

Entwicklung und Generierung von faserverstärkten Formmassen auf der Basis eines neuartigen Melaminetherharzes

Von der Fakultät Maschinenbau der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

von

Maria-Kristin Sommer

aus Arnstadt

Hauptbericht: Prof. Dr.-Ing. H.-G. Fritz
Mitbericht: Prof. Dr.-Ing. U. Nieken
Tag der mündlichen Prüfung: 28. Januar 2008

Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart

2008

Kurzfassung

Melaminharze und ihre Formmassen sind seit langem eingeführte Materialien, die sich durch eine hohe Oberflächenhärte, einen charakteristischen Oberflächenglanz sowie eine uneingeschränkte Einfärbbarkeit auszeichnen. Die derzeit am Markt erhältlichen Formmassen basieren auf unveretherten oder partiell veretherten Melamin-Formaldehyd-Harzen, die den Nachteil einer erhöhten Formaldehydfreisetzung haben. Der Einsatz neuartiger nahezu vollständig veretherter Melaminfestharze führt zu einer signifikanten Reduktion der Formaldehydfreisetzung. Darüber hinaus weisen die verwendeten Melaminetherharze einen Temperaturbereich auf, in dem sie aufgrund einer reduzierten Reaktivität thermoplastisch verarbeitbar sind.

Das Eigenschaftsprofil der Melaminetherharze erlaubt es, im Gegensatz zu Standard-Formaldehyd-Harzen, einen gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder zur Generierung härtpbarer Formmassen einzusetzen. Die modular aufgebauten Schnecken und Zylindergehäuse sowie die variablen Düsengeometrien dieses Aufbereitungsaggregates bilden wichtige Instrumente, um qualitativ hochwertige Formmassen mit komplexen Formulierungen in einem Prozessschritt effizient aufzubereiten. Der gleichsinnig drehende Doppelschneckenextruder ist als Mischaggregat sowohl für die Aufbereitung von mineralischen als auch naturfaserverstärkten Melaminharzformmassen geeignet. Die wichtigsten Maßnahmen zur schonenden Filamentisierung von Naturfaserbündeln oder Glasfasern und einer hinreichend homogenen Inkorporierung von anderen Komponenten, wie beispielsweise Adsorbentien, Füllstoffen und Katalysatoren, umfassen die Entwicklung einer optimierten Schneckengeometrie, die Durchführung einer geeigneten Fasermodifizierung und -präparation sowie den gezielten Einsatz von Prozessadditiven. Die Auslegung des Aufbereitungsprozesses erfolgt in enger Abstimmung mit den spezifischen rheologischen und kinetischen Eigenschaften der gefüllten Melaminetherharze. Zu den Besonderheiten im Fließverhalten von hochgefüllten Melaminharzformmassen zählt das ausgeprägte Wandgleitverhalten bei kleinen und mittleren Schergeschwindigkeiten. Als dominierende Einflussfaktoren auf die Reaktionskinetik haben sich der pH-Wert der Formmasse sowie die Entstehung von Reibungswärme bei der Inkorporierung sehr feinteiliger Füllstoffpartikel erwiesen. Naturfasern führen zu einer Absenkung des pH-Wertes in der Formmasse und wirken demzufolge als Katalysator. Die Minimierung der Verweilzeit von katalytisch wirkenden Formmassekomponenten im Extruder sowie eine Anpassung der Formulierung der Formmasse an die Verarbeitungsbedingungen sind wesentliche Voraussetzungen zur Erzielung einer hinreichenden Prozessstabilität und zur Vermeidung vorzeitiger Härtungsreaktionen im Extruder. Im Falle der Naturfasern kann die katalytische Wirkung durch eine Fasermodifizierung mit den Säurefängern Triisopropanolamin oder Borax abgeschwächt und damit gleichzeitig eine verbesserte Faserdispersierbarkeit bewirkt werden.

Die optimale Verarbeitungsmethode hängt von den Eigenschaften der jeweiligen Formmasse ab. Zur Ausformung der erzeugten Melaminharzformmassen zu technischen Bauteilen bietet sich aufgrund des kinetischen Eigenschaftsprofils das Kompressionsformverfahren an. Mit einer auf Zeolith und Glasfasern basierende Melaminharzformmasse ist zudem eine geeignete Formulierung gefunden, die sich für eine automatisierte Spritzgießverarbeitung eignet.

Abstract

Melamine resins and their moulding compounds have been used for almost 70 years. The main advantages of these materials comprise outstanding surface properties such as, high scratch resistance, high gloss and the possibility of dyeing. Today, available moulding materials are produced from unetherified or partially-etherified melamin-formaldehyde resins that exhibit an increased formaldehyde release. In contrast, the use of novel solid and fully-etherified melamine resins leads to a significant decrease of formaldehyde release. Moreover, due to a weak reactivity in a temperature range between glass transition and 140°C , compounding and moulding of these fully-etherified melamine resins can be carried out by means of thermoplastic processing methods.

In comparison with high reactive standard-formaldehyde resins, a corotating twin screw extruder can be utilised to generate hardenable moulding materials based on etherified melamine resins. Owing to the modular screw and barrel design and the exchangeable die, a corotating twin screw extruder facilitates a targeted shear energy input and, thus, allows for compounding of complex formulations by deploying a singlephase process. In the present work the generation of mineral and natural fibre reinforced melamine resins was investigated. Both, the dispersion of glass and natural fibre bundles as well as a homogenous incorporation of additional components, such as adsorbents, catalysts and fillers, are achieved by developing an optimised screw configuration, a suitable fibre modification and preparation and a well directed application of specific process additives.

The investigated compounding process were designed in accordance with the crosslink kinetic and rheological properties of the moulding materials. In particular, highly filled melamine resins show a distinct wall slip behaviour at low and medium shear rates that might hamper the mixing process. Kinetic properties are mainly influenced by the pH value of the moulding material and heat dissipation originating from friction between finely ground fillers. Natural fibres, for example, cause a decrease of the ruling pH value and, thus, have a catalytic impact on curing of the melamine resin. In order to avoid premature crosslink reactions within the extruder, the residence time of catalytic acting components is to be minimized. Furthermore, the formulation of the moulding material is to be optimised with a view to the thermal energy the compound is exposed to. In case of natural fibres, the catalytic impact can be compensated by a fibre modification with borax or triisopropanolamine. As a positive side effect, such fibre modification leads to a better dispersion of the incorporated fibres and an increase of fibre matrix interactions.

The produced moulding compounds are made into technical components by means of compression or injection moulding. Due to their crosslink behaviour, most of the produced melamine compounds are capable of being used for compression moulding. Moreover, a formulation based on zeolithe and glass fibres has been developed that meets the requirements of automated injection moulding.

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart in den Jahren 2002 bis 2006. Während der Entstehung dieser Arbeit habe ich von vielen Menschen Unterstützung und Anregung erfahren, denen ich auf diesem Wege danken möchte.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Gerhard Fritz, dem Leiter des Instituts für Kunststofftechnik, für seine vielfältige Unterstützung in allen Phasen der Arbeit sowie das entgegengebrachte Vertrauen. Seine stets wohlwollende Förderung sowie die hervorragende und kompetente Betreuung waren wesentliche Voraussetzungen für das Gelingen dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nicken danke ich für sein Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Mitberichtes.

Bei allen Kollegen des Institutes für Kunststofftechnik möchte ich mich für die freundliche und konstruktive Arbeitsatmosphäre bedanken. Insbesondere danke ich meiner Zimmerkollegin Frau Dipl.-Ing. Claude Rustal, Frau Dipl.-Ing. Maren Heinemann, Herrn Dipl.-Ing. Stephan Widmayer, Frau Dipl.-Ing. Alina Zgaverdea und Frau Steffi Müller für die aufmunternden Worte sowie die anregenden fachlichen und fachfremden Diskussionen. Des Weiteren danke ich Herrn Dr.-Ing. Kalman Geiger für seine stete Diskussionsbereitschaft bei rheologischen Fragestellungen sowie die gewissenhafte Durchsicht von Teilen dieser Arbeit. Mein Dank gilt zudem allen studentischen Hilfskräften und Diplomanden, insbesondere Herrn Dipl.-Ing. Sebastian Wahl, für ihre tatkräftige Unterstützung bei den zahlreichen Experimenten im Technikum und Labor.

Darüber hinaus danke ich meinen Kooperationspartnern von der Firma AMI, insbesondere Herrn Dipl.-Ing. Erich Rack und Herrn Dr. rer. nat. Rene Dicke für die gute Zusammenarbeit und die gewinnbringenden Diskussionen. Herrn Dr.-Ing. Mehdi Azarschab und Herrn Dr.-Ing. Jamal Sarsour vom Institut für Textil- und Verfahrenstechnik danke ich für die Beratung bei der Fasermodifizierung und deren Durchführung.

An dieser Stelle möchte ich mich außerdem bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Helmut Münstedt bedanken, der mich als Studentin am Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für verschiedene Aspekte der Polymerwissenschaften begeistert hat.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden. Meinen Eltern danke ich für die kontinuierliche Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung und ihr entgegengebrachtes Verständnis. Bei meinem Mann Ingolf möchte ich mich für seine Geduld und sein stetes Interesse an meiner Arbeit bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	11
1 Einführung	15
2 Stand der Technik	19
2.1 Formmassen auf Basis von Formaldehyd-Harzen	19
2.1.1 Mineralische Formmassen	20
2.1.2 Naturfaserverstärkte Formmassen und Verbundwerkstoffe	20
2.2 Aufbereitung von duroplastischen Formmassen	22
2.2.1 Aufbereitungsverfahren	22
2.2.2 Aufbereitungsaggregate	25
2.2.2.1 Diskontinuierliche Mischaggregate	26
2.2.2.2 Kontinuierliche Mischaggregate	26
2.2.3 Aufbereitung von Formmassen auf Basis von Formaldehyd-Harzen	29
2.3 Verarbeitung von duroplastischen Formmassen	30
2.3.1 Kompressionsformen	32
2.3.2 Spritzpressen / Transferpressen	33
2.3.3 Spritzgießen	34
2.3.4 Spritzprägen und Lüften	35
3 Grundlagen	37
3.1 Melaminetherharze	37
3.2 Vernetzungskinetik von Melaminharzformmassen	40
3.2.1 Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Vernetzungs-	
kinetik	40

3.2.2	Einflussfaktoren auf die Vernetzungskinetik von Melaminharzformmassen	42
3.3	Rheologische Eigenschaften hochgefüllter Formmassen	45
3.3.1	Rheologische Eigenschaften der ungefüllten Melaminetherharze	45
3.3.2	Wandgleiteffekte	48
3.3.3	Fließgrenze	57
4	Entwicklung von glasfaserverstärkten Melaminharz- Verbundwerkstoffen	67
4.1	Versuchsmaterialien	67
4.1.1	Glasfasern	68
4.1.2	Adsorbentien	70
4.1.3	Füllstoffe	72
4.1.4	Weitere Zusätze	73
4.2	Angewandte Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der erzeugten Formmassen	74
4.2.1	Analyse der Morphologie	74
4.2.2	Analyse der mechanischen Eigenschaften	76
4.3	Voruntersuchungen zur Reaktionskinetik	77
4.4	Aufbereitung	80
4.4.1	Optimierung der Schnecken- und Düsengeometrie	81
4.4.2	Optimierung der Formmasserezeptur und des Aufbereitungsprozesses	85
4.5	Verarbeitung	93
4.5.1	Kompressionsformen	93
4.5.2	Spritzgießverarbeitung	94
4.6	Eigenschaften der mineralischen Melaminharzverbundwerkstoffe	100
4.6.1	Eigenschaften der kompressionsgeformten Verbundwerkstoffe	100
4.6.2	Eigenschaften der spritzgegossenen Verbundwerkstoffe	108
5	Entwicklung von naturfaserverstärkten Melaminharz- Verbundwerkstoffen	111
5.1	Versuchsmaterialien	111
5.1.1	Naturfasern	112

5.1.2	Säurefänger	114
5.1.3	Haftvermittler	116
5.2	Angewandte Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der erzeugten Formmassen	122
5.3	Voruntersuchungen zur Reaktionskinetik	124
5.4	Faserpräparation und -modifizierung	128
5.5	Aufbereitung und Verarbeitung der naturfaserverstärkten Formmassen	132
5.5.1	Aufbereitungsprozess	132
5.5.2	Kompressionsformen	133
5.6	Eigenschaften der naturfaserverstärkten Melaminharzformmassen . . .	135
5.6.1	Einfluss der Schnecken­geometrie	135
5.6.2	Einfluss der Prozessparameter	146
5.6.3	Einfluss der Faserpräparation und -modifizierung	151
6	Zusammenfassung	157
	Schrifttum	160

Nomenklatur

Abkürzungen

AMI	Agrolinz Melamin International GmbH
BMC	Bulk Moulding Compound
D1-3	Dosierstellen 1 bis 3
DAMO	Bifunktionaler Aminosilanhaftvermittler der Fa. Degussa
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DSE	Doppelschneckenextruder
DSC	Dynamische Differenz-Kalorimetrie
EP	Epoxidharz
EPDM	Ethylen-Propylen-Kautschuk
EZ	Einzugszone
F1-3	Funktionszonen 1 bis 3 der Schnecke
GF	Glasfasern
Guan.	Guanidin
HT	Hochtemperatur-
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MPER	schlagzähmodifiziertes Melaminetherharz
MER	Melaminetherharz
MF	Melamin-Formaldehydharz
MSE	Multischneckenextruder
MUF	Melamin-Harnstoffharz
NF	Naturfasern
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PE	Polyethylen
PF	Phenol-Formaldehydharz
PP	Polypropylen
PUR	Polyurethan
REM	Rasterelektronenmikroskop
SMC	Sheet Moulding Compound
TMC	Thick Moulding Compound
TRIPA	Triisopropanolamin
UP	Ungesättigtes Polyesterharz
ZSK	Zweischneckenknetter

Griechische Formelzeichen

γ_A	[%]	Scheramplitude
γ_0	[%]	Fließscherung
$\dot{\gamma}$	[s^{-1}]	Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_a$	[s^{-1}]	scheinbare Schergeschwindigkeit
δ_e	[-]	Phasenverschiebung bei linearer Deformation
δ	[-]	Phasenverschiebung bei nicht-linearer Deformation
η	[Pa]	Viskosität
η^*	[Pa]	komplexe Viskosität
η_{eff}	[Pa]	effektive Viskosität
$\sigma_{B,F}$	[MPa]	Faser-Zugfestigkeit
$\sigma_{B,M}$	[MPa]	Matrix-Zugfestigkeit
τ	[Pa]	Schubspannung
τ_F	[Pa]	korrespondierende Schubspannung zur Fließscherung
τ_B	[MPa]	Matrix-Scherfestigkeit
τ_W	[Pa]	Wandschubspannung
τ_0	[Pa]	Fließgrenze
ω	[rad/s]	Kreisfrequenz

Lateinische Formelzeichen

A'	[-]	präexponentieller Faktor (Stoffkonstante)
$A(\tau_W)$	[s^{-1}]	reduzierter Scherströmungsanteil
a_I	[kJ/m^2]	Schlagzähigkeit
$a(\tau_W)$	[$mm \cdot \lg(s^{-1})$]	Gleitfunktion
b	[mm]	Breite eines Flachslochkanals
D	[mm]	Schneckendurchmesser
d_{50}	[m]	Medianwert des Partikeldurchmessers
d_{Faser}	[m]	Faserdurchmesser
E	[J/mol]	Aktivierungsenergie
E_f	[MPa]	Biegemodul
E_t	[MPa]	Elastizitätsmodul
G	[Pa]	Schubmodul
G^*	[Pa]	komplexer Schubmodul
G'	[Pa]	Speichermodul
G''	[Pa]	Verlustmodul
h	[mm]	Höhe eines Flachslochkanals
h_s	[mm]	Prägespalt
k	[-]	Geschwindigkeitskonstante

k	[-]	Viskositätskonstante
L	[mm]	Zylindergehäuselänge eines Extruders
L_n	[mm]	Zahlenmittelwert der Faserlänge
L_V	[mm]	Volumenmittelwert der Faserlänge
l	[mm]	Länge einer Einzelfaser
l_c	[m]	kritische Faserlänge
M	[Nm]	Drehmoment
M_n	[g/mol]	Zahlenmittelwert der Molmasse
M_w	[g/mol]	Massenmittelwert der Molmasse
\dot{m}	[kg/h]	Massedurchsatz
n	[-]	Anzahl
n	[min^{-1}]	Schneckendrehzahl
d_n	[μm]	Zahlenmittelwert des Partikeldurchmessers
d_V	[μm]	Volumenmittelwert des Partikeldurchmessers
p	[bar]	Druck
p_N	[bar]	Nachdruck
\dot{Q}_{ges}	[mm^3/s]	Gesamtvolumenstrom
\dot{Q}_{Ca}	[mm^3/s]	Cassondurchsatz
\dot{Q}_G	[mm^3/s]	Gleitanteil des Gesamtvolumenstroms
\dot{Q}_K	[mm^3/s]	nicht deformierter Kernstrom
\dot{Q}_S	[mm^3/s]	Scheranteil des Gesamtvolumenstroms
R	[$J/(K mol)$]	allgemeine Gaskonstante
R	[mm]	Plattenradius des Rotationsrheometers
R_f	[MPa]	Biegefestigkeit
R_t	[MPa]	Zugfestigkeit
r	[mm]	radiale Position im Scherspalt des Rotationsrheometers
T	[C]	Temperatur
\dot{T}	[K/min]	Aufheizgeschwindigkeit
T_G	[C]	Glastemperatur
T_K	[C]	Solltemperatur beim Knetversuch
T_M	[C]	Massetemperatur
T_Z	[C]	Zylindertemperatur
t_E	[s]	Entformungs- und Reinigungszeit
t_F	[s]	Füllzeit
t_G	[s]	Gelzeit
t_H	[s]	Härtezeit
t_i	[s]	Initiierungszeit
t_L	[s]	Entlüftungszeit
t_{Mmax}	[min]	Knetdauer
t_{Mi}	[min]	Zeit bis zum Beginn des Drehmomentanstieges
t_N	[s]	Nachdruckzeit
t_S	[s]	Schließzeit

t_T	[s]	Vorwärmzeit
t_V	[s]	Verarbeitungszeit
t_Z	[s]	Zykluszeit
U	[—]	Uneinheitlichkeit
V_D	[cm^3]	Dosiervolumen
V_N	[cm^3]	Nachdruckvolumen
v_E	[mm^3/s]	Einspritzgeschwindigkeit
$v_G(\tau_W)$	[mm/s]	Gleitgeschwindigkeit

1

Einführung

Polykondensate aus Melamin und Formaldehyd stehen seit 1935 großtechnisch zur Verfügung [19, 25, 26]. Formmassen auf Basis von Melaminharzen sind bereits seit 1938 kommerziell erhältlich [2] und bilden derzeit in Europa die drittgrößte Gruppe unter den duroplastischen Formmassen. Das jährlichen Produktionsaufkommen von 9,5 *kto* (2006) wird nur von phenol- und harnstoffbasierten Formmassen übertroffen [10].

Melaminharze zeichnen sich durch ein attraktives Preis/Leistungsverhältnis aus. Sie sind zudem kriechstromfest, schwer brennbar und weisen eine gute Wärmeformbeständigkeit auf. Die Anwendung als Bindemittel in Laminaten und Formmassen, welche auch Grundlage der vorliegenden Arbeit ist, gehört zu den Haupteinsatzfeldern von Melaminharzen. Die uneingeschränkte Einfärbbarkeit sowie die ausgezeichneten Oberflächeneigenschaften prädestinieren Melaminharzformmassen für Anwendungen mit hohen ästhetischen Anforderungen, wie sie beispielsweise in der Automobilindustrie oder bei Haushalts- und Sanitärartikeln bestehen. Darüber hinaus wird aufgrund der großen Oberflächenhärte sowie des charakteristischen Oberflächenglanzes ein großer Anteil der produzierten Melaminharze zur Beschichtung von Holzwerkstoffen sowie als Komponenten von ofenhärtenden Lacken verwendet. Weitere Einsatzgebiete von Melaminharzen bestehen in der Nassfestausrüstung von Papier, als Hilfsmittel bei der Textilherstellung sowie in der Spanplattenverleimung.

Die derzeit auf dem Markt erhältlichen Melaminharzformmassen basieren auf unveretherten oder partiell veretherten Melamin-Formaldehydharzen (MF-Harze) und haben den Nachteil, dass ihre Verarbeitung mit einer erheblichen Formaldehydfreisetzung verbunden ist. Darüber hinaus führt die hohe Reaktivität von Standard - MF-Harzen zu starken Einschränkungen bei der Formmasseaufbereitung.

Eine Möglichkeit, die Formaldehydfreisetzung bei der Formmasseaushärtung zu vermeiden, besteht in der vollständigen Veretherung der MF-Harze zu Melaminetherharzen (MER-Harze). Aufgrund des Gleichgewichtscharakters einer solchen Veretherungsreaktion konnten bisher stabile MER-Harze jedoch nur in flüssiger oder hochviskoser Form erzeugt werden. Die Firma AMI hat deshalb ein Verfahren zur Generierung eines stabilen, nahezu vollständig veretherten Melaminestharzes entwickelt, welches die Methode der Reaktivextrusion zur Grundlage hat. Dieses neuartige Melaminetherharz weist ge-

genüber Standard - MF-Harzen sowie flüssigen MER-Harzen zahlreiche Vorteile auf:

- Bei Raumtemperatur liegen die MER-Harze als festes, gravimetrisch dosierbares Granulat vor.
- Im Temperaturbereich $T_G < T < 140^\circ\text{C}$ sind die Harze hochviskos und weisen eine sehr niedrige Reaktivität auf. Damit sind die MER-Harze im Gegensatz zu Standard - MF-Harzen thermoplastisch verarbeitbar.
- Trotz der thermoplastischen Verarbeitbarkeit kann das Harz bei Temperaturen oberhalb von $T = 180^\circ\text{C}$ mit akzeptablen Zykluszeiten ausgehärtet werden.
- Die Formaldehydabgabe bei der Aushärtung ist vernachlässigbar klein. Stattdessen entsteht bei der Polykondensation der Melaminetherharze Methanol, das jedoch mit einem MAK-Wert von $270\text{ mg}/\text{m}^3$ eine deutlich geringere Toxizität aufweist als Formaldehyd ($\text{MAK}_{\text{HCHO}} = 0,37\text{ mg}/\text{m}^3$).

Vollständig veretherte Melaminestharze und ihre Formmassen sind derzeit am Markt noch nicht etabliert, da eine detaillierte Untersuchung ihrer Verarbeitungseigenschaften sowie eine systematische Erprobung der Harze in thermoplastischen Aufbereitungs- und Verarbeitungsverfahren, wie beispielsweise der Extrusion, bisher noch ausstand. Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, diese bestehende Lücke zu schließen. Gegenstand ist die Entwicklung eines kontinuierlichen Aufbereitungsprozesses zur Generierung härterer, faserverstärkter Melaminharzformmassen unter Einbeziehung eines gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruders und deren Verarbeitung im Kompressionsform- oder Spritzgießverfahren.

Ein Schwerpunkt der Arbeit bildet die Analyse der spezifischen rheologischen und kinetischen Eigenschaften der Melaminetherharzformmassen (im Folgenden als Melaminharzformmassen bezeichnet) und deren Einbindung in die Auslegung des Aufbereitungsprozesses. Dabei werden zum einen die optimalen Einstellungen der Prozessparameter aus dem Eigenschaftsprofil der Melaminharzformmassen abgeleitet. Zum anderen erfolgt eine detaillierte Darstellung der konstruktiven Maßnahmen, welche bei Einsatz eines Doppelschneckenextruders zur Aufbereitung duroplastischer Materialien erforderlich sind. Die Aufbereitung mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder ist aufgrund der modular aufgebauten Schneckengeometrie sowie der variablen Anordnung der Zylinderschüsse mit einem Höchstmaß an Flexibilität verbunden, so dass eine zufriedenstellende dispersive und distributive Einmischung der verschiedenen Formmassekomponenten in einem Prozessschritt realisiert werden kann. Im Gegensatz zu den üblicherweise eingesetzten Mischaggregaten eröffnet dies die Möglichkeit, auch scherempfindliche Verstärkungsstoffe wie beispielsweise Naturfasern schonend und gründlich in der Harzmatrix zu dispergieren.

Die Optimierung der Formmassezusammensetzung hinsichtlich der resultierenden Verarbeitungs- und Endigenschaften stellt einen weiteren Schwerpunkt dar. Zur Realisierung des geplanten Aufbereitungsprozesses muss die Reaktionskinetik so eingestellt werden, dass die Formmasse unempfindlich gegenüber kurzzeitigen, lokalen Temperaturerhöhungen ist. Dazu ist eine genaue Kenntnis über den Einfluss einzelner Formmassekomponenten und deren Wechselwirkung mit der Melaminharzmatrix erforderlich.

Wesentliche Aspekte bei der Rezepturenentwicklung, die insbesondere im Hinblick auf die Weiterverarbeitung der erzeugten Formmassen zu berücksichtigen sind, betreffen das Fließ- und Dosierverhalten, die Adsorption der entstehenden Kondensate, die Entformbarkeit der fertigen Bauteile sowie die erforderlichen Härtezeiten. Die konkreten Anforderungen an die Formmasse ergeben sich aus der jeweiligen Verarbeitungsmethode. Das Kompressionsformverfahren eignet sich, mit Ausnahme hochreaktiver Formmassen, für nahezu allen Formmassequalitäten und ist daher eine bei duroplastischen Formmassen sehr weit verbreitete Verarbeitungsmethode. Im Gegensatz dazu wird das Spritzgießverfahren wesentlich seltener eingesetzt, da die meisten Formmassen hierfür nicht geeignet sind. Ein Teilziel dieser Arbeit ist es deshalb, in Ergänzung zu den konventionellen Pressmassen, spritzgießfähige Formmassegranulate auf Basis der thermoplastisch verarbeitbaren Melaminetherharze zu entwickeln und zu erproben.

Die Eigenschaften der ausgehärteten Verbundwerkstoffe hängen signifikant davon ab, ob die verwendeten Füll- und Verstärkungsstoffe organischer oder anorganischer Natur sind. Um einen möglichst breiten Anwendungsbereich abzudecken, werden deshalb sowohl naturfaserverstärkte als auch rein mineralische, glasfaserverstärkte Melaminharzformmassen entwickelt.

Mineralische Formmassen zeichnen sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit, ihre helle Farbe sowie ihre guten mechanischen Eigenschaften aus. Darüber hinaus weisen sie infolge ihrer geringeren Schwindung und Wasseraufnahme eine deutliche bessere Maßhaltigkeit als naturfaserverstärkte Verbundwerkstoffe auf.

Als wesentliche Vorteile bei der Aufbereitung von organisch verstärkten Melaminharzen sind die physiologische Unbedenklichkeit der Naturfasern sowie der gegenüber mineralischen Verstärkungsstoffen geringere Werkzeugverschleiß zu nennen. Darüber hinaus ist die geringe Dichte der Naturfaserverstärkung mit einer erheblichen Gewichtsersparnis im ausgehärteten Bauteil verbunden.

Mit Blick auf die mechanischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe besteht eine zentrale Aufgabe bei der Materialentwicklung darin, eine chemische Kopplung zwischen den Verstärkungsfasern und der Melaminharzmatrix zu erzielen. Während Glasfasern nur in Kombination mit einem speziell auf Melaminetherharze abgestimmten Schlichtesystem an die Matrix gebunden werden können, sind unbehandelte Naturfasern prinzipiell in der Lage, mit dem Melaminetherharz in Wechselwirkung zu treten. Die dafür notwendigen Bedingungen sowie Möglichkeiten, die Wechselwirkungen zwischen Naturfasern und Melaminharz zu verstärken, werden in Kapitel 5 analysiert.

Bei der Aufbereitung und Optimierung naturfaserverstärkter Formmassen stellt sich die Frage, wie die Naturfasern bei hohen Durchsätzen konstant dosiert werden können. Die existierenden Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der naturfaserverstärkten Kunststoffe bieten für die Melaminharzaufbereitung keine zufriedenstellenden Lösungsansätze. Aus diesem Grund wird eine Methode zur Erzeugung modifizierter, gravimetrisch dosierbarer Naturfaser-Pellets erarbeitet. Die Grundidee ist dabei, durch eine chemische Modifizierung der Faseroberfläche den mechanischen Faseraufschluss im DSE zu unterstützen und damit zu einer Reduktion der Faserlängeneinkürzung im Aufbereitungsaggregat beizutragen.

2

Stand der Technik

Das folgende Kapitel befasst sich mit dem Stand der Technik im Bereich der Formaldehyd-Harz-Formmassen. Darüber hinaus wird ein Überblick zu Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der naturfaserverstärkten Duroplaste gegeben, welche in die Entwicklungsarbeiten der vorliegenden Dissertation eingeflossen sind. Des Weiteren werden die gängigen Aufbereitungsverfahren und -aggregate zur Generierung duroplastischer Formmassen im Allgemeinen und Formaldehyd-Harz-Formmassen im Speziellen vorgestellt und diskutiert.

2.1 Formmassen auf Basis von Formaldehyd-Harzen

Als Formmassen werden ungeformte Erzeugnisse bezeichnet, die durch Druck und Temperatur spanlos zu Formteilen verarbeitet werden können. Es werden nichthärtbare Formmassen (Thermoplaste) und härtbare Formmassen (Duroplaste) unterschieden [6]. Duroplastische Formmassen im Allgemeinen und Melaminharzformmassen im Speziellen bieten gegenüber thermoplastischen Formmassen eine höhere Kriechfestigkeit, Wärmeformbeständigkeit, mechanische Festigkeit und Härte. Zu den spezifische Vorteilen von Melaminharzformmassen zählen die Einfärbbarkeit und der charakteristische Oberflächenglanz. Die Nachteile sind in der Reaktions- und Nachschwindung sowie in der niedrigen Schlagzähigkeit zu sehen. Da es sich bei der Härtungsreaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, sind Melaminharze zudem hydrolyseempfindlich und können in Abhängigkeit von ihrer chemischen Struktur geringe Mengen Formaldehyd oder Methanol emittieren.

Melaminharzformmassen sind seit langem eingeführte Materialien. Der Einsatz von mineralischen Füllstoffen wie Gesteinsmehl und organischen Füllstoffen wie Papierfasern und Cellulosemehl ist seit langem Stand der Technik. Während die Entwicklung von

Phenolharzformmassen für technische Anwendungen, wie beispielsweise Komponenten für den Motorinnenraum, in den letzten Jahren stark vorangetrieben wurde [55, 24], stand die Entwicklung neuartiger Melaminharzformmassen weniger stark im Fokus. Die für die vorliegende Arbeit relevanten Forschungsergebnisse werden im Folgenden kurz vorgestellt.

2.1.1 Mineralische Formmassen

Im Gegensatz zu UP-, EP- und PF-Massen ist eine Glasfaserverstärkung bei mineralischen Melaminharzformmassen unüblich. Die meisten kommerziell erhältlichen Formmassen sind ausschließlich mit Gesteinsmehlen und Adsorbentien gefüllt. Die Ursachen dafür liegen in dem hohen Preis und der mangelnden Anbindung der Glasfasern an die Melaminharzmatrix [34]. Forschungsarbeiten zur Optimierung der Faser/Matrix-Haftung bei glasfaserverstärkten Melaminharzverbunden und zur Aufbereitung derartiger Formmassen konnten nicht ermittelt werden. Die bekannten Publikationen zu glasfaserverstärkten Melaminharzformmassen befassen sich primär mit der Modellierung und der Analyse der mechanischen Eigenschaften (z.B. [21]).

In [63] werden neuartige Verbundmaterialien auf Basis von Kohlefasern, Aluminiumtrihydrat und Melamin-Formaldehyd-Harzen vorgestellt. Gegenüber glasfaserverstärkten Melaminharzverbunden erreichen diese Materialien bessere mechanische Eigenschaften und weisen eine geringere Neigung zur Mikrorissbildung auf. Mit Blick auf die erzielten Festigkeitskennwerte sind die entwickelten Melaminharzverbunde mit kohlefaserverstärkten Epoxidharzen vergleichbar. Weiteres Entwicklungspotenzial sehen die Autoren in der Faser/Matrix-Haftung, welche auch nach einer Faserimprägnierung mit Epoxidharz nicht zufriedenstellend ist.

Die Polymermodifizierung von Melaminharzformmassen bildet einen weiteren Schwerpunkt aktueller Forschungsarbeiten. In [60, 9] wird gezeigt, wie durch die Modifizierung von kreidegefüllten Melamin-Formaldehyd-Formmassen mit kautschukmodifizierten Epoxy-Resolen die Schlagzähigkeit erhöht werden kann, ohne dabei die Festigkeitswerte zu vermindern.

Die Idee, ein thermoplastisch verarbeitbares Melaminetherharz mittels einer Reaktivextrusion zu generieren und als Basismaterial für eine Formmasse einzusetzen, wurde inzwischen auch vom Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung aufgegriffen. Das generierte Melaminetherharz wurde mit 30 – 70 % PP zu einer härtbaren Formmasse aufbereitet. Die erreichten Zugfestigkeiten der Verbundwerkstoffe liegen je nach Rezeptur und Haftvermittler zwischen 25 – 35 MPa [8].

2.1.2 Naturfaserverstärkte Formmassen und Verbundwerkstoffe

Der Einsatz von Naturfasern für die Verstärkung von duroplastischen Materialien erfolgt derzeit bevorzugt in Form von Matten oder Vliesen. Entwicklungsarbeiten zu naturfaserverstärkten Melaminharz- oder Phenolharzformmassen sind nicht bekannt.

Dagegen zählen die den Naturfasern verwandten Holzmehle zu den Standardfüllstoffen von Melaminharzformmassen.

In [22] wird die Entwicklung von extrudierbaren Holz-Melaminharz-Verbunden beschrieben, die auf dem auch in dieser Arbeit eingesetzten Melaminetherharz basieren. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass der Einsatz thermoplastischer Hilfspolymerer einerseits die Aufbereitung und Extrusion von holzgefüllten Melaminharzen in einem Schritt ermöglicht, andererseits jedoch zu einer signifikanten Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt. Als Alternative wird vorgeschlagen, in einem zusätzlichen Prozessschritt eine extrudierbare Vormischung aus dem Melaminetherharz, Prozesshilfsmitteln und Holzmehl herzustellen.

Naturfasern wurden bisher vorwiegend mit unveretherten Melamin-Formaldehyd-Harzen verarbeitet. HAGSTRAND u.a. untersuchten beispielsweise Verbundwerkstoffe aus Flachsfasermatten und Melamin-Formaldehyd-Harzen. Die Autoren stellten eine sehr hohe Faser/Matrix-Haftung fest, die sie auf das Eindringen des niedrigerviskosen Harzes in die Fasern zurückführen. Die Fasern sind dadurch mechanisch in der Harzmatrix verankert und zeigen im Versagensfall einen Kohäsionsbruch. Die Harzpenetration führt zu einer Versprödung der Flachsfasern, so dass energiekonsumierende Mechanismen wie Faserauszug (fibre-pull-out) verhindert werden. Infolgedessen weisen die hergestellten Verbundwerkstoffe sehr niedrige Festigkeiten und Zähigkeiten auf. Zur Verhinderung der Faserversprödung wird eine Oberflächenimprägnierung der Flachsfasern mit einem weniger spröden Polymer vorgeschlagen. Untersuchungen hierzu sind jedoch noch nicht erfolgt [20]. Eine Faserversprödung infolge von Harzpenetration wurde auch bei anderen Naturfaser-Melaminharz-Verbundwerkstoffen festgestellt. So zeigten beispielsweise Baumwollfasern, die mit Melaminharzen behandelt wurden, eine signifikante Festigkeitsabnahme [61].

Unter den bekannten Publikationen zur Naturfasermodifizierung, welche überwiegend das Ziel einer besseren Faserkompatibilität mit thermoplastischen Matrixmaterialien verfolgten, ist die Arbeit von JOSEF u.a. erwähnenswert. In [28] werden Phenolharze mit einer Fasermattenverstärkung aus Bananenfaser oder Glasfasern verglichen. Es erfolgten verschiedene Versuche zur Naturfasermodifizierung mit dem Ziel einer besseren Faser/Matrix-Haftung. Dabei konnten wesentliche Verbesserungen der Zugeigenschaften durch die Modifizierung der Faseroberfläche mit Aminosilanen, die Azetylierung oder die Merzerisation der Naturfasern erreicht werden. Bei Letzterem handelt es sich um ein Faserveredlungsverfahren aus der Baumwollverarbeitung, bei dem die Fasern unter Einfluss von alkalischen Lösungen und mechanischer Streckung in ihrem Querschnitt verändert werden. Die Folgen der Querschnittsveränderung sind eine höhere Zugfestigkeit sowie eine bessere Dimensionsstabilität. Darüber hinaus entstehen bei der Merzerisation Mikroporen in der Naturfaser, die eine mechanische Verankerung in der Phenolharzmatrix ermöglichen. Die spezifischen Zugfestigkeiten und Elastizitätsmodule bei Einsatz von merzerisierten Bananenfaser sind mit denen eines glasfaserverstärkten Phenolharzverbundwerkstoffes vergleichbar. Infolge der induzierten strukturellen Veränderungen beim Merzerisationsverfahren kann es jedoch zu einer Versprödung der Naturfasern kommen und somit zu einem Abfall der Biegefestigkeiten sowie der dynamischen Eigenschaften [17].

2.2 Aufbereitung von duroplastischen Formmassen

2.2.1 Aufbereitungsverfahren

Die Herstellung härtbarer Formmassen lässt sich auf wenige Verfahren zurückführen, da die zu verarbeitenden Harze entweder als Festharze, Flüssigharze oder Harzlösungen vorliegen. Prinzipiell werden drei Verfahren unterschieden:

- das Schmelzflussverfahren,
- das Flüssigharzverfahren,
- das Schichtverfahren.

Flüssigharzverfahren

Das Flüssigharzverfahren dient der Aufbereitung von flüssigen Harzen oder Harzlösungen. Es ermöglicht eine schonende Imprägnierung von langfaserigen Füllstoffen und ist auch für die Herstellung besonders harzarmer Formmassen geeignet. In der Regel werden zuerst alle Füll- und Verstärkungstoffe trocken vorgemischt und erst danach das flüssige oder gelöste Harz beigemischt. Die Plastifizierung erfolgt entweder im Walzverfahren oder mit Extrudern bzw. Knetern. Bei ersterer Variante wird das teigartige Vorgemisch in einer Walzenmühle unter Hitze und Druck homogenisiert, verdichtet und weiterkondensiert.

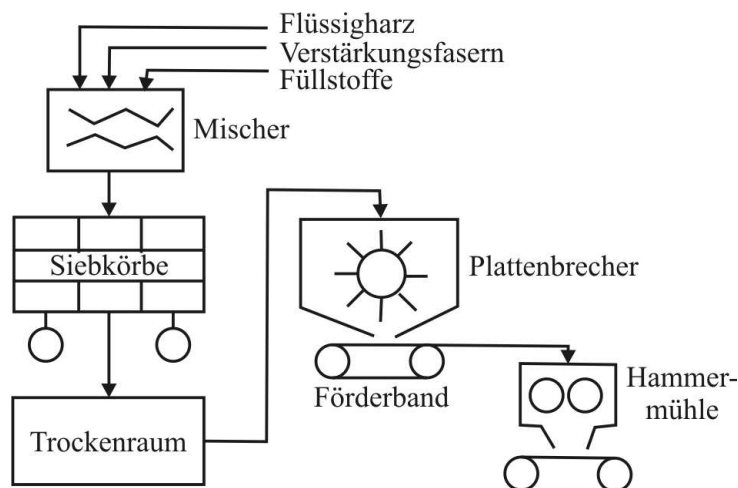


Bild 2.1: Herstellung von langfaserverstärkten Formmassen nach dem Flüssigharzverfahren

Die dabei entstehenden Felle werden nach der erforderlichen Plastifizierungszeit abgezogen und mit einem unbeheizten Kalandrierer zu dünnen Platten mit definierten Abmessungen ausgeformt. Dabei wird der in der Walzenmühle eingestellte Kondensationsgrad eingefroren. Im Anschluss an den Kalandrierprozess erfolgen die Granulierung und

danach die Fraktionierung des Formmassegranulates. Bei der Plastifizierung mit Extrudern oder Ko-Knetern kann die Granulierung auch mittels Heißabschlag erfolgen. In Abhängigkeit vom Aufbereitungsprozess kann es erforderlich sein, das erzeugte Granulat einer Nachtrocknung zu unterziehen, um nicht entgaste Lösungsmittelreste oder niedermolekulare Reaktionsprodukte zu entfernen. Ist die Harzmatrix nach der Aufbereitung trotz fortgeschrittener Kondensation noch flüssig, werden die erzeugten Massen zu Strängen oder Blöcken ausgeformt und mit einer PE-Folie versiegelt. Die erhaltenen Produkte werden als Bulk Molding Compounds (BMC) bezeichnet.

In Bild 2.1 ist das Herstellungsverfahren für langfaserverstärkte und damit besonders hochfeste Formmassen skizziert. Die Verstärkungsfasern werden hierbei erst nach der Dispergierung von Füllstoffen und Additiven in einer schonenderen Mischprozedur in die gelöste Harzmatrix eingearbeitet. Nach Beendigung des Mischvorganges wird die feuchte Masse auf Siebkörbe verteilt und in einem Trockenraum von Lösungsmittelresten und niedermolekularen Reaktionsprodukten befreit. Die daraus hervorgehenden spröden Platten werden erst in grobe Stücke zerteilt und dann mittels einer Hammermühle zerrieben. Aufgrund der langfaserigen Verstärkungstoffe sind die erzeugten Granulate nicht rieselfähig und somit schwer dosierbar.

Schmelzflussverfahren

Das Schmelzflussverfahren wird angewendet, wenn die Harze in fester Form vorliegen. Hierbei wird zunächst aus dem gemahlenem Festharz, den Füll- sowie sonstigen Zusatzstoffen ein Vorgemenge hergestellt. Die Weiterverarbeitung des Vorgemenges kann

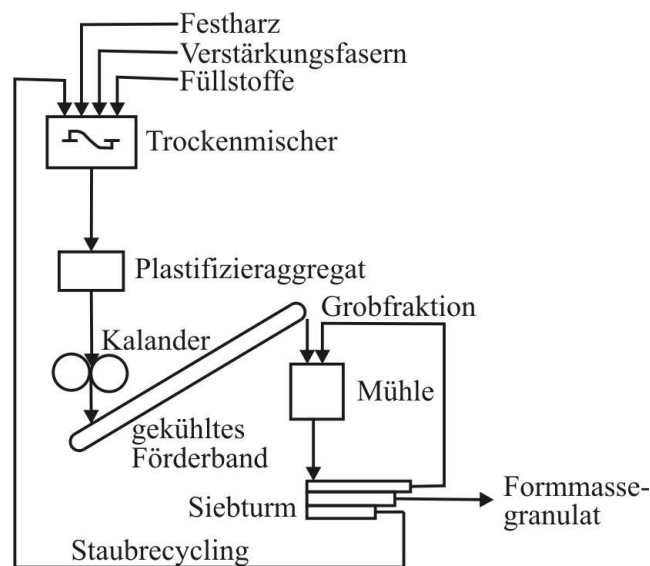


Bild 2.2: Herstellung von duroplastischen Formmassen nach dem Schmelzflussverfahren

analog zum Flüssigharzverfahren auf beheizten Walzen oder mit Extrudern bzw. Ko-Knetern erfolgen. In beiden Fällen erweicht das Harz und benetzt demzufolge die zugegebenen Füll- und Zusatzstoffe. Darüber hinaus schreitet die Kondensation des Harzes während der Aufbereitung weiter voran. Üblicherweise wird die aufbereitete Form-

masse im Anschluss an die Compoundierung zu einem Granulat verarbeitet. Der dabei entstehende Staub kann dem Aufbereitungsprozess wieder zugeführt werden (Bild 2.2).

Schichtverfahren

Schichtverfahren werden eingesetzt, um SMC- (Sheet Molding Compound) oder TMC-Produkte (Thick Molding Compound) zu erhalten. Das Herstellungsprinzip für SMC-Produkte ist in Bild 2.3 schematisch dargestellt. Zunächst wird die Harzpaste auf einen PE-Film aufgerakelt, danach die Verstärkungsfasern aufgebracht und diese von einem weiteren mit Harzpaste laminierten PE-Film bedeckt. Der erhaltene Verbund wird über Walzen verdichtet und aufgerollt. Die Verarbeitung der SMC-Produkte erfolgt überwiegend im Kompressionsformverfahren. Durch den Einsatz spezieller Dosiermaschinen kann jedoch auch eine Weiterverarbeitung im Spritzgießen oder Spritzpressen ermöglicht werden.

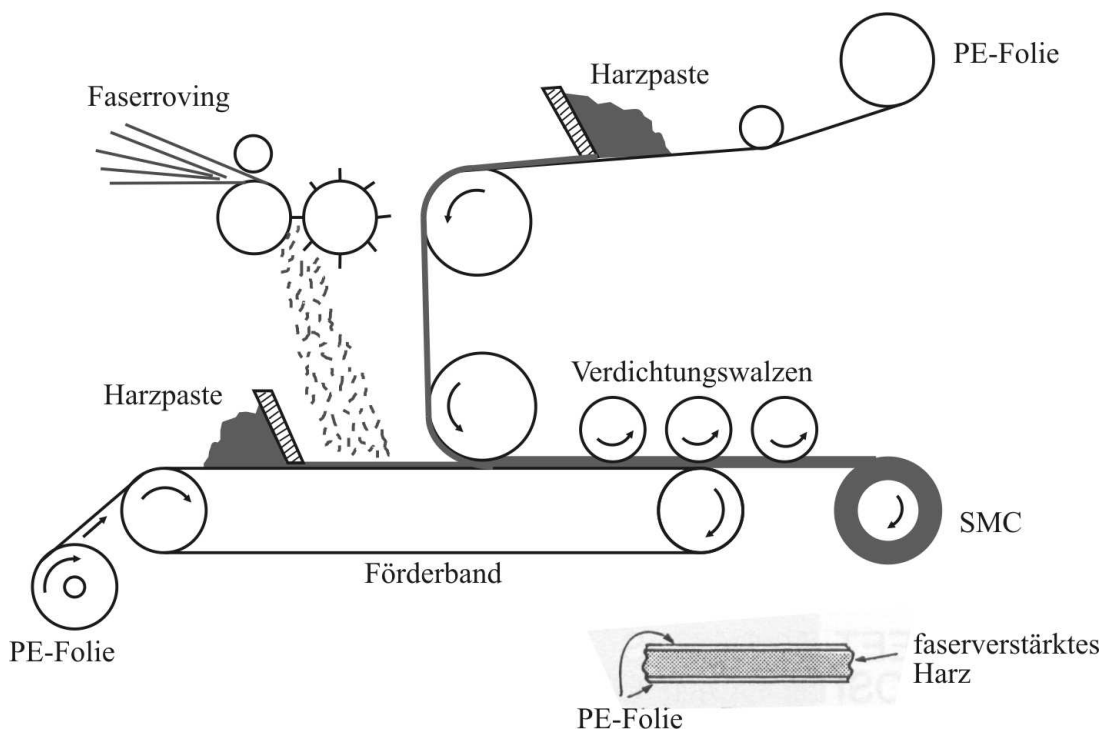


Bild 2.3: Herstellungsprinzip für SMC-Produkte

TMC-Produkte sind vom Aufbau mit SMC-Produkten vergleichbar. Allerdings werden die Fasern bereits zwischen den Imprägnierwalzen mit Harz benetzt und erst die fertige Mischung zwischen zwei PE-Folien zu einer Bahn ausgeformt. Dadurch sind TMC-Produkte viel dicker als SMC-Produkte und können nur im Kompressionsformverfahren verarbeitet werden.

Erzeugung von Formmasseprodukten für die Weiterverarbeitung

Bei großen Produktserien werden immer noch sehr häufig pulverförmige Formmassen erzeugt. Diese weisen jedoch insbesondere bei der Dosierung wesentliche Nachteile auf,

welche die der Aufbereitung folgenden Prozessschritte erschweren können. Mit Blick auf die Weiterverarbeitung ist die Erzeugung von rieselfähigen Formmassegranulaten wesentlich vorteilhafter, da diese im Gegensatz zu Pulver keinen Staub produzieren, problemlos gelagert und transportiert werden können sowie eine gravimetrische Dosierung erlauben. Beim Einsatz von rieselfähigen Granulaten im Spritzgießprozess kann beispielsweise die Formschließgeschwindigkeit erhöht, der Materialverlust reduziert und die Prozessstabilität deutlich verbessert werden. Die wichtigsten Methoden zur Herstellung von Aminoplastgranulaten lassen sich in zwei Gruppen unterteilen [59]:

- Bei der ersten Gruppe erfolgt die Granulierung im Anschluss an den Aufbereitungsprozess. Das Plastifikat wird entweder heiß granuliert (Heißabschlag) oder zunächst zu Strängen oder Folienbahnen ausgeformt, welche nach der Abkühlung mittels geeigneter Schneidvorrichtungen granuliert werden (vgl. Ausführungen zum Flüssigharz- und Schmelzflussverfahren).
- Die Verfahren der zweiten Gruppe basieren auf der Agglomeration von pulverisierter Formmasse durch die Zufuhr eines Bindemittels (Agglomerierflüssigkeit).

Die Granulatherstellung durch Agglomeration wird üblicherweise auf so genannten Pelletiertellern oder in Wirbelschicht-Granulieranlagen durchgeführt. Detaillierte Ausführungen zu den physikalischen Grundlagen des Agglomerationsverfahrens finden sich in [59]. Typische Agglomerierflüssigkeiten für Aminoplaste sind Wasser, Glycerin, Wachslösungen, aliphatischer Alkohol, Ethanolmischungen, Harnstoff-Formaldehydlösungen sowie wässrige Harnstofflösungen.

2.2.2 Aufbereitungsaggregate

In der Industrie und in Forschungseinrichtungen werden zur Aufbereitung von duroplastischen Formmassen sowohl diskontinuierliche als auch kontinuierliche Mischaggregate eingesetzt (Bild 2.4).

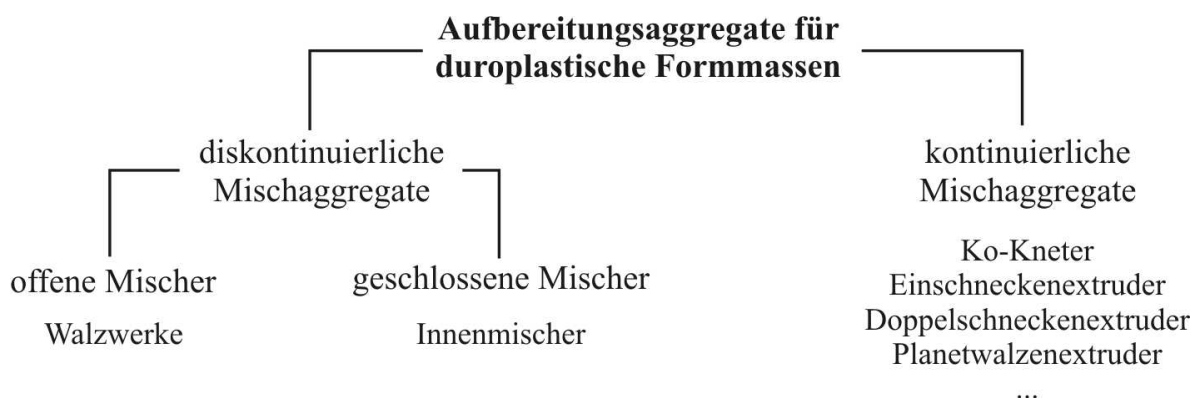


Bild 2.4: Übersicht der verwendeten Aufbereitungsaggregate

2.2.2.1 Diskontinuierliche Mischaggregate

Bei den diskontinuierlichen Mixern wird zwischen der offenen und geschlossenen Bauweise unterschieden. Zu den offenen Mixern zählen die auch heute noch sehr häufig eingesetzten Walzwerke. Hierbei werden die Formmassenkomponenten gemeinsam mit dem Harz zwischen ein rotierendes Walzenpaar gebracht und mehrmals durchgeknetet. Wesentliche Nachteile von Walzwerken bestehen darin, dass beim Betrieb immer ein Operator benötigt wird und flüchtige Substanzen unkontrolliert in die Raumluft entweichen können. Im Gegensatz dazu erfolgt bei den so genannten Innenmischern die Aufbereitung in einer geschlossenen Mischkammer. Je nach Bauart enthält die Mischkammer einen oder mehrere Rührer, die sich gleichsinnig oder gegensinnig drehen. Es existieren zahlreiche Arten von Rührern (z.B. Knetschaufeln), die separat, tangential oder dicht kämmend angeordnet sein können. Innenmischer erlauben eine hohe Flexibilität bei Rezepturwechseln und können heutzutage mit vergleichsweise hohen Durchsätzen betrieben werden. Da es sich aber um einen instationären Prozess handelt, sind große Eigenschaftsschwankungen zwischen verschiedenen Chargen möglich. Darüber hinaus können in der Mischkammer starke Temperatur-Inhomogenitäten sowie Spannungsspitzen auftreten. Zu Ausformung der erzeugten Formmassen sind Zusatzaggregate, wie Extruder oder Walzwerke, erforderlich. Insgesamt kann der Einsatz von Innenmischern als sehr energie-, lager-, transport- und arbeitsintensiv bezeichnet werden.

