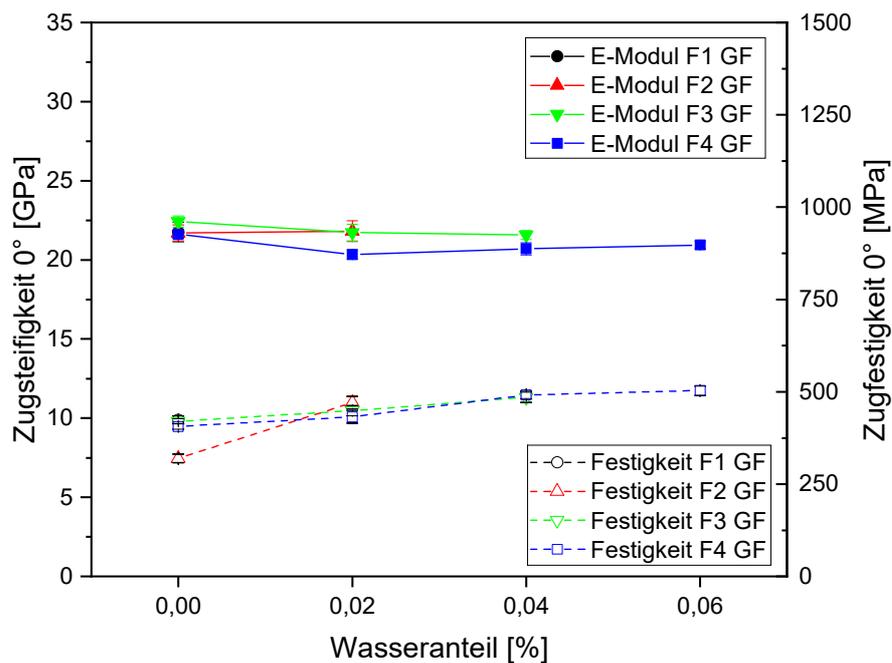


Abbildung 86: Einfluss von Wasser auf die Zugeigenschaften in 0° Prüfrichtung faserverstärkter Proben

In Abbildung 87 sind die mechanischen Eigenschaften in 90° Richtung dargestellt. Die Zugsteifigkeiten liegen im Bereich von 18-21 GPa. Die Festigkeiten sind im Bereich von 250-370 MPa. Es ist erkennbar, dass die Steifigkeiten und Festigkeiten in 90° Prüfrichtung geringer sind als die Steifigkeiten und Festigkeiten in 0° Prüfrichtung.

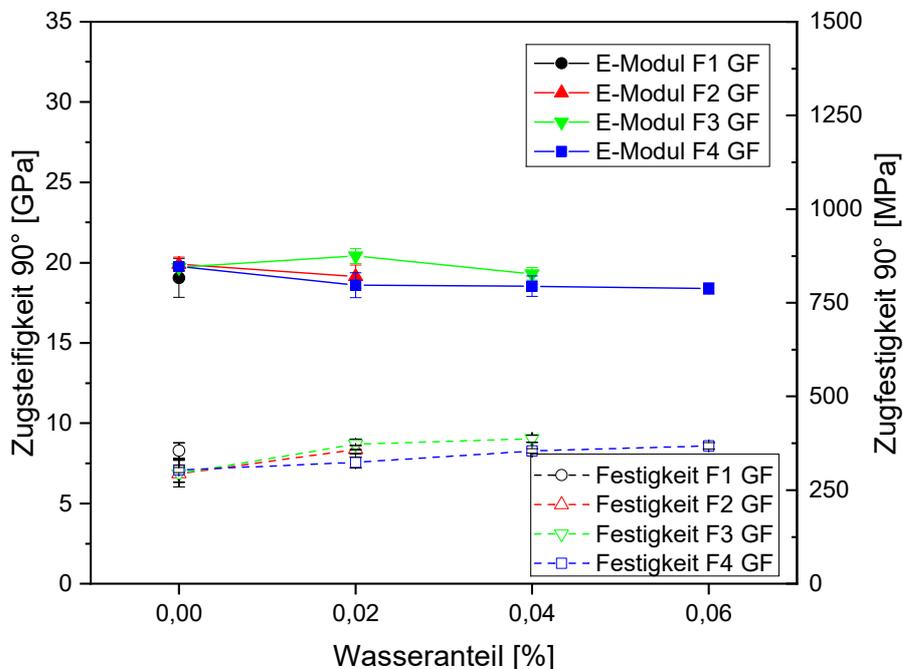


Abbildung 87: Einfluss von Wasser auf die Zugeigenschaften in 90° Prüfrichtung faserverstärkter Proben

Die Ergebnisse zeigen bei allen Proben sehr geringe Standardabweichungen. Die Kennwerte der 0° getesteten Proben sind sowohl bei der Steifigkeit wie auch bei der Festigkeit etwas höher.

her. Eine Verschiebung einzelner Fasern durch die Injektion der Schmelze ist bei den Proben nicht erkennbar. Die Fasern liegen in Kettrichtung gestreckter vor als die Fasern in Schussrichtung. Die damit verbundene geringere Ondulation der Kettfäden resultiert in einer höheren Steifigkeit der Proben, die in  $0^\circ$  Richtung geprüft werden. Ein Einfluss des Wassers auf die Zugsteifigkeit und Zugfestigkeit der Laminare ist nicht erkennbar.

In Abbildung 88 und Abbildung 89 sind die Biegeeigenschaften der Rezepturen in Abhängigkeit des zugegebenen Wassergehalts dargestellt. Die Ergebnisse sind ähnlich den Zugergebnissen. Bei allen vier Rezepturen ist nach der Wasserzugabe kein wesentlicher Unterschied in den Steifigkeiten und Festigkeiten festzustellen. Die Werte in  $0^\circ$  Prüfrichtung liegen geringfügig höher als die Werte in  $90^\circ$  Prüfrichtung. Die Standardabweichungen sind ebenfalls bei allen Proben sehr gering.

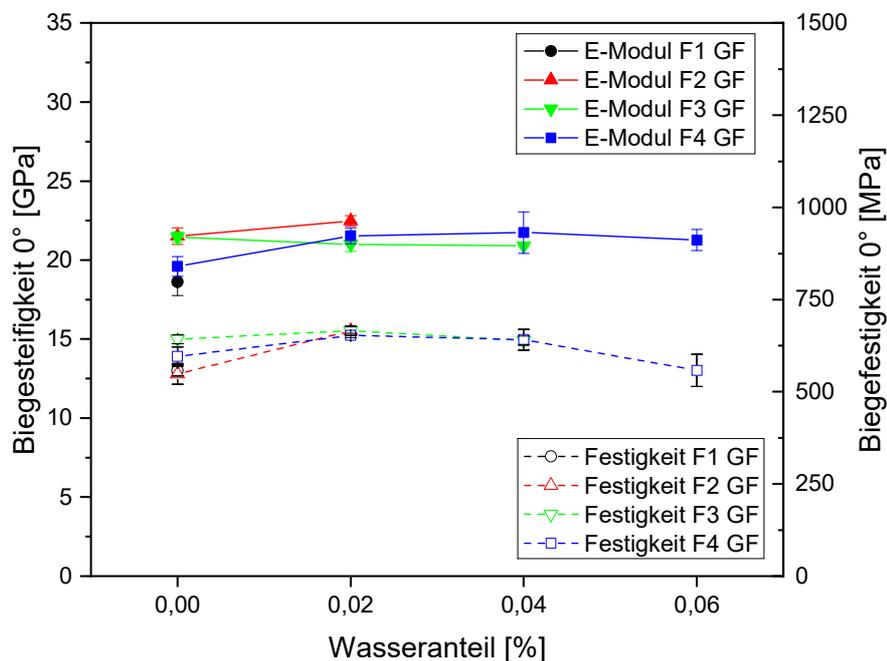


Abbildung 88: Einfluss von Wasser auf die Biegeeigenschaften in  $0^\circ$  Prüfrichtung faserverstärkter Proben

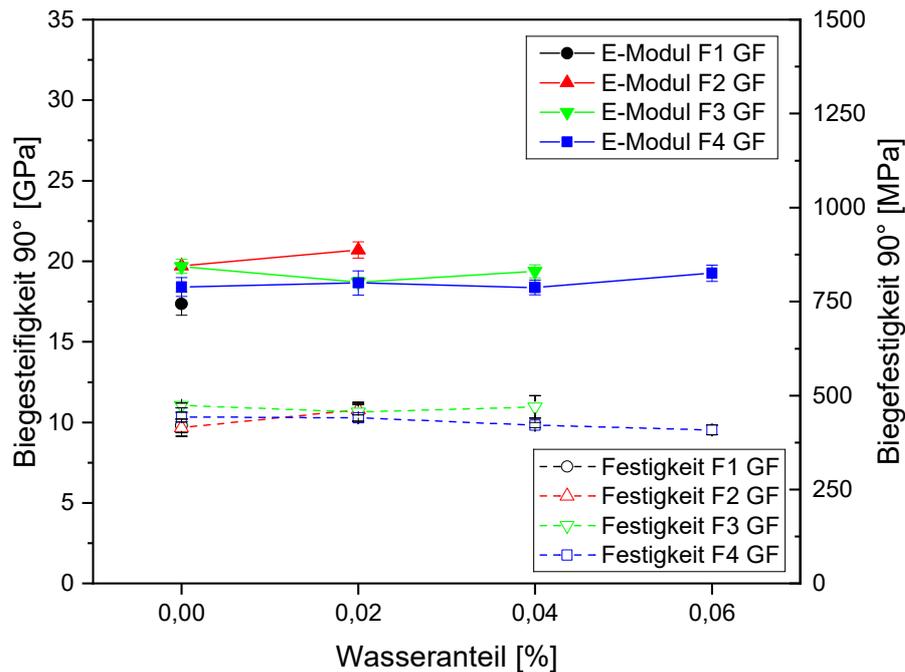


Abbildung 89: Einfluss von Wasser auf die Biegeeigenschaften in 90° Prüfrichtung faserverstärkter Proben

Die Zug- und Biegeeigenschaften der glasfaserverstärkten Proben sind mit den Studien aus dem Stand der Technik vergleichbar [26,28,148]. Die Werte nehmen durch die Zudosierung von Wasser nicht wesentlich ab. Sowohl bei den Zugversuchen als auch bei den Biegeversuchen war kein Bruch der Proben bis zum Ende der Messung erkennbar. Da die Beanspruchung in der Probe bei den Biegetests hauptsächlich eine Schubbeanspruchung ist, kann daraus geschlossen werden, dass das Wasser keinen signifikanten Einfluss auf die Fasermatrixanhaftung hat.

#### 5.2.4 Fazit

Die Ergebnisse zeigen, dass sich der Einfluss von Wasser unterschiedlich auf die Polymerisation und die daraus resultierenden physikalischen und mechanischen Eigenschaften unverstärkter und faserverstärkter Proben auswirkt.

Platten ohne Faserverstärkung können im T-RTM-Prozess bei Rezeptur F4 bis zu einem Wassergehalt von 0,10 Gew.-%, bei Rezeptur F3 bis zu einem Wassergehalt von 0,06 Gew.-%, bei Rezeptur F2 bis zu einem Wassergehalt von 0,04 Gew.-% und bei Rezeptur F1 bis zu einem Wasseranteil von 0,0 Gew.-% in einer Polymerisationszeit von 300 Sekunden hergestellt werden. Die Herstellung von faserverstärkten Laminaten ist bei vergleichbarer Polymerisationszeit nur mit geringeren Wassergehalten möglich.

Die Restcaprolactamanteile aller Rezepturen ohne Wasser liegen sowohl bei den unverstärkten als auch bei den faserverstärkten Proben bei ca. 0,5 %. Der Restcaprolactamanteil der faserverstärkten Proben ist vergleichbar mit dem Restcaprolactamanteil der unverstärkten Proben. Bei den faserverstärkten Proben macht sich die Zudosierung von Wasser zur reaktiven Schmelze zuerst in den angussfernen Bereichen durch eine Erhöhung des Restcaprolactamanteils bemerkbar. Nach einer weiteren Erhöhung des Wasseranteils ist die Polymerisation innerhalb der definierten Polymerisationszeit von 300 Sekunden unvollständig, sodass keine Probe entformt und

geprüft werden kann. Die erhöhten Restcaprolactamanteile im Bereich AF sind ein Widerspruch zu den Erkenntnissen der Druckverläufe, die gezeigt haben, dass die Schmelze in der Kavität vom Rand (AF) nach innen (AN) polymerisiert. Somit wäre zu erwarten, dass der Restcaprolactamanteil vom Bereich AF zum Bereich AN steigt. Ein möglicher Grund für die vergleichsweise hohen Restcaprolactamanteile im Bereich AF können Materialien auf der Oberfläche der Fasern, wie z.B. die Feuchtigkeit, Faserschlichte oder Rückstände von der Faserverarbeitung sein, die während der Injektion zum Rand gespült werden und dort die Polymerisation durch Nebenreaktionen mit Aktivator und Katalysator verlangsamen und durch Abbruchreaktionen zu kurzkettingen Molekülen führen [75].

Die VOC-Emissionswerte der faserverstärkten Proben sind trotz geringer Restmonomerwerte in allen Bereichen (AN, AM, AF) wesentlich größer als die VOC-Emissionswerte der unverstärkten Proben. Der Einfluss der Fasern auf die VOC-Emissionen scheint eine erhebliche Rolle zu spielen. Die Ursache konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht detailliert untersucht werden. In weiteren Studien müsste vor allem der Einfluss der Faserschlichte auf die VOC-Emissionen näher betrachtet werden. Bei allen faserverstärkten Proben liegen die Emissionswerte über 100 µg/g und können aus diesem Grund im Interieur nicht eingesetzt werden.

Der E-Modul der unverstärkten Proben liegt bei Zugbelastung im Bereich von 2,7-3,3 GPa und bei Biegebelastung im Bereich von 3,5-4 GPa. Die Festigkeit der unverstärkten Proben ist bei Zugbelastung bei ca. 80 MPa und bei Biegebelastung bei ca. 140 MPa. Die Integration von Glasfasern ermöglicht eine deutliche Steigerung der mechanischen Eigenschaften. Bei Zugbelastung wird ein E-Modul im Bereich von 20-22 GPa und bei Biegebelastung im Bereich von 17-22 GPa gemessen. Die Festigkeit der faserverstärkten Proben liegt bei Zugbelastung im Bereich von 325-500 MPa und bei Biegebelastung im Bereich von 400-650 MPa. Der Vergleich der faserverstärkten Proben mit den unverstärkten Proben zeigt, dass nur bei den unverstärkten Proben ein Einbruch des E-Moduls und der Festigkeit bei höheren Wassergehalten messbar ist. Zudem fällt auf, dass bei den faserverstärkten Proben geringere Anteile an Wasser für die Herstellung realisierbar sind als bei den unverstärkten Proben.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen den großen Einfluss geringer Wassermengen von 0,02-0,1 Gew.-% auf die physikalischen Eigenschaften der unverstärkten und faserverstärkten aPA6-Proben sowie auf die mechanischen Eigenschaften der unverstärkten aPA6-Proben.

### **5.3 Validierung der Kompensation von Wasser im T-RTM-Prozess**

Für den industriellen Einsatz sind neben einer reproduzierbaren Verarbeitbarkeit im T-RTM-Prozess auch die mechanischen Eigenschaften relevant. Die Untersuchungen der Reaktionskinetik zeigen, dass eine Kompensation des Wassereinflusses möglich ist (Kap. 4.4.4). Im Folgenden wird der Einfluss der Kompensation von Wasser auf die erzielbaren Materialeigenschaften unverstärkter und faserverstärkter Proben für den T-RTM-Prozess analog zu Kap. 5.1 ermittelt.

#### **5.3.1 Einfluss der Kompensation auf die Eigenschaften des unverstärkten aPA6**

In diesem Kapitel werden die Materialeigenschaften unverstärkter Referenzproben (Ref) mit Proben nach der ersten Kompensation (K1) und Proben nach der zweiten Kompensation (K2) verglichen. Die Vorgehensweise der Kompensation im T-RTM-Prozess ist in Kap. 3.3.2 be-

schrieben. Analog zur Charakterisierung des Wassereinflusses werden das viskositätsmittlere Molekulargewicht, der Restcaprolactamgehalt, die VOC-Emissionen, sowie die Zug- und Biegeeigenschaften ermittelt.

In Abbildung 90 ist das viskositätsmittlere Molekulargewicht der Referenzproben und der nach der Kompensation K1 und K2 hergestellten Proben dargestellt. Das Molekulargewicht nimmt bei allen Rezepturen nach der ersten Kompensation (K1) und der zweiten Kompensation (K2) deutlich ab. Die Verringerung des Molekulargewichts deutet auf die Bildung kürzerer Polymerketten bei kompensierten Rezepturen hin. Eine weitere Ursache für die Abnahme des mittleren Molekulargewichts kann durch die niedermolekularen Moleküle verursacht werden, die durch die Nebenreaktionen von Aktivator, Katalysator und Wasser entstehen. Es ist nicht nachgewiesen, ob diese Moleküle in die Ketten eingebaut werden. Diese niedermolekularen Anteile führen zu einem niedrigeren Molekulargewicht [63].

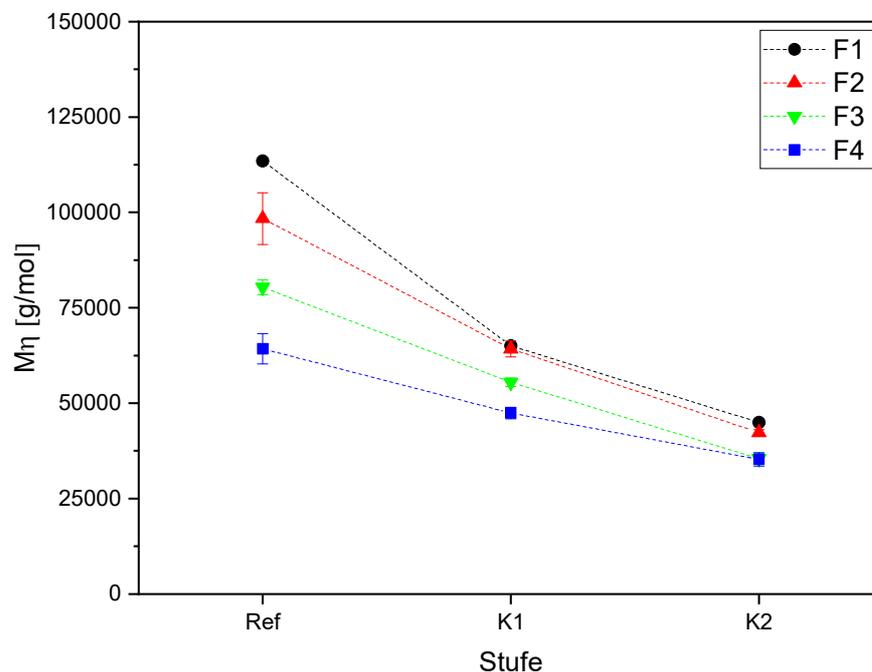


Abbildung 90: Einfluss der Kompensation des Wassers auf das viskositätsmittlere Molekulargewicht unverstärkter Proben [63]

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit denen des Wassereinflusses (Kap. 5.2.2) verdeutlicht, dass das mittlere Molekulargewicht durch die Kompensation des Wassers nicht wieder auf das Niveau der Referenzproben ohne Wasser erhöht werden kann. Das bedeutet, dass mit jeder Kompensation eine Reduktion des mittleren Molekulargewichts in Kauf genommen werden muss.

Der Restmonomergehalt der Rezepturen F2, F3 und F4 bleibt nach der ersten und zweiten Kompensation unter 1 % (Abbildung 91). Bei diesen drei Rezepturen ist nur ein geringer Anstieg des Restmonomergehalts auf ca. 0,9 % nach den Kompensationsschritten (K1 und K2) messbar. Die Ausnahme zeigt Rezeptur F1. Der Restmonomergehalt steigt bei dieser Rezeptur deutlich stärker. Die größere Empfindlichkeit aufgrund der geringen Anzahl von Aktivator- und Katalysatormolekülen in der Referenzrezeptur verursacht nach der Kompensation nicht nur den Anstieg des Restmonomergehalts, sondern macht sich auch in den wesentlich größeren Standardabweichungen bemerkbar [63].

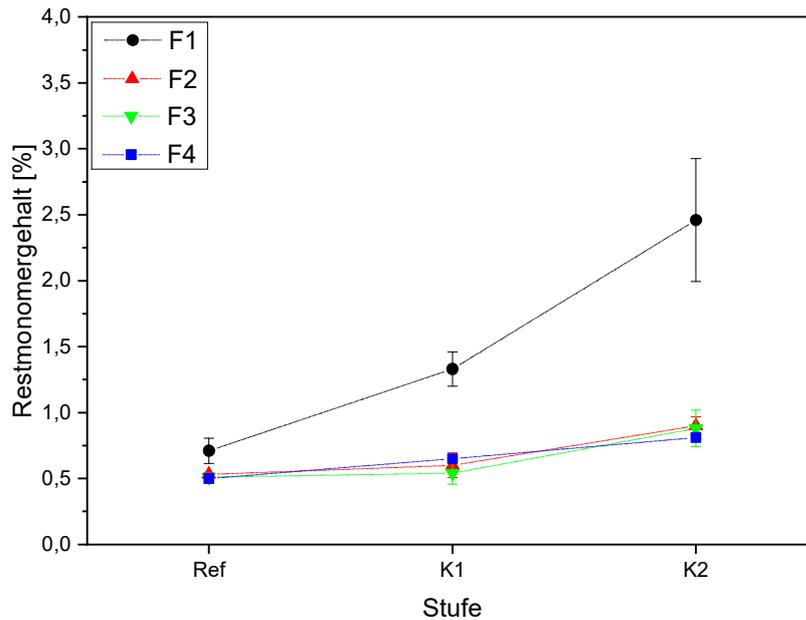


Abbildung 91: Einfluss der Kompensation des Wassers auf den Restmonomergehalt unverstärkter Proben [63]

Proben mit Rezeptur F1 und 0,04 Gew.-% Wasser sind innerhalb von 300 Sekunden nicht herstellbar, da die Polymerisation aufgrund der geringen Anzahl an Aktivator- und Katalysatormolekülen zu langsam abläuft (vgl. Kap. 5.2.2). Die Kompensation von 0,04 Gew.-% zugegebenem Wasser der Rezeptur F1 ermöglicht die Herstellung von Proben. Die Restcaprolactamgehalte dieser Proben liegen allerdings über 1 %. Die mit Rezeptur F2 und 0,04 Gew.-% Wasser hergestellten Proben weisen einen Restcaprolactamgehalt von 1,8 % auf (vgl. Kap. 5.2.2). Dieser Restcaprolactamgehalt kann durch die Kompensation des Wassereinflusses auf 0,6 % nach der ersten Kompensation (K1) und auf 0,9 % nach der zweiten Kompensation (K2) reduziert werden. Bei den Rezepturen F3 und F4 hat die Wasserzugabe von 0,04 Gew.-% einen sehr geringen Einfluss auf den Restcaprolactamgehalt. Nach der zweiten Kompensation ist jedoch ein deutlicher Anstieg des Restcaprolactamgehalts der Proben von Rezeptur F3 und F4 erkennbar.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei den Rezepturen F2-F4 durch die Kompensation des Wassers der Restcaprolactamgehalt geringfügig ansteigt, jedoch auch nach der zweiten Kompensation unterhalb von 1 % gehalten werden kann.

Der Einfluss der Kompensation auf die VOC-Emissionen ist in Abbildung 92 dargestellt. Die Referenzproben der Rezepturen F1-F4 zeigen einen VOC-Wert von weniger als 5 µg/g. Mit jeder Kompensation erhöhen sich die VOC-Emissionen bei den Rezepturen F1-F4 im Vergleich zur Referenzprobe. Die Erhöhung der VOC-Emissionen nach jeder Kompensation ist bei Rezeptur F4 sehr gering. Mit abnehmendem Aktivator- und Katalysatoranteil der Rezepturen ist eine stärkere Zunahme der VOC-Emissionen nach jeder Kompensation zu erkennen. Bei Rezeptur F1 ist der größte Einfluss der Kompensation auf die VOC-Emissionen messbar. Die Werte nach der zweiten Kompensation (K2) liegen im Vergleich zur Referenz um 475 % höher.

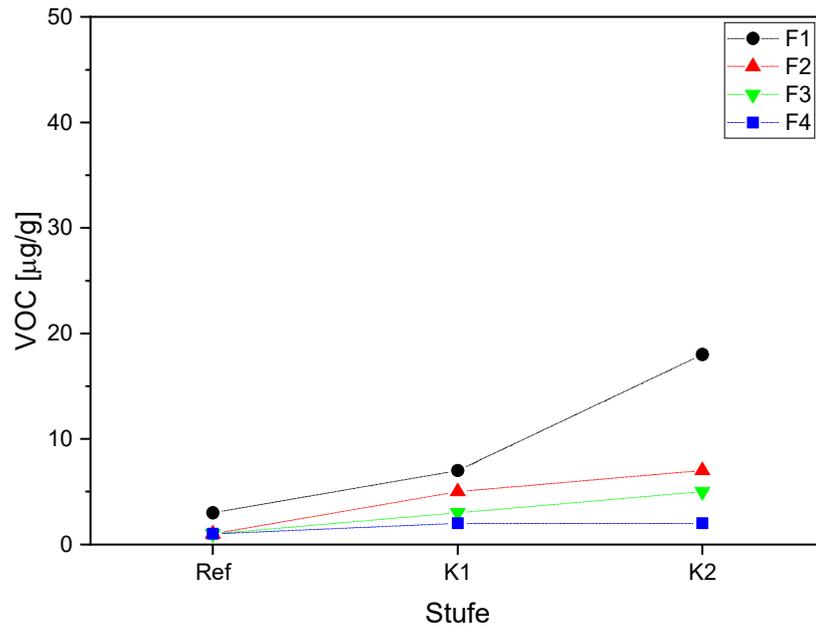


Abbildung 92: Einfluss der Kompensation des Wassers auf die VOC Emissionen unverstärkter Proben

Die VOC-Emissionen von Rezeptur F2 mit 0,04 Gew.-% Wasser können durch die Kompensation des Wassers von 1056 µg/g auf 5-7 µg/g reduziert werden. Die VOC-Emissionen der Proben von Rezeptur F2 und F3 steigen nach der ersten Kompensation und auch nach der zweiten Kompensation nur geringfügig. Nach der ersten und zweiten Kompensation ist bei den Proben von Rezeptur F4 der geringste Anstieg zu erkennen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Kompensation des Wassereinflusses bei Rezeptur F2 möglich ist und dadurch der OEM-Grenzwert für den Einsatz des Materials im Interieur eingehalten werden kann. Die größten Emissionen der Proben von Rezeptur F1 nach der zweiten Kompensation (K2) liegen mit 18 µg/g weit unter dem OEM-Grenzwert von 100 µg/g.

