

Wechselwirkungen von Schlichtemitteln für Carbonfasern im Einsatz in Faserverbundwerkstoffen (IGF 17356 BG/1)

Autoren:

ITV Denkendorf:

Dr.-Ing. Thomas Stegmaier

Dr.-Ing. Markus Milwich

Dipl.-Ing. Tom Hager

Dipl.-Ing. Werner Wunderlich

Prof. Dr.- Ing. Götz T. Gresser

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF):

Prof. Dr. Edith Mäder

Dipl.-Chem. Janet Hiller

Erschienen: 10.04.2014

Einleitung:

Die Zielsetzung des Projekts war die wissenschaftliche Erarbeitung der Wechselwirkungen von Schlichtemitteln auf Carbonfasern und der Matrix mit den mechanischen Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen (FVW).

Dazu wurden die Eigenschaften von Carbonfasern in der Verarbeitung bis zum fertigen Verbundwerkstoff bei systematischer Variation der Schlichtemittelp Parameter erfasst. Dies umschloss die Ermittlung der Eigenschaften der Schlichtemittel (wie Oberflächenspannung, Viskosität, Haftung, Verträglichkeit und Haftung mit der Matrix, Filmfestigkeit), der

Seite 1 von 8

Institut für Textil- und Verfahrenstechnik der
Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung

Textile Forschung vom Rohstoff bis zum Produkt

Geschäftsfelder: Faser- und Garntechnologien, Flächen-
und Strukturtechnologien, Funktionalisierung, Innovative und
intelligente Produkte, Moderner Fabrikbetrieb, Prüflaboratorien

Institutsleitung:
Prof. Dr.-Ing. Götz Gresser

Bibliothek
Dipl.-Biol. Susanne Konle
Dipl.-Ing. Kathrin Thumm

Körschtalstraße 26
D-73770 Denkendorf

Telefon: +49 (0) 7 11 / 93 40 - 2 94
Fax : +49 (0) 7 11 / 93 40 - 2 97

bibliothek@itv-denkendorf.de
www.itv-denkendorf.de

Verarbeitungseigenschaften (wie Filamentschluss, Filamentabrieb, Filamentbrüche) sowie den statischen und dynamischen Festigkeitseigenschaften des konsolidierten Bauteils (wie Faserauszugskraft, 3-Punkt-Biege-Festigkeit).

Dazu wurden auch zwei innovative Ansätze zur Erhöhung der dynamischen Festigkeit von FVW in Folge einer verbesserten Grenzschicht zwischen Faser und Matrix verfolgt:

- Die Atmosphären-Plasmabehandlung von Carbonfasern,
- Die Einlagerung von Carbon-Nanotubes (CNTs) in das Schlichtemittel.

Als Ergebnis des Projektes konnte das Verständnis über die komplexen Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Schlichtemittel, der Carbonfaseroberfläche, der Matrixzusammensetzung sowie der statischen und dynamischen Festigkeitswerte von FVW gegenüber dem Stand der Technik soweit verbessert werden, dass daraus Richtlinien abgeleitet werden konnten. Diese dienen einer möglichst guten Abstimmung der Systeme Faser und Schlichtemittel hinsichtlich der Eigenschaften von FVW.

Das ITV Denkendorf bearbeitete in Zusammenarbeit mit dem Leibniz - Institut für Polymerforschung Dresden (IPF) die entsprechenden Aufgabenstellungen hinsichtlich der Faservorbereitung und -modifizierung, der Rezeptierung der Schlichtemittel, der notwendigen Verfahrenstechniken und den Prüftechniken. Das IPF Dresden analysierte Modifizierungen und Nanostrukturierung von Faseroberflächen, sowie charakterisierte strukturelle und nanophasige Grenzflächen mittels mikromechanischer Testmethoden.

Auf Basis einer Literaturrecherche und einer umfangreichen Expertise zu wässrigen Polymerdispersionen und nichtionogenen Tensiden wurde für die Schlichtmittelrezepturen eine Auswahl der relevanten Systemkomponenten getroffen, teilweise kombiniert mit 5 kommerziellen wässrigen Carbon Nanotubes (CNT)-Dispersionen. Die Rezepturen wurden mit einer modifizierten Beschichtungsanlage auf ungeschlichteten Carbonfaserrovings appliziert.

Die Ergebnisse der umfangreichen Untersuchungen lassen folgende Empfehlungen für die Auswahl einer gut abgestimmten Schlichtemittelrezeptur zu:

