

Untersuchung der Einflussparameter der modifizierten Kapillarzahl von thermoplastischen Faserhalbzeugen in der Herstellung für endlosfaserverstärkte Filamente für den 3D-Druck

Masterarbeit

am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.

Verfasserin: Judith Cremering

im Studiengang: Master Luft- und Raumfahrttechnik

Matrikelnummer:

Erstprüfer:

Prof. Dr.-Ing. Martin Wiedemann (DLR-SY)

Zweitprüfer:

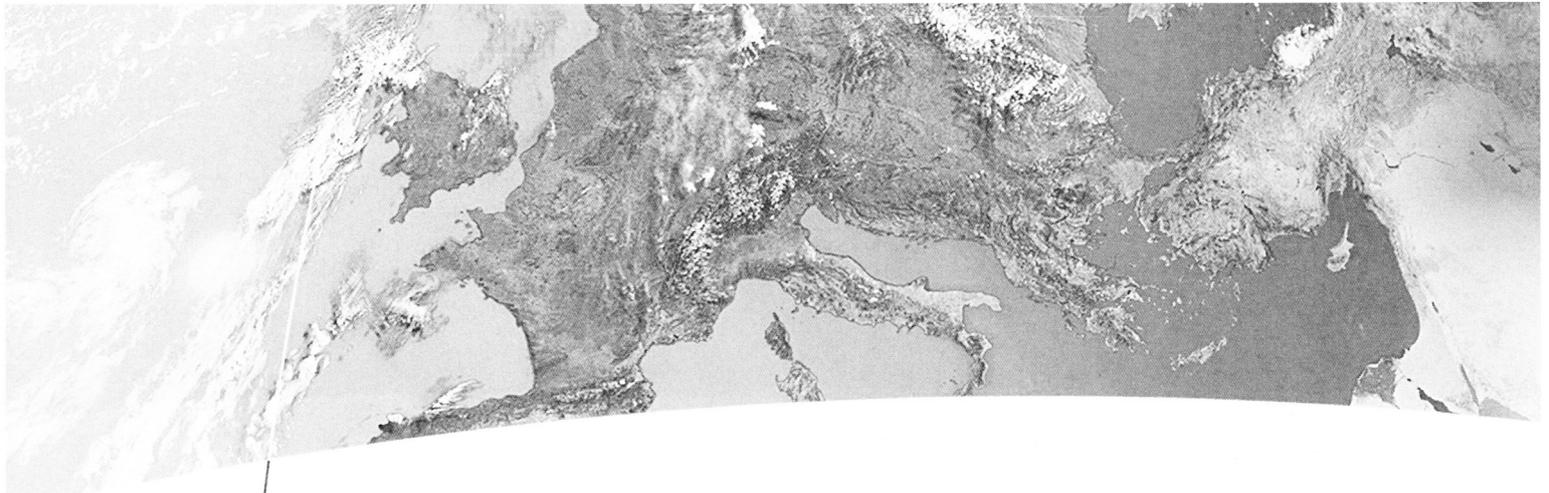
Prof. Dr.-Ing. Klaus Dröder (TU Braunschweig-iWF)

Betreuer:

M.Sc. Jan-Uwe Reinhard Schmidt (DLR-SY)

Bearbeitungszeitraum: 6 Monate, Abgabedatum am: 13.11.2024

Aufgabenstellung



Aufgabenstellung für Masterarbeit

in der Fachrichtung Maschinenbau

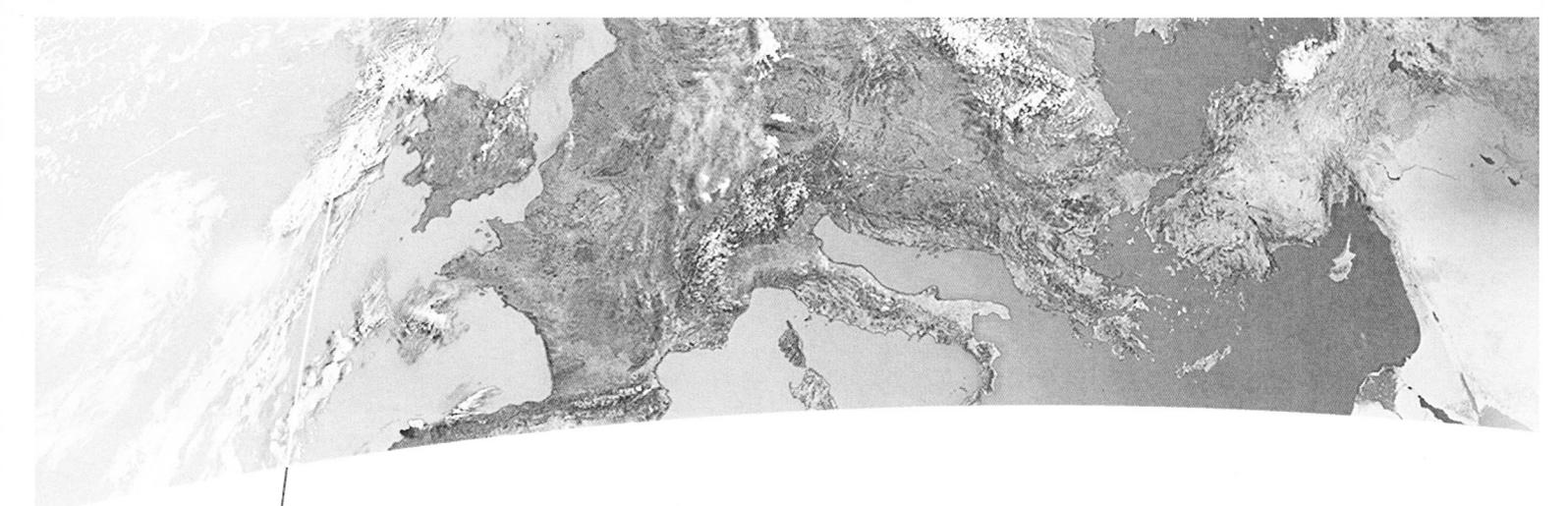
für Judith Cremering, Matrikel-Nr.: 4879150

Thema:

Untersuchung der Einflussparameter der modifizierten Kapillarzahl von thermoplastischen Faserhalbzeugen in der Herstellung für endlosfaserverstärkte Filamente für den 3D-Druck

Die steigenden Leichtbauanforderungen in der Luft- und Raumfahrt führen zu neuen Herausforderungen bei der Herstellung geeigneter Bauteile. Diese Strukturen sollen zunehmend mehrskalig, multimateriell und in komplexer Geometrie ausgeführt sein. Hierfür sind geeignete Fertigungsprozesse zu etablieren, welche eine kostengünstige Generierung solcher Strukturen ermöglichen. Zusätzlich entsteht ein immer ausgeprägter Fokus auf ressourceneffiziente und nachhaltige Prozesse.

Die effiziente Erzeugung von faserverstärkten, thermoplastischen Strukturen mit komplexen Geometrien bildet einen Fokus aktueller Forschungsvorhaben. Dabei gelten unter anderem additive Extrusionsverfahren als vielversprechend. In diesem Zusammenhang wurde am Institut für Systemleichtbau des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt ein Verfahren zur Imprägnierung von endlosen Faserrovings mit hochviskosen thermoplastischen Polymeren entwickelt. Für diese Technologie stehen mehrere Ultraschallimprägnierungszellen zur Verfügung, die nach einer Co-Extrusionsheit eingebaut sind. Im Anschluss erfolgt der Einsatz verschiedener Düsen und Temperierzonen, um die finale Qualität der Filamente optimal einstellen zu können. Bisher erfolgt die Anlagenparametrierung auf Grund gesammelter Erfahrungen. In Zukunft soll eine quantifizierbare Auswahl der Parameter möglich sein, wofür die Zusammenhänge von Materialkennwerten auf die Imprägnierfähigkeit der Fasern untersucht werden muss. Als Maß für die Qualifizierung der Materialien soll die modifizierte Kapillarzahl als dimensionslose Geschwindigkeit genutzt werden und hinsichtlich der Korrelation auf die Porenentstehung bewertet werden.



Die Arbeit umfasst folgende Punkte

1. Literaturrecherche und Einarbeitung in die Aufgabenstellung
2. Identifizierung der relevanten Einflussgrößen
3. Aufbau und Durchführung einer Messkampagne für sämtliche Einflussgrößen, insbesondere Rheologie, Oberflächenspannung und Faser-Polymerkontaktwinkel
4. Bewertung der Ergebnisse und Korrelationsuntersuchung zu Porosität im Imprägnierprozess
5. Darstellung und Dokumentation der Ergebnisse in Form einer gebundenen Arbeit
6. Präsentation der erzielten Ergebnisse

Die Arbeit wird am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Institut für Systemleichtbau, Braunschweig, durchgeführt und betreut. Für Planung, Berechnung, Fertigung, Untersuchungen und Dokumentation können Labore, Werkzeuge, Einrichtungen, Programme und Rechenanlagen des DLR benutzt werden. Die Unterstützung durch das Institut für Systemleichtbau umfasst die Beratung sowie Hilfe bei der Einarbeitung in die Theorie und Praxis.

Die Ergebnisse sind entsprechend dem Fortschritt der Arbeit und im Bearbeitungszeitraum mehrfach vorzulegen. Änderungen der Aufgabenstellung sind nur mit Zustimmung des Instituts möglich. Die Arbeit ist elektronisch im WISA-Portal hochzuladen. Ein gebundenes Exemplar ist im Institut für Systemleichtbau und im Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik der TU Braunschweig einzureichen.

Beginn: 13.05.2024
Ende: 13.11.2024
Erstprüfer: Prof. Dr.-Ing. Martin Wiedemann
DLR e.V., Institut für Systemleichtbau
Zweitprüfer: Prof. Dr.-Ing. Klaus Dröder
TU Braunschweig, Institut für Werkzeugmaschinen
Betreuer: M.Sc. Jan-Uwe Reinhard Schmidt
DLR e.V., Institut für Systemleichtbau

Braunschweig, 15.04.2024



Unterschrift des Erstprüfers

Digital signiert von Martin Wiedemann
DN: PostalCode=51147, O=Deutsches Zentrum fuer Luft-
und Raumfahrt e.V. (DLR), STREET=Linder Höhe, S=
Nordrhein-Westfalen, C=DE, CN=Martin Wiedemann, E=
martin.wiedemann@dlr.de
Grund: i.V. Approved
Ort: Braunschweig
Datum: 2024.04.15 12:56:50+02'00'
Foxit PDF Editor Version: 13.0.1

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich diese Arbeit eigenständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Braunschweig, den 13. November 2024

Sperrvermerk

Die vorliegende Masterarbeit mit dem Titel “Untersuchung der Einflussparameter der modifizierten Kapillarzahl von thermoplastischen Faserhalbzeugen in der Herstellung für endlosfaserverstärkte Filamente für den 3D-Druck “ basiert auf internen, vertraulichen Daten und Informationen des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V.

Die Masterarbeit darf nur dem Erst- und Zweitgutachter sowie befugten Mitgliedern des Prüfungsausschusses zugänglich gemacht werden. Eine Veröffentlichung und Vervielfältigung der Masterarbeit ist - auch in Auszügen - nicht gestattet.

Eine Einsichtnahme der Arbeit durch Unbefugte bedarf einer ausdrücklichen Genehmigung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V.

Zusammenfassung

Der dreidimensionale Druck und die Faserverstärkung von Kunststoffen haben immer mehr an Bedeutung für die Industrie gewonnen. Um die Vorteile beider Technologien, die Flexibilität des 3D-Drucks und die hohe Festigkeit von Kohlefasern, zu verbinden, werden endlosfaserverstärkte Filamente für den 3D-Druck hergestellt. Die Filamente weisen aktuell Poren im Polymermaterial auf, welche sich negativ auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften auswirken. Dementsprechend wird angestrebt, die Porosität im Filament zu minimieren. In vorangegangenen Untersuchungen wurde experimentell versucht, durch Veränderung der Prozessparameter bei der Herstellung der Filamente eine Porenreduzierung zu erreichen. Für eine quantifizierbare Auswahl der Parameter soll nun der Zusammenhang zwischen Prozessparametern und Materialkennwerten mit Bezug auf den Voidgehalt untersucht werden. Dazu soll die modifizierte Kapillardzahl, eine dimensionslose Kennzahl, genutzt werden. Ziel dieser Arbeit ist es, die Einflussparameter der modifizierten Kapillardzahl zu identifizieren, zu messen und eine mögliche Korrelation zum Voidgehalt im Filament zu untersuchen.

Zu Beginn der Arbeit werden die benötigten theoretischen Grundlagen erklärt. Da bisher nur faserverstärkte Bauteile mit mehreren Faserbündeln untersucht wurden und die Einteilung der Voids in Macro-, Micro- und Meso-Voids darauf beruht, wird eine Einteilung im Filament, welches aus nur einem Faserbündel besteht, vorgenommen. Die modifizierte Kapillardzahl wird erklärt und ihre Parameter begutachtet. Als Einflussparameter auf Viskosität, Oberflächenspannung und Faser-Polymer-Kontaktwinkel als materialspezifische Parameter der Kapillardzahl kann die Prozesstemperatur und die Abzugsgeschwindigkeit des Filaments identifiziert werden. Basierend auf dieser Erkenntnis werden entsprechende Messmethoden vorgestellt und mit PPS, PLA und Kohlefasern durchgeführt.

Danach werden die erhaltenen Messergebnisse analysiert. Bei allen Parametern kann die Temperaturabhängigkeit nachgewiesen werden. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt bei allen eine Abnahme der Messwerte. Bei der Viskosität kann zudem eine

Verringerung bei steigender Schergeschwindigkeit festgestellt werden, die auf das scher-
verdünnende Verhalten von Thermoplastschmelzen zurückzuführen ist.

Anhand der Messwerte und den Prozessparametern der vorliegenden Filamente werden
die modifizierten Kapillarzahlen von PPS berechnet und ins Verhältnis zu den Voidgehal-
ten im jeweiligen Filament gesetzt. Beim Gesamt-Voidvolumengehalt kann eine mögliche
Abhängigkeit von der modifizierten Kapillarzahl festgestellt werden. Im niedrigen Be-
reich sinkt der Gesamt-VVG mit steigender Kapillarzahl und im höheren Bereich steigt
er wieder. Ob dazwischen ein Minimum vorliegt muss noch untersucht werden.

Ein Zusammenhang zum Volumengehalt der Micro- und Meso-Voids kann nicht festge-
stellt werden. Macro-Voids treten nur bei sehr kleinen oder großen Kapillarzahlen auf,
dazwischen nicht. Es kann beobachtet werden, dass der Anteil an Meso-Voids im Ver-
gleich zu dem der Micro-Voids gering ist.

Um genauere Aussagen zu den Zusammenhängen vor allem beim Gesamt-VVG treffen
zu können, sollten zukünftig noch weitere Filamente mit unterschiedlichen modifizierten
Kapillarzahlen, vorwiegend im mittleren Kapillarzahlbereich, und mit anderen Polyme-
ren untersucht werden. Dazu werden am Ende der Arbeit Parameter für PPS und PLA
vorgeschlagen.

Abstract

Three-dimensional printing and the fiber reinforcement of plastics have become increasingly important for the industry. In order to combine the advantages of both technologies, the flexibility of 3D printing and the high strength of carbon fibers, continuous fiber-reinforced filaments are produced for 3D printing. The filaments currently have pores in the polymer material, which have a negative effect on the mechanical and thermal properties. Accordingly, the aim is to minimize the porosity in the filament. In previous studies, experimental attempts were made to achieve a reduction in porosity by changing the process parameters during the production of the filaments. For a quantifiable selection of the parameters, the relationship between process parameters and material characteristics in relation to the void content is now to be investigated. The modified capillary number, a dimensionless parameter, will be used for this purpose. The aim of this work is to identify and measure the influencing parameters of the modified capillary number and to investigate a possible correlation with the void content in the filament.

At the beginning of the work, the necessary theoretical principles are explained. Since only fiber-reinforced components with several fiber bundles have been investigated so far and the classification of voids into macro-, micro- and meso-voids is based on this, a classification is made in the filament, which consists of only one fiber bundle. The modified capillary number is explained and its parameters examined. The process temperature and the draw-off speed of the filament can be identified as influencing parameters on viscosity, surface tension and fiber-polymer contact angle as material-specific parameters of the capillary number. Based on this knowledge, corresponding measurement methods are presented and carried out with PPS, PLA and carbon fibers.

The measurement results obtained are then analyzed. Temperature dependence can be demonstrated for all parameters. An increase in temperature causes a decrease in the measured values for all of them. In the case of viscosity, a reduction can also be observed with increasing shear rate, which can be attributed to the shear-thinning behavior of thermoplastic melts.

The modified capillary numbers of PPS are calculated on the basis of the measured values and the process parameters of the filaments present and set in relation to the void content in the respective filament. A possible dependence of the total void volume content on the modified capillary number can be determined. In the low range, the total void volume decreases with increasing capillary number and in the higher range it increases again. Whether there is a minimum in between still needs to be investigated. A correlation to the volume content of the micro- and meso-voids cannot be determined. Macro-voids only occur at very small or large capillary numbers, not in between. It can be observed that the proportion of meso-voids is low compared to that of micro-voids.

In order to be able to make more precise statements about the correlations, especially for the total void volume content, further filaments with different modified capillary numbers, mainly in the medium capillary number range, and with other polymers should be investigated in the future. At the end of the paper parameters for PPS and PLA are proposed.

Inhaltsverzeichnis

Aufgabenstellung	II
Eidesstattliche Erklärung	V
Sperrvermerk	VII
Zusammenfassung	IX
Abstract	XI
Abbildungsverzeichnis	XV
Tabellenverzeichnis	XVII
Nomenklatur	XVIII
1 Einführung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Materialien	3
2.1.1 Thermoplaste	3
2.1.2 Kohlefasern	5
2.2 Herstellungsverfahren endlosfaserverstärkter Filamente für den 3D-Druck	6
2.3 Voids	7
2.3.1 Einteilung der Voidarten	7
2.3.2 Entstehung von Voids	10
2.3.3 Einfluss auf die Eigenschaften des Werkstoffs	10
2.4 Modifizierte Kapillarzahl	11
2.4.1 Viskosität	12
2.4.2 Oberflächenspannung	14
2.4.3 Faser-Matrix-Kontaktwinkel	16

3	Messmethoden	19
3.1	Viskosität	19
3.2	Oberflächenspannung	22
3.3	Faser-Matrix-Kontaktwinkel	23
4	Messung der Einflussparameter	27
4.1	Viskosität	27
4.2	Oberflächenspannung	29
4.3	Faser-Matrix-Kontaktwinkel	32
4.3.1	Vorversuch	32
4.3.2	Messung	33
5	Korrelation zum Voidgehalt und den Voidarten	37
5.1	Prozessparameter	38
5.2	Berechnung der modifizierten Kapillarzahl	40
5.3	Einfluss der Temperatur und der Abzugsgeschwindigkeit auf die modifizierte Kapillarzahl	42
5.4	Zusammenhang zwischen der modifizierten Kapillarzahl und Voids im Filament	43
5.4.1	Gesamt-Voidvolumengehalt	43
5.4.2	Voidarten im Filament	46
6	Fazit und Ausblick	49
6.1	Fazit	49
6.2	Vorgeschlagene Prozessparameter zur weiteren Untersuchung der modifizierten Kapillarzahl und Voids im Filament	49
7	Zusammenfassung	53
	Literaturverzeichnis	55
A	Viskositätsmessung PEEK und ULTEM™ 9085	59
B	Datenblätter	61

Abbildungsverzeichnis

2.1	Strukturen von Thermoplasten [1]	3
a	amorph	3
b	teilkristallin	3
2.2	Verhalten von Bruchdehnung ϵ_B und Bruchspannung σ_B über die Temperatur, amorpher Thermoplast [1]	4
2.3	Verhalten von Bruchdehnung ϵ_B und Bruchspannung σ_B über die Temperatur, teilkristalliner Thermoplast [1]	5
2.4	Schematischer Aufbau der Anlage zur Filamentherstellung [2]	7
2.5	Schematische Darstellung der Entstehung von Micro- und Meso-Voids [3]	9
2.6	Voidarten im PPS-Kohlefaser-Filament	9
2.7	Voidgehalt über modifizierter Kapillarzahl [3]	12
2.8	Zwei-Platten-Modell [4]	13
2.9	Scherviskosität eines newtonschen Fluids und eines scherverdünnenden Thermoplasts über der Scherviskosität [5]	14
2.10	Einflüsse auf die rheologischen Stoffdaten [6]	15
2.11	Kräftegleichgewicht am liegenden Tropfen [7]	15
2.12	Darstellung verschiedener Kontaktwinkel[8]	16
2.13	Kontaktwinkel eines Fluids an einer Faser	17
3.1	Platte-Platte-Geometrie eines Oszillationsrheometers [9]	19
3.2	Speichermodul G' und Verlustmodul G'' über der Scherrate zur Bestimmung des LVBs [6]	21
3.3	Stempel mit Prüfmedium [10]	23
3.4	Versuchsaufbau zur Messung der Oberflächenspannung und des Kontaktwinkels	24
3.5	Schematischer Aufbau zur Messung des Faser-Polymer-Kontaktwinkels [11]	25
4.1	Viskosität von PPS über der Scherrate	28
4.2	Viskosität von PLA über Scherrate	29