Im Folgenden werden die mechanischen Eigenschaften von hergestellten Proben vor der Kompensation (Ref) mit den Eigenschaften nach der ersten Kompensation (K1) und zweiten Kompensation (K2) hergestellter Proben verglichen.

Die Zugsteifigkeit und die Zugfestigkeit der unverstärkten Proben sind in Abbildung 93 dargestellt. Die Proben zeigen über sowohl vor der Kompensation (Ref), als auch nach der Kompensation (K1, K2) ein konstantes Verhalten bei Zugbeanspruchung. Die Werte der Rezepturen F2-F4 werden durch die Kompensation des Wassers nicht merklich beeinflusst. Die Rezeptur F1 stellt eine Ausnahme dar. Im Vergleich zur Referenz von Rezeptur F1 ist die Zugsteifigkeit nach der ersten und zweiten Kompensation geringer. Bei der Zugsteifigkeit ist bei den Rezepturen F2 und F4 sogar ein leichter Anstieg von 3,2 GPa auf 3,4 GPa zu erkennen. Die Zugsteifigkeit der Rezeptur F3 liegt unterhalb der Rezepturen F1, F2 und F4 [63].

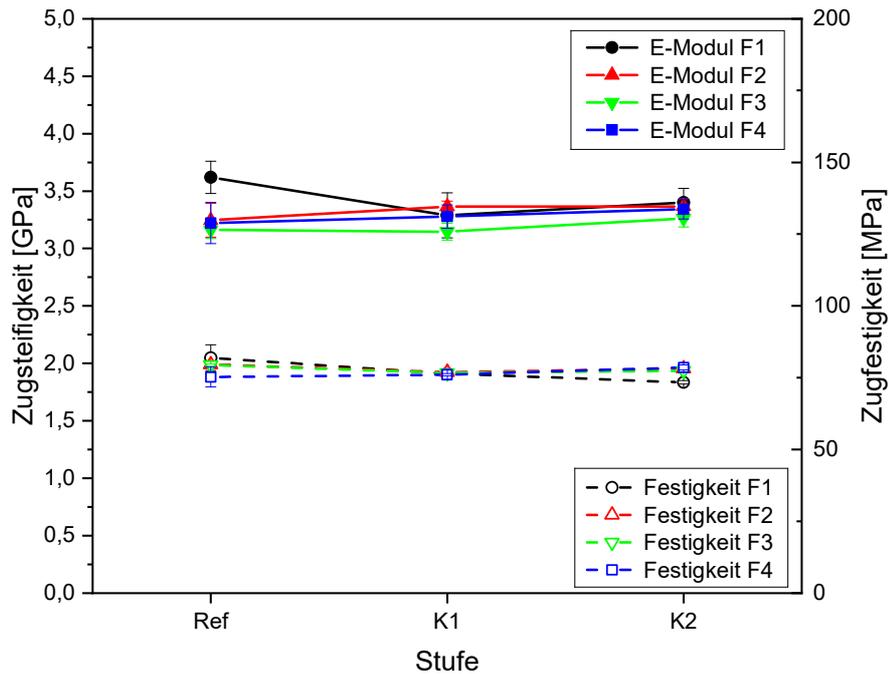


Abbildung 93: Zugmodul und Zugfestigkeit der unverstärkten Proben der Rezepturen F1-F4 vor und nach der Kompensation [64]

Die Reduktion des Molekulargewichts durch die Kompensation zeigt keinen Einfluss auf den E-Modul und die Zugfestigkeit der unverstärkten Proben. Der Vergleich der Ergebnisse mit denen des Wassereinflusses verdeutlicht, dass die Reduktion des E-Moduls und der Festigkeit von 0,04 Gew.-% Wasser bei Rezeptur F2 kompensiert werden kann.

In Abbildung 94 ist die Biegesteifigkeit und die Biegefestigkeit der unverstärkten Proben vor und nach der Kompensation dargestellt.

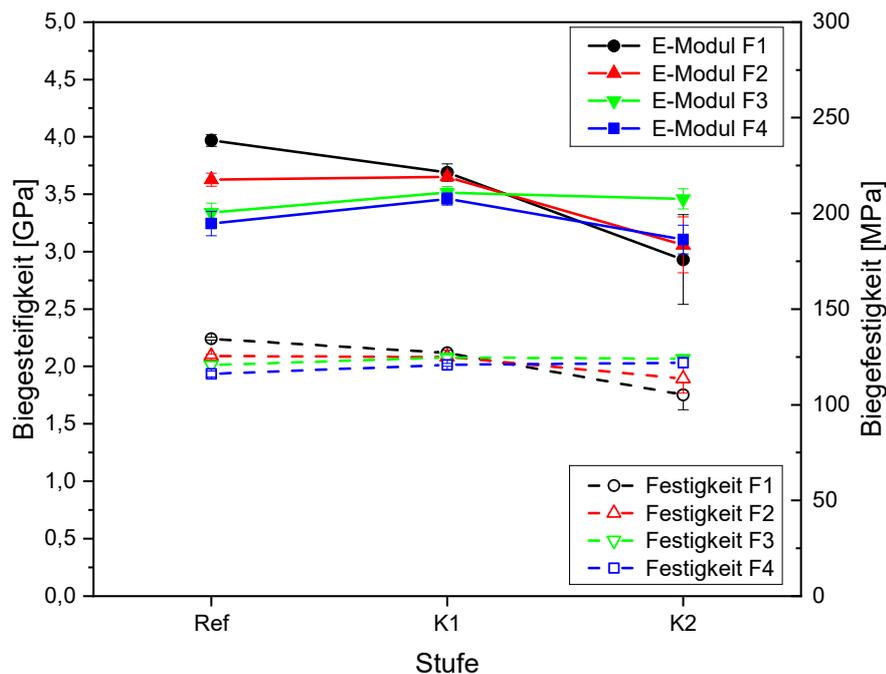


Abbildung 94: Biegesteifigkeit und Biegefestigkeit der unverstärkten Proben der Rezepturen F1-F4 vor und nach der Kompensation [64]

Die Betrachtung der Referenzproben ohne Wasser zeigt die größte Biegesteifigkeit und die größte Biegefestigkeit bei den Proben von Rezeptur F1. Mit zunehmendem Aktivator- und Katalysatoranteil nimmt sowohl die Biegesteifigkeit, als auch die Biegefestigkeit der Referenzproben der Rezepturen F1-F4 ab. Nach der ersten Kompensation (K1) des zuvor eingebrachten Wassers ist bei den Rezepturen F2-F4 kein Einfluss auf die Biegesteifigkeit und Biegefestigkeit zu erkennen.

Die Ergebnisse der Biegeprüfung zeigen nach der zweiten Kompensation der Proben von Rezeptur F1, F2 eine Abnahme des E-Moduls. Die Festigkeiten nach der zweiten Kompensation der Rezepturen F2, F3, F4 sind vergleichbar mit den jeweiligen Referenzwerten. Eine Ausnahme stellt Rezeptur F1 dar. Sowohl nach der ersten Kompensation, als auch nach der zweiten Kompensation sinken die Festigkeitswerte von Rezeptur F1 der hergestellten Proben. Der Wassereinfluss der Biegesteifigkeit und Biegefestigkeit von Rezeptur F2 kann nur einmal (K1) kompensiert werden. Die Biegeeigenschaften von Rezeptur F2 sinken nach der Zugabe von 0,04 Gew.-% Wasser beim E-Modul auf 2,6 GPa und bei der Festigkeit auf 96 MPa (vgl. Kap. 5.2.2). Der E-Modul und die Festigkeit der Referenzrezeptur F2 ohne Wasser kann durch die Kompensation des Wassers wieder erreicht werden. Die zweite Kompensation zeigt, dass der Wassereinfluss auf den E-Modul und die Festigkeit der Proben von Rezeptur F2 nicht vollständig kompensiert werden kann. Dies bedeutet, dass der E-Modul und die Festigkeit im Vergleich zu den Proben von Rezeptur F2 mit 0,04 Gew.-% Wasser durch die zweite Kompensation verbessert werden können, aber nicht die Eigenschaften der Referenzproben erreichen. Folglich können durch die Kompensation des Wassereinflusses der E-Modul und die Biegefestigkeit des Polymers deutlich verbessert werden [63].

### **5.3.2 Einfluss der Kompensation auf die Eigenschaften faserverstärkter Lamine**

Die Vorgehensweise der Wasserzugabe und anschließenden Kompensation für die Probenherstellung im T-RTM-Prozess ist in Kap. 3.3.2 beschrieben. Der Einfluss der Kompensation auf die Lamineigenschaften wird anhand des Molekulargewichts, des Restmonomergehalts sowie des VOC-Wertes analysiert. Des Weiteren wird der Einfluss der Kompensation auf die Zug- und Biegeeigenschaften ermittelt. Für die Auswertung der mechanischen Eigenschaften wird der Faservolumengehalt der Proben ermittelt.

Die Bestimmung des viskositätsmittleren Molekulargewichts der Rezepturen F1-F4 vor und nach zweimaliger Kompensation ist in Abbildung 95 dargestellt. Bei den Referenzproben ohne Wasser wird ein viskositätsmittleres Molekulargewicht von 134798 g/mol bei Rezeptur F1, 109483g/mol bei Rezeptur F2, 100751g/mol bei Rezeptur F3 und 84071 g/mol bei Rezeptur F4 gemessen. Die Kompensation des zugegebenen Wassers hat einen erheblichen Einfluss auf das viskositätsmittlere Molekulargewicht. Bei allen Rezepturen F1-F4 nimmt das Molekulargewicht sowohl nach der ersten, als auch nach der zweiten Kompensation ab. Das Molekulargewicht wird bei allen vier Rezepturen F1-F4 nach jeder Kompensation um ca. 25 % reduziert [66].

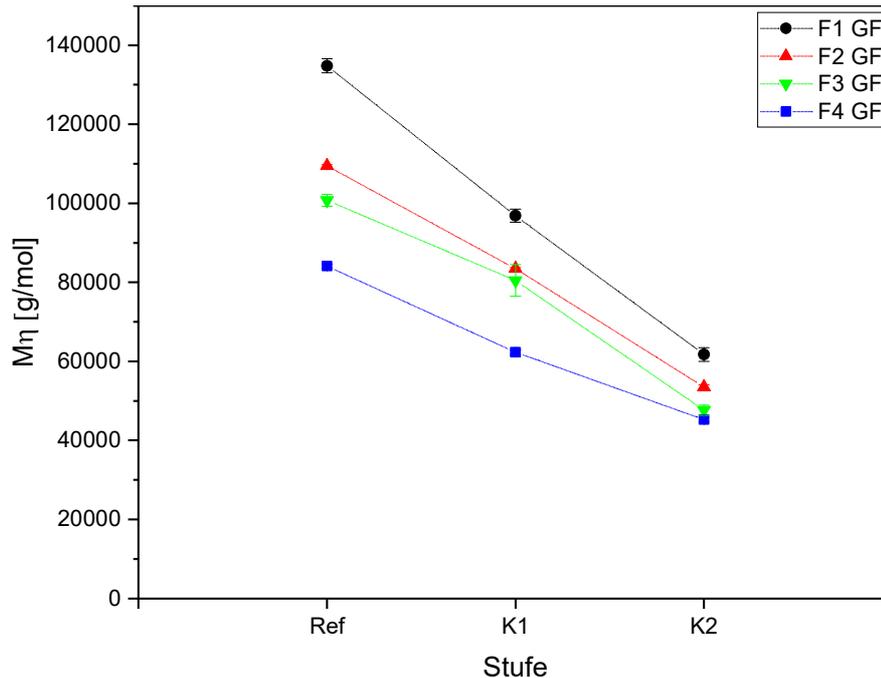


Abbildung 95: Viskositätsmittleres Molekulargewicht der Rezepturen F1-F4 faserverstärkter Proben vor und nach der Kompensation [66]

Die Ergebnisse zeigen eine starke Abnahme des Molekulargewichts aller Rezepturen (F1-F4) nach jeder Kompensation. Nach der Wasserzugabe von 0,04 Gew.-% liegt das Molekulargewicht der Proben von Rezeptur F3 bei 95647 g/mol und bei Rezeptur F4 bei 73507 g/mol (vgl. Kap. 5.2.3). Aufgrund der unvollständigen Polymersation ist bei den Rezepturen F1 und F2 kein Molekulargewicht messbar. Der Vergleich des Molekulargewichts nach der Wasserzugabe von 0,04 Gew.-% mit dem Molekulargewicht nach der Kompensation (K1) der Rezepturen F3 und F4 zeigt, dass das Molekulargewicht durch die Kompensation weiter abnimmt. Daraus folgt, dass der Wassereinfluss auf das Molekulargewicht nicht kompensiert werden kann.

Aus Abbildung 96 ist der Restcaprolactamgehalt faserverstärkter Proben vor und nach der Kompensation zu entnehmen. Der Restcaprolactamgehalt ist mit 0,7 % bei den Proben von Rezeptur F1 und 0,4 % bei den Proben der Rezepturen F2, F3 und F4 sehr gering. Die Kompensation des Wassers bei Rezeptur F1 hat einen deutlichen Einfluss auf den Restmonomergehalt. Bei dieser Rezeptur steigt der Restcaprolactamgehalt nach der ersten Kompensation um ca. 0,7 % und nach der zweiten Kompensation um ca. 1,1 % auf 2,6 % an. Ebenso steigt die Standardabweichung von F1 nach der ersten und zweiten Kompensation. Die Restcaprolactamwerte der Rezepturen F2, F3 und F4 bleiben dagegen sowohl nach der ersten Kompensation, als auch nach der zweiten Kompensation nahezu konstant. Jedoch nehmen die Standardabweichungen nach der zweiten Kompensation aller Rezepturen zu. Dies bedeutet, dass einzelne Proben einen Restcaprolactamgehalt über 1 % aufweisen [66].

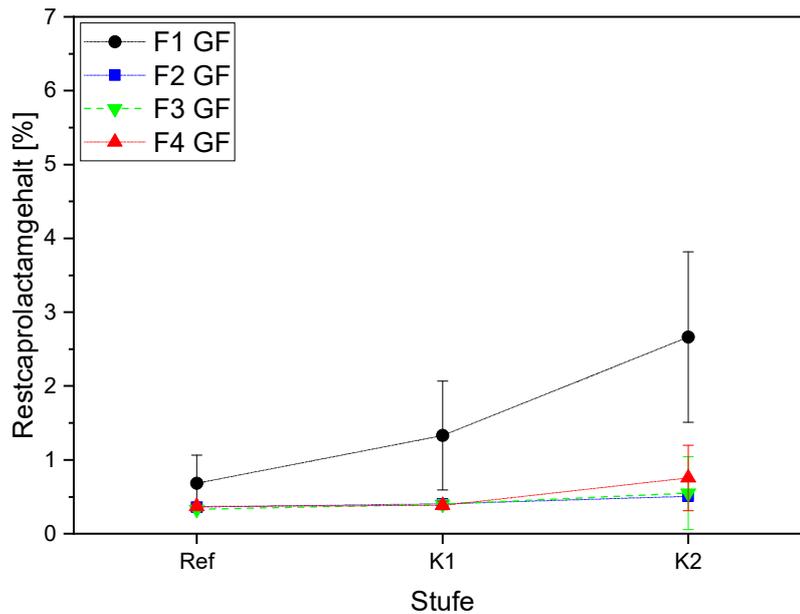


Abbildung 96: Restmonomergehalt faserverstärkter Proben der Rezepturen F1-F4 vor und nach der Kompensation [66]

Im Gegensatz zum Molekulargewicht kann der Wassereinfluss auf den Restcaprolactamgehalt bei den Rezepturen F2-F4 einmalig kompensiert werden. Eine zweite Kompensation zeigt einen Anstieg der Standardabweichung wobei die gemessenen Mittelwerte unterhalb von 1 % Restcaprolactamgehalt bleiben. Bei F1 kann der Wassereinfluss nicht vollständig kompensiert werden. Dies ist am Anstieg der Restcaprolactamwerte erkennbar. Eine Ursache für die unvollständige Kompensation liegt an der geringen Anzahl reaktiver Moleküle von F1. Schwankungen in der Dosierung der reaktiven Moleküle und des Wassers machen sich bei diesen Rezepturen mit geringerer Konzentration reaktiver Moleküle stärker bemerkbar.

In Abbildung 97 sind die VOC-Emissionen faserverstärkter Proben der Rezepturen F1-F4 vor und nach der Kompensation dargestellt. Die leichtflüchtigen Substanzen von Rezeptur F1 liegen nach der ersten Kompensation bei 420  $\mu\text{g/g}$  und nach der zweiten Kompensation bei 1800  $\mu\text{g/g}$ . Bei der Rezeptur F2 ist ein deutlicher Anstieg der VOC-Emissionen erst nach der zweiten Kompensation zu erkennen. Grund dafür ist der hohe Restmonomergehalt, der sich auf die VOC-Werte der Proben auswirkt. Die Ergebnisse aus Kap. 5.2.3 verdeutlichen, dass nach der Wasserzugabe von 0,04 Gew.-% VOC-Werte der herstellbaren Rezepturen F3 und F4 im Bereich von 200-2000  $\mu\text{g/g}$  liegen. Durch eine Kompensation des eingebrachten Wassers können die VOC-Emissionen reduziert werden. Der Anstieg der VOC-Emissionen nach der zweiten Kompensation weist darauf hin, dass der Wassereinfluss durch mehrmaliges Kompensieren nicht vollständig ausgeglichen werden kann.

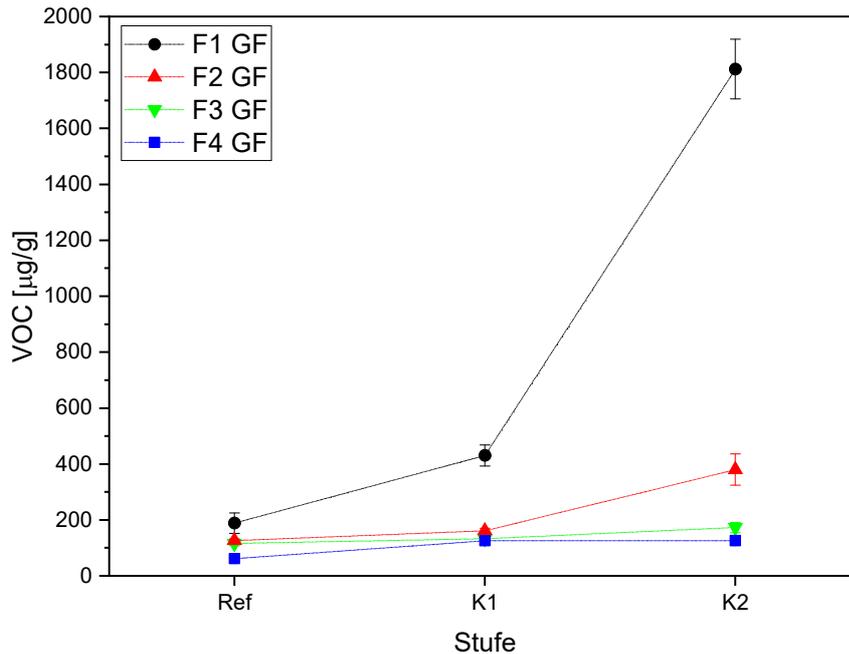


Abbildung 97: VOC-Emissionen faserverstärkter Proben der Rezepturen F1-F4 vor und nach der Kompensation

Die Bestimmung des Faservolumengehalts der Proben ist für den Vergleich der ermittelten mechanischen Eigenschaften von Bedeutung. Der Faservolumengehalt ist in Abbildung 98 dargestellt. Der Faservolumengehalt der Proben liegt aufgrund der unterschiedlichen Plattendicken zwischen 43 Vol.-% und 47 Vol.-%. Dieser Unterschied des Faservolumengehalts macht sich in den mechanischen Eigenschaften bemerkbar und muss bei der Interpretation der Messergebnisse berücksichtigt werden.

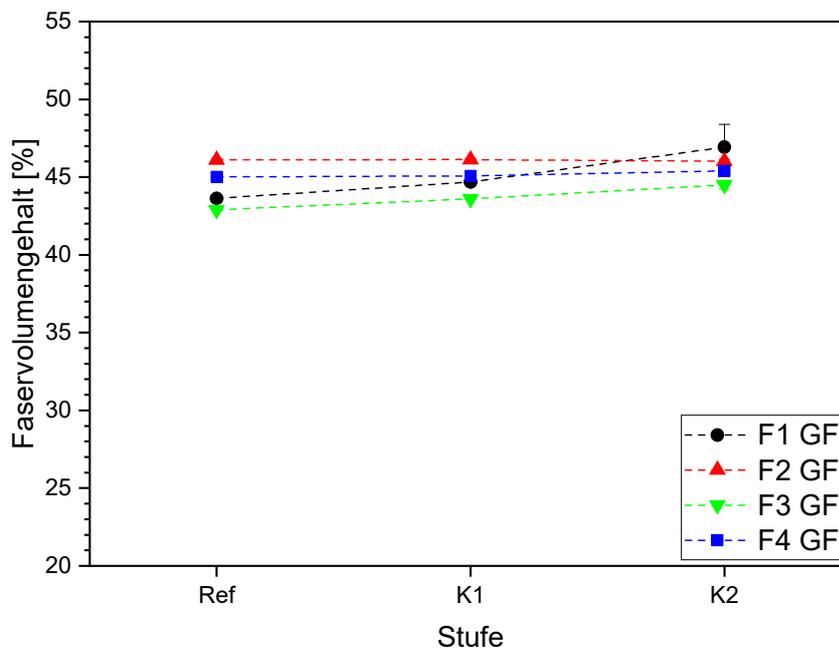


Abbildung 98: Faservolumengehalt der faserverstärkten Proben [66]

Der Einfluss der Kompensation auf die Zugeigenschaften wird in 0° Richtung (Abbildung 99) ermittelt. Mit Ausnahme von Rezeptur F1 ist kein Einfluss der Kompensation auf die Zugstei-

figkeit und Zugfestigkeit ersichtlich. Bei Rezeptur F1 sinkt die Steifigkeit sowohl nach der ersten Kompensation (K1) um 2,2 GPa, als auch nach der zweiten Kompensation (K2) um 5 GPa im Vergleich zur Referenzmessung. Die Festigkeit von Rezeptur F1 ist nach der ersten Kompensation (K1) mit 501 MPa vergleichbar mit der Festigkeit der Referenz, jedoch sinkt die Festigkeit nach der zweiten Kompensation (K2) auf 383 MPa ab. Bei den Proben von Rezeptur F2 und F3 ist nach der ersten Kompensation (K1) ein Anstieg der Festigkeit im Vergleich zur Referenz messbar. Nach der zweiten Kompensation (K2) ist die Festigkeit beider Rezepturen vergleichbar mit der Festigkeit nach der ersten Kompensation (K1).

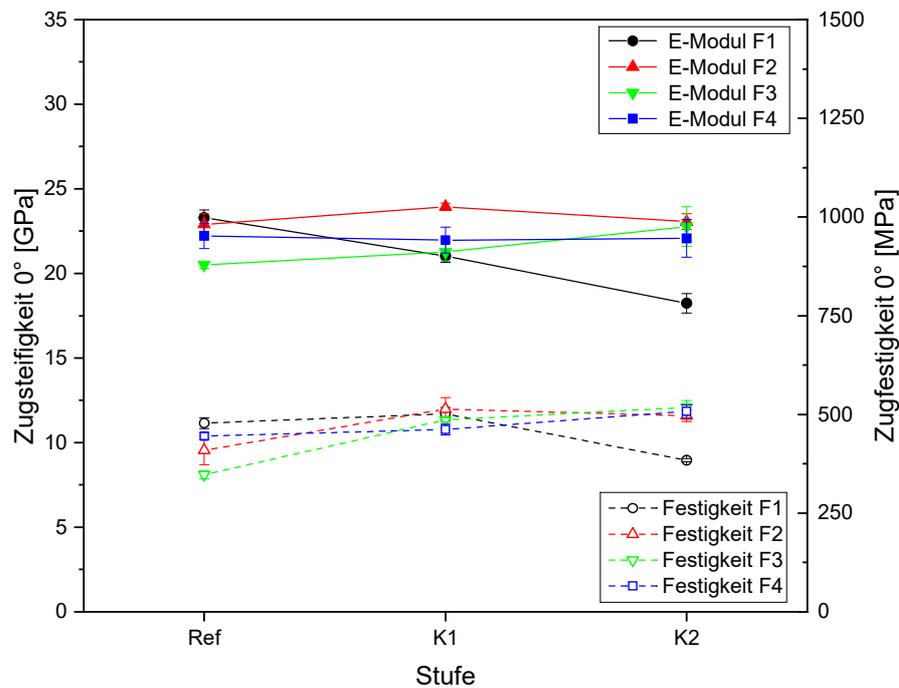


Abbildung 99: Zugeigenschaften in 0° Prüfrichtung faserverstärkter Proben vor und nach der Kompensation [66]

In Abbildung 100 sind die Zugeigenschaften der faserverstärkten Proben in 90° Prüfrichtung dargestellt. Die Steifigkeiten der Referenzproben der Rezepturen F1-F4 liegen im Bereich von 18,4-20,8 GPa. Die Steifigkeiten der Proben der Rezepturen F1-F4 bleiben nach der ersten Kompensation (K1) im Vergleich zu den Referenzproben konstant. Nach der zweiten Kompensation (K2) zeigen die Proben von Rezeptur F1 und F3 einen geringfügigen Anstieg von 2 GPa wohingegen die Proben von Rezeptur F2 und F4 konstant bleiben. Die Festigkeiten der Referenzproben der Rezepturen F1-F4 liegen im Bereich von 267-368 MPa. Nach der ersten Kompensation (K1) ist die Festigkeit der Proben von Rezeptur F1 im Vergleich zu den Referenzmessungen konstant. Die Proben der Rezepturen F2-F4 zeigen dagegen einen Anstieg der Festigkeit auf ca. 380 MPa. Nach der zweiten Kompensation (K2) bleiben die Festigkeiten der Proben von Rezeptur F3 und F4 konstant. Die Festigkeit der Proben von Rezeptur F1 steigt auf 491 MPa, die Festigkeit der Proben von Rezeptur F2 steigt auf 429 MPa an.

