

Verfahrensentwicklung für die Herstellung kontinuierlich faserverstärkter, thermoplastischer Profile im Pultrusionsverfahren mittels in-situ Polymerisation von ϵ -Caprolactam

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
M.Sc. Michael Leander Wilhelm

Tag der mündlichen Prüfung: 05.12.2024

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Frank Henning
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Martin Aust



Dieses Werk ist lizenziert unter Creative Commons Namensnennung 4.0 International (CC BY 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Polymer Engineering am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT in Pfinztal.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Frank Henning für die Freiheit bei der Gestaltung dieser Arbeit und das stets entgegengebrachte Vertrauen für die eigenverantwortliche und selbstständige Bearbeitung. Vielen Dank für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit in dem von Kreativität, Offenheit und Internationalität geprägten Umfeld in dem ich während dieser Zeit persönlich und fachlich sehr wachsen durfte. Bei Prof. Dr. rer. nat. Martin Aust bedanke ich mich besonders für den wertvollen fachlichen Austausch und die langjährige Unterstützung bei den chemischen Fragestellungen, ebenso wie für die Übernahme des Mitberichts.

Bei Dr.-Ing. Philipp Rosenberg, Dipl.-Ing. Herbert Engelen, Prof. Dr.-Ing. Kay Weidenmann und Dr. Matthias Bruch möchte ich mich besonders für die vielen wertvollen Ideen, Gespräche und kritischen Diskussionen bedanken, die mir bei der Präzisierung und zielgerichteten Bearbeitung des Themas sehr geholfen haben. Meinen Kollegen Christoph Schelleis und Dr.-Ing. Jonathan Haas danke ich für den kontinuierlichen Austausch und die gegenseitige Unterstützung während unserer Zeit als Doktoranden.

Den Kolleginnen und Kollegen aus dem Bereich Polymer Engineering danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die kollegiale und produktive Zusammenarbeit. Besonders bedanke ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen Hartmut Kempf, Sascha Kilian, Markus Reeb, Jasper Steffens, Tatjana Vaccaro und Feiyun Zhang sowie den ehemaligen Kollegen Felix Behnisch, Tobias Link und Fabian Albrecht in der Forschungsgruppe Strukturleichtbau für die Unterstützung, die gemeinschaftliche und motivierende Atmosphäre und die vielen Highlights in den letzten Jahren. Hervorheben möchte ich Georg Zeeb, Hannah Decker, Moritz Funkner und Leonardo Cardoso de Oliveira für ihre wertvollen wissenschaftlichen Beiträge zur in-situ Pultrusion sowie Sascha Kreis, Cahit Arik und Marco Becker für die tatkräftige Unterstützung bei den Versuchen im Technikum. Nik Poppe vom Lehrstuhl für Leichtbautechnologie am KIT-FAST danke ich für die Zusammenarbeit zur Prozesssimulation.

Ein herzlicher Dank gilt meiner Familie für ihre immerwährende bedingungslose Unterstützung, den Rückhalt und das Verständnis.

Kurzfassung

Thermoplastische Pultrusionsprofile bieten gegenüber den seit Jahrzehnten erfolgreich eingesetzten duromeren Profilen besondere Vorteile wie die Möglichkeit zur Funktionalisierung durch Umformen, Schweißen, Umspritzen oder der Co-Extrusion sowie zum Recycling durch chemische und mechanische Verfahren. Eine mögliche Verfahrensvariante zur Herstellung der kontinuierlich faserverstärkten thermoplastischen Profile ist die Pultrusion mit dem Monomer ε -Caprolactam (in-situ Pultrusion), das im Prozess zu Polyamid 6 polymerisiert. Die in-situ Pultrusion ist seit 30 Jahren Gegenstand der Forschung, hat sich in der Serienanwendung bisher aber nicht etabliert. Gründe hierfür sind vor allem die hohe Sensibilität des Monomers gegenüber Umwelteinflüssen bei der Handhabung und Verarbeitung sowie die fehlende Kenntnis über die Wahl der richtigen Formulierung der Einzelkomponenten. Durch ein fehlendes Verständnis der Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ist es bisher nicht möglich die Material- und Prozessparameter so zu wählen, dass hochqualitative Profile in einem gleichzeitig robusten und wirtschaftlichen Prozess hergestellt werden können.

In dieser Arbeit wird das Monomer ε -Caprolactam zusammen mit Aktivator und Katalysator optimal auf den Einsatz im Pultrusionsprozess abgestimmt und es werden fundierte Grundlagen für eine nachfolgende Prozessentwicklung geschaffen. Mittels einer zweistufigen statistischen Versuchsplanung werden zuerst die signifikanten Einflussgrößen auf Prozess- und Materialeigenschaften ermittelt und anschließend tiefgreifend in einem Face-Centered Central Composite Design (FCCCD) untersucht. Die hergestellten Profile werden hinsichtlich Restmonomergehalt, Imprägniergüte und interlaminarer Scherfestigkeit analysiert. Der Einfluss auf den Prozess wird anhand des in der Injektionskammer entstehenden Imprägnierdrucks, der Abzugskraft und der relativen Standardabweichung der Abzugskraft bewertet. Daraus wird ein umfassendes Verständnis der Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abgeleitet und in ein Modell überführt. Dieses wird eingesetzt, um Parameterkonfigurationen zu ermitteln und zu untersuchen, die sowohl eine hohe Qualität der Profile als auch hohe Produktionsraten ermöglichen.

Die Ergebnisse der Rezepturentwicklung zeigen, dass ein relatives Verhältnis von Aktivator- zu Katalysatorkonzentration mit 1,0 : 2,0 Gew.-% die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Ein noch höherer Katalysatoranteil verringert die Polymereigenschaften. Durch Erhöhung der absoluten Konzentrationen von Aktivator und Katalysator werden Rezepturen mit sehr kurzen Polymerisationszeiten entwickelt, die Abzugsgeschwindigkeiten bis zu 2,59 m/min ermöglichen. Bei der Profilherstellung im Rahmen des FCCCD zeigen die Trockentemperatur der Fasern und die Abzugsgeschwindigkeit den größten Einfluss auf die Profil- und Prozesseigenschaften. Mit dem erlangten Wissen über die Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wird das Modell, auf dessen Basis hochqualitative Profile in einem robusten Prozess hergestellt werden können, validiert. Die abschließende Bewertung des in-situ Pultrusionsverfahrens und der hergestellten Profile zeigt das hohe Potenzial für eine industrielle Anwendung, auch im Vergleich zu den Stand-der-Technik bildenden duromeren Varianten.

Abstract

Thermoplastic pultrusion profiles offer particular advantages over the thermoset profiles that have been successfully used for decades. These advantages include functionalization through forming, welding, overmolding, or co-extrusion, as well as recycling through chemical and mechanical processes. One possible variant to produce continuously fiber-reinforced thermoplastic profiles is pultrusion with the monomer ϵ -caprolactam (in-situ pultrusion), which polymerizes into polyamide 6. In-situ pultrusion has been a subject of research for 30 years but has not yet been established in series application. The main reasons are the high sensitivity of the monomer to environmental influences during handling and processing, as well as the missing knowledge of choosing the correct formulation of the individual components. Due to a lack of understanding of the process-structure-property relationships, it has not been possible to select material and process parameters in a way that high-quality profiles can be produced in a robust and economical process.

In this work, the monomer ϵ -caprolactam, together with activator and catalyst, is optimally tuned for use in the pultrusion process, and fundamental principles for subsequent process development are established. Using a two-stage Design of Experiments (DoE), significant influencing factors on process and material properties are first identified and then extensively investigated in a Face-Centered Central Composite Design (FCCCD). The manufactured profiles are analyzed regarding residual monomer content, impregnation quality, and interlaminar shear strength. The influence on the process is evaluated concerning the resulting impregnation pressure in the injection chamber, the pull force, and the relative standard deviation of the pull force. From this, a comprehensive understanding of the process-structure-property relationships is derived and translated into a model. This model is used to determine and examine parameter configurations that enable both high profile quality and high production rates.

The results of the formulation development show that a relative ratio of activator to catalyst concentration of 1.0 : 2.0 wt.% achieves the maximum reaction rate. A higher catalyst proportion reduces the polymer properties. By increasing the total concentrations of activator and catalyst, formulations with very short polymerization times are developed, allowing pull speeds of up to 2.59 m/min. During profile production within the FCCCD, the drying temperature of the fibers and the pull speed show the greatest influence on the profile and process properties. With the gained knowledge of the process-structure-property relationships, the model on which high-quality profiles can be produced in a robust process are validated. The final evaluation of the in-situ pultrusion process and the manufactured profiles shows the high potential for industrial application, even compared to state-of-the-art thermoset variants.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract.....	II
Inhaltsverzeichnis.....	III
Abkürzungsverzeichnis.....	V
Formelzeichen.....	VII
1 Einleitung.....	1
1.1 Motivation und Problemstellung	2
1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	3
2 Grundlagen und Stand der Technik.....	5
2.1 Das Pultrusionsverfahren	5
2.1.1 Prozessvarianten.....	5
2.1.2 Typische Materialien.....	10
2.1.3 Wesentliche Prozessgrößen.....	13
2.2 Polymerisation von ϵ -Caprolactam zu Polyamid 6	14
2.2.1 aPA6 als Matrix in Faserverbundkunststoffen	17
2.2.2 Einfluss der Rezeptur auf die Reaktionskinetik und Polymereigenschaften	18
2.2.3 Einfluss der Temperatur auf die Reaktionskinetik und Polymereigenschaften.....	21
2.2.4 Modellierung der aktivierten anionischen Ringöffnungspolymerisation	21
2.3 In-situ-Pultrusion mit ϵ -Caprolactam	25
3 Rezepturentwicklung.....	28
3.1 Auswahl der Versuchswerkstoffe.....	29
3.2 Untersuchung der Polymerisationskinetik.....	30
3.2.1 Versuchsaufbau und Durchführung.....	30
3.2.2 Methoden zur Charakterisierung der Polymereigenschaften.....	31
3.2.3 Untersuchung von Alterungseffekten der Matrixkomponenten	32
3.2.4 Bestimmung eines geeigneten relativen Mischungsverhältnisses	33
3.2.5 Ermittlung geeigneter Rezepturen für die in-situ Pultrusion.....	36
3.3 Diskussion der Rezepturentwicklung	40
4 Methodische Prozessentwicklung	41
4.1 Auswahl der Versuchswerkstoffe.....	41
4.2 Versuchsaufbau und Durchführung.....	42
4.2.1 Versuchswerkzeuge.....	44
4.2.2 Material- und Prozesscharakterisierung	47
4.3 Grundlegende Prozessuntersuchungen.....	50

4.3.1	Validierung der Rezepturentwicklung im Pultrusionsprozess.....	51
4.3.2	Festlegung des Werkzeugtemperaturprofils	52
4.3.3	Vorauswahl der Injektionskammergeometrie.....	55
4.4	Systematische Bestimmung signifikanter Einflussgrößen mittels Screening-DoE	56
4.4.1	Parameterdiagramm.....	57
4.4.2	Qualitätskriterien im Screening-Design	58
4.4.3	Auswahl der Parameter und deren Stufen für das Screening-Design.....	58
4.4.4	Ermittlung der signifikanten Parameter.....	60
4.4.5	Auswahl der Parameter und deren Stufen für das FCCC-Design.....	66
4.4.6	Qualitätskriterien im FCCC-Design	68
4.5	Effekte und Wechselwirkungen der untersuchten Parametereinstellungen.....	68
4.5.1	Einfluss der Parametereinstellungen auf die Profileigenschaften.....	70
4.5.2	Einfluss der Parametereinstellungen auf den Prozess	74
4.6	Diskussion der Prozessentwicklung	81
5	Prozessvalidierung und Optimierung.....	83
5.1	Regressionsgleichungen zur Beschreibung des statistischen Modells	83
5.2	Parameterkonfigurationen für eine hohe Profilqualität	84
5.3	Parameterkonfigurationen für hohe Produktionsraten.....	87
5.4	Prozessvergleich der beiden Parameterkonfigurationen.....	91
5.5	Eigenschaftsvergleich der beiden Parameterkonfigurationen	96
6	Zusammenfassung.....	100
6.1	Beantwortung der Forschungsfrage.....	102
6.2	Fazit und Ausblick.....	103
Literaturverzeichnis	IX	
Abbildungsverzeichnis	XIX	
Tabellenverzeichnis	XXIII	
Anhang	XXV	
Betreute Abschlussarbeiten	XXXIII	
Eigene Veröffentlichungen und Vorträge	XXXIV	
Lebenslauf	XXXVII	

Abkürzungsverzeichnis

1. AH	erste Aufheizung
2FWW	zweifach-Wechselwirkung
3D	drei-dimensional
3FWW	dreifach-Wechselwirkung
4D	vier-dimensional
AAROP	Activated Anionic Ring-Opening Polymerization
AcCL	Acyllactam
aPA6	anionisch polymerisiertes Polyamid 6
aPA12	anionisch polymerisiertes Polyamid 12
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
AVK	AVK – Industrievereinigung faserverstärkte Kunststoffe e.V.
BPA	Bisphenol A
CAD	Computer Aided Design
CCD	Central-Composite-Design
CF	Kohlenstofffaser
CIP	Closed Injection Pultrusion
CL	Caprolactam/ ϵ -Caprolactam
CP	Centerpoint
DIN	Deutsches Institut für Normung
DM	Durchmesser
DMA	Dynamische Mechanische Analyse
DoE	Design of Experiments
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EP	Epoxid
FCCCD	Face Centered Central-Composite-Design
FTIR	Fourier Transform Infrarot Spektroskopie
FVG	Faservolumengehalt
FVK	Faserverbundkunststoff
GF	Glaserfaser
GPC	Gelpermeationschromatografie
HDCL	Hexamethylen-1,6-dicarbamoylcaprolactam
HDI	Hexamethylendiisocyanat
HDT	Heat Deflection Temperature, Wärmeformbeständigkeit
HFIP	Hexafluorisopropanol
HT	high tenacity, hohe Zugfestigkeit
HZ	Heizzone
ICT	Institut für Chemische Technologie
IG	Imprägniergüte

ii-Box	Injektions- und Imprägnierkammer bzw. -box
IKV	Institut für Kunststoffverarbeitung
ILSS	interlaminare Scherfestigkeit, interlaminar shear strength
JM	Johns Manville
log(D)	Abstand zu einer signifikanten Änderung des Ergebnisses
MgBrCL	Magnesium-Bromid-Caprolactamat
MMA	Methylmethacrylat
NaCL	Natriumcaprolactamat
PA12	Polyamid 12
PA6	Polyamid 6, Poly-(ϵ -Caprolactam)
PKW	Personenkraftwagen
PLA	Polylactid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PUR	Polyurethan
r.F.	relative Luftfeuchte
RI-Detektor	Refractive Index Detector
RIP	Reaction Injection Pultrusion
RMG	Restmonomergehalt
RP-HPLC	Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography
RT	Raumtemperatur
RTM	Resin Transfer Molding
RV	relatives Verhältnis
RVx-Val	validiertes relatives Verhältnis
SDB	Sicherheitsdatenblatt
TDB	Technisches Datenblatt
tF	trockene Fasern
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T-RTM	Thermoplastic Resin Transfer Molding
UD	Unidirektional
UP	Ungesättigtes Polyester
VARI	Vacuum Assisted Resin Infusion
VARTM	Vacuum Assisted Resin Transfer Molding
VE	Vinylester

Formelzeichen

β	Umwandlungsgrad	-
η	Viskosität	$\text{mPa}\cdot\text{s}$
ρ_f	Dichte der Faser	g/cm^3
σ	Standardabweichung	
φ	Faservolumengehalt	%
[A]	Aktivatorkonzentration	mol/l
[K]	Katalysatorkonzentration	mol/l
[M]	Monomerkonzentration	mol/l
$[M]_0$	initiale Monomerkonzentration	mol/l
[N]	Anzahl der Polymerketten	1
a	Proportionalitätsfaktor	-
A_0	Präexponentialkoeffizient	$1 \cdot \text{s}^{-1}$
$A_{1 \text{ Roving}}$	Filament-Stirnfläche eines Rovings	mm^2
A_{Profil}	Querschnittsfläche des Pultrusionsprofils	mm^2
B_0	autokatalytischer Faktor	-
c	Anzahl der reaktiven Moleküle	-
c_p	spezifische Wärmekapazität	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$c_{p,aPA6}$	spezifische Wärmekapazität von Polyamid 6	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$c_{p,CL}$	spezifische Wärmekapazität von ϵ -Caprolactam	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
D	Polydispersität, Polydispersitätsindex	-
E_A, E_1, E_2	Aktivierungsenergie	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
E_f	E-Modul der Faser	N/mm^2
f	Funktionalität	-
F	Kraft	N
G''	Verlustmodul	Pa
ΔH_p	Polymerisationsenthalpie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
k	technisch für 1.000 Einzelfilamente	-
k_1	Geschwindigkeitskonstante nicht-katalysierte Reaktion	-
k_2	Geschwindigkeitskonstante autokatalysierte Reaktion	-
k_i	Geschwindigkeitskonstante	-
k_β	ratenabhängiger Präexponentialfaktor	-
m	kinetischer Exponent der Reaktionsordnung	-
M_i	molare Masse	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
M_n	zahlenmittlere Molmasse	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
M_w	gewichtsmittlere Molmasse	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
m_β	autokatalytischer Faktor	-
n	Reaktionsordnung/ kinetischer Exponent der Reaktionsordnung	-

n	Stoffmenge	mol
n_{Rovings}	Anzahl der Rovings	-
P	Polymerisationsrate	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
p	Druck	bar
p_{max}	Maximaldruck	bar
Q^2	Vorhersagegenauigkeit des Modells	-
r	Korrelationskoeffizient	-
R	universelle Gaskonstante	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
R^2	Bestimmtheitsmaß	-
R_f	Zugfestigkeit der Faser	N/mm^2
t	Zeit, Zeitpunkt	s
t_1, t_2	Konstanten	-
$t_{\text{pol,max}}$	max. Verweilzeit zur Polymerisation	s
$t_{\text{pol,max, S25\%}}$	max. Verweilzeit zur Polymerisation mit Sicherheitsfaktor	s
$t_{\beta,\text{rel}=98\%}$	benötigte Zeit für das Erreichen von 98 % Umsatz	s
$\tan \delta$	Verlustfaktor, Dämpfungsfaktor	1
tex	Garnfeinheit bei der Glasfaser, spezifisches Gewicht	g/km
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
ΔT	Temperaturdifferenz	$^{\circ}\text{C}$
T_0	initiale Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$T_{0,\text{IST}}$	initiale Ist-Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_G	Glasübergangstemperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_{Inj}	Matrixtemperatur bei Injektion	$^{\circ}\text{C}$
T_{max}	Maximaltemperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_{pol}	Polymerisationstemperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_S	Schmelztemperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_{Tro}	Trockentemperatur	$^{\circ}\text{C}$
V_{Faser}	Faservolumen	cm^3
V_{Matrix}	Matrixvolumen	cm^3
v_{pull}	Abzugsgeschwindigkeit	m/min
w_i	Gewichtsanteil	Gew.-%
x_i	Stoffmengenanteil	mol-%
X_P	Polymerisationsgrad	%
y_0, y_1	Konstanten	-

1 Einleitung

Die Bedeutung von effizientem Ressourceneinsatz ist seit einigen Jahrzehnten wissenschaftlich anerkannt [1]. Politisch und gesellschaftlich steigt der Druck allerdings erst seit einigen Jahren, wodurch mittel- und langfristige Klimaziele nun an konkrete Bedingungen für Wirtschaft und Industrie gebunden werden [2]. Eine Möglichkeit des effizienten Ressourceneinsatzes ist die Reduktion von eingesetzter Masse durch die Anwendung von Leichtbaustrategien. Hier können der Stoff- und Fertigungsleichtbau erhebliche Verbesserungen beispielsweise im Automobilbau oder Maschinenbau ermöglichen. Im Stoffleichtbau bieten Faserverbundkunststoffe (FVK) durch ihre hohen spezifischen anisotropen Eigenschaften großes Potenzial zur Gewichtsreduktion. So werden diese in der Luft- und Raumfahrt seit einigen Jahrzehnten erfolgreich eingesetzt. Aber auch im Konsumgüter- oder Sportartikelbereich haben sich FVKs aufgrund ihrer hohen gewichtsspezifischen Eigenschaften flächendeckend durchgesetzt. Nahezu unabhängig vom Anwendungsgebiet, jedoch vor allem bei bewegten Massen, können durch deren Verringerung die erforderlichen Ressourcen für den Produktentstehungsprozess und die Produktlebensphase signifikant reduziert werden.

Heutzutage wird der überwiegende Teil kontinuierlich faserverstärkter FVKs mit duromeren Matrixsystemen gefertigt. Diese Matrixsysteme besitzen in der Regel besonders hohe mechanische Eigenschaften und sind zudem wärmeform- und korrosionsbeständig. Duromere bieten jedoch auch eine Vielzahl an Herausforderungen für einen wirtschaftlich-ökologischen Einsatz, da deren Recyclingrouten noch stark eingeschränkt sind und nur die Deponierung oder die Verbrennung („Zement-Route“) am Produktlebensende Stand der Technik ist [3, 4].

Eine Methode zur Herstellung hochgefüllter, kontinuierlich faserverstärkter Bauteile stellt das Pultrusionsverfahren (dt. Strangziehverfahren) dar. Damit können Profile in beliebiger Länge und konstantem Querschnitt hergestellt werden [5]. Diese hochgefüllten Profile mit Faservolumengehalten von teils mehr als 70 % können vielseitig eingesetzt werden. Auf der einen Seite können sie, zugeschnitten auf die benötigte Länge, bereits als fertiges Bauteil genutzt werden (z.B. Zeltstangen, Laternenmasten, Brückenträger) oder sie werden zur lokalen Verstärkung in größeren Bauteilstrukturen eingesetzt, um deren Eigenschaften gezielt zu verbessern (z.B. Versteifungsgürtel „spar caps“ in Windkraft-Rotorblättern).

Aufgrund der heute steigenden Anforderungen an die Funktionalität von Werkstoffen und Bauteilen, auch in Folgeprozessen, gewinnen Thermoplaste als Matrixwerkstoff zunehmend an Bedeutung. Im Bereich der hochleistungsfähigen endlosfaserverstärkten Kunststoffe bieten sie die Möglichkeit zur Funktionalisierung durch Umformen, Schweißen, Umspritzen oder Co-Extrusion [6, 7]. Ein weiterer großer Vorteil ist das einfachere Recycling durch chemische oder mechanische Verfahren [8].

Obwohl die Pultrusion mit thermoplastischen Matrixsystemen bereits seit den 1980er Jahren erforscht wird, werden thermoplastische Profile bisher nicht in größeren Serien hergestellt [9]. Die Pultrusion mit thermoplastischen Matrixsystemen wird in die nicht-reaktive und die reaktive Verarbeitung unterteilt. Bei der nicht-reaktiven Verarbeitung werden bereits vollständig polymerisierte Thermoplaste schmelzflüssig verarbeitet, während bei der reaktiven Verarbeitung die Polymerisation der Monomere im Pultrusionswerkzeug, d.h. "in-situ" (lat. am Ort), stattfindet.

1.1 Motivation und Problemstellung

Die reaktive Verarbeitung des Monomers ϵ -Caprolactam, welches anionisch zu Polyamid 6 (aPA6) polymerisiert (sog. "in-situ-Polymerisation"), wird seit einigen Jahrzehnten erfolgreich in Serienanwendungen ohne Faserverstärkung eingesetzt. Beispiele sind das Gießverfahren zur Herstellung von Halbzeugen oder Schwerlastrollen, sowie das Rotationsformen zur Herstellung von Kraftstofftanks.

In den 2010er Jahren wurde intensiv an dem Einsatz als Matrixsystem im Injektionsverfahren T-RTM (Thermoplastic Resin Transfer Molding) gearbeitet. Obwohl die besonderen Herausforderungen im T-RTM Verfahren wie beispielsweise der Einfluss von Feuchtigkeit durch intensive Forschungsarbeiten überwunden wurde, etablierte sich bisher keine Serienanwendung. Ein Grund könnte die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Herstellung von Bauteilen mit anionischem PA6 als Matrix sein.

Im Pultrusionsprozess hat die reaktive Verarbeitung das Potenzial hohe Fasergehalte und hervorragende mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig wettbewerbsfähigen Rohstoffkosten zu erreichen. Durch die äußerst geringe Viskosität des geschmolzenen Monomers und die einstellbare Reaktivität über unterschiedliche Aktivator- und Katalysatorkonzentrationen könnten hochqualitative Profile in einem wirtschaftlichen Prozess hergestellt werden. Diese Profile hätten durch ihre teilkristalline Matrix aus Polyamid 6 einen hohen Verschleißwiderstand, eine hohe Zähigkeit auch bei niedrigen Temperaturen, gute chemische Beständigkeit und könnten durch ihren Schmelzpunkt bei ca. 220 °C auch den kathodischen Tauchbad-Prozess überstehen [7].

Laut dem AVK-Marktbericht 2022 wird branchenweit hinsichtlich Verarbeitungsverfahren von Faserverbundkunststoffen für die Pultrusion, das Thermoplast-Formpressen und kombinierte Verfahren mit Spritzguss eine positive Entwicklung erwartet. Mehr als 2/3 der thermoplastischen Composites finden ihre Anwendung im Transportbereich [10]. Das ungebrochen starke Wachstum der thermoplastischen Matrixsysteme lässt sich vor allem auf kurze Zykluszeiten in der Verarbeitung, wettbewerbsfähige Kosten, die Funktionalisierbarkeit und die Recyclingfähigkeit zurückführen.

Abbildung 1-1 zeigt ein typisches Bauteil, welches derzeit für die automobile Anwendung im Magnesium-Gussverfahren hergestellt wird. Die Domstrebe dient zur Erhöhung der Torsionssteifigkeit der Karosserie und unterliegt mehreren Belastungsarten wie Zug-, Druck- und Torsionslasten.



Abbildung 1-1: Anwendungsbeispiel: Domstrebe aus Magnesium-Guss des Audi A8

Durch hoch anisotrope Werkstoffe wie beispielsweise pultruierten Profilen mit unidirektonaler Faserorientierung in Kombination mit spritzgegossenem kurzfaserverstärktem Thermoplast, ließen sich

die Eigenschaften in den gewünschten Lastpfaden signifikant erhöhen. Durch die gezielte Verstärkung ist eine deutliche Gewichtsreduktion bei gleichzeitig effizientem Ressourceneinsatz möglich. Zudem sind die beiden Fertigungsprozesse Pultrusion und Spritzguss für die wirtschaftliche Anwendung in der Großserie bestens geeignet.

Problemstellung

Als Matrixwerkstoff wird ε -Caprolactam in der industriellen Fertigung von thermoplastischen Profilen bisher noch nicht eingesetzt. Gründe hierfür sind vor allem die hohe Sensibilität gegenüber Umwelteinflüssen wie Luftfeuchtigkeit bei der Handhabung und Verarbeitung, sowie die notwendige Kenntnis über die Wahl der richtigen Formulierung der Einzelkomponenten. Werden bestimmte Kriterien nicht beachtet, leiden die Bauteilqualität und Prozessrobustheit.

Die Forschung beschäftigt sich bereits seit einigen Jahren mit der Ermittlung geeigneter Formulierungen und Prozessfenster. Diese Untersuchungen vereint, dass nur bestimmte Materialzusammensetzungen und Prozesseinstellungen betrachtet werden. Es liegen keine Ergebnisse zur Effektstärke der einzelnen Parameter und deren Wechselwirkungen vor. Dies erschwert den Aufbau eines systematischen Prozessverständnisses und einen zuverlässigen Einsatz im industriellen Maßstab.

1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist, die Matrix ε -Caprolactam zusammen mit Aktivator und Katalysator optimal auf den Einsatz im Pultrusionsprozess abzustimmen und eine fundierte Grundlage für die nachfolgende Prozessentwicklung zu schaffen. Im Rahmen der Prozessentwicklung sollen gezielt wesentliche Prozessparameter unter Zuhilfenahme statistischer Methoden auf ihre Signifikanz und Effektstärke untersucht werden und damit ein umfassendes Prozessverständnis ermöglichen. Darauf aufbauend sollen Parameterkonfigurationen definiert werden, die eine hohe Qualität der hergestellten Profile, sowie hohe Produktionsraten ermöglichen.

Somit wird die Zielsetzung der Arbeit durch folgende Forschungsfrage definiert:

„Welche Material- und Prozessgrößen haben einen entscheidenden Einfluss auf die Profilqualität und Prozessstabilität bei der Herstellung thermoplastischer Profile mit ε -Caprolactam?“

Zur Beantwortung der Forschungsfrage werden die folgenden Thesen aufgestellt:

These 1: Mit einem korrekten relativen Mischungsverhältnis und einer geeigneten absoluten Konzentration von Aktivator und Katalysator lässt sich eine Abzugsgeschwindigkeit $> 1 \text{ m/min}$ bei einem Restmonomergehalt der Profile $< 1 \%$ erreichen.

These 2: Die kontinuierliche Trocknung der Fasern hat einen entscheidenden Einfluss auf die Polymerisationsgüte der Matrix und damit die mechanischen Eigenschaften der Profile bei deren Herstellung.

These 3: Bei der Wahl von geeigneten Prozess- und Materialparametern bietet die in-situ Pultrusion eine robuste Verfahrensvariante als Alternative zur Pultrusion mit duromeren Matrixsystemen.

Abbildung 1-2 zeigt den Aufbau der Arbeit schematisch. Durch ein methodisches Vorgehen wird zunächst die Matrix hinsichtlich des idealen relativen Mischungsverhältnisses der chemischen Komponenten untersucht und darauf aufbauend geeignete absolute Konzentrationen für den Einsatz im

Pultrusionsverfahren ermittelt und validiert. Basierend auf der Materialentwicklung werden im Rahmen der Prozessentwicklung ausgewählte Material- und Prozessparameter mittels statistischer Methoden auf deren Signifikanz und Effektstärke untersucht. Das Wissen zu den signifikanten Parametern und deren Wechselwirkungen wird für die Verfahrensoptimierung genutzt. Parameterkonfigurationen für „hohe Profilqualität“ und „hohe Produktionsraten“ werden abgeleitet und validiert. Ein Vergleich der beiden Parameterkonfigurationen hinsichtlich der Prozess- und Profileigenschaften schließt die Arbeit ab.

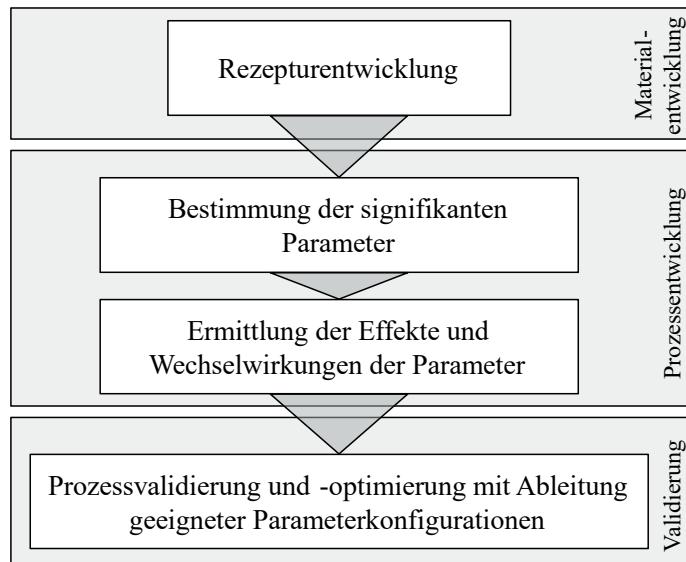


Abbildung 1-2: Schematischer Aufbau der Arbeit

2 Grundlagen und Stand der Technik

Im Folgenden werden die Grundlagen des Pultrusionsprozesses und seine Varianten, sowie typische eingesetzte Materialien und Prozessgrößen vorgestellt. Es erfolgt eine detaillierte Analyse des Standes der Forschung und Technik zur reaktiven Verarbeitung des Monomers ϵ -Caprolactam und dessen Polymerisation zu aPA6 für den Einsatz in Faserverbundkunststoffen sowie im Speziellen die Vorarbeiten zur in-situ-Pultrusion mit ϵ -Caprolactam.

2.1 Das Pultrusionsverfahren

Das von Goldsworthy in den 1950er Jahren erfundene Pultrusionsverfahren (dt. Strangziehverfahren) ist eines der ältesten und wirtschaftlichsten Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung polymerbasierter faserverstärkter Profile mit konstantem Querschnitt und beliebiger Länge [5, 11]. Der Name „Pultrusion“ leitet sich dabei aus dem englischen „pulled extrusion“ ab [12] und ist unabhängig von Fasertyp und eingesetztem Polymer. Dieses kann sowohl reaktiv als auch nicht-reaktiv verarbeitet werden [5].

Abbildung 2-1 zeigt einige Anwendungen für pultrudierte Profile. Durch ihre besonderen mechanischen, physikalischen und korrosionsbeständigen Eigenschaften werden sie in unterschiedlichsten Branchen und Anwendungen eingesetzt [5].

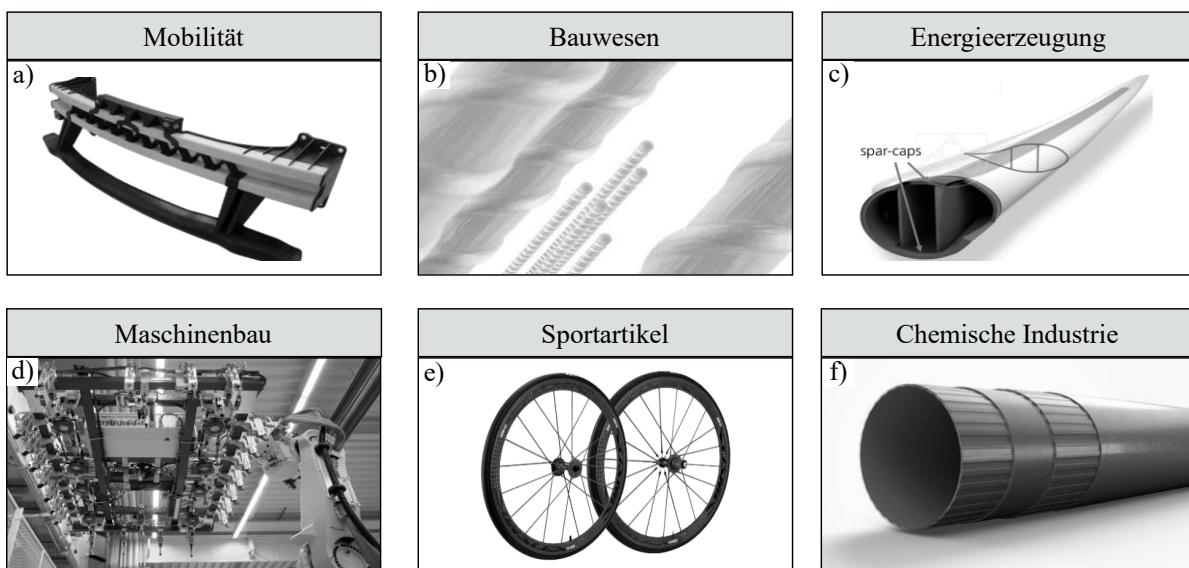


Abbildung 2-1: Mögliche Anwendungen für Pultrusionsprofile [Bildquellen: a) CQFD, b) KraussMaffei, c) Röchling, d) Goeke Group, e) Mavic, f) Exel Composites]

2.1.1 Prozessvarianten

In der Pultrusion werden heutzutage, neben einigen Sonderverfahren, im Wesentlichen zwei Varianten eingesetzt, die Pultrusion mit offenem Tränkbäd, die den überwiegenden Anteil einnimmt, und die Pultrusion mit geschlossener Injektionskammer. Die beiden Varianten unterscheiden sich hauptsächlich durch die Art der Imprägnierung und den eingesetzten Matrixsystemen. Abbildung 2-2 zeigt die beiden Varianten schematisch.

Das Übersichtsschema des Pultrusionsverfahrens mit offenem Tränkbad ist in Abbildung 2-2 (a) dargestellt. Durch den kontinuierlichen Abzug mittels einer Abzugseinheit werden aus Faserregalen zu Beginn der Pultrusionsline Endlosfasern in Form von Rovings und optional flächige textile Verstärkungen (Vliese/Matten, Gewebe, Gelege) gezogen. Die trockenen Fasern passieren mehrere Führungen und werden anschließend durch die im Tränkbad befindliche Matrix gezogen und damit benetzt. Die benetzten Fasern passieren dann Abstreifplatten, die das überschüssige Material entfernen und die Imprägnierung schrittweise erhöhen. Das endkonturnahe, benetzte und vorimprägnierte Verstärkungsbündel tritt in das formgebende und beheizte Werkzeug ein. Eine Kühlung am Werkzeugeintritt verhindert eine Polymerisation im Einlaufbereich. Durch die im Werkzeug eingebrachte Energie wird die Polymerisation und Vernetzung initiiert, was zu einer Zustandsänderung der Matrix von zunächst flüssig über gelartig bis zum festen ausgehärteten Profil führt. Das heiße Profil verlässt das Werkzeug mit seiner Endkontur und kühlt auf der Kühlstrecke bis zum Abzug ab. Mittels einer schwimmend gelagerten Säge wird es auf das gewünschte Maß abgelängt.

Die Pultrusion mit offenem Tränkbad ist bis heute die am häufigsten eingesetzte Variante, da sie sehr leicht zu handhaben und äußerst kostengünstig ist. Die eingesetzten Matrixsysteme, v.a. Vinylester-, ungesättigte Polyester- oder Epoxidharze, haben lange Verarbeitungszeiten von mehreren Stunden und ihre Polymerisationsreaktion wird erst durch die Temperatur im Werkzeug initiiert. Durch die offenen Tränkäder kommt es jedoch auch zu Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC - Volatile Organic Compounds). Dies wird aus Gründen des Arbeitsschutzes und neuen Emissionsvorschriften zunehmend problematischer [13].

Als Alternative nimmt seit ca. 25 Jahren der Einsatz von „geschlossenen“ Injektionskammern zu [14]. Bei der CIP (Closed Injection Pultrusion) oder auch RIP (Reaction Injection Pultrusion) [15] bezeichneten Variante (Abbildung 2-2 b) wird die Matrix mittels einer Dosiereinheit in eine vor das Werkzeug montierte Injektions- und Imprägnierkammer (ii-Box) injiziert. Die meist zwei oder drei Matrixkomponenten werden dabei erst im Mischkopf vermischt und können aufgrund dieser Tatsache deutlich kürzere Verarbeitungszeiten im Bereich von wenigen Minuten oder Sekunden aufweisen [16]. Somit ist mit dem Gebrauch von Injektionskammern der Einsatz deutlich schnellerer und hochreaktiver Matrixsysteme möglich [17]. Gleichzeitig ist die Oberfläche zur Umgebung, mit Ausnahme der Injektionskammeröffnung zum Eintritt der Fasern, äußerst gering, wodurch auch Emissionen erheblich reduziert werden können. Li et al. zeigen, dass die Emission von Styrol bei der Verarbeitung von Vinylester durch den Einsatz einer Injektionskammer um den Faktor 10 reduziert werden kann [18]. Unterschiede in den Profileigenschaften, die mit beiden Verfahren hergestellt werden, sind bei vollständiger Imprägnierung der Fasern nahezu vernachlässigbar [19].

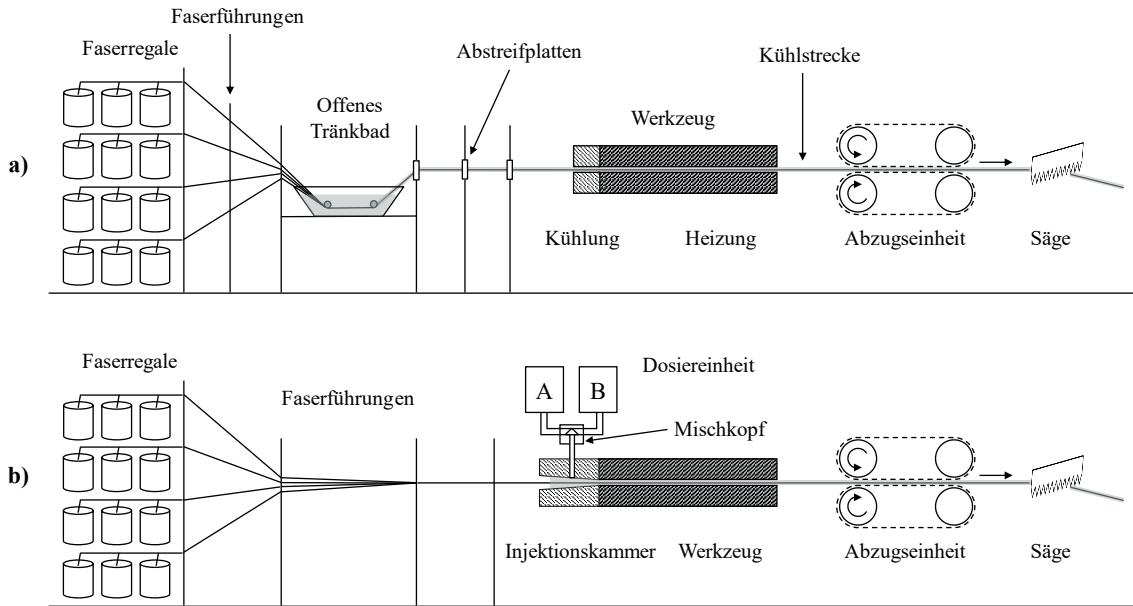


Abbildung 2-2: Varianten des Pultrusionsverfahrens mit duromeren Matrixsystemen: a) Imprägnierung mit offenem Tränkbäd; b) Imprägnierung mit Dosiereinheit und Injektionskammer. Abbildungen angelehnt an [20]

Das Design der Injektionskammer hat einen wesentlichen Einfluss auf die Imprägnierqualität und basiert bis heute auf der geschützten Erfahrung der Anwender, da keine allgemeingültigen Auslegungsrichtlinien bestehen [21]. Häufig genutzte Geometrien sind in Abbildung 2-3 dargestellt.

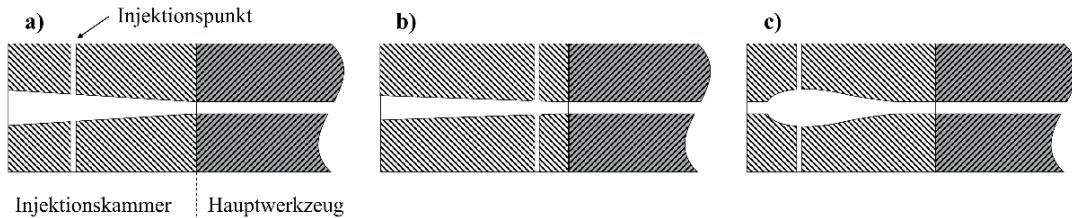


Abbildung 2-3: Drei häufig genutzte Geometrien von Injektionskammern: a) konischer Einlauf mit Injektionspunkt nahe der Kammeröffnung, b) Hochdruckkammer mit Injektionspunkt nahe dem Hauptwerkzeug, c) Tropfenform. Abbildungen nach [19, 20]

Konische Injektionskammern (Abbildung 2-3 a) besitzen Öffnungswinkel von typischerweise 2 bis 8° und werden vorrangig für die Herstellung einfacher Profilquerschnitte mit reiner UD-Verstärkung aus Rovings eingesetzt. Die Matrix wird in diesen Kammern in einem Bereich injiziert, in dem die Rovings noch nicht stark kompaktiert sind und die Permeabilität noch entsprechend hoch ist. Somit entsteht ein Strömungsfeld in Richtung der Kammeröffnung, wodurch sich eine quasistatische Fließfront ausbildet und der Imprägnierdruck hauptsächlich im Übergang in das Hauptwerkzeug entsteht. Hochdruckkammern (Abbildung 2-3 b) unterscheiden sich durch einen deutlich kleineren Konuswinkel von in der Regel < 1° und einem Injektionspunkt nahe des Hauptwerkzeugs. In der Theorie ist die Faserverstärkung im Bereich des Injektionspunkts bereits so weit kompaktiert, dass die Permeabilität quer zur Faserorientierung isotrop ist und in Faserrichtung um etwa eine Größenordnung höher liegt [22]. Die deutlich höheren Injektionsdrücke von 7 bis 15 bar [23] bergen das Risiko von druckinduzierter Faserkompaktierung und dadurch entstehenden Poren und Trockenstellen [24]. Tropfenförmige Injektionskammern (Abbildung 2-3 c) sind grundsätzlich ähnlich zu konischen Kammern, bieten aber vor allem für die Verarbeitung von textilen Verstärkungen (z.B. Vliese/ Matten) einige Vorteile, da diese bis zum Kammereintritt definiert geführt werden können und der Lagenaufbau anschließend bis

zur Aushärtung fixiert bleibt. Über den Querschnitt der Eintrittsöffnung lässt sich der Injektionsdruck in der vollständig gefüllten Kammer steuern, der typischerweise 3 bis 5 bar beträgt [16].

Der Öffnungswinkel α , mit dem die Kammern in Richtung des Hauptwerkzeugs zulaufen, ist maßgeblich für die Kompression der Rovings, das Strömungsfeld, den entstehenden Druck und damit auch die Imprägnierung verantwortlich. Ergebnisse aus [25] und Arbeiten des IKV Aachen [17, 26] zeigen, dass ein kleinerer Winkel in der Regel zu höheren Imprägnierdrücken führt. Diese sind jedoch auch stark von der Viskosität der Matrix, der Permeabilität der Faserbündel und der Faserhalbzeuge, dem Faservolumengehalt, dem Filamentdurchmesser und weiteren Faktoren abhängig [17, 25].

Varianten in der Pultrusion mit thermoplastischen Matrixsystemen

Die Varianten der Pultrusion mit thermoplastischen Matrixsystemen lassen sich im Wesentlichen in zwei Kategorien einteilen: die nicht-reaktive und die reaktive Verarbeitung, siehe Abbildung 2-4. Bei der nicht-reaktiven Verarbeitung werden bereits vollständig polymerisierte Thermoplaste verarbeitet, wohingegen bei der reaktiven Verarbeitung die Polymerisation erst im Werkzeug, also „in-situ“ (lat. für „am Ort“), stattfindet.

Da vollständig polymerisierte Thermoplaste vergleichsweise sehr hohe Schmelzeviskositäten von mehreren Pascalsekunden besitzen und dies eine vollständige Imprägnierung erheblich erschwert, wird mit unterschiedlichen Methoden versucht, die Imprägnierung zu vereinfachen. So werden die Verstärkungsfasern bereits vorab mit dem Thermoplast kombiniert, z.B. in Form einer Vorimprägnierung (Tapes), einer Pulverimprägnierung, vermischt oder kombiniert mit Thermoplastfilamenten bei den Hybridgarnen (commingled yarns, parallel hybrid). Ein weiterer Ansatz ist die künstliche Reduktion der Schmelzeviskosität durch Lösungsmittel, die während der Imprägnierung und Konsolidierung wieder verdampft werden. Darüber hinaus kann die Imprägnierung der Verstärkungsfasern mittels Extruder (Schmelzeimprägnierung) erfolgen.

Neben der großen Herausforderung der Imprägnierung von Verstärkungsfasern mit den hochviskosen Thermoplasten und z.T. hohen Kosten der eingesetzten Materialien (v.a. Tapes und commingled yarns), bestehen auch einige nennenswerte Vorteile wie die nahezu freie Wahl des Polymers, oder eine einfachere Prozessführung, da Wissen zur Chemie für die Verarbeitung kaum erforderlich ist [27].

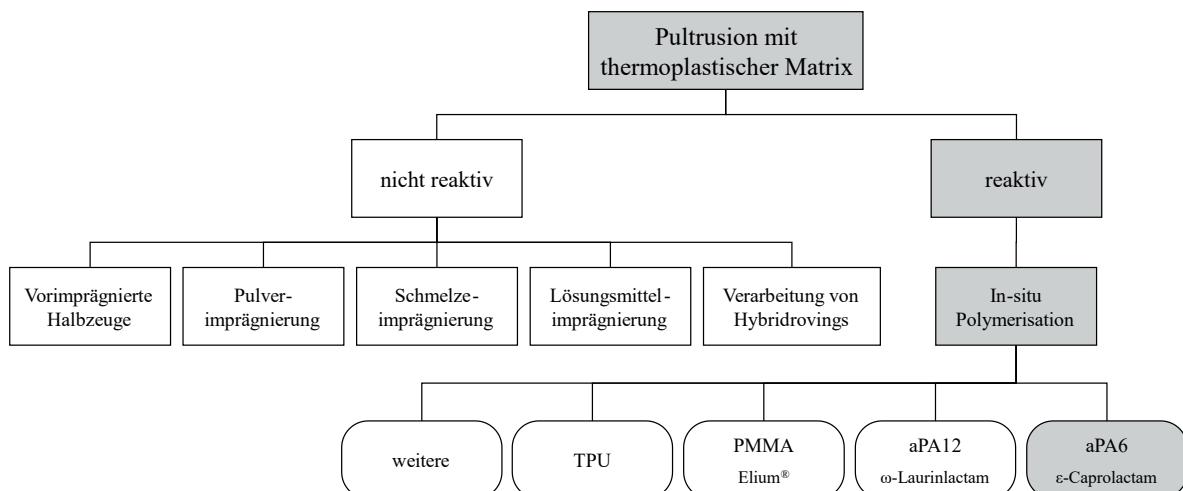


Abbildung 2-4: Varianten der Pultrusion mit thermoplastischer Matrix. Die grau hinterlegten Felder stellen den Forschungsschwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Abbildung nach [20]

Die zweite Kategorie der Pultrusion mit thermoplastischen Matrixsystemen bildet die reaktive Verarbeitung von Monomeren. Diese besitzen in flüssiger Form eine sehr geringe Viskosität und ermöglichen dadurch eine einfache Imprägnierung auch bei hohen Faservolumenengehalten von > 70 %. Die Polymerisation zum Kunststoff wird durch die Temperatur im Werkzeug und Additive wie Peroxide, Aktivatoren und Katalysatoren initiiert und beschleunigt. Die Verarbeitung ist je Monomer unterschiedlich. MMA (Methylmethacrylat) wird in der Regel im offenen Tränkbäd verarbeitet und unter Einsatz von Peroxiden im Werkzeug zu PMMA (Polymethylmethacrylat) polymerisiert, siehe Abbildung 2-2 a auf Seite 7. Die Lactame ϵ -Caprolactam und ω -Laurinlactam werden mittels einer temperierten Dosieranlage zusammen mit Aktivatoren und Katalysatoren zu Poly-(ϵ -Caprolactam)/Polyamid 6/ aPA6 und Polyamid 12 polymerisiert.

Abbildung 2-5 zeigt drei typische Varianten der Pultrusion mit thermoplastischen Matrixsystemen. Bei der nicht-reaktiven Schmelzepultrusion (Abbildung 2-5 a) werden die Verstärkungsfasern zunächst durch eine Vorheizung gezogen und treten anschließend in das formgebende Werkzeug ein. An diesem Werkzeug ist ein Extruder angeschlossen, über den die Polymerschmelze in den Injektions- und Imprägnierungsbereich injiziert wird. Die Vorheizung ist notwendig, um ein Unterkühlen der Polymerschmelze durch kalte Fasern zu verhindern, die Viskosität gering zu halten und damit eine Imprägnierung der Fasern zu ermöglichen. Zur Verfestigung des Profils wird der Bereich des Werkzeugs mit konstantem Querschnitt gekühlt, meist bis das Profil die Glasübergangstemperatur (T_g) unterschreitet. Durch die Randbedingungen Profilquerschnitt und hohe Schmelzeviskosität sind derzeit Faservolumenengehalte von überwiegend max. 50 % bei Abzugsgeschwindigkeiten von meist 0,2 bis 0,3 m/min erreichbar [28] (vgl. Tabelle 2-3 auf Seite 13). Die hergestellten Profile besitzen häufig ein großes Verhältnis von Oberfläche-zu-Volumen, um die Imprägnierung in Dickenrichtung sowie den Wärmetransport zu erleichtern. Größere Wandstärken werden oft erst in einem zweiten Prozessschritt realisiert, in dem die zuvor pultruierten Profile mit kleineren Querschnitten zusammen als vorimprägnierte Halbzeuge eingesetzt werden [28].

Die reaktive Verarbeitung thermoplastischer Matrixsysteme am Beispiel von Lactam-Monomeren ist schematisch in Abbildung 2-5 b) dargestellt. Dort werden die Verstärkungsfasern in der Regel in einer Vorheizung getrocknet und auf die erforderliche Verarbeitungstemperatur erhitzt. Dies ist erforderlich, da die Monomere bei Raumtemperatur in festem Zustand vorliegen ($T_{s, \text{Caprolactam}} = 69 \text{ }^\circ\text{C}$ [29], $T_{s, \text{Laurinlactam}} = 154 \text{ }^\circ\text{C}$ [30]) und erst bei hohen Temperaturen flüssig und damit verarbeitbar werden. Die heißen Fasern werden, analog zur Pultrusion mit duromeren Matrixsystemen (vgl. Abbildung 2-2 b), in der Injektionskammer mit der reaktiven Monomerschmelze aus einer Dosiereinheit benetzt und imprägniert. Im Werkzeug findet dann die Polymerisation statt. Der übliche Temperaturbereich für die Polymerisation von aPA6 liegt bei ca. 140 bis 180 $^\circ\text{C}$ [31], der von PA12 bei ca. 180 bis 240 $^\circ\text{C}$ [30]. Je nach Schmelztemperatur des Polymers ist anschließend somit eine Kühlung des Werkzeugs erforderlich. Anionisch polymerisiertes PA6 (aPA6) hat eine Schmelztemperatur von $T_{s, \text{aPA6}} = 215$ bis 228 $^\circ\text{C}$ [31], anionisch polymerisiertes PA12 (aPA12) eine Schmelztemperatur von $T_{s, \text{aPA12}} = 175 \text{ }^\circ\text{C}$ [30], wodurch bei aPA12 eine Kühlung zur Verfestigung in der gewünschten Querschnittsform am Ende des Werkzeugs erforderlich ist [20].

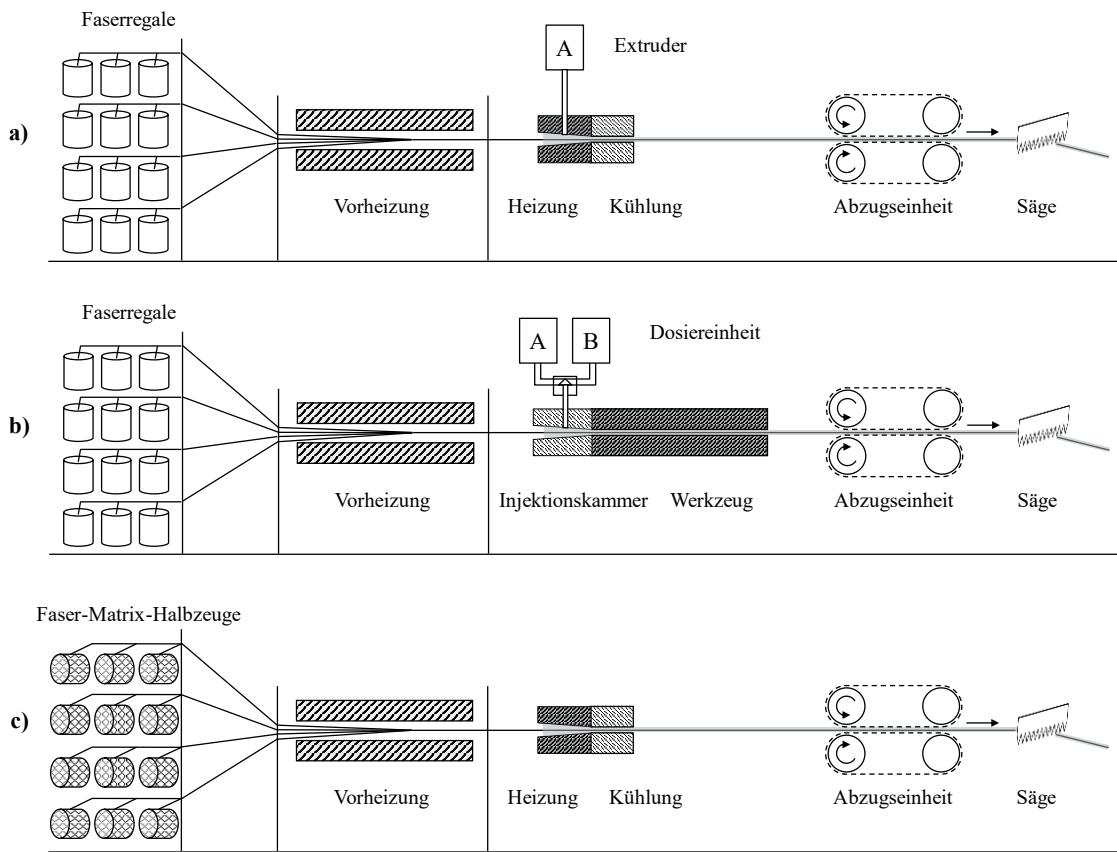


Abbildung 2-5: Varianten des Pultrusionsverfahrens mit thermoplastischen Matrixsystemen: a) Nicht-reaktive Verarbeitung mit Schmelzimprägnierung; b) Reaktive Verarbeitung mittels Dosiereinheit und Injektionskammer; c) Verarbeitung von Faser-Matrix-Halbzeugen. Angelehnt an [20]

Die dritte Variante ist die Verarbeitung von Faser-Matrix-Halbzeugen (Abbildung 2-5 c). Faser-Matrix-Halbzeuge umfassen vorimprägnierte Halbzeuge (z.B. Tapes) und mit Matrix kombinierte Verstärkungsfasern (z.B. Hybridgarne und pulverbeschichtete Rovings). Durch die relativ homogene Verteilung von Faser und Matrix lassen sich damit auch komplexere Profilgeometrien und größere Wandstärken herstellen [32]. Darüber hinaus ist kein größerer Anlageninvest für Extruder oder Dosiereinheit erforderlich, weshalb mit dieser Variante intensiv geforscht wird, vgl. Tabelle 2-3 auf Seite 13.

2.1.2 Typische Materialien

Verstärkungsfasern

Ein großer Vorteil des Pultrusionsverfahrens besteht in der Möglichkeit sehr hohe Faservolumenanteile von > 70 % zu erreichen, bedingt durch die meist unidirektionale Faserorientierung der Profile in Längsrichtung. Den dominierenden Anteil der eingesetzten Fasern bilden Glasfasern, die am Gesamtmarkt der FVK > 90 % ausmachen [33]. Davon sind etwa 90 % der Glasfasern vom Typ E-Glas, die restlichen sind großteils S-Glasfasern, die eine höhere Festigkeit haben und chemisch beständiger sind. Aus Wirtschaftlichkeitsgründen werden meist Rovings mit einer Feinheit von 2.400, 4.800 oder 9.600 tex (tex = g/km) eingesetzt. Je nach Anwendung sind auch leichtere (< 1.200 tex), oder in Ausnahmefällen auch schwerere Rovings mit bis zu 19.200 tex im Einsatz. Der typische Filamentdurchmesser der Glasfasern mit 2.400 tex beträgt 16 bis 17 µm, variiert jedoch mit der Feinheit der Rovings. Rovings mit höherer tex-Zahl weisen fertigungsbedingt in der Regel höhere Durchmesser auf. Ein klassischer 2.400 tex Roving mit einem Filamentdurchmesser von 16 µm besteht

somit aus ca. 4.600 Einzelfilamenten. Die Lieferform von Glasfasern für die Pultrusion ist in der Regel in Form von Spulen zu je ca. 20 kg mit Innenabzug. Bei 2.400 tex ergibt sich eine Länge von etwa 8,3 km je Spule.

Die restlichen ca. 10 % des Gesamtmarkts werden hauptsächlich durch Kohlenstofffasern und zu geringen Anteilen von Basalt-, Aramid- und Naturfasern abgedeckt. In der Pultrusion werden häufig sogenannte Heavy Tows eingesetzt, Kohlenstofffaservergossen mit hoher Filamentanzahl von 24 k oder 50 k. Dabei steht das k technisch für 1.000 Einzelfilamente. Der Standardtyp sind HT (high tenacity) Fasern mit hoher Zugfestigkeit. Der Filamentdurchmesser beträgt ca. 7 µm. In der Pultrusion werden Kohlenstofffasern in der Regel als Spule mit Außenabzug eingesetzt, um ein Verdrillen der Rovings während der Zuführung zu verhindern.

Tabelle 2-1 zeigt wesentliche Kenngrößen der in der Pultrusion eingesetzten Fasern.

Tabelle 2-1: Typische Fasern in der Pultrusion und ihre Eigenschaften [34]

Eigenschaft	E-Glas	S-Glas	HT-CF
E-Modul E_f in N/mm ²	73.000	86.810	230.000
Zugfestigkeit R_f in N/mm ²	2.400	4.500	3.430
Dichte ρ_f in g/cm ³	2,54	2,49	1,74

Die Berechnung des Faservolumengehalts φ (FVG) für ein rein unidirektional verstärktes Pultrusionsprofil erfolgt anhand Gleichung (1). Dabei ist n_{Rovings} die Anzahl der Rovings mit einer Filament-Stirnfläche je Roving von $A_{1 \text{ Roving}} = 0,916 \text{ mm}^2$ bei Glasfasern mit einer Feinheit von 2.400 tex und A_{Profil} die Querschnittsfläche des Pultrusionsprofils.

$$\varphi = \frac{n_{\text{Rovings}} \cdot A_{1 \text{ Roving}}}{A_{\text{Profil}}} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Nahezu alle Fasertypen werden mit einer Schlichte beschichtet, die etwa 0,5 bis 1,0 % der Gesamtmasse der Faser beträgt. Die Schlichte verbessert die Verarbeitbarkeit der Rovings, sorgt für eine optimierte Faser-Matrix-Grenzfläche und bindet die Matrix chemisch an die Fasern. Glasfaserschlichten haben meist eine Silanbasis. Sonderformen besitzen funktionelle Gruppen, die mit den reaktiven Matrixsystemen (Duromere und reaktive Thermoplaste) reagieren. Dies führt zu einer ausgeprägten Faser-Matrix-Interphase [34, 35].

Matrixsysteme

Im Feld der Matrixsysteme bilden ungesättigte Polyesterharze (UP) und Vinylesterharze (VE) den größten Anteil mit ca. 70 % (1988: > 90 % [36]) aufgrund ihres niedrigen Preises und der einfachen Verarbeitbarkeit im offenen Tränkbett, siehe Abbildung 2-6. VE-Harze werden anstatt der UP-Harze eingesetzt, wenn höhere mechanische Eigenschaften und chemische Beständigkeit gefordert sind [37]. Epoxidharze (EP), vorrangig EP-Anhydrid härtende, werden ebenfalls seit vielen Jahrzehnten eingesetzt und bieten durch das starke Faser-Matrix-Interface hohe mechanische Eigenschaften, sowie eine gute Chemikalien- und Wärmeformbeständigkeit. Polyurethane stellen die letzte größere Matrixgruppe dar. Sie können aufgrund ihrer kurzen Verarbeitungszeit nur mit Injektionskammern verarbeitet werden und bieten eine besonders gute Schlagzähigkeit und mechanische Eigenschaften.

Thermoplastische Matrixsysteme spielen aktuell eine untergeordnete Rolle. Die Eigenschaften lassen sich nicht pauschalisieren, da sie stark abhängig vom eingesetzten Polymer sind und somit eine äußerst

große Bandbreite ermöglichen. Es ist jedoch auch möglich, vergleichbare mechanische, chemische und thermische Eigenschaften wie bei den duromeren Systemen zu erreichen. Tendenziell lassen sich mit reaktiv verarbeiteten Matrixsystemen höhere Verbundeigenschaften erzielen als mit nicht-reaktiv verarbeiteten Thermoplasten gleichen Typs.

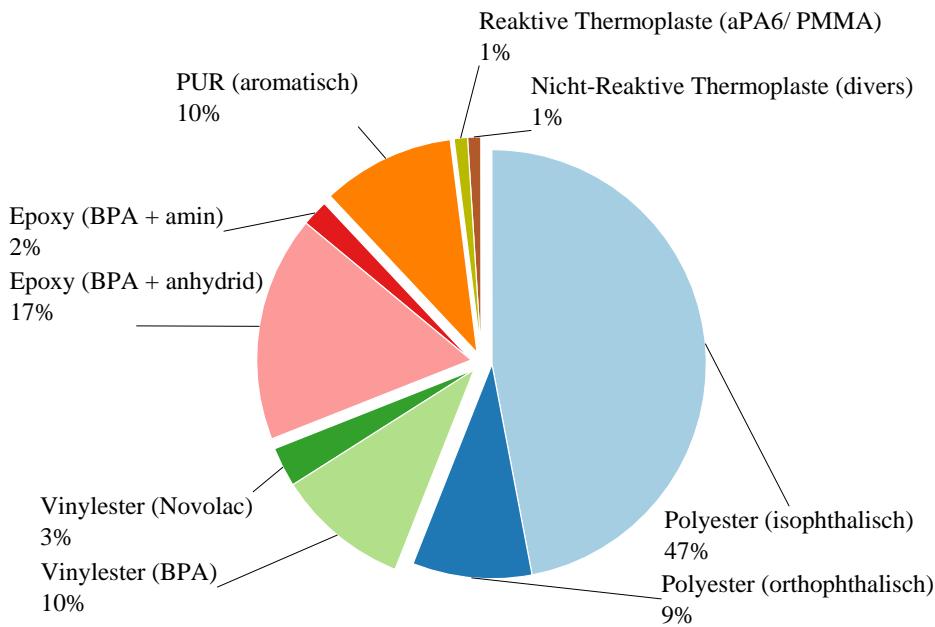


Abbildung 2-6: Geschätzte Marktanteile von Matrixsystemen in der Pultrusion [38]

Da Polymere grundsätzlich besonders gut durch Additive oder Füllstoffe modifiziert werden können, lassen sich viele der Eigenschaften unterschiedlicher Typen nicht spezifisch zuordnen oder pauschalisieren [5, 39]. Die vorangegangene Einordnung dient also nur zu einer groben Orientierung.

Tabelle 2-2 gibt einen Überblick über typische duromere Matrixsysteme mit einigen Eigenschaften. Die Eigenschaft „Faser-Matrix-Anbindung“ ist als qualitativ im Vergleich zueinander zu betrachten.

Tabelle 2-2: Typische duromere Matrixsysteme in der Pultrusion und ihre Eigenschaften

Polymer	Typ. Viskositäten [mPa·s bei RT]	Faser-Matrix- Anbindung	Typ. Verarbeitung	Quellen
UP	500 – 2.500	Eher gering	Tränkbad	[5, 39]
VE	500 – 1.500	Mittel	Tränkbad	[5, 39]
EP	1.400 – 3.200	Hoch	Tränkbad (+ Injektion)	[39]
PUR	85 – 1.000	Hoch	Injektion	[21, 40]

Bei den thermoplastischen Matrixsystemen in der nicht-reaktiven Pultrusion bieten sich diverse Faser-Matrix-Kombinationen. In den letzten Jahren wurden vor allem Ergebnisse zur Verarbeitung von Hybridgarnen mit verschiedenen Polymeren veröffentlicht, siehe Tabelle 2-3.