4.3	Auswertung der Oberflächenspannung am PPS-Tropfen mithilfe eines Python-Skripts	30
4.4	Oberflächenspannung von PPS über der Temperatur	30
4.5	Oberflächenspannung von PLA über der Temperatur	31
4.6	Aufnahme einer Kohlefaser in Wasser	32
4.7	Kontaktwinkel von PPS an einer Kohlefaser über der Temperatur	34
4.8	Kontaktwinkel von PLA an einer Kohlefaser über der Temperatur	34
5.1	Schematischer Aufbau der Anlage für Versuchsreihe 6 [2]	39
5.2	Schematische Darstellung der Polymer- und Fasereinführung	41
5.3	Modifizierte Kapillarzahl von PPS über der Temperatur bei verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten	43
5.4	Gesamt-Voidvolumengehalt der Versuchsreihen 4, 5 und 6 über der modifizierten Kapillarzahl	44
5.5	Mikroskopierte PPS-Filamente mit $Ca^* = 35,67$ (Bilder aus [2])	45
a	Nr. 4.1.1, VVG: 8,5 %	45
b	Nr. 5.1.1, VVG: 13,9 %	45
c	Nr. 6.1.1, VVG: 12,3 %	45
5.6	Volumengehalt der Macro-, Meso- und Micro-Voids der Versuchsreihe 4 über der modifizierten Kapillarzahl	46
5.7	Volumengehalt der Macro-, Meso- und Micro-Voids der Versuchsreihe 5 über der modifizierten Kapillarzahl	47
5.8	Mikroskopierte PPS-Filamente ohne (a) und mit Macro-Voids (b) aus Versuchsreihe 5	47
a	Nr. 5.1.2, $Ca^* = 63,81$	47
b	Nr. 5.1.3, $Ca^* = 92,88$	47
5.9	Volumengehalt der Macro-, Meso- und Micro-Voids der Versuchsreihe 6 über der modifizierten Kapillarzahl	48
A.1	Viskosität von PEEK über der Scherrate	59
A.2	Viskosität von ULTEM™ 9085 über der Scherrate	60

Tabellenverzeichnis

4.1	Kontaktwinkel von Wasser an einer Kohlefaser bei Umgebungstemperatur	33
5.1	Prozessparameter der Versuchsreihe 4 [2]	38
5.2	Prozessparameter der Versuchsreihe 5 [2]	39
5.3	Prozessparameter der Versuchsreihe 6 [2]	40
5.4	Parameter zur Berechnung der Fließgeschwindigkeit	41
6.1	Vorgeschlagene Prozessparameter zur Herstellung von PPS-Filamenten .	50
6.2	Vorgeschlagene Prozessparameter zur Herstellung von PLA-Filamenten .	51

Nomenklatur

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
3D	Dreidimensional
DLR	Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt e.V.
FVK	Faserverbundkunststoff
iWF	Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik
LCM	Liquid Composite Moulding
LVB	Linear viskoelastischer Bereich
PEEK	Polyetheretherketone
PLA	Polylactide
PPS	Polyphenylenesulfide
VVG	Voidvolumengehalt

Lateinische Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
A	mm^2	Flächeninhalt
b	mm	Breite
Ca	1	Kapillarzahl
Ca^*	1	Modifizierte Kapillarzahl
d	mm	Durchmesser
E	MPa	E-Modul
f	Hz	Frequenz
F	N	Kraft
G'	Pa	Speichermodul
G''	Pa	Verlustmodul
g	$\frac{mm}{s^2}$	Erdbeschleunigung
h	mm	Höhe
K	m^4	Permeabilität
K	1	Konsistenzfaktor
n	1	Viskositätsexponent
P	Pa	Druck
r	mm	Radius
R_1, R_2	mm	Hauptkrümmungsradien
T	$^{\circ}C$	Temperatur
t	s	Zeit
tex	$\frac{g}{1000m}$	Feinheit
v	$\frac{mm}{s}$	Geschwindigkeit
\dot{V}	$\frac{mm^3}{s}$	Volumenstrom

Griechische Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
α	1	Kristallisationsgrad
δ	$^{\circ}$	Phasenverschiebungswinkel
ϵ	1	Dehnung
ρ	$\frac{g}{cm^3}$	Dichte
$\dot{\gamma}$	$\frac{1}{s}$	Scherrate
γ, σ	<i>MPa</i>	Oberflächenspannung
γ	1	Amplitude
η, μ	$\frac{mm^2}{s}$	(Scher-)Viskosität
η^*	$\frac{mm^2}{s}$	Komplexe Viskosität
η'	$\frac{mm^2}{s}$	Realteil der komplexen Viskosität
η''	$\frac{mm^2}{s}$	Imaginärteil der komplexen Viskosität
θ	$^{\circ}$	Kontaktwinkel
σ	<i>MPa</i>	Spannung
τ	<i>MPa</i>	Schubspannung
ω	$\frac{rad}{s}$	Winkelfrequenz

Indizes

Zeichen	Bedeutung
<i>B</i>	Bruch
<i>G</i>	Glasübergang
<i>l</i>	Flüssigkeit (liquid)
<i>M</i>	Schmelze (melt)
<i>s</i>	Festkörper (solid)
<i>sl</i>	Grenzfläche fest/flüssig
<i>w</i>	Wand
<i>Z</i>	Zersetzung

1 Einführung

Die Herstellung von Bauteilen mittels 3D-Drucktechnologie hat in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen und findet bereits in unterschiedlichsten Industriebereichen Anwendung. Der 3D-Druck gehört zu den additiven Fertigungsmethoden, bei denen das Bauteil schichtweise hergestellt wird. Dies bietet im Vergleich zu vielen anderen Fertigungsverfahren den Vorteil, dass auch komplexe Geometrien anhand von digitalen Modellen hergestellt werden können.

Vor allem im Luft- und Raumfahrtbereich, aber auch anderen Industriebranchen, hat das Thema Leichtbau einen hohen Stellenwert. Ein geringes Bauteilgewicht gepaart mit guten mechanischen Eigenschaften wird angestrebt. Bei der Erfüllung dieser Eigenschaften spielen faserverstärkte Kunststoffe eine große Rolle. Sie haben hohe Festigkeiten und E-Moduln bei gleichzeitig geringer Dichte [12].

Eine Kombination aus der Flexibilität des 3D-Drucks und den sehr guten mechanischen Eigenschaften von Faserverbundkunststoffen (FVK) kann durch den endlosfaserverstärkten 3D-Druck erzielt werden. An dieser Technologie wird momentan am Institut für Systemleichtbau (SY) des Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR) geforscht. In einem Imprägnierprozess wird aus einem Kohlefaser-Roving und einer thermoplastischen Polymerschmelze das endlosfaserverstärkte Filament für den 3D-Druck hergestellt.

Während des Prozesses kann es z.B. durch Lufteinschlüsse zu Fehlstellen im Filament kommen. Diese Fehlstellen, auch Voids genannt, beeinflussen die mechanischen Eigenschaften des Filaments negativ und sollen daher vermieden werden [3]. In der Literatur findet sich die modifizierte Kapillarzahl als eine dimensionslose Kennzahl zur Beschreibung der Entstehung von Voids in der Herstellung von faserverstärkten Kunststoffen [3]. Durch die Wahl geeigneter Prozessparameter kann eine optimale modifizierte Kapillarzahl erreicht werden, bei der sich der Voidgehalt im Bauteil minimiert [3]. Während die Bedeutung der modifizierten Kapillarzahl in anderen Fertigungsprozessen bereits mehrfach untersucht wurde, fehlen entsprechende Erkenntnisse für die Herstellung endlosfaserverstärkter thermoplastischer Filamente. Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Einflussparameter der modifizierten Kapillarzahl in der Herstellung der Filamente zu untersuchen und eine Korrelation zwischen der Kapillarzahl und dem Auftreten von Vo-

ids im Filament geprüft werden.

Zunächst werden in Kapitel 2 die benötigten theoretischen Grundlagen behandelt. Dazu wird auf die verwendeten Materialien und den Filament-Herstellungsprozess eingegangen. Es folgt ein Abschnitt über die Voidarten und ihre Entstehung sowie deren Einfluss auf das Filament. Zudem wird die modifizierte Kapillarzahl sowie deren Einflussparameter vorgestellt. Im 3 werden die Messmethoden und das Vorgehen zur Ermittlung der Parameter erklärt. Kapitel 4 befasst sich mit der Auswertung der Messungen. In Kapitel 5 werden zunächst die Prozessparameter vorgestellt, unter denen die später untersuchten Filamente hergestellt wurden. Danach erfolgt die Berechnung der modifizierten Kapillarzahlen basierend auf den genannten Prozessparametern. Im nächsten Abschnitt wird der Einfluss von Temperatur und Geschwindigkeit auf die Größe der modifizierten Kapillarzahl betrachtet und im letzten Abschnitt des 5. Kapitels wird der Zusammenhang zwischen der modifizierten Kapillarzahl und dem Voidgehalt im Filament untersucht. In Kapitel 6 wird ein Ausblick auf mögliche folgende Arbeiten gegeben. Im letzten Kapitel erfolgt eine Zusammenfassung der Arbeit und der daraus erlangten Erkenntnisse.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Materialien

Für die endlosfaserverstärkten Filamente werden Kohlefasern in einen thermoplastischen Kunststoff eingebettet. Nachfolgend werden die Grundlagen dieser beiden Werkstoffe erklärt.

2.1.1 Thermoplaste

Bei Thermoplasten handelt es sich um eine Untergruppe der Kunststoffe. Sie bestehen aus kettenförmigen Makromolekülen, die linear oder verzweigt sein können und im Gegensatz zu Elastomeren oder Duroplasten nicht untereinander vernetzt sind. Das Zusammenhalten der Moleküle entsteht durch schwache Anziehungskräfte, die sich schon bei geringen Temperaturen lösen. Die Moleküle können dann bei Belastung gegeneinander abgleiten und der Werkstoff verhält sich plastisch. Dieses Verhalten kann je nach Kunststoff schon ab einer Temperatur von $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftreten [1].

Thermoplaste können amorph oder teilkristallin sein. Sie unterscheiden sich durch ihre molekulare Struktur und ihr Verhalten beim Erhitzen und Verarbeiten [13].



a) amorph



b) teilkristallin

Abbildung 2.1: Strukturen von Thermoplasten [1]

Amorphe Thermoplaste

Amorphe Thermoplaste weisen im erstarrten Zustand eine ungeordnete, knäuelartige molekulare Struktur auf (s. Abb. 2.1a)). Je nachdem wie stark die Verschlaufung der

Makromoleküle ist, verformen sich amorphe Thermoplaste bei Belastung mehr oder weniger stark elastisch [14]. Das Verhalten von Kunststoffen ist stark temperaturabhängig. Bei niedrigen Temperaturen sind amorphe Thermoplaste spröde und verhalten sich bei Belastung elastisch. Oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g wird das Material weich und zunehmend viskos, da die Polymerketten beweglich werden. Das Überschreiten der Zersetzungstemperatur T_z kommt es zur thermischen Schädigung des Werkstoffs und seine Eigenschaften gehen verloren. Durch den Sauerstoffgehalt der Umgebung kann die thermische Degradierung beschleunigt werden [1]. Das Verhalten eines amorphen Thermoplasts bei Belastung in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

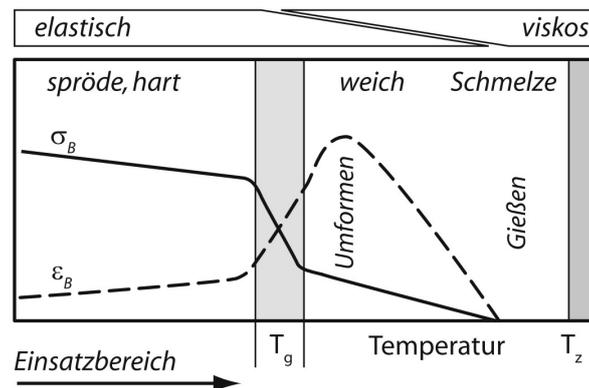


Abbildung 2.2: Verhalten von Bruchdehnung ϵ_B und Bruchspannung σ_B über die Temperatur, amorpher Thermoplast [1]

Teilkristalline Thermoplaste

Teilkristalline Thermoplaste weisen sowohl ungeordnete als auch geordnete Bereiche auf. Neben amorphen Bereichen gibt es auch solche, in denen die Polymerketten regelmäßig, also kristallin angeordnet sind (s. Abb. 2.1b)). Diese kristallinen Bereiche entstehen beim Erstarren von teilkristallinen Thermoplasten. Das Verhältnis von kristallinen zu amorphen Bereichen wird als Kristallisationsgrad bezeichnet [14]. Dieser lässt sich durch die Abkühlgeschwindigkeit beeinflussen. Bei langsamer Abkühlung kann er erhöht werden oder durch schnelle Abkühlung verringert, da dem Polymer nicht genügend Zeit bleibt, die sogenannten Faltungskristalle zu bilden [15].

Wie die amorphen Thermoplaste besitzen auch die teilkristallinen Thermoplaste eine Glasübergangstemperatur. Darunter verhalten sich die amorphen Bereiche starr und spröde, während die kristallinen Bereiche noch fest bleiben. Oberhalb von T_g werden die amorphen Bereiche dann weich und viskos. Die teilkristallinen Thermoplaste haben im

Gegensatz zu den amorphen eine Schmelztemperatur T_m . In diesem Bereich schmelzen die Kristalle und der Werkstoff wird vollständig flüssig. Das Erreichen der Zersetzungstemperatur hat die gleichen Auswirkungen wie bei amorphen Thermoplasten [1]. Das Verhalten eines teilkristallinen Thermoplasts bei Belastung in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

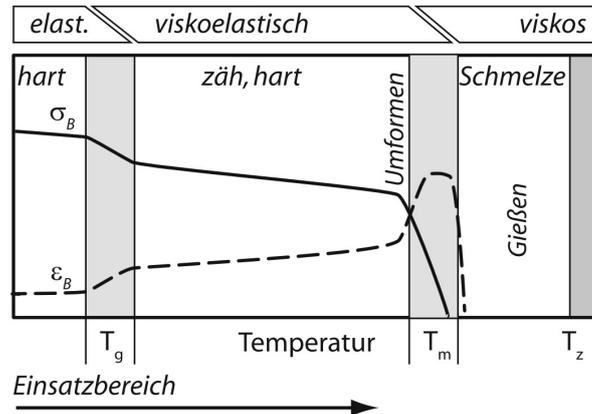


Abbildung 2.3: Verhalten von Bruchdehnung ϵ_B und Bruchspannung σ_B über die Temperatur, teilkristalliner Thermoplast [1]

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Polymeren handelt es sich um die teilkristallinen Thermoplaste Polyphenylenesulfide (PPS) und Polylactide (PLA).

PPS hat eine Glasübergangstemperatur von 85 - 100 °C und eine Schmelztemperatur von 275 - 290 °C. Es zersetzt sich ab einer Temperatur von 515 - 550 °C. Es gilt damit als hochtemperaturbeständiger Thermoplast [16].

PLA dagegen besitzt eine Glasübergangstemperatur von 45 - 65 °C, eine Schmelztemperatur von 150 - 160 °C und eine Zersetzungstemperatur von 350 - 375 °C [17].

2.1.2 Kohlefasern

Zur Verstärkung der mechanischen Eigenschaften werden Kohlefasern in die Kunststoffmatrix eingebettet. Die Verstärkungsfasern werden nach Faserlänge in drei Kategorien aufgeteilt: Kurzfasern, Langfasern und Endlosfasern [15].

Die Kohlefasern weisen eine hohe Festigkeit und einen hohen Elastizitätsmodul auf. Zudem besitzen sie eine hohe Ermüdungsfestigkeit. Da die Fasern anisotrop sind, gelten die guten mechanischen Eigenschaften nur in Faserrichtung, senkrecht zur Faserrichtung sind die Steifigkeit und Festigkeit deutlich niedriger. Um die positiven Eigenschaften der Fasern in verschiedenen Richtungen zu erhalten, können diese aus mehreren Schich-

ten mit unterschiedlichen Faserausrichtungen zu multidirektionalen Bauteilen aufgebaut werden. Die Anisotropie zeigt sich auch in der thermischen Ausdehnung der Fasern. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist in Faserrichtung negativ und quer dazu positiv [18].

Gleichzeitig zeichnen sie sich durch ihr geringes Gewicht aus, ihre Dichte liegt bei $\rho \approx 1,8 \text{ g/cm}^3$. Sie sind beständig gegen viele Säuren und Alkalien und weisen eine hohe thermische Stabilität auf. In oxidierender Atmosphäre behalten sie ihre mechanischen Eigenschaften bei Temperaturen von bis zu $400 \text{ }^\circ\text{C}$ bei, in nicht nichtoxidierender sogar bis zu Temperaturen von $2\,000 \text{ }^\circ\text{C}$ [18].

Zur Verbesserung der Haftung zwischen Faser und Matrix und zum Schutz der Fasern können diese mit einer Schlichte beschichtet werden. Dabei handelt es sich um eine auf die Matrix abgestimmte Beschichtung. [13].

Kohlefasern haben einen Durchmesser von ca. $5 - 10 \text{ }\mu\text{m}$ und sind üblicherweise in Rovings mit 1 k , 3 k , 6 k , 12 k oder 24 k Fasern erhältlich ($k = 1\,000$). Die Feinheit der Rovings wird auch in *tex* angegeben. 800 tex entspricht bei der Standardfaser einem 12 k Roving [18].

Für die in dieser Arbeit untersuchten Filamente werden ungeschlichtete Kohlefasern in 12 k Rovings verwendet. Dabei handelt es sich um T700G von Toray und AS7 12K von Hexcel. Bei den Messungen kommen außerdem geschlichtete T800H Fasern von Hexcel zum Einsatz.

2.2 Herstellungsverfahren endlosfaserverstärkter Filamente für den 3D-Druck

Die Herstellung der endlosfaserverstärkten Filamente erfolgt nach dem von Schmidt [2] vorgestellten Verfahren. Dazu wird das Matrixmaterial in Granulatform in einen Extruder gegeben. Dort wird es aufgeschmolzen und weitertransportiert. Von einer Spule wird der Faserroving abgerollt und in den Prozess eingebracht. Bevor die Fasern in Kontakt mit der Polymerschmelze gebracht werden, wird der Roving aufgespreizt und vorgeheizt. Fasern und Matrixmaterial werden zusammengeführt und können dann mit einer Ultraschallsonotrode behandelt werden. Danach wird das Filament durch die Austragsdüse in Form gebracht. Je nach Aufbau der Anlage können Temperierstrecken hinter der Austragsdüse platziert werden, um die Abkühlrate des Filaments zu beeinflussen [2].

Der Schematische Aufbau der Anlage mit zwei durch eine Konsolidierdüse getrennten Temperierstrecken ist in Abbildung 2.4 zu sehen. Die Anlage ist für 12 k 800 tex

Kohlefaser-Rovings designed und dafür ausgelegt, auch hochviskose Polymere zu verarbeiten.

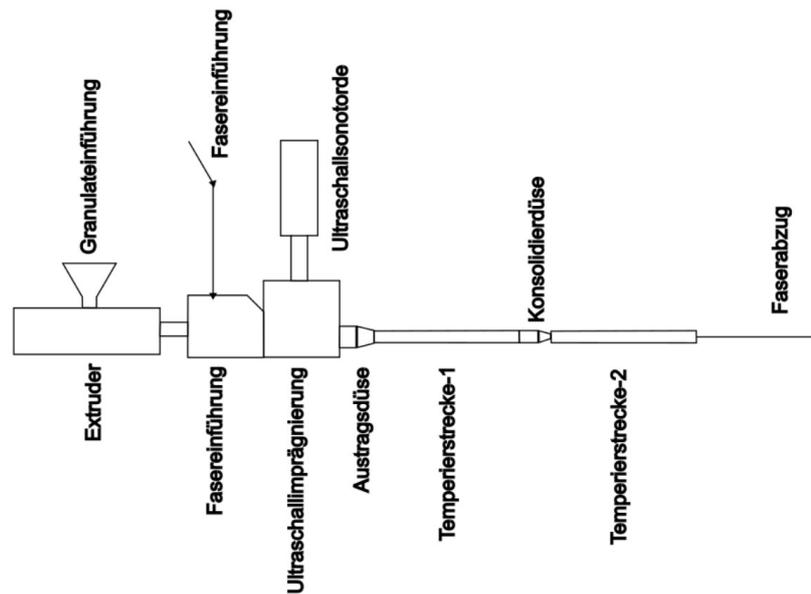


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der Anlage zur Filamentherstellung [2]

2.3 Voids

Als Voids oder Poren werden Stellen in faserverstärkten Bauteilen bezeichnet, die weder Fasern noch Polymer enthalten. Diese können mit Luft, anderen Gasen oder Feuchtigkeit gefüllt sein. Sie werden anhand ihrer Größe und Position im Bauteil in drei Kategorien unterteilt: Macro-, Meso- und Micro-Voids. Sie entstehen durch verschiedene Mechanismen während des Herstellungsprozesses und haben unterschiedliche Ursachen und Auswirkungen auf die Materialeigenschaften [3]. Inwiefern genau sich welche Voidart auf die Eigenschaften von endlosfaserverstärkten Filamenten auswirkt wird momentan noch untersucht.

2.3.1 Einteilung der Voidarten

Macro-Voids

Bei den Macro-Voids handelt sich um die größte Void-Form. Sie werden in der Literatur manchmal auch als „dry spots“, also „trockene Stellen“ bezeichnet. Diese können durch

vorzeitiges Erstarren der Polymerschmelze, Lufteinschlüsse durch das Zusammenfließen mehrerer Fließfronten oder ungleichmäßige Permeabilität des Faserrovings entstehen [19].

Die Bildung von Macro-Voids kann durch eine übliche Simulation zur Formfüllung vorhergesagt werden. Der Harzfluss durch eine Faser-Form lässt sich durch das Gesetz von D'Arcy beschreiben [3]:

$$\bar{v} = -\frac{\tilde{K}}{\mu} \cdot \nabla P \quad (2.1)$$

\bar{v} ist der gemittelte Geschwindigkeitsvektor, \tilde{K} der Permeabilitätstensor, μ die Viskosität des Fluids und P der hydrodynamische Druck des Fluids. Unter Anwendung der Kontinuitätsgleichung

$$\nabla \cdot \bar{v} = 0 \quad (2.2)$$

und der Annahme eines inkompressiblen Flusses ergibt sich [3]:

$$\nabla \cdot \frac{\tilde{K}}{\mu} \nabla P = 0 \quad (2.3)$$

Meso-Voids

Meso-Voids sind Fehlstellen zwischen Faserbündeln. Sie entstehen, wenn die kapillaren Kräfte den Fluss dominieren. Schreitet die Flüssigkeit in den Faserbündeln schneller voran als zwischen den Faserbündeln, so kann es zwischen ihnen zu Lufteinschlüssen kommen [3].

Micro-Voids

Poren zwischen einzelnen Fasern in einem Faserbündel werden als Micro-Voids bezeichnet. Diese entstehen, wenn der viskose Fluss größer ist als der kapillare [3].