- Das Harz in der Schlichteflotte muß an das Matrixharz angepasst werden und sollte zu diesem chemisch und physikalisch kompatibel sein.
- Der Härter des Matrixharzes sollte in der Lage sein, das zunächst nicht vernetzte bzw. nur teilvernetzte Harz des Schlichtemittels mit zu vernetzen. Entsprechend sind Harz und Härter aufeinander abzustimmen.
- Niederviskose Harze in der Schlichteflotte benetzen leichter und schneller als höherviskose und erlauben zudem auf weitere Hilfsmittel wie Netzmittel und auch auf Haftvermittler zu verzichten.
- Höherviskose Typen benötigen Hilfsmittel für eine beschleunigte Vernetzung, geringe Zugaben bis 0,3% reduzieren dabei nicht die Festigkeitswerte.
- Höherviskose Harztypen führen – sofern die Gleichmäßigkeit im Auftrag gewährleistet ist - aufgrund ihrer höheren Festigkeit im ausgehärteten Zustand – zu höheren Festigkeiten im fertigen Bauteil. Dies wird in statischen als auch in dynamischen Beanspruchungen bestätigt. Bei niedrigviskosen Typen werden bei Belastung mit Wechselbeanspruchungen - bei vergleichbarer Additivzugabe - meist niedrigere Festigkeitsstartwerte erzielt als bei höherviskosen Typen.
- Bei höherviskosen Harztypen führen in Bauteilen, die einer Wechselbeanspruchung ausgesetzt sind, die Zugaben von Netzmitteln und Haftvermittlern zu einer höheren Lebensdauer.
- Bei niedrigviskosen Typen ist die mittlere Abnahme der Bauteilfestigkeit aufgrund von Biegewechselbeanspruchungen geringer als bei höherviskosen Typen.
- Gleitmittel sind je nach Art des Harzes sinnvoll einzusetzen mit ca. 0,2 % Zugabe.
- Antistatika wirken gut mit ca. 0,2 % Zugabe.
- Entschäumer können je nach Harztype sinnvoll sein. Sie reduzieren eine mögliche Schaumbildung. Falls diese nicht auftritt, sollte auch kein Entschäumer zugegeben werden, da diese i.d.R. nicht zu einer Festigkeitssteigerung beitragen. Eine Zugabe sollte sich auf ca. 0,1 % beschränken.
- Eine Filmbildnerzugabe ist - je nach Harztype - mit bis zu. 5 % zu empfehlen.

Diese Erfahrungen können nur Anhaltspunkte für die Rezepturerstellung von unbeschichteten Carbonrovings sein, da die Beschichtung auf die Anforderung der Weiterverarbeitung, vom verwendeten Harz zur Konsolidierung als auch dem späteren Einsatzzweck abhängen.

Die Höhe der Beschichtung ergibt sich insbesondere aus der Flottenkonzentration bei einer Flottenaufnahme von 40-60% - abhängig vom eingestellten Quetschdruck im Applikationsfoulard. Die Beschichtungsaufgaben orientieren sich an dem Bedarf des Schutzes der Einzelfilamente, der sich aus der Beanspruchung in der Weiterverarbeitung ergibt. Diese liegt im Bereich zwischen 1 und 4%. Eine hohe Beschichtungsaufgabe erhöht den Schutz und den Zusammenhalt der Einzelfasern im Roving.

Erkenntnisse zum Benetzungsverhalten von Carbonfaserrovings in der Schlichteflotte:

- Die erprobten Schlichterezepturen wiesen sehr niedrige Oberflächenspannungen auf und benetzten die unbeschichteten Rovings in den Applikationstests ausreichend schnell.
- Unterschiede ergaben sich in der Zusammensetzung der Schlichteflotte:
 - Niederviskoses Harz führt – wie erwartet - zu einer schnelleren Benetzung als ein höherviskoses.
 - Höhere Harzkonzentrationen verlängern - durch die erhöhte Viskosität – wiederum die Benetzungszeiten.
 - Geeignete und gut abgestimmte Netzmittel verringern die Benetzungszeiten erheblich.
- Eine Plasmavorbehandlung - mit geeigneter sicherer Technologie für die leitfähigen Carbonfilamente – kann die Benetzung erheblich beschleunigen.
- Eine gleichmäßige Beschichtung der Carbonfilamente ist notwendig für die leichte Durchdringung des Harzes in der Konsolidierungsphase. Entsprechend ist eine schnelle und weitgehend vollständige Benetzung der unbeschichteten Carbonfilamente mit der Schlichteflotte anzustreben, zumal die Verweilzeit im Tauchbad, abhängig von der Produktionsgeschwindigkeit, kleiner als 1 Sekunde ist.

Erkenntnisse zum Einsatz von Carbon-Nano-Tubes (CNTs) in der Beschichtungsflotte:

- Die Effekte der Einzelfaserbeschichtung hängen von der eingesetzten Fasertypen ab. Durch die Beschichtung ungeschlichteter Carbonfasern des Typs Sigrafil C30 T050 mit Zugabe von CNTs in der Schlichterezeptur konnten tendenziell höhere Einzelfaserfestigkeiten erzielt werden. Bei den Carbonfasern Sigrafil C30 T400 wurde die Einzelfaserfestigkeit durch die CNT-Beschichtung reduziert. Die Applikation von

Epoxidharz-Dispersionen ohne CNTs auf ungeschlichtete Sigrafilfasern zeigten keine Verbesserung der Einzelfaserfestigkeit.