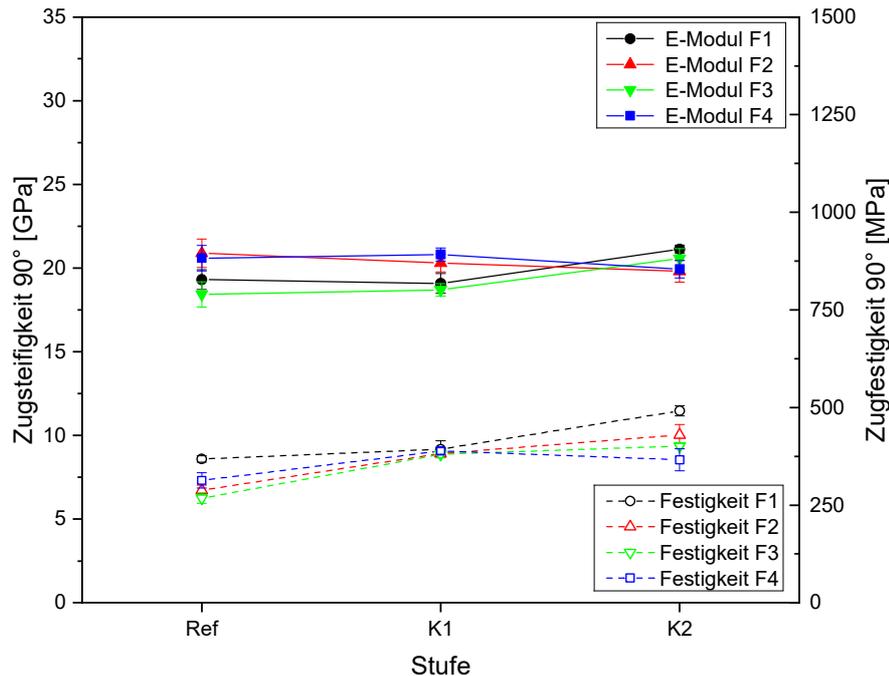


Abbildung 100: Zugeigenschaften in 90° Prüfrichtung faserverstärkter Proben vor und nach der Kompensation [66]

Die Zugsteifigkeit und Zugfestigkeit von F1 sinkt in 0° Richtung nach der zweiten Kompensation, wohingegen die Eigenschaften in 90° Richtung ansteigen. Die Zugproben sind aus dem Randbereich der hergestellten Platten entnommen. Bei den nach der zweiten Kompensation hergestellten Proben von Rezeptur F1 in 90° Richtung ist in diesem Randbereich die Polymerisation geringer, als in der Plattenmitte. Die Proben von Rezeptur F1 nach der zweiten Kompensation haben einen um 2,2 % höheren Faservolumengehalt, wodurch höhere mechanische Eigenschaften in 90° Prüfrichtung resultieren. Die vergleichsweise geringeren Steifigkeiten und Festigkeiten von F3 Referenz und K1 sind auf den geringeren Faservolumengehalt der Proben zurückzuführen [66].

Die Ergebnisse der Biegesteifigkeit und der Biegefestigkeit in 0° Prüfrichtung faserverstärkter Proben vor und nach der Kompensation des eingebrachten Wassers sind Abbildung 101 zu entnehmen. Die Biegesteifigkeit der Proben F1, F3 und F4 liegt bei ca. 21,3 GPa. Die Biegesteifigkeit der Proben von Rezeptur F2 ist mit 23,5 GPa höher. Nach der ersten Kompensation (K1) sind die Steifigkeiten der Proben aller Rezepturen vergleichbar mit den Steifigkeiten der Referenzproben. Nach der zweiten Kompensation bleibt die Steifigkeit der Proben von F2 und F3 konstant wohingegen die Steifigkeit der Proben von F1 auf 15,6 GPa sinkt und die Steifigkeit der Proben von F4 auf 25,1 GPa steigt. Die Biegefestigkeit in 0° Prüfrichtung zeigt einen ähnlichen Trend der Messwerte wie die ermittelten Steifigkeiten. Nach der ersten Kompensation (K1) sind die Festigkeiten mit ca. 660 MPa vergleichbar mit den Referenzmessungen. Nach der zweiten Kompensation (K2) bleiben die Biegefestigkeiten der Proben von Rezeptur F2 und F3 konstant, wobei die Festigkeit der Proben von Rezeptur F4 um 65 MPa zunimmt und die Festigkeit der Proben von Rezeptur F1 um 100 MPa abnimmt.

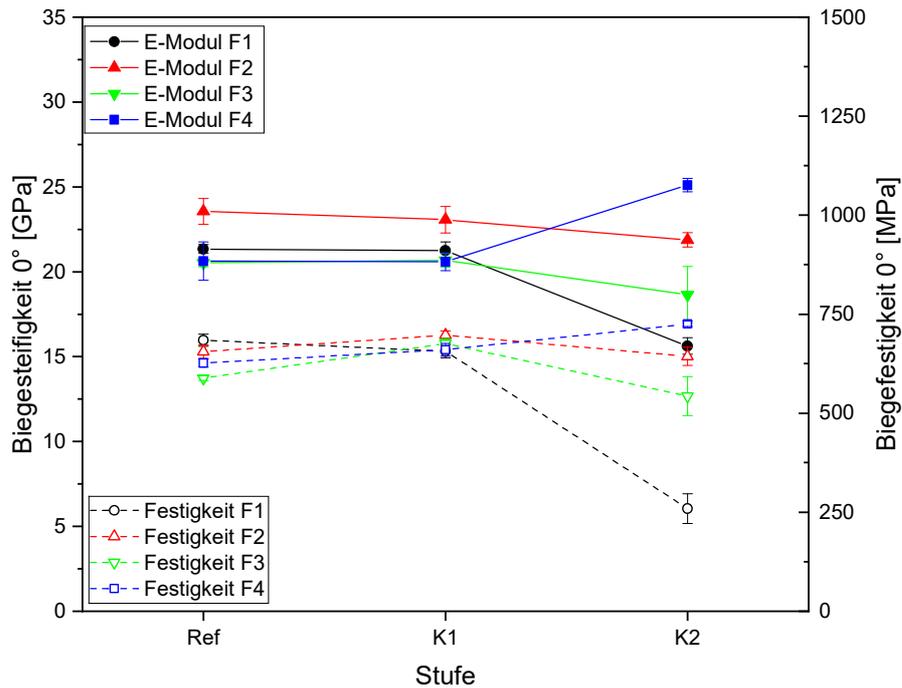


Abbildung 101: Biegeigenschaften in 0° Prüfrichtung faserverstärkter Proben vor und nach der Kompensation [66]

In Abbildung 102 sind die Biegesteifigkeit und Biegefestigkeit der faserverstärkten Proben vor und nach der Kompensation in 90° Prüfrichtung dargestellt. Die Materialeigenschaften Steifigkeit und Festigkeit zeigen bei den getesteten Proben in 90° Prüfrichtung einen sehr ähnlichen Trend wie die Materialeigenschaften in 0° Prüfrichtung.

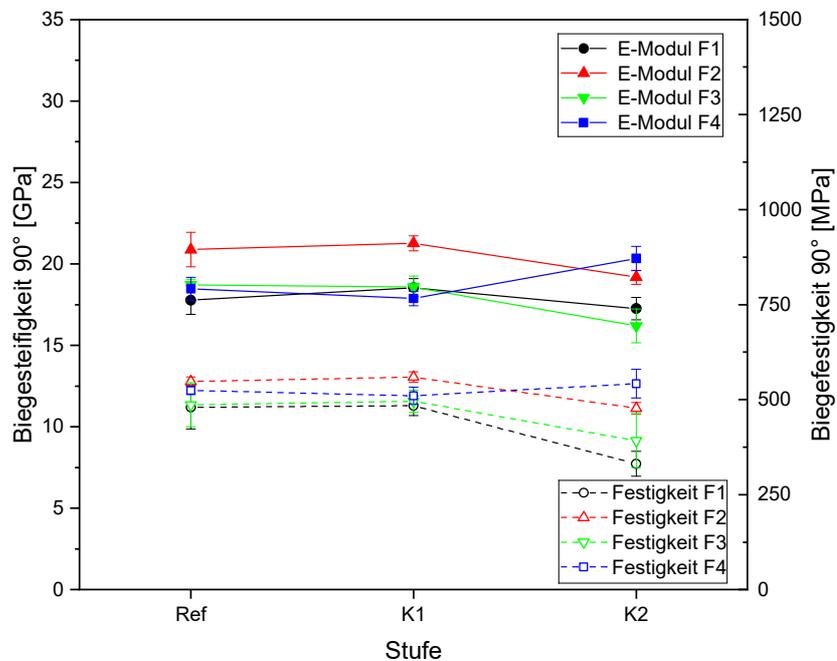


Abbildung 102: Biegeigenschaften in 90° Prüfrichtung faserverstärkter Proben vor und nach der Kompensation [66]

Die Steifigkeiten der Proben von Rezeptur F1-F4 sind nach der ersten Kompensation (K1) vergleichbar mit den Steifigkeiten der Referenzproben. Nach der zweiten Kompensation (K2) sinken die Steifigkeiten der Rezepturen F1-F3 geringfügig um ca. 2 GPa ab, wohingegen die Steifigkeit von Rezeptur F4 um 2,5 GPa ansteigt. Die ermittelten Biegefestigkeiten der Proben der Rezepturen F1-F4 in 90° Prüfrichtung liegen im Bereich von 479-547 MPa. Nach der ersten Kompensation (K1) sind die Festigkeiten der Rezepturen F1-F4 im Vergleich zu den Referenzmessungen konstant. Nach der zweiten Kompensation (K2) ist bei den Proben der Rezepturen F1-F3 eine Abnahme um ca. 100 MPa und bei den Proben von Rezeptur F4 eine geringfügige Zunahme um 30 MPa erkennbar. Aufgrund des höheren Faservolumengehalts bei der Herstellung der Proben sind die Messergebnisse der Zugsteifigkeit und Zugfestigkeit der Proben von Rezeptur F2 am höchsten. Jedoch können die wesentlich höheren Biegesteifigkeiten der Proben von Rezeptur F2 in 0° und 90° Richtung damit nicht vollständig erklärt werden.

Die faserverstärkten Proben zeigen nach der ersten Kompensation sowohl bei Zugbeanspruchung, als auch bei Biegebeanspruchung im Vergleich zu den Referenzmessungen konstante Eigenschaften. Nach der zweiten Kompensation sind die ermittelten Zugeigenschaften unter Berücksichtigung des Faservolumengehalts der Proben ebenfalls konstant. Die Biegeeigenschaften zeigen dagegen nach der zweiten Kompensation sehr unterschiedliche Ergebnisse. Die Steifigkeit und Festigkeit der Proben von Rezeptur F1 sinken. Im Gegensatz dazu steigen die Werte der Proben von Rezeptur F4. Da diese großen Unterschiede der Steifigkeit und Festigkeit nach der zweiten Kompensation nur bei den Biegeprüfungen auftreten, ist ein Einfluss auf die Fasermatrixanhaftung nicht auszuschließen. Eine Auswertung der geprüften Proben ist nicht möglich, da kein Bruchverhalten bei den Proben auftritt. Der Restcaprolactamgehalt bei den Proben der Rezepturen F1-F3 liegt oberhalb von 1 %. Die verringerte chemische Anbindung aufgrund einer unvollständigen Reaktion könnte sich besonders an der Grenzfläche von Faser und Matrix bemerkbar machen. Der Einfluss auf die Fasermatrixanhaftung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden. Desweiteren könnten Messfehler bei der Dosierung des zugegebenen Wassers und der Dosierung der Menge an Aktivator und Katalysator zur Kompensation des Wassers, sowie Umgebungseinflüsse (Luftfeuchtigkeit) die Herstellung der Platten beeinflusst haben. In weiteren Studien könnte diese Messwerte durch wiederholte Messreihen genauer verifiziert werden.

Die Eigenschaften in 0° und 90° Prüfrichtung zeigen sehr ähnliche Trends. Grund dafür sind die gleichen Versuchsbedingungen, da die Proben in 0° und in 90° Prüfrichtung aus einer hergestellten Platte entnommen wurden. Es wird aber auch deutlich, dass aufgrund der Faserarchitektur die Steifigkeiten und Festigkeiten in 0° Prüfrichtung höher liegen als in 90° Prüfrichtung.

### 5.3.3 Fazit

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Kompensation unterschiedlich auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften unverstärkter und faserverstärkter Proben auswirkt. Im Folgenden werden die ermittelten Ergebnisse gegenübergestellt und aufgezeigt, welche Eigenschaften durch eine Kompensation des Wassereinflusses verbessert werden können.

Der Einfluss des Wassers auf das viskositätsmittlere Molekulargewicht der Proben kann sowohl bei den unverstärkten Proben, als auch bei den faserverstärkten Proben nicht kompensiert werden. Allerdings bleibt unklar, wie die Messung des Molekulargewichts durch das eingebrachte Wasser verfälscht bzw. reduziert wird. Um eine Reduktion des Molekulargewichts durch das eingebrachte Wasser berücksichtigen zu können, müsste die Zusammensetzung der Proben und die Molekulargewichtsverteilung jeder Probe in weiterführenden Studien analysiert werden. Im

Vergleich zu hydrolytisch hergestelltem Polyamid 6 mit einem Molekulargewicht von 20000-30000 g/mol [35] liegen die Molekulargewichte sowohl der unverstärkten Proben, als auch der faserverstärkten Proben aller Rezepturen trotz starker Abnahme nach der ersten und zweiten Kompensation höher.

Der Wassereinfluss auf den Restmonomergehalt der unverstärkten Proben kann bei den Rezepturen F2-F4 kompensiert werden, sodass der Restcaprolactamgehalt auch nach der zweiten Kompensation unterhalb von 1 % liegt. Der Restcaprolactamgehalt der Proben von Rezeptur F1 nimmt dagegen mit jeder Kompensation, aufgrund der hohen Sensibilität gegenüber Umgebungseinflüssen, zu. Bei den faserverstärkten Proben der Rezepturen F2-F4 liegen die Restcaprolactamgehalte nach der ersten und zweiten Kompensation ebenfalls unterhalb von 1 %. Jedoch zeigt sich, dass einige Proben der Rezeptur F2 Restcaprolactamgehalte über 1 % besitzen. Die Einbringung von Glasfaserverstärkungen hat einen Einfluss auf den Restcaprolactamgehalt.

Der Einfluss des Wassers auf die VOC-Emissionen der unverstärkten Proben aller Rezepturen (F1-F4) kann vollständig kompensiert werden, sodass die VOC-Emissionswerte bei max. 18 µg/g liegen. Bei den faserverstärkten Proben von Rezeptur F1 ist keine vollständige Kompensation möglich, wodurch die VOC-Emissionen nach jedem Kompensationsschritt weiter ansteigen. Die VOC-Emissionen der faserverstärkten Proben der Rezepturen F2-F4 nach der ersten Kompensation (K1) sind vergleichbar mit den Referenzwerten. Jedoch zeigen die Ergebnisse nach der zweiten Kompensation (K2), dass nur noch F3 und F4 vollständig kompensiert werden können. Die VOC-Emissionen von Rezeptur F2 steigen nach der zweiten Kompensation an.

Die Ergebnisse des Restcaprolactamgehalts und der VOC-Emissionen decken sich. Eine Erhöhung des Restcaprolactamgehalts verursacht eine Zunahme der VOC-Emissionen. Das Restcaprolactam ist aufgrund seines geringen Molekulargewichts flüchtiger als die Polymerketten und wird deshalb als Emissionen gemessen.

Die Zugeigenschaften (Steifigkeit und Festigkeit) der unverstärkten Proben aller Rezepturen zeigen nach der ersten Kompensation und nach der zweiten Kompensation vergleichbare Werte wie die Referenzproben. Es ist kein Einfluss der Kompensation auf die Steifigkeit und die Festigkeit erkennbar. Die Ergebnisse der faserverstärkten Proben zeigen bei den Rezepturen F2-F4 ebenfalls keinen negativen Einfluss der Kompensation auf die mechanischen Eigenschaften.

Bei den unverstärkten Proben der Rezepturen F3 und F4 sind durch die Kompensation des Wassereinflusses die Biegeeigenschaften vergleichbar mit den Referenzwerten. Jedoch liegen die Biegeeigenschaften nach der ersten und zweiten Kompensation (K1 und K2) der Rezepturen F1 und F2 unterhalb der Referenzwerte. Die Biegeeigenschaften der faserverstärkten Proben sind nach der ersten Kompensation (K1) vergleichbar mit denen der Referenzwerte. Nach der zweiten Kompensation (K2) gehen die mechanischen Biegeeigenschaften der Rezepturen F1-F4 auseinander. Die Eigenschaften von Rezeptur F1 sind geringer, die Eigenschaften von Rezeptur F2 und F3 bleiben konstant und die Eigenschaften von Rezeptur F4 steigen im Vergleich zur ersten Kompensation an.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass sich der Wassereinfluss durch Zugabe von Aktivator- und Katalysatormolekülen der Restmonomergehalt und die VOC-Emissionen reduzieren lässt. Auch der Einfluss des Wassers auf die mechanischen Eigenschaften unverstärkter Proben lässt sich kompensieren. Bei faserverstärkten Proben wird deutlich, dass zwar die Zugeigenschaften nach den zwei Kompensationsschritten vergleichbar mit denen der Referenzmessungen sind, die Biegeeigenschaften jedoch nach der zweiten Kompensation teilweise stark variieren. Dies lässt eine schlechtere Faser-Matrix Anhaftung vermuten, die es in weiteren Studien zu untersuchen gilt.

## 6 Ableitung von Prozessfenstern für einen robusten T-RTM-Prozess

Die hohe Sensibilität der anionischen Polymerisation beim Kontakt mit Wasser spielt bei der Verarbeitung im T-RTM-Prozess eine große Rolle. Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit führt bei der Verarbeitung im T-RTM-Prozess zu nicht reproduzierbaren Polymerisationszeiten. Dies macht sich auch in den mechanischen Polymereigenschaften und in einem erhöhten Restmonomergehalt und erhöhten VOC-Emissionen bemerkbar. Die Minimierung äußerer Einflüsse, beispielsweise durch eine Verarbeitung im Reinraum, ist nur unter einem hohen Aufwand an Kosten möglich. Eine Alternative bietet die Definition von Prozessgrenzen beziehungsweise Prozessfenstern in deren Rahmen der T-RTM-Prozess trotz äußerer Einflüsse reproduzierbar abläuft.

Auf Basis der methodischen Ermittlung des Wassereinflusses (Kap. 4) auf die anionische Polymerisation und der Ermittlung des Wassereinflusses auf das Werkstoffverhalten (Kap. 5) werden in diesem Kapitel die Prozessfenster für einen robusten, d.h. reproduzierbaren T-RTM-Prozess abgeleitet.

Die, für einen robusten T-RTM-Prozess relevanten Prozessfenster, werden entlang der in Kap. 1 erläuterten Prozesskette identifiziert (Abbildung 103). Im Falle des T-RTM-Prozesses sind die Prozessschritte Einfüllzeit, Trocknungszeit und Handlingszeit relevant, bei denen Wasser eingebracht oder entfernt werden. Außerdem müssen die Prozessschritte Injektionszeit und Polymerisationszeit berücksichtigt werden, da sie aufgrund der eingebrachten Feuchtigkeit beeinflusst werden.

Die bei Raumtemperatur festen, hygroskopischen Matrixkomponenten  $\epsilon$ -Caprolactam, Aktivator und Katalysator werden in einem ersten Schritt abgewogen und in die Schmelzbehälter der Injektionsanlage gefüllt. Damit die Feuchtebelastung der Materialien während dieser Zeit nicht zu groß wird, muss ein Prozessfenster „Einfüllzeit“ definiert und eingehalten werden (1). In einem zweiten Prozessschritt werden die Faserhalbzeuge in einem Trocknungsofen getrocknet. Das Prozessfenster „Trocknungszeit“ gibt die Zeit an die erforderlich ist, um die Glasfaserhalbzeuge auf eine minimale Feuchtebelastung reproduzierbar zu trocknen (2). Im Prozessschritt „Handling“ werden die getrockneten Faserhalbzeuge aus dem Trocknungsofen in das Werkzeug transferiert. Das Prozessfenster „Handlingszeit“ definiert die maximale Zeit für den Transfer des Faserhalbzeugs vom Ofen ins Werkzeug und dem Schließen des Werkzeugs, sodass kein Kontakt mehr mit Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft besteht (3). Bei der anschließenden Injektion der reaktiven Schmelze darf die Grenzviskosität von 1000 mPa·s nicht überschritten werden, um eine vollständige Infiltration der Faserhalbzeuge ohne ein Verschieben der Fasern zu erreichen [21]. Das Prozessfenster „Injektionszeit“ hängt somit von der Reaktivität der Schmelze und der Zeit bis zum Erreichen der Grenzviskosität ab (4). Die anschließende Polymerisationszeit resultiert ebenfalls aus der gewählten Reaktivität der Monomerschmelze, der Trockenheit der Matrix und Fasermaterialien und dem Wassereinfluss, der in den Prozessfenstern Einfüllzeit und Handlingszeit in Kontakt mit den Materialien kommt und dadurch die Reaktivität verringert.

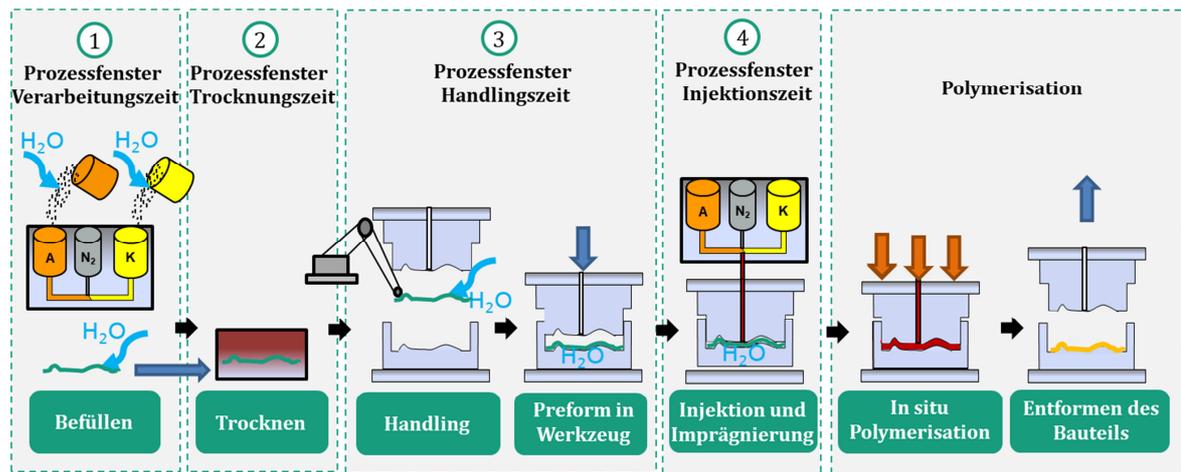


Abbildung 103: Definition der relevanten Prozessfenster bei der Verarbeitung im T-RTM-Prozess

Die Polymerisationszeit ist entscheidend für die Wirtschaftlichkeit bei der Herstellung von Bauteilen. Im Folgenden wird anhand dreier definierter Fälle für die Polymerisationszeit der Einfluss von Wasser auf die beschriebenen Prozessfenster erläutert.

Im ersten Fall wird die Herstellung von großvolumigen Bauteilen, wie bsp. Blattfedern, betrachtet, bei denen aufgrund der längeren Formfüllzeit die Reaktivität reduziert werden muss. Für diesen Fall wird eine Reaktionszeit von fünf Minuten definiert. Als zweiter Fall wird eine Reaktionszeit von drei Minuten für die Herstellung dünnwandiger Bauteile wie bsp. B-Säule, Dachrahmen, Türträger, Schweller gewählt. Im dritten Fall wird die Reaktionszeit von einer Minute definiert, die für eine Umsetzung einer Großserie im Automobil relevant ist. Diese drei Reaktionszeiten werden im folgenden Abschnitt näher betrachtet und als T-RTM 1 für die Reaktionszeit von einer Minute, als T-RTM 3 für die Reaktionszeit von drei Minuten und als T-RTM 5 für die Reaktionszeit von fünf Minuten bezeichnet (Tabelle 16).