Eine schematische Darstellung von Meso- und Micro-Voids und ihrer Entstehung ist in Abbildung 2.5 zu sehen.

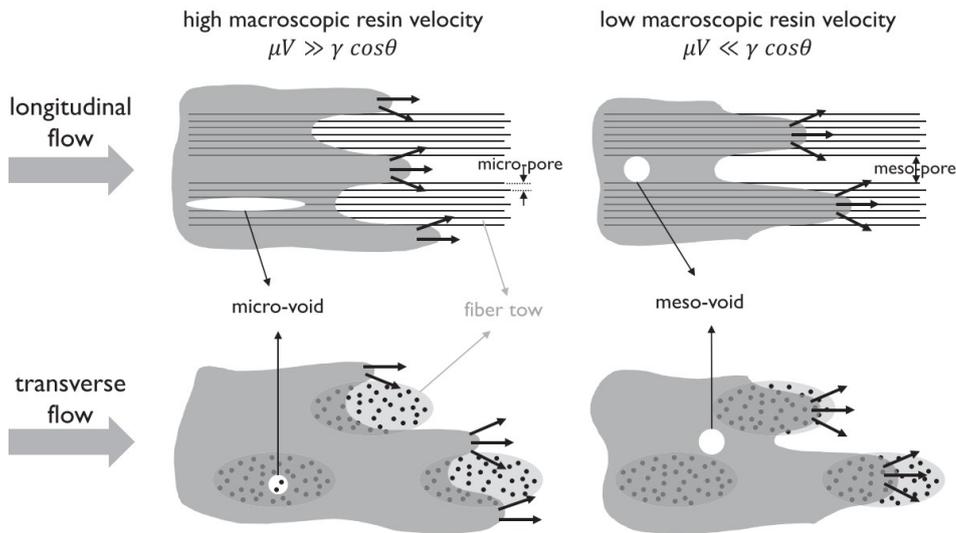


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Entstehung von Micro- und Meso-Voids [3]

Voideinteilung im Filament

Das Filament, welches aus einem unidirektionalen Kohlefaser-Roving besteht, enthält nur ein Faserbündel im eigentlichen Sinne. Demnach ist die oben genannte Einteilung der Voids auf das Filament nicht anwendbar. Dennoch sind auch im Filament faserreiche und faserleere Bereiche und Voids von verschiedener Größe und Position zu erkennen. Eine Mikroskopieaufnahme eines Schliffbildes mit verschiedenen Voids im PPS-Kohlefaser-Filaments ist in Abbildung 2.6 zu sehen. Als Macro-Voids werden große trockene Stellen über Faserbereiche bezeichnet. Meso-Voids sind kleinere Voids in faserleeren Bereichen. Micro-Voids sind die kleinsten Voids und befinden sich zwischen Einzelfasern in faserreichen Bereichen.

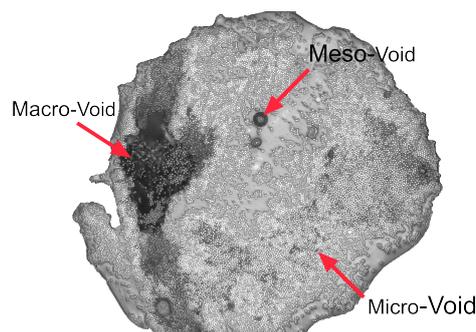


Abbildung 2.6: Voidarten im PPS-Kohlefaser-Filament

Die Entstehung von Meso- und Micro-Voids durch kapillaren und viskosen Fluss lässt

sich durch die Kapillarzahl beschreiben und ist von großem Interesse in dieser Arbeit. In Abschnitt 2.4 wird daher noch weiter auf Meso- und Micro-Voids eingegangen.

2.3.2 Entstehung von Voids

Die Hauptursache für die Entstehung von Voids sind Lufteinschlüsse während der Imprägnierung der Fasern. Die inhomogene Faserverteilung führt zu einer ungleichmäßigen Durchlässigkeit des Faserrovings, was lokale Schwankungen in der Matrixgeschwindigkeit während des Imprägniervorgangs hervorruft [3]. Durch verschiedene Faktoren, wie die Imprägniertemperatur oder die Fließgeschwindigkeit durch die Imprägnierstrecke, kann die Voidentstehung beeinflusst werden [2]. Darauf wird im Zusammenhang mit der Kapillarzahl in Abschnitt 2.4 näher eingegangen.

Eine Schlichte auf den Fasern kann die Matrixhaftung verbessern. Da die chemische Zusammensetzung der Schlichte meist nicht in den Werkstoffdaten angegeben ist, kann es auch zu Abbaureaktionen bei hohen Prozesstemperaturen kommen. Dies wiederum fördert die Voidentstehung durch den Einschluss von Abbauprodukten [2].

Ein weiterer Einflussfaktor, vor allem bei teilkristallinen Thermoplasten, ist die Abkühlrate. Geschieht die Abkühlung sehr schnell, können sich weniger Kristallite ausbilden. Da die kristallinen Bereiche eine höhere Dichte haben als die amorphen, kommt es dann zu einer kristallinen Schwindung, die zu Poren führt [2].

Auch die Feuchtigkeit der Materialien kann eine Porenbildung begünstigen. Wird durch die Materialien Feuchtigkeit in den Prozess eingebracht, verdampft diese währenddessen, da die Verarbeitungstemperaturen der Thermoplaste in der Regel höher sind als die Verdampfungstemperatur von Wasser. Die entstandenen Gase können während der Herstellung nicht mehr entweichen und bilden dadurch Poren im Werkstoff [2].

2.3.3 Einfluss auf die Eigenschaften des Werkstoffs

Die Porosität von Faserverbundwerkstoffen hat hauptsächlich Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften dieser. Den größten Einfluss haben Voids auf die interlaminaire Scherfestigkeit. Der Grund dafür ist, dass diese von den Eigenschaften der Matrix und der Faser/Matrix-Verbindung abhängt und das Vorhandensein von Voids diese Eigenschaften beeinflusst. In unidirektionalen Faserverbunden konnte beispielsweise eine Verringerung der Scherfestigkeit von 6 % bei Erhöhung des Voidgehalts um 1 % festgestellt werden [3].

Auch der Elastizitätsmodul (E-Modul) wird durch das Vorhandensein von Voids beeinflusst. In unidirektionalen Bauteilen konnte eine Verringerung der E-Moduli längs (E_x) und quer (E_y) zur Faserrichtung in der Bauteilebene von von 5-10 % für E_x und 6-12 % für E_y bei einer Erhöhung des Voidgehalts um 5 % ermittelt werden. Senkrecht zur Bauteilebene verringert sich E_z sogar um 12-40 % [3].

Neben den mechanischen können auch die thermischen Eigenschaften von Bauteilen durch Voids beeinträchtigt werden. Da die Poren die Wärmeleitfähigkeit im Bauteil stört, kann es zu lokaler Überhitzung und dadurch zur Degradierung im Polymer kommen [2].

2.4 Modifizierte Kapillarzahl

Die Kapillarzahl (Ca) ist eine dimensionslose Geschwindigkeit, welche das Verhältnis zwischen viskosen und kapillaren Kräften beschreibt [3].

$$Ca = \frac{\mu \cdot V}{\gamma} \quad (2.4)$$

Dabei ist η die Viskosität, V die Geschwindigkeit und γ die Oberflächenspannung des Fluids.

Patel et al. [20] führten eine modifizierte Kapillarzahl (Ca^*) ein, welche den statischen Faser-Matrix-Kontaktwinkel θ berücksichtigt, da dieser ein wichtiges Maß zur Charakterisierung der Benetzungseigenschaften vom Faser und Polymer ist.

$$Ca^* = \frac{\mu \cdot V}{\gamma \cdot \cos\theta} \quad (2.5)$$

Werden kapillarer und viskoser Fluss so aufeinander abgestimmt, dass sie gleich sind, ließe sich der Voidgehalt auf ein Minimum senken. Im Hinblick auf die modifizierte Kapillarzahl bedeutet dies, dass es ein Optimum gibt. Wie in Abbildung 2.7 zu sehen ist, führt eine Erhöhung der modifizierten Kapillarzahl zunächst zu einem geringeren Voidgehalt, da weniger Meso-Voids auftreten. Wird sie weiter erhöht, steigt der Voidgehalt wieder, weil mehr Micro-Voids entstehen. Der Voidvolumengehalt über der modifizierten Kapillarzahl zeigt eine V-Form. Der linke Teil der V-Form im kleineren Kapillarzahl-Bereich ist dabei steiler als der rechte im höheren Kapillarzahl-Bereich. Diese typische V-Form findet sich in verschiedenen experimentellen Arbeiten zur Voiduntersuchung

in faserverstärkten Kunststoffen wieder [21, 22, 23, 24]. Der Grenzwert, bei dem der Gesamtvoidgehalt sein Minimum erreicht, wird als optimale modifizierte Kapillarnzahl bezeichnet. Kenntnis über die optimale modifizierte Kapillarnzahl ist von großer Bedeutung für die Herstellung von faserverstärkten Polymerbauteilen [3].

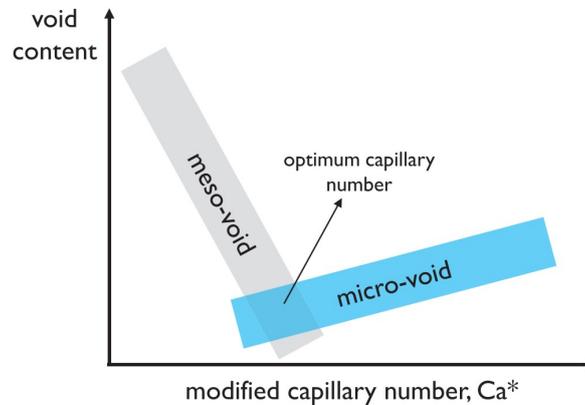


Abbildung 2.7: Voidgehalt über modifizierter Kapillarnzahl [3]

2.4.1 Viskosität

Viskosität ist eine physikalische Eigenschaft von Flüssigkeiten und Gasen, die ihren Widerstand gegen Fließen beschreibt. Sie kann auch als Zähigkeit oder Zähflüssigkeit bezeichnet werden. Je höher die Viskosität eines Fluids ist, desto mehr Energie ist notwendig, um benachbarte Flüssigkeitsschichten aneinander abgleiten zu lassen und desto dickflüssiger ist das Fluid [4].

Die rheologischen Parameter lassen sich mithilfe des Zwei-Platten-Modells erklären, welches in Abbildung 2.8 dargestellt ist. Dabei werden zwei parallele Platten betrachtet, zwischen denen sich ein Fluid befindet. Die bewegliche obere Platte mit der Fläche A wird mit einer Kraft F in horizontaler Richtung bewegt und hat dabei die Geschwindigkeit v . Die untere Platte ist feststehend ($v=0$). Das Fluid zwischen den beiden Platten mit dem Abstand h wird geschert. Dazu müssen folgende Scherbedingungen erfüllt sein: es besteht Wandhaftung der Messprobe an den beiden Platten und es herrschen laminare Fließbedingungen [4].

Dabei wirkt auf das Fluid eine Schubspannung [4]:

$$\tau = F/A \quad (2.6)$$

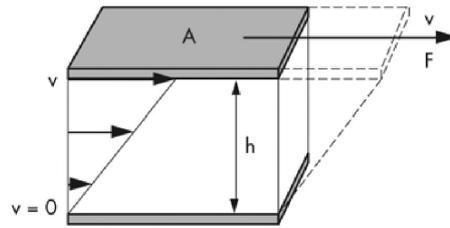


Abbildung 2.8: Zwei-Platten-Modell [4]

Diese lässt sich in Abhängigkeit der Scherviskosität η und der Scherrate $\dot{\gamma}$ wie folgt beschreiben [4]:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.7)$$

Die Scherrate ist definiert durch die Geschwindigkeit geteilt durch die Höhe des Spalts [4]:

$$\dot{\gamma} = v/h \quad (2.8)$$

Ist die Viskosität eines Fluids unabhängig von der Scherrate ($\eta \neq f(\dot{\gamma})$, $\eta = konst.$), handelt es sich um ein idealviskoses, newtonsches Fluid. Bei Scherbelastung verhält sich dieses vollständig viskos und die Deformation bleibt nach Entlastung erhalten. Dieses Verhalten lässt sich durch einen Dämpfer modellieren. Das Gegenteil von idealviskosen Körpern sind idealelastische. Sie gehen nach einer Belastung vollständig in ihren Ausgangszustand zurück. Ihr Verhalten entspricht der einer idealen Feder. Zwischen diesen beiden Körpern existieren noch die viskoelastischen Körper. Sie funktionieren wie eine Kombination aus Feder und Dämpfer. Fluide, deren Viskosität nicht konstant über die Scherrate ist ($\eta \neq f(\dot{\gamma})$), werden als nicht-newtonsche, viskoelastische Fluide bezeichnet. Bei Thermoplastschmelzen ist dies beispielsweise der Fall [6]. Ihre Viskosität nimmt mit Erhöhung der Scherrate ab. Dieses Verhalten wird als scherverdünnend oder strukturviskos bezeichnet und lässt sich durch den molekularen Aufbau der Thermoplaste erklären. Die Molekülketten sind im Ruhezustand ungeordnet, sodass viel Energie benötigt wird, um sie zu bewegen. Wirkt nun eine Schubspannung auf die Molekülketten in der Thermoplastschmelze, richten diese sich aus. Je höher die Scherrate ist, desto stärker werden die Molekülketten ausgerichtet und desto geringer ist der Widerstand gegen Fließen,

d.h. die Viskosität [6].

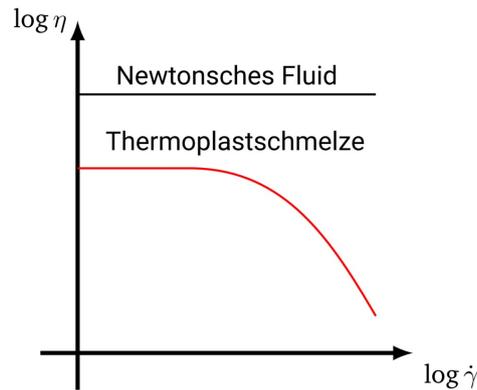


Abbildung 2.9: Scherviskosität eines newtonschen Fluids und eines scherverdünnenden Thermoplasts über der Scherviskosität [5]

Neben der Schergeschwindigkeit gibt es noch weitere Parameter, die die Rheologie eines Stoffes beeinflussen. In Abbildung 2.10 sind diese mit der Tendenz ihres Einflusses eingetragen. Ein wichtiger Einflussfaktor ist die Temperatur. In der Regel führt eine Erhöhung der Temperatur bei Polymeren zu niedrigeren Viskositätswerten, da die intermolekularen Wechselwirkungen durch die höheren Temperaturen geschwächt werden und die Beweglichkeit der Moleküle steigt. Die Temperaturabhängigkeit ist bei hochviskosen Substanzen üblicherweise größer als bei niedrigviskosen [4]. Ein weiterer Einflussfaktor ist der Druck. Ein aufgebrachter Druck komprimiert das Fluid, wodurch sich der Molekülabstand verringert und die Interaktion zwischen den Molekülen zunimmt. Das wiederum führt zur Erhöhung der Viskosität mit Erhöhung des Drucks [6]. Der Einfluss einer Druckerhöhung ist bei Polymerschmelzen im Vergleich zum Temperatureinfluss deutlich geringer, eine Erhöhung des Drucks um 1 000 bar hat den gleichen Einfluss auf die Viskosität wie eine Verringerung der Temperatur um ca. 40 °C [25]. Weitere Einflüsse wie Molekülmasse, Füllstoffe und Weichmacher spielen in dieser Arbeit keine Rolle und werden daher nicht weiter beleuchtet.

Hinweis zu verwendeten Formelzeichen: In der Literatur zur Kapillarzahl wird das Formelzeichen μ für die Viskosität verwendet, während in der Literatur zur Viskosität in der Regel η benutzt wird. Beide Formelzeichen meinen das Gleiche.

2.4.2 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung bezeichnet das Phänomen, das an der Grenzfläche einer Flüssigkeit zu einer anderen Phase auftritt. Sie beschreibt die Tendenz einer Flüssigkeit, ihre

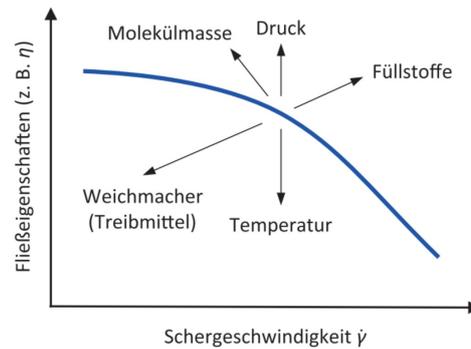


Abbildung 2.10: Einflüsse auf die rheologischen Stoffdaten [6]

Oberfläche zu minimieren. Die Ursache dafür sind Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen der Flüssigkeit. Im Inneren der Flüssigkeit ziehen sich die Moleküle gegenseitig in alle Richtungen an, wodurch die Kräfte im Gleichgewicht sind. An der Oberfläche fehlen jedoch kompensierende molekulare Kräfte nach oben, da dort keine weiteren Flüssigkeitsmoleküle vorhanden sind. Die Moleküle an der Oberfläche werden dadurch stärker ins Innere der Phase gezogen, was zur Verringerung der Oberfläche führt. Neben der stofflichen Zusammensetzung hat auch der thermodynamische Zustand, also Druck und Temperatur, einer Flüssigkeit einen Einfluss auf ihre Oberflächenspannung [10].

Die Young'sche Gleichung setzt den Kontaktwinkel θ , die Oberflächenspannung des Festkörpers σ_s und der Flüssigkeit σ_l und die Grenzflächenspannung σ_{sl} in Beziehung. Sie ergibt sich aus dem Kräftegleichgewicht an einem liegenden Tropfen [7]:

$$\sigma_s = \sigma_l \cdot \cos\theta - \sigma_{sl} \quad (2.9)$$

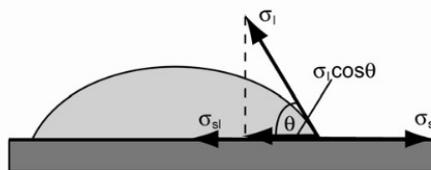


Abbildung 2.11: Kräftegleichgewicht am liegenden Tropfen [7]

Die Oberflächenspannung hängt von verschiedenen Parametern ab. Die beiden Haupteinflussparameter, die in der Literatur genannt werden, sind Temperatur und Druck [26]. Üblicherweise sinkt die Oberflächenspannung von Polymerschmelzen mit steigender Temperatur und steigendem Druck, allerdings ist auch hier der Druckeinfluss geringer als

der Temperatureinfluss [26].

Hinweis zu verwendeten Formelzeichen: In der Literatur zur Kapillarzahl wird das Formelzeichen γ für die Oberflächenspannung verwendet, während es in der Literatur zur Oberflächenspannung üblich ist, σ zu verwenden. Beide Formelzeichen meinen das Gleiche.

2.4.3 Faser-Matrix-Kontaktwinkel

Als Kontaktwinkel wird im Allgemeinen der Winkel verstanden, der sich zwischen der Oberfläche eines Festkörpers und dem Rand eines darauf liegenden Flüssigkeitstropfens bildet (s. Abb.2.11). Er ist ein Maß für das Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit auf einer festen Oberfläche. Abbildung 2.12 zeigt die schematische Darstellung verschiedener Kontaktwinkel. Ein Kontaktwinkel von 0° bedeutet eine völlige Benetzung der Feststoffoberfläche durch die Flüssigkeit. Liegt der Kontaktwinkel zwischen 0° und 90° gilt ein Festkörper als benetzbar, ist er größer als 90° gilt er als nicht benetzbar [8]. Bei einem Kontaktwinkel von 180° wird von völliger Nichtbenetzbarkeit und dem sogenannten Lotuseffekt gesprochen [10].



Abbildung 2.12: Darstellung verschiedener Kontaktwinkel[8]

Der Kontaktwinkel zwischen Faser und Matrix ist ein wichtiger Parameter zur Beschreibung der Benetzbarkeit der Faser durch das Matrixmaterial. In Abbildung 2.13 ist der Kontaktwinkel eines Fluids, welcher sich an einer eingetauchten Faser bildet, zu sehen. Es wird zwischen statischem und dynamischem Kontaktwinkel unterschieden, bei dem der Festkörper entweder stillsteht oder bewegt wird. Der dynamische Kontaktwinkel hängt von der Messgeschwindigkeit ab [27]. Mögliche Einflussfaktoren auf den statischen Faser-Polymer-Kontaktwinkel sind nicht bekannt.

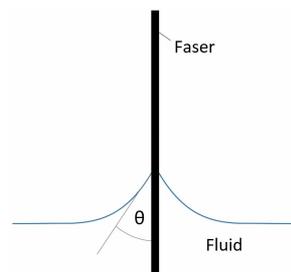


Abbildung 2.13: Kontaktwinkel eines Fluids an einer Faser

3 Messmethoden

In diesem Kapitel werden die gewählten Messmethoden zur Bestimmung der Viskosität, der Oberflächenspannung und des Faser-Polymer-Kontaktwinkels der Thermoplaste vorgestellt.

3.1 Viskosität

Zur Viskositätsmessung lassen sich je nach Anwendungsfall und zu untersuchendem Material unterschiedliche Messgeräte nutzen. Eine Methode zur Messung der scherratenabhängigen Viskosität sind Oszillationstests. Diese eignen sich zur Untersuchung verschiedener Arten von viskoelastischen Substanzen. Bei einem Oszillationsversuch wird die Probe zwischen zwei Messplatten platziert. In diesen Fall handelt es sich um zwei parallele Platten, auch als Platte-Platte-Geometrie bezeichnet [6]. Diese ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Neben der Platte-Platte-Geometrie existieren noch andere Messsysteme wie z.B. die Kegel-Platte-Geometrie. Die verwendete Geometrie hat gegenüber anderen den Vorteil, dass auch Polymerschmelzen mit sehr hoher Viskosität gemessen werden können [25]. Während der Messung wird die obere Platte in eine sinusförmige Schwingung versetzt und die untere Platte steht still, sodass die Probe periodisch geschert wird [6].