2.2.2.2 Kontinuierliche Mischaggregate

Bei den kontinuierlichen Mixern werden die zu mischenden Komponenten kontinuierlich dosiert und eingearbeitet und die erzeugte Formmasse als einheitlicher Materialstrom ausgetragen. Die Kombination der Mischaggregate mit entsprechenden Ausformungswerkzeugen und Granulatoren erlaubt es, die Formmasse direkt und kontinuierlich in eine für die Weiterverarbeitung geeignete Form zu überführen. Unter den zahlreichen kontinuierlichen Mischaggregaten werden für die Aufbereitung duroplastischer Formmassen vor allem Ko-Knetter und Planetwalzenextruder eingesetzt. Daneben erfolgt vereinzelt der Einsatz von Doppelschneckenextrudern und Einschneckenextrudern.

Einschneckenextruder

Der konventionelle Einschneckenextruder zeichnet sich durch ein gutes Preis/Leistungsverhältnis aus, ist sehr robust und verlässlich und erfordert keine zusätzlichen Dosiergeräte. Für anspruchsvollen Compoundieraufgaben, wie z.B. die Generierung einer reaktiven Formmasse mit komplexer Zusammensetzung, ist der Einschneckenextruder jedoch nicht zu empfehlen. Die distributive und die dispersive Mischwirkung entspricht oftmals nicht den Qualitätsanforderungen und der Einsatz von speziellen Mischelementen ist nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich (Durchsatzabsenkung, Schmelzetemperaturerhöhung, Einschränkung der Schnecke auf schmales Einsatzgebiet). Weitere Nachteile des Einschneckenextruders im Hinblick auf

die Formmasseaufbereitung sind [66]:

- Die Feststoffförderung in der Einzugszone ist bei einigen Materialien problematisch. So können bestimmte Additive Gleiteffekte hervorrufen und somit den stationären Abtransport des Materials erschweren.
- Der Einschneckenextruder hat nur begrenzt die Fähigkeit, stromabwärts weitere Komponenten aufnehmen zu können. Gerade bei der Aufbereitung duroplastischer Formmassen ist eine flexible Anordnung der Dosierstellen für die Prozessstabilität entscheidend.
- Einschneckenextruder sind nicht inhärent selbstreinigend. Infolgedessen können Materialstagnationen über mehrere Minuten auftreten.
- Einschneckenextruder sind nicht modular aufgebaut. Die Zylinder- und die Schneckenengeometrie können deshalb mit der jeweiligen Formmasserezeptur nicht abgestimmt werden.

Doppelschneckenextruder

Der auch in dieser Arbeit eingesetzte gleichsinnig drehende Doppelschneckenextruder gehört zu den wichtigsten kontinuierlichen Aufbereitungsaggregaten für Thermoplaste. Der wesentliche Vorteil des gleichläufigen Doppelschneckenextruders besteht in seinem modularen Schnecken- und Zylinderaufbau. Somit wird über die Auswahl und Anordnung der Schneckenelemente eine gezielte Optimierung des Scherenergieeintrages hinsichtlich der einzelnen Compoundieraufgaben möglich. Der Doppelschneckenextruder garantiert damit im Vergleich zu den bisher genannten Mischaggregaten eine optimale dispersive und distributive Mischwirkung. Darüber hinaus sind eine gründliche Entgasung flüchtiger Bestandteile der Formmasse sowie die Dosierung von zusätzlichen Materialkomponenten über die gesamte Extruderlänge möglich. Die hohe Flexibilität prädestiniert den gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder zur Aufbereitung komplex zusammengesetzter Formmassen.

Da die Schnecken beim Doppelschneckenextruders nicht temperiert sind, wird die Prozesstemperatur nur über die einzelnen Zylinderschüsse geregelt. Somit kann die bei hochgefüllten Formmassen entstehende Dissipationswärme im Vergleich zum Ko-Knetter oder Planetwalzenextruder nicht so gut abgeführt werden und stellt infolgedessen ein Risiko für eine vorzeitige Aushärtung des Materials im Extruder dar. Der Doppelschneckenextruder eignet sich damit nur zur Aufbereitung solcher Formmassen, deren Harzmatrix bei den herrschenden Prozesstemperaturen eine geringe Reaktivität aufweist.

Planetwalzenextruder und Multischneckenextruder

In der Industrie spielen Planetwalzenextruder bei der Aufbereitung duroplastischer Formmassen eine wichtige Rolle. Bei einem Planetwalzenextruder sind einzelne Gewindespindeln radial um eine Zentralwelle angeordnet, die mit einem Antrieb verbunden ist und die Planetwalzen in Bewegung versetzt. Jede Walze rotiert dabei um ihre eigene

Achse und um die Zentralwelle. Aufgrund der Geometrie erlauben Planetwalzenextruder keine dicht kämmende Anordnung und sind damit insbesondere für die Aufbereitung scherempfindlicher Stoffe geeignet [5]. Die außerordentliche Flexibilität des gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruders zur homogenen Einarbeitung der verschiedensten Formmassekomponenten ist beim Planetwalzenextruder nicht vorhanden, da die Geometrie weitestgehend vorgegeben ist. Im Gegensatz zum Doppelschneckenextruder können jedoch mit dem Planetwalzenextruder auch sehr reaktive Harze aufbereitet werden. Der Grund dafür liegt in dem ausgezeichneten Wärmeübergang, welcher u.a. durch eine Kühlung von Zylinder und Zentralwelle erzielt wird.

Der sogenannte Multischneckenextruder (MSE) stellt eine Kombination aus Planet-

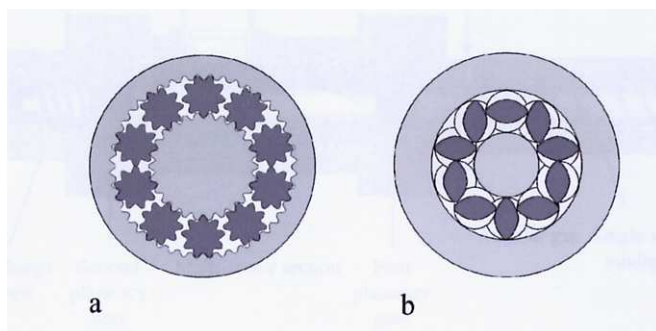


Bild 2.5: Querschnitt eines a) Planetwalzenextruders und b) Multischneckenextruders

walzenextruder und gleichsinnig drehendem Doppelschneckenextruder dar (Bild 2.5). Er besteht aus einer Sektion aus 10 oder mehr radial angeordneten, gleichsinnig drehenden, dicht kämmenden Schnecken, welche zwischen zwei Planetwalzengetrieben gelagert wird. Aufgabe der Planetwalzengetriebe ist es, das Drehmoment von der Antriebswelle auf jede einzelne Schnecke zu übertragen. Aus dem spezifischen Aufbau des MSE ergeben sich zahlreiche Vorteile, wie z.B. selbstreinigende Eigenschaften, exzellente Mischeigenschaften bei einem geringen mechanischen Energieeintrag und ein guter Wärmeabtransport über den Zylinder und die Zentralwelle. Darüber hinaus weist der MSE gegenüber dem DSE eine deutlich kompaktere Installationsgröße auf [5]. Für die Aufbereitung einfacher Formmassen ist der MSE somit eine interessante Alternative. Sollen jedoch komplexere Compoundieraufgaben gelöst werden, wie z.B. die Einarbeitung von Natur- oder Glasfasern, ist der gleichläufige DSE besser geeignet.

Ko-Kneter

Das Aufbereitungsprinzip des Ko-Kneters unterscheidet sich deutlich von denen des Doppel- und Multischneckenextruders. Die Schneckenstege sind unterbrochen, so dass am Zylinder angebrachte Knetbolzen dazwischen passen (Bild 2.6). Die Schnecke führt simultan zur Rotation eine periodische axiale Translationsbewegung aus. Dabei wird das Material in den Spalten zwischen den Knetflügeln und -bolzen geschert. Die Größe der Scherung ist hierbei geringer als beim Doppelschneckenextruder, durch den typischen Bewegungsablauf ist die Anzahl der Scherschritte pro Verfahrenslängeneinheit jedoch deutlich höher. Somit wird eine gleichmäßige und schonende Scherung ohne Tem-

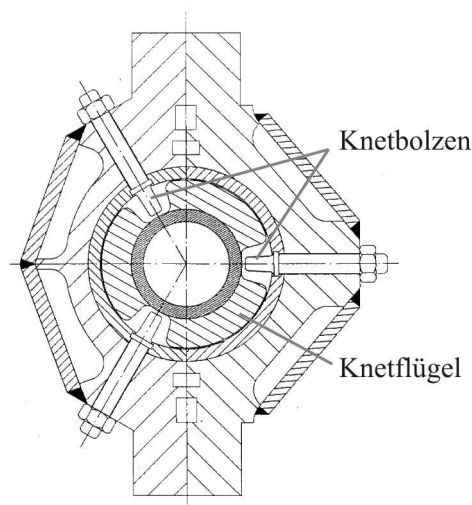


Bild 2.6: Querschnitt eines Ko-Kneters

peraturspitzen realisiert. Aufgrund des beschriebenen Funktionsprinzips ist das L/D-Verhältnis eines Ko-Kneters deutlich geringer als das eines Doppelschneckenextruders und liegt in der Regel zwischen $L/D = 10-18$ [66]. Als weitere Vorteile des Ko-Kneters sind das enge Verweilzeitspektrum, der Selbstreinigungseffekt sowie die Realisierbarkeit von hohen Füllstoffanteilen zu nennen. Darüber hinaus weist der Ko-Kneader eine separat temperierbare Schnecke auf, die zu einer exakten Temperaturführung sowie zu einem tieferen Temperaturprofil gegenüber anderen Aufbereitungsmethoden beiträgt. Da der Ko-Kneader ein sehr großes Füllvolumen aufweist und die Formmasse zudem einen komplexen Weg durch die Knetbolzen und -flügel beschreibt, ist die Verweildauer der Formmasse im Kneader mit der im Doppelschneckenextruder vergleichbar (ca. 1-5 min). Der Ko-Kneader wird in der Industrie bereits vielfach zur Aufbereitung von duroplastischen Formmassen eingesetzt. Aufgrund der geringeren, lokal wirkenden Scherenergie und der bereits feststehenden Schneckengeometrie kann es jedoch für bestimmte Anwendungen sinnvoller sein, einen modular aufgebauten Doppelschneckenextruder zu verwenden. So lässt sich beispielsweise die schonende Einarbeitung von Naturfasern oder anderen Spezialfasern mit einem DSE besser umsetzen, da speziell für diese Materialien optimierte Schneckengeometrien erforderlich sind.

2.2.3 Aufbereitung von Formmassen auf Basis von Formaldehyd-Harzen

Die Aufbereitung von Formmassen auf Basis von Formaldehyd-Harzen erfolgt sowohl im Flüssigharz- als auch im Schmelzflussverfahren, wobei letzteres dominiert. Die am häufigsten eingesetzten Aufbereitungsaggregate sind Walzwerke und Ko-Kneader. Daneben findet der Planetwalzenextruder vereinzelt Anwendung. Der gleichsinnige Doppelschneckenextruder spielt als Aufbereitungsaggregat derzeit eine untergeordnete

Rolle [1, 15].

Vollständig veretherte Melaminharze (MER) sind gegenwärtig, ausgenommen das in dieser Arbeit eingesetzte MER, nur in flüssiger oder hochviskoser Form erhältlich und werden im Wesentlichen als Klebstoff oder als Vernetzungsmittel in der Lackindustrie eingesetzt. Systematische Untersuchungen zur Aufbereitung eines vollständig veretherten Melaminfestharzes zu einer hochgefüllten Formmasse sind mit Ausnahme der von BÖRNER u.a. publizierten Forschungsarbeiten zur Generierung von PP/MER-Blends mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder nicht bekannt (vgl. Abschnitt 2.1) [8].

Zur kontinuierlichen Aufbereitung anderer duroplastischer Formmassen liegen dagegen verschiedene Forschungsergebnisse vor [53, 30, 59]. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit diskutierten Forschungsergebnisse besitzt vor allem die Arbeit von KAYLON u.a. Relevanz [30]. Gegenstand sind die Prozesseigenschaften einer Phenolharzformmasse bei der Aufbereitung mit einem BUSS-Ko-Kneter. Die einzelnen Formmassekomponenten wurden hierbei trocken vorgemischt und über eine Dosierschnecke direkt in die Einzugszone gefördert. Anhand des Massedurchsatzes, der Zylindertemperatur sowie des Energiebedarfs wurden Vernetzungsreaktionen und somit instabile Prozessbedingungen detektiert. Als wesentliche Einflussfaktoren auf die Stabilität des Aufbereitungsprozesses wurden hierbei die Schnecken- und die Zylindertemperatur sowie die Drehzahl der Dosierschnecke ermittelt. Da die Dosierung des Vorgemischtes mit einer Stopfschnecke erfolgte, führte eine Anhebung der Drehzahl zu einer maßgeblichen Erhöhung der Massetemperatur im Einzugsbereich und damit zur Entstehung von Vernetzungskeimen, die sich im gesamten Kneter fortpflanzten. Im Gegensatz dazu konnte ein signifikanter Einfluss der Drehzahl der Plastifizierschnecke nicht festgestellt werden. Die im Ko-Kneter gefundenen Zusammenhänge können zum Teil auf die Aufbereitung mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder übertragen werden. So ist beispielsweise der Einsatz einer Stopfschnecke mit der Verwendung eines Seitenstromdosierers vergleichbar.

2.3 Verarbeitung von duroplastischen Formmassen

Die wichtigsten Verarbeitungsverfahren für duroplastische Formmassen sind:

- das Pressen - auch Kompressionsformen genannt,
- das Spritzpressen - auch Transferpressen genannt,
- das Spritzgießen,
- das Spritzprägen und das Lüften.

Bei der Verarbeitung duroplastischer Formmassen müssen im Vergleich zur Thermoplastverarbeitung der zusätzliche Einfluss der chemischen Reaktion und die damit verbundenen Folgeerscheinungen beachtet werden. Dazu zählen die bei der Ver-

netzung auftretende Reaktionswärme, die Viskositätsänderung sowie die Reaktionsgeschwindigkeit. Zur Optimierung des Verarbeitungsprozesses ist die genaue Kenntnis des Fließ-Härtungsverhaltens der jeweiligen Formmasse erforderlich. Dieses kann mit verschiedenen Methoden analysiert werden, wobei die gängigsten Messverfahren auf der Ermittlung der Viskosität oder des Fließwiderstandes als Funktion der Zeit basieren (Kapitel 3.2.1). In Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit wird unterschieden, ob sich eine Formmasse zum Kompressionsformen oder zum Spritzgießen eignet (Bild 2.7). Die höchste Reaktivität wird von Spritzgießmassen gefordert, die für die

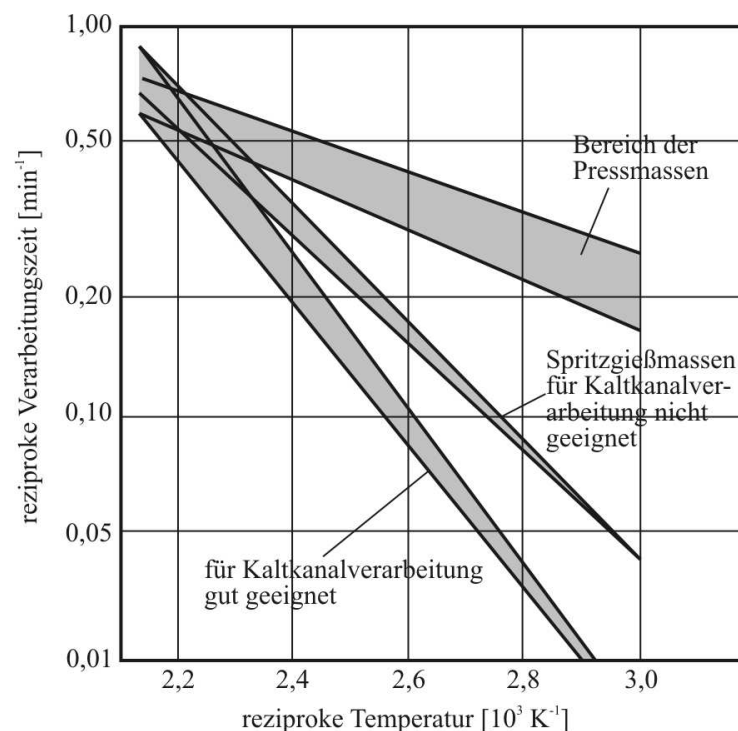


Bild 2.7: Einteilung der Formmassen nach der für die Härtung erforderlichen Verarbeitungszeit

Kaltkanalverarbeitung eingesetzt werden sollen. Die Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion darf jedoch auch bei solchen hochreaktiven Formmassen ein gewisses Maß nicht überschreiten, um eine ausreichende Prozessstabilität zu garantieren. Im Gegensatz zu den Spritzgießmassen sind typische Pressmassen durch eine deutlich geringere Aktivierungsenergie gekennzeichnet (Bild 2.7).

Eine Verknüpfung aller reaktionsfähigen Stellen im Polymernetzwerk ist bei der Formmasseverarbeitung nicht realisierbar und zudem auch nicht erwünscht. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad wird das dreidimensionale Netzwerk des Harzes immer starrer, bis die Härtungsreaktion einfriert. Ein weiteres Fortschreiten der Vernetzungsreaktion nach dem Einfrieren kann dann nur durch die anschließende Temperung des Formteils bei erhöhter Temperatur erreicht werden.

Bei Melaminharzen ist das Tempern aufgrund der Überhärtungsgefahr nicht üblich. Eine Überhärtung verursacht eine Versprödung der Formteile und führt somit zu einer

Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Darüber hinaus erleichtern die entstehenden Haarrisse an der Bauteiloberfläche das Eindringen von Feuchtigkeit und Chemikalien. Auf der anderen Seite sollte eine Unterhärtung vermieden werden, da auch in diesem Fall die mechanischen Eigenschaften abfallen sowie eine Verschlechterung der Feuchte- und Chemikalienbeständigkeit eintritt. Die bei der Formmasseverarbeitung angewendeten Härtezeiten sind deshalb vielfach Kompromiss- und Erfahrungswerte, die sowohl eine Unter- als auch eine Überhärtung des Formteils ausschließen. Präzisere Informationen diesbezüglich lassen sich mit dem KANAVEC-Plastometer gewinnen.

2.3.1 Kompressionsformen

Das Pressen oder Kompressionsformen ist die klassische Methode zur Verarbeitung härterer Formmassen. Dabei wird durch die gleichzeitige Einwirkung von Druck und Temperatur die Pressmasse aufgeschmolzen, verformt und ausgehärtet. Das Know-how beim Pressen besteht darin, die Härtezeit so zu optimieren, dass möglichst geringe Zykluszeiten resultieren. Die Härtezeit kann über die Formmasserezeptur sowie die Verarbeitungstemperatur beeinflusst werden. Der Verkürzung der Härtezeit sind jedoch durch die physikalische Wärmeleitung von der beheizten Werkzeugwand ins Innere des Pressteils als Zeit bestimmender Faktor Grenzen gesetzt. Darüber hinaus ist zu beachten, dass Kunststoffe sehr schlechte Wärmeleitungseigenschaften haben und somit die Wanddicke des Formteils die notwendige Härtezeit wesentlich mitbestimmt. Insbesondere bei großen Wanddicken besteht deshalb die Gefahr, dass die Formteile im Bereich der Werkzeugwand überhärtet werden, während im Formteilinneren die Aushärtung unvollendet bleibt. Das Kompressionsformen eignet sich deshalb vor allem für die Fertigung von großflächigen, dünnwandigen Bauteilen.

Eine gewisse Unabhängigkeit von der Wanddicke kann durch die Vorwärmung der Formmasse erreicht werden. Für tablettierte Formmassen hat sich hier die HF-Vorwärmung als besonders effizient erwiesen. Bei Materialien, die in loser Schüttung vorliegen muss dagegen auf konventionelle Methoden, wie die Mikrowellen- oder die Umluftwärmerückgewinnung zurückgegriffen werden. Bei langfaserverstärkten Formmassen kann zudem durch eine geeignete Vorwärmung die Faserschädigung wesentlich reduziert und somit die mechanischen Eigenschaften der Formteile verbessert werden [65].

Neben der Härtezeit und der Werkzeugtemperatur spielt der Pressdruck beim Kompressionsformen eine wichtige Rolle. Ziel ist es, einerseits das Bauteil möglichst schonend auszuformen und andererseits die Blasenbildung durch flüchtige Reaktionsprodukte zu verhindern. Der Druck muss deshalb solange aufrechterhalten werden, bis die fortschreitende Härtung dem Formstoff ausreichende Festigkeit verleiht, um dem Dampfdruck der flüchtigen Komponenten zu widerstehen. Üblicherweise werden beim Kompressionsformen härter Formmassen die folgenden Teilschritte durchlaufen [6]:

- Vordosieren der Formmasse (manuell oder automatisch),
- eventuell Vorwärmen der Masse außerhalb der Form,
- Einfüllen oder Einlegen der Formmasse in die Form (als Granulat, Pulver oder Tablette),

- Falls notwendig, Vorwärmen der Masse in der Form mit oder ohne Druck,
- Schließen der Form und Aufbringung des Pressdruckes,
- eventuell Lüften oder kurzzeitige Reduktion des Pressdruckes, um flüchtige Substanzen zu entfernen,
- Aushärten unter Druck und Temperatur,
- Öffnen der Form und Entformung des Bauteils, üblicherweise findet eine Heißentformung statt,
- Reinigen der Form (Pressgratentfernung).

Die gesamte Zykluszeit t_Z setzt sich somit folgendermaßen zusammen:

$$t_Z = t_F + t_V + t_S + t_H + t_E \quad (2.1)$$

In Gleichung 2.1 sind t_F die Füllzeit, t_V die Vorwärmzeit, t_S die Schließzeit, t_H die Härtezeit und t_E die Entformungs- und Reinigungszeit. Eine signifikante Reduktion der Zykluszeit kann erreicht werden, indem die Vorwärmung außerhalb der Form vorgenommen wird oder bereits weit vorkondensierte Massen eingesetzt werden. Darüber hinaus führt eine Vordosierung der Formmasse neben dem Zyklus, z.B. durch Tablettieren, zu einer Absenkung der Zykluszeit. Wesentliche Vorteile des Kompressionsformens bestehen darin, dass weniger Materialabfall als beim Spritzgießen anfällt (kein Anguss) und keine Bindenähte sichtbar sind. Von Nachteil sind die vergleichsweise langen Zykluszeiten, insbesondere bei nicht vorgewärmten oder vorplastifizierten Materialien, sowie der hohe Arbeits- und Personalaufwand gegenüber den anderen beschriebenen Verarbeitungsverfahren. Darüber hinaus weisen die aus losem Granulat gepressten Formteile deutlich geringere Festigkeiten als spritzgegossene Bauteile auf [41], da loses Granulat nicht in dem selben Maße verdichtet werden kann wie eine vorplastifizierte Formmasse. Bei der Verpressung von staubhaltigen Materialien sind deshalb höhere Festigkeitswerte zu erwarten. Die Verarbeitung von Melamin- und Harnstoffformmassen erfolgt derzeit überwiegend im Kompressionsformverfahren, da die meisten Aminoplaste bereits bei niedrigen Temperaturen zu einer merklichen Härtingsreaktion neigen und somit nur ein eng umgrenztes Verarbeitungsfenster aufweisen [65].

2.3.2 Spritzpressen / Transferpressen

Das Spritzpressen oder Transferpressen ist hinsichtlich des Verfahrensablaufes zwischen dem Pressen und dem Spritzgießen einzuordnen. Die Formmasse wird in einen geheizten Spritzzylinder eingefüllt und anschließend mit einem Spritzkolben durch die Angusskanäle in die Werkzeugkavitäten gedrückt. Spritzzylinder und Spritzkolben sind dabei Baukomponenten des Werkzeugsystems. Die Formmassen können analog zum Pressverfahren in vorgewärmter und/oder vorplastifizierter Form eingesetzt werden.

Der Vorteil dieses Verfahrens ist in der hohen Strömungsgeschwindigkeit und der Reibungswärme in den Angusskanälen zu sehen. Die Formmasse gelangt somit bereits mit einer hohen Temperatur und einer entsprechend niedrigen Viskosität in das Werkzeug. Darüber hinaus bewirken die hohen Scherkräfte in den Angusskanälen eine gute Durchmischung der Formmasse. Im Vergleich zum Kompressionsformen besteht beim Spritzpressen eine größere Unabhängigkeit von der Wanddicke des Bauteils. Ein weiterer Vorteil des Spritzpressens ist die gute Entgasung, die analog zum Spritzgießen durch den Druckabfall in den Angusskanälen zustande kommt. Die Zykluszeiten beim Spritzpressen sind jedoch deutlich größer im Vergleich zum Spritzgießen. Spritzpressen spielt deshalb heute nur noch eine untergeordnete Rolle [65].

2.3.3 Spritzgießen

Das Spritzgießen stellt eine sehr effiziente Verarbeitungsmethode dar, die sehr kurze Zykluszeiten und den Einsatz von Mehrfachwerkzeugen erlaubt. Wenn die Reaktivität der Formmasse es zulässt, werden die Formteile spritzgegossen, da sich diese Verarbeitungsweise am leichtesten automatisieren lässt und mit modernen Spritzgießmaschinen die Formteile fast gratfrei anfallen. Um duroplastische Formmassen spritzgießen zu können, sind spezielle Duroplast-Spritzgießmaschinen oder Umrüstungen der Standard-Thermoplastmaschinen erforderlich. Im Gegensatz zu den konventionellen Thermoplastmaschinen wird der Zylinder des Plastifizieraggregat auf eine vergleichsweise niedrige Temperatur geregelt (üblicherweise $80 - 100^\circ\text{C}$). Da die Kondensation bereits im Zylinder voranschreitet, muss nicht nur Wärme zugeführt sondern die entstehende Reaktionswärme auch abgeführt werden können, deshalb kommen vorwiegend Flüssigtemperierungen zum Einsatz. Darüber hinaus muss bei hochgefüllten Formmassen der Effekt der Dissipationswärme berücksichtigt werden. Um eine vorzeitige Aushärtung der Formmasse im Schneckenzyylinder infolge der entstehenden Dissipationswärme zu verhindern, sind die Spritzeinheiten von Duroplastmaschinen mit relativ kurzen, kompressionslosen Schnecken ausgerüstet ($L/D = 10 - 20$). Die Formmassen sind damit nur in einem sehr kurzen Bereich des Zylinders plastisch. Des Weiteren wird in der Regel kein oder nur ein geringer Staudruck eingesetzt, auf Rückstromsperrern verzichtet und die Schneckendrehzahl möglichst niedrig gewählt.

Im Gegensatz zu den meisten Thermoplasten zeigen duroplastische Formmassen im Plastifizieraggregat ausgeprägte Wandgleiteneffekte. Auch beim Füllvorgang unterscheiden sich Duro- und Thermoplaste. Thermoplaste füllen das Werkzeug im Quellfluss, bei Duroplasten hingegen kann sich auch ein Freistrahle bilden. Dabei weicht die Formmasse zunächst jedem Hindernis aus und tritt erst in engere Bereiche des Formnestes ein, wenn der Werkzeuginnendruck hinreichend hoch ist [41].

Die Temperaturen im Werkzeug liegen oberhalb von 170°C , um die Vernetzungszeit möglichst gering zu halten. Dies erfordert eine beträchtliche Erwärmung der Formmasse und wird neben der Wärmeleitung im Werkzeug durch die Umwandlung der Einspritzleistung in thermische Energie erreicht. Bei einigen Verarbeitungsprozessen wird deshalb die mechanische Erwärmung der Formmasse während des Einspritzvorganges durch die Verwendung enger Düsen- und Angussquerschnitte und die Einstel-

lung einer hohen Einspritzgeschwindigkeit forciert, weil damit die Zykluszeit deutlich reduziert werden kann und eine gleichmäßige Aushärtung auch bei unterschiedlichen Wandstärken ermöglicht wird. Im Falle von faserverstärkten Massen empfiehlt sich dies jedoch nicht, da die Faserlängenreduktion intensiviert wird. Für faserverstärkte Formmassen sind offene, nicht temperierte Düsen mit einem Durchmesser von 4 – 6 mm sowie vergleichsweise große Angussquerschnitte vorzuziehen.

An die Werkzeuge für das Duroplast-Spritzgießen werden sehr hohe Anforderungen gestellt. Zwischen Werkzeug und Plastifizieraggregat wird eine ausreichende Wärmeisolierung benötigt, um ein Fortschreiten der Vernetzungsreaktion in die Düse zu verhindern. Außerdem ist das Werkzeug so zu gestalten, dass möglichen Entformungsproblemen entgegengewirkt wird. Dies kann erreicht werden, indem die Werkzeugflächen nicht exakt parallel sondern mit einer Konizität von 1 – 3° ausgeführt werden. Da die Härtezeit des Formteils im Werkzeug von der Wärmeleitfähigkeit und somit von der Wanddicke abhängt, sollte das Formteil idealerweise überall die gleiche Wanddicke aufweisen. Darüber hinaus muss die höhere Kerbempfindlichkeit der duroplastischen Bauteile berücksichtigt werden. In der Regel werden deshalb deutlich mehr Auswerferbolzen als bei Thermoplast-Werkzeugen eingesetzt, sowie Ecken und Kanten abgerundet.

Problematisch beim Spritzgießen von Duroplasten ist die Entformung des Angusses. Diese kann neben einer konischen Gestaltung des Angusskanals durch den gezielten Einsatz einer Hinterschneidung vereinfacht werden. Eine andere Möglichkeit besteht in dem Einsatz eines so genannten Kaltkanal-Werkzeuges. Bei diesem wird der Anguss so temperiert, dass sowohl ein Erstarren als auch ein Härten im Anguss verhindert wird. Somit ermöglicht der Kaltkanal im Idealfall das Spritzgießen ohne Angussverluste.

Nachteile der Spritzgießverarbeitung sind die zum Teil ungenügende Entlüftung, die zu Lufteinschlüssen und Porositäten führen kann, sowie die stärkere Verzugsneigung der Formteile aufgrund der während des Einspritzens eingebrachten Orientierungen. Ferner ist die Spritzgießverarbeitung an eine gute und gleichmäßige Dosierbarkeit der Formmassegranulate gebunden. Ein hoher Staubanteil oder ein hoher Feuchtegehalt erschweren die Dosierung und verhindern damit einen stabilen und reproduzierbaren Prozessablauf.

2.3.4 Spritzprägen und Lüften

Sowohl das Spritzprägen als auch das Lüften verknüpfen die Vorteile des Spritzgießens mit denen des Kompressionsformens. Beide Verfahren lassen sich heute mit den meisten Spritzgießmaschinen umsetzen. Die Plastifizierung erfolgt in beiden Fällen analog zum konventionellen Spritzgießprozess. Danach wird beim Prägeverfahren nicht in das geschlossene sondern in das partiell geöffnete Werkzeug eingespritzt und die Schließeinheit anschließend über einen definierten Prägespalt zugefahren. Erst am Ende der Prägephase wird die Schließkraft aufgebaut und die Nachdruckphase gestartet. Im Gegensatz dazu wird beim Lüften das Werkzeug geschlossen, die Schließkraft aufgebaut und erst dann eingespritzt. In der anschließenden Lüftphase wird die Schließkraft reduziert und das Werkzeug um einen vordefinierten Lüftspalt geöffnet. Nach Ablauf der

Lüftzeit wird die Schließkraft wieder aufgebracht und die Nachdruckphase eingeleitet. Die Vorteile beider Verfahren bestehen in der guten Entlüftung und in der vielfach besseren Oberflächenqualität gegenüber gespritzten Formteilen. Beim Spritzprägen kommt hinzu, dass der Spritzdruckbedarf infolge der geringeren Rückstromverluste niedriger ausfällt und somit das tatsächliche Schussvolumen erhöht wird. Zudem werden durch die unterschiedlichen Fließrichtungen beim Einspritzen und Prägen die Formteile weniger anisotrop, was zu einer Verringerung der Rissbildung sowie zur Reduzierung von Verzugserscheinungen beiträgt. Für faserverstärkte Formmassen ist das Spritzprägen besonders geeignet, da im Vergleich zum konventionellen Spritzgießprozess die Faserlängenreduktion beim Einspritzvorgang deutlich reduziert und die Faserorientierung weniger stark ausgeprägt ist. Die Zykluszeiten sind bei den beschriebenen Verfahren etwas höher als beim Spritzgießprozess und der Einsatz von Mehrfachwerkzeugen ist mit großem technischen sowie finanziellen Aufwand verbunden.

3

Grundlagen

Das folgende Kapitel befasst sich mit den kinetischen und rheologischen Eigenschaften von Melaminetherharzen und deren Formmassen. Zu Beginn erfolgt eine detaillierte Beschreibung der eingesetzten Melaminetherharze und ihres Herstellungsverfahrens. Gegenstand des darauf folgenden Abschnittes ist die Vernetzungskinetik von Melaminetherharzen und deren Formmassen. Hierbei werden zunächst geeignete Analysemethoden für die kinetische Charakterisierung von Melaminharzformmassen vorgestellt. Nach einer Übersicht zu den wesentlichen Einflussfaktoren auf die Härtungsreaktion wird schließlich am konkreten Beispiel von Cellulose der Einfluss von Füllstoffen auf die Reaktionskinetik und die Strukturausbildung erläutert. Einen weiteren Schwerpunkt des vorliegenden Kapitels bilden die rheologischen Eigenschaften von Melaminharzformmassen. Da die Erfassung einzelner Fließphänomene bei komplexen Formmasserezepturen nicht möglich ist, erfolgt die rheologische Charakterisierung an Modell-Formmassen. Es werden geeignete Methoden zur Erfassung von Wandgleit-effekten und der Fließgrenze evaluiert und danach der Einfluss eines Gleitmittels sowie verschiedener Füllstoffe auf diese Phänomene diskutiert.

3.1 Melaminetherharze

Ausgangsprodukt für Melaminetherharze ist das Melamin, welches zunächst unter Zugabe von Formaldehyd in das reaktive Methylolmelamin umgewandelt werden muss. Die verwendeten Melaminetherharze stammen von der Firma AMI und weisen ein Melamin/Formaldehyd-Verhältnis von 1 : 3 auf. Als dominante Struktur bildet sich somit ein Trimethoxymethylolmelamin aus (Bild 3.1). Die Herstellung der eingesetzten Melaminetherharze erfolgt in einem von der Firma AMI neu entwickelten Direktsyntheseverfahren [45, 44]. Dieses erlaubt im Gegensatz zu den in [37] und [43] beschriebenen Herstellungsverfahren eine Kondensation bis zu einer Molmasse von 50000 g/mol. Die gewonnenen Melaminetherharze sind infolgedessen thermoplastisch

verarbeitbar und liegen bei Raumtemperatur nicht flüssig sondern als sprödes, transparentes Granulat vor. Darüber hinaus ist der Gehalt an Hydroxymethylgruppen und an den die Triazinringe verknüpfenden $-NH-CH_2-O-CH_2-NH-$ Gruppen mit $0,1 - 0,3 \text{ mol pro mol}$ Melamin außerordentlich gering, so dass die Formaldehydfreisetzung bei der Aushärtung vernachlässigbar ist.

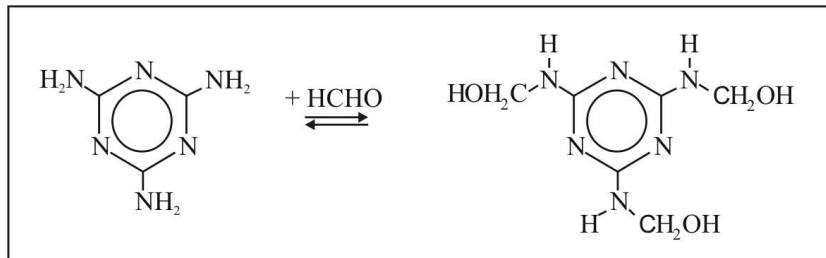


Bild 3.1: Umwandlung von Melamin zu Methylolmelamin (Methylolierung)

Bei dem von der Firma AMI entwickelten Syntheseverfahren handelt es sich um einen zweistufigen Prozess:

- Im ersten Reaktionsschritt wird ein verethertes Melaminharzvorkondensat in einer Methanollösung hergestellt und anschließend in einem Dünnschichtverdampfer aufkonzentriert. Zur Stabilisierung des Vernetzungsgrades werden bei der Verdampfung C_4C_{18} -Alkohole, Diole vom Typ $HO-R-OH$ und Erythrit zugesetzt.

Die Methylolierung (Bild 3.1) und die Veretherung (Bild 3.2) können entweder gleichzeitig oder sequentiell ausgeführt werden. Bei der letztgenannten Variante wird zuerst Melamin durch Zugabe von Formaldehydkomponenten bei einem pH-Wert von $7 - 9$ methyloliert und danach das erhaltene Methylolmelamin unter sauren Bedingungen ($pH = 5,5 - 6,5$) mit Alkohol verethert. Die Reaktionszeit beträgt hierbei typischerweise $5 - 40$ Minuten, so dass eine kontinuierliche Fahrweise möglich ist. Sollen Methylolierung und Veretherung gleichzeitig stattfinden, muss zunächst eine $10 - 60\%$ -ige Melamin/Methanol Dispersion hergestellt werden. Diese reagiert in einer wässrigen Formaldehydlösung bei einem pH-Wert von $5,5 - 6,5$ und einer Temperatur von $70 - 110^\circ C$ zu dem Melaminharzvorkondensat.

- Bei einer Temperatur zwischen $180 - 250^\circ C$ findet dann im zweiten Reaktionsschritt der Molmassenaufbau des aufkonzentrierten Melaminharzvorkondensates statt (Bild 3.4). Zur reaktiven Umsetzung werden bevorzugt kontinuierliche Knetter, wie Ko-Knetter, Einschneckenextruder oder Zweiwellenknetmaschinen eingesetzt. Im Rahmen des zweiten Reaktionsschrittes werden zudem nicht umgesetzte Reaktanden entgast und das veretherte Melaminharzkondensat ausgetragen und granuliert.

Die Reaktivität der Melaminetherharze hängt von den Bedingungen bei der Synthese ab. Insbesondere der pH-Wert spielt hier eine entscheidende Rolle [48]. Darüber

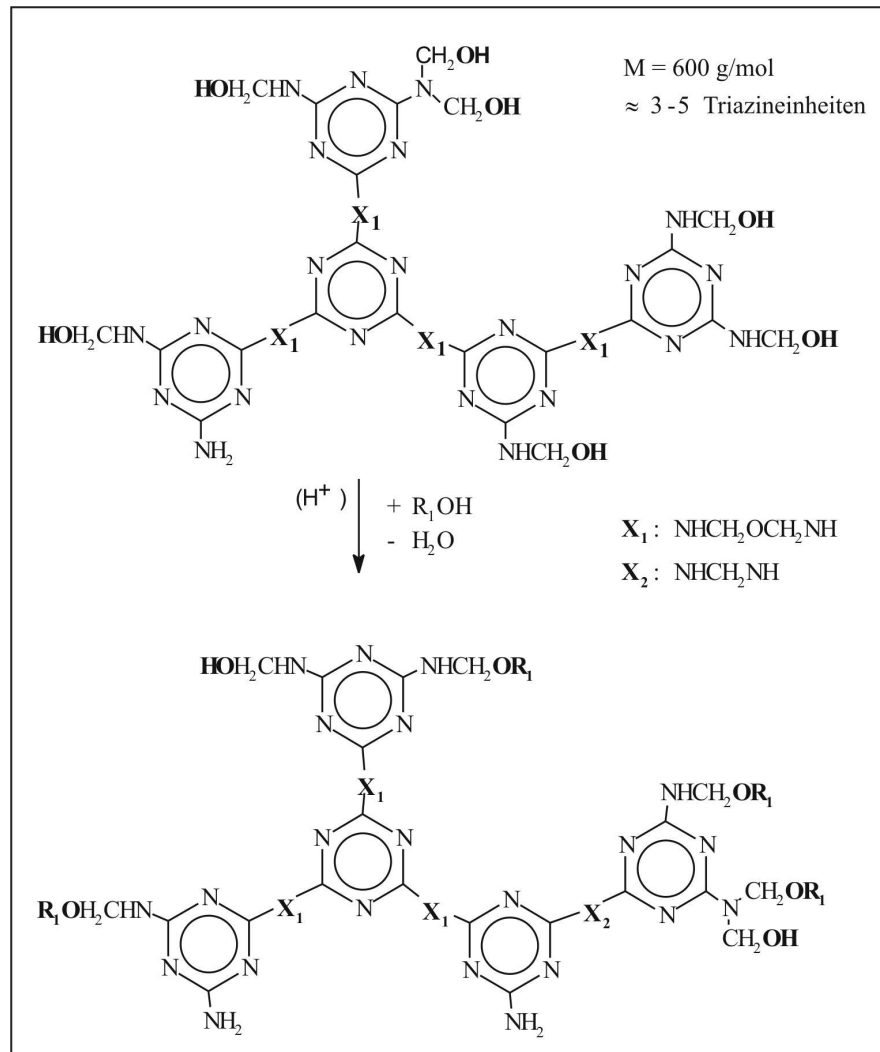


Bild 3.2: Darstellung eines veretherten Melaminharzvorkondensates aus Aminotriazin-Clustern

hinaus kann die Vernetzungsgeschwindigkeit beim Molmassenaufbau im Extruder sowie bei der endgültigen Aushärtung durch die Zugabe von festen oder als Suspension vorliegenden Aminotriazinen im Extrusionsschritt beschleunigt werden [16]. Bei den eingesetzten Melaminetherharzen handelt es sich um verschiedene Chargen, die z.T. in ihrer Reaktionskinetik und ihrer Molmasse etwas variieren können. Allen Harzchargen gemeinsam sind eine Glasübergangstemperatur zwischen $50 - 70^\circ\text{C}$ sowie eine stark beschleunigte Aushärtungsgeschwindigkeit im Temperaturbereich zwischen $180 - 220^\circ\text{C}$ (Bild 3.3). Die Reaktionsschwindigkeit bei der Harzverarbeitung hängt davon ab, wie stark die Harze vorkondensiert sind. Mittels thermogravimetrischer Analyse lässt sich eine Schwindung zwischen 9 und 13 % bezogen auf den Harzanteil feststellen, der Einfluss des Aufbereitungsschrittes bleibt dabei jedoch unberücksichtigt. Ursache für die Reaktionsschwindigkeit ist im Wesentlichen die Entstehung von Methanol bei der Polykondensation.

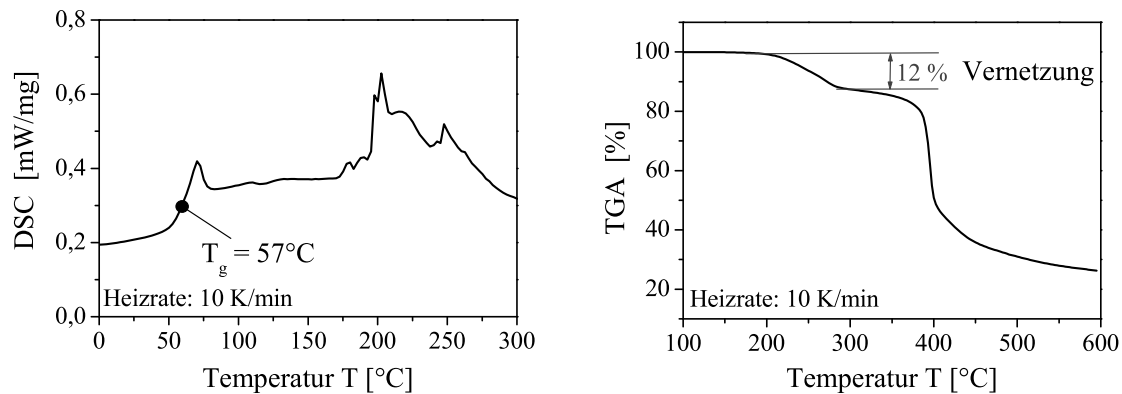


Bild 3.3: Thermische Analysen des Melaminetherharzes

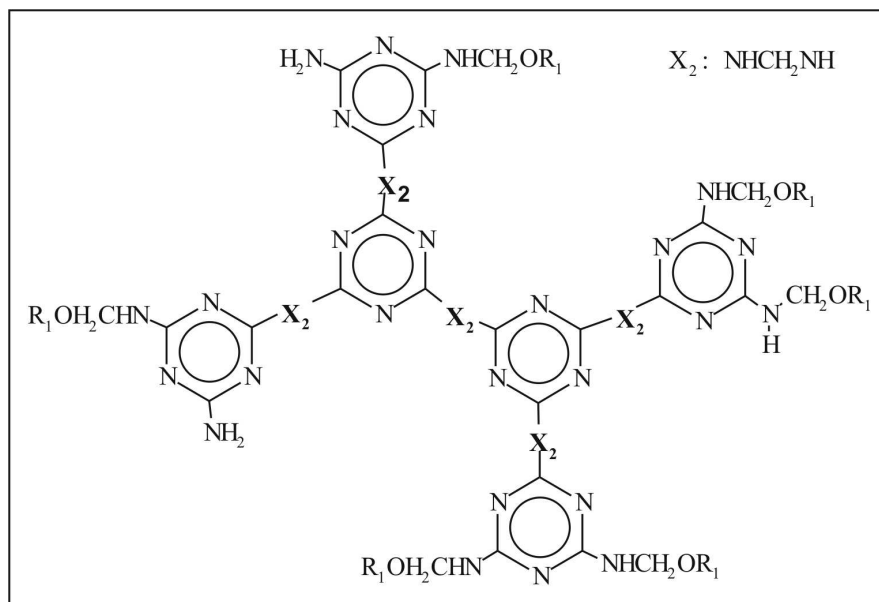


Bild 3.4: Struktur des veretherten Melaminestharzes

3.2 Vernetzungskinetik von Melaminharzformmassen

3.2.1 Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Vernetzungskinetik

Bei der Charakterisierung des Härtungsverlaufes einer Formmasse muss unterschieden werden, ob die Vernetzungsreaktion im Anfangs- oder Endstadium beurteilt werden soll. Die Analyse des Reaktionsbeginns ist zur Ermittlung der Umformzeiten, welche

bei der Formmasseaufbereitung und Formgebung zur Verfügung stehen, erforderlich. Die Kinetik im Endstadium der Polykondensation spielt dagegen bei der Verarbeitung der Formmasse zu einem ausgehärteten Bauteil eine wichtige Rolle.

Die Charakterisierung des Vernetzungsbeginns kann bei niedrig gefüllten Formmassen mit einem Rotationsrheometer im Platte-Platte - Aufbau erfolgen. Als Maß für den Reaktionsfortschritt werden hierbei die komplexe Viskosität η^* sowie der Speichermodul G' und Verlustmodul G'' herangezogen (Abschnitt 3.3.1). Bei höheren Füllgraden ist die Voraussetzung einer vollständigen Haftung der Formmasse an den Rheometerplatten nicht mehr erfüllt. Hier hat sich der Messknetter-Test als optimale Methode zur Analyse des Vernetzungsbeginns erwiesen. Der Messknetter-Test beinhaltet die Aufnahme eines Drehmoment/Zeit-Diagrammes unter definierten Versuchsbedingungen. Der schematische Verlauf eines solchen Graphen ist in Bild 3.5 dargestellt. Das Drehmoment fällt zunächst infolge der Plastifizierung der Formmasse ab und dient danach als Maß für den Vernetzungsgrad. Der steile Anstieg des Drehmomentes zeigt demnach das Einsetzen der Polykondensationsreaktion an. Bevor die Formmasse vollständig ausgehärtet ist, wird sie jedoch von den Knetschaufeln zermahlen, was zu einem erneuten Abfall des Drehmomentes führt. In der Fachliteratur wird zur Auswertung eines Messknetter-Testes die Ermittlung einer charakteristischen Verarbeitungszeit t_V vorgeschlagen, welche sich aus den Schnittpunkten der Drehmomentkurve mit einem vorgegebenen Drehmoment-Grenzwert ergibt. Aus der logarithmischen Auftragung der reziproken Verarbeitungszeit t_V als Funktion der reziproken Temperatur kann dann mittels der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 3.1) die Geschwindigkeitskonstante k , die Aktivierungsenergie E sowie die Stoffkonstante A' ermittelt werden [6]:

$$\log(1/t_V) = \ln k = A' - \frac{E}{RT} . \quad (3.1)$$

Aufgrund der unterschiedlichen Volumenfüllgrade der betrachteten Formmassen, starken Schwankungen der Massetemperatur während der Messungen sowie einer bisher noch unbekanntem Reaktionsordnung der neu eingeführten Melaminetherharze ist die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten nach der zuvor beschriebenen Vorgehensweise nicht möglich. Um dennoch die Reaktivität der einzelnen Formmassen untereinander vergleichen zu können, werden zwei Kennwerte definiert, welche den charakteristischen Drehmomentverlauf der Melaminharzformmassen zur Grundlage haben. Dabei handelt es sich zum einen um die Knetdauer t_{Mmax} , welche die Zeitspanne zwischen der Dosierung der Formmassekomponenten und dem Erreichen des maximalen Drehmomentes darstellt. Die Initiierungszeit t_i beschreibt die Zeit bis zum Einsetzen einer stark beschleunigten Polykondensationsreaktion. Hierbei muss zwischen hochreaktiven und weniger reaktiven Formmassen unterschieden werden. Bei hochreaktiven Formmassen wird die Zeit bis zum Erreichen des minimalen Drehmomentes als Initiierungszeit definiert. Im Falle der weniger reaktiven Formmassen wird der Schnittpunkt zwischen der Basislinie (Tangente mit der Steigung null) und einer Tangente mit definierter Steigung zur Bestimmung der Initiierungszeit herangezogen (Bild 3.5).