Tabelle 16: Definition der Polymerisationszeiten von drei Fallbeispielen

Bezeichnung	T-RTM 5	T-RTM 3	T-RTM 1
<b>Polymerisationszeit</b>	5 Minuten	3 Minuten	1 Minute

Die Reaktionskinetik für Rezepturen im Bereich von 1 % - 2,5 % Aktivator und 2 % - 5 % Katalysator mit dem Verhältnis 1:2 beider Komponenten lässt sich mit Hilfe des erweiterten Modells (Formel 21) berechnen. Die eingeführte Variable x für die Anzahl reaktiver Moleküle ermöglicht es, die Einflüsse von Feuchtigkeit indirekt zu berücksichtigen. Im Folgenden werden die einzelnen Prozessfenster beschrieben.

Zunächst werden die minimalen Anteile reaktiver Moleküle des Schmelzegemischs (Aktivator und Katalysator) mit dem erweiterten Modell der Reaktionskinetik für die definierten Reaktionszeiten von fünf, drei und einer Minute bestimmt. In Abbildung 104 sind die berechneten Verläufe der Reaktionskinetik für die definierten Polymerisationszeiten von fünf, drei und einer Minute dargestellt.

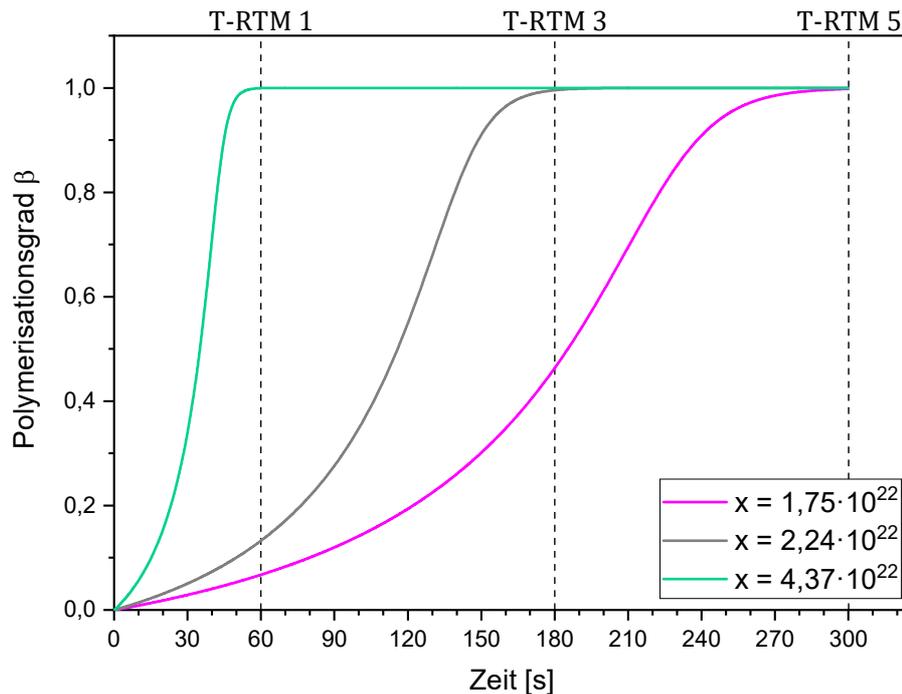


Abbildung 104: Berechnung der Reaktionskinetik für die Polymerisationszeiten von fünf Minuten, drei Minuten und einer Minute zur Ermittlung der benötigten Molekülanzahl  $x$  pro kg des Schmelzegemischs (Aktivator und Katalysator)

Die ermittelte Molekülanzahl des Schmelzegemischs kann mit der Berechnung der zur Verfügung stehenden Aktivator- und Katalysatormoleküle (reaktive Moleküle) in die ermittelte Molekülanzahl an Aktivator- und Katalysator aufgeteilt werden (Kap. 4.1). Die benötigte Anzahl reaktiver Moleküle pro Kilogramm des Schmelzegemischs für die Polymerisation innerhalb fünf Minuten, drei Minuten und einer Minute ist in Tabelle 17 dargestellt. Für die Realisierung einer Polymerisationszeit von fünf Minuten sind mindestens  $1,75 \cdot 10^{22}$  reaktive Moleküle im Schmelzegemisch pro Kilogramm notwendig. Die Reduktion der Polymerisationszeit auf drei Minuten erfordert mindestens  $2,24 \cdot 10^{22}$  reaktive Moleküle pro Kilogramm Schmelzegemisch. Bei einer Polymerisationszeit von einer Minute werden mindestens  $4,37 \cdot 10^{22}$  reaktive Moleküle pro Kilogramm Schmelzegemisch benötigt.

Tabelle 17: Übersicht der benötigten Molekülanzahl für die Polymerisation in fünf Minuten, drei Minuten und einer Minute

	<b>T-RTM 5</b>	<b>T-RTM 3</b>	<b>T-RTM 1</b>
<b>Polymerisationszeit</b>	5 Minuten	3 Minuten	1 Minute
Anzahl reaktiver Moleküle (Akt. + Kat.) pro kg	$1,75 \cdot 10^{22}$	$2,24 \cdot 10^{22}$	$4,37 \cdot 10^{22}$
Anzahl reaktiver Moleküle (Akt.) pro kg	$0,78 \cdot 10^{22}$	$1,00 \cdot 10^{22}$	$1,96 \cdot 10^{22}$
Anzahl reaktiver Moleküle (Kat.) pro kg	$0,96 \cdot 10^{22}$	$1,24 \cdot 10^{22}$	$2,41 \cdot 10^{22}$

Bei der Wahl der Rezeptur der Matrixkomponenten gilt es den Wassereinfluss bei der Verarbeitung zu berücksichtigen. Die Zusammenführung der Ergebnisse der Reaktionskinetik der anionischen Polymerisation mit den Messungen der Feuchteaufnahme ermöglicht die Ermittlung der Einfüllzeit für die Befüllung der Injektionsanlage mit den Matrixkomponenten und die Ermittlung der Handlingszeit für den Transfer der getrockneten Faserhalbzeuge aus dem Trocknungs-ofen ins Werkzeug bis zum Schließen des Werkzeugs.

Für eine reproduzierbare Herstellung im T-RTM-Prozess ist die Einhaltung der maximalen Einfüllzeiten beim Einfüllen der Matrixkomponenten essenziell, um die Feuchtaufnahme der Materialien aus der Umgebung gering zu halten. Die Einfüllzeiten sind abhängig von den Umgebungsbedingungen Temperatur und Luftfeuchtigkeit. Die Anzahl reaktiver Aktivator- und Katalysatormoleküle des Schmelzegemischs wird anhand der Ergebnisse des Feuchtaufnahmeverhaltens der Materialien (Kap. 4.2) um die Anzahl an Wassermolekülen im Verhältnis 2:1 (Wasser:Aktivator bzw. Katalysator) reduziert. In Abbildung 105 ist die Anzahl reaktiver Moleküle der Rezepturen F1-F4 über die Einfüllzeit aufgetragen. Die Molekülanzahl der betrachteten Rezepturen wird durch die aufgenommene Feuchte der Matrixkomponenten reduziert. Die maximal tolerierbaren Einfüllzeiten für die drei T-RTM Varianten werden aus den Diagrammen ausgewertet.

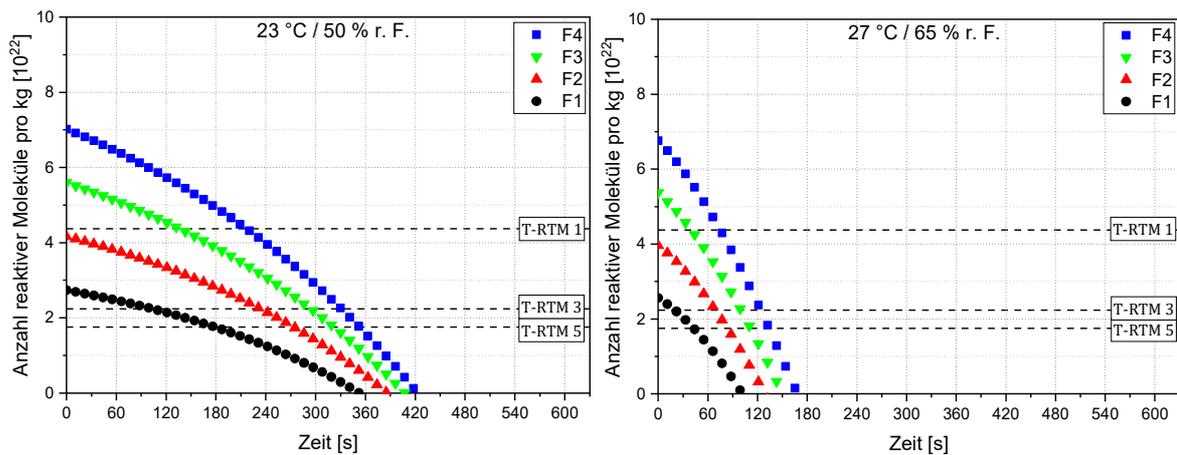


Abbildung 105: Einfluss der Umgebungsluft auf die Einfüllzeiten der Matrixkomponenten in Abhängigkeit der Molekülanzahl (Prozessfenster I)

Die Ergebnisse zeigen, dass für die Polymerisation innerhalb 5 Minuten ein Zeitfenster von 180-355 Sekunden im Normklima (23/50) und von 44-149 Sekunden im Normklima (27/65) für das Befüllen der Schmelzebehälter je nach Wahl der Rezeptur vorhanden ist. Bei einer Polymerisation innerhalb 3 Minuten verkürzen sich die Zeitfenster für das Befüllen der Schmelzebehälter auf 115-324 Sekunden im Normklima 23/50 und auf 26-122 Sekunden im Normklima (27/65). Die Verarbeitung innerhalb von einer Minute ist nur mit Rezeptur F3 und F4 möglich. In diesem Fall sind maximale Zeitfenster zur Befüllung der Anlage von 131-212 Sekunden für das Normklima 23/50) und 40-71 Sekunden für das Normklima (27/65) tolerierbar. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass Änderungen in der Einfüllzeit der Matrixkomponenten und Schwankungen des Klimas einen wesentlichen Einfluss auf die Molekülanzahl und damit auf die Polymerisationszeit haben. Folglich ist eine reproduzierbare Herstellung nur unter Einhaltung der maximal tolerierbaren Einfüllzeit der ausgewählten Rezeptur in einem bestimmten Klima realisierbar.

Die Matrixmaterialien werden vom Materialhersteller trocken geliefert. Daher wird in dieser Arbeit nur die Trocknungszeit der Glasfaserhalbzeuge betrachtet. Anhand der Ergebnisse aus Kap.4 wird für die Trocknung bis zur Gewichtskonstanz der Glasfaserhalbzeuge eine Zeit von mindestens 250 Sekunden benötigt. Ausgehend von diesem als trockenen definierten Zustand kann die Handlingszeit in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen definiert werden.

Neben der Einfüllzeit der Matrixkomponenten ist die Handlingszeit der Faserhalbzeuge ausschlaggebend für den Feuchtegehalt in der Kavität. Die Feuchtaufnahme der Fasern ist abhängig vom Klima und der Dauer des Handlings (Kap. 4.2.2). Die in den Glasfasern vorhandene Feuchte reduziert nach der Injektion der Monomerschmelze die Anzahl reaktiver Moleküle. In Abbildung 106 ist die Reduktion der Anzahl reaktiver Moleküle nach der Injektion der Rezep-

turen F1-F4 durch das im Normklima 23/50 (linkes Diagramm) und im Normklima 27/65 (rechtes Diagramm) aufgenommene Wasser der Glasfaserhalbzeuge dargestellt. Bei der Auswertung wird ein Faservolumengehalt von 50 % angenommen. Die Glasfaserhalbzeuge nehmen im Vergleich zu den Matrixkomponenten verhältnismäßig wenig Feuchtigkeit auf. Die Molekülanzahl der Rezepturen F1-F4 wird beim Handling der Fasern im Normklima (23/50) um maximal  $1,7 \cdot 10^{22}$  Moleküle pro Kilogramm und im Normklima (27/65) um maximal  $2,3 \cdot 10^{22}$  Moleküle pro Kilogramm reduziert.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Anzahl reaktiver Moleküle auch nach dem Feuchtigkeitseinfluss der Faserhalbzeuge in beiden Klimata von Rezeptur F3 und F4 über der erforderlichen Mindestanzahl für die Polymerisation innerhalb einer Minute des T-RTM 1-Prozesses liegen. Folglich ist ein Vortrocknen der Glasfaserhalbzeuge bei Verwendung der beiden Rezepturen F3 und F4 nicht zwingend notwendig. Die Molekülanzahl von Rezeptur F2 ist für den T-RTM 1-Prozess nicht ausreichend. Die Molekülanzahl von Rezeptur F2 liegt auch nach dem Handling in beiden Klimata über der erforderlichen Mindestanzahl des T-RTM 3-Prozesses. Die Einhaltung einer Handlingszeit von maximal 704 Sekunden im Normklima 23/50 oder von maximal 409 Sekunden im Normklima 27/65 ermöglicht die Verwendung von Rezeptur F1 für den T-RTM 3-Prozess. Bei längeren Handlingszeiten ist eine Erhöhung der Aktivator- und Katalysatorkonzentration der Rezeptur erforderlich, um das durch Sorption aufgenommene Wasser zu kompensieren.

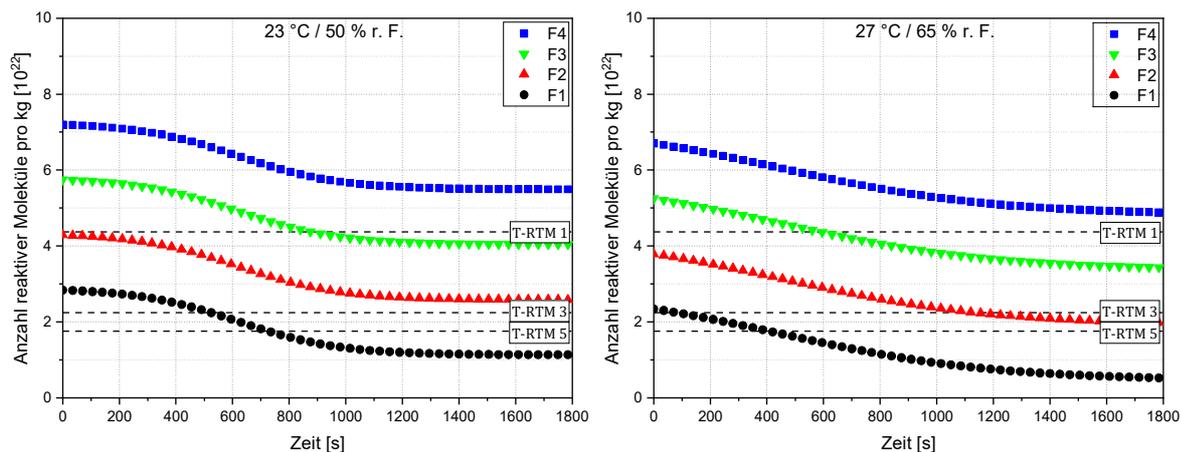


Abbildung 106: Einfluss der Umgebungsluft auf die Handlingszeiten der Glasfasern in Abhängigkeit der Molekülanzahl

Die tolerierbaren Handlingszeiten sind wesentlich länger als die Einfüllzeiten der Matrixkomponenten. Dies wird durch die wesentlich geringere Feuchtebelastung der Glasfasern im Vergleich zu den Matrixkomponenten verursacht (Kap 4.2). Die Ergebnisse zeigen, dass die Handlingszeit der Glasfasern nicht vernachlässigt werden kann und neben dem Einfluss der Einfüllzeit der Matrixkomponenten berücksichtigt werden muss.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Wahl der Rezeptur sich nach dem Klima der Umgebungsbedingungen und der daraus resultierenden Feuchteaufnahme der Matrixkomponenten und der Faserhalbzeuge richtet. Die erforderliche Rezeptur kann unter Berücksichtigung der Reduktion der Anzahl an Aktivator- und Katalysatormolekülen durch die eingebrachte Feuchtigkeit ausgewählt werden.

Aus der Wahl der erforderlichen Rezeptur resultiert die maximale Injektionszeit für die Infiltration des Faserhalbzeugs und die vollständige Formfüllung. Das Überschreiten der Grenzviskosität während der Injektion muss ausgeschlossen werden, um Faserverschiebungen oder ein

Überschreiten des zulässigen Injektionsdrucks der Anlage zu vermeiden. Die Ergebnisse der Viskositätsverläufe werden für die Ermittlung der maximalen Injektionszeit ausgewertet. In Abbildung 107 sind die Zeiten bis zum Erreichen der Grenzviskosität von 1000 mPa·s für die Prozesse T-RTM 5, T-RTM 3 und T-RTM 1 in Abhängigkeit der Anzahl reaktiver Moleküle dargestellt.

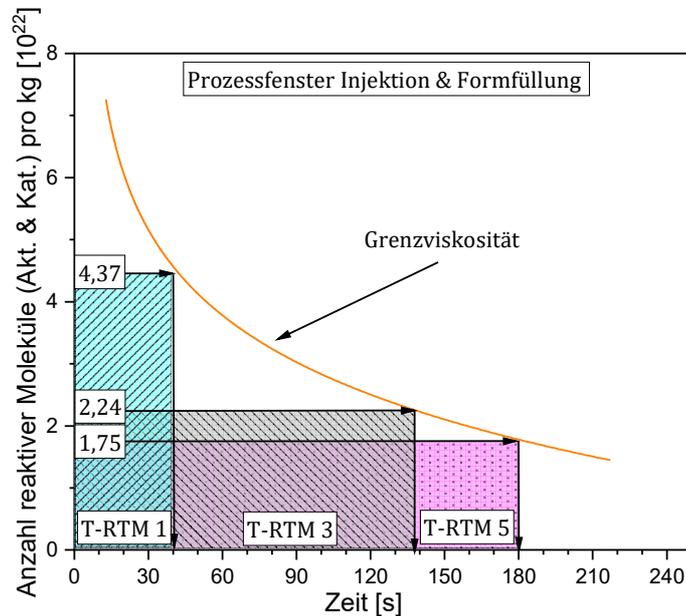


Abbildung 107: Maximale Injektionszeiten bis zum Erreichen der Grenzviskosität von 1000 mPa·s in Abhängigkeit der Anzahl reaktiver Moleküle (Prozessfenster 4)

Das Prozessfenster der Injektionszeit der T-RTM 5 Prozessvariante beträgt maximal 180 Sekunden. Bei der Prozessvariante T-RTM 3 kann bis zu 139 Sekunden injiziert werden. Die maximale Injektionszeit des T-RTM 1-Prozesses beträgt nur noch 40 Sekunden. Insbesondere bei großvolumigen Bauteilen stößt man bei diesem kurzen Zeitfenster an Grenzen. Gegebenenfalls gilt es, eine Rezeptur mit geringerer Anzahl reaktiver Moleküle zu wählen und stattdessen die Verarbeitungszeit und Handlingszeit zu verkürzen.

Es konnten die Prozessfenster mit Hilfe der Ergebnisse der Reaktionskinetik, des Viskositätsverlaufs und des Feuchteaufnahme- und Feuchteabgabeverhaltens der Matrixkomponenten und des Glasfaserhalbzeugs anhand der drei Fallbeispiele abgeleitet werden. Die Definition der Prozessfenster ermöglicht eine reproduzierbare Verarbeitung im T-RTM-Prozess. Aus der reproduzierbaren Verarbeitung resultieren gleichbleibende Eigenschaften der hergestellten Bauteile. Der Wassereinfluss ist durch die Erweiterung des Kinetikmodells berechenbar geworden, so dass sich die Prozessfenster individuell entsprechend der Prozessgegebenheiten ableiten lassen.

Bisherige Kalkulationen der Herstellungskosten im T-RTM-Prozess am Beispiel eines Unterbodens zeigen Kosten von mindestens 400 Euro pro Bauteil, da in diesen Berechnungen von sehr langen Polymerisationszeiten im Bereich von 761-2630 Sekunden ausgegangen wird [150]. Auf Basis der Ergebnisse dieser Arbeit kann zukünftig die Polymerisationszeit anhand des erweiterten Kinetikmodells berechnet und durch die Wahl der Aktivator- und Katalysatorkonzentration beeinflusst werden. Bisherige Sicherheitsfaktoren können dadurch minimiert und die Wirtschaftlichkeit des T-RTM-Prozesses verbessert werden. Dadurch bietet sich ein Einsparpotenzial bei den Herstellungskosten des T-RTM-Prozesses.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird erstmalig der Einfluss von Wasser auf die aktivierte, anionische Polymerisation quantifiziert und Prozessfenster für einen robusten, reproduzierbaren T-RTM-Prozess abgeleitet.

Die maximale Feuchtebelastung von  $\epsilon$ -Caprolactam, Aktivator C20 und Katalysator C10 sowie dem Glasfasergewebe 92125 wird anhand von Sorptionsuntersuchungen bestimmt. Ergänzend zu diesen Untersuchungen wird das zeitabhängige Wasseraufnahme- und Wasserabgabeverhalten der verwendeten Matrixkomponenten und Glasfaserhalbzeuge ermittelt. Auf Basis der aufgestellten chemischen Gleichungen der Nebenreaktionen von Wasser mit den Matrixkomponenten  $\epsilon$ -Caprolactam, Aktivator und Katalysator wird der theoretische Wassereinfluss auf die Anzahl reaktiver Moleküle berechnet. Dieser theoretisch berechnete Wassereinfluss wird in semi-adiabatischen Laborversuchen detailliert untersucht und anschließend im T-RTM-Prozess validiert. Dabei kann nachgewiesen werden, dass die Zunahme von Wassermolekülen in der reaktiven Schmelze die Polymerisationsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu aPA 6 verringert.

Die Erweiterung des Kinetikmodells von Malkin zur Berechnung der Reaktionskinetik in Abhängigkeit der Anzahl reaktiver Moleküle ermöglicht die Berücksichtigung des Wassereinflusses während der Polymerisation. Das erweiterte Kinetikmodell zeigt eine gute Übereinstimmung ( $R^2 = 0,99$ ) mit den in semi-adiabatischen Temperaturversuchen ermittelten Messwerten. Des Weiteren wird ein bestehendes Viskositätsmodell um die Anzahl reaktiver Moleküle erweitert. Die Validierung des Modells mit Messwerten zeigt eine gute Übereinstimmung ( $R^2 \geq 0,97$ ) bis zu einer Anzahl an Aktivator und Katalysator von  $4,3 \cdot 10^{22}$  Moleküle pro kg.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Möglichkeit erarbeitet werden, den Wassereinfluss durch Zugabe von Aktivator und Katalysator zu kompensieren. Die Bestimmung des Reaktionsverhältnisses von Wassermolekül zu Katalysatormolekül bzw. Aktivatormolekül (1:2) war dabei ausschlaggebend zur Definition des Kompensationsverhältnisses. Es wird nachgewiesen, dass das Wasser mit Aktivator und mit Katalysator im gleichen Verhältnis reagiert. Die Kompensation durch Zugabe von Aktivator und Katalysator bietet den Vorteil, dass in den Matrixmaterialien und Faserhalbzeugen befindliche Wasser zu binden und so die ursprüngliche Reaktionskinetik wiederherzustellen. Der Einfluss von Wasser während der Polymerisation auf die physikalischen Eigenschaften des Polymers aPA 6 und von glasfaserverstärkten Laminaten konnte aufgezeigt werden. Dabei ist bei allen Rezepturen mit zunehmendem Wasseranteil in der reaktiven Schmelze eine Abnahme des Molekulargewichts und eine Zunahme des Restcaprolactamanteils zu erkennen. Reicht die angenommene Polymerisationszeit nicht mehr für eine nahezu vollständige Polymerisation aus, so resultiert daraus, abhängig von der Rezeptur und der darin enthaltenen Anzahl reaktiver Moleküle, eine überproportionale Abnahme des Molekulargewichts beziehungsweise einen überproportionalen Anstieg des Restcaprolactamanteils. Dieser Anstieg des Restcaprolactamanteils macht sich auch in einer Erhöhung der VOC-Emissionen bemerkbar. Aufgrund des Wassereinflusses sinken auch die mechanischen Eigenschaften unverstärkter aPA 6 Proben. Die faserverstärkten aPA 6 Proben zeigen aufgrund der faserdominierten Eigenschaften keinen wesentlichen Einfluss des Wassers auf die mechanischen Eigenschaften.

Des Weiteren werden die physikalischen und mechanischen Eigenschaften nach der Kompensation definierter Wasseranteile charakterisiert. Das Molekulargewicht sinkt sowohl nach der

ersten, als auch nach der zweiten Kompensation. Der Restmonomergehalt der Rezepturen F2 – F4 steigt nur geringfügig. Bei der Rezeptur F1 mit der geringsten Anzahl reaktiver Moleküle steigt der Restmonomergehalt mit jeder Kompensation am stärksten. Die Steifigkeit und Festigkeit nach der ersten Kompensation des Wassers liegen im Bereich der Referenzproben. Nach der zweiten Kompensation sinken die mechanischen Eigenschaften.