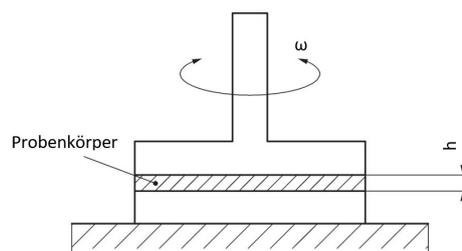


Abbildung 3.1: Platte-Platte-Geometrie eines Oszillationsrheometers [9]

Die Kenngrößen bei Oszillationstests sind der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und der Phasenverschiebungswinkel δ . Der Speichermodul ist ein Maß für die während der Scherung im Material gespeicherte Deformationsenergie und beschreibt das elastische

Verhalten der Probe. Der Verlustmodul ist ein Maß für die im Scherprozess verbrauchte und danach verlorene Deformationsenergie und beschreibt das viskose Verhalten der Probe. Der Tangens des Phasenverschiebungswinkels wird als Verlustfaktor bezeichnet und gibt das Verhältnis zwischen viskosem und elastischem Anteil der Probe an [4].

$$G' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \cos\delta \quad (3.1)$$

$$G'' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \sin\delta \quad (3.2)$$

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (3.3)$$

Die komplexe Viskosität ergibt sich dann aus dem Realteil η' und dem Imaginärteil η'' [4].

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (3.4)$$

$$\text{mit } \eta' = \frac{G'}{\omega} \quad \text{und} \quad \eta'' = \frac{G''}{\omega} \quad (3.5)$$

Der Zusatz „komplex“ zeigt an, dass es sich um Werte handelt, die in einem Oszillationstest ermittelt wurden. Mithilfe der Cox-Merz-Regel lässt sich von der komplexen Viskosität auf die (Scher-) Viskosität schließen, wenn die Winkelfrequenz mit der Scherrate zahlenmäßig übereinstimmt [4]:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma} = \omega) \quad (3.6)$$

Zur Bestimmung des linear viskoelastischen Bereichs (LVB), der für die Messung der scherratenabhängigen Viskosität von Bedeutung ist und nachfolgend erklärt wird, wird ein Amplitudentest durchgeführt [4].

Amplitudentest

Beim Amplitudentest wird eine konstante Frequenz eingestellt und die Schwingungsamplitude kontinuierlich erhöht. Als Wert für die eingestellte Kreisfrequenz hat sich $\omega = 10 \text{ rad/s}$ als sinnvoll erwiesen und wird in der Literatur empfohlen [4].

Zur Detektierung der Grenze des LVBs werden der Speichermodul und der Verlustmodul über die Amplitude in einem doppellogarithmischen Diagramm aufgetragen. Innerhalb

des LVB liegen G' und G'' jeweils bei einem konstanten Wert. Während in diesem Bereich gemessen wird, treten in der Probe keine strukturellen Veränderungen auf und die Prüfung ist zerstörungsfrei. Bei Überschreiten des Grenzwerts der Schwingungsamplitude wird die Probenstruktur irreversibel verändert oder sogar vollkommen zerstört. Meist wird zur Ermittlung des LVB die G' -Kurve herangezogen, da diese häufig schon vor der G'' -Kurve den konstanten Bereich verlässt [4]. Als Grenzwert sollte laut ISO 6721-10 für Polymerschmelzen die Amplitude gewählt werden, bei der G' oder G'' eine Abweichung von 5 % erreicht [9].

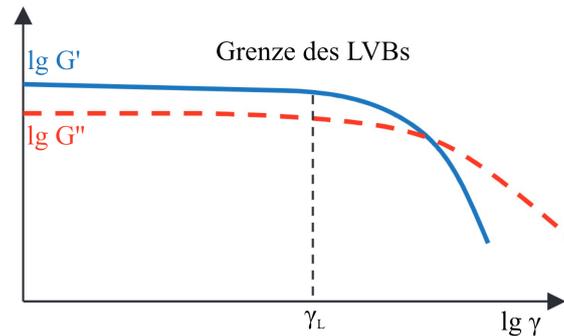


Abbildung 3.2: Speichermodul G' und Verlustmodul G'' über der Scherrate zur Bestimmung des LVBs [6]

Frequenztest

Der Frequenztest wird bei einer konstanten Amplitude durchgeführt und die Frequenz wird variiert. Die Wahl der Amplitude basiert auf dem Ergebnis des Amplitudentests. Es sollte ein Amplitudenwert gewählt werden, der sich innerhalb des linear viskoelastischen Bereichs befindet. Als Ergebnis liefert der Frequenztest die scherratenabhängige Viskosität [4].

Zeitstandversuch

Beim Zeitstandversuch wird sowohl für die Amplitude als auch für die Frequenz ein konstanter Wert gewählt. Dadurch lässt sich das zeitabhängige Verhalten einer Probe untersuchen. Der Zeitstandversuch gibt Aufschluss über mögliche Vernetzungsreaktionen sowie die thermische Stabilität einer Probe. Ein Ansteigen der Viskosität über die Zeit kann auf eine thermische Degradierung des Probenmaterials hinweisen [4].

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wird ein Rheometer mit der Bezeichnung MCR 702 Multidrive der Firma Anton Paar verwendet. Der Versuchsraum kann bis 400°C erhitzt werden und mit Gas gespült werden. Um eine Degradierung der Polymere an der Luft während der Dauer der Messungen und dadurch eine Verfälschung der Messwerte zu verhindern, wird der Versuchsraum während der Messungen in diesem Fall mit Stickstoff gespült.

Mathematische Beschreibung der Scherviskosität von Kunststoffschmelzen

Der Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate lässt sich mit verschiedenen mathematischen Ansätzen beschreiben. Sie beruhen darauf, dass sich die Viskositätskurve von strukturviskosen Fluiden aus zwei nahezu linearen Bereichen (newtonscher Bereich und Scherverdünnungsbereich) und einem Übergangsbereich zusammensetzt (s. Abb. 2.9) [6]. Eine relativ einfache Methode zur Berechnung der Scherviskosität im Scherverdünnungsbereich ist der Potenzansatz von Ostwald und de-Waele [6].

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.7)$$

$$n - 1 = \frac{\Delta \log(\eta)}{\Delta \log(\dot{\gamma})} \quad (3.8)$$

Dabei ist K der Konsistenzfaktor, der die Viskosität bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 1\text{s}^{-1}$ angibt, und n der Viskositätsexponent. $n - 1$ kann als Steigung im Scherraten/Viskositäts-Diagramm mit doppellogarithmischer Skalierung abgelesen werden [5]. Newtonsche Fluide haben einen Viskositätsexponenten von $n = 1$. Bei strukturviskosen Kunststoffschmelzen liegt der Viskositätsexponent zwischen 0 und 1 [6].

3.2 Oberflächenspannung

Mit der Stempelmethode lässt sich die Oberflächenspannung von diversen Medien auch bei höheren Temperaturen messen. Dazu wird das Prüfmedium auf einen Stempel aufgebracht, sodass dieses die gesamte Stempeloberfläche ausfüllt und sich eine Tropfenform ausbildet, wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Anhand der Tropfenkontur und der Dichte des Fluids lässt sich unter Zuhilfenahme der Young-Laplace-Gleichung (3.9) die Oberflächenspannung bestimmen [10].

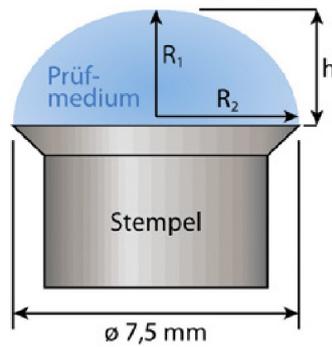


Abbildung 3.3: Stempel mit Prüfmittel [10]

$$\sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \rho \cdot g \cdot h \quad (3.9)$$

Dabei ist σ die Oberflächenspannung, R_1 und R_2 die Hauptkrümmungsradien, ρ die Dichte des Fluids, g die Erdbeschleunigung und h die vertikale Höhe des Tropfens [10]. Die gemessene Oberflächenspannung ist unabhängig vom Tropfenvolumen. Bei Vergrößerung und auch bei Verkleinerung des Tropfens können die gleichen Oberflächenspannungswerte gemessen werden. Außerdem hat das Stempelmaterial keinen Einfluss auf die Messung [10].

In Abbildung 3.4 ist der Versuchsaufbau zu sehen. Der Stempel wird in einen Stahlblock eingesetzt, welcher durch Heizstäbe beheizt wird. Zur Regelung der Temperatur wird ein Temperatursensor im Stahlblock platziert. Der Stempel wird von hinten mit einer Lampe angestrahlt, damit Konturen deutlicher erkannt werden können. Vor dem Stempel ist eine Kamera platziert, die diesen fotografiert und die Bilder auf einen PC überträgt.

3.3 Faser-Matrix-Kontaktwinkel

Die Meniskus-Methode ist eine unkomplizierte Möglichkeit zur Messung des Faser-Matrix-Kontaktwinkels. Dabei handelt es sich um ein optisches Verfahren. Eine Faser wird vertikal in eine Flüssigkeit eingetaucht. An der Grenzfläche zwischen Faser und Flüssigkeit bildet sich durch die Kapillarkraft ein Meniskus aus. Am Dreiphasenpunkt

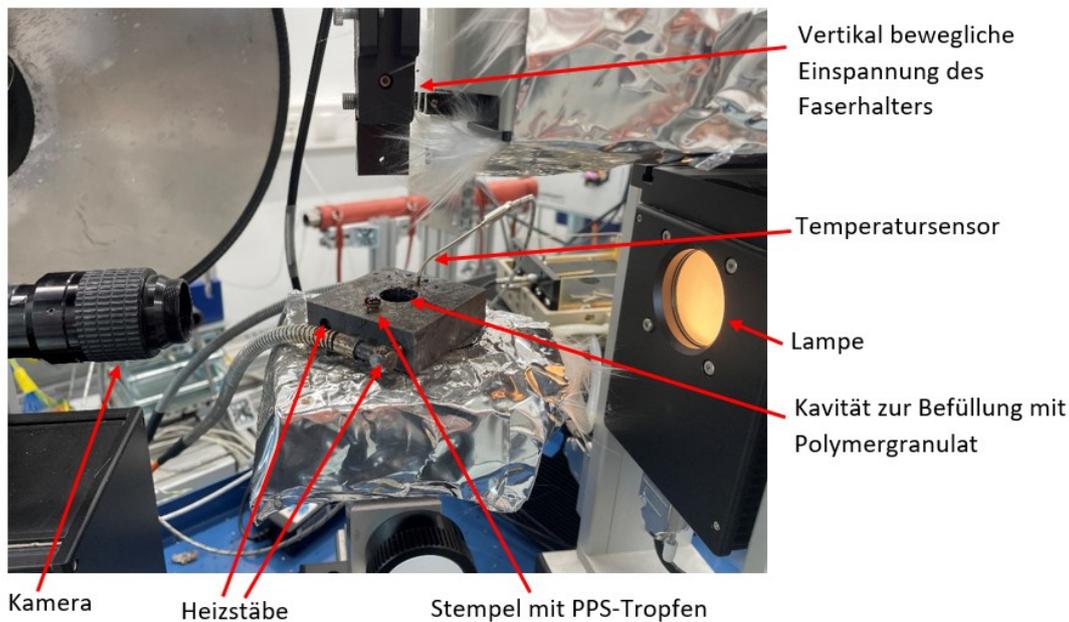


Abbildung 3.4: Versuchsaufbau zur Messung der Oberflächenspannung und des Kontaktwinkels

des Meniskus bildet ein Kontaktwinkel, welcher vom Benetzungsverhalten der Flüssigkeit auf der Faseroberfläche abhängig ist [28].

Es lassen sich mit dieser Methode sowohl statische als auch dynamische Kontaktwinkel messen. Bei letzterem wird die Faser mit einer bestimmten Geschwindigkeit aus der Flüssigkeit herausgezogen. Qiu et al. [29] legen nahe, dass ein dynamischer Kontaktwinkel bei einer Geschwindigkeit von unter 20 mm/min als statischer Kontaktwinkel betrachtet, werden kann [29].

In Abbildung 3.5 ist der Versuchsaufbau zur Messung der Faser-Polymer-Kontaktwinkels schematisch dargestellt. Das Polymer wird in Granulatform in die Kavität eines beheizten Stahlblocks gegeben und aufgeschmolzen. Wichtig ist, dass die Kavität bis zum Rand ausgefüllt wird, sodass die Schmelze eine Wölbung nach oben bildet, damit der Kontaktwinkel auf der Aufnahme nicht verdeckt wird und erkennbar ist. Die Kohlefaser wird im Faserhalter eingespannt und senkrecht in die Polymerschmelze eingestochen. Dann wird die eingespannte Faser wieder langsam nach oben bewegt und dabei fotografiert. Faser und Polymer werden dabei von hinten mit einer Lichtquelle beleuchtet.

Der grundlegende vorliegende Versuchsaufbau zur Messung der Oberflächenspannung, der in Abbildung 3.4 zu sehen ist, wird auch für die Kontaktwinkelmessung verwendet. Dazu wird der Faserhalter mit eingespannter Faser in der dargestellten Einspannung befestigt und die Messung wie oben beschrieben durchgeführt.

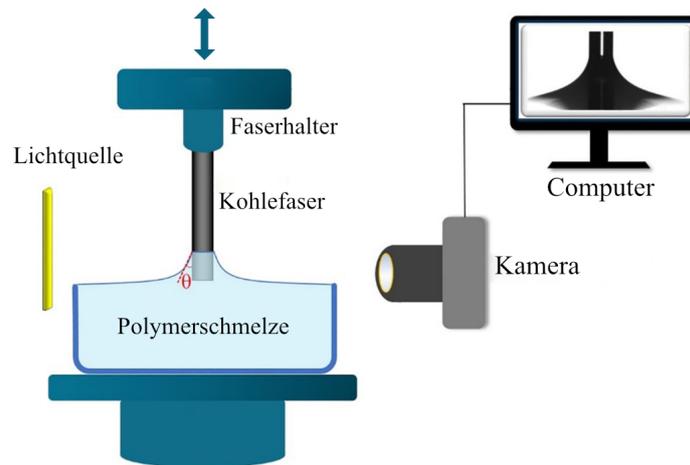


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau zur Messung des Faser-Polymer-Kontaktwinkels [11]

Im Nachgang wird das Bild analysiert. Dazu wird zunächst mittels einem Python-Skript eine Kantenerkennung durchgeführt. Dann werden an die Kanten der Faser und der Fluidoberfläche Linien angelegt und der Winkel dazwischen gemessen.

4 Messung der Einflussparameter

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse der Viskosität, der Oberflächenspannung und des Faser-Matrix-Kontaktwinkels mit PLA und PPS aufgezeigt. Die Polymere liegen für die Messungen in Granulatform bzw. bei der Viskositätsmessung in runden Plättchen vor. Vor allen Messungen wird das Material getrocknet, um zu verhindern, dass eine eventuelle Feuchtigkeit der Thermoplaste das Messergebnis beeinflusst. Aus Abschnitt 2.4 kann entnommen werden, dass der gemeinsame Haupteinflussfaktor aller Parameter die Temperatur ist. Dementsprechend werden die Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

4.1 Viskosität

Beim Amplitudentest wurde entsprechend der Empfehlung eine Kreisfrequenz von 10 rad/s gewählt und die Schwingungsamplitude von 0,01 % bis 100 % variiert. Ab einer Amplitude von ca. 35 % fällt der Speichermodul von PPS bei $310 \text{ }^\circ\text{C}$ merklich ab. Dies ist die Grenze des linear viskoelastischen Bereichs. Für den Frequenzsweep wurde eine Schwingungsamplitude von 1 % gewählt. Da die Kurvenverläufe für unterschiedliche Temperaturen sehr ähnlich sind, liegt $\gamma = 1 \text{ %}$ auch bei den anderen gewählten Temperaturen im LVB. Daher wird diese Amplitude bei allen Temperaturen für den Frequenztest gewählt. Die scherratenabhängige Viskosität von PPS wurde nacheinander bei Temperaturen von $310 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $350 \text{ }^\circ\text{C}$ in 10er Schritten im Frequenztest gemessen. Während der Messungen wurde die Kreisfrequenz von 628 rad/s bis $0,1 \text{ rad/s}$ variiert. Die obere Grenze von 628 rad/s entspricht einer Frequenz von 100 Hz und ist durch das Rheometer festgelegt.

Nach Anwendung der Cox-Merz-Regel sind die Viskositäten von PPS und PLA über der Scherrate in Abb. 4.1 und Abb. 4.2 zu sehen. Zudem konnte im Zeitstandversuch bei allen Temperaturen keine zeitliche Veränderung der Viskosität festgestellt werden, was bedeutet, dass PPS im Zeitraum der Messung unter Stickstoffeinfluss nicht degradiert oder seine Struktur über die Zeit bei gleichbleibender Belastung verändert.

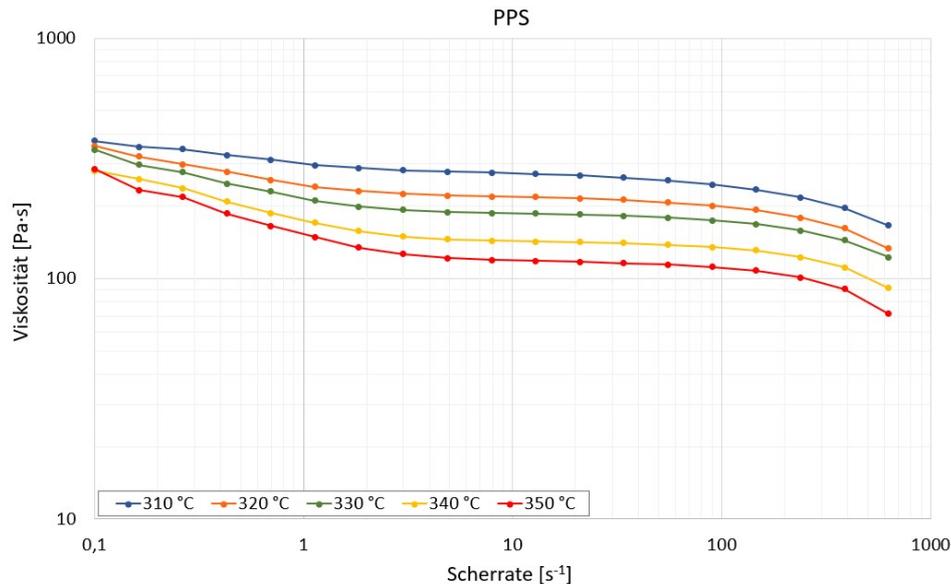


Abbildung 4.1: Viskosität von PPS über der Scherrate

Die Viskositätskurven von PPS zeigen einen Abfall der Viskosität im niedrigen Scherratenbereich. Der anfängliche Abfall der Kurve ist bei höheren Temperaturen größer. Im mittleren Scherratenbereich verhält sich die Viskosität bei allen Temperaturen relativ konstant, es ist nur eine geringe Abnahme zu erkennen. Bei höheren Scherraten fällt die Viskosität wieder stärker ab. Das Absinken der Viskosität bei steigender Scherrate zeigt das scherverdünnende Verhalten des Thermoplastes. Bei steigender Temperatur ist eine Abnahme der Viskosität erkennbar.

Abgesehen von der Temperatur wurden für die Rheologie-Messungen von PLA dieselben Parameter gewählt wie bei PPS. Die Messungen mit PLA wurden bei Temperaturen von $180^{\circ}C$ bis $220^{\circ}C$ in 10er Schritten analog zu denen mit PPS durchgeführt.

Die Viskosität von PLA bleibt bei allen Temperaturen im Scherratenbereich von ca. $0,1s^{-1}$ bis $10s^{-1}$ jeweils auf einem annähernd konstanten Wert. Danach sinkt die Viskosität ab. Der Abfall der Kurven findet bei höheren Temperaturen etwas später statt. Auch bei PLA ist das scherverdünnende Verhalten in den Viskositätskurven deutlich zu erkennen.

Sowohl bei PPS als auch bei PLA ist erkennbar, dass die Viskositätsverläufe über die Scherrate bei den verschiedenen Temperaturen ähnlich ist. Demnach könnten die Viskositäten für andere Temperaturen näherungsweise abgeschätzt werden.

Zusätzlich zu PPS und PLA wurden auch noch Viskositätsmessungen mit Polyetheretherketon (PEEK), einem weiteren teilkristallinen Thermoplast, und ULTEM™ 9085,

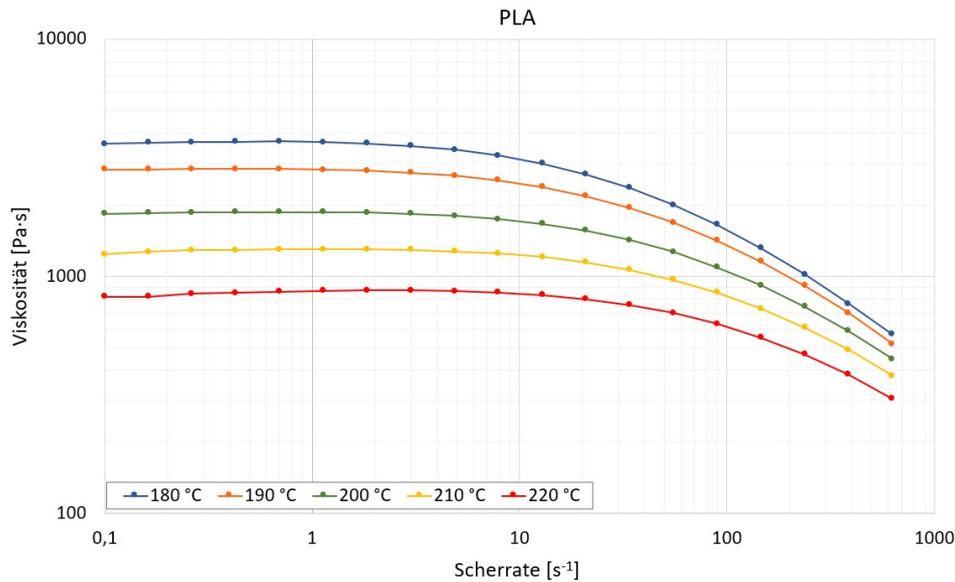


Abbildung 4.2: Viskosität von PLA über Scherrate

einem amorphen Thermoplast, durchgeführt. Die Viskositätskurven sind dem Anhang A zu entnehmen.