Tabelle 2-3: Auswahl aus dem jüngeren Stand der Forschung zur Pultrusion mit nicht-reaktiv verarbeiteten Thermoplasten

Polymer	Fasertyp mit FVG in vol.-%	Imprägniermethode	Abzugsgeschwindigkeit in m/min	Quelle, Jahr
PA12	CF Stapelfaser	Hybridgarne	0,1	Wiedmer et al. [41], 2016
PLA	40 % Flachs	Hybridgarne	0,5	Linganiso et al. [42], 2013
PP	≈ 52 % GF	Tapes/ Hybridgarne/ Pulverbeschichtung	0,3	Novo et al. [28], 2016
PET	47 - 55 % GF	Hybridgarne	0,25	Tomic et al. [43], 2018
PEEK	58 % CF	Hybridgarne	0,05	Lapointe et al. [44], 2019
PET	GF	Hybridgarne	0,2	Volk et al. [32], 2021
PP	23 % GF	Tapes	0,17	Tucci et al. [45], 2023

Im Großteil der veröffentlichten Studien werden Prozessgeschwindigkeiten von 0,1 bis 0,3 m/min erreicht. Experimente mit höheren Abzugsgeschwindigkeiten von 0,5 bis 1,0 m/min [32, 41–43] zeigen eine deutliche Abnahme der mechanischen Eigenschaften sowie eine reduzierte Oberflächenqualität. Es ist anzunehmen, dass die geringeren mechanischen Eigenschaften auf einer mangelhaften Imprägnierung beruhen, da zum Teil Porengehalte von > 10 % berichtet werden [42, 44], bei einer laut DIN festgelegten Qualitätsgrenze von 2 % Poren in Pultrusionsprofilen [46]. Die Schwierigkeit zur Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeiten bei den nicht-reaktiven Thermoplasten scheint dadurch begründet zu sein, dass durch die hohe Schmelzeviskosität mehr Zeit für die Imprägnierung der Fasern benötigt wird (mit Ausnahme vorimprägnierter Halbzeuge wie z.B. Tapes) und zusätzlich im nachfolgenden Werkzeugteil eine Abkühlung unter T_g erforderlich ist. Dabei ist die Länge des gekühlten Werkzeugteils begrenzt, da durch den Kontakt Reibung entsteht und dies zu hohen Abzugskräften führt [28].

2.1.3 Wesentliche Prozessgrößen

Abzugsgeschwindigkeit

Eine sehr wichtige Prozessgröße, die auf eine Vielzahl an weiteren Parametern einen direkten und indirekten Einfluss hat, ist die Abzugsgeschwindigkeit. Durch die Abzugsgeschwindigkeit wird die zur Verfügung stehende Zeit zur Vorheizung und Trocknung der Fasern sowie deren Imprägnierung und die Verfestigung der Matrix bestimmt. Durch höhere Abzugsgeschwindigkeiten verändert sich auch das Strömungsfeld in der ii-Box was zu höheren Rückflussraten und einem daraus resultierenden höherem Imprägnierdruck führt. Zu hohe Abzugsgeschwindigkeiten können zu einer nicht vollständig ausgehärteten Matrix führen und damit die mechanischen Eigenschaften reduzieren, oder Defekte auf der Oberfläche und im Profilquerschnitt (Poren, Risse) verursachen [32, 41–43, 47].

Abzugskraft

Die Abzugskraft ist eine resultierende Größe aus vielen Einzelnen, sich teils addierenden und auch kompensierenden Größen. In der Literatur wird ihr Betrag meist in drei Einzelkräfte gegliedert: Viskositätskräfte, Rückfluss- bzw. Kompressionskräfte und Reibungskräfte [18]. In mehreren Quellen wird angegeben, dass der überwiegende Anteil der Abzugskraft durch den viskosen Widerstand in der Gelzone erzeugt wird, ein geringerer Anteil durch Rückfluss- bzw. Kompressionskräfte hauptsächlich in der ii-Box und die Reibung des ausgehärtenen Profils nahezu vernachlässigbar ist [48, 49].

Die Abzugskraft wird darüber hinaus durch weitere Parameter beeinflusst. Beschichtete Werkzeuge (z.B. Hartchrom) mit geringer Oberflächenrauigkeit können zu geringeren Reibkräften führen [5]. Ein geringerer Faservolumengehalt führt zu geringeren Kompaktierungsdrücken, wodurch auch die Reibung und damit die Abzugskraft reduziert werden kann. Dies ist nur in einem kleinen Variationsbereich möglich, da zu geringe Faservolumengehalte das Risiko für Matrixablagerungen im Bereich der Gelzone erhöhen und diese möglicherweise zum Prozessabbruch führen [23]. Auch das Oberflächen-Volumenverhältnis und die Profilquerschnittsfläche haben einen erheblichen, nicht-linearen Einfluss auf die Abzugskraft [50].

Die Abzugskraft dient zur indirekten kontinuierlichen Prozessüberwachung. In einem idealen Prozess wird ein quasi-statischer Zustand erreicht, in dem die Abzugskraft konstant und ohne erkennbaren Trend ist. Somit lassen sich bereits visuell am Maschinenbildschirm Veränderungen im Prozess, z.B. der Verfestigung oder ein veränderter Faservolumengehalt, leicht erkennen, ohne das Profil selbst zu analysieren. Die Abzugskraft kann somit als eine Art relativer Qualitätsparameter betrachtet und zu Teilen auch zur Qualitätssicherung verwendet werden [5].

2.2 Polymerisation von ϵ -Caprolactam zu Polyamid 6

ϵ -Caprolactam (CL) ist das zyklische Amid der ϵ -Aminocapronsäure und industriell das wichtigste Lactam [51]. Es wird hauptsächlich für die hydrolytische Synthese von Polyamid 6 bei 250 bis 300 °C für 10 bis 20 Stunden genutzt und im Megatonnenmaßstab verarbeitet [51–53]. Die Strukturformel von ϵ -Caprolactam ist in Abbildung 2-7 dargestellt. ϵ -Caprolactam liegt bei Raumtemperatur in Form von festen Flakes vor und hat einen Schmelzpunkt von 69 °C [29]. Die Viskosität des geschmolzenen Monomers beträgt bei 100 °C ca. 5 mPa·s [54, 55].

Um Reaktionsgeschwindigkeiten von wenigen Sekunden bis Minuten zu erreichen und die Polymerisationstemperatur auf < 220 °C (= T_s von PA6) zu begrenzen, kann Polyamid 6 in einer anionischen Ringöffnungspolymerisation synthetisiert werden [56]. Auf diese Weise eignet es sich besonders für die reaktive Verarbeitung als Matrix in Faserverbundwerkstoffen. Um die Aktivierungsenergie für das Kettenwachstum gering zu halten, werden bei der Polymerisation zusätzlich Aktivatoren eingesetzt. Dies wird als aktivierte anionische Ringöffnungspolymerisation (Activated Anionic Ring-Opening Polymerization - AAROP) bezeichnet [53]. Um diese Art der Polymerisationsreaktion des PA6 mit anzugeben, wird oft ein „a“ vorgestellt: aPA6.

Für die Verarbeitung der reaktiven Schmelze mittels AAROP werden in der Regel zwei Behälter in einer Dosieranlage angesetzt. In einem Behälter ist **ϵ -Caprolactam mit Aktivator** geschmolzen, in dem zweiten Behälter **ϵ -Caprolactam mit Katalysator**. Über einen Mischkopf treffen beim Austrag der Matrix beide Komponenten zusammen und die Polymerisationsreaktion beginnt. Ein Vorhalten der drei Komponenten in drei separaten Behältern ist aufgrund der hohen Reaktivität des Aktivators und des Katalysators und damit verbundenen Eigenreaktion nicht möglich.

Die Hauptfunktion eines **Aktivators** besteht darin, Wachstumszentren für Molekülketten bereitzustellen und durch eine geringe Aktivierungsenergie die Polymerisationsrate zu erhöhen. Die Wahl zwischen mono-, di- und mehr-funktionalen Aktivatoren hat einen Einfluss auf die Struktur der Polymermoleküle. So erzeugen mono- und difunktionale Aktivatoren in der Regel lineare Polymerketten, mehrfunktionale erzeugen sternförmig verzweigte Polymere [54]. Häufig werden mit ϵ -Caprolactam blockierte Polyisocyanate (N-Carbamoyllactame) eingesetzt [53], wie beispielsweise „Brüggolen C20P“, oder „Addynol 8120“, siehe Abbildung 2-7. Der Carbamoyllactam-Gehalt, gelöst in ϵ -Caprolactam, beträgt 70 bis 100 % [57, 58].

Der am häufigsten eingesetzte **Katalysator** ist das Lactamsalz Natriumcaprolactamat (NaCL) [53], das auch unter den Handelsnamen „Brüggolen C10“ oder „Addynol KatNL“ vertrieben wird, siehe Abbildung 2-7. Es liegt meist in einer ca. 18 %-igen Lösung in ϵ -Caprolactam vor [59, 60]. Ein weiterer häufig eingesetzter Katalysator in der aktivierten anionischen Polymerisation ist Magnesium-Bromid-Caprolactamat (MgBrCL), das eine geringere Reaktivität hat, aber auch unempfindlicher gegenüber Feuchtigkeit ist [53]. Somit wird dieses häufig im Giessverfahren eingesetzt.

<u>Monomer:</u> ϵ -Caprolactam (CL)	<u>Aktivator:</u> Hexamethylen-1,6-dicarbamoylcaprolactam (HDCL)	<u>Katalysator:</u> Natriumcaprolactamat (NaCL)

Abbildung 2-7: Strukturformeln und Fotos der Materialien bei Raumtemperatur. Monomer ϵ -Caprolactam, Aktivator Hexamethylen-1,6-dicarbamoylcaprolactam (HDCL) in Form von Brüggolen C20P und Katalysator Natriumcaprolactamat (NaCL) in Form von Brüggolen C10

Die AAROP von ϵ -Caprolactam mit HDCL als Aktivator und einem Lactamsalz als Katalysator wurde eingehend untersucht. Der im Folgenden erläuterte Reaktionsmechanismus ist allgemein akzeptiert und in Abbildung 2-8 dargestellt [31, 52, 61]. Im ersten Schritt (1) findet ein nukleophiler Angriff des katalytisch wirkenden Lactamanions auf die endozyklische Carbonylgruppe ($C=O$) des Aktivators statt, wodurch ein Wachstumszentrum gebildet wird. Über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus wird die Ringöffnung des Lactamrings am Aktivator initiiert (2-4). Im folgenden Schritt bildet sich ein Lactamanion durch Protonenaustausch mit einem ϵ -Caprolactam zurück. Dieser Mechanismus wiederholt sich mit n ϵ -Caprolactamringen (5) und bildet dadurch Poly-(ϵ -Caprolactam), bzw. Polyamid 6 (6). Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis idealerweise keine freien Monomere mehr übrig sind. Eine spezielle Abbruchreaktion tritt nicht auf. Mit dem Aufbrauchen der freien Monomereinheiten wird die Reaktion immer langsamer, bis sie zum Erliegen kommt.

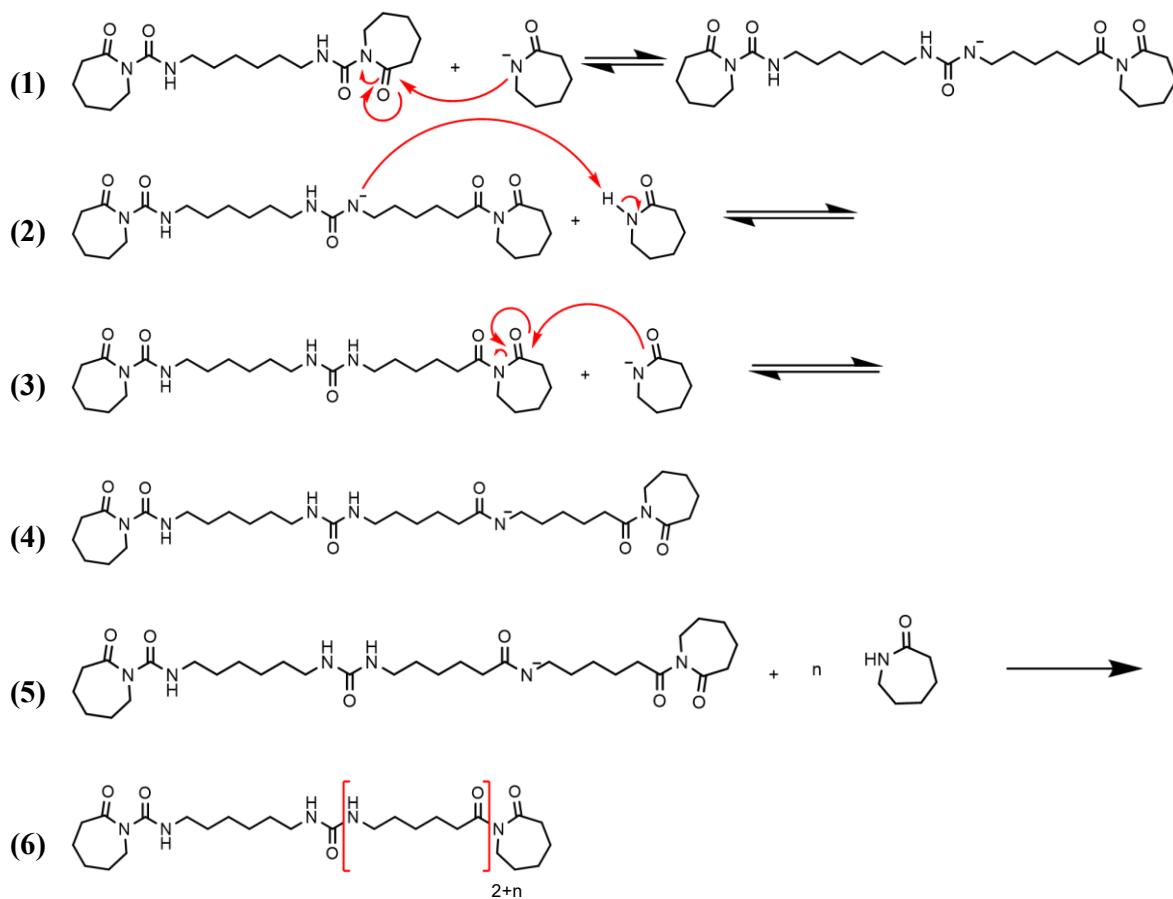


Abbildung 2-8: Reaktionsmechanismus der aktivierten anionischen Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolactam. Als Aktivator wird Hexamethylen-1,6-dicarbamoylcaprolactam und als Katalysator Natriumcaprolactamat verwendet.

Bedingt durch den Reaktionsmechanismus der AAROP wird die Anzahl der Polymerketten theoretisch durch die Anzahl der Aktivatormoleküle bestimmt. Im Folgenden werden einige mögliche Nebenreaktionen diskutiert, da die in Abbildung 2-8 idealisierte Darstellung vor allem unter realen Verarbeitungs- und Produktionsbedingungen nicht sichergestellt werden kann. Des Weiteren werden mögliche Verzweigungsreaktionen der Polymerketten erläutert, deren Auftrittswahrscheinlichkeit mit steigender Aktivatorkonzentration und höheren Temperaturen zunimmt [53]. Bei sehr kurzen Verarbeitungszeiten, wie sie in der Pultrusion angestrebt werden, steigt somit deren Relevanz.

Der mit Lactamringen blockierte Aktivator Hexamethylen-1,6-dicarbamoylcaprolactam kann bei erhöhten Temperaturen deblockiert werden, wodurch ein Hexamethylendiisocyanat (HDI) entsteht, siehe Abbildung 2-9 [53, 62]. Die Deblockierungstemperatur wird je nach Quelle mit 140 bis 160 °C angegeben [62, 63] und unterliegt einer temperaturabhängigen Ausprägung.

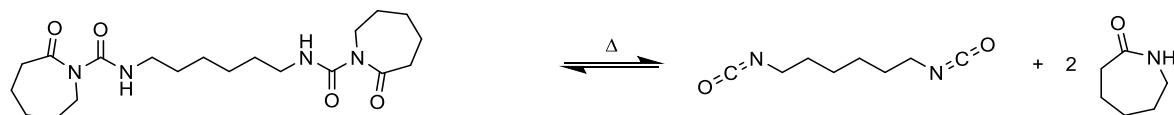


Abbildung 2-9: Deblockierung von HDCL zu HDI + 2 CL bei Temperaturen über 140 °C - 160 °C

Die freien und sehr reaktiven Isocyanatgruppen ($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) des HDI können durch einen elektrophilen Angriff mit Amidgruppen ($\text{O}=\text{C}-\text{N}$) der Polymerketten reagieren und einen Verzweigungspunkt ausbilden, siehe Abbildung 2-10 (1). So entsteht ein (teil-)verzweigtes Polyamid (2). Häufig wird nur

von geringen Verzweigungsstärken berichtet, die weiterhin löslich sind und sich ähnlich wie unverzweigtes Polyamid 6 verhalten [62, 64].

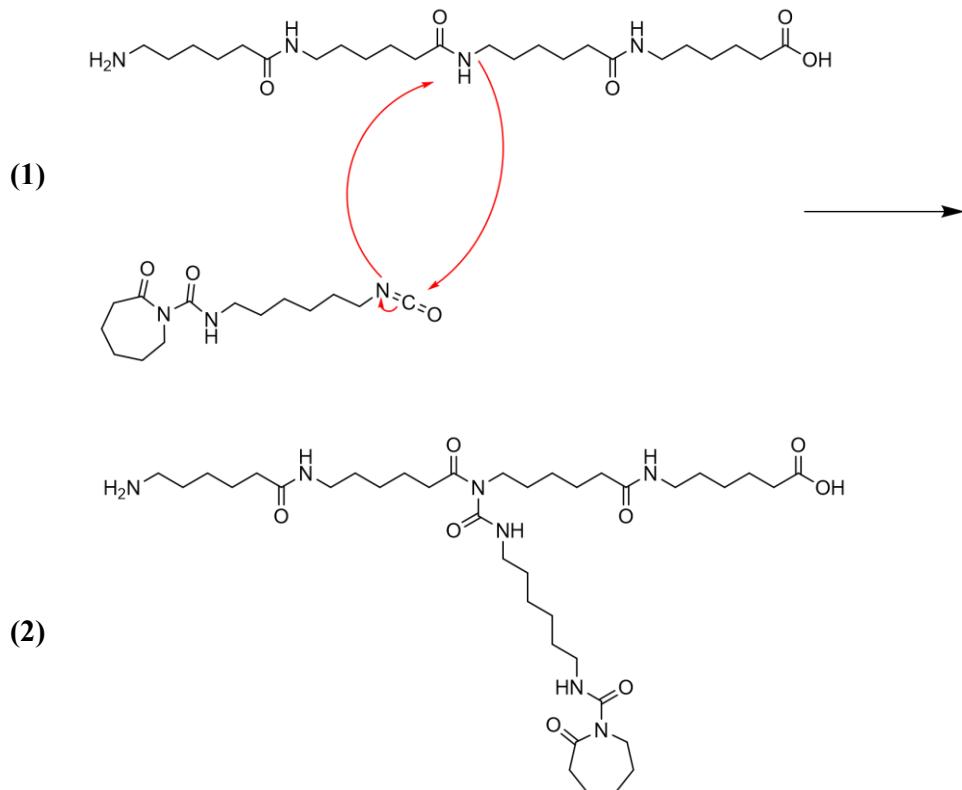


Abbildung 2-10: Verzweigungsreaktion von Polyamidketten durch deblockierte Enden des bifunktionellen Aktivators Hexamethylen-1,6-dicarbamoylcaprolactam

2.2.1 aPA6 als Matrix in Faserverbundkunststoffen

Durch die geringe Viskosität der reaktiven Monomerschmelze von ca. 5 mPa·s und den kurzen Reaktionszeiten von 20 bis 30 s zur vollständigen Polymerisation bei entsprechender Additivierung [53], ist ϵ -Caprolactam als Matrixmonomer in Faserverbundkunststoffen sehr gut geeignet [65, 66]. Als technischer Kunststoff weist aPA6 gute mechanische und physikalische Eigenschaften wie eine hohe Schlagzähigkeit, Wärmeformbeständigkeit und hohe Bruchdehnung auf [67].

Die Verwendung von ϵ -Caprolactam als Matrixwerkstoff für Faserverbundkunststoffe wurde in einer Vielzahl an Forschungsarbeiten untersucht. Die beiden am meisten betrachteten Verfahren sind das Thermoplastische Resin Transfer Molding [68–80] und das Vakuuminfusionsverfahren (Vacuum Assisted Resin Infusion VARI, bzw. Vacuum Assisted Resin Transfer Molding VARTM) [30, 54, 62, 81–87]. Im Bereich des T-RTM wird als typisches Anwendungsfeld die Automobilindustrie gesehen [88–90], wohingegen beim VARI vor allem großflächige Strukturen wie z.B. Windkraft-Rotorblätter im Fokus stehen [91, 92]. Der Einsatz von ϵ -Caprolactam im Pultrusionsverfahren wird in Abschnitt 2.3 detailliert vorgestellt.

Industriell einsetzbare Anlagentechnik ist bereits verfügbar [90, 93], dennoch ist bis heute kein Bauteil bekannt, das in der Serie produziert wird. Demonstratorteile, die im T-RTM in den letzten Jahren hergestellt wurden, sind in Abbildung 2-11 dargestellt.

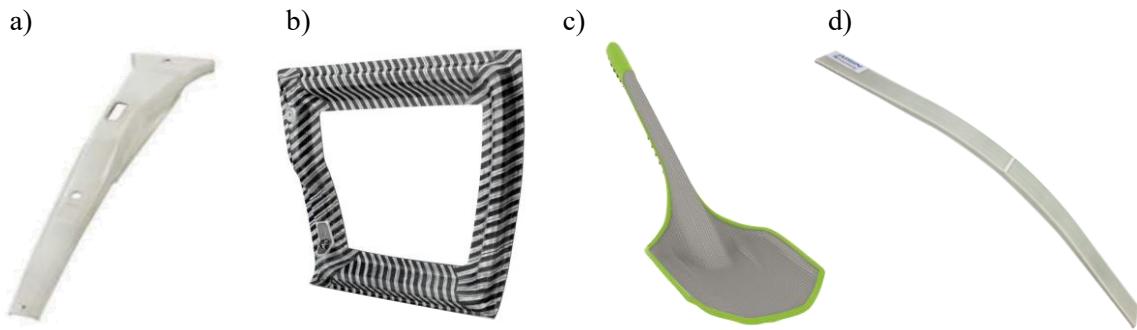


Abbildung 2-11: Im T-RTM Verfahren hergestellte Demonstratoren. a) B-Säulenverstärkung [88], b) Dachrahmenstruktur [89, 90], c) Schneeschaufel [94], d) PKW-Blattfeder

Die Anwendung in der Serie hat sich bisher noch nicht durchgesetzt, da die reaktive Schmelze äußerst sensibel gegenüber dem Einfluss von Feuchtigkeit ist [76, 77] und die genauen Rezepte für den Einsatz in FVKs bauteilindividuell unter Berücksichtigung der Injektionsdauer, Zykluszeit und weiterer Parameter durch den Anwender selbst ermittelt werden müssen. Besonders die richtige Materialhandhabung ist von großer Bedeutung. Deswegen ist eine robuste Prozessführung und zuverlässige Modellierung der Polymerisationsreaktion noch nicht gegeben [95].

2.2.2 Einfluss der Rezeptur auf die Reaktionskinetik und Polymereigenschaften

Bei der Herstellung von FVKs werden die textilen Verstärkungsstrukturen im geschlossenen Werkzeug mit der flüssigen reaktiven Matrix infiltriert, die dann unter Druck und Temperatur auspolymerisiert. Technisch wird dies mittels einer Dosieranlage realisiert, die in der Regel in zwei Behältern die beiden Schmelzen aus **ϵ -Caprolactam mit Aktivator** und **ϵ -Caprolactam mit Katalysator** vorhält und bei Injektion im Mischkopf vermischt.

Die gewählten **Konzentrationen** von Aktivator und Katalysator haben, neben ihrer Art, einen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktionskinetik und die Polymereigenschaften. Da bei der Herstellung von FVKs vor allem kurze Reaktionszeiten relevant sind, wird die folgende Vorstellung des Standes der Technik und Forschung auf die am häufigsten eingesetzte schnelle Kombination von ϵ -Caprolactam, HDCL als Aktivator und NaCL als Katalysator eingegrenzt.

Die Polymerisationsrate P wird maßgeblich durch die Aktivatorkonzentration $[A]$ bestimmt, da diese die Anzahl an verfügbaren Wachstumszentren bestimmt [53, 77, 96]. Eine höhere Anzahl von Wachstumszentren führt jedoch zu geringeren Molmassen, da gleichzeitig mehr Polymerketten gebildet werden [65, 77, 97]. Mit steigender Konzentration von Aktivator und Katalysator nehmen wie erläutert Nebenreaktionen der reaktiven Schmelze zu [53], die zu einer Teilverzweigung des Polymers führen können [96], vgl. Abbildung 2-10 auf Seite 17.

Abbildung 2-12 zeigt den linearen Zusammenhang der zahlenmäßigen Abnahme von Polymerketten $[N]$ je Aktivatormolekül $[A] = [N/A]$ mit zunehmender Konzentration des Katalysators $[K]$. Die höhere Basizität der reaktiven Mischung, aufgrund der steigenden Katalysatorkonzentration, ist in diesem Fall ausschlaggebend für die reduzierte Anzahl an Ketten durch Nebenreaktionen des Aktivators [53].

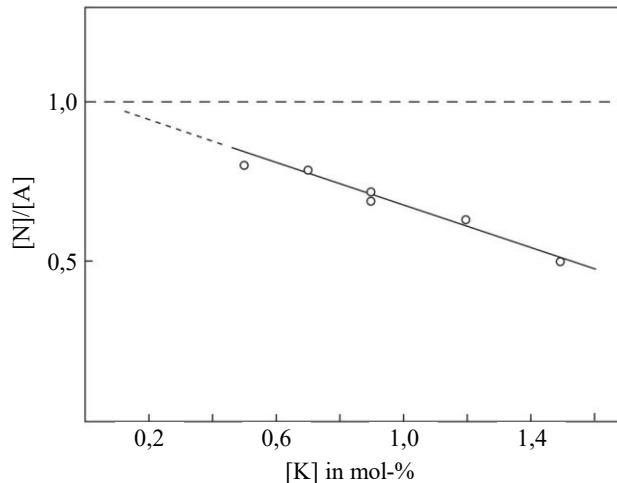


Abbildung 2-12: Anzahl der pro Aktivatormolekül $[A]$ gebildeten Polymermoleküle $[N]$ in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration $[K]$ bei der Polymerisation von ϵ -Caprolactam bei $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Verwendung äquimolarer Konzentrationen von Natrium-Caprolactamat $[K]$ und AcCL $[A]$. Angepasst übernommen von [53], reproduziert aus [98]

Mit steigenden Konzentrationen von Aktivator und Katalysator wird auch der maximal erreichbare Umwandlungsgrad reduziert, da der Katalysator in jedem Additionsschritt rückgebildet wird und somit im Polymer verbleibt. Umgekehrt proportional dazu ist der Restmono- und Restoligomergehalt. Dieser beschreibt die niedermolekularen Reste, die nicht in die hochmolekularen Ketten eingebaut wurden. Verbleibendes ϵ -Caprolactam wirkt als Weichmacher, diffundiert an die Bauteiloberfläche und kann das Faser-Matrix-Interface schwächen [15, 99]. Auch die Glasübergangstemperatur und der Schmelzpunkt werden durch einen steigenden Restmonomergehalt reduziert [15, 62, 64]. Über einen aktiven negativen Einfluss von Lactam-Ionen (verbleibendem Katalysator) und den Oligomeren sind noch keine Ergebnisse bekannt. Somit ist für die Beurteilung der Polymerisationsgüte besonders der Rest-Caprolactamgehalt/ Restmonomergehalt von Interesse.

Die Kristallinität X_C kann durch Verarbeitungsparameter wie beispielsweise die Polymerisations-temperatur oder -dauer beeinflusst werden, aber auch durch die Konzentration von Aktivator und Katalysator [100, 101]. So führen höhere Konzentrationen zu einer geringeren Kristallinität und damit verbunden auch einer reduzierten Schmelztemperatur. Dieser Trend wurde auch für mechanische Eigenschaften dokumentiert. [77, 80]

Damit ist festzuhalten, dass geringe Konzentrationen von Aktivator und Katalysator in guten Eigenschaften wie einer hohen Molmasse, Kristallinität und Glasübergangstemperatur bei gleichzeitig wenig Verzweigungen resultieren. Zugleich ist es aus wirtschaftlichen Aspekten notwendig, kurze Polymerisationszeiten zu realisieren und Störungen durch Umwelteinflüsse (z.B. Feuchtigkeit) zu minimieren. Dies lässt sich besonders durch höhere Konzentrationen erreichen [77].

Somit ist es nicht möglich, eine allgemeingültige Rezeptur im Sinne einer bestimmten Konzentration zu definieren, da diese je Anwendung individuell gewählt werden muss. Auch die Datenblätter der Materialhersteller bieten nur Anhaltspunkte und geben keine genaue Auskunft über die Wahl des relativen Mischungsverhältnisses von $[A] : [K]$, noch über deren absolute Konzentrationen. Im Allgemeinen stellen Russo et al. fest, dass eine äquivalente Konzentration von Aktivator und Katalysator, in Abhängigkeit ihrer funktionellen Gruppen, den besten Kompromiss aus Polymerisationsgeschwindigkeit, Polymerisationsgrad, Gesamtumsatz und Polymereigenschaften liefert [53]. Im bisherigen Stand der Forschung wurden jedoch unterschiedliche relative Verhältnisse

eingesetzt (siehe Tabelle 2-4) und hauptsächlich die Auswirkung der Verarbeitungsparameter auf die Bauteileigenschaften untersucht.

Die Interpretation der Ergebnisse wird durch die unterschiedliche Verwendung der Einheiten zur Angabe der Konzentrationen erschwert. Diese kann physikalisch in Gewichtsprozent (Gew.-%) und chemisch in mol-% angegeben werden. Für eine korrekte Umrechnung ist Kenntnis der Masse an reaktiver Spezies in Katalysator und Aktivator notwendig, da diese immer in einer Lösung in ϵ -Caprolactam vorliegen. Da die genauen Massen von NaCL in CL und von HDCL in CL nicht bekannt sind, ist eine Umrechnung daher nur unter gewissen Annahmen möglich. Dies führt zwangsläufig dazu, dass kein chemisch äquimolares Verhältnis vordefiniert werden kann, wodurch es notwendig wird, ein optimales relatives Verhältnis zu ermitteln.

In Tabelle 2-4 sind relevante Forschungsarbeiten im Verarbeitungsverfahren T-RTM mit den gewählten Rezepturen dargestellt. Die Auswahl beschränkt sich dabei auf Arbeiten mit der Stoffkombination ϵ -Caprolactam, NaCL als Katalysator und HDCL als Aktivator. Die verwendeten relativen Mischungsverhältnisse von $[A] : [K]$ variieren darin deutlich von 1 : 1 bis 1 : 2,5 und lassen somit keinen direkten Vergleich der Ergebnisse zu, da die Rezepturen, wie erörtert, einen bedeutenden Einfluss auf die Eigenschaften haben. Chemisch betrachtet wäre das optimale Verhältnis $f [A] = [K]$ mit $f =$ Funktionalität des Aktivators, wofür sich im Falle des bifunktionalen HDCL ein Verhältnis von $[A] : [K]$ mit 1 : 2 mol ergibt.

Tabelle 2-4: Bisher eingesetzte Konzentrationen von Brüggolen C10 (NaCL) als Katalysator und Brüggolen C20P (HDCL) als Aktivator im T-RTM Verfahren

[A] : [K] in Gew.-%	[A] : [K] in mol-%	rel. Verhältnis [A] : [K]	Quelle, Jahr
3,0 : 4,5		1 : 1,5	Thomassey et al. [75], 2017
1,0 : 2,0 - 2,5 : 5,0		1 : 2	Wendel et al. [78], 2018
1,0 : 2,5 - 3,0 : 4,5		1 : 2,5 - 1 : 1,5	Choi et al. [68], 2019
3,2 : 3,2		1 : 1	Osváth et al. [72], 2020
	0,6 : 1,2	1 : 2	Murray et al. [70], 2021
3,0 : 3,0		1 : 1	Semperger et al. [73], 2022
1,5 : 2,2 - 4,0 : 6,0		1 : 1,5	Lagarinhos et al. [80], 2022

Einfluss von Feuchtigkeit auf die Polymerisationskinetik und Polymereigenschaften

Feuchtigkeit in den Materialien und im Prozess führt zu einer Verzögerung der Reaktion und dadurch zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen, erhöhten Zykluszeiten und verminderten Bauteileigenschaften.

Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von typischen Werkstoffen im T-RTM am Fraunhofer ICT zeigen, dass die Fasern mit < 1 mg/g nur sehr wenig Feuchtigkeit aufnehmen, eine Trocknung vor der Verarbeitung dennoch empfehlenswert ist [79]. Die drei Matrixkomponenten hingegen nehmen erheblich mehr Feuchtigkeit auf (bis zu 500 mg/g = 50 % bei ϵ -Caprolactam) und lassen sich durch das irreversible Feuchteaufnahmeverhalten bei Raumtemperatur ohne Vakuum auch nicht mehr vollständig trocknen. Es ist somit notwendig, jeden Kontakt mit Feuchtigkeit, beispielsweise durch eine Schutzgasatmosphäre, zu vermeiden. Die Ergebnisse zeigen, dass bei Raumtemperatur bis 60 % relativer Luftfeuchte (r.F.) ein hydrophobes Verhalten (keine Feuchteaufnahme) vorliegt und erst bei > 60 % r.F. ein stark hydrophiles Verhalten einsetzt [76, 79].

Auch der Einfluss geringer Mengen von Feuchtigkeit im Prozess bewirkt eine deutliche Reduktion der Polymerisationsrate durch die Deaktivierung der Reaktivstoffe, vor allem des Katalysators. In den Arbeiten wird ein Ansatz diskutiert, den negativen Einfluss von Feuchtigkeit zu kompensieren. Es wird gezeigt, dass ein Wassermolekül zwei Reaktivstoffmoleküle deaktiviert. So kann durch das Zugeben der doppelten Stoffmenge von Aktivator/ Katalysator, bezogen auf die Anzahl der Wassermoleküle, der negative Einfluss weitestgehend kompensiert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich so wiederherstellen, die Eigenschaften des Polymers nehmen jedoch geringfügig ab. [77]

Diese Ergebnisse legen nahe, dass in einigen der bisher veröffentlichten Arbeiten mit vergleichsweise hohen Konzentrationen von Aktivator und Katalysator der Einfluss von Feuchtigkeit vernachlässigt wurde, was zu stark streuenden Ergebnissen führt, wie beispielsweise in [102]. Barhoumi et al. geben mit einer Konzentration von $[A] : [K]$ mit 3 : 3 Gew.-% bei 160 °C eine Polymerisationszeit von > 300 s an [103], wohingegen in eigenen Vorarbeiten mit vergleichbarer Konzentration bei 150 °C eine Polymerisationszeit von ca. 30 s erreicht wird [77].

2.2.3 Einfluss der Temperatur auf die Reaktionskinetik und Polymereigenschaften

Neben den Rezepturen haben auch die Verarbeitungsparameter einen großen Einfluss auf die Polymerisationskinetik und Polymereigenschaften. Vor allem die Polymerisationstemperatur T_{pol} ist entscheidend. Da bei der AAROP Polymerisation und Kristallisation gleichzeitig ablaufen und sich überlagern, bestimmt die initiale T_{pol} welche dieser beiden Reaktionen schneller abläuft [104].

Mehreren Arbeiten zeigen, dass die optimale initiale Polymerisationstemperatur in einem Bereich von 145 bis 155 °C liegt [62, 105]. Sie führt zu kurzen Polymerisationszeiten, einem geringen Restmonomergehalt bei gleichzeitig hoher Kristallinität und großen Molmassen [106]. Die mechanischen Eigenschaften erreichen bei $T_{pol} = 150$ °C die höchsten Werte.

Bei geringeren Temperaturen < 140 °C nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit zu und die Molmasse sinkt [107]. Bei Bildung der Kristallstrukturen können Monomere darin eingeschlossen werden, die somit für die Polymerisation, aufgrund reduzierter Beweglichkeit, nicht mehr zur Verfügung stehen. Dies hat einen verringerten Gesamtumsatz, einen erhöhten Restmonomergehalt und damit schlechtere Eigenschaften zur Folge [87].

Bei höheren Polymerisationstemperaturen (> 160 °C) ist die Polymerisationsreaktion schneller als die Kristallisation und die Molmasse nimmt zu, der Kristallisationsgrad sinkt [108].

Bei dünnwandigen Bauteilen, typisch im Bereich der FVKs, ist die Werkzeugtemperatur maßgeblich für die Polymereigenschaften. Die initiale Temperatur des Monomers hat bei dieser Art von Bauteilen einen geringen Einfluss, da sie aufgrund von Wärmeleitung bereits nach kurzer Zeit die Temperatur des Werkzeugs und der Fasern annimmt [104].

2.2.4 Modellierung der aktivierten anionischen Ringöffnungspolymerisation

Für die Modellierung der Polymerisationskinetik können zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt werden. Der mechanistische Ansatz basiert auf den einzelnen chemischen Reaktionsschritten inklusive möglicher Nebenreaktionen, wohingegen der halb-empirische Ansatz diese in einer einzigen,

Arrhenius-basierten Geschwindigkeitsgleichung zusammenfasst. Ersterer hat sich aufgrund seiner Komplexität in der Anwendung nicht durchgesetzt. Daher werden heute hauptsächlich halb-empirische Modelle verwendet. Im Folgenden werden die derzeit häufig genutzten Modelle zur Beschreibung der Polymerisationskinetik vorgestellt.

Das am häufigsten verwendete Modell wurde 1979 von Malkin et al. [109, 110] in seiner grundlegenden Form entwickelt [111], siehe Gleichung (2).

$$\frac{d\beta}{dt} = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot (1 - \beta) \cdot (1 + B_0\beta) \quad (2)$$

Dabei ist β [-] der Umwandlungsgrad, A_0 der Präexponentielle Koeffizient der die Anzahl der Molekülzusammenstöße $[1 \cdot s^{-1}]$ angibt, E_A die Aktivierungsenergie $[J \cdot mol^{-1}]$, R die universelle Gaskonstante $[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$, T die Temperatur $[K]$ zum Zeitpunkt t [s] und B_0 der autokatalytische Faktor [-], der die zeitabhängige Polymerisationsrate berücksichtigt.

Der Umwandlungsgrad β wird mit Gleichung (3) beschrieben.

$$\beta = \frac{T - T_0}{T_{max} - T_0} \quad (3)$$

Dabei ist T die Temperatur $[K]$ je Zeitschritt während der exothermen Polymerisation, T_0 die initiale Temperatur und T_{max} die maximal erreichbare Temperatur bei vollständiger Polymerisation.

T_{max} kann empirisch ermittelt, oder über die Reaktionsenthalpie ΔH_P [$kJ \cdot mol^{-1}$] und die spezifische Wärmekapazität c_p [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$] anhand Gleichung (4) berechnet werden:

$$\Delta T_{max} = \frac{\Delta H_P}{c_p} \quad (4)$$

Mit $\Delta H_P = -15,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [53] und der vereinfachenden Annahme einer konstanten Wärmekapazität $c_p = 313,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ [112] ergibt sich bei $T_0 = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ somit eine maximale Temperaturdifferenz von $\Delta T_{max} \approx 51 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Für eine präzise Modellierung wird die Wärmekapazität in Abhängigkeit des Umwandlungsgrades angegeben, siehe Gleichung (5) mit $c_{p,CL} = 2,59 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und $c_{p,aPA6} = 3,01 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [113].

$$c_p = (1 - \beta) \cdot c_{p,CL} + \beta \cdot c_{p,aPA6} \quad (5)$$

Malkin et al. finden in ihrem Modell auch eine Möglichkeit, die Kinetik in Abhängigkeit der Reaktivstoffkonzentration zu ermitteln, sofern das Verhältnis von $[A]$ zu $[K]$ der Funktionalität des Aktivators entspricht, also $[K] = f \cdot [A]$ in $[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$ [114]. Bei Verwendung von NaCL und HDCL ergibt sich somit $f = 2$ in Gleichung (6).

$$\frac{d\beta}{dt} = k_{\beta} \cdot \frac{[K] \cdot [A]}{[M]_0} \cdot (1 - \beta) \cdot \left(1 + \frac{m_{\beta}}{([K] \cdot [A])^{1/2}} \cdot \beta\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (6)$$

Mit k_β als ratenabhängigem Präexponentenfaktor [-], $[M]_0$ der initialen Monomerkonzentration [mol/l] und m_β , dem autokatalytischen Faktor [-].

Dies ermöglicht somit auch die Berechnung des Präexponentalkoeffizienten A_0 und des autokatalytischen Faktors B_0 nach Gleichung (7).

$$A_0 = k_\beta \cdot \frac{[K] \cdot [A]}{[M]_0} ; B_0 = \frac{m_\beta}{([K] \cdot [A])^{1/2}} \quad (7)$$

Eine weitere Optimierung des Malkin-Modells (Gleichung (2)) wird von Camargo et al. [115] vorgeschlagen. Sie erweitert die Abhängigkeit erster Ordnung von der Monomerkonzentration [M] um eine Exponentialfunktion mit der Reaktionsordnung n [-], die in der Regel nahe bei 1 liegt, siehe Gleichung (8).

$$\frac{d\beta}{dt} = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot (1 - \beta)^n \cdot (1 + B_0\beta) \quad (8)$$

In einigen Forschungsarbeiten [113, 116–119] wurde das Modell aus Gleichung (8) eingesetzt. A_0 und B_0 werden darin meist nicht um den Einfluss der Aktivator- und Katalysatortypen und deren Konzentrationen korrigiert, obwohl diese zu einem gewissen Grad davon abhängen. E_A und n werden als von den Konzentrationen unabhängig beschrieben, unterscheiden sich aber je nach Typ der Reaktivstoffe [53]. Teuwen beschreibt 2011 in einer umfassenden Recherche zur Anwendung von Gleichung (8) in diversen Forschungsarbeiten, dass für E_A und n recht übereinstimmende Werte für gleiche Aktivator- und Katalysatorkombinationen berichtet werden. So beträgt E_A im Mittel $(74,1 \pm 8,4)$ kJ · mol⁻¹ und n im Mittel $1,1 \pm 0,3$ für die Kombination NaCL und HDCL [92]. Sie stellt auch fest, dass die empirisch gefitteten Werte für A_0 und B_0 in einem weiten Bereich streuen, abhängig von der jeweiligen Quelle. Für den Einfluss von A_0 und B_0 auf die Reaktionsrate führt sie eine Sensitivitätsanalyse durch, siehe Abbildung 2-13.

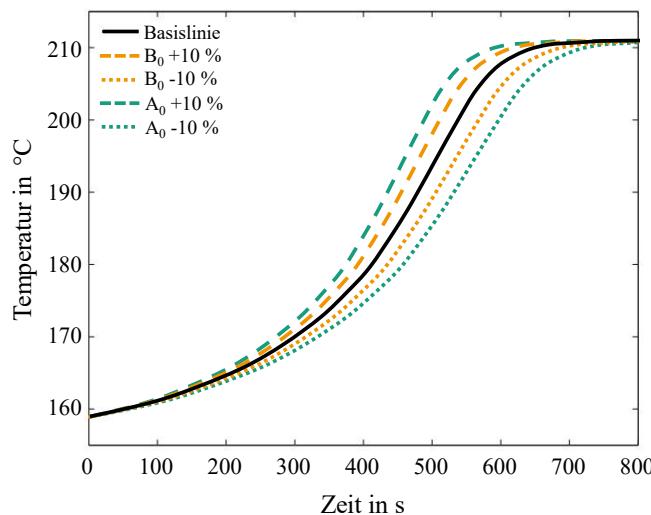


Abbildung 2-13: Sensitivitätsanalyse für A_0 und B_0 . Einfluss von $\pm 10\%$ auf die exotherme Temperaturentwicklung. Adaptiert aus [92]

Teuwen vermutet, dass neben dem stark negativen Einfluss von Feuchtigkeit auf die Reaktionsrate auch Unterschiede im Material, die genutzten Methoden und die Verfahren zur Ermittlung der Koeffizienten, Gründe für die Unterschiede von A_0 und B_0 sein können [92]. Die Reduktion der Polymerisationsrate in der Sensitivitätsanalyse korreliert auch mit den Arbeiten von Wendel et al., die durch den Einfluss von Wasser ebenfalls eine Reduktion von A_0 feststellen [78].

Basierend auf dem Kamal-Sourour-Modell für ursprünglich duromere Aushärtereaktionen, schlägt Teuwen eine angepasste Option für die AAROP von ϵ -Caprolactam vor, die den autokatalytischen Aspekt noch geeigneter abbildet, siehe Gleichung (9) [117].

$$\begin{aligned}\frac{d\beta}{dt} &= (k_1 + k_2 \beta^m) \cdot (1 - \beta)^n \\ &= \left(A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot \beta^m \right) \cdot (1 - \beta)^n\end{aligned}\quad (9)$$

Dabei sind k_i Geschwindigkeitskonstanten, von denen k_1 die nicht-katalysierten und k_2 die autokatalysierten Reaktionen beschreiben. A_1 und A_2 sind die Präexponentialkoeffizienten, E_1 und E_2 die Aktivierungsenergien und n und m die kinetischen Exponenten, die die Reaktionsordnung beschreiben.

In einem Vergleich der beiden Modelle aus den Gleichungen (8) und (9) findet Teuwen eine Übereinstimmung ihrer Versuche mit dem Modell von Malkin (Gleichung (8)) von $R^2 > 98\%$ mit den Kovarianzen der Faktoren $A_0 = 25\%$, $B_0 = 40\%$, $E_A = 2\%$ und $n = 7\%$. Die Übereinstimmung mit dem Ansatz nach Kamal-Sourour (Gleichung (9)) liefert $R^2 > 97\%$, bei den Kovarianzen von $A_1 = 9\%$, $A_2 = 6\%$, $E_1 = 2\%$, $E_2 = 1\%$, $n = 6\%$ und $m = 6\%$. Das Modell von Kamal-Sourour bildet somit den aktuellen Stand der Forschung für eine präzise Beschreibung der Polymerisationskinetik von ϵ -Caprolactam in der AAROP bei gleichzeitig geringer Kovarianz der Faktoren.

Um den bekannten, stark negativen Einfluss von Feuchtigkeit auf die Polymerisationskinetik in der Modellierung berücksichtigen zu können, schlagen Wendel et al. eine Erweiterung des Modells von Malkin vor. Dieses bildet die Reduktion der reaktiven Teilchen (verfügbare Aktivator- und Katalysatormoleküle) durch die Deaktivierung mit Feuchtigkeit ab. Da die Versuche bei gleicher Temperatur und variierten Konzentrationen von NaCL und HDCL durchgeführt werden, sind B_0 und E_A konstant. Das Modell ist in Gleichung (10) dargestellt [78].

$$\frac{d\beta}{dt}(c) = \left(A_1 \cdot \exp\left(-\frac{c}{t_1}\right) + y_0 \right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (1 - \beta)^{n_1} \cdot \exp\left(-\frac{c}{t_2}\right) + y_1 \cdot (1 + B_0 \beta) \quad (10)$$

mit $A_0(c)$ und $n(c)$:

$$A_0(c) = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{c}{t_1}\right) + y_0 \quad (11)$$

$$n(c) = n_1 \cdot \exp\left(-\frac{c}{t_2}\right) + y_1 \quad (12)$$

Dabei wird c als Anzahl der reaktiven Moleküle [n] definiert und t_1 , t_2 , y_0 sowie y_1 als Konstanten.

Alle beschriebenen Modelle zeigen eine Schwäche im Hinblick auf die praktische Anwendung in einer Prozessentwicklung. Für jedes Modell müssen zuerst mehrere Variablen unter Laborbedingungen ermittelt werden, bevor eine universelle Verwendung mit unterschiedlichen Konzentrationen einer Aktivator-Katalysator-Kombination modelliert werden kann [111]. Die Modelle von Malkin et al. (Gleichung (6)) und Wendel et al. (Gleichung (10)) berücksichtigen zwar die Konzentrationen, jedoch ist bei Malkin et al. Kenntnis über k_β und m_β und bei Wendel et al. über die Menge an Feuchtigkeit erforderlich. Beides lässt sich nicht ohne vorherige Laborversuche berechnen.

2.3 In-situ-Pultrusion mit ϵ -Caprolactam

Von den in Abschnitt 2.1.2 genannten, reaktiv verarbeitbaren Thermoplasten ist das aPA6 für den Einsatz in mechanisch hoch belasteten Bauteilen besonders relevant. Eine Besonderheit bei aPA6 ist, dass es unterhalb seiner Schmelztemperatur polymerisiert werden kann. Dies führt zu einem hohen Kristallinitätsgrad sowie äußerst langen Polymerketten, die bis zu 20-fach länger sind, als in hydrolytisch polymerisiertem PA6, das im Spritzgießverfahren eingesetzt wird [81, 97]. Aufgrund dieser Vorteile werden seit einigen Jahren Forschungsarbeiten durchgeführt, die sich mit den Verarbeitungsparametern und dem Einfluss unterschiedlicher Material- und Prozessparameter auf die Profileigenschaften und den Prozess beschäftigen. Die wesentlichen hierzu veröffentlichten Arbeiten sind in Tabelle 2-5 zusammengefasst.

Tabelle 2-5: Übersicht über die relevanten Veröffentlichungen zur Pultrusion mit ϵ -Caprolactam [12, 15, 120–126]

Profil	Abzugsgeschwindigkeit in m/min	Aktivator/ Katalysator	Umwandlungsgrad %	Quelle, Jahr
Rundstab DM 9,5 mm	0,4	[A]: 0,38 mol-% HDCL [K]: 0,75 mol-% NaCL [K]= 2·[A] (mol)	unbekannt	Ning et al. [126], 1991
Rundstab DM 9,5 mm	0,3 - 0,5	unbekannt	80 - 98%	Cho et al. [15], 1996
Rundstab DM < 1 mm	0,05 - 0,3	[A]: 4,38 - 5 Gew.-% C20P [K]: 5,25 - 6 Gew.-% C10 [K] = 1,2·[A] (Gew.-%)	max. 97,5 %	Brack et al. [12, 120], 2018
U-Profil 50 · 10 mm ² mit t = 3mm;	0,8 - 0,9	[A]: 2,5 % C20P [K]: 3,0 - 4,5 % C10 Einheit unbekannt, Annahme: Gew.-%	max. 97,4 %	Apple et al. [123, 124, 127], 2018
Flachprofil 20 · 4 mm ²	0,3 - 0,8	[A]: 1,0 mol-% C20P [K]: 2,0 mol-% C10 [K] = 2·[A] (mol-%)	unbekannt	Chen et al. [121, 122, 128], 2019
Flachprofil 20 · 3 mm ² Rohr DM 15 · 10 mm ²	0,8 - 1,4	unbekannt	max. 99,8 %	Thieleke et al. [125], 2021

Ning et al. (University Cleveland) beschreiben 1991 als erste den Einsatz von ϵ -Caprolactam in der Pultrusion und versuchen damit die Vorteile der Matrix mit denen des kontinuierlichen Verfahrens zu verbinden. Neben grundlegender Arbeiten zum Prozess mit aPA6 wird auch die Verarbeitung von 10 - 20 Gew.-% elastomer-modifiziertem aPA6 untersucht. Als Aktivator und Katalysator kommen HDCL und NaCL zum Einsatz. Bei einer Konzentration des Aktivators von 0,38 mol-% und einer Katalysatorkonzentration von 0,75 mol-% ist aufgrund der niedrigen Anfangsviskosität eine Imprägnierung nahezu ohne Poren möglich ist. Die Modifizierung mit Elastomeranteilen führt zu einer signifikanten Erhöhung der Schlagzähigkeit. [126]

Cho et al. (University of Massachusetts) veröffentlichen 1996 Ergebnisse zur Pultrusion mit ϵ -Caprolactam. An einem glasfaserverstärkten Rundprofil mit einem Durchmesser von 9,5 mm (identisch zu Ning et al. [126]) werden wesentliche Prozessparameter erarbeitet und die Profilherstellung mit unterschiedlichen Faservolumengehalten (66,5 bis 73,3 %), Werkzeugtemperaturen und Abzugsgeschwindigkeiten (0,3 bis 0,5 m/min) untersucht. Neben der exothermen Reaktion im Werkzeug steht vor allem der Zusammenhang des Umwandlungsgrades mit den physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Profile im Fokus. Cho et al. erreichen durch die Verwendung von ϵ -Caprolactam eine gute Imprägnierung mit geringen Porengehalten und hohen Faservolumengehalten. Höhere Werkzeugtemperaturen (> 130 °C) und eine geringe Abzugsgeschwindigkeit führen zu einem höheren Umwandlungsgrad. Die mechanischen Eigenschaften nehmen proportional mit steigendem Umwandlungsgrad zu. Die besten mechanischen Eigenschaften werden mit der höchsten Werkzeugtemperatur von 160 °C bei 0,3 m/min Abzugsgeschwindigkeit erreicht. [15]

A. Brack (Fraunhofer IPT, Aachen) untersucht die reaktive Pultrusion mit thermoplastischer Matrix an miniaturisierten Profilen („Mikropultrusion“) für die medizinische Anwendung. Gegenstand seiner Untersuchungen ist hauptsächlich die Abzugsgeschwindigkeit und die Konzentration von Aktivator und Katalysator in der reaktiven Schmelze. Zusätzlich wird der Einfluss von Glas- und Kohlenstofffasern mit und ohne Schlichte auf die Profil- und Polymerisationsqualität betrachtet. Der überwiegende Teil der Arbeit beschäftigt sich mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 0,05 bis 0,3 m/min. Für den Nachweis der grundsätzlichen Machbarkeit wird die Abzugsgeschwindigkeit bis zu 1,0 m/min erhöht. Wie auch Cho et al. stellt Brack fest, dass höhere Werkzeugtemperaturen und geringe Abzugsgeschwindigkeiten in einem höheren Umwandlungsgrad resultieren. Als Fazit schreibt Brack, dass durch die Miniaturisierung bereits geringe Änderungen in der Temperatur oder dem Mischungsverhältnis, wie auch Probleme mit der sensiblen Anlagentechnik, einen robusten Prozess erschweren und eine prozesssichere Herstellung über mehrere Minuten nicht möglich ist. [12, 120]

S. Eppe (Universität Stuttgart) setzt die in-situ Pultrusion 2018 zur Herstellung der thermoplastischen Profile als lokale Verstärkung von Spritzgießbauteilen am IKT in Stuttgart ein. Dabei betrachtet er die Grundlagen des Verfahrens und untersucht verschiedene Konzentrationen von Aktivator und Katalysator und wie sich diese im Prozess bei unterschiedlichen Parametern verhalten. Mit Abzugsgeschwindigkeiten von 0,8 bis 0,9 m/min variiert er die Werkzeugtemperatur im Polymerisationsbereich zwischen 150 und 175 °C. Auch er stellt fest, dass die besten Eigenschaften bei geringeren Abzugsgeschwindigkeiten und hohen Werkzeugtemperaturen erreicht werden. Ein internes Gleitmittel ist notwendig, um einen reproduzierbaren Prozess zu erreichen. Die fehlende Kenntnis über die Rezepturen (nur Dosiervolumina sind angegeben) und eine Vielzahl weiterer Prozessparameter lässt einen fundierten Vergleich zu anderen Arbeiten und eine Bewertung der Validität der erreichten Ergebnisse nicht zu. [123, 124, 127]

Chen et al. (Beijing University) untersuchen in ihrer ersten Arbeit (2019) ausführlich den Einfluss unterschiedlicher Aktivator- und Katalysatortypen mit jeweils unterschiedlichen Konzentrationen, um eine geeignete Formulierung für das Pultrusionsverfahren zu ermitteln. Die Versuche dazu werden unter semi-adiabatischen Bedingungen im Labormaßstab durchgeführt. Bei einer festen Konzentration von 1,0 mol-% NaCL und varierter Konzentration des Aktivators von 1,0 bis 3,0 mol-% zeigt sich

keine Änderung in der Polymerisationsgeschwindigkeit. Wenn bei 1,0 mol-% Aktivatorkonzentration der Katalysatorgehalt bis 3,0 mol-% gesteigert wird, nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit kontinuierlich zu. Die hohen Konzentrationen zeigen aber auch einen negativen Einfluss auf den Polymerisationsgrad, der damit deutlich abfällt [121]. In weiteren Arbeiten stellen sie Profile mit unterschiedlichen Prozesseinstellungen (diverse Temperaturvariationen über die Werkzeulgänge, unterschiedliche Abzugsgeschwindigkeiten und Faservolumengehalte) her, die anschließend mechanisch charakterisiert werden. Es wird unter anderem gezeigt, dass Profile mit geringem Faservolumengehalt (50 %) kleine Poren aufweisen und diese bei höherem Faservolumengehalt (70 %) nicht mehr auftreten. Wie auch Cho et al. [15], hat Chen am Ende des Werkzeugs eine Kühlzone, in der die Temperatur im Vergleich zur Polymerisationszone um 20 °C geringer ist. Die höchste Scherfestigkeit wird bei 180 °C Werkzeugtemperatur erreicht, die beste Biegefestigkeit bei 150 °C. Biege- und Schereigenschaften zeigen einen von großen Streuungen überlagerten Trend zu einem gegenläufigen Verlauf [122]. In den jüngsten Arbeiten wird die Imprägnierung in der Injektionskammer mittels einer Zweiphasenströmung im porösen Medium untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass aufgrund der niedrigen Anfangsviskosität ein Injektionsdruck von 0,25 bis 0,5 bar in der Kammer mit 2,9° Öffnungswinkel ausreicht, die Fasern bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 0,8 m/min vollständig zu imprägnieren [128].

P. Thieleke (Universität Stuttgart) baut 2019 auf den Ergebnissen von Epple auf. Er untersucht den Einfluss der Faservorwärmung und -trocknung auf die Profilqualität. Er vergleicht dazu unterschiedliche Temperierungsmethoden (Heißluft, IR-Strahlung) und entwickelt für den Prozess einen Heißluft-Trockenofen. Die mit und ohne Vorwärmung hergestellten Profile (63 % Faservolumengehalt) werden anschließend mechanisch charakterisiert. Es zeigt sich, dass die Vorwärmung und vor allem die Trocknung der Fasern unabdingbar für eine hohe Profilqualität sind und die mechanischen Eigenschaften dadurch wesentlich verbessert werden können [125]. Die Ergebnisse von Thieleke sind jedoch kritisch zu betrachten, da weder die gewählte Rezeptur angegeben wird noch Aussagen zur Prozessrobustheit getroffen werden. Ein Umwandlungsgrad von max. 99,86 %, wie ihn Thieleke für seine Profile angibt, konnte auch unter Laborbedingungen selbst ohne Faserverstärkung im bisher veröffentlichten Stand der Forschung nicht erreicht werden (vgl. Abschnitt 2.2.1 und 2.2.2). Zudem werden interlaminare Scherfestigkeiten von 400 bis 600 MPa angegeben [129], die etwa um einen Faktor 10 über den bisher publizierten Festigkeiten mit 46 MPa [15] und 71,5 MPa [122] liegen und nicht plausibel erscheinen. Des Weiteren fordert Thieleke eine „Aktualisierung des Standes der Technik um die Erweiterung der Pultrusionslinie um eine Faservortrocknung“, was jedoch bereits alle Vorarbeiten seit 1991 ausnahmslos beschreiben [15, 20, 120, 122, 126].

3 Rezepturentwicklung

Im Folgenden wird die Rezepturentwicklung für die Verarbeitung von ε -Caprolactam im Pultrusionsprozess beschrieben. Dazu werden zunächst die verwendeten Versuchswerkstoffe und die Methoden zur Charakterisierung der Polymerisationskinetik sowie der Polymereigenschaften erläutert und anschließend in unterschiedlichen Zusammensetzungen charakterisiert.

Dies ist notwendig, da wie im Stand der Forschung bereits beschrieben, unterschiedliche Rezepturen eingesetzt werden, die zum Teil auch der chemischen Theorie widersprechen und bisher keine in der Breite genutzten Rezepturen ermittelt wurden. Besonders das relative Verhältnis von Aktivator zu Katalysator und deren absolute Konzentrationen haben einen entscheidenden Einfluss auf die Kinetik und Polymereigenschaften, werden aber bisher sehr unterschiedlich dosiert, siehe Tabelle 2-5 auf Seite 25. Darüber hinaus sind für hohe Abzugsgeschwindigkeiten in der Pultrusion sehr schnelle Rezepturen erforderlich, die über die Geschwindigkeiten im Stand der Forschung hinausgehen.

Zuerst wird der mögliche Einfluss von Alterungseffekten auf die Matrix in der Dosieranlage untersucht, um die Validität der Ergebnisse für die nachfolgende Ermittlung eines geeigneten relativen Mischungsverhältnisses von Aktivator zu Katalysator abzusichern. Basierend auf dem geeigneten Verhältnis wird dann die absolute Konzentration von Aktivator und Katalysator in definierten Schritten erhöht, um Rezepturen mit sehr kurzen Polymerisationszeiten von wenigen Sekunden zu ermitteln. Der Einfluss der Rezepturen auf die Polymereigenschaften wird untersucht.

Die für die Polymerisation zur Verfügung stehende Zeit wird bei der Pultrusion durch die Abzugsgeschwindigkeit und die Werkzeuglänge bestimmt. Unter der Annahme einer Werkzeuglänge von 1.000 mm, wie sie häufig in der Pultrusion eingesetzt wird, ergibt sich eine nutzbare Länge von etwa 800 mm zur vollständigen Polymerisation der Matrix (siehe detaillierte Erläuterung in Abschnitt 4.3.2 auf Seite 52). Abbildung 3-1 visualisiert die zur Verfügung stehende Zeit zur Polymerisation in Abhängigkeit der Abzugsgeschwindigkeit für 800 mm nutzbare Werkzeuglänge.

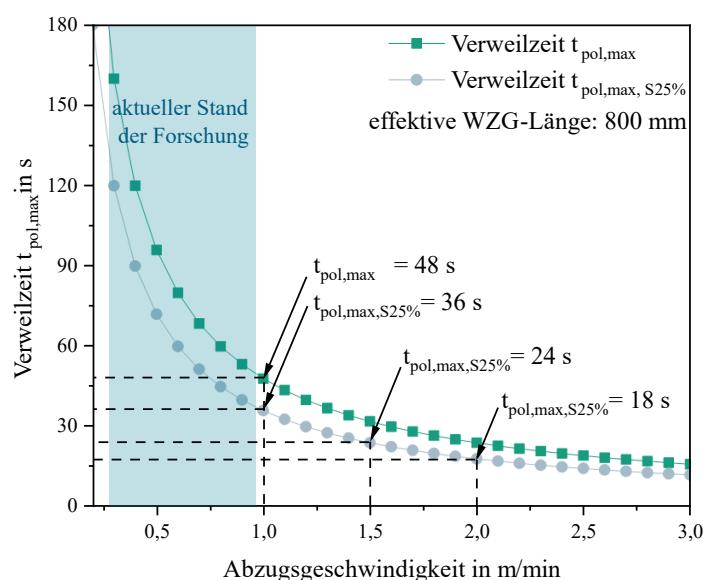


Abbildung 3-1: Maximal zur Verfügung stehende Verweilzeit der Matrix zur Polymerisation im Werkzeug bei 800 mm Werkzeuglänge und varierter Abzugsgeschwindigkeit

Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 1,0 m/min stehen 48 s für die vollständige Polymerisation der Matrix zur Verfügung. Berücksichtigt man einen Sicherheitsfaktor von 1,25 („S25%“), der schwankende Materialqualität und Produktionsbedingungen wie z.B. Hallentemperatur und Luftfeuchtigkeit kompensiert, bleiben noch 36 s bei 1,0 m/min, 24 s bei 1,5 m/min und 18 s bei 2,0 m/min.

Für einen wirtschaftlichen Einsatz des Verfahrens zur Herstellung von Flachprofilen ist eine Abzugsgeschwindigkeit $> 1,0$ m/min, also schneller als der derzeitige Stand der Forschung, erforderlich. Somit ergibt sich die Forderung, Matrixrezepturen mit Polymerisationszeiten < 36 s zu entwickeln die auch unter Berücksichtigung negativer Einflussgrößen wie z.B. leicht schwankender Rohstoffqualität oder schwankenden Produktionsbedingungen immer noch einen hohen Umwandlungsgrad erreichen.

3.1 Auswahl der Versuchswerkstoffe

Als Matrixkomponenten werden in dieser Arbeit ϵ -Caprolactam als Monomer, Natrium-Caprolactamat (NaCL) als Katalysator und Hexamethylen-1,6-dicarbamoylcaprolactam (HDCL) als Aktivator eingesetzt, vergleiche Abbildung 2-7 auf Seite 15. Die Handelsbezeichnungen der drei Stoffe lauten AP-Nylon® Caprolactam, Brüggolen® C10 und Brüggolen® C20P. Alle Materialien stammen von der L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Heilbronn.

Das ϵ -Caprolactam wird in verschweißten 25 kg Multilayer-Säcken bereitgestellt und ist mit einer Reinheit $> 99,9$ % und einem maximalen Wassergehalt von 0,01 % optimiert für die AAROP. Es liegt in Form von weißen/ farblosen Flakes vor. Der Katalysator C10 und der Aktivator C20P werden für diese Arbeit in verschweißte 500 g Multilayer-Beutel abgefüllt. C10 liegt in Form farbloser, z.T. leicht gelblicher Chips vor und besteht zu 17 bis 19 % aus NaCL, gelöst in CL [59]. C20P liegt in Form farbloser, z.T. leicht gelblicher, tropfenförmiger Pellets mit einem blockierten Isocyanatgruppen-Gehalt von ca. 17 % gelöst in CL vor [130]. Vom Hersteller wird eine Dosierung der beiden Komponenten mit 0,8 bis 2,2 Gew.-% für den Katalysator und 0,5 bis 1,5 Gew.-% für den Aktivator empfohlen [59, 130].

Wesentliche Rohstoffeigenschaften der drei Komponenten sind in Tabelle 3-1 dargestellt.

Tabelle 3-1: Zusammensetzungen der ausgewählten Materialien für die Rezepturentwicklung (TDB: Technisches Datenblatt; SDB: Sicherheitsdatenblatt)

Komponente	Zusammensetzung	Molmasse	Dichte
ϵ -Caprolactam	$> 99,9$ % ϵ -CL	113,16 g/mol	1,02 g/cm ³ bei 75 °C [131]
Katalysator C10	17 - 19 % NaCL in CL	NaCL: 135,14 g/mol	1,1244 g/cm ³ [132]
Aktivator C20P	TDB: ca. 17 % -NCO- blockiert mit CL [130] SDB: 50 - 100 % N,N'-hexane-1,6-diylbis (hexahydro-2-oxo-1H-azepine-1carboxamide), 10 - 20 % ϵ -Caprolactam [57]	HDCL: 394,51 g/mol	1,2055 g/cm ³ [133]

Die Gewichtsangaben der Rezepturen lassen sich auf Basis der Zusammensetzung von C10 und C20P in Tabelle 3-1 aus den Reaktivstoffen NaCL und HDCL, jeweils gelöst in ϵ -Caprolactam, in Stoffmengen umrechnen. Die korrekten Stoffmengen, bzw. die Anzahl der reaktiven Moleküle von HDCL und NaCL, sind wichtig, da nur diese als Reaktionspartner zur Verfügung stehen. So können die chemischen (Neben-)Reaktionen fundiert bewertet werden. Die Stoffmengenanteile x_i der jeweiligen Rezeptur werden mit Gleichung (13) berechnet.

$$x_i = \frac{w_i}{M_i} / \sum_{z=1}^Z \left(\frac{w_z}{M_z} \right) \quad (13)$$

Dabei ist w_i der Gewichtsanteil in [%] und M_i die molare Masse des Stoffes in [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]. Zu dem Gewichtsanteil von ϵ -Caprolactam muss noch das ϵ -Caprolactam in C10 und C20P addiert werden.