Die Verwendung von Ultraschall- oder dielektrischen Sensoren erlaubt die Messung des Reaktionsverlaufes direkt während der Verarbeitung [33, 57, 12]. Im Endstadium

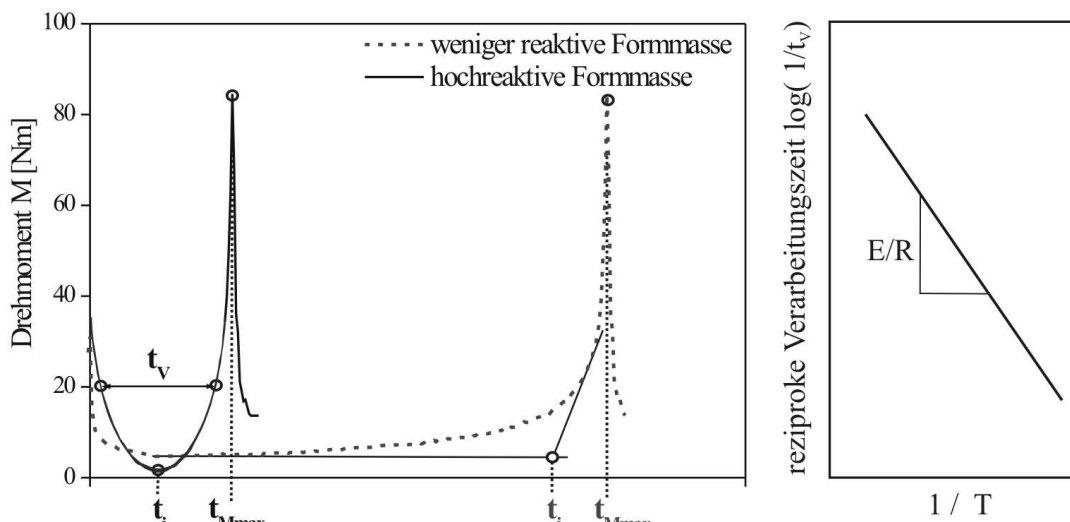


Bild 3.5: Drehmoment/Zeit-Diagramm eines Messkneters-Tests

der Polykondensation sind die chemischen Änderungen jedoch oftmals zu klein, um verlässlich detektiert werden zu können. In diesem Bereich empfiehlt sich die Messung des Gelgehaltes oder der Glasübergangstemperatur. Zur Bestimmung des Gelgehaltes werden Proben mit definierter Geometrie ($2\text{ mm} \cdot 1\text{ cm} \cdot 1\text{ cm}$) einer zweitägigen Heißextraktion mit getrocknetem Tetrahydrofuran unterzogen. Hierbei ist zu beachten, dass bei dem Einsatz ungemahlener Probekörper unter Umständen nicht alle löslichen Bestandteile herausgespült werden und es sich somit nur um relative Werte handelt.

Der Glasübergang verschiebt sich mit zunehmender Aushärtung zu höheren Temperaturen und wird flacher (Bild 3.6). Zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur von ausgehärteten Bauteilen eignet sich die Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC) sowie die Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) [14, 35]. Letztere zeigt jedoch im Falle der auf Melaminetherharzen basierenden Werkstoffe eine unzureichende Empfindlichkeit, um die flachen Glasübergänge eindeutig vermessen zu können.

3.2.2 Einflussfaktoren auf die Vernetzungskinetik von Melaminharzformmassen

Die Vernetzungskinetik von Formaldehyd basierten Harzsystemen hängt von zahlreichen Faktoren ab, die wichtigsten davon sind:

- die in der Formmasse herrschenden Drücke und Temperaturen,
- der Einstellung des Vorkondensates bei der Synthese im Hinblick auf pH-Wert, Struktur und Molmasse,
- der pH-Wert der Füll- und Verstärkungsstoffe,

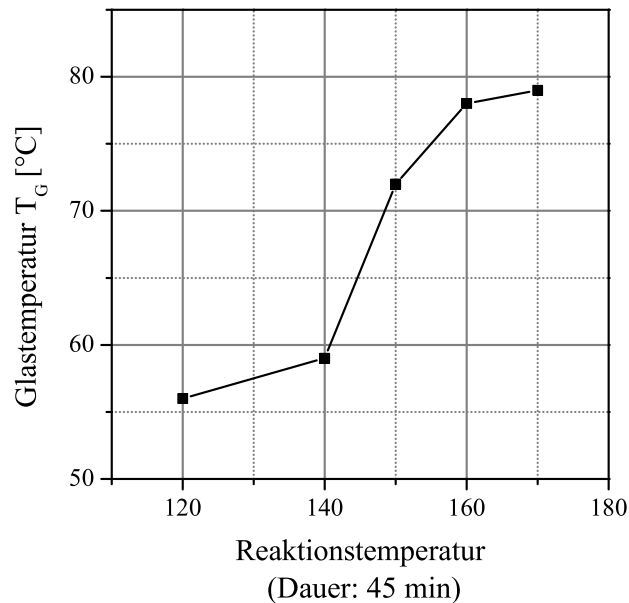


Bild 3.6: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Glastemperatur im ausgehärteten Bauteil

- das Vorhandensein eines Härters oder Katalysators,
- die chemischen Wechselwirkungen zwischen den Füll- und Verstärkungsstoffen und dem Harzsystem (z.B. Beeinflussung der Aktivierungsenergien von Selbst- und Ko-Kondensationsreaktionen),
- die physikalischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten der Formmasse (z.B. die Diffusion der Harzmoleküle innerhalb der Formmasse, die Adsorption von Harzmolekülen an der Füllstoffoberfläche, die Benetzung der Füll- und Verstärkungsstoffe, die innere Reibung der Formmasse)

Mit Blick auf die Vernetzungskinetik ist somit der Formmasse-Zusammensetzung eine besondere Bedeutung beizumessen. Zum Einfluss verschiedener Füll- und Verstärkungsstoffe auf die Vernetzungskinetik von Formaldehyd basierten Harzsystemen im Allgemeinen und Melaminetherharzen im Speziellen sind bisher jedoch keine systematischen Untersuchungen bekannt. Hier besteht noch umfangreicher Forschungsbedarf. Im Gegensatz dazu wurden die Grundlagen zu Katalyse von Aminoharzen intensiv erforscht. In [62] wird gezeigt, dass die Allgemeine Annahme, je saurer der Katalysator ist, desto schneller verläuft die Vernetzungsreaktion, nicht immer zutrifft. Für den Einfluss von Füll- und Verstärkungsstoffen bedeutet dies, dass die Reaktionskinetik der jeweiligen Formmasse nicht ausschließlich vom pH-Wert der Formmassekomponenten abhängt, sondern auch andere Aspekte mit einbezogen werden müssen.

Zum Einfluss von cellulosehaltigen Füllstoffen auf die Reaktionskinetik von Formalde-

hyd basierten Harzsystemen existieren einige Publikationen, deren Resultate im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen:

- PIZZI zeigte, dass sich bei Phenolharz gebundenen Pressholzplatten die Gelzeit der Harzmatrix bei 100°C von 25-40 *min* auf 60-180 *s* reduziert. Auch bei Papier gefüllten Phenolharzformmassen wurde eine signifikante Reduktion der Härtezeit gegenüber dem reinem Harz nachgewiesen. Ursache dafür ist ein Absinken der Aktivierungsenergie der Polykondensation von Phenolharz in Gegenwart von cellulosehaltigen Füll- und Verstärkungsstoffen, wie z.B. Holzmehl, Cellulosemehl, Papier und Naturfasern. Wie stark die Aktivierungsenergie absinkt, hängt unter anderem von Diffusionseffekten ab [46, 11, 31].
- In [47] wird die Vernetzungsreaktion eines Melamin-Harnstoffharzes (MUF) in Gegenwart von Holzmehl, Cellulose oder Ligninpulver analysiert. Sowohl bei einer alkalischen als auch bei einer sauren Einstellung des Harzes sinkt die Aktivierungsenergie für die Verknüpfung zweier Melamingruppen signifikant ab. Die starke Dominanz der Melamin-Melamin-Reaktion ist mit einer Reduktion der Ko-Kondensationsreaktionen zwischen Melamin- und Harnstoffgruppen sowie der Kondensationsreaktionen zwischen zwei Harnstoffgruppen verbunden, da die Diffusion der Harzmoleküle und damit die Kontakte zwischen den reaktiven Gruppen infolge der schnell fortschreitenden Melamin-Selbstkondensation behindert werden. Darüber hinaus absorbiert die Lignocellulose-Oberfläche die MUF-Matrix, wobei die hochmolekularen Cellulosemoleküle ebenfalls die molekularen Bewegungen der Harzmoleküle erschweren. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie erfolgte hierbei nach der Methode von KISSINGER [32]
- Neben den Selbstkondensationsreaktionen der Harzmatrix sind auch Ko-Kondensationsreaktionen zwischen dem jeweiligen Harz und den eingearbeiteten Füll- und Verstärkungsstoffen denkbar. Insbesondere die in den Naturfasern enthaltenen Cellulosemoleküle können aufgrund ihrer *OH*-Gruppen eine kovalente Bindung mit Melamin- oder Phenolharzen eingehen. So konnten PIZZI und PANAMGAMA die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen Phenolharzen und Holzmehl mittels DSC- und NMR-Untersuchungen eindeutig nachweisen. Dagegen bilden sich in einer Melamin-Harnstoff-Harzmatrix keine kovalenten Bindungen zwischen Holzmehl und Harz aus. Als Ursache dafür wurde die gegenüber Phenolharzen deutlich höhere Reaktionsrate des MUF-Harzes vermutet [47]. Wird die Reaktionsrate des Melaminharzes herabgesetzt, z.B. durch eine Erhöhung des pH-Wertes, können jedoch auch zwischen Melaminharzen und cellulosehaltigen Füllstoffen kovalente Bindungen entstehen.
- DEVALLENCOURT et al. [13] zeigten anhand eines handelsübliches Melaminharzes (Urecoll MK, BASF), dass im sauren Bereich vor allem Selbstkondensationsreaktionen des Harzes stattfinden, wohingegen unter basischen Bedingungen Ko-Kondensationsreaktionen zwischen dem Melaminharz und der Cellulose begünstigt sind.

3.3 Rheologische Eigenschaften hochgefüllter Formmassen

Die rheologischen Eigenschaften einer hochgefüllten duroplastischen Formmasse ergeben sich aus dem Zusammenspiel der enthaltenen Füllstoffe mit der verwendeten Harzmatrix. Die Füll- und Verstärkungsstoffe beeinflussen die rheologischen Eigenschaften durch ihren Dispergierungsgrad, ihre Verteilung innerhalb der Matrix sowie durch ihre Orientierung. Infolge der Schmelzedeformation kann es zu Entmischungsvorgängen, zur Agglomeration von Partikeln aber auch zur Ausbildung eines Netzwerkes zwischen den Füll- und Verstärkungsstoffen kommen. Die dabei zwischen der Harzmatrix sowie den enthaltenen Füll- und Verstärkungsstoffen auftretende Reibung ist mit der Freisetzung von Dissipationswärme verbunden und kann somit zu einer Beschleunigung der Vernetzungsreaktion beitragen. Darüber hinaus können chemische Wechselwirkungen zwischen den Formmassenbestandteilen zu Veränderungen in der Reaktionskinetik des Harzes führen. Die Komplexität der chemischen, mechanischen und morphologischen Wechselwirkungen zwischen den zahlreichen Bestandteilen einer duroplastischen Formmasse erlauben weder eine reproduzierbare Ermittlung der rheologischen Eigenschaften noch die Analyse einzelner Fließphänomene. Aufgrund dessen werden im Folgenden die wesentlichen Besonderheiten im Fließverhalten von Melaminharzformmassen anhand von Modell-Composites, die jeweils nur einen Füllstoff oder Adsorber enthalten, untersucht.

3.3.1 Rheologische Eigenschaften der ungefüllten Melaminetherharze

Bei der Erwärmung von duroplastischen Harzen überlagern sich zwei voneinander abhängige Vorgänge. Zum einen nimmt die Viskosität des Harzes aufgrund der zunehmenden Molekülbeweglichkeit mit steigender Temperatur stark ab. Zum anderen setzt nach einer materialspezifischen Initiierungszeit bzw. oberhalb einer bestimmten Temperatur ein intensives Fortschreiten der Polykondensation ein, woraus ein signifikanter Anstieg der Harzviskosität resultiert. Messbar ist lediglich die effektive Viskosität η_{eff} (Bild 3.7). Diese hängt von der Vorwärmtemperatur T und der Aufheizgeschwindigkeit \dot{T} ab. Bei konstanter Vorwärmtemperatur verschieben sich mit steigender Aufheizgeschwindigkeit die Viskositätskurven $\eta_{eff}(t)$ zu niedrigeren Viskositäten und kürzeren Zeiten (Bild 3.7).

Die rheologischen Eigenschaften der eingesetzten Melaminetherharze weisen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf. Im Temperaturbereich $T_G < T < 140^\circ\text{C}$ existiert eine sehr große Zeitspanne, in der die Polykondensation zunächst nur sehr langsam voranschreitet und die Viskosität infolgedessen nahezu konstant bleibt. Nach Ablauf dieser Initiierungszeit durchläuft die Viskositätskurve ein Minimum, welches durch das Freisetzen niedermolekularer Kondensate wie Methanol entsteht, und steigt danach aufgrund einer hohen Vernetzungsrate sehr steil an. Bei der Harzaufbereitung wird die maximal realisierbare Verweildauer von der Initiierungszeit bestimmt.

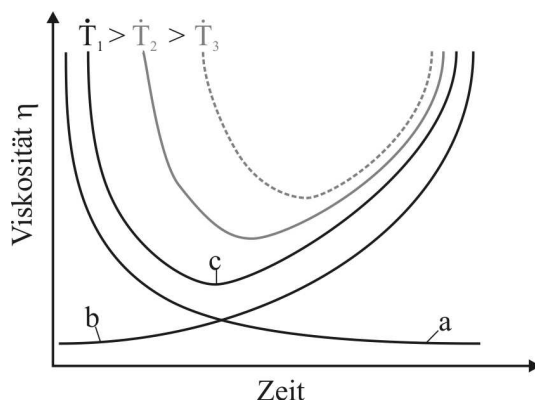


Bild 3.7: Zeitliche Änderung der Viskosität η bei der Erwärmung von Formmassen: a) Abnahme der Viskosität durch den Temperaturanstieg in der Formmasse; b) Zunahme der Viskosität durch die Härtingsreaktion; c) messbare Viskosität η_{eff} bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten $\dot{T} = \partial T / \partial t$

Um eine vorzeitige Aushärtung im Aufbereitungsaggregat zu vermeiden, ist eine lange Initiierungszeit bei der jeweiligen Verarbeitungstemperatur wünschenswert. Als Maß

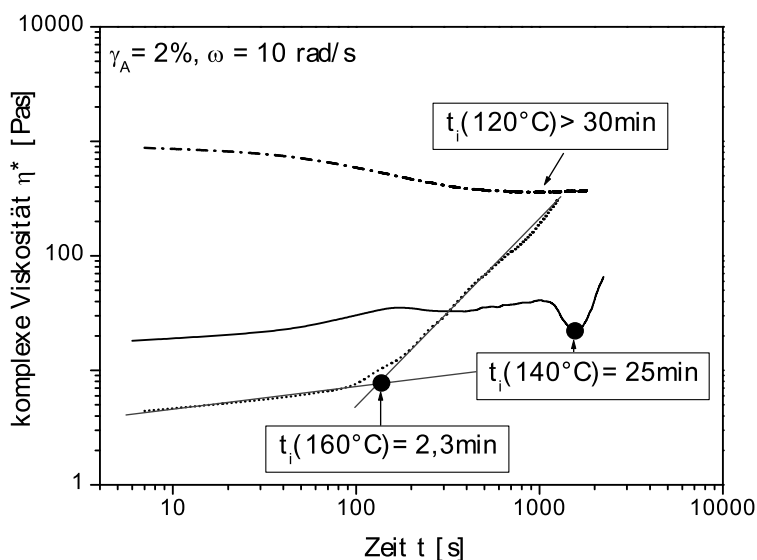


Bild 3.8: Verlauf der komplexen Viskosität einer durchschnittlich reaktiven Harzcharge bei verschiedenen Temperaturen

für die Initiierungszeit t_i dienen entweder das Viskositätsminimum oder, falls dieses nicht eindeutig bestimmt werden kann, der Schnittpunkt zweier Tangenten, die an die zeitabhängige Viskositätskurve angelegt werden (Bild 3.8). Darüber hinaus kann auch der Schnittpunkt aus Speichermodul G' und Verlustmodul G'' , welcher nach ASTM D 4473 als Gelzeit t_G definiert wird, als charakteristisches Maß für die bei einer be-

stimmten Prozesstemperatur zur Verfügung stehende Aufbereitungszeit herangezogen werden (Bild 3.9) [68].

In Bild 3.8 und Bild 3.9 sind für eine durchschnittlich reaktive Harzcharge exemplarisch die zeitabhängigen Verläufe der komplexen Viskosität η^* , des Speichermoduls G' sowie des Verlustmoduls G'' dargestellt. Die Messergebnisse wurden mit einem Rotationsrheometer im Platte-Platte-Aufbau (RMS) erzielt. Je nach Harzcharge beträgt die Initiierungszeit t_i für die Vernetzungsreaktion bei 120°C zwischen 20 min und 50 min und bei 140°C zwischen 10 min und 30 min . Unter der Voraussetzung, dass die Aufheiz-

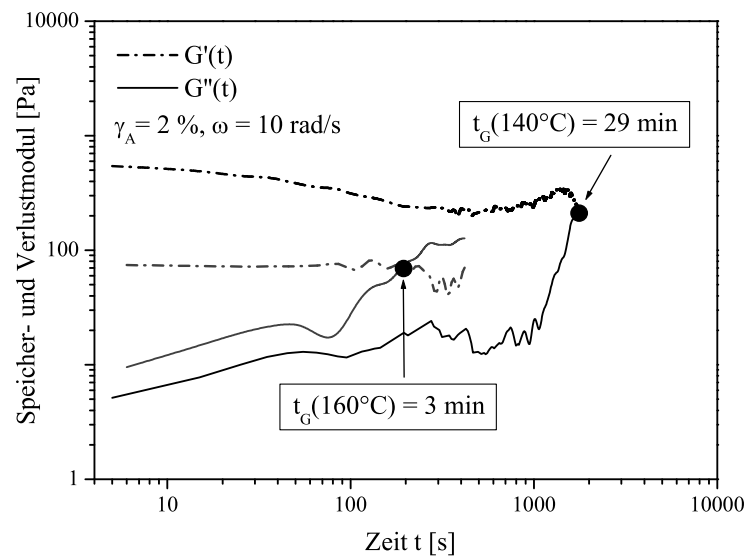


Bild 3.9: Gelzeiten einer durchschnittlich reaktiven Harzcharge bei verschiedenen Temperaturen

geschwindigkeiten im Doppelschneckenextruder mit denen im Rheometer vergleichbar sind und keine katalytisch wirkenden Zusätze eingearbeitet werden, ist somit die Harzaufbereitung bei 120°C problemlos möglich. Selbst kurzzeitige Temperaturspitzen bis 140°C führen zu keiner vorzeitigen Aushärtung des Harzes. Oberhalb von 140°C wird die Polykondensation merklich beschleunigt. Eine rotationsrheometrische Analyse des Harzes ist aufgrund der der starken Harzaufschäumung und der extrem kurzen Initiierungszeiten nur noch begrenzt möglich.

Die komplexen Viskositäten des Harzes liegen bei 120°C je nach Harzcharge zwischen $5 \cdot 10^2 \text{ Pas}$ und $5 \cdot 10^3 \text{ Pas}$. Somit ist das Harz in diesem Temperaturbereich nicht zu dünnflüssig für die Aufbereitung und eine hinreichende Übertragung von Scherkräften ist sichergestellt. Andererseits ist das Harz auch nicht zu hochviskos, so dass eine ausreichende Benetzung der einzuarbeitenden Füll- und Verstärkungsstoffe ermöglicht wird. Im Gegensatz zu den rotationsrheometrischen Messungen, die lediglich den newtonschen Bereich der Viskositätsfunktion erfassen, zeigt die kapillarrheometrische Analyse eine deutliche Strukturviskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten. Darüber hinaus ist die Fließkurve bei sehr kleinen Wandschubspannungen durch einen überproportiona-

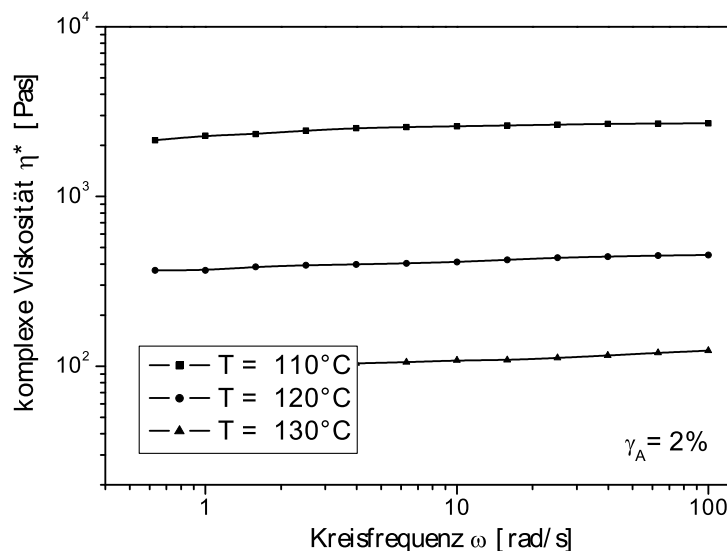


Bild 3.10: Komplexe Viskosität des ungefüllten Melaminetherharzes bei verschiedenen Temperaturen

len Anstieg gekennzeichnet und scheint gegen eine Grenzscherung zu konvergieren (Bild 3.11). Das Auftreten einer solchen scheinbaren Fließgrenze wird durch die fortschreitende Polykondensation des Harzes bei kleinen Schubspannungen und Schergeschwindigkeiten verursacht, da die kapillarrheometrischen Messungen in diesem Bereich mit einem sehr geringen Durchsatz und damit hohen Verweilzeiten verbunden sind. Der linear-viskoelastische Bereich des Melaminetherharzes lässt sich anhand der Messung von Viskosität und Modul als Funktion der Scheramplitude nur schwer eingrenzen, da mit zunehmender Plattenauslenkung sowohl die komplexe Viskosität als auch der Speichermodul geringfügig aber kontinuierlich abnehmen. Ein signifikanter Abfall der Messgrößen kann dabei jedoch bei keiner Scheramplitude festgestellt werden (Bild 3.12). Dennoch lässt sich feststellen, dass mit zunehmender Deformation sich der nicht-lineare Einfluss von Molekülorientierungen erhöht.

3.3.2 Wandgleiteneffekte

Wandgleiten findet statt, wenn die Polymerschmelze oder Formmasse nicht oder nur teilweise an den Wandungen des Formgebungswerkzeuges bzw. des Fließkanals haftet. Bei einer duroplastischen Formmasse bildet hierbei die Harzmatrix einen infinitesimal dünnen Gleitfilm an der Wandung, auf dem die Formmasse ungeschert entlanggleitet. Zwischen dem Gleitfilm und der Wandung des Fließkanals tritt dabei eine Reibung auf, die sich mit zunehmender Wandschubspannung τ_w erhöht. Ab einer bestimmten kritischen Wandschubspannung ist diese Reibkraft so groß, dass eine Gleitbewegung nicht mehr möglich ist [42]. Wandgleiteneffekte haben einen signifikanten Einfluss auf das Strömungsprofil und üben somit auch einen erheblichen Einfluss auf den jewei-

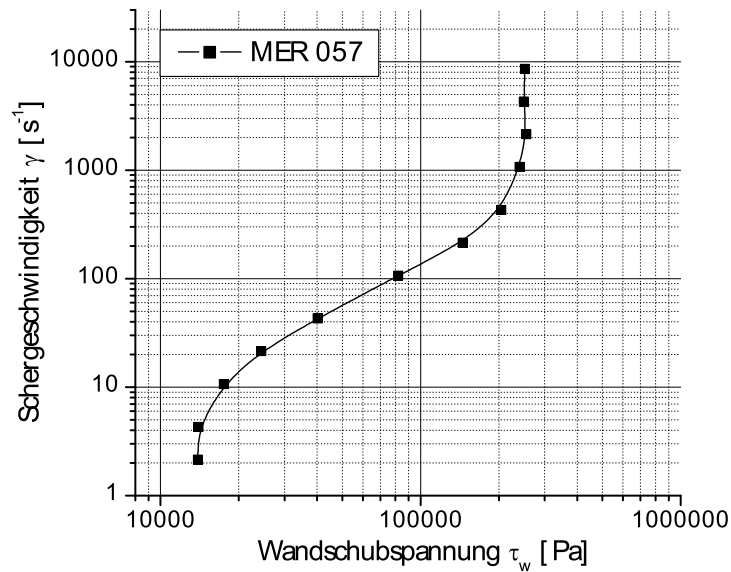


Bild 3.11: Fließkurve des ungefüllten Melaminetherharzes

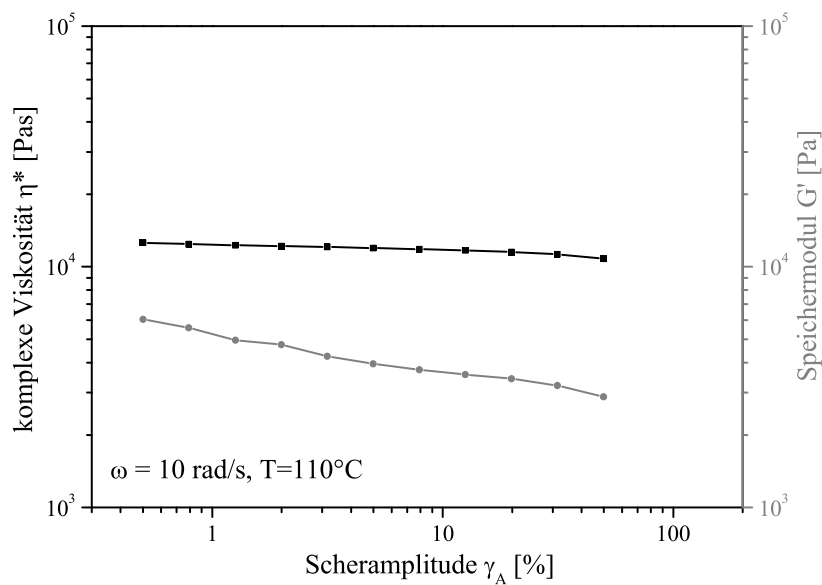


Bild 3.12: Einfluss der Scheramplitude γ_A auf die komplexe Viskosität und den Speichermodul

ligen Aufbereitungs- und Verarbeitungsprozess aus. So müssen z.B. bei der kontinuierlichen Aufbereitung einer duroplastischen Formmasse im Doppelschneckenextruder ausreichend hohe Schubspannungen erzeugt werden, um Wandgleiteffekte und die damit verbundene schlechte Durchmischung der einzelnen Komponenten zu verhindern.

Beim Spritzgießen wiederum führen Wandgleiteneffekte dazu, dass die Oberfläche des Formteiles mit einer dünnen Harzschicht versiegelt ist und somit die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu kompressionsgeformten Bauteilen nicht durch Kerben oder andere Inhomogenitäten der Oberfläche herabgesetzt werden können (Abschnitt 2.3). Zur quantitativen Bestimmung der Wandgleitgeschwindigkeit einer Melaminharzformmasse ist zunächst eine Betrachtung des Geschwindigkeitsprofils erforderlich. Bei den betrachteten Melaminharzformmassen handelt es sich um Casson-Medien, so dass sich beim Vorhandensein von Wandgleitphänomenen in einem Flachschnittkanal das in Bild 3.13 dargestellte Geschwindigkeitsprofil ergibt.

Der Gesamtvolumenstrom \dot{Q}_{ges} setzt sich in diesem Fall aus einem Gleitanteil \dot{Q}_G ,

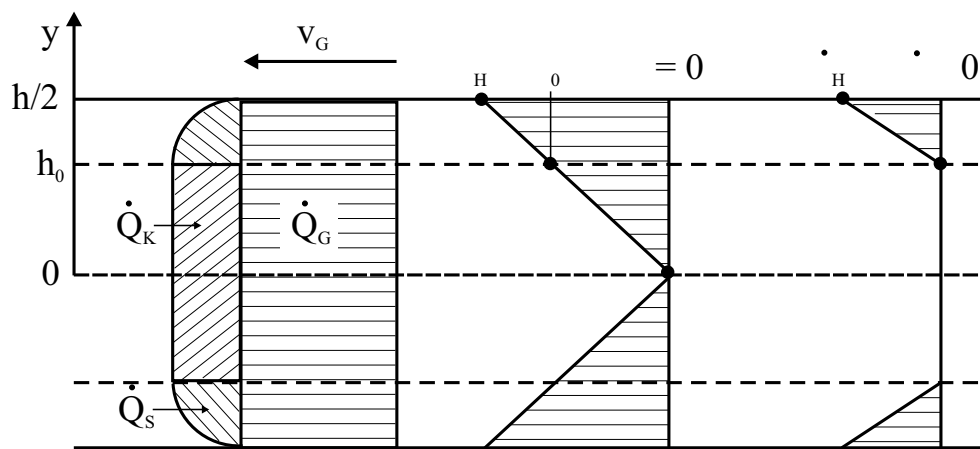


Bild 3.13: Fließprofil im Flachschnittkanal

einem Scheranteil \dot{Q}_S und, infolge der Fließgrenze, aus einem nicht deformierter Kernstrom \dot{Q}_K zusammen. Der Scheranteil \dot{Q}_S und der Kernstrom \dot{Q}_K werden üblicherweise zu dem Cassondurchsatz \dot{Q}_{Ca} zusammengefasst:

$$\dot{Q}_{ges} = \dot{Q}_G + \dot{Q}_S + \dot{Q}_K = \dot{Q}_G + \dot{Q}_{Ca} . \quad (3.2)$$

Werden in Gleichung (3.2) die Strömungsanteile durch die Gleitgeschwindigkeit v_G , die Schubspannung τ sowie die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ausgedrückt, ergibt sich die nach MOONEY benannte Auswertgleichung [38]:

$$\frac{\dot{Q}_{ges}}{b \cdot h^2} = v_G(\tau_w) \cdot \frac{1}{h} + A(\tau_w) . \quad (3.3)$$

Dabei stehen b für die Schlitzbreite, h für die Schlitzhöhe und $A(\tau_w)$ für den reduzierten Scherströmungsanteil. Bei dem so genannten MOONEY-Verfahren wird nun der reduzierte Volumendurchsatz als Funktion der reziproken Schlitzhöhe $1/h$ aufgetragen und eine Geradengleichung mit der Gleitgeschwindigkeit $v_G(\tau_w)$ als Steigung und dem reduzierten Scherströmungsanteil $A(\tau_w)$ als Achsenabschnitt ermittelt. GEIGER zeigte jedoch, dass das MOONEY-Verfahren in dieser Form nicht für hochgefüllte Systeme

anwendbar ist und schlug deshalb folgende Modifizierung der MOONEY-Gleichung vor [18]:

$$\frac{\dot{Q}_{ges}}{b \cdot h^2} = \exp\left(\frac{a(\tau_w)}{h}\right) \cdot A(\tau_w) . \quad (3.4)$$

Hierbei hängt die Gleitgeschwindigkeit v_G nicht nur von der Schubspannung τ_w ab, sondern auch von der Geometrie des Fließkanals. Die Gleitfunktion $a(\tau_w)$ charakterisiert das Wandgleitverhalten der jeweiligen Formmasse. In logarithmierter Form lautet die modifizierte MOONEY-Gleichung:

$$\lg \frac{\dot{Q}_{ges}}{b \cdot h^2} = \frac{a(\tau_w)}{h} \cdot \lg e + \lg A(\tau_w) . \quad (3.5)$$

Werden nun Messungen mit unterschiedlichen Düsengeometrien durchgeführt, können bei konstanter Wandschubspannung τ_w aus der halblogarithmischen Auftragung des reduzierten Volumendurchsatzes über der reziproken Schlitzhöhe die Parameter $a(\tau_w)$ und $A(\tau_w)$ abgelesen werden. Die Gleitgeschwindigkeit $v_G(h, \tau_w)$ kann nun durch Einsetzen von Gleichung 3.4 in Gleichung 3.3 berechnet werden:

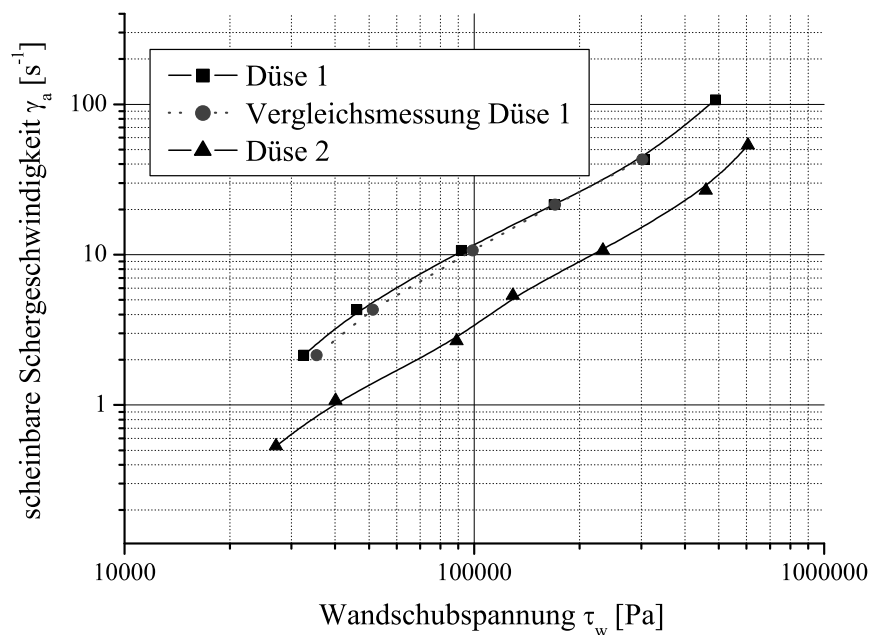
$$v_g(h, \tau_w) = h \cdot \left(\exp\left(\frac{a(\tau_w)}{h}\right) - 1 \right) \cdot A(\tau_w) . \quad (3.6)$$

Zur Untersuchung der Melaminharzformmassen bezüglich ihrer Wandgleiteigenschaften wird ein Hochdruckkapillarrheometer eingesetzt, welches mit verschiedenen Flachslochdüsen ausgestattet werden kann. Die zu untersuchenden Formmassen werden mit einem Dosierextruder vorplastifiziert. Aufgrund der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Formmassebestandteilen erfolgen die rheologischen Untersuchungen an Modell-Composites, die jeweils nur einen Füllstoff oder Adsorber enthalten (Tabelle 3.1). Ziel ist es, den Einfluss der Füllstoffart, -geometrie sowie des Füllstoffgehaltes auf das Wandgleitverhalten zu ermitteln und somit Zusammenhänge zwischen den Verarbeitungseigenschaften und der Formmasserezeptur aufzuzeigen. Darüber hinaus soll untersucht werden, in welchem Ausmaß das verwendete Gleitmittel Naphtosafe (Kapitel 4.1.4) als inneres und als äußeres Gleitmittel wirkt.

Da die experimentellen Untersuchungen aller betrachteten Formmassen (Tabelle 3.1) die gleichen Zusammenhänge zeigen, soll das Wandgleitverhalten von Melaminharzformmassen im Folgenden exemplarisch an der Formmasse MERTa01 diskutiert werden. Ein eindeutiger Nachweis von Wandgleiteffekten ist nur dann möglich, wenn der Unterschied zwischen Fließkurven, die mit zwei Flachslochdüsen mit verschiedenen Schlitzhöhen gemessen werden, größer als die entsprechenden Messunsicherheiten ist. Dies ist bei allen untersuchten Formmassen der Fall. Bild 3.14 zeigt anhand der Formmasse MERTa01, dass die mit der Düse $D1$ ($h_1 = 0,855 \text{ mm}$, $b_1 = 12 \text{ mm}$) aufgenommenen Fließkurven deutlich oberhalb der Fließkurve, welche mit der Düse $D2$ ($h_2 = 1,4 \text{ mm}$, $b_2 = 19 \text{ mm}$) gemessen wurde, liegen.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der untersuchten Modell-Composites

Formmasse	Füllstoffart	Masseanteil [%]
MERTa01	Talkum A20	40
MERTa02	Talkum A3	40
MERTa03	Talkum A3 Gleitmittel	40 2
MERKr01	Kreide	40
MERKr02	Kreide	50
MERZe01	Zeolith 4Å	30
MERZe02	Zeolith 4Å Gleitmittel	40 2

**Bild 3.14:** Scheinbare Fließkurve der Formmasse MERTa01 (40 % Talkum A20)

Unter der Annahme, dass die von GEIGER in Gleichung 3.5 angegebene Beziehung gilt, können aus den mit den Düsen $D1$ und $D2$ ermittelten Messwerten die modifizierten MOONEY-Geraden gebildet werden (Bild 3.15). Die Berechnung der Wandgleitge-

schwindigkeit $v_G(\tau_w)$ führt dann für die Formmasse MERTa01 zu dem in Bild 3.16 gezeigten Verlauf. In dem Flachsitzkanal $D1$ mit der geringeren Schlitzhöhe ergeben sich hierbei höhere Wandgleitgeschwindigkeiten und somit auch ein höherer Gleitanteil \dot{Q}_G am Gesamtvolumenstrom. Mit zunehmender Wandschubspannung τ_w nimmt der Einfluss der Schlitzhöhe auf die Wandgleitgeschwindigkeit überproportional zu und die für beide Düsen ermittelten Wandgleitgeschwindigkeiten laufen auseinander. Dies steht im Gegensatz zu dem in [23] an zeolithischen Formmassen sowie in [18] an EPDM-Kautschukmischungen experimentell bestätigten Zusammenhang, wonach der Unterschied der v_G -Werte zweier verschiedener Düsen mit zunehmender Wandschubspannung immer kleiner wird bis schließlich bei einer kritischen Wandschubspannung ein Schnittpunkt der beiden v_G -Kurven auftritt. Ein derartiger Schnittpunkt, der den Übergang vom Wandgleiten zum Wandhaften markiert, konnte im Falle der Melaminharzformmassen mit der gegebenen Messtechnik nicht bestimmt werden. Bei der Interpretation der Messergebnisse muss jedoch bei langen Messzeiten, die in erster Linie bei kleinen Wandschubspannungen oder Schergeschwindigkeiten auftreten, ein Fortschreiten der Polykondensation berücksichtigt werden. So steigt aufgrund des zunehmenden Polykondensationsgrades die Viskosität des reinen MER-Harzes im Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten deutlich an, vergleichbar mit einer Fließgrenze, und erreicht keine Nullviskosität (Bild 3.11). Die parallel zu den Messungen fortschreitende Polykondensation vermag die Wandgleitgeschwindigkeiten zu beeinflussen.

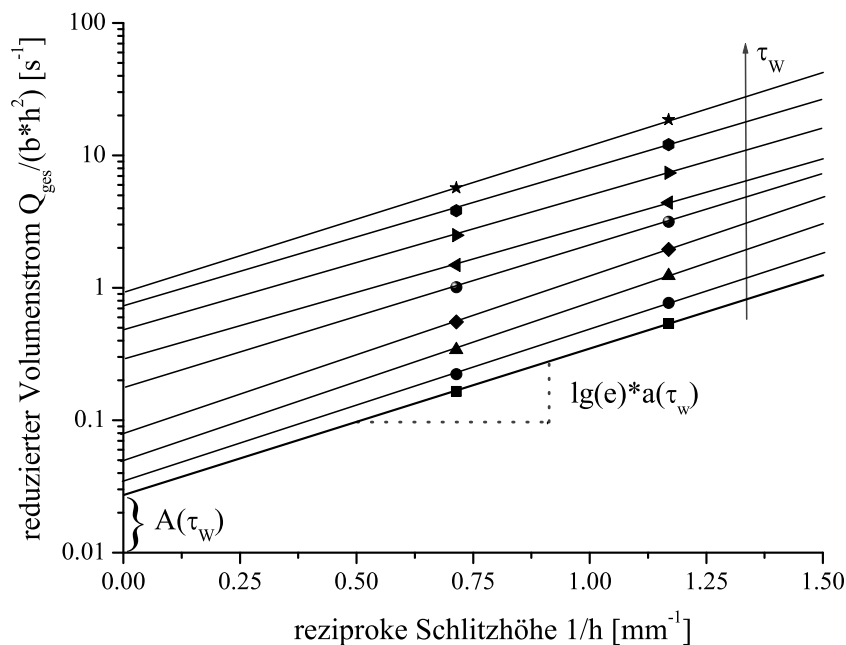


Bild 3.15: Halblogarithmische, modifizierte Mooney-Auftragung für die Formmasse MERTa01 (40% Talkum A20)

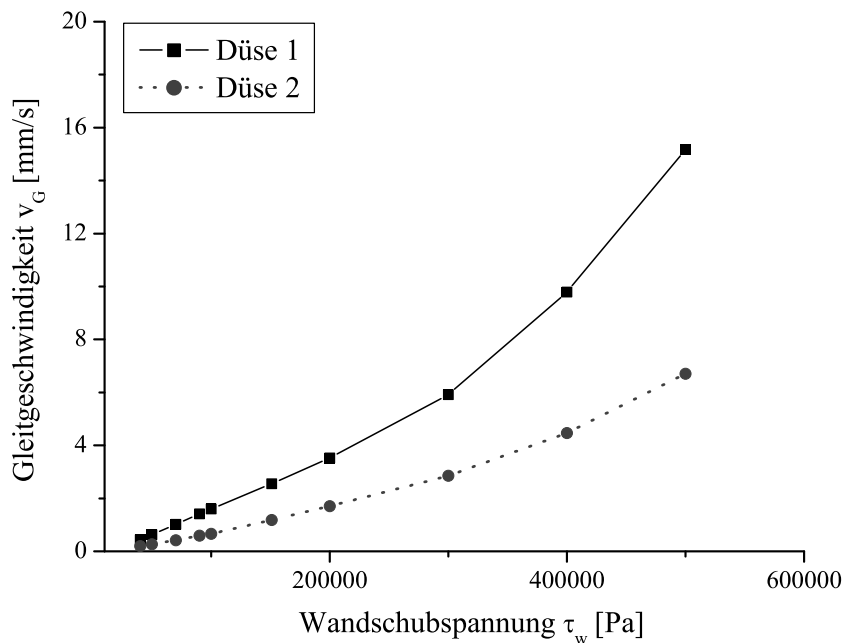


Bild 3.16: Wandgleitgeschwindigkeit als Funktion der Wandschubspannung für die Formmasse MERTa01 (40% Talkum A20)

Die folgenden Diagramme stellen den Gleitanteil \dot{Q}_G und den Gesamtvolumenstrom \dot{Q}_{ges} , welche mit der Düsengeometrie $D2$ ermittelt wurden, gegenüber. Die Formmasse MERTa02 mit den feineren Talkumpartikeln weist hierbei im Vergleich zu der Formmasse MERTa01 einen deutlich höheren Gesamtvolumenstrom sowie einen höheren Gleitanteil auf, welcher über den gesamten Messbereich bei über 90 % liegt.

Bei den Kreide gefüllten Melaminharzen ist der Gleitanteil mit 65 – 75 % geringer als im Falle der Talkum gefüllten Formmassen, obwohl die mittleren Partikeldurchmesser der Talkumsorte $A3$ und der eingesetzten Kreide vergleichbar sind ($d_v(\text{Talkum } A3) = 4,5 \mu\text{m}$; $d_v(\text{Kreide}) = 4 \mu\text{m}$). Die Ursache hierfür muss also in der Partikelform liegen. Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen, dass die Talkumplättchen während des Strömungsvorganges eine definierte Ausrichtung annehmen. Insbesondere bei den feinen Talkumpartikeln der Sorte $A3$ kann dadurch die Gleitwirkung verstärkt werden. Kreidepartikel können aufgrund ihrer Geometrie eine solche Orientierung nicht ausbilden (Abschnitt 4.1.3).

Ein signifikanter Einfluss des Füllstoffgehaltes auf das Wandgleitverhalten kann in dem untersuchten Messbereich nicht festgestellt werden. Dagegen nimmt der Gesamtvolumenstrom erwartungsgemäß mit zunehmenden Füllstoffgehalt ab (Bild 3.18). Die Wirkungsweise des eingesetzten Gleitmittels hängt von dem verwendeten Füllstoff ab. Bei Einsatz von Zeolith 4A als Füllstoff hat die Zugabe von Gleitmittel in dem betrachteten Messbereich keinen Einfluss auf die Fließeigenschaften. Die Kurven des Gesamtvolumenstroms sowie des Gleitanteils liegen annähernd aufeinander (Bild 3.19). Dagegen bewirkt das Gleitmittel bei dem mit Talkum $A3$ gefüllten Melaminetherharz

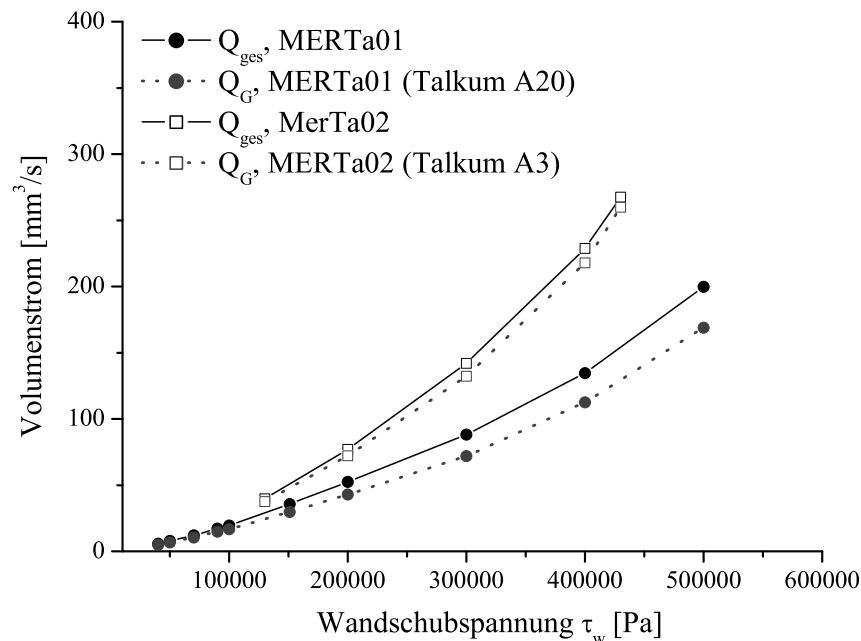


Bild 3.17: Einfluss der Talkumsorte auf den Gesamtvolumenstrom \dot{Q}_{ges} und den Gleitanteil \dot{Q}_G

eine Erhöhung des Volumendurchsatzes um ein Vielfaches. Darüber hinaus wird der Gleitanteil des Gesamtvolumenstroms durch den Gleitmitteleinsatz deutlich abgesenkt und konvergiert bei sehr hohen Wandschubspannungen gegen Null (Bild 3.19). Dies deutet darauf hin, dass es sich um ein inneres Gleitmittel handelt.

Nach der Ermittlung des Gleitvolumenstroms \dot{Q}_G können die gemessenen scheinbaren Fließkurven um den Gleitanteil korrigiert werden. Die auf diese Weise ermittelten Fließkurven weisen alle, unabhängig vom Füllstoff, ungefähr dieselbe Steigung auf, sind jedoch auf der Schubspannungsachse gegeneinander verschoben (Bild 3.20, links). Die körnerartigen Kreidepartikel verursachen dabei den geringsten Fließwiderstand, wohingegen die Fließkurven der mit kantigen Zeolithpartikeln und mit plättchenförmigen Talkumpartikeln verstärkten Melaminharze zu höheren Schubspannungen verschoben sind. In Anlehnung an die Untersuchungen von WINDHAB sind die ermittelten Unterschiede im Wesentlichen auf die Partikelform sowie den Füllstoffgehalt zurückzuführen. WINDHAB stellte in seinen Untersuchungen zur Rheologie von hochkonzentrierten Suspensionen fest, dass bei gleicher Matrixflüssigkeit und gleichem Füllstoffgehalt die Partikelgröße nur im Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten zu verschiedenen Fließkurven führt. Unterschiede im Füllstoffgehalt sowie in der Partikelgeometrie verursachen dagegen im gesamten Schergeschwindigkeitsbereich Verschiebungen der Fließkurven entlang der Schubspannungsachse [67]. Im rechten Diagramm des Bildes 3.20 soll noch einmal der Einfluss des Gleitmittels analysiert werden. Im Falle der mit Talkum gefüllten Formmassen verursacht das Gleitmittel eine Verschiebung der Fließkurve zu niedrige-

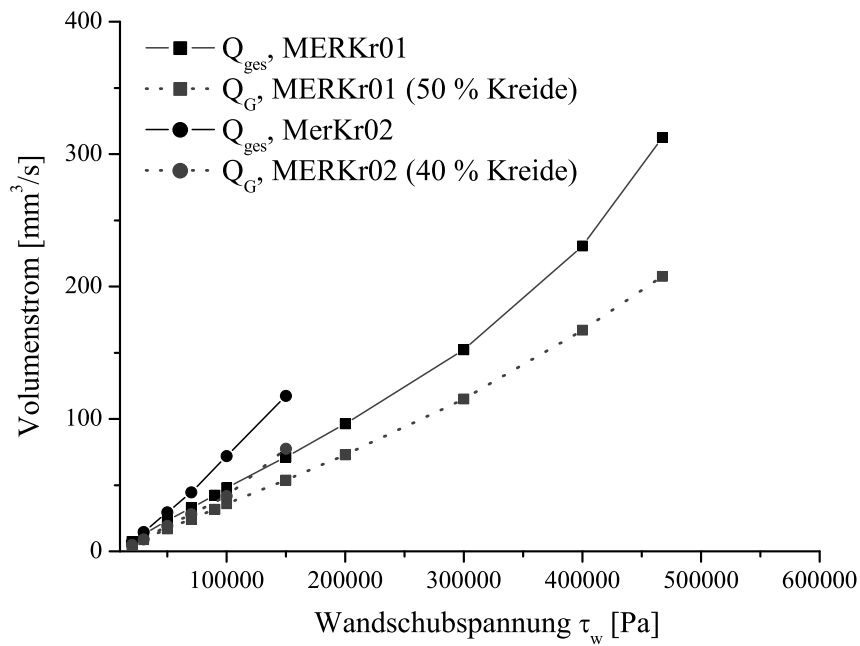


Bild 3.18: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf den Gesamtvolumenstrom \dot{Q}_{ges} und den Gleitanteil \dot{Q}_G

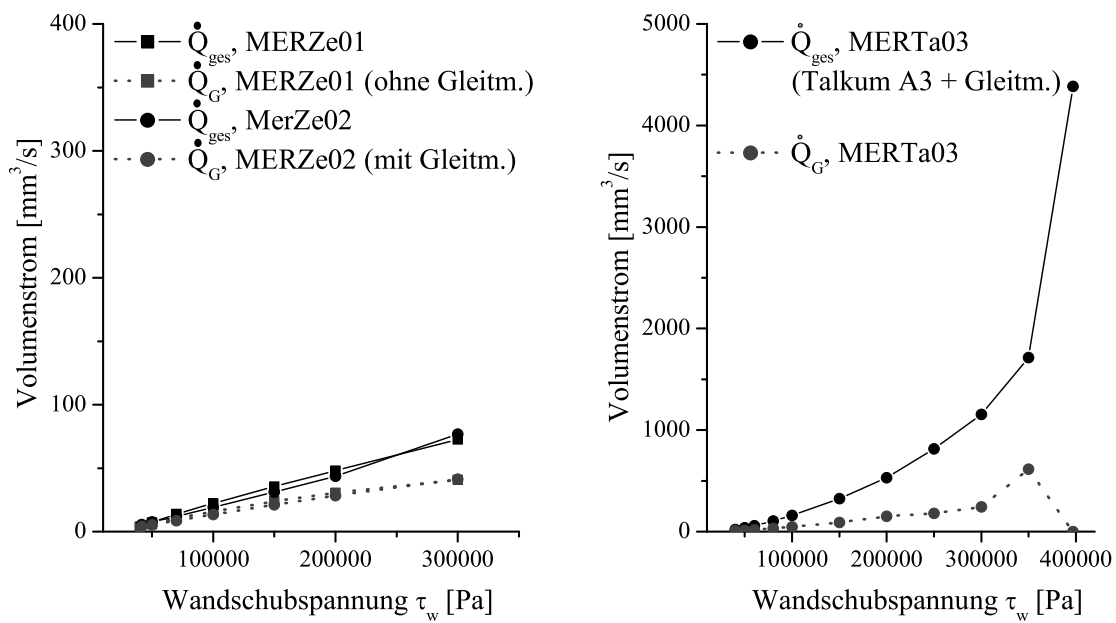


Bild 3.19: Einfluss des Gleitmittels auf den Gesamtvolumenstrom \dot{Q}_{ges} und den Gleitanteil \dot{Q}_G

ren Schubspannungen sowie eine Vergrößerung der Steigung. Die daraus ersichtliche Viskositätsabsenkung bestätigt die Wirkung als inneres Gleitmittel. Bei Einarbeitung von Zeolith 4A kann das Gleitmittel seine Wirkung nicht vollständig entfalten. Die Fließkurven liegen über einen sehr großen Schubspannungsbereich übereinander. Lediglich bei sehr niedrigen Wandschubspannungen zeigt sich ein geringer Einfluss des Gleitmittels. Die Fließkurve der Formmasse ohne Gleitmittel knickt hier in Richtung Abszisse ab, was auf das Vorhandensein einer Fließgrenze hindeutet. Mit Gleitmittelzusatz verändert die Fließkurve ihre Steigung in dem untersuchten Messbereich nicht. Der Einfluss und die Wirkungsweise des Gleitmittels stehen somit in einer starken Wechselwirkung mit den verwendeten Füll- und Verstärkungsstoffen.