Basierend auf den Ergebnissen der Feuchteaufnahme- und Feuchteabgabeuntersuchungen kann die Trocknungszeit der Faserhalbzeuge, sowie die maximale Verarbeitungszeit der Matrixkomponenten und die maximale Handlungszeit der trockenen Faserhalbzeuge abgeleitet werden. Es kann gezeigt werden, dass Glasfasern eine sehr geringe Feuchtebelastung besitzen und dadurch eine geringe Rolle bei der Beeinflussung der anionischen Polymerisation spielen. Die Hygrokopie der Matrixkomponenten verursacht eine schnelle Feuchtebelastung während der Verarbeitungszeit. Deshalb ist die Definition der maximalen Verarbeitungszeit ein wesentlicher Faktor bei der Realisierung eines robusten T-RTM-Prozesses. Die Prozessfenster können anhand der in dieser Arbeit generierten Ergebnisse für die Verarbeitung im Normklima (23 °C/ 50 % r. F.) oder im Normklima für tropische Länder (27 °C/ 65 % r. F.) ausgelegt werden.

## 7.2 Ausblick

In dieser Arbeit werden das Trocknungsverhalten und die Wasseraufnahme der Matrixkomponenten und eines Glasfaserhalbzeugs bestimmt. Zukünftig gilt es weitere, im T-RTM-Prozess verwendete Materialien, wie z.B. Kohlenstofffasern oder Schaumkerne zu charakterisieren, damit auch für diese Materialien die Prozessfenster für einen reproduzierbaren T-RTM-Prozess ermittelt werden können.

Die Erkenntnisse zum Wassereinfluss und dessen Kompensation können für die Entwicklung einer intelligenten T-RTM Dosieranlage genutzt werden, die bei schwankenden Umgebungsbedingungen eine reproduzierbare Reaktionskinetik und dadurch Bauteilqualität gewährleistet (Abbildung 108).

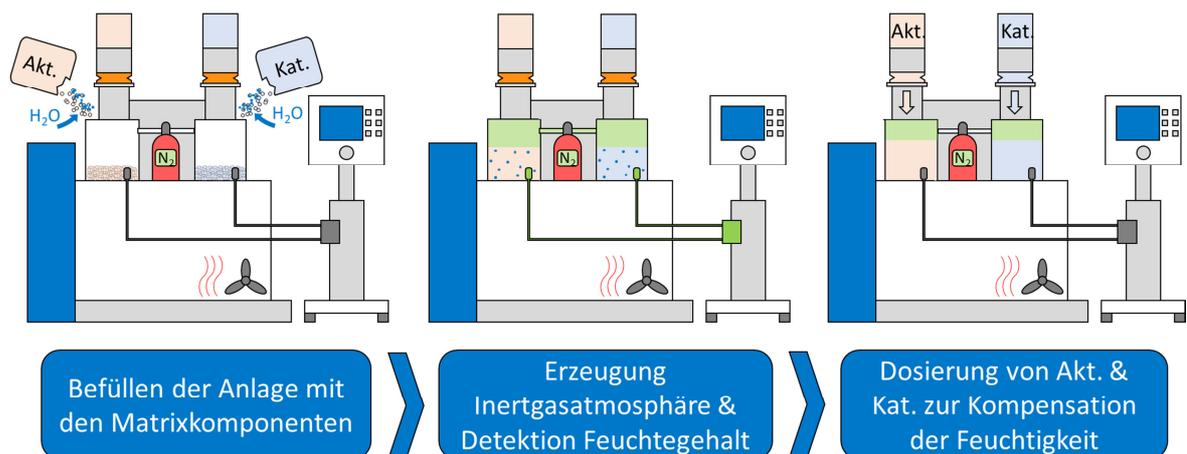


Abbildung 108: Konzept zur automatisierten Kompensation des Wassereinflusses einer T-RTM-Dosieranlage [125]

Dazu ist es erforderlich die Erkenntnisse in eine Software zur Regulierung der Aktivator- und Katalysatorkonzentration zu implementieren. Die durch die Matrixkomponenten in die Schmelzbehälter eingebrachte Feuchtigkeit könnte so mittels eines Sensors detektiert werden. Die in der Software hinterlegten Werte ermöglichen durch Zudosieren von Aktivator bzw. Katalysator

eine Kompensation der Feuchtigkeit, sodass für die anstehende Injektion die gewünschte Reaktivität der Schmelze gegeben ist.

Studien mit sogenannten in-mould DEA-Sensoren zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der semi-adiabatischen Temperaturmethode [151]. Diese Methode wäre im Vergleich zur Verwendung der Kavitätsdrücke unabhängig vom Pressenprofil, der Schussmenge, der Materialschwindung und der Bauteilgeometrie. Dadurch wird die Implementierung in industriellen Prozessen sehr aufwändig. Anhand eines DEA Sensors in der Kavität könnte die Reaktionskinetik online detektiert werden. Bei einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit werden Aktivator- und Katalysatormoleküle in den Schmelzebehältern zudosiert, um die ursprüngliche Reaktivität für den nächsten Injektionsschuss zu korrigieren. Dafür ist die Referenzierung der DEA-Messwerte mittels Restmonomeranalysen in weiteren Studien notwendig, um ein Kriterium für das Ende der Polymerisation in den DEA-Kurvenverläufen zu definieren.

Die Feuchtebelastung der Glasfaserhalbzeuge spielt im Vergleich zu der Feuchtebelastung der Matrixkomponenten eine untergeordnete Rolle. Bei Verwendung von Polymer-, Naturfasern oder Schaumkernen kann die Feuchtebelastung deutlich höher sein. Diese Schwankungen der Feuchtebelastung verschiedener Halbzeuge könnte durch die Detektion der Luftfeuchtigkeit der Umgebung berücksichtigt werden. Dafür müssten Feuchtaufnahmekurven der Materialien ermittelt werden, um die durch die Materialien eingebrachte Feuchtigkeit berücksichtigen zu können. Wasser deaktiviert Aktivator und Katalysator im Verhältnis von 1:2. Dies bedeutet, dass sich durch die Reaktion des Wassers mit Aktivator und Katalysator das Stoffmengenverhältnis von Aktivator zu Katalysator ändert. Es müsste also ein Überschuss an Katalysatormolekülen entstehen. Diese Verhältnisse von Aktivator und Katalysator muss in weiteren Studien durch die getrennte Wasserzugabe zu Aktivator oder Katalysator untersucht werden. Auch ist unbekannt, ob die Nebenreaktionen von Aktivator oder Katalysator mit Wasser durch die von Faserhalbzeugen eingebrachte Feuchtigkeit nach der Injektion gleich schnell ablaufen. Die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit der Nebenreaktionen könnte Aufschluss über den zeitlichen Verlauf der Reaktionen geben und eine noch gezieltere Kompensation ermöglichen.

Aufgrund der niedrigen Monomerviskosität können Sandwichstrukturen mit integrierten Schaumkernen im T-RTM-Prozess bei niedrigen Kavitätsdrücken von 5-20 bar hergestellt werden. Diese niedrigen Kavitätsdrücke verhindern ein Kollabieren der Schaumkerne bei der Herstellung von Sandwichstrukturen im T-RTM-Prozess (Abbildung 109). Dies ermöglicht die Steigerung der Biegesteifigkeit in thermoplastischen Bauteilen im Vergleich zu Laminaten. Durch die Ausbildung von Stegen kann die Biegesteifigkeit und die Schubsteifigkeit weiter gesteigert werden. Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass es möglich ist, die Stegstrukturen mit Fasern zu verstärken (Anhang 18) und dadurch die Biegesteifigkeit um weitere 35 % - 40 % im Vergleich zu unverstärkten Stegstrukturen zu steigern [152]. Jedoch werden die Schaumkerne bisher mit sehr großen Sicherheitsfaktoren getrocknet, um eine Polymerisation im Werkzeug zu gewährleisten. Zukünftig sollte das Feuchtaufnahme- und Feuchteabgabeverhalten von Schaumkernen bestimmt werden, um eine wirtschaftliche Herstellung von thermoplastischen Sandwichstrukturen mit möglichst kurzen Trocknungszeiten realisieren zu können.

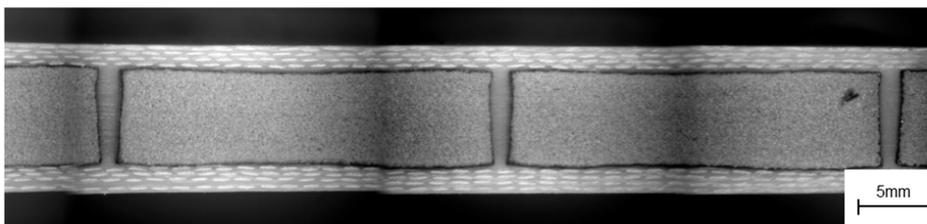


Abbildung 109: Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer im T-RTM-Prozess hergestellten Sandwichstruktur mit Schaumkern und Stege [153]

## Literaturangaben

- [1] Gänsicke T, Goede M, Sandiano J. Die Technische Motivation. In: Friedrich HE, editor. Leichtbau in der Fahrzeugtechnik. 2nd ed. Wiesbaden: Springer Vieweg (2017), S. 33–44
- [2] Mazumdar S. How to succeed in the Automotive Market with Composites.: Konferenzbeitrag zur einer Studie des Unternehmens Lucintel. Composites Europe, Stuttgart (2016), S. 10-36
- [3] Vaidya U. Composites for automotive, truck and mass transit: Materials, design, manufacturing. Lancaster, Pa.: DE Stech Publ (2011), S. 1-16
- [4] Krinke S, Koffler C, Deinzer G, Heil U. Automobil Leichtbau unter Einbezug des Gesamten Lebenszyklus. ATZ Automobiltech Z (2010), 112(6), S. 438–45
- [5] Rohde-Brandenburger K, Obernolte J. CO<sub>2</sub> -Potenzial durch Leichtbau beim PKW. MP Materials Testing (2009), 51(1-2), Carl Hanser Verlag, S. 55–63
- [6] Dalli M. URL: <http://www.europarl.europa.eu/news/de/headlines/society/20190313STO31218/co2-emissionen-von-autos-zahlen-und-fakten-infografik>; REF: 20190313STO31218; Zugriff am: 27.02.2020
- [7] Verordnung (EU) Nr. 333/2014 des europäischen Parlaments und des Rates vom 11. März 2014 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 443/2009 hinsichtlich der Festlegung der Modalitäten für das Erreichen des Ziels für 2020 zur Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emissionen neuer Personenkraftwagen
- [8] Schindler V, Sievers I. Forschung für das Auto von Morgen: Aus Tradition entsteht Zukunft. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag (2007), S. 321
- [9] Trechow P. „Leichtbau ist die Königsdisziplin“ VDI-Autokongress (2013), URL: <https://www.ingenieur.de/technik/fachbereiche/fahrzeugbau/leichtbau-koenigsdisziplin/>, Zugriff am 27.02.2020
- [10] Zwicky F. On the imperfections of crystals. Proc Natl Acad Sci USA (1929), 15(3), S. 253–9
- [11] Griffith AA. “The Phenomena of Rupture and Flow in Solids.”. Philosophical transactions of the royal society of london. Series A, containing papers of a mathematical or physical character (1921), 221(582-593), S. 163-198
- [12] Fraser WA, Ancker FH, Dibenedetto AT, Elbirli B. Evaluation of surface treatments for fibers in composite materials. Polym. Compos. (1983), 4(4), S. 238–48
- [13] Ashby MF, Johnson K. Materials and design: The art and science of material selection in product design. 2nd ed. Amsterdam: Butterworth-Heinemann (2010), S. 141-144
- [14] Lässig R, Eisenhut M, Mathias A, Schulte RT, Peters F, Kühmann T et al. Serienproduktion von hochfesten Faserverbundbauteilen: Perspektiven für den deutschen Maschinen- und Anlagenbau, Studie Roland Berger (2012), S. 1-63

- 
- [15] Stavrov D, Bersee HEN. Resistance welding of thermoplastic composites-an overview. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (2005), 36(1), S. 39-54
- [16] Steenkamer DA, Sullivan JL. On the recyclability of a cyclic thermoplastic composite material. *Composites Part B: Engineering* (1998), 29(6), S. 745–52
- [17] Tapper RJ, Longana ML, Yu H, Hamerton I, Potter KD. Development of a closed-loop recycling process for discontinuous carbon fibre polypropylene composites. *Composites Part B: Engineering* (2018), 146, S. 222–31
- [18] Parlevliet P, Weimer C. Thermoplastic high performance composites: environmental requirements on future helicopter airframes. *Proceedings of 18th International Conference on Composite Materials* (2009), Edinburgh, Scotland, S. 1-4
- [19] Subramanian C, Deshpande SB, Senthilvelan S. Effect of Reinforced Fiber Length on the Damping Performance of Thermoplastic Composites. *Advanced Composite Materials* (2011), 20(4), S. 319–35
- [20] Chollakup R, Tantatherdtam R, Ujjin S, Sriroth K. Pineapple leaf fiber reinforced thermoplastic composites: Effects of fiber length and fiber content on their characteristics. *J. Appl. Polym. Sci.* (2011), 119(4), S. 1952–60
- [21] Máirtín PO, McDonnell P, Connor MT, Eder R, Brádaigh C.Ó. Process investigation of a liquid PA-12/carbon fibre moulding system. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (2001), 32(7), S. 915-923
- [22] Maazouz A, Lamnawar K, Dkier M. Chemorheological study and in-situ monitoring of PA6 anionic-ring polymerization for RTM processing control. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (2018), 107, S. 235–47
- [23] Vicard C, Almeida O, Cantarel A, Bernhart G. Experimental study of polymerization and crystallization kinetics of polyamide 6 obtained by anionic ring opening polymerization of caprolactam. *Polymer* (2017), 132, S. 88 – 97
- [24] Udipi K, Dave R, Kruse R, Stebbins L. Polyamides from lactams via anionic ring- opening polymerization: 1. Chemistry and some recent findings: *Polymer* (1997), 38(4), S. 927-938
- [25] Barhoumi N, Maazouz A, Jaziri M, Abdelhedi R. Polyamide from lactams by reactive rotational molding via anionic ring-opening polymerization: Optimization of processing parameters. *eXPRESS Polymer Letters* (2013), 7(1), S. 76–87
- [26] Rijswijk K, Bersee H, Beukers A, Picken S, van Geenen A. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: Influence of polymerisation temperature on matrix properties. *Polymer testing* (2006), 25(3), S. 392-404
- [27] Dubois P, Coulembier O, Raquez JM. *Handbook of Ring-Opening Polymerization*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2009), S. 165-182
- [28] Mallon PJ, Dweib MA, Saied S, Chatterjee A, Gillespie JW, Hieider D et al. VARTM & RTM Processing of PBT & PA Thermoplastic Composites. Limerick University Ireland (2001), No. 3-3-21-3144-FINAL, S.1-118.

- 
- [29] Ageyeva T, Sibikin I, Karger-Kocsis J. Polymers and Related Composites via Anionic Ring-Opening Polymerization of Lactams: Recent Developments and Future Trends. *Polymers* (2018), 10(4), S. 357
- [30] Wendel R, Thoma B, Henning F. Influence of water during manufacturing of aPA6 in the thermoplastic RTM process. Cancun, Conference of the Polymer Processing Society 33, (2017), S. 10-14
- [31] Bernat P, Hladká O, Fišmanová M, Roda J, Brožek J. Polymerization of lactams. 98: Influence of water on the non-activated polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. *European Polymer Journal* 44 (2008), S.32–41
- [32] Wittmer VP, Gerrens H. Über die anionische Schnellpolymerisation von Caprolactam. *Makromol. Chem.* (1965); 89(1), S. 27–43
- [33] Bitterlich M, Ehleben M, Wollny A, Desbois P, Renkl J, Schmidhuber S. “Tailored to Reactive Polyamide 6”, Carl Hanser Verlag, Munich, *Kunststoffe International* (2014), 104, S. 80–84
- [34] Schmidhuber S, Fries E, Zimmermann P. Hybrider geht's nicht - Thermoplastmatrix-RTM am Dachrahmen des Roding Roadster. Ausgabe *Kunststoffe* 02/2017, S. 59-61
- [35] Wollny A, Nitz H, Faulhammer H, Hoogen N, Mülhaupt R. In situ formation and compounding of polyamide 12 by reactive extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* (2003), 90(2), S. 344–51
- [36] Sealy C. Molding the future: ENGEL takes composite approach to composites. *Reinforced Plastics* (2016), 60(3), S. 138–41
- [37] Harte AM, Mc Namara JF. Overinjection of thermoplastic composites: I. Processing and testing of components. In: *J. Mater. Proc. Technol.* (2007), 182, S. 12–20
- [38] Harte AM, Mc Namara JF. Overinjection of thermoplastic composites: II. Numerical simulation. In: *J. Mater. Proc. Technol.* (2007), 182, S. 21–27
- [39] Braun M, Levy AB, Sifniades S. Recycling Nylon 6 Carpet to Caprolactam. *Polymer-Plastics Techn. Eng.* 1999, 38(3), S. 471–484
- [40] Braun D, Disselhoff R, Guckel C, Illing G. Rohstoffliches Recycling von glasfaserverstärktem Polyamid-6. *Chem.-Ing.-Tech.* (2001), 73(3), S. 183–90
- [41] Reith L. In situ Technologie - Verfahrenstechnik für die Herstellung thermoplastischer Faserverbundbauteile; Präsentation INNO Projekttreffen, (2018).
- [42] Rijswijk K, Bersee H, Jager W, Picken S. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator. *Composites Part A: applied science and manufacturing* (2006), 37(6), S. 949-956
- [43] Kim KJ, Kim YY, Yoon BS, Yoon KJ. Mechanism and kinetics of adiabatic anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam in the presence of various activators: *Journal of applied polymer science* (1995), 57(11), S. 1347-1358

- 
- [44] Rijswijk K, Bersee HEN. Reactive processing of textile fiber reinforced thermoplastic composites - An overview. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (2007), 38(3) S. 666-681
- [45] Webster OW. Living Polymerization Methods. *Science* (1991), 251(4996), S. 887-893.
- [46] Grubbs RH, Tumas W. Polymer Synthesis and Organotransition Metal Chemistry. *Science* (1989), 243(4893), S. 907-915
- [47] Szwarc M, Levy M, Milkovich R. Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block polymers I. *Journal of the American Chemical Society* (1956), 78(11), S. 2656-2657
- [48] Brüttsch J, Co-Betreuer: Wendel R, Betreuer: Henning F. Untersuchung des Wassereinflusses auf die anionische Polymerisation von reaktivem Polyamid 6 mittels DSC. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (2018)
- [49] Zingraff L, Michaud V, Bourban PE, Manson JAE. Resin transfer moulding of anionically polymerised polyamide 12. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (2005), 36(12), S. 1675-1686
- [50] Dave RS, Kruse RL, Udipi K, Williams DE. Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 3. Rheology. *Polymer* 38(4) (1997), S. 949-954
- [51] Pini N, Zaniboni C, Busato S, Ermanni P. Perspectives for Reactive Molding of PPA as Matrix for High-performance Composite Materials. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* (2016), 19(2), S. 207-216
- [52] Arkema: Elium 150 Technical Datasheet.  
[https://cstjmateriauxcomposites.files.wordpress.com/2017/11/elium\\_150\\_tech\\_data\\_sheet\\_grp\\_160908.pdf](https://cstjmateriauxcomposites.files.wordpress.com/2017/11/elium_150_tech_data_sheet_grp_160908.pdf), Zugriff am 27.02.2020
- [53] Ishak ZM, Gatos KG, Karger-Kocsis J. On the In-Situ Polymerization of Cyclic Butylene Terephthalate Oligomers: DSC and Rheological Studies. *Polymer Engineering & Science* (2006), 46(6), S. 743-750
- [54] Zheng, H., & Wu, J. Preparation, Crystallization, and Spinnability of Poly(ethylene terephthalate)/Silica Nanocomposites. *Journal of applied polymer science* (2007), 103(4), S. 2564-2568
- [55] Weyerer S, Co-Betreuer: Wendel R, Betreuer: Henning F. Machbarkeitsanalyse zum Drucken von endlosfaserverstärkten reaktiven Thermoplasten, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (2018).
- [56] Bruch M. Herstellung von thermoplastischen Polyamid Kompositen mittels RTM. 1. RTM Anwenderforum, 2019, Augsburg, S. 6-10.
- [57] Kruissink CA, van der Want GM, Staverman AJ. On the mechanism of the polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. I. The polymerization initiated by  $\epsilon$ -aminocaproic acid. *J. Polym. Sci.* (1958), 30(121), S. 67-80

- 
- [58] Šebenda J. Cationic polymerization and copolymerization of lactams and lactam derivatives. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* (1988), 13-14(1), S. 97–110
- [59] Reimschüssel HK. "Nylon 6. Chemistry and mechanisms." *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews* (1977), 12(1), S. 65-139
- [60] Sekiguchi H. "Ring-Opening Polymerization." by Ivin KJ and Saegusa T, Elsevier, London & New York 2 (1984), S. 809
- [61] Dencheva N, Sampaio AS, Oliveira FM, Pouzada AS, Brito AM, Denchev Z. Preparation and properties of polyamide-6-based thermoplastic laminate composites by a novel in-mold polymerization technique. *J. Appl. Polym. Sci.* (2014), 131(8) S. 1-11
- [62] Hadjichristidis N, Iatrou H, Pispas S, Pitsikalis M. Anionic polymerization: High vacuum techniques. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, (2000), 38(18), S. 3211-3234
- [63] Wilhelm M, Wendel R, Aust M, Rosenberg P, Henning F. Compensation of water influence on anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam: 1. Chemistry and Experiments, *J. Compos. Sci.* (2020), 4(7), S. 1-17
- [64] Wilhelm M, Wendel R. Moisture sorption of  $\epsilon$ -caprolactam and its influence on the anionic polymerization in the thermoplastic RTM-process - An overview. *Applied Research Conference, Deggendorf Institute of Technology 2018, Konferenzband*. S. 3-5
- [65] Su W-F. Ring-opening polymerization. In *Principles of Polymer Design and Synthesis*; Springer: Berlin, Heidelberg, (2013), S. 267–299
- [66] Wilhelm M., Co-Betreuer: Wendel R., Betreuer: Aust M. Untersuchungen zum Einfluss von Wasser auf die aktivierte anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam im thermoplastischen RTM Prozess. Masterarbeit, Fraunhofer ICT; Technische Hochschule Deggendorf (2018).
- [67] Giori C, Hayes BT. Hydrolytic polymerization of caprolactam. I. Hydrolysis-polycondensation kinetics. *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* (1970), 8(2), S. 335–49
- [68] Heikens D, Hermans PH, van der Want GM. On the mechanism of the polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. IV. Polymerization in the presence of water and either an amine or a carboxylic acid. *J. Polym. Sci.* (1960), 44(144), S. 437–48
- [69] Chen JH, Kang HC, Kang CJ, Wu YD, Laiw RF. Pultrusion process for long fiber-reinforced nylon composites: U.S. Patent 5 424 388A
- [70] Cho B-G, McCarthy SP, Fanucci JP, Nolet SC. Fiber reinforced nylon-6 composites produced by the reaction injection pultrusion process. *Polym. Compos.* (1996), 17(5), S. 673–81
- [71] Elias H-G. *Makromoleküle*. 6th ed. Weinheim: Wiley-VCH; (2001).
- [72] Dave RS, Kruse RL, Stebbins LR, Udipi K. Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 2. Kinetics. *Polymer* (1997), 38(4), S. 939-947

- 
- [73] Litt MH, Brinkmann AW. Nylon 6/graphite fiber composites by in situ polymerization. *Journal of Elastoplastics* (1973), 5(3), S. 153-160
- [74] Gabbert JD, Garner AY, Hedrick RM. Reinforced nylon 6 block copolymers. *Polymer composites* (1983), 4(3), S. 196-199
- [75] Rijswijk K., Teuwen JJE., Bersee HEN, Beukers A. Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part I: The vacuum infusion process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (2009), 40(1), S. 1-10; 2008
- [76] Teuwen JJE, van Geenen AA, Bersee HEN. Novel Reaction Kinetic Model for Anionic Polyamide-6. *Macromolecular Materials and Engineering* (2013), 298(2), S. 163-173
- [77] Teuwen J, Geenen A., Bersee HEN. Vacuum-infused anionic polyamide-6 composites: The effect of postprocessing." *Journal of Thermoplastic Composite Materials* (2012), 25(8), S. 965-986
- [78] M.G. Dube, G.L. Batch, J.H. Vogel, C.W. Macosko. Reaction injection pultrusion of thermoplastic and thermoset composites (1995), 16(5), S. 378-385
- [79] Chen K, Jia M, Hua S, Xue P. Optimization of initiator and activator for reactive thermoplastic pultrusion. *J Polym Res* (2019), 26(2), S.153
- [80] Rusu G, Ueda K, Rusu E, Rusu M. Polyamides from lactams by centrifugal molding via anionic ring-opening polymerization, *Polymer* 2001, 42(13), S. 5669–5678
- [81] Harkin-Jones E, Crawford RJ. Mechanical properties of rotationally molded nyrim. *Polymer Engineering & Science* (1996), 36(5), S. 615-625
- [82] Bäck G, Fischlschweiger M, Kappelmüller W, Reith L, Schimböck H, Steinbichler G et al. Aufschmelz- und Injektionsvorrichtung für Kunststoffe. DE Patent 201510007409A1 (2015)
- [83] Berg LF. Process development for the Reactive Injection Moulding of Caprolactam Intermediates, *Wissenschaftliche Schriftreihe des Fraunhofer ICT Band 50*, Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation (2011)
- [84] Garcia-Manrique J, Hoto R, Gascon L, Andres J. A numerical simulation of woven/anionic polyamide 6 composite part manufacturing using structural reactive injection moulding process (2016), 29(2), S. 219-233
- [85] Wirth J, Geuer J. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Faserverbundbauteilen in einem Reaktionsgießprozess. DE Patent 102014007186A1 (2015).
- [86] Rosso P, Friedrich K, Wollny A, Mülhaupt R. A Novel Polyamide 12 Polymerization System and its Use for a LCM-process to Produce CFRP, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* (2005), 18(1), S. 77-90
- [87] Schell JSU, Aimé H, Comas-Cardona S, Binetruy C, Lemasçon A, Lacrampe MF. Development of RTM TP with low viscosity thermoplastics. 2nd International Conference & Exhibition on Thermoplastic Composites, 2014, Bremen, S. 1-4.