Die genauen Stoffmengen von NaCL in C10 und HDCL in C20P sind nicht bekannt, lassen sich aber auf Basis der Technischen Datenblätter und Sicherheitsdatenblätter eingrenzen. In den folgenden Berechnungen wird für den Anteil von NaCL 18 % und für den Anteil von HDCL 80 % angenommen. Daraus ergibt sich beispielhaft Gleichung (14) zur Berechnung des Stoffmengenanteils von NaCL.

$$x_{\text{NaCL}} = \left[\left(\frac{w_{\text{C10}} \cdot 0,18}{M_{\text{NaCL}}} \right) / \left(\frac{w_{\text{C10}} \cdot 0,18}{M_{\text{NaCL}}} + \frac{w_{\text{C20P}} \cdot 0,8}{M_{\text{HDCL}}} + \frac{w_{\text{CL}} + w_{\text{C10}} \cdot (1 - 0,18) + w_{\text{C20P}} \cdot (1 - 0,8)}{M_{\text{CL}}} \right) \right] \cdot 100 \% \quad (14)$$

3.2 Untersuchung der Polymerisationskinetik

Bei der AAROP lässt sich die Polymerisationskinetik durch Betrachtung der exothermen Temperaturänderung über der Zeit bestimmen. So können unterschiedliche Rezepturen hinsichtlich Polymerisationsgeschwindigkeit und Umwandlungsgrad verglichen werden [112].

3.2.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Polymerisationskinetik wird mittels semi-adiabatischer Becherversuche untersucht. Abbildung 3-2 zeigt schematisch den Aufbau zur Durchführung der Versuche.

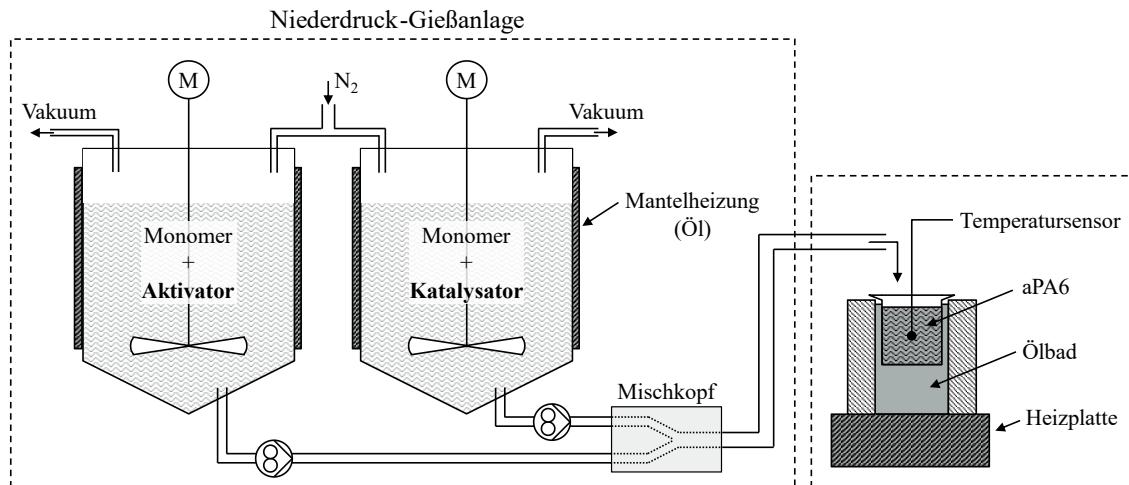


Abbildung 3-2: Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung der Polymerisationskinetik mittels semi-adiabatischer Becherversuche

Das Monomer wird mit einer Niederdruck-Gießanlage der Firma ATP Kunststofftechnik (Schweiz) in zwei gerührten Behältern unter Stickstoffatmosphäre zusammen mit Aktivator (Komponente A) und

Katalysator (Komponente B) getrennt aufgeschmolzen. Die Temperatur der Schmelze ($T_{0,SOLL}$) wird auf 150 °C eingestellt, was laut dem Stand der Forschung der idealen Polymerisationstemperatur für die gewünschten Eigenschaften entspricht. Die beiden Komponenten werden im Mischkopf durch einen Statikmixer vermischt und in einen Edelstahlbecher dosiert. Durch Verluste in den temperierten Schlauchleitungen und dem Mischkopf wird bei den Messungen eine $T_{0,IST}$ von ca. 146 °C erreicht. Die Austragsleistung beträgt 50 cm³/s. Der Edelstahlbecher schwimmt in einem auf 150 °C temperierten Ölbad und hat ein Volumen von 500 cm³ bei einem Durchmesser von 80 mm. Je Versuch werden 300 cm³ in den Becher dosiert. Die Dosierdauer beträgt somit 6 s. Mit einem Temperatursensor (Thermoelement Typ K), der in der Mitte der 300 cm³ reaktiven Schmelze positioniert ist (siehe Abbildung 3-3), wird die Temperatur mit einer Rate von 5 Hz erfasst und der Temperaturverlauf für 300 s lang aufgezeichnet. Alle Becherversuche im Rahmen dieser Arbeit werden mit beschriebenen Parametern identisch durchgeführt.

3.2.2 Methoden zur Charakterisierung der Polymereigenschaften

Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der temperaturabhängigen Infrarotspektren zur Bestimmung der Deblockierungs-temperatur des HDCL erfolgt mit einem Spektrometer Typ NICOLET 6700 von Thermo Scientific mit einem DuraScope-ATR-Modul. Die Proben werden in einem Bereich von 4000 cm⁻¹ bis 650 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ analysiert. Für die Bestimmung der temperaturabhängigen Spektren werden die Proben in einer temperierbaren Messzelle platziert und mit einer Heizrate von 5 K/min auf 150 °C erhitzt und für 60 min gehalten.

Restmonomergehalt

Die Probenpräparation aus den gegossenen Zylindern erfolgt mit einem Bohrer (DM = 10 mm). Dazu wird der Randbereich aufgebohrt und die entstehenden Späne bis zu einer Tiefe von ca. 10 mm entsorgt, um Randeffekte durch den Temperaturgradienten zur Becherwand auszuschließen. Die Probenentnahme erfolgt durch tieferes Bohren in den aPA6 Zylinder bei langsamer Drehzahl, um einen Wärmeeintrag in die Probe zu vermeiden. In Abbildung 3-3 ist die Stelle zur Entnahme der Proben orange schraffiert dargestellt. Die Probenentnahme für die Molmassenbestimmung mittels GPC wird im folgenden Abschnitt erläutert.

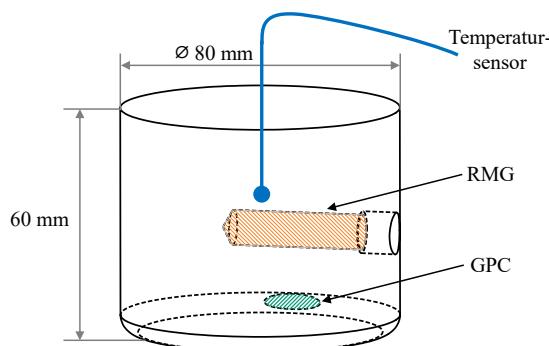


Abbildung 3-3: Probenpräparation aus dem gegossenen Zylinder der semi-adiabatischen Becherversuche. Die Probe zur Bestimmung des RMG wird aus der Mitte des Zylinders entnommen. Die Proben zur Bestimmung der Molmassen werden aus dem Bereich des Eckenradius präpariert.

Die Bestimmung des Restmonomergehalts des polymerisierten aPA6 erfolgt durch eine RP-HPLC (Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography) Analyse mit einem Agilent 1100 Series Chromatograph. Als Eluent wird eine Mischung aus Wasser und 15 % Acetonitril verwendet. Bei 5 µl Injektionsvolumen und einer Flussrate von 0,6 ml/min kann nach einer bestimmten Retentionszeit die Caprolactamkonzentration am Diodenarray Detektor gemessen werden. Die Probenmasse beträgt 2,5 g. Die Probe wird für 72 Stunden bei 50 °C unter Vakuum getrocknet und anschließend für die Extraktion auf 0,001 g eingewogen. Die Extraktion des Restmonomers erfolgt in einer Soxhlet-Extraktion mit demineralisiertem, hochreinem Wasser für 6,5 Stunden. Über die gemessene Caprolactamkonzentration und die initiale Probenmasse kann der Restmonomergehalt in Massenprozent berechnet werden.

Molmassen

Die Probenpräparation aus den gegossenen Zylindern erfolgt durch Abschneiden eines ca. 3 bis 5 mm langen und 0,2 mm dicken Spans im Eckenradius am Zylinderboden, siehe Abbildung 3-3 grün schraffiert. Dieser Bereich wurde gezielt gewählt, da dort nahezu isotherme Polymerisationsbedingungen vorliegen. Dies ist notwendig, da durch die Deblockierung des bifunktionalen Aktivators (siehe Abbildung 2-9 auf Seite 16) bei nicht-isothermer Polymerisation im Zylinder-Zentrum ein teilverzweigtes Polymer entsteht, dessen Molmasse sich nicht korrekt bestimmen lässt. Eine weiterführende Erläuterung befindet sich in Anhang 1.

Die Bestimmung der Molmasse erfolgt mittels Gelpermeationschromatografie (GPC) in einem Agilent LC1100 Chromatograph. Nach dem Einwiegen der Probe mit etwa 2 mg Masse wird diese in Hexafluorisopropanol (HFIP) gelöst. Die Konzentration wird auf ca. 1,0 bis 1,5 mg/ml eingestellt. Nach 24-stündigem Stehen der hergestellten Lösungen werden diese filtriert (Spritzenvorsatzfilter 0,45 µm) und über die GPC analysiert. Die Erfassung der Messdaten erfolgt mit dem konzentrations-abhängigen RI-Detektor (Refractive Index Detector Typ Agilent 1100) bei einer Temperatur von 35 °C und einer Flussrate von 1,0 ml/min. Die Ergebnisse werden mit konventioneller Kalibrierung ausgewertet und stellen somit relative Molmassen zum Standard PMMA (602 bis 2.200.000 g/mol) dar.

3.2.3 Untersuchung von Alterungseffekten der Matrixkomponenten

Organische Materialien wie die reaktive Schmelze in den Behältern der Dosieranlage unterliegen Alterungseffekten durch thermische Degradation. Wissenschaftliche Vorarbeiten dazu sind bisher nicht bekannt. Aus diesem Grund wird vor Beginn der Versuche zur Rezepturermittlung das Alterungsverhalten auf die Polymerisationskinetik untersucht, um den Einfluss während der Versuchsdauer von bis zu 7 h je Rezeptur, also etwa einem Arbeitstag/ einer Schicht, zu bestimmen. Auf Basis der am Fraunhofer ICT intensiv untersuchten Rezeptur für den T-RTM Prozess mit 2,0 Gew.-% C20P und 4,0 Gew.-% C10 werden jede Stunde drei Becherversuche über eine Dauer von sieben Stunden durchgeführt.

Abbildung 3-4 zeigt den exothermen Temperaturanstieg über der Zeit. Die Kurven stellen dabei den Mittelwert aus je drei Einzelmessungen dar. Die erste Messung (A0) ist als Referenz mit einer dicken Kurve veranschaulicht. Zu jeder vollen Stunde (Ax) werden drei Versuche innerhalb zehn Minuten durchgeführt. Alle Kurven zeigen ein identisches Verhalten beim Temperaturanstieg von $T_0 \approx 146$ °C auf $T_{max} \approx 197$ °C. Die Streuungen nahezu aller Kurven überlagern sich.

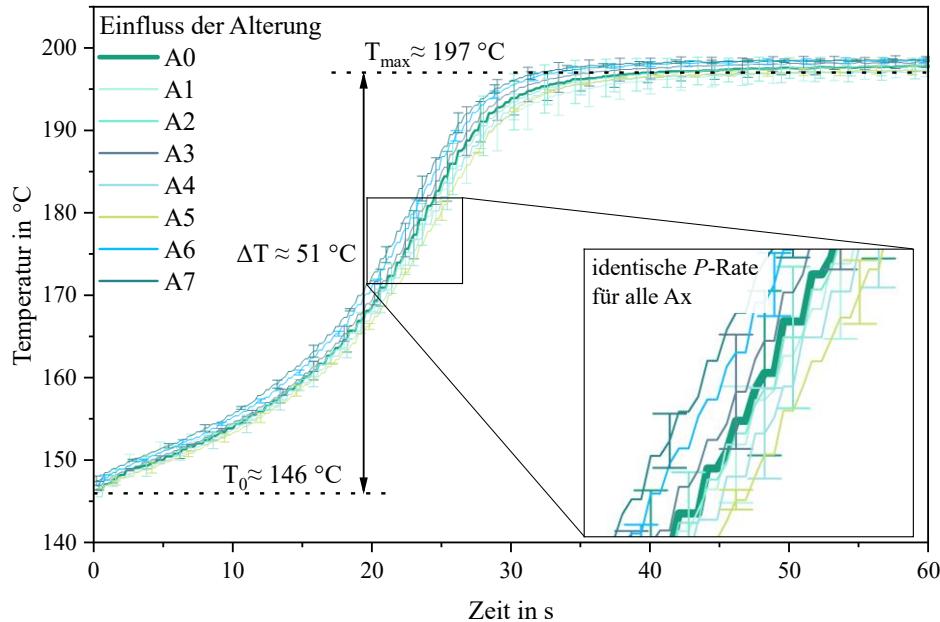


Abbildung 3-4: Einfluss der Alterung durch Lagerung der reaktiven Schmelze bei 150 °C in der Dosieranlage über 7 h. Die Streuungen der mittleren Temperaturanstiege überlagern sich. Somit ist kein signifikanter Einfluss der Alterung festzustellen.

Der Temperaturanstieg $\Delta T \approx 51 \text{ }^\circ\text{C}$ stimmt mit der theoretischen Berechnung überein, vgl. Abschnitt 2.2.4 auf Seite 21 [112]. Wird dieser Wert erreicht, ist von einem hohen Umwandlungsgrad und sehr geringem Einfluss von Störgrößen auszugehen. Die Streuung der Einzelversuche lässt sich durch die geringfügig abweichende T_0 von bis zu 1,5 °C (146 - 147,5 °C) erklären. Grundsätzlich ist festzustellen, dass keine Abnahme der Polymerisationsrate P über den betrachteten Versuchszeitraum zu erkennen ist und somit Alterungseffekte hinsichtlich Polymerisationsrate ausgeschlossen werden können.

Die Ergebnisse lassen somit für die Pultrusionsversuche bei 90 bis 110 °C Matrixtemperatur in den Vorratsbehältern keinen negativen Einfluss aufgrund von Alterung erwarten.

3.2.4 Bestimmung eines geeigneten relativen Mischungsverhältnisses

Das theoretisch optimale relative Verhältnis (RV) von Aktivator zu Katalysator lässt sich chemisch in Abhängigkeit der Funktionalität des Aktivators berechnen, siehe Gleichung (15). Bei einer Funktionalität von $f = 2$, wie bei HDCL gegeben, ergibt sich somit ein definiertes äquimolares Verhältnis in Abhängigkeit der funktionellen Gruppen von 1 mol HDCL zu 2 mol NaCL.

$$\begin{aligned} \text{RV}_{[K]:[A]} &\stackrel{\text{def}}{=} [K] = f \cdot [A] \\ \text{RV}_{[K]:[A]} &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{2 \cdot n_{\text{NaCL}}}{n_{\text{HDCL}}} \end{aligned} \quad (15)$$

Der Aktivator unterliegt einer temperaturabhängigen Deblockierung (vgl. Abbildung 2-9 auf Seite 16) und möglichen Nebenreaktionen, wodurch funktionelle Gruppen nicht mehr für die Polymerisation zur Verfügung stehen. Auch der verfügbare Katalysatoranteil kann durch Nebenreaktionen verringert werden. Durch diese beiden Effekte kann sich das Verhältnis von $[A] : [K] = 1 : 2 \text{ mol}$ in Richtung $1 : 1 \text{ mol}$ verschieben und muss bestimmt werden. Des Weiteren sind die exakten Konzentrationen der

reaktiven Moleküle HDCL und NaCL, die gelöst in ϵ -Caprolactam vorliegen, nicht bekannt und werden mit 80 % für HDCL in CL und 18 % für NaCL in CL (vergleiche Abschnitt 3.1) angenommen. Somit ist es besonders für eine nicht-isotherme Polymerisation mit $T_0 = 146$ °C notwendig, ein ideales relatives Verhältnis zu ermitteln, um den Katalysatorgehalt möglichst gering zu halten, da dieser nicht in die Ketten eingebaut wird [112], als Rest verbleibt und die maximal mögliche Ausbeute reduziert.

Tabelle 3-2 zeigt die untersuchten Formulierungen der relativen Verhältnisse. Das gewählte Untersuchungsintervall von $[A] : [K] = 1 : 1$ mol bis $[A] : [K] = 1 : 2$ mol orientiert sich einerseits an den chemischen Grundlagen und andererseits an den in der veröffentlichten Literatur eingesetzten Verhältnissen, vgl. Tabelle 2-4 auf Seite 20. Das optimale relative Verhältnis wird innerhalb dieses Intervalls erwartet. Die Schrittweite wird durch Vorversuche auf 0,24 Gew.-% Katalysatoranteil festgelegt und stellt einen guten Kompromiss aus Genauigkeit und Effizienz bei der Versuchsdurchführung dar.

RV1 stellt das chemisch äquimolare Verhältnis dar, wenn die Funktionalität des Aktivators mit $[A] : [K] = 1 : 1$ mol, bzw. 1 : 1,52 Gew.-% nicht berücksichtigt wird, beispielsweise von [68] und [80] verwendet. RV5 bildet das Verhältnis von 1 : 2 Gew.-% der beiden Komponenten C20P und C10. Es wird von [78] eingesetzt, berücksichtigt jedoch nicht die Stoffmengen [mol]. RV14 stellt das laut chemischer Theorie optimale Verhältnis von $[A] : [K] = 1 : 2$ mol, bzw. 1 : 3,04 Gew.-% dar, wie von [67], [126] und [122] genutzt.

Tabelle 3-2: Untersuchte Formulierungen der relativen Verhältnisse von Aktivator zu Katalysator in Teilschritten. Die Konzentration des Aktivators wird bei 0,46 mol-%, bzw. 2,0 Gew.-% festgehalten.

Formulierung	Verhältnis [mol/mol]	Aktivator in mol-%	Katalysator in mol-%	Aktivator in Gew.-%	Katalysator in Gew.-%
→ RV1	1,00 : 1,00	0,46	0,46	2,0	3,04
RV2	1,00 : 1,08	0,46	0,50		3,28
RV3	1,00 : 1,16	0,46	0,54		3,52
RV4	1,00 : 1,24	0,46	0,57		3,76
→ RV5	1,00 : 1,31	0,46	0,61	2,0	4,0
RV6	1,00 : 1,39	0,46	0,65		4,24
RV7	1,00 : 1,47	0,46	0,68		4,48
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮
→ RV14	1,00 : 2,00			2,0	6,07

Die Ergebnisse der semi-adiabatischen Becherversuche sind in Abbildung 3-5 dargestellt. Die Messkurven stellen den Mittelwert von je fünf Versuchen mit Standardabweichung dar. Alle Versuche beginnen bei $T_0 = (146 \pm 1)$ °C und zeigen einen exothermen Anstieg auf 197 bis 198 °C, was dem berechneten $\Delta T_{\max} \approx 51$ °C für eine hochqualitative Polymerisation entspricht.

Mit Erhöhung der Katalysatorkonzentration nimmt die Polymerisationsrate $d\beta/dt$ bis zu RV5 zu. Von RV5 bis RV7 ist trotz steigender Katalysatorkonzentration keine sichtbare Erhöhung der Polymerisationsrate mehr festzustellen und die Standardabweichungen überlagern sich. Durch das Erreichen der maximalen Polymerisationsrate bei RV 5 bis RV 7 wurden die Versuche für > RV 7 nicht mehr durchgeführt.

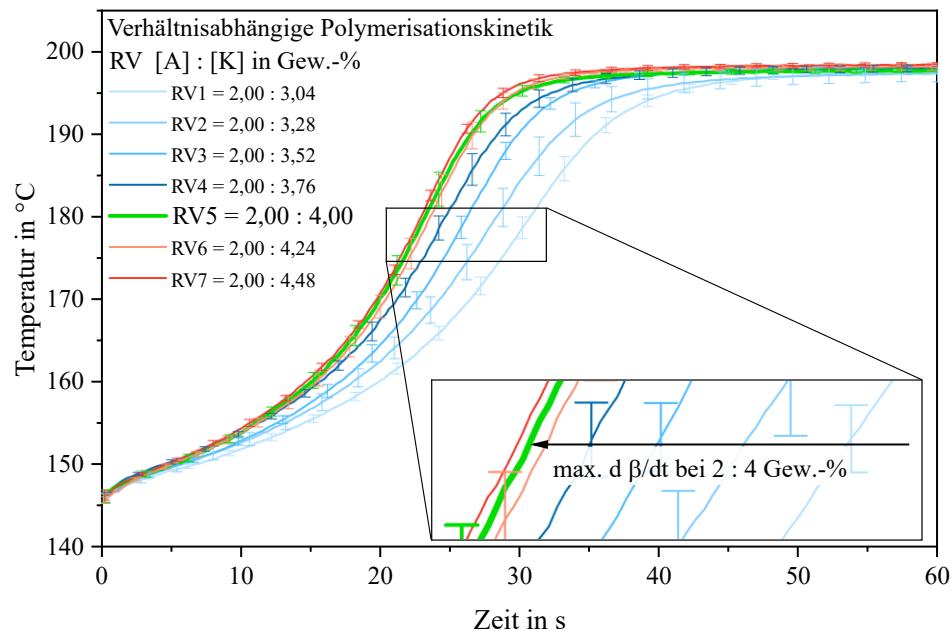


Abbildung 3-5: Verhältnisabhängige Reaktionskinetik. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Anfangstemperatur von 146 °C wird bei einem relativen Mischungsverhältnis von Aktivator zu Katalysator mit 1,0 : 2,0 Gew.-% erreicht. Durch eine weitere Erhöhung der Katalysatormenge kann keine signifikante Erhöhung der Polymerisationsrate beobachtet werden.

Daraus lässt sich schließen, dass mit RV5 ($[A] : [K] = 1,0 : 1,31 \text{ mol/mol} = 1,0 : 2,0 \text{ Gew.-%}$) die maximale Polymerisationsrate für den geringst möglichen Katalysatorgehalt erreicht werden kann. Eine Erhöhung von den ermittelten 4,0 Gew.-% auf die laut Theorie optimalen 6,07 Gew.-% des Katalysators würde die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht mehr weiter erhöhen. Ein signifikanter Anteil an funktionellen Aktivatorgruppen steht damit für die Polymerisation nicht zur Verfügung und wird vermutlich durch Verzweigungsreaktionen, oder Reaktionen mit Feuchtigkeit gebunden [77].

Diese Annahme wird auch durch die Untersuchung der Deblockierungstemperatur des Aktivators mittels FTIR (Infrarotspektroskopie) unterstützt, siehe Abbildung 3-6. Die Abbildung zeigt die Absorption der IR-Strahlung durch den Aktivator in Abhängigkeit der Temperatur.

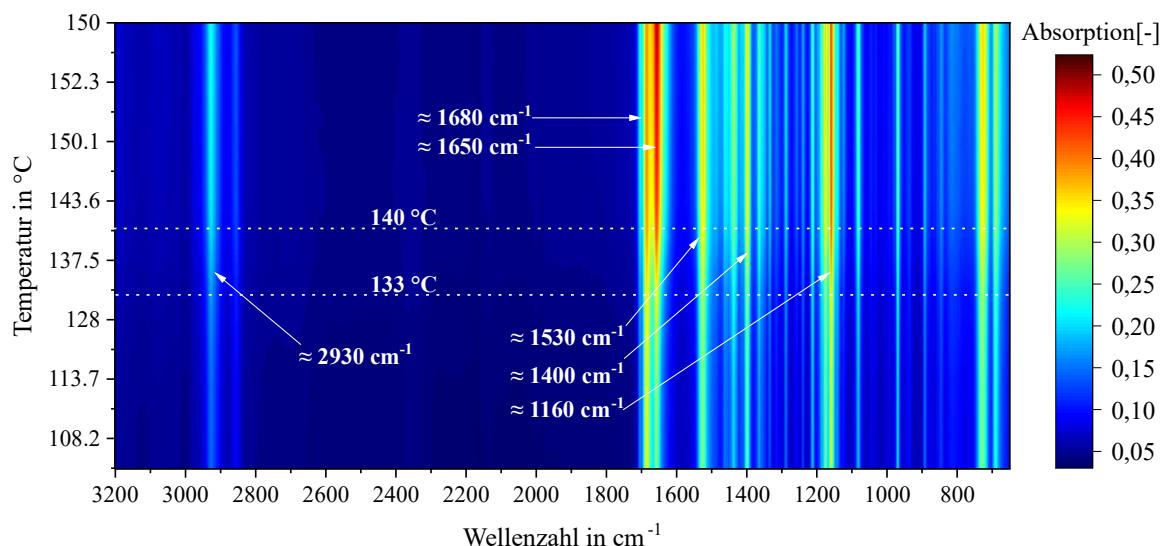


Abbildung 3-6: Ergebnis der Infrarotspektroskopie des Aktivators HDCL über der Temperatur. Die Deblockierung beginnt bei etwa 133 °C und ist bei $\approx 140 \text{ °C}$ vollständig ausgeprägt.

Beginnend bei etwa 133 °C und vollständig ausgeprägt ab ca. 140 °C wird bei $\approx 1160 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$ und $\approx 1680 \text{ cm}^{-1}$ eine deutlich erhöhte Absorption und damit eine Veränderung des Materials gemessen. Durch die Deblockierung entstehen reaktive Isocyanatenden, vgl. Abbildung 2-9 auf Seite 16.

Die Absorption bei $\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$ und $\approx 1680 \text{ cm}^{-1}$ korreliert mit den typischen Absorptionsbanden für C=N und C=O Stretschwingerungen. Die Absorption um 1140 cm^{-1} ist ebenfalls typisch für eine schwache -CO-Bande von Isocyanaten, die je nach Isocyanattyp etwas variieren kann. Die normalerweise stark ausgeprägte HDI-typische asymmetrische -N=C=O-Stretschwingerung bei $\approx 2260 \text{ cm}^{-1}$ ist nicht sichtbar [134, 135]. Die mit charakteristisch schwacher Ausprägung symmetrische -N=C=O-Stretschwingerung bei 1450 bis 1380 cm^{-1} ist in Abbildung 3-6 schwach zu erkennen. Die beiden stark ausgeprägten Banden bei $\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$ und $\approx 1680 \text{ cm}^{-1}$ stellen vermutlich die Entstehung von Harnstoff dar, der durch die intermediären Amine mit Isocyanaten gebildet wird [135, 136]. Es wird angenommen, dass durch den Versuchsaufbau der FTIR-Zelle Feuchtigkeit an das Material gelangt ist und die freien Isocyanatgruppen nach deren Deblockierung damit abreagiert sind. Des Weiteren wurde C20P als Reinstoff untersucht. Dies bringt eine sehr hohe Konzentration von HDCL (ca. 80 % HDCL + 20 % CL) mit sich und begünstigt die Reaktionen des HDI zusätzlich.

3.2.5 Ermittlung geeigneter Rezepturen für die in-situ Pultrusion

Um in der Pultrusion hohe Abzugsgeschwindigkeiten von $> 1,0 \text{ m/min}$ zu erreichen, sind Rezepturen mit einer Polymerisationszeit von deutlich $< 36 \text{ s}$ erforderlich, vergleiche Verweilzeiten in Abbildung 3-1 auf Seite 28. Auf Basis des ermittelten relativen Mischungsverhältnisses von HDCL zu NaCL mit 1,0 : 1,31 mol/mol, bzw. 1,0 : 2,0 Gew.-% C20P zu C10, werden im Folgenden Rezepturen mit schrittweise höherer Konzentration von Aktivator und Katalysator charakterisiert, um die absolute Reaktionszeit zu verkürzen. Tabelle 3-3 zeigt die untersuchten Rezepturen. Im T-RTM Prozess werden bis zu 2,5 Gew.-% Aktivator (R1 – R5) eingesetzt. Für Verarbeitung in der Pultrusion mit hohen Abzugsgeschwindigkeiten sind noch höhere Konzentration mit bis zu 3,5 Gew.-% Aktivator relevant.

Tabelle 3-3: Untersuchte Rezepturen der absoluten Konzentrationen von Aktivator und Katalysator. Das relative Verhältnis beträgt 1,0 : 1,31 mol/mol, bzw. 1,0 : 2,0 Gew.-%. R9 kann in der Rezepturenentwicklung mit dem gewählten Versuchsaufbau mittels semi-adiabatischer Becherversuche nicht valide bestimmt werden, ist aber in der nachfolgenden Prozessentwicklung relevant.*

Formulierung	Aktivator in mol-%	Katalysator in mol-%	Aktivator in Gew.-%	Katalysator in Gew.-%
R1	0,35	: 0,46	1,50	: 3,00
R2	0,41	: 0,53	1,75	: 3,50
R3	0,46	: 0,61	2,00	: 4,00
R4	0,52	: 0,69	2,25	: 4,50
R5	0,58	: 0,77	2,50	: 5,00
R6	0,64	: 0,84	2,75	: 5,50
R7	0,70	: 0,92	3,00	: 6,00
R8	0,76	: 1,00	3,25	: 6,50
R9 *	0,82	: 1,08	3,50	: 7,00

Die Ergebnisse der semi-adiabatischen Becherversuche sind in Abbildung 3-5 dargestellt. Die Kurven stellen den Mittelwert von je acht Versuchen mit Standardabweichung dar. Alle Versuche beginnen bei $T_0 = 146$ bis 147 °C und zeigen einen exothermen Anstieg auf 197 bis 199 °C, was dem berechneten ΔT_{\max} von ≈ 51 °C für eine vollständige Polymerisation entspricht. Die Temperaturanstiegskurve von R9* mit $3,5$ % C20P kann aufgrund der sehr kurzen Reaktionszeit im Becherversuch nicht valide bestimmt werden, ist aber für die nachfolgende Prozessentwicklung in Kapitel 4 relevant.

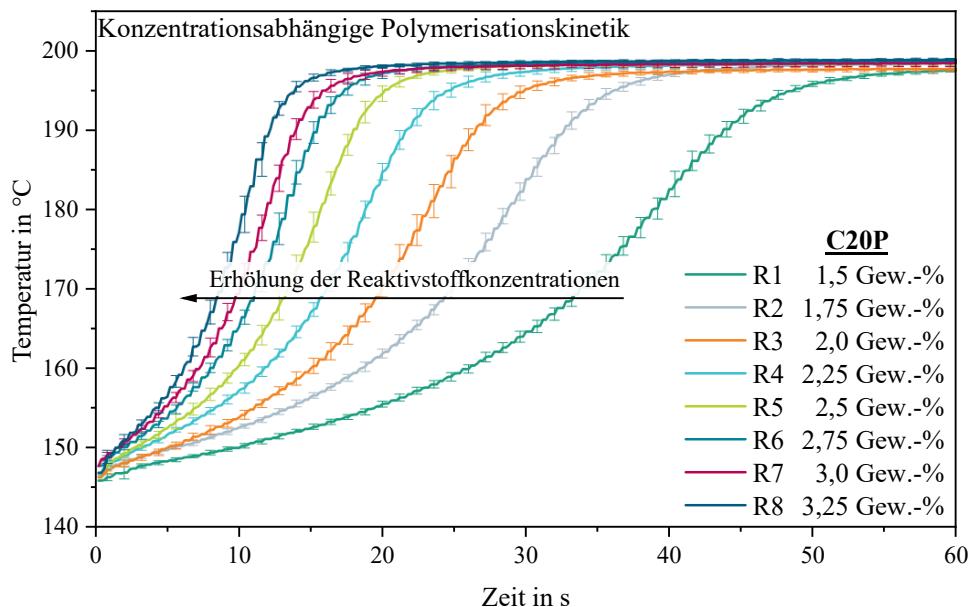


Abbildung 3-7: Temperaturanstiegskurven der semi-adiabatischen Becherversuche mit varierten Konzentrationen von Aktivator (C20P) und Katalysator in konstantem Verhältnis. Mit steigender Konzentration nimmt die Polymerisationsrate kontinuierlich zu.

Mit steigender Konzentration der Reaktivstoffe nimmt die Polymerisationsrate unterproportional zu. Die benötigte Zeit für das Erreichen von 98 % Umsatz ist in Abbildung 3-8 dargestellt. Die Zeit $t_{\beta,\text{rel}=98\%}$ [s] wird mit Gleichung (16) berechnet. Dieser Wert wird für die Berechnung gewählt, da durch den asymptotischen Verlauf der Kurven keine plausible Berechnung für 100 % Umsatz möglich ist. Die Berechnung berücksichtigt demnach die individuelle T_0 und T_{\max} jeder Rezeptur Rx.

$$t_{\beta,\text{rel}=98\%} = (T_{\max,\text{Rx}} - T_{0,\text{Rx}}) \cdot 98\% \quad (16)$$

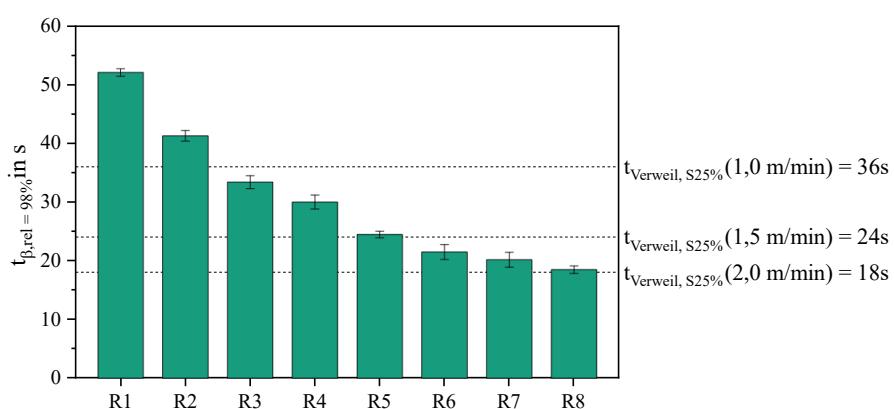


Abbildung 3-8: Benötigte Polymerisationszeit für das Erreichen von 98 % Umsatz. Mit steigender Konzentration von Aktivator und Katalysator nimmt die Polymerisationszeit regressiv ab.

Mit steigender Konzentration von Aktivator und Katalysator nimmt die Polymerisationszeit regressiv ab. Die gestrichelten Linien zeigen prozessrelevante Zeiten, die sich aus der Berechnung der Verweilzeit in der 800 mm langen, effektiv nutzbaren Werkzeuglänge ergeben, vgl. Abbildung 3-1 auf Seite 28. Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 1,0 m/min bleiben 36 s mit einer Sicherheit von 25 % für die Polymerisation, bei 1,5 m/min stehen 24 s und bei 2,0 m/min noch 18 s zur vollständigen Polymerisation zur Verfügung. Mit den Rezepturen R1 und R2 steht damit bei 1,0 m/min Abzugsgeschwindigkeit zu wenig Zeit für die Polymerisation zur Verfügung. Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 1,5 m/min erreichen nur noch die Rezepturen R6 - R9 die notwendige Polymerisationsgeschwindigkeit von < 24 s.

Für die wirtschaftliche Herstellung von Profilen im Pultrusionsprozess ergibt sich somit die Forderung, Rezepturen einzusetzen, die einen Aktivatorgehalt > 2,75 Gew.-% haben (also entsprechend die Rezepturen R6 - R9).

Wie im Stand der Technik erläutert, können hohe Konzentrationen von Aktivator und Katalysator Störeinflüsse wie z.B. Feuchtigkeit besser kompensieren und resultieren damit in einem höheren Gesamtumsatz [77]. Konträr dazu führen sie aber auch zu einer höheren Wahrscheinlichkeit für Nebenreaktionen und verringelter Kettenlänge der Polymere [98].

Der Einfluss der Konzentrationen von Aktivator und Katalysator der Rezepturen auf die gewichts- und zahlenmittlere Molmasse M_w und M_n , ist in Abbildung 3-9 dargestellt. Die Ergebnisse basieren auf je drei semi-adiabatischen Becherversuchen mit zugehöriger Standardabweichung.

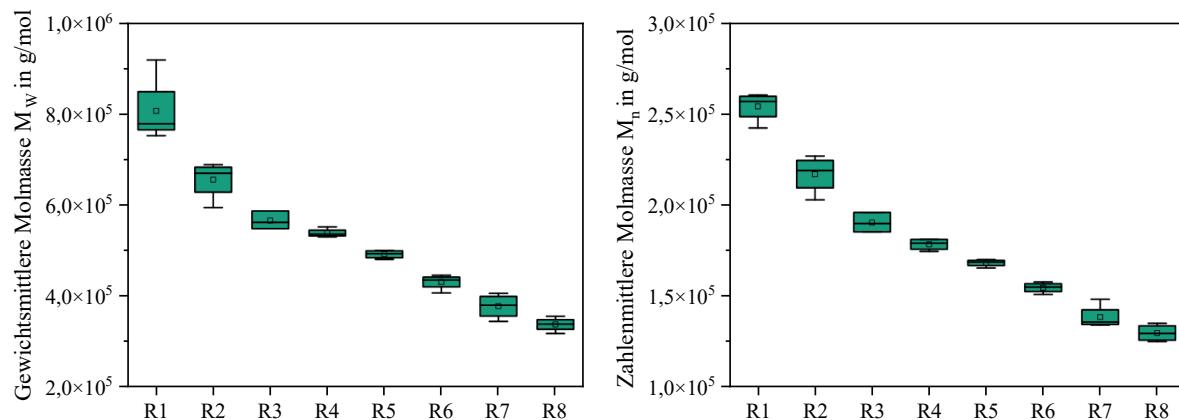


Abbildung 3-9: Molmassen der Rezepturen mit unterschiedlichen absoluten Konzentrationen von R1 - R8. Links: Gewichtsmittlere Molmasse M_w . Rechts: Zahlenmittlere Molmasse M_n . Mit steigender Konzentration nehmen die Molmassen umgekehrt proportional ab.

Bei R1 wird eine gewichtsmittlere Molmasse von ≈ 808.000 g/mol erreicht, die mit steigender Konzentration ab R2 nahezu linear abnimmt. Bei R7, die den doppelten Anteil an Aktivator im Vergleich zu R1 enthält, beträgt die M_w mit ≈ 379.000 g/mol noch etwa die Hälfte (-53 %). Die Korrelation von der doppelten Stoffmenge des Aktivators (entspricht einer doppelten Anzahl an Wachstumszentren) mit der resultierenden etwa halbierten Molmasse legt nahe, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen trotz der hohen Konzentrationen von Aktivator und Katalysator, nur in geringem Umfang Nebenreaktionen aufgetreten sind. Diese würden nämlich eine überproportionale Abnahme der Kettenlänge bewirken, wie in der Literatur beschrieben [53, 98].

Die zahlenmittlere Molmasse M_n zeigt einen ähnlichen Verlauf. Auch hier wird die Kettenlänge durch die doppelte Menge des Aktivators von R1 auf R7 mit -45 % knapp um etwa die Hälfte reduziert (254.000 auf 139.000 g/mol). Im Vergleich nimmt M_n damit weniger ab als M_w .

Aus dem Verhältnis von M_w zu M_n lässt sich der Polydispersitätsindex ($D = M_w / M_n$) berechnen. Er gibt die Breite der Molmassenverteilung an. Je größer D , desto mehr niedermolekulare und gleichzeitig hochmolekulare Ketten sind im Polymer enthalten. Für eine hochqualitative Polymerisation wird ein möglichst geringer Anteil an niedermolekularen Bestandteilen angestrebt. In Abbildung 3-10 ist der Polydispersitätsindex der untersuchten Rezepturen R1 – R8 dargestellt.

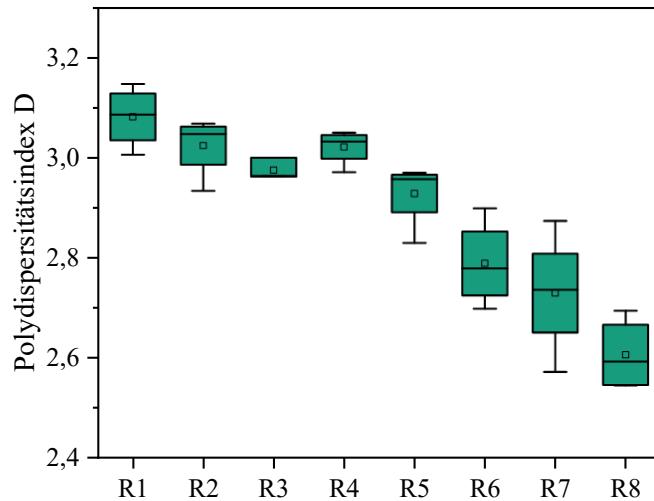


Abbildung 3-10: Polydispersitätsindex D der untersuchten Rezepturen. Mit zunehmender Konzentration von Aktivator und Katalysator nimmt die Breite der Molmassenverteilung aufgrund des geringeren niedermolekularen Anteils ab.

Mit zunehmender Konzentration von Aktivator und Katalysator nimmt D kontinuierlich ab, mit einer Ausnahme bei R4. Die Verteilung wird somit schmäler und die entstehenden Polymerketten haben eine einheitlichere Länge. Auf Basis der Vorarbeiten von [77] wird der Restmonomergehalt, also der Bestandteil im Polymer mit äußerst geringer Molmasse, mit steigender Konzentration von Aktivator und Katalysator reduziert, da Störeinflüsse kompensiert werden. Die Analyse des Restmonomergehalts in Abbildung 3-11 bestätigt dies. Mit steigernder Konzentration nimmt dieser kontinuierlich ab.

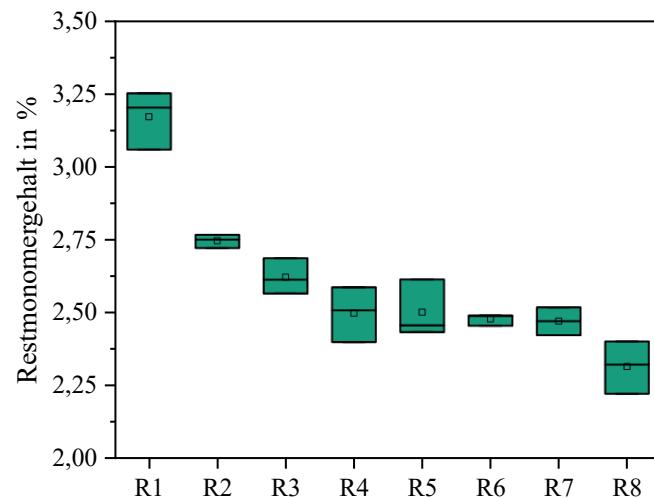


Abbildung 3-11: Restmonomergehalt der untersuchten Rezepturen. Mit zunehmender Konzentration von Aktivator und Katalysator nimmt der Restmonomergehalt regressiv ab.

Der Restmonomergehalt wird an Proben bestimmt, die aus dem Kern des gegossenen Zylinders entnommen werden (vgl. Abbildung 3-3 auf Seite 31). Im Kern findet eine nicht-isotherme Polymerisation der Matrix statt (siehe Temperaturkurven in Abbildung 3-7 auf Seite 37). Mit 2 bis 3 Gew.-% befindet

sich der Restmonomergehalt für diese nicht-isotherm polymerisierte Proben im normalen und plausiblen Bereich [63]. Die Abnahme des Restmonomergehalts mit steigenden Rezepturen zeigt einen ähnlich regressiven Verlauf wie die Polymerisationszeit in Abbildung 3-8. Das Minimum von 2,3 % wird bei R8 erreicht.

Aus der gemeinsamen Betrachtung der Ergebnisse des Polydispersitätsindexes und des Restmonomergehalts lässt sich schließen, dass die höhere Konzentration von Aktivator und Katalysator den Anteil an niedermolekularen Bestandteilen (ϵ -Caprolactam-Monomere, aber auch Di-, Tri- und Oligomere) reduziert. Dies führt zu einer engeren Molmassenverteilung und damit im vorliegenden Fall einer höheren Qualität des aPA6.

3.3 Diskussion der Rezepturentwicklung

Im Rahmen der Rezepturentwicklung wurden zunächst die Matrixkomponenten ausgewählt und untersucht. Zur Absicherung der Versuchsergebnisse bei der Verarbeitung über mehrere Stunden hinweg konnte nachgewiesen werden, dass keine Alterungseffekte hinsichtlich der Polymerisationskinetik bei der Rezepturentwicklung zu erwarten sind. Auch für die im Folgenden betrachtete Prozessentwicklung in der Pultrusion ist dies eine wichtige Erkenntnis und ermöglicht die Herstellung von Profilen über mindestens sieben Stunden ohne Alterungseinfluss der Matrix.

Durch Variation der Katalysatorkonzentration bei gleichbleibender Aktivatorkonzentration kann das optimale relative Mischungsverhältnis (RV) mit $A : K = 1 : 1,31$ mol, bzw. 1,0 : 2,0 Gew.-%, definiert werden. Mit diesem Verhältnis wird die maximale Polymerisationsrate erreicht und der negative Einfluss einer noch höheren Katalysatorkonzentration möglichst gering gehalten. Durch die mittels FTIR bestimmte Deblockierungstemperatur im Bereich von 133 bis 140 °C besteht das Risiko, dass sich das relative Verhältnis von Aktivator zu Katalysator bei der Verarbeitung im Pultrusionsprozess verschiebt. Die semi-adiabatischen Becherversuche wurden bei $T_0 = 150$ °C durchgeführt, in der Pultrusion wird die Matrix bei deutlich geringeren Temperaturen von 90 bis 110 °C in den Arbeitsbehältern der Dosieranlage vorgehalten und verarbeitet. Somit werden die Deblockierung und weitere Nebenreaktionen vermutlich anders ausgeprägt sein.

Darüber hinaus nimmt die Matrix in einem Pultrusionsprofil nur ca. 30 % des Volumens ein, den überwiegenden Anteil stellen die Verstärkungsfasern dar. Deren Schlichte kann möglicherweise mit den Aktivator- und Katalysatormolekülen reagieren und das Verhältnis ebenfalls verschieben. Daraus folgt, dass das im Rahmen der Rezepturentwicklung ermittelte optimale relative Verhältnis zunächst in der Pultrusion validiert werden muss.

Durch die schrittweise Erhöhung der absoluten Konzentrationen beider Reaktivstoffe in der Schmelze lässt sich die Polymerisationsrate steigern. Ab einer Konzentration von 2,75 Gew.-% des Aktivators C20P und entsprechend 5,50 Gew.-% des Katalysators C10 (R6) wird eine Polymerisationszeit von 22 s erreicht. Auf Basis der reinen Matrixcharakterisierung wird damit im Pultrusionsprozess eine Abzugsgeschwindigkeit von bis zu 1,5 m/min ermöglicht und erlaubt somit grundsätzlich eine wirtschaftliche Produktion.

4 Methodische Prozessentwicklung

Der in-situ Pultrusionsprozess wurde bereits in mehreren Forschungsarbeiten untersucht. Bisherige Untersuchungen haben sich auf die Variation nur einzelner Parameter beschränkt, wie beispielsweise die Matrixrezeptur, den Faservolumengehalt oder Prozesseinstellungen wie die Abzugsgeschwindigkeit. Somit wurden nur punktuelle, meist lineare Zusammenhänge der Parameter ermittelt. Werden nur einzelne Parameter betrachtet, ist es nicht möglich, ein systematisches Prozessverständnis aufzubauen und den Prozess damit zuverlässig und industriell anwendbar zu machen, da die Effektstärke der einzelnen Parameter sowie nicht-lineare Zusammenhänge und mögliche Wechselwirkungen großteils unbekannt bleiben.

Im Rahmen der Prozessentwicklung soll mit Hilfe eines mehrstufigen Ansatzes und dem Einsatz statistischer Methoden systematisch ein umfassendes Prozessverständnis aufgebaut werden, das detaillierte Kenntnis zu den einzelnen Einflussgrößen und den Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen generiert. Mit Hilfe dieser Erkenntnisse soll es möglich werden, Parameterkonfigurationen zu ermitteln, die eine robuste und wirtschaftliche Herstellung hochqualitativer Profile erlauben.

In Abschnitt 4.1 werden die Versuchswerkstoffe erläutert, gefolgt von Abschnitt 4.2, in dem der Versuchsaufbau, die eingesetzten Werkzeuge und die Charakterisierungsmethoden vorgestellt werden. In den grundlegenden Prozessuntersuchungen (Abschnitt 4.3) werden die Erkenntnisse der Rezeptur-entwicklung im Pultrusionsprozess mit Faserverstärkung validiert. Ein geeignetes Werkzeugtemperaturprofil wird ermittelt und unterschiedliche Injektionskammern werden evaluiert. Mit einer teilstatistischen Versuchsplanung (Screening-DoE) werden sieben Material- und Prozessparameter hinsichtlich ihrer Signifikanz auf bestimmte Qualitätskriterien untersucht (Abschnitt 4.4). Die als signifikant bestimmten Parameter werden in einem zweiten Schritt mittels einer flächenzentrierten statistischen Versuchsplanung (FCCCD – Face Centered Central Composite Design) detailliert erforscht (Abschnitt 4.5). Das FCCCD-Design ermöglicht eine genaue Beschreibung von funktionalen Zusammenhängen der signifikanten Einflussparameter auf die Qualitätskriterien in einem mathematischen Modell. Dadurch können Prozess- und Materialeigenschaften auch zwischen den untersuchten Parametereinstellungen vorhergesagt werden. Das Modell dient als Grundlage für die Ableitung und Validierung von Parameterkonfigurationen für eine hochqualitative und hochwirtschaftliche Profilherstellung (Kapitel 5).

4.1 Auswahl der Versuchswerkstoffe

Die Matrix, bestehend aus dem Monomer ε -Caprolactam (AP-Nylon Caprolactam[®]), dem Aktivator HDCL (Brüggolen C20P[®]) und dem Katalysator NaCL (Brüggolen C10[®]) wird bereits in Abschnitt 3.1 detailliert beschrieben und mit den entwickelten Rezepturen eingesetzt.

Als Faserverstärkung werden Glasfasern vom Typ E-Glas der Firma Johns Manville mit einer Feinheit von 2.400 tex und einem mittleren Filamentdurchmesser von ca. 17 μm eingesetzt. Die Handelsbezeichnung der Rovings lautet StarRov[®] 2400-886. Die Fasern werden in Form von Bobbins mit Innenabzug verarbeitet. Die Besonderheit der Fasern ist die reaktive Schichte „JM reactive glass“, welche kovalente Bindungen zwischen Faser und Matrix ausbilden kann und somit in hohen mechanischen Eigenschaften resultiert [137]. Die „Reaktivität“ der Fasern macht somit die Validierung

des relativen Verhältnisses von Aktivator zu Katalysator im Pultrusionsprozess zusätzlich notwendig, um sicherzustellen, dass sich dieses wegen möglicher weiterer Reaktionspartner nicht verschiebt [91].

4.2 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Glasfaserrollen mit Innenabzug werden in Regalen gelagert, siehe Abbildung 4-1. Vor den Regalen sind Rohre („Breaker Bars“) angebracht, welche die Rovings stark umlenken und somit für ein Aufbrechen der beschichteten Faserbündel sorgen und die Imprägnierung vereinfachen. Zusätzlich sorgen die Breaker Bars für eine homogene und geringe Vorspannung der Rovings. Der Faservolumen-gehalt des Profils wird relativ zum Profilquerschnitt über die Anzahl der Rovings eingestellt.



Abbildung 4-1: Regale mit Glasfaser-Bobbins mit Innenabzug. Die einzelnen Rovings werden am Regal durch Breaker Bars umgelenkt, um die beschichteten Faserbündel aufzubrechen. Anschließend werden sie durch Keramikösen in den Trockenofen geführt.

Die Rovings werden einzeln durch Keramikösen in den drei Meter langen Trockenofen geführt, siehe Abbildung 4-2. Darin werden die Fasern sowohl getrocknet als auch vorgewärmt, um ein Erstarren der Matrix zu verhindern. Der Trockenofen wird mit einem 16 kW Luftheritzer und einem Gebläse mit $13,5 \text{ m}^3/\text{min}$ Volumenstrom beheizt. Wahlweise sind zwei weitere Gebläse mit je $13,5 \text{ m}^3/\text{min}$ Volumenstrom im Umluftbetrieb zuschaltbar. Die Regelung der Solltemperatur erfolgt durch ein PT100 Thermoelement nahe des Heißluft-Einlasses im vorderen Drittel des Ofens. Von dort strömt die Luft zum Großteil in den hinteren Teil und tritt über die freien Bereiche der Keramikösen aus.



Abbildung 4-2: Die Fasern werden im Trockenofen über eine Länge von drei Metern durch mehrere Ebenen mit Keramikkösen geführt und mittels Umluft getrocknet, bevor sie in das Pultrusionswerkzeug gelangen.

Nach Verlassen des Ofens treten die heißen und trockenen Fasern in das formgebende Pultrusionswerkzeug ein, siehe Abbildung 4-3. Die Aufspannvorrichtung trägt das Werkzeug und ist auf einem Schlitten positioniert. Die gesamte Vorrichtung ist schwimmend gelagert und wird beim laufenden Prozess gegen eine 100 kN Kraftmessdose gedrückt. Auf diese Weise kann die Abzugskraft mit einer Frequenz von 1 Hz gemessen werden. Der Mischkopf der Dosieranlage ist mit der Injektions- und Imprägnierkammer verschraubt.



Abbildung 4-3: Pultrusionswerkzeug in Aufspannvorrichtung mit elektrischen Heizplatten. Die gesamte Aufspannvorrichtung ist schwimmend gelagert und ermöglicht so die Messung der Abzugskraft.

Die Aufspannvorrichtung ist das vorderste Element der Pultrusionsline im Industriemaßstab von Nanjing LYT (Nanjing Loyalty Composite Equipment Manufacture Company, China), siehe Abbildung 4-4. Die Maschine mit einer Länge von 17 m verfügt über einen 80 kN-Raupenabzug und kann Abzugsgeschwindigkeiten von 0,1 bis 3,0 m/min realisieren. Zwischen Werkzeugaustritt und der Abzugseinheit befindet sich eine sieben Meter lange Kühlzone in der die heißen Profile abkühlen. In diesem Bereich wird mittels zweier Messräder sowohl die Abzugsgeschwindigkeit geregelt als auch die

Länge der Profilstücke gemessen. Nach dem Raupenabzug werden die Profile mittels einer schwimmend gelagerten Säge auf das gewünschte Maß zugeschnitten.



Abbildung 4-4: Pultrusionsline von Nanjing LYT. Am Bedienpanel über der Kühlstrecke werden die Prozessparameter eingestellt. Ein Druckmesssystem erlaubt eine kontinuierliche Überwachung des Kavitätsdrucks.

Im Bereich der Kühlzone ist das Bediensystem der Maschine angebracht. Über ein externes Messsystem werden die sechs Drucksensoren in der Injektionskammer und dem Werkzeug erfasst. Alle Profile in dieser Arbeit werden auf eine Länge von 1.000 mm zugeschnitten und fortlaufend nummeriert, um die Proben nach definierten Laufzeiten des Versuchs entnehmen und zuordnen zu können.

4.2.1 Versuchswerkzeuge

Die Werkzeuge in der Pultrusion basieren in der Regel auf stark geschütztem Know-How, da technische Details wie beispielsweise die Oberflächenbeschichtung, Toleranzen und Geometrien der Injektions- und Imprägnierkammern hohe Investitionen während der Entwicklung erfordern und erst nach langer Betriebszeit validiert werden können. Kostengünstige Lösungen für die beschleunigte Entwicklung wie z.B. Aluminium-Werkzeuge, 3D-gedruckte Injektionskammern, oder Stammform-Einsatz-Lösungen haben sich aufgrund einiger Nachteile (Verformung, Abrieb, Standzeiten) und damit nur begrenzt belastbarerer Ergebnisse nicht durchgesetzt und sind immer noch Stand der Forschung [14].

Aus diesen Gründen wird für die Versuchsdurchführung eine mehrteilige Werkzeugbauweise eingesetzt, die sowohl vergleichbar mit industriell eingesetzten Werkzeugen ist, aber auch eine hohe Flexibilität bei vertretbaren Kosten bietet. Das im Rahmen der Arbeit verwendete Werkzeug besteht aus dem Werkzeugstahl 1.2311, ist 1.000 mm lang, beschichtet mit 30 µm Hartchrom und hat einen Profilquerschnitt von $30 \cdot 4 \text{ mm}^2$ mit einem Eckenradius von 0,5 mm. Die Höhe jeder Formhälfte beträgt 50 mm, die Breite 170 mm.

Aufgrund der sehr niedrigen Viskosität der reaktiven Schmelze werden drei unterschiedliche Injektions- und Imprägnierkammern hinsichtlich ihrer Eignung untersucht. Diese Kammer können mittels seitlich montierter Befestigungsbacken frontal am Hauptwerkzeug angebracht und über Zentrierkonen wiederholgenau ausgerichtet werden.

In Abbildung 4-5 ist die Schnittansicht des Werkzeugs mit einer Injektions- und Imprägnierkammer dargestellt. Das Werkzeug wird in sechs Heizzonen mit jeweils vier elektrischen Heizplatten temperiert.

Alle untersuchten Kammern besitzen eine konische Form und verjüngen sich linear bis zum Übergang in das Hauptwerkzeug, in dem der Querschnitt über die gesamte Länge konstant bleibt. Um ein Herauslaufen der niederviskosen Matrix zu verhindern, wird vor jede Injektionskammer ein 50 mm langer „Tear-Drop-Vorsatz“ montiert, der dieselbe Breite wie die Werkzeugkavität und 125 % der Höhe hat. Die Kammern haben mehrere Injektionspunkte auf der Oberseite, wovon jeweils ein Punkt verwendet wird. Die weiteren Injektionspunkte bleiben verschlossen. Auf der Unterseite der Kammer befinden sich Bohrungen für Drucksensoren (Typ Kistler 6161AA) im Abstand von 50 mm, um den Druckverlauf in der Kammer und dem Anfangsbereich des Werkzeugs zu messen. Die Aufzeichnung des Werkzeuginnendrucks erfolgt über eine externe Messbox mit einer Frequenz von 10 Hz.

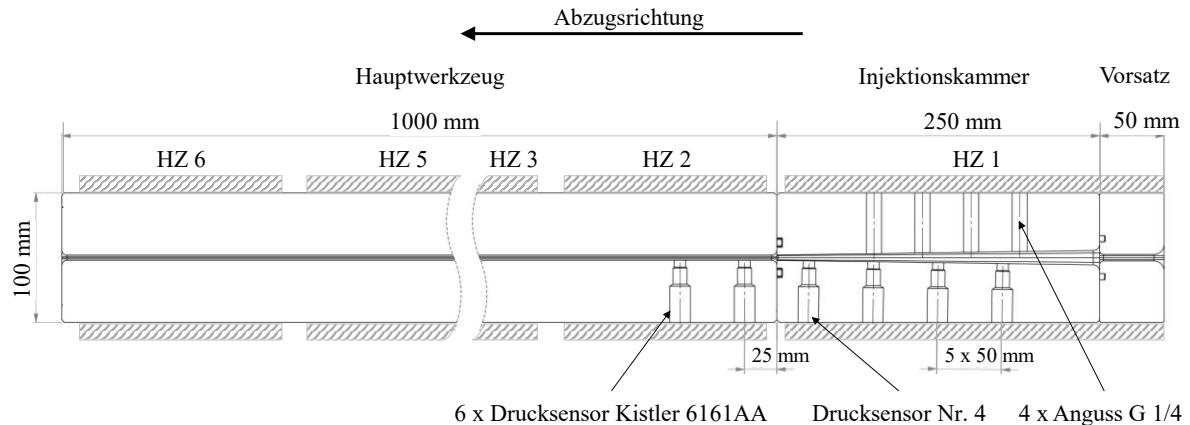


Abbildung 4-5: Schnittansicht des Werkzeugs mit Injektionskammer und Vorsatz

Abbildung 4-6 zeigt die drei zu untersuchenden Kammern mit unterschiedlicher Länge und unterschiedlichem Konuswinkel. Kammer (a) besitzt eine Länge von 430 mm und einen Öffnungswinkel von $2 \cdot 1,6^\circ$. Diese Kammer stellt den aktuellen Stand der Technik am Fraunhofer ICT für die Verarbeitung hoch-reaktiver Polyurethansysteme dar und dient als Referenz. Sie besitzt zudem ein Sichtfenster im vorderen Bereich zur Beobachtung der quasi-statischen Fließfront. Die Kammer (b) hat eine Länge von 340 mm und einen Öffnungswinkel von $2 \cdot 1,2^\circ$, Kammer (c) ist 250 mm lang und hat einen Öffnungswinkel von $2 \cdot 0,8^\circ$.

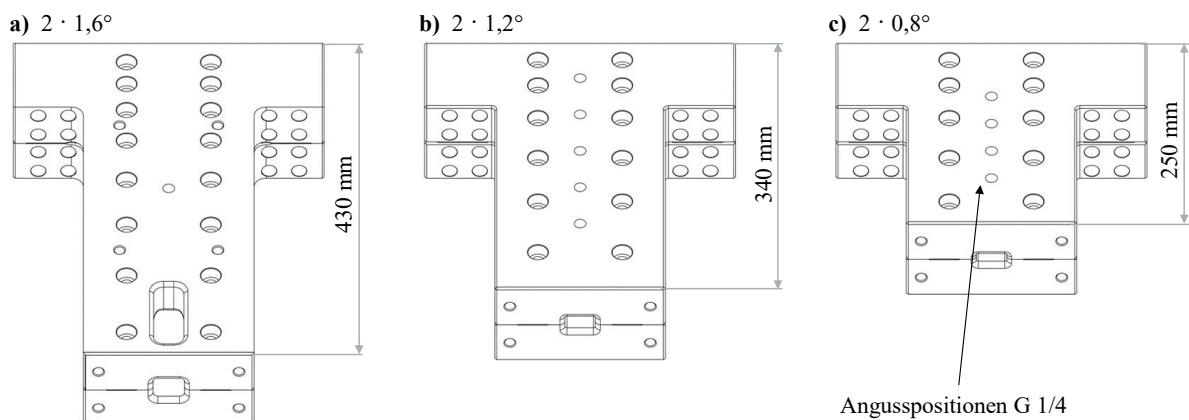


Abbildung 4-6: CAD-Ansichten der drei zu untersuchenden Injektions- und Imprägnierkammern. a) Länge: 430 mm, Öffnungswinkel: $2 \cdot 1,6^\circ$; b) Länge: 340 mm, Öffnungswinkel: $2 \cdot 1,2^\circ$; c) Länge: 250 mm, Öffnungswinkel: $2 \cdot 0,8^\circ$

Die Auslegung der Kammern basiert auf der Annahme, dass durch die niedrige Viskosität des ε -Caprolactam der für Polyurethan geeignete Winkel möglicherweise zu groß ist und damit nicht genug Imprägnierdruck entsteht, wodurch eine geringere Imprägniergüte resultiert. Zusätzlich soll durch die unterschiedliche Länge der Kammern ermittelt werden, wie sich die Selbstreinigung, also der kontinuierliche Austausch reaktiver Matrix um Ablagerungen zu vermeiden, in Abhängigkeit des freien Volumens verhält.

Die Kavitätsvolumina der drei Injektionskammern, aufgeteilt nach dem Volumen von Matrix und Fasern, sind in Abbildung 4-7 dargestellt. Der Faservolumengehalt im fertigen Profil mit $30 \cdot 4 \text{ mm}^2$ beträgt konstant 70 % und nimmt in allen Kammern linear in Abhängigkeit der Länge ein konstantes Volumen ein (grüne Linie). Durch die unterschiedlichen Konuswinkel nimmt das freie Volumen, das für die Matrix zur Verfügung steht, nicht-linear zu. Daraus ergeben sich unterschiedliche Verhältnisse der Volumina von Faser zu Matrix, siehe Tabelle 4-1.

Tabelle 4-1: Volumina von Matrix und Fasern und deren Verhältnis in Abhängigkeit der zu untersuchenden Injektionskammer. Mit größer werdendem Öffnungswinkel nimmt das Volumen der Matrix nicht-linear zu.

Injektionskammer	V_{Faser} in cm^3	V_{Matrix} in cm^3	$V_{\text{Faser}} : V_{\text{Matrix}}$
a) $2 \cdot 1,6^\circ$, $L = 430 \text{ mm}$	38	172	1 : 4,5
b) $2 \cdot 1,2^\circ$, $L = 340 \text{ mm}$	30	86	1 : 2,9
c) $2 \cdot 0,8^\circ$, $L = 250 \text{ mm}$	22	36	1 : 1,6

In den Versuchen ist zu prüfen, wie sich das freie Volumen für die Matrix und der Einlaufwinkel auf den Prozess und die Profileigenschaften auswirken.

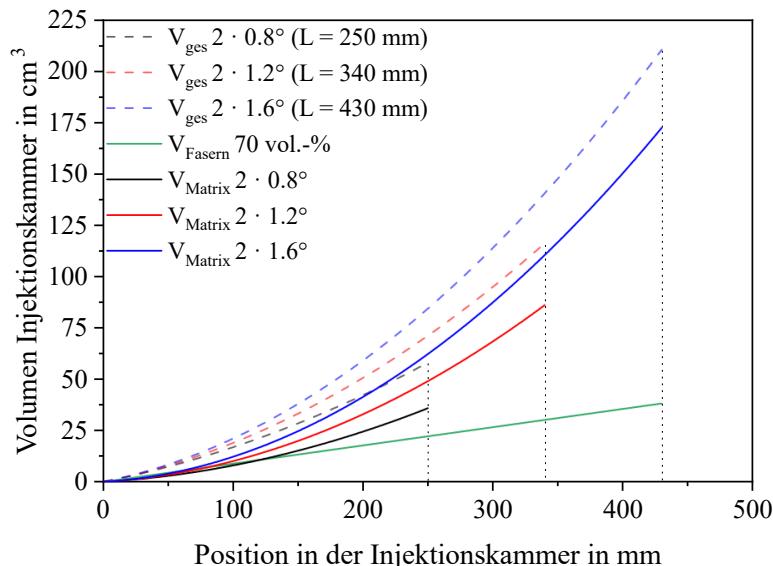


Abbildung 4-7: Volumen von Fasern und Matrix in den Injektionskammern mit unterschiedlichen Längen und Öffnungswinkeln. Mit größer werdendem Öffnungswinkel nimmt das Volumen der Matrix nicht-linear zu.