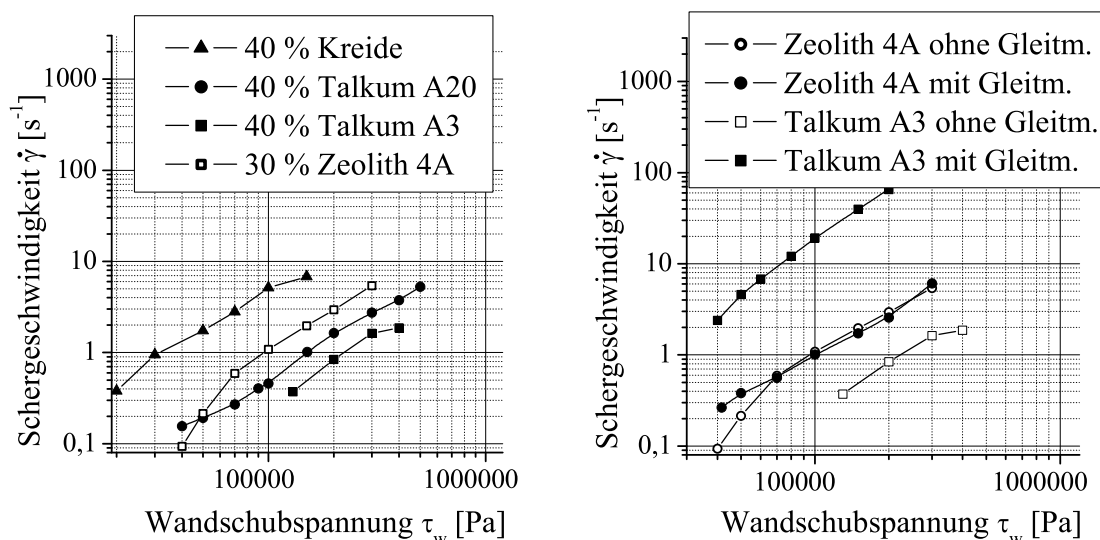


Bild 3.20: Korrigierte Fließkurven der untersuchten Modell-Composites

3.3.3 Fließgrenze

Als Fließgrenze wird eine Grenzscherubspannung bezeichnet, unterhalb der sich eine Substanz wie ein Festkörper verhält. Erst oberhalb der Fließgrenze beginnt die Substanz zu fließen. Die Ursache für die Entstehung einer Fließgrenze liegt in der Ausbildung eines physikalischen Netzwerkes zwischen den Formmassekomponenten, welches aufgrund der bestehenden Wechselwirkungen unterhalb einer kritischen Schubspannung (der Fließgrenze) der Zerstörung durch Scherkräfte standhalten kann. Bild 3.21 zeigt den prinzipiellen Verlauf der Fließkurven für Formmassen mit Fließgrenze. Die Fließkurve beginnt nicht im Ursprung sondern erst bei einer kritischen Schubspannung τ_0 , der sogenannten Fließgrenze. Je nach Verlauf der Fließkurve wird zwischen den visko-plastischen Bingham-Stoffen und den visko-elasto-plastischen Casson-Stoffen unterschieden. Da das verwendete Melaminetherharz viskoelastisches Materialverhalten aufweist (Abschnitt 3.3.1), handelt es sich bei den betrachteten Formmassen um

Casson-Medien, deren Materialverhalten mit dem in Bild 3.22 dargestellten mechanischen Ersatzmodell beschrieben werden kann. Dabei wird die Fließgrenze τ_0 mit einem Saint-Venant-Körper modelliert, die viskoelastischen Fließeigenschaften oberhalb der Fließgrenze werden mit einem Maxwell-Modell und das Festkörperverhalten unterhalb der Fließgrenze mit einem Voigt-Kelvin-Modell beschrieben.

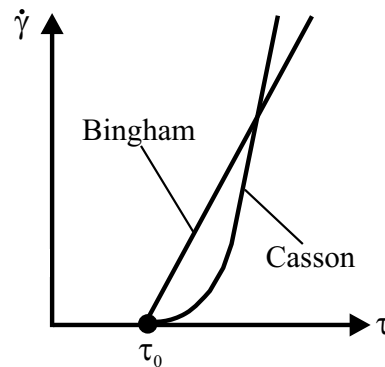


Bild 3.21: Fließkurven hochgefüllter Formmassen mit Fließgrenze

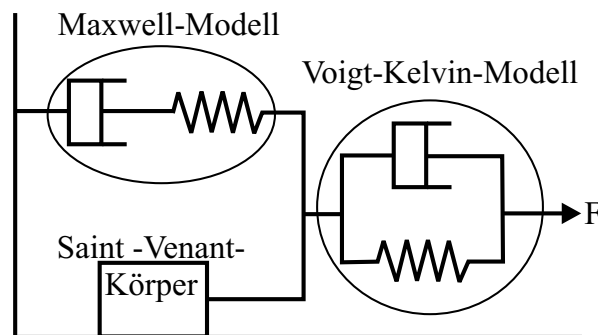


Bild 3.22: Mechanisches Ersatzmodell für visko-elasto-plastisches Deformationsverhalten

Die bisher bekannten Methoden zur messtechnischen Bestimmung der Fließgrenze weisen allesamt Vor- und Nachteile auf und sollten hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf die jeweilige Formmasse kritisch überprüft werden. In [54] wird beschrieben, wie die Fließgrenze mit einem spannungskontrolliertem Couette-Rotationsrheometer experimentell ermittelt werden kann. Hierbei wird die Fließgrenze entweder als Wendepunkt der linear aufgetragenen Fließkurve definiert oder bei einer doppelt-logarithmischen Auftragung der Deformation als Funktion der Schubspannung durch den Schnittpunkt zweier Regressionsgeraden angenähert. Da das Couette-System bei den sehr hochviskosen Formmassen nicht anwendbar ist, eignet sich diese Methode nicht zur Charakterisierung von Melaminharzformmassen.

Im Folgenden soll die von YOSHIMURA und PRUD'HOMME in [70] vorgestellte Methode zur Ermittlung der Fließscherung γ_0 mit einem Rotationsrheometer im Platte-Platte-Aufbau auf die bereits unter Abschnitt 3.3.2 betrachteten Melaminharzformmassen angewendet werden. Die Fließscherung γ_0 beschreibt dabei, in Analogie zur Fließgrenze τ_0 ,

die Grenzdeformation unterhalb der sich die Formmasse wie ein Festkörper verhält und oberhalb der das Material zu fließen beginnt. Zur Bestimmung der Fließscherung werden die Materialproben einer sinusförmigen Anregung mit konstanter Scheramplitude γ_A ausgesetzt und aus dem resultierenden Drehmomentenverlauf die rheologischen Eigenschaften abgeleitet. Dabei wird ausgenutzt, dass nichtlineares Deformationsverhalten beim Überschreiten der Fließscherung γ_0 eintritt. Bei der Analyse der Messergebnisse müssen deshalb zwei Fälle unterschieden werden:

- Im ersten Fall liegt die Scherdeformation γ im gesamten Probenquerschnitt unterhalb der Fließscherung γ_0 . Die komplette Probe verhält sich folglich wie ein Festkörper, was sich in einem linearen Deformationsverhalten äußert. Der zeitliche Verlauf der Drehmomentantwort ist harmonisch und die Lissajous-Figur erscheint entweder als Linie (elastischer Festkörper) oder als Ellipse (Voigt-Kelvin-Festkörper).
- Im zweiten Fall wird die Fließscherung γ_0 überschritten. Daraus resultiert ein nichtlineares Deformationsverhalten, d.h. der zeitliche Verlauf der Drehmomentantwort ist nicht mehr harmonisch und die Lissajous-Figur weicht von der Ellipsenform ab.

Fall 1: $\gamma < \gamma_0$

Ist die Scheramplitude an jeder radialen Position der Probe kleiner als die Fließscherung γ_0 , verhält sich die Probe wie ein Festkörper und kann mit einem Voigt-Kelvin-Modell beschrieben werden (Bild 3.22). Das Voigt-Kelvin-Modell besagt, dass die Drehmomentantwort auf eine oszillierende Scherdeformation mit einer Phasenverschiebung δ_e erfolgt. Die Viskosität im Voigt-Kelvin-Modell kann mit der Viskositätskonstante k und der Winkelgeschwindigkeit ω dargestellt werden:

$$\eta = \frac{k}{\omega} . \quad (3.7)$$

Somit ergibt sich für die angreifende Schubspannung

$$\tau = \frac{k}{\omega} \cdot \dot{\gamma} + G \cdot \gamma . \quad (3.8)$$

Bei einem Platte-Platte-Rheometer mit dem Plattenradius R hängt die Scherung γ von der radialen Position r und der Winkelgeschwindigkeit ω ab:

$$\gamma = \gamma_A \cdot \frac{r}{R} \cdot \sin(\omega t) . \quad (3.9)$$

Unter Berücksichtigung dieses Zusammenhanges kann Gleichung 3.8 umgestellt werden zu

$$\tau = k \cdot \gamma_A \cdot \frac{r}{R} \cdot \cos(\omega t) + G \cdot \gamma_A \cdot \frac{r}{R} \cdot \sin(\omega t) . \quad (3.10)$$

Mit dem Ansatz

$$\frac{k}{G} = \tan \delta_e = \frac{\sin \delta_e}{\cos \delta_e} , \quad (3.11)$$

sowie der Definition des komplexen Schubmoduls G^*

$$G^* = \frac{G}{\cos \delta_e} = \sqrt{G^2 + k^2} \quad (3.12)$$

ergibt sich schließlich die vereinfachte Schubspannungsbeziehung

$$\tau = G^* \cdot \frac{r}{R} \cdot \gamma_A \cdot \sin(\omega t + \delta_e) . \quad (3.13)$$

Das Drehmoment zwischen zwei parallelen Kreisplatten

$$M = \int_{r=0}^R 2 \pi r^2 \cdot \tau(r) dr \quad (3.14)$$

kann nun für den betrachteten Fall mit Gleichung 3.13 spezifiziert werden:

$$M = \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot G^* \cdot R^3 \cdot \gamma_A \cdot \sin(\omega t + \delta_e) . \quad (3.15)$$

Die Phasenverschiebung δ_e ist unterhalb der Fließscherung γ_0 unabhängig von der Kreisfrequenz ω (Bild 3.24).

Fall 2: $\gamma \geq \gamma_0$

Zur formalen Beschreibung des 2. Falls sollen zunächst die Vorgänge im Plattenspalt analysiert werden. In Bild 3.23 ist die elastische Scherung im Probenspalt als Funktion der radialen Position für verschiedene Zeitpunkte dargestellt. Zunächst wird die Platte in eine Richtung ausgelenkt, bis am Plattenrand die Fließscherung γ_0 überschritten wird. Die Formmasse beginnt in dieser Zone zu fließen. Bei Erreichen der maximalen Auslenkung γ_A ($\omega t = \pi/2$ bzw. $\omega t = -\pi/2$) existiert ein Radius r_1 , bei dem die Scherung des Materials gerade der Fließscherung γ_0 entspricht. In dem Radienbereich $r < r_1$ verhält sich die Formmasse dann wie ein viskoelastischer Festkörper, d.h. Scherdeformation γ und Radius r stehen in einem linearen Zusammenhang. In dem Radienbereich $r \geq r_1$ nimmt der elastische Anteil der Scherdeformation den Betrag der Fließscherung an. Der Radius r_1 stellt für das jeweilige Material und die Versuchseinstellung eine Konstante dar und kann mit Gleichung 3.16 berechnet werden:

$$r_1 = \frac{\gamma_0}{\gamma_A} \cdot R . \quad (3.16)$$

Nach Erreichen der Scheramplitude γ_A bewegt sich die Platte in die entgegengesetzte Richtung und der elastische Scheranteil wird über den gesamten Durchmesser reduziert (im Bild 3.23: $-\pi/2 \leq \omega t \leq \omega t_1$). Bis die Scherdeformation zum Zeitpunkt t_1 die Fließscherung erreicht liegt nun im kompletten Probenspalt ein lineares Deformationsverhalten vor und es findet an keiner Stelle viskoses Fließen statt. Ab dem Zeitpunkt t_1 setzt - beginnend vom Plattenradius R - viskoses Fließen ein, dass sich bis zum Erreichen der Maximalauslenkung γ_A zum Radius r_1 hin fortpflanzt.

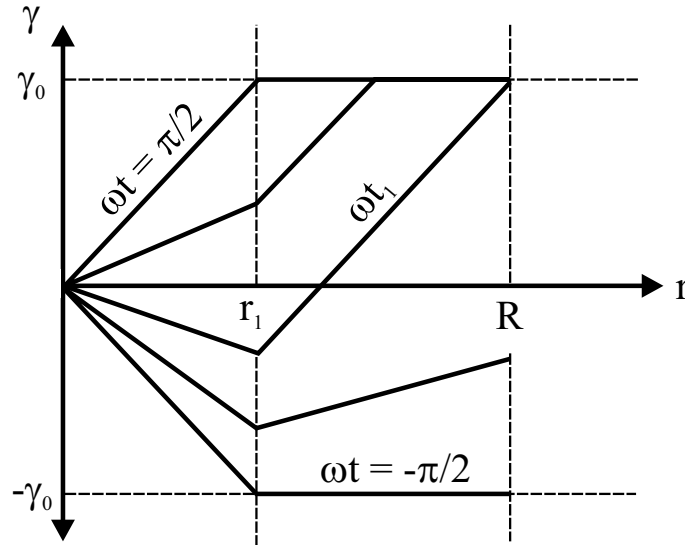


Bild 3.23: Elastische Scherung im Scherspalt des Platte-Platte-Systems als Funktion der radialen Position r

Zur Ermittlung der Fließscherung wird nun lediglich der Zeitraum $-\pi/2 \leq \omega t \leq \omega t_1$ herangezogen, da hier die linearen Gesetzmäßigkeiten angewendet werden können. In diesem Zeitraum gilt für die Scherung γ in dem Radienbereich $r_1 \leq r \leq R$

$$\gamma = -\gamma_0 + \frac{r}{R} \cdot (\gamma_A + \gamma_A \cdot \sin(\omega t)) . \quad (3.17)$$

Im Bereich $0 \leq r \leq r_1$ kann die Scherung mit Gleichung 3.9 beschrieben werden. Dementsprechend muss auch die Schubspannungsverteilung $\tau(r)$ für Radien unterhalb von r_1 und oberhalb von r_1 separat bestimmt werden:

$$\tau_1 = k \gamma_A \frac{r}{R} \cos(\omega t) + G \gamma_A \frac{r}{R} \sin(\omega t) , \quad 0 \leq r \leq r_1 , \quad (3.18)$$

$$\tau_2 = k \gamma_A \frac{r}{R} \cos(\omega t) - G \gamma_0 + G \gamma_A \frac{r}{R} + G \gamma_A \frac{r}{R} \sin(\omega t) , \quad r_1 \leq r \leq R . \quad (3.19)$$

Für das Drehmoment M gilt:

$$M = \int_{r=0}^{r_1} 2 \pi r^2 \tau_1(r) dr + \int_{r=r_1}^R 2 \pi r^2 \tau_2(r) dr . \quad (3.20)$$

Unter Verwendung der ermittelten Schubspannungsverteilungen für τ_1 und τ_2 (Gleichung 3.18 und Gleichung 3.19) ergibt sich somit

$$M = 2 \pi R^3 \cdot \left(\frac{1}{4} G^* \gamma_A \sin(\omega t + \delta_e) - \frac{1}{3} G \gamma_0 + \frac{1}{4} G \gamma_A + \frac{1}{12} G \frac{\gamma_0^4}{\gamma_A^3} \right) . \quad (3.21)$$

Die Phasenverschiebung δ zwischen Scherdeformation und Momentenverlauf entspricht im betrachteten Fall dem Abstand zwischen dem Ursprung und dem Schnittpunkt des

Momentverlaufs mit der ωt -Achse. Die Phasenverschiebung δ kann infolgedessen mit der Randbedingung $M = 0$ berechnet werden:

$$\delta = -\delta_e + \arcsin \left(\frac{G}{G^*} \cdot \left(\frac{4\gamma_0}{3\gamma_A} - \frac{1\gamma_0^4}{3\gamma_A^4} + 1 \right) \right) . \quad (3.22)$$

Die Phasenverschiebung δ ist damit nur von den linear-viskoelastischen Eigenschaften des Materials, der Scheramplitude γ_A sowie der Fließscherung γ_0 abhängig. Sie ist dagegen unabhängig von der Kreisfrequenz ω der Rheometerplatte.

Zur experimentellen Ermittlung der Fließscherung γ_0 wird zunächst die Scheramplitude γ_A so gewählt, dass die Fließscherung während der gesamten Messung unterschritten bleibt. In diesem Fall ist die Drehmomentantwort harmonisch (Bild 3.24) und die resultierende Lissajous-Figur weist für den linear-viskoelastischen Fall eine Ellipsenform auf, bei der die eingeschlossene Fläche ein Maß für die dissipierte Energie darstellt (Bild 3.26). Aus dem experimentell ermittelten Drehmomentenverlauf kann dann die Phasenverschiebung δ_e abgelesen und mit Gleichung 3.12 das Verhältnis G^*/G berechnet werden. Mit einer weiteren Messung muss nun die Phasenverschiebung δ für

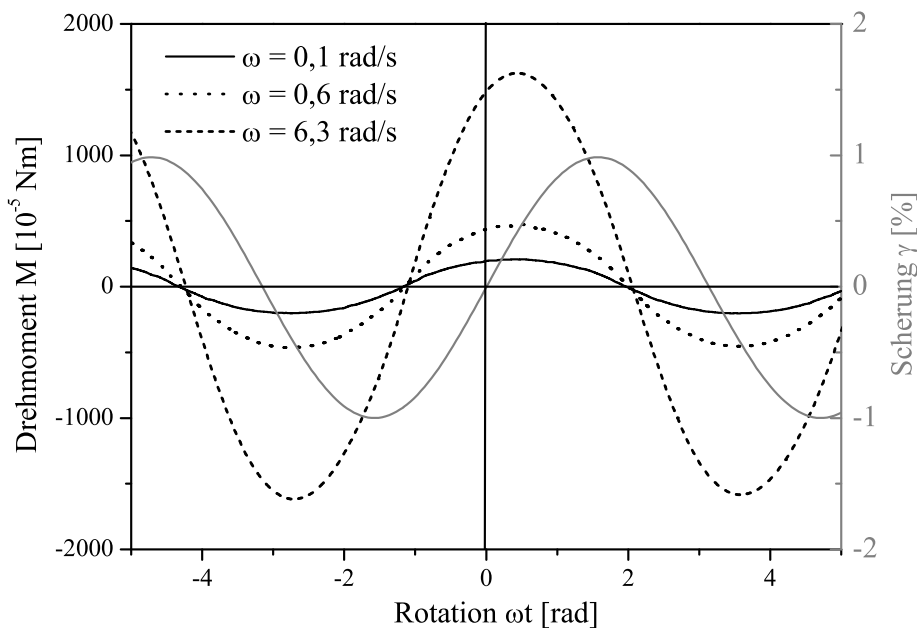


Bild 3.24: Harmonische Drehmomentantwort der Formmasse MERTa01 auf eine sinusförmig angeregte Scherung mit der Amplitude $\gamma_A = 1\%$

den nicht-linearen Fall bestimmt werden. Dazu muss die Scheramplitude γ_A so angepasst werden, dass eine nicht-harmonischen Drehmomentantwort sowie eine Abweichung der Lissajous-Figur von der charakteristischen Ellipsenform resultiert (Bild 3.25 und Bild 3.26). Zur Fließscherung γ_0 kann nun eine korrespondierende Schubspannung τ_F bestimmt werden, die allerdings nicht mit der Fließgrenze τ_0 gleichgesetzt werden darf. Hierzu muss zunächst der Zeitpunkt t_1 durch Umstellung der Gleichung 3.17

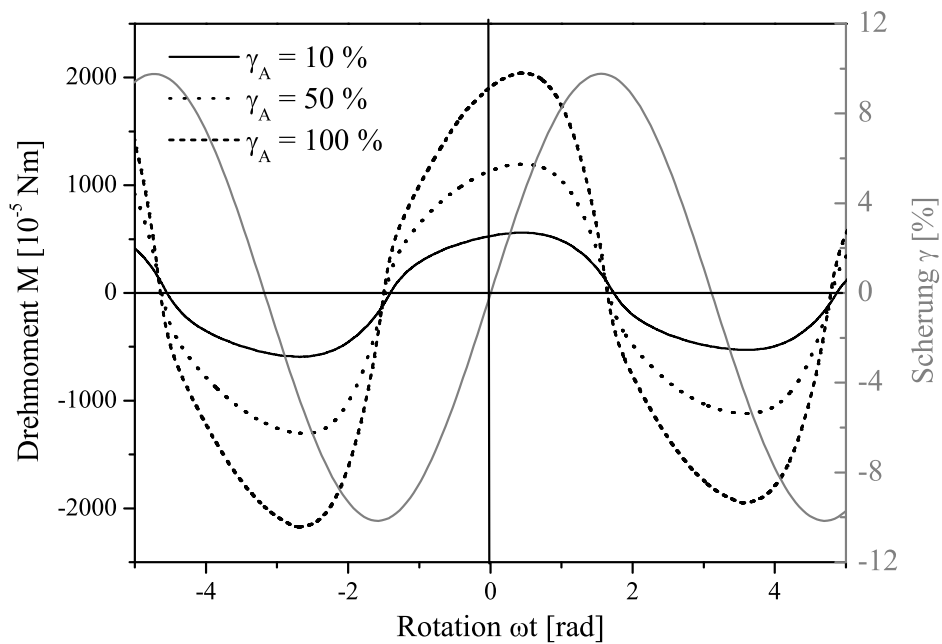


Bild 3.25: Nicht-harmonische Drehmomentantwort der Formmasse MERTa01 auf eine sinusförmig angeregte Scherung mit der Amplitude $\gamma_A = 50\%$

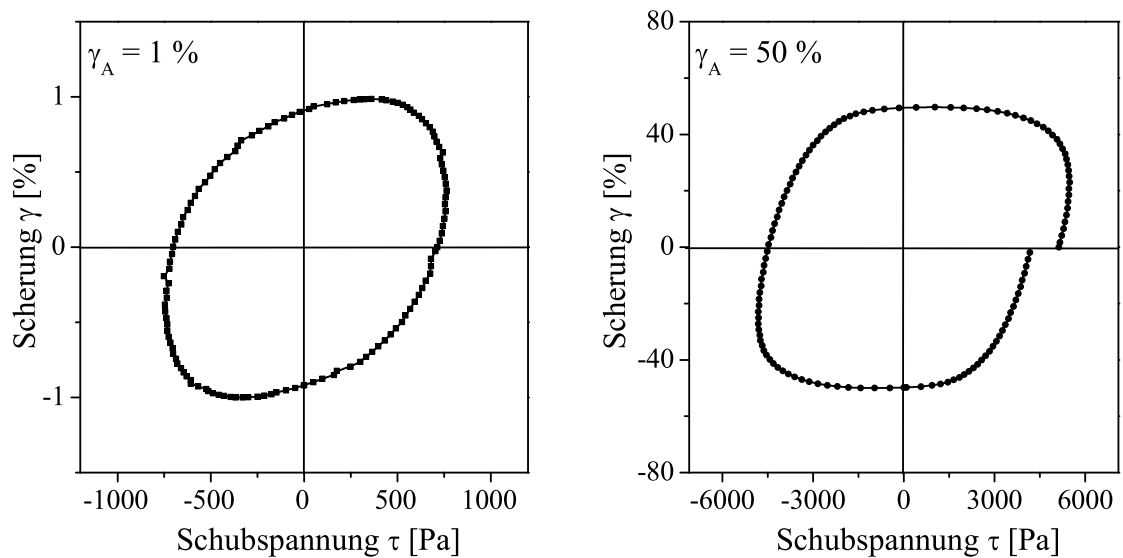


Bild 3.26: Lissajous-Figuren der Formmasse MERTa01 bei linearem (links) und nicht-linearem (rechts) Deformationsverhalten

ermittelt werden, zu dem die Scherung am Plattenrand gerade den Wert der Fließscherung γ_0 annimmt:

$$\omega t_1 = \arcsin\left(\frac{2\gamma_0 - \gamma_A}{\gamma_A}\right). \quad (3.23)$$

Anschließend kann mit den Gleichungen 3.23 und 3.19 die Bestimmungsgleichung für die korrespondierende Schubspannung τ_F hergeleitet werden:

$$\tau_F = k \cdot \gamma_A \cdot \cos(\omega t_1) + G \cdot \gamma_0. \quad (3.24)$$

Aus Gleichung 3.24 ist ersichtlich, dass die zur Fließscherung γ_0 korrespondierende Schubspannung τ_F im Gegensatz zur Fließgrenze τ_0 keine reine Materialgröße ist, sondern auch von der Scheramplitude γ_A abhängt. Dies ist plausibel, da bei sehr großen Scheramplituden γ_A zusätzliche der nicht-lineare Einfluss der sich ausbildenden Molekülorientierungen zu berücksichtigen ist (Abschnitt 3.3.1). Bei duroplastischen Formmassen muss zudem beachtet werden, dass insbesondere bei stärkerer Scherung durch die entstehende Dissipationswärme ein signifikantes Fortschreiten der Polykondensation stattfinden kann. Ein Fortschreiten der Polykondensation zeigt sich u.a. an einer nicht geschlossenen Lissajous-Figur (Bild 3.26). Unter Berücksichtigung der erhaltenen Lissajous-Figuren sowie des nicht-linearen Deformationsverhaltens des reinen Harzes erfolgt deshalb die Berechnung der Fließscherung γ_0 und der korrespondierenden Schubspannung τ_F bei einer Scheramplitude von 10%. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Die Fließscherungen der untersuchten Formmassen liegen zwischen 2,5% und 6,5% und es können die folgenden Zusammenhänge abgeleitet werden:

- Mit zunehmenden Füllstoffgehalt nimmt bei den kreidegefüllten Formmassen die Fließscherung ab und die korrespondierende Schubspannung zu, da sich aufgrund der zusätzlichen Kreidepartikel ein dichteres Netzwerk ausbilden kann.
- Die Zugabe von 2% Gleitmittel bewirkt eine signifikante Zunahme der korrespondierenden Schubspannung sowie, bei Verwendung von Talkum als Füllstoff, eine Erhöhung der Fließscherung. Ursachen dafür können Orientierungseffekte, eine verbesserte Dispergierung der Füllstoffe sowie eine verbesserte Einbindung der Füllstoffe in die Melaminharzmatrix sein.
- Die Größe der Füllstoffpartikel hat im Falle der mit Talkum gefüllten Formmassen keinen signifikanten Einfluss auf die Fließscherung. Die Verwendung des feineren Talkums führt jedoch nahezu zu einer Verdopplung des Schubmoduls sowie der korrespondierenden Schubspannung, da die damit verbundene größere Füllstoffoberfläche die Ausbildung eines dichteren Partikelnetzwerkes unterhalb der Fließgrenze begünstigt.

Bei der Beurteilung der in Tabelle 3.2 dargestellten Fließscherungswerten ist jedoch zu beachten, dass ein eventuelles Wandgleiten nicht bei den Berechnungen berücksichtigt wird und zu einer Absenkung des gemessenen Schubmoduls gegenüber dem

Tabelle 3.2: Experimentell bestimmte Modellparameter für $\gamma_A = 10\%$, $T = 120^\circ\text{C}$ und $\omega = 0,1 \text{ rad s}^{-1}$

Formmasse	Schubmodul G [Pa]	Fließscherung γ_0 [%]	korrespon. Schubspannung τ_F [Pa]
MERTa01	4099	2,9	990
MERTa02	7625	2,9	1309
MERTa03	17464	4,0	2650
MERKr01	66	5,8	37
MERKr02	170	2,5	65
MERZe01	58	6,3	50
MERZe02	493	5,7	154

tatsächlichen Wert führen kann. Da jedoch die sinusförmige Scherdeformation bei allen Messungen durch den Nullpunkt verläuft sowie die Phasenverschiebung unabhängig von der Winkelgeschwindigkeit ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei lediglich um ein partielles Wandgleiten handelt. Insgesamt sind die zur Fließscherung ermittelten korrespondierenden Schubspannungen gegenüber den auftretenden Wandschubspannungen sehr niedrig, so dass der Bereich der nicht deformierten Kernströmung (Bild 3.13) für die meisten Formmassen vernachlässigbar klein ausfllt. Sogar bei der Formmasse MERTa03, welche durch die höchste korrespondierende Schubspannung gekennzeichnet ist, weist der Bereich der nicht deformierten Kernströmung selbst bei sehr niedrigen Wandschubspannungen und Schergeschwindigkeiten maximal eine Dicke von 1 mm auf. Die Verarbeitung der untersuchten Melaminharzformmassen wird somit im Wesentlichen von Wandgleitphnomenen beeinflusst, wohingegen die Ausbildung einer Fließgrenze bei der Prozessauslegung vernachlässigt werden kann.

4

Entwicklung von glasfaserverstärkten Melaminharz-Verbundwerkstoffen

Im folgenden Kapitel werden die Möglichkeiten und Grenzen bei der Aufbereitung von mineralischen Formmassen auf Basis von Melaminetherharzen mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder erläutert. Dazu werden zunächst potenzielle Formmassekomponenten und deren Einfluss auf die Verarbeitungseigenschaften der Formmasse vorgestellt. Anschließend erfolgt die Darstellung der wichtigsten Entwicklungsschritte bei der Umsetzung eines stabilen Aufbereitungsprozesses. Im Mittelpunkt dabei stehen die Entwicklung einer optimierten Schnecken- und Düsengeometrie sowie die Ermittlung einer verarbeitungsfähigen Formmasserezeptur. Gegenstand des darauf folgenden Abschnittes ist die Weiterverarbeitung der erzeugten Formmasse im Kompressionsform- und Spritzgießverfahren. Für letzteres werden verschiedene Verfahrensabläufe hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf Melaminharzformmassen diskutiert. Abschließend werden die wesentlichen Einflussfaktoren auf die morphologischen und mechanischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe herausgearbeitet, wobei die Schwerpunkte auf die Glasfasersorte und den Verarbeitungsprozess gelegt werden.

4.1 Versuchsmaterialien

Die Zusammensetzung der glasfaserverstärkten Melaminharzformmassen orientiert sich an *DIN 7708*. Ziel ist es, eine rein mineralische Formmasse vom Typ 156 herzustellen, welche die nachstehende Rezeptur aufweist. Die Prozentangaben beziehen sich hierbei und in allen folgenden Betrachtungen auf die Masse der jeweiligen Komponente.

- mindestens 20 % Glasfasern,

- 10 – 15 % Adsorbentien,
- 20 % Füllstoffe,
- 1 – 2 % weitere Additive wie Gleitmittel und Katalysatoren.

Der wesentliche Vorteil einer solchen mineralischen Formmasse gegenüber einer organisch verstärkten Formmasse besteht in der höheren Temperaturbeständigkeit. Darüber hinaus können die aus einer mineralischen Melaminharzformmasse gewonnenen Bauteile sehr hohe Steifigkeiten und Festigkeiten erreichen. Voraussetzung dafür ist, neben der Optimierung des Aufbereitungs- und Verarbeitungsprozesses, eine sorgfältige Zusammenstellung der einzelnen Formmassekomponenten. Zum einen muss die Reaktionskinetik so eingestellt werden, dass während des Aufbereitungsprozesses keine vorzeitige Aushärtung der Formmasse stattfindet und somit die Formmasse hinreichend homogenisiert und dispergiert werden kann. Andererseits erfordert eine effektive Weiterverarbeitung im Kompressionsform- oder Spritzgießprozess möglichst kurze Zykluszeiten und demzufolge eine hohe Reaktivität der Formmasse. Um die gewünschten mechanischen Eigenschaften zu erzielen, müssen zudem die bei der Vernetzung freiwerdenden niedermolekularen Reaktionsprodukte durch geeignete Adsorbentien gebunden werden. Auf diese Weise kann die Entstehung von Poren und Gasblasen im Bauteil sowie an der Bauteiloberfläche vermieden werden. Die mechanischen Eigenschaften werden zudem sehr stark von den jeweiligen Füll- und Verstärkungsstoffen und deren Kompatibilität zur Harzmatrix bestimmt.

4.1.1 Glasfasern

Glasfasern werden entweder in Form von Rovings oder als Schnittglas angeboten. Dabei wird zwischen Direktfasern und assemblierten Fasern unterschieden. Während Direktfaserrovings nur aus einem einzigen Filamentgarn bestehen, sind bei assemblierten Rovings mehrere Garne mit jeweils parallel liegenden Filamenten zu einem Strang zusammengefasst. Für die Melaminharzformmassen kommen im Wesentlichen Direktfasern zum Einsatz, da diese sich besser in der Harzmatrix dispergieren lassen.

Alle kommerziell erhältlichen Glasfasern sind mit einer Schlichte überzogen. Diese enthält u.a. ein Bindemittel, um die Filamente zusammenzuhalten. Außerdem wird der Schlichte ein Haftvermittler zugesetzt, der die Ankopplung der Glasfasern an die Matrix sicherstellen soll. Die genaue Zusammensetzung der Schlichte richtet sich nach der jeweiligen Polymermatrix, in welche die Glasfasern eingearbeitet werden sollen. Um eine optimale Faser-Matrix-Haftung zu erzielen, gibt es zwei Möglichkeiten:

- Der Haftvermittler reagiert sowohl mit der Faser als auch mit der Harzmatrix. Dazu sollten die Haftvermittlermoleküle mit zwei verschiedenen Endgruppen ausgestattet sein, so dass die Moleküle sowohl mit der Glasfaseroberfläche als auch mit der Harzmatrix in Wechselwirkung treten können.
- Die andere Möglichkeit besteht darin, das Bindemittel mit einem Reaktivsystem auszustatten, welches unter bestimmten Voraussetzungen (z.B. ab einer bestimm-

ten Temperatur) eine kovalente Bindung mit der Harzmatrix eingeht. Der Haftvermittler muss nun lediglich mit dem Bindemittel und der Faseroberfläche reagieren.

Ein Problem bei der ersten Variante kann in der Konkurrenzreaktion zwischen Bindemittel und Haftvermittler bestehen. Unter Umständen reagiert der gesamte Haftvermittler mit dem Bindemittel anstatt mit dem Harz oder durch eine Bindemittelschicht von der Harzmatrix abgeschirmt. Bei der zweiten Variante besteht die Schwierigkeit darin, ein geeignetes, mit der Melaminharzmatrix kompatibles Bindemittel zu finden. Ideal wäre ein Bindemittel auf Basis des eingesetzten Melaminetherharzes oder eines Vorproduktes. Da sich von dem Harz und den verfügbaren Vorprodukten jedoch keine stabilen, niedrigviskosen Lösungen generieren lassen, müssen andere geeignete Bindemittel evaluiert werden.

In Tabelle 4.1 befindet sich eine Übersicht zu den untersuchten Schichtesystemen. Alle

Tabelle 4.1: Eigenschaften der untersuchten Glasfasersorten

Glasfaser	Filamentdicke [μm]	Filamentlänge [mm]	Schichtesystem
GS01	10	4, 5	UP-Harz als Bindemittel, MF-Harz als Vernetzungsmittel
GS02	10	4, 5	PUR-Schlichte
GS03	10	4, 5	Reaktiv-PUR (Abspaltung der Isocyanate erst ab 180°C)
GS04	10	4, 5	säureaktive Schlichte mit Reaktiv-PUR
GS05	10	4, 5	säureaktive Schlichte
Vetrotex <i>P139</i>	Direktfaserroving, 2400 tex		kommerzielle Glasfasern für Aminoplaste
Advantex <i>R25HX14</i>	Direktfaserroving, 2400 tex		

verwendeten Schichten enthalten neben den verschiedenen Binde- und Vernetzungsmitteln unterschiedliche Konzentrationen eines Aminosilan-Haftvermittlers. Dieser kann sowohl mit der Glasfaser als auch mit der Harzmatrix nach dem in Bild 4.1 dargestellten Schema in Wechselwirkung treten. Dabei entstehen zunächst Silanole durch Hydrolyse der Trialkoxygruppen. Diese bauen dann durch eine Kondensationsreaktion mit den OH-Gruppen Siloxan-Bindungen an der Glasfaseroberfläche auf. Sind weitere Silanolgruppen vorhanden, verbinden sich die an der Faseroberfläche gebundenen Silanole über weitere Siloxan-Bindungen zu größeren Molekülstrukturen (Oberflächenpolymerisation). Neben einer kovalenten Verknüpfung ist auch die Entstehung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den entstandenen Silanolen und der Glasfaseroberfläche möglich [27]. Die Ankopplung der Aminogruppen an die Harzmatrix ist

in Kapitel 3.1 beschrieben.

Bei den eingesetzten Glasfasern handelt es sich um Schnittglas, welches speziell für den Einsatz bei Melaminetherharzen mit entsprechenden Schlichtesystemen modifiziert wird. Daneben werden zwei kommerziell erhältliche Direktfaserrovings untersucht (Vetrotex *P139* und Advantex *R25HX14*), die laut Herstellerangabe ebenfalls mit einer Aminosilanschlichte versehen sind.

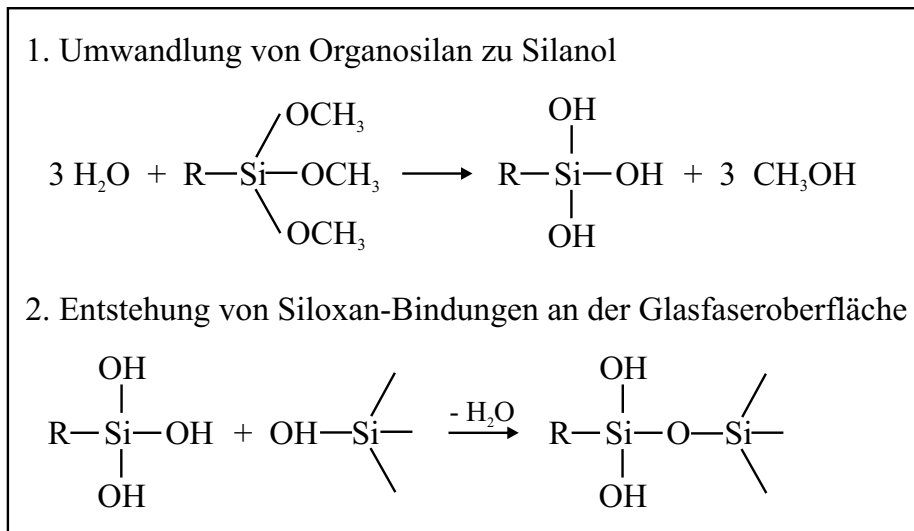


Bild 4.1: Wirkungsmechanismus von Organosilanschichten

4.1.2 Adsorbentien

Bei der Ausformung und Aushärtung der erzeugten Melaminharzformmassen gibt das Melaminetherharz je nach Vorbehandlung 10 – 15 % Methanol ab. Das freiwerdende Methanol kann bei der Verarbeitung nicht vollständig abgeführt werden. Deshalb muss die Formmasse mit einem geeigneten Adsorber ausgestattet werden, welcher in der Lage ist, unter den Verarbeitungsbedingungen innerhalb kurzer Zeit die entsprechende Menge Methanol zu adsorbieren und auf diese Weise der Entstehung von Poren oder Gasblasen vorzubeugen. Üblicherweise werden Melaminharzformmassen mit Cellulosemehl gefüllt. Dieses kann aufgrund seines enormen Quellvermögens ein Vielfaches seiner Eigenmasse an niedermolekularen Reaktionsprodukten absorbieren und zeichnet sich darüber hinaus durch einen sehr niedrigen Preis aus. Ein organischer Absorber wie Cellulosemehl beschränkt jedoch die Einsatztemperatur der ansonsten mineralisch gefüllten Melaminharzformmassen. Aus diesem Grunde soll im Rahmen dieser Arbeit ein geeignetes mineralisches Adsorptionsmittel evaluiert werden. Potentielle Adsorbentien für mineralische Melaminharzformmassen sind:

- gefällte Kieselsäuren,
- Zeolithe.

Zeolithe sind komplexe Silikat-Mineralen mit der allgemeinen Formel



Zeolithe weisen eine mikroporöse Gerüststruktur aus AlO_4 - und SiO_4 -Tetraedern auf, bei der die Aluminium- und Silizium-Atome untereinander durch Sauerstoffatome verbunden sind. Dadurch ergibt sich eine Struktur aus gleichförmigen Poren und/oder Kanälen, in denen niedermolekulare Stoffe adsorbiert werden können. Die verschiedenen Zeolitharten unterscheiden sich hinsichtlich der Form, Größe und Ladungsdichte ihrer Poren und Kanäle. Zeolithe können somit als Molekularsieve verwendet werden, da nur Moleküle adsorbiert werden, welche einen kleineren kinetischen Durchmesser als die Porenöffnung der jeweiligen Zeolithstruktur besitzen. Die Adsorptionskapazität von Zeolithen kann, je nach Typ, bis zu 40 % der Trockenmasse betragen. Um die volle Adsorptionswirkung zu erreichen, müssen Zeolithe im aktivierten Zustand eingesetzt werden. Andernfalls reichern sie sich sehr schnell mit Luftfeuchtigkeit an [50].

Bei den eingesetzten Zeolithen handelt es sich um synthetisierte Zeolithe vom Typ 4A und 10A der Firma Grace (*SP565 – 10112*, *SP565 – 10118*). Beide Zeolithe sind stark hydrophil und müssen deshalb vor der Einarbeitung in die Harzmatrix durch eine Vakuumtrocknung bei mindestens $230^\circ C$ aktiviert werden. Außerdem sollten die zeolithgefüllten Formmassen unmittelbar nach der Aufbereitung weiterverarbeitet oder zumindest unter Luftabschluss gelagert werden.

Gefällte Kieselsäuren sind synthetische Silica, die aus Wasserglas und Schwefelsäure gewonnen werden. Es handelt sich hierbei um feinteilige, lockere, weiße Pulver, die im Wesentlichen aus amorphem Siliziumoxid (SiO_2) bestehen. Gefällte Kieselsäuren weisen eine poröse Mikrostruktur und somit eine große spezifische Oberfläche auf. Die spezifische Morphologie sowie die an der Oberfläche befindlichen Silanol-, Siloxan- und Hydroxylgruppen begünstigen die Adsorption von niedermolekularen Substanzen. Gefällte Kieselsäuren werden bei der Herstellung gezielt hinsichtlich ihrer Oberflächenstruktur, Teilchengröße, Reinheit, Saugfähigkeit und Hydrophobie eingestellt, so dass verschiedenste Einsatzfelder abgedeckt werden. So werden sehr feinteilige Silicas mit einer starken Oberflächenstrukturierung als Trägermaterial für Flüssigkeiten verwendet, da sie bis zum Zweifachen ihrer Eigenmasse an Flüssigkeit aufnehmen können und hierbei immer noch rieselfähig bleiben. Des Weiteren werden gefällte Kieselsäuren z.B. als Verdickungsmittel für sehr niedrigviskose Harze oder als Füllstoff eingesetzt. Der Vorteil gefällter Kieselsäuren gegenüber pyrogener Kieselsäuren besteht in dem deutlich niedrigeren Preis, so dass ihr Einsatz als Adsorptionsmittel der Erzeugung einer konkurrenzfähigen Formmasse nicht entgegensteht [69, 29].

Für die Anwendung in Melaminharzformmassen eignen sich die Kieselsäuren *Sipernat D17* und *Sipernat 2200* der Firma Degussa, da beide Adsorbentien in der Lage sind, freierwerdendes Methanol sowie Formaldehyd zu binden. *Sipernat 2200* ist eine mikrogranuläre, hydrophile Kieselsäure mit kugelförmigen Teilchen, geringem Feinanteil und hoher Ölaufnahme. *Sipernat 2200* kombiniert eine hohe Flüssigkeitsaufnahme mit hoher Schüttdichte und guter Rieselfähigkeit. Im Gegensatz dazu ist *Sipernat D17* ein sehr feinteiliges Pulver, das stark fluidisiert und deshalb in seiner reinen Form nicht gravimetrisch dosiert werden kann. *Sipernat D17* ist durch den Zusatz von 2 % chemisch gebundenen Kohlenstoff stark hydrophobiert und weist eine entsprechend hohe

Methanolbenetzbarkeit von ca. 55 % auf.

Tabelle 4.2 gibt detaillierte Angaben zum pH-Wert und zur Teilchengröße der eingesetzten Adsorbentien. Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte hierbei mit Ausnahme von *Sipernat D17* nach dem in DIN 54275 vorgeschlagenen Verfahren. Hierbei werden aus den zu untersuchenden Substanzen wässrige Extrakte in verschiedenen Flottenverhältnissen erzeugt und aus den gemessenen pH-Werten mittels Extrapolation der pH-Wert für das Flottenverhältnis 1 : 1 ermittelt. Bei *Sipernat D17* muss aufgrund des hydrophoben Charakters der pH-Wert in einem Wasser/Methanol-Gemisch ermittelt werden.

Tabelle 4.2: Eigenschaften der untersuchten Adsorbentien

Adsorbentien	Teilchengröße, d_{50}	pH-Wert
<i>Sipernat D17</i>	10 μm	8
<i>Sipernat 2200</i>	300 μm	6, 2
<i>Zeolith 10A</i>	4, 3 μm	8, 8
<i>Zeolith 4A</i>	8, 8 μm	11, 9

4.1.3 Füllstoffe

Die Aufgabe von Füllstoffen besteht darin, die Dimensionsstabilität der duroplastischen Bauteile zu verbessern, indem sie den bei der Aushärtung auftretenden Volumenschwund reduzieren. Darüber hinaus bewirken Füllstoffe eine Viskositätserhöhung der Formmasse und damit eine Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften sowie eine Steifigkeitserhöhung der fertigen Bauteile. Potentielle Füllstoffe für eine Melaminharzformmasse sind Kreidemehl und Talkum. Kreidemehl besteht im Wesentlichen aus Calciumcarbonat und ist ein sehr preiswerter Füllstoff. Aufgrund der guten Dispersions-eigenschaften kann Kreide in einem hohen Masseanteil in die Formmasse eingearbeitet werden und auf diese Weise eine Kostenreduktion der Formmasse ohne eine signifikante Veränderung der Eigenschaften erzielt werden. Bei dem eingesetzten Kreidemehl handelt es sich um ein sehr feines Calciumcarbonat (*Mikrosöhl 40* der Fa. Dammann KG) mit einer mittleren Partikelgröße d_{50} von 2,9 μm . Die einzelnen Kreidepartikel weisen eine körnerförmige Struktur auf, so dass Orientierungseffekte weitestgehend ausgeschlossen werden können (4.2).

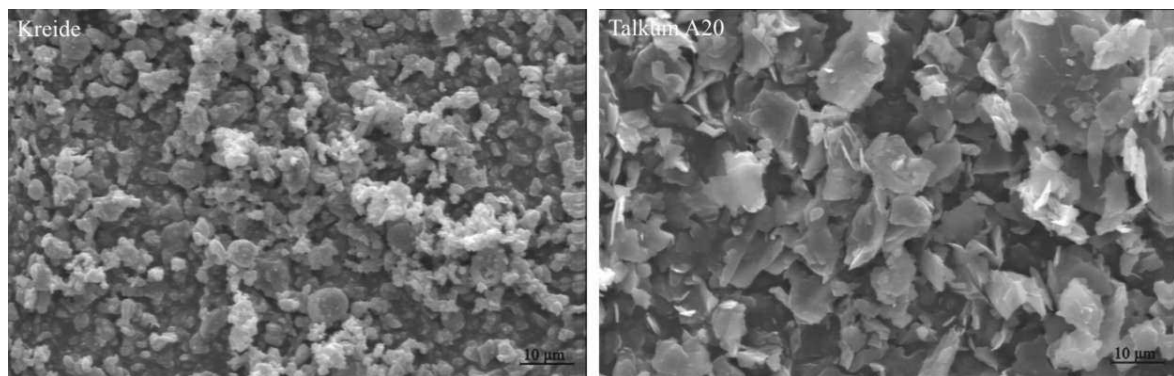
Talkum, ein natürlich vorkommendes Magnesiumsilikat ($Mg_3Si_1O_{10}(OH)_2$), ist mit einer Härte von 1 *Mohs* der weichste mineralische Füllstoff und weist infolgedessen nur eine geringe Abrasivität auf. Die Morphologie von Talkum ist plättchenförmig

Tabelle 4.3: Eigenschaften der untersuchten Füllstoffe

Füllstoff	Teilchengröße, d_{50}	pH-Wert
Talkum A3	3,9 μm	9,3
Talkum A20	6,5 μm	9,2
Kreide	2,9 μm	8,8

(4.2), wobei die einzelnen Schichten nur durch schwache van der Waals Kräfte zusammengehalten werden und somit sehr leicht delaminieren. Aufgrund der charakteristischen Morphologie lässt sich Talkum sehr gut dispergieren und kann Wandgleiteteffekte verstärken (Abschnitt 3.3.2). Darüber hinaus können sich die plättchenförmigen Talkumpartikel beim Strömungsvorgang orientieren und somit im Gegensatz zum Kreidemehl eine gewisse Verstärkungswirkung in der Formmasse entfalten [69, 71].

Zur Aufbereitung der mineralischen Melaminharzformmassen werden zwei verschiedene Talkumqualitäten eingesetzt, zum einen die gröbere Talkumsorte *Luzenac A20* und zum anderen das sehr feine Talkum *Luzenac A3* (Fa. Naintsch Mineralwerke GmbH). In Tabelle 4.3 werden die verwendeten Füllstoffe hinsichtlich Teilchengrößen und dem nach DIN 54275 bestimmten pH-Wert verglichen. Zu beachten ist hierbei, dass sowohl Talkum als auch Kreide in Gegenwart von Wasser alkalische Suspensionen bilden und demzufolge die ermittelten pH-Werte im basischen Bereich liegen [29].

**Bild 4.2:** REM-Aufnahmen der verwendeten Füllstoffe: Kreide (links), Talkum A20 (rechts)

4.1.4 Weitere Zusätze

Für optimale Verarbeitungseigenschaften muss der Melaminharzformmasse zudem ein Gleitmittel sowie ein Katalysator zugesetzt werden. Das Gleitmittel hat bei hochgefüllten Formmassen in erster Linie die Aufgabe, die Viskosität herabzusetzen und somit

die inneren Scherkräfte zwischen den einzelnen Komponenten zu reduzieren - also als inneres Gleitmittel zu wirken. Ist das gewählte Gleitmittel nicht mit der Harzmatrix kompatibel, wird es jedoch vorwiegend als äußeres Gleitmittel wirken und Wandgleit-effekte der Formmasse verstärken. Zur Anwendung in Melaminetherharzen eignet das Gleitmittel mit dem Handelsnamen *Naftosafe PHX369D* (Fa. Chemson Polymer-Additive) [36]. Die Wirkungsweise als inneres Gleitmittel kann mittels rheologischer Untersuchungen eindeutig nachgewiesen werden (Abschnitt 3.3.2), so dass eine Kompatibilität zur Harzmatrix vorliegt. Bei dem eingesetzten Gleitmittel handelt es sich um eine auf Calcium basierende Metallseife, deren genaue Zusammensetzung jedoch nicht bekannt ist.

Das eingesetzte Katalysatorgemisch ist auf die Verarbeitungseigenschaften der Melaminharzformmasse abgestimmt und zeigt eine temperaturabhängige Wirkungsweise. Dies wird erreicht, indem es u.a. eine Säure (Guanidin-Sulfamat) sowie einen Säurefänger (Triisopropanolamin) enthält. Im Temperaturbereich der Formmassenaufbereitung kann der Säurefänger die freiwerdenden Säuregruppen weitestgehend neutralisieren und somit sicherstellen, dass der Katalysator während des Aufbereitungsprozesses inaktiv bleibt. Bei Temperaturen oberhalb von 140°C reicht die enthaltene Menge an Säurefänger nicht mehr aus, um die zunehmende Freisetzung der Säuregruppen zu kompensieren, so dass der Katalysator nun seine Wirkung entfalten kann.