4.2 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wurde für PPS im Temperaturbereich $310\text{ °C} \leq T \leq 350\text{ °C}$ und für PLA im Temperaturbereich $210\text{ °C} \leq T \leq 230\text{ °C}$ gemessen. Das Granulat wurde auf dem erhitzten Stempel platziert und aufgeschmolzen. Nach einer Wartezeit von 5 Minuten, in denen sich die Tropfenform ausbildet, wurde eine Aufnahme mit der Kamera gemacht.

In Abbildung 4.3 ist ein Tropfen der PPS-Schmelze zu sehen. Mithilfe eines Python-Skripts wurde an die Tropfenkontur eine Ellipse (blau) angelegt. Die grüne Linie markiert die Basislinie des Tropfens bzw. die Stempeloberfläche und der rote Punkt die höchste Stelle des Tropfens. Die dabei bestimmten Maße des Tropfens sowie die Erdbeschleunigung und die Dichte des Polymers werden dann in die Young-Laplace-Gleichung (3.9) eingesetzt. Für PPS wird die in Schmidts Arbeit [2] gemessene Dichte von $1,317\text{g/cm}^3$ verwendet. Die Dichte von PLA wird dem Datenblatt von NatureWorks [30] entnommen und beträgt $1,24\text{g/cm}^3$. Bei beiden Werten handelt es sich um die Festkörper-Dichte bei Raumtemperatur. Da eine Messung der Dichte bei den Prüftemperaturen vor Ort nicht möglich ist und auch in der Literatur keine Werte gefunden werden konnten, wird die Berechnung mit den genannten Dichten durchgeführt. (Die genormte Methode zur Dich-

tebestimmung von Kunststoffen (ISO 1183-1 [31]) bezieht sich auf eine Temperatur von $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, für höhere Temperaturen existiert keine genormte Methode.)

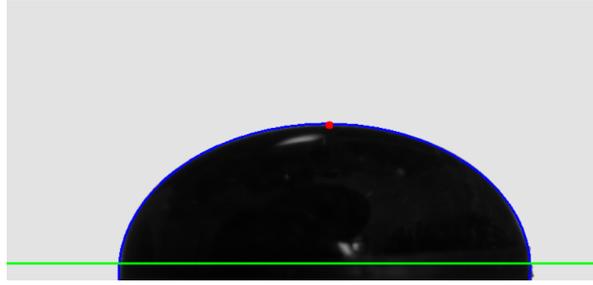


Abbildung 4.3: Auswertung der Oberflächenspannung am PPS-Tropfen mithilfe eines Python-Skripts

Die Oberflächenspannung beider Polymerschmelzen nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Abnahme ist bei PLA größer als bei PPS. Eine Abnahme der Oberflächenspannung von Kunststoffschmelzen wurde bereits in der Literatur beobachtet. Sie verhält sich meist linear [26]. Ein linearer Zusammenhang kann auch in den vorliegenden Messergebnissen erkannt werden.

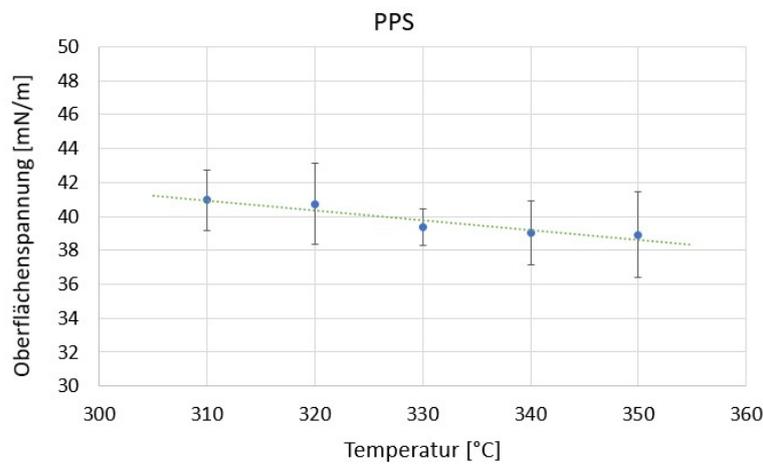


Abbildung 4.4: Oberflächenspannung von PPS über der Temperatur

Die Oberflächenspannung von PPS lässt sich anhand der Messwerte im Temperaturbereich $310\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ wie folgt beschreiben:

$$\sigma_{l,PPS} = 58,889\text{ mN/m} - 0,0579 \frac{\text{mN/m}}{^{\circ}\text{C}} \cdot T[^{\circ}\text{C}] \quad (4.1)$$

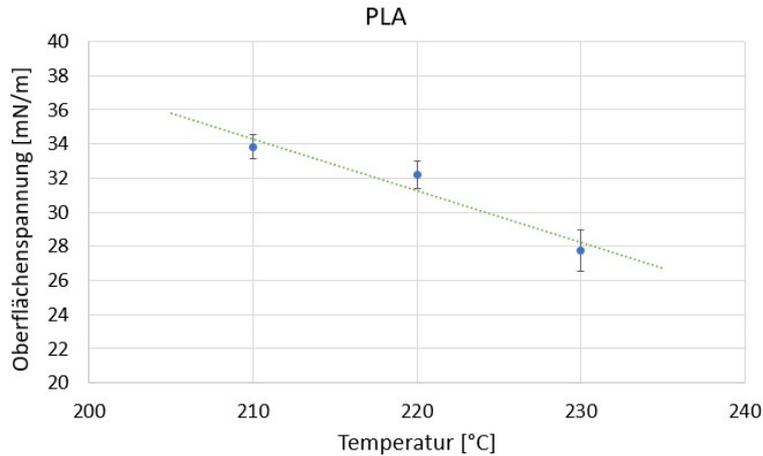


Abbildung 4.5: Oberflächenspannung von PLA über der Temperatur

Für PLA lässt sich die Oberflächenspannung anhand der Messwerte im Temperaturbereich $210\text{ °C} \leq T \leq 230\text{ °C}$ wie folgt beschreiben:

$$\sigma_{l,PLA} = 98,031\text{ mN/m} - 0,3035 \frac{\text{mN/m}}{\text{°C}} \cdot T[\text{°C}] \quad (4.2)$$

Mögliche Fehlerquellen

Die Messungen wurden an der Luft, ohne eine Spülung mit Schutzgas durchgeführt. Je länger die Durchführung der Messung dauert, desto höher ist die Gefahr der Degradierung der Kunststoffe.

Da die Beheizung des Polymers durch die Temperierung des Stahlblocks und des darin eingesetzten Stahlstempels geschieht und der Messraum nicht zusätzlich durch eine abgeschlossene Messzelle geregelt wird, kann nicht garantiert werden, dass an jeder Stelle des Polymertropfens (vorallem an dessen Oberfläche) tatsächlich die eingestellte Temperatur herrscht. Die Temperatur im Inneren der Schmelze wurde stichpunktartig gemessen, aber an der Oberfläche war dies nicht möglich. Es besteht die Möglichkeit, dass die Temperatur an der Polymeroberfläche etwas niedriger ist, was in einer höheren gemessenen Oberflächenspannung resultieren würde.

Zudem wurden wie bereits erwähnt zur Berechnung der Oberflächenspannung die Dichten bei Raumtemperatur verwendet. In der Literatur konnte bei anderen Polymerschmelzen eine Abnahme der Dichte bei steigender Temperatur festgestellt werden [32]. Wird angenommen, dass die tatsächlichen Dichten der Polymerschmelzen bei der Messung geringer sind, so ergeben sich auch niedrigere Werte für die Oberflächenspannung.

4.3 Faser-Matrix-Kontaktwinkel

Zum Zeitpunkt der Kontaktwinkelmessungen stand nur die Faser T800H 50B von Toray zur Verfügung. Im Gegensatz zu den Fasern, die zur Filamentherstellung verwendet wurden, enthielten diese bei Lieferung eine Schlichte. Die Stabilität einer Schlichte kann nur vor Ablauf des Verwendungsdatums garantiert werden, da sich die Schlichte im Laufe der Zeit durch Umwelteinflüsse abbaut. Da die vorliegenden Kohlefasern dieses Verwendungsdatum bereits überschritten haben, wird angenommen, dass die Schlichte nicht mehr intakt ist und den Faser-Polymer-Kontaktwinkel kaum beeinflusst. Zudem kann angenommen werden, dass diese sich bei den hohen Messtemperaturen zersetzt [2].

4.3.1 Vorversuch

In einem Vorversuch wurde getestet, ob der gewählte Versuchsaufbau valide Ergebnisse für den Kontaktwinkel an einer Faser liefert. Dazu wurde der Kontaktwinkel von Wasser an einer Kohlefaser bei Umgebungstemperatur gemessen und mit Literaturwerten verglichen. In Abbildung 4.6 ist eine Aufnahme der Kontaktwinkelmessung mit Wasser zu sehen.

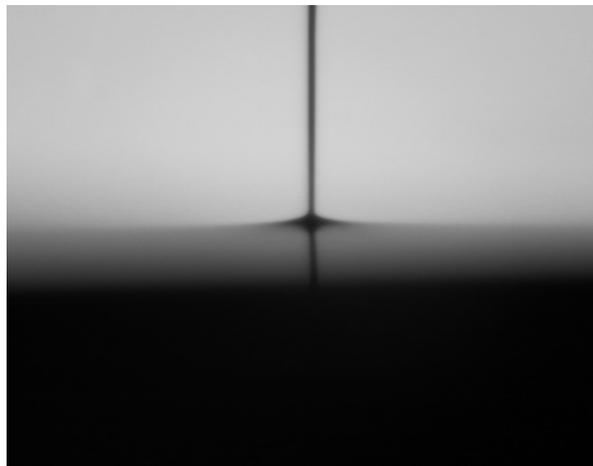


Abbildung 4.6: Aufnahme einer Kohlefaser in Wasser

Dabei konnte ein Kontaktwinkel von $42,0 \pm 5,7^\circ$ mithilfe der optischen Methode gemessen werden. Wang et al. [33] haben einen Wert von $41,7 \pm 7,1^\circ$ an einer ungeschlichteten Kohlefaser gemessen. Da der gemessene Wert dem aus der Literatur sehr nahe kommt, kann der gewählte Messaufbau als sinnvoll erachtet werden.

Da der Vergleichswert von einer ungeschlichteten Faser stammt, kann zudem angenom-

men werden, dass die abgelaufene Schlichte der vorhandenen Fasern tatsächlich keinen merklichen Einfluss hat.

Tabelle 4.1: Kontaktwinkel von Wasser an einer Kohlefaser bei Umgebungstemperatur

	Kontaktwinkel Literatur	Kontaktwinkel gemessen
Wasser	$41,7^\circ \pm 7,1^\circ [33]$	$42,0^\circ \pm 5,7^\circ$

4.3.2 Messung

Der Kontaktwinkel von PPS an einer Kohlefaser wurde bei Temperaturen von 320°C bis 350°C in 10°C -Schritten gemessen. Das Ergebnis des Kontaktwinkels über der Temperatur ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Bei niedrigeren Temperaturen wie 310°C war es mit dem vorliegenden Messaufbau allerdings nicht möglich, die Kohlefaser in die Polymerschmelze einzustecken, da die Faser bei jedem Versuch weggeknickt ist. Diese Problem hängt vermutlich mit der hohen Viskosität der Schmelze zusammen.

Der Faser-Polymer-Kontaktwinkel wurde bei PLA bei 210°C , 220°C und 230°C gemessen. Der gemessene Kontaktwinkel über der Temperatur ist Abbildung 4.8 abgebildet. Auch bei PLA trat das Problem der wegknickenden Faser bei Temperaturen unter 210°C auf, sodass der Kontaktwinkel bei diesen Temperaturen nicht gemessen werden konnte. Bei beiden Polymeren ist erkennbar, dass der Kontaktwinkel an der Kohlefaser mit steigender Temperatur abnimmt. Der Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Temperatur kann ausgehend von den vorliegenden Messergebnissen als linear angesehen werden.

Für PPS ergibt sich im gemessenen Temperaturbereich für $320^\circ\text{C} \leq T \leq 350^\circ\text{C}$ folgender Zusammenhang:

$$\theta_{PPS} = 54,58^\circ - 0,1134 \frac{^\circ}{^\circ\text{C}} \cdot T [^\circ\text{C}] \quad (4.3)$$

Für PLA ergibt sich im gemessenen Temperaturbereich für $210^\circ\text{C} \leq T \leq 230^\circ\text{C}$ folgender Zusammenhang:

$$\theta_{PLA} = 59,502^\circ - 0,1841 \frac{^\circ}{^\circ\text{C}} \cdot T [^\circ\text{C}] \quad (4.4)$$

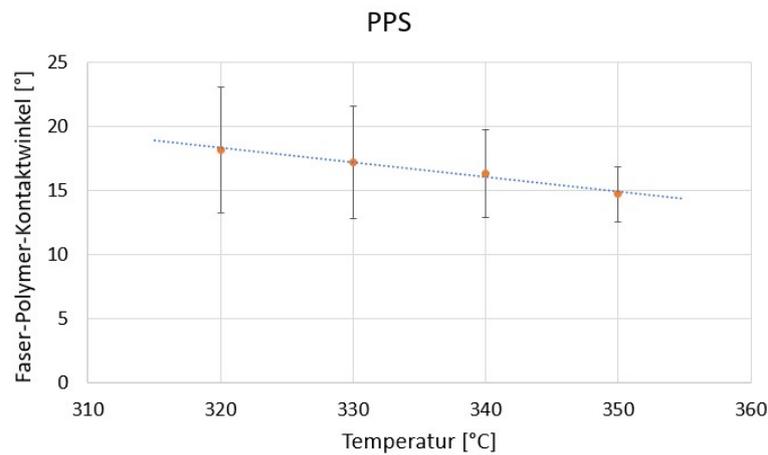


Abbildung 4.7: Kontaktwinkel von PPS an einer Kohlefaser über der Temperatur

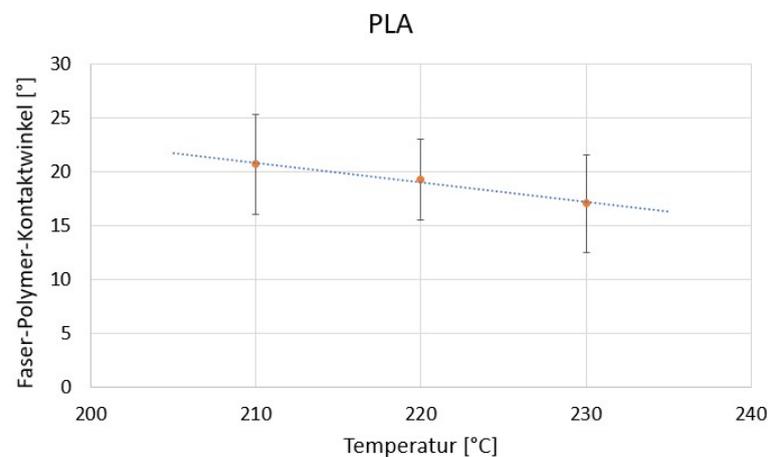


Abbildung 4.8: Kontaktwinkel von PLA an einer Kohlefaser über der Temperatur

Mögliche Fehlerquellen

Wie auch bei der Messung der Oberflächenspannung findet die Messung der Faser-Polymer-Kontaktwinkels an der Luft statt, was mit der Zeit zur Degradierung des Materials führen kann und die Messwerte verfälschen kann. Sowohl bei der Messung der Oberflächenspannung als auch beim Kontaktwinkel wäre es sinnvoll, diese in einem beheizten, abgeschlossenen Messraum mit Spülung mit einem Schutzgas durchzuführen, um eine mögliche Degradierung durch Reaktion mit Sauerstoff zu verhindern und überall die gewünschte Messtemperatur zu gewährleisten. Mit den gegebenen Mitteln ist dies im Rahmen dieser Arbeit in der zur Verfügung stehenden Zeit allerdings nicht umsetzbar gewesen.

Außerdem beeinflusst die Auflösung der Kamera die Genauigkeit der Messung. Unschär-

fe in den Aufnahmen führt zu Ungenauigkeit in der Kantenerkennung. Zudem ist der Übergang zwischen Faser und Fluid farblich bzw. anhand der Grauwerte nicht erkennbar, sodass er nur anhand der Form erahnt werden kann. Dies führt zu Ungenauigkeiten in der Messung bzw. der Auswertung der Aufnahmen.

5 Korrelation zum Voidgehalt und den Voidarten

In diesem Kapitel wird untersucht, wie die modifizierte Kapillarzahl mit dem Voidgehalt der Filamente und den in Kapitel 2 beschriebenen Voidarten zusammenhängt. Dazu werden zunächst die eingestellten Prozessparameter und Imprägniervarianten vorgestellt. Basierend darauf und auf den im vorigen Kapitel ermittelten, materialabhängigen Größen erfolgt die Berechnung der jeweiligen modifizierten Kapillarzahl.

Da die Imprägnieranlage zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht einsatzbereit ist, erfolgt die Korrelationsuntersuchung anhand der von Schmidt in seiner Arbeit [2] hergestellten Filamente. Die Nummerierung der Imprägniervarianten, bei denen die Filamente hergestellt wurden, wurde aus Schmidts Arbeit [2] übernommen.

Zur Untersuchung der Filamente werden diese nach der Herstellung mithilfe einer Rotationssäge in ca. 2 cm lange Stücke geschnitten. Anschließend werden die Filamentabschnitte mit Gold besputtert, in Probenhalter eingesetzt und in ein Harz eingebettet. Die Probenkörper werden danach geschliffen und poliert. Von den behandelten Proben werden dann Mikroskopieaufnahmen gemacht. Die Aufnahmen werden anhand eines Python-Skripts analysiert, welches eine Randerkennung des Filaments durchführt und dessen Bestandteile anhand der Graustufen erkennt. Dadurch können die Volumengehalte von Fasern, Matrix und Voids bestimmt werden.

Das Sputtern sorgt dabei zum Einen dafür, dass kein Einbettharz in das Filament gelangt und zum Anderen, dass bei der Bildanalyse besser zwischen Einbettharz und Filament unterschieden werden kann.

Die ermittelten Gesamt-Voidvolumengehalte stimmen nicht hundertprozentig mit denen in Schmidts Arbeit ([2]) überein, da die optische Beurteilung der Schliffbilder anhand von Grauwerten durch die gewählten Grenzwerte und Belichtungsverhältnisse, Unschärfe etc. beeinflusst werden kann. Eine erneute Auswertung der Mikroskopieaufnahmen in dieser Arbeit war allerdings notwendig, um auch die VVGs der einzelnen Voidarten zu ermitteln.

5.1 Prozessparameter

Der Aufbau der Anlage zur Herstellung der Filamente entspricht dem in Abbildung 2.4 dargestellten Schema. Alle vorhandenen Filamente haben PPS als Matrix und wurden bei einer Imprägniertemperatur von $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt. Als Abzugsgeschwindigkeiten, also der Geschwindigkeit, mit der das fertige Filamente aus der Anlage gezogen wird, wurden $10\frac{\text{mm}}{\text{s}}$, $20\frac{\text{mm}}{\text{s}}$ und $30\frac{\text{mm}}{\text{s}}$ gewählt. Die Imprägnierprozesse wurden jeweils einmal ohne und einmal mit Ultraschallimprägnierung durchgeführt. In Tabelle 5.1 sind die Prozessparameter der ersten untersuchten Imprägniervorgänge (Versuchsreihe 4) aufgelistet. Diese wurden mit ungeschlichteten Fasern mit der Bezeichnung T700G von Toray hergestellt. Die Fasern werden im Folgenden als CF-UN bezeichnet [2].

Tabelle 5.1: Prozessparameter der Versuchsreihe 4 [2]

Nr.	Faser	Ultraschallamplitude [%]	Abzugsgeschwindigkeit [$\frac{\text{mm}}{\text{s}}$]	Imprägnierdruck [bar]	Temperatur Austragsdüse [$^{\circ}\text{C}$]	Temperatur Konsolidierdüse [$^{\circ}\text{C}$]	Temperierstrecke
4.1.1	CF-UN	0	10	25	350	350	2x25 cm
4.1.2	CF-UN	0	20	25	350	350	2x25 cm
4.2.1	CF-UN	50	10	25	350	350	2x25 cm
4.2.2	CF-UN	50	20	25	350	350	2x25 cm

Im zweiten Durchgang wurde aufgrund von Lieferschwierigkeiten die Faser AS7 12K von Hexcel verwendet. Es handelt sich ebenfalls um ungeschlichtete Fasern, die sich in ihren Eigenschaften nicht nennenswert von den zuvor genutzten Fasern CF-UN unterscheiden. Abgesehen von Imprägnierdruck, der von 20 bar auf 25 bar erhöht wurde, wurden die Prozessparameter für den zweiten Durchgang nicht verändert [2]. Eine Auflistung der Parameter des zweiten Durchgangs (Versuchsreihe 5) ist in Tabelle 5.2 zu finden.