4.2.2 Material- und Prozesscharakterisierung

Die Probenentnahme bei den beiden Versuchskampagnen in Kapitel 4 erfolgt unterschiedlich, siehe Abbildung 4-8. Bei der Screening-DoE beträgt die Versuchslaufzeit 75 min, die Proben werden nach 70 % der Laufzeit, also aus den Laufmetern um Minute 53 entnommen. Bei der FCCC-DoE dauert ein Versuch 90 min, die Proben und Prozessdaten werden aus den letzten 10 % des Versuchs, also im Bereich von Minute 81 bis 90 entnommen. Die Wahl der Stellen zur Probenentnahme beruht auf Vorversuchen die zeigen, dass sich nach einer gewissen Zeit eine quasi-konstante Abzugskraft einstellt. Die beiden Abzugskraftkurven in Abbildung 4-8 stellen beispielhaft das Einlaufverhalten unterschiedlicher Versuchseinstellungen dar. Die gepunkteten Linien der beiden Versuche geben den Mittelwert der Abzugskraft von Minute 50 bis 90 an.

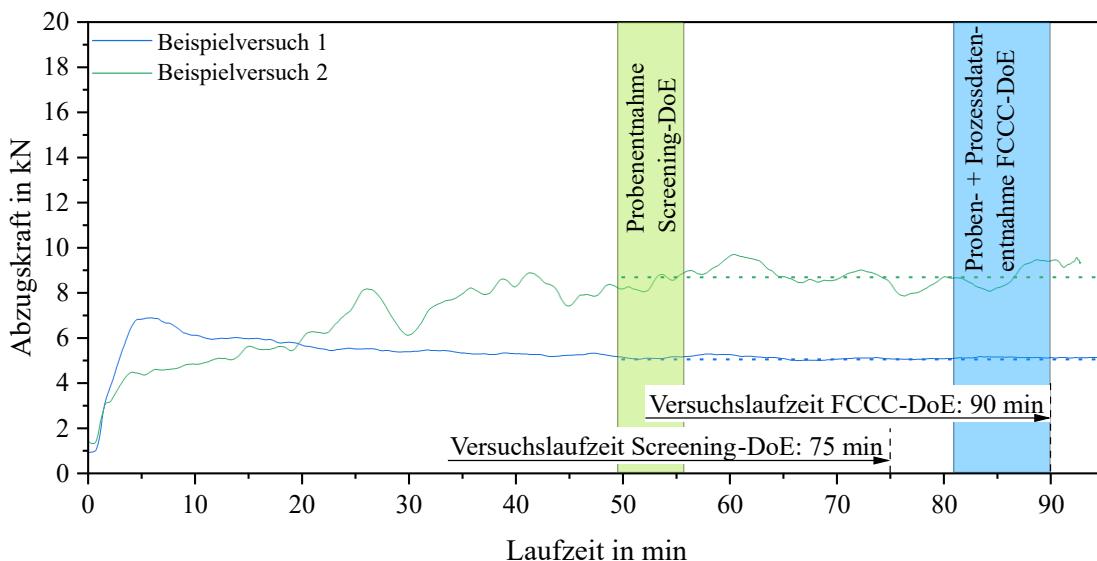


Abbildung 4-8: Schematische Darstellung von zwei Beispielversuchen mit ihrem Einlaufverhalten. Bei der Screening-DoE werden die Proben aus den Laufmetern um Minute 53 entnommen, bei der FCCC-DoE werden die Proben aus dem Bereich von Minute 81 bis 90 entnommen.

Ab etwa Minute 50 ist bei beiden Beispielversuchen kein Trend der Abzugskraft mehr sichtbar. Daraus wird gefolgt, dass der Prozess nach dieser Zeit „eingelaufen“ ist und die Profileigenschaften ab diesem Zeitpunkt konstant bleiben. Die Verlängerung der Versuchslaufzeit und Verschiebung des Entnahmebereichs bei der FCCC-DoE wurde auf Basis der Ergebnisse der ersten Versuchskampagne (Screening-DoE) entschieden, um die Validität der Ergebnisse der zweiten Kampagne zusätzlich um einen gewissen Sicherheitsfaktor zu erhöhen.

Restmonomergehalt

Die Bestimmung des Restmonomergehalts wird analog zur Beschreibung in Abschnitt 3.2.2 auf Seite 31 durchgeführt. Die Probenpräparation aus den Pultrusionsprofilen unterscheidet sich wie folgt:

Die Probenmasse wird anhand des spezifischen Faservolumengehalts jedes Versuchs so berechnet, dass sie 2,5 g aPA6-Matrix enthält. Die Profile werden mit einer Hebeleinschere manuell in Stücke von maximal $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ zerkleinert (siehe Abbildung 4-9) und anschließend bei 50°C für 72 Stunden unter Vakuum getrocknet und dann extrahiert. Jede Versuchseinstellung wird dreifach bestimmt.



Abbildung 4-9: Zerkleinerte Profile zur Bestimmung des Restmonomergehalts mittels Soxhlet-Extraktion und anschließender RP-HPLC

Mit dieser Methode wird nur der Anteil des Monomers bezogen auf die identische Matrixmasse unabhängig des Faservolumengehalts bestimmt und keine Di-, Tri- und Oligomere. Letztere sind zwar nachteilig für die Polymereigenschaften, schädigen aber nicht wie das als Weichmacher wirkende Monomer die Bauteiloberfläche und das Faser-Matrix-Interface.

Scherfestigkeit

Die axiale interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) wird mit Hilfe des am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entwickelten "Edge-shear Test" charakterisiert. Dieser wurde speziell für die Scherprüfung von Faserverbundkunststoffen mit duktiler Matrix entwickelt [138]. Abbildung 4-10 zeigt den Prüfaufbau mit einer 10 mm hohen und 15 mm breiten Probe. Die optimale Höhe von 10 mm für eine geringe Standardabweichung sowie ein reduziertes Risiko des Verkippens und Druckversagens der Probe wurde in Vorversuchen ermittelt. Die Proben werden im trockenen Zustand auf einer Universalprüfmaschine Inspect table 5 kN von Hegewald Peschke Mess- und Prüftechnik GmbH geprüft und mit einer Anfangskraft von 20 N belastet, der Scherspalt ist auf 0,2 mm eingestellt. Die Prüfungen werden mit einer konstanten quasi-statischen Geschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Jede Versuchseinstellung wird sechsfach bestimmt. [139]

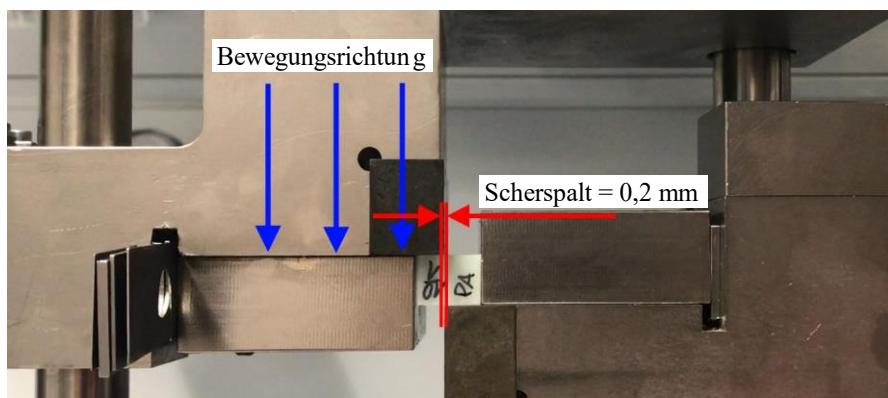


Abbildung 4-10: Aufbau des Edge-shear-Tests zur Bestimmung der axialen interlaminaren Scherfestigkeit mit eingespannter Probe

Meistens werden duromere Pultrudate und FVKs im Allgemeinen mittels ILSS-Prüfung nach DIN EN ISO 14130 charakterisiert. Aufgrund der duktilen thermoplastischen Matrix tritt bei den Probekörpern allerdings ein nicht-normgerechtes Versagen ein. Eine Erläuterung mit vergleichender Prüfung von Edge-shear-Test und ILSS an identischen Proben ist Anhang 2 zu entnehmen.

Imprägniergüte

Zur Bestimmung der Imprägniergüte werden die Proben mit einer wassergekühlten Präzisionstrennmaschine Secotom-10 der Firma Struers GmbH in 10 mm lange Stücke geschnitten, eingebettet und anschließend geschliffen. Das Schleifen und Polieren erfolgt in sechs Schritten bis zu einer Feinheit von $3 \mu\text{m}$. Die Imprägniergüte wird grafisch über das Verhältnis der Pixelanzahl des gesamten Profilquerschnitts zur trockenen Profilfläche berechnet, die durch den markierten Bereich dargestellt wird, siehe Abbildung 4-11. Jede Versuchseinstellung wird dreifach bestimmt. [139]



Abbildung 4-11: *Makroskopisches Bild einer präparierten Probe. Die Imprägniergüte wird durch das Verhältnis des gesamten Profilquerschnitts zur trockenen Profilfläche berechnet.*

Laufzeit

Das Pultrusionsverfahren zeichnet sich im industriellen Umfeld durch einen kontinuierlichen Mehrschichtbetrieb aus, in dem Laufzeiten häufig über Produktionsvolumina definiert werden und mehrere Tage bis Wochen ununterbrochen andauern. Für eine wirtschaftlich umsetzbare Versuchsdurchführung ist es somit erforderlich, eine maximale Laufzeit je Versuchseinstellung festzulegen. Wie bereits einleitend erläutert, wird die maximale Laufzeit für die Screening-DoE auf 75 min festgelegt, für die FCCC-DoE auf 90 min. Die Zeitmessung beginnt mit dem ersten nachweisbaren Kraftanstieg nach Injektionsstart. Für stabile Parametereinstellungen wird das Ende des Versuchs mit einem manuellen Stopp begrenzt. Bei manchen Parametereinstellung bilden sich Anhaftungen der Matrix in der Werkzeugkavität, die zu einem Anstieg der Abzugskraft und häufig auch zu einem vollständigen Prozessabbruch führen. Als messbares Ende solcher Versuche wird der Zeitpunkt des ersten sichtbaren Kraftanstiegs infolge von Anhaftungen gewählt. [139]

Imprägnierdruck

Der Imprägnierdruck wird mit sechs Kistler RTM-Drucksensoren Typ 6161AA gemessen. Die Sensoren sind im Abstand von je 50 mm in Injektionskammer und Hauptwerkzeug verbaut und haben direkten Kontakt zur Matrix und den Fasern, siehe Abbildung 4-5 auf Seite 45. Die Messfrequenz beträgt 10 Hz. Für die Auswertung in der FCCC-DoE wird der Drucksensor Nr. 4 am Ende der Injektionskammer, unmittelbar vor dem Hauptwerkzeug, verwendet. Die Sensoren sind piezoelektrisch, was einen Sensordrift über längere Messzeiten verursacht. Um diesen linearen Drift auszugleichen, wurde folgende Methode entwickelt:

Werden alle Prozess- und Materialparameter konstant gehalten, lässt sich nach der Einlaufphase des Prozesses die Änderung des Imprägnierdrucks linear mit der Änderung der Abzugskraft korrelieren. Der bauartbedingte Sensordrift und der Einfluss der Abzugskraft auf den Druck überlagern sich also. Um den reinen Sensordrift zu ermitteln, muss der Einfluss der Abzugskraft herausgefiltert werden. Die Abhängigkeit des Drucks p von der Abzugskraft F zum Zeitpunkt t lässt sich mit den Proportionalitätsfaktor a nach Gleichung (17) beschreiben:

$$p(t) = a \cdot F(t) \quad (17)$$

Für das Zeitintervall t_1 bis t_2 ergibt sich somit das Verhältnis in Gleichung (18):

$$\frac{p(t_2)}{p(t_1)} = \frac{a}{a} \cdot \frac{F(t_2)}{F(t_1)} \quad \text{bzw.} \quad p(t_2) = p(t_1) \cdot \frac{F(t_2)}{F(t_1)} \quad (18)$$

Die Druckänderung Δp_{Kraft} , bedingt durch eine Änderung der Abzugskraft von t_1 bis t_2 , lässt sich mit Gleichung (19) wie folgt berechnen:

$$\Delta p_{\text{Kraft}} = p(t_2) - p(t_1) = p(t_1) \cdot \frac{F(t_2)}{F(t_1)} - p(t_1) = \left(\frac{F(t_2)}{F(t_1)} - 1 \right) \cdot p(t_1) \quad (19)$$

Wird Δp_{Kraft} vom gemessenen Druck $p(t)$ subtrahiert, sind die Drücke um den Einfluss der Abzugskraft bereinigt. Im zweiten Schritt lässt sich der reine Sensordrift über einen linearen Fit korrigieren. Somit können die um Abzugskraft und Sensordrift bereinigten absoluten Imprägnierdrücke für die Auswertung verwendet werden.

Abzugskraft

Die entstehende Abzugskraft wird mittels eines Druckkraftsensors Typ 8526-6100 von Burster Präzisionsmesstechnik GmbH & Co. KG mit einer Frequenz von 1 Hz gemessen. Die Messdose ist geschützt unter dem schwimmend gelagerten Werkzeugaufspanntisch angebracht und wird während dem Profilziehen gegen das Maschinengestell gedrückt.

Für die Auswertung der FCCC-DoE wird die Abzugskraft in zwei Formen verwendet. Zum einen wird die absolute Abzugskraft je Versuchseinstellung durch Berechnung des Mittelwerts von Versuchsminute 81 bis 90 bestimmt, zum anderen wird in eben diesem Zeitraum die relative Standardabweichung um den Mittelwert berechnet und dient als Maß für die Prozesshomogenität.

Profiltemperatur

Die Profiltemperatur wird im Prozess mit einem Thermoelement Typ K gemessen. Der Sensor besteht aus einer ca. 10 m langen Glasseidenlitze (Omega TT-KI-36-SLE) und einem verdrillten Ende, an dem die Temperatur durch Kontakt der beiden Drähte gemessen wird. Die verdrillte Messspitze wird an einen im Profilmittelpunkt liegenden Roving geflochten und so durch die gesamte Linie (Trockenofen, Injektionskammer, Werkzeug, Kühlstrecke) gezogen. Der Temperaturverlauf wird mit einer Frequenz von 1 Hz aufgezeichnet.

4.3 Grundlegende Prozessuntersuchungen

Die in der Rezepturenentwicklung in Kapitel 3 gezeigten Zusammenhänge der Konzentrationen von Aktivator zu Katalysator mit den Polymereigenschaften sollen nachfolgend auf Prozessebene untersucht und validiert werden. Hierzu wird zunächst das relative Mischungsverhältnis in Kombination mit den Verstärkungsfasern validiert. Nachfolgend wird das Werkzeugtemperaturprofil vorgestellt und optimiert. Zusammen mit der Vorauswahl der Injektionskammergeometrien wird die Grundlage für die nachfolgenden statistischen Versuchsplanungen geschaffen.

4.3.1 Validierung der Rezepturentwicklung im Pultrusionsprozess

Die Ergebnisse der Rezepturentwicklung mit reiner Matrix zeigen hinsichtlich Polymerisationsgeschwindigkeit ein ideales relatives Verhältnis für einen möglichst geringen Katalysatorgehalt von 2,0 Gew.-% C10 zu 1,0 Gew.-% Aktivator C20P. Durch die Verwendung der Fasern mit „reaktiver Schlichte“ besteht die Möglichkeit, dass sowohl Aktivator als auch Katalysator mit der Schlichte und unbeschichteten Bereichen der Faseroberfläche reagieren und sich das Verhältnis damit verschiebt. Im Stand der Technik wird von einer **Reaktion des Aktivators** durch Bildung von Urethan-Bindungen mit der Schlichte und einer **Deaktivierung des Katalysators** durch Hydroxyl-Gruppen der unbeschichteten Faseroberfläche berichtet [82, 91, 140].

Um auch im Pultrusionsprozess den Katalysatorgehalt möglichst gering zu halten, die Polymereigenschaften und die Reaktionsgeschwindigkeit aber dennoch möglichst hoch einzustellen, werden drei ausgewählte Verhältnisse validiert. Als zentrales Verhältnis wird RV5 festgelegt, das die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit bei möglichst geringem Katalysatoreinsatz in der Rezepturentwicklung erreicht hat, siehe Abschnitt 3.2.4, Seite 33. Neben diesem Verhältnis werden zusätzlich RV3 und RV7 untersucht. Die Schrittweite der betrachteten Verhältnisse wurde so gewählt, dass bei zweifachem Abstand zum zentralen Verhältnis RV5 Unterschiede im Material deutlicher sichtbar werden. Tabelle 4-2 zeigt die validierten Verhältnisse im Pultrusionsprozess mit den entsprechenden Konzentrationen von Aktivator und Katalysator. Der Aktivatorgehalt wird mit 3,00 Gew.-% konstant gehalten.

Tabelle 4-2: Validierte relative Verhältnisse von Aktivator zu Katalysator. Die Konzentration des Aktivators wird bei 3,00 Gew.-%, bzw. 0,70 mol-% konstant gehalten.

Formulierung	Verhältnis [mol : mol]	Aktivator in mol-%	Katalysator in mol-%	Aktivator in Gew.-%	Katalysator in Gew.-%
RV3-Val	1,00 : 1,16	0,70	0,81	3,00	5,28
→ RV5-Val	1,00 : 1,31	0,70	0,92	3,00	6,00
RV7-Val	1,00 : 1,47	0,70	1,03	3,00	6,72

Durch die konstant gehaltene Konzentration des Aktivators wird der Einfluss möglicher Reaktionen mit der Schlichte auf ihn nicht sichtbar, da er sich auf alle drei betrachteten Verhältnisse gleichermaßen auswirkt. Somit ist es möglich, rein den Einfluss der Schlichte auf das relative Verhältnis, bzw. den Einfluss des Katalysators zu untersuchen und die Ergebnisse der Rezepturentwicklung zu validieren.

Abbildung 4-12 zeigt die zahlen- (M_n) und gewichtsmittleren Molmassen (M_w) der im Pultrusionsprozess validierten relativen Verhältnisse (RVx-Val). Die Mittelwerte von M_n sind mit (140.800 ± 700) g/mol und einer Standardabweichung von 10.600 g/mol praktisch identisch. Die Mittelwerte der gewichtsmittleren Molmassen mit 666.400 g/mol, 601.300 g/mol und 628.000 g/mol und einer mittleren Standardabweichung von 39.400 g/mol zeigen in Minimum bei RV5, sind aber zum Teil von der Streuung überlagert. Der Mittelwert des Restmonomergehalts von RV3-Val beträgt 0,44 %, der von RV5-Val 0,37 % und der von RV7-Val 0,38 %. Mit zunehmender Konzentration des Katalysators verringert sich deren Streubreite. Relativ ergibt sich ein um 19 % höherer Restmonomergehalt für RV3-Val im Vergleich zu RV5-Val. Durch die sich teils überlagernden Streuungen sind die Unterschiede nicht hoch signifikant, ein Trend ist jedoch klar ersichtlich. Die mit DSC-Messungen bestimmte Kristallinität der ersten Aufheizung (1. AH) beträgt bei RV3-Val ca. 30 %, bei RV5-Val und RV7-Val etwa 33 %.

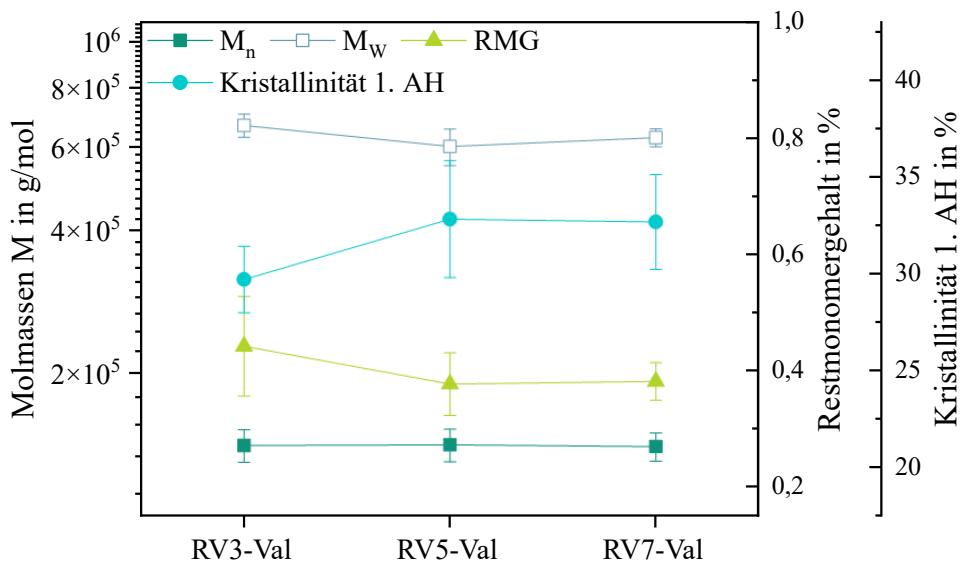


Abbildung 4-12: Molmassen M_n und M_w , Restmonomergehalte (RMG) und Kristallinität der im Pultrusionsprozess validierten relativen Verhältnisse RV3-Val bis RV7-Val

Mögliche Effekte der Schlichte auf die Polymerisation und Polymereigenschaften wurden unabhängig von der Rezeptur und dem relativen Verhältnis von [A] : [K] bereits von [71, 82] untersucht. Murray et al. und van Rijswijk et al. zeigen, dass durch Deaktivierung des Katalysators der Gesamtumsatz der Polymerisation reduziert wird. Dies führt zu einem erhöhten Restmonomergehalt [71, 82]. Der höhere Restmonomergehalt bei RV3-Val lässt sich somit mit einem Katalysatormangel begründen.

Ähnliche Molmassen sind aufgrund der identischen Aktivatorkonzentration und damit gleicher Anzahl an Wachstumszentren plausibel. Die Polydispersität (M_w / M_n) ist bei RV5 am geringsten und deutet darauf hin, dass RV5 den geringsten Anteil an niedermolekularen Verbindungen aufweist.

Die reduzierte Kristallinität ist ein weiterer Indikator für eine ungenügende Polymerisationsgüte bei RV3-Val, da die Kristallinität mit steigendem Restmonomergehalt abnimmt [77].

Somit lässt sich aus den Ergebnissen zusammenfassen, dass bei RV3-Val ein Katalysatormangel vorliegt, der in verringerten Polymereigenschaften, wie einem höheren Restmonomergehalt und geringerer Kristallinität sichtbar wird. Die Rezepturen RV5-Val und RV7-Val zeigen für alle untersuchten Eigenschaften sehr ähnliche Werte. Dies lässt keine Verbesserung in Richtung einer noch höheren Katalysatorkonzentration erwarten. Daraus lässt sich schließen, dass sowohl bei der reinen Matrix als auch in Kombination mit Fasern mit „reaktiver Schlichte“, das gleiche Verhältnis von Aktivator zu Katalysator mit 1,0 Gew.-% C20P zu 2,0 Gew.-% C10 am besten geeignet ist und deshalb für die folgende Versuchsdurchführung eingesetzt wird.

4.3.2 Festlegung des Werkzeugtemperaturprofils

Das Werkzeugtemperaturprofil ist von hoher Bedeutung für die Polymerisation der Matrix und die Prozessstabilität. In den meisten Arbeiten wird in der Injektionskammer eine Temperatur von 90 bis 130 °C eingestellt [12, 15, 122, 125], gefolgt von einem Temperatursprung auf 130 bis 180 °C für das Hauptwerkzeug, bzw. den Hauptpolymerisationsbereich. Teilweise wird auch von einer Kühlzone am Ende des Werkzeugs berichtet, welche 10 bis 20 °C niedriger temperiert ist [15, 122].

Basierend auf den bisherigen Arbeiten im Stand der Technik, Vorversuchen und den eigenen Ergebnissen der Rezepturentwicklung in Kapitel 3 werden zwei Temperaturprofile definiert, siehe Tabelle 4-3. Die Temperaturprofile unterscheiden sich in Heizzone 2 und Heizzone 6. Die präzise Regelung der Pultrusionsanlage ermöglicht die Temperierung mit ca. $\pm 0,3$ °C. Heizzone 1 temperiert die Injektionskammer, die Heizzonen 2 - 6 das Hauptwerkzeug. Die Länge jeder Heizzone im Hauptwerkzeug beträgt damit ca. 200 mm.

Tabelle 4-3: Soll-Temperaturen der Heizzonen 1 - 6 der beiden Temperaturprofile. Die präzise Regelung der Pultrusionsanlage ermöglicht die Temperierung mit ca. $\pm 0,3$ °C. Heizzone 1 temperiert die Injektionskammer, die Heizzonen 2 - 6 das Hauptwerkzeug.

WZG- Temperaturprofil	Heizzone 1	Heizzone 2	Heizzone 3	Heizzone 4	Heizzone 5	Heizzone 6
Profil Nr. 1 (Abbildung 4-13)	90 °C	90 °C	150 °C	160 °C	170 °C	170 °C
Profil Nr. 2 (Abbildung 4-14)	90 °C	100 °C	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C

Sobald die beiden Matrixkomponenten am Injektionspunkt vermischt injiziert werden, beginnt die Polymerisationsreaktion, die bei der eingestellten Matrixtemperatur von 110 °C in der Dosieranlage noch sehr langsam abläuft. Um die Polymerisation und damit auch den Viskositätsanstieg im Bereich der konischen Injektionskammer (Heizzone 1) möglichst gering zu halten, wird deren Temperatur auf 90 °C festgelegt. Diese liegt 20 °C über dem Schmelzpunkt des Monomers. So wird sichergestellt, dass dieses stets flüssig bleibt und mit einer geringen Viskosität eine gute Imprägnierung der Fasern ermöglicht. Der Übergangsbereich der Injektionskammer in das Hauptwerkzeug (Heizzone 2) ist ebenfalls auf 90 °C temperiert, da besonders in diesem Bereich eine niederviskose, kurzkettige Matrix für eine gute Imprägnierung wichtig ist. Zudem wird vermieden, dass die Injektionskammer durch Wärmeleitung im Werkzeugstahl von einer höher temperierten Heizzone 2 im Hauptwerkzeug aufgeheizt wird und damit Matrixablagerungen in der Injektionskammer entstehen können, die zu einem instabilen Prozess führen. In Heizzone 3 erfolgt ein starker Sprung auf 150 °C. Dieser lässt sich mit den Polymerisationsbedingungen begründen. Laut Stand der Technik beträgt die ideale Polymerisationstemperatur für hohe mechanische Eigenschaften des Verbundes und hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten 145 bis 150 °C [62, 105]. Anders als in den bisher veröffentlichten Arbeiten wird die Temperatur des Werkzeugs in den nachfolgenden Heizzonen nicht konstant gehalten, sondern mit einem Temperaturgradienten bis zum Werkzeugende erhöht.

Dieser Ansatz basiert auf den Untersuchungen zur Reaktionskinetik in Kapitel 3, bei denen der exotherme Anstieg ein vergleichbares Verhalten zeigt. So ist die Intention, die Polymerisation durch den Gradienten zu unterstützen und keine Reaktionswärme aus dem Profil zu ziehen. Auf diese Weise wird über die Werkzeulgänge mehr Energie eingebracht, die Polymerisation läuft dadurch schneller ab und erlaubt höhere Abzugsgeschwindigkeiten. Darüber hinaus ist die Polymerisation bei Temperaturen > 150 °C schneller als die Kristallisation, die bei der AAROP gleichzeitig ablaufen. Damit wird ein Einfrieren von freien Monomeren in die Kristallstrukturen des aPA6 vermieden und der Restmonomergehalt gering gehalten. Auf eine Kühlzone am Ende des Werkzeugs wie bei [15] und [122] wird verzichtet, da dies nicht plausibel zu erklären wäre. Die Besonderheit der AAROP ist, dass sie im Bereich von 130 bis 200 °C abläuft, also unterhalb des Schmelzpunkts von aPA6 bei ca. 220 °C. Das vollständig polymerisierte Profil liegt beim Verlassen des Werkzeugs somit bereits in fester Form vor. Die Matrix gewinnt durch die einsetzende Kristallisation in der Kühlstrecke zwischen Werkzeug und

Abzugseinheit zusätzlich an Steifigkeit. Eine Kühlung in Heizzone 6 würde lediglich die nutzbare Werkzeuglänge reduzieren.

In Abbildung 4-13 ist die Temperatur des Pultrusionsprofils aus zwei Messungen (grüne und graue Linien) mit eingestelltem Werkzeug-Temperaturprofil Nummer 1 (rot) dargestellt. Sobald der Sensor die quasi-statische Fließfront der heißen Schmelze trifft, ist ein Sprung in der erfassten Temperatur zu erkennen. Kurz nach dem Übergang ins Hauptwerkzeug bei Position 130 mm ist eine leichte Senke der Profiltemperatur mit einem Minimum von 95,6 °C zu erkennen. Durch den Sprung auf 150 °C in Heizzone 3 steigt die Temperatur im Profilkern und zeigt bei Position 880 mm eine deutliche Abweichung zur Werkzeugtemperatur von 170 °C mit einem Maximum bei 179,0 °C. Beim Verlassen des Werkzeugs beträgt die Temperatur des Profils noch ca. 172 °C.

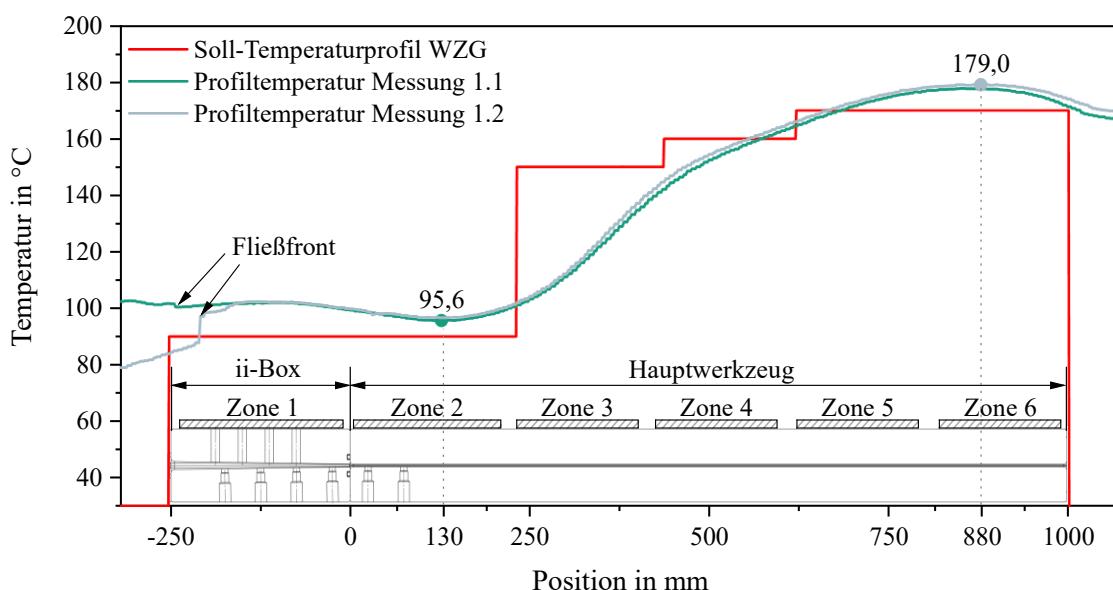


Abbildung 4-13: Temperatur des Pultrusionsprofils im Prozess mit Werkzeugtemperaturprofil 1 bei 0,7 m/min und 65 % Faservolumengehalt

Die Verringerung der Profiltemperatur in Heizzone 2 liegt an der Absorption der Wärme von Matrix und Fasern durch das kältere Werkzeug. Das Überschwingen in Heizzone 5 und 6 lässt sich mit der exothermen Polymerisationsreaktion begründen, bei der vor allem in der Profilmittte eine höhere Temperatur entsteht. Der beginnende Temperaturabfall in Heizzone 6, bevor das Pultrusionsprofil das Werkzeug verlässt, liegt einerseits an der geringeren Werkzeugtemperatur und andererseits an der Aufspannvorrichtung der Pultrusionsanlage. Durch die Temperatur von 170 °C in Heizzone 6 wird dem Profil Wärme entzogen und durch die nicht beheizte Aufspannvorrichtung entsteht ein Temperaturgradient im Werkzeug, der in den letzten 50 bis 80 mm zu einer Reduzierung der Werkzeugtemperatur führt. Dieser Gradient entsteht trotz der präzisen Regelung, da der Temperatursensor von Heizzone 6 ca. 120 mm vor Ende des Werkzeugs eingebracht ist, also bei Position 880 mm.

Das Temperaturprofil Nr. 2 ist in Abbildung 4-14 dargestellt. Heizzone 2 und Heizzone 6 sind jeweils um 10 °C höher temperiert. Zusätzlich ist der Tear-Drop Vorsatz an der Injektionskammer montiert, der eine konstante Position der Fließfront bewirkt. Es ist zu sehen, dass die Temperatur des Pultrusionsprofils in Heizzone 2 bei Position 100 mm mit 106,0 °C deutlich höher ist als in Abbildung 4-13 mit 95,6 °C. In Heizzone 6 wird eine um ca. 2 °C höhere Maximaltemperatur im Profil gemessen.

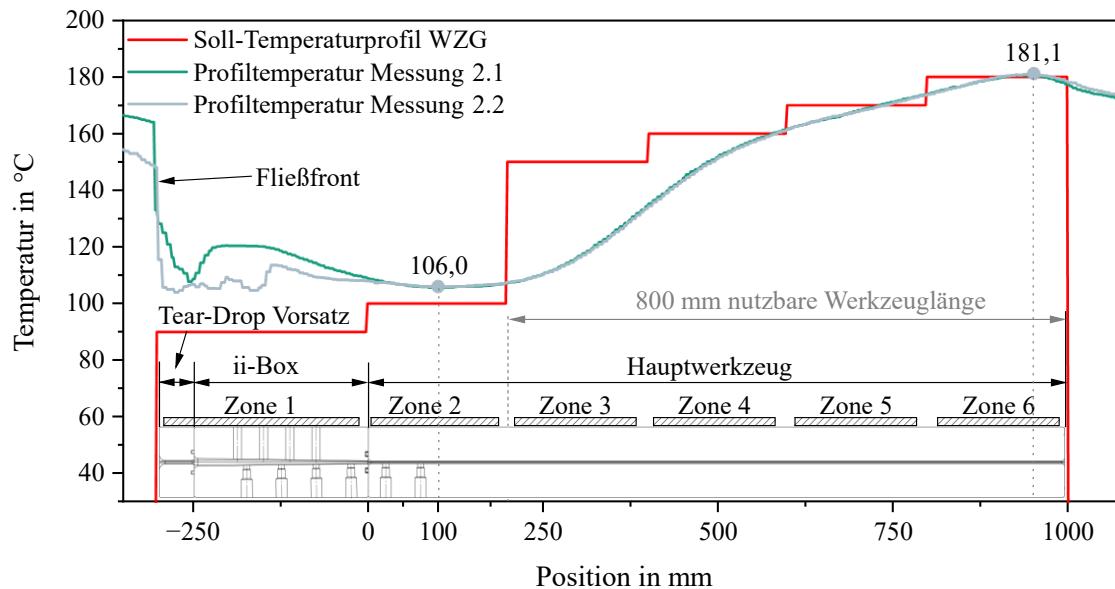


Abbildung 4-14: Temperatur des Pultrusionsprofils im Prozess mit Werkzeugtemperaturprofil 2 bei 0,7 m/min und 65 % Faservolumengehalt

Die höhere Temperatur des Pultrusionsprofils lässt sich einerseits mit der 10 °C höheren Temperatur in Heizzone 2 begründen, andererseits sind auch die eintretenden Fasern heißer und bringen somit mehr Energie in das Profil. Durch die beiden Anpassungen kann die Temperatur im Profil erhöht werden, was zu einer effizienteren Nutzung der verfügbaren Werkzeuglänge führt. Ab Heizzone 3 steigt die Temperatur graduell und erreicht in Heizzone 6 bei Position 950 mm den Höhepunkt mit 181,1 °C. Der Temperaturabfall am Werkzeugende tritt im Vergleich zu Abbildung 4-13 erst deutlich später ein. So wird dem Profil weniger Energie entzogen, die nach Verlassen des Werkzeugs noch für die Nachpolymerisation der Matrix zur Verfügung steht und den Gesamtumsatz weiter erhöht. Das Werkzeugtemperaturprofil 2 wird daher für die weitere Prozessentwicklung eingesetzt.

Die Positionierung der Heizzonen im Werkzeugtemperaturprofil 2 führt somit zu einer „nutzbaren Werkzeuglänge“ von ca. 800 mm bei einer Gesamtwerkzeuglänge von 1.000 mm. Diese 800 mm werden in Kapitel 3 zur Berechnung der für die Polymerisation zur Verfügung stehenden Zeit genutzt, um die geeigneten Rezepturen für die Prozessentwicklung auszuwählen.

4.3.3 Vorauswahl der Injektionskammergeometrie

In Vorversuchen wird die grundsätzliche Eignung der drei zu untersuchenden Injektionskammern (vgl. Abbildung 4-6 auf Seite 45) für die Verarbeitung des hochreaktiven und sehr niederviskosen ϵ -Caprolactams geprüft.

In Abbildung 4-15 ist eine Matrixansammlung dargestellt, die sich in der Injektionskammer mit $2 \cdot 1,6^\circ$ Öffnungswinkel während des Pultrusionsversuchs über eine Zeit von ca. 30 min gebildet hat. Sie besitzt eine konische Form, ähnlich zum Winkel der Injektionskammer und reduziert ihren Querschnitt in Richtung des Hauptwerkzeugs. Ab einer gewissen Größe der entstehenden Ansammlung wird eine mangelhafte Imprägnierung des Profils beobachtet.

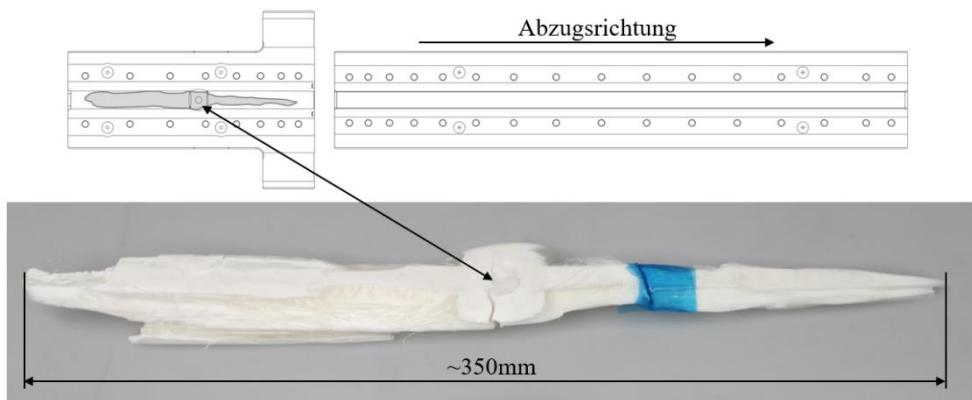


Abbildung 4-15: Matrixansammlung, die sich in der Injektionskammer mit $2 \cdot 1,6^\circ$ Öffnungswinkel gebildet hat und schließlich zu einer unvollständigen Imprägnierung führt

Eine große Länge der Kammer führt bei gleichzeitig großem Öffnungswinkel zu einem überproportionalen Anstieg des freien Volumens, da die Fasern durchgehend ein konstantes Volumen einnehmen, vergleiche Abbildung 4-7 auf Seite 46. Durch die sehr geringe Viskosität der reaktiven Schmelze bildet sich in Injektionskammern mit größeren Öffnungswinkeln keine stehende quasi-statische Fließfront wie bei den höherviskosen, duromeren Matrixsystemen. Die Matrix läuft zur Öffnung der Kammer im Einlaufbereich hinaus. Da die Matrix zwar langsam, aber dennoch auch bei niedrigen Temperaturen von 90°C (Soll-Temperatur Heizzone 1) polymerisiert, bildet sich im freien Volumen die feste Ansammlung. Diese verdrängt so lange Matrix, bis ein Gleichgewicht aus Verdrängen und Mitnehmen entsteht. Im Falle der Kammer mit $2 \cdot 1,6^\circ$ Öffnungswinkel führt dies jedoch wiederholt zu mangelnder Imprägniergüte, einem instabilen Prozess und anschließend einem Profilabriß. Basierend auf diesen Erkenntnissen wird die Kammer mit $2 \cdot 1,6^\circ$ und einer Länge von 430 mm für die weitere Prozessentwicklung nicht berücksichtigt.

4.4 Systematische Bestimmung signifikanter Einflussgrößen mittels Screening-DoE

Die statistische Versuchsplanung ist eine standardisierte Methode, mit der Experimente auf sehr effiziente Weise geplant, durchgeführt und ausgewertet werden können. Das Ziel der statistischen Versuchsplanung ist die Beschreibung eines Systems innerhalb definierter Grenzen durch seine Eingangs- und Ausgangsgrößen.

Besonders bei der in-situ Pultrusion, bei der noch nicht bekannt ist, welche Parameter einen entscheidenden Einfluss auf Prozess- und Produkteigenschaften besitzen, ist ein systematisches Vorgehen mit statistischen Methoden sinnvoll. Alle Parameter in jeglicher Kombination (vollfaktoriell) zu untersuchen, ist zeitlich und monetär zu aufwändig und nicht darstellbar. Des Weiteren würden so auch Parameter untersucht werden, die keinen signifikanten Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften haben. Der Versuchsaufwand wäre unnötig hoch.

Einen Kompromiss hinsichtlich Aufwand und Erkenntnis bietet eine teilstatistische Versuchsplanung (Screening Design). Mit dieser Art der statistischen Versuchsplanung kann eine hohe Anzahl an Parametern mit geringem Aufwand auf ihre Signifikanz und grundsätzliche Wirkrichtungen der Effekte untersucht werden. Nicht signifikante Parameter werden für die weiteren Untersuchungen ausgeschlossen und verringern damit den Aufwand einer zweiten, detaillierten Untersuchung. Durch die reduzierte Versuchsanzahl in Screening-Versuchsplänen wird die Genauigkeit beeinträchtigt,

sodass für die Kenntnis detaillierter Wirkzusammenhänge weitere Versuche im Rahmen einer zweiten statistischen Versuchsplanung (Abschnitt 4.5) notwendig sind.

Screening-Versuchspläne werden hinsichtlich ihrer Auflösung klassifiziert. Die Auflösung gibt Auskunft über die Vermengung von Haupteffekten mit Wechselwirkungen der betrachteten Parameter. Für die im Folgenden vorgestellte DoE wird die Auflösung IV verwendet. Bei Auflösung IV sind Haupteffekte mit dreifach-Wechselwirkungen (3FWW) und zweifach-Wechselwirkungen mit anderen zweifach-Wechselwirkungen vermischt. 3FWW sind technisch meist unbedeutend und können in der Regel vernachlässigt werden. Die Vermengung der 2FWW lassen sich nicht eindeutig zuordnen und müssen durch den Versuchsdurchführenden bewertet werden. Diese Person entscheidet durch Einbeziehung physikalischer Zusammenhänge und Experteneinschätzung, welche der Wechselwirkungen in die Systemgleichungen aufgenommen werden. [141]

Die in Abschnitt 4.4 vorgestellten Ergebnisse basieren im Wesentlichen auf einer Masterarbeit von [142]. Die Diagramme und Diskussionen zur Signifikanz der Parameter wurden von Wilhelm et al. bereits in [139] in ähnlicher Form veröffentlicht.

4.4.1 Parameterdiagramm

Als Basis für die statistische Versuchsplanung werden alle wesentlichen Eingangs- und Ausgangsgrößen des in-situ Pultrusionsprozesses mit ε -Caprolactam in einem Parameterdiagramm dargestellt. Eingangsgrößen werden in Steuergrößen und Signalgrößen unterteilt. Steuergrößen sind die beeinflussbaren Gestaltungsgrößen, Signalgrößen geben den Betriebsbereich des Systems an. Störgrößen sind als mögliche Einflussgrößen zu betrachten und sollen auf ein Minimum reduziert oder ganz vermieden werden. Unerwünschte Ausgangsgrößen werden als Fehlerzustände bezeichnet. Die gewünschten Ausgangsgrößen werden als Qualitätskriterien bezeichnet. Im Parameterdiagramm in Abbildung 4-16 sind Einfluss- und Ausgangsgrößen nach Prozess und Material unterteilt. [141]

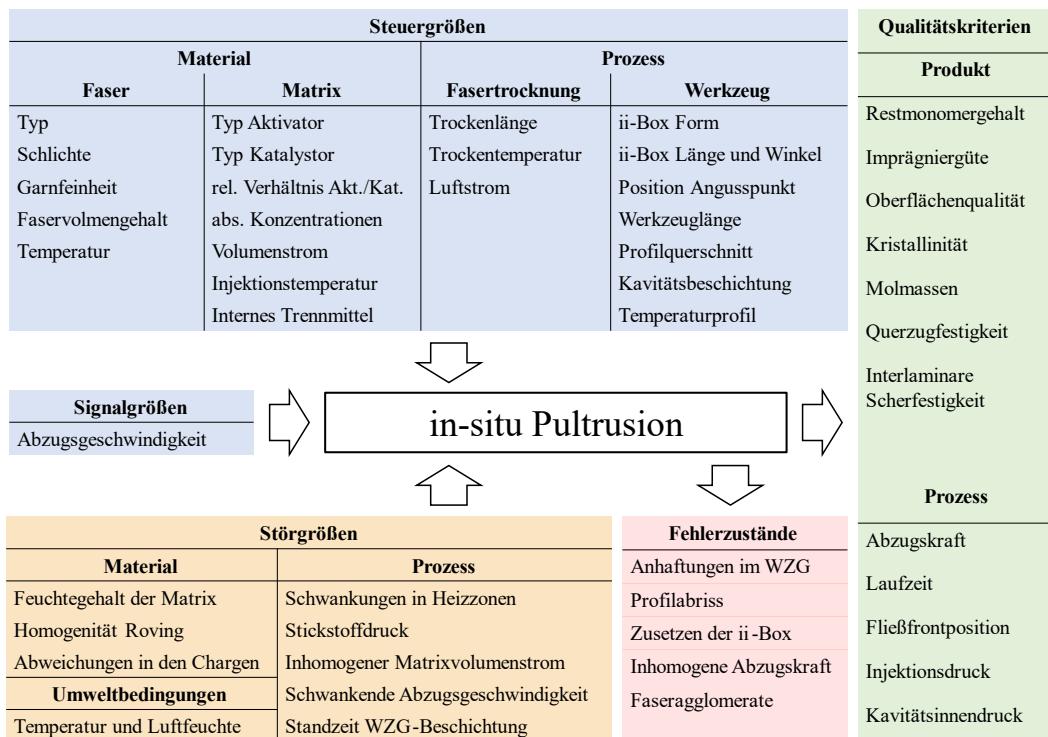


Abbildung 4-16: Parameterdiagramm für die in-situ-Pultrusion mit ε -Caprolactam

Die aufgeführten Qualitätskriterien geben nur einen kleinen Teil aller Eigenschaften der Profile und des Prozesses wieder. Einige davon werden in den folgenden Kapiteln zur Bewertung der Struktur-Prozess-Eigenschaftsbeziehungen genutzt.

4.4.2 Qualitätskriterien im Screening-Design

Basierend auf dem Parameterdiagramm werden zunächst die Qualitätskriterien der Screening-DoE definiert, anhand derer der Prozess und die hergestellten Profile bewertet werden. Der Prozess wird nach der Laufzeit bewertet, die Profile hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften: dem Restmonomergehalt, der interlaminaren Scherfestigkeit und der Imprägniergüte.

Die Laufzeit stellt die elementare Notwendigkeit unter den Prozessgrößen dar. Nur eine ununterbrochene und möglichst störungsfreie Profilherstellung ist unter industriellen Aspekten relevant. Die weiteren Prozessgrößen im Parameterdiagramm sind im ersten Schritt, bei der Analyse der Signifikanz, als Resultierende zu betrachten. Bei den Materialeigenschaften besitzt der Restmonomergehalt die größte Relevanz. Da ϵ -Caprolactam als Weichmacher wirkt, würde ein zu hoher Gehalt das Faser-Matrix-Interface angreifen und die Eigenschaften des Verbundes deutlich schwächen. Die Profile wären nicht einsetzbar und somit Ausschuss. Außerdem gibt der Restmonomergehalt Auskunft über die Polymerisationsgüte im Werkzeug. Somit ist trotz des hohen Charakterisierungsaufwands die Analyse des Restmonomergehalts zwingend erforderlich. Die interlaminare Scherfestigkeit wird gewählt, da sie als matrixdominierte Eigenschaft gut geeignet ist, das Faser-Matrix-Interface und die mechanischen Eigenschaften des Polymers zu bewerten. Als viertes Qualitätskriterium wird die Imprägniergüte der Profile betrachtet. Sie ist von großer Bedeutung für die Verbundeneigenschaften, da Trockenstellen in FVKs zu einer erheblichen Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften führen. Des Weiteren wirken sich viele der aufgezeigten Einflussgrößen auf die Imprägniergüte aus, weshalb sie sich besonders gut für deren Bewertung eignen.

4.4.3 Auswahl der Parameter und deren Stufen für das Screening-Design

Die Auswahl der Parameter für die Screening-DoE erfolgt auf Grundlage von Vorversuchen, der Rezepturentwicklung und Ergebnissen früherer Studien [77]. Aus dem Parameterdiagramm werden sieben vielversprechende Eingangsgrößen ausgewählt und auf ihre Signifikanz untersucht. Der Versuchsräum wird durch die Parametereinstellung des unteren und oberen Sollwerts begrenzt. Der Zentralpunkt (engl. Centerpoint) stellt die mittlere Parametereinstellung dar, durch den somit auch nichtlineares Verhalten ermittelt werden kann. Die sieben untersuchten Einflussgrößen mit ihren Stufen sind in Tabelle 4-4 aufgeführt.

Tabelle 4-4: Untersuchte Parameter und deren Stufen im Screening-Design

Parameter	Typ und Einheit	Untere Stufe	Center-point	Obere Stufe
Aktivatorkonzentration	quantitativ in Gew.-%	2,75	3,00	3,25
Matrixtemperatur	quantitativ in °C	90	100	110
Abzugsgeschwindigkeit	quantitativ in m/min	0,7	1,0	1,3
Design der Injektionskammer	quantitativ in °	0,8	0,8	1,2
Faservolumengehalt	quantitativ in %	65	68	71
Trockentemperatur d. Faser	quantitativ in °C	150	175	200
Zusatzgebläse	qualitativ	aus	aus	an

Die Rezeptur der reaktiven Monomerschmelze wird anhand der Aktivatorkonzentration angegeben, die stets im Verhältnis 1,0 Gew.-% Aktivator zu 2,0 Gew.-% Katalysator eingestellt wird. Die absolute Konzentration wird im Bereich von 2,75 % (Rezeptur R6) bis 3,25 % (Rezeptur R8) variiert. Die Matrixtemperatur in den Behältern der Dosieranlage hat neben den Fasern einen Einfluss auf die eingebrachte Energie und damit auf die Polymerisationsreaktion und deren Geschwindigkeit. Sie wird zwischen 90 und 110 °C variiert.

Die Abzugsgeschwindigkeit ist ein wesentlicher Parameter für die Produktivität des Verfahrens und wirkt sich direkt auf die zur Verfügung stehende Zeit zur Trocknung und Imprägnierung der Fasern sowie zur Polymerisation der Matrix im Werkzeug aus. Sie wird von 0,7 m/min bis 1,3 m/min variiert.

Das Injektionskammerdesign hat laut Stand der Forschung einen maßgeblichen Einfluss auf die Imprägnierung der Fasern. In Vorversuchen konnte die Kammer mit dem Öffnungswinkel von $2 \cdot 1,6^\circ$ bereits für ϵ -Caprolactam als ungeeignet ausgeschlossen werden. So werden im Versuchsdesign die beiden Kammern mit $2 \cdot 1,2^\circ$ und $2 \cdot 0,8^\circ$ betrachtet. An beiden Kammern ist ein Tear-Drop-Vorsatz montiert, wodurch ein definiertes und konstantes Matrixvolumen in der Kammer entsteht, das nicht durch eine schwankende Fließfront beeinflusst wird. Dies wird sichergestellt, indem die Austragsleistung der Dosieranlage stets geringfügig höher eingestellt wird, sodass überschüssige Matrix vor der Kammer kontinuierlich abtropft.

Der Faservolumengehalt hat eine große Bedeutung für die Imprägnierbarkeit. Da die Kavitätsgeometrie konstant ist, wirkt sich der variierende Faservolumengehalt direkt auf die Permeabilität aus. Bei zu geringen Faservolumengehalten erhöht sich das Risiko von Matrixanhäftungen im Werkzeug, was zu Riefen auf dem Profil führt. Können die Ablagerungen nicht abgelöst werden, beispielsweise durch ein kurzzeitiges Anhalten und wieder Anfahren des Prozesses („Purge“), wächst die Anhaftung zunehmend und führt nach kurzer Zeit zum Profilabriß. Abbildung 4-17 zeigt beispielhaft den Effekt einer Matrixanhäftung im Werkzeug. Zunächst entsteht eine Längsriefe, die fortlaufend tiefer wird. Ab einem gewissen Grad verdrängt die Ansammlung die Matrix und die Fasern werden nicht mehr imprägniert. Im finalen Stadium können auch einzelne Rovings nicht mehr an der Anhaftung vorbeigezogen werden, sie brechen ab und bleiben stehen. Im Profil entsteht eine Lücke, bevor es kurze Zeit später abrißt.



Abbildung 4-17: Resultat einer irreversiblen Matrixanhäftung im Werkzeug. Zunächst entsteht eine Riefe, die fortlaufend tiefer wird und schließlich zu einem Profilabriß führt.

Vorversuche zeigen, dass der Faservolumengehalt > 65 % betragen sollte. Somit wird er im Screening-Design von 65 bis 71 % variiert.

Der Trockentemperatur im Umluftofen kommt eine große Bedeutung zu, da die Fasern bei einem Faservolumengehalt von 65 bis 71 % einen Masseanteil von 81 bis 85 % des Profils einnehmen und somit den wesentlichen Anteil an Energie und ggf. Feuchtigkeit einbringen. Ein weiterer bedeutender Aspekt ist die Trocknung der Fasern bei unterschiedlichen Temperaturen. Verbleibt Restfeuchte auf den Fasern, wird die Polymerisation gestört [77]. Die Trockentemperatur wird zwischen 150 und 200 °C variiert.

Als siebter Parameter wird das Zusatzgebläse untersucht. Hauptgrund ist der bekannte, stark negative Einfluss von Feuchte auf die Polymerisationseigenschaften. Es ist zwingend sicherzustellen, dass die Fasern trocken in das Werkzeug gelangen. Das Zusatzgebläse, das im Umluftprinzip funktioniert, erzeugt eine erhöhte Konvektion und beschleunigt so das Verdampfen des Wassers. Als qualitativer Parameter wird der Einfluss in den beiden Zuständen „an“ und „aus“ untersucht.

Versuchsplan des Screening-Designs

Ein vollfaktorieller Versuchsplan würde 128 Parametereinstellungen beinhalten, durch das teilfaktorielle Design mit Auflösung IV wird die Anzahl auf 16 reduziert. Mit dem zusätzlichen, viermal wiederholten Centerpoint (CP) ergeben sich 20 Einzelversuche. Die Parameterstufenkombinationen liegen randomisiert vor. Durch die Randomisierung können systematische Fehler, wie beispielsweise der Einfluss einer sich über den Tagesverlauf verändernden Hallentemperatur und Luftfeuchte oder Verschleißerscheinungen am Werkzeug, über die gesamte Versuchskampagne vermieden werden. Auf der Grundlage der sieben Parameter mit je zwei Stufen aus Tabelle 4-4 ergibt sich somit der Screening-Versuchsplan (siehe Anhang 4).

Für die Darstellung und Diskussion der Parameter werden folgende Abkürzungen eingeführt:

Aktivatorkonzentration:	Akt
Matrixtemperatur:	T_{Inj}
Abzugsgeschwindigkeit:	V_{pull}
Design der Injektionskammer:	iiBox
Faservolumengehalt:	FVG
Trockentemperatur d. Faser:	T_{Tro}
Zusatzgebläse:	Gebl(an/aus)

4.4.4 Ermittlung der signifikanten Parameter

Die Signifikanz der Haupteffekte und ihrer Wechselwirkungen wird mittels einer multiplen linearen Regression (MLR) mit einem Konfidenzintervall von 95 % in der Statistiksoftware Modde 13 Pro® berechnet. Die Auswahl der Haupteffekte erfolgt durch „Backward elimination“. Das heißt, die Haupteffekte mit geringster Signifikanz (p-Wert) werden schrittweise aus dem Modell entfernt. Die Signifikanzen der im Modell verbleibenden Haupteffekte werden nach jedem Eliminierungsschritt neu berechnet. Die Wechselwirkungen werden schrittweise mittels „Forward selection“ in das Modell eingebunden, solange diese signifikant sind. Haupteffekte verbleiben im Modell, sobald sie in Wechselwirkungen auftreten. Quadratische Wechselwirkungen werden ebenfalls mittels „Forward selection“ in das Modell integriert. [139]

Die Voraussetzungen für eine Regressionsanalyse werden auf Basis der Ergebnisse überprüft. Die Ergebnisse des Restmonomergehalts und der Laufzeit werden dafür mit $y_{transfomiert} = \log_{10}(y)$ transformiert. Die Residuen zeigen eine Normalverteilung und konstante Varianz über die Versuchsreihenfolge und können somit verwendet werden. Die entsprechenden Residuendiagramme sind in Anhang 5 aufgeführt. [139]

Mit den im Folgenden diskutierten Effektdiagrammen lässt sich der Einfluss der signifikanten Haupteffekte und Wechselwirkungen visualisieren. Die Balken geben die Effektstärke und Richtung an, wenn der jeweilige Parameter vom unteren zum oberen Sollwert verändert wird, während alle anderen Parameter konstant auf der mittleren Einstellung gehalten werden. Die Fehlerbalken geben die

Konfidenzintervalle an, die dem 95 % Signifikanzniveau entsprechen. Ist der Fehlerbalken größer als der Effekt selbst, ist dieser nicht signifikant (z.B. v_{pull} in Abbildung 4-20 auf Seite 63). Die unterschiedliche Anzahl an Effekten auf die jeweiligen Qualitätskriterien liegt darin begründet, dass nicht jede Eingangsgröße einen signifikanten Einfluss auf jedes Kriterium hat und nur signifikante Parameter dargestellt werden. Ausnahmen bilden nicht signifikante Haupteffekte, die in signifikanten Wechselwirkungen auftreten. So ist beispielsweise der Haupteffekt Abzugsgeschwindigkeit v_{pull} in Abbildung 4-20 auf Seite 63 nicht signifikant, die Wechselwirkung $v_{\text{pull}} \cdot \text{FVG}$ jedoch schon.

Von den Qualitätskriterien sollen der Restmonomergehalt minimiert, die Laufzeit, die Scherfestigkeit und die Imprägniergüte maximiert werden.

Signifikante Einflussgrößen auf den Restmonomergehalt

Das Effektdiagramm in Abbildung 4-18 zeigt, dass die Trockentemperatur sowohl einen linearen als auch quadratischen Einfluss auf den Restmonomergehalt hat. Darüber hinaus haben das Zusatzgebläse, die Aktivatorkonzentration und die Wechselwirkung von Trockentemperatur mit Zusatzgebläse einen signifikanten Einfluss. Trockentemperatur und Aktivatorkonzentration zeigen durch ihr negatives Vorzeichen einen positiven Einfluss, bewirken also einen geringeren Restmonomergehalt. Die Reduzierung des Restmonomergehalts durch eine höhere Aktivatorkonzentration entspricht den Erwartungen und korreliert mit den Ergebnissen der Rezepturentwicklung.

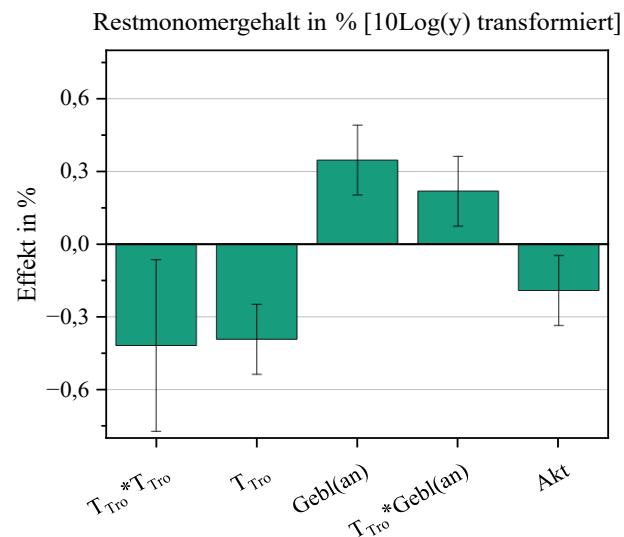


Abbildung 4-18: Effektdiagramm für das Qualitätskriterium Restmonomergehalt [139]

Der quadratische Einfluss der Trockentemperatur und die Wechselwirkung von Trockentemperatur mit Zusatzgebläse sind in Abbildung 4-19 dargestellt. Mit steigender Trockentemperatur bei ausgeschaltetem Gebläse (graue Linie) wird der Restmonomergehalt überproportional reduziert. Das zugeschaltete Zusatzgebläse (grüne Linie) führt bei allen Temperaturen zu einem höheren Restmonomergehalt mit einem Maximum bei 175 °C. Mit steigender Trockentemperatur nimmt der negative Einfluss des Zusatzgebläses überproportional zu.

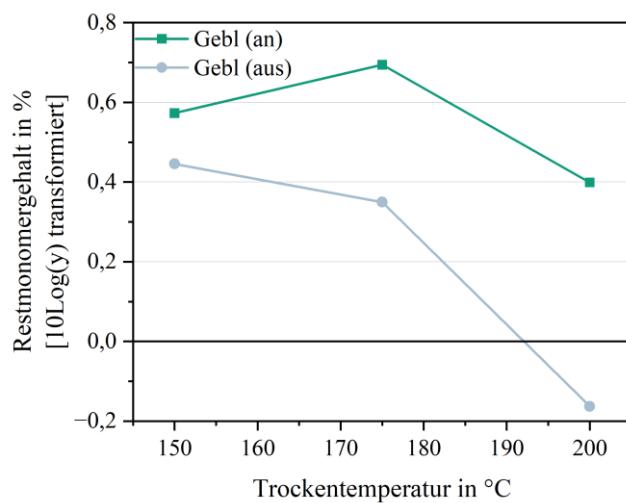


Abbildung 4-19: Wechselwirkungsdiagramm der Trockentemperatur und des Zusatzgebläses für das Qualitätskriterium Restmonomergehalt

Der positive Einfluss einer höheren Trockentemperatur auf den Restmonomergehalt stimmt mit den Ergebnissen von [125] überein. Es wird angenommen, dass durch die höhere Temperatur die Feuchte auf den Fasern schneller und in höherem Maß verdampft, wodurch die Polymerisationsreaktion weniger gestört wird. Damit einhergehend reduziert sich der Restmonomergehalt, wie in eigenen früheren Arbeiten nachgewiesen wurde [77]. Eine weitere Erklärung ist, dass durch die höhere Temperatur und den hohen Masseanteil der Fasern insgesamt mehr Energie in das Profil eingebracht wird und die Polymerisation im Werkzeug schneller einen hohen Gesamtumsatz erreicht.

Die Abzugsgeschwindigkeit kann entgegen den Erwartungen nicht als signifikante Einflussgröße auf den Restmonomergehalt identifiziert werden. In zusätzlich zur DoE durchgeführten Versuchen mit Abzugsgeschwindigkeiten $> 1,3$ m/min kann ein Anstieg des Restmonomergehalts in Abhängigkeit der Geschwindigkeit beobachtet werden. Somit liegt die Vermutung nahe, dass der Versuchsraum für einen signifikanten Effekt zu klein gewählt ist.

Signifikante Einflussgrößen auf die Imprägniergüte

Eine höhere Trockentemperatur zeigt den größten positiven Effekt auf die Imprägniergüte, siehe Abbildung 4-20. Das aktive Zusatzgebläse und ein höherer Faservolumengehalt haben hingegen einen negativen Einfluss. Die Aktivatorkonzentration und die Abzugsgeschwindigkeit sind als einzelne Parameter nicht signifikant, verbleiben aber im Modell, da sie in den Wechselwirkungen mit dem Faservolumengehalt signifikant sind.

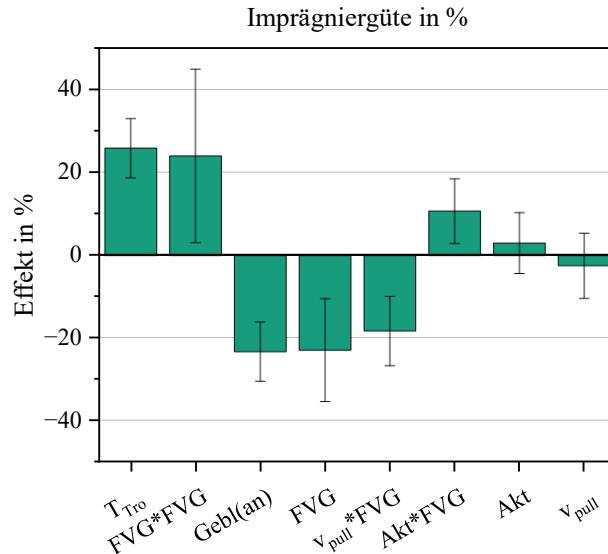


Abbildung 4-20: Effektdiagramm für das Qualitätskriterium Imprägniergüte [139]

Der quadratische Effekt des Faservolumengehalts ist in Abbildung 4-21 überlagert mit der Wechselwirkung der Abzugsgeschwindigkeit dargestellt. Für niedrige Abzugsgeschwindigkeiten (graue Linie) ist der Einfluss des Faservolumengehalts auf die Imprägniergüte gering. Für hohe Abzugsgeschwindigkeiten (grüne Linie) ist der Effekt stärker ausgeprägt, die Imprägniergüte nimmt dann mit steigendem Faservolumengehalt deutlich ab.

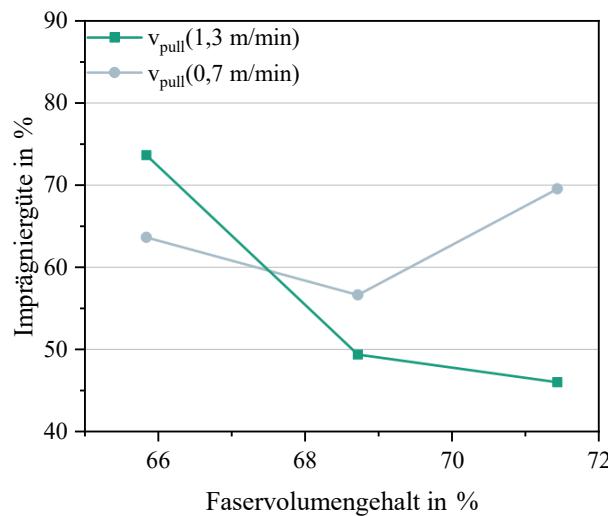


Abbildung 4-21: Wechselwirkungsdiagramm des Faservolumengehalts mit der Abzugsgeschwindigkeit auf die Imprägniergüte

Bei duromeren Matrixsystemen nimmt die Viskosität mit steigender Temperatur in der Regel ab und führt damit zu einer verbesserten Imprägnierbarkeit der Verstärkungsfasern [143]. Dieser Effekt kann für den Parameter Matrixtemperatur bei ϵ -Caprolactam nicht als signifikant festgestellt werden. Zwei Gründe lassen sich hierfür anführen. Einerseits ist die Viskosität des Monomers ab dem Schmelzpunkt ($T_{S,CL} = 69 \text{ }^{\circ}\text{C}$) mit $8,52 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ schlagartig sehr niedrig [144] und sinkt mit weiter steigender

Temperatur nur noch geringfügig ($4,9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei 100°C [87]). Andererseits machen die Fasern > 80 Gew.-% des Profils aus und bringen durch die Fasertrocknung bereits viel Energie mit sich, weshalb der Einfluss der Matrixtemperatur im Vergleich zur Trockentemperatur auf die Viskosität dann nicht mehr signifikant ist.