4.2 Angewandte Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der erzeugten Formmassen

4.2.1 Analyse der Morphologie

Bestimmung des Glasfaser- und Füllstoffgehaltes

Die Überprüfung des Glasfaser- und Füllstoffgehaltes der aufbereiteten Formmasse erfolgt in Anlehnung an *DIN 53568*. Dabei werden Proben der entsprechenden Formmasse bei einer Temperatur von 600°C in einem Veraschungs-ofen pyrolysiert. Nach einer ca. zweistündigen Haltezeit sind die Harzmatrix sowie andere organische Additive vollständig verbrannt, so dass aus der Massedifferenz der Gesamtgehalt an mineralischen Füll- und Verstärkungsstoffen bestimmt werden kann. Da eine separate Ermittlung der Füllstoff- und Glasfaseranteile auf diese Weise nicht möglich ist, liefert diese Methode nur einen groben Anhaltspunkt dafür, ob die Formmasse die über gravimetrische Dosierer eingestellten Masseanteile auch tatsächlich aufweist.

Bestimmung der Faserlängenverteilung

Die Faserlängenanalyse wird an dem Faserrückstand durchgeführt, welcher bei der zuvor beschriebenen Veraschung übrig bleibt. Eine Fraktionierung der Glasfasern vor der Längenanalyse ist nicht erforderlich, da es sich im Wesentlichen um Kurzfasern mit Längen unterhalb von 1 mm handelt. Die Voraussetzung für eine weitgehend automatisierte bildanalytische Auswertung ist eine hinreichende Vereinzelung der Fasern. Dazu

wird der aus der Veraschung gewonnene Faserrückstand mit Aceton aufgeschwemmt und in Lösung auf geeigneten Probeträgern verteilt. Von den getrockneten Faserpräparaten werden anschließend mit einem Makroskop, welches mit einer s/w-CCD-Kamera (768×576 Pixel) ausgestattet ist, Bilddateien aufgenommen und in die angeschlossene Bildverarbeitungseinheit Quantimet Q600 der Firma Leica eingespeist. Diese erzeugt aus den Bilddateien die notwendigen Binärbilder, um die enthaltenen Faserstrukturen automatisiert ausmessen zu können. Die statistische Auswertung der daraus resultierenden Messdaten erfolgt mit einem spezifisch entwickelten Algorithmus auf MATLAB-Basis. Hierbei werden Faseragglomerate sowie sich kreuzende Fasern aussortiert und aus den verbleibenden Messwerten zum einen der anzahlbezogene Mittelwert L_n und zum anderen der volumenbezogene Mittelwert L_V der Faserlänge bestimmt:

$$L_n = \frac{\sum n_i \cdot l_i}{\sum n_i} , \quad (4.2)$$

$$L_V = \frac{\sum n_i \cdot l_i^4}{\sum n_i \cdot l_i^3} . \quad (4.3)$$

Das Verhältnis dieser beiden Mittelwerte ergibt die Uneinheitlichkeit U , welche ein Maß für die Breite der Faserlängenverteilung darstellt:

$$U = \frac{L_V}{L_n} - 1 . \quad (4.4)$$

Um repräsentative Aussagen zu erhalten, ist die Auswertung von mindestens 1500 Fasern erforderlich. Weitere Ausführungen zur Faserlängenanalyse finden sich in [56, 7, 58].

Analyse der Formmassehomogenität und der Faser/Matrix-Haftung

Eine ausreichende dispersive und distributive Einmischung der einzelnen Formmassekomponenten ist die Voraussetzung, um das Eigenschaftspotenzial der Melaminharzverbundwerkstoffe zu nutzen. Insbesondere bei gering dosierten Additiven, wie z.B. Katalysatoren oder Säurefängern, ist eine homogene Einarbeitung von wesentlicher Bedeutung. Aus diesem Grund erfolgt eine ständige Qualitätskontrolle der aufbereiteten Formmassen hinsichtlich der erzielten Homogenität. Hierbei werden grobe Inhomogenitäten mittels der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Durchlichtanalysen ermittelt. Zur Beurteilung, ob bestimmte Additive, wie z.B. Katalysatoren, ausreichend homogen in der Formmasse verteilt sind, werden Schliffproben der ausgehärteten Verbundwerkstoffe im Mikroskop analysiert. Um dabei gute Kontraste zu erhalten, kann die Einfärbung der entsprechenden Additive vor dem Aufbereitungsprozess sinnvoll sein.

Die Kompatibilität der evaluierten Glasfasersorten mit der Melaminharzmatrix wird mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Zur Bewertung der Faser/Matrix-Haftung werden die in Abschnitt 5.2 dargestellten Kriterien herangezogen.

Detektion von Gasblasen und Porositäten

Gasblasen und Porositäten können bei der Formmasseaufbereitung und -verarbeitung durch eine ungeeignete Prozessführung (z.B. unzureichende Entgasung) oder den Einsatz ungeeigneter Adsorbentien entstehen und zu einem Abfall der mechanischen Eigenschaften führen. Oftmals kann eine massive Gasblasenentwicklung bereits mit bloßem Auge an den Bruch- und Oberflächen der ausgehärteten Verbundwerkstoffe beobachtet werden. Zur Detektion kleinerer Poren und Gasblasen eignen sich optische Analysemethoden, wie z.B. die Rasterelektronenmikroskopie. Daneben stellt die Dichtemessung eine einfache Methode dar, um den Einfluss der Prozessführung auf die Gasblasen- und Porenentwicklung in einer Formmasse zu quantifizieren. Zur Bestimmung der Dichte werden aus mechanischen Prüfkörpern Proben der Abmessung $12 \times 4 \times 20 \text{ mm}$ entnommen und mit einer Dichtewaage charakterisiert. Voraussetzung für eine fehlerfreie Dichtemessung ist eine geschlossene Probenoberfläche. Ist dies nicht der Fall, empfiehlt es sich, die Probenoberfläche mit einer wasserundurchlässigen Folie zu versiegeln.

4.2.2 Analyse der mechanischen Eigenschaften

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften umfasst Schlagversuche, Drei-Punkt-Biegeversuche und Zugversuche. Die dafür eingesetzten Prüfkörper werden entweder direkt im Spritzgießverfahren hergestellt oder aus kompressionsgeformten Platten gewonnen. Im letzteren Fall werden die Pressplatten zunächst grob zugeschnitten und anschließend mittels einer Kopierfräsmaschine die exakten Probengeometrien erzeugt (Bild 4.3). Werden die kompressionsgeformten Platten aus Bandextrudaten hergestellt, muss die Extrusionsrichtung bei der Probenentnahme berücksichtigt werden. Annähernd isotrope Kennwerte ergeben sich aus der Mittelwertbildung von senkrecht und parallel zur Extrusionsrichtung entnommenen Prüfkörpern. Die angewendeten mechanischen Prüfverfahren und -parameter sind in Tabelle 4.4 detailliert beschrieben.

Tabelle 4.4: Angewandte Prüfverfahren zur Charakterisierung der mineralischen und naturfaserverstärkten Melaminharzverbundwerkstoffe

	Zugversuch	Drei-Punkt-Biegeversuch	IzOD-Schlagversuch
Prüfnorm	<i>DIN 53455</i>	<i>DIN 53452</i>	<i>ISO 180/4</i>
Konditionierung	mind. 2 Tage Normklima		
Vorkraft	4 N	4 N	-
Stützweite	-	48 mm / 59 mm	-
Prüfgeschwindigkeit	20 mm/min	20 mm/min	-
Prüfgeschw. Modul	1 mm/min	1 mm/min	-
Messbereich Modul	0,05 – 0,25%	0,05 – 0,25%	-
Probenanzahl	≥ 5	≥ 5	≥ 7

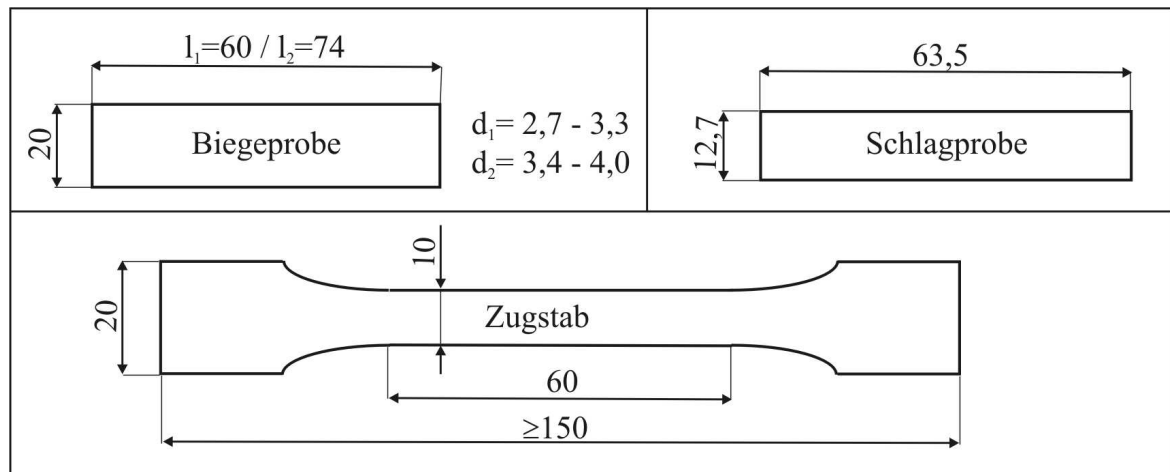


Bild 4.3: Geometrie der verwendeten Prüfkörper

4.3 Voruntersuchungen zur Reaktionskinetik

In Vorbereitung auf die Formmassenaufbereitung wird die bei der Aufbereitung zur Verfügung stehende Zeit mit einem Messknetter abgeschätzt, indem die Zeit bis zum Erreichen des Drehmomentmaximums t_{Mmax} für die jeweilige Formmasserezeptur ermittelt wird (Abschnitt 3.2).

Bild 4.4 zeigt den Einfluss der Füllstoffart auf die Reaktivität der Formmasse. Bei einer Vorgabetemperatur von $T_K = 120^\circ C$ und einem Füllstoffgehalt von 40 % erreicht das mit Kreide gefüllte Melaminetherharz das maximale Drehmoment bereits nach 15,4 min, während im Falle von Talkum A20 erst nach 37,6 min Knetdauer ein Drehmomentmaximum auftritt. Dieser signifikante Unterschied in der Formmassereaktivität kann im Wesentlichen auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Zum einen hängt die Scherung innerhalb der Formmasse sehr stark von der Partikelgeometrie sowie der Partikelgröße ab. Die feineren Kreidepartikel sowie die feinere Talkumsorte A3 begünstigen aufgrund ihrer größeren Oberfläche die Entstehung von Dissipationswärme, was auch an der höheren Massetemperatur erkennbar ist (Bild 4.4). Dadurch erhöht sich wiederum die Vernetzungsrate der Harzmatrix.

Der zweite Effekt basiert auf der Beeinflussung des pH-Wertes der Formmasse. Sowohl Kreide als auch Talkum können in Gegenwart von geringen Mengen Wasser basische Suspensionen bilden, wobei im Falle des Talkums dieser Effekt stärker ausgeprägter ist (Tabelle 4.3). Dadurch wird die Polykondensation des Melaminetherharzes während des Aufbereitungsprozesses verzögert. Bei der Weiterverarbeitung der erzeugten Formmasse zu ausgehärteten Bauteilen spielt die verzögernde Wirkung der basischen Suspensionen keine Rolle, da bei den herrschenden Verarbeitungstemperaturen das vorhandene Wasser weitestgehend verdampft ist. Wird den Formmassenkomponenten durch eine Vakuumvortrocknung die Feuchtigkeit entzogen, setzt die Aushärtung deutlich früher ein (Bild 4.5).

Die Knetversuche mit dem Katalysatorgemisch zeigen, dass dieses während der Form-

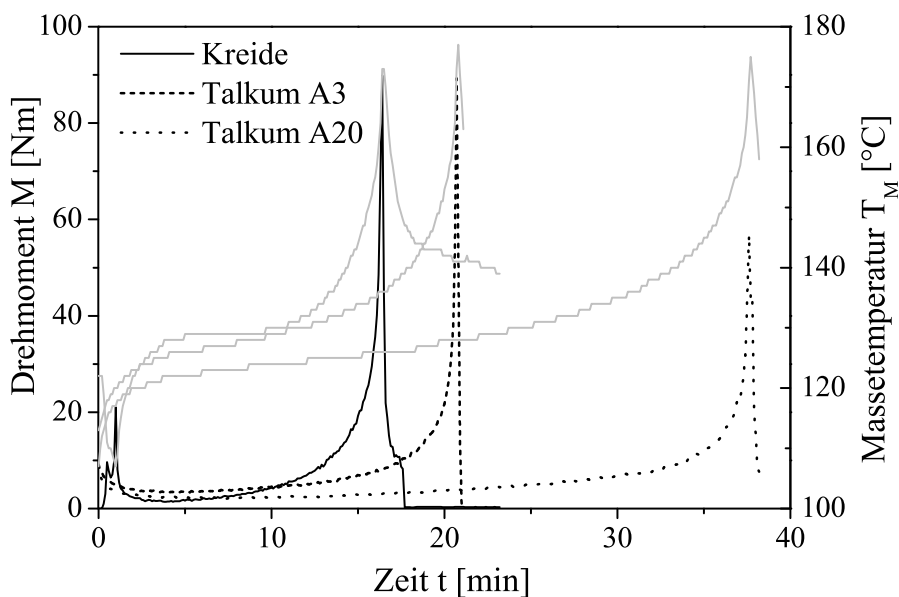


Bild 4.4: Einfluss der Füllstoffart auf die Reaktionskinetik der Formmasse

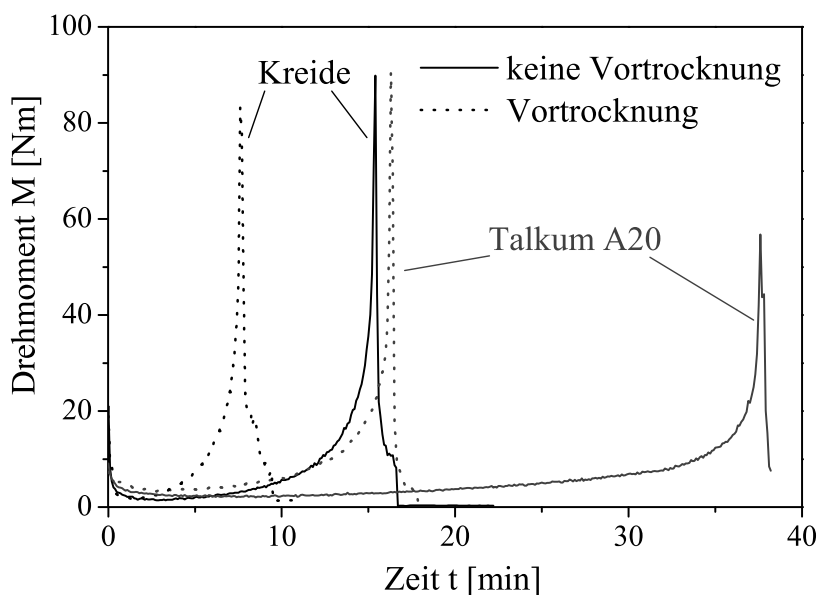


Bild 4.5: Einfluss der Vortrocknung auf die Reaktionskinetik der Formmasse

masseaufbereitung nicht komplett inaktiv bleibt. Bei einer Versuchstemperatur von $T_K = 120^\circ\text{C}$ erreicht eine nur mit 30 % Kreide gefüllte Formmasse das Drehmomentmaximum nach ca. 9 min, wohingegen die Einarbeitung von 4 % Katalysator die Knetdauer t_{Mmax} um 1,5 min verkürzt (Bild 4.6). Eine Erhöhung der Vorgabetemperatur

um 20° auf $T_K = 140^\circ\text{C}$ verursacht eine Halbierung der realisierbaren Knetdauer t_{Mmax} . Die Zeit bis zum Beginn des Drehmomentanstieges $t_{Mi}(140^\circ\text{C})$, welche ungefähr der maximal realisierbaren Verweildauer im Extruder entspricht, beträgt bei Zugabe des Katalysators nur noch 2 min . Für die Formmasseaufbereitung im Doppelschneckenextruder bedeutet dies, dass die Verweildauer des Katalysatorgemisches so kurz wie möglich gehalten werden muss. Das kann erreicht werden, indem die Dosierung des Katalysators erst sehr weit stromabwärts erfolgt und somit die Verfahrenslänge, in der der Katalysator wirksam ist, minimiert wird.

Um den Einfluss der einzelnen Adsorbentien auf die Reaktionskinetik der Formmasse

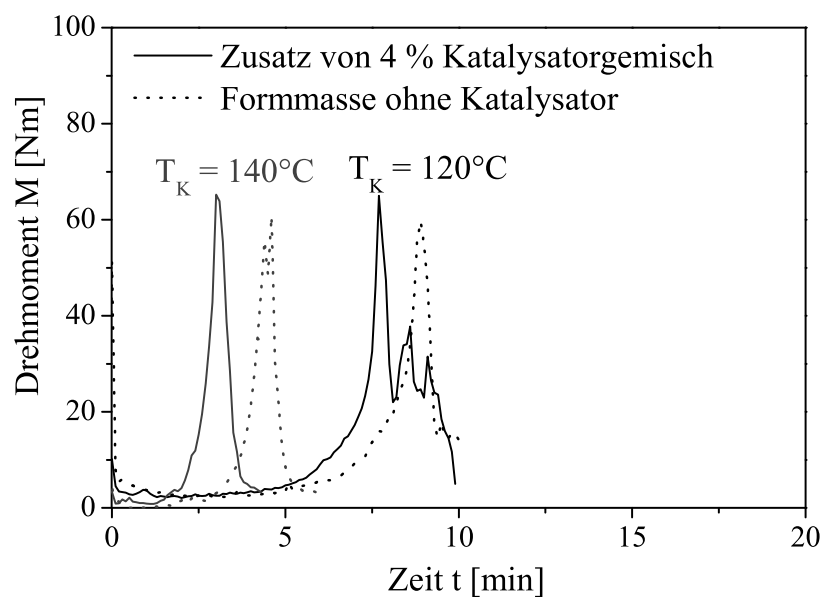


Bild 4.6: Einfluss des Katalysatorgemisches auf die Reaktionskinetik der Formmasse

zu vergleichen, werden die ausgewählten Adsorbentien in der für die Methanolaufnahme erforderlichen Menge der Harzmatrix zugegeben und die jeweiligen Zeiten t_{Mmax} bis zum Erreichen des maximalen Drehmoments verglichen (Bild 4.7). Hier zeigt sich, dass die Verwendung der gefällten Kieselsäure vom Typ *Sipernat* 2200 eine sehr hohe Reaktivität der Formmasse hervorruft. Der Drehmomentenverlauf ist zu Beginn der Messung nicht stationär sondern weist sofort einen steigenden Trend auf und erreicht bereits nach $2,6\text{ min}$ seinen Maximalwert. Die Einarbeitung von *Sipernats* 2200 in die Formmasse ist damit höchst problematisch, da ein stabiler Prozessverlauf ohne vorzeitige Aushärtungsreaktionen selbst bei einer Minimierung der wirksamen Verfahrenslänge nicht realisiert werden kann. Im Gegensatz dazu weist die gefällte Kieselsäure vom Typ *Sipernat* D17 keine signifikante katalytische Aktivität auf und kann somit als potenzieller Adsorber in Betracht gezogen werden. Trotz der deutlich geringeren Partikelgröße gegenüber *Sipernat* 2200 (Tabelle 4.2) beträgt die maximale Knetdauer t_{Mmax} bei *Sipernat* D17 12 min . Die Ursache dafür liegt in der hydrophoben Einstellung sowie in dem damit verbundenen höheren pH-Wert dieser Kieselsäure. Zeolithe haben ebenso

den Vorteil, dass sie leicht basisch sind und somit nicht katalytisch auf Melaminharzformmassen wirken. Die Zugabe von 30 % Zeolith 4A, welches einen pH-Wert von 11,9 aufweist, führt zu einer Knetdauer t_{Mmax} von 28 min. Bei der Aufbereitung einer mit Zeolith 4A gefüllten Formmasse kann somit eine wesentlich höhere Verweildauer im Extruder eingestellt werden als bei einer nur mit Kreide gefüllte Formmasse.

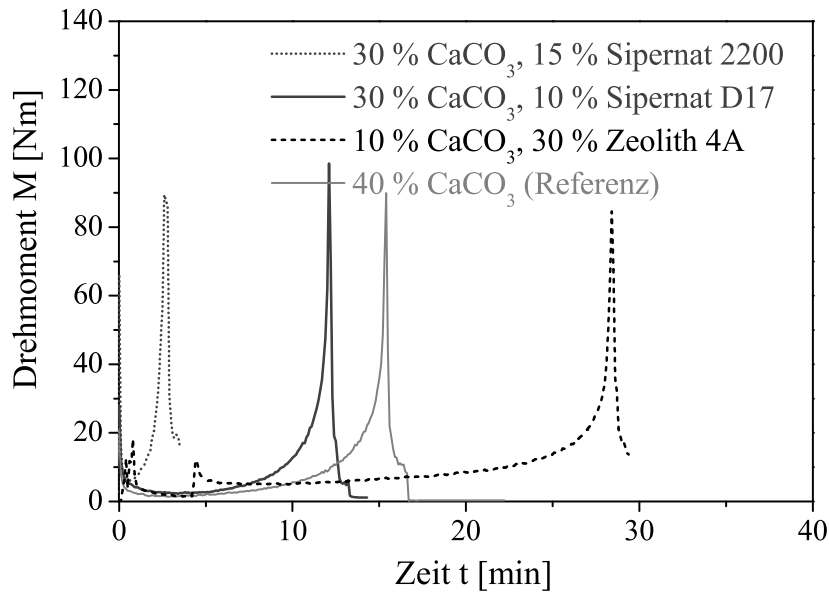


Bild 4.7: Einfluss von Adsorbensart und -menge auf die Reaktionskinetik der Formmasse

4.4 Aufbereitung

Die Aufbereitung der mineralischen Melaminharzformmassen erfolgt mit einem gleichsinnig drehenden, dicht kämmenden Doppelschneckenextruder vom Typ ZSK40 ($D = 40 \text{ mm}$, $L/D = 56$) der Firma Coperion Werner & Pfeiderer. Der modulare Aufbau der Schnecken sowie der Zylinderschüsse ermöglicht eine weitreichende Optimierung des Versuchsaufbaus zur Aufbereitung der Melaminharzformmassen. Ziel ist es, einen stabilen Aufbereitungsprozess zu entwickeln, bei dem kleine Prozessschwankungen nicht zu einer vorzeitigen Aushärtung der Formmasse im Extruder führen, sondern die einzelnen Formmassekomponenten unabhängig von der Versuchsdauer kontinuierlich zu unvernetzten Formmassegranulaten mit konstanten Eigenschaften verarbeitet werden. Die Entwicklung eines solchen Aufbereitungsprozesses umfasst mehrere Teilaufgaben:

- Zunächst muss die Prozessanlage für die Aufbereitung härterer Melaminharzformmassen optimiert werden. Dazu gehört die Entwicklung einer geeigneten Schneckengeometrie, welche einerseits eine ausreichende Homogenisierung der

Formmasse sicherstellt und andererseits möglichst wenig Dissipationswärme verursacht. Darüber hinaus erfordert ein stabiler Aufbereitungsprozess eine Anpassung der Zylinder- sowie Düsengeometrie, um Materialstagnationen und damit verbundene Vernetzungsreaktionen der Formmasse zu vermeiden. Zudem sollten die Dosierstellen für die einzelnen Formmassekomponenten entlang des Zylinders so positioniert werden, dass das Voranschreiten der Polykondensation während des Aufbereitungsprozesses minimiert wird.

- Die Formmasserezeptur sollte so zusammengestellt werden, dass unter den Aufbereitungsbedingungen keine vorzeitigen Aushärtungsreaktionen zu erwarten sind.
- Weiterhin beeinflussen das Temperaturprofil der Zylindergehäuse, die Schnecken-drehzahl sowie der Massedurchsatz den Scherenergieeintrag und somit die innerhalb der Formmasse entstehende Dissipationswärme. Die Einstellung eines stabilen Compoundierprozesses für eine bestimmte Formmasse erfordert deshalb eine Optimierung der Prozessparameter.

4.4.1 Optimierung der Schnecken- und Düsengeometrie

Die Untersuchungen zur Optimierung der Schnecken- und Düsengeometrie erfolgen mit einer vergleichsweise niedrigreaktiven MER-Formmasse, welche mit 20 % Kreide, 5 % Cellulosemehl und 20 % Glasfasern gefüllt ist. Alle entworfenen Schneckenkonzepte lassen sich in verschiedene Funktionszonen einteilen (Bild 4.8). Harz, Kreide und Gleitmittel werden gravimetrisch in den Einzug dosiert und durchlaufen, nachdem das Harz erweicht ist, zwei Funktionszonen aus Knetblöcken und Zahnmischelementen (Zone 4 und Zone 6 – 7). Diese dienen dazu, das Gemisch zu homogenisieren und die eingebrachten Füllstoffe zu dispergieren. Anschließend wird das in Zone 9 über einen Seitenstromdosierer zugegebene Cellulosemehl mittels schmaler und breiter Knetblöcke sowie mit Zahnmischelementen in die Formmasse eingearbeitet. Die Glasfasern der Sorten *Advantex R25HX14* und *Vetrotex P139* (Tabelle 4.1) werden in Form von Rovings über eine Zylinderöffnung in Zone 11 direkt in den Extruder eingezogen. Der Fasergehalt wird hierbei aus der Masseabnahme der Rovings ermittelt und über die Schneckendrehzahl, den Harzdurchsatz sowie die Anzahl der Rovings eingestellt. Die kurze Verfahrenslänge, welche von den Fasern durchlaufen wird, verhindert eine zu starke Faserlängeneinkürzung. Zur schonenden Dispergierung der Fasern hat sich nach [4] der Einsatz von Zahnmischelementen als effektivste Variante erwiesen. Nach der Glasfasereinbearbeitung werden flüchtige Formmassebestandteile, wie z.B. freiwerdende Kondensate oder Bestandteile der Glasfaserschlichte, durch eine atmosphärische Entgasung entfernt und anschließend die Formmasse mit einer Lochdüse zu Strangextrudaten ausgeformt.

Bei der Entwicklung der Schneckenengeometrie wird das Ziel verfolgt, einen Kompromiss zwischen der Erzeugung einer ausreichend hohen Scherenergie für die Homogenisierung der Formmasse sowie der Induzierung einer möglichst geringen Dissipationswärme zu finden. Dazu muss die Frage beantwortet werden, ob und in welchem Ausmaß der Einsatz von rückfördernden Schneckenelementen zur Aufbereitung von

härtbaren Melaminharzformmassen erforderlich ist. Rückfördernde Schneckenelemente vermögen auf der einen Seite durch die Erzeugung eines vollgefüllten Schneckenkanals den Scherenergieeintrag und damit die Effektivität der eingesetzten Funktionselemente, wie Knetblöcke und Zahnmischelemente, zu erhöhen und somit die Homogenität der jeweiligen Formmasse erheblich zu verbessern. Auf der anderen Seite verursachen Rückfördererelemente nicht nur eine Zunahme der entstehenden Dissipationswärme sondern erhöhen auch die Verweilzeit sowie die Breite des Verweilzeitspektrums der Formmasse im Extruder. Dies begünstigt ein Fortschreiten der Polykondensation und kann eine vorzeitige Aushärtung der Formmasse im Extruder hervorrufen. Darüber hinaus führt das breitere Verweilzeitspektrum zu lokalen Unterschieden im Vernetzungsgrad und damit zu einer inhomogenen Formmasseviskosität, was wiederum Materialstagnationen im Extruder verursachen kann. Deshalb werden drei Schneckenkonzepte verglichen, die sich lediglich in der Anzahl ihrer rückfördernden Elemente unterscheiden (Bild 4.8).

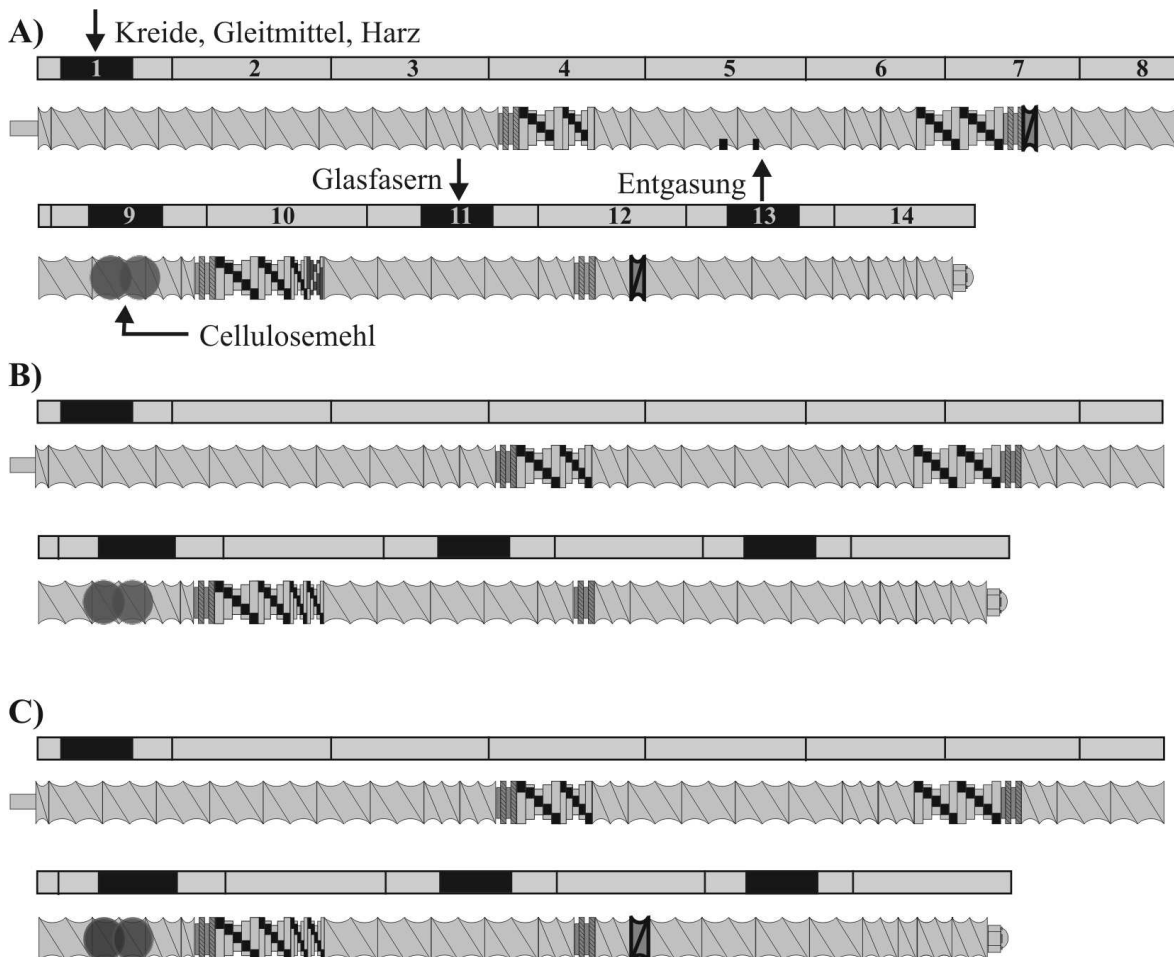


Bild 4.8: Versuchsaufbau und eingesetzte Schneckenkonzepte: A) Schneckenkonzept *GF01*, B) Schneckenkonzept *GF02*, C) Schneckenkonzept *GF03*

Das Schneckenkonzept *GF01* stellt hierbei die scherintensivste Variante dar, da durch den Einsatz von Rückförderelementen in allen Funktionszonen ein vollgefüllter Schneckenkanal eingestellt wird. Im Gegensatz dazu weist das Schneckenkonzept *GF02* keine Rückförderelemente auf, so dass in allen Funktionszonen ein teilgefüllter Schneckenkanal vorliegt. Das Schneckenkonzept *GF03* bildet einen Kompromiss aus den zuvor erläuterten Konzepten. Hier ist lediglich die zur Glasfaserinkorporierung vorgesehene Funktionszone (Zone 12) mit einem Rückförderelement ausgestattet.

Tabelle 4.5: Einfluss des Schneckenkonzeptes auf die Faserlängenverteilung

Schneckenkonzept	<i>GF01</i>	<i>GF02</i>	<i>GF03</i>
L_n	0,41 mm	0,46 mm	0,42 mm
L_v	0,72 mm	0,99 mm	0,76 mm
U	0,76	1,15	0,80

Der unterschiedlich ausgeprägte Scherenergieeintrag der Schneckenkonzepte *GF01*–*03* hat signifikante Auswirkungen auf die Glasfaserlängenverteilung (Tabelle 4.5). Der Einsatz des scherintensiven Schneckenkonzeptes *GF01* führt zu einer deutlichen Reduktion des Langfaseranteils. Insbesondere das zur Glasfaserdispersion eingesetzte Rückförderelement in Zone 12 verursacht eine signifikante Abnahme des Volumenmittelwertes L_v der Glasfaserlänge und führt damit zu einer schmaleren Faserlängenverteilung. Die Auswertungen der mechanischen Untersuchungen, insbesondere der Drei-Punkt-Biegeversuche, zeigen jedoch, dass die Reduzierung des Langfaseranteils nicht mit einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften einhergeht. Die Verwendung des weniger scherintensiven Schneckenkonzeptes *GF02* führt trotz der Erzielung eines höheren Langfaseranteils zu einer signifikanten Reduktion des Biegemoduls E_f sowie der Biegefestigkeit R_f gegenüber den Schneckenkonzepten *GF01* und *GF03* (Bild 4.9). Offensichtlich ist eine scherintensivere Schneckenauslegung mit Rückförderelementen erforderlich, um eine hinreichende Filamentisierung der eingezogenen Glasfasern sowie eine ausreichende Dispersion der Füllstoffe in der Melaminharzmatrix sicherzustellen. Ein signifikanter Einfluss des Schneckenkonzeptes auf die Schlagzähigkeit a_I kann bei den betrachteten Formmassen nicht nachgewiesen werden, da die bestehenden Unterschiede im Bereich der Standardabweichung liegen (Bild 4.10). Auf eine Diskussion der Schlagzähigkeitswerte wird deshalb in den folgenden Abschnitten verzichtet.

Die Aufbereitung von härtbaren Formmassen erfordert eine sorgfältige Auslegung der Werkzeuggeometrie, um einen reibungslosen Prozessablauf sicherzustellen. Hierbei ist es entscheidend, im Werkzeug Unterschiede im Druckabfall und damit lokale Verweilzeiterhöhungen zu vermeiden. Solche Verweilzeiterhöhungen sind mit einem lokalen Fortschreiten der Polykondensation verbunden, infolgedessen sich Vernetzungskeime bilden können, die ein langsames Zuwachsen der Düse mit vernetztem Material verursachen.

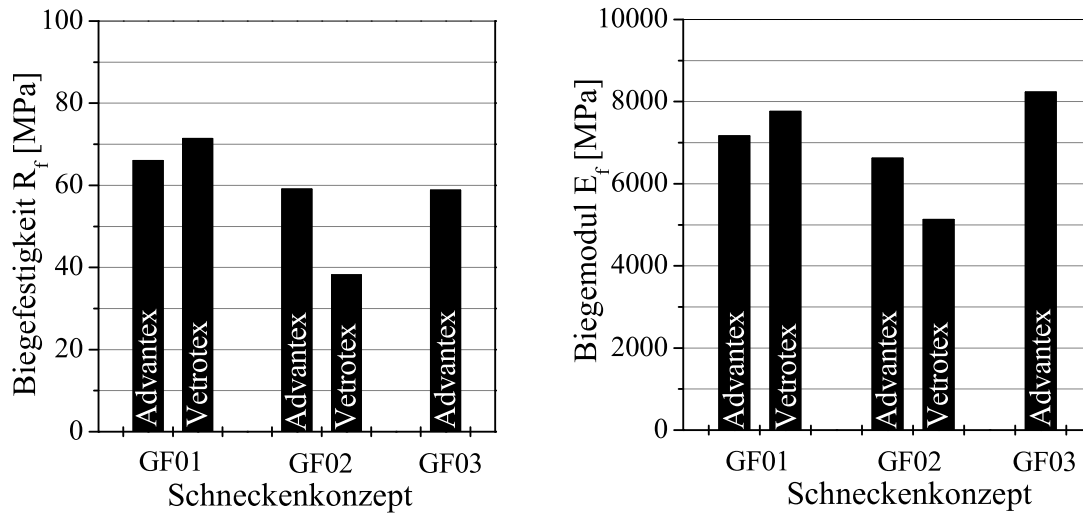


Bild 4.9: Einfluss des Schneckenkonzeptes auf die Biegeeigenschaften der Melaminharz-Verbundwerkstoffe

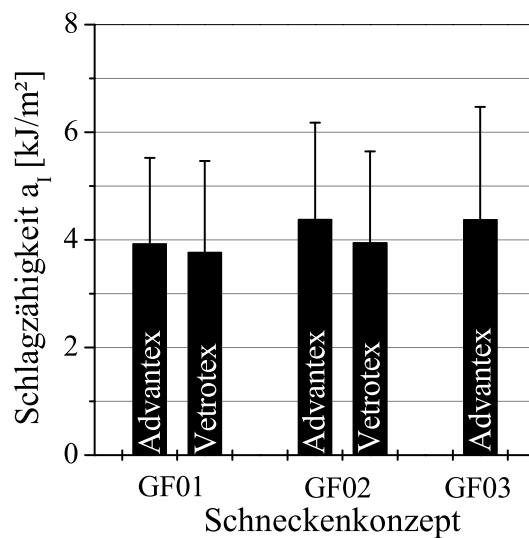


Bild 4.10: Einfluss des Schneckenkonzeptes auf die Schlagzähigkeit der Melaminharz-Verbundwerkstoffe

Darüber hinaus weisen hochgefüllte Formmassen eine ausgeprägte Strukturviskosität auf, so dass unterschiedliche Schergeschwindigkeiten im Werkzeug zu ausgeprägten Viskositätsdifferenzen führen und somit Materialstagnationen begünstigt werden. Für die Aufbereitung der Melaminharzformmassen wird deshalb ein Werkzeug mit selbstreinigenden Eigenschaften konzipiert (Bild 4.11). Bei diesem wird auf den Einsatz eines Flansches bzw. Adapters verzichtet. Stattdessen wird ein 2-Loch-Düseneinsatz derart in die Abschlussplatte des Doppelschneckenextruders eingesetzt, dass beide Schnecken spitzen gleichmäßig umschlossen werden. Der Fließkanal zwischen Schnecken spitzen

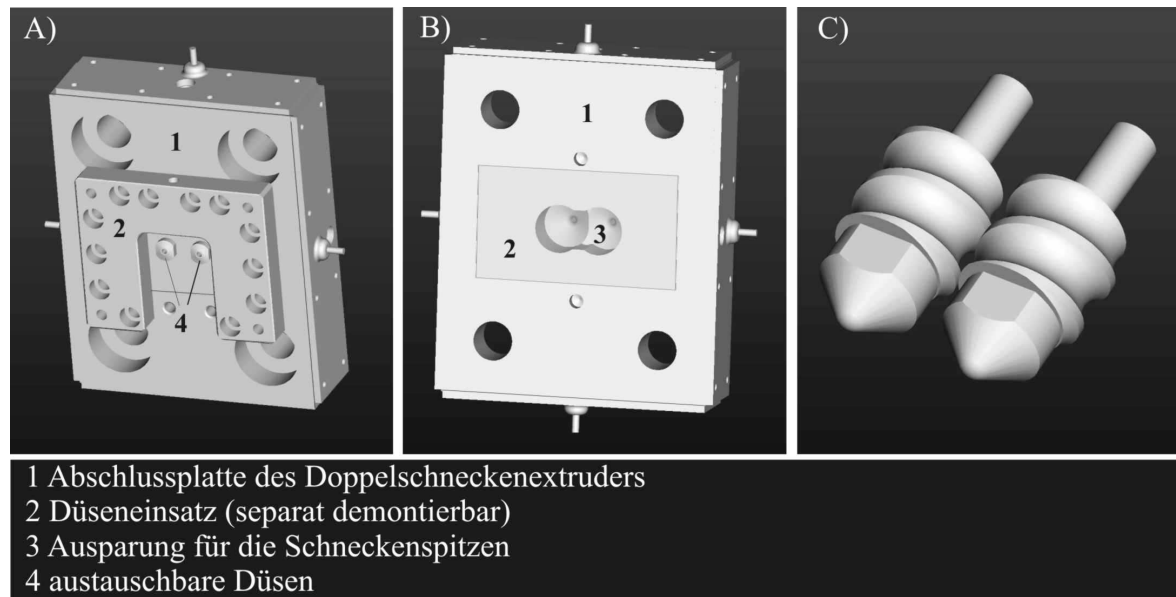


Bild 4.11: Aufbau des verwendeten 2-Loch-Werkzeuges: A) Abschlussplatte mit Düseneinsatz in der Vorderansicht, B) Abschlussplatte mit Düseneinsatz in der Rückansicht, C) optimierte und verlängerte Schneckenspitzen.

und Düsenlauf weist hierbei eine konstante Breite auf, so dass signifikante Unterschiede im Druckabfall und somit lokale Unterschiede in den Verweilzeiten vermieden werden. Die gleichmäßig hohen Schergeschwindigkeiten um die Schneckenspitzen verhindern Materialablagerungen, da höherviskose Bestandteile der Formmasse sofort freigespült werden. Die Formmasse wird durch zwei austauschbare Lochdüsen zu Strängen extrudiert, die dann mittels Heißabschlag oder Granulator zerkleinert werden können.

4.4.2 Optimierung der Formmasserezeptur und des Aufbereitungsprozesses

Die folgenden Versuchsreihen dienen dazu, das organische Cellulosemehl durch einen der in Absatz 4.1.2 beschriebenen mineralischen Adsorbentien zu ersetzen sowie weitere Optimierungen der Formmasserezeptur bezüglich der Verarbeitungs- und Endigenschaften vorzunehmen. Die Entwicklung der Formmasserezeptur und des entsprechenden Aufbereitungsprozesses müssen hierbei parallel verlaufen.

Einfluss des Katalysators auf den Aufbereitungsprozess

Die Auslegung des Aufbereitungsprozesses für MER-Formmassen mit Katalysator muss besonders sorgfältig erfolgen, um eine gleichbleibende Formmassequalität zu erzeugen. Dabei sind insbesondere die folgenden Zusammenhänge zu berücksichtigen:

- Schwankungen im Katalysatorgehalt aufgrund von Dosierungenauigkeiten führen zu einer inhomogenen Reaktionskinetik der Formmasse und können infolgedessen

starke Qualitätsschwankungen bei den ausgehärteten Bauteilen verursachen.

- Der Katalysator verhält sich auch bei niedrigen Temperaturen nicht vollkommen inaktiv im Extruder. Ein Fortschreiten der Harzvernetzung sowie eine Verkürzung der Initiierungszeit lassen sich nicht komplett vermeiden (Abschnitt 4.3).
- Das Katalysatorgemisch kann durch lokale Temperaturspitzen sowie lange Verweilzeiten bereits im Aufbereitungsaggregat aktiviert werden (Absatz 4.6).
- Eine ausreichend homogene Einarbeitung des Katalysators in die Harzmatrix ist die Voraussetzung für eine gleichmäßige Vernetzung der Formmasse.

Das vorliegende Katalysatorgemisch weist eine sehr klebrige Konsistenz auf und neigt infolgedessen zur Agglomeration. Eine exakte gravimetrische Dosierung mit herkömmlichen Dosierwaagen erfordert deshalb den Einsatz eines Masterbatches mit einem dosierfähigen Füllstoff als Trägermaterial. Um ein Fortschreiten der Polykondensation zu minimieren, wird von dem zur Verfügung stehenden Aufbereitungsaggregat nur eine Verfahrensteillänge von $36D$ anstatt $56D$ genutzt und damit die mittlere Verweildauer des Harzes signifikant herabgesetzt. Darüber hinaus wird das Füllstoff/Katalysator-Gemisch erst in Zone 9 über einen Seitenstromdosierer dem Extruder zugeführt, so dass die mittlere Verweildauer des Katalysators im Extruder bei einer Schneckendrehzahl von 150 min^{-1} ca. 3 min beträgt und somit die Wahrscheinlichkeit für eine Aktivierung des Katalysators sehr gering ist. Eine weitere Reduzierung der Verweildauer durch die gemeinsame Dosierung des Katalysator-Gemisches und der Glasfasern in Zone 11 würde zu Lasten der Formmassehomogenität erfolgen und ist deshalb nicht sinnvoll. Eine ausreichend homogene Einarbeitung des Katalysators in die Harzmatrix erfordert eine Funktionszone aus Knetblöcken und Zahnmischelementen sowie einen vollgefüllten Schneckenkanal (Bild 4.12, Zone 10). Durchlichtanalysen zeigen, dass ein reduzierter Scherenergieeintrag z.B. durch die Einstellung eines teilgefüllten Schneckenkanals im Bereich der Katalysator-Einarbeitung zur Erzielung einer zufriedenstellenden Dispersion und Distribution des Katalysators nicht ausreicht.

Tabelle 4.6: Versuchseinstellungen bei der Katalysatoreinarbeitung

Prozess	Komponenten		Masseanteil [%]	Dosierstelle	Prozessparameter
MF64	Harz	MER – 057	66	Zone 6	Schnecke: GF04 $\dot{m} : 12,5 \text{ kg/h}$ $n : 150 \text{ min}^{-1}$ $T_Z(1 - 9) = 120^\circ\text{C}$ $T_Z(10 - 14) = 110^\circ\text{C}$
	Glasfasern	PPG 3540	20	Zone 11	
	Füllstoff	Talkum A20	10	Zone 9	
	Katalysator	Guan.-Sulfamat	4	Zone 9	
MF65	Harz	MER – 057	46	Zone 6	Schnecke: GF04 $\dot{m} : 12,5 \text{ kg/h}$ $n : 150 \text{ min}^{-1}$ $T_Z(1 - 9) = 120^\circ\text{C}$ $T_Z(10 - 14) = 110^\circ\text{C}$
	Glasfasern	PPG 3540	20	Zone 11	
	Füllstoff	Talkum A20	20	Zone 6	
	Füllstoff	Talkum A20	10	Zone 9	
	Katalysator	Guan.-Sulfamat	4	Zone 9	

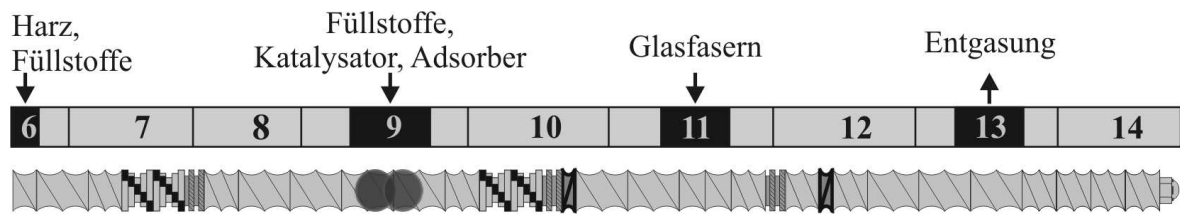


Bild 4.12: Anordnung der Dosierstellen beim Schneckenkonzept *GF04*

Trotz der beschriebenen Maßnahmen gelingt es nicht, eine MER-Formmasse in der angestrebten Zusammensetzung (Abschnitt 4.1) mit einem Doppelschneckenextruder aufzubereiten. Bei der Einstellung eines reduzierten Gesamtfüllstoffgehaltes von 34 % (Tabelle 4.6, Prozess *MF64*) verläuft der Aufbereitungsprozess stabil, d.h. die in der Düse gemessene Massetemperatur sowie das Drehmoment der Schnecken zeigen über die gesamte Versuchsdauer keinen ansteigenden Trend, sondern bleiben im Rahmen geringer Schwankungen konstant (Bild 4.13). Zudem sind die austretenden Strangextrudate nicht aufgeschäumt. Eine Erhöhung des Gesamtfüllstoffgehaltes auf 54 % durch die zusätzliche Dosierung von 20 % Talkum in Zone 6 (Prozess *MF65*) führt jedoch bereits nach ca. 10 *min* zu einer vorzeitigen Aushärtung der Formmasse im Aufbereitungsaggregat. Die beginnende Aushärtung im Extruder wird dabei durch einen Anstieg des Drehmomentes sowie der in der Düse herrschende Massetemperatur angezeigt (Bild 4.13).

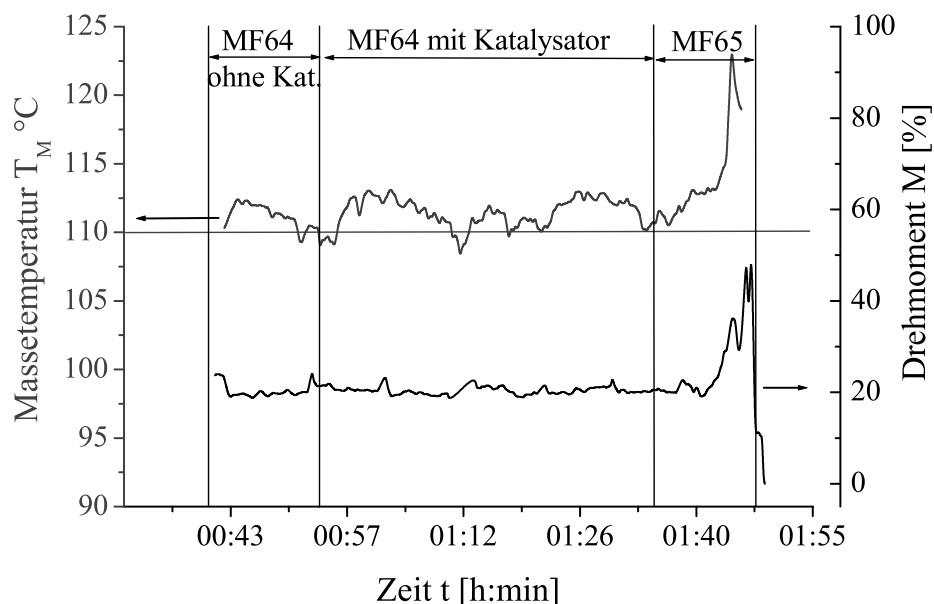


Bild 4.13: Verlauf der Massetemperatur und des Drehmomentes bei den Prozessen *MF64* und *MF65* (Prozessbeschreibung in Tabelle 4.6)

Die Auftragung der einzelnen Zylindertemperaturen über der Prozesszeit zeigt, dass in den vom Katalysator durchlaufenen Zonen eine deutliche Überschreitung der Solltemperatur T_{Soll} stattfindet. Insbesondere bei den mit Rückfördererelementen ausgestatteten Funktionszonen 10 und 12 kann die aufgrund der hohen inneren Scherkräfte entstehende Dissipationswärme nicht mehr vollständig abgeleitet werden. Bei einem Gesamtfüllstoffgehalt von 54% (Prozess MF65) weist die Zylindertemperatur in diesen Zonen zudem einen ansteigenden Trend auf (Bild 4.14). Dieser Trend ist ein Indikator dafür, dass zusätzlich zu der entstehenden Dissipationswärme in den Zonen 10 und 12 ein exothermer Vernetzungsprozess eingesetzt hat und die massive Wärmeentwicklung nicht mehr kompensiert werden kann. Offensichtlich führt die Kombination des Katalysatorgemisches mit einem hohen Füllstoffgehalt zu einer kritischen Zunahme der Dissipationswärme und damit zu einer starken Beschleunigung der Vernetzungsreaktion.