- 
- [88] Pfister S. „Material- und Verfahrensentwicklung zur industriellen Umsetzung großflächiger endlosfaserverstärkter Bauteile aus aPA6 – am Beispiel von 2D-Flechtbauteilen“. Wissenschaftliche Schriftreihe des Fraunhofer ICT Band 80, Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation (2017)
- [89] Parton H. Characterisation of the in-situ polymerisation production process for continuous fibre reinforced thermoplastics; KU Leuven, Dissertation (2006).
- [90] Scelia RP, Schonfeld SE, Donaruma LG. Some effects of cocatalyst structure on the anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. *J. Appl. Polym. Sci.* (1964), 8(3), S. 1363–9
- [91] Scelia RP, Schonfeld SE, Donaruma LG. Some effects of cocatalyst structure on the anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. II. *J. Appl. Polym. Sci.* (1967), 11(7), S. 1299–313
- [92] Rusu G, Rusu E. Anionic nylon 6/TiO<sub>2</sub> composite materials: Effects of TiO<sub>2</sub> filler on the thermal and mechanical behavior of the composites. *Polym. Compos.* (2012), 33(9), S. 1557–69
- [93] Risch BG, Wilkes GL., Warakomski JM. Crystallization kinetics and morphological features of star-branched nylon-6: effect of branch-point functionality. *Polymer* (1993), 34(11), S. 2330-2343
- [94] Warakomski JM. Synthesis and properties of star-branched nylon 6. *Chem. Mater.* (1992), 4(5), S. 1000–4
- [95] Cimini RA, Sundberg DC. A mechanistic kinetic model for the initiated anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. *Polym. Eng. Sci.* 1986, 26(8), S. 560–8
- [96] Malkin AY, Frolov VG, Ivanova AN, Andrianova ZS. The nonisothermal anionic polymerization of caprolactam. *Polymer Science U.S.S.R.* (1979), 21(3), S. 691–700
- [97] Parlevliet PP BH. Measurement of polymerisation shrinkage of matrices for liquid moulding. ICCM 17 International Conference on Composite Materials, Edinburgh (2009), S.4
- [98] Teuwen JJE, van Geenen AA, Bersee HEN. Temperature Evolution During Processing of Thick-Walled Anionic Polyamide 6 Composites: Experiment and Simulation. *Macromol. Mater. Eng.* (2013), 298(7), S. 722–9
- [99] Wendel R, Rosenberg P, Wilhelm M, Henning F. Anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam under the influence of water: 2. Kinetic model. *J. Compos. Sci.* (2020), 4(8), S. 1-10
- [100] Iobst SA. Polymerization and crystallization behavior of anionic nylon 6. *Polym. Eng. Sci.* (1985), 25(7), S. 425–30
- [101] Šebenda J, V. Kouřil. Anionic polymerization of caprolactam—XXXIX. Number of polymer molecules formed per molecule of acyl caprolactam in high-temperature polymerization. *European Polymer Journal* (1971), 7(12), S. 1637-1648

- 
- [102] Korshak VV, Frunze TM, Davtyan SP, Kurashev VV, Volkova TV, Kotelnikov VA, Shleifman RB. Kinetics of activated anionic polymerization of epsilon-caprolactam under non-isothermal conditions. In: Polymer Science U.S.S.R, (1979), S. 2161–2216
- [103] Ueda K, Yamada K, Nakai M, Matsuda T, Hosoda M, Tai K. Synthesis of High Molecular Weight Nylon 6 by Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam. *Polym J* (1996), 28(5), S. 446–51
- [104] Rijswijk K, Lindstedt S, Vlasveld DPN, Bersee HEN, Beukers A. Reactive processing of anionic polyamide-6 for application in fiber composites: A comparative study with melt processed polyamides and nanocomposites. *Polymer Testing*, (2006), 25(7), S. 873 – 887
- [105] Roda J. Polyamides. In: Raquez J-M, Coulembier O, Dubois P, editors. Handbook of ring-opening polymerization. Weinheim: Wiley-VCH; (2009), S. 165–195
- [106] Liang J, Xu Y, Wei Z, Song P, Chen G, Zhang W. Mechanical properties, crystallization and melting behaviors of carbon fiber-reinforced PA6 composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2014), 115(1), S. 209–18
- [107] Khodabakhshi, K., Gilbert, M., Fathi, S., & Dickens, P. "Anionic polymerisation of caprolactam at the small-scale via DSC investigations." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2014), 115(1), S. 383-391
- [108] Karger-Kocsis J., László K. "Attempts of separation of the polymerization and crystallization processes by means of DSC thermograms of activated anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam." *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry* (1979), 180(6), S. 1593-1597
- [109] Riedel O WP. Eine direkte kalorimetrische Bestimmung der Polymerisationsenthalpie bei der Lactampolymerisation. *Die Makromolekulare Chemie*, (1966), 97(1), S. 1–8
- [110] Russo S, Maniscalco S, Moretti P, Ricco L. Fast-activated anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam in the bulk under quasi-adiabatic conditions: Comparison of different kinetic models. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* (2013), 51(20), S. 4474–80
- [111] Rigo A, Fabbri G, Talamini G. Kinetic study of anionic polymerization of 6-caprolactam by differential calorimetry. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* (1975), 13(8), S. 469-477
- [112] Šittler, E.; Šebenda, J. Alkaline polymerization of 6-caprolactam. XXXII. The kinetics of polymerization activated by N, N, N', N'-tetraacetylhexamethylenediamine. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* (1968), 33, S. 270–277
- [113] Malkin A, Frolov V, Ivanova A, Andrianova Z. The non isothermal anionic polymerization of caprolactam. In: *Polym.Sci.USSR* (1979), S. 691–700
- [114] Malkin AY, Beghishev VP, Bolgov SA. The Exothermal Effects of Superimposed Processes of Activated Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam and Crystallization of the Polymer Formed. *Polymer* (1982), 23, S. 385-390

- 
- [115] Camargo RE, Gonzalez VM, Macosko CW, Tirrell M. Bulk Polymerization Kinetics by the Adiabatic Reactor Method. *Rubber Chem. Technol.* (1983), 56, S. 774–783
- [116] Nagy J, Reith L, Fischlschweiger M, Steinbichler G. Modeling the influence of flow phenomena on the polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam. *Chemical Engineering Science* (2014), 111, S. 85–93
- [117] Lee K H, Kim S C. Reaction-induced crystallization kinetics during the anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. *Polymer Engineering & Science*, (1988), 28(1), S. 13-19
- [118] Nagy J, Reith L, Fischlschweiger M, Steinbichler G. Influence of fiber orientation and geometry variation on flow phenomena and reactive polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. *Chemical Engineering Science* (2015), 128, S. 1–10
- [119] Kamal MR, Sourour S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polym. Eng. Sci.* (1973), 13(1), S. 59–64
- [120] Sibal PW, Camargo RE, Macosko CW. Designing Nylon-6 Polymerization Systems for RIM. *Polym. Proc. Eng.* (1983), 1, S. 147–169
- [121] Stolin AM, Merzhanov AG, Malkin AY. Non-isothermal phenomena in polymer engineering and science: A review. Part II: Non-isothermal phenomena in polymer deformation. *Polym. Eng. Sci.* (1979), 19(15), S. 1074–80
- [122] Dusi MR, Lee WI, Ciriscioli PR, Springer GS. Cure Kinetics and Viscosity of Fiberite 976 Resin. *Journal of Composite Materials* (1987), 21(3), S. 243–61
- [123] Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* (2015), 87(9-10), S. 1051–69
- [124] Valkó E. Die Wasseraufnahme der Faserstoffe. editor. *Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (1937), S. 77–125
- [125] Herzog J, Co-Betreuer: Wendel R, Betreuer: Pöhler F. Werkstoffcharakterisierung zur Prozessentwicklung der Materialvorbehandlung für die Eignung im T-RTM Herstellverfahren. Hochschule Karlsruhe, Institut für Maschinenbau und Mechatronik, Masterarbeit (2019).
- [126] Plueddemann EP. Adhesion through silane coupling agents. *The Journal of Adhesion* (1970), 2(3), S. 184-201
- [127] Wendel R, Eberhardt M, Geinitz S, Henning F, Drechsler K. Investigation of a new characterization technique for anionic polyamide 6 in T-RTM processes. *SAMPE Conference, Nantes* (2019), S.1-10.
- [128] Block TB. Analysis of the mechanical response of impact loaded composite sandwich structures with focus foam core shear failure. Zugl.: Bremen, Univ., Dissertation, (2014), Berlin: Logos-Verlag

- 
- [129] Norm ISO 483:2005 Kunststoffe - Kleine Kammern für die Konditionierung und Prüfung bei konstanter relativer Luftfeuchte über wässrigen Lösungen.
- [130] Schürmann H. Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden. VDI-Buch. Springer Berlin Heidelberg, (2007). ISBN 978-3-540-72189-5
- [131] Kulicke WM, Clasen C. Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes: Berlin: Springer; 2004. ISBN 978-3-642-07396-0
- [132] Tänzer W, Schmidt S, Ludwig I. Molmassebestimmung an Polyamiden und Reaktionsprodukten aus  $\epsilon$ -Caprolactam und Phenylglycidether. J. Prakt. Chem. (1996), 338(1), S. 311–9
- [133] Sing KSW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure and Applied Chemistry 1985, 57(4), S. 603–19
- [134] Herzog J, Wendel R, Weidler PG, Wilhelm M, Rosenberg P, Henning F. Moisture Adsorption and Desorption Behavior of Raw Materials for the T-RTM Process J. Compos. Sci.(2021),5, 12, S. 1-9
- [135] Gorbatschew, S. W. "Über den Dampfdruck von Tropfen." Kolloid-Zeitschrift 73.3 (1935): 263-267.
- [136] Defay R, Prigogine I, Bellemans A, Surface Tension and Adsorption. Longmans: London, UK, (1966), ISBN 0317089471
- [137] Sfirakis A, Rogers CE. Effects of sorption modes on the transport and physical properties of nylon 6. Polym. Eng. Sci. (1980), 20(4), S. 294–9
- [138] Puffr R, Šebenda J. On the Structure and Properties of Polyamides. XXVII. The Mechanism of Water Sorption in Polyamides. J. polym. sci., C Polym. symp. (1967), 16(1), S.79–93.
- [139] Kim KJ, Hong DS, Tripathy AR. Kinetics of adiabatic anionic copolymerization of  $\epsilon$ -caprolactam in the presence of various activators. Journal of applied polymer science, (1997), 66(6), S. 1195-1207
- [140] Teuwen JJE., Bersee HEN. "Investigation on the reaction kinetics of adiabatic polymerization of anionic PA-6." 10th International Conference on Flow Processes in Composite Materials (FPCM10) Monte Verità, Ascona, (2010)
- [141] Zhang C-L, Feng L-F, Hu G-H. Anionic polymerization of lactams: A comparative study on various methods of measuring the conversion of  $\epsilon$ -caprolactam to polyamide 6. Journal of applied polymer science (2006), 101(3), S. 1972-1981
- [142] Ricco, L, Russo, S., Orefice, G., Riva, F. Anionic poly ( $\epsilon$ -caprolactam): Relationships among conditions of synthesis, chain regularity, reticular order, and polymorphism. Macromolecules, (1999), 32(23), S. 7726-7731
- [143] Luisier A, Bourban P-E, Månson J-AE. Time-temperature-transformation diagram for reactive processing of polyamide 12. J. Appl. Polym. Sci. (2001); 81(4), S. 963–72.

- 
- [144] Thomassey M, Revol BP, Ruch F, Schell J, Bouquey M. Interest of a Rheokinetic Study for the Development of Thermoplastic Composites by T-RTM. *Univ. J. Mater. Sci.* (2017), 5, S. 15–27
- [145] Teuwen JJE. Thermoplastic composite wind turbine blades: Kinetics and processability, TU Delft. Oisterwijk: BOXPress; Dissertation (2011)
- [146] Rijswijk K, Koppes K, Bersee HEN, Beukers A. "Processing window for vacuum infusion of fiber-reinforced anionic polyamide-6." *Proceedings of the 7th International Conference on Flow Processes in Composite Materials*, Newark, USA, (2004), S71-75.
- [147] Kaiser A, Knezovic D. Aufatmen - Optimierter Faserverbundwerkstoff reduziert Gerüche und Emissionen. *Plastverarbeiter*, Ausgabe März (2010), S. 44-46
- [148] Haspel B. Werkstoffanalytische Betrachtung der Eigenschaften von mittels neuartiger RTM-Fertigungsprozesse hergestellten glasfaserverstärkten Polymerverbunden. *Karlsruher Institut für Technologie*, Dissertation (2014)
- [149] Rijswijk K, Geenen AA, Bersee HEN. Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part II: Investigation on interfacial bond formation by short beam shear test. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(8), (2009), S. 1033-1043.
- [150] Verrey J, Wakeman MD, Michaud V, Månson J-AE. Manufacturing cost comparison of thermoplastic and thermoset RTM for an automotive floor pan. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (2006), 37(1), S. 9-22
- [151] Wendel R, Eberhardt M, Geinitz S, Henning F, Drechsler K. Investigation of a new characterization technique for anionic polyamide 6 in T-RTM processes, *Sampe Europe Conference*. Nantes; (2019), S.1-10.
- [152] Kattner JN, Co-Betreuer: Wendel R, Betreuer: Henning F. Machbarkeits- und Potentialanalyse zur Einbringung von Faserverstärkungen in lokale Matrixanhäufungen bei T-RTM Sandwichstrukturen, *Institut für Fahrzeugsystemtechnik, Karlsruher Institut für Technologie*, Masterarbeit (2014)
- [153] Schauer G, Co-Betreuer: Wendel R, Betreuer: Henning F. Machbarkeit und Potentialanalyse für endlosfaserverstärkte thermoplastische Sandwichstrukturen hergestellt im T-RTM Prozess, *Institut für Fahrzeugsystemtechnik, Karlsruher Institut für Technologie*, Diplomarbeit (2013)

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Einflussfaktoren auf die anionische Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolactam.....	2
Abbildung 2:	Kofferraumeinleger (a) im Niederdruck-T-RTM hergestellt im Projekt „Castcomp“ am Fraunhofer ICT, B-Säule (b) [33] und Roadster-Dachrahmen (c) [34] im Hochdruck-T-RTM, Schaufel (d) im reaktiven Spritzguss [41].....	3
Abbildung 3:	Aufbau der Arbeit.....	5
Abbildung 4:	Übersicht der Temperaturen bei der Schmelzimprägnierung und bei der reaktiven Verarbeitung [24,44,48–54] .....	6
Abbildung 5:	Übersicht der Viskositäten bei der Schmelzimprägnierung und bei der reaktiven Verarbeitung [24,44,49–55] .....	7
Abbildung 6:	Bildung eines N-Acyllactams oberhalb der Deblockierungstemperatur [64,65] .....	8
Abbildung 7:	Reaktionsgleichung der aktivierten, anionischen Polymerisation von $\epsilon$ -Capro-lactam mit dem Aktivator HDCL und dem Katalysator NaCL [42,67] .....	9
Abbildung 8:	Mögliche Reaktionsschritte der Isocyanatgruppe Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI) mit Wasser [64] .....	10
Abbildung 9:	Mögliche Reaktionsschritte des Katalysators Natriumcaprolactamat (NaCL) mit Wasser [64] .....	11
Abbildung 10:	Hydrolytische Polymerisation des Monomers $\epsilon$ -Caprolactam mit Wasser [69].....	11
Abbildung 11:	Preforming- und T-RTM-Prozesskette mit den einzelnen Prozessschritten [30] .....	13
Abbildung 12:	Temperaturverlauf während der in-situ Verarbeitung im T-RTM-Prozess [92] .....	14
Abbildung 13:	Adsorptions- und Desorptionsisotherme bei porösen Materialien [126,128] .....	21
Abbildung 14:	Chemischer Aufbau der verwendeten Komponenten a) Monomer $\epsilon$ -Caprolactam b) Aktivator C20 und c) Katalysator C10 [64].....	22
Abbildung 15:	Skizze des Lagenaufbaus und Orientierung der Körper 2/2 Bindung .....	23
Abbildung 16:	Skizze T-RTM-Niederdruckanlage .....	24
Abbildung 17:	Aufbau des Niederdruckmischkopfs der T-RTM-Injektionsanlage .....	25
Abbildung 18:	Oberform des Plattenwerkzeugs.....	26

---

Abbildung 19:	Unterform des Plattenwerkzeugs.....	26
Abbildung 20:	Position der Drucksensoren in der oberen Werkzeughälfte für die Messung des Druckverlaufs in der Kavität .....	27
Abbildung 21:	Thermoelement des Typs K (IEC-GG-K-24-SLE-JU) [133].....	27
Abbildung 22:	Position der Temperatursensoren in der unteren Werkzeughälfte für die Messung des Temperaturverlaufs der Schmelze während der Injektion.....	28
Abbildung 23:	Skizze eines Thermoelements in der Kavität .....	28
Abbildung 24:	Semi-adiabatischer Versuchsaufbau für die Bestimmung der Polymerisations-kinetik [134] .....	29
Abbildung 25:	Pressenprofil für den T-RTM-Prozess [30].....	30
Abbildung 26:	Vorgehensweise für die Ermittlung des Wassereinflusses [134] .....	31
Abbildung 27:	Vorgehensweise für die Validierung der Kompensation von Wasser [64] .....	32
Abbildung 28:	Übersicht der verwendeten Charakterisierungsmethoden .....	32
Abbildung 29:	Arbeitsschritte zur Vorbereitung der Probekörper .....	33
Abbildung 30:	Qualitative Darstellung der Feuchteabgabe und -aufnahme [128] .....	34
Abbildung 31:	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Feuchtaufnahme unter konditionierten Bedingungen in einer Glove-Box [128].....	35
Abbildung 32:	Berechnung der verbleibenden Moleküle von Aktivator (HDI) nach der Zugabe von Wasser mit einem Reaktionsverhältnis von Aktivator: Wasser (2:1) .....	40
Abbildung 33:	Berechnung der verbleibenden Moleküle von Katalysator (NaCL) nach der Zugabe von Wasser mit einem Reaktionsverhältnis von Katalysator: Wasser (2:1) .....	40
Abbildung 34:	Sorptionsisothermen des Monomers $\epsilon$ -Caprolactam, des Aktivators C20, des Katalysators C10 und des Glasfasergewebes bei 23 °C [128] .....	43
Abbildung 35:	Sorptionsisothermen des Monomers $\epsilon$ -Caprolactam, des Aktivators C20, des Katalysators C10 und des Glasfasergewebes bei 27 °C .....	44
Abbildung 36:	Modell der Anlagerung von sorbiertem Wasser in $\epsilon$ -Caprolactam bei Sattedampfdruck; 1, fest gebundenes Wasser; 2, lose gebundenes Wasser; 3, Stellen für kapillares Kondenswasser [147] .....	46
Abbildung 37:	Feuchtaufnahme des Monomers $\epsilon$ -Caprolactam, Aktivators C20 und Katalysators C10 in den Klimata 23/50 und 27/65 [131].....	47
Abbildung 38:	Trocknung des Glasfasergewebes bei 60 °C, 80 °C, 100 °C nach Konditionierung bei 23/50 [128].....	48

Abbildung 39: Vergleich der Kinetikmodelle von Malkin und Teuwen mit experimentellen Messwerten der Rezeptur F4 (2,5 % C20 / 5 % C10) [102] .....	50
Abbildung 40: Modellfits an die Messwerte der Rezepturen F1-F4 [102].....	51
Abbildung 41: Modellfit $A_0(x)$ von $A_0$ in Abhängigkeit der Molekülanzahl [102] .....	53
Abbildung 42: Modellfit $n(x)$ von $n$ in Abhängigkeit der Molekülanzahl [102].....	53
Abbildung 43: Vergleich der Messwerte mit dem Modell nach Malkin und dem erweiterten Modell [102].....	54
Abbildung 44: Vergleich der gemessenen Temperaturverläufe mit den berechneten Temperaturverläufen der Rezepturen F1-F4 bei $T_{WZG}=150\text{ °C}$ [102].....	55
Abbildung 45: Modellfitting zur Bestimmung der Koeffizienten $\mu_0$ , $E_\eta$ sowie $k_\eta$ von F1-F4 .....	56
Abbildung 46: Modellfit $E\eta(x)$ von $E\eta$ in Abhängigkeit der Molekülanzahl $x$ .....	58
Abbildung 47: Modellfit $k\eta(x)$ von $k\eta$ in Abhängigkeit der Molekülanzahl $x$ .....	58
Abbildung 48: Gemessene und gefittete Viskositätsverläufe der Referenzrezepturen F1-F4 bei einer Schmelzetemperatur von $150\text{ °C}$ .....	59
Abbildung 49: Vorgehensweise für die Ermittlung der Alterung der reaktiven Schmelze [67].....	60
Abbildung 50: Thermischer Einfluss auf die Schmelze der Rezeptur F4 bei $T_{WZG}=150\text{ °C}$ [67] .....	61
Abbildung 51: Vorgehensweise zur Validierung des theoretischen Kompensationsverhältnisses von 1:1 [64].....	62
Abbildung 52: Kompensation des Wassers im Verhältnis 1:1 von Rezeptur F3 bei $T_{WZG}=150\text{ °C}$ [67,64].....	63
Abbildung 53: Iterative Vorgehensweise zur Ermittlung des theoretischen Kompensationsverhältnisses von 2:1 [64].....	63
Abbildung 54: Iterative Kompensation des Wassers von Rezeptur F3 bei $T_{WZG} = 150\text{ °C}$ [67,64].....	64
Abbildung 55: Iterative Vorgehensweise zur Validierung des theoretischen Kompensationsverhältnisses von 1:2 [64].....	64
Abbildung 56: Iterative Kompensation des Wassers von Rezeptur F4 bei $T_{WZG} = 150\text{ °C}$ [67,64].....	65
Abbildung 57: Einfluss von Wasser auf den Temperaturverlauf der Rezeptur F1 (1,0 % C20 / 2,0 % C10) bei $T_{WZG}=150\text{ °C}$ [102].....	66

---

Abbildung 58:	Einfluss von Wasser auf den Temperaturverlauf der Rezeptur F2 (1,5 % C20 / 3,0 % C10) bei $T_{WZG}=150\text{ °C}$ [102] .....	66
Abbildung 59:	Einfluss von Wasser auf den Temperaturverlauf der Rezeptur F3 (2,0 % C20 / 4,0 % C10) bei $T_{WZG}=150\text{ °C}$ [102] .....	67
Abbildung 60:	Einfluss von Wasser auf den Temperaturverlauf der Rezeptur F4 (2,5 % C20 / 5,0 % C10) bei $T_{WZG}=150\text{ °C}$ [102] .....	68
Abbildung 61:	Zusammenhang der Polymerisationszeit und der Molekülanzahl pro kg vom Gemisch (Aktivator und Katalysator) [67].....	70
Abbildung 62:	Drehzahlverlauf und Umschaltverhalten des Viskosimeters zur Charakterisierung von F1-F3 (links) und F4 (rechts).....	71
Abbildung 63:	Einfluss von Wasser auf den Viskositätsverlauf der reaktiven Schmelze F1 .....	71
Abbildung 64:	Einfluss von Wasser auf den Viskositätsverlauf der reaktiven Schmelze F2.....	72
Abbildung 65:	Einfluss von Wasser auf den Viskositätsverlauf der reaktiven Schmelze F3.....	73
Abbildung 66:	Einfluss von Wasser auf den Viskositätsverlauf der reaktiven Schmelze F4.....	73
Abbildung 67:	Temperaturverlauf bei der semi-adiabatischen Messung zur Kompensation von Wasser für die Rezepturen F1-F4 bei einem Verhältnis 1:2 (Akt./Kat. : Wasser) bei $T_{WZG} = 150\text{ °C}$ [67,64].....	76
Abbildung 68:	Viskositätsverläufe bei der semi-adiabatischen Messung zur Kompensation von Wasser für die Rezepturen F1-F4 bei einem Verhältnis 1:2 (Akt./Kat. : Wasser) bei $T_{WZG} = 150\text{ °C}$ .....	78
Abbildung 69:	Temperaturverlauf der Schmelze an vier Messpunkten in der Kavität während der Injektion (ohne Faserhalbzeug) .....	80
Abbildung 70:	Temperaturverlauf der Schmelze an vier Messpunkten in der Kavität während der Injektion (mit Faserhalbzeug).....	81
Abbildung 71:	Verlauf des angussnahen Drucks 1 der Rezepturen F1-F4 ohne Wasser [30] .....	82
Abbildung 72:	Druckverläufe in der Kavität bei Rezeptur F4 mit 2,5 % Aktivator und 5 % Katalysator und 0 % Wasser [30] .....	83
Abbildung 73:	Druckverläufe in der Kavität bei Rezeptur F4 mit 2,5 % Aktivator und 5 % Katalysator und 0,1 % Wasser [30].....	84
Abbildung 74:	Skizze Drucksensorposition (links) und Bild der hergestellten Platte mit 2,5 % Aktivator, 5 % Katalysator und 0,1 % $H_2O$ nach 300 s Polymerisationszeit [30].....	85