Nach [145] und [146] soll ein kleinerer Öffnungswinkel und eine längere Injektionskammer den entstehenden Druck erhöhen und damit die Imprägniergüte verbessern. Für die beiden untersuchten Kammern mit $0,8^\circ$ und $1,2^\circ$ kann jedoch kein signifikanter Einfluss auf die Imprägniergüte festgestellt werden [139]. Es wird angenommen, dass dies in der niedrigen Viskosität des ϵ -Caprolactams begründet liegt und erst bei noch kleineren Öffnungswinkeln sichtbar wird.

Signifikante Einflussgrößen auf die interlaminare Scherfestigkeit

Die Trockentemperatur zeigt den größten Effekt auf die interlaminare Scherfestigkeit. So kann die Scherfestigkeit um ca. 20 MPa erhöht werden, wenn die Trockentemperatur von 150 auf 200°C erhöht wird und die restlichen Parameter auf ihrer Mittelstellung verbleiben, siehe Abbildung 4-22. Der größere Öffnungswinkel der Injektionskammer zeigt einen geringen, aber positiven Einfluss auf die Scherfestigkeit. Das angeschaltete Zusatzgebläse und eine höhere Abzugsgeschwindigkeit wirken sich negativ aus. Die Trockentemperatur und das Zusatzgebläse sind in einer antagonistischen Wechselwirkung signifikant.

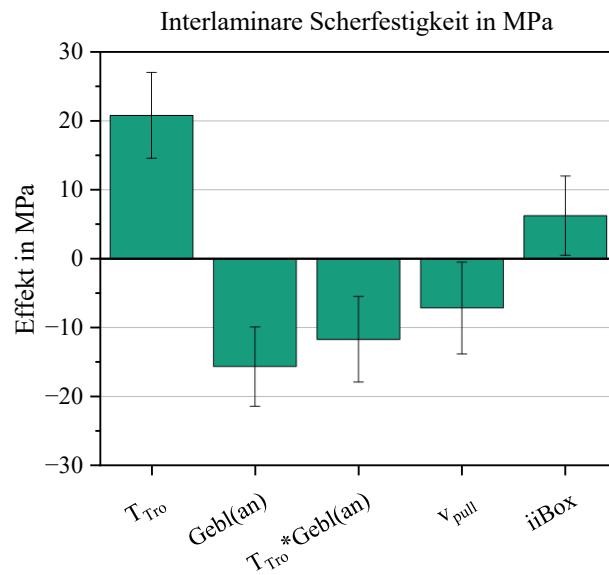


Abbildung 4-22: Effektdiagramm für das Qualitätskriterium interlaminare Scherfestigkeit [139]

Die Zunahme der Scherfestigkeit bei höherer Trockentemperatur korreliert mit den Ergebnissen von [125] und dem oben erläuterten Einfluss auf den Restmonomergehalt und die Imprägniergüte. Die Ergebnisse von [15] zeigen eine lineare Erhöhung der mechanischen Eigenschaften mit einem abnehmendem Restmonomergehalt. Eine weitere mögliche Erklärung bietet die Kristallinität. Durch unterschiedliche Abzugsgeschwindigkeiten wird das Polymerisations- und Abkühlverhalten des teilkristallinen aPA6 verändert, was wiederum einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat.

Eine Verschlechterung der Scherfestigkeit bei höheren Abzugsgeschwindigkeiten wird auch bei der Pultrusion mit duromeren Matrixsystemen beobachtet und durch höhere Porengehalte, einen geringeren Umwandlungsgrad und inhomogenere Faserverteilung begründet [147].

Signifikante Einflussgrößen auf die Laufzeit

Auf die Laufzeit haben nur drei Parameter einen signifikanten Einfluss. Der Faservolumengehalt zeigt den höchsten und quadratischen Effekt. Eine höhere Aktivatorkonzentration und das eingeschaltete Zusatzgebläse zeigen beide einen ähnlich kleinen, negativen Einfluss und führen zu kürzeren Laufzeiten, siehe Abbildung 4-23.

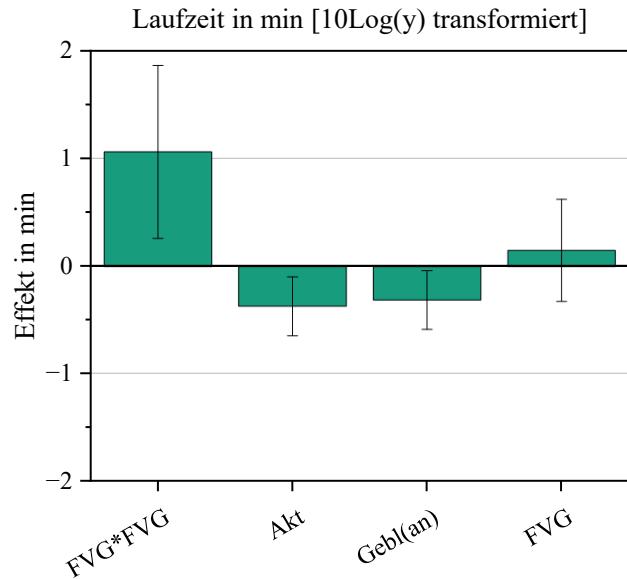


Abbildung 4-23: Effektdiagramm für das Qualitätskriterium Laufzeit [139]

Eine mögliche Erklärung für den negativen Einfluss einer gesteigerten Aktivatorkonzentration ist die höhere Reaktivität der Rezeptur, wodurch das Risiko von Anhaftungen in der Injektionskammer und dem Werkzeug steigt. Der negative Einfluss des Zusatzgebläses lässt sich wie folgt begründen: Das zugeschaltete Zusatzgebläse bewirkt etwa eine Verdreifachung des auf die Rovings wirkenden Luftstroms. Damit steigt das Risiko, dass einzelne Filamente geschädigt werden, bzw. brechen. Zu viele lose Filamente und deren abgebrochene Enden können bei entstehenden Matrixanhaltungen im Werkzeug eine Kettenreaktion initiieren und zu einem Profilabriß führen, vgl. Abbildung 4-17 auf Seite 59.

Der Faservolumengehalt als linearer Parameter ist für sich genommen nicht signifikant, muss jedoch im Modell berücksichtigt werden, da sein quadratischer Effekt signifikant ist. Beide Effekte verlängern die Laufzeit des Prozesses. Mit zunehmendem Faservolumengehalt steigt der mechanische Druck auf die Kavitätswände überproportional [49], wodurch Anhaftungen vermieden werden und sich die Laufzeit damit ebenso nichtlinear verlängert. [139]

Zwischenfazit zur Auswertung der signifikanten Effekte

Zusammenfassend lässt sich aus den Untersuchungen der Effekte auf die Qualitätskriterien feststellen, dass die Trockentemperatur, der Faservolumengehalt und das Zusatzgebläse den größten Einfluss auf die Qualitätskriterien zeigen. Die Trockentemperatur hat den größten Einfluss auf den Restmonomergehalt, die Imprägniergüte und die Scherfestigkeit. Alle Eigenschaften werden mit einer höheren Temperatur verbessert, zum Teil überproportional. Ein höherer Faservolumengehalt führt aufgrund des geringeren Risikos von Matrixansammlungen im Werkzeug zu einer quadratischen Erhöhung der Laufzeit, gleichzeitig aber auch zu einer quadratischen Verschlechterung der Imprägnierqualität. Für

alle vier Kriterien zeigt das zugeschaltete Zusatzgebläse stets einen starken, der Optimierungsrichtung entgegengesetzten Effekt. Der Einfluss von Abzugsgeschwindigkeit und Aktivatorkonzentration ist im Vergleich deutlich geringer. In zusätzlichen Versuchen ist ein deutlicher Effekt der Abzugsgeschwindigkeit auf den Restmonomergehalt festzustellen. Somit wird angenommen, dass der Variationsbereich von 0,7 bis 1,3 m/min zu gering gewählt ist, um einen signifikanten Effekt zu ermitteln.

Die Eingangsgrößen können somit um die Parameter Matrixtemperatur und Injektionskammerdesign wegen ihres größtenteils nicht vorhandenen, oder nur sehr geringen Einflusses, reduziert werden. Die weiteren Versuche werden mit einer Matrixtemperatur von 110 °C und der Injektionskammer mit $2 \cdot 0,8^\circ$ Öffnungswinkel ohne Variation durchgeführt. Das Zusatzgebläse wird wegen des durchgehend negativen Einflusses von weiteren Versuchen ausgeschlossen.

Die vier Parameter Trockentemperatur, Faservolumengehalt, Aktivatorkonzentration und Abzugsgeschwindigkeit haben folglich einen entscheidenden Einfluss auf den Prozess und die Profilqualität und werden im Rahmen einer FCCC-DoE detailliert untersucht.

4.4.5 Auswahl der Parameter und deren Stufen für das FCCC-Design

Als Ausgangspunkt für eine detaillierte Betrachtung der Wirkzusammenhänge im Rahmen eines Face-Centered-Central-Composite-Designs bietet sich die Wahl einer Parametereinstellung an, die bereits im Screening-Versuchsplan die besten Ergebnisse erzielte. Diese Parametereinstellung soll den Centerpoint des Versuchsplans bilden, um den symmetrisch die obere und untere Stufe gewählt wird. Hinsichtlich der vier ausgewählten Parameter wurden im Screening-Versuchsplan mit 0,7 m/min Abzugsgeschwindigkeit, 71 % Faservolumengehalt, 3,25 % Aktivatorkonzentration und einer Trockentemperatur von 200 °C Profile mit hoher Qualität und stabilem Prozess hergestellt.

Durch die hohe Signifikanz auf alle Qualitätskriterien und dem sehr positiven Einfluss der Trockentemperatur bei 200 °C, werden die Fasern zur Absicherung der Parametereinstellung für die FCCC-DoE in einem prozessnahen Versuch auf ihr Verhalten bei unterschiedlichen Trockentemperaturen hin untersucht. Dazu werden **trockene Fasern ohne Matrix** mit einem konstanten Faservolumengehalt von 70,3 % und schrittweise erhöhter Trockentemperatur durch das Werkzeug gezogen und ihr Einfluss auf die Abzugskraft gemessen. So soll eine potenzielle Veränderung der Schlichte bei bestimmten Temperaturen sichtbar gemacht werden. Das Werkzeug ist mit dem optimierten Temperaturprofil 2 (vgl. Tabelle 4-3 auf Seite 53) beheizt.

In Abbildung 4-24 ist der Einfluss der Trockentemperatur auf die mittlere Abzugskraft über je 300 s dargestellt. Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 1,0 m/min beträgt die Abzugskraft bis 180 °C etwa 0,75 kN. Ab 180 °C steigt die Kraft linear an, bis sie bei 220 °C mit ca. 1,55 kN erneut einen horizontalen Verlauf zeigt. Die Streuungen sind sehr klein.

Da alle weiteren Parameter konstant gehalten wurden, lässt sich aus den Ergebnissen auf ein verändertes Verhalten der Schlichte im Bereich von 180 bis 220 °C schließen. Laut [71] und [12] oxidiert die Schlichte bei ca. 180 °C. Eine Veränderung der Abzugskraft bei dieser Temperatur kann mit den Ergebnissen bestätigt werden. Die Theorie der Oxidation bei > 180 °C ist jedoch kritisch zu hinterfragen, da genau ab dieser Temperatur die Eigenschaften wie Restmonomergehalt und interlaminare Scherfestigkeit überproportional positiv beeinflusst werden. Die Oxidation der Schlichte würde reaktive Gruppen deaktivieren, sodass die Besonderheit der Schlichte, das Ausbilden von kovalenten Bindungen mit dem Polymer eben nicht mehr möglich wäre und sich die mechanischen Eigenschaften dann theoretisch verschlechtern. Darüber hinaus würden bei einer Deaktivierung

vermutlich Hydroxylgruppen auf der Faser frei, die wiederum zu einer Deaktivierung des Katalysators führen und damit die Polymerisation negativ beeinflussen. Dies kann durch den geringen Restmonomergehalt bei Trockentemperaturen $> 180^{\circ}\text{C}$ widerlegt werden.

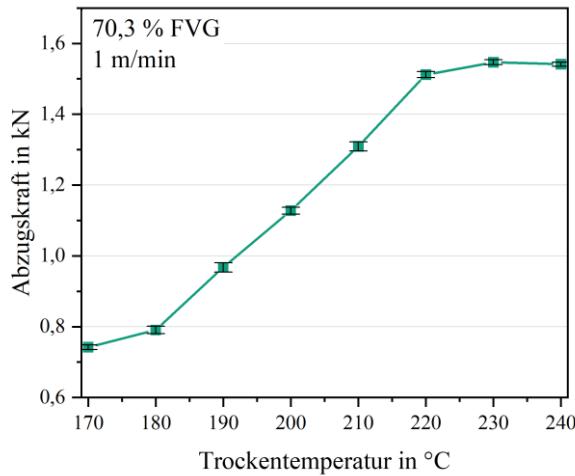


Abbildung 4-24: Auswirkung der Trockentemperatur auf die Abzugskraft bei trockenen Fasern mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 1,0 m/min. Die Symbole geben den Mittelwert mit Standardabweichung von je 300 s Messdauer an.

Durch eine Geheimhaltungsvereinbarung mit dem Faserhersteller darf die Schlichte nicht analysiert werden. Somit bleibt die Erkenntnis, dass eine Temperatur von $> 180^{\circ}\text{C}$ vorteilhaft für die Eigenschaften ist, die chemischen und physikalischen Effekte aber nicht im Detail ermittelt werden können. Der Variationsbereich für die Trockentemperatur wird daher auf 180 bis 220 °C festgelegt.

In Tabelle 4-5 sind die Parameter mit den festgelegten Stufen für die folgende FCCC-DoE zusammengefasst. Die Aktivatorkonzentration wird um eine Stufe der Rezeptur erhöht, das heißt auf R7 - R9 (vgl. Rezepturentwicklung in Abschnitt 3.2.5 auf Seite 36). Für die Abzugsgeschwindigkeit wird der im Screening-Design zu gering gewählte Variationsbereich auf $(1,0 \pm 0,5)$ m/min vergrößert. Der Variationsbereich des Faservolumengehalts wird geringfügig verkleinert und gleichzeitig nach oben verschoben, was auf Basis der vorangegangenen Versuche eine höhere Robustheit des Prozesses bewirken soll. Die Trockentemperatur der Fasern wird mit $\pm 20^{\circ}\text{C}$ symmetrisch um den ermittelten stabilen Punkt von 200 °C eingestellt.

Tabelle 4-5: Parameter und deren Stufen für das FCCC-Design

Parameter	Typ und Einheit	Untere Stufe	Center-point	Obere Stufe
Aktivatorkonzentration	quantitativ in Gew.-%	3,00	3,25	3,50
Abzugsgeschwindigkeit	quantitativ in m/min	0,5	1,0	1,5
Faservolumengehalt	quantitativ in %	68,7	70,3	71,8
Trockentemperatur d. Faser	quantitativ in °C	180	200	220

Versuchsplan für das FCCC-Design

Als Versuchsplan für die detaillierte Betrachtung wird ein Central-Composite-Design (CCD) gewählt. Dieses besteht geometrisch betrachtet aus einem Würfel mit einem innenliegenden Stern. Die Ecken des Würfels stellen die Parametereinstellungen der oberen und unteren Stufe dar. Den Schwerpunkt des Sterns bildet der Centerpoint, die projizierten Sternpunkte die Mitteleinstellung der Parameter. Um die

Parametereinstellungen zu begrenzen, wird ein flächenzentriertes Design (Face-Centered CCD – FCCC-Design) genutzt. Das bedeutet die projizierten Sternpunkte liegen auf einer Ebene mit den Ecken des Würfels. Das CCD wird häufig eingesetzt, da es bei vergleichsweise geringer Versuchsanzahl eine gute Exploration des betrachteten Parameterraums ermöglicht.

Für vier Parameter auf zwei Stufen wie in Tabelle 4-5 aufgeführt, einem dreifach wiederholten Centerpoint und den Sternpunkten ergeben sich daraus 27 Einzelversuche im FCCC-Versuchsplan (vgl. Anhang 6) die randomisiert durchgeführt werden.

4.4.6 Qualitätskriterien im FCCC-Design

Basierend auf den vier signifikanten Parametern soll mittels des FCCC-Designs ein detailliertes Systemverständnis (Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen) im definierten Parameterraum ermittelt werden. Die Screening-DoE führt bereits zu einem grundlegenden Prozessverständnis, sodass die Qualitätskriterien nun für eine kontinuierliche Prozessführung angepasst werden können und als Grundlage für eine industriell relevante Optimierung in Kapitel 5 dienen.

Dazu werden die Qualitätskriterien um die Abzugskraft, die relative Standardabweichung der Abzugskraft und den Imprägnierdruck erweitert. Die Laufzeit wird als Kriterium nicht mehr betrachtet. Restmonomergehalt, Scherfestigkeit und Imprägniergüte werden weiterhin als Kriterien berücksichtigt.

Die Abzugskraft dient zur indirekten Überwachung des Prozesses, da sie im Wesentlichen durch den viskosen Widerstand in der Hauptpolymerisationszone („Gelzone“) entsteht [48, 49]. Somit kann sie indirekt Auskunft über eine veränderte oder gestörte Polymerisation geben. Die Abzugskraft ist als absolute Größe eine Resultierende. Im industriellen Umfeld besteht der Wunsch, diese möglichst gering zu halten. Durch ihre Charakterisierung im Rahmen der FCCC-DoE kann damit anschließend auf eine Minimierung optimiert werden. Deutlich relevanter ist die relative Standardabweichung der Abzugskraft. Sie ist ein Maß für die Homogenität und Stabilität des Prozesses und wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals quantitativ bewertet. Eine hohe Standardabweichung und somit eine stark schwankende Abzugskraft führt unter anderem zu einer ungleichmäßigen Vorspannung der Fasern im Verbund, wodurch das Risiko für lokalen Verzug im Profil steigt. Darüber hinaus erhöht sich das Risiko von Prozessabbrüchen. Die Optimierung zielt damit auf einen möglichst geringen Wert ab.

Der Imprägnierdruck hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Imprägnierung der Fasern. Er lässt sich in der Pultrusion aber nicht definiert einstellen, sondern resultiert aus den Parametereinstellungen. Somit wird er als Qualitätskriterium und nicht als Einflussgröße gewählt. Durch die Analyse im Rahmen der Versuche soll ein Verständnis über die Wirkzusammenhänge aufgebaut werden, das als Grundlage für Optimierungen dient.

Die Erläuterungen für die Kriterien Restmonomergehalt, Scherfestigkeit und Imprägniergüte (vgl. Abschnitt 4.4.2 auf Seite 58) gelten auch für das FCCC-Design.

4.5 Effekte und Wechselwirkungen der untersuchten Parametereinstellungen

Die Bestimmung des Effekts der Einflussgrößen auf die Qualitätskriterien erfolgt in der FCCC-DoE analog zum Screening-Design mittels einer multiplen linearen Regression mit 95 % Konfidenzintervall in Modde 13 Pro®. Die nicht signifikanten Haupteffekte werden wieder durch „Backward elimination“

aus dem Modell entfernt, die Wechselwirkungen und quadratischen Effekte mittels „Forward selection“ in das Modell integriert.

Abweichend zum Screening-Design ist mit dem FCCC-Design eine deutlich präzisere Exploration und Modellierung des Parameterraums möglich, was vor allem durch die höhere Versuchszahl begründet ist. Der Fokus des FCCC-Designs liegt auf der Ermittlung eines Modells zur Beschreibung des Verhaltens der Qualitätskriterien im Parameterraum. Somit wird bei der Auswahl der Parameter grundsätzlich das oben beschriebene Vorgehen gewählt, aber auch einzelne nicht-signifikante Parameter im Modell belassen, wenn sie einen sichtbar positiven Einfluss auf dessen Qualität haben.

Als notwendige Voraussetzung für die Regressionsanalyse müssen die Residuen eine Normalverteilung aufweisen. Dies ist für die Ergebnisse der FCCCD der Fall, die Residuen sind normalverteilt mit einer konstanten Varianz über die Versuchsreihenfolge, siehe Anhang 7. Die Ergebnisse können somit verwendet werden.

Abbildung 4-25 zeigt ein Übersichtsdiagramm der Modellbildung und -bewertung für die sechs Qualitätskriterien. Je Kriterium werden vier statistische Größen (R^2 , Q^2 , Modellgültigkeit und Reproduzierbarkeit) im Bereich von 0 bis 1 ermittelt. Das Bestimmtheitsmaß R^2 (grüne Balken) gibt die Übereinstimmung des Modells mit den ermittelten Ergebnissen an. Eine gute Übereinstimmung und hohe Signifikanz des Modells wird bei $R^2 > 0,5$ erreicht. Q^2 (graue Balken) stellt die Vorhersagegenauigkeit des ermittelten Modells dar und wird durch eine Kreuzvalidierung von R^2 berechnet. Für ein gutes Modell ist $Q^2 > 0,5$. Darüber hinaus soll der Abstand von R^2 und Q^2 kleiner als 0,3 sein. Die Modellgültigkeit (orange Balken) wird mittels eines Lack-of-Fit-Tests berechnet und ist ein Maß für möglicherweise vorhandene Modellprobleme wie z.B. Ausreißer, falsche Transformationen, fehlende Modellterme, oder Ähnliches. Ein Wert $< 0,25$ für die Modellgültigkeit deutet auf statistisch signifikante Modellprobleme hin, wie z.B. eine sehr große Zufallsstreuung der Eingabedaten. Die Reproduzierbarkeit (blaue Balken) gibt die Variation der wiederholten Versuchseinstellungen (Centerpoints) im Vergleich zur Gesamtvariabilität an und sollte für ein gutes Modell $> 0,5$ sein. [141, 148, 149]

Wie in Abbildung 4-25 ersichtlich, werden die Anforderungen für ein gutes Modell bei allen Qualitätskriterien ohne Einschränkungen erfüllt.

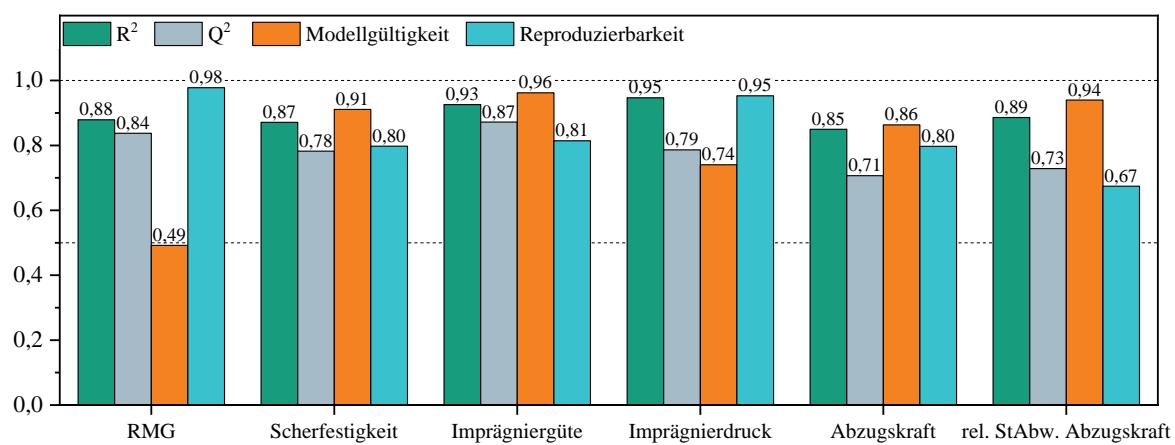


Abbildung 4-25: Übersichtsdiagramm der Modellbildung und -bewertung für die sechs Qualitätskriterien

Im Folgenden wird das Verhalten der Qualitätskriterien im untersuchten Parameterraum der vier signifikanten Eingangsgrößen vorgestellt und diskutiert.

4.5.1 Einfluss der Parametereinstellungen auf die Profileigenschaften

Anhand von 4D-Konturplots kann der Einfluss aller vier Parameter visualisiert werden. Für eine optimierte Darstellung sind die Achsen für jedes Kriterium individuell orientiert.

Einfluss auf die Imprägniergüte

Der Einfluss auf die Imprägniergüte (IG) ist in Abbildung 4-26 dargestellt. Die X1-Achse (unten) stellt die Trockentemperatur, die Y1-Achse (links) die Abzugsgeschwindigkeit, die X2-Achse (oben) den Aktivatorgehalt und die Y2-Achse (rechts) den Faservolumengehalt dar.

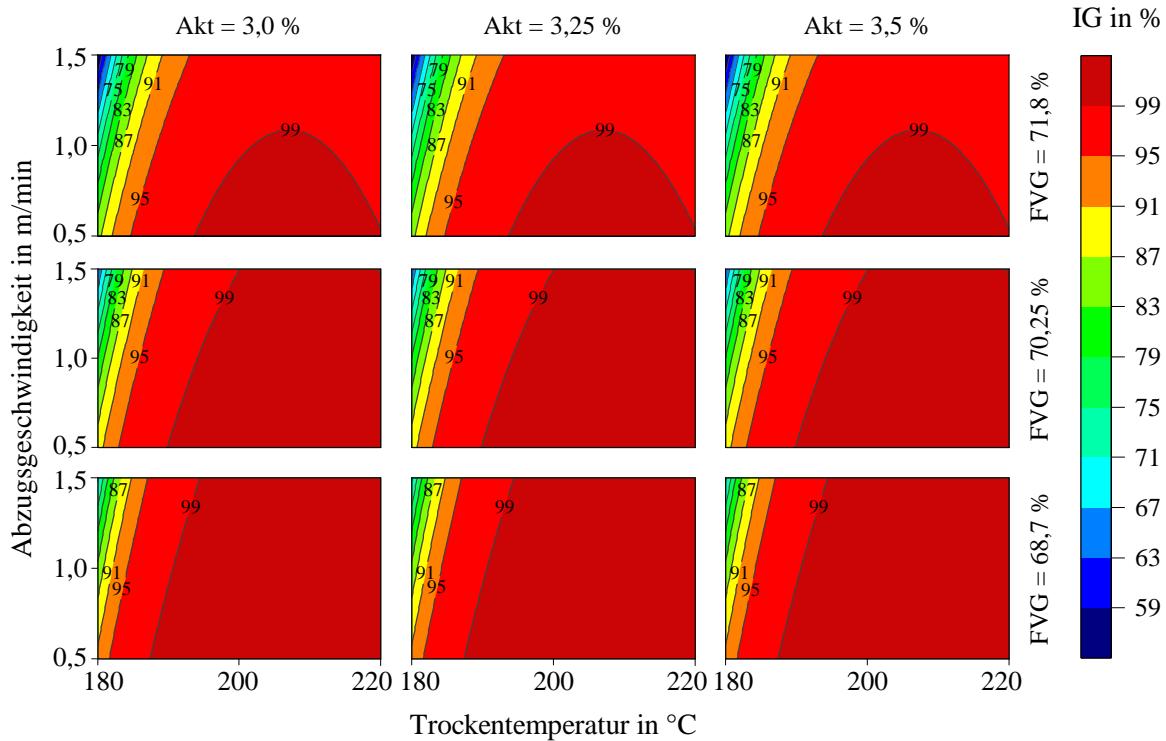


Abbildung 4-26: 4D-Konturplot für das Qualitätskriterium Imprägniergüte (IG)

Es ist deutlich zu erkennen, dass generell eine recht hohe Imprägniergüte mit den gewählten Einstellungen erreicht wird. Der überwiegende Anteil der Profile hat eine Imprägniergüte von > 95 %, bzw. > 99 %. Bei einer geringen Trockentemperatur und hohen Abzugsgeschwindigkeit wird die Imprägniergüte reduziert. Dieser Effekt verstärkt sich zusätzlich mit zunehmendem Faservolumengehalt und führt zu Imprägniergüten von ca. 60 bis 80 %. Bei 71,8 % Faservolumengehalt (obere Reihe) ist der nicht-lineare Einfluss der Trockentemperatur auf die Imprägniergüte sichtbar. Bei ca. 210 °C wird die maximale Imprägniergüte von > 99 % erreicht. Der Aktivatorgehalt zeigt keinen Einfluss auf die Imprägniergüte, weshalb die drei Spalten des 4D-Plots identisch sind.

Wie bereits in der Screening-DoE zeigt die Trockentemperatur im Effekt-Diagramm (siehe Anhang 8) den stärksten Effekt auf die Imprägniergüte. Durch die Erhöhung der untersuchten Trockentemperaturen von 150 bis 200 °C (Screening-Design) auf 180 bis 220 °C (FCCC-Design) wird das Optimum nun sichtbar und liegt bei ca. 210 °C. Abbildung 4-27 zeigt das Haupteffekt-Diagramm der Imprägniergüte über der Trockentemperatur. Das obere und untere Konfidenzintervall (Konf.-Int.) geben den 95%igen Vertrauensbereich des Modells an.

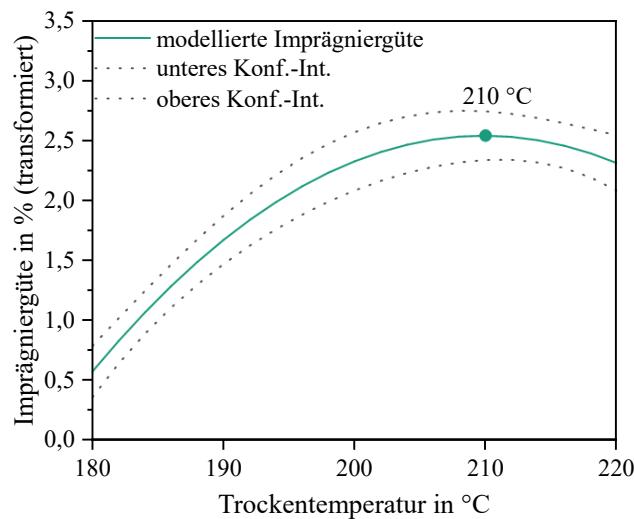


Abbildung 4-27: Haupteffekt-Diagramm für die Imprägniergüte über der Trockentemperatur. Der nicht-lineare Verlauf ist klar zu erkennen. Ab dem Maximum bei 210 °C nimmt die Imprägniergüte wieder leicht ab.

Eine verringerte Viskosität der Matrix durch höhere Fasertemperaturen ist bereits in Abschnitt 4.4.4 auf Seite 60 diskutiert und wird nicht als Grund für den starken Einfluss auf die Imprägniergüte angesehen. Die Vermutung der verbesserten Imprägnierung bei höheren Temperaturen liegt in dem weitgehend unbekannten, veränderten chemischen und physikalischen Verhalten der Schlüchte. Durch die Veränderung der Schlüchte bei der Trocknung > 180 °C liegt es nahe, dass sich die Rovings leichter öffnen und damit die Imprägnierung verbessert wird. Eine mögliche Erklärung für das nicht-lineare Verhalten ist, dass bei immer weiter steigender Temperatur (> 210 °C) die Polymerisationsreaktion in der Injektionskammer bereits sehr schnell induziert wird. Dies führt zu einer höheren Viskosität durch die Kettenbildung und damit einer Abnahme der Imprägnierung.

Die Reduzierung der Imprägniergüte bei höherem Faservolumengehalt und höherer Abzugsgeschwindigkeit ist plausibel und korreliert mit Ergebnissen der Pultrusion mit duromeren Matrixsystemen [19, 147, 150], da einerseits die Permeabilität reduziert wird und gleichzeitig auch weniger Zeit für die Imprägnierung zur Verfügung steht.

Einfluss auf die interlaminare Scherfestigkeit

Die resultierende interlaminare Scherfestigkeit ist in Abbildung 4-28 dargestellt. Die höchste Scherfestigkeit von > 65 MPa wird bei geringer Abzugsgeschwindigkeit und hoher Trockentemperatur erreicht. Mit steigendem Faservolumengehalt sinkt die Scherfestigkeit, eine steigende Aktivatorkonzentration hat nur einen geringen positiven Einfluss. Wie bei der Imprägniergüte zeigt die Trockentemperatur einen nicht-linearen Einfluss auf die Scherfestigkeit.

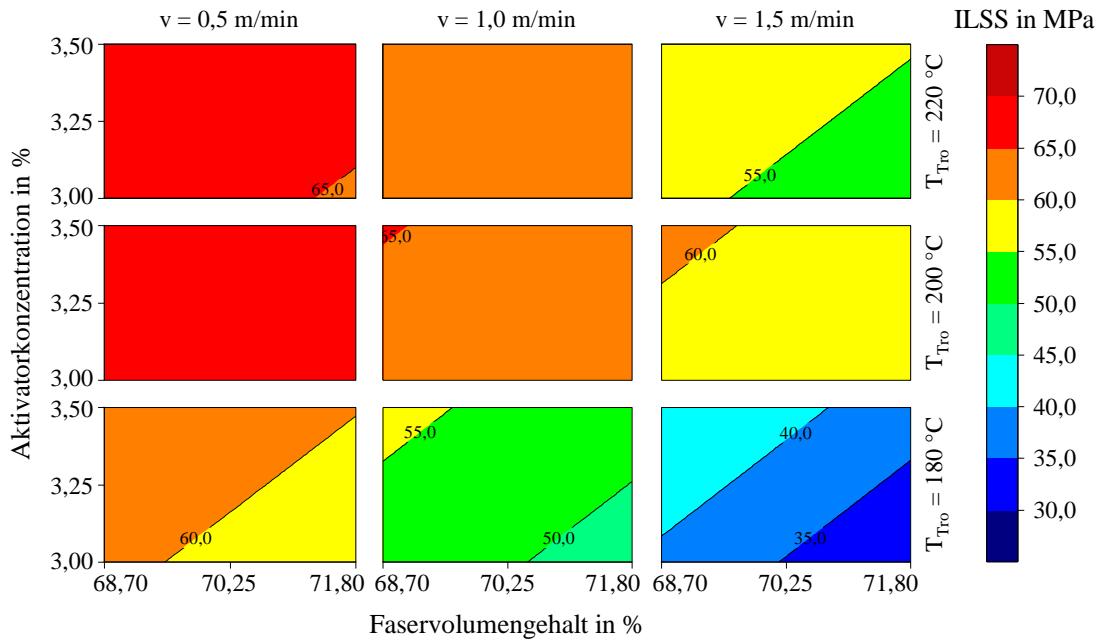


Abbildung 4-28: 4D-Konturplot für das Qualitätskriterium interlaminare Scherfestigkeit (ILSS)

Die Trockentemperatur hat, wie bereits im Screening-Design, auch im FCCC-Design einen starken linearen und quadratischen Einfluss auf die Scherfestigkeit, siehe Anhang 8. Das Haupteffekt-Diagramm in Abbildung 4-29 zeigt das Verhalten im untersuchten Parameterraum über der Trockentemperatur. Von 180 bis 206 °C nimmt die Scherfestigkeit kontinuierlich zu und erreicht ihr Maximum, bei weiter steigender Temperatur nimmt sie wieder ab.

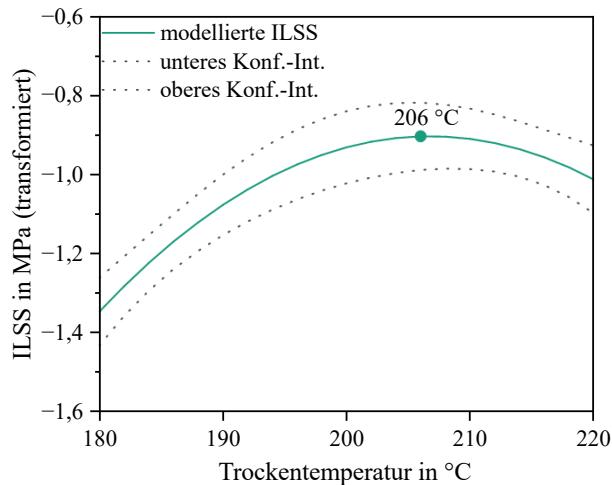


Abbildung 4-29: Haupteffekt-Diagramm für die interlaminare Scherfestigkeit über der Trockentemperatur. Durch den nicht-linearen Verlauf nimmt die ILSS ab dem Maximum bei 206 °C wieder ab.

Der Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit wird im Vergleich zum Screening durch das erweiterte Betrachtungsfenster von 0,5 bis 1,5 m/min nun signifikant. Bei 220 °C Trockentemperatur wird die Scherfestigkeit um ca. 30 % reduziert, wenn die Geschwindigkeit von 0,5 auf 1,5 m/min erhöht wird. Im Vergleich zum Screening-Design, bei dem die Abzugsgeschwindigkeit keinen signifikanten Einfluss auf den Restmonomergehalt (siehe nächster Abschnitt) hat, ist dies bei dem erweiterten Betrachtungsraum nun sichtbar. Mit einem erhöhten Restmonomergehalt durch die hohe Abzugsgeschwindigkeit lässt sich die Abnahme der Scherfestigkeit begründen, wie bereits in mehreren Arbeiten zur in-situ Pultrusion gezeigt wurde [15, 120].

Einfluss auf den Restmonomergehalt

Der resultierende Restmonomergehalt ist in Abbildung 4-30 dargestellt. Die kritische Obergrenze von maximal 1,0 % wird beim Großteil der Parametereinstellungen unterschritten. Eine geringe Abzugsgeschwindigkeit, hohe Aktivatorkonzentration und hohe Trockentemperatur führen zu einem geringen Restmonomergehalt. Ein höherer Faservolumenanteil erhöht den Restmonomergehalt leicht.

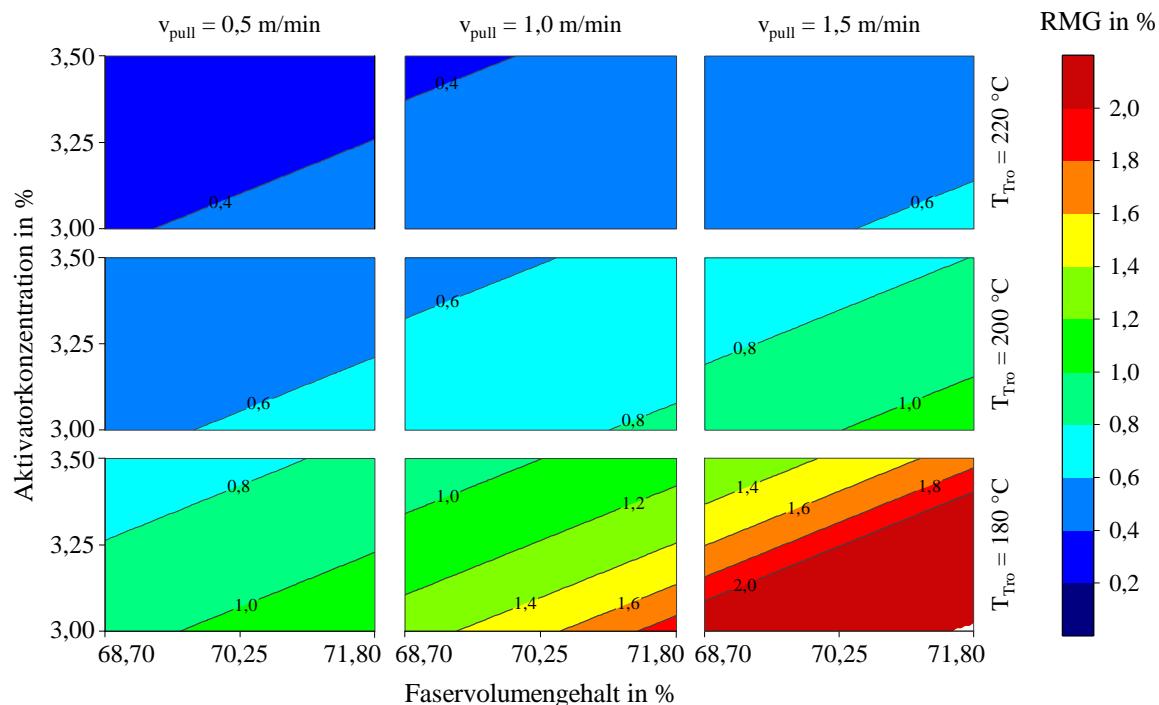


Abbildung 4-30: 4D-Konturplot für das Qualitätskriterium Restmonomergehalt (RMG)

Wie im Screening-Design hat eine höhere Trockentemperatur den stärksten positiven Einfluss auf den Restmonomergehalt, reduziert diesen also (vgl. Effektdiagramm in Anhang 8). Analog zur Diskussion des Restmonomergehalts im Screening-Design wird angenommen, dass eine höhere Trockentemperatur einerseits zu einem geringeren Anteil an reaktionsstörenden Wassermolekülen führt [77] und andererseits mehr Energie in Form heißerer Fasern in das Werkzeug eingebracht wird, was zu einer schnelleren Polymerisation mit höherem Gesamtumsatz führt.

Die Abzugsgeschwindigkeit zeigt durch den vergrößerten Untersuchungsbereich nun ebenfalls einen plausiblen und signifikanten Einfluss auf den Restmonomergehalt. Bei höherer Abzugsgeschwindigkeit steht in der nutzbaren Werkzeulgänge weniger Zeit zur Polymerisation zur Verfügung und führt zu höheren Restmonomergehalten. Diese Ergebnisse decken sich mit denen von [125], [20] und [120].

Der schwach ausgeprägte positive Einfluss einer erhöhten Konzentration von Aktivator und Katalysator ist ebenfalls plausibel. Höhere Konzentrationen beschleunigen die Reaktionsgeschwindigkeit und reduzieren den Restmonomergehalt. Somit wird durch die Rezepturen R7 - R9 (im Screening-Design R6 - R8) auch bei den höheren Abzugsgeschwindigkeiten im FCCC-Design ein Umwandlungsgrad von > 99 % erreicht. Die Profile erfüllen damit die Anforderungen hinsichtlich Restmonomergehalt für einen industriellen Einsatz.

4.5.2 Einfluss der Parametereinstellungen auf den Prozess

Neben den Profileigenschaften ist in der Pultrusion besonders die Robustheit des Prozesses für einen wirtschaftlich relevanten Einsatz von hoher Bedeutung. Deshalb wird im FCCC-Design das Kriterium Laufzeit durch die Prozessgrößen Imprägnierdruck, Abzugskraft und die relative Standardabweichung der Abzugskraft ersetzt. Anhand dieser drei Kriterien können das Parameterverhalten und die Robustheit des Verfahrens bewertet und optimiert werden.

Einfluss auf den Imprägnierdruck

Der resultierende Imprägnierdruck ist in Abbildung 4-31 dargestellt. Die Ergebnisse stellen den Druck an Sensor Nummer 4 dar, der 25 mm vor dem Übergang der Injektionskammer in das Hauptwerkzeug positioniert ist (vgl. Abbildung 4-5 auf Seite 45). Eine hohe Trockentemperatur von 220 °C und ein hoher Aktivatorgehalt von 3,5 % haben einen stark erhöhenden Effekt auf den Imprägnierdruck. Dieser kann mit > 30 bar um eine Größenordnung höher sein als bei der unteren Parametereinstellung von 180 °C und 3,00 %.

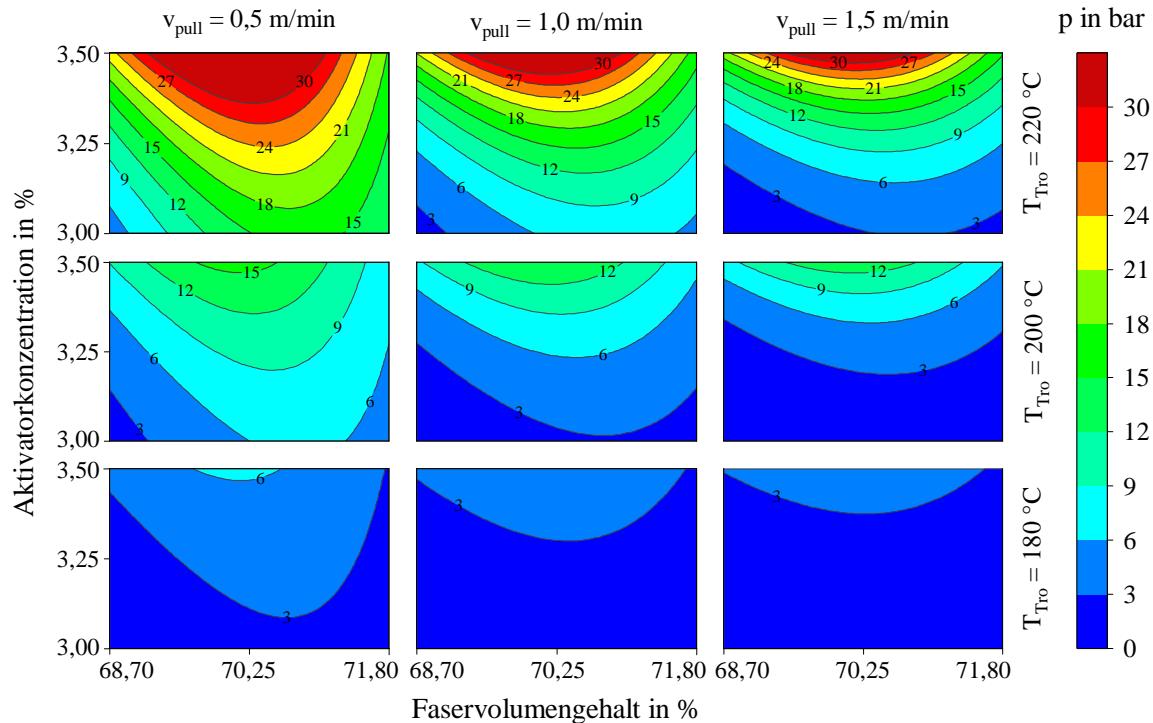


Abbildung 4-31: 4D-Konturplot für das Qualitätskriterium Imprägnierdruck p

Der Einfluss des Faservolumengehalts ist nicht-linear und führt nahe der Mittelstellung bei 70,4 % zum höchsten Druck, siehe Haupteffekt-Diagramm in Abbildung 4-32 links. Zusätzlich tritt eine Wechselwirkung von Aktivatorgehalt mit Abzugsgeschwindigkeit auf, siehe Abbildung 4-32 rechts. Bei einer hohen Aktivatorkonzentration (graue Linie) resultiert bei allen Geschwindigkeiten ein ähnlich hoher Druck, wohingegen eine niedrige Aktivatorkonzentration (grüne Linie) zu einer linearen Abnahme des Drucks mit steigender Abzugsgeschwindigkeit führt.

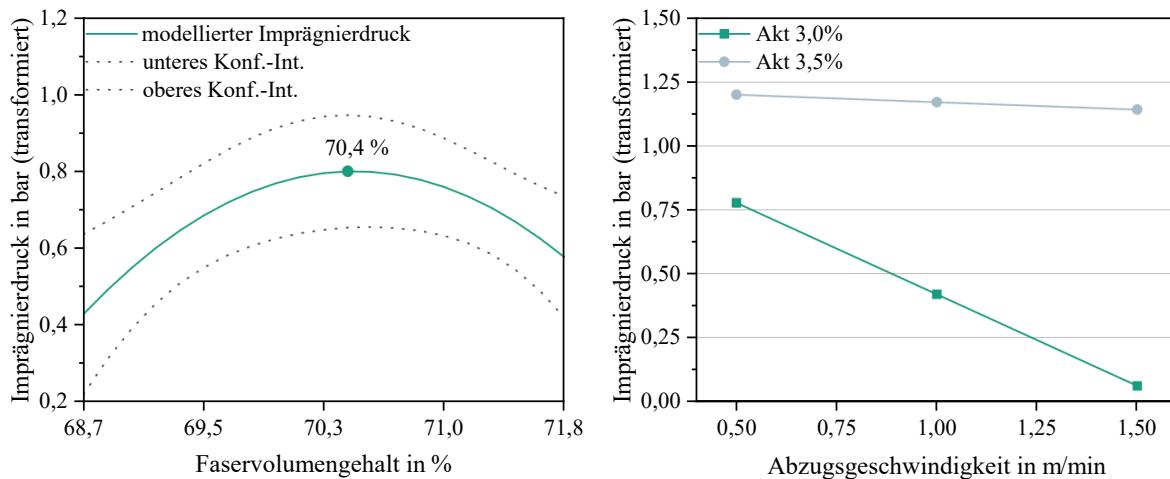


Abbildung 4-32: Haupteffekt-Diagramm für den Imprägnierdruck über dem Faservolumengehalt (links) und Wechselwirkungsdiagramm von Aktivatorkonzentration und Abzugsgeschwindigkeit auf den Imprägnierdruck (rechts)

Die Trockentemperatur hat, wie beim Restmonomergehalt und der Imprägniergüte, auch beim Imprägnierdruck den stärksten Einfluss, siehe Effektdiagramm in Anhang 8. Der hohe Druck bei 220 °C Trockentemperatur basiert auf mehreren, sich überlagernden Effekten. Einerseits wird die Matrix stärker erwärmt, was zu einer thermischen Ausdehnung führt und damit den Druck erhöht [49]. Andererseits wird durch den höheren Energieeintrag der Fasern die Polymerisation schneller induziert und bildet vermutlich bereits in der Injektionskammer Polymerketten, welche die Viskosität erhöhen und damit einen höheren Widerstand im Quetschfluss bewirken und zu einem höheren Druck führen. In mehreren Arbeiten wird der Einfluss der Viskosität als eine der Haupteinflussgrößen auf den Druck genannt [26, 145, 151, 152]. Die Annahme der höheren Viskosität bei 220 °C Trockentemperatur wird auch durch die Beobachtung bei der Imprägniergüte gestützt, die bei einer Trockentemperatur > 210 °C wieder abnimmt.

Der lineare Effekt von zunehmendem Druck bei steigender Konzentration von Aktivator und Katalysator ist ebenfalls plausibel und lässt sich analog zur Trockentemperatur mit der schnelleren Polymerisationsgeschwindigkeit begründen. Das Verhalten des Imprägnierdrucks im Wechselwirkungsdiagramm in Abbildung 4-32 rechts für die geringe Aktivatorkonzentration (grüne Linie) stützt diese Annahme. Mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit wird die Polymerisationszeit reduziert, die Viskosität bleibt niedrig und resultiert in einem geringen Druck. Diese lineare Abnahme des Drucks ist bei der hohen Konzentration deutlich schwächer ausgeprägt.

Bei der Pultrusion mit duromeren Matrixsystemen wird übereinstimmend von einer Erhöhung des Drucks mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit [153, 154] und steigendem Faservolumengehalt [145, 150] berichtet. Konträr dazu nimmt der Imprägnierdruck mit steigender Abzugsgeschwindigkeit bei der Pultrusion mit ϵ -Caprolactam ab. Der Grund liegt wahrscheinlich in dem unterschiedlichen Verhalten der Matrix in der Injektionskammer. Die höhere Reaktivität von ϵ -Caprolactam mit Aktivator und Katalysator bei den gewählten Parametereinstellungen führt bereits zu einer beginnenden Polymerisation in der Injektionskammer und damit steigenden Drücken. Dies ist bei einer geringen Abzugsgeschwindigkeit stärker ausgeprägt als bei einer hohen. Bei der Verarbeitung von duromeren Matrixsystemen ist die Injektionskammer in der Regel gekühlt und die Fasern werden nicht vorgeheizt. Damit findet in der Injektionskammer nahezu keine Reaktion statt und die Viskosität bleibt unabhängig von der Abzugsgeschwindigkeit konstant. Der Druck ist dadurch nicht von der Viskositätsänderung durch Polymerisation, sondern dem veränderten Strömungsbild und Quetschfluss abhängig. Darüber hinaus ist die Viskosität von ϵ -Caprolactam mit ca. 5 mPa·s teilweise um Größenordnungen geringer

als die von duromeren Matrixsystemen (vgl. Tabelle 2-2 auf Seite 12), was ebenfalls ein verändertes Strömungsfeld und Druckverhalten in der Injektionskammer mit sich bringt [155].

Der steigende Imprägnierdruck von 68,7 auf 70,4 % Faservolumengehalt korreliert mit dem Stand der Forschung [145, 150], der Abfall des Drucks bei 71,8 % widerspricht dem hingegen und wirkt nicht plausibel. Eine Hypothese zur Begründung dieses Verhaltens wird beim Einfluss auf die Schwankung der Abzugskraft auf Seite 77 diskutiert, die ebenfalls nicht-linear vom Faservolumengehalt abhängt.

Ein hoher Imprägnierdruck scheint zunächst vorteilhaft für die Imprägniergüte, führt aber aus Prozessbeobachtungen zu einem höheren Risiko von Prozessabbrüchen. L. Wruck [145] stellt fest, dass das Strömungsfeld in der Injektionskammer, das indirekt mit dem Imprägnierdruck zusammenhängt, die globale Prozessstabilität als zentraler Parameter beeinflusst. Somit ergibt sich das Optimierungsziel, den Druck so gering wie möglich zu halten und dennoch eine vollständige Imprägnierung bei einem stabilen Prozess zu erreichen.

Einfluss auf die Abzugskraft

Der Einfluss der Parameter auf die Abzugskraft ist in Abbildung 4-33 dargestellt. Mit steigender Trockentemperatur und höherer Abzugsgeschwindigkeit nimmt die Abzugskraft signifikant zu. Eine Wechselwirkung von Aktivatorkonzentration mit der Trockentemperatur führt bei einem hohen Aktivatorgehalt zu einer überproportional höheren Abzugskraft als bei einer niedrigen Konzentration. Als einzelne Parameter zeigen ein höherer Faservolumengehalt und eine gesteigerte Aktivatorkonzentration einen leichten, aber nicht signifikanten Einfluss und führen ebenfalls zu höheren Abzugskräften. Die resultierenden Kräfte bewegen sich von 2 kN bis > 20 kN. Beim überwiegenden Teil der Parametereinstellungen wird eine Kraft von < 10 kN erreicht. Die Trockentemperatur hat den stärksten Einfluss auf die Abzugskraft, gefolgt von der Abzugsgeschwindigkeit mit ebenfalls einem großen Effekt. Beide erhöhen die Kraft mit zunehmenden Werten.

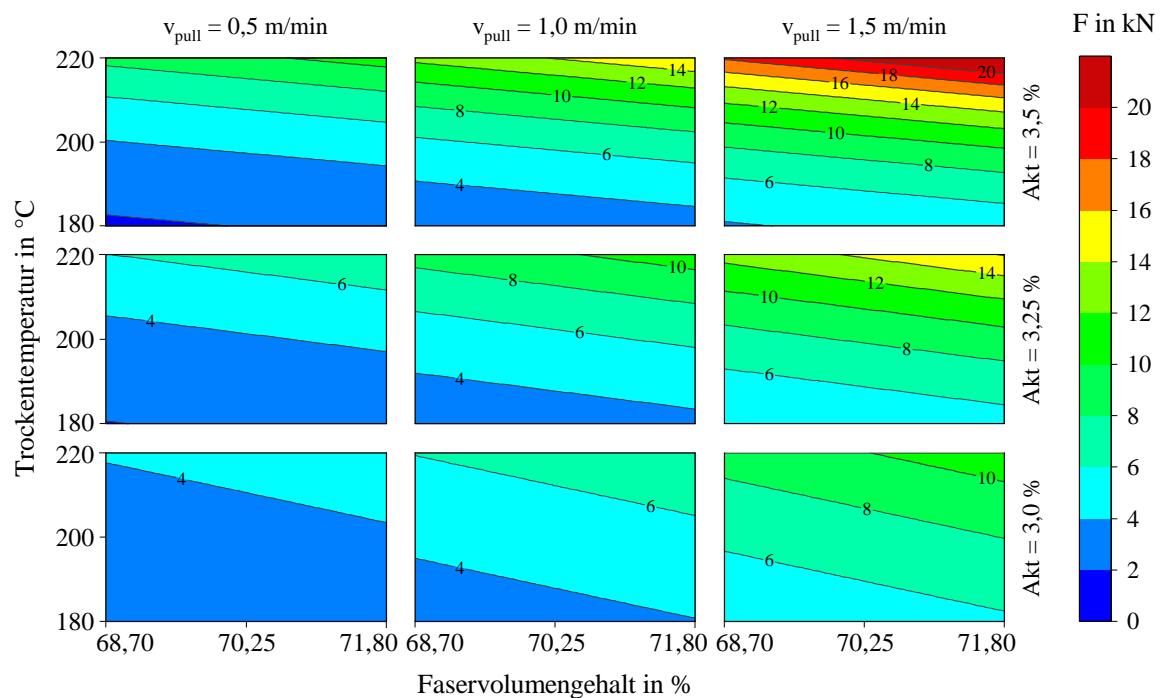


Abbildung 4-33: 4D-Konturplot für das Qualitätskriterium Abzugskraft

Der überwiegende Anteil an resultierender Kraft entsteht in der Hauptpolymerisationszone („Gelzone“) durch den viskosen Widerstand, wie [48] zeigt. Dies korreliert mit den Ergebnissen von [156], der einen starken Einfluss der Heizzonen auf die Abzugskraft ermittelte. Die Reaktionsbedingungen in der Gelzone sind also maßgeblich für die resultierende Abzugskraft.

In der Literatur wird mehrfach festgestellt, dass die Abzugskraft linear mit der Abzugsgeschwindigkeit zusammenhängt, eine doppelte Geschwindigkeit also in einer doppelten Kraft resultiert [18, 48, 49]. Von [26, 145] wird angegeben, dass die resultierende Abzugskraft linear mit dem Produkt aus Viskosität und Abzugsgeschwindigkeit korreliert. In einer von [156] durchgeführten DoE wird gezeigt, dass vor allem die Wechselwirkungen unterschiedlicher Parameter den stärksten Einfluss haben, besonders diese mit variierteren Temperaturen der Heizzonen. Die Abzugsgeschwindigkeit ist als einzelner Parameter bei [156], abhängig vom Materialsystem, teilweise nicht signifikant.

Eine lineare Zunahme der Abzugskraft bei steigender Abzugsgeschwindigkeit lässt sich aus den ermittelten Werten im FCCCD nicht ableiten, sie ist leicht unterproportional. Es wird angenommen, dass durch die sehr niedrige Viskosität des ϵ -Caprolactam im Vergleich zu duromeren Matrixsystemen deutlich geringere Kompaktierungs- und Rückflusskräfte in der Injektionskammer entstehen, (vgl. Abschnitt 2.1.3 auf Seite 13) und damit die Abzugskraft weniger von den Kräften in der Injektionskammer beeinflusst wird.

Bei der in-situ Pultrusion führen eine hohe Trockentemperatur, eine hohe Aktivatorkonzentration und langsame Abzugsgeschwindigkeit zu einer kurzen Gelzone, also geringen viskosen Kräften. Gleichzeitig beginnt bei diesen Parametereinstellungen die Polymerisation in der Injektionskammer bereits merklich, wodurch der Anteil an Rückfluss- und Kompressionskräften zunimmt. Wird die Abzugsgeschwindigkeit bei gleichen Bedingungen von langsam auf schnell verändert, reduziert sich die zur Verfügung stehende Zeit zur Polymerisation der Matrix, die Viskosität bleibt gering und die Rückfluss- und Kompressionskräfte in der Injektionskammer sinken. Gleichzeitig wird aber die Gelzone im Hauptwerkzeug verlängert und führt zu höheren viskosen Kräften, die Abzugskraft nimmt zu. Basierend auf dieser Argumentation ist der Einfluss auf die Abzugskraft der viskosen Kräfte im Hauptwerkzeug höher als der der Rückfluss- und Kompressionskräfte in der Injektionskammer und korreliert mit den Ergebnissen von [48] und [156].

Der Faservolumengehalt hat im Modell für den untersuchten Parameterraum entgegen der Literatur [18, 49, 145] keinen signifikanten Einfluss auf die Abzugskraft. Dies liegt vermutlich am betrachteten Variationsbereich, der auf Basis von Vorversuchen und der Screening-DoE für einen robusten Prozess relativ klein gewählt ist. In über das FCCC-Design hinausgehende Versuche mit einem Faservolumengehalt von bis zu 73 % zeigen eine deutlich höhere Abzugskraft und einen instabilen Prozess, weshalb die obere Parametereinstellung auf 71,8 % begrenzt wurde.

Einfluss auf die Schwankung der Abzugskraft

Die relative Standardabweichung der Abzugskraft ist in Abbildung 4-34 dargestellt und wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals quantitativ als Bewertungskriterium für die Prozesshomogenität, bzw. Prozessstabilität verwendet.

Die Ergebnisse der relativen Standardabweichung zeigen, dass die höchsten Schwankungen mit ca. 10 % bei einer Trockentemperatur von 180 °C, einem Faservolumengehalt von ca. 70 % und 1,0 m/min Abzugsgeschwindigkeit auftreten. Die geringste Schwankung und damit ein homogener Prozess wird bei hoher Abzugsgeschwindigkeit, geringem Faservolumengehalt und hoher Trockentemperatur erreicht. Die Konzentration des Aktivators hat keinen Einfluss auf die Schwankung der Kraft und ist nicht im Modell enthalten.

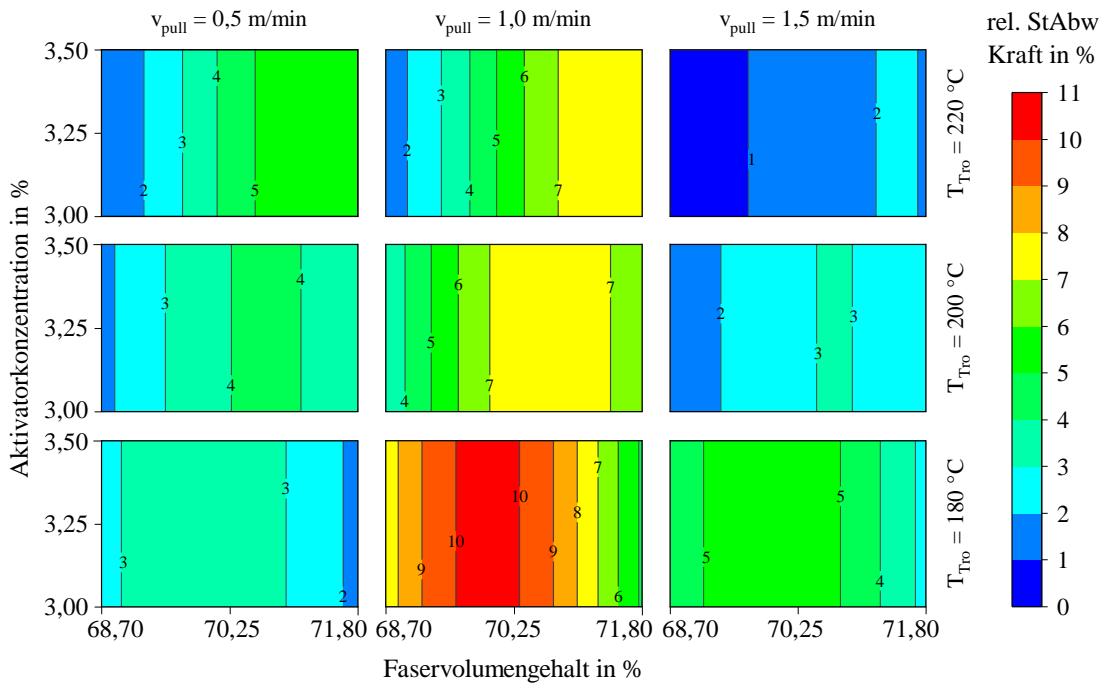


Abbildung 4-34: 4D-Konturplot für das Qualitätskriterium relative Standardabweichung der Abzugskraft

Im Haupteffekt-Diagramm für die relative Standardabweichung der Abzugskraft in Abbildung 4-35 links ist das nicht-lineare Verhalten der Abzugsgeschwindigkeit mit einem Maximum bei 0,88 m/min zu erkennen. Die Abzugskraftschwankung nimmt sowohl in Richtung hoher als auch niedriger Geschwindigkeit ab. In Abbildung 4-35 rechts ist das Haupteffekt-Diagramm für den nicht-linearen Einfluss des Faservolumengehalts dargestellt, der ebenso eine Verringerung der Schwankung bei niedrigen und hohen Parameterwerten zeigt. Die Vertrauensbereiche der beiden Haupteffekte sind im Vergleich zu denen der Imprägniergüte und Scherfestigkeit in Abbildung 4-27 auf Seite 71 relativ groß.

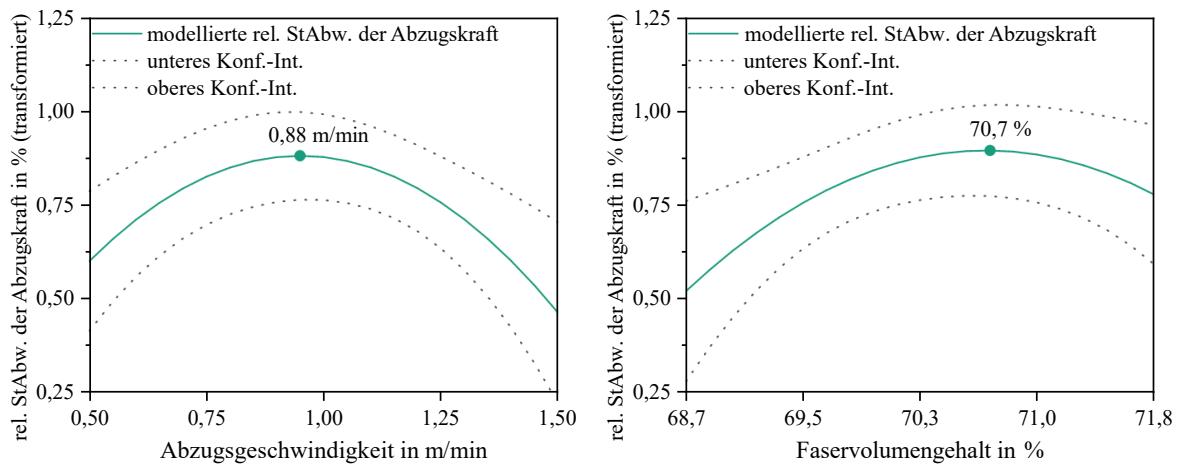


Abbildung 4-35: Haupteffekt-Diagramme für den Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit auf die relative Standardabweichung der Abzugskraft (links) und für den Einfluss des Faservolumengehalts auf die relative Standardabweichung der Abzugskraft (rechts)

Die Wechselwirkung von Faservolumengehalt und Trockentemperatur ist in Abbildung 4-36 dargestellt. Beim geringeren Faservolumengehalt wird die Schwankung mit zunehmender Trockentemperatur deutlich reduziert, wohingegen bei einem hohen Faservolumengehalt ein wesentlich geringerer Einfluss zu sehen ist und die Schwankung geringfügig erhöht wird. Sowohl der hohe als

auch der niedrige Faservolumengehalt führen aber, wie Abbildung 4-35 rechts zeigt, zu einer geringen Schwankung, sind also im Verhältnis gesehen unkritisch.