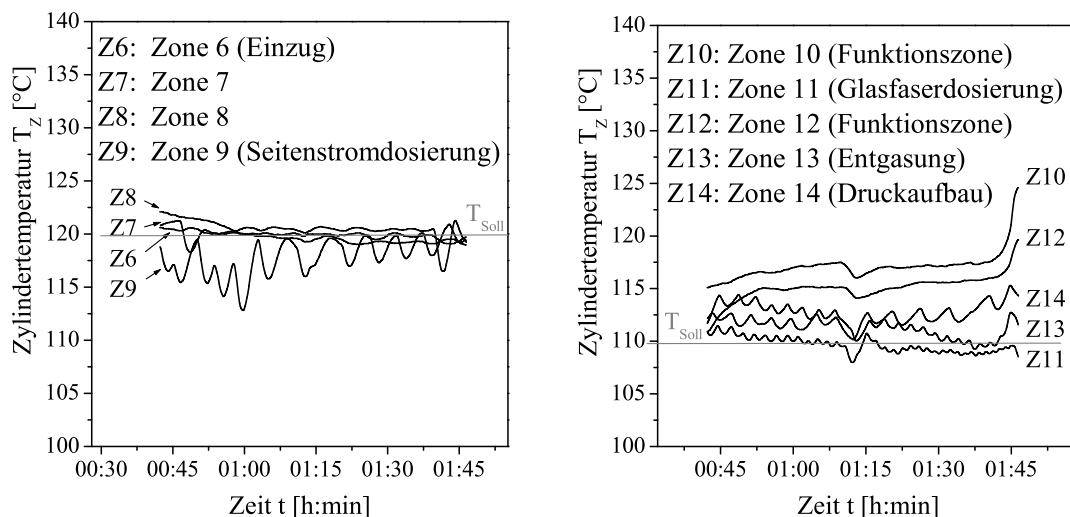


Bild 4.14: Verlauf der Zylindertemperaturen bei den Prozessen MF64 und MF65

Einfluss von gefällter Kieselsäure auf den Aufbereitungsprozess

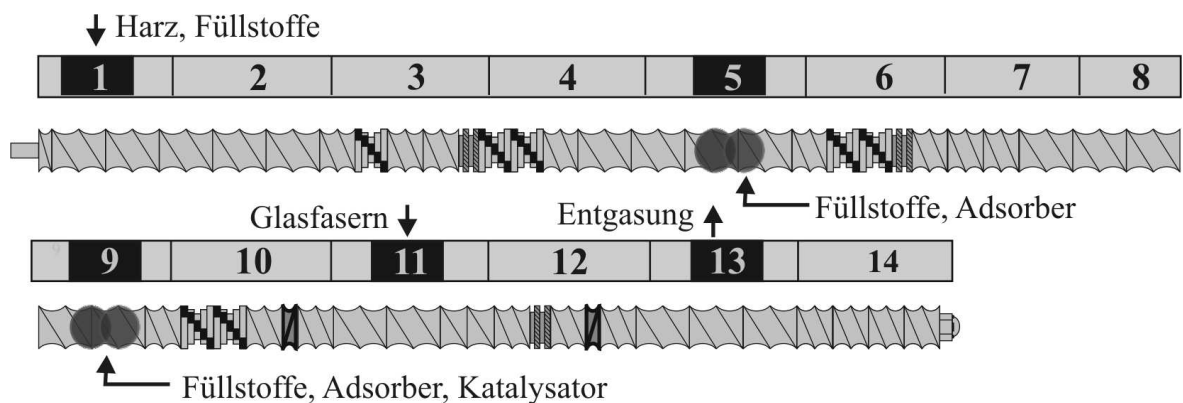
Die aus den Vorversuchen ausgewählte Kieselsäure *Sipernat D17* kann aufgrund ihrer geringen Dichte in reiner Form nicht gravimetrisch dosiert werden. Um eine gravimetrische Dosierung zu ermöglichen, ist die Herstellung eines Gemisches aus *Sipernat D17* und dem jeweiligen Füllstoff im Verhältnis 1 : 1 erforderlich. Die Zugabe von 1,5% Kontaktöl, wie z.B. Glycerin, bewirkt, dass die Kieselsäure-Partikel bei dem Mischvorgang an den Füllstoffteilchen haften bleiben und somit während der anschließenden Dosierung keine Entmischungerscheinungen auftreten.

Der Einfluss von *Sipernat D17* auf den Aufbereitungsprozess wird mit dem Schneckenkonzeptes *GF05* analysiert (Bild 4.15). Hierbei sieht die Anordnung der Schneckenelemente und Zylinderschüsse sowohl in Zone 5 als auch in Zone 9 eine Seitenstromdosierung vor. Ziel dabei ist es, die lokale Zunahme von Reibungswärme infolge unzureichender Homogenisierung durch eine maximale Aufspaltung der Dosierstellen zu reduzieren. Mit dem beschriebenen Versuchsaufbau kann eine mit *Sipernat D17* ver-

Tabelle 4.7: Versuchseinstellungen bei der Einarbeitung von gefällter Kieselsäure

Prozess	Komponenten		Masseanteil [%]	Dosierstelle	Prozessparameter
MF66	Harz	<i>MER</i> – 057	60	Zone 1	Schnecke: <i>GF05</i> \dot{m} : 12,5 kg/h n : 150 min ⁻¹ $T_Z(1 - 9) = 120^\circ\text{C}$ $T_Z(10 - 14) = 110^\circ\text{C}$
	Glasfasern	<i>PPG</i> 3540	20	Zone 11	
	Füllstoff	Talkum <i>A20</i>	10	Zone 9	
	Adsorber	Sipernat <i>D17</i>	10	Zone 9	
MF67	Harz	<i>MER</i> – 057	50	Zone 1	Schnecke: <i>GF05</i> \dot{m} : 12,5 kg/h n : 150 min ⁻¹ $T_Z(1 - 9) = 120^\circ\text{C}$ $T_Z(10 - 14) = 110^\circ\text{C}$
	Glasfasern	<i>PPG</i> 3540	20	Zone 11	
	Füllstoff	Talkum <i>A20</i>	10	Zone 5	
	Füllstoff	Talkum <i>A20</i>	10	Zone 9	
	Adsorber	Sipernat <i>D17</i>	10	Zone 9	

setzte Formmasse stabil aufbereitet werden, wenn der Füllstoffgehalt reduziert wird. Bei einem Gesamtfüllstoffgehalt von 40 % (Tabelle 4.7, Prozess *MF66*) zeigen die an der Düse gemessene Massetemperatur T_M sowie das Drehmoment über die gesamte Versuchsdauer keinen ansteigenden Trend und die austretenden Extrudatstränge sind nicht aufgeschäumt (Bild 4.16). Eine Erhöhung des Gesamtfüllstoffgehaltes auf 50 % (Prozess *MF67*) führt jedoch bereits nach 15 min zu einer Härtingsreaktion, was, neben einem kontinuierlichen Anstieg der Massetemperatur und des Drehmomentes, an einer zunehmenden Aufschäumung der austretenden Extrudatstränge beobachtet werden kann (Bild 4.16). Die zuvor beschriebene Aufteilung der Füllstoffzufuhr auf die Zonen 5 und 9 kann die vorzeitige Aushärtung der Formmasse nicht verhindern.

**Bild 4.15:** Anordnung der Dosierstellen beim Schneckenkonzept *GF05*

Die Versuche zur Aufbereitung einer Formmasse mit dem Adsorber *Sipernat D17* und dem Katalysatorgemisch können mit einem angestrebten Füllstoffgehalt von mindestens 50 % nicht umgesetzt werden. Der Prozess *MF62* (Tabelle 4.8), bei welchem Melaminharzformmassen mit einem Gesamtfüllstoffgehalt von 54 % erzeugt werden sollen, verläuft hochgradig instabil und ist zudem mit einem massiven Fortschreiten der Harzkondensation verbunden.



Bild 4.16: Strangextrusion mit optimierter Duroplastdüse: A) keine sichtbaren Vernetzungserscheinungen, B) leichtes Aufschäumen und Aufreißen der Strangoberflächen, C) starkes Aufreißen der Strangoberflächen sowie unregelmäßiger Materialausstoß

Tabelle 4.8: Versuchseinstellungen bei der Aufbereitung einer Formmasse mit Adsorber und Katalysator

Prozess	Komponenten		Masseanteil [%]	Dosierstelle	Prozessparameter
MF62	Harz	MER – 057	46	Zone 6	Schnecke: GF04 $\dot{m} : 12,5 \text{ kg/h}$ $n : 150 \text{ min}^{-1}$ $T_Z(1 - 14) = 120^\circ\text{C}$
	Glasfasern	PPG 3540	20	Zone 11	
	Füllstoff	Talkum A20	10	Zone 9	
	Adsorber	Sipernat D17	10	Zone 9	
	Katalysator	Guan.-Sulfamat	4	Zone 9	
MF68	Harz	MER – 057	46	Zone 1	Schnecke: GF05 $\dot{M} : 12,5 \text{ kg/h}$ $n : 150 \text{ min}^{-1}$ $T_Z(1 - 9) = 120^\circ\text{C}$ $T_Z(10 - 14) = 110^\circ\text{C}$
	Glasfasern	PPG 3540	20	Zone 11	
	Adsorber	Sipernat D17	5	Zone 5	
	Füllstoff	Talkum A20	10	Zone 5	
	Adsorber	Sipernat D17	5	Zone 9	
	Katalysator	Guan.-Sulfamat	4	Zone 9	
	Füllstoff	Talkum A20	10	Zone 9	
MF74	Harz	MER – 094	61	Zone 1	Schnecke: GF05 $\dot{m} : 12,5 \text{ kg/h}$ $n : 150 \text{ min}^{-1}$ $T_Z(1 - 14) = 110^\circ\text{C}$
	Glasfasern	PPG 3540	15	Zone 11	
	Füllstoff	Talkum A20	10	Zone 9	
	Adsorber	Sipernat D17	10	Zone 9	
	Katalysator	Guan.-Sulfamat	4	Zone 9	

Bei dem Aufbereitungsprozess MF68 wird die Dosierung des Adsorbers *Sipernat D17* unter Nutzung zweier Seitenstromdosierer aufgespalten, um in Analogie zu dem Prozess MF67 die lokale Zunahme der Scherenergie zu reduzieren. Nach Zuschalten des Seitenstromdosierers in Zone 5 beginnen jedoch die Extrudate aufzuschäumen, was ein Einsetzen der Vernetzungsreaktion anzeigt. Bis auf die Zonen 10 und 12 bleiben die eingestellten Zylindertemperaturen während der gesamten Versuchsdauer konstant. In den mit Rückfördererelementen ausgestatteten Zonen 10 und 12 ist die Wärmedissipation so massiv, dass die entsprechenden Zylinder nicht mehr auf die erforderliche Soll-Temperatur geregelt werden können, sondern in diesen Zonen ein kontinuierlicher Temperaturanstieg zu verzeichnen ist. Die Zufuhr aller Formmassekomponenten

in einer Zone wirkt sich somit weitaus weniger kritisch auf die Reaktionskinetik aus als der Einsatz von Rückförderlementen.

Um die Sensitivität der Formmasse gegenüber kurzfristigen Temperaturspitzen herabzusetzen, kommt bei dem Prozess *MF74* die weniger reaktive Harzcharge *MER – 094* zum Einsatz, die jedoch im Vergleich zu der bisher verwendeten Harzcharge *MER – 057* eine deutlich höhere Viskosität aufweist (Tabelle 4.9). Als zusätzliche Maßnahme wird der Gesamtfüllstoffgehalt auf 39 % reduziert. Die beschriebenen Modifikationen in der Formmassenrezeptur ermöglichen es, während der gesamten Versuchsdauer von 60 *min* ein für die Weiterverarbeitung geeignetes Granulat zu erzeugen. Die Massetemperatur T_M , das Drehmoment M und die Zylindertemperaturen T_Z weisen dabei sogar in den scherintensiven Zonen keinen ansteigenden Trend auf. Die aufgeschäumte Struktur der austretenden Extrudatstränge ist jedoch ein Zeichen dafür, dass der Prozess *MF74* trotz der durchgeführten Modifikationen instabil ist und bereits kleine Prozessschwankungen, z.B. beim Durchsatz, eine kritische Beschleunigung der Vernetzungsreaktion hervorrufen können.

Die Aufbereitung einer hochgefüllten Melaminharzformmasse mit dem Adsorber *Sipernat D17* und dem beschriebenen Katalysatorgemisch unter Einsatz eines Doppelschneckenextruders ist somit nur mit den folgenden Einschränkungen realisierbar:

- Begrenzung des Gesamtfüllstoffgehaltes auf maximal 40 % und/oder
- Einsatz eines Schneckenkonzeptes ohne Rückforderelemente oder
- Verwendung einer Harzcharge mit geringer Reaktivität bzw. Modifikation des Harzes mit Verzögerungsmitteln.

Tabelle 4.9: Gelzeiten t_G und komplexe Viskositäten η^* der Harzchargen *MER – 054* und *MER – 094*

	<i>MER – 057</i>	<i>MER – 094</i>
$t_G(140^\circ C)$	30 <i>min</i>	45 <i>min</i>
$t_G(160^\circ C)$	3 <i>min</i>	3,2 <i>min</i>
$\eta^*(110^\circ C)$	$2,3 \cdot 10^3 \text{ Pas}$	$1,3 \cdot 10^4 \text{ Pas}$
$\eta^*(120^\circ C)$	$3,7 \cdot 10^2 \text{ Pas}$	$2,0 \cdot 10^3 \text{ Pas}$

Einfluss von Zeolithen auf den Aufbereitungsprozess

Die Einarbeitung von Zeolithen erfolgt mit dem Schneckenkonzept *GF05* (Bild 4.15). Um die vollständige Adsorption des bei der Aushärtung entstehenden Methanols sicherzustellen, werden die aktivierten Zeolithe unter Luftabschluss dosiert und die erzeugten Granulate in einem evakuierten Behälter gelagert. Die Adsorptionskapazität

der eingesetzten Zeolithe ist gegenüber der gefällten Kieselsäure geringer, so dass der Adsorberanteil in der Formmasse entsprechend erhöht werden muss und die Zugabe eines weiteren Füllstoffes nicht erforderlich ist. Tabelle 4.10 gibt eine Übersicht zu den durchgeführten Zeolith-Versuchen. Die größeren Zeolithpartikel der Sorte 4A (Kapitel 4.1.2) lassen sich ohne Schwierigkeiten in die Harzmatrix inkorporieren. Bei der Einstellung eines Gesamtfüllstoffgehaltes von 54% (Prozess *MF70*) können während der Versuchsdauer von 120 *min* keine Anzeichen für ein vorzeitiges Einsetzen der Vernetzungsreaktion, wie z.B. aufschäumende Extrudatstränge oder säuerlicher Methanol-Geruch, festgestellt werden. Da zudem die Prozessparameter weitestgehend konstant bleiben, kann angenommen werden, dass die Initiierungszeit t_i für die Vernetzung der Formmasse bei der Aufbereitung nicht überschritten wird und somit ein stabiler Prozess vorliegt. Im Gegensatz dazu führt die geringere Partikelgröße der Zeolithsorte 10A (Kapitel 4.1.2) zu einer wesentlich höheren Schererwärmung bei der Formmasseaufbereitung und infolgedessen zu einem instabilen Prozessverlauf. Bei dem Prozess *MF72*, welcher analog zu dem Prozess *MF70* durchgeführt wird, sind die Extrudatstränge bereits nach kurzer Versuchsdauer stark aufgeschäumt, so dass die Formmasseaufbereitung aufgrund vorzeitiger Härtungsreaktionen abgebrochen werden muss. Auch eine Reduktion des Zeolith- und Katalysatorgehaltes (Prozess *MF73*) ermöglicht keine stabile Prozessführung, sondern verursacht nur ein verzögertes Eintreten der Härtungsreaktionen im Extruder.

Tabelle 4.10: Versuchseinstellungen bei der Aufbereitung einer Formmasse mit Zeolithen und Katalysator

Prozess	Komponenten		Masseanteil [%]	Dosierstelle	Prozessparameter
MF70	Harz	<i>MER-057</i>	46	Zone 1	Schnecke: <i>GF05</i> $\dot{m} : 12,5 \text{ kg/h}$ $n : 150 \text{ min}^{-1}$ $T_Z(1-5) = 120^\circ\text{C}$ $T_Z(6-14) = 110^\circ\text{C}$
	Glasfasern	<i>PPG 3540</i>	20	Zone 11	
	Adsorber	Zeolith 4A	20	Zone 5	
	Adsorber	Zeolith 4A	10	Zone 9	
	Katalysator	Guan.-Sulfamat	4	Zone 9	
MF72	Harz	<i>MER-057</i>	46	Zone 1	Schnecke: <i>GF05</i> $\dot{m} : 12,5 \text{ kg/h}$ $n : 150 \text{ min}^{-1}$ $T_Z(1-14) = 110^\circ\text{C}$
	Glasfasern	<i>PPG 3540</i>	20	Zone 11	
	Adsorber	Zeolith 10A	20	Zone 5	
	Adsorber	Zeolith 10A	10	Zone 9	
	Katalysator	Guan.-Sulfamat	4	Zone 9	
MF73	Harz	<i>MER-057</i>	63	Zone 1	Schnecke: <i>GF05</i> $\dot{m} : 12,5 \text{ kg/h}$ $n : 150 \text{ min}^{-1}$ $T_Z(1-14) = 110^\circ\text{C}$
	Glasfasern	<i>PPG 3540</i>	20	Zone 11	
	Adsorber	Zeolith 10A	20	Zone 5	
	Adsorber	Zeolith 10A	5	Zone 9	
	Katalysator	Guan.-Sulfamat	2	Zone 9	

4.5 Verarbeitung

Im nächsten Schritt werden die erzeugten Formmassengranulate zu Prüfkörpern ausgeformt und ausgehärtet. Die Verarbeitung der Granulate erfolgt in Abhängigkeit von deren Eigenschaften im Kompressionsform- und/oder Spritzgießverfahren (Abschnitt 2.3).

4.5.1 Kompressionsformen

Das Kompressionsformen erfolgt mit einer Presse vom Typ 200E der Firma Collin, welche mit einem Tauchkantenwerkzeug der Fläche $160\text{ mm} \cdot 160\text{ mm}$ bestückt ist (Bild 4.17). Um den Temperaturverlauf möglichst exakt zu regeln und somit eine Über- oder Unterhärtung der Formteile zu vermeiden, wird die Werkzeugtemperatur separat mit einem HT-Ölthermostat geregelt. Dazu befinden sich in der Kavität Sensoren, welche die aktuelle Formmasse-temperatur ermitteln. Die unvernetzten, vorgetrockneten Formmassegranulate werden nicht vortemperiert, sondern direkt in der entsprechenden Menge in die Kavität eingelegt, verpresst und anschließend heißformt.

Um optimale End Eigenschaften zu erreichen, sind bei jeder Formmasse Voruntersuchungen zur Ermittlung der einzustellenden Druck- und Temperaturprofile erforderlich. Die Prozessparameter beim Kompressionsformen sind dann optimal eingestellt, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind.

- Die Platten sind nicht unterhärtet und eine Heißformung ist infolgedessen ohne Verzug möglich. Darüber hinaus kann eine Unterhärtung ausgeschlossen werden, wenn der lösliche Anteil der Harzmatrix weniger als 1 % beträgt (bestimmbar mittels Heißextraktion, Kapitel 3.2).
- Die Platten sind nicht überhärtet, da dies zu einer massiven Versprödung führen würde.
- Die ausgehärteten Platten weisen eine kompakte, glänzende und ebene Oberfläche auf.
- Gaseinschlüsse und Porositäten sind minimiert.

Die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Platten bieten einen Anhaltspunkt, ob der Vernetzungsgrad beim Kompressionsformen richtig eingestellt ist, d.h. die Platten weder unter- noch überhärtet sind. Sowohl eine Über- als auch eine Unterhärtung ist mit einem signifikanten Abfall der mechanischen Kennwerte verbunden. Daneben besteht die Möglichkeit, die Aushärtung online mittels Ultraschallsensoren zu verfolgen [33].

In Tabelle 4.11 sind die optimierten Prozessparameter in Abhängigkeit von der Reaktivität der Formmasse dargestellt. Zu den Materialien mit geringer Reaktivität gehören hierbei Melaminharzformmassen, die keinen Katalysator enthalten und einen vergleichsweise niedrigen Füllstoffgehalt aufweisen oder mit einem Verzögerungsmittel

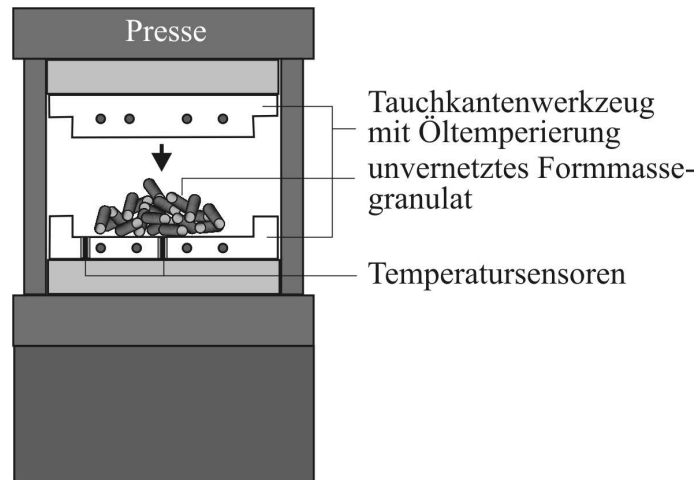


Bild 4.17: Versuchsaufbau beim Kompressionsformen

Tabelle 4.11: Optimierte Prozessparameter beim Kompressionsformen

Formmasse		Temperatur [°C]	Hydraulikdruck ¹ [bar]	Zeit [s]
geringe Reaktivität	Schritt 1	180	0	120
	Schritt 2	180	200	900
	Schritt 3	Entlüftung		
	Schritt 4	180	200	900
mittlere Reaktivität	Schritt 1	180	0	20
	Schritt 2	180	200	600
hohe Reaktivität	Schritt 1	180	0	20
	Schritt 2	180	200	300

¹Hydraulikdruck von 1 bar entspricht einem Flächendruck von 26 bar.

versetzt wurden. Hochreaktive Formmassen entstehen durch die Zugabe von 4 % Katalysatormischung sowie die Einstellung eines Gesamtfüllstoffgehaltes von mindestens 50 %. Es hat sich gezeigt, dass bei den mittel- und hochreaktiven Melaminharzformmassen ein signifikanter Abfall der mechanischen Eigenschaften durch Überhärtung erst nach einer Härtezeit von ca. 20 min eintritt. Deshalb sollte die Aushärtezeit beim Kompressionsformen sicherheitshalber etwas länger ausgedehnt werden, um eine Unterhärtung einzelner Platten infolge von Prozess- oder Produktschwankungen auszuschließen.

4.5.2 Spritzgießverarbeitung

Zur Spritzgießverarbeitung kommt eine Maschine der Fa. Battenfeld vom Typ HM 1300/350 mit einem spezifischen Einspritzdruck von 2083 bar und einem ma-

ximalen Dosiervolumen von 169 cm^3 zum Einsatz. Das Plastifizieraggregat ist mit einer kompressionslosen Schnecke mit einem L/D -Verhältnis von 14 und einem Schnecken-durchmesser D von 35 mm ausgestattet. Die Formmasse wird durch eine offene Düse ($d = 6 \text{ mm}$) über einen kegelförmigen Angusskanal, der sich mit 5° auf einen Durchmesser von 12 mm aufweitet, in die Kavität gespritzt. Um den Formfüllvorgang zu erleichtern, weisen Anguss und Bauteil, welches sich aus zwei Normzugstäben zusammensetzt, die gleiche Wandstärke (3 mm) auf. Die in Tabelle 4.12 zusammengestellten Prozessparameter basieren auf empirischen Untersuchungen zur Melaminharzverarbeitung und werden bei sämtlichen Versuchsreihen beibehalten.

Tabelle 4.12: Prozessparameter beim Spritzgießen, Prägen und Lüften

Temperierung	Einzug	25°C
	Zone 1	65°C
	Zone 2	95°C
	Werkzeug	180°C
Schneckenumfanggeschwindigkeit	100 mm/s	
Dosiervolumen	49 cm^3	

Bei den Untersuchungen zur Spritzgießverarbeitung werden die nachstehenden Ziele verfolgt:

- Automatisierung des Verarbeitungsprozesses,
- Minimierung der Zykluszeit,
- Optimierung der Bauteileigenschaften.

Eine automatisierte Spritzgießverarbeitung erfordert eine homogene Formmasse mit einem konstanten Eigenschaftsprofil. Insbesondere beim Vernetzungsgrad und der Formmasse-Reaktivität sollten Eigenschaftsschwankungen vermieden werden (Kapitel 2.3). Aus diesem Grunde erfolgen die systematischen Untersuchungen zur Spritzgießverarbeitung an der zeolithgefüllten Formmasse *MF70* (Tabelle 4.10). Darüber hinaus bestimmt das Dosier- und Einzugsverhalten der Formmasse-Granulate, ob eine automatisierbare Prozessführung möglich ist. Voraussetzungen für gute Dosiereigenschaften sind das Aussieben des Staubanteils sowie die Verwendung von Granulaten mit einer möglichst einheitlichen Geometrie. Ein zu hoher Staubanteil führt zu Ablagerungen im Schneckenkanal und behindert damit die Förderwirkung der Schnecke. Lösen sich solche weitervernetzten Materialablagerungen, kann es in der Düse im Verlauf mehrerer Zyklen zur Pfropfenbildung kommen. Die Folge sind Unregelmäßigkeiten im Einspritzdruck und im Volumenstrom. Bild 4.18 zeigt anhand eines Diagramms die Auswirkungen der beschriebenen Dosierschwankungen auf den Einspritzdruck und den Volumenstrom.

Die Dosiereigenschaften der betrachteten Melaminharzformmassen hängen darüber hinaus sehr stark von der Formmasserezeptur ab. Bei Einsatz von Zeolith 4A muss

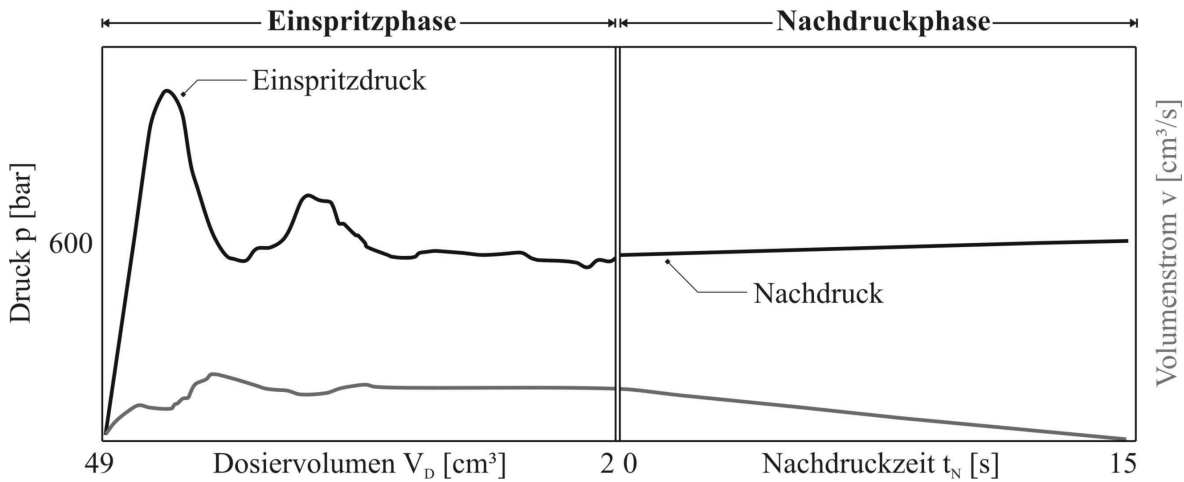


Bild 4.18: Verlauf von Einspritzdruck und Volumenstrom bei einem Spritzgießprozess mit Dosierschwankungen

eine Wasseraufnahme der Formmasse durch die Verwendung eines luftdichten, argongespülten Einzugstrichters verhindert werden, um der Entstehung von Materialablagerungen entgegenzuwirken. Die Ausbildung von Materialablagerungen ist jedoch nicht komplett vermeidbar, da Zeolithe das in den Melaminharzformmassen verwendete Gleitmittel außer Kraft setzen (Abschnitt 3.3.1) und infolgedessen Schwankungen im Förderverhalten auftreten können. Ein Freispülen der Düse nach ca. 50 Zyklen ist deshalb empfehlenswert. In cellulosehaltigen Formmassen reduziert das Gleitmittel die innere Reibung maßgeblich und unterstützt somit eine gleichmäßige Schmelzeförderung, so dass ein automatisierter Prozessablauf ohne Einschränkungen möglich ist. Formmassen, welche die gefällte Kieselsäure Sipernat D17 als Adsorber enthalten, sind nicht dosierfähig. Hier bilden sich bereits beim ersten Prozesszyklus starke Ablagerungen im Schneckenkanal, so dass eine Plastifizierung und Förderung der Formmasse nicht möglich ist. Auch der Einsatz der gefällten Kieselsäure Sipernat 2200 ist mit starken Dosierschwankungen verbunden. Um diese Formmassen auf die Weiterverarbeitung mit einer Spritzgießmaschine vorzubereiten, ist entweder die zusätzliche Ausrüstung mit einem äußeren Gleitmittel oder die Erhöhung des Harzanteils erforderlich.

Die Minimierung der Zykluszeit muss im Einklang mit der Optimierung der Bauteileigenschaften erfolgen. Die wesentlichen Voraussetzungen für gute mechanische und optische Eigenschaften sind eine hinreichende Aushärtung und Verdichtung der Probekörper. Zur Optimierung der Prozessführung und -parameter werden deshalb die folgenden Kennwerte herangezogen:

- der Gelgehalt der Spritzlinge als Maß für den Vernetzungsgrad,
- die mittlere Dichte der erzeugten Bauteile, welche sich aus dem Vernetzungsgrad und dem Ausmaß von Gasblasen und Porositäten ergibt,
- der Werkzeuginnendruck, um die Druckübertragung von der Schnecke in das Formnest zu beurteilen.

Bei der Spritzgießverarbeitung können drei verschiedene Verfahrensabläufe eingestellt werden, nämlich Spritzgießen, Spritzprägen und Lüften. Diese sollen im Folgenden hinsichtlich ihrer Eignung zur Verarbeitung von Melaminharzformmassen diskutiert werden.

Spritzgießen

Die Optimierung der Prozessparameter beim Spritzgießen erfolgt zunächst mit der Zielsetzung, eine problemlose Entformbarkeit der Spritzlinge zu gewährleisten. Voraussetzung dafür ist eine ausreichende Aushärtung der Probekörper und des Angusses. Bei einer unzureichenden Aushärtung der Formmasse im Angusskanal wird der Anguss nicht gemeinsam mit den spritzgegossenen Proben entformt, sondern muss manuell nach jedem Prozesszyklus entfernt werden. Sind zudem die Probekörper nicht vollständig ausgehärtet, kann es beim Entformen zu einem Aufreißen der Probenoberfläche und infolgedessen zu Materialrückständen im Formnest kommen.

Bei den gewählten Ausgangseinstellungen ($p_N = 300 \text{ bar}$, $V_N = 4 \text{ cm}^3$, $v_E = 25 \text{ cm}^3/\text{s}$) ist für eine rückstandslose Entformung der Formteile inklusive des Angusskanals eine Härtezeit t_H von 220 s erforderlich. Damit ergibt sich eine vergleichsweise lange Zykluszeit von ca. 270 s . Eine derart lange Zykluszeit ist sowohl unter wirtschaftlichen als auch unter verfahrenstechnischen Aspekten problematisch. Selbst bei einer guten thermischen Isolierung des Werkzeuges führt die lang andauernde Ankopplung des Plastifizieraggregates zu einer Temperaturerhöhung im Bereich der Einspritzdüse, so dass Prozessschwankungen im Folgezyklus auftreten können.

Als geeignete Maßnahme zur Reduzierung der erforderlichen Härte- und Nachdruckzeit hat sich die Verdopplung der Einspritzgeschwindigkeit v_E auf $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ erwiesen, da hierbei wesentlich mehr Dissipationswärme in der Düse entsteht und somit die Harzvernetzung beschleunigt wird. Ein Vergleich der resultierenden Werkstoffkennwerte in Abhängigkeit von der Einspritzgeschwindigkeiten zeigt, dass trotz einer Reduktion der Härtezeit um 30 s die bei einer Einspritzgeschwindigkeit v_E von $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ hergestellten Zugproben einen höheren Gelgehalt und eine höhere mittlere Dichte aufweisen (Tabelle 4.13).

Tabelle 4.13: Einfluss der Prozessparameter auf die mittlere Dichte und den Gelgehalt der Zugproben

Prozessparameter				mittlere Dichte [g/cm ³]	Gelgehalt [%]
Nachdruck p_N [bar]	Nachdruckvolumen V_N [cm ³]	Härtezeit t_H [s]	Einspritzgeschwindigkeit v_E [cm ³ /s]		
300	4	180	25	1,26	98,6
300	4	220	25	1,47	99,5
300	4	180	50	1,56	99,7
600	2	180	50	1,55	99,3
300	2	180	50	1,48	99,3

Mit den zuvor beschriebenen Maßnahmen gelingt es zwar, ein Optimum zwischen Zykluszeit und Aushärtung einzustellen, die erzeugten Zugproben sind jedoch durch blasenhaltige Oberflächen gekennzeichnet (Bild 4.19). Ursache dafür ist eine mangelhafte

Druckübertragung von der Schnecke in das Formnest, infolgedessen die Formmasse ungenügend verdichtet wird. Um die Entstehung von Gasblasen zu verhindern, muss der Werkzeuginnendruck so hoch sein, dass die entstehenden Kondensate nicht verdampfen können, sondern in der Formmasse gelöst bleiben und von den enthaltenen Adsorbentien aufgefangen werden.

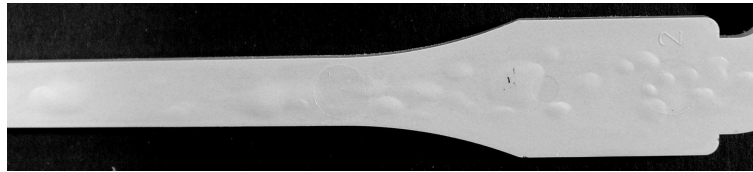


Bild 4.19: Blasenbildung aufgrund einer mangelhaften Druckübertragung von der Schnecke in das Formnest

Der resultierende Werkzeuginnendruck kann durch eine Anhebung des Nachdruckes auf 600 bar etwas erhöht und somit die Blasenbildung reduziert werden (Bild 4.20). Eine vollständige Vermeidung der Blasenbildung ist jedoch im Verfahrensmodus Spritzgießen nicht möglich.

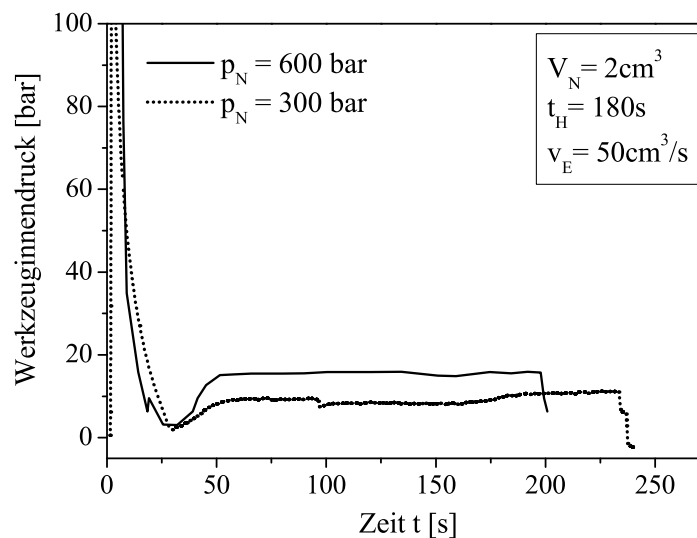


Bild 4.20: Verlauf des Werkzeuginnendruckes beim Spritzgießen

Spritzprägen

Zur Erzeugung von großen, flächigen Bauteilen ist das Spritzprägen dem Spritzgießen vorzuziehen, da hierbei eine vollständige Füllung des Formnestes wesentlich leichter möglich ist. Die Spritzprägeversuche erfolgen mit den in Tabelle 4.14 dargestellten Prozessparametern, welche eine weitestgehende Automatisierung der Verarbeitung erlauben.

Tabelle 4.14: Standardeinstellungen beim Spritzprägen* und Lüften**

$v_E = 50 \text{ cm}^3/\text{s}$	$V_N = 4 \text{ cm}^3$	$p_N = 600 \text{ bar}$
$h_s = 2^*/0^{**} \text{ mm}$	$t_H = 180 \text{ s}$	

Im Unterschied zum Spritzgießen kann die Formmasse durch die flächige Krafteinleitung in der Einspritzphase besser verdichtet werden. Aber im Falle der Melaminharzformmasse wird auch im Verfahrensmodus Spritzprägen nur ein maximaler Werkzeuginnendruck von 20 *bar* generiert, so dass in der Nachdruck- und Aushärtphase Porositäten und Gasblasen entstehen können. Infolge verfahrensbedingter Unterschiede hinsichtlich der Formmasse-Temperierung und der resultierenden Probengeometrie weisen die geprägten Zugproben nach Ablauf der Härtezeit t_H einen niedrigeren Gelgehalt als die spritzgegossenen Probekörper auf (Tabelle 4.15).

Tabelle 4.15: Resultierende Werkstoffeigenschaften im Verfahrensmodus Spritzprägen

mittlere Dichte	Gelgehalt
1,59 g/cm^3	98,9 %

Lüften

Motivation für die Versuche im Verfahrensmodus Lüften ist, die beim Prägen und Spritzgießen mangelhafte Druckübertragung zu verbessern. Der Druckaufbau im Werkzeug hängt entscheidend davon ab, wie stark die Formmasse zu Beginn der Nachdruckphase vernetzt ist. Da beim Lüften in das geschlossene Werkzeug eingespritzt und die Nachdruckphase erst nach dem Entlüftungsvorgang gestartet wird (Abschnitt 2.3.4), ist die Formmasse in der Nachdruckphase wesentlich stärker vernetzt als beim Prägen oder Spritzgießen. Mit der Einführung einer Entlüftungsphase gelingt somit eine effektivere Druckübertragung von der Schnecke in das Formnest. Die Größe des resultierenden Werkzeuginnendruckes kann hierbei über die Dauer der Entlüftungsphase gesteuert werden (Bild 4.21).

Tabelle 4.16: Einfluss der Entlüftungszeit auf den Gelgehalt und die mittlere Dichte der Probekörper

Entlüftungszeit [s]	mittlere Dichte [g/cm^3]	Gelgehalt [%]
20	1,39	98,8
40	1,59	99,3
60	1,58	99,5

Bei einer konstanten Zykluszeit führt eine Ausdehnung der Entlüftungsphase und die damit verbundene Erhöhung des Werkzeuginnendruckes zu einer stärkeren Vernetzung

der Spritzlinge, da die Polykondensation des Melaminetherharzes unter Druck beschleunigt wird. Infolgedessen nimmt der Gelgehalt der erzeugten Zugproben mit zunehmender Entlüftungszeit zu (Tabelle 4.16). Die Probendichte steigt proportional mit der Entlüftungszeit an bis die zunehmende Harzvernetzung das Einspritzen weiterer Formmasse und somit eine Verdichtung der Formteile in der Nachdruckphase behindert.

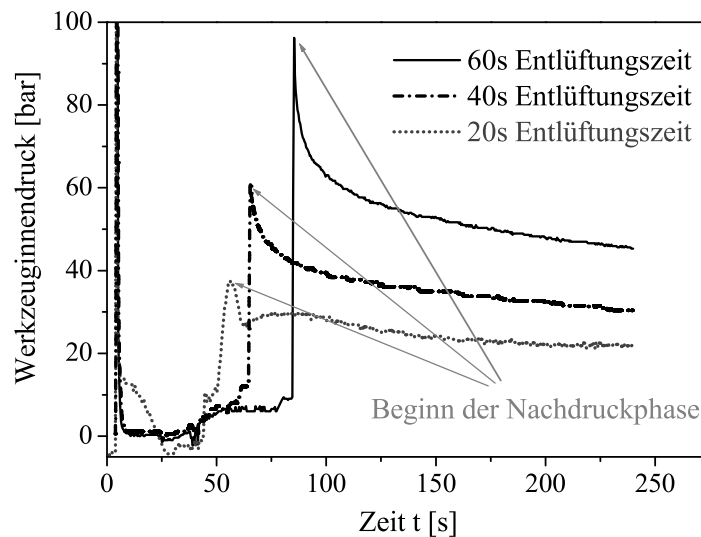


Bild 4.21: Einfluss der Entlüftungszeit auf den Werkzeuginnendruck

4.6 Eigenschaften der mineralischen Melaminharz-verbundwerkstoffe

4.6.1 Eigenschaften der kompressionsgeformten Verbundwerkstoffe

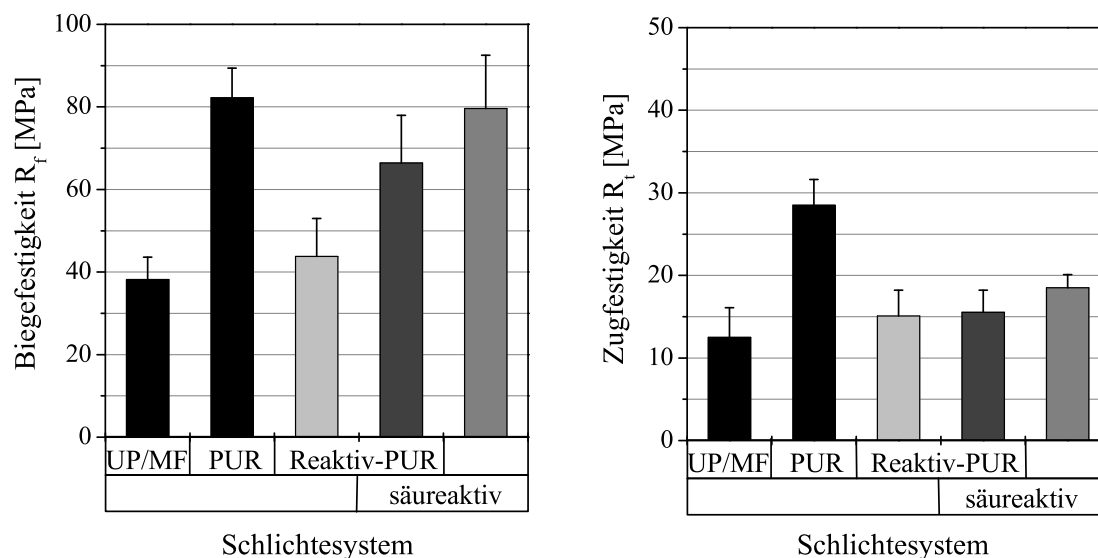
Einfluss der Glasfasersorte

Die mechanischen Eigenschaften der Melaminharz-Verbundwerkstoffe werden entscheidend von der eingesetzten Glasfasersorte geprägt. Wesentliche Einflussfaktoren sind hierbei die Faserdicke, die Faseraufmachung (Rovings oder Schnitffasern) und das verwendete Schichtesystem. Letzteres spielt insbesondere im Hinblick auf die Faser/Matrix-Haftung eine wichtige Rolle, so dass die Auswahl eines geeigneten Schichtesystems zu den wesentlichen Aufgaben bei der Optimierung der mechanischen Eigenschaften gehört.

Tabelle 4.17: Aufbereitung von mineralischen Melaminharzformmassen zur Untersuchung des Einflusses der Glasfaserschichte

Formmasse-Rezeptur		Prozessparameter	
Glasfasern	20 %	DSE	ZSK 40
Schlichte	variabel	Schneckenkonzept	GF01
Kreide	20 %	Durchsatz	12,5 kg/h
Cellulose	10 %	Drehzahl	150 min ⁻¹
Gleitmittel	2 %	Zylindertemp.	120°C
MER-Harz	48 %	Düsentemp.	120°C

Da die kommerziell erhältlichen Glasfasern *Advantex R25HX14* und *Vetrotex P139*, welche für Aminoplaste empfohlen werden, nur unzureichend mit dem betrachteten Melaminetherharz in Wechselwirkung treten (Bild 4.25), ist der Einsatz eines speziell auf Melaminetherharze abgestimmten Schlichtesystems erforderlich. Ein Vergleich der in Abschnitt 4.1.1 vorgeschlagenen Schlichtesysteme zeigt, dass für die betrachteten Melaminetherharze Aminosilanschichten auf Basis von PUR oder säurereaktive Schichten optimal sind. Gegenüber einer Glasfaserverstärkung mit UP-Harz - Schlichte führt der Einsatz einer Schlichte mit PUR als Bindemittel zu einer Verdopplung der Zug- und Biegefestigkeit. Als Ursache dafür können Unterschiede in der Faser/Matrix-Haftung mittels Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesen werden. Die Bruchflächen im Falle

**Bild 4.22:** Einfluss der Glasfaserschichte auf die Festigkeit der kompressionsgeformten Verbundwerkstoffe (Formmasserezeptur und Prozesseinstellungen in Tabelle 4.17)

der PUR-Schlichte weisen mit Harz ummantelte Glasfasern auf, wohingegen im Falle der UP-Harz - Schlichte die herausgezogenen Glasfasern durch glatte Oberflächen ohne Harzrückstände gekennzeichnet sind (Bild 4.23). Offensichtlich können die in der

Schlichte enthaltenen Aminosilan-Haftvermittler in Kombination mit einem UP-Harz - Bindemittel nicht die gewünschte Wirkung entfalten. Ein möglicher Grund dafür ist eine dominierende Konkurrenzreaktion zwischen dem Aminosilan-Haftvermittler und dem Bindemittel. Darüber hinaus wirkt das Bindemittel als Trennschicht zwischen der MER-Matrix und der aminosilanmodifizierten Glasfaser, durch die der Haftvermittler erst diffundieren muss (Abschnitt 4.1.1).

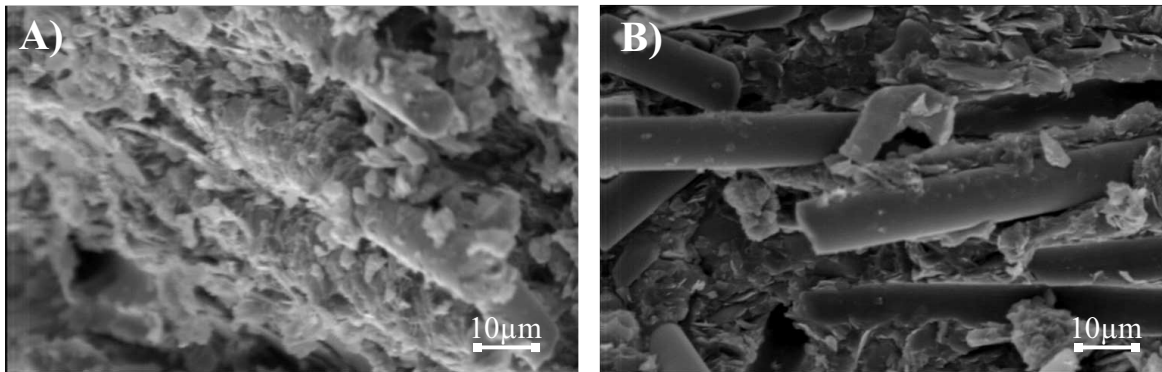


Bild 4.23: Einfluss der Glasfaserschichte auf die Faser/Matrix-Haftung: A) PUR-Schlichte, B) UP/MF-Schlichte

Idee eines Reaktivsystems ist es, das Bindemittel als zusätzlichen Haftvermittler einzubeziehen und somit die beschriebene Trennschicht-Problematik zu umgehen. Eine Vernetzungsreaktion zwischen Bindemittel und MER-Matrix darf jedoch erst ab einer Temperatur von 180°C einsetzen, um eine hinreichende Faserdispersion im Aufbereitungsprozess sicherzustellen. Die Ausstattung der Glasfaserschicht mit einem PUR-Reaktivsystem, welches erst ab 180°C Isocyanate abgibt und somit eine Vernetzungsreaktion zwischen den Polyolen des PUR-Binders und der MER-Matrix ermöglichen soll, führt jedoch nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Im Vergleich zu einer konventionellen PUR-Schlichte sind die Faser/Matrix-Wechselwirkungen deutlich reduziert und die mechanischen Eigenschaften entsprechend schlechter (Bild 4.24, Bild 4.22). Ein säureaktives Schlichtesystem ist gegenüber einem PUR-Reaktivsystem besser geeignet, um kovalente Bindungen zwischen dem Bindemittel und dem Melaminetherharz zu erzeugen und infolgedessen die Ankopplung der dispergierten Glasfasern an die Harzmatrix zu verbessern.

Tabelle 4.18: Untersuchung des Einflusses der Glasfaseraufmachung - Zusammensetzung der analysierten Melaminharzformmassen

Glasfasern	: 30 %	Gleitmittel	: 2 %
Kreide	: 10 %	MER-Harz	: 48 %
Cellulose	: 10 %		

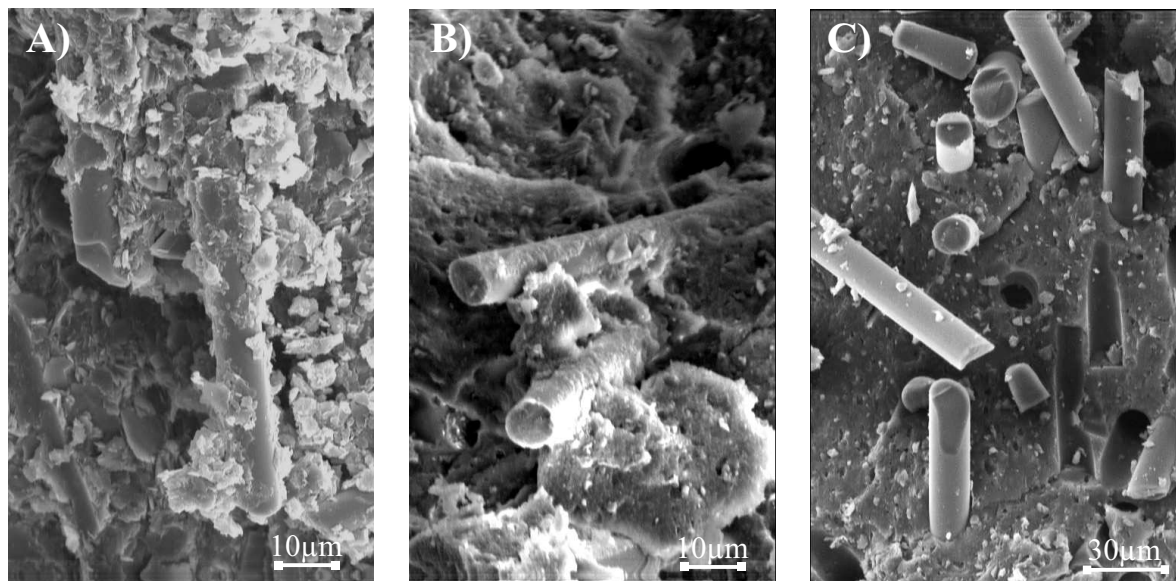


Bild 4.24: Einfluss der Glasfaserschichte auf die Faser/Matrix-Haftung: A) säurereaktive Schichte, B) säurereaktive Schichte mit Reaktiv-PUR, C) Reaktiv-PUR - Schichte

Die Kombination eines säureaktiven Bindemittels mit einem PUR-Reaktivsystem zeigt keine Synergieeffekte, sondern bewirkt im Vergleich zu einer reinen säureaktiven Schichte eine Verringerung der Faser/Matrix-Wechselwirkungen und damit eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

Für die mechanischen Eigenschaften der glasfaserverstärkten Verbundwerkstoffe ist neben der Faser/Matrix-Haftung das L/D -Verhältnis der eingearbeiteten Glasfasern ausschlaggebend. Im Hinblick auf die Faserlängen-Einkürzung spielt es eine entscheidende Rolle, ob die Glasfasern in Form von Rovings oder als Schnitffasern in das Aufbereitungsaggregat dosiert werden. Während die Verwendung von Rovings eine schonende und konstante Dosierung der Glasfasern im Direkteinzugsverfahren erlaubt, führt der Einsatz von Schnittglas zu einer signifikanten Faserlängen-Reduktion.