Für die Herstellung der Filamente in Versuchsreihe 6 wurde hinter der Konsolidierdüse eine Bügelzone platziert, welche mit $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ beheizt wird. Der schematische Aufbau ist

Tabelle 5.2: Prozessparameter der Versuchsreihe 5 [2]

Nr.	Faser	Ultraschallamplitude [%]	Abzugsgeschwindigkeit [$\frac{mm}{s}$]	Imprägnierdruck [bar]	Temperatur Austragsdüse [$^{\circ}C$]	Temperatur Konsolidierdüse [$^{\circ}C$]	Temperierstrecke
5.1.1	AS7	0	10	20	350	350	2x25 cm
5.1.2	AS7	0	20	20	350	350	2x25 cm
5.1.3	AS7	0	30	20	350	350	2x25 cm
5.2.1	AS7	50	10	20	350	350	2x25 cm
5.2.2	AS7	50	20	20	350	350	2x25 cm
5.2.3	AS7	50	30	20	350	350	2x25 cm

in Abbildung 5.1 zu sehen. Abgesehen davon wurden die Prozessparameter nicht verändert [2]. Diese sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

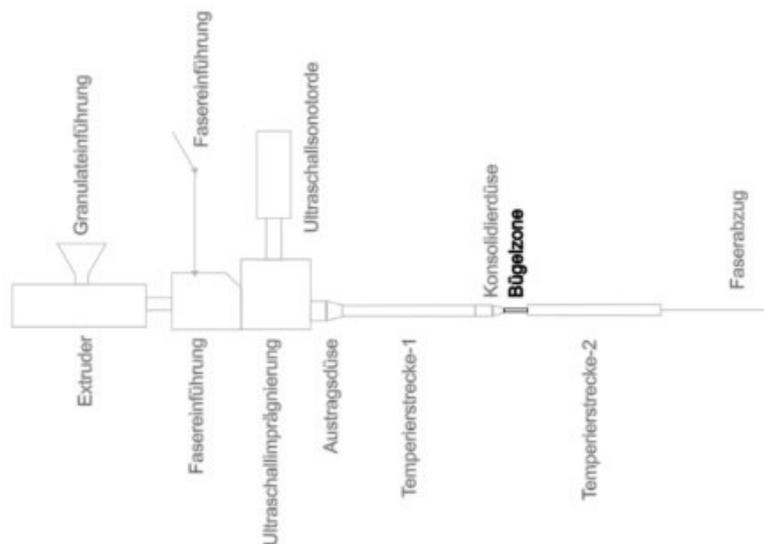
**Abbildung 5.1:** Schematischer Aufbau der Anlage für Versuchsreihe 6 [2]

Tabelle 5.3: Prozessparameter der Versuchsreihe 6 [2]

Nr.	Faser	Ultraschallamplitude [%]	Abzugsgeschwindigkeit [$\frac{mm}{s}$]	Imprägnierdruck [bar]	Temperatur Austragsdüse [$^{\circ}C$]	Temperatur Konsolidierdüse [$^{\circ}C$]	Temperatur Bügelzone [$^{\circ}C$]	Temperierstrecke
6.1.1	AS7	0	10	20	350	350	330	2x25 cm
6.1.2	AS7	0	20	20	350	350	330	2x25 cm
6.1.3	AS7	0	30	20	350	350	330	2x25 cm
6.2.1	AS7	50	10	20	350	350	330	2x25 cm
6.2.2	AS7	50	20	20	350	350	330	2x25 cm
6.2.3	AS7	50	30	20	350	350	330	2x25 cm

5.2 Berechnung der modifizierten Kapillarzahl

Berechnung der Fließgeschwindigkeit der Polymerschmelze

Da die Rohr-Geometrie sowie die Austrittsgeschwindigkeit des Filaments bekannt sind, kann die Fließgeschwindigkeit der Polymerschmelze mithilfe der Kontinuitätsgleichung berechnet werden [13]:

$$\dot{V}_1 = \dot{V}_2 \quad (5.1)$$

$$A_1 v_1 = A_2 v_2 \quad (5.2)$$

Aus der Kontinuitätsgleichung und den in Abbildung 5.2 dargestellten Volumenströmen ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\dot{V}_{pol,1} + \dot{V}_{faser} - \dot{V}_{pol,Verlust} = \dot{V}_{pol,2} + \dot{V}_{faser} \quad (5.3)$$

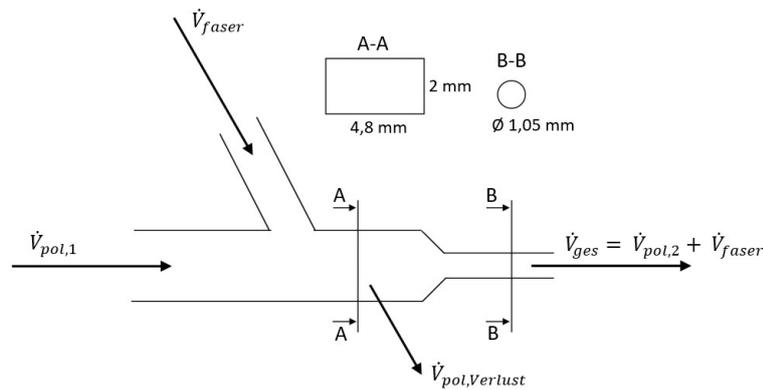


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Polymer- und Fasereinführung

Die geometrischen und prozessbedingten Parameter zur Berechnung der Fließgeschwindigkeit können Tabelle 5.4 entnommen werden. Die Querschnittsfläche der Faser-Rovings stammt aus dem technischen Datenblatt des Herstellers. Der Anteil des Verlust-Volumenstroms des Polymers vom Eintrittsvolumenstrom wurde experimentell bei 0 % und 50 % Ultraschallamplitude bestimmt.

Tabelle 5.4: Parameter zur Berechnung der Fließgeschwindigkeit

Maße Materialzusammenführung	2 mm x 4,8 mm
Durchmesser Austritt	1,05 mm
Querschnittsfläche 12 k 800 tex Faser-Roving	0,45 mm ² [34]
Verlust-Volumenstrom bei 0 % Ultraschallamplitude	0,135 · $\dot{V}_{pol,1}$
Verlust-Volumenstrom bei 50 % Ultraschallamplitude	0,230 · $\dot{V}_{pol,1}$

Die modifizierte Kapillarzahl wird in der Literatur mit Liquid Composite Moulding (LCM)-Prozessen in Verbindung gebracht, bei denen der Faser-Rohling in einer Form platziert wird und während des Prozesses nicht bewegt wird. Bei der Imprägnierung wird das flüssige Matrixmaterial in die Form eingeleitet. Da die Endlosfasern im vorliegenden Imprägnierprozess bewegt werden (mit der Abzugsgeschwindigkeit), ist es sinnvoll, dies bei der Berechnung der modifizierten Kapillarzahl einzubeziehen und statt der Polymerfließgeschwindigkeit die Differenzgeschwindigkeit zwischen Polymer und Faser einzusetzen.

Berechnung der Scherrate zur Bestimmung der Viskosität

Die Scherrate in einem Rechteckrohr lässt sich mit folgender Formel berechnen [6]:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{6\dot{V}}{b \cdot h^2} \quad (5.4)$$

Da die Modellierung von Fließvorgängen mit Faserverstärkung komplex ist und dafür weitere Größen wie z.B. der Permeabilitätstensor, dessen Messung im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich ist, benötigt werden, wird die Scherrate vereinfacht mit der obenstehenden Gleichung und dem Volumenstrom des Polymers am Eintritt berechnet. In der Realität wirkt nicht nur das Fließen durch ein Rohr, sondern auch das Fließen durch die Zwischenräume der Fasern und die Bewegung der Fasern zur Scherung.

Da die Ultraschallsonotrode nah am Fasereintritt liegt, wird angenommen, dass die Scherrate bei Nutzung der Ultraschallimprägnierung durch die Frequenz der Sonotrode mit 19,5 kHz bestimmt wird. Da eine Scherrate von $\dot{\gamma} = 19\,500 \text{ s}^{-1}$ außerhalb des gemessenen Bereichs liegt, wird die entsprechende Viskosität mithilfe des Potenzansatzes von Ostwald und de-Waele (3.7) berechnet. Für PPS bei einer Temperatur von 350°C ergibt sich folgender Zusammenhang für die Viskosität im Scherverdünnungsbereich ($\dot{\gamma} > 230 \text{ s}^{-1}$) :

$$\eta_{PPS,350^\circ C} = 154,13 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \dot{\gamma}^{-0,361} \quad (5.5)$$

5.3 Einfluss der Temperatur und der Abzugsgeschwindigkeit auf die modifizierte Kapillarzahl

Wie in Kapitel 4 festgestellt werden konnte, hängen die Parameter der modifizierten Kapillarzahl von der Temperatur der Polymerschmelze und der Abzugsgeschwindigkeit ab. Die Abzugsgeschwindigkeit beeinflusst zum Einen die Fließgeschwindigkeit und den Volumenstrom der Polymerschmelze und dadurch die Scherrate, welche sich wiederum auf die Viskosität auswirkt. Zum Anderen geht die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Abzugsgeschwindigkeit und Fließgeschwindigkeit direkt in die modifizierte Kapillarzahl ein. Höhere Geschwindigkeiten ergeben auch höhere modifizierte Kapillarzahlen.

Die Temperatur der Polymerschmelze beeinflusst die Viskosität, die Oberflächenspannung und den Faser-Polymer-Kontaktwinkel. Der Temperatureinfluss auf die Oberflä-

chenspannung und den Kontaktwinkel ist geringer als auf die Viskosität. Zudem geht der Kontaktwinkel nur als Kosinus in die modifizierte Kapillarzahl ein, wodurch sein Einfluss darauf noch deutlich geringer ist. Dementsprechend führt eine Erhöhung der Temperatur zur Verringerung der modifizierten Kapillarzahl.

In Abbildung 5.3 ist die modifizierte Kapillarzahl über der Temperatur bei verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten dargestellt. Dabei ist erkennbar, dass eine Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit um 10 mm/s einen deutlich größeren Einfluss auf die modifizierte Kapillarzahl hat als eine Erhöhung der Temperatur um $10 \text{ }^\circ\text{C}$.

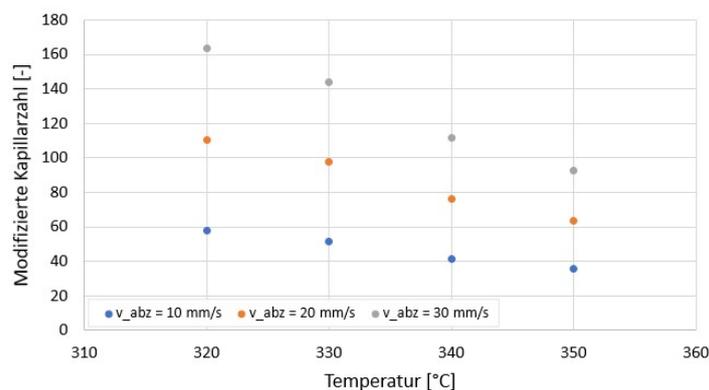


Abbildung 5.3: Modifizierte Kapillarzahl von PPS über der Temperatur bei verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten

5.4 Zusammenhang zwischen der modifizierten Kapillarzahl und Voids im Filament

5.4.1 Gesamt-Voidvolumengehalt

In Abbildung 5.4 ist der Gesamt-Voidvolumengehalt der Versuchsreihen 4, 5 und 6 über der modifizierten Kapillarzahl aufgetragen. Ähnlich zu den Diagrammen in der Literatur und Abbildung 2.7 kann hier eine V-Form erahnt werden, wie sie in Abschnitt 2.3 beschrieben wird. Im niedrigen Kapillarzahl-Bereich ist ein steiler Abfall des VVG mit steigender Kapillarzahl zu erkennen, während der VVG im höheren Kapillarzahl-Bereich weniger stark ansteigt mit steigender Kapillarzahl. Um tatsächlich eine V-Form mit einem klaren Minimum erkennen oder eben nicht erkennen zu können, ist allerdings die Datenlage zu klein. Es fehlen Kenntnisse über den Voidgehalt bei Filamenten, die bei modifizierten Kapillarzahlen zwischen 5 und 35 hergestellt wurden. Darauf wird in

Abschnitt 6.2 weiter eingegangen.

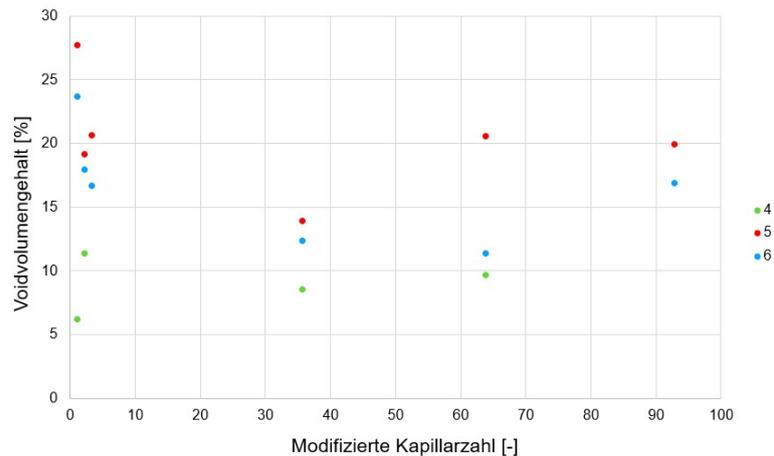


Abbildung 5.4: Gesamt-Voidvolumengehalt der Versuchsreihen 4, 5 und 6 über der modifizierten Kapillanzahl

Außerdem ist im Diagramm zu erkennen, dass die Filamente der Versuchsreihe 4 insgesamt den geringsten VVG haben, während die Filamente aus Versuchsreihe 5 den höchsten VVG haben. Zwischen Versuchsreihe 4 und 5 wurde die Faser gewechselt und der Imprägnierdruck verändert. Zwar wurde der Druck in den Messungen der Einflussparameter nicht berücksichtigt, dennoch lässt sich eine Tendenz im Hinblick auf die modifizierte Kapillanzahl aus den in Abschnitt 2.4 dargestellten Grundlagen abschätzen. Ein höherer Druck bewirkt eine Erhöhung der Viskosität und eine Verringerung der Oberflächenspannung, was insgesamt zur Erhöhung der Kapillanzahl führt. Die in Abbildung 5.4 Versuchsreihe 4 eingezeichneten Punkte müssten demnach etwas nach rechts verschoben werden. Allerdings ist der Druckeinfluss wie gesagt nur gering. Die niedrigeren VVG-Werte könnten auch die anfangs genannten Einflüsse der optischen Auswertungsmethode zustandekommen.

Der einzige Unterschied in der Herstellung der Filamente aus Versuchsreihe 5 und 6 ist der Einsatz einer Temperierstrecke mit einer Temperatur von 330°C bei Versuchsreihe 6. Bei der Berechnung der modifizierten Kapillanzahl ergeben sich in beiden Versuchsreihen die gleichen Werte bei ansonsten gleichen Prozessparametern (bspw. ergibt sich für 5.1.1 die gleiche modifizierte Kapillanzahl wie für 6.1.1). Dennoch sind die Voidvolumengehalte der Filamente mit gleicher modifizierter Kapillanzahl unterschiedlich. In Abbildung 5.5 sind beispielsweise Filamente aus den Versuchen 4.1.1, 5.1.1 und 6.1.1 zu sehen. Sie haben alle eine modifizierte Kapillanzahl von $Ca^* = 35,67$. Die unterschiedlichen VVG lassen sich dadurch erklären, dass die modifizierte Kapillanzahl nur den

Zeitraum beschreibt, in dem Faser und Polymerschmelze aufeinandertreffen. Alle Vorgänge, die nach dem Kontakt von Fasern mit Polymer passieren, kann die modifizierte Kapillanzahl dementsprechend nicht abbilden. So wird der Prozessverlauf während der Herstellung, der zur Bildung und/oder zum Transport von Voids z.B. durch räumlich-zeitliche Druckänderungen führen kann, nicht berücksichtigt [35]. Daher gibt es auch alternative Ansätze für dimensionslose Kennzahlen zur Ermittlung der optimalen Prozessbedingungen [35]. Ein Ansatz ist das Kapillarverhältnis $C = \Delta P_\gamma / P_{inj}$ mit dem Kapillardruck-Abfall ΔP_γ und dem Injektionsdruck P_{inj} [35]. Dieses Kapillarverhältnis berücksichtigt Änderungen der Fließgeschwindigkeit über die Zeit [35]. Da andere Ansätze wie das Kapillarverhältnis nicht Thema dieser Arbeit sind, wird darauf an dieser Stelle nicht näher eingegangen. Diese Information soll lediglich verdeutlichen, dass die modifizierte Kapillanzahl nicht alle Aspekte des Imprägnierprozesses berücksichtigen kann. Eine tiefere Untersuchung dessen könnte Teil einer zukünftigen Arbeit sein.

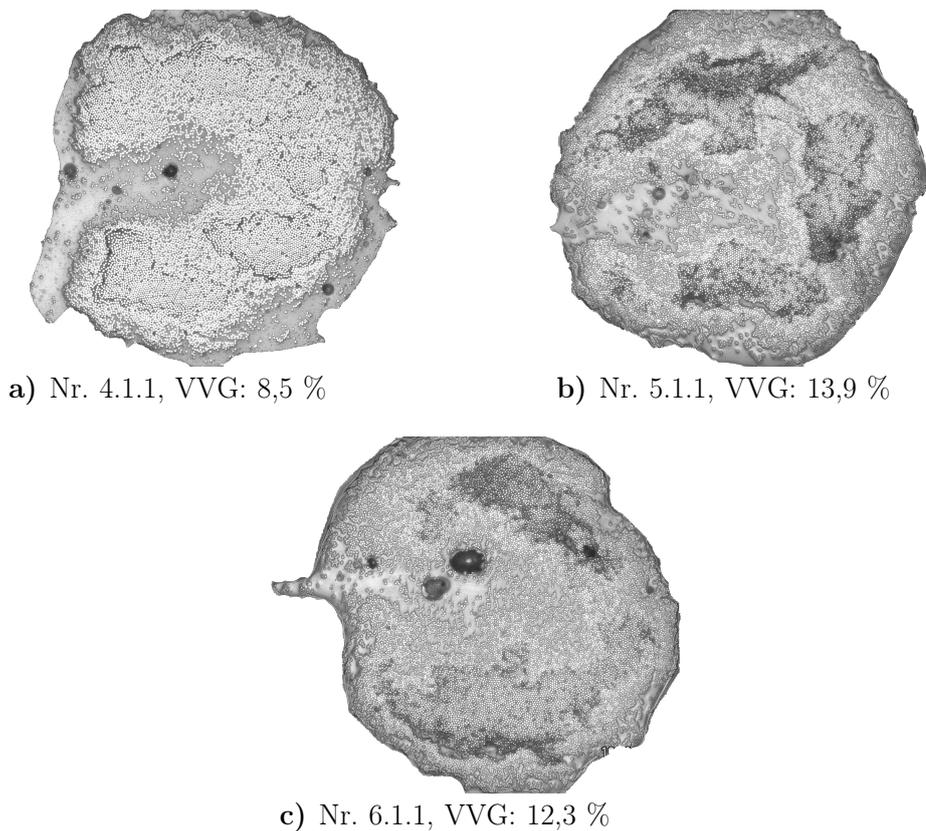


Abbildung 5.5: Mikroskopierte PPS-Filamente mit $Ca^* = 35,67$ (Bilder aus [2])

5.4.2 Voidarten im Filament

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich die verschiedenen Voidarten bei Veränderung der Kapillardzahl verhalten. Dazu werden die Voids anhand der in Abschnitt 2.3 genannten Einteilung für Filamente in Macro-, Meso- und Micro-Voids eingeordnet. In den Abbildungen 5.6, 5.7 und 5.9 sind die Volumengehalte der verschiedenen Voidarten über der modifizierten Kapillardzahl für die Versuchsreihen 4, 5 und 6 aufgetragen.

In Abbildung 5.6 ist zu erkennen, dass in Versuchsreihe 4 in keinem der Filamente Macro-Voids auftreten. In Versuchsreihe 6 treten die Macro-Voids nur bei niedrigen Kapillardzahlen auf und bei Versuchsreihe 5 sowohl bei der niedrigsten als auch bei der höchsten. In Abbildung 5.8 sind Mikroskopie-Aufnahmen aus Versuchsreihe 5 mit und ohne Macro-Voids zu sehen. Bei allen Versuchsreihen treten im mittleren Kapillardzahlbereich keine Macro-Voids auf.

Bei Betrachtung des Volumenanteils an Meso-Voids ist erkennbar, dass dieser mit unter 2 % bei allen Filamenten in einem ähnlich niedrigen Bereich liegt und einen deutlich geringeren Anteil ausmacht als die Micro-Voids. Bei keiner der Versuchsreihen kann eine spezifische Abhängigkeit des Volumengehalts der Voidarten von der modifizierten Kapillardzahl erkannt werden.