Abbildung 75:	Kavitätsdrücke des angussnahen Drucksensors 1 während der Polymerisation von F1 (links) und F2 (rechts) [30] .....	86
Abbildung 76:	Kavitätsdrücke des angussnahen Drucksensors 1 während der Polymerisation von Rezeptur F3 (links) und Rezeptur F4 (rechts) [30] .....	86
Abbildung 77:	Einfluss von Wasser auf das viskositätsmittlere Molekulargewicht $M_n$ unverstärkter, polymerisierter Proben .....	88
Abbildung 78:	Einfluss von Wasser auf den Restcaprolactamgehalt unverstärkter, polymerisierter Proben [30].....	89
Abbildung 79:	Einfluss von Wasser auf den VOC-Gehalt unverstärkter Proben bei unterschiedlichen Rezepturen.....	90
Abbildung 80:	Einfluss von Wasser auf die Zugeigenschaften unverstärkter Proben .....	91
Abbildung 81:	Einfluss von Wasser auf die Biegeeigenschaften unverstärkter Proben.....	92
Abbildung 82:	Einfluss von Wasser auf das viskositätsmittlere Molekulargewicht faser-verstärkter Proben.....	93
Abbildung 83:	Einfluss von Wasser auf die Restmonomeranteile faserverstärkter Proben.....	94
Abbildung 84:	Einfluss von Wasser auf die VOC-Emissionen faserverstärkter Proben.....	95
Abbildung 85:	Faservolumengehalt der aus den Rezepturen F1-F4 hergestellten Proben.....	96
Abbildung 86:	Einfluss von Wasser auf die Zugeigenschaften in 0° Prüfrichtung faserverstärkter Proben.....	97
Abbildung 87:	Einfluss von Wasser auf die Zugeigenschaften in 90° Prüfrichtung faserverstärkter Proben.....	97
Abbildung 88:	Einfluss von Wasser auf die Biegeeigenschaften in 0° Prüfrichtung faserverstärkter Proben.....	98
Abbildung 89:	Einfluss von Wasser auf die Biegeeigenschaften in 90° Prüfrichtung faserverstärkter Proben.....	99
Abbildung 90:	Einfluss der Kompensation des Wassers auf das viskositätsmittlere Molekulargewicht unverstärkter Proben [64].....	101
Abbildung 91:	Einfluss der Kompensation des Wassers auf den Restmonomergehalt unverstärkter Proben [64].....	102
Abbildung 92:	Einfluss der Kompensation des Wassers auf die VOC Emissionen unverstärkter Proben.....	103
Abbildung 93:	Zugmodul und Zugfestigkeit der unverstärkten Proben der Rezepturen F1-F4 vor und nach der Kompensation [140] .....	104

---

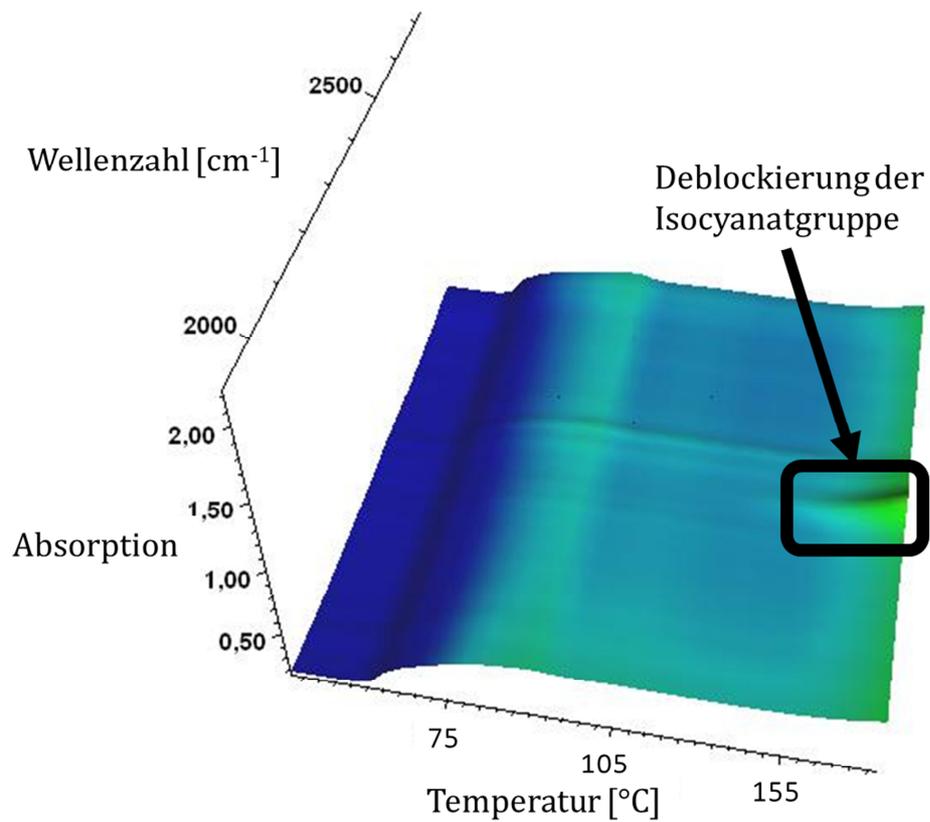
Abbildung 94:	Biegesteifigkeit und Biegefestigkeit der unverstärkten Proben der Rezepturen F1-F4 vor und nach der Kompensation [140].....	104
Abbildung 95:	Viskositätsmittleres Molekulargewicht der Rezepturen F1-F4 faserverstärkter Proben vor und nach der Kompensation [67].....	106
Abbildung 96:	Restmonomergehalt faserverstärkter Proben der Rezepturen F1-F4 vor und nach der Kompensation [67] .....	107
Abbildung 97:	VOC-Emissionen faserverstärkter Proben der Rezepturen F1-F4 vor und nach der Kompensation .....	108
Abbildung 98:	Faservolumengehalt der faserverstärkten Proben [67].....	108
Abbildung 99:	Zugeigenschaften in 0° Prüfrichtung faserverstärkter Proben vor und nach der Kompensation [67] .....	109
Abbildung 100:	Zugeigenschaften in 90° Prüfrichtung faserverstärkter Proben vor und nach der Kompensation [67] .....	110
Abbildung 101:	Biegeeigenschaften in 0° Prüfrichtung faserverstärkter Proben vor und nach der Kompensation [67] .....	111
Abbildung 102:	Biegeeigenschaften in 90° Prüfrichtung faserverstärkter Proben vor und nach der Kompensation [67] .....	111
Abbildung 103:	Definition der relevanten Prozessfenster bei der Verarbeitung im T-RTM-Prozess.....	115
Abbildung 104:	Berechnung der Reaktionskinetik für die Polymerisationszeiten von fünf Minuten, drei Minuten und einer Minute zur Ermittlung der benötigten Molekülanzahl x pro kg des Schmelzegegenschs (Aktivator und Katalysator) .....	116
Abbildung 105:	Einfluss der Umgebungsluft auf die Einfüllzeiten der Matrixkomponenten in Abhängigkeit der Moleküleanzahl (Prozessfenster 1) .....	117
Abbildung 106:	Einfluss der Umgebungsluft auf die Handlingszeiten der Glasfasern in Abhängigkeit der Molekülanzahl (Prozessfenster 3) .....	118
Abbildung 107:	Maximale Injektionszeiten bis zum Erreichen der Grenzviskosität von 1000 mPa·s in Abhängigkeit der Anzahl reaktiver Moleküle (Prozessfenster 4) .....	119
Abbildung 108:	Konzept zur automatisierten Kompensation des Wassereinflusses einer T-RTM-Dosieranlage [128] .....	121
Abbildung 109:	Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer im T-RTM-Prozess hergestellten Sandwichstruktur mit Schaumkern und Rippen [162] .....	122

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der in bisherigen Studien verwendeten Konzentrationen von Aktivator- und Katalysatoren für die anionische Polymerisation [67] .....	15
Tabelle 2: Zusammensetzung der verwendeten Matrixkomponenten für die aktivierte Polymerisation zur Herstellung von aPA 6 [67,129–131].....	23
Tabelle 3: Prozessparameter für die semi-adiabatischen Versuche.....	29
Tabelle 4: Prozessparameter für die T-RTM Versuche .....	30
Tabelle 5: Rezepturen der gewählten Aktivator- und Katalysatorkonzentrationen.....	31
Tabelle 6: Änderung der Konditionierungsschritte der DVS Messungen .....	33
Tabelle 7: Messtechnik für die Messungen der Thermodesorption.....	37
Tabelle 8: Theoretischer maximaler Wasseranteil in Gew.-% zur Deaktivierung aller Aktivator- und Katalysatormoleküle der Rezepturen F1-F4 [64,140].....	41
Tabelle 9: Verbleibende, reaktive Aktivator- und Katalysatormoleküle in der Schmelze ohne und mit Zugabe von Wasser [67].....	41
Tabelle 10: Ermittelte Koeffizienten $A_0$ , $B_0$ und $n$ der der Fits des Modells von Malkin (Formel 5) für die Rezepturen F1-F4 ohne Wassereinfluss [102].....	51
Tabelle 11: Ermittelte Koeffizienten $\eta_0$ , $E_\eta$ sowie $k_\eta$ der Fits des Viskositätsmodells für die Rezepturen F1-F4 ohne Wasser.....	57
Tabelle 12: Polymerisationszeiten für die Rezepturen F1-F4 mit verschiedenen Wasseranteilen [102] .....	69
Tabelle 13: Zeiten bis zum Erreichen der Grenzviskosität von 1000 mPa·s in Abhängigkeit des Wasseranteils.....	74
Tabelle 14: Versuchsparameter für die Temperaturmessungen im T-RTM-Prozess .....	80
Tabelle 15: Abgeleitete Zeiten aus den gemessenen Kavitätsdrücken .....	87
Tabelle 16: Definition der Polymerisationszeiten von drei Fallbeispielen.....	115
Tabelle 17: Übersicht der benötigten Molekülanzahl für die Polymerisation in fünf Minuten, drei Minuten und einer Minute .....	116

## Anhang

Zeit [min]	1	5	10	15	20	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Temp. [°C]	30	50	75	80	105	130	135	140	145	150	155	160	165	170	175	180



Anhang 1: Ausschnitt FT IR Spektrum des Aktivators C20P während der Aufheizung von 30 °C-180 °C



L.Brüggemann GmbH & Co. KG  
 Salzstr. 131  
 74076 Heilbronn  
 Germany  
 Telephone: +49 7131 1575 - 0  
 Telefax: +49 7131 1575 - 25 111  
 www.brueggemann.com  
 info@brueggemann.com

## TECHNICAL DATA SHEET

# AP-NYLON® Caprolactam (Flakes)

## Monomer for AP-NYLON® Casting

<b>Product Description</b>	<p>The Anionic Polymerization of <math>\epsilon</math>-Caprolactam is inhibited by small amounts of moisture; moisture-free raw materials and moisture free conditions must be employed.</p> <p><b>AP-NYLON® Caprolactam Flakes</b>, with its very low moisture content, is specifically used as a raw material in the production of anionically polymerized Polyamide 6. It is used also in applications where reduced moisture content is necessary or where improved flowability of the flakes is the key factor for product handling.</p> <p><b>AP-NYLON® Caprolactam Flakes</b> are delivered in moisture proof packaging. This form of packaging has the added advantage of preventing strong product agglomeration often found with standard grade Caprolactam.</p>										
<b>Typical Properties</b>	<p>The Anionic Polymerization of Caprolactam is inhibited by the smallest amounts of moisture; therefore the process requires <i>moisture-free</i> raw materials and moisture proof conditions. <b>AP-NYLON® Caprolactam</b> with maximum moisture of 0.01 % (100 ppm) and high purity &gt;99.9% is recommended.</p> <table border="0"> <tr> <td>Appearance</td> <td>solid, white, hygroscopic and crystalline flakes, low-dust</td> </tr> <tr> <td>Moisture content</td> <td>max. 0.01 % (m/m)</td> </tr> <tr> <td>Purity Caprolactam (dry)</td> <td>min. 99.9 % (m/m)</td> </tr> <tr> <td>Solidification temperature (dry)</td> <td>approx. 69 °C (ISO 7060)</td> </tr> <tr> <td>Bulk density</td> <td>600 – 700 kg/m<sup>3</sup></td> </tr> </table>	Appearance	solid, white, hygroscopic and crystalline flakes, low-dust	Moisture content	max. 0.01 % (m/m)	Purity Caprolactam (dry)	min. 99.9 % (m/m)	Solidification temperature (dry)	approx. 69 °C (ISO 7060)	Bulk density	600 – 700 kg/m <sup>3</sup>
Appearance	solid, white, hygroscopic and crystalline flakes, low-dust										
Moisture content	max. 0.01 % (m/m)										
Purity Caprolactam (dry)	min. 99.9 % (m/m)										
Solidification temperature (dry)	approx. 69 °C (ISO 7060)										
Bulk density	600 – 700 kg/m <sup>3</sup>										
<b>Packaging</b>	<p>25 kg laminated multilayer-bags          40 bags on a pallet 1380 mm x 1130 mm (net weight 1000 kg)          50 bags on a pallet 1380 mm x 1130 mm (net weight 1250 kg)</p>										
<b>Storage and Shelf Life</b>	<p>If kept properly in unopened bags (dry, 25°C) the shelf life of <b>AP-NYLON® Caprolactam (Flakes)</b> is at least 12 months. Protect against heat and moisture. After taking product out of the bag, close it again tightly, under inert gas atmosphere, if possible. Keep it in dry conditions.</p>										

POLYMER ADDITIVES

<b>Product Safety</b>	<p><b>AP-NYLON® Caprolactam (Flakes)</b> is classified in accordance with the CLP regulation (EC 1272/2008). Signal word: Warning. Hazard-determining component of labelling: epsilon-Caprolactam. Hazard statements: H302+H332 Harmful if swallowed or if inhaled, H315: Causes skin irritation, H319: Causes serious eye irritation, H335: May cause respiratory irritation</p> <p>Before commencement of operations a risk assessment must be carried out. To this end, and for ensuring the necessary protective measures, the associated safety data sheet must be noted. In addition, it must be checked whether the stated identified uses resp. specified application conditions in the safety data sheet are met. The aforementioned remarks are deducted from the European legal system. Deviating or additional regulations in other legal systems must be observed accordingly when using the product.</p>
<b>Additional Information</b>	<p>Besides solid <b>AP-NYLON® Caprolactam (Flakes)</b> BrueggemannChemical offers <b>Caprolactam liquid (AP-Quality)</b>. In addition to Caprolactam monomer BrueggemannChemical offers the corresponding chemicals to produce Cast <b>AP-NYLON®</b> parts, <b>BRUGGOLEN® C-series</b> and <b>NYRIM® series</b>. For specific applications especially tailored <b>BRUGGOLEN®</b> - additives can be offered. For more detailed information please contact our Customer Service Department (Phone +49 7131 1575-0 or <a href="http://www.brueggemann.com">http://www.brueggemann.com</a>)</p>
<b>Integrated Management System</b>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">     </div> <p>BrüggemannChemical, L.Brüggemann GmbH &amp; Co. KG, Heilbronn, Germany, manufactures this product under the following certificates and assessments:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● DQS certified management system ISO 9001:2008 (Cert.-Reg.-No. 001499 QM08 UM)</li> <li>● DQS certified management system ISO 14001:2004 + Cor. 1:2009 (Cert.-Reg.-No. 001499 QM08 UM)</li> <li>● DQS attested energy management system ISO 50001:2001 (Cert.-Reg.-No. 001499EMST)</li> <li>● BG-RCI certified occupational health and safety management system (Reg.-No. RCI 08-010-17-11)</li> <li>● EcoVadis attested principles of sustainability</li> </ul>

**DISCLAIMER OF REPRESENTATIONS AND WARRANTIES; LIMITATION OF LIABILITY**

L. Brüggemann GmbH & Co. K.G., BrueggemannChemical U.S., Inc., BrueggemannChemical Asia Ltd. and their affiliated companies (collectively, the "Brueggemann Group") make no representations or warranties of merchantability or of fitness for any particular purpose or use, and make no other express or implied representations or warranties with respect to the Brueggemann Group products described herein, including, but not limited to, any information provided by any company of the Brueggemann Group, whether orally or in writing, as to the chemical and physical characteristics of such products.

The information contained herein – and any other related information provided, orally or in writing, by any company of the Brueggemann Group is provided to the best of the Brueggemann Group's knowledge. The information contained herein is of a general nature and is for informational purposes only. Product specifications must in each case be expressly agreed upon in writing or may be provided by the respective company of the Brueggemann Group in a separate document which must be expressly related to a particular purchase order. Each buyer or user is responsible for conducting its own tests to determine the chemical and physical characteristics of a Brueggemann Group product or its suitability for an intended purpose or use.

In no event shall any company of the Brueggemann Group be liable to any buyer or user of the Brueggemann Group products for any loss or damages, direct or indirect, of any kind or nature (including general, special, incidental, consequential, liquidated, or punitive damages or any damages calculated by reference to loss of anticipated revenues or profits, or loss of use of products, costs of replacement products, or additional expenses incurred in the use of products), or for any other damages to the property or person of any buyer or user, in each case which may arise as a result of the use or application of the Brueggemann Group products described herein or the information provided by any company of the Brueggemann Group, negligently or otherwise, or the infringement of any patent, trademark or other intellectual property rights.

Each buyer and user of a Brueggemann Group product shall obtain and review the applicable material safety information before handling any of the Brueggemann Group products.

All of the provisions of the General Terms and Conditions of Sale and Delivery of any company of the Brueggemann Group, as amended from time to time, including, but not limited to, those relating to the extent and limitations of the liability of the respective company of the Brueggemann Group, will apply to all sales of the Brueggemann Group products and are incorporated by reference herein.


**Brüggemann Chemical**

L.Brüggemann Kommanditgesellschaft

 Salzstraße 131  
 D - 74076 Heilbronn

 Telefon: +49 7131 / 1575 - 0  
 Telefax: +49 7131 / 1575 - 165

 www.brueggemann.com  
 service@brueggemann.com

## TECHNISCHES DATENBLATT

## Kunststoffadditive

**BRÜGGOLEN® C 10**  
 Katalysator für Gusspolyamid

**Produktbeschreibung  
 und Anwendung**

**BRÜGGOLEN® C 10** wird als Katalysator gemeinsam mit den Aktivatoren **BRÜGGOLEN® C 20** bzw. **C 20 P** oder **BRÜGGOLEN® C 230** bei der anionischen Polymerisation von Caprolactam eingesetzt.

Dieses Katalysatorsystem ermöglicht die Herstellung von homogenen Polyamid - Gussteilen in gleichbleibend guter Qualität innerhalb kurzer Produktionszeiten (Entformung unter 10 min) und bei niedrigen Giess-temperaturen (Schmelze: 110 - 140°C, Form: 130 - 170°C).

**Dosierung und  
 Einarbeitung**

Die anionische Polymerisation von Caprolactam wird bereits durch geringe Feuchtigkeitsmengen unterbunden, man muss daher mit möglichst wasserfreien Rohstoffen und unter Feuchtigkeitsausschluss arbeiten.

Hierfür geeignet ist ein AP-Caprolactam mit einer max. Feuchte von 0,02 % (200 ppm). Auch **BRÜGGOLEN® C 10** ist sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, die Handhabung muß daher äußerst sorgfältig erfolgen, da Störungen sonst nicht auszuschließen sind. Um diese zu vermeiden, empfehlen wir dringend unter Inertgasatmosphäre zu arbeiten.

Die erforderliche Zugabemenge der Aktivatoren **BRÜGGOLEN® C 20** oder **BRÜGGOLEN® C 230** und des Katalysators **BRÜGGOLEN® C 10** zu dem Caprolactam richtet sich nach vielen Faktoren, wie Dimension und Dicke der Gussteile, Verarbeitungstemperaturen, gewünschten Reaktionszeiten, physikalischen Eigenschaften usw.

Die Zugabe des schuppenförmigen **BRÜGGOLEN® C 10** beträgt ungefähr 1,0 - 3,0 % und wird der Caprolactamschmelze in einem Kessel unter Rühren zugegeben, wobei eine klare, über mehrere Stunden verarbeitungsstabile Mischung entsteht.

In einem zweiten Kessel wird der Aktivator **BRÜGGOLEN® C 20** in Caprolactam aufgeschmolzen bzw. **BRÜGGOLEN® C 230** in flüssiger Form zugegeben. Beide Gemische werden beim Gießen vermischt und dadurch die Reaktion ausgelöst.

**Typische Eigenschaften**

Erscheinungsform	farblose oder gelbliche kristalline Schuppen, staubarm
Zusammensetzung	17 - 19 % Na-Caprolactamat in Caprolactam
Schmelzpunkt	ca. 68°C
pH -Wert	ca. 13,3
Schüttgewicht	450 - 550 g/l
CAS - Nrn.	2123-24-2 und 105-60-2

Kunststoffadditive		BRÜGGOLEN® C 10
<b>Produktsicherheit</b>	<p><b>BRÜGGOLEN® C 10</b> ist gemäß den europäischen und nationalen Regelungen eine kennzeichnungspflichtige Zubereitung. Vor der Aufnahme von Tätigkeiten muss dementsprechend eine Gefährdungsbeurteilung vorgenommen werden. Hierzu und für das Sicherstellen der erforderlichen Schutzmassnahmen ist das zugehörige Sicherheitsdatenblatt zu beachten.</p> <p>Die vorstehenden Hinweise leiten sich vom europäischen Rechtssystem ab. Abweichende oder zusätzliche Bestimmungen in anderen Rechtsräumen sind bei der Verwendung des Produkts entsprechend zu beachten.</p>	
<b>Verpackung</b>	Gefahrgutfässer à 50 kg, 2 PE-Innenbeutel	
<b>Lagerung und Haltbarkeit</b>	Unter Normalbedingungen (trocken, 25°C, ungeöffnet) mindestens 6 Monate haltbar. Vor direkter Einwirkung von Hitze und Feuchtigkeit schützen. Nach Produktentnahme Fass wieder fest verschließen, ggfs. unter Inertgas.	
<b>Zusätzliche Informationen</b>	<p>Eine Vielzahl weiterer <b>BRÜGGOLEN®- Stabilisatoren</b> stehen für Technische Thermoplaste zur Auswahl.</p> <p>Nähere Informationen sind auf Anfrage bei unserer anwendungstechnischen Abteilung erhältlich unter +49 7131 / 1575 - 179 oder im Internet unter <a href="http://www.brueggemann.com">http://www.brueggemann.com</a>.</p>	
		

Brüggolen C 10 Deutsch

Version 10/07

ersetzt Version 12/06

Die vorstehenden Informationen und unsere anwendungstechnische Beratung in Wort, Schrift und durch Mitwirkung an Versuchen und Erprobungen ("Technische Information") erfolgen nach bestem. Unsere Haftung für Schäden und Nachteile, die Ihnen aus der Verwendung der technischen Informationen oder aus einer hierdurch bedingten Verletzung fremder Schutzrechte entstehen könnten, ist jedoch ausgeschlossen. Unsere technischen Informationen befreien Sie nicht von einer eigenen Prüfung Ihrer Produkte und Verfahren auf Sicherheit und Eignung für den beabsichtigten Zweck. Anwendung, Verwendung und Verarbeitung unserer Produkte und der aufgrund unserer technischen Informationen von Ihnen hergestellten Erzeugnisse erfolgen außerhalb unserer Kontrollmöglichkeiten und können daher eine Haftung unseres Unternehmens nicht begründen. Für den Verkauf unserer Produkte gelten im übrigen unsere Allgemeinen Verkaufs- und Lieferbedingungen.