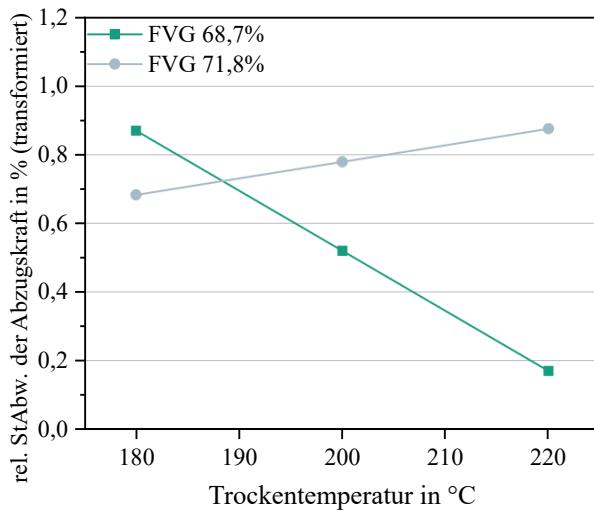


Abbildung 4-36: Wechselwirkungsdiagramm von Faservolumengehalt mit Trockentemperatur auf die relative Standardabweichung der Abzugskraft

Wie im Effektdiagramm für die relative Standardabweichung der Abzugskraft in Anhang 8 ersichtlich, hat keiner der vier Parameter für sich einen signifikanten linearen Einfluss auf das Ergebnis. Signifikante Größen im Modell sind nur die beiden quadratischen Effekte von Faservolumengehalt und Abzugsgeschwindigkeit und die Wechselwirkung von Trockentemperatur mit Faservolumengehalt, wie in Abbildung 4-35 und Abbildung 4-36 dargestellt.

Einen sichtbaren Einfluss auf die Änderung der Abzugskraft haben allgemein anerkannte Effekte wie zum Beispiel der Verlust von Rovings, die Änderung der Matrixreaktivität oder -viskosität, Ablagerungen in der Kavität, Temperaturänderungen in den Heizzonen, oder eine Veränderung der Abzugsgeschwindigkeit, wie bei den vorherigen Kriterien ausführlich erläutert. Ist der Einfluss ungewollt, können diese Effekte als Störgrößen und Fehlerzustände bezeichnet werden (vgl. Parameterdiagramm in Abbildung 4-16 auf Seite 57). Bei den durchgeführten Versuchen sind diese Effekte jedoch auszuschließen, da die Ergebnisse aus einem speziell ermittelten und validierten Zeitraum („eingelaufener Prozess“) entnommen sind, eine randomisierte Versuchsdurchführung vor allem zeitabhängige Effekte sichtbar macht und zusätzlich die kritischen Parameter unter besonderer Berücksichtigung konstant gehalten werden.

Da Abzugskräfte nahezu ausschließlich im Hauptwerkzeug oder der Injektionskammer entstehen, wird der Entstehungsort der Schwankungen anhand von Abzugskraft- und Druckkurven ermittelt. Abbildung 4-37 zeigt exemplarisch die entstehende Abzugskraft (graue Kurve) und den Druck von Sensor 4 (grüne Kurve) für den Versuch „P18“ (vgl. Versuchsplan mit den Parametereinstellungen in Anhang 6). Der Versuch „P18“ liegt mit 1,0 m/min Abzugsgeschwindigkeit und 70,25 % Faservolumengehalt sehr nahe an der Einstellung, die zu einer hohen relativen Schwankung führt. Die Abzugskraft schwankt mit einer Amplitude von ca. 1 kN über mehrere Minuten hinweg um den Mittelwert von 8,71 kN. Diese Schwankungen sind überlagert durch kurzzeitige Änderungen (ca. 20 s) mit deutlich geringeren Amplituden von ca. 0,2 kN. Der Druckverlauf korreliert insgesamt über die dargestellten neun Minuten mit guter Übereinstimmung zur Abzugskraft. Dabei folgt der Druck dem globalen Abzugskraftverlauf mit höherer Übereinstimmung als den kurzzeitigen Änderungen.

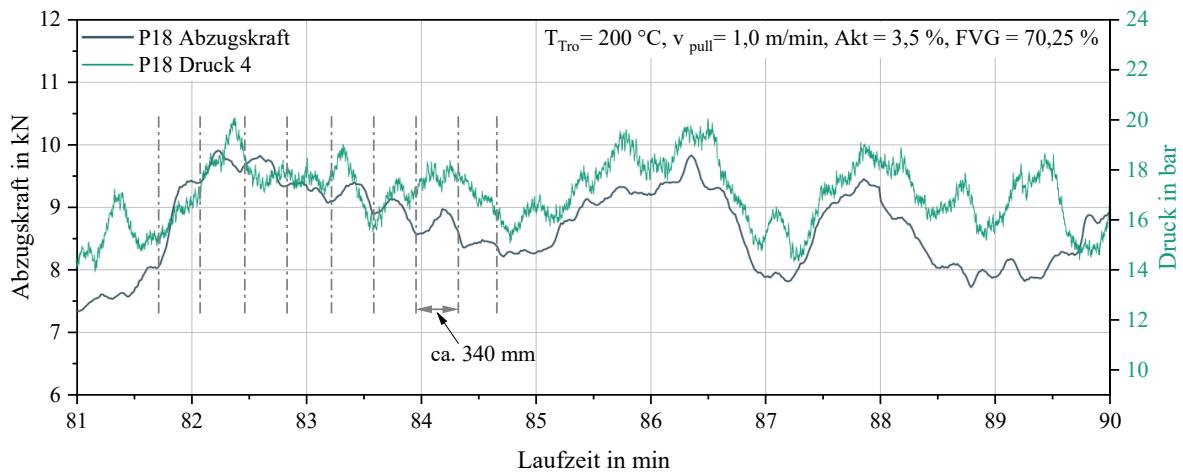


Abbildung 4-37: *Abzugskraft und Imprägnierdruck bei Versuchsnummer P18 über den Auswertebereich von Minute 81 – 90*

Eine Herkunft der Schwankungen aus der Injektionskammer würde schnelle Änderungen von ca. 6 s (entspricht ca. 100 mm Länge bei 1,0 m/min Abzugsgeschwindigkeit) zeigen, da hauptsächlich im ca. 100 mm langen Bereich von Drucksensor 3 und 4 die höchsten Kräfte (bzw. Drücke) entstehen. Wie in Abbildung 4-37 dargestellt beträgt die Schwingungsdauer der kurzzeitigen Schwankungen ca. 20 s, was etwa 340 mm Länge entspricht. Somit liegt es nahe, dass die Schwankungen durch Effekte im Hauptwerkzeug hervorgerufen werden, da der Hauptpolymerisationsbereich bei Heizzone 3 und 4 liegt und eine vergleichbare Länge aufweist, siehe Verteilung der Heizzonen in Abschnitt 4.3.2 auf Seite 52.

In der Pultrusion werden zwei Phänomene für Schwankungen der Abzugskraft erwähnt, die jedoch beide noch nicht ausreichend quantitativ untersucht wurden. Einerseits wird der Stick-Slip-Effekt beschrieben [18], bei dem sich Gleiten und Haften des Profils mit weit fortgeschrittenem Umwandlungsgrad abwechseln. Niederfrequente Vibrationen und ein Sägezahnprofil der Abzugskraft sind die Folge. Andererseits wird der „breathing die“ Effekt („Werkzeugatmung“) genannt [22], der eine kontinuierliche zyklische Verformung der Werkzeugkavität beschreibt. Mit zunehmendem Druck dehnt sich die Kavität aus und führt zu einem kurzzeitig lokal geringeren Faservolumengehalt, der zeitverzögert wiederum zu einer Abnahme des Drucks führt. Das instationäre Druckverhalten wird dann in einer schwankenden Kraft sichtbar.

Zur Interpretation der Haupteffekt-Diagramme für die Abzugsgeschwindigkeit und den Faservolumengehalt in Abbildung 4-35 wird die Hypothese aufgestellt, dass bei einem mittleren Faservolumengehalt und mittlerer Abzugsgeschwindigkeit eine kritische Parametereinstellung erreicht wird, die zu einem instationären Strömungsfeld in der Injektionskammer führt. Dieses instationäre Strömungsfeld führt zu einer variierenden Viskosität der Matrix, die eine Werkzeugatmung bewirkt und in kurzzeitigen Abzugskraftschwankungen messbar wird. Durch die kurzzeitigen Schwankungen kann sich kein Gleichgewicht im Prozess einstellen, sodass sich die Position und Länge der Gelzone stetig verschiebt, wodurch auch die größeren Schwankungen über mehrere Minuten begründet werden können. Zur Sicherung dieser These sind weitere phänomenologische Untersuchungen notwendig.

4.6 Diskussion der Prozessentwicklung

Die Prozessentwicklung konnte mit dem entwickelten Versuchsaufbau sowie den eingesetzten Methoden zur Planung, Durchführung und Charakterisierung zuverlässig umgesetzt werden. Das verwendete Hauptwerkzeug, das dem derzeitigen Industriestandard entspricht, ist für die Verarbeitung von ϵ -Caprolactam geeignet. Durch die hohe Reaktivität und äußerst geringe Viskosität der untersuchten Matrix sind Injektionskammern mit möglichst wenig freiem Volumen, also geringer Länge und kleinem Öffnungswinkel vorteilhaft. Die Kammer mit $2 \cdot 1,6^\circ$ und $L = 430$ mm ist nicht geeignet. Entgegen der Erwartung gibt es keinen signifikanten Unterschied der untersuchten Kammern mit $2 \cdot 1,2^\circ$ und $2 \cdot 0,8^\circ$ Öffnungswinkel. Dies liegt vermutlich an der geringen Viskosität sowie der Verwendung des „Tear-Drop-Vorsatzes“ und würde erst bei noch kleineren Winkeln sichtbar. Positiv zu bewerten ist, dass mit einer einzigen Werkzeugkonfiguration (Hauptwerkzeug + Injektionskammer mit $2 \cdot 0,8^\circ$ Öffnungswinkel) hochqualitative Profile zuverlässig mit großer Variation der Parameter (z.B. Abzugsgeschwindigkeit von 0,5 bis 1,5 m/min) hergestellt werden können.

Die Validierung der Rezepturentwicklung (reine Matrix) im Prozess (mit Faserverstärkung) zeigt, dass die „reaktive“ Schlichte bei den gewählten Prozessparametern keine Verschiebung des relativen Verhältnisses von Aktivator zu Katalysator bewirkt. Somit kann unabhängig vom Fasergehalt, ein definiertes Verhältnis von 1 : 2 Gew.-% Aktivator zu Katalysator eingesetzt werden. Die Vermutung liegt nahe, dass trotz einer möglichen Deaktivierung der Schlichte durch hohe Trockentemperaturen kovalente Bindungen zwischen Matrix und Schlichte ausgebildet werden, da die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Profile bei der reaktiven Verarbeitung vergleichsweise hoch sind (z.B. > 65 MPa Scherfestigkeit). Im Gegensatz dazu erreichen nicht-reaktiv hergestellte thermoplastische FVKs deutlich geringere Scherfestigkeiten im Bereich von 7 bis 45 MPa [28, 44, 157].

Der zweistufige Ansatz der Design-of-Experiments-Methode lässt sich als sehr geeignet bewerten, das Ziel zu erreichen, ein umfassendes Prozessverständnis aufzubauen, das detaillierte Kenntnis zu den einzelnen Einflussgrößen und den Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen generiert. Die Wahl der Parameter mit den entsprechenden Wertebereichen auf drei Stufen, die Versuchsdauer, die randomisierte Durchführung und die Anzahl der Versuche bedingen einen hohen Versuchsaufwand (Materialeinsatz und Rüstzeiten), führen jedoch zu einer detaillierten Exploration des Parameterraums. Die Laufzeit der Versuche mit mindestens 75 min, bzw. 90 min ist vergleichsweise hoch gewählt, wodurch aber sichergestellt wird, dass ein Einlaufen des Prozesses abgeschlossen ist und die Ergebnisse nicht verfälscht sind. Dies wird durch die guten Ergebnisse in der Modellbewertung bestätigt und führt zu einem wertvollen Erkenntnisgewinn für die Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. So hat beispielsweise die Erhöhung der Trockentemperatur von 180 auf 220 °C einen erheblich stärkeren Einfluss auf alle betrachteten Qualitätskriterien als eine verdreifachte Abzugsgeschwindigkeit mit 0,5 auf 1,5 m/min.

Die Ergebnisse der FCCC-DoE zeigen komplexe Zusammenhänge, Wechselwirkungen und lineares sowie nicht-lineares Verhalten und lassen sich daher nur schwer auf eine einfache Weise zusammenfassen. In stark vereinfachter Form sind die prinzipiellen Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in Tabelle 4-6 dargestellt. Gerade Pfeile stellen einen linearen Einfluss dar, gebogene Pfeile einen quadratischen Einfluss und gekreuzte Pfeile zeigen eine Wechselwirkung mit einem weiteren Parameter an. Doppelpfeile zeigen an, dass der Einfluss besonders stark ist, Pfeile in Klammern stellen im Modell enthaltene nicht-signifikante Faktoren dar. Die Pfeilrichtung gibt an, wie sich die Profil- oder Prozesseigenschaft verändert, wenn der Parameterwert erhöht wird.

Tabelle 4-6: Stark vereinfachte Darstellung des Parametereinflusses auf die Qualitätskriterien. Die Pfeilrichtung gibt an, wie sich die Profil- oder Prozesseigenschaften verändern, wenn der Parameterwert erhöht wird.

erhöhte...	Trocken-temperatur	Aktivator-konzentration	Abzugs-geschwindigkeit	Faservolumen-gehalt
Restmonomergehalt	↓↓	↓	↑	(↑)
Scherfestigkeit	↑↑ ≈≈	(↑)	↓↓	(↓)
Imprägniergüte	↑↑ ≈≈ ✕	-	↓	↓ ✕
Imprägnierdruck	↑↑	↑↑ ✕	↓ ✕	(↑) ≈≈
Abzugskraft	↑↑ ✕	(↑) ✕	↑↑	(↑)
Schwankung der Abzugskraft	(↓) ✕ ^a ✕ ^b	-	(↓) ≈≈ ✕ ^a	(↑) ≈≈ ✕ ^b

Legende: ↑ linearer Einfluss; ↑↑ starker linearer Einfluss; ≈: quadratischer Einfluss; ≈≈: starker quadratischer Einfluss; ✕: Wechselwirkung; (↑): nicht-signifikanter Einfluss, aber im Modell enthalten;

Die Tabelle zeigt, dass Zielkonflikte für unterschiedliche Parameterkonfigurationen entstehen. Sollen Profile mit einer hohen Qualität (geringer Restmonomergehalt, hohe Scherfestigkeit, hohe Imprägniergüte) hergestellt werden, ist besonders eine erhöhte Trockentemperatur, eine hohe Aktivatorkonzentration und eine geringe Abzugsgeschwindigkeit vorteilhaft. Diese Parameterkonfiguration führt aber gleichzeitig zu einem hohen Imprägnierdruck und einer hohen Abzugskraft, also ungewünschten Prozesseigenschaften. Sollen Profile besonders wirtschaftlich mit einer hohen Abzugsgeschwindigkeit hergestellt werden, nehmen die Profileigenschaften ab. Nicht-lineares Verhalten und Wechselwirkungen erschweren zudem die Entscheidung für eine spezifische Parameterkombination.

Somit ist es unerlässlich, das zugrunde liegende Modell der Parameter für eine Wahl der gewünschten Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu verwenden. Im Folgenden wird dieses Modell für zwei ausgewählte Ziele genutzt und validiert. Einerseits sollen hochqualitative Profile bei möglichst robustem Prozess hergestellt werden, andererseits steht die Produktivität des Verfahrens im Fokus und reduzierte Profileigenschaften werden bis zu definierten Grenzwerten akzeptiert.

Als Hauptfazit der Prozessentwicklung ist festzuhalten, dass bereits einige der untersuchten Parameterkombinationen zu sehr guten Profileigenschaften bei einem gleichzeitig robusten Prozess führen. Im Folgenden werden diese hinsichtlich Qualität und Wirtschaftlichkeit noch weiter optimiert.

5 Prozessvalidierung und Optimierung

Im Rahmen der Prozessvalidierung wird nachgewiesen, dass spezifische Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen mit Hilfe des abgeleiteten Modells berechnet und im praktischen Versuchsbetrieb mit guter Übereinstimmung erreicht werden können. Dafür werden zunächst die zugrunde liegenden Regressionsgleichungen vorgestellt und anschließend genutzt, um die am besten geeigneten Parameterkonfigurationen zu ermitteln. Es werden zwei Konfigurationen untersucht, eine mit dem Fokus auf hohe Profilqualität und eine zweite mit Fokus auf hohe Produktionsraten. Die Konfigurationen werden in Versuchen gefahren, umfangreich charakterisiert und dienen damit als Grundlage für die Bewertung des Modells. Abschließend werden die Prozess- und Profileigenschaften im Vergleich diskutiert.

5.1 Regressionsgleichungen zur Beschreibung des statistischen Modells

Zur Beschreibung der Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen werden Regressionsgleichungen aufgestellt, welche die Effekte der Parameter und deren Wechselwirkungen auf die Qualitätskriterien darstellen. Die Gleichungen setzen sich aus einer abhängigen Variable (z.B. Restmonomergehalt) und mehreren unabhängigen Variablen (z.B. Faservolumengehalt, Trockentemperatur, ...) sowie einer Konstante zusammen. Die Messwerte werden transformiert, um die Anforderungen an die Regressionsanalyse zu erfüllen und die Genauigkeit des Beschreibungsmodells zu erhöhen [141, 149].

Die Regressionsgleichungen für die untersuchten Qualitätskriterien lauten:

$$\text{Restmonomergehalt} = -1,16533 + 0,418572 \cdot \text{Akt} + 0,019421 \cdot \text{T}_{\text{Tro}} - 0,357815 \cdot \text{v}_{\text{pull}} \\ - 0,042591 \cdot \text{FVG}$$

$$\text{Scherfestigkeit} = -25,0206 + 0,173523 \cdot \text{Akt} + 0,256302 \cdot \text{T}_{\text{Tro}} - 0,494673 \cdot \text{v}_{\text{pull}} \\ - 0,0347842 \cdot \text{FVG} - 0,00061992 \cdot \text{FVG}^2$$

$$\text{Imprägniergüte} = -187,973 + 1,48417 \cdot \text{T}_{\text{Tro}} - 0,678322 \cdot \text{v}_{\text{pull}} + 1,33612 \cdot \text{FVG} \\ - 0,00221054 \cdot \text{T}_{\text{Tro}}^2 - 0,00792134 \cdot \text{T}_{\text{Tro}} \cdot \text{FVG}$$

$$\text{Imprägnierdruck} = -684,733 + 23,3281 \cdot \text{Akt} + 0,0197588 \cdot \text{T}_{\text{Tro}} - 4,64458 \cdot \text{v}_{\text{pull}} \\ + 18,2792 \cdot \text{FVG} - 0,122139 \cdot \text{FVG}^2 + 1,31036 \cdot \text{Akt} \cdot \text{v}_{\text{pull}} \\ - 0,32939 \cdot \text{Akt} \cdot \text{FVG}$$

$$\text{Abzugskraft} = 7,51732 - 3,64463 \cdot \text{Akt} - 0,0510788 \cdot \text{T}_{\text{Tro}} + 0,328134 \cdot \text{v}_{\text{pull}} \\ + 0,0332006 \cdot \text{FVG} + 0,0194352 \cdot \text{Akt} \cdot \text{T}_{\text{Tro}}$$

$$\text{rel. StAbw.} = -376,291 - 0,494236 \cdot \text{T}_{\text{Tro}} + 5,93485 \cdot \text{v}_{\text{pull}} + 11,997 \cdot \text{FVG}$$

$$\text{Abzugskraft} = -1,38383 \cdot \text{v}_{\text{pull}}^2 - 0,0950156 \cdot \text{FVG}^2 - 0,0165212 \cdot \text{T}_{\text{Tro}} \cdot \text{v}_{\text{pull}} \\ + 0,00718042 \cdot \text{T}_{\text{Tro}} \cdot \text{FVG}$$

Durch Einsetzen der Werte für die Parameter in ihrer ursprünglichen Einheit (z.B. 68,7 für 68,7 % Faservolumengehalt) lassen sich die Werte der Qualitätskriterien in transformierter Form berechnen. Um den realen Wert zu erhalten, muss dieser in die Umkehrfunktion der Transformationsfunktion eingesetzt werden. Die Kriterien sind mit folgenden Funktionen transformiert:

$$\begin{aligned}
 \text{Restmonomergehalt} &= (Y+0,5)^{-2} \\
 \text{Scherfestigkeit} &= -10\log(85-1,2*Y) \\
 \text{Imprägniergüte} &= 10\log(Y/(100-Y)) \\
 \text{Imprägnierdruck} &= 10\log(Y) \\
 \text{Abzugskraft} &= 10\log(Y) \\
 \text{rel. StAbw. Abzugskraft} &= 10\log(Y)
 \end{aligned}$$

Für die effiziente Ermittlung geeigneter Parameterkonfigurationen werden in Modde 13 Pro® numerische Optimierungsalgorithmen genutzt, mit denen der komplexe mehrdimensionale Suchraum in kurzer Zeit analysiert werden kann. Das Ergebnis ist eine Parameterkonfiguration, die mit möglichst guter Übereinstimmung, alle geforderten Bedingungen wie beispielsweise die Maximierung eines Parameters bei gleichzeitiger Minimierung eines anderen Parameters abbildet. Das Ergebnis stellt somit immer einen Kompromiss dar.

5.2 Parameterkonfigurationen für eine hohe Profilqualität

Die hohe Profilqualität wird anhand unterschiedlicher Kriterien definiert. Die Güte der Polymerisation wird durch den verbleibenden Restmonomergehalt bewertet. Dieser soll einen möglichst geringen Wert annehmen und zwingend < 1 % bleiben. Die Imprägnierqualität und axiale interlaminare Scherfestigkeit wird anhand der Norm EN 13706 - Teil 2 (Spezifikationen für pultrudierte Profile) bewertet. Die in der Norm definierte Klasse „E23“ wird als Referenz gewählt und hat die höchsten normativ definierten Eigenschaften für Pultrusionsprofile. Es besteht die Anforderung, dass innenliegende trockene Fasern insgesamt weniger als 2 % der Gesamtquerschnittsfläche einnehmen, je Trockenstelle aber einen maximalen Durchmesser von 0,5 mm aufweisen [46]. Für die axiale interlaminare Scherfestigkeit sind mindestens 25 MPa zu erreichen [158]. Das Ziel ist, mit den gewählten Einstellungen eine Maximierung der beiden Werte zu erreichen und die normativen Mindestanforderungen deutlich zu übertreffen.

Neben guten Profileigenschaften ist ein weiteres Ziel, einen möglichst stabilen und homogenen Prozess zu realisieren. Dieser wird durch einen geringen Imprägnierdruck, eine möglichst geringe Abzugskraft und eine geringe relative Standardabweichung ebenjener definiert.

Anhand der in Tabelle 5-1 definierten Optimierungsziele berechnet Modde 13 Pro® mittels der Nelder-Mead-Methode lokale Optima für unterschiedliche Parametereinstellungen, die die geforderten Ziele mit gewissen Wahrscheinlichkeiten erreichen. Der minimale und maximale Vorhersagewert für die spezifische Zielgröße stellt den Wertebereich dar, den das Modell auf Basis der Ergebnisse des FCCC-Designs vorhersagen kann.

Tabelle 5-1: Optimierungsziele der Parameterkonfiguration für "hohe Profilqualität" mit den vorhersagbaren Wertebereichen der Zielgrößen

Qualitätskriterium	Optimierungsziel	Min. Vorhersagewert	Max. Vorhersagewert
Restmonomergehalt in %	Minimieren	0,33	8,41
Scherfestigkeit in MPa	Maximieren	29,96	67,82
Imprägniergüte in %	Maximieren	55,54	99,96
Imprägnierdruck in bar	Minimieren	0,15	38,93
Abzugskraft in kN	Minimieren	1,80	23,17
Rel. StAbw. Kraft in %	Minimieren	0,39	10,49

Die Analyse des Vorhersageintervalls zeigt, dass alle Anforderungen für eine hohe Profilqualität erreicht werden können, wie z.B. ein Restmonomergehalt < 1 %, oder eine Scherfestigkeit > 25 MPa.

Zur Ermittlung der Parameterkombination für eine hohe Profilqualität werden die identischen Wertebereiche wie im FCCC-Design verwendet. Für die ermittelten Konfigurationen wird die Wahrscheinlichkeit des Scheiterns („probability of failure“) und der Abstand zu einer signifikanten Änderung des Ergebnisses („log(D)“) durch Störeinflüsse auf die Parameter berechnet. Damit lässt sich die Robustheit der Konfiguration gegenüber Störeinflüssen bewerten [148]. Aus einer vorgeschlagenen Liste mit unterschiedlichen Parameterkombinationen wird der zu validierende Setpoint (geeignetste Parameterkombinationen) vom Anwender unter Beachtung von log(D) und der „probability of failure“ ausgewählt. In Tabelle 5-2 sind die Parameter mit den erlaubten Wertebereichen dargestellt und ein vom Algorithmus ermittelter robuster Setpoint, der für die Validierung der hohen Profilqualität ausgewählt wird.

Tabelle 5-2: Wertebereiche der Parameter für den Suchalgorithmus und berechneter Setpoint für eine hohe Profilqualität bezeichnet mit „O1“

Parameter	Unteres Limit	Oberes Limit	Setpoint
Aktivatorkonzentration in Gew.-%	3,00	3,50	3,00
Trockentemperatur in °C	180	220	202
Abzugsgeschwindigkeit in m/min	0,5	1,5	0,5
Faservolumengehalt in %	68,7	71,8	69,5

Das Modell berechnet die erwarteten Ergebnisse der Qualitätskriterien (Modellwerte) für den gewählten Setpoint. Mit Monte-Carlo-Simulationen werden Wahrscheinlichkeitsverteilungen (relative Häufigkeit) für die Ergebnisse berechnet. Die Verteilungen sind das Resultat von simulierten zufälligen Störungen der Parameter und berücksichtigen die Konfidenzintervalle des zugrundeliegenden Modells, d.h. dessen Unschärfe [148]. Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen sind in Abbildung 5-1 durch graue Balken visualisiert. Der Median der Verteilung stellt den berechneten Modellwert dar (orange). Die ermittelten Ergebnisse des Validierungsversuchs mit den Einstellungen des Setpoints, bezeichnet mit „O1“, sind als Mittelwert durch grüne Linien visualisiert.

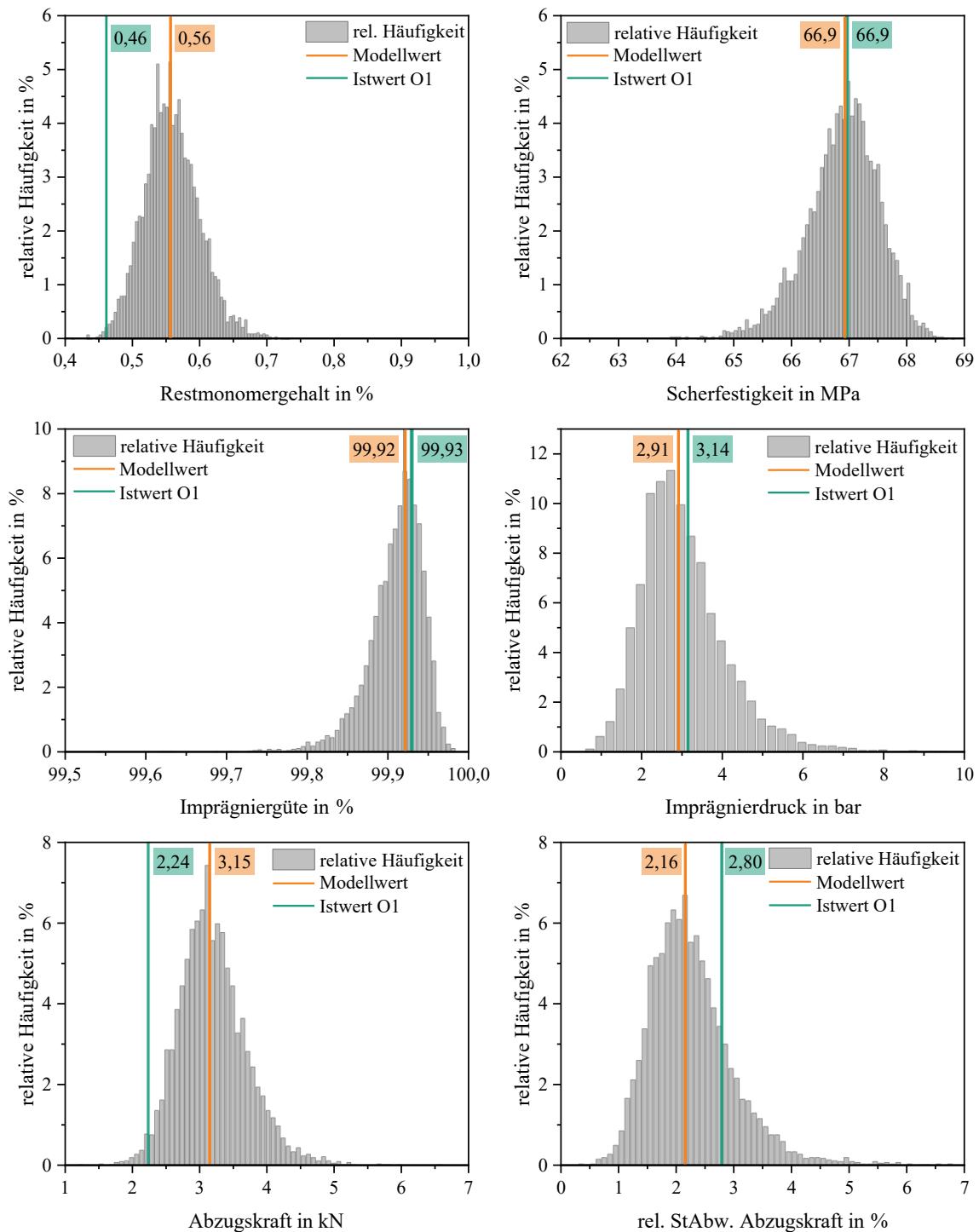


Abbildung 5-1: Ergebnis der Modellvorhersage (orange) mit Wahrscheinlichkeitsverteilung (grau) für den Setpoint „hohe Profilqualität“ und die im Validierungsversuch O1 gemessenen Mittelwerte (grün)

Bei den drei Profileigenschaften (Restmonomergehalt, Scherfestigkeit, Imprägniergüte) sind sehr enge Häufigkeitsverteilungen zu erkennen, was für einen robusten Setpoint spricht. Störeinflüsse bewirken also nur geringe Änderungen der Ergebnisse. Gleichzeitig erreichen die Modellwerte die angestrebten Ziele sehr gut. Der Restmonomergehalt wird mit 0,56 %, die Scherfestigkeit mit 66,9 MPa und die Imprägniergüte mit 99,92 % vorhergesagt.

Der real gemessene Restmonomergehalt von 0,46 % (Standardabweichung = $\sigma = 0,005 \%$) unterschreitet den berechneten Wert von 0,56 %, ist jedoch noch innerhalb der Häufigkeitsverteilung. Die Überschätzung durch das Modell ist für diesen Setpoint vorteilhaft, da das Optimierungsziel ein möglichst geringer Restmonomergehalt ist. Im Stand der Forschung wird bei der in-situ Pultrusion bisher noch kein solch geringer, belastbarer Restmonomergehalt erreicht (vgl. Tabelle 2-5 auf Seite 25). Die Scherfestigkeit und Imprägniergüte erreichen mit hoher Übereinstimmung den Modellwert mit nahezu identischen Ergebnissen. Die Scherfestigkeit liegt mit 66,9 MPa ($\sigma = 3,4 \text{ MPa}$) deutlich über den für E23-Profile geforderten 25 MPa. Darüber hinaus ist die Scherfestigkeit der trockenen Proben mit 66,9 MPa vergleichbar zu der von FVKs mit Hochleistungsduromeren wie Epoxid- oder Polyurethanharzen die in der Pultrusion ebenfalls eingesetzt werden und übersteigt diese sogar teilweise [19, 159, 160]. Die Imprägniergüte erreicht ebenso mit hoher Übereinstimmung den berechneten Median. Sie erfüllt die normative Anforderung von > 98 % mit 99,93 % ($\sigma = 0,12 \%$) und eine Porengröße von < 0,5 mm.

Bei den Prozessgrößen ist festzustellen, dass der gewählte Setpoint auf Basis der Versuchsbeobachtungen bei der Durchführung einen stabilen Prozess über 120 min Laufzeit ermöglicht. Die Häufigkeitsverteilungen zeigen auch, dass die Vorhersage der Prozessgrößen ungenauer ist als die der Profileigenschaften, da die Ergebnisse durch den Einfluss von Störungen stärker streuen (breitere Verteilungen). Der Imprägnierdruck erreicht einen relativ niedrigen Wert mit 3,14 bar ($\sigma = 0,30 \text{ bar}$) und eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Median von 2,91 bar. Dieser ist im Vergleich zur Pultrusion mit duromeren Matrixsystemen um eine Größenordnung geringer. Bei der Verarbeitung von Polyurethanen in der Pultrusion sind Drücke von 10 bis 60 bar üblich [151]. Daraus lässt sich ableiten, dass durch die niedrige Viskosität des ϵ -Caprolactam nur sehr geringe Drücke für eine hochqualitative Imprägnierung erforderlich sind. Die Abzugskraft unterschreitet den Modellwert um etwa 1 kN und ist mit 2,24 kN ($\sigma = 0,06 \text{ kN}$) vergleichsweise gering für ein Profil mit $30 \cdot 4 \text{ mm}^2$. Wie beim Restmonomergehalt ist auch bei der Abzugskraft die Überschätzung durch das Modell unkritisch zu bewerten, da das Optimierungsziel eine möglichst geringe Abzugskraft ist. Die relative Standardabweichung der Abzugskraft ist etwa 30 % höher als die Vorhersage, zeigt aber mit 2,8 % immer noch einen vertretbaren Wert. Die Abweichung zum Modellwert korreliert auch mit den, im Vergleich zu den Profileigenschaften, größeren Vertrauensbereichen (höhere Ungenauigkeit des Modells) der Bewertungskriterien für den Prozess.

Zusammenfassend lässt sich der vom Modell ermittelte Setpoint als sehr geeignete Parameterkombination bewerten, um hochqualitative Profile bei gleichzeitig robustem Prozess herzustellen. Darüber hinaus zeigt das Modell eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit den real ermittelten Ergebnissen für die meisten Qualitätskriterien, besonders für die der Profileigenschaften.

5.3 Parameterkonfigurationen für hohe Produktionsraten

Im Sinne der angewandten Forschung und mit Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird auch eine Parameterkonfiguration untersucht die hohe Produktionsraten ermöglichen soll. Dazu wird der Parameterraum für den Faktor Abzugsgeschwindigkeit über den im FCCC-Design betrachteten Wertebereich erweitert. Solche Extrapolationen sind laut Theorie grundsätzlich unzulässig, da außerhalb des untersuchten Parameterraumes möglicherweise neue physikalische Effekte oder andere Unstetigkeiten auftreten und zu einem nicht vorhersagbaren Systemverhalten führen können [141, 149]. Unter bestimmten Voraussetzungen kann aber mit einem höheren Risiko auch eine Extrapolation vorgenommen werden. Diese sind beispielsweise eine hohe Datenqualität, lineare Modelle und die Erfahrung von Experten.

Die hohe Qualität der Daten ist für alle sechs Kriterien gegeben, wie im Übersichtsdiagramm der Modellbildung und -bewertung für die sechs Qualitätskriterien in Abbildung 4-25 auf Seite 69 dargestellt. Hinsichtlich der Profileigenschaften (Restmonomergehalt, Imprägniergüte und Scherfestigkeit) hat das Modell eine besonders hohe Vorhersagegenauigkeit, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt. Zudem sind die drei Regressionsgleichungen der Profileigenschaften bezüglich der Abzugsgeschwindigkeit linear. Nur in der Regressionsgleichungen der relativen Standardabweichung der Abzugskraft ist ein quadratischer Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit enthalten. Darüber hinaus zeigen Vorversuche, dass eine Profilherstellung mit sehr hohen Abzugsgeschwindigkeiten von bis zu 3,0 m/min grundsätzlich möglich ist. Somit wird unter den erläuterten Voraussetzungen eine Extrapolation der Abzugsgeschwindigkeit für hohe Produktionsraten mit bekanntem Risiko umgesetzt.

Die Qualitätskriterien werden für dieses Untersuchungsziel wie folgt definiert. Der Restmonomergehalt muss < 1,0 % sein, da dies allgemein als kritisches Limit für den industriellen Einsatz angesehen wird. Die Scherfestigkeit muss mindestens die laut Norm DIN EN 13706-2 für E23-Profile festgelegten 25 MPa erreichen. Für die Imprägniergüte wird ebenso der normative Grenzwert von > 98,0 % und eine maximale Porengröße von < 0,5 mm als Mindestanforderung definiert. Eine im Vergleich zu „O1 – Profile mit hoher Qualität“ reduzierte Scherfestigkeit und ein höherer Porengehalt, bei Einhaltung der Grenzwerte, wird für diese Prozesseinstellung akzeptiert, da diese Art von Profilen (nur Rovings in 0°-Richtung) in der Regel hauptsächlich in zugbelasteten Anwendungen eingesetzt werden und dort vor allem faserdominierte Eigenschaften (z.B. Zugfestigkeit und -modul in 0°-Richtung) relevant sind. Die Anforderung an den Prozess ist, dass dieser möglichst stabil ist, also ein geringer Imprägnierdruck, eine möglichst geringe Abzugskraft und eine geringe relative Standardabweichung erreicht werden.

Die Optimierungsziele für den Suchalgorithmus (Minimieren und Maximieren der jeweiligen Eigenschaften) sind identisch zu denen für die hohe Profilqualität in Tabelle 5-1 auf Seite 85. Die Ermittlung des Setpoints für hohe Produktionsraten ist grundsätzlich identisch zu dem Vorgehen wie für die hohe Profilqualität, jedoch mit einer Abweichung. Die Abzugsgeschwindigkeit steht dem Algorithmus nicht als freier Parameter zur Verfügung, sondern wird iterativ durch den Anwender definiert. Schrittweise wird die Abzugsgeschwindigkeit erhöht, bis einer der zuvor definierten Grenzwerte (Restmonomergehalt < 1 %, Scherfestigkeit > 25 MPa, etc.) erreicht wird.

Bei 2,59 m/min sagt das Modell einen Restmonomergehalt von 0,99 % voraus. Die Wahrscheinlichkeit des Verfehlens beträgt 49 % und gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Ergebnis außerhalb des akzeptierten Antwortbereichs liegt, also < 1 % Restmonomergehalt. Somit wird 2,59 m/min als maximale Abzugsgeschwindigkeit definiert.

In Tabelle 5-3 sind die Wertebereiche der Parameter dargestellt und der vom Modell ermittelte Setpoint bei der vom Anwender definierten Abzugsgeschwindigkeit von 2,59 m/min.

Tabelle 5-3: Wertebereiche der Parameter für den Suchalgorithmus und berechneter Setpoint für "hohe Produktionsraten" bezeichnet mit „O3“

Parameter	Unteres Limit	Oberes Limit	Setpoint
Aktivatorkonzentration in Masse-%	3,00	3,50	3,39
Trockentemperatur in °C	180	220	208
Abzugsgeschwindigkeit in m/min	<u>definiert: 2,59 m/min</u>		2,59
Faservolumengehalt in %	68,7	71,8	68,7

Im Vergleich zu O1 wird bei dem Setpoint für hohe Produktionsraten, bezeichnet mit „O3“, vom Modell eine Erhöhung der Aktivatorkonzentration von 3,00 % auf 3,39 % vorgeschlagen. Die Trocken-

temperatur wird mit 208 °C nur 6 °C höher definiert, trotz etwa verfünfachter Abzugsgeschwindigkeit und damit nur etwa einem Fünftel verbleibender Trocken- und Vorheizzeit der Fasern. Der Faservolumengehalt wird auf das untere Limit von 68,7 % berechnet.

Mit dem ermittelten Setpoint wird der Validierungsversuch für hohe Produktionsraten durchgeführt. Abbildung 5-2 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Qualitätskriterien, den Median (orange Linien) und die real bestimmten Mittelwerte (grüne Linien). Im Vergleich zu O1 sind nun größere Abweichungen von Istwert zu Median und breitere Häufigkeitsverteilungen zu erkennen.

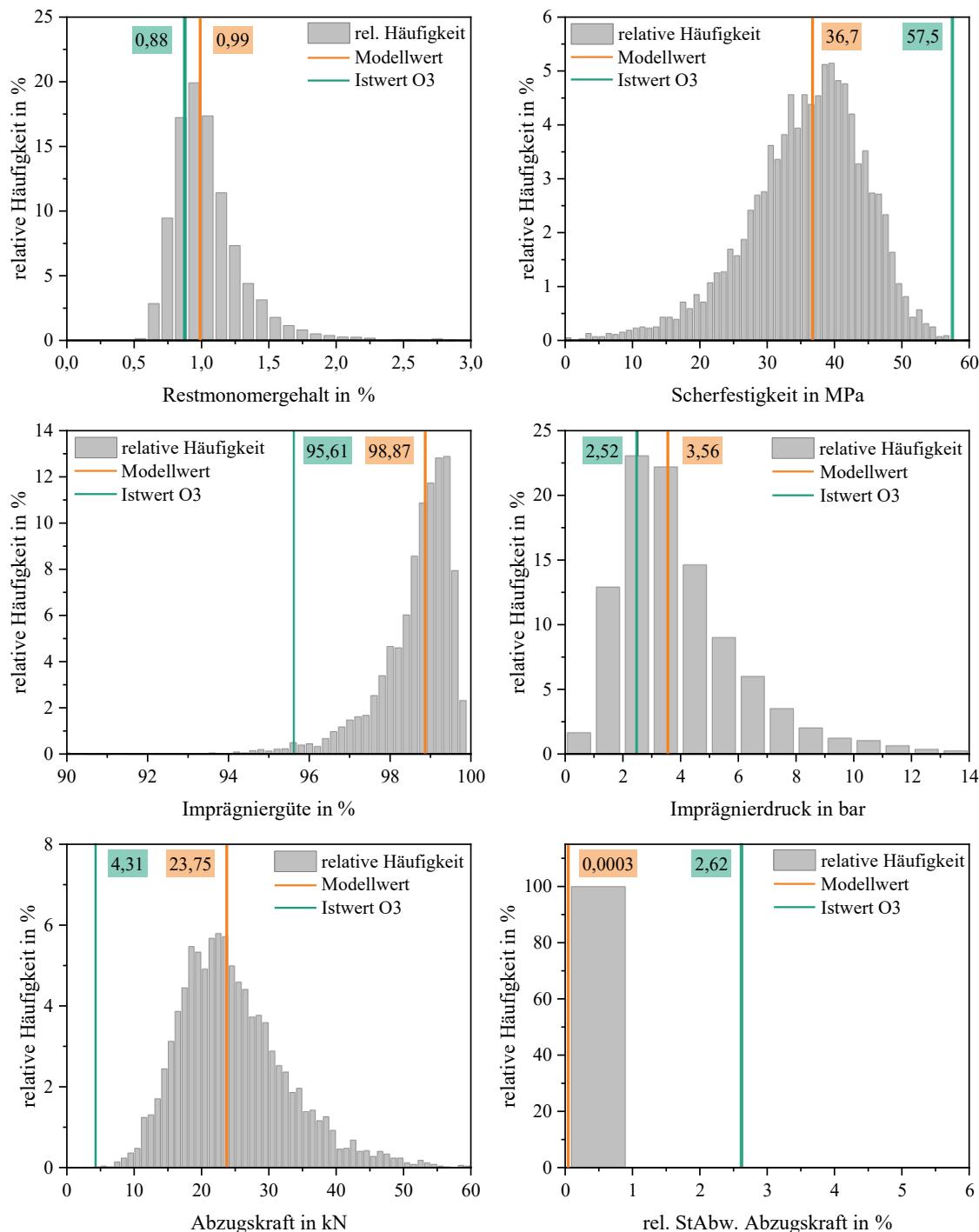


Abbildung 5-2: Ergebnis der Modellvorhersage mit Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Setpoint „hohe Produktionsraten“ und die im Validierungsversuch O3 real ermittelten Werte

Der Restmonomergehalt, welcher auf 0,99 % berechnet wurde, erfüllt mit 0,88 % ($\sigma = 0,04 \%$) die Anforderung von < 1 % und liegt nahe am Median der Verteilung. Die Scherfestigkeit wird mit den berechneten 36,7 MPa im Vergleich zu den gemessenen 57,5 MPa ($\sigma = 2,62 \text{ MPa}$) deutlich unterschätzt und erfüllt damit auch die normative Mindestanforderung von > 25 MPa. Mit 57,5 MPa Scherfestigkeit liegt der gemessene Wert knapp am oberen Ende der Verteilung. Bei der Imprägniergüte werden vom Modell 98,87 % vorhergesagt, was die normativ geforderten > 98 % erfüllt. Real werden für die Imprägniergüte nur 95,61 % mit $\sigma = 1,77 \%$ gemessen. Vereinzelt treten zudem Trockenstellen mit einem Durchmesser > 0,5 mm auf.

Bei den Prozesseigenschaften wird ein Imprägnierdruck von 3,56 bar berechnet und mit 2,52 bar ($\sigma = 0,32 \text{ bar}$) gemessen. Der Modellwert und der Istwert liegen in der Verteilung beide nahe am Median. Bei der Abzugskraft und deren relativer Schwankung liegen die Vorhersagen deutlich neben den berechneten Werten und außerhalb der Häufigkeitsverteilungen. Die Abzugskraft wird mit 23,75 kN sehr hoch vorhergesagt und beträgt bei O3 gemessen nur 4,31 kN mit $\sigma = 0,11 \text{ kN}$. Hinsichtlich des Prozesses ist diese Überschätzung vorteilhaft. Die relative Standardabweichung der Abzugskraft wird laut Modell mit 0,0003 % angegeben und beträgt gemessen 2,62 %.

In Bezug auf den Restmonomergehalt und die interlaminare Scherfestigkeit können die Profile industriell eingesetzt werden. Die Imprägniergüte erfüllt bei der Abzugsgeschwindigkeit von 2,59 m/min die Anforderungen nicht. Abbildung 5-3 zeigt die drei entnommenen Proben mit markierten Bereichen (rot), in denen die Profile nicht vollständig imprägniert sind. Vedernikov et al. stellen bei der Untersuchung des Einflusses der Abzugsgeschwindigkeit auf die Eigenschaften von VE-GF-Profilen fest, dass die Scherfestigkeit um $\approx 19 \%$ auf 30,2 MPa abnimmt, wenn die Geschwindigkeit von 0,2 m/min auf 1,4 m/min erhöht wird. Sie begründen dies durch vereinzelte Poren, Längsrisse transversal zur Faserorientierung und einer inhomogenen Faserverteilung die durch die hohen Geschwindigkeiten vermehrt auftreten [147]. Ein zunehmender Porengehalt mit erhöhter Abzugsgeschwindigkeit wurde auch von [161] berichtet. Die Scherfestigkeit wird bei O3 im Vergleich zu O1 um etwa 14 % reduziert und lässt sich wie von [147] mit den größeren und vermehrt auftretenden Poren, bzw. Trockenstellen im Profil bei der höheren Abzugsgeschwindigkeit begründen. Zudem bewirkt auch der erhöhte Restmonomergehalt eine Reduzierung der Scherfestigkeit, wie von [15] gezeigt. Ein Einfluss auf die Homogenität der Faserverteilung durch die höhere Abzugsgeschwindigkeit bei O3 ist nicht zu beobachten.

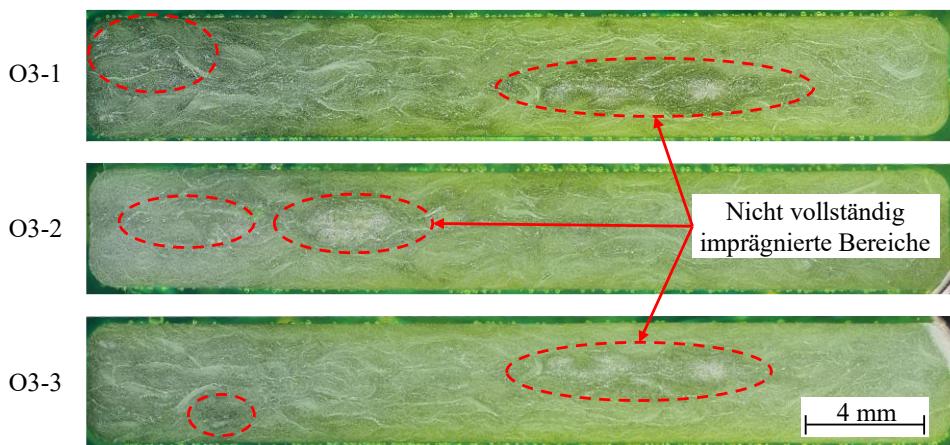


Abbildung 5-3: Schliffbilder von Versuch O3. Die Markierungen (rot) zeigen Bereiche mit einer reduzierten Imprägniergüte.

Mit den Parametereinstellungen von O3 lassen sich robust über die betrachteten 120 min Profile herstellen. Die gemessenen Werte für den Imprägnierdruck, die Abzugskraft und deren Schwankung

beim Versuch O3 sind nahe denen des O1, trotz einer etwa fünffachen Abzugsgeschwindigkeit. Die Modellwerte von O1 und O3 weichen jedoch stark voneinander ab. Dies ist plausibel, da eine erhöhte Abzugsgeschwindigkeit in der Regressionsgleichung eine deutliche Zunahme der Abzugskraft bewirkt. Für die relative Standardabweichung der Abzugskraft ist der vorhergesagte Wert nahe Null ebenso plausibel, da die Abzugsgeschwindigkeit linear und quadratisch zu einer Verringerung führt. Die gemessenen Werte von 4,31 kN Abzugskraft und 2,62 % relativer Schwankung liegen für den betrachteten Profilquerschnitt von $30 \cdot 4 \text{ mm}^2$ in einem akzeptablen Bereich.

Zusammenfassend kann für die Untersuchung der Parameterkonfiguration O3 für hohe Produktionsraten festgehalten werden, dass die Extrapolation des Modells von 1,5 m/min (Maximum in der FCCC-DoE) auf 2,59 m/min zu erheblichen Einbußen in der Vorhersagegenauigkeit führt. Nur der Restmonomergehalt und der Imprägnierdruck stimmen mit guter Näherung mit dem Modell überein. Die weiteren vier Qualitätskriterien können nicht ausreichend gut vorhergesagt werden. Eine Erweiterung der Datengrundlage des Modells ist damit erforderlich, um auch die Eigenschaften bei hohen Abzugsgeschwindigkeiten präzise vorhersagen zu können. Dennoch ist festzustellen, dass sowohl die Profil- als auch die Prozesseigenschaften, mit Ausnahme der Imprägnierqualität, gute Ergebnisse im realen Versuch liefern. Die Profile können, bei Akzeptanz der mangelhaften Imprägnierqualität, industriell eingesetzt werden.

5.4 Prozessvergleich der beiden Parameterkonfigurationen

Die beiden Validierungsversuche O1 und O3 werden weiterführend untersucht, um die Prozessfähigkeit beider Konfigurationen umfangreicher bewerten zu können. In Tabelle 5-4 sind die Parametereinstellungen und die Ergebnisse der Prozessgrößen der beiden Versuche zusammengefasst. Abbildung 5-4 zeigt die gemessenen Werte der Abzugskraft und des Drucks von Sensor Nr. 4 über 120 min Versuchszeit.

Tabelle 5-4: Vergleich der Parameterkonfigurationen von O1 und O3 mit den zugehörigen Ergebnissen zum Imprägnierdruck, der Abzugskraft und deren Schwankung

Versuch	T _{Tro}	v _{pull}	FVG	Akt	Imprägnier	Abzugs-	rel. Stab.
	in °C	in m/min	in %	in Gew.-%	-druck	kraft	Abzugskraft
O1	202	0,50	69,5	3,00	3,14	2,24	2,80
O3	208	2,59	68,7	3,39	2,52	4,31	2,62

Trotz deutlich höherer Abzugsgeschwindigkeit bei O3 und damit verbunden höheren Strömungsgeschwindigkeiten und Fließwiderständen in der Injektionskammer, ist der Imprägnierdruck etwa 20 % geringer als bei O1. Dies korreliert mit den Ergebnissen der FCCC-DoE, die eine Abnahme des Imprägnierdrucks mit steigender Abzugsgeschwindigkeit und abnehmendem Faservolumengehalt zeigen (vgl. Abbildung 4-32 auf Seite 75). Durch die Verfünffachung der Abzugsgeschwindigkeit ist der druckerhöhende Einfluss einer höheren Trockentemperatur und höheren Aktivatorkonzentration nur gering. Die Abzugskraft ist bei O3 knapp doppelt so hoch wie bei O1. Dies wird mit der längeren Hauptpolymerisationszone durch die höhere Abzugsgeschwindigkeit begründet, wodurch die viskosen Kräfte zu mehr Widerstand führen. Die relative Standardabweichung der Kraft ist bei beiden Konfigurationen ähnlich.

Die Betrachtung des gesamten Versuchszeitraums in Abbildung 5-4 zeigt, dass nach Prozessstart die Abzugskraft und der Imprägnierdruck in den ersten ≈ 4 min bis zu einem kurzzeitigen Maximum steigen und sich anschließend auf einem überwiegend konstanten Wert einpendeln.

Im Kraftverlauf von O1 ist bei Minute 50 und Minute 101 jeweils ein kurzzeitiger Einbruch der Kraft zu erkennen. Diese resultieren von einem „Purge“, also einem kurzzeitigen Stopp des Prozesses durch den Anwender für ca. 10 s. Ein Purge wird durchgeführt, um entstandene Ablagerungen im Werkzeug, die zu Längskerben im Profil führen, zu lösen. Ein Purge ist in der industriellen Pultrusion ein akzeptiertes Vorgehen die Werkzeuge frei von Ablagerungen zu halten und ist teilweise in die Maschinensteuerung implementiert, sodass automatisiert im Abstand einiger Minuten ein kurzer Stopp erfolgt [5]. Im Idealfall besteht jedoch keine Notwendigkeit zu „purgen“. Beim Imprägnierdruck bewirkt ein Purge zunächst einen Abfall (siehe lokale Minima zu den Zeitpunkten des Purge) und bei erneutem Prozessstart einen kurzzeitigen sehr steilen Anstieg auf ein Vielfaches des mittleren Drucks. Innerhalb von ≈ 2 min pendelt sich der Druck wieder auf dem üblichen Wert ein.

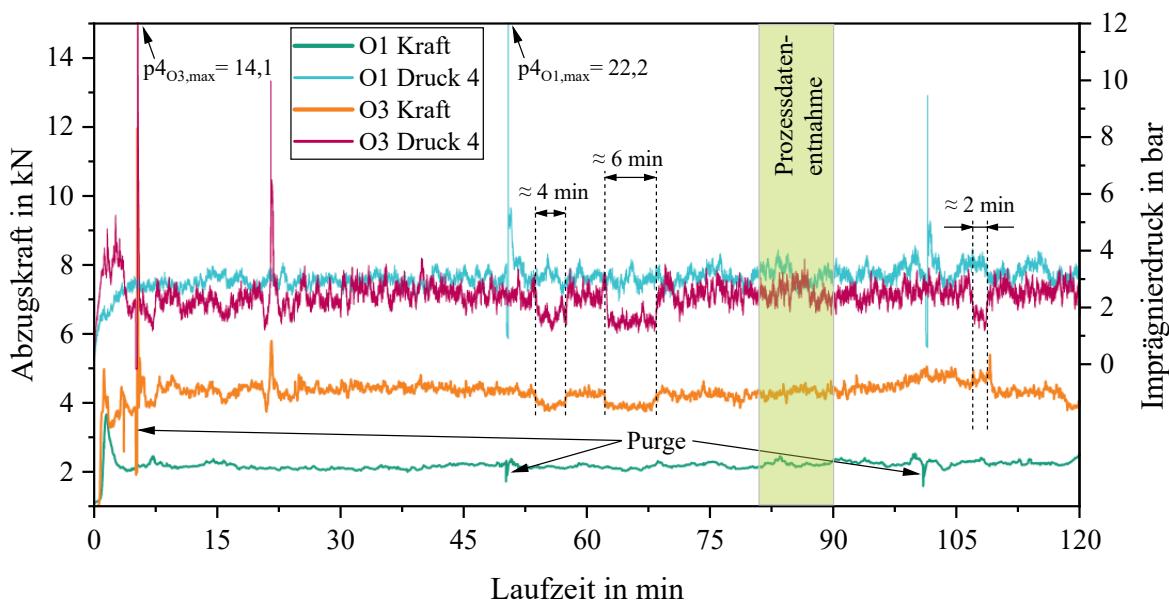


Abbildung 5-4: Vergleich der Abzugskraft und des Imprägnierdrucks der Versuche O1 und O3

In den Kurven von O3 ist bei Minute 5 ein Purge zu erkennen und bei Minute 21 ein kurzzeitiger Peak der Kraft und des Drucks. Der Anstieg des Peaks dauert etwa 0,3 min und entspricht bei der gegebenen Abzugsgeschwindigkeit des O3 etwa 78 cm Länge. Der nachfolgende Abfall dauert ca. 0,2 min und entspricht damit einer Länge von ca. 52 cm. Beide Längen addiert ergeben 130 cm, was der Länge des Werkzeugs mit Injektionskammer und Tear-Drop-Vorsatz entspricht. Der Peak wird mit einer in das Werkzeug eingezogenen Ablösung von teilweise polymerisierter Matrix am Tear-Drop-Vorsatz begründet. Wie in Abschnitt 4.4.3 auf Seite 58 erläutert, ist die Austragsleistung der Dosieranlage stets geringfügig höher eingestellt, sodass überschüssige Matrix vor der Kammer kontinuierlich abtropft und dauerhaft eine gefüllte Injektionskammer sichergestellt ist. Durch die stetig abtropfende Matrix bildet sich am 90 °C temperierten Tear-Drop-Vorsatz eine Tropfnase aus teil-polymerisierter Matrix (siehe Anhang 9), von der sich im ungünstigen Fall Teile ablösen können. Werden kleinere Ablösungen mit durch das Werkzeug gezogen steigt das Risiko eines Prozessabbruchs und die Abzugskraft zeigt einen kurzzeitigen Peak. Diese These wird von der Dauer für Anstieg und Abfall der Kraft gestützt. Durch die hohe Abzugsgeschwindigkeit ist die Hauptpolymerisationszone vergleichbar lang, d.h. sie erstreckt sich ab etwa Heizzone 4 bis zum Ende des Werkzeugs und entspricht damit etwa den 52 cm für den

Abfall von Kraft und Druck. Durch die Polymerisation, und der damit verbundenen Polymerisations-schwindung, nimmt das Volumen des Profils ab und die Abzugskraft wird reduziert [48].

Bei Minute 54, 62 und 107 sind bei der Abzugskraft und dem Imprägnierdruck von O3 signifikante Änderungen sichtbar. Für die Dauer von wenigen Minuten fällt der Druck jeweils von ca. 2,5 bar auf 1,5 bar ab. Die Abzugskraft nimmt bei Minute 54 und 62 von ca. 4,3 kN um etwa 0,5 kN ab, bei Minute 107 steigt sie während des Druckabfalls geringfügig an. In der Regel ist ein derartiger Abfall der Kraft und des Drucks typisch für leergelaufene Rovingspulen und damit einem reduzierten Faservolumen-gehalt, wie aus Beobachtungen hervorgeht und auch von [49] berichtet wird. Bei O3 kann dies ausgeschlossen werden. Abgelöste Matrixansammlungen im Werkzeug wären der Abfall der Kraft auch eine mögliche Erklärung, jedoch nicht für den Druck in der Injektionskammer, der davon nicht beeinflusst wird. Die Profile zeigen visuell keine Auffälligkeiten in den genannten Bereichen. Für eine fundierte Begründung dieser Beobachtungen sind weitere Untersuchungen notwendig.

O1 und O3 zeigen kein langes Einlaufverhalten bis konstante Prozesseigenschaften erreicht werden im Gegensatz zu einigen Parameterkonfigurationen der Screening- und FCCC-DoE's (vgl. Abbildung 4-8 auf Seite 47), bei denen dies bis zu 50 min umfasst. Somit können mit diesen Parametereinstellungen bereits nach kurzer Zeit Profile mit konstanten Eigenschaften hergestellt werden.

Eine in der Pultrusion neue Art der Prozessbewertung ist in Abbildung 5-5 dargestellt. Durch die mit 1 Hz aufgezeichnete Stromaufnahme der einzelnen Heizzonen ist es möglich, Aussagen über das Polymerisationsverhalten im Werkzeug zu treffen. Durch die Bauweise des Werkzeugs (deutlich mehr Masse im Bereich der Injektionskammeranbindung an das Hauptwerkzeug) und die Aufspannvorrichtung, die als Wärmesenke wirkt, sowie unterschiedlichen Temperaturen in den Heizzonen ist eine absolute Betrachtung der Stromaufnahme der einzelnen Heizzonen nicht zielführend. Eine vergleichende Bewertung der mittleren Stellgröße der Heizplattenregelung (\approx Leistungsaufnahme) kann jedoch valide für die Charakterisierung von zwei Parametereinstellungen relativ zueinander herangezogen werden. In Abbildung 5-5 sind die mittleren Stellgrößen von O1 und O3 getrennt nach den Heizzonen (HZ) aufgetragen. Grüne Säulen zeigen die mittlere Stellgröße der beiden Versuche über eine Zeit von 15 min ohne Injektion reaktiver Matrix, es werden also nur trockene Fasern („tF“) bei der entsprechenden Sollgeschwindigkeit des Versuchs durch das Werkzeug gezogen. Die grauen Säulen geben die Werte der mittleren Stellgröße mit Injektion von reaktiver Matrix („M“) über die gesamte Versuchslaufzeit von O1 und O3 mit 120 min an.

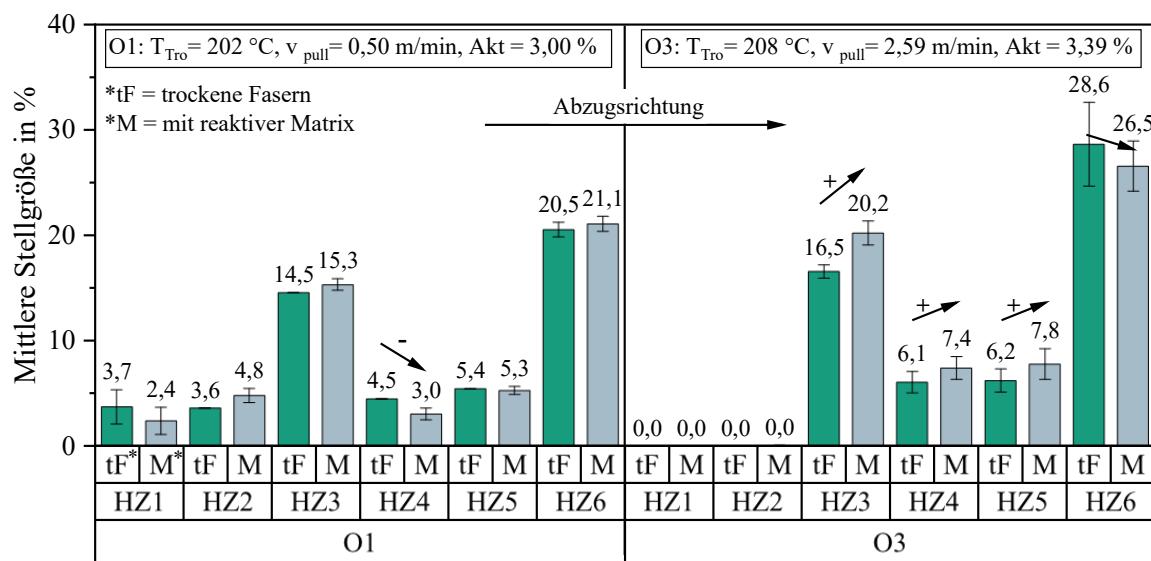


Abbildung 5-5: Vergleich der mittleren Stellgröße der Heizzonenregelung der beiden Versuche O1 und O3

Bei dem Versuch mit trockenen Fasern wird der Einfluss der höheren Trockentemperatur und höheren Abzugsgeschwindigkeit von O3 sichtbar. Die Fasern bringen die gesamte Menge an Energie zur Temperierung von Heizzone 1 und 2 ein, sodass diese nicht extern beheizt werden und die Stellgröße daher null ist. Im Mittel über alle Heizzonen beträgt die Stellgröße für O1 ca. 9,7 % und für O3 ca. 9,3 %. Die trockenen Fasern ziehen bei O3 also geringfügig weniger Energie aus dem Werkzeug, da ihre initiale Temperatur höher ist und sie durch die höhere Geschwindigkeit nach dem Ofen heißer in das Werkzeug gelangen.

Bei Betrachtung der Unterschiede zwischen trockenen Fasern und dem Prozess mit reaktiver Matrix können Rückschlüsse auf die Position der Hauptpolymerisationszone getroffen werden. Bei beiden Versuchen wird die Matrix mit 110 °C in die Injektionskammer bei Heizzone 1 (HZ1_{SOLL} = 90 °C) injiziert. Bei O1 wird die Stellgröße von Heizzone 3 durch die Matrix leicht erhöht, da mehr Masse die Energie aufnimmt. In Heizzone 4 ist die Stellgröße mit Matrix um 50 % kleiner als bei den trockenen Fasern. Heizzone 5 und 6 zeigen nahezu gleiche Stromaufnahmen mit und ohne Matrix. Daraus lässt sich ableiten, dass die exotherme Polymerisationsreaktion hauptsächlich im Bereich der Heizzone 4 abläuft (maximale Polymerisationsrate) und in Heizzone 5 und 6 abklingt, dort aber noch leicht durch externen Energieeintrag unterstützt wird. Bei O3 ist zu sehen, dass mit Matrix in den Heizzonen 3 - 5 deutlich mehr Energie eingebracht wird. Erst in Heizzone 6 ist die Exothermie der Polymerisation durch eine verringerte Stellgröße sichtbar.

Abbildung 5-6 zeigt den Temperaturverlauf von O1 und O3 im Prozess mit reaktiver Matrix. Thermoelemente sind dazu an einem Roving der Profilmitte angeflochten und messen die Temperatur beim Durchlaufen der gesamten Linie. Die Solltemperaturen des Werkzeugs und des Trockenofens sind für beide Parametereinstellungen mit roten Linien dargestellt. Die grüne Kurve zeigt die Temperaturentwicklung von O1, die graue Kurve repräsentiert O3. Die gestrichelten vertikalen Linien im Trockenofen visualisieren Faserführungsbleche mit Keramikösen, durch welche die Rovings einzeln geführt werden. Der Heißlufteinlass im Trockenofen befindet sich ca. 700 mm vor dem Ofenausgang, also etwa bei der Position -1430 mm. Zwischen dem Ausgang des Trockenofens und dem Eintritt in das Werkzeug befinden sich die Fasern für 430 mm an Umgebungsatmosphäre.