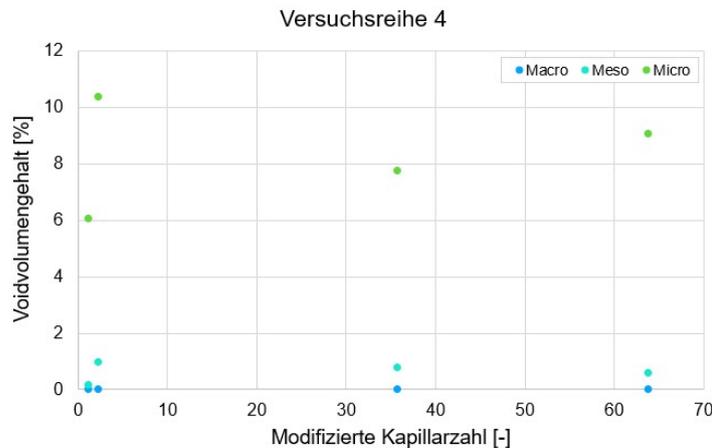


Abbildung 5.6: Volumengehalt der Macro-, Meso- und Micro-Voids der Versuchsreihe 4 über der modifizierten Kapillardzahl

Aus Abschnitt 2.3 ist bekannt, dass Micro-Voids dadurch entstehen, dass viskose Kräfte den Fluss dominieren. In der Kapillardzahl spiegelt sich dies dadurch wieder, dass der Nenner mit $\mu \cdot V$ deutlich größer ist als der Zähler mit $\gamma \cdot \cos\theta$ (siehe auch Abbildung 2.6). In der Literatur, welche sich mit der modifizierten Kapillardzahl im Zusammenhang mit Faserverstärkung befasst ([21, 22, 23, 24, 35]), kommen nur Fluide mit deutlich niedrige-

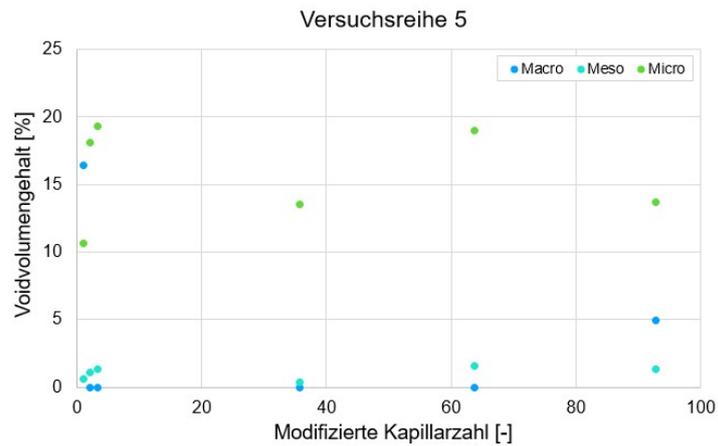


Abbildung 5.7: Volumengehalt der Macro-, Meso- und Micro-Voids der Versuchsreihe 5 über der modifizierten Kapillarzahl

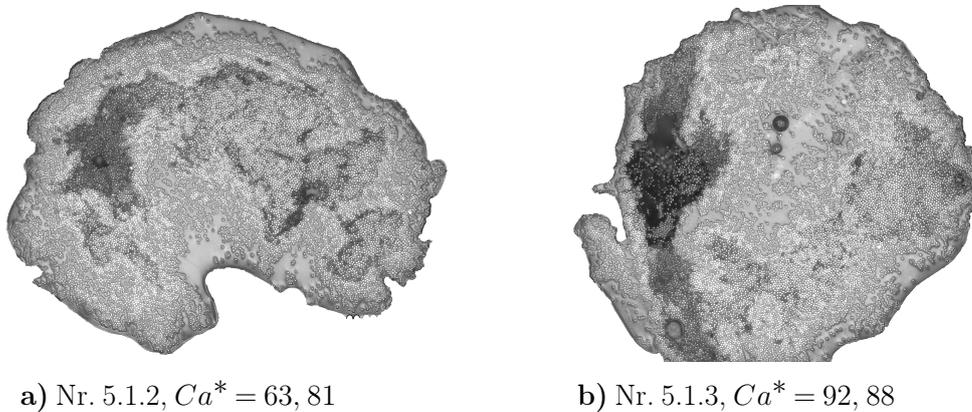


Abbildung 5.8: Mikroskopierte PPS-Filamente ohne (a) und mit Macro-Voids (b) aus Versuchsreihe 5

ren Viskositäten (im Bereich von ca. 10^{-4} bis 10^{-1} *Pas*) zum Einsatz. Dementsprechend liegen die darin ermittelten modifizierten Kapillarzahlen auch in einem erheblich niedrigeren Bereich. Die optimale modifizierte Kapillarzahl liegt in den genannten Arbeiten in der Größenordnung von 10^{-3} . Im Vergleich dazu sind die in dieser Arbeit bestimmten Kapillarzahlen deutlich höher. Das lässt sich auf die hohen Viskositäten der verwendeten Polymere zurückführen und erklärt, warum der Anteil an Micro-Voids vom Gesamt-VVG so hoch ist.

Für die nichtidentifizierbare Abhängigkeit der Voidarten von der modifizierten Kapillarzahl, wie sie dagegen in der Literatur festgestellt werden konnte, kommen verschiedene Erklärungsmöglichkeiten in Frage. Es besteht die Möglichkeit, dass die optimale modifizierte Kapillarzahl wie in der Literatur in einem niedrigeren Bereich liegt, wodurch die bekannte Abhängigkeit erst bei niedrigeren Kapillarzahlen sichtbar werden würde, wel-

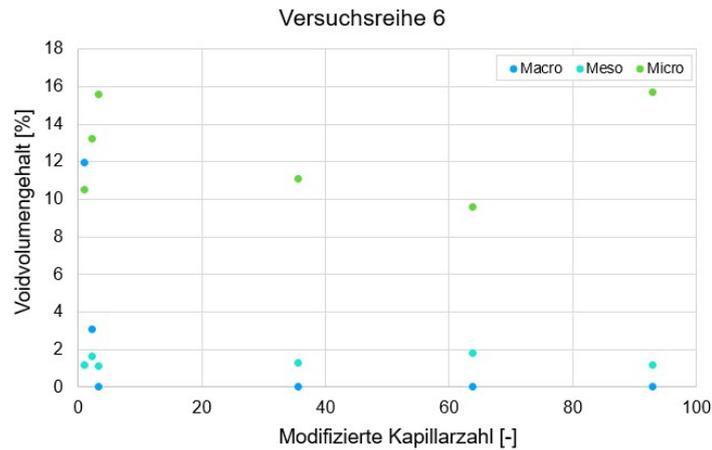


Abbildung 5.9: Volumengehalt der Macro-, Meso- und Micro-Voids der Versuchsreihe 6 über der modifizierten Kapillarzahl

che bei der Verwendung von hochviskosen Polymeren allerdings nicht erreicht werden. Eine andere Möglichkeit ist, dass mit der in Abschnitt 2.3 vorgenommenen Voideinteilung im Filament nicht dieselbe Abhängigkeit einhergeht wie bei Faserverbundkunststoffen aus mehreren Faserbündeln mit der ursprünglichen Definition von Macro-, Meso- und Micro-Voids. Wird von der aus anderen Arbeiten bekannten Definition ausgegangen, müssten alle im Filament auftretenden Voids als Micro-Voids bezeichnet werden, da dieses aus nur einem Faserbündel besteht.

6 Fazit und Ausblick

6.1 Fazit

Um von einer deutlichen Korrelation zwischen der modifizierten Kapillardzahl und den auftretenden Voids im endlosfaserverstärkten Filament sprechen zu können, ist die Datenlage nicht groß genug. Abbildung 5.4 legt nahe, dass ein Zusammenhang zum Gesamt-Voidvolumengehalt existiert, bei dem ein Minimum erreicht werden kann. Wird der Gesamt-VVG in die für Filamente definierten Voidarten aufgeteilt, wurde festgestellt, dass sich keine Abhängigkeiten von Meso- oder Micro-Voidgehalten zu der modifizierten Kapillardzahl erkennen lassen. Lediglich bei den Macro-Voids konnte der Zusammenhang festgestellt werden, dass diese nur bei sehr kleinen oder großen Kapillardzahlen auftreten. Zum Zweck der Voidgehalt-Minimierung sollte das Augenmerk auf den Gesamt-VVG im mittleren Kapillardzahlbereich gelegt werden. Zudem könnte die Betrachtung alternativer Ansätze sinnvoll sein, um den Einfluss von zusätzlichen Prozessparametern nach der Imprägnierung wie einer temperierten Bügelzone oder einer Frequenzanregung der Konsolidierdüse (siehe [2]) einzubeziehen.

6.2 Vorgeschlagene Prozessparameter zur weiteren Untersuchung der modifizierten Kapillardzahl und Voids im Filament

PPS-Filament

Um zu überprüfen, ob der Gesamt-Voidvolumengehalt über der modifizierten Kapillardzahl tatsächlich eine V-Form mit einem Minimum des Gesamt-VVGs bei einer optimalen modifizierten Kapillardzahl aufweist, wie in Abschnitt 5.4.1 angenommen, müssen mehr PPS-Filamente mit verschiedenen modifizierten Kapillardzahlen hergestellt und untersucht werden. Zudem wurde der Temperatureinfluss auf die Voids im Filament bisher nicht praktisch untersucht. Daher sollten auch Filamente bei anderen Temperaturen

hergestellt werden. Um den modifizierten Kapillarzah-Bereich zu untersuchen, in dem sich der Theorie nach das Minimum an Voids befindet, sollten Filamente bei einer modifizierten Kapillarzah zwischen 5 und 35 untersucht werden. Wie in Abschnitt 5.3 festgestellt werden konnte, kann die modifizierte Kapillarzah durch Verringerung der Abzugsgeschwindigkeit und/oder Erhöhung der Temperatur verringert werden.

In Tabelle 6.1 sind die vorgeschlagenen Prozessparameter zur Herstellung von weiteren PPS-Filamenten mit der jeweiligen modifizierten Kapillarzah aufgelistet.

Tabelle 6.1: Vorgeschlagene Prozessparameter zur Herstellung von PPS-Filamenten

	Ultraschall- amplitude	Abzugs- geschwindigkeit	Temperatur	Modifizierte Kapillarzah
Version 1	0 %	5 mm/s	350 °C	20,63
Version 2	0 %	10 mm/s	360 °C	27,52*

* Da für die Viskosität, die Oberflächenspannung und den Faser-Matrix-Kontaktwinkel keine Messwerte bei einer Temperatur von 360 °C vorliegen, wird die modifizierte Kapillarzah anhand des in Abbildung 5.3 dargestellten Zusammenhangs abgeschätzt.

PLA-Filament

Durch die Analyse von PLA-Filamenten kann untersucht werden, ob sich der Voidvolumengehalt von PLA-Filamenten bei gleichen modifizierten Kapillarzahlen vergleichbar zum VVG von PPS-Filamenten verhält. In dem Fall könnte ein Zusammenhang zwischen VVG und Ca^* unabhängig vom thermoplastischen Material festgestellt werden, der die Wahl der Prozessparameter zur Minimierung des Voidgehalts für andere Thermoplaste anhand der modifizierten Kapillarzah ermöglicht.

Aufgrund der höheren Viskosität von PLA sind die modifizierten Kapillarzahlen bei gleichen Abzugsgeschwindigkeiten deutlich höher. Da die Temperatur aufgrund der Gefahr von Materialdegradierung nicht beliebig erhöht werden kann, sollte die Abzugsgeschwindigkeit verringert werden, um ähnlich große modifizierte Kapillarzahlen zu erhalten. Auch eine Ultraschallimprägnierung kann zur Verringerung der Viskosität genutzt werden. Für die Bestimmung der Viskosität bei Verwendung einer Ultraschallsonotrode wird analog zum Vorgehen bei PPS der Potenzansatz von Ostwald und de-Waele (3.7) verwendet und es ergibt sich für PLA bei einer Temperatur von 220 °C:

$$\eta_{PLA,220^{\circ}C} = 863,90 \text{ Pas} \cdot \dot{\gamma}^{-0,4413}$$

In Tabelle 6.2 sind die vorgeschlagenen Prozessparameter zur Herstellung von PLA-Filamenten mit der jeweiligen modifizierten Kapillarzahl aufgelistet.

Tabelle 6.2: Vorgeschlagene Prozessparameter zur Herstellung von PLA-Filamenten

	Ultraschall- amplitude	Abzugs- geschwindigkeit	Temperatur	Modifizierte Kapillarzahl
Version 1.1	0 %	1 <i>mm/s</i>	220 °C	25,56
Version 1.2	0 %	2 <i>mm/s</i>	220 °C	52,92
Version 1.3	0 %	3 <i>mm/s</i>	220 °C	79,66
Version 2.1	50 %	10 <i>mm/s</i>	220 °C	3,42
Version 2.1	50 %	20 <i>mm/s</i>	220 °C	6,84
Version 2.1	50 %	30 <i>mm/s</i>	220 °C	10,26

7 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit den Einflussparametern der modifizierten Kapillardahl und dem Einfluss auf die Voids in endlofaserverstärkten Filamenten. Diese dimensionslose Zahl ist ein Ansatz zur Beschreibung der Entstehung von Voids. Durch Kenntnisse über die optimale modifizierte Kapillardahl kann theoretisch ein minimaler Voidgehalt erzielt werden. Entsprechende Untersuchungen wurden für endlofaserverstärkte Filamente bisher nicht durchgeführt. Das Ziel dieser Arbeit war es, die Einflussparameter der Kapillardahl zu untersuchen und eine mögliche Korrelation dieser mit dem Voidgehalt und den verschiedenen Voidarten in mikroskopierten Filamenten zu analysieren.

Zunächst wurden in Kapitel 1 die theoretischen Grundlagen zu den verwendeten Materialien und dem Impränierprozess vorgestellt. Zudem wurde die Entstehung von Voids bei der Herstellung von Faserverbundwerkstoffen sowie deren Einteilung in Macro-, Meso- und Micro-Voids erklärt. Da die in der Literatur übliche Einteilung auf Bauteile mit mehreren Faserbündeln bezogen ist und es sich beim Filament um nur einen imprägnierten Faseroving, also nur ein Bündel, handelt, wurde eine entsprechende Aufteilung für den vorliegenden Fall vorgenommen. Die materialspezifischen Parameter der modifizierten Kapillardahl, Viskosität, Oberflächenspannung und Faser-Matrix-Kontaktwinkel, wurden erklärt und deren Haupteinflussparameter identifiziert. Dabei konnte festgestellt werden, dass alle Größen von der Temperatur abhängen. Die Viskosität hängt außerdem noch von der Schergeschwindigkeit ab.

Nach der Identifizierung der Einflussparameter wurden passende Messmethoden vorgestellt (Kapitel 3) und Messungen an PPS und PLA durchgeführt (Kapitel 4). Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Oszillationsrheometer bei verschiedenen Scherraten und Temperaturen durchgeführt. Mit steigender Scherrate konnte eine Abnahme der Viskosität, also ein scherverdünnendes Verhalten beobachtet werden. Zudem nimmt die Viskosität bei höheren Temperaturen ab. Die Oberflächenspannung der Polymerschmelzen wurde mit der Stempelmethode gemessen. Dabei konnte eine annähernd lineare Abnahme mit steigender Temperatur festgestellt werden. Bei der Kontaktwinkelmessung

wurde der Winkel der Polymerschmelzen an einer einzelnen Kohlefaser durch Einstecken der Faser ins Polymer optisch gemessen. Bei zu hohen Viskositäten kam es dabei zu Problemen durch das Wegknicken der Faser an der Schmelzoberfläche. Dennoch konnte der Faser-Polymer-Kontaktwinkel für PLA und PPS bei bestimmten Temperaturen gemessen werden und ebenfalls eine annähernd lineare Abnahme mit steigender Temperatur ermittelt werden.

Im 5. Kapitel wurden die modifizierten Kapillarzahlen anhand vorgegebener Prozessparameter und der Messergebnisse für Viskosität, Oberflächenspannung und Faser-Matrix-Kontaktwinkel für PPS berechnet. Es konnte festgestellt werden, dass die Abzugsgeschwindigkeit einen größeren Einfluss auf die modifizierte Kapillarzahl hat als die Temperatur. Danach wurde der Zusammenhang zu den Voids in den PPS-Filamenten untersucht. Nach der Auftragung des Gesamt-Voidvolumenanteils über der modifizierten Kapillarzahl konnte eine V-Form, wie sie aus der Literatur bekannt ist, mit einer Abnahme des VVGs mit steigender Kapillarzahl im niedrigen Kapillarzahlbereich und umgekehrtem Verlauf im höheren Kapillarzahlbereich beobachtet werden. Anschließend wurde der Voidgehalt nach den Voidarten im Filament aufgeteilt und erneut über der modifizierten Kapillarzahl aufgetragen. Macro-Voids wurden dabei nur bei den größten und kleinsten Kapillarzahlen beobachtet, nicht aber im mittleren Bereich. Die Meso-Voids tragen nur einen kleinen Teil zum Gesamt-VVG bei, der Anteil an Micro-Voids ist dagegen deutlich höher. Bei den Micro- und Meso-Voids konnte keine direkte Abhängigkeit von der Kapillarzahl festgestellt werden, was daran liegen könnte, dass die vorgenommene Einteilung der Voids im Filament nicht analog zu der Einteilung in Bauteilen mit mehreren Faserbündeln ist. Der Zusammenhang zur modifizierten Kapillarzahl bei Betrachtung des Gesamt-VVGs kann unter Vorbehalt als der Literatur entsprechend angenommen werden. Bei Begutachtung nach Voidarten ist dies nicht der Fall.

Im Hinblick auf Prozessschritte bei der Herstellung, die nach dem Zusammenführen von Faser und Matrix geschehen, kann die modifizierte Kapillarzahl nicht alleine zur Beurteilung oder Vorhersage des Voidgehalts verwendet werden, da sie alle späteren Prozessschritte nicht abbilden kann.

Da die vorhandene Datenlage zu Voids bei verschiedenen Prozessparametern und Materialien gering ist, sollten zur Verifizierung der angenommenen Zusammenhänge im Bezug auf die modifizierte Kapillarzahl und zur Untersuchung eines möglichen Optimums weitere Filamente unter verschiedenen Parametern hergestellt und untersucht werden. In Kapitel 6 wurden einige Parameter für PPS- und PLA-Filamente vorgeschlagen.

Literaturverzeichnis

- [1] Weißbach, W.; Dahms, M.; Jaroschek, C. *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*. Lehrbuch. 19., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015.
- [2] Schmidt, J. *Entwicklung von Maßnahmen zur Reduzierung der Porosität von endlosfaserverstärkten Halbzeugen für die Additive Extrusion*. Masterarbeit, Technische Universität Braunschweig, 2022.
- [3] Mehdikhani, M.; Gorbatikh, L.; Verpoest, I.; Lomov, S. *Voids in fiber-reinforced polymer composites: A review on their formation, characteristics, and effects on mechanical performance*. *Journal of Composite Materials*, 53(12):1579–1669, 2019.
- [4] Mezger, T. *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. FARBE UND LACK / BIBLIOTHEK. 5., vollständig überarbeitete Auflage. Vincentz Network, Hannover, 2016.
- [5] Nienhaus, V. *Untersuchung und Modellierung von Kunststoffextrusionssystemen in der Fused Filament Fabrication*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2020.
- [6] Schröder, T. *Rheologie der Kunststoffe: Theorie und Praxis*. Hanser eLibrary. Hanser, München, 2018.
- [7] Kopczynska, A.; Ehrenstein, G. *Oberflächenspannung von Kunststoffen: Messmethoden am LKT*. Lehrstuhl für Kunststofftechnik. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
- [8] Krüss GmbH. *Kontaktwinkel*. URL <https://www.kruss-scientific.com/de-DE/know-how/glossar/kontaktwinkel>. letzter Aufruf: 27.10.24.
- [9] International Standard. *ISO 6721-10. Plastics - Determination of dynamic mechanical properties -: Part 10: Complex shear viscosity using a parallel-plate oscillatory rheometer*, 2015.

- [10] Ehrenstein, G. (Hrsg.). *Strukturverhalten: Struktur und Eigenschaften von Kunststoffen, Oberflächenspannung, Spannungsrisse*. Erlanger Kunststoff-Schadensanalyse. Hanser, München, 2021.
- [11] Zhang, Y.; Vandaele, A.; Seveno, D.; de Coninck, J. *Wetting dynamics of polydimethylsiloxane mixtures on a poly(ethylene terephthalate) fiber*. *Journal of colloid and interface science*, 525:243–250, 2018.
- [12] Böge, A.; Böge, W. (Hrsg.). *Handbuch Maschinenbau: Grundlagen und Anwendungen der Maschinenbau-Technik*. 24., überarbeitete und erweiterte Auflage. Springer Vieweg, Wiesbaden and Heidelberg, 2021.
- [13] Bender, B.; Göhlich, D.; Dubbel, H. (Hrsg.). *Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau*. 26., überarbeitete Auflage. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2020.
- [14] Bargel, H. (Hrsg.). *Werkstoffkunde: Strukturen - grundlegende Eigenschaften*. Springer-Lehrbuch. 13. Auflage. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2022. URL <http://www.springer.com/>.
- [15] Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O.; Mülhaupt, R. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Lehrbuch. 2. Auflage. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2024.
- [16] Netzsch Polymers. *PPS: Polyphenylenesulfide*, . URL <https://polymers.netzsch.com/Materials/Details/32>. letzter Aufruf: 01.11.2024.
- [17] Netzsch Polymers. *PLA: Polylactide*, . URL <https://polymers.netzsch.com/Materials/Details/18>. letzter Aufruf: 01.11.2024.
- [18] Schürmann, H. *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. VDI-Buch. 2., bearbeitete und erweiterte Auflage. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [19] Park, C.; Woo, L. *Modeling void formation and unsaturated flow in liquid composite molding processes: a survey and review*. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30(11):957–977, 2011.
- [20] Patel, N.; Rohatgi, V.; Lee, L. *Micro scale flow behavior and void formation mechanism during impregnation through a unidirectional stitched fiberglass mat*. *Polymer Engineering & Science*, 35(10):837–851, 1995.

- [21] Gueroult, S.; Lebel-Lavacry, A.; Park, C.; Bizet, L.; Saouab, A.; Bréard, J. *Analytical modeling and in situ measurement of void formation in liquid composite molding processes*. *Advanced Composite Materials*, 23(1):31–42, 2014.
- [22] Kang, M.; Lee, W.; Hahn, T. *Formation of microvoids during resin-transfer molding process*. *Composites Science and Technology*, pages 2427–2434, 2000.
- [23] Patel, N. *MICRO SCALE FLOW BEHAVIOR, FIBER WETTING AND VOID FORMATION IN LIQUID COMPOSITE MOLDING*. Dissertation, The Ohio State University, 1994.
- [24] Schell, J.; Deleglise, M.; Binetruy, C.; Krawczak, P.; Ermanni, P. *Numerical prediction and experimental characterisation of meso-scale-voids in liquid composite moulding*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(12):2460–2470, 2007.
- [25] Krebs, M. *Rheologische Untersuchungen zur Temperatur- und Druckabhängigkeit von ein- und zweiphasigen Thermoplasten*, volume 2011, 1 of *Berichte des Instituts für Mechanik / Universität Kassel*. Kassel University Press, Kassel, 2011.
- [26] Kopczynska, A. *Oberflächenspannungspänomene bei Kunststoffen - Bestimmung und Anwendung*. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2008.
- [27] Qiu, S.; Wang, J.; Zhang, D.; van Vuure, A.; Seveno, D.; Fuentes, C. *Wetting dynamics and surface energy components of single carbon fibers*. *Journal of colloid and interface science*, 557:349–356, 2019.
- [28] Krüss GmbH. *Faserbenetzung optisch messen*, 2023. URL <https://www.kruss-scientific.com/de-DE/unternehmen/news/faserbenetzung-optisch-messen>. letzter Aufruf: 12.10.24.
- [29] Qiu, S.; Fuentes, C.; Zhang, D.; van Vuure, A.; Seveno, D. *Wettability of a Single Carbon Fiber*. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 32(38):9697–9705, 2016.
- [30] NatureWorks. *Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet*.
- [31] International Standard. *ISO 1183-1. Methods for determining the density of non-cellular plastics*, 2004.