Tabelle 4.19: Einfluss der Glasfaseraufmachung und des Durchsatzes \dot{m} bei der Formmasseaufbereitung auf die Faserlängenverteilung (Zusammensetzung der Formmasse in Tabelle 4.18, Prozessparameter in Tabelle 4.17)

Glasfasersorte	d_{Faser} [μm]	Faser- aufmachung	\dot{m} [kg/h]	L_n [mm]	L_V [mm]	U [—]
<i>Vetrotex</i>	17	Rovings	21, 7	0, 35	0, 60	0, 7
<i>Advantex</i>	17			0, 38	0, 65	0, 7
<i>Advantex</i>	8			0, 35	0, 57	0, 6
GS02	10	Schnitt- fasern	12, 5	0, 25	0, 35	0, 4

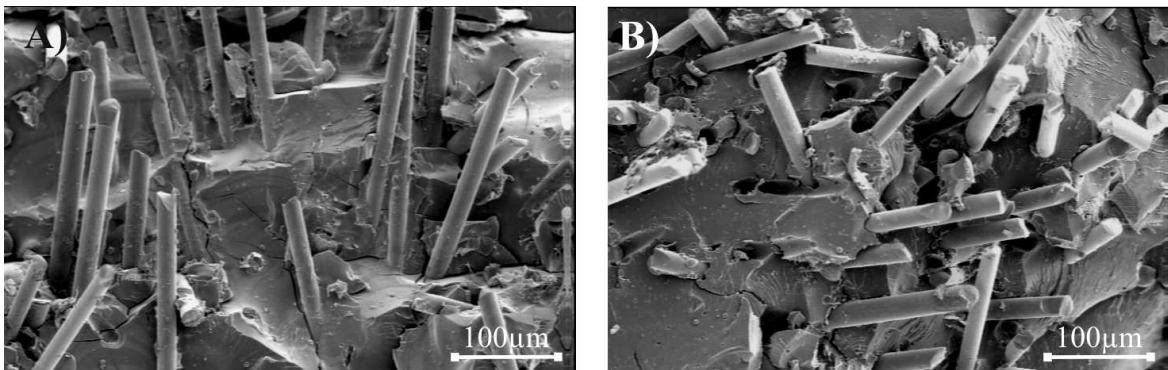


Bild 4.25: Einfluss der Glasfasersorte auf die Faser/Matrix-Haftung: A) Advantex *R25HX14*, B) Vetrotex *P139*

Ein Vergleich der Faserlängenverteilung zeigt, dass bei der Inkorporierung von Schnitffasern sogar bei einem deutlich geringeren Massedurchsatz und einem größeren Faserdurchmesser die mittlere Faserlänge und die Breite der Faserlängenverteilung deutlich niedriger ausfallen als in Falle von Rovings (Tabelle 4.19). Dass die mechanischen Eigenschaften bei Einsatz von Rovings dennoch schlechter sind, ist in erster Linie auf die ungenügende Faser/Matrix-Haftung der verwendeten Glasfasersorten zurückzuführen (Bild 4.26). Die Faserlängen-Analysen verdeutlichen jedoch, dass in der Verwendung von Glasfaserrovings mit einem für MER-Harze angepassten Schlichtesystem weiteres Potenzial zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften liegt. Ein hoher Langfaseranteil wirkt sich hierbei insbesondere auf die dynamischen Werkstoffeigenschaften, wie die Schlagzähigkeit, positiv aus.

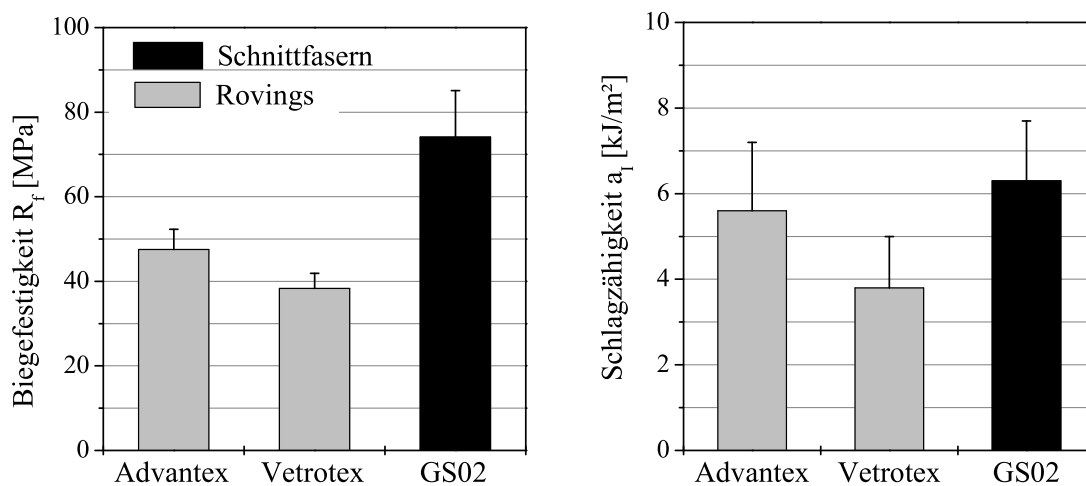


Bild 4.26: Einfluss der Glasfaseraufmachung auf die mechanischen Eigenschaften der compressionsgeformten Verbundwerkstoffe (Zusammensetzung der Formmasse in Tabelle 4.18, Prozessparameter in Tabelle 4.17)

Eine weitere Möglichkeit, die mechanischen Eigenschaften positiv zu beeinflussen, besteht in der Optimierung des Glasfasergehaltes. Eine Erhöhung des Glasfasergehaltes bei gleichbleibendem Füllstoffanteil ist jedoch verfahrenstechnisch nur begrenzt umsetzbar und führt nicht zwangsläufig zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Um zu ermitteln, inwieweit eine Erhöhung des Faseranteils sinnvoll und realisierbar ist, wird der Glasfasergehalt bei der Aufbereitung der mineralischen MER-Formmassen stufenweise erhöht und die erzeugten Formmassen hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften analysiert. Hierbei zeigt sich, dass bei einem Füllstoffgehalt von 20 % Formmassen mit einem Glasfasergehalt von bis zu 35 % stabil aufbereitet werden können (Tabelle 4.20).

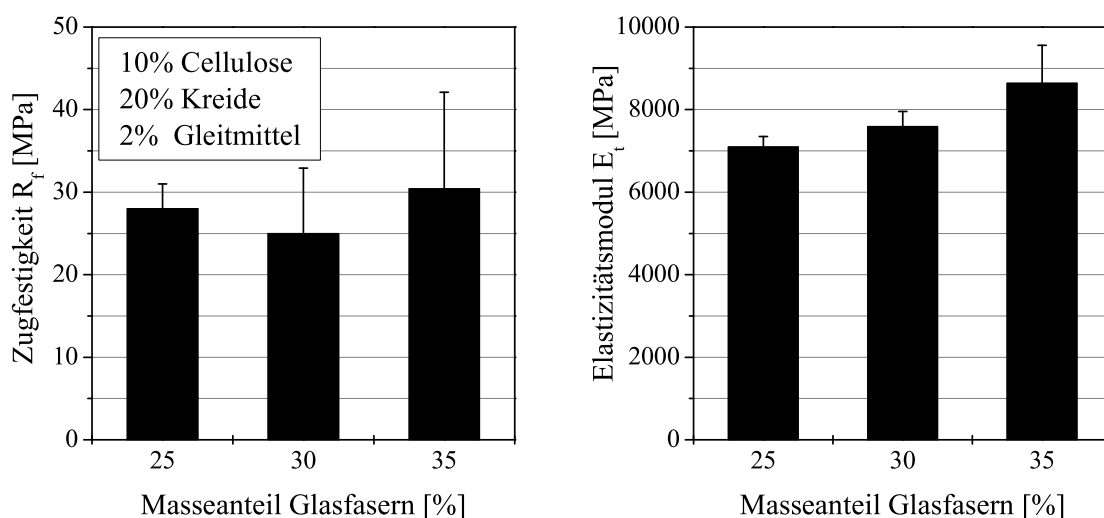


Bild 4.27: Einfluss des Glasfasergehaltes auf die Zugeigenschaften des kompressionsgeformten Verbundwerkstoffes

Die Erhöhung des Faseranteils wirkt sich positiv auf die Steifigkeit der Verbundwerkstoffe aus. Sowohl im Biegeversuch als auch im Zugversuch nimmt der Modul mit steigendem Fasergehalt zu (Bild 4.28, Bild 4.27). Mit Blick auf die Werkstofffestigkeit kann jedoch nur bei einer Biegebeanspruchung eine positive Tendenz mit zunehmendem Faseranteil festgestellt werden. Auf die Zugfestigkeit übt der Glasfasergehalt im Bereich zwischen 20 – 35 % keinen signifikanten Einfluss aus. Darüber hinaus treten mit zunehmendem Faseranteil stärkere Eigenschaftsschwankungen auf. Ursache dafür ist zum einen die Zunahme der Faser/Faser-Wechselwirkungen und zum anderen die schlechtere Faserbenetzung bei abnehmendem Harzanteil.

Mit zunehmendem Füllstoff- und Faseranteil in der Formmasse wirken im Extruder größere Scherkräfte, so dass eine schonende Filamentisierung der Glasfasern schwieriger wird und infolgedessen eine größere Faserlängenreduktion auftreten kann. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen kann jedoch keine signifikante Beeinflussung der Faserlängenverteilung nachgewiesen werden (Tabelle 4.21).

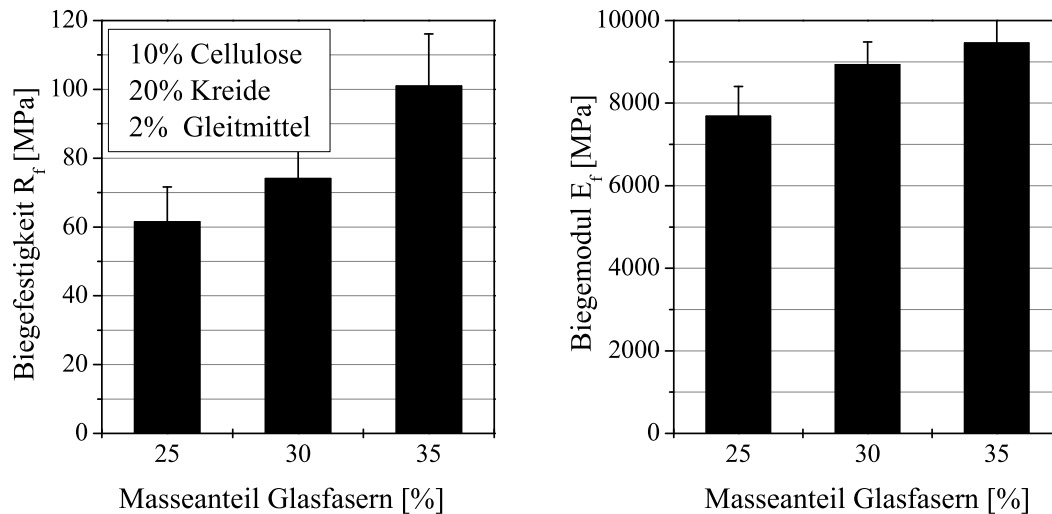


Bild 4.28: Einfluss des Glasfasergehaltes auf die Biegeeigenschaften der kompressionsgeformten Verbundwerkstoffe

Tabelle 4.20: Untersuchungen zum Einfluss der Glasfasergehaltes - Zusammensetzung der analysierten Melaminharzformmassen

Glasfasern	: 25/30/35 %	Cellulose	: 5 %
Sorte	: GS02 (PUR-Schlichte)	Gleitmittel	: 2 %
Kreide	: 20 %	MER-Harz	: 48/43/38 %

Tabelle 4.21: Einfluss des Glasfasergehaltes auf die Faserlängenverteilung

Faseranteil [%]	L_n [mm]	L_V [mm]	U
25	0,25	0,35	0,4
30	0,24	0,34	0,4
35	0,26	0,36	0,4

Einfluss verschiedener Füllstoffe und Adsorbentien

Der Einfluss verschiedener Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften der kompressionsgeformten Verbundwerkstoffe lässt sich primär auf Unterschiede in der Partikelgröße und -geometrie der verwendeten Füllstoffe zurückführen. Diese sind in Abschnitt 4.1.3 detailliert erläutert. Ein signifikanter Einfluss der Füllstoffart auf die Faserlängeneinkürzung im Aufbereitungsprozess kann nicht nachgewiesen werden.

In Bild 4.29 und Bild 4.30 sind die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Füllstoffart und vom Adsorber dargestellt. Bei einer Biegebeanspruchung wirken sich in erster Linie die unterschiedlichen Partikelgrößen der verwendeten Füllstoffe aus. Mit den feinen Kreidepartikeln ($d_{50} = 2,9 \mu\text{m}$) werden die höchsten Biegefestigkeiten und -festigkeiten erreicht, dagegen führt eine Füllung der Formmasse mit der größeren

Talkumsorte A20 ($d_{50} = 6,5 \mu\text{m}$) oder mit dem Adsorber Zeolith 4A ($d_{50} = 8,8 \mu\text{m}$) zu einer deutlichen Verringerung der Werkstoffkennwerte. Die Zugfestigkeit und der

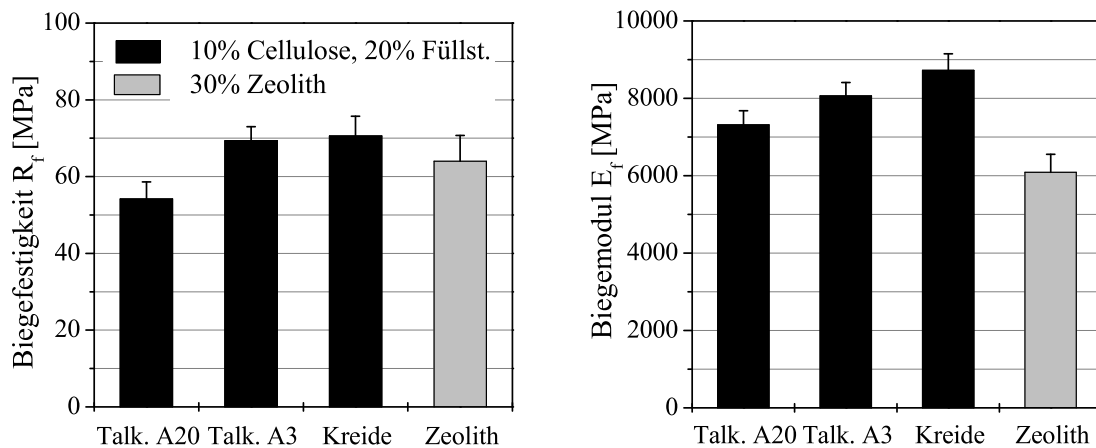


Bild 4.29: Einfluss verschiedener Füllstoffe und Adsorbentien auf die Biegeeigenschaften der kompressionsgeformten Verbundwerkstoffe

Elastizitätsmodul sind bei Verwendung der feinen Talkumsorte A3 als Füllstoff am größten. Ursache dafür ist die plättchenförmigen Geometrie der Talkumpartikel. Diese erlaubt es den Talkumpartikeln, im Gegensatz zu den körnerförmigen Kreidepartikeln, eine definierte Ausrichtung anzunehmen und somit unter Zugbelastung als Verstärkungsmittel zu fungieren.

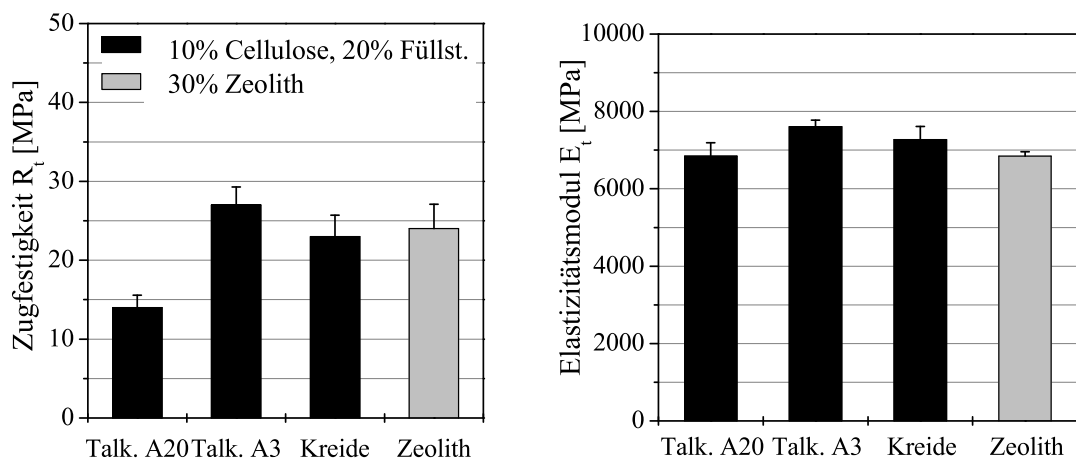


Bild 4.30: Einfluss verschiedener Füllstoffe und Adsorbentien auf die Zugeigenschaften der kompressionsgeformten Verbundwerkstoffe

Der Einsatz von Zeolith als Adsorber erfordert im Gegensatz zum Cellulosemehl die Einstellung eines größeren Adsorberanteils in der Formmasse, so dass der Zeolith gleich-

zeitig als Füllstoff dient. Dies führt zu einer geringfügigen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften gegenüber den mit Talkum und Kreide gefüllten Verbundwerkstoffen.

4.6.2 Eigenschaften der spritzgegossenen Verbundwerkstoffe

Damit die mechanischen Eigenschaften der spritzgegossenen Bauteile dem Anforderungsprofil entsprechen, ist eine genaue Abstimmung des Verfahrensmodus sowie der Prozessparameter mit der Reaktionskinetik und den Fließeigenschaften der zu verarbeitenden Formmasse erforderlich. Bild 4.31 zeigt, wie sich die Prozessgestaltung bei der Verarbeitung einer zeolithgefüllten Formmasse auf die Morphologie der ausgehärteten Bauteile auswirkt. Beim Verfahrensmodus Spritzgießen führen die ungenügende Verdichtung der Formmasse in der Einspritzphase sowie der geringe Werkzeuginnendruck in der Nachdruck- und Aushärtphase zu einer porösen Mikrostruktur. Der niedrige Werkzeuginnendruck begünstigt zudem die Entstehung von Gasblasen aus freiwerdenden Kondensaten (Bild 4.31A). Im Verfahrensmodus Spritzprägen kann die Formmasse besser verdichtet werden, so dass die erzeugten Zugproben deutlich weniger und kleinere Poren aufweisen. Aufgrund des geringen Werkzeuginnendruckes sind die geprägten Bauteile jedoch auch von Gasblasen durchsetzt (Bild 4.31B). Die Morphologie

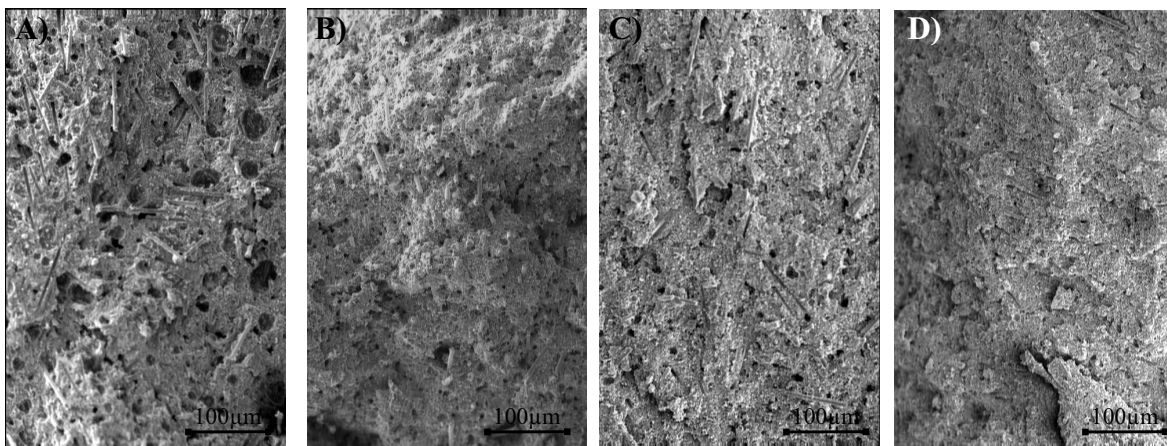


Bild 4.31: Einfluss der Prozessführung auf die Morphologie der Melaminharzverbundwerkstoffe: A) Spritzgießen, B) Spritzprägen, C) Lüften ($t_L = 20\text{ s}$), D) Lüften ($t_L = 60\text{ s}$)

der im Verfahrensmodus Lüften hergestellten Zugproben hängt von der Entlüftungszeit ab. Während sich bei einer zu kurzen Entlüftungszeit weiterhin Poren und Gasblasen im Bauteil bilden (Bild 4.31C), wird bei einer optimierten Entlüftungsdauer die Bildung von Gasblasen verhindert und aufgrund des stark erhöhten Werkzeuginnendruckes die Reaktionsschwindung des Harzes kompensiert. Die erzeugten Zugproben sind demzufolge durch eine kompakte, nahezu porenfreie Mikrostruktur gekennzeichnet (Bild 4.31D).

Die bei dem Verarbeitungsverfahren eingestellte Morphologie bestimmt neben dem Vernetzungsgrad die mechanischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe. Deshalb ergeben sich erwartungsgemäß bei den im optimierten Lüftverfahren hergestellten Zugproben die besten mechanischen Eigenschaften (Bild 4.32). Bei einer Reduktion der

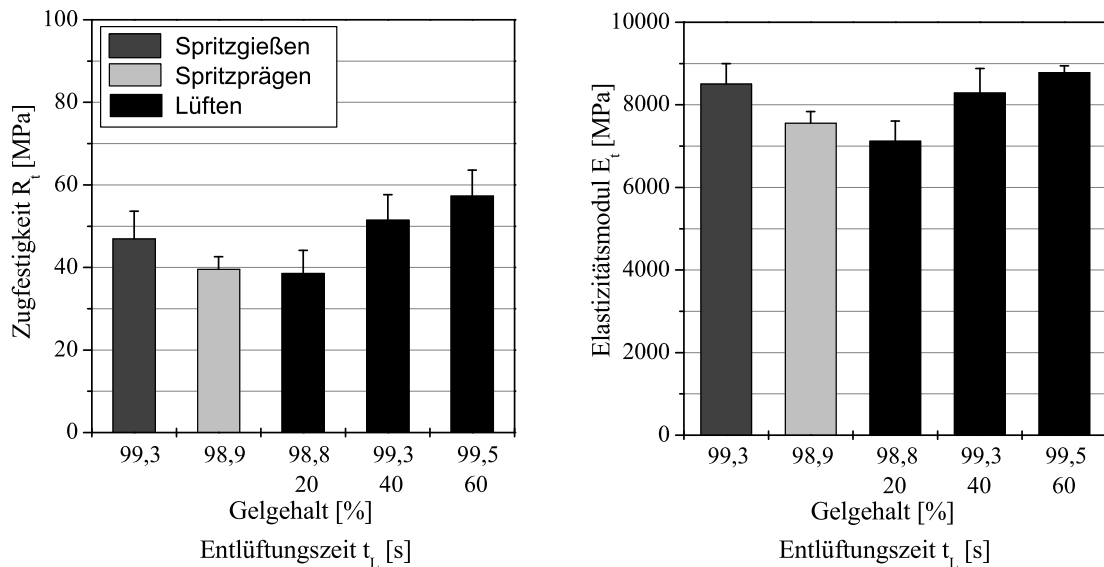


Bild 4.32: Einfluss der Prozessführung auf die Zugeigenschaften der Melaminharzverbundwerkstoffe

Entlüftungszeit führt die poröse Mikrostruktur sowie der niedrigere Vernetzungsgrad zu einem Abfall der Zugfestigkeit und des Elastizitätsmoduls. Die niedrigsten mechanischen Kennwerte werden beim Spritzprägen erzielt. Die Ursache dafür liegt primär, neben dem Vorhandensein von Poren und Gasblasen, in einer nicht ausreichenden und ungleichmäßigen Aushärtung der Zugproben. Im Verfahrensmodus Spritzgießen können aufgrund der hinreichenden und gleichmäßigen Probenaushärtung wesentlich bessere Zugeigenschaften erzielt werden. Infolge der ausgeprägten porösen Mikrostruktur ist die Festigkeit der erzeugten Prüfkörper jedoch niedriger als beim Lüften. Der Elastizitätsmodul einer Formmasse wird hauptsächlich vom Vernetzungsgrad des ausgehärteten Verbundwerkstoffes bestimmt. Porositäten und Gasblasen haben keinen Einfluss auf die Steifigkeit. Die Elastizitätsmodule von Zugproben mit einem ähnlichen Gelgehalt weisen deshalb annähernd die gleichen Werte auf.

5

Entwicklung von naturfaserverstärkten Melaminharz-Verbundwerkstoffen

Im vorliegenden Kapitel werden die wesentlichen Entwicklungsschritte zur Erzeugung naturfaserverstärkter Melaminharzverbundwerkstoffe mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vorgestellt. Zunächst werden die spezifischen Eigenschaften der Naturfasern sowie deren Wechselwirkungen mit der Melaminharzmatrix beschrieben und anschließend die erforderlichen Rezepturoptimierungen abgeleitet. Im Mittelpunkt dabei stehen die prozess-taugliche Einstellung der Reaktionskinetik durch den gezielten Einsatz von Säurefängern sowie die Optimierung der Faser/Matrix-Haftung mit geeigneten Haftvermittlern. Nach einer detaillierten Beschreibung des aus Extrusion und Kompressionsformen bestehenden zweistufigen Verarbeitungsprozesses wird der Einfluss des Aufbereitungsprozesses und der Formmasserezeptur auf die Eigenschaften der Verbundwerkstoffe diskutiert. Schwerpunkte dabei bilden die Optimierung der Schneckengeometrie sowie den Einfluss der Fasermodifizierung und -präparation.

5.1 Versuchsmaterialien

Naturfasern haben gegenüber Glasfasern eine viel geringere Dichte und werden deshalb, um einen entsprechenden Verstärkungseffekt zu erzielen, mit einem deutlich höheren Volumenanteil in die Harzmatrix eingearbeitet. Infolgedessen sind Reibungseffekte und die damit verbundene Dissipationswärme noch stärker als bei glasfaserverstärkten Formmassen ausgeprägt. Bei der Aufbereitung mit einem Doppelschneckenextruder wird deshalb der maximale Masseanteil der Naturfasern im Verbundwerkstoff auf 30 %

begrenzt. Des Weiteren werden den naturfaserverstärkten Formmassen zur Optimierung der Verarbeitungs- und Werkstoffeigenschaften folgende Additive zugesetzt:

- 1 – 2 % Haftvermittler,
- 0,5 – 5 % Säurefänger,
- 1 – 2 % Gleitmittel (Abschnitt 4.1.4).

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften enthalten einige der Formmassen ergänzend zur Naturfaserverstärkung Füllstoffe (Abschnitt 4.1.3). Dadurch werden jedoch einige Vorteile von Naturfaser-Composites, wie z.B. die geringe Dichte, abgeschwächt.

5.1.1 Naturfasern

Naturfasern zeichnen sich gegenüber anorganischen Verstärkungsfasern durch eine geringe Dichte, eine nahezu vollständige energetische Verwertbarkeit, physiologische Unbedenklichkeit sowie eine positive CO_2 -Bilanz aus. Darüber hinaus weisen Naturfasern eine absorbierende Wirkung gegenüber flüchtigen Reaktionsprodukten, wie z.B. Methanol, Formaldehyd oder Wasser, auf und sind daher insbesondere für Melaminharze als Verstärkungsfasern von Interesse. Als Verstärkungsfasern für polymere Verbundwerkstoffe kommen inzwischen die verschiedensten Naturfasern zum Einsatz. Diese werden alle aus Pflanzenstängeln oder -blättern gewonnen und weisen prinzipiell eine ähnliche Mikrostruktur auf. Die so genannte technische Naturfaser stellt dabei ein Faserbündel dar, welches aus 10–50 Elementarfasern besteht (Bild 5.1).

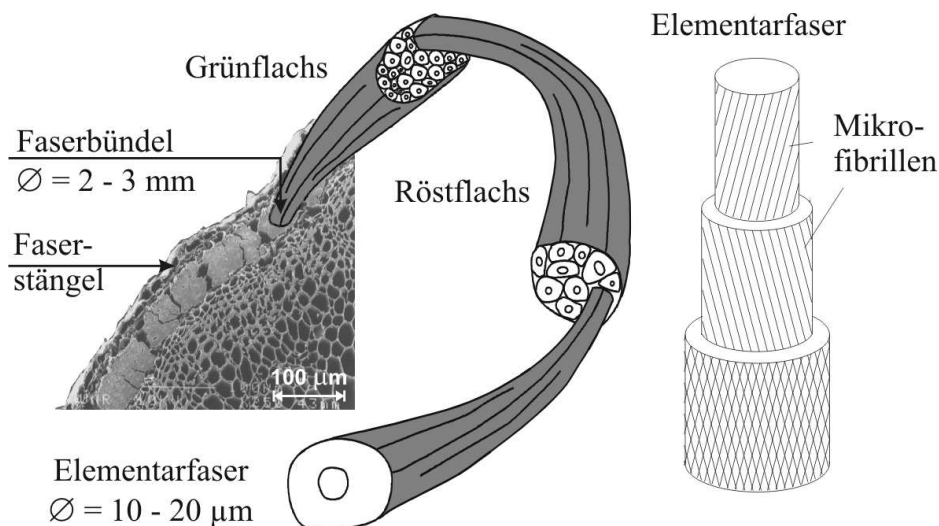


Bild 5.1: Aufbau einer Naturfaser

Die Elementarfasern werden innerhalb dieses Bündels durch Kittsubstanzen (Lignin, Pektin, Hemicellulose) zusammengehalten. Eine Elementarfaser besteht aus kristallinen Cellulosefibrillen (Mikrofibrillen), die je nach Fasersorte durch eine spezifische Geometrie sowie einen spezifischen Neigungswinkel zur Faserlängsachse gekennzeichnet sind.

Die sortenspezifische Anordnung und Geometrie der Elementarfasern hat einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der jeweiligen Naturfaser. Darüber hinaus werden die Fasereigenschaften von Gehalt, Polymerisationsgrad sowie Kristallinität der enthaltenen Cellulose bestimmt [39]. Zur Verstärkung der betrachteten Melaminetherharze kommen Röstflachsfasern der Füssener Textil AG zum Einsatz (Typ *W25*). Beim Flachs sind die Mikrofibrillen in einem besonders geringen Neigungswinkel zur Faserlängsachse angeordnet. Der daraus resultierende hohe Orientierungsgrad führt zu hohen Faserfestigkeiten und geringen Reißdehnungen [49]. In Tabelle 5.1 sind die wichtigsten Eigenschaften der eingesetzten Flachsfasern zusammengestellt.

Untersuchungen von BAUMGARTL und SCHLARB haben gezeigt, dass die spezifische

Tabelle 5.1: Eigenschaften der verarbeiteten Flachsfasern im nicht modifizierten Zustand

mittlere Stapellänge	42 mm
mittlere Festigkeit	35 – 40 cN/tex
mittlere Feinheit	4,5 – 5 dtex
Feuchtegehalt	6,7 %

Festigkeit von Röstflachs bei ca. 70% des Wertes von E-Glasfasern liegt [3] und somit flachsfaserverstärkte Verbunde durchaus mit glasfaserverstärkten Werkstoffen konkurrieren können. Um jedoch das Verstärkungspotenzials von Naturfasern optimal auszunutzen, ist ein Aufschluss der Faserbündel, idealerweise bis hin zur Elementarfaser, erforderlich [40]. Der Grund dafür liegt in einer geringeren Kerbwirkung der Elementarfasern gegenüber den dickeren Faserbündeln. Darüber hinaus steigt mit zunehmendem Faserdurchmesser und zunehmender Faserlänge die Wahrscheinlichkeit für strukturelle Schwachstellen entlang der Fasern, woraus ein zusätzliches Absinken der erzielbaren Werkstoffeigenschaften gegenüber elementarfaserverstärkten Verbundwerkstoffen resultiert. Der Aufschluss der Naturfaserbündel sollte jedoch möglichst schonend erfolgen, so dass die Faserlängenreduktion minimal bleibt. Im statischen Belastungsfall wird durch die kritische Faserlänge l_c ein Mindestwert beschrieben, der erforderlich ist, um die volle Verstärkungswirkung der Fasern zu erreichen:

$$l_c = \frac{\sigma_{B,F} \cdot d_F}{2 \tau_B} = \frac{\sigma_{B,F} \cdot d_F}{2 \cdot 0,6 \cdot \sigma_{B,M}} \quad \begin{array}{l} \sigma_{B,F} \text{ Faserfestigkeit} \\ \sigma_{B,M} \text{ Matrixfestigkeit} \\ d_F \text{ Faserdurchmesser} \end{array} \quad (5.1)$$

Dieser Mindestwert sollte deutlich überschritten sein, da die realen Belastungsfälle im Allgemeinen eine höhere Mindestfaserlänge erfordern. Weitere Eigenschaftsverbesserungen, insbesondere im Hinblick auf das dynamische Materialverhalten, sind durch die Generierung eines hohen Langfaseranteils möglich.

Der Nachteil von Naturfasern gegenüber mineralischen Verstärkungsfasern besteht in der geringeren thermischen Beständigkeit. Die thermische Stabilität und das Abbauverhalten von Naturfasern wird, wie auch die mechanischen Eigenschaften, von der Zusammensetzung und der Morphologie der Naturfasern bestimmt. Neben einer Abnahme der Festigkeit äußert sich der thermische Abbau in Geruchsemissionen und Verfärbungen. Generell sollten Naturfasern nicht bei Temperaturen über 200°C verarbeitet werden, aber auch bei niedrigeren Temperaturen ist die Beanspruchungszeit möglichst gering zu halten [51]. Mit Blick auf die pH-Wert-sensitive Vernetzungskinetik von Melaminetherharzen sind zudem die Abbauprodukte von thermisch belasteten Naturfasern von besonderer Bedeutung. Sowohl Cellulose als auch die enthaltenen Kittsubstanzen können unter Einwirkung von hohen Temperaturen zu Huminsäuren oxidieren und infolgedessen eine pH-Wert-Reduzierung in der Formmasse bewirken. Inwieweit die verwendeten Melaminetherharze diesen Oxidationsprozess bei der Formmasseaufbereitung beeinflussen, kann messtechnisch nicht ermittelt werden. Unter Luftatmosphäre lässt sich jedoch eine tendenzielle Verschiebung des pH-Wertes in den sauren Bereich mit zunehmender thermischer Belastung nachweisen (Tabelle 5.2), so dass von einer katalytischen Wirkung der Naturfasern ausgegangen werden muss.

Tabelle 5.2: Extrapolierte pH-Werte von nicht modifizierten Flachfasern in Abhängigkeit von der thermischen Belastung [64]

thermische Belastung		pH-Wert
Temperatur	Zeit	
unbelastet		6, 5
120°C	10 min	6, 4
140°C	10 min	6, 3

Unter Berücksichtigung der spezifischen Eigenschaften von Naturfasern können somit die folgenden Zielsetzungen bei der Entwicklung eines Aufbereitungsprozesses abgeleitet werden:

- Erzielung eines weitreichenden Faseraufschlusses, idealerweise bis zur Elementarfaser,
- Generierung eines möglichst hohen Langfaseranteils,
- Minimierung des thermischen Abbaus.

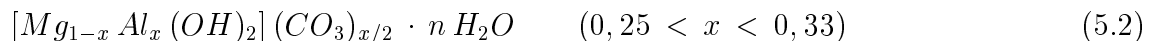
5.1.2 Säurefänger

Der Einsatz von Säurefängern ist erforderlich, um den katalytischen Effekt der Naturfasern auf die Melaminharzvernetzung zu kompensieren (Abschnitt 5.1.1). Ziel ist

es, die im Temperaturbereich zwischen 80°C und 140°C entstehenden Huminsäuren zu neutralisieren und somit die im Extruder zur Verfügung stehende Umformzeit zu erhöhen. Potenzielle Säurefänger zeichnen sich durch eine einfache Anwendung aus, d.h. sie sind entweder als Lösung zur Fasermodifizierung einsetzbar oder können direkt in die Matrix eingearbeitet werden. Darüber hinaus sollten die ausgewählten Säurefänger unter den eingestellten Prozessbedingungen ihren höchsten Wirkungsgrad aufweisen, sich aber außerhalb ihrer Säurefängerfunktion weitestgehend inert gegenüber der Formmasse verhalten. Weitere Überlegungen bei der Auswahl des Säurefängers sind die physiologische Unbedenklichkeit und der Kostenaufwand. Die genannten Voraussetzungen werden von ausgewählten Metallsalzen und einigen tertiären Aminen erfüllt. Diese werden im Folgenden beschrieben:

Metallsalze

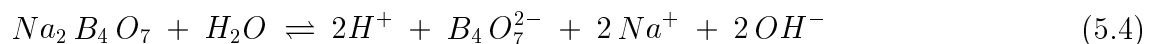
Als Säurefänger sind die komplexen Salze von Alkali- und einigen Erdalkalimetallen geeignet. Die Wirkung dieser Salze basiert auf der Entstehung von Laugen in Gegenwart von Wasser. Detaillierte Untersuchungen erfolgen an dem Hydrotalcit *Hycite* 713 der Firma Ciba und an einem Natriumtetraborat-Decahydrat (*Borax*). Bei *Hycite* 713 handelt es sich um ein Magnesium/Aluminium-Hydroxycarbonat-Hydrat mit der chemischen Formel:



Hycite 713 liegt als sehr feines, weißes, wasserunlösliches Pulver vor und ist somit für eine Fasermodifizierung nicht geeignet. Stattdessen wird es als Additiv direkt in die Harzmatrix eingearbeitet. Das Haupteinsatzgebiet von *Hycite* 713 ist die Neutralisierung von Säurerestmengen in Polyolefinen durch den Austausch von Carbonat-Anionen gegen Chlorid-Ionen. Das verwendete *Borax* ist ebenfalls eine Komplexverbindung, deren Konstitution mit folgender Formel beschrieben werden kann:



Die basische Wirkung von Borax basiert auf der Bildung von Natronlauge:



Borax liegt als weißes Pulver vor und ist im Gegensatz zu *Hycite* 713 wasserlöslich. Infolgedessen kann Borax entweder als wässrige Lösung zur Fasermodifizierung verwendet oder als Feststoff der Matrix zugeführt werden.

Tertiäre Amine

Tertiäre Amine binden die entstehenden Säuregruppen durch die Bildung von Ammoniumsalzen (Bild 5.2). Diese verbleiben in der Formmasse, können jedoch bei hohen Temperaturen ($T > 180^{\circ}\text{C}$) wieder zu Säuren und Basen dissoziieren. Findet die Dissoziation der entstandenen Ammoniumsalze bei der Formmasseverarbeitung statt, können tertiäre Amine somit gezielt zur Verkürzung der Zykluszeit eingesetzt werden.

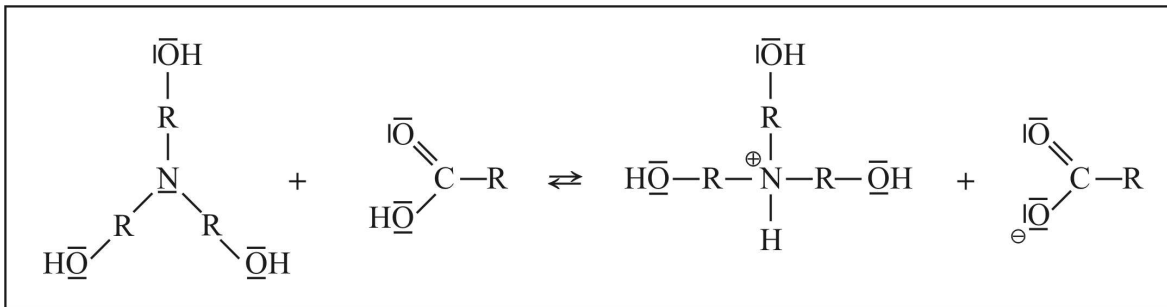


Bild 5.2: Wirkungsweise von tertiären Aminen

Für die Aufbereitung naturfaserverstärkter Melaminharzformmassen sind in erster Linie langkettige Trialkyl- und Trihydroxyalkylamine geeignet, da diese unter den herrschenden Prozessbedingungen nicht verdampfen und sich nicht zersetzen. Konkrete Untersuchungen erfolgen deshalb an einem Tributylamin und einem Triisopropanolamin. Tributylamin (Summenformel: $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_3 \text{N}$) liegt als klare, hygroskopische aber wasserunlösliche Flüssigkeit vor und kann somit über eine Flüssigdosierung dem Aufbereitungsaggregat zugeführt werden. Triisopropanolamin (Summenformel: $(\text{CH}_3 - \text{COH} - \text{CH}_2)_3 \text{N}$) hat bei Raumtemperatur eine wachsähnliche Konsistenz und schmilzt erst bei ca. 50°C . Diese Eigenschaft kann bei der Herstellung von Naturfaser-Pellets ausgenutzt werden (Abschnitt 5.4). Aufgrund der enthaltenen Hydroxylgruppen kann Triisopropanolamin zusätzliche Säuregruppen in einer Veresterungsreaktion binden, so dass Triisopropanolamin gegenüber Tributylamin eine erhöhte Basizität aufweist.

5.1.3 Haftvermittler

Prinzipiell ist die Grenzflächenadhäsion zwischen Melaminharzen und Naturfasern größer als bei Glasfasern oder anderen anorganischen Füllstoffen. Die funktionellen Gruppen der Melaminharze und die OH-Gruppen der im Flachs enthaltenen Cellulose ermöglichen die Entstehung von Wasserstoffbrückenbindungen; sie sind zudem die Voraussetzung für die Ausbildung von kovalenten Bindungen. Eine Betrachtung der Bruchfläche von naturfaserverstärkten MER-Verbunden im unvernetzten Zustand bestätigt das Vorhandensein von Wechselwirkungen zwischen der Harzmatrix und den inkorporierten Naturfasern (Bild 5.3A). Die Fasern sind vollständig mit dem Melaminharz benetzt und daher innerhalb der Bruchfläche nur schwer zu identifizieren. Mit fortschreitender Aushärtung der Harzmatrix geht die sehr gute Faser/Matrix-Ankopplung jedoch weitestgehend verloren, die Harzmatrix scheint sich von den Faseroberflächen zurückzuziehen (Bild 5.3B). Die Bruchflächen der vollständig ausgehärteten Verbundwerkstoffe deuten schließlich auf eine sehr schlechte Faser/Matrix-Haftung hin. Die Naturfasern heben sich deutlich von der Matrix ab, da die Faseroberflächen nahezu keine Harzrückstände aufweisen. Darüber hinaus werden die Fasern infolge des Sprödbrechens aus der Harzmatrix herausgezogen, wobei zwischen den Fasern und der

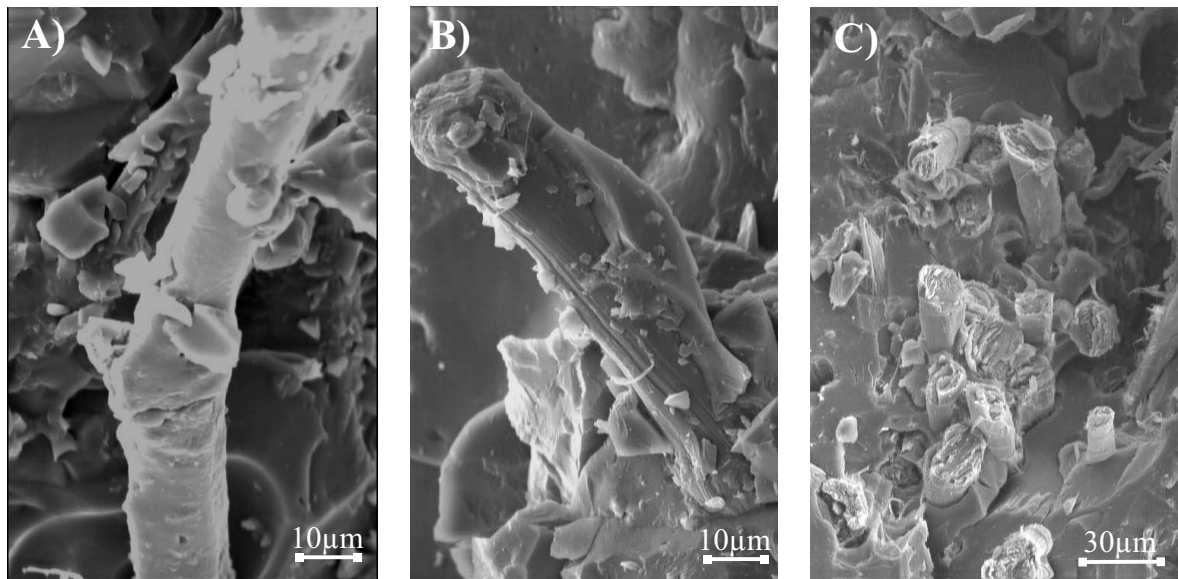


Bild 5.3: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von MER-Naturfaserverbunden: A) im unvernetzten Zustand, B) bei fortgeschrittener Vernetzung und C) ausgehärtete Probe

Matrix deutliche Spalte erkennbar sind (Bild 5.3C). Eine Ursache für den Rückgang der Faser/Matrix-Haftung mit zunehmendem Aushärtegrad ist die Reaktionsschwindigkeit des Harzes. Mit der Aushärtung nimmt das Harz eine starre 3D-Struktur ein (Abschnitt 3.1), so dass ein Zusammentreffen der funktionellen Endgruppen von Faser und Matrix unwahrscheinlicher wird. Des Weiteren ist die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen Cellulose und Melaminharzen pH-Wert-abhängig. Während im sauren Bereich Selbstkondensationsreaktionen des Harzes dominieren, führt eine Erhöhung des pH-Wertes zu einer Verlangsamung der Harzvernetzung und damit zu einer Begünstigung von Ko-Kondensationsreaktionen zwischen Melaminharz und Cellulose (Abschnitt 3.2.2). Mit der Inkorporierung von unbehandelten Flachfasern verschiebt sich der pH-Wert während der Aufbereitung in den sauren Bereich, so dass vor allem Selbstkondensationsreaktionen der Harzmatrix stattfinden. Um eine gute Faser/Matrix-Ankopplung zu erzielen, ist aufgrund der beschriebenen Phänomene der Einsatz eines Haftvermittlers erforderlich, welcher die folgenden Anforderungen erfüllt:

- Ein potenzieller Haftvermittler sollte die katalytische Wirkung der Naturfasern nicht verstärken, sondern im Idealfall kompensieren. Der pH-Wert des Haftvermittlers sollte also möglichst hoch sein.
- Die Wahrscheinlichkeit von kovalenten Faser/Matrix-Bindungen wird durch den Einsatz langkettiger Haftvermittlermoleküle erhöht, da diese in der Lage sind, sich in den starren 3D-Aufbau der ausgehärteten Harzmatrix einzufügen.
- Potenzielle Haftvermittler sollten zudem mindestens bifunktionell sein, so dass sie in der Lage sind sowohl mit dem Melaminetherharz als auch mit der Faseroberfläche in Wechselwirkung zu treten.

- Darüber hinaus spielt bei der Auswahl der Haftvermittler auch deren Handhabung eine wichtige Rolle. Ein geeigneter Haftvermittler ist in den Aufbereitungsprozess integrierbar, d.h. der Haftvermittler kann entweder bei den bestehenden Prozessbedingungen homogen in die Matrix eingearbeitet (Pfropfen der Matrix) oder direkt auf die Fasern appliziert werden.

Unter Berücksichtigung der oben genannten Punkte wurden die folgenden Haftvermittler evaluiert:

- wasserlösliche Vorstufe des eingesetzten MER-Harzes,
- alkalische Lösungen,
- bifunktionale Aminosilane.

Alkalische Lösungen dienen gleichzeitig als Säurefänger und werden daher in Abschnitt 5.1.2 diskutiert.

Vorstufe des MER-Harzes als Haftvermittler

Mit dem Einsatz eines bei der MER-Herstellung anfallenden Vorproduktes als Haftvermittler ist die Kompatibilität mit der Harzmatrix sichergestellt. Ideal wäre eine wasserlösliche Vorstufe des eingesetzten MER-Harzes, da diese auch in niedrigen Konzentrationen ($< 1\%$) homogen auf der Faseroberfläche verteilt werden kann (z.B. mittels Sprühauftrag). Da ein solches Produkt jedoch derzeit nicht existiert, wird im Folgenden die MER-Harz-Vorstufe *Lamelite 440* der Firma AMI hinsichtlich ihrer Eignung als Haftvermittler analysiert. *Lamelite 440* lässt sich bei einer Konzentration von 40–60 % mit Wasser zu einem Gel verarbeiten, welches zur Faserimprägnierung eingesetzt werden kann. Mit diesem vergleichsweise hochviskosen Gel kann jedoch der zu erzielende *Lamelite*-Gehalt nur sehr ungenau eingestellt werden.

Die REM-Aufnahmen in Bild 5.4 zeigen Bruchflächen von ausgehärteten MER-Verbundwerkstoffen mit 30 % Flachs und 3 – 5 % *Lamelite 440*. Auffallend sind die außerordentlich glatten Bruchflächen, welche weder Poren noch Risse aufweisen und damit auf ein sehr sprödes Werkstoffverhalten hindeuten. Die Faserimprägnierung mit *Lamelite 440* führt insgesamt zu einer besseren Ankopplung der Flachsfasern an die Melaminharzmatrix. Der Faserauszug (fibre-pull-out) der senkrecht zur Bruchfläche eingebundene Flachsfasern ist sehr gering und in den Faser/Matrix-Zwischenräumen sind dünne Fäden sichtbar (Bild 5.4B), welche vermutlich von der Imprägnierung verursacht werden. Parallel zur Bruchfläche orientierte Fasern zeigen ebenfalls eine gute Anbindung an die Harzmatrix. Deutliche Zeichen dafür sind der Verlauf der Bruchfläche durch die Fasern (Kohäsionsbruch) sowie die kaum erkennbaren Spalte zwischen den parallel orientierten Fasern und der Harzmatrix. Die mikroskopischen Analysen belegen somit, dass der Einsatz von MER-Vorstufen als Haftvermittler ein viel versprechender Ansatz zur Erhöhung der Faser/Matrix-Haftung und damit zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist. Um jedoch eine Versprödung der MER-Verbundwerkstoffe zu vermeiden, muss der *Lamelite*-Anteil in der Formmasse deutlich reduziert werden. Da dies mit dem gegenwärtig zur Verfügung stehenden hochviskosen *Lamelite*-Gel nicht praktikabel ist, soll an dieser Stelle auf weitere Untersuchungen verzichtet werden.