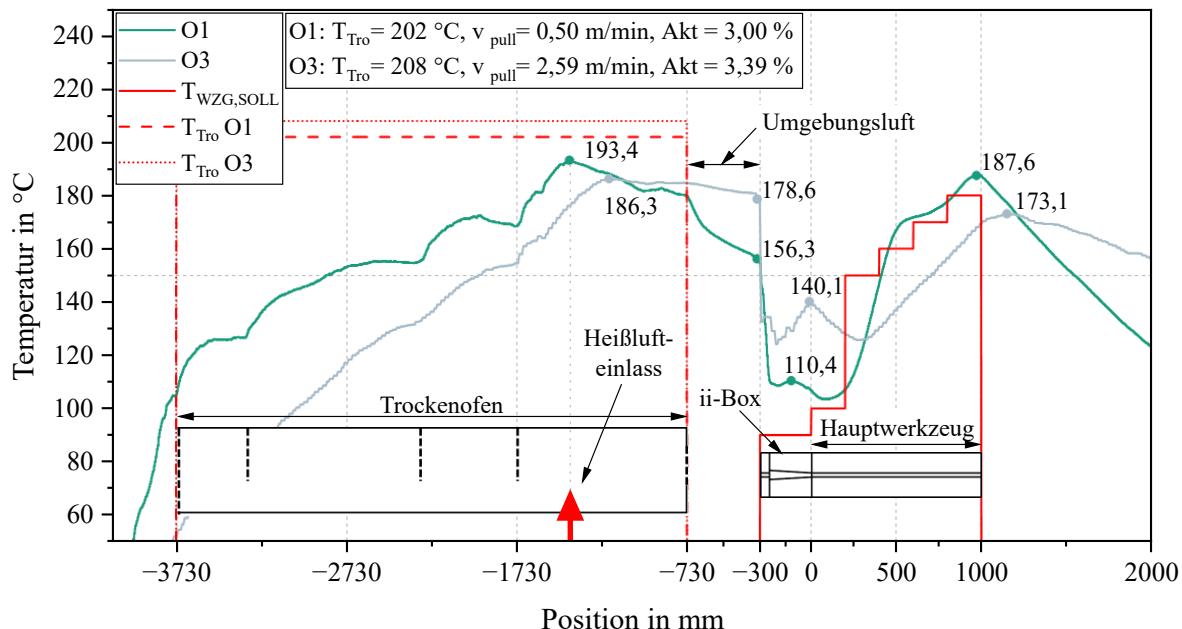


Abbildung 5-6: Temperaturmessungen durch mitgezogene Thermoelemente der beiden Versuche O1 und O3 im Prozess mit reaktiver Matrix

Bereits vor Eintritt in den Trockenofen findet eine Erwärmung der Rovings durch die nach hinten ausströmende heiße Luft statt. Im Ofen selbst kann an den Faserführungsblechen eine stufenartige Erhöhung der Temperatur beobachtet werden, da diese das Strömungsbild der in Richtung Ofeneingang abfallenden Temperatur beeinflussen. Die Fasern erreichen bei O1 die maximale Temperatur von 193,4 °C in Höhe des Heißlufteinlasses. Bei O3 wird eine um ca. 7 °C geringere Maximaltemperatur von 186,3 °C, leicht versetzt zum Heißlufteinlass, gemessen. Im Bereich an der Umgebungsatmosphäre behalten die Fasern bei O3 eine hohe Temperatur von 178,6 °C bis sie ins Werkzeug eintreten. Die Fasern von O1 haben durch die fünffach langsamere Abzugsgeschwindigkeit beim Eintritt in das Werkzeug nur noch eine Temperatur von 156,3 °C und damit etwa 22 °C weniger.

Bei beiden Versuchen fällt die Temperatur bei Eintritt in das Werkzeug steil ab. Dies lässt sich durch die am Tear-Drop-Vorsatz stehende Fließfront begründen. Bei O1 ist zu erkennen, dass die Temperatur etwa in der Mitte der Injektionskammer auf 110,4 °C leicht ansteigt und dann wieder abfällt. Der kurzzeitige Anstieg wird durch die Matrix verursacht, die mit 110 °C injiziert wird. Der Abfall ist durch die Werkzeugtemperatur der Heizzone 2 mit 100 °C begründet. In Heizzone 3 wird die Matrix auf die optimale Polymerisationstemperatur von etwa 150 °C erhitzt. Die Polymerisation wird initiiert und erreicht in kurzer Zeit die maximale Polymerisationsrate, wie an dem Überschwingen der Temperatur in Heizzone 4 ersichtlich wird. Durch die exotherme Reaktion wird der Profilkern weiter erhitzt und hat beim Austritt aus dem Werkzeug 187,6 °C. Der Polymerisationspeak korreliert mit den Ergebnissen der mittleren Stellgröße in Abbildung 5-5, welche die Position der maximalen Polymerisationsrate ebenso in Heizzone 4 zeigen. Ferner scheint das Werkzeugtemperaturprofil geeignet die Polymerisationsreaktion für eine prozesssichere Verarbeitung in Heizzone 1 und 2 langsam zu halten, ab Heizzone 3 die Polymerisation stark zu beschleunigen und durch den Temperaturgradient im Werkzeug bis zum Verlassen des Profils weiter zu unterstützen.

Bei O3 zeigt sich nach Eintritt in das Werkzeug grundsätzlich ein ähnlicher Verlauf wie bei O1 mit einem Temperaturanstieg kurz nach Eintritt in die Injektionskammer in Höhe des Injektionspunkts auf 140,1 °C, gefolgt von einem Temperaturabfall bis etwa zur Mitte von Heizzone 3. Ab Heizzone 3 bis zum Ende des Werkzeugs eilt der Temperaturverlauf im Profil dem Gradienten des Werkzeugs hinterher. Etwa 140 mm nach dem Werkzeug wird das Maximum bei 173,1 °C erreicht. In der Injektionskammer wäre bei O3 anstatt des Anstiegs auf 140,1 °C ein Temperaturabfall auf etwa 110 °C (Matrixtemperatur bei Injektion) zu erwarten. Es besteht die Annahme, dass die Abweichung im Strömungsbild der Matrix in der Injektionskammer begründet liegt. Das Thermoelement ist an einem Roving der Profilmittie angebracht und misst die Temperatur im „Kern“ des durchtränkten Faserpaket.

In Abbildung 5-7 ist der erwartete Temperaturgradient der Matrix während dem Versuch O3 schematisch dargestellt. Die Matrix wird mit 110 °C (blau dargestellt) durch den Anguss injiziert und trifft in das freie Volumen der Injektionskammer, wo sie durch die heißen Fasern bis zu 140 °C erwärmt wird (rot dargestellt). Ablagerungen in der Kammer, die sich durch den Tear-Drop-Vorsatz überwiegend in den ersten 15 min bilden [162], sind in Abbildung 5-7 schematisch durch die grünen Bereiche dargestellt und auf den Fotografien der Injektionskammerkavitäten als milchig-weiße Bereiche sichtbar. Die Ablagerungen in der oberen Werkzeughälfte sind dabei stets kleiner, als in der unteren Hälfte [162]. Darüber hinaus ist der Fließkanal, der den stetigen Matrixüberschuss über den Werkzeugeingang ausleitet, vorwiegend in der oberen Werkzeughälfte ausgeprägt. Die „kalte“ überschüssige Matrix läuft vorrangig in Richtung Werkzeugeinlass. Somit ergibt sich ein linksschiefer Temperaturverlauf der Matrix, der zu dem lokalen Maximum von 140 °C am Übergang von Injektionskammer in das Hauptwerkzeug bei Versuch O3 in Abbildung 5-6 führt. Das Temperaturmaximum von 173,1 °C etwa 140 mm hinter Heizzone 6 korreliert ebenfalls mit den Ergebnissen der mittleren Stellgröße die zeigen, dass der exotherme Peak erst ab Heizzone 6 sichtbar wird.

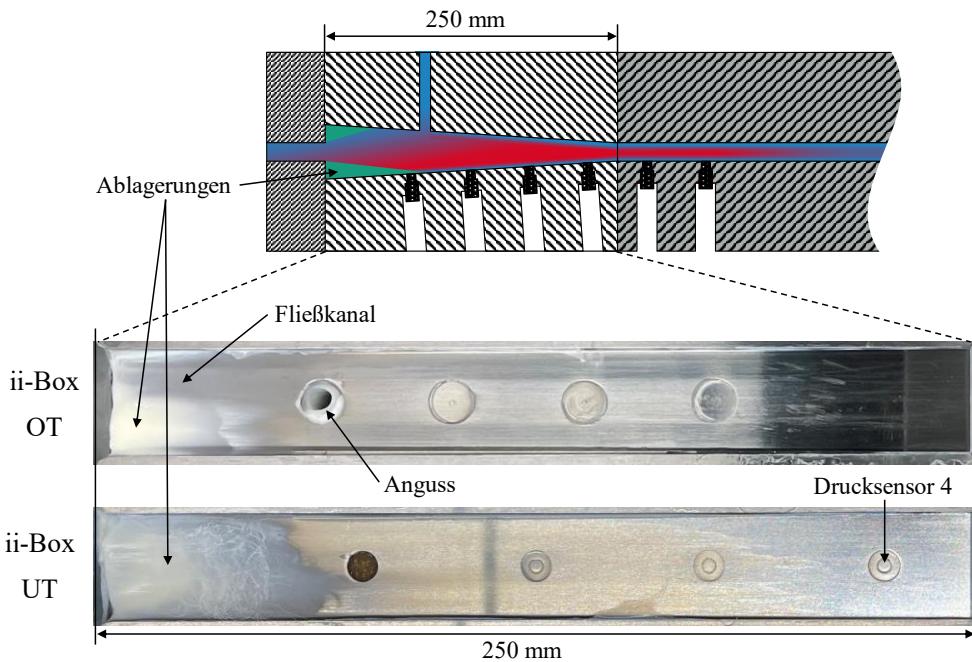


Abbildung 5-7: Schematische Darstellung des Werkzeugs mit vermutetem Temperaturgradienten der Matrix bei Versuch O3 und Fotografien der Injektionskammerkavitäten (Oberteil: OT, Unterteil: UT) nach Versuchsende

Aus der Betrachtung der mittleren Stellgrößen und der einpultrudierten Thermoelemente kann gefolgt werden, dass beide Methoden zusammen gut geeignet sind, die Position der Hauptpolymerisationszone zu bestimmen. Bei O1 findet die Polymerisation hauptsächlich in der Mitte des Werkzeugs im Bereich von Heizzone 4 statt und ist am Ende des Werkzeugs bereits sehr weit fortgeschritten, bzw. abgeschlossen. Bei O3 wird die Polymerisation erst an Umgebungsatmosphäre nach dem Werkzeug abgeschlossen, was den höheren Restmonomergehalt und die beobachtete rauere Oberfläche der hergestellten Profile erklärt.

Mit beiden Parameterkonfigurationen lassen sich Profile in einem robusten Prozess über die betrachteten 120 min herstellen. Die Abzugsgeschwindigkeit von 0,5 m/min bei O1 und 2,59 m/min bei O3 stellt eine große Bandbreite hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens dar und zeigt in etwa auch die derzeitigen Grenzen des Verfahrens bei den betrachteten Prozess- und Materialparametern auf. Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass noch Potenzial zur Erhöhung der Profilqualität und Prozessgeschwindigkeit besteht, beispielsweise bei der Imprägnierqualität bei sehr hohen Abzugsgeschwindigkeiten, oder dem Werkzeugtemperaturprofil in Abhängigkeit der Abzugsgeschwindigkeit.

5.5 Eigenschaftsvergleich der beiden Parameterkonfigurationen

Abschließend werden die beiden Parameterkonfigurationen hinsichtlich ihrer mechanischen sowie physikalischen und chemischen Eigenschaften im trockenen Zustand („Dry as molded“) verglichen, siehe Tabelle 5-5 und Tabelle 5-6.

In der Norm DIN EN 13706-3 sind einige Mindesteigenschaften für E23-Profile definiert, wie in Tabelle 5-5 aufgeführt [158]. Alle mechanischen Eigenschaften der E23-Profile werden durch die

hergestellten Profile mit Parameterkonfiguration O1 deutlich, teilweise um ein Vielfaches, übertragen. Bei O3 wird nur die geforderte Zugfestigkeit von 50 MPa in 90°-Richtung mit 43,3 MPa nicht erreicht.

*Tabelle 5-5: Vergleich der mechanischen Eigenschaften der Profile der beiden Parameterkonfigurationen O1 und O3 mit den Mindestanforderungen an E23-Profile nach Norm DIN EN 13706-3.
Die Zugfestigkeit in 0°-Richtung wurde an einem Profil mit Querschnitt $20 \cdot 2 \text{ mm}^2$ gemessen, hergestellt unter identischen Bedingungen wie bei Versuch O1.

Mechanische Eigenschaften	Einheit	Parameterkonfiguration	Parameterkonfiguration	Anforde- rung E23
		O1 „hohe Profilqualität“	O3 „hohe Produktionsrate“	
Zugfestigkeit 0°	MPa	1.187 ($\sigma = 25$) *	nicht bestimmt	240
Zugmodul 0°	GPa	56,5 ($\sigma = 2,0$)	57,4 ($\sigma = 3,6$)	23
Zugfestigkeit 90°	MPa	54,3 ($\sigma = 4,9$)	43,3 ($\sigma = 4,7$)	50
Zugmodul 90°	GPa	16,0 ($\sigma = 2,5$)	13,5 ($\sigma = 1,5$)	7
Druckfestigkeit 0°	MPa	815 ($\sigma = 90$)	505 ($\sigma = 118$)	-
Druckmodul 0°	GPa	56,1 ($\sigma = 1,7$)	54,5 ($\sigma = 6,1$)	-
Druckfestigkeit 90°	MPa	161,4 ($\sigma = 6,0$)	131,6 ($\sigma = 5,2$)	-
Druckmodul 90°	GPa	16,9 ($\sigma = 0,3$)	14,0 ($\sigma = 0,8$)	-
Biegefestigkeit 0°	MPa	1.475 ($\sigma = 55$)	1.035 ($\sigma = 96$)	240
Biegemodul 0°	GPa	56,0 ($\sigma = 0,4$)	45,3 ($\sigma = 1,2$)	-
Scherfestigkeit 0°	MPa	66,9 ($\sigma = 3,4$)	57,5 ($\sigma = 2,62$)	25

Im Vergleich von O1 und O3 erreichen erstere nahezu durchgehend höhere Eigenschaften. Besonders die Eigenschaften in axiale Richtung sind bei den aPA6-Profilen deutlich höher als die Mindestanforderung der E23-Sorte, da die aPA6-Profilen im Vergleich zu „klassischen“ Pultrusionsprofilen mit duromeren Matrixsystemen einen deutlich höheren Faservolumengehalt aufweisen. Zudem sind die Fasern bei allen Profilen dieser Arbeit rein in 0°-Richtung orientiert. Bei „klassischen“ Pultrusionsprofilen ist der Faservolumengehalt häufig geringer und flächige Textilien wie Vliese, Matten und Gewebe werden zur Verstärkung der 90°-Richtung eingesetzt [36, 39].

Beim Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften der hergestellten Profile in Tabelle 5-6 ist zu sehen, dass der berechnete Faservolumengehalt sehr gut mit dem in der Thermo-gravimetrischen Analyse (TGA) gemessenen Faservolumengehalt übereinstimmt. Die Glasübergangstemperatur T_G des aPA6 wird aufgrund des hohen Fasergehalts und damit einer schwachen Ausprägung der Verlustmodul-Peaks in der Dynamisch-Mechanischen-Analyse (DMA) der Profile auf zwei Arten angegeben. Einerseits über den Verlustmodul-Peak G'' und andererseits über den Peak des Verlustfaktors $\tan \delta$. Die Ergebnisse von G'' und $\tan \delta$ bilden das Intervall für den ermittelten T_G von ca. 69 °C bis 101 °C im trockenen Zustand. Die Wärmeformbeständigkeit HDT-C liegt mit 191,6 °C im typischen Bereich für anionisch polymerisiertes PA6 [99]. Die chemischen Eigenschaften des aPA6 zeigen, dass die kürzere Verweildauer im Werkzeug bei O3 zu deutlich verringerten Werten führt. So ist beispielsweise die gewichtsmittlere Molmasse M_w um etwa ein Drittel geringer als bei O1 und der Restmonomergehalt knapp doppelt so hoch.

Tabelle 5-6: Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Profile der beiden Parameterkonfigurationen O1 und O3

Physikalische und chemische Eigenschaften	Einheit	Parameterkonfiguration	Parameterkonfiguration
		O1 „hohe Profilqualität“	O3 „hohe Produktionsrate“
Faservolumengehalt	%	69,7 ($\sigma = 0,05$) [berechnet 69,5]	68,8 ($\sigma = 0,0$) [berechnet 68,7]
Fasermassegehalt	%	83,8 ($\sigma = 0,05$)	83,3 ($\sigma = 0,0$)
Dichte	g/cm ³	2,147 ($\sigma = 0,001$)	nicht bestimmt
T _G (DMA nach G'')	°C	68,6 ($\sigma = 1,9$)	nicht bestimmt
T _G (DMA nach tan δ)	°C	101,2 ($\sigma = 3,1$)	nicht bestimmt
Wärmeformbest. HDT-C	°C	191,6 ($\sigma = 2,9$)	nicht bestimmt
Schmelztemperatur T _s	°C	216,3 ($\sigma = 0,7$)	211,6 ($\sigma = 2,8$)
Molmassen M _w	g/mol	434.250 ($\sigma = 14.861$)	277.430 ($\sigma = 67.248$)
Polydispersität D	-	3,12 ($\sigma = 0,02$)	3,11 ($\sigma = 0,40$)
Kristallinität via DSC	%	33,6 ($\sigma = 4,7$)	24,3 ($\sigma = 2,7$)
Restmonomergehalt	%	0,46 ($\sigma = 0,005$)	0,88 ($\sigma = 0,040$)

Der lineare Zusammenhang des Umwandlungsgrades mit den mechanischen Eigenschaften, wie bereits von [15] gezeigt, kann mit den Ergebnissen von O1, O3 und denen weiterer Versuche bestätigt werden, siehe Abbildung 5-8. Mit zunehmendem Restmonomergehalt nimmt die interlaminare Scherfestigkeit linear ab. Der Korrelationskoeffizient r zeigt mit $r = -0,88$ eine sehr hohe Korrelation der beiden Eigenschaften.

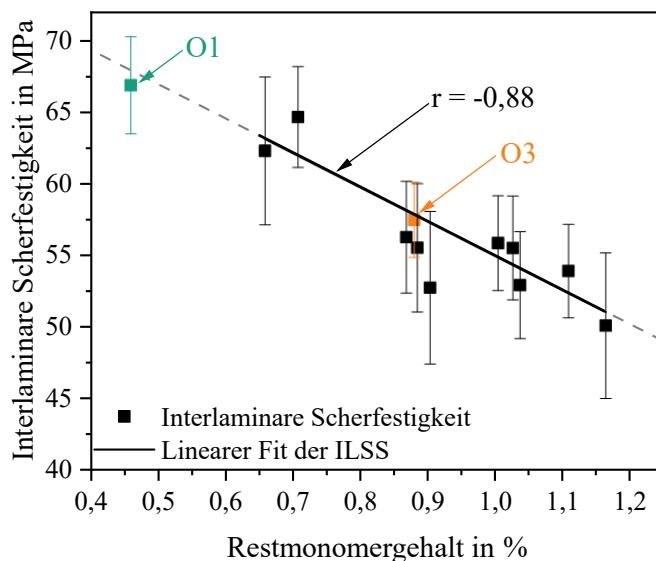


Abbildung 5-8: Interlaminare Scherfestigkeit aufgetragen über dem Restmonomergehalt. Der lineare Zusammenhang von fallender Scherfestigkeit bei steigendem Restmonomergehalt ist klar zu sehen und korreliert mit den Ergebnissen von [15].

Basierend auf dieser Korrelation lassen sich die reduzierten mechanischen Eigenschaften bei O3 in Tabelle 5-5 begründen. Besonders die Zug- und Druckeigenschaften in 90°-Richtung sowie die Schub-eigenschaften in 0°-Richtung, die stark von der Matrix abhängig sind, zeigen deutlich verminderte Werte bei O3.

Zusammenfassend lässt sich hinsichtlich der Eigenschaften der beiden Parameterkonfigurationen festhalten, dass die normativen Anforderungen mit den Profilen des O1 deutlich erfüllt und teils weit übertroffen werden. Durch die anionische Polymerisation und Bildung kovalenter Bindungen von Faser über die Schlichte zur Matrix werden bemerkenswert hohe mechanische Eigenschaften im Verbund erreicht, besonders quer zur Faserorientierung. Im Vergleich zu nicht-reaktiv hergestellten PA6-GF Tapes erreichen die reaktiv hergestellten Pultrusionsprofile fast die zehnfache Zugfestigkeit und den achtfachen Zugmodul in 90°-Richtung [8]. Der Einsatz von textilen Verstärkungen wie Matten oder Geweben bietet zudem weiteres Potenzial zur Erhöhung der Eigenschaften in 90°-Richtung.

Durch die lineare Korrelation von Restmonomergehalt und Scherfestigkeit wird ersichtlich, dass der Polymerisationsgüte eine besonders hohe Bedeutung zukommt. Eine hohe Polymerisationsgüte ist nötig, um einerseits den Grenzwert von 1 % Restmonomergehalt zu unterschreiten und andererseits, um hohe mechanische und physikalische Eigenschaften zu erreichen.

6 Zusammenfassung

Das Pultrusionsverfahren mit dem Monomer ϵ -Caprolactam zur Herstellung von Profilen mit Polyamid 6 Matrix ist seit etwa 30 Jahren Gegenstand der Forschung. Bisher wurden Material- und Prozessparameter nicht so gewählt, dass hochqualitative Profile in einem gleichzeitig robusten und wirtschaftlichen Prozess hergestellt werden können. Hauptgrund hierfür ist das fehlende Verständnis der Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zunächst die *Grundlagen sowie der Stand der Technik und Forschung* hinsichtlich des Pultrusionsverfahrens im Allgemeinen, des Einsatzes von ϵ -Caprolactam als Matrix in Faserverbundkunststoffen und abschließend die Vorarbeiten zur Pultrusion mit ϵ -Caprolactam detailliert betrachtet. Neben den heutzutage industriell in der Pultrusion überwiegend eingesetzten duromeren Verfahrensvarianten werden bei den thermoplastischen Matrixsystemen vor allem nicht-reaktive Varianten wie beispielsweise die Hybridgarnpultrusion erforscht und eingesetzt. Hohe Rohstoffkosten der Halbzeuge und geringe Produktionsgeschwindigkeiten sind wesentliche Nachteile dieser Varianten. Beim Einsatz von ϵ -Caprolactam als Matrix für Faserverbundkunststoffe wird deutlich, dass die aktivierte anionische Ringöffnungspolymerisation durch eine Vielzahl von Parametern stark beeinflusst werden kann. Die Wahl geeigneter Verarbeitungsparameter und Rezepturen ist entscheidend für eine hochqualitative Polymerisation, die Reduzierung von Störeinflüssen und damit guten Polymereigenschaften. Allgemein anerkannte Regeln zur Formulierung der Matrixzusammensetzung wie beispielsweise dem Verhältnis von Aktivatorkonzentration zu Katalysatorkonzentration und deren absolute Konzentrationen haben sich bisher nicht etabliert. Beim Einsatz von ϵ -Caprolactam in der sogenannten *in-situ* Pultrusion wurden bisher nur einzelne Einflussgrößen, meist unabhängig voneinander, auf die resultierenden Profileigenschaften und das Prozessverhalten untersucht. Hochqualitative Profile bei gleichzeitig stabilem Prozess konnten bisher nicht realisiert werden.

In dieser Arbeit wird daher die Matrix im Rahmen der *Rezepturentwicklung* detailliert untersucht, um fundierte Erkenntnisse über den Einfluss der Reaktivstoffe auf das Polymerisationsverhalten und die Polymereigenschaften zu gewinnen. Mittels semi-adiabatischer Becherversuche werden schrittweise unterschiedliche relative Verhältnisse von Aktivator- zu Katalysatorkonzentration untersucht, um zu ermitteln, ab welchem Verhältnis die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Dadurch kann die nötige Katalysatorkonzentration auf ein Minimum begrenzt und der negative Einfluss auf die Polymereigenschaften gering gehalten werden. Das Optimum wird mit einem Verhältnis von $[A] : [K] = 1,00 : 1,31 \text{ mol/mol} = 1,0 : 2,0 \text{ Gew.-%}$ ermittelt. Für den Einsatz im Pultrusionsverfahren mit Abzugsgeschwindigkeiten $> 1,0 \text{ m/min}$ wird in weiteren Versuchen betrachtet, wie die schrittweise Erhöhung der absoluten Konzentrationen von Aktivator und Katalysator bei gegebenem Verhältnis die Polymerisationsrate und Polymereigenschaften beeinflusst. Dies bildet die Grundlage für eine fundierte Wahl der Rezepturen in der nachfolgenden Prozessentwicklung. Daraus wird abgeleitet, dass ab einer Aktivatorkonzentration von 2,75 Gew.-% und entsprechend doppelter Katalysatorkonzentration, die Polymerisationsgeschwindigkeit für den Einsatz in der Pultrusion mit 1,5 m/min Abzugsgeschwindigkeit ausreichend hoch ist.

Im Rahmen der *methodischen Prozessentwicklung* werden zunächst die eingesetzten Anlagen, Werkzeuge und Charakterisierungsmethoden vorgestellt, die für die Profilherstellung genutzt werden. Die Erkenntnisse aus der Rezepturentwicklung werden zusammen mit Verstärkungsfasern bei der Profilherstellung validiert, um einen möglichen Störeinfluss der Fasern mit deren Schichte auf die Polymerisationsreaktion auszuschließen. Es wird gezeigt, dass das ermittelte relative Verhältnis von

$[A] : [K] = 1,0 : 2,0$ Gew.-% auch in der Pultrusion mit Faserverstärkung am besten geeignet ist. In weiteren Versuchen werden drei Injektionskammern und zwei Werkzeugtemperaturprofile hinsichtlich ihrer Eignung für die in-situ Pultrusion untersucht, optimiert, und für die nachfolgenden Versuchskampagnen ausgewählt.

Den Kern der *methodischen Prozessentwicklung* bildet der zweistufige Einsatz der Design-of-Experiments Methode. Mithilfe der statistischen Versuchsplanung werden auf der ersten Stufe im Rahmen eines Screening-Designs sieben Parameter hinsichtlich ihrer Signifikanz und Wirkrichtung auf definierte Qualitätskriterien untersucht. Die vier als signifikant identifizierten Parameter werden in der zweiten Stufe umfangreich in einem FCCC-Design untersucht. Die Erkenntnisse daraus bilden die Grundlage für ein Regressionsmodell, das die Vorhersage von Prozess- und Profileigenschaften im untersuchten Parameterraum ermöglicht. Im Vergleich zu den publizierten Arbeiten, in denen nur einzelne Parameter variiert und deren Einfluss vor allem auf die Profileigenschaften analysiert wurden, können mittels der statistischen Herangehensweise mehrere Parameter gleichzeitig untersucht werden. So kann ein umfassendes Verständnis des Einflusses einzelner Parameter auf die Qualitätskriterien, den Effektstärken und möglichen Wechselwirkungen mit anderen Parametern erzielt werden.

Von sieben untersuchten Parametern werden im Screening-Design die Trockentemperatur der Fasern, die Aktivatorkonzentration, die Abzugsgeschwindigkeit und der Faservolumengehalt als signifikante Größen ermittelt. Sie zeigen einen signifikanten Einfluss auf die Laufzeit des Prozesses, den Restmonomergehalt, die interlaminare Scherfestigkeit und die Imprägniergüte der Profile. Die drei Parameter Öffnungswinkel der Injektionskammer, zuschaltbares Zusatzgebläse im Trockenofen und Matrixtemperatur in der Dosieranlage zeigen keinen signifikanten Einfluss und werden im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Mit den vier als signifikant identifizierten Parametern wird eine umfangreiche Versuchskampagne im FCCC-Design durchgeführt. Darin wird der Einfluss variierender Parametereinstellungen auf je drei Eigenschaften der Profile und des Prozesses bestimmt. Die Profile werden hinsichtlich Restmonomergehalt, Imprägniergüte und interlaminarer Scherfestigkeit analysiert. Der Einfluss auf den Prozess wird bezüglich entstehendem Imprägnierdruck in der Injektionskammer, der Abzugskraft sowie der relativen Standardabweichung der Abzugskraft ausgewertet. Die Ergebnisse zeigen, dass Zielkonflikte für unterschiedliche Parameterkonfigurationen entstehen. Profile mit hoher Qualität profitieren vor allem von einer erhöhten Trockentemperatur und langsamen Abzugsgeschwindigkeit. Diese Einstellungen führen aber auch zu unerwünscht hohen Imprägnierdrücken und Abzugskräften. Für eine Profilherstellung mit hohen Abzugsgeschwindigkeiten ist eine Abnahme der Profileigenschaften zu beobachten. Das zum Teil nicht-lineare Verhalten der Parameter und einzelne Wechselwirkungen erschweren die Entscheidung für eine spezifische Parameterkombination. Aus diesem Grund wird aus den Ergebnissen der FCCC-DoE ein Modell abgeleitet, das eine Vorhersage von Prozess- und Profileigenschaften ermöglicht und somit genutzt werden kann, Parameterkonfigurationen für individuell gewünschte Eigenschaften zu ermitteln.

In der *Prozessvalidierung und Optimierung* wird dieses Modell eingesetzt um zwei Parameterkonfigurationen zu ermitteln und zu untersuchen, die eine mit dem Fokus auf „hohe Profilqualität“ und die andere mit Fokus auf „hohe Produktionsraten“. Die beiden Konfigurationen werden in Versuchen gefahren, umfangreich charakterisiert und dienen als Grundlage zur Bewertung des Modells. Bei der Parameterkonfiguration zur Herstellung hochqualitativer Profile zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Vorhersage des Modells mit den gemessenen Eigenschaften. Darüber hinaus besitzt das Modell eine hohe Vorhersagegenauigkeit, d.h. Störeinflüsse haben nur einen geringen Einfluss bei der gewählten Parameterkonfiguration. Die Parameterkonfiguration für „hohe Produktionsraten“ erlaubt die prozesssichere Herstellung von Profilen mit 2,59 m/min Abzugsgeschwindigkeit. Durch die

Extrapolation des Modells über den zugrunde liegenden Modellbereich von 0,5 bis 1,5 m/min hinaus wird eine zunehmende Unschärfe sichtbar und die Vorhersagegenauigkeit nimmt ab. Der Prozess ist auch bei dieser Abzugsgeschwindigkeit hinsichtlich des entstehenden Drucks, der Abzugskraft und der Schwankung der Kraft industriell einsetzbar. Allerdings zeigen die Profile erwartungsgemäß verringerte Eigenschaften.

Somit ist das erarbeitete Modell geeignet und kann als validiert bewertet werden, um zuverlässig und präzise besonders die Eigenschaften hochqualitativer Profile bei einem stabilen Prozess vorherzusagen. Die abschließende Bewertung des in-situ Pultrusionsverfahrens und der hergestellten Profile zeigt das hohe Potenzial für eine industrielle Anwendung, auch im Vergleich zu den Stand-der-Technik bildenden duromeren Varianten.

6.1 Beantwortung der Forschungsfrage

Die zu Beginn der Arbeit formulierte Forschungsfrage lautet wie folgt:

„Welche Material- und Prozessgrößen haben einen entscheidenden Einfluss auf die Profilqualität und Prozessstabilität bei der Herstellung thermoplastischer Profile mit ϵ -Caprolactam?“

Zur Beantwortung der Forschungsfrage wurden Thesen postuliert, die im Folgenden diskutiert werden.

These 1: Mit einem korrekten relativen Mischungsverhältnis und der geeigneten absoluten Konzentration von Aktivator und Katalysator lässt sich eine Abzugsgeschwindigkeit > 1 m/min bei einem Restmonomergehalt der Profile < 1 % erreichen.

These 1 kann klar bestätigt werden. Im Rahmen der Rezepturentwicklung wurde ein optimales relatives Verhältnis von Aktivator- zu Katalysatorkonzentration identifiziert, das in der Pultrusion zusammen mit den Glasfasern validiert wurde. Mit der Erhöhung der absoluten Konzentration im festen Verhältnis wurden Rezepturen entwickelt, die sehr kurze Polymerisationszeiten von wenigen Sekunden erreichen. Zusammen mit weiteren in dieser Arbeit betrachteten Parametern konnte mit dem Validierungsversuch O3 gezeigt werden, dass Profile mit 2,59 m/min Abzugsgeschwindigkeit und einem Restmonomergehalt < 1 % (O3 = 0,88 %) herstellbar sind.

These 2: Die kontinuierliche Trocknung der Fasern hat einen entscheidenden Einfluss auf die Polymerisationsgüte der Matrix und damit die mechanischen Eigenschaften der Profile bei deren Herstellung.

Auch die These 2 lässt sich bestätigen. Sowohl im Screening-Design als auch im FCCC-Design zeigen die untersuchten Parameter der Trocknung (Trockentemperatur und Zusatzgebläse) den stärksten Effekt aller Parameter auf den Restmonomergehalt der Profile und damit die Polymerisationsgüte. Das im Screening-Design betrachtete Zusatzgebläse führt bei Aktivierung zu einer Erhöhung des Restmonomergehalts, wohingegen eine erhöhte Trockentemperatur den Restmonomergehalt signifikant verringert. Ein erhöhter Feuchteintrag durch das Zusatzgebläse kann aufgrund der Bauweise (Umluftprinzip) ausgeschlossen werden. Somit ist festzuhalten, dass nicht die höhere Konvektion bei der Trocknung der Fasern im Ofen, sondern die in das Werkzeug eingebrachte Energie durch die wärmeren Fasern zu einer Erhöhung der Polymerisationsgüte, bzw. einem geringen Restmonomergehalt führt. Durch die gezeigte lineare Korrelation von abnehmender interlaminarer Scherfestigkeit bei steigendem Restmonomergehalt kann auch der in These 2 postulierte Zusammenhang der Polymerisationsgüte mit den mechanischen Eigenschaften verifiziert werden.

These 3: Bei der Wahl von geeigneten Prozess- und Materialparametern bietet die in-situ Pultrusion eine robuste Verfahrensvariante als Alternative zur Pultrusion mit duromeren Matrixsystemen.

Basierend auf den Ergebnissen der Prozessvalidierung ist auch These 3 zu bestätigen. Mit dem entwickelten Modell lassen sich nun erstmals geeignete Prozess- und Materialparameter für die Herstellung von Profilen mit aPA6-Matrix berechnen. Mit den beiden Parameterkonfigurationen „hohe Profilqualität“ und „hohe Produktionsraten“ wurde gezeigt, dass Profile mit einem robusten und homogenen Prozess über > 120 min in einem weiten Abzugsgeschwindigkeitsbereich hergestellt werden können. Die Robustheit wird damit begründet, dass nahezu kein Eingreifen des Anlagenführers erforderlich war und bei den notwendigen Eingriffen, dem „Purgen“, der Prozess unmittelbar wieder konstant weiterlief. Die Homogenität des Prozesses wird durch die geringen relativen Standardabweichungen der Abzugskraft gezeigt. Die ermittelten Eigenschaften der Profile und die Ergebnisse der Prozessbewertung zeigen, dass die in-situ Pultrusion mit ϵ -Caprolactam eine robuste alternative Verfahrensvariante zur Pultrusion mit duromeren Matrixsystemen darstellt.

Die **Forschungsfrage** lässt sich damit wie folgt beantworten:

Von den sieben in dieser Arbeit untersuchten Parametern haben von den Materialgrößen die Konzentration von Aktivator und Katalysator, sowie der Faservolumengehalt einen entscheidenden Einfluss auf die Profilqualität und Prozessstabilität. Bei den Prozessgrößen beeinflussen die Abzugsgeschwindigkeit und die Trockentemperatur der Fasern die Eigenschaften signifikant. Durch das nun verfügbare Modell ist es möglich, die gewünschten Prozess- und Materialeigenschaften in dem zugrunde liegenden Parameterraum des FCCCD, also in definierten Grenzen, zu berechnen und die entsprechenden Parametereinstellungen zur Profilherstellung daraus abzuleiten.

6.2 Fazit und Ausblick

Auf Grundlage eines großen Erfahrungsschatzes und vorhandener Infrastruktur am Fraunhofer ICT zur Verarbeitung von ϵ -Caprolactam im T-RTM Verfahren war es möglich, etablierte und validierte Versuchsaufbauten, Anlagentechnik und Charakterisierungsmethoden für die Entwicklung der Matrixrezepturen einzusetzen. Die Verarbeitung von ϵ -Caprolactam im Pultrusionsprozess am Fraunhofer ICT wurde im Rahmen dieser Arbeit grundlegend entwickelt. Einige Elemente wie der Trockenofen, die Injektionskammern mit integrierten Drucksensoren, die RTM-Dosieranlage und einzelne Charakterisierungsmethoden für die Profile wurden hierfür teils neu entwickelt und aufgebaut, oder angepasst.

Das gewählte und in vielen Vorversuchen iterierte, methodische Vorgehen mit dem zweistufigen DoE-Ansatz lieferte ein umfassendes Prozess- und Materialverständnis, vor allem durch die Erkenntnisse über Effektstärken, Wechselwirkungen und nicht lineares Verhalten der untersuchten Parameter, die nur auf diese Weise ermittelt werden konnten. Der zunächst hoch erscheinende Versuchsaufwand dieser Methode ist im Verhältnis zu den gewonnenen Erkenntnissen und Ergebnissen abschließend als vertretbar zu bewerten. Auf Basis der Prozessdaten und Charakterisierungsergebnisse von insgesamt etwa 8.000 bis 10.000 m hergestellten Profilen für diese Arbeit, war es möglich, ein validiertes Modell zu entwickeln, mit dem Parameterkonfigurationen für einen robusten und zuverlässig laufenden Prozess mit industrieller Relevanz vorhergesagt werden können.

In einem Kooperationsprojekt von Röchling Automotive, Röchling Industrial und dem Fraunhofer ICT wurde das hohe Potenzial der in-situ Pultrusion bereits demonstriert. Als Demonstrator wurde die Domstrebe des Audi A8 ausgewählt und erreicht durch den Einsatz der in-situ Pultrusionsprofile eine

um 26 % geringere Verformung bei gleicher Druckbelastung als die kommerziell verfügbare Magnesiumguss-Variante (vgl. Abbildung 1-1 auf Seite 2) [163]. Zudem konnte die Masse des Magnesiumteils von 1.232 g mit dem lokal verstärkten Spritzgussbauteil (Abbildung 6-1) um 7 % auf 1.152 g verringert werden.



Abbildung 6-1: Domstrebe des Audi A8 als Demonstrator für den Einsatz von *in-situ* Pultrusionsprofilen zur lokalen Verstärkung von Spritzgießbauteilen [163]

In zukünftigen Arbeiten zur *in-situ* Pultrusion sollen tiefergehende Untersuchungen zur Bildung und dem Einfluss der in der Injektionskammer entstehenden Ablagerungen durchgeführt werden. Erste Arbeiten von [162] liefern bereits grundlegende Erkenntnisse zum Entstehungsverhalten. Diese Erkenntnissen unterstützen unter anderem die Arbeiten von [164–166] zur simulationsgestützten Optimierung der Injektionskammergeometrie. Damit soll es zukünftig möglich werden, virtuell geeignete 3D-Geometrien der Kavitäten abzuleiten und damit erheblich Kosten und Entwicklungszeit einzusparen. So würde der Transfer von Injektionskammergeometrien für einfache Flachprofile auf komplexe (Mehrkammer-Hohl-)Profile erheblich vereinfacht und das industrielle Einsatzpotenzial des Verfahrens weiter vergrößert.

Ein großes Potenzial für zukünftige Arbeiten bieten auch Methoden zur indirekten Prozesscharakterisierung wie die vorgestellte Methode über die Stromaufnahme der Heizzonen am Werkzeug. Mit der Implementierung innovativer Sensorik und der Digitalisierung des Pultrusionsverfahrens eröffnen sich viele weitere Optimierungsmöglichkeiten, unabhängig vom eingesetzten Matrixsystem.

Literaturverzeichnis

- [1] Wackernagel, M. *et al.* "Tracking the ecological overshoot of the human economy" *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Jg. 99, Nr. 14, S. 9266–9271, 2002, doi: 10.1073/pnas.142033699.
- [2] o.V. "Verordnung (EU) 2023/851 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 19. April 2023 zur Änderung der Verordnung (EU) 2019/631 im Hinblick auf eine Verschärfung der CO2-Emissionsnormen für neue Personenkraftwagen und für neue leichte Nutzfahrzeuge im Einklang mit den ehrgeizigeren Klimazielen der Union." Europäisches Parlament. Zugriff am: 2. Januar 2025. [Online]. Verfügbar unter: <http://data.europa.eu/eli/reg/2023/851/oj>
- [3] o.V. "Nachhaltigkeit im Fokus – CU treibt politische Agenda voran." [Online]. Verfügbar unter: <https://composites-united.com/cu-treibt-politische-agenda-voran/> Zugriff am: 30. Juli 2024.
- [4] o.V. "Cement co-processing is a sustainable solution for recycling end-of-life composite materials." Zugriff am: 30. Juli 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://eucia.eu/wp-content/uploads/2023/07/230623-Joint-position-Co-processing-Composites.pdf##>, Juni 2023.
- [5] T. F. Starr, Hg. *Pultrusion for engineers*. Boca Raton FL, USA: CRC Press (2000).
- [6] Schneider, P. (2020). "Thermoplastische Ummantelung pultrudierter Profile durch inline-Extrusion" (Dissertation). RWTH Aachen.
- [7] Hogger, T., Honickel, E. und Pfitzer, H. "Serial CFRTP structural part for BMW Group body-in-white application" *JEC Composites Magazine*, Jg. 59, Nr. 147, S. 40–44, 2022,
- [8] Wilhelm, M. "In-situ pultrusion of nylon 6 based profiles – Material properties and Recycling" (16.05.2023). ACMA North American Pultrusion Conference, Chicago, USA.
- [9] Minchenkov, K., Vedernikov, A., Safonov, A. und Akhatov, I. "Thermoplastic Pultrusion: A Review" *Polymers*, Jg. 13, Nr. 2, Art. no. 180, 2021, doi: 10.3390/polym13020180.
- [10] Witten, E. und Mathes, V. "Der europäische Markt für Faserverstärkte Kunststoffe / Composites 2022: Marktentwicklungen, Trends, Herausforderungen und Ausblicke." Zugriff am: 26. Juli 2023. [Online]. Verfügbar unter: https://www.avk-tv.de/files/publications/files/avk_marktbericht_2023.pdf##, 04/2023.
- [11] Goldsworthy, W. B. und Landgraf, F. (1959). "Apparatus for producing elongated articles from fiber-reinforced plastic material." Patentnummer: US2871911, USA.
- [12] Brack, A. (2018). "Kontinuierliche Herstellung von miniaturisierten Endlosprofilen aus thermoplastischen Faserverbundkunststoffen" (Dissertation). RWTH Aachen.
- [13] o.V. "Richtlinie (EU) 2016/2284 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 14. Dezember 2016 über die Reduktion der nationalen Emissionen bestimmter Luftschadstoffe." Europäisches Parlament. Zugriff am: 23. August 2024. [Online]. Verfügbar unter: <http://data.europa.eu/eli/dir/2016/2284/oj>
- [14] Strauß, S. und Wilhelm, F. "Development of a Flexible Injection and Impregnation Chamber for Pultrusion of High Reactive Resins" *Procedia Manufacturing*, Jg. 47, S. 956–961, 2020, doi: 10.1016/j.promfg.2020.04.294.
- [15] Cho, B.-G., McCarthy, S. P., Fanucci, J. P. und Nolet, S. C. "Fiber reinforced nylon-6 composites produced by the reaction injection pultrusion process" *Polym Compos*, Jg. 17, Nr. 5, S. 673–681, 1996, doi: 10.1002/pc.10659.
- [16] Connolly, M. "Pultruding Polyurethane Composite Profiles: Practical Guidelines for Injection Box Design, Component Metering Equipment & Processing" in *Proceedings of COMPOSITES 2005 Convention and Trade Show*, Columbus, Ohio, USA, 2005.
- [17] Hopmann, C., Wruck, L., Schneider, D. und Fischer, K. "Flow field dynamics in pultrusion injection boxes" *JEC Composites Magazine*, Jg. 58, Nr. 141, S. 22–25, 2021,

- [18] Li, S., Xu, L., Ding, Z., Lee, L. J. und Engelen, H. "Experimental and Theoretical Analysis of Pulling Force in Pultrusion and Resin Injection Pultrusion (RIP)–Part I: Experimental" *Journal of Composite Materials*, Jg. 37, Nr. 2, S. 163–189, 2003, doi: 10.1106/002199803028676.
- [19] Strauß, S., Senz, A. und Ellinger, J. "Comparison of the Processing of Epoxy Resins in Pultrusion with Open Bath Impregnation and Closed-Injection Pultrusion" *J. Compos. Sci.*, Jg. 3, Nr. 3, Art. no. 87, 2019, doi: 10.3390/jcs3030087.
- [20] Luisier, A., Bourban, P.-E. und Månson, J.-A. E. "Reaction injection pultrusion of PA12 composites: process and modelling" *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Jg. 34, Nr. 7, S. 583–595, 2003, doi: 10.1016/S1359-835X(03)00101-5.
- [21] Flammer, F., Foerges, D., Fischer, K. und Hopmann, H. "Auslegungsrichtlinien für Injektionsboxen" *Kunststoffe*, Jg. 113, Nr. 03, S. 86–89, 2023,
- [22] Bezerra, R. (2017). "Modelling and Simulation of the Closed Injection Pultrusion Process" (Dissertation). Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [23] Wilhelm, F. (2021). "Einsatz von Leistungsultraschall in der geschlossenen Injektions-Pultrusion" (Dissertation). Technische Universität München.
- [24] Masuram, N. B., Roux, J. A. und Jeswani, A. L. "Resin Viscosity Influence on Fiber Compaction in Tapered Resin Injection Pultrusion Manufacturing" *Appl Compos Mater*, Jg. 25, Nr. 3, S. 485–506, 2018, doi: 10.1007/s10443-017-9631-7.
- [25] o.V. "Biobasierte Polyurethan Verstärkungslamelle mit Cellulosefasern für Holzkonstruktionen : Schlussbericht zum Verbundvorhaben PULaCell." Covestro Deutschland AG, Leverkusen. Zugriff am: 23. August 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT%3A1789728215##>, 2021.
- [26] Hopmann, C., Wruck, L., Schneider, D. und Fischer, K. "Experimental study of roving configuration's influence on the flow field in a full-scale transparent pultrusion injection box" *Journal of Composite Materials*, Jg. 56, Nr. 17, S. 2695–2712, 2022, doi: 10.1177/00219983221085632.
- [27] Volk, M., Yuksel, O., Baran, I., Hattel, J. H., Spangenberg, J. und Sandberg, M. "Cost-efficient, automated, and sustainable composite profile manufacture: A review of the state of the art, innovations, and future of pultrusion technologies" *Composites Part B: Engineering*, Jg. 246, Art. no. 110135, 2022, doi: 10.1016/j.compositesb.2022.110135.
- [28] Novo, P. J., Silva, J. F., Nunes, J. P. und Marques, A. T. "Pultrusion of fibre reinforced thermoplastic pre-impregnated materials" *Composites Part B: Engineering*, Jg. 89, S. 328–339, 2016, doi: 10.1016/j.compositesb.2015.12.026.
- [29] o.V. "Technisches Datenblatt AP-NYLON Caprolactam flakes." L. Brüggemann GmbH & Co. KG, 11.10.2019.
- [30] van Rijswijk, K. und Bersee, H. E. N. "Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites – An overview" *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Jg. 38, Nr. 3, S. 666–681, 2007, doi: 10.1016/j.compositesa.2006.05.007.
- [31] Reimschuessel, H. K. "Nylon 6. Chemistry and mechanisms" *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, Jg. 12, Nr. 1, S. 65–139, 1977, doi: 10.1002/pol.1977.230120102.
- [32] Volk, M., Wong, J., Arreguin, S. und Ermanni, P. "Pultrusion of large thermoplastic composite profiles up to Ø 40 mm from glass-fibre/PET commingled yarns" *Composites Part B: Engineering*, Jg. 227, Art. no. 109339, 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109339.
- [33] Estin & Co. "JEC Observer - Overview of the global composites industry 2022-2027." JEC Group, 2024.
- [34] Schürmann, H. (2007). *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. Berlin Heidelberg: Springer.

- [35] Thomason, J. L. "Glass fibre sizing: A review" *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Jg. 127, Art. no. 105619, 2019, doi: 10.1016/j.compositesa.2019.105619.
- [36] Martin, J. D. und Sumerak, J. E. "Pultrusion" in *ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK. VOL. 02. ENGINEERING PLASTICS*, ASM International, Hg., ASM, S. 389–398, 1988.
- [37] Michaeli, W. "Pultrusion of Composite Profiles – Polyurethane (PU) as Alternative Matrix System" *Polymers and Polymer Composites*, Jg. 18, Nr. 9, S. 537–542, 2010, doi: 10.1177/096739111001800909.
- [38] Engelen, H. (Persönliche Mitteilung: Experteninterview zum Thema Pultrusion mit duromeren Matrices und Prozessvarianten, 17.03.2023).
- [39] Meyer, R. W. (1986). *Handbook of Pultrusion Technology*. New York London: Chapman and Hall.
- [40] o.V. "Technisches Datenblatt Elastocoat C for Pultrusion." BASF SE, November 2019.
- [41] Wiedmer, S. und Manolesos, M. "An Experimental Study of the Pultrusion of Carbon Fiber-Polyamide 12 Yarn" *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Jg. 19, Nr. 1, S. 97–112, 2006, doi: 10.1177/0892705706055448.
- [42] Linganiso, L. Z., Bezerra, R., Bhat, S., John, M., Braeuning, R. und Anandjiwala, R. D. "Pultrusion of flax/poly(lactic acid) commingled yarns and nonwoven fabrics" *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Jg. 27, Nr. 11, S. 1553–1572, 2014, doi: 10.1177/0892705713486137.
- [43] Tomić, N. Z. et al. "Optimizing the thermal gradient and the pulling speed in a thermoplastic pultrusion process of PET/E glass fibers using finite element method" *Metall Mater Eng*, Jg. 24, Nr. 2, S. 103–112, 2018, doi: 10.30544/367.
- [44] Lapointe, F. und Laberge Lebel, L. "Fiber damage and impregnation during multi-die vacuum assisted pultrusion of carbon/PEEK hybrid yarns" *Polymer Composites*, Jg. 40, S2, 1015-1028, 2019, doi: 10.1002/pc.24788.
- [45] Tucci, F., Rubino, F., Pasquino, G. und Carbone, P. "Thermoplastic Pultrusion Process of Polypropylene/Glass Tapes" *Polymers*, Jg. 15, Nr. 10, Art. no. 2374, 2023, doi: 10.3390/polym15102374.
- [46] *Verstärkte Kunststoffverbundwerkstoffe - Spezifikationen für pultrudierte Profile - Teil 2: Prüfverfahren und allgemeine Anforderungen*, DIN EN 13706-2:2002, 2003,
- [47] Carlsson, A. und Tomas Åström, B. "Experimental investigation of pultrusion of glass fibre reinforced polypropylene composites" *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Jg. 29, 5-6, S. 585–593, 1998, doi: 10.1016/S1359-835X(97)00115-2.
- [48] Tucci, F., Esperto, V., Rubino, F. und Carbone, P. "Experimental Measurement of the Resistant Load in Injection Pultrusion Processes" *Procedia Manufacturing*, Jg. 47, S. 148–153, 2020, doi: 10.1016/j.promfg.2020.04.157.
- [49] Blaurock, J. (1999). "Zur Optimierung des Strangziehverfahrens für endlosfaserverstärkte, hochfeste Kunststoffprofile" (Dissertation). RWTH Aachen.
- [50] Baran, I., Carbone, P., Hattel, J. H., Palazzo, G. S. und Akkerman, R. "The Effect of Product Size on the Pulling Force in Pultrusion" *KEM*, 611-612, S. 1763–1770, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.611-612.1763.
- [51] Weissermel, K. und Arpe, H. J. (2003). *Industrial Organic Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [52] Dubois, P., Coulembier, O. und Raquez, J. M. (2009). *Handbook of Ring-Opening Polymerization*. Weinheim: Wiley-VCH.

- [53] Russo, S. und Casazza, E. "Ring-Opening Polymerization of Cyclic Amides (Lactams)" in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, M. Moeller und K. Matyjaszewski, Hg., Amsterdam, Niederlande: Elsevier, S. 331–396, 2012. [Online]. Verfügbar unter: doi://10.1016/B978-0-444-53349-4.00109-6
- [54] van Rijswijk, K., Bersee, H. E. N., Jager, W. F. und Picken, S. J. "Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator" *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Jg. 37, Nr. 6, S. 949–956, 2006, doi: 10.1016/j.compositesa.2005.01.023.
- [55] Gittel, D. "Gesamtabschlussbericht Verbundprojekt "CastComp": Neues T-RTM-Verfahren für Hochleistungsverbundstrukturen." Fraunhofer ICT, 2010.
- [56] Greenley, R. Z., Stauffer, J. C. und Kurz, J. E. "The Kinetic Equation for the Initiated, Anionic Polymerization of ϵ -Caprolactam" *Macromolecules*, Jg. 2, Nr. 6, S. 561–567, 1969, doi: 10.1021/ma60012a001.
- [57] o.V. "Sicherheitsdatenblatt BRÜGGOLEN C20P." L. Brüggemann GmbH & Co. KG, 29.04.2022.
- [58] o.V. "Sicherheitsdatenblatt Addynol 8120." LANXESS Deutschland GmbH, 15.08.2016.
- [59] o.V. "Technisches Datenblatt BRÜGGOLEN C10." L. Brüggemann GmbH & Co. KG, 03.07.2020.
- [60] o.V. "Technisches Datenblatt Addynol Kat NL." LANXESS Deutschland GmbH, 26.08.2016.
- [61] Ageyeva, T., Sibikin, I. und Karger-Kocsis, J. "Polymers and Related Composites via Anionic Ring-Opening Polymerization of Lactams: Recent Developments and Future Trends" *Polymers*, Jg. 10, Nr. 4, Art. no. 357, 2018, doi: 10.3390/polym10040357.
- [62] van Rijswijk, K., Bersee, H. E. N., Beukers, A., Picken, S. J. und van Geenen, A. A. "Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: Influence of polymerisation temperature on matrix properties" *Polymer Testing*, Jg. 25, Nr. 3, S. 392–404, 2006, doi: 10.1016/j.polymertesting.2005.11.008.
- [63] Matthias Bruch (Persönliche Mitteilung: Chemische Zusammenhänge AAROP, 05.05.2021).
- [64] Ricco, L., Russo, S., Orefice, G. und Riva, F. "Anionic Poly(ϵ -caprolactam): Relationships among Conditions of Synthesis, Chain Regularity, Reticular Order, and Polymorphism" *Macromolecules*, Jg. 32, Nr. 23, S. 7726–7731, 1999, doi: 10.1021/ma9909004.
- [65] Kurt, S. (2021). "Kalorimetrische und rheologische Untersuchung der anionischen Polymerisation von ϵ -Caprolactam zu Polyamid-6" (Dissertation). Universität Augsburg.
- [66] Valente, M., Rossitti, I., Biblioteca, I. und Sambucci, M. "Thermoplastic Composite Materials Approach for More Circular Components: From Monomer to In Situ Polymerization, a Review" *J. Compos. Sci.*, Jg. 6, Nr. 5, Art. no. 132, 2022, doi: 10.3390/jcs6050132.
- [67] J. Murray, E. D. McCarthy, C. O'Bradaigh, K. Gleich, T. Allen, S. Bickerton "Impact Performance of Thermoplastic Resin Transfer Moulded Carbon Fibre Composites" in *Proceedings of SAMPE Europe*, Amsterdam, Niederlande, 2020.
- [68] Choi, C.-W., Jin, J.-W., Lee, H., Huh, M. und Kang, K.-W. "Optimal Polymerization Conditions in Thermoplastic-Resin Transfer Molding Process for Mechanical Properties of Carbon Fiber-Reinforced PA6 Composites Using the Response Surface Method" *Fibers Polym*, Jg. 20, Nr. 5, S. 1021–1028, 2019, doi: 10.1007/s12221-019-8901-4.
- [69] Lee, J. H., Son, S. M., Yoo, J. J., Kim, S. W., Yi, J. W. und Seong, D. G. "Thermoplastic resin transfer molding of carbon fiber reinforced polyamide 6 composite with the improved processability using zeolite particle" *Korea-Australia Rheology Journal*, Jg. 35, Nr. 1, S. 39–45, 2023, doi: 10.1007/s13367-023-00051-4.

- [70] Murray, J. J. *et al.* "Thermoplastic RTM: Impact Properties of Anionically Polymerised Polyamide 6 Composites for Structural Automotive Parts" *Energies*, Jg. 14, Nr. 18, Art. no. 5790, 2021, doi: 10.3390/en14185790.
- [71] Murray, J. J. *et al.* "Effect of glass fibre sizing on the interfacial properties of composites produced using in-situ polymerised Polyamide-6 transfer moulding" *Composites Part B: Engineering*, Jg. 235, Art. no. 109743, 2022, doi: 10.1016/j.compositesb.2022.109743.
- [72] Osváth, Z., Szőke, A., Pásztor, S., Szarka, G., Závoczki, L. B. und Iván, B. "Post-Polymerization Heat Effect in the Production of Polyamide 6 by Bulk Quasiliving Anionic Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactam with Industrial Components: A Green Processing Technique" *Processes*, Jg. 8, Nr. 7, Art. no. 856, 2020, doi: 10.3390/pr8070856.
- [73] Semperger, O. V., Osváth, Z., Pásztor, S. und Suplicz, A. "The effect of the titanium dioxide nanoparticles on the morphology and degradation of polyamide 6 prepared by anionic ring-opening polymerization" *Polym. Eng. Sci.*, Jg. 62, Nr. 6, 2022, doi: 10.1002/pen.25990.
- [74] Zaldua, N. *et al.* "Nucleation and Crystallization of PA6 Composites Prepared by T-RTM: Effects of Carbon and Glass Fiber Loading" *Polymers*, Jg. 11, Nr. 10, Art. no. 1680, 2019, doi: 10.3390/polym11101680.
- [75] Thomassey, M., Paul Revol, B., Ruch, F., Schell, J. und Bouquey, M. "Interest of a Rheokinetic Study for the Development of Thermoplastic Composites by T-RTM" *ujms*, Jg. 5, Nr. 1, S. 15–27, 2017, doi: 10.13189/ujms.2017.050103.
- [76] Wilhelm, M. und Wendel, R. "Moisture sorption of ϵ -caprolactam and its influence on the anionic polymerization in the thermoplastic RTM-process - An overview" in *Applied Research Conference Proceedings*, Berlin, S. 161–167, 2018. [Online]. Verfügbar unter: 10.24406/publica-fhg-406138
- [77] Wilhelm, M., Wendel, R., Aust, M., Rosenberg, P. und Henning, F. "Compensation of Water Influence on Anionic Polymerization of ϵ -Caprolactam: 1. Chemistry and Experiments" *J. Compos. Sci.*, Jg. 4, Nr. 1, S. 7–26, 2020, doi: 10.3390/jcs4010007.
- [78] Wendel, R., Rosenberg, P., Wilhelm, M. und Henning, F. "Anionic Polymerization of ϵ -Caprolactam under the Influence of Water: 2. Kinetic Model" *J. Compos. Sci.*, Jg. 4, Nr. 1, S. 8–20, 2020, doi: 10.3390/jcs4010008.
- [79] Herzog, J., Wendel, R., Weidler, P., Wilhelm, M., Rosenberg, P. und Henning, F. "Moisture Adsorption and Desorption Behavior of Raw Materials for the T-RTM Process" *J. Compos. Sci.*, Jg. 5, Nr. 1, S. 12–21, 2021, doi: 10.3390/jcs5010012.
- [80] Lagarinhos, J., Santos, L. und Oliveira, J. "Effect of Catalyst and Activator on Properties of Polyamide 6 Prepared by Thermoplastic Resin Transfer Molding Technology" *J. of Materi Eng and Perform*, Jg. 31, Nr. 31, S. 7098–7103, 2022, doi: 10.1007/s11665-022-07044-4.
- [81] van Rijswijk, K., Lindstedt, S., Vlasveld, D., Bersee, H. E. N. und Beukers, A. "Reactive processing of anionic polyamide-6 for application in fiber composites: A comparative study with melt processed polyamides and nanocomposites" *Polymer Testing*, Jg. 25, Nr. 7, S. 873–887, 2006, doi: 10.1016/j.polymertesting.2006.05.006.
- [82] van Rijswijk, K., Teuwen, J. J. E., Bersee, H. E. N. und Beukers, A. "Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part I: The vacuum infusion process" *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Jg. 40, Nr. 1, S. 1–10, 2009, doi: 10.1016/j.compositesa.2008.03.018.
- [83] van Rijswijk, K., van Geenen, A. A. und Bersee, H. E. N. "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*, Jg. 40, Nr. 8, S. 1033–1043, 2009, doi: 10.1016/j.compositesa.2009.02.018.

- [84] Teuwen, J. J. E., van Geenen, A. A. und Bersee, H. E. N. "Temperature Evolution During Processing of Thick-Walled Anionic Polyamide 6 Composites: Experiment and Simulation" *Macromol. Mater. Eng.*, Jg. 298, Nr. 7, S. 722–729, 2013, doi: 10.1002/mame.201200083.
- [85] Dong, X., Chen, K., Xue, P., Cui, Y. und Jia, M. "Optimization of process parameters for the preparation of continuous glass fiber-reinforced Nylon 6 composites by vacuum bagging process" *J Appl Polym Sci*, Jg. 139, Nr. 41, Art. no. 53005, 2022, doi: 10.1002/app.53005.
- [86] Dong, X., Chen, K., Xue, P., Zhang, R. und Jia, M. "Effect of infusion strategy on vacuum bagging process and properties of polyamide 6 composites" *J Polym Res*, Jg. 30, Nr. 4, Art. no. 137, 2023, doi: 10.1007/s10965-023-03507-x.
- [87] Pillay, S., Vaidya, U. K. und Janowski, G. M. "Liquid Molding of Carbon Fabric-reinforced Nylon Matrix Composite Laminates" *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Jg. 18, Nr. 6, S. 509–527, 2005, doi: 10.1177/0892705705054412.
- [88] Bitterlich, M., Ehleben, M., Wollny, A., Desbois, P., Renkl, J. und Schmidhuber, S. "Maßgeschneidert auf reaktives Polyamid 6" *Kunststoffe*, Jg. 104, Nr. 03, S. 80–84, 2014,
- [89] Fries, E. "Heisse Sache - T-RTM-Verfahren und -Demonstrator vereinen Faser, Kunststoff und Metall" *Carbon Composites Magazin*, Nr. 3, S. 52, 2016,
- [90] Schmidhuber, S., Fries, E. und Zimmermann, P. "It couldn't be More Hybrid. Thermoplastic-Matrix RTM on the Roof Frame of the Roading Roadster" *Kunststoffe international*, Jg. 107, Nr. 1, S. 36–38, 2017. [Online]. Verfügbar unter: <https://api.kraussmaffei.com/media/datastore/cms/media/fachbeitraege/i-pdf-kraussmaffei-kuint-2017-01-02-it-couldnt-be-more-hybrid-.pdf>
- [91] van Rijswijk, K. (2007). "Thermoplastic Composite Wind Turbine Blades - Vacuum Infusion Technology For Anionic Polyamide-6 Composites" (Dissertation). Delft University of Technology.
- [92] Teuwen, J. J. E. (2011). "Thermoplastic composite wind turbine blades - Kinetics and processability" (Dissertation). Delft University of Technology.
- [93] Sealy, C. "Molding the future: ENGEL takes composite approach to composites" *Reinforced Plastics*, Jg. 60, Nr. 3, S. 138–141, 2016, doi: 10.1016/j.repl.2015.12.077.
- [94] Müller, N., Egger, P., Reith, L. und Steinbichler G. "Kontrollierte Reaktivität, In-situ-Polymerisation für die vollautomatisierte Fertigung von Leichtbaustrukturen" *Kunststoffe*, Jg. 106, Nr. 10, S. 140–143, 2016,
- [95] Ageyeva, T., Sibikin, I. und Kovács, J. G. "A Review of Thermoplastic Resin Transfer Molding: Process Modeling and Simulation" *Polymers*, Jg. 11, Nr. 10, Art. no. 1555, 2019, doi: 10.3390/polym11101555.
- [96] Russo, S., Imperato, A., Mariani, A. und Parodi, F. "The fast activation of ϵ -caprolactam polymerization in quasi-adiabatic conditions" *Macromol. Chem. Phys.*, Jg. 196, Nr. 10, S. 3297–3303, 1995, doi: 10.1002/macp.1995.021961018.
- [97] Ueda, K., Yamada, K., Nakai, M., Matsuda, T., Hosoda, M. und Tai, K. "Synthesis of High Molecular Weight Nylon 6 by Anionic Polymerization of ϵ -Caprolactam" *Polymer Journal*, Jg. 28, S. 446–451, 1996, doi: 10.1295/polymj.28.446.
- [98] Alfonso, G. C., Chiappori, C., Razore, S. und Russo, S. "Reaction Injection Molding, Polymer Chemistry and Engineering;" in *Reaction injection molding: Polymer chemistry and engineering proceedings*, J. Kresta, Hg., Washington, USA: ACS, S. 163, 1983.
- [99] Domininghaus, H., Elsner, P., Eyerer, P. und Hirth, T. (2013). *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. Berlin Heidelberg: Springer.
- [100] Rusu, G., Ueda, K., Rusu, E. und Rusu, M. "Polyamides from lactams by centrifugal molding via anionic ring-opening polymerization" *Polymer*, Jg. 42, Nr. 13, S. 5669–5678, 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00059-3.