- Die Zugabe von Silanen, Epoxidharz-Dispersionen sowie CNTs in der Rezeptur zeigten keine positiven Effekte hinsichtlich der Verbesserung der Einzelfaserfestigkeiten für Sigrafil-Carbonfasern. Jedoch konnte mit verschiedenen Epoxidharz-Ansätzen für ungeschlichtete Tenax- und Toray-Carbonfasern eine Steigerung der Einzelfaserfestigkeit erzielt werden.
- Die Ergebnisse der Einzelfaserauszugstests zeigten für die mit Epoxidfilmbildnern und CNTs oberflächenmodifizierten Carbonfasern deutlich erhöhte Spannungswerte (scheinbare Scherfestigkeit und maximale Scherfestigkeiten) und kritische Energiefreisetzungsraten der Grenzschicht im Vergleich zu ungeschlichteten Sigrafil-Carbonfasern.
- Die Zugabe von CNT's ergab bei der Beschichtung von SGL Carbonrovings keine Verbesserung der Festigkeitswerte und kann bei einer Zugabe über 0,5% die Festigkeitswerte negativ beeinflussen.
- Die reduzierten Kennwerte der mit CNT-Zugabe beschichteten CF-Rovings können jedoch noch andere Ursachen haben: Sie sind eventuell auf Schädigung der ungeschlichteten Carbonrovings bzw. auf zusätzliche mechanische Belastungen bei der Beschichtung zurückzuführen. Generell sind die reduzierten Verbundkennwerte der ungeschlichteten Carbonrovings auf mechanische Schädigungen sowie unkorrekte 0°-Ablage zurückzuführen. Leider wird damit oft der positive Grenzschichteinfluss überdeckt, der zweifellos bei den Einzelfaserauszugversuchen anhand verbesserter Haftung ausgewiesen wurde.

Weitere Erkenntnisse aus der Charakterisierung der beschichteten Carbonfasern und Carbonfaserrovings:

- Untersuchungen am Rasterkraftmikroskop (AFM) am IPF zeigen an geschlichteten und ungeschlichteten Carbonfasern die charakteristischen Rillenstrukturen in Faserrichtung sowohl im Topographiebild als auch im Phasenkontrast.
- Anhand des Härteverlaufs der Grenzfläche zwischen Carbonfaser und dem Matrixharz mit Hilfe des AFM ist zu schließen, dass das zunächst nicht vernetzte Harz im Schlichtemittel

durch den Härteranteil im Matrixharz mit vernetzt wird. Ein gradueller Übergang der Steifigkeit von der Carbonfaser in das Matrixharz war mit dem AFM nicht zu ermitteln.

- Die nach erfolgten Einzelfaserauszugstests durchgeführten REM- und AFM-Untersuchungen an beschichteten Carbonfasern weisen Spuren anhaftender Matrix und erhöhte Nanorauheiten auf, was auf eine verbesserte Faser-Matrix Haftung schließen lässt. Im Gegensatz dazu zeigt die ungeschichtete Carbonfaser C30 T400 UNS keine Matrix-Anhaftungen.

Erkenntnisse für die Verarbeitungstechnologie

Die Prozesstechnik muß vor allem auf die Querkraftempfindlichen Filamente ausgelegt sein, um Beschädigungen durch Filamentbruch an Umlenkorganen zu vermeiden. Entsprechend ist bei der Verarbeitung bzw. Beschichtung der CF-Rovings auf die möglichst reibungsfreie Führung der Rovings zu achten. Umlenkwalzen dürfen keine scharfkantigen Bereiche aufweisen und sollten keine zu kleinen Durchmesser haben. Des Weiteren müssen Wickler für die schädigungsfreie Verlegung der CF-Rovings ausgelegt sein.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF Vorhaben 17356 BG/1 Wechselwirkungen von Schlichtemitteln für Carbonfasern im Einsatz in Faserverbundwerkstoffen der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 12-14, 10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und

Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Für diese Förderung danken wir.

Unser Dank für die freundliche und tatkräftige Unterstützung gilt außerdem folgenden Firmen

- albnano® Aktiengesellschaft, Gomaringen
- CHT R. Beitlich GmbH, Tübingen
- Dienes Apparatebau GmbH, Mühlheim am Main
- Lauffenmühle GmbH & Co. KG, Lauchringen
- SGL Kümpers GmbH & Co. KG, Rheine
- SGL CARBON GmbH, Meitingen
- Textilchemie Dr. Petry GmbH, Reutlingen
- Momentive Specialty Chemicals Stuttgart GmbH, Esslingen

Der Abschlussbericht des Forschungsvorhabens „Wechselwirkungen von Schlichtemitteln für Carbonfasern im Einsatz in Faserverbundwerkstoffen(IGF 17356 BG/1) ist am Institut für Textil- und Verfahrenstechnik, Denkendorf erhältlich.

Ansprechpartner

ITV Denkendorf:

Dr.-Ing. Thomas Stegmaier (thomas.stegmaier@itv-denkendorf.de)

Dr.-Ing. Markus Milwich (markus.milwich@itv-denkendorf.de)

Dipl.-Ing. Werner Wunderlich (werner.wunderlich@itv-denkendorf.de)

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF):

Prof. Dr. Edith Mäder (emaeder@ipfdd.de)

Dipl.-Chem. Janet Hiller (hiller@ipfdd.de)