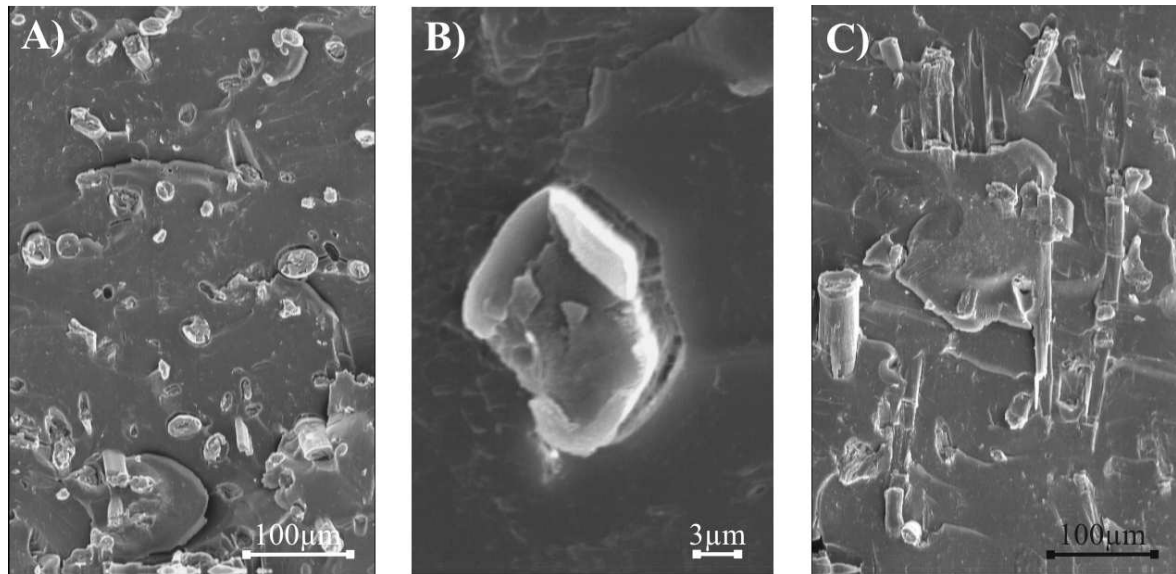


Bild 5.4: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von MER-Naturfaserverbunden: Einfluss einer Fasermodifizierung mit *Lamelite 440*

Bifunktionale Aminosilane

Bifunktionale Aminosilane sind potenzielle Haftvermittler, da die enthaltenen Aminogruppen mit dem Melaminharz kovalente Bindungen eingehen und die Silangruppen mit den OH-Gruppen an der Faseroberfläche reagieren können (vgl. Abschnitt 4.1.1). Die Reaktivität eines Aminosilan- Haftvermittlers hängt jedoch stark von seinem molekularen Aufbau und dem herrschenden pH-Wert ab. Die meisten Aminosilan- Haftvermittler sind bei hohen pH-Werten instabil und dementsprechend nur unter neutralen oder sauren Bedingungen reaktiv. Da das eingesetzte Melaminetherharz basisch ist und alkalische Säurefänger bei der Formmassenaufbereitung eingesetzt werden, ist die Auswahl an geeigneten Aminosilan- Haftvermittlern somit sehr eingeschränkt. In dem Verbundsystem MER/Flachs können die Aminosilane *Dynasilan DAMO* und *Dynasilan 2201* der Firma Degussa angewendet werden. Beide Haftvermittler sind flüssig und im neutralen sowie leicht basischen Bereich stabil, ihren optimalen Wirkungsgrad erreichen jedoch beide Haftvermittler erst bei einer Absenkung des pH-Wertes in den sauren Bereich. Die Anwendung der ausgewählten Aminosilan- Haftvermittler kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen:

- Vorbehandlung der Naturfasern mit einer Haftvermittlerlösung,
- Pfropfung der Haftvermittlermoleküle auf die Harzmatrix mittels einer Reaktivextrusion.

Die letztere Variante hat den Vorteil, dass die Applizierung der Haftvermittler direkt in den Aufbereitungsprozess integriert werden kann und somit ein weiterer Prozessschritt entfällt. Allerdings sind im Vergleich zu einer Faservorbehandlung größere Mengen an

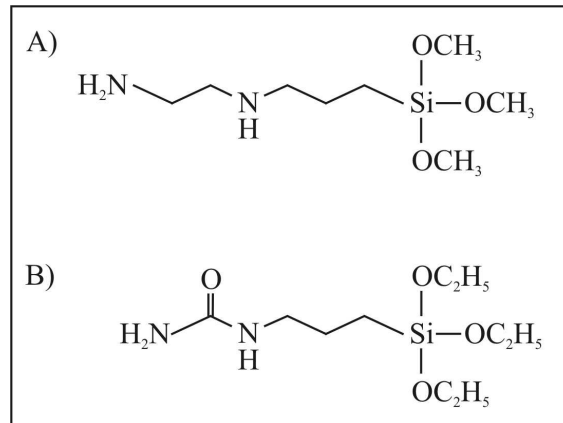


Bild 5.5: Chemische Struktur der eingesetzten Haftvermittler: A) *Dynasilan DAMO* und B) *Dynasilan 2201*

Haftvermittlerlösung erforderlich, da nicht alle in der Harzmatrix enthaltenen Haftvermittlermoleküle auch mit der Faseroberfläche reagieren. Für Voruntersuchungen werden die Haftvermittler zunächst als 5 %-ige Lösung auf die Fasern aufgetragen und die derart modifizierten Fasern nach einer Trocknung im Umluftofen in die Harzmatrix eingearbeitet. Da die eingesetzten Flachsfasern mit 6,5 einen leicht sauren pH-Wert aufweisen, liegen optimale Bedingungen für eine Ankopplung der Aminosilan-Haftvermittler an die Faseroberfläche vor.

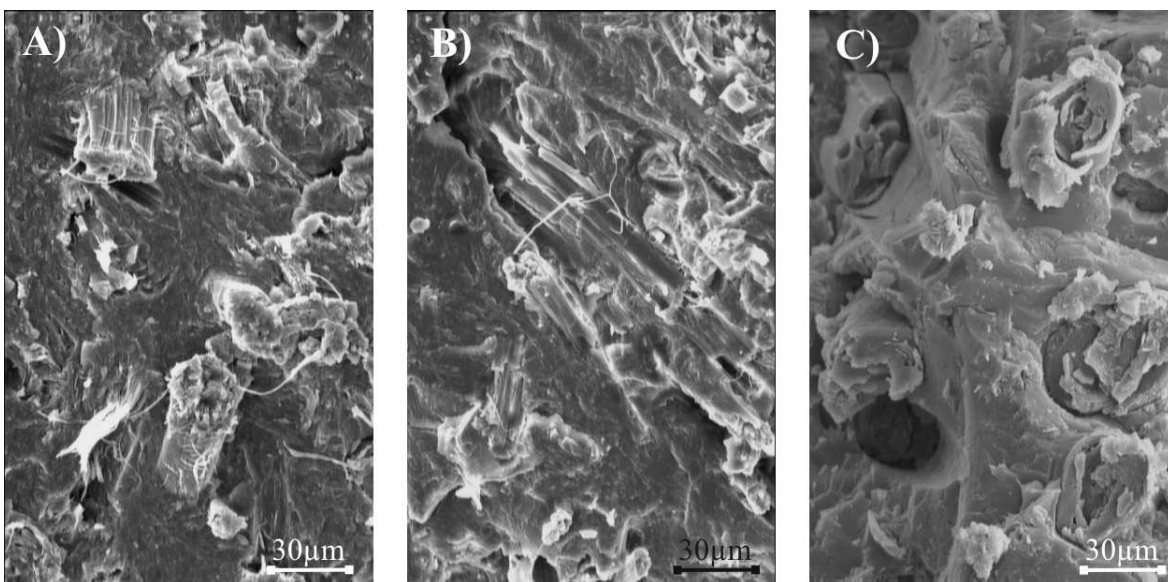


Bild 5.6: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von MER-Naturfaserverbunden: Einfluss einer Fasermodifizierung mit *Dynasilan DAMO*

Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) bestätigen, dass die Fasermodifizierung zu einer wesentlichen Verbesserung der Faser/Matrix-Haftung führt. In den Bruchflächen der ausgehärteten Proben sind sowohl die mit *Dynasilan DAMO* als auch die mit *Dynasilan 2201* modifizierten Fasern von der Harzmatrix kaum zu unterscheiden, da keine Spalte zwischen Harzmatrix und Faser erkennbar sind (Bild 5.6A,B und Bild 5.7A,B). Weitere Zeichen für eine gute Faser/Matrix-Anbindung sind der niedrige Faserauszug sowie der Kohäsionsbruch von parallel zur Bruchfläche orientierten Fasern.

Werden den zur Fasermodifizierung eingesetzten Aminosilanlösungen 5% des Säurefängers Borax zugesetzt, verringert sich die Wirkung der Aminosilan-Haftvermittler. In den REM-Aufnahmen werden nun schmale Spalte zwischen der Harzmatrix und den Fasern sichtbar. Zudem weisen die Bruchflächen vereinzelt Löcher von herausgezogenen Fasern auf (Bild 5.6C und Bild 5.7C). Ursache für die Reduzierung der Faser/Matrix-Wechselwirkungen ist die Erhöhung des pH-Wertes infolge der Borax-Anwendung, welche mit einer Verringerung der Haftvermittler-Reaktivität einhergeht. Gegenüber unbehandelten Naturfasern führt der Einsatz von Aminosilan-Haftvermittlern jedoch auch bei Zugabe von Borax zu einer deutlichen Verbesserung der Faser/Matrix-Haftung.

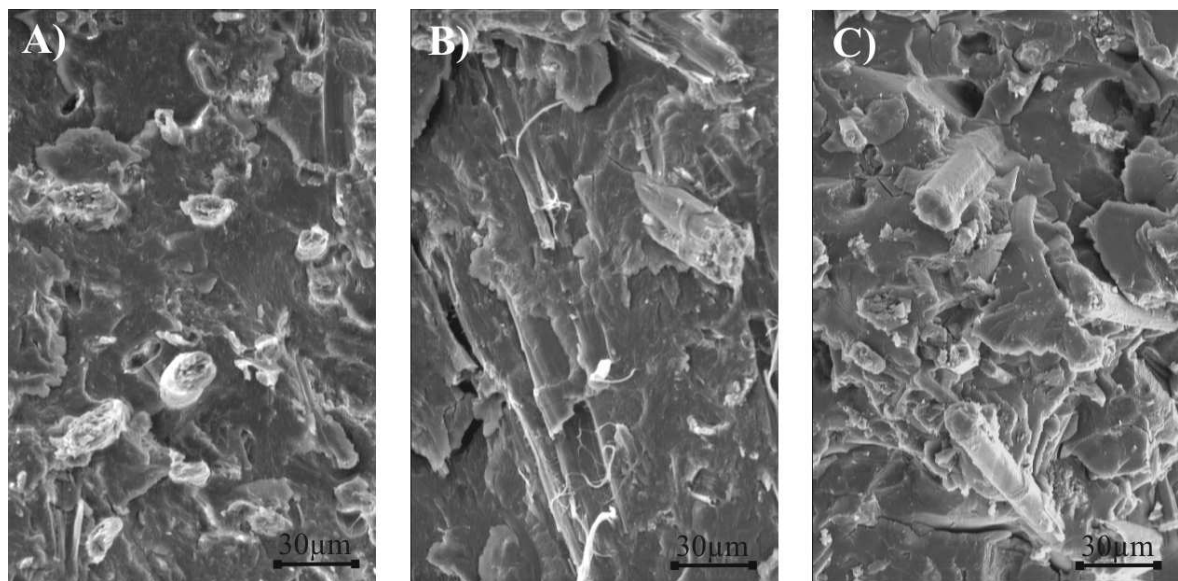


Bild 5.7: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von MER-Naturfaserverbunden: Einfluss einer Fasermodifizierung mit *Dynasilan 2201*

5.2 Angewandte Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der erzeugten Formmassen

Beurteilung der Formmassenhomogenität, der Faserlängenverteilung sowie der Faserdispergierung

Zur Beurteilung der Faserhomogenität und -dispergierung hat sich die Durchlichtanalyse von dünnen Platten als eine sehr aussagekräftige und einfache Methode bewährt. Die Herstellung der Proben erfolgt im Pressverfahren. Dazu werden die aufbereiteten, unvernetzten Formmassen bei 120°C zu ca. 1 mm dicken Probenplatten verpresst und diese anschließend abgekühlt. Im Durchlicht besteht ein sehr guter Kontrast zwischen den Naturfasern und der Melaminharzmatrix, so dass eine qualitative Bewertung der Morphologie durchgeführt werden kann. Insbesondere das Auftreten und die Häufigkeit der in Bild 5.8 dargestellten Strukturmerkmale bilden Anhaltspunkte für notwendige Prozess- und Rezepturoptimierungen.

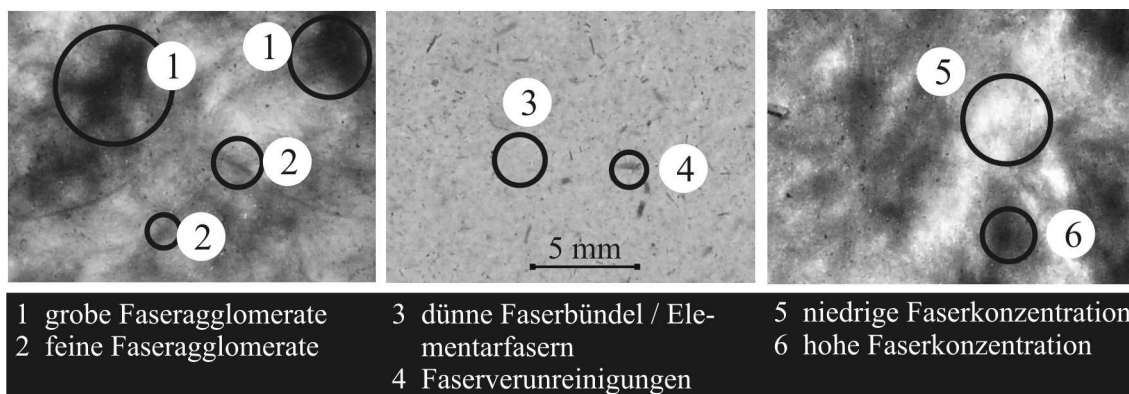


Bild 5.8: Typische Strukturmerkmale, die bei Durchlichtanalysen von naturfaserverstärkten Melaminharzformmassen detektiert werden können

Die Ermittlung der Faserlängenverteilung, wie sie bei den glasfaserverstärkten Formmassen durchgeführt wird, kann bei den naturfaserverstärkten Melaminharzen aus folgenden Gründen nicht umgesetzt werden:

- Aufgrund der Temperaturempfindlichkeit der Naturfasern ist eine Veraschung der Harzmatrix nicht möglich.
- Für die Extraktion der unvernetzten Harzmatrix existieren zwar Lösungsmittel, welche die Fasern nicht angreifen. Nach der Aufbereitung ist aber die Vernetzung des Harzes an der Faseroberfläche so weit fortgeschritten, dass mittels Heißextraktion lediglich ein Faserfilz gewonnen werden kann. Dieser lässt sich, ohne die Fasern zu beschädigen, nicht aufschließen.
- Selbst wenn es gelingen würde, die Naturfasern von der restlichen Formmasse zu trennen, ist die Anwendung einer automatisierten Bildanalyse nicht durchführbar. Die Naturfasern sind im Gegensatz zu den Glasfasern wesentlich flexibler sowie

länger. Sie sind daher oftmals gekrümmt und übereinander liegend angeordnet. Die Detektion von Einzelfasern ist damit nicht realisierbar.

Eine qualitative Beurteilung der erzielten Faserlängen ist durch die Kombination verschiedener mikroskopischer Analysen möglich. Dazu zählen die visuelle Einschätzung von Dünnschichtplatten mittels Durchlichtmikroskopie sowie die Vermessung einzelner in der Bruchfläche liegender Fasern mittels Rasterelektronenmikroskopie. Eine weitere Methode basiert darauf, nicht gehärtete Dünnschichtplatten an einer Soll-Bruchstelle auseinander zu ziehen und die Länge der ausgezogenen Fasern unter einem Mikroskop zu ermitteln. Dies ist möglich, weil im nicht gehärteten Zustand die kovalente Bindungen zwischen Fasern und Matrix noch nicht oder nur teilweise ausgebildet sind, so dass dem Faserauszug nur geringe Kräfte entgegen wirken.

Bewertung der Faser/Matrix-Haftung

Die qualitative Bewertung der Faser/Matrix-Haftung mittels Rasterelektronenmikroskopie erfolgt an Bruchflächen von Zug- und Biegeproben. Typische Kennzeichen für intensiv ausgeprägte Faser/Matrix-Wechselwirkungen sind hierbei:

- geringer Faserauszug (fibre-pull-out) von senkrecht zur Bruchfläche orientierten Fasern,
- Kohäsionsbruch in senkrecht zur Bruchfläche orientierten Fasern,
- Adhäsionsbruch innerhalb von Faserbündeln, die in der Bruchfläche liegen,
- Harzrückstände oder Harzummantelung auf aus der Bruchfläche herausstehenden Fasern,
- keine erkennbaren Spalten zwischen Fasern und Harzmatrix,
- keine oder nur wenige Hohlräume in der Matrix, die von herausgezogenen Fasern herrühren.

Die beschriebenen Strukturmerkmale sind in Bild 5.9 illustriert. Darüber hinaus bietet die Rasterelektronenmikroskopie eine gute Möglichkeit, Gasblasen, die sich in der Matrix bei einer ungenügenden Entgasung oder Adsorption bilden können, zu detektieren.

Mechanische Charakterisierung der naturfaserverstärkten Verbundwerkstoffe

Die mechanische Charakterisierung der ausgehärteten Verbundwerkstoffe umfasst, analog zu den mineralischen Melaminharzverbundwerkstoffen, IZOD-Schlagversuche, Dreipunkt-Biegeversuche und Zugprüfungen. In Vorbereitung dazu werden sowohl die Bandextrudate als auch die Granulate im Kompressionsformverfahren zu Platten der Abmessung $160\text{ mm} \cdot 160\text{ mm}$ ausgeformt und ausgehärtet, aus welchen anschließend die zu analysierenden Probekörper nach der in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Vorgehensweise gewonnen werden. Eine detaillierte Beschreibung der angewendeten Prüfverfahren und -parameter erfolgt in Abschnitt 4.2.2.

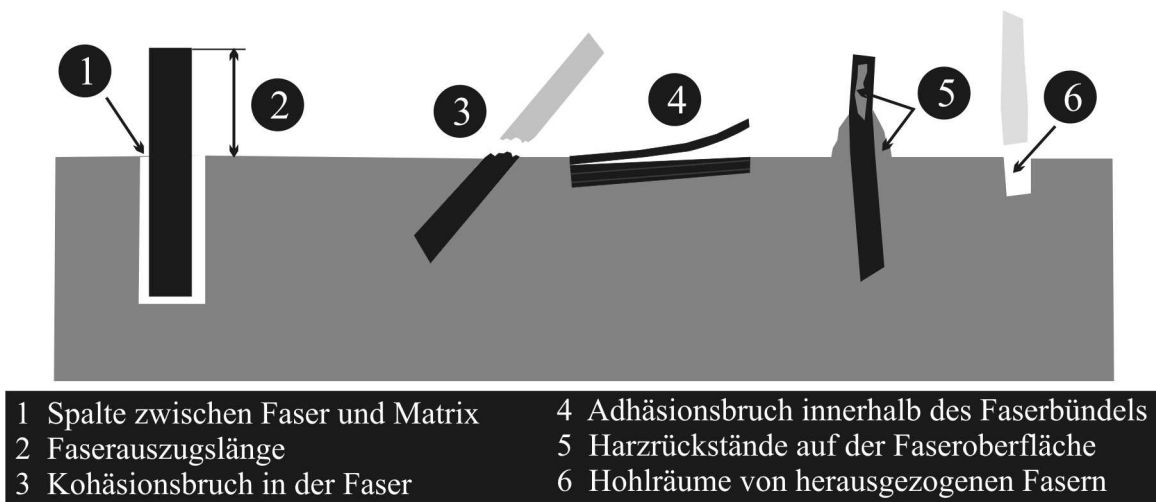


Bild 5.9: Typische Strukturmerkmale von Faser/Matrix-Verbundwerkstoffen

5.3 Voruntersuchungen zur Reaktionskinetik

Voruntersuchungen mit einem Messknetter dienen dazu, den Einfluss der Formmassezusammensetzung auf die bei der Aufbereitung zur Verfügung stehende Umformzeit nach der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Vorgehensweise zu ermitteln. Hierbei wird die Zeit bis zum Erreichen des Drehmomentmaximums t_{Mmax} näherungsweise mit der zur Verfügung stehenden Umformzeit gleichgesetzt. Ziel ist es, die Wirksamkeit der evaluierten Säurefänger sowie den Einfluss von Haftvermittlern zu analysieren.

Einfluss von Haftvermittlern

Eine Faserimprägnierung mit der MER-Vorstufe *Lamelite 440* kompensiert die katalytische Wirkung der Flachsfasern vollständig. Durch den Einsatz von *Lamelite 440* erhöht sich bei einer Verarbeitungstemperatur von $100^{\circ}C$ die Zeit bis zum Erreichen des Drehmomentmaximums t_{Mmax} von $11\ min$ auf $55\ min$ (Bild 5.10). Wird der Imprägnierung mit *Lamelite 440* zusätzlich eine alkalische Fasermodifizierung mit 5% iger Boraxlösung vorangeschaltet, findet über die gesamte Dauer des Knetversuchs von $70\ min$ keine Erhöhung des Drehmomentes und somit keine Aushärtung der Formmasse statt. Die Ursache für die veränderte Reaktionskinetik liegt in der besseren Benetzung der Faseroberflächen mit dem niedriger viskosen *Lamelite 440*. Die REM-Aufnahmen der Bruchflächen deuten zudem darauf hin, dass das eingesetzte *Lamelite*-Gel sogar in die Fasern eindringt und dadurch die Freisetzung katalytisch wirkender Huminsäuren in die MER-Formmasse blockiert. Dabei ist zu beachten, dass die Vernetzungskinetik von *Lamelite 440* im Vergleich zu dem Melaminetherharz deutlich weniger pH-sensitiv ist.

Die Aminosilan-Haftvermittler üben keinen messbaren Einfluss auf die Reaktionskinetik der Melaminetherharze aus, wenn sie auf die Fasern appliziert werden. Bild 5.11 zeigt dazu exemplarisch die Ergebnisse eines Knetversuches mit *Dynasilan DAMO*. Im Vergleich zu nicht modifizierten Flachsfasern führt die Faservorbehandlung hierbei zu keiner signifikanten Verschiebung des Drehmomentmaximums.

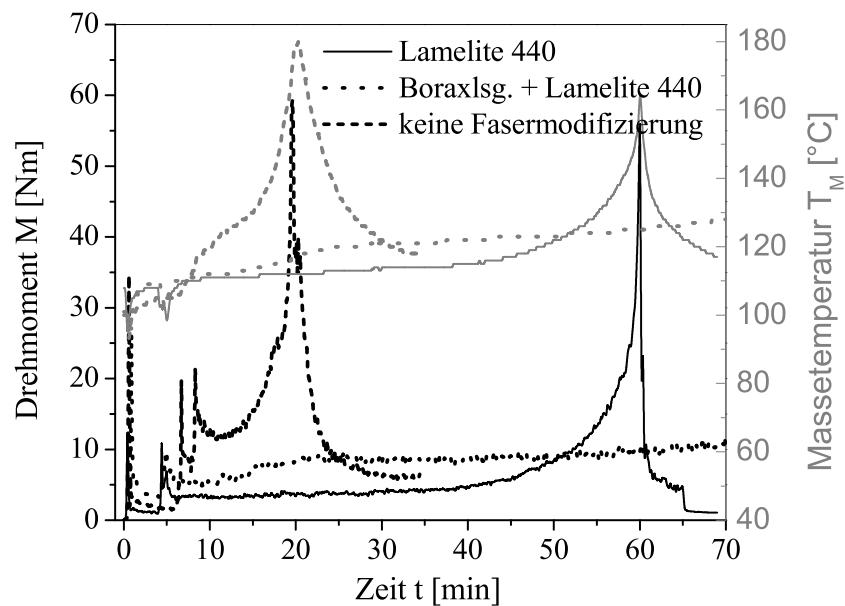


Bild 5.10: Einfluss einer Faserimprägnierung mit verschiedenen Haftvermittlerlösungen auf die Reaktionskinetik

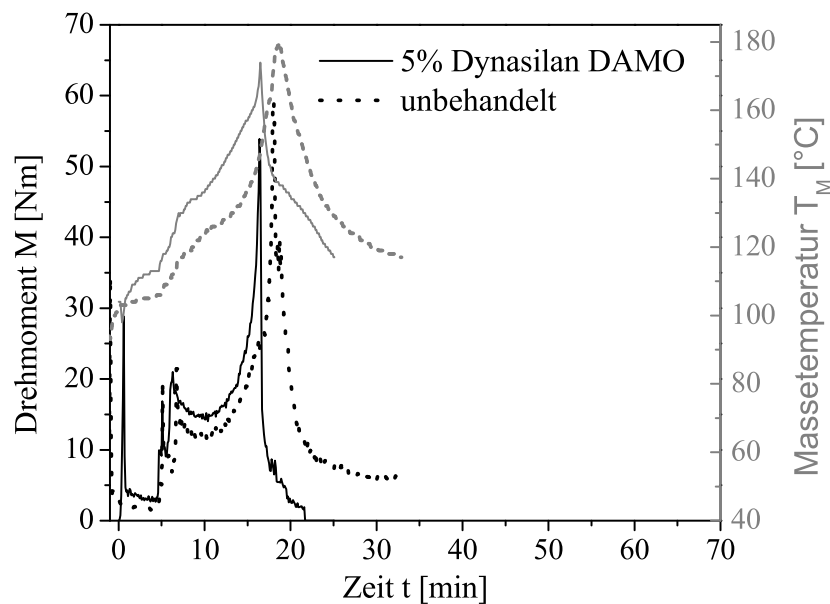


Bild 5.11: Einfluss einer Faserimprägnierung mit dem Haftvermittler *Dynasilan DAMO* auf die Reaktionskinetik

Einfluss von Säurefängern

Die Voruntersuchungen zur Wirksamkeit der Säurefänger erfolgen an einem vergleichsweise reaktiv eingestellten Melaminetherharz. Die ermittelten Reaktionszeiten sind deshalb nicht auf die bisherigen Untersuchungsergebnisse übertragbar, sondern geben in erster Linie qualitative Unterschiede zwischen den einzelnen Säurefängern wieder.

Die untersuchten Metallsalze unterscheiden sich in ihrem Wirkungsgrad. Während bei der Verwendung von Boraxpulver jedoch die Einarbeitung von 3,5% Additiv genügt, um eine signifikante Reaktionsverzögerung zu erreichen, müssen im Falle des Hydrotalcits mindestens 5% Additiv zugegeben werden, um einen vergleichbaren Effekt zu erzielen (Bild 5.12). Ursache dafür kann das in dem verwendeten Hydrotalcit *Hycite 713* enthaltene Aluminium sein (5.1), welches gegenüber Melaminetherharzen katalytisch wirkt und somit der Säurefängerfunktion entgegenwirkt. Um die Harzeigenschaften nicht zu verändern, sollte die Säurefängermenge möglichst gering gehalten werden. Die weiteren Untersuchungen erfolgen deshalb mit dem wirksameren Borax. Dennoch ist auch die Zugabe von geringen Mengen Boraxpulver mit einer Beeinflussung der Melaminharzmatrix hinsichtlich Reaktivität und Struktur verbunden. Bild 5.13 zeigt dazu die Ergebnisse von DSC-Messungen am Melaminetherharz. Diese belegen, dass die Zugabe von Borax zu einer deutlichen Verbreiterung und Abflachung des Vernetzungs-Peaks führt (Abschnitt 3.2). Darüber hinaus zeigen die lokalen Maxima bei 100°C und bei 150°C den Kristallwasserverlust des Borax an. Sowohl der Kristallwasserverlust als auch die Verbreiterung des Vernetzungs-Peaks führen zu einem verstärkten Aufschäumen der Formmasse und erschweren somit die Weiterverarbeitung. Der Einsatz einer

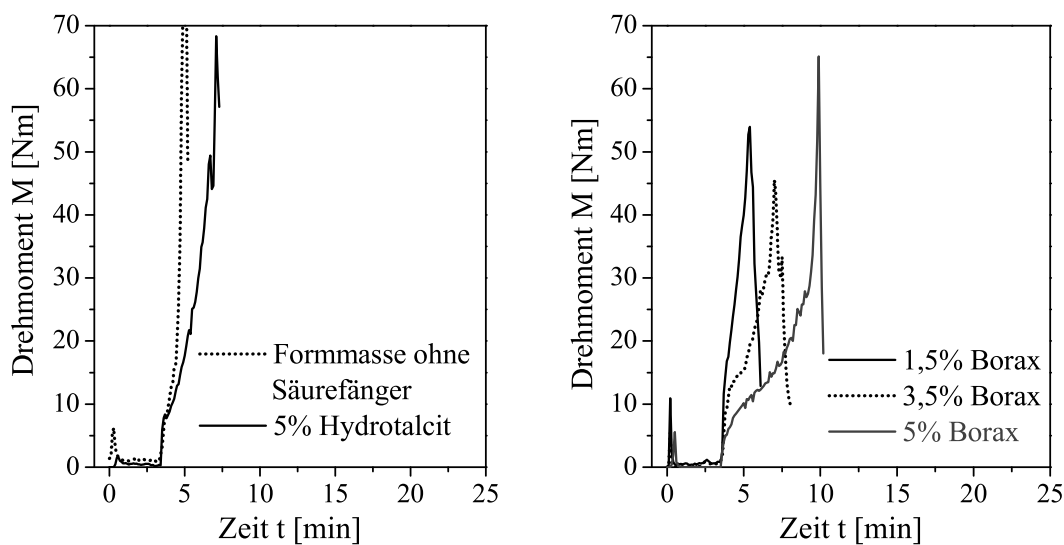


Bild 5.12: Einfluss von Säurefängern auf die Vernetzungskinetik von naturfaserverstärkten Melaminharzformmassen: Einarbeitung von Hydrotalcit- und Boraxpulver in eine naturfaserverstärkte Formmasse zur Neutralisierung der entstehenden Huminsäuren

Boraxlösung zur Modifizierung der Naturfasern hat gegenüber der Pulverdosierung den Vorteil, dass mit einer deutlich geringeren Menge an Säurefänger derselbe Effekt erzielt wird. Da sich die Säurefängermoleküle bereits an der Faseroberfläche befinden, können sie die dort entstehenden Huminsäuren sofort neutralisieren. Dagegen muss bei der Zugabe von Boraxpulver die gesamte Harzmatrix basischer eingestellt werden, um die freiwerdenden Säuren abzufangen. Bild 5.14 zeigt den Einfluss einer Fasermodifi-

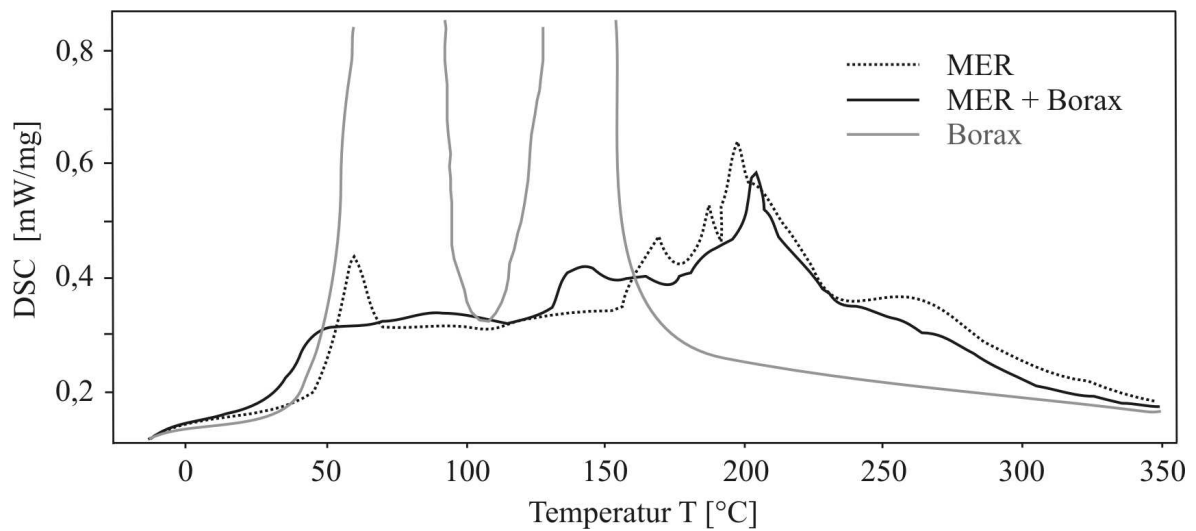


Bild 5.13: Einfluss von Borax auf die Reaktionskinetik von Melaminetherharzen

zierung mit 5%iger Boraxlösung (Borax-Gehalt in der Formmasse max. 1,5%) auf die Reaktionskinetik. Die Inkorporierung der modifizierten Fasern führt zu einer deutlichen Erhöhung der zur Verfügung stehenden Umformzeit. Bei der Verwendung einer durchschnittlich reaktiven Harzcharge beträgt die Initialzeit bis zum Einsetzen der Härtungsreaktion ca. 30 min, wohingegen bei der Einarbeitung unbehandelter Flachsfasern bereits nach ca. 5 min eine deutliche Beschleunigung der Vernetzungsreaktion eintritt.

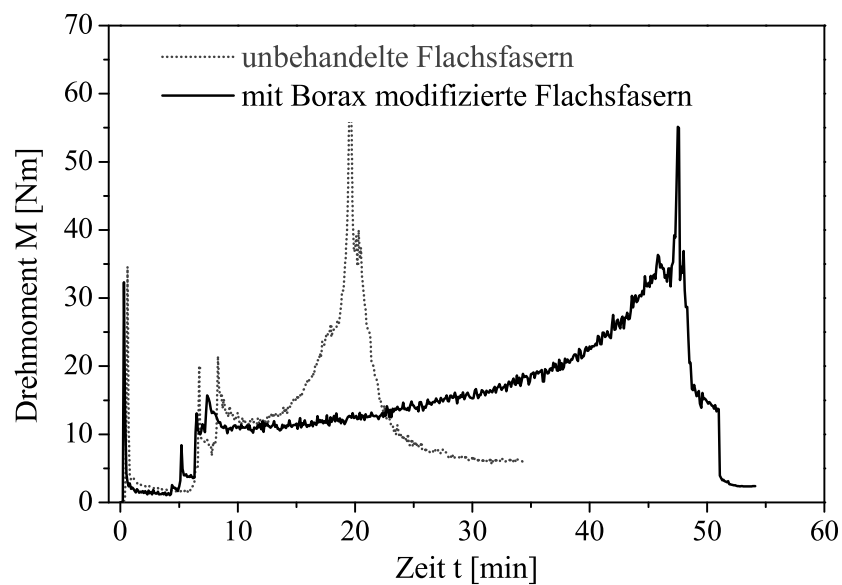


Bild 5.14: Einfluss einer Fasermodifizierung mit Boraxlösung auf die Vernetzungs kinetik von naturfaserverstärkten Melaminharzformmassen

Die in Bild 5.15 dargestellten Diagramme zeigen den Einfluss tertiärer Amine auf die Vernetzungskinetik naturfaserverstärkter Melaminharzformmassen. Das flüssige Tributylamin wurde hierbei mittels Einwegspritzen dosiert und mit dem Messkneten in die Formmasse eingearbeitet. Da der Siedepunkt von Tributylamin bei 215°C liegt, kann hierbei ein Verdampfen ausgeschlossen werden. Aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit von Tributylamin ist eine homogene Fasermodifizierung nicht möglich. Das wachsartige Triisopropanolamin muss zunächst aufgeschmolzen werden, um danach in flüssiger Form auf die Naturfasern appliziert werden zu können (Abschnitt 5.4). Ein Vergleich beider Amine zeigt, dass die Basizität von reinen Trialkylaminen nicht ausreicht, um die pH-Wert-Reduktion in naturfaserverstärkten Formmassen zu kompensieren. Erst in Verbindung mit Hydroxylgruppen sind tertiäre Amine in der Lage, einen signifikanten Einfluss auf die Vernetzungsreaktion auszuüben.

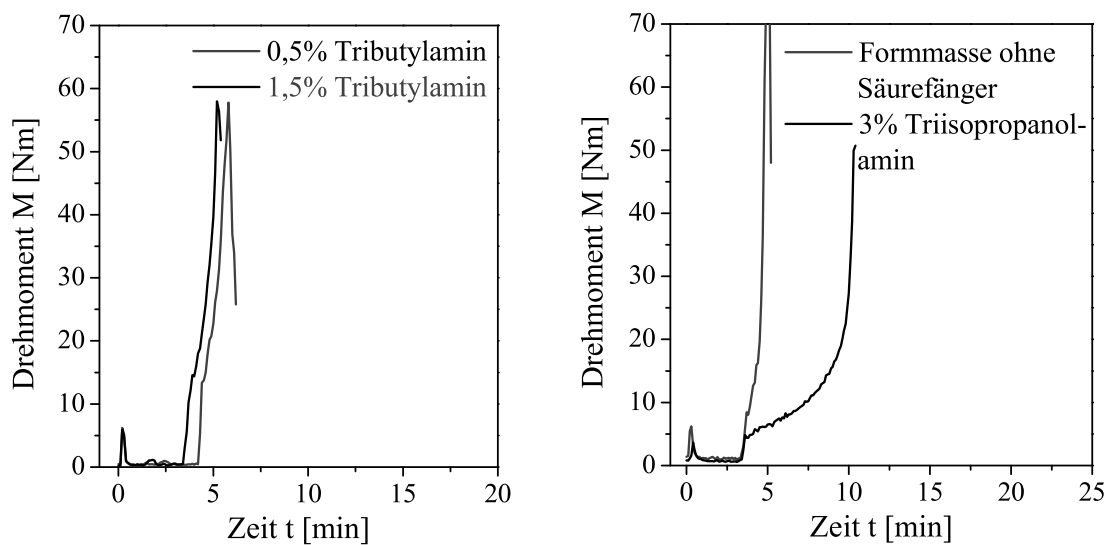


Bild 5.15: Einfluss von tertiären Aminen auf die Vernetzungskinetik von naturfaserverstärkten Melaminharzformmassen

5.4 Faserpräparation und -modifizierung

Bei der Entwicklung eines großtechnisch einsetzbaren Aufbereitungsprozesses spielen die Verarbeitungseigenschaften der Fasern eine entscheidende Rolle. Um eine hinreichend genaue Dosierung und schonende Dispergierung der Naturfasern in die Formmasse zu erreichen, müssen die Fasern entsprechend präpariert und modifiziert werden. Für die Aufbereitung von Melaminharzformmassen werden deshalb die Naturfasern in Form von Kardenbändern und Naturfaser-Pellets eingesetzt.

Kardenbänder

Ausgangsprodukt für die verwendeten Röstflachs-Kardenbänder ist Schwungwerg, welches als Nebenprodukt bei der Leinengarnherstellung anfällt. Zur Dosierung der Kardenbänder bietet sich das Direkteinzugsverfahren an. Hierbei werden die Kardenbänder über eine Zylinderöffnung dem Extruder zugeführt und durch die Rotation der gleichläufigen Schnecken schlupffrei eingezogen.

Eine Modifizierung der Kardenbänder mit Säurefängern oder Haftvermittlern kann sowohl vor als auch nach dem Kardierungsschritt durchgeführt werden. Bei der ersteren Variante wird eine definierte Menge Schwungwerg in eine Lösung der entsprechenden Additive getränkt, mittels spezieller Fasertrockner bei Raumtemperatur getrocknet und schließlich kardiert. Diese Vorgehensweise eignet sich insbesondere für eine großtechnische Produktion. Für die Modifizierung kleinerer Chargen kann eine Fasermodifizierung nach dem Kardierungsschritt sinnvoll sein. Die Kardenbänder werden in diesem Fall zunächst durch das Lösungsbad gezogen, danach wird mittels einer Walze ein Großteil der aufgenommenen Flüssigkeit abgequetscht. Die Fasertrocknung erfolgt bei Raumtemperatur, um den Zusammenhalt der Kardenbänder nicht zu zerstören. Daneben besteht die Möglichkeit die Säurefängerlösung in einem Sprühverfahren aufzutragen. Diese Vorgehensweise kann jedoch zu einer inhomogenen Verteilung des Säurefängers auf der Faseroberfläche führen.

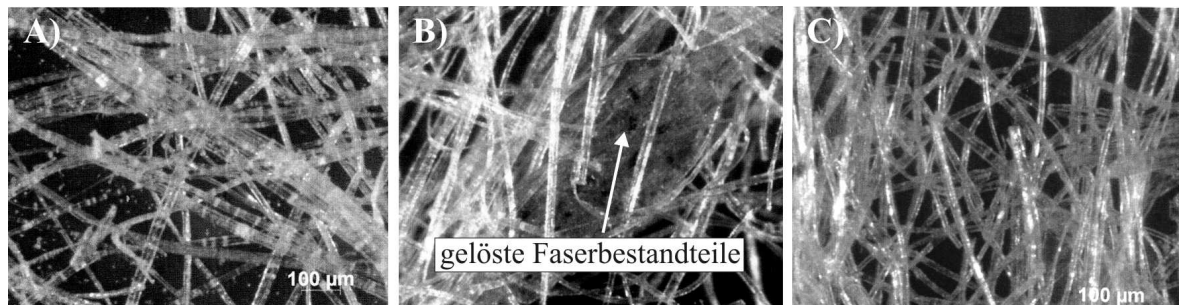


Bild 5.16: Einfluss einer Modifizierung mit Borax auf die Faserstruktur: A) unbehandelte Flachsfasern, B) äußere Fasern eines mit Borax modifizierten Kardenbandes, C) innere Fasern eines mit Borax modifizierten Kardenbandes

Von den in Abschnitt 5.1.2 diskutierten Säurefängern eignet sich im Wesentlichen Borax für die Fasermodifizierung, da Borax als wässrige Lösung zum Einsatz kommen kann. Zur großtechnischen Herstellung von boraxmodifizierten Flachsfasern wird eine definierte Menge Schwungwerg (100 kg auf 1000 l Lösung) in einer 2,5%igen Boraxlösung für 45 min bei 95°C vorbehandelt. Hierbei wird nicht nur die Faseroberfläche alkalisch eingestellt, es lösen sich auch ein Teil der Kittsubstanzen in der Faser (Abschnitt 5.1.1), so dass die Dispergierbarkeit durch die Fasermodifizierung erheblich verbessert wird. Um eine Schädigung der Faserstruktur und damit eine signifikante Reduktion der Faserfestigkeit zu vermeiden, darf die Boraxkonzentration jedoch nicht stärker erhöht werden. Darüber hinaus sollte die Temperatur bei der Fasertrocknung maximal 30°C betragen. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Bild 5.16 zeigen, dass die durch-

geführte Boraxmodifizierung zu keiner Faserschädigung führt. Im äußeren Bereich der Kardenbänder sind zwar deutlich die gelösten Faserbestandteile erkennbar (Bild 5.16B), die Faserstruktur ist jedoch erhalten geblieben.

Unter logistischen Aspekten ist der Einsatz von Kardenbändern nicht optimal. Die Aufbewahrung der Kardenbänder in Kannen ist sehr platzaufwändig und damit ungünstig im Hinblick auf Handhabung und Transport. Insbesondere bei einer großtechnischen Umsetzung des Aufbereitungsprozesses ist die Verwendung von Kardenbändern schwer zu realisieren, da zahlreiche Kannen um den Extruder angeordnet werden müssen und sichergestellt werden muss, dass keines der Kardenbänder reißt. Außerdem steigt der Kostenaufwand durch den Kardierungsschritt so, dass die erzeugten Formmassen unter Umständen nicht mehr konkurrenzfähig sind. Diese wesentlichen Nachteile sind Motivation dafür, die Kardenbänder durch gravimetrisch dosierbare Naturfaser-Pellets zu ersetzen.

Naturfaser-Pellets

Die Herstellung der eingesetzten Naturfaser-Pellets erfolgt bei der Firma Dr.Pohl. Ausgangsprodukt hierfür ist Schwungwerg derselben Faserqualität, wie sie auch bei der Kardierung zum Einsatz kommt. Die Flachfasern werden mittels einer Lochpresse ohne Zusatz von Wasser zu den in Bild 5.17 dargestellten Pellets verdichtet. Dies hat den Vorteil, dass am Ausgangsprodukt durchgeführte Modifizierungen nicht beeinflusst werden. Ein weiterer Vorteil der verwendeten Naturfaser-Pellets ist in dem niedrigen Herstellungspreis zu sehen



Bild 5.17: Gravimetrisch dosierbare Faser-Pellets

Die Anwendung von Säurefängern kann entweder vor oder nach der Herstellung der Naturfaser-Pellets erfolgen. Als Säurefänger zur nachträglichen alkalischen Modifizierung der Naturfaser-Pellets eignet sich Triisopropanolamin (TRIPA). Das wachsartige TRIPA wird dazu bei 80°C im Umluftofen aufgeschmolzen und anschließend mit Wasser zu einer hochkonzentrierten Lösung verarbeitet. Die erhaltene Lösung ist sehr niedrig viskos und kann somit im Sprühverfahren homogen auf die Naturfaser-Pellets

aufgetragen werden. Die Konzentration des Säurefängers in der Formmasse wird dabei über die Menge der aufgetragenen Sprühlösung eingestellt. Aufgrund des geringen Wassergehaltes in der TRIPA-Lösung können auch die in Abschnitt 5.1.3 vorgestellten Aminosilan-Haftvermittler bedenkenlos eingemischt werden, so dass sich die Modifizierung mit Säurefänger und Haftvermittler auf einen Prozessschritt beschränkt. Unmittelbar nach der Fasermodifizierung müssen die Naturfaser-Pellets jedoch im Umluftofen getrocknet werden, um eine Zersetzung der zugeführten Amine zu vermeiden. Die genauen Konditionen bei der Naturfaser-Modifizierung sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

Tabelle 5.3: Einstellungen bei der Modifizierung von Naturfaser-Pellets

Bezeichnung	Zusammensetzung des Modifizierungsmittels			Trocknung	
	Säurefänger	Haftvermittler	Wasser	Temperatur	Dauer
<i>NF01</i>	90% TRIPA	-	10%	40°C	12 h
<i>NF02</i>	80% TRIPA	1,5% Dynasilan <i>DAMO</i>	18,5%	40°C	4 h
<i>NF03</i>	80% TRIPA	1,5% Dynasilan 2201	18,5%	40°C	4 h

Der Nachteil der mit Aminen modifizierten Naturfaser-Pellets besteht in ihrer begrenzten Lagerungsfähigkeit. Da Naturfasern immer eine Restfeuchte enthalten, kann selbst eine Lagerung unter Luftabschluss zu einer Zersetzung der auf Amin-Basis eingearbeiteten Säurefänger und Haftvermittler führen. Eine Zersetzung der Amine ist bei mikroskopischen Untersuchungen an einer charakteristischen Braunfärbung erkennbar (Bild 5.18).

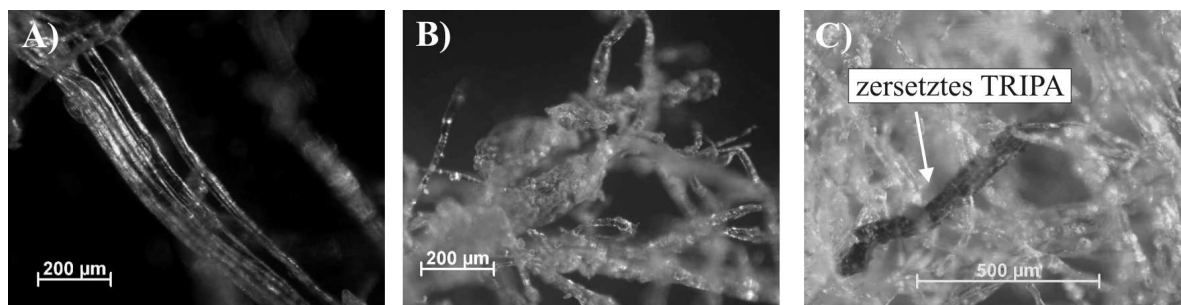


Bild 5.18: Mikroskopische Aufnahmen der Naturfaser-Pellets: A) unbehandelte Flachsfasern, B) Flachsfasern unmittelbar nach der Modifizierung mit Triisopropanolamin (TRIPA), C) mit TRIPA behandelte Flachsfasern nach einer 2-monatigen Lagerungszeit

5.5 Aufbereitung und Verarbeitung der naturfaserverstärkten Formmassen

5.5.1 Aufbereitungsprozess

Zur Aufbereitung der naturfaserverstärkten Melaminharzformmassen kommt, analog zu den mineralischen Formmassen, ein gleichsinnig drehender Doppelschneckenextruder vom Typ *ZSK40* ($L/D = 56$, $D = 40\text{ mm}$) zum Einsatz. Der Naturfaseraufschluss im Extruder erfolgt vorwiegend mechanisch und wird wesentlich von der Schneckengeometrie sowie den Prozessparametern (Massedurchsatz, Zylindertemperaturen, Schneckendrehzahl) beeinflusst. Daneben kann die Faserdispersion durch den Einsatz von Säurefängern und Haftvermittlern unterstützt werden. In Bild 5.19 ist der Versuchsaufbau des Aufbereitungsprozesses dargestellt.

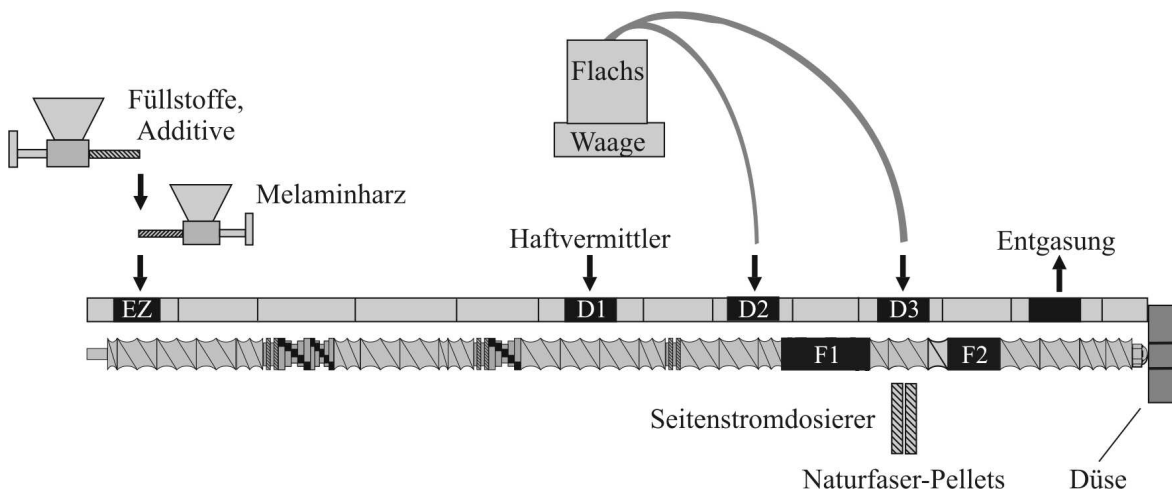


Bild 5.19: Versuchsaufbau bei der Aufbereitung naturfaserverstärkter Melaminharzformmassen

Das als Granulat vorliegende Melaminetherharz wird gemeinsam mit den erforderlichen Prozessadditiven (Gleitmittel, Säurefänger) in den Einzug *EZ* des Doppelschneckenextruders dosiert und anschließend zu einer homogenen Schmelze aufbereitet. Die danach folgende Dosierstelle *D1* kann zur Zugabe einer Haftvermittlerlösung genutzt werden. Zur exakten Dosierung der Lösung wird hierbei eine Membrandosierpumpe eingesetzt. Der Schneckenabschnitt zwischen Haftvermittlerzugabe und Faserdosierung dient der Funktionalisierung der Melaminharzmatrix mit den Haftvermittlermolekülen. Eine homogene Verteilung der Haftvermittlerlösung in der Formmasse wird hierbei durch den Einsatz von Zahnmischelementen erreicht. Für die Naturfaserzugabe sind die Dosierstellen *D2* oder *D3* vorgesehen, so dass die für die Faserfibrillierung verfügbare Prozesslänge variiert werden kann. Zur Auslegung der Schneckengeometrie in den für die Naturfaserinkorporierung vorgesehenen Funktionszonen *F1* und *F2* folgt in Ab-

schnitt 5.6.1 eine detaillierte Analyse.

Um eine Versprödung der Naturfasern und die damit verbundene Faserlängenreduktion zu vermeiden, werden die Fasern vor der Aufbereitung nicht getrocknet, sondern mit ihrer Gleichgewichtsfeuchte (6 – 8 %) eingearbeitet. Bei der Aufbereitung wird dann ein Teil des in den Fasern gespeicherten Wassers freigesetzt und muss gemeinsam mit anderen flüchtigen Bestandteilen, wie Kondensaten und Lösungsmittelresten, aus der Harzmatrix abgeführt werden. Dazu wird die Formmasse unmittelbar vor ihrer Austragung entweder mittels Vakuum (bei Zugabe einer Haftvermittlerlösung) oder atmosphärisch entgast.

Die aufbereitete Formmasse wird entweder zu Strangextrudaten oder zu Bandextrudaten ausgeformt. Für die Strangextrusion kommt das bereits in Abschnitt 4.4 vorgestellte Werkzeug zum Einsatz. Die austretenden Stränge werden anschließend kontinuierlich von einem Förderband abgezogen und im abgekühlten Zustand granuliert (