- [101] Ricco, L., Russo, S., Orefice, G. und Riva, F. "Anionic Poly(ϵ -caprolactam): Relationships among Conditions of Synthesis, Chain Regularity, Reticular Order, and Polymorphism" *Macromolecules*, Jg. 32, Nr. 23, S. 7726–7731, 1999, doi: 10.1021/ma9909004.
- [102] Maazouz, A., Lamnawar, K. und Dkier, M. "Chemorheological study and in-situ monitoring of PA6 anionic-ring polymerization for RTM processing control" *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Jg. 107, S. 235–247, 2018, doi: 10.1016/j.compositesa.2018.01.007.
- [103] Barhoumi, N., Maazouz, A., Jaziri, M. und Abdelhedi, R. "Polyamide from lactams by reactive rotational molding via anionic ring-opening polymerization: Optimization of processing parameters" *Express Polym. Lett.*, Jg. 7, Nr. 1, S. 76–87, 2013, doi: 10.3144/expresspolymlett.2013.7.
- [104] Iobst, S. A. "Polymerization and crystallization behavior of anionic nylon 6" *Polym. Eng. Sci.*, Jg. 25, Nr. 7, S. 425–430, 1985, doi: 10.1002/pen.760250708.
- [105] Narita, M., Yoneyama, H., Matsunaga, T. und Harada, M. "Simultaneous study of anionic polymerization of ϵ -caprolactam and crystallization of polyamide 6 in an isothermal process by in situ WAXS" *Polym J*, Jg. 52, Nr. 2, S. 199–206, 2020, doi: 10.1038/s41428-019-0262-8.
- [106] Li, M.-X. *et al.* "Effect of Temperature on the Mechanical Properties and Polymerization Kinetics of Polyamide-6 Composites" *Polymers*, Jg. 12, Nr. 5, Art. no. 1133, 2020, doi: 10.3390/polym12051133.
- [107] Yan, C., Li, H., Zhang, X., Zhu, Y., Fan, X. und Yu, L. "Preparation and properties of continuous glass fiber reinforced anionic polyamide-6 thermoplastic composites" *Materials & Design*, Jg. 46, S. 688–695, 2013, doi: 10.1016/j.matdes.2012.11.034.
- [108] Vicard, C., Almeida, O. de, Cantarel, A. und Bernhart, G. "Experimental study of polymerization and crystallization kinetics of polyamide 6 obtained by anionic ring opening polymerization of ϵ -caprolactam" *Polymer*, Jg. 132, S. 88–97, 2017, doi: 10.1016/j.polymer.2017.10.039.
- [109] Malkin, A. Y., Ivanova, S. L., Frolov, V. G., Ivanova, A. N. und Andrianova, Z. S. "Kinetics of anionic polymerization of lactams. (Solution of non-isothermal kinetic problems by the inverse method)" *Polymer*, Jg. 23, Nr. 12, S. 1791–1800, 1982, doi: 10.1016/0032-3861(82)90124-0.
- [110] Malkin, A. Y., Frolov, V. G., Ivanova, A. N. und Andrianova, Z. S. "The nonisothermal anionic polymerization of caprolactam" *Polymer Science U.S.S.R.*, Jg. 21, Nr. 3, S. 691–700, 1979, doi: 10.1016/0032-3950(79)90296-X.
- [111] Russo, S., Maniscalco, S., Moretti, P. und Ricco, L. "Fast-activated anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the bulk under quasi-adiabatic conditions: Comparison of different kinetic models" *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Jg. 51, Nr. 20, S. 4474–4480, 2013, doi: 10.1002/pola.26866.
- [112] Wittmer, P. und Gerrens, H. "Über die anionische Schnellpolymerisation von Caprolactam" *Die Makromolekulare Chemie*, Jg. 89, Nr. 1, S. 27–43, 1965, doi: 10.1002/macp.1965.020890103.
- [113] Kim, K. J., Kim, Y. Y., Yoon, B. S. und Yoon, K. J. "Mechanism and kinetics of adiabatic anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of various activators" *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 57, Nr. 11, S. 1347–1358, 1995, doi: 10.1002/app.1995.070571111.
- [114] Malkin, A., Frolov, V. G., Ivanova, A. N., Andrianova, Z. S. und Alekseichenko, L. A. "The kinetics of anionic polymerization of caprolactam in the presence of carbamylcaprolactams" *Polymer Science U.S.S.R.*, Jg. 22, Nr. 5, S. 1097–1103, 1980, doi: 10.1016/0032-3950(80)90207-5.
- [115] Camargo, R. E., Gonzalez, V. M., Macosko, C. W. und Tirrell, M. "Bulk Polymerization Kinetics by the Adiabatic Reactor Method" *Rubber Chemistry and Technology*, Jg. 56, Nr. 4, S. 774–783, 1983, doi: 10.5254/1.3538154.

- [116] Kim, K. J., Hong, D. S. und Tripathy, A. R. "Kinetics of adiabatic anionic copolymerization of caprolactam in the presence of various activators" *Journal of Applied Polymer Science*, Jg. 66, Nr. 6, S. 1195–1207, 1997, doi: 10.1002/(sici)1097-4628(19971107)66:6%3C1195::aid-app19%3E3.0.co;2-0.
- [117] Teuwen, J. J. E., van Geenen, A. A. und Bersee, H. E. N. "Novel Reaction Kinetic Model for Anionic Polyamide-6" *Macromol. Mater. Eng.*, Jg. 298, Nr. 2, S. 163–173, 2013, doi: 10.1002/mame.201100457.
- [118] Vicard, C., Almeida, O. de, Cantarel, A. und Bernhart, G. "Modeling of the polymerization and crystallization kinetic coupling of polyamide 6 synthesized from ε-caprolactam" *Polymer*, Jg. 180, Art. no. 121681, 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.121681.
- [119] Nagy, J., Reith, L., Fischlschweiger, M. und Steinbichler, G. "Modeling the influence of flow phenomena on the polymerization of ε-Caprolactam" *Chemical Engineering Science*, Jg. 111, S. 85–93, 2014, doi: 10.1016/j.ces.2014.02.020.
- [120] Brack, A., Janssen, H. und Brecher, C. "Manufacturing of miniaturized thermoplastic FRP components using a novel reaction injection pultrusion process" in *Proceedings of SAMPE conference North America*, Seattle, USA, S. 944–957, 2017.
- [121] Chen, K., Jia, M., Hua, S. und Xue, P. "Optimization of initiator and activator for reactive thermoplastic pultrusion" *J Polym Res*, Jg. 26, Nr. 2, S. 40, 2019, doi: 10.1007/s10965-019-1708-6.
- [122] Chen, K., Jia, M., Sun, H. und Xue, P. "Thermoplastic Reaction Injection Pultrusion for Continuous Glass Fiber-Reinforced Polyamide-6 Composites" *Materials*, Jg. 12, Nr. 3, Art. no. 463, 2019, doi: 10.3390/ma12030463.
- [123] Epple, S. (2018). "In-situ-Pultrusion von Polyamid 6 zur lokalen, lastpfadgerechten Verstärkung von Polyamid-Spritzgießbauteilen" (Dissertation). Universität Stuttgart.
- [124] Epple, S. und Bonten, C. "Production of continuous fiber thermoplastic composites by in-situ pultrusion" in *AIP Conference Proceedings 1593*, V. Altstadt, Hg., Nürnberg, S. 454–457, 2014. [Online]. Verfügbar unter: doi.org/10.1063/1.4873820
- [125] Thieleke, P. und Bonten, C. "Influence of the fiber preheating in in-situ pultrusion of continuous fiber-reinforced thermoplastic profiles" in *AIP Conference Proceedings 2289*, Mallorca, Spain, 2020, 020054 1–5. [Online]. Verfügbar unter: doi.org/10.1063/5.0030419
- [126] Ning, X. und Ishida, H. "RIM-pultrusion of nylon-6 and rubber-toughened nylon-6 composites" *Polym. Eng. Sci.*, Jg. 31, Nr. 9, S. 632–637, 1991, doi: 10.1002/pen.760310903.
- [127] Epple, S. und Bonten, C. "In-situ-pultrusion – bonding of FRP-parts to PA6" in *AIP Conference Proceedings 1779*, Graz, Austria, 2016, 090002 1-4. [Online]. Verfügbar unter: doi.org/10.1063/1.4965561
- [128] Ding, X., He, Q., Yang, Q., Wang, S. und Chen, K. "Numerical Simulation of Impregnation Process of Reactive Injection Pultrusion for Glass Fiber/PA6 Composites" *Polymers*. doi: 10.3390/polym14040666.
- [129] Thieleke, P. und Bonten, C. "Einfluss der Faservorwärmung bei der In-Situ-Pultrusion von endlosfaserverstärkten thermoplastischen Profilen" in *Konferenzband zum 26. Stuttgarter Kunststoffkolloquium*, C. Bonten, Hg., Stuttgart, S. 149–156, 2019.
- [130] o.V. "Technisches Datenblatt BRÜGGOLEN C20P." L. Brüggemann GmbH & Co. KG, 20.06.2019.
- [131] o.V. "GESTIS-Stoffdatenbank: epsilon-Caprolactam, CAS Nr: 105-60-2." [Online]. Verfügbar unter: <https://gestis.dguv.de/data?name=013240> Zugriff am: 9. April 2023.
- [132] o.V. "GESTIS-Stoffdatenbank: Hexahydro-2H-azepin-2-on, Natriumsalz, CAS Nr: 2123-24-2." [Online]. Verfügbar unter: <https://gestis.dguv.de/data?name=111770> Zugriff am: 9. April 2023.

- [133] o.V. "GESTIS-Stoffdatenbank: N,N'-Hexan-1,6-diylbis(hexahydro-2-oxo-1H-azepin-1-carboxamid), CAS Nr: 5888-87-9." [Online]. Verfügbar unter: <https://gestis.dguv.de/data?name=119192> Zugriff am: 9. April 2023.
- [134] El Mahdi, A., M'sahel, M. und Medimagh, R. "Catalyst-Free Ring Opening Synthesis of Biodegradable Poly(ester-urethane)s Using Isosorbide Bio-Based Initiator" *Macromol. Chem. Phys.*, Jg. 218, Nr. 19, Art. no. 1700077, 2017, doi: 10.1002/macp.201700077.
- [135] Pretsch, E., Bühlmann, P. und Badertscher, M. (2010). *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*. Berlin Heidelberg: Springer.
- [136] Wang, F. und Diesendruck, C. E. "Advantages and limitations of diisocyanates in intramolecular collapse" *Polym. Chem.*, Jg. 8, Nr. 24, S. 3712–3720, 2017, doi: 10.1039/c7py00712d.
- [137] Gleich, K., Zhang, M., Chaparro-Chavez, E. und Asrar, J. "From the Fiber to the Composite - Anionic Polymerization of Caprolactam at Johns Manville" (22.09.2020). AG Textile Techniken, Caprolactam in-situ, Ort nicht ermittelbar.
- [138] Weidenmann, K. A., Baumgärtner, L. und Haspel, B. "The Edge Shear Test - An Alternative Testing Method for the Determination of the Interlaminar Shear Strength in Composite Materials" *MSF*, Jg. 825-826, S. 806–813, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.825-826.806.
- [139] Wilhelm, M., Zeeb, G., Rosenberg, P. und Henning, F. "In-situ Pultrusion of Nylon 6 Based Profiles - Key Parameters of the Process" in *Proceedings of 9th annual CAMX – The Composites and Advanced Materials Expo*, Atlanta, USA, 2023. [Online]. Verfügbar unter: doi.org/10.33599/nasampe/c.23.0095
- [140] Belkhiri, A., Virgilio, N., Nassiet, V., Welemane, H., Chabert, F. und Almeida, O. de "Tailoring the Hydroxyl Density of Glass Surface for Anionic Ring-Opening Polymerization of Polyamide 6 to Manufacture Thermoplastic Composites" *Polymers*. doi: 10.3390/polym14173663.
- [141] Siebertz, K., van Bebber, D. und Hochkirchen, T. (2010). *Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DoE)*. Berlin Heidelberg: Springer.
- [142] Zeeb, G. (2022). "Experimentelle Bestimmung von signifikanten Einflussfaktoren und Wechselwirkungen in der reaktiven Pultrusion von ϵ -Caprolactam zu kontinuierlich faserverstärkten, thermoplastischen Profilen" (unveröffentlichte Masterarbeit). Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [143] Henning, F. und Moeller, E. (2011). *Handbuch Leichtbau: Methoden, Werkstoffe, Fertigung*. München Wien: Carl Hanser.
- [144] o.V. "Sicherheitsdatenblatt Caprolactam." Merck KGaA, 28.11.2013.
- [145] Wruck, L. (2023). "Experimentelle Analyse des Strömungsfelds in offenen Injektionsboxen für die Pultrusion" (Dissertation). RWTH Aachen.
- [146] Brennan, M., Connolly, M. und Shidaker, T. "CFD Modeling of the Closed Injection Wet-Out Process for Pultrusion." Huntsman Polyurethanes, Auburn Hills, Michigan USA, 2008.
- [147] Vedernikov, A. et al. "Effects of high pulling speeds on mechanical properties and morphology of pultruded GFRP composite flat laminates" *Composite Structures*, Jg. 301, Art. no. 116216, 2022, doi: 10.1016/j.compstruct.2022.116216.
- [148] o.V. "Modde 12 User Guide." Sartorius Stedim Data Analytics AB. Zugriff am: 23. August 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sartorius.com/download/544636/modde-12-user-guide-en-b-00090-sartorius-data.pdf##>, Juni 2017.
- [149] Kleppmann, W. (2020). *Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren*. München: Carl Hanser.
- [150] Jeswani, A. L. und Roux, J. A. "Impact of Fiber Volume Fraction and Resin Viscosity With Die-Detached Tapered Chamber in Resin Injection Pultrusion" *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, Jg. 132, Nr. 2, Art. no. 021007, 2010, doi: 10.1115/1.4001138.

- [151] Strauss, S. et al. "Experimental and Simulative Analysis of the Pressure Development in a Closed Injection Pultrusion Process with Multiple Chamber Geometries" *Polymers*, Jg. 15, Nr. 6, Art. no. 1544, 2023, doi: 10.3390/polym15061544.
- [152] Sharma, D., McCarty, T. A., Roux, J. A. und Vaughan, J. G. "Pultrusion die pressure response to changes in die inlet geometry" *Polymer Composites*, Jg. 19, Nr. 2, S. 180–192, 1998, doi: 10.1002/pc.10089.
- [153] Sharma, D., McCarty, T. A., Roux, J. A. und Vaughan, J. G. "Investigation of Dynamic Pressure Behavior in a Pultrusion Die" *Journal of Composite Materials*, Jg. 32, Nr. 10, S. 929–950, 1998, doi: 10.1177/002199839803201002.
- [154] Ranga, B. K., Roux, J. A., Vaughan, J. G. und Jeswani, A. L. "Effect of injection chamber length and pull speed of tapered resin injection pultrusion" *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Jg. 30, Nr. 16, S. 1373–1387, 2011, doi: 10.1177/0731684411422415.
- [155] Sandberg, M., Hattel, J. H. und Spangenberg, J. "Flow-Induced Fibre Compaction in Resin-Injection Pultrusion" *Transp Porous Med*, Jg. 147, Nr. 3, S. 541–571, 2023, doi: 10.1007/s11242-023-01911-x.
- [156] Lackey, E. und Vaughan, J. G. "An Analysis of Factors Affecting Pull Force for the Pultrusion of Graphite/Epoxy Composites" *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Jg. 13, Nr. 3, S. 188–198, 1994, doi: 10.1177/073168449401300301.
- [157] Wilhelm, M. "In-situ-Pultrusion of ε-caprolactam with glass- and carbon-fibers, producing profiles based on PA6 (thermoplastic)" (05.05.2022). 16th World Pultrusion Conference, Paris, Frankreich.
- [158] *Verstärkte Kunststoffverbundwerkstoffe - Spezifikationen für pultrudierte Profile - Teil 3: Besondere Anforderungen*, DIN EN 13706-3:2002, 2003,
- [159] Strauß, S., Boysen, S., Senz, A., Wilhelm, F. und Rilli, N. "Analysis of the mechanical composite properties of ii-chamber variations in the closed injection pultrusion process" in *Proceedings of ESAFORM 2021, 24th International Conference on Material Forming*, L. Madej, Hg., Krakau, Polen, S. 971–983, 2021.
- [160] Wilhelm, M. "Doing it more sustainable - In-situ pultrusion of profiles based on PA6" (14.09.2022). SPE Automotive Composites Conference and Exhibition (ACCE) 2022, Detroit, USA.
- [161] Tucci, F., Larrea-Wachtendorff, D., Ferrari, G. und Carlone, P. "Pulling force analysis in injection pultrusion of glass/epoxy composites" *Materials and Manufacturing Processes*, Jg. 37, Nr. 15, S. 1715–1726, 2022, doi: 10.1080/10426914.2022.2049296.
- [162] Cardoso de Oliveira, L. (2024). "Analyse der Einflussgrößen auf die Imprägniergüte bei der in-situ-Pultrusion mit niederviskosen Matrixsystemen" (unveröffentlichte Masterarbeit). Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [163] Behnisch, F., Wilhelm, M. und Janssen, M. "Kostengünstige, großserien- und recyclingfähige Bauweise für hochbelastete Bauteile" (21.02.2024). WerkstoffPlus Auto, Stuttgart.
- [164] Poppe, N., Wilhelm, M. und Kärger, L. "Pultrusion Process Simulation - Modelling of the Injection and Impregnation Chamber" in *Proceedings of the 2023 International Conference on Composite Materials*, B. Falzon, Hg., Belfast, Irland, 2023. [Online]. Verfügbar unter: doi://10.5445/IR/1000167164
- [165] Poppe, N., Zeeb, G., Wittemann, F., Wilhelm, M. und Kärger, L. "Effects of varying fibre distribution in closed injection pultrusion modelling" (03.06.2024). 21st European Conference on Composite Materials (ECCM 2024), Nantes, Frankreich.
- [166] Poppe, N. "Towards digital process simulation of closed injection pultrusion" (01.03.2024). 17th World Pultrusion Conference, Hamburg.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Anwendungsbeispiel: Domstrebe aus Magnesium-Guss des Audi A8	2
Abbildung 1-2: Schematischer Aufbau der Arbeit.....	4
Abbildung 2-1: Mögliche Anwendungen für Pultrusionsprofile [Bildquellen: a) CQFD, b) KraussMaffei, c) Röchling, d) Goeke Group, e) Mavic, f) Exel Composites]	5
Abbildung 2-2: Varianten des Pultrusionsverfahrens mit duromeren Matrixsystemen: a) Imprägnierung mit offenem Tränkbäd; b) Imprägnierung mit Dosiereinheit und Injektionskammer. Abbildungen angelehnt an [20]	7
Abbildung 2-3: Drei häufig genutzte Geometrien von Injektionskammern: a) konischer Einlauf mit Injektionspunkt nahe der Kammeröffnung, b) Hochdruckkammer mit Injektionspunkt nahe dem Hauptwerkzeug, c) Tropfenform. Abbildungen nach [19, 20]	7
Abbildung 2-4: Varianten der Pultrusion mit thermoplastischer Matrix. Die grau hinterlegten Felder stellen den Forschungsschwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Abbildung nach [20].....	8
Abbildung 2-5: Varianten des Pultrusionsverfahrens mit thermoplastischen Matrixsystemen: a) Nicht-reaktive Verarbeitung mit Schmelzeimprägnierung; b) Reaktive Verarbeitung mittels Dosiereinheit und Injektionskammer; c) Verarbeitung von Faser-Matrix-Halbzeugen. Angelehnt an [20].....	10
Abbildung 2-6: Geschätzte Marktanteile von Matrixsystemen in der Pultrusion [38]	12
Abbildung 2-7: Strukturformeln und Fotos der Materialien bei Raumtemperatur. Monomer ϵ -Caprolactam, Aktivator Hexamethylen-1,6-dicarbamoylcaptoprolactam (HDCL) in Form von Brüggolen C20P und Katalysator Natriumcaprolactamat (NaCL) in Form von Brüggolen C10.....	15
Abbildung 2-8: Reaktionsmechanismus der aktivierte anionischen Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolactam. Als Aktivator wird Hexamethylen-1,6-dicarbamoylcaptoprolactam und als Katalysator Natriumcaprolactamat verwendet.....	16
Abbildung 2-9: Deblockierung von HDCL zu HDI + 2 CL bei Temperaturen über 140 °C - 160°C.....	16
Abbildung 2-10: Verzweigungsreaktion von Polyamidketten durch deblockierte Enden des bifunktionellen Aktivators Hexamethylen-1,6-dicarbamoylcaptoprolactam	17
Abbildung 2-11: Im T-RTM Verfahren hergestellte Demonstratoren. a) B-Säulenverstärkung [88], b) Dachrahmenstruktur [89, 90], c) Schneeschaufel [94], d) PKW-Blattfeder	18
Abbildung 2-12: Anzahl der pro Aktivatormolekül [A] gebildeten Polymermoleküle [N] in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration [K] bei der Polymerisation von ϵ -Caprolactam bei 155 °C unter Verwendung äquimolarer Konzentrationen von Natrium-Caprolactamat [K] und AcCL [A]. Angepasst übernommen von [53], reproduziert aus [98].....	19
Abbildung 2-13: Sensitivitätsanalyse für A_0 und B_0 . Einfluss von $\pm 10\%$ auf die exotherme Temperaturrentwicklung. Adaptiert aus [92].....	23
Abbildung 3-1: Maximal zur Verfügung stehende Verweilzeit der Matrix zur Polymerisation im Werkzeug bei 800 mm Werkzeuglänge und varierter Abzugsgeschwindigkeit.....	28

Abbildung 3-2: Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung der Polymerisationskinetik mittels semi-adiabatischer Becherversuche	30
Abbildung 3-3: Probenpräparation aus dem gegossenen Zylinder der semi-adiabatischen Becherversuche. Die Probe zur Bestimmung des RMG wird aus der Mitte des Zylinders entnommen. Die Proben zur Bestimmung der Molmassen werden aus dem Bereich des Eckenradius präpariert.	31
Abbildung 3-4: Einfluss der Alterung durch Lagerung der reaktiven Schmelze bei 150 °C in der Dosieranlage über 7 h. Die Streuungen der mittleren Temperaturanstiege überlagern sich. Somit ist kein signifikanter Einfluss der Alterung festzustellen. ...	33
Abbildung 3-5: Verhältnisabhängige Reaktionskinetik. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Anfangstemperatur von 146 °C wird bei einem relativen Mischungsverhältnis von Aktivator zu Katalysator mit 1,0 : 2,0 Gew.-% erreicht. Durch eine weitere Erhöhung der Katalysatormenge kann keine signifikante Erhöhung der Polymerisationsrate beobachtet werden.	35
Abbildung 3-6: Ergebnis der Infrarotspektroskopie des Aktivators HDCL über der Temperatur. Die Deblockierung beginnt bei etwa 133 °C und ist bei \approx 140 °C vollständig ausgeprägt.....	35
Abbildung 3-7: Temperaturanstiegskurven der semi-adiabatischen Becherversuche mit variierten Konzentrationen von Aktivator (C20P) und Katalysator in konstantem Verhältnis. Mit steigender Konzentration nimmt die Polymerisationsrate kontinuierlich zu.	37
Abbildung 3-8: Benötigte Polymerisationszeit für das Erreichen von 98 % Umsatz. Mit steigender Konzentration von Aktivator und Katalysator nimmt die Polymerisationszeit regressiv ab.....	37
Abbildung 3-9: Molmassen der Rezepturen mit unterschiedlichen absoluten Konzentrationen von R1 - R8. Links: Gewichtsmittlere Molmasse M_w . Rechts: Zahlenmittlere Molmasse M_n . Mit steigender Konzentration nehmen die Molmassen umgekehrt proportional ab.....	38
Abbildung 3-10: Polydispersitätsindex D der untersuchten Rezepturen. Mit zunehmender Konzentration von Aktivator und Katalysator nimmt die Breite der Molmassenverteilung aufgrund des geringeren niedermolekularen Anteils ab.....	39
Abbildung 3-11: Restmonomergehalt der untersuchten Rezepturen. Mit zunehmender Konzentration von Aktivator und Katalysator nimmt der Restmonomergehalt regressiv ab.	39
Abbildung 4-1: Regale mit Glasfaser-Bobbins mit Innenabzug. Die einzelnen Rovings werden am Regal durch Breaker Bars umgelenkt, um die beschichteten Faserbündel aufzubrechen. Anschließend werden sie durch Keramikösen in den Trockenofen geführt.	42
Abbildung 4-2: Die Fasern werden im Trockenofen über eine Länge von drei Metern durch mehrere Ebenen mit Keramikösen geführt und mittels Umluft getrocknet, bevor sie in das Pultrusionswerkzeug gelangen.....	43
Abbildung 4-3: Pultrusionswerkzeug in Aufspannvorrichtung mit elektrischen Heizplatten. Die gesamte Aufspannvorrichtung ist schwimmend gelagert und ermöglicht so die Messung der Abzugskraft.	43
Abbildung 4-4: Pultrusionsline von Nanjing LYT. Am Bedienpanel über der Kühlstrecke werden die Prozessparameter eingestellt. Ein Druckmesssystem erlaubt eine kontinuierliche Überwachung des Kavitätsdrucks.	44
Abbildung 4-5: Schnittansicht des Werkzeugs mit Injektionskammer und Vorsatz.....	45

Abbildung 4-6: CAD-Ansichten der drei zu untersuchenden Injektions- und Imprägnierkammern. a) Länge: 430 mm, Öffnungswinkel: $2 \cdot 1,6^\circ$; b) Länge: 340 mm, Öffnungswinkel: $2 \cdot 1,2^\circ$; c) Länge: 250 mm, Öffnungswinkel: $2 \cdot 0,8^\circ$	45
Abbildung 4-7: Volumen von Fasern und Matrix in den Injektionskammern mit unterschiedlichen Längen und Öffnungswinkeln. Mit größer werdendem Öffnungswinkel nimmt das Volumen der Matrix nicht-linear zu.....	46
Abbildung 4-8: Schematische Darstellung von zwei Beispielversuchen mit ihrem Einlaufverhalten. Bei der Screening-DoE werden die Proben aus den Laufmetern um Minute 53 entnommen, bei der FCCC-DoE werden die Proben aus dem Bereich von Minute 81 bis 90 entnommen.....	47
Abbildung 4-9: Zerkleinerte Profile zur Bestimmung des Restmonomergehalts mittels Soxhlet-Extraktion und anschließender RP-HPLC	48
Abbildung 4-10: Aufbau des Edge-shear-Tests zur Bestimmung der axialen interlaminaren Scherfestigkeit mit eingespannter Probe	48
Abbildung 4-11: Makroskopisches Bild einer präparierten Probe. Die Imprägniergüte wird durch das Verhältnis des gesamten Profilquerschnitts zur trockenen Profilfläche berechnet.....	49
Abbildung 4-12: Molmassen M_n und M_w , Restmonomergehalte (RMG) und Kristallinität der im Pultrusionsprozess validierten relativen Verhältnisse RV3-Val bis RV7-Val	52
Abbildung 4-13: Temperatur des Pultrusionsprofils im Prozess mit Werkzeugtemperaturprofil 1 bei 0,7 m/min und 65 % Faservolumengehalt	54
Abbildung 4-14: Temperatur des Pultrusionsprofils im Prozess mit Werkzeugtemperaturprofil 2 bei 0,7 m/min und 65 % Faservolumengehalt	55
Abbildung 4-15: Matrixansammlung, die sich in der Injektionskammer mit $2 \cdot 1,6^\circ$ Öffnungswinkel gebildet hat und schließlich zu einer unvollständigen Imprägnierung führt.....	56
Abbildung 4-16: Parameterdiagramm für die in-situ-Pultrusion mit ϵ -Caprolactam.....	57
Abbildung 4-17: Resultat einer irreversiblen Matrixanhäfung im Werkzeug. Zunächst entsteht eine Riefe, die fortlaufend tiefer wird und schließlich zu einem Profilabriß führt.	59
Abbildung 4-18: Effektdiagramm für das Qualitätskriterium Restmonomergehalt [139]	61
Abbildung 4-19: Wechselwirkungsdiagramm der Trockentemperatur und des Zusatzgebläses für das Qualitätskriterium Restmonomergehalt	62
Abbildung 4-20: Effektdiagramm für das Qualitätskriterium Imprägniergüte [139].....	63
Abbildung 4-21: Wechselwirkungsdiagramm des Faservolumengehalts mit der Abzugsgeschwindigkeit auf die Imprägniergüte	63
Abbildung 4-22: Effektdiagramm für das Qualitätskriterium interlaminare Scherfestigkeit [139]	64
Abbildung 4-23: Effektdiagramm für das Qualitätskriterium Laufzeit [139].....	65
Abbildung 4-24: Auswirkung der Trockentemperatur auf die Abzugskraft bei trockenen Fasern mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 1,0 m/min. Die Symbole geben den Mittelwert mit Standardabweichung von je 300 s Messdauer an.	67
Abbildung 4-25: Übersichtsdiagramm der Modellbildung und -bewertung für die sechs Qualitätskriterien	69
Abbildung 4-26: 4D-Konturplot für das Qualitätskriterium Imprägniergüte (IG).....	70

Abbildung 4-27: Haupteffekt-Diagramm für die Imprägniergüte über der Trockentemperatur. Der nicht-lineare Verlauf ist klar zu erkennen. Ab dem Maximum bei 210 °C nimmt die Imprägniergüte wieder leicht ab.....	71
Abbildung 4-28: 4D-Konturplot für das Qualitätskriterium interlaminare Scherfestigkeit (ILSS)	72
Abbildung 4-29: Haupteffekt-Diagramm für die interlaminare Scherfestigkeit über der Trockentemperatur. Durch den nicht-linearen Verlauf nimmt die ILSS ab dem Maximum bei 206 °C wieder ab.....	72
Abbildung 4-30: 4D-Konturplot für das Qualitätskriterium Restmonomergehalt (RMG)	73
Abbildung 4-31: 4D-Konturplot für das Qualitätskriterium Imprägnierdruck p.....	74
Abbildung 4-32: Haupteffekt-Diagramm für den Imprägnierdruck über dem Faservolumengehalt (links) und Wechselwirkungsdiagramm von Aktivatorkonzentration und Abzugsgeschwindigkeit auf den Imprägnierdruck (rechts)	75
Abbildung 4-33: 4D-Konturplot für das Qualitätskriterium Abzugskraft.....	76
Abbildung 4-34: 4D-Konturplot für das Qualitätskriterium relative Standardabweichung der Abzugskraft	78
Abbildung 4-35: Haupteffekt-Diagramme für den Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit auf die relative Standardabweichung der Abzugskraft (links) und für den Einfluss des Faservolumengehalts auf die relative Standardabweichung der Abzugskraft (rechts)	78
Abbildung 4-36: Wechselwirkungsdiagramm von Faservolumengehalt mit Trockentemperatur auf die relative Standardabweichung der Abzugskraft	79
Abbildung 4-37: Abzugskraft und Imprägnierdruck bei Versuchsnummer P18 über den Auswertebereich von Minute 81 – 90.....	80
Abbildung 5-1: Ergebnis der Modellvorhersage (orange) mit Wahrscheinlichkeitsverteilung (grau) für den Setpoint „hohe Profilqualität“ und die im Validierungsversuch O1 gemessenen Mittelwerte (grün)	86
Abbildung 5-2: Ergebnis der Modellvorhersage mit Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Setpoint „hohe Produktionsraten“ und die im Validierungsversuch O3 real ermittelten Werte	89
Abbildung 5-3: Schliffbilder von Versuch O3. Die Markierungen (rot) zeigen Bereiche mit einer reduzierten Imprägniergüte.....	90
Abbildung 5-4: Vergleich der Abzugskraft und des Imprägnierdrucks der Versuche O1 und O3	92
Abbildung 5-5: Vergleich der mittleren Stellgröße der Heizzonenregelung der beiden Versuche O1 und O3	93
Abbildung 5-6: Temperaturmessungen durch mitgezogene Thermoelemente der beiden Versuche O1 und O3 im Prozess mit reaktiver Matrix.....	94
Abbildung 5-7: Schematische Darstellung des Werkzeugs mit vermutetem Temperaturgradienten der Matrix bei Versuch O3 und Fotografien der Injektionskammerkavitäten (Oberteil: OT, Unterteil: UT) nach Versuchsende	96
Abbildung 5-8: Interlaminare Scherfestigkeit aufgetragen über dem Restmonomergehalt. Der lineare Zusammenhang von fallender Scherfestigkeit bei steigendem Restmonomergehalt ist klar zu sehen und korreliert mit den Ergebnissen von [15].....	98
Abbildung 6-1: Domstrebe des Audi A8 als Demonstrator für den Einsatz von in-situ Pultrusionsprofilen zur lokalen Verstärkung von Spritzgießbauteilen [163].....	104

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Typische Fasern in der Pultrusion und ihre Eigenschaften [34]	11
Tabelle 2-2:	Typische duromere Matrixsysteme in der Pultrusion und ihre Eigenschaften	12
Tabelle 2-3:	Auswahl aus dem jüngeren Stand der Forschung zur Pultrusion mit nicht-reaktiv verarbeiteten Thermoplasten	13
Tabelle 2-4:	Bisher eingesetzte Konzentrationen von Brüggolen C10 (NaCL) als Katalysator und Brüggolen C20P (HDCL) als Aktivator im T-RTM Verfahren	20
Tabelle 2-5:	Übersicht über die relevanten Veröffentlichungen zur Pultrusion mit ϵ -Caprolactam [12, 15, 120–126]	25
Tabelle 3-1:	Zusammensetzungen der ausgewählten Materialien für die Rezepturentwicklung (TDB: Technisches Datenblatt; SDB: Sicherheitsdatenblatt)	29
Tabelle 3-2:	Untersuchte Formulierungen der relativen Verhältnisse von Aktivator zu Katalysator in Teilschritten. Die Konzentration des Aktivators wird bei 0,46 mol-%, bzw. 2,0 Gew.-% festgehalten.	34
Tabelle 3-3:	Untersuchte Rezepturen der absoluten Konzentrationen von Aktivator und Katalysator. Das relative Verhältnis beträgt 1,0 : 1,31 mol/mol, bzw. 1,0 : 2,0 Gew.-%. R9* kann in der Rezepturentwicklung mit dem gewählten Versuchsaufbau mittels semi-adiabatischer Becherversuche nicht valide bestimmt werden, ist aber in der nachfolgenden Prozessentwicklung relevant.	36
Tabelle 4-1:	Volumina von Matrix und Fasern und deren Verhältnis in Abhängigkeit der zu untersuchenden Injektionskammer. Mit größer werdendem Öffnungswinkel nimmt das Volumen der Matrix nicht-linear zu.	46
Tabelle 4-2:	Validierte relative Verhältnisse von Aktivator zu Katalysator. Die Konzentration des Aktivators wird bei 3,00 Gew.-%, bzw. 0,70 mol-% konstant gehalten.....	51
Tabelle 4-3:	Soll-Temperaturen der Heizzonen 1 - 6 der beiden Temperaturprofile. Die präzise Regelung der Pultrusionsanlage ermöglicht die Temperierung mit ca. \pm 0,3 °C. Heizzone 1 temperiert die Injektionskammer, die Heizzonen 2 - 6 das Hauptwerkzeug.....	53
Tabelle 4-4:	Untersuchte Parameter und deren Stufen im Screening-Design.....	58
Tabelle 4-5:	Parameter und deren Stufen für das FCCC-Design.....	67
Tabelle 4-6:	Stark vereinfachte Darstellung des Parametereinflusses auf die Qualitätskriterien. Die Pfeilrichtung gibt an, wie sich die Profil- oder Prozesseigenschaften verändern, wenn der Parameterwert erhöht wird.....	82
Tabelle 5-1:	Optimierungsziele der Parameterkonfiguration für "hohe Profilqualität" mit den vorhersagbaren Wertebereichen der Zielgrößen.....	85
Tabelle 5-2:	Wertebereiche der Parameter für den Suchalgorithmus und berechneter Setpoint für eine hohe Profilqualität bezeichnet mit „O1“	85
Tabelle 5-3:	Wertebereiche der Parameter für den Suchalgorithmus und berechneter Setpoint für "hohe Produktionsraten" bezeichnet mit „O3“	88
Tabelle 5-4:	Vergleich der Parameterkonfigurationen von O1 und O3 mit den zugehörigen Ergebnissen zum Imprägnierdruck, der Abzugskraft und deren Schwankung.....	91

Tabelle 5-5:	Vergleich der mechanischen Eigenschaften der Profile der beiden Parameterkonfigurationen O1 und O3 mit den Mindestanforderungen an E23-Profile nach Norm DIN EN 13706-3. *Die Zugfestigkeit in 0°-Richtung wurde an einem Profil mit Querschnitt $20 \cdot 2 \text{ mm}^2$ gemessen, hergestellt unter identischen Bedingungen wie bei Versuch O1.....	97
Tabelle 5-6:	Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Profile der beiden Parameterkonfigurationen O1 und O3	98

Anhang

Anhang 1: Weiterführende Erläuterung zur Entnahme der Proben für die Bestimmung der Molmassen mittels GPC

Die Proben für die Bestimmung der Molmassen wurden am Eckenradius der gegossenen Zylinder, also aus einem Bereich mit nahezu isothermen Polymerisationsbedingungen entnommen (vgl. Abbildung 3-3 auf Seite 31). Grund hierfür ist, dass durch die in Abbildung 2-9 auf Seite 16 beschriebene Deblockierung des bifunktionalen Aktivators im Zylinder-Zentrum Verzweigungsreaktionen eintreten, die in einem Polymer resultieren, dessen Molmassen sich nicht korrekt bestimmen lassen. Anhang 1 zeigt den aufgequollenen Rückstand einer GPC-Probe aus dem Zylinderzentrum nach 24-stündigem Stehen in Hexafluorisopropanol (HFIP).



Anhang 1: Aufgequollener Rückstand einer GPC-Probe nach 24-stündigem Stehen in HFIP aus dem Kern der gegossenen Zylinder aus den semi-adiabatischen Becherversuchen. Die Verzweigung des Polymers schränkt dessen Löslichkeit ein. Die Molmasse kann damit nicht korrekt bestimmt werden

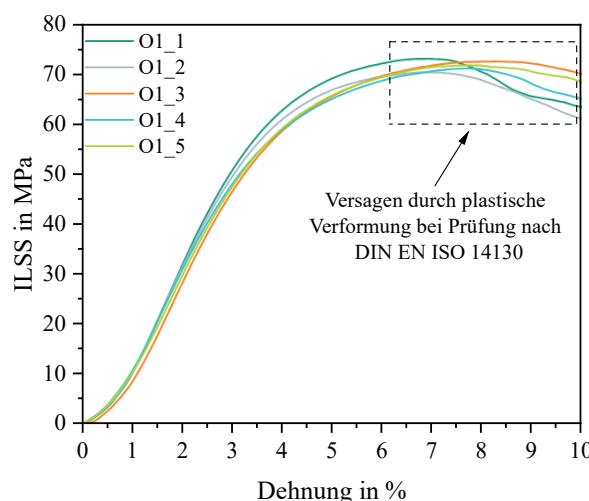
Da dieser (teil-)verzweigte Rückstand in der GPC nicht messbar ist, kann von einem hohen Grad an Nebenreaktionen mit steigender Konzentration und gleichzeitig hoher Polymerisationstemperatur (146 °C bis 197 °C) ausgegangen werden. Nebenreaktionen, dabei vorrangig die Verzweigung, werden durch höhere Temperaturen begünstigt, wie sie bei den semi-adiabatischen Becherversuchen im Zylinderkern entstehen.

Eigene Ergebnisse früherer Arbeiten [77] zur isothermen Polymerisation bei 150 °C im Plattenwerkzeug mit 2 mm Kavitätshöhe zeigen den Trend einer abnehmenden Molmasse mit steigenden Konzentrationen, was den Erwartungen laut chemischer Theorie entspricht [53].

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass neben der Rezeptur auch die Verarbeitungsparameter einen signifikanten, noch nicht quantifizierten und differenzierten Einfluss auf die Nebenreaktionen haben.

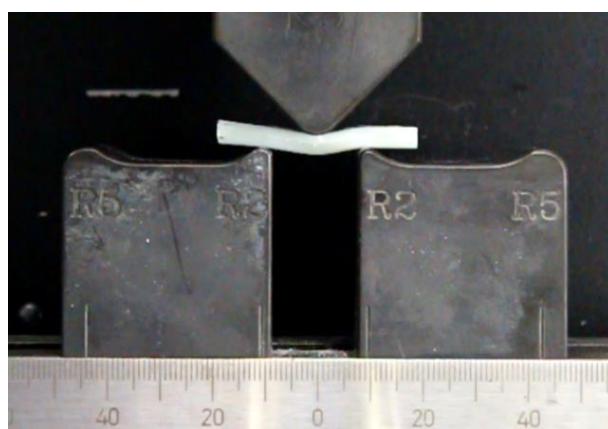
Anhang 2 & 3: Nachweis über fehlerhaftes Versagensverhalten bei ILSS-Prüfung nach Norm DIN EN ISO 14130

Meistens werden duromere Pultrudate und FVKs im Allgemeinen hinsichtlich ihrer Schubeigenschaften mittels „ILSS“-Prüfung nach der Norm DIN EN ISO 14130 charakterisiert. Aufgrund des duktilen Verhaltens der thermoplastischen Matrix tritt bei den Probekörpern der aPA6-Profile ein nicht-normgerechtes Versagen ein. Anstatt Schubversagen ist eine plastische Verformung zu erkennen, siehe folgendes Diagramm (Anhang 2).



Anhang 2: *Spannungs-Dehnungs-Kurven der ILSS-Prüfung nach Norm an Proben der Parameterkonfiguration O1. Die Proben versagen nicht wie von der Norm gefordert auf Schub, sondern durch plastische Verformung*

Im Foto Anhang 3 ist eine der untersuchten Proben unter Last bei hoher Dehnung fotografiert. Die plastische Verformung ohne Schubversagen ist gut sichtbar. Der ILSS-Test nach Norm DIN EN ISO 14130 ist somit als ungeeignet für die Prüfung der Schubeigenschaften von Pultrusionsprofilen mit duktiler Matrix zu bewerten und wird im Rahmen dieser Arbeit nicht eingesetzt.



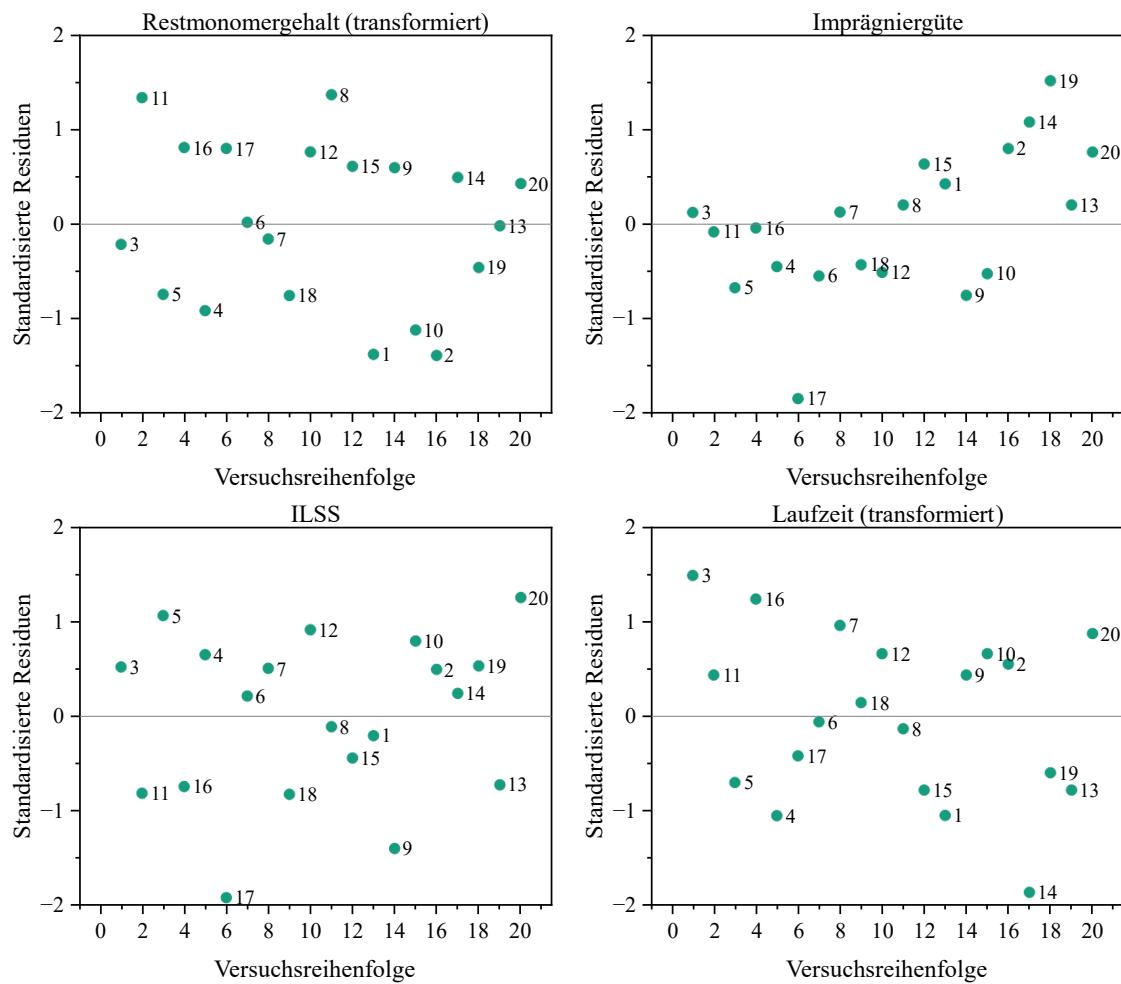
Anhang 3: *Plastisch verformte Probe eines Pultrusionsprofils mit aPA6 Matrix bei hoher Dehnung. Der ILSS-Test nach Norm DIN EN ISO 14130 ist für die Profile dieser Arbeit ungeeignet*

Anhang 4: Screening-DoE – Versuchsplan

Anhang 4: Versuchsplan der Screening-DoE. Versuchsnummern 6, 9, 18 und 20 sind die vier Wiederholungen des Centerpoints mit gleichen Parametereinstellungen

Versuchs-reihen-folge	Aktivator-konzentration	Matrix-temperatur	Abzugs-geschwindigkeit	Design-Injektions-kammer	Faser-volumen-gehalt	Trocken-temperatur	Zusatz-gebläse
	[-]	Akt in Gew.-%	T _{Inj} in °C	v _{pull} in m/min	iiBox in °	FVG in %	Gebl an/aus
1	2,75	110	1,3	0,8	65	200	aus
2	2,75	90	1,3	0,8	71	200	an
3	2,75	110	0,7	1,2	65	200	an
4	3,25	110	1,3	1,2	71	200	an
5	3,25	110	1,3	0,8	65	150	an
6 (CP)	3,00	100	1	0,8	68	175	aus
7	3,25	110	0,7	1,2	65	150	aus
8	2,75	90	1,3	1,2	65	150	aus
9 (CP)	3,00	100	1	0,8	68	175	aus
10	3,25	90	1,3	0,8	71	150	aus
11	3,25	90	1,3	1,2	65	200	aus
12	2,75	110	1,3	1,2	71	150	aus
13	2,75	90	0,7	0,8	65	150	aus
14	2,75	110	0,7	0,8	71	150	an
15	3,25	110	0,7	0,8	71	200	aus
16	3,25	90	0,7	0,8	65	200	an
17	3,25	90	0,7	1,2	71	150	an
18 (CP)	3,00	100	1	0,8	68	175	aus
19	2,75	90	0,7	1,2	71	200	aus
20 (CP)	3,00	100	1	0,8	68	175	aus

Anhang 5: Screening-DoE – Residuen-Diagramme



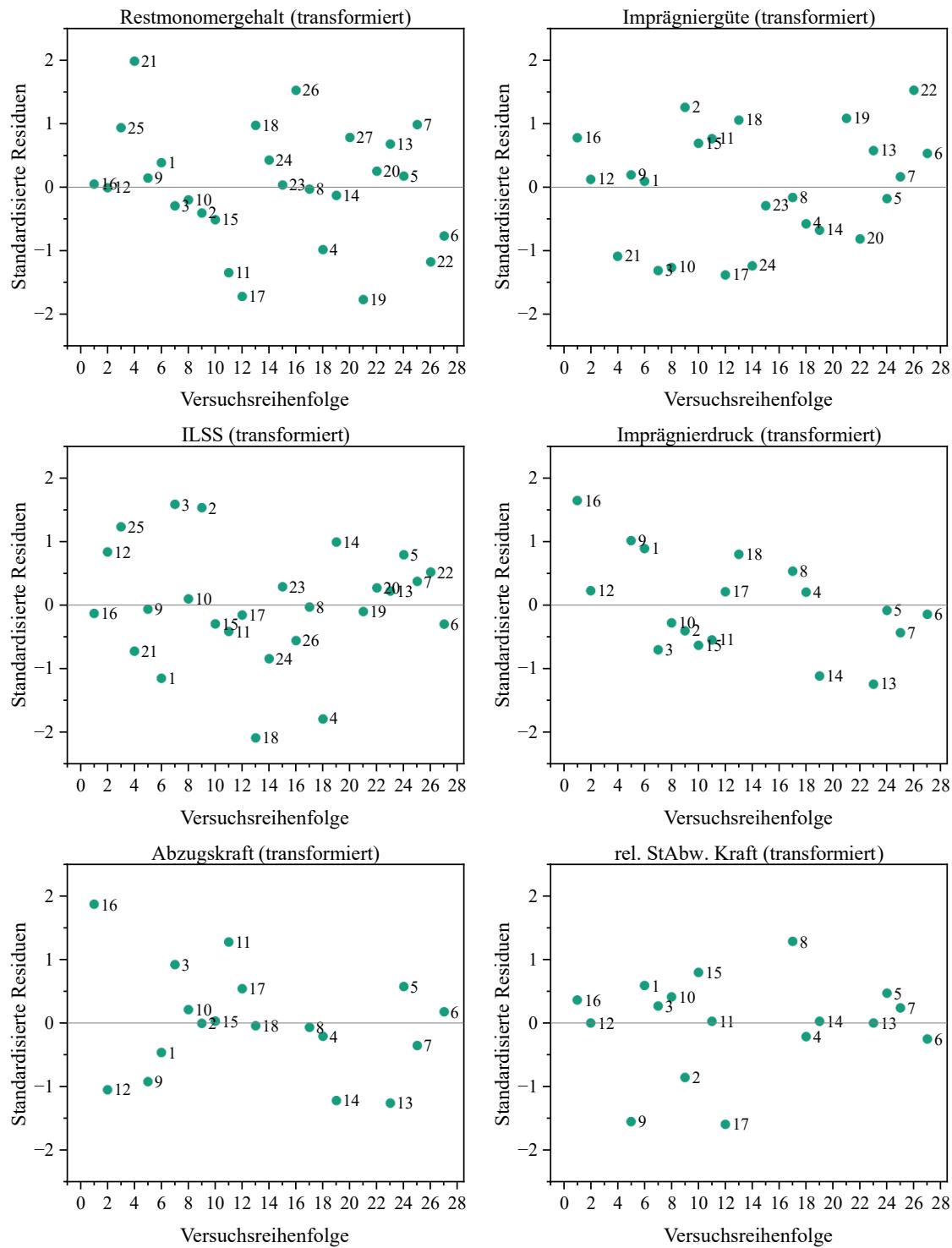
Anhang 5: Residuen versus Versuchsreihenfolge-Diagramme für die vier Qualitätskriterien im Screening-Design

Anhang 6: FCCC-DoE – Versuchsplan

Anhang 6: Versuchsplan der FCCC-DoE. Die Versuche mit den Namen P25, P26, und P27 sind die drei Wiederholungen des Centerpoints mit gleichen Parametereinstellungen

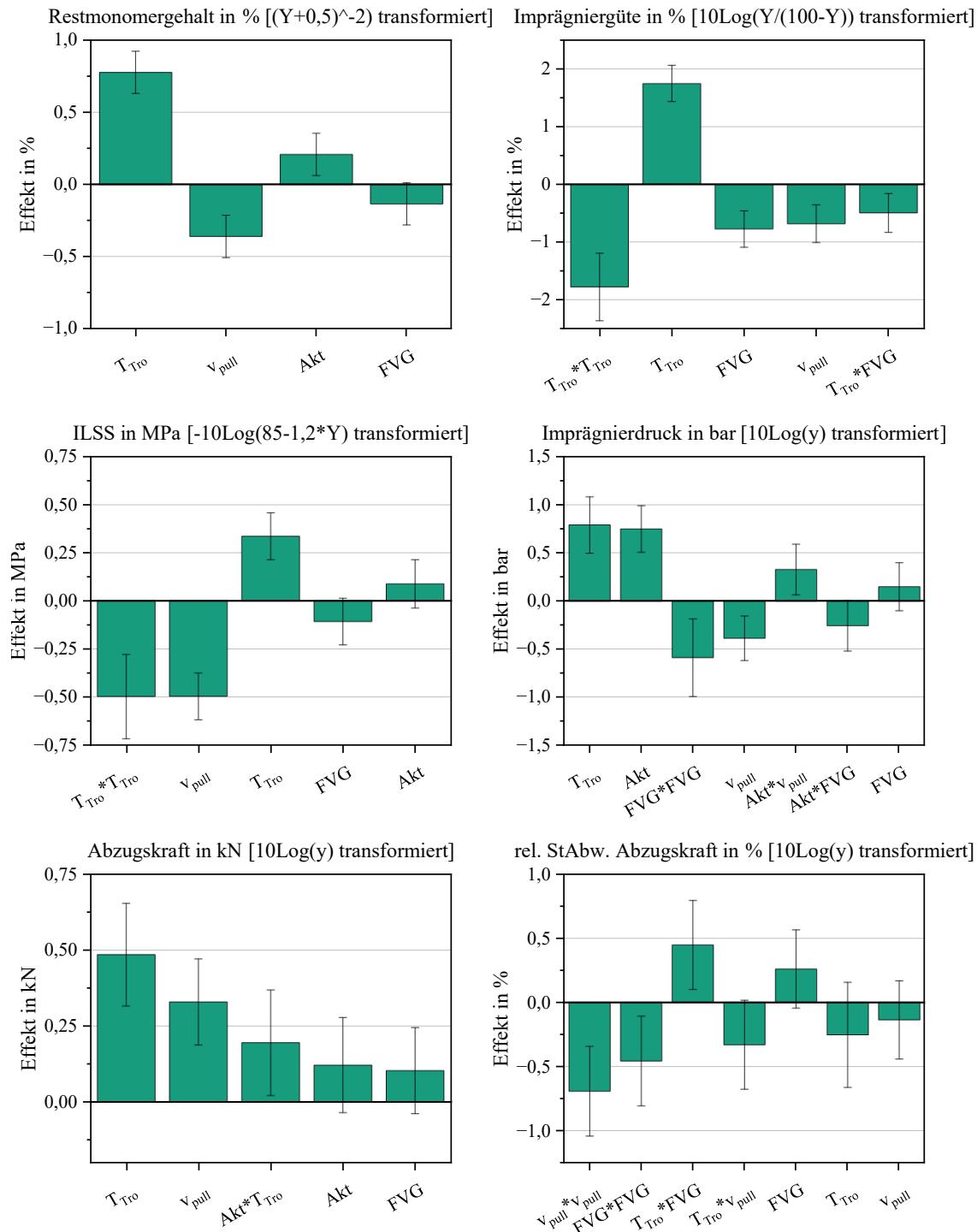
Versuchs-reihenfolge	Versuchs-name	Aktivator-konzentra-tion	Trocken-temperatur	Abzugs-geschwin-digkeit	Faser-volumen-gehalt
[-]	[-]	Akt in Gew-%	T _{Tro} in °C	v _{pull} in m/min	FVG in %
1	P16	3,5	220	1,5	71,8
2	P12	3,5	220	0,5	71,8
3 (CP)	P25	3,25	200	1	70,3
4	P21	3,25	200	0,5	70,3
5	P9	3	180	0,5	71,8
6	P1	3	180	0,5	68,7
7	P3	3	220	0,5	68,7
8	P10	3,5	180	0,5	71,8
9	P2	3,5	180	0,5	68,7
10	P15	3	220	1,5	71,8
11	P11	3	220	0,5	71,8
12	P17	3	200	1	70,3
13	P18	3,5	200	1	70,3
14	P24	3,25	200	1	71,8
15	P23	3,25	200	1	68,7
16 (CP)	P26	3,25	200	1	70,3
17	P8	3,5	220	1,5	68,7
18	P4	3,5	220	0,5	68,7
19	P14	3,5	180	1,5	71,8
20 (CP)	P27	3,25	200	1	70,3
21	P19	3,25	180	1	70,3
22	P20	3,25	220	1	70,3
23	P13	3	180	1,5	71,8
24	P5	3	180	1,5	68,7
25	P7	3	220	1,5	68,7
26	P22	3,25	200	1,5	70,3
27	P6	3,5	180	1,5	68,7

Anhang 7: FCCC-DoE – Residuen-Diagramme



Anhang 7: Residuen versus Versuchsreihenfolge-Diagramme für die sechs Qualitätskriterien im FCCC-Design

Anhang 8: FCCC-DoE – Effekt-Diagramme



Anhang 8: Effekt-Diagramme der sechs Qualitätskriterien im FCCC-Design

Anhang 9: Beobachtungen im Prozess als ergänzende Veranschaulichung

Das Foto (Anhang 9) zeigt eine Tropfnase am Eingang der Injektionskammer. Auf dem Bild ist kein Tear-Drop-Vorsatz vor der Kammer montiert. Durch die stetige geringfügige Überdosierung mit Matrix, um eine vollständige Füllung der Injektionskammer sicherzustellen, läuft der Überschuss vorne ab und polymerisiert durch die Umgebungsbedingungen teilweise zu Oligomeren. Die teilpolymerisierte Matrix besitzt in der Regel eine wachsartige Konsistenz und wird vom Anlagenführer in gewissen Zeitabständen entfernt.



Anhang 9: *Tropfnase von überschüssiger, teilpolymerisierter Matrix am Eingang der Injektionskammer*

Betreute Abschlussarbeiten

- 1) Duan, J.: "Characterization of influencing parameters in the robot-based filament winding process on a skeleton structure with thermoset pre-impregnated carbon fiber tows", Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2020.
- 2) Decker, H.: „Rheologische Untersuchungen an Harzsystemen für den Einsatz in selbstdichtenden RTM-Werkzeugen“, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Karlsruhe, 2020.
- 3) Sanampudi, C. R.: „Entwicklung eines Simulationsmodells zur Berechnung von Prozessgrößen im Pultrusionsverfahren mit reaktiven thermoplastischen Matrices“, Masterarbeit, Technische Universität Chemnitz, Chemnitz, 2021.
- 4) Kummert, H.: „Mechanisches Recycling von In-situ-Pultrusions-Profilen am Beispiel der Materialkombination PA6 und Glasfaser“, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2022.
- 5) Vaccaro, T.: „Konstruktion eines Pultrusionswerkzeugs für die Fertigung von Hohlprofilen“, Technikerarbeit, Carl-Benz-Schule, Karlsruhe, 2022.
- 6) Zeeb, G.: „Experimentelle Bestimmung von signifikanten Einflussfaktoren und Wechselwirkungen in der reaktiven Pultrusion von ε -Caprolactam zu kontinuierlich faserverstärkten, thermoplastischen Profilen“, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2022.
- 7) Decker, H.: „Machbarkeitsstudie zur Realisierung von Vliesen als Kernmaterial in in-situ pultruierten Sandwichprofilen“, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2023.
- 8) Fünkner, M.: „Entwicklung einer inline-Profilierungsmethode für in-situ-pultrudierte Faserverbundkunststoff-Bewehrungsstäbe“, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2023.
- 9) Cardoso, L. d. O.: „Analyse der Einflussgrößen auf die Imprägniergüte bei der in-situ-Pultrusion mit niederviskosen Matrixsystemen“, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2024.

Eigene Veröffentlichungen und Vorträge

Journalartikel

- 1) M. Wilhelm, R. Wendel, M. Aust, P. Rosenberg und F. Henning "Compensation of Water Influence on Anionic Polymerization of ϵ -Caprolactam: 1. Chemistry and Experiments" *J. Compos. Sci.*, Jg. 4, Nr. 1, S. 7–26, 2020, doi: 10.3390/jcs4010007.
- 2) R. Wendel, P. Rosenberg, M. Wilhelm und F. Henning "Anionic Polymerization of ϵ -Caprolactam under the Influence of Water: 2. Kinetic Model" *J. Compos. Sci.*, Jg. 4, Nr. 1, S. 8–20, 2020, doi: 10.3390/jcs4010008.
- 3) J. Herzog, R. Wendel, P. Weidler, M. Wilhelm, P. Rosenberg und F. Henning "Moisture Adsorption and Desorption Behavior of Raw Materials for the T-RTM Process" *J. Compos. Sci.*, Jg. 5, Nr. 1, S. 12–21, 2021, doi: 10.3390/jcs5010012.

Konferenzbeiträge

- 4) M. Wilhelm und R. Wendel "Moisture sorption of ϵ -caprolactam and its influence on the anionic polymerization in the thermoplastic RTM-process - An overview" in *Applied Research Conference 2018 Proceedings*, Bd. 10 July 2018, S. 161–167.
- 5) L. Klis, M. Wilhelm, C.-A. Keun, B. Riecken und L. Wruck "Functionalization of In-Situ Pultruded Parts to Enable Sustainable Lightweight Design - Insight into the Joint R&D Projects of Comprisetec, IKT Stuttgart and Fraunhofer ICT" in *Proceedings of SAMPE Europe 2022*, S. 1–2.
- 6) R. Emmerich, M. Wilhelm, P. Rosenberg und F. Henning "Investigations to the Effect of Preheating the Resin on the Pultrusion Process" in *Proceedings of ITHEC 2022, 6th International Conference & Exhibition on Thermoplastic Composites*, S. 127–130.
- 7) M. Wilhelm, G. Zeeb, P. Rosenberg und F. Henning "In-situ Pultrusion of Nylon 6 Based Profiles - Key Parameters of the Process" in *Proceedings of 9th annual CAMX – The Composites and Advanced Materials Expo*, Atlanta, USA, 2023. [Online]. Verfügbar unter: doi.org/10.33599/nasampe/c.23.0095
- 8) M. Wilhelm, H. Kummert, A. Suratkar, P. Rosenberg und F. Henning "A study on the mechanical recycling of continuous glass fibre reinforced nylon 6 profiles produced by in-situ pultrusion" in *Proceedings of SAMPE Europe*, Madrid, 2023.
- 9) S. Ilinzeer, M. Wilhelm, B. Scheuring und F. Henning "Process Development and Characterization of a Locally Reinforced Thermoplastic Sheet Molding Compound" in *Proceedings of SAMPE Europe*, Madrid, 2023.
- 10) N. Poppe, M. Wilhelm und L. Kärger "Pultrusion Process Simulation - Modelling of the Injection and Impregnation Chamber" in *Proceedings of the 2023 International Conference on Composite Materials*, B. Falzon, Hg., Belfast, 2023. [Online]. Verfügbar unter: [doi: 10.5445/IR/1000167164](https://doi.org/10.5445/IR/1000167164)

- 11) T. Helfrich, M. Wilhelm, O. Kuppler, P. Rosenberg und F. Henning "Development of a standardized data acquisition prototype for heterogeneous sensor environments as a basis for ML applications in pultrusion" in Machine Learning for Cyber-Physical Systems. ML4CPS 2023: Technologien für die intelligente Automation, Niggemann, O., Beyerer, J., Krantz, M., Kühnert, C. (eds), Hg., Bd. 18, 2024, S. 101–110. [Online]. Verfügbar unter: doi.org/10.1007/978-3-031-47062-2_10

Vorträge

- 12) M. Wilhelm "Weiterentwicklung des T-RTM Verfahrens zur robusten Herstellung von thermoplastischen Composites" (20.01.2020) EURO-RTM GROUP, Pfinztal.
- 13) M. Wilhelm "Resource efficient and acoustically optimized CFRP gearbox housings for use in electric vehicles" (24.02.2021), WerkstoffPlus Auto, virtuell.
- 14) M. Wilhelm "In-situ-Pultrusion of ε-caprolactam with glass- and carbon-fibers, producing profiles based on PA6 (thermoplastic)" (05.05.2022) 16th World Pultrusion Conference, Paris, Frankreich.
- 15) M. Wilhelm "Doing it more sustainable - In-situ pultrusion of profiles based on PA6" (14.09.2022) SPE Automotive Composites Conference and Exhibition (ACCE) 2022, Detroit, USA.
- 16) M. Wilhelm "In-situ pultrusion of nylon 6 based profiles – Material properties and Recycling" (16.05.2023) ACMA North American Pultrusion Conference, Chicago, USA.
- 17) M. Wilhelm "Efficiency through Innovation: The High-Volume Manufacturing Processes Behind Lightweight Composite Structures for Electric Vehicles" (23.11.2023) European EV Lightweight Summit, Frankfurt.
- 18) F. Behnisch, M. Wilhelm, M. Janssen "Kostengünstige, großserien- und recyclingfähige Bauweise für hochbelastete Bauteile" (21.02.2024) WerkstoffPlus Auto, Stuttgart.
- 19) M. Janssen, M. Wilhelm, F. Behnisch "Cost-effective, High-volume and Recyclable Design for Highly Loaded Components" (29.02.2024) 17th World Pultrusion Conference, Hamburg.
- 20) N. Poppe, G. Zeeb, F. Wittemann, M. Wilhelm, L. Kärger "Effects of varying fibre distribution in closed injection pultrusion modelling" (03.06.2024) 21st European Conference on Composite Materials (ECCM 2024), Nantes, Frankreich.
- 21) F. Behnisch, M. Wilhelm, M. Janssen "Cost-effective and recyclable: functionalized aPA6 profiles in injection molding" (20.06.2024) PIAE 2024 – Kunststoffe im Automobilbau, Mannheim.
- 22) M. Wilhelm "Cost-effective, High-volume and Recyclable Reinforcements for Highly Loaded Components" (05.09.2024) SPE Automotive Composites Conference and Exhibition (ACCE) 2024, Detroit, USA.
- 23) M. Wilhelm "Accelerating Material Innovation in Pultrusion: The Power of Statistical Trial Planning" (10.09.2024) The Composites And Advanced Materials Expo CAMX 2024, San Diego, USA.

Andere Veröffentlichungen

- 24) M. Wilhelm "Composites aus reaktiv verarbeitetem Polyamid 6 auf dem Weg zur Serienreife" AVK Composites Report, Nr. 3, S. 16–17, 2021.
- 25) M. Wilhelm und P. Rosenberg "CaproPULL - Entwicklung digitalisierter Anlagen- und Werkzeugtechnik mit Prozessdatenanalyse für die Pultrusion von nachhaltigen, rezyklierbaren Leichtbaustrukturen" AVK Composites Report, Nr. 6, S. 7–9, 2022.
- 26) M. Wilhelm "Harter Knochen: Mechanisches Recycling von in-situ pultruierten PA6 Profilen" CU reports, Nr. 2, S. 76–77, 2022.
- 27) C.-C. Höhne, M. Abert, V. Gettwert, C. Cremers, L.-F. Berg, V. Kuchenreuther-Hummel, S. Knapp, A. Keßler, J. Liebertseder, A. Menrath, C. Mack, P. Müller, V. Weiser, B. Beck, & M. Wilhelm "Beitrag der Forschung zur Sicherheit von Einsatzkräften bei der Brandbekämpfung von Batteriesystemen", Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes (VFDB Jahresfachtagung), Münster, Mai. 2023. [Online]. Verfügbar unter: doi.org/10.24406/publica-1361
- 28) C. Ebert, H. Decker, L. Tönnishoff, C. Bonten, M. Wilhelm, L. Wruck "Modularer Batteriebaukasten für ein Feuerwehrfahrzeug: Funktionalisierung thermoplastischer FVK-Profile" Kunststoffe, Nr. 7, 82-85, 2024.
- 29) J. Bräunig, M. Lahl, F. Berthold, F. Kaulfuß, V. Weihnacht, M. Wilhelm, & S. Reuter "FUTURE-E-DRIVE: Das Getriebe der Zukunft in der Validierung" Antriebstechnik, Jg. 63, 07-08, S. 36–42, 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://publica.fraunhofer.de/handle/publica/472850>

Lebenslauf



Persönliche Angaben

Name	Michael Leander Wilhelm
Geburtsdatum	08.12.1990

Ausbildung

09/2022 – 12/2024	Doktorand, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät Maschinenbau
03/2017 – 10/2018	Master of Science, Technische Hochschule Deggendorf, Studiengang „Applied Research“
03/2013 – 05/2016	Bachelor of Engineering, Technische Hochschule Deggendorf, Studiengang „Maschinenbau“

Berufserfahrung

10/2023 – heute	Gruppenleiter der Forschungsgruppe Strukturleichtbau am Fraunhofer ICT
03/2019 – heute	Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Projektleiter am Fraunhofer ICT
04/2018 – 02/2019	Masterand und Studentische Hilfskraft am Fraunhofer ICT
03/2017 – 01/2018	Werkstudent im Bereich In-situ-Polymerisation, Hennecke GmbH
02/2016 – 11/2016	Projektleiter und Entwicklungsingenieur, KTM Technologies GMBH
04/2015 – 12/2015	Praktikant und Bachelorand, KTM Technologies GMBH
09/2012 – 09/2016	Teamleiter und Ressortleiter im Formula Student Team Fast Forest an der Technische Hochschule Deggendorf
03/2011 – 04/2011	Auslandspraktikant in Russland, Schlemmer Group