2


**Brüggemann Chemical**

L.Brüggemann Kommanditgesellschaft

 Salzstraße 131  
 D - 74076 Heilbronn

 Telefon: +49 7131 / 1575 - 0  
 Telefax: +49 7131 / 1575 - 165

 www.brueggemann.com  
 service@brueggemann.com

## TECHNISCHES DATENBLATT

## Kunststoffadditive

**BRÜGGOLEN® C 20 / C 20 P**  
 Aktivator für Gusspolyamid

<b>Produktbeschreibung und Anwendung</b>	<p><b>BRÜGGOLEN® C 20</b> (Pulver) bzw. <b>C 20 P</b> (Pellets) wird als Aktivator bei der anionischen Polymerisation von Caprolactam eingesetzt, gemeinsam mit dem Katalysator <b>BRÜGGOLEN® C 10</b>.</p> <p>Dieses Katalysatorsystem ermöglicht die Herstellung homogener Polyamidussteile in gleichbleibender guter Qualität innerhalb kurzer Produktionszeiten (Entformung unter 10 min) und bei niedrigen Giess-temperaturen (Schmelze: 110 - 140°C, Form: 130 - 170°C).</p>	
<b>Dosierung und Einarbeitung</b>	<p>Die anionische Polymerisation von Caprolactam wird bereits durch geringe Mengen an Feuchtigkeit unterbunden, man muß daher mit möglichst wasserfreien Rohstoffen und unter Feuchtigkeitsausschluss arbeiten. Hierfür geeignet ist ein AP-Caprolactam mit einer max. Feuchte von 0,02 % (200 ppm).</p> <p>Auch <b>BRÜGGOLEN® C 20 / C 20 P</b> ist sehr feuchtigkeitsempfindlich, die Handhabung muß daher äußerst sorgfältig erfolgen, da Störungen sonst nicht auszuschließen sind. Um diese zu vermeiden, empfehlen wir dringend unter Inertgasatmosphäre zu arbeiten.</p> <p>Die erforderliche Zugabemenge des Aktivators <b>BRÜGGOLEN® C 20</b> bzw. <b>C 20 P</b> und des Katalysators <b>BRÜGGOLEN® C 10</b> zum Caprolactam richtet sich nach vielen Faktoren, wie Dimension und Dicke der Gussteile, Verarbeitungstemperaturen, gewünschten Reaktionszeiten, den physikalischen Eigenschaften usw.</p> <p>Die Zugabe des griesförmigen <b>BRÜGGOLEN® C 20</b> bzw. des schuppenförmigen <b>BRÜGGOLEN® C 20 P</b> beträgt ca. 0,5 – 2,5 % und wird der Caprolactamschmelze in einem Kessel unter Rühren zugegeben, wobei eine klare, über mehrere Stunden verarbeitungsstabile Mischung entsteht. In einem zweiten Kessel wird der Katalysator <b>BRÜGGOLEN® C 10</b> in Caprolactam aufgeschmolzen. Beide Gemische werden beim Gießen vermischt und dadurch die Reaktion ausgelöst.</p>	
<b>Typische Eigenschaften</b>	Erscheinungsform  Zusammensetzung -NCO - Gehalt Schmelzpunkt Schüttgewicht	C 20: weisses Pulver C 20 P: staubfreie Pellets.  blockiertes Diisocyanat in Caprolactam ca. 17 % > 60° C ca. 800 g/l

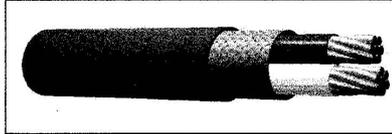


# OMEGA®

DATENBLATT  
VORZUGSTYPEN

## Vorzugstypen: Thermoleitung und Ausgleichsleitung mit besonders kurzer Lieferzeit

- ✓ Thermoelement Typ K, J, T, N, C, D, R, S
- ✓ DIN-Genauigkeitsklasse 1 lieferbar
- ✓ Litzausführung
- ✓ Isolierung Glasseeide, FEP, Silikon oder PVC
- ✓ Drahtdurchmesser 0,5 mm
- ✓ Abgeschirmte oder ungeschirmte Leitungen

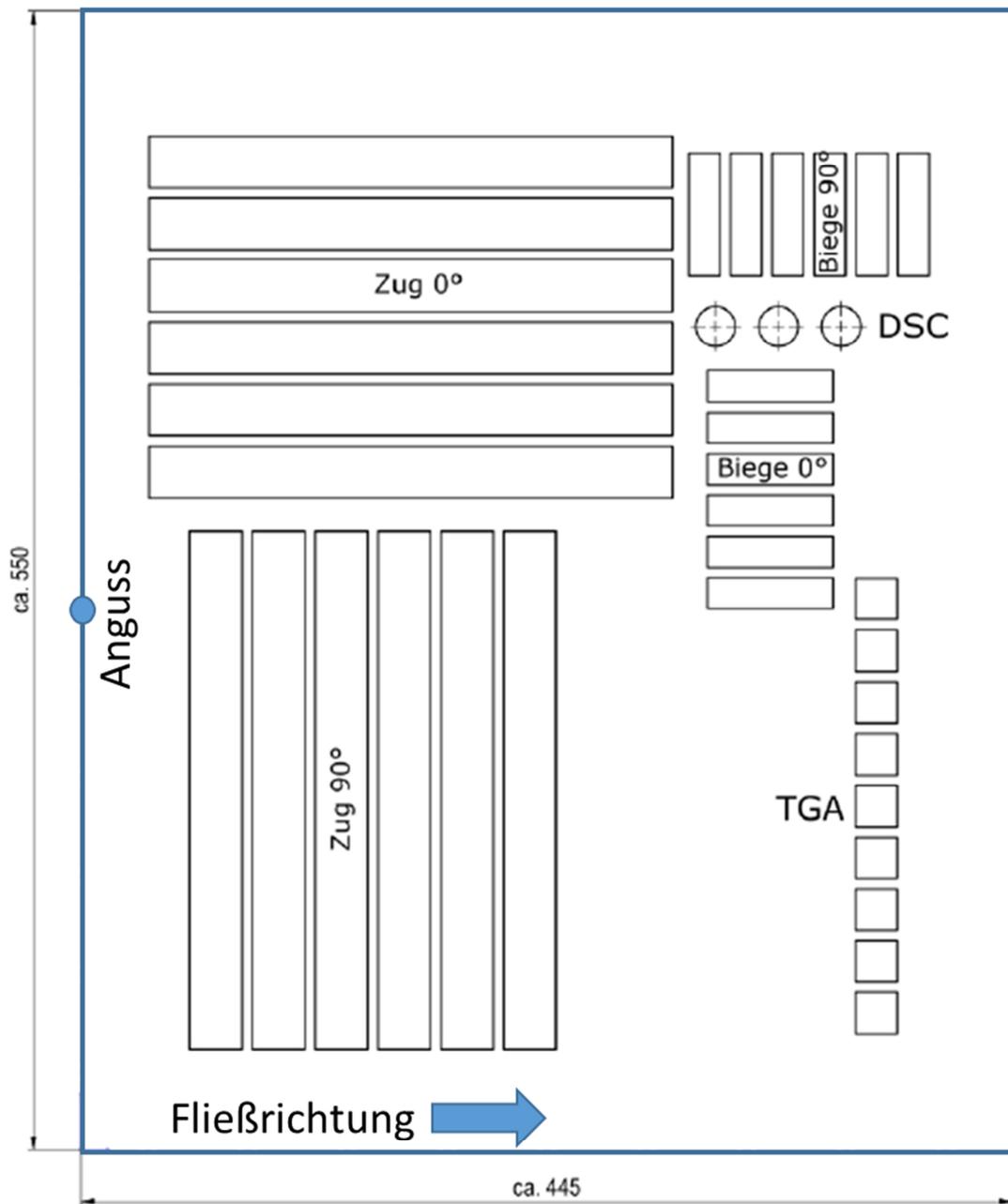


Die hier gezeigten Thermo- und Ausgleichsleitungen sind ab Lager in kurzen und größten Längen ab 1 Meter bis 899 Meter lieferbar.

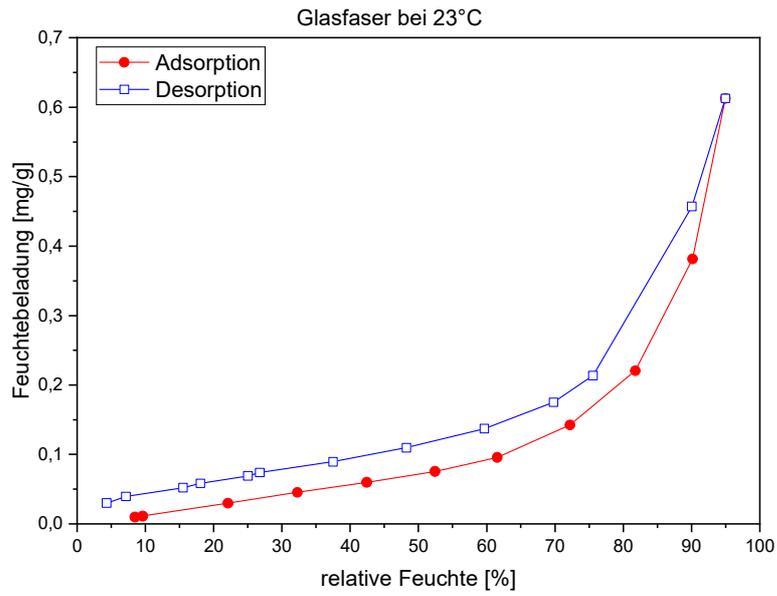
Ausführung	Bestellnummer	Beschreibung
	<b>IEC-GG-K-24-SLE-JU</b>	Thermoelement-Leitung mit Glasseeide-Isolierung
	<b>IEC24-FF-K-24S-TCB-SLE-JU</b>	Abgeschirmte Thermoleitung mit FEP-Isolierung
	<b>FF-JI-24S-TCB-SLE-JU</b>	Abgeschirmte Thermoleitung mit FEP-Isolierung
	<b>IEC-FF-K-24S-TCB-SLE-JU</b>	Abgeschirmte Thermoleitung mit FEP-Isolierung
	<b>IEC-FF-T-24S-TCB-SLE-JU</b>	Abgeschirmte Thermoleitung mit FEP-Isolierung
	<b>IEC-FF-N-24S-TCB-SLE-JU</b>	Abgeschirmte Thermoleitung mit FEP-Isolierung

LPREF Vorzugstypen/5.2018

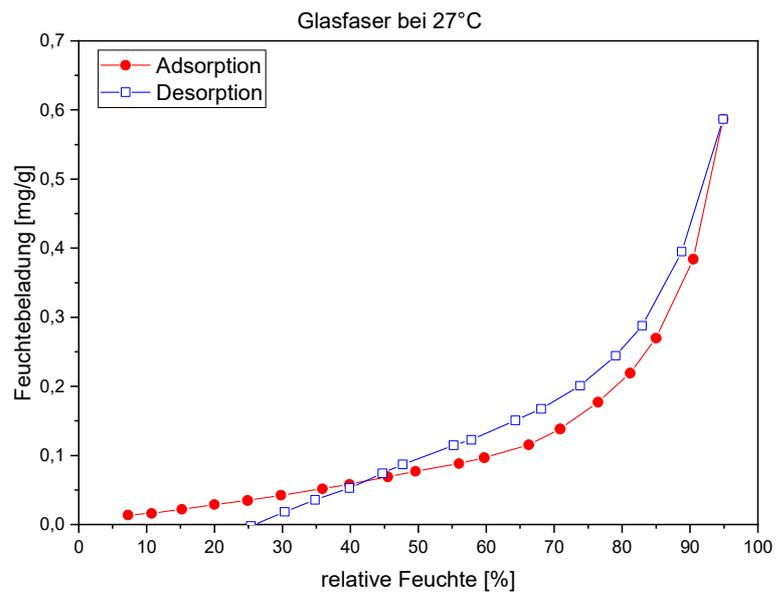
INFO-Telefon 0800-82 66 342  
Tel. 0 70 56-93 98-0  
Fax 0 70 56-93 98-29  
www.omega.de  
info@omega.de



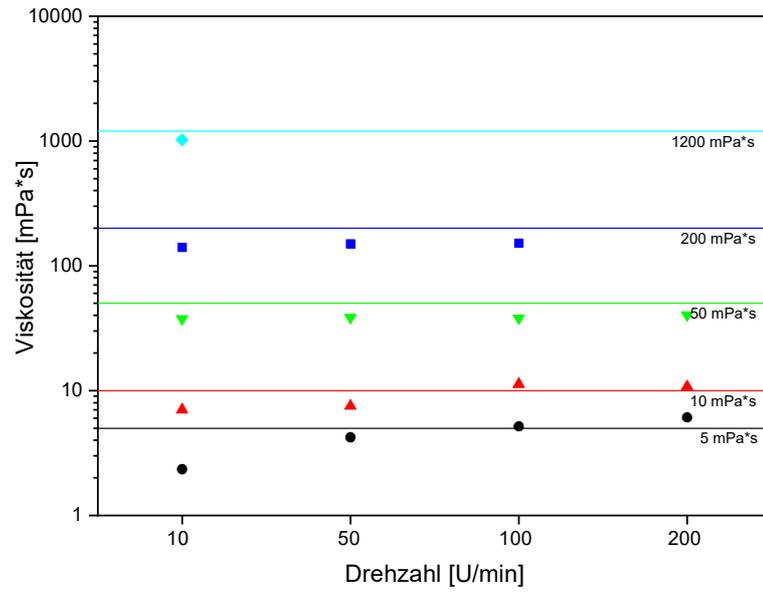
Anhang 6: Probenentnahmeplan für das Wasserstrahlschneiden [66]



Anhang 7: Sorptionsisothermen der Glasfasern 92125 bei 23 °C [125]



Anhang 8: Sorptionsisothermen der Glasfasern 92125 bei 27 °C



Anhang 9: Kalibriermessung des Viskosimeters: Messung der Viskosität bei verschiedenen Drehzahlen

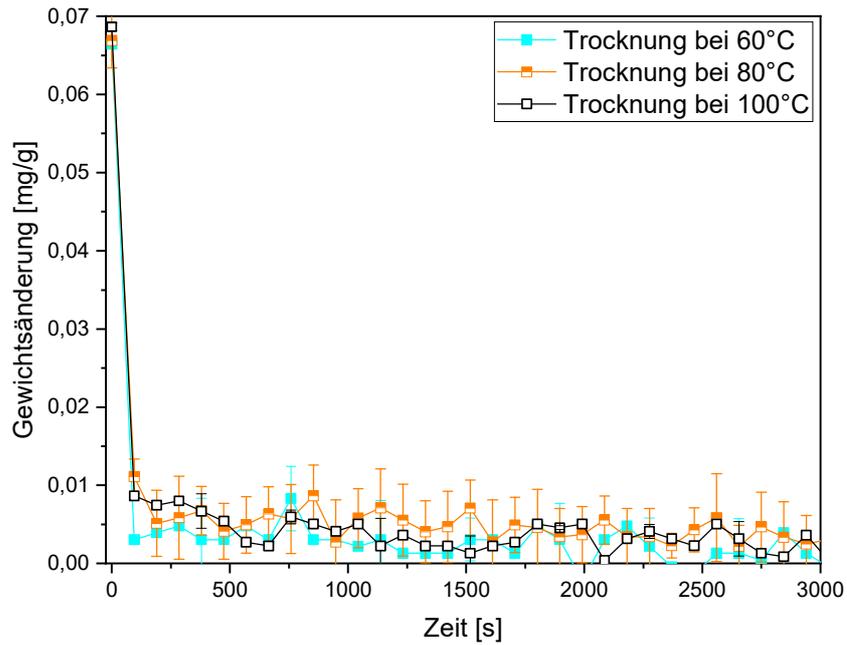
Gesättigte, wässrige Salzlösungen		Relative Feuchte (% r. F.) bei Temperatur $\theta$										
		5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
1	Kaliumhydroxid (KOH) <sup>a</sup>	14	12	11	9	8	7	7	6	6	6	
2	Lithiumchlorid (LiCl·xH <sub>2</sub> O) <sup>b</sup>	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	
3	Kaliumacetat (CH <sub>3</sub> COOK)		23	23	23	23	22					
4	Magnesiumchlorid-Hexahydrat (MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O) <sup>b</sup>	34	34	33	33	33	32	32	32	31	29	
5	Kaliumcarbonat-Dihydrat (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O) <sup>b</sup>	43	43	43	43	43	43					
6	Magnesiumnitrat-Hexahydrat [Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O] <sup>b</sup>	59	57	56	54	53	51	50	48	45		
7	Natriumbromid (NaBr)	64	62	61	59	58	56	55	53	51	50	
8	Kaliumiodid (KI)	73	72	71	70	69	68	67	66	65	63	62
9	Natriumchlorid (NaCl) <sup>b</sup>	76	76	76	75	75	75	75	75	74	75	
10	Ammoniumsulfat [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>b c</sup>	82	82	82	81	81	81	80	80	79		
11	Kaliumchlorid (KCl)	88	87	86	85	84	84	83	82	81	80	
12	Kaliumnitrat (KNO <sub>3</sub> ) <sup>b</sup>	96	96	95	95	94	92	91	89	85		
13	Kaliumsulfat (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	99	98	98	98	97	97	97	96	96		

<sup>a</sup> Kaliumhydroxidlösung ist ätzend und darf nicht mit der Haut in Berührung kommen.

<sup>b</sup> Diese Salze werden für bestimmte Feuchtebereiche empfohlen, weil die Änderung mit der Temperatur im Bereich 20 °C bis 30 °C sehr klein ist.

<sup>c</sup> Ammoniumsalze können Kupferteile korrodieren.

Anhang 10: Relative Luftfeuchtigkeit über gesättigten Salzlösungen in Abh. der Temperatur  
[129]



Anhang 11: Trocknung des bei 27 °C und 65 % konditionierten Glasfasergewebes bei 60 °C, 80 °C, 100 °C [125]

Parameter	relative Feuchtigkeit RH = 5 % Grenzflächenspannung von Wasser $\gamma = 0,055 \text{ kg/s}^2$ Molmasse von Wasser $M = 0,018 \text{ g/mol}$ Dichte von Wasser $\rho = 1000 \text{ g/cm}^3$ ideale Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J / Kmol}$ Temperatur $T = 296,15 \text{ K}$
Kelvin-Laplace Gleichung	$r = (2 * 0,055 * 0,018) / ((\text{LN}(5) * 1000 * 8,314 * 296,15))$ = 4,99654E-10

Anhang 12: Berechnung des Porendurchmessers mit der Kelvin-Laplace Gleichung

Aktivator	$A_0(x) = A_1 * e^{\frac{-x}{t_1}} + y_0$	A <sub>1</sub>	603599,433
		t <sub>1</sub>	-23,144
		y <sub>0</sub>	-707753,719
	$n(x) = n_1 * e^{\frac{-x}{t_2}} + y_1$	n <sub>1</sub>	0,005
		t <sub>2</sub>	-10,996
		y <sub>1</sub>	1,0299
Katalysator	$A_0(x) = A_1 * e^{\frac{-x}{t_1}} + y_0$	A <sub>1</sub>	620038,615
		t <sub>1</sub>	-29,051
		y <sub>0</sub>	-725338,280
	$n(x) = n_1 * e^{\frac{-x}{t_2}} + y_1$	n <sub>1</sub>	0,005
		t <sub>2</sub>	-13,837
		y <sub>1</sub>	1,029
Gesamt Akt. +Kat.	$A_0(x) = A_1 * e^{\frac{-x}{t_1}} + y_0$	A <sub>1</sub>	612675,255
		t <sub>1</sub>	-52,195
		y <sub>0</sub>	-717479,469
	$n(x) = n_1 * e^{\frac{-x}{t_2}} + y_1$	n <sub>1</sub>	0,005
		t <sub>2</sub>	-24,833
		y <sub>1</sub>	0,040

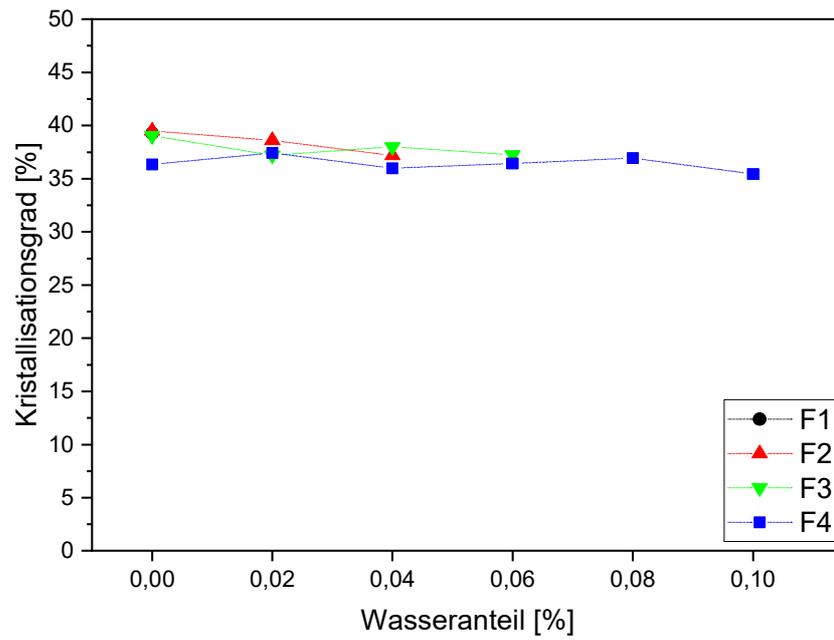
Anhang 13: Koeffizienten der Exponentialfunktionen  $A_0(x)$  (Formel 19) und  $n(x)$  (Formel 25)  
[99]

Statistik					
Vergleich der Modelle von Malkin und Teuwen					
Rezeptur	Aktivator	Katalysator	Probennr.	Kor.R Quadrat	
				Malkin	Teuwen
F1	1%	2%	K11	0,985	0,98
F1	1%	2%	K12	0,982	0,972
F1	1%	2%	K13	0,995	0,993
F1	1%	2%	K21	0,993	0,99
F1	1%	2%	K22	0,993	0,985
F1	1%	2%	K23	0,991	0,995
F1	1%	2%	K31	0,986	0,995
F1	1%	2%	K32	0,984	0,995
F1	1%	2%	K33		
F1	1%	2%	1	0,992	0,995
F1	1%	2%	2	0,994	0,997
F1	1%	2%	3	0,99	0,996
F2	1,5%	3%	K11	0,995	0,995
F2	1,5%	3%	K12	0,995	0,998
F2	1,5%	3%	K13	0,994	0,997
F2	1,5%	3%	K21	0,995	0,994
F2	1,5%	3%	K22	0,995	0,995
F2	1,5%	3%	K23	0,993	0,994
F2	1,5%	3%	W11	0,939	0,959
F2	1,5%	3%	W12	0,947	0,962
F2	1,5%	3%	W13	0,992	0,994
F2	1,5%	3%	W21	0,99	0,991
F2	1,5%	3%	W22	0,986	0,994
F2	1,5%	3%	W23	0,99	0,992
F2	1,5%	3%	1	0,995	0,998
F2	1,5%	3%	2	0,994	0,997
F2	1,5%	3%	3	0,996	0,999
F3	2%	4%	K11	0,99	0,993
F3	2%	4%	K12	0,996	0,998
F3	2%	4%	K13	0,993	0,997
F3	2%	4%	K21	0,997	0,996
F3	2%	4%	K22	0,995	0,997
F3	2%	4%	K23	0,991	0,994
F3	2%	4%	W11	0,995	0,995
F3	2%	4%	W12	0,993	0,997
F3	2%	4%	W13	0,988	0,993
F3	2%	4%	W21	0,995	0,993
F3	2%	4%	W22	0,991	0,996
F3	2%	4%	W23	0,991	0,996
F3	2%	4%	1	0,996	0,997
F3	2%	4%	2	0,997	0,998
F3	2%	4%	3	0,996	0,992
F4	2,5%	5%	K11	0,99	0,974
F4	2,5%	5%	K12	0,998	0,999
F4	2,5%	5%	K13	0,996	0,994
F4	2,5%	5%	K21	0,997	0,998
F4	2,5%	5%	K22	0,996	0,998
F4	2,5%	5%	K23	0,997	0,999
F4	2,5%	5%	W11	0,994	0,997
F4	2,5%	5%	W12	0,997	0,998
F4	2,5%	5%	W13	0,993	0,997
F4	2,5%	5%	W21	0,996	0,998
F4	2,5%	5%	W22	0,994	0,998
F4	2,5%	5%	W23	0,992	0,994
F4	2,5%	5%	1	0,996	0,997
F4	2,5%	5%	2	0,985	0,99
F4	2,5%	5%	3	0,998	0,997
		Mittelwert		0,992961538	0,994288462
		Standardabweichung		0,01008947	0,008263517
		Standardabweichung [%]		1,008946989	0,826351707

Anhang 14: Vergleich des kor.  $R^2$  der Modelle nach Malkin und Teuwen

Aktivator	$E\eta(x) = a - b \cdot c^x$	a	71495
		b	79196
		c	0,88273
	$k\eta(x) = A_3 * \exp\left(\frac{-x}{t_2}\right) + y_3$	A3	-3,4864E-4
		t2	-9,95178
		y2	0,02619
Katalysator	$E\eta(x) = a - b \cdot c^x$	a	71511
		b	77618
		c	0,90483
	$k\eta(x) = A_3 * \exp\left(\frac{-x}{t_2}\right) + y_3$	A3	-3,6222E-4
		t2	-12,45079
		y2	0,02621
Gesamt Akt +Kat	$E\eta(x) = a - b \cdot c^x$	a	71504
		b	78316
		c	0,94601
	$k\eta(x) = A_3 * \exp\left(\frac{-x}{t_2}\right) + y_3$	A3	-3,5614E-4
		t2	-22,40276
		y2	0,0262

Anhang 15: Koeffizienten für die Exponentialfunktionen  $E_\mu(x)$  und  $k_\mu(x)$

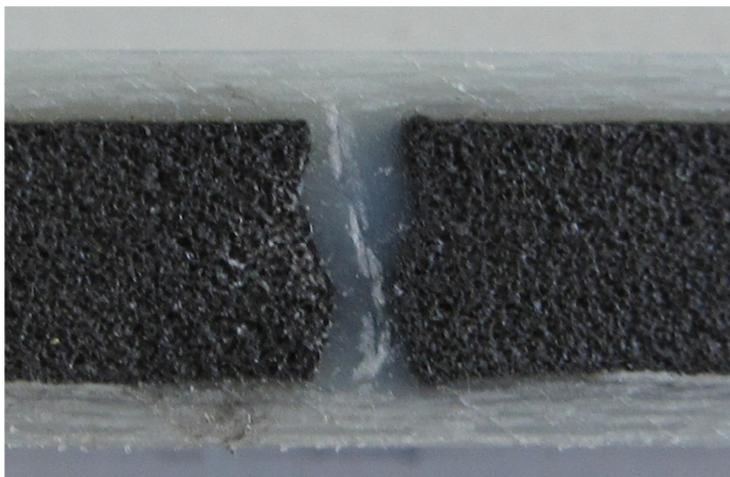


Anhang 16: Einfluss von Wasser auf den Kristallisationsgrad polymerisierter, unverstärkter Proben

<b>Produktinformation</b>
---------------------------

<b>Interglas Type</b>	92125
<b>US Type</b>	
<b>Bindung</b>	Köper 2/2
<b>Garntiter</b> Kette Schuss Kette Schuss	EC 9 - 68 tex x 3 t0 EC 9 - 204 tex ECG 75 3/0 ECG 24 1/0
<b>Fadenzahl</b> Kette (pro cm) Schuss (pro cm) Kette (pro inch) Schuss (pro inch)	7 6,5 17,78 16,51
<b>Gewicht</b> g/m <sup>2</sup> oz/yd <sup>2</sup>	280 8,26
<b>Notizen</b>	

Anhang 17: Technisches Datenblatt Glasfasergewebe Typ 92125 FK800



Anhang 18: Querschnitt eines Sandwichstruktur mit einem glasfaserverstärkten Steg [152]