- [32] Wulf, M.; Michel, S.; Jenschke, W.; Uhlmann, P.; Grundke, K. *A new method for the simultaneous determination of surface tension and density of polymer melts. Physical Chemistry Chemical Physics*, pages 3899–3903, 1999.
- [33] Wang, J.; Fuentes, C.; Zhang, D.; Wang, X.; van Vuure, A.; Seveno, D. Wettability of carbon fibres at micro- and mesoscales. *Carbon*, 120:438–446, 2017.
- [34] Hexcel Corporation. *HexTow AS7 Carbon Fiber*. 2023.
- [35] Teixidó, H.; Staal, J.; Caglar, B.; Michaud, V. *Capillary Effects in Fiber Reinforced Polymer Composite Processing: A Review. Frontiers in Materials*, 9, 2022.

A Viskositätsmessung PEEK und ULTEM™ 9085

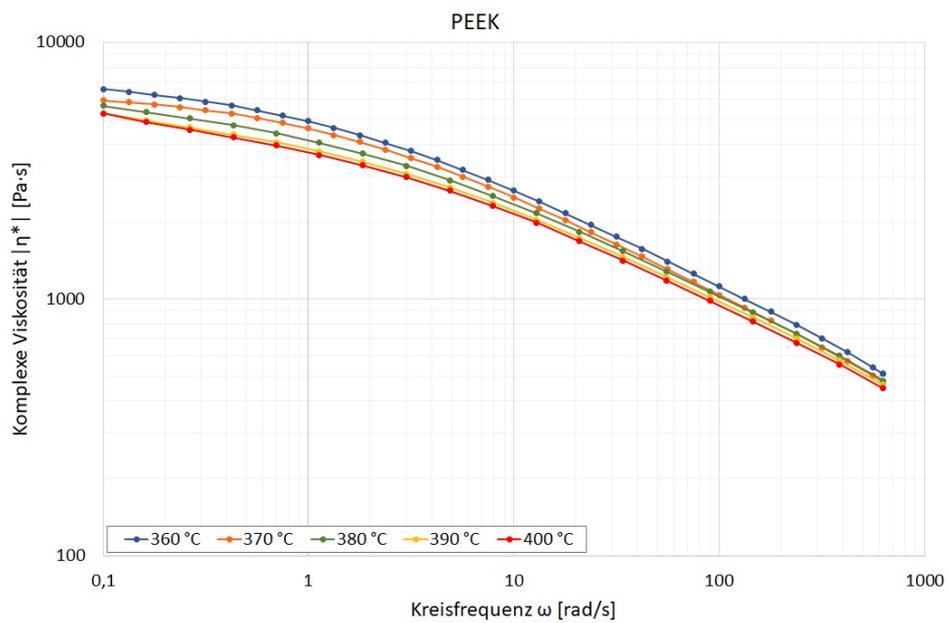


Abbildung A.1: Viskosität von PEEK über der Scherrate

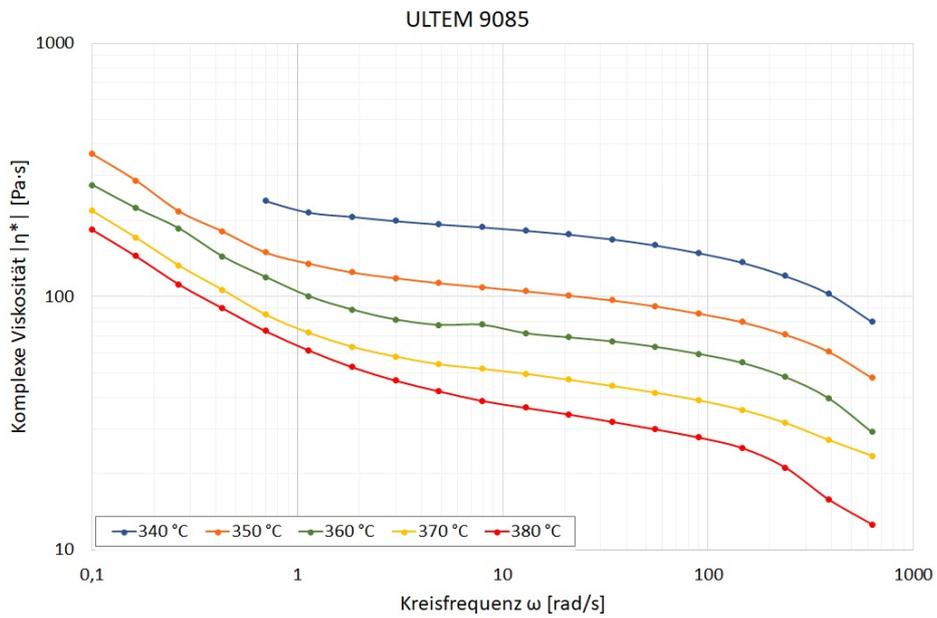


Abbildung A.2: Viskosität von ULTEM™ 9085 über der Scherrate

B Datenblätter



HexTow[®] AS7

Carbon Fiber



Product Data Sheet

HexTow[®] AS7 carbon fiber is a continuous, high strength, high strain, PAN based fiber available in 12,000 (12K) filament count tows. This fiber has been surface treated and can be sized to improve its interlaminar shear properties, handling characteristics, and structural properties, and is suggested for use in weaving, prepregging, filament winding, braiding, and pultrusion.

AS7-GS 12k (0.5%) carbon fiber has been qualified to NMS 818 Carbon Fiber Specification (NCAMP). This allows customers to call out an industry standard, aerospace grade carbon fiber without the need to write and maintain their own specification.

Typical Fiber Properties	U.S. Units	SI Units
Tensile Strength	715 ksi	4930 MPa
Tensile Modulus (Chord 6000-1000)	35.3 Msi	243 GPa
Ultimate Elongation at Failure	1.8%	1.8%
Density	0.0647 lb/in ³	1.79 g/cm ³
Weight/Length (12K)	44.8 x 10 ⁻⁶ lb/in	0.800 g/m
Approximate Yield (12K)	1,860 ft/lb	1.25 m/g
Tow Cross-Sectional Area (12K)	6.93 x 10 ⁻⁴ in ²	0.45 mm ²
Filament Diameter	0.271 mil	6.9 microns
Carbon Content	94.0%	94.0%
Twist	Never Twisted	Never Twisted

Typical HexPly 8552 Composite Properties (at Room Temperature)	U.S. Units	SI Units	Test Method
0° Tensile Strength	340 ksi	2344 MPa	ASTM D3039
0° Tensile Modulus	19.2 Msi	133 GPa	
0° Tensile Strain	1.6%	1.6%	
0° Short Beam Shear Strength	18.4 ksi	127 MPa	ASTM D2344
0° Compressive Strength	260 ksi	1790 MPa	ASTM Mod. D695
Open Hole Tensile Strength	52.9 ksi	364 MPa	ASTM D5766
Open Hole Compressive Strength	46.0 ksi	317 MPa	ASTM D6484
Fiber Volume	60%	60%	

Carbon Fiber Certification

This carbon fiber is manufactured to Hexcel aerospace grade specification HS-CP-4000. A copy of this specification is available upon request. A Certification of Analysis will be provided with each shipment of HS-CP-4000 fiber.

Available Sizing

Sizing compatible with various resin systems, based on application are available to improve handling characteristics and structural properties. Please see additional information on available sizes on our website or contact our technical team for additional information.



Sizing

Size	Compatibility	Recommended Uses
GP	Epoxy, Phenolic, Vinyl Ester, Polyurethane, Cyanate Ester, BMI	Weaving, Filament Winding, Prepreg Tape
GS	Epoxy, Vinyl Ester, Polyurethane	Prepreg Tape
Unsize	All Resins	Prepreg Tape

*Compatibility with these Matrices is considered theoretically compatible. Hexcel cannot guarantee their results.

Packaging

Standard packaging of HexTow[®] AS7 is as follows:

Filament Count	Sizing	Nominal Weight		Nominal Length	
		(lb)	(kg)	(ft)	(m)
12K	GP (0.9%)	8.0	3.6	14,880	4,540
	GS (0.5%)				
	Unsize				

Other package sizes may be available on request. The fiber is wound on a 3-inch ID by 11-inch long cardboard tube and overwrapped with plastic film.

Safety Information

Obtain, read, and understand the Safety Data Sheet (SDS) before use of this product.

For more information

Hexcel is a leading worldwide supplier of composite materials to aerospace and industrial markets. Our comprehensive range includes:

- HexTow[®] carbon fibers
- HexForce[®] reinforcements
- HiMax[®] multiaxial reinforcements
- HexPly[®] prepregs
- HexAM[®] additive manufacturing
- HexMC[®] molding compounds
- HiFlow[®] RTM resins
- HexBond[®] adhesives
- HexTool[®] tooling materials
- HexWeb[®] honeycomb
- Acousti-Cap[®] sound attenuating honeycomb
- Engineered core
- Engineered products
- Polyspeed[®] laminates & pultruded profiles

For U.S. quotes, orders and product information call toll-free 1-800-688-7734. For other worldwide sales office telephone numbers and a full address list, please go to:

<http://www.hexcel.com/contact>

©2023 Hexcel Corporation – All rights reserved. Hexcel Corporation and its subsidiaries (“Hexcel”) believe that the technical data and other information provided herein was materially accurate as of the date this document was issued. Hexcel reserves the right to update, revise or modify such technical data and information at any time. Any performance values provided are considered representative but do not and should not constitute a substitute for your own testing of the suitability of our products for your particular purpose. Hexcel makes no warranty or representation, express or implied, including but not limited to the implied warranties of merchantability and fitness for a particular purpose, and disclaims any liability arising out of or related to, the use of or reliance upon any of the technical data or information contained in this document.



Toray Composite Materials America, Inc.

T700G

STANDARD MODULUS CARBON FIBER

Enhanced tensile modulus with excellent processability in traditional manufacturing methods (weaving, braiding, filament winding, prepreg, etc). Manufacturing locations include Japan, U.S., and France.

PRODUCT DESIGNATION

T700G	C	12,000	3	1	E
Fiber Type	Twist*	Filament Count	Sizing Type	Surface Treatment	Sizing Amount

* C: Never twisted

FIBER PROPERTIES

PROPERTY	ENGLISH	METRIC	METHOD
Tensile Strength	711 ksi	4,900 MPa	TY-030B-01
Tensile Modulus	34.8 Msi	240 GPa	TY-030B-01
Strain at Failure		2.0%	TY-030B-01
Density		1.80 g/cm ³	TY-030B-02
Filament Diameter		7 μm	
Yield	12K	800 g/1000m	TY-030B-03

FUNCTIONAL PROPERTIES

PROPERTY	VALUE
CTE	-0.3 α · 10 ⁻⁶ /°C
Specific Heat	0.752 J/g · °C
Thermal Conductivity	0.096 J/cm · s · °C
Electric Resistivity	1.5 x 10 ⁻³ Ω · cm
Chemical Composition: Carbon	>95%
Na + K	<50 ppm

RESIN SYSTEM COMPATIBILITY

SIZING TYPE & AMOUNT	RESIN SYSTEM COMPATIBILITY	METHOD
31E (0.5%)	Epoxy	TY-030B-05
41E (0.5%)	Epoxy	TY-030B-05
51C (1.0%)	Epoxy, phenolic, polyester, vinyl ester	TY-030B-05

COMPOSITE PROPERTIES

PROPERTY	ENGLISH	METRIC	METHOD
Tensile Strength*	296 ksi	2,040 MPa	ASTM D-3039
Tensile Modulus*	20 Msi	141 GPa	ASTM D-3039
Tensile Strain		1.40%	ASTM D-3039
Compressive Strength*	239 ksi	1,645 MPa	SACMA SRM 1R-94
Flexural Strength*	286 ksi	1,970 MPa	ASTM D-790
Flexural Modulus*	18 Msi	125 GPa	ASTM D-790
ILSS	15 ksi	102.1 MPa	SACMA SRM 8R-94
In Plain Shear Strength	19 ksi	128 MPa	ASTM D-3518
90° Tensile Strength	11 ksi	75 MPa	ASTM D-3039

*Normalized to 60% fiber volume. Cured with #2500 epoxy at 130 °C.



T700G

T700G Rev. 5: Updated April 13, 2018



www.toraycma.com
253-846-1777

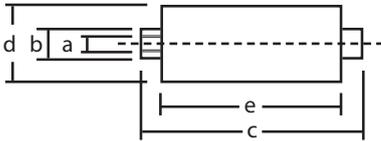
PACKAGING

The table below summarizes the tow sizes, twists, sizing types, and packaging available for standard material. Other bobbin sizes may be available on a limited basis.

TOW SIZES	BOBBIN NET WEIGHT (kg)	BOBBIN TYPE	BOBBIN SIZE (mm)					SPOOL PER CASE	CASE NET WEIGHT (kg)
			a	b	c	d	e		
12K	6.0	III	76.5	82.5	280	200	252	4	24

Bobbin Type:

Type III



Please refer to SDS for handling and disposal.

For more information or purchasing inquiries:
sales@toraycma.com | www.toraycma.com | 253-846-1777

The data listed herein are lot averages and for reference purposes only. The results are not intended for specification purposes. These commodities, technology or software were exported from the United States in accordance with the Export Administration Regulations. Diversion contrary to U.S. law is prohibited.



Toray Composite Materials America, Inc.

T800H

INTERMEDIATE MODULUS CARBON FIBER

Intermediate modulus, high tensile strength fiber, with excellent balanced composite properties. Designed and developed to meet the weight saving demand of aircraft. Excellent processability in traditional manufacturing methods (weaving, braiding, filament winding, prepreg, etc). Manufacturing locations include Japan and France.

PRODUCT DESIGNATION

T800H	B	12,000	4	0	B
Fiber Type	Twist*	Filament Count	Sizing Type	Surface Treatment	Sizing Amount

* B: Untwisted

FIBER PROPERTIES

PROPERTY	ENGLISH	METRIC	METHOD
Tensile Strength	796 ksi	5,490 MPa	TY-030B-01
Tensile Modulus	42.7 Msi	294 GPa	TY-030B-01
Strain at Failure		1.9%	TY-030B-01
Density		1.81 g/cm ³	TY-030B-02
Filament Diameter		5 μm	
Yield	6K	223 g/1000m	TY-030B-03
	12K	445 g/1000m	TY-030B-03

FUNCTIONAL PROPERTIES

PROPERTY	VALUE
CTE	-0.56 α · 10 ⁻⁶ /°C
Specific Heat	0.752 J/g · °C
Thermal Conductivity	0.10 J/cm · s · °C
Electric Resistivity	1.4 x 10 ⁻³ Ω · cm
Chemical Composition: Carbon	>96%
Na + K	<50 ppm

RESIN SYSTEM COMPATIBILITY

SIZING TYPE & AMOUNT	RESIN SYSTEM COMPATIBILITY	METHOD
40B (1.0%)	Epoxy	TY-030B-05
50B (1.0%)	Epoxy, phenolic, polyester, vinyl ester	TY-030B-05

COMPOSITE PROPERTIES

PROPERTY	ENGLISH	METRIC	METHOD
Tensile Strength*	424 ksi	2,920 MPa	ASTM D-3039
Tensile Modulus*	24 Msi	168 GPa	ASTM D-3039
Tensile Strain		1.67%	ASTM D-3039
Compressive Strength*	225 ksi	1,550 MPa	SACMA SRM 1R-94
Flexural Strength*	248 ksi	1,710 MPa	ASTM D-790
Flexural Modulus*	21 Msi	147 GPa	ASTM D-790
ILSS	13 ksi	88.5 MPa	SACMA SRM 8R-94
In Plain Shear Strength	24 ksi	164 MPa	ASTM D-3518
90° Tensile Strength	14 ksi	97 MPa	ASTM D-3039

*Normalized to 60% fiber volume. Cured with #2592 epoxy at 130 °C.



T800H

T800H Rev. 1: Updated April 13, 2018



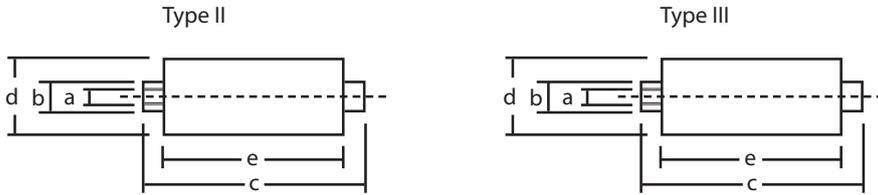
www.toraycma.com
253-846-1777

PACKAGING

The table below summarizes the tow sizes, twists, sizing types, and packaging available for standard material. Other bobbin sizes may be available on a limited basis.

TOW SIZES	BOBBIN NET WEIGHT (kg)	BOBBIN TYPE	BOBBIN SIZE (mm)					SPOOL PER CASE	CASE NET WEIGHT (kg)
			a	b	c	d	e		
6K	2.0	II	76	82	192	157	156	12	24
12K	4.0	III	76.5	82.5	280	166	252	6	24

Bobbin Type:



Please refer to SDS for handling and disposal.

For more information or purchasing inquiries:
sales@toraycma.com | www.toraycma.com | 253-846-1777

The data listed herein are lot averages and for reference purposes only. The results are not intended for specification purposes. These commodities, technology or software were exported from the United States in accordance with the Export Administration Regulations. Diversion contrary to U.S. law is prohibited.

Ingeo™ Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

For Fresh Food Packaging and Food Serviceware

Ingeo biopolymer 2003D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for use in fresh food packaging and food serviceware applications. Ingeo biopolymer 2003D is a transparent general purpose extrusion grade that is used naturally or as part of a formulated blend. This is a high molecular weight biopolymer grade that processes easily on conventional extrusion equipment. Extruded roll stock is readily thermoformable. See table at right for properties.

Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾		
Physical Properties	Ingeo 2003D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	6	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Shrinkage is similar to PET ⁽²⁾		
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) Refer to Ingeo biopolymer Sheet Extrusion Processing Guide

Applications

Potential applications for Ingeo biopolymer 2003D include:

- Dairy containers
- Food serviceware
- Transparent food containers
- Hinged-ware
- Cold drink cups

Processing Information

Ingeo biopolymer 2003D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. More detailed recommendations and processing requirements are found in the Ingeo biopolymer sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide, all of which can be found at www.natureworkslc.com.

Machine Configuration

Ingeo biopolymer 2003D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 2003D is not compatible with a wide variety of commodity resins, and special purging sequences should be followed:

Processing Temperature Profile ⁽¹⁾

Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

(1) These are starting points and may need to be optimized.

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymers into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene or polypropylene.

Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of -40°F (-40°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour

Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

of resin throughput. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material. Pellets that have been exposed to the atmosphere for extended time periods will require additional drying time. Amorphous regrind must be crystallized prior to drying, to assure efficient and effective drying.

Food Packaging Status

U.S. Status

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/packagingfcs/notifications/default.htm>

This grade of Ingeo biopolymer may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymer formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use.

European Status

This grade of Ingeo biopolymer complies with Plastics Regulation 10/2011 as amended. No SML's for the above referenced grade exist in Plastics Regulation 10/2011 as amended. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU- Plastics Regulation 10/2011, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with Plastics Regulation 10/2011 the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in Plastics Regulation 10/2011.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on

packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11.

Should you need further clarification, contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.

Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

Safety and Handling Considerations

Safety Data Sheets (SDS) for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks. SDS's are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations. SDS's are updated regularly; therefore, please request and review the most current SDS's before handling or using any product.

The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Pellets or beads may present a slipping hazard.

No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication.

Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator.

Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 175°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses (or goggles) to prevent exposure to particles, which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, improve localized fume exhausting methods or use a full-face respirator.

The primary thermal decomposition product of PLA is acetaldehyde, a material also produced during the thermal degradation of PET. Thermal decomposition products also include carbon monoxide and hexanal, all of which exist as gases at normal room conditions. These species are highly flammable, easily ignited by spark or flame, and can also

auto ignite. For polyesters such as PLA, thermal decomposition producing flammable vapors containing acetaldehyde and carbon monoxide can occur in almost any process equipment maintaining PLA at high temperature over longer residence times than typically experienced in extruders, fiber spinning lines, injection molding machines, accumulators, pipe lines and adapters. As a rough guideline based upon some practical experience, significant decomposition of PLA will occur if polymer residues are held at temperatures above the melting point for prolonged periods, e.g., in excess of 24 hours at 175°C, although this will vary significantly with temperature.

Combustibility

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred option is to recycle into the process otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. Disposal must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets, while undesirable, are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by wildlife, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the environment.

Product Stewardship

NatureWorks has a fundamental duty to all those that use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, and then take

Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Customer Notice

NatureWorks encourages its customers and potential users of its products to review their applications from the

standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks literature should be consulted prior to the use of the company's products.

NOTICE:

No freedom from infringement of any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. No information in this publication can be considered a suggestion to infringe patents.

The technical information, recommendations and other statements contained in this document are based upon tests or experience that NatureWorks believes are reliable, but the accuracy or completeness of such information is not guaranteed. Many factors beyond NatureWorks control can affect the use and performance of a NatureWorks product in a particular application, including the conditions under which the product is used and the time and environmental conditions in which the product is expected to perform. Since these factors are uniquely within the user's knowledge or control, it is essential that the user evaluate the NatureWorks product to determine whether it is fit for a particular purpose and suitable for the user's method of application. In addition, because use conditions are outside of NatureWorks control and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is solely responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace, use and disposal practices are in compliance with applicable laws and regulations. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document.

NATUREWORKS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE INFORMATION CONTAINED HEREIN OR ITS PRODUCTS, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY WARRANTY AS TO ACCURACY OR COMPLETENESS OF INFORMATION, OR ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: Unless specifically agreed to in writing by NatureWorks, NatureWorks LLC will not knowingly sell or sample any product into any of the following commercial or developmental applications (i) components of or packaging for tobacco products, (ii) components of products intended for human or animal consumption, (iii) any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues, (iv) as a critical component in any medical device that supports or sustains human life, (v) in any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women, (vi) in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction, (vii) in microbeads, including those used in personal care/cosmetic applications, or (viii) to manufacture bottles or bottle pre-forms in North America.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).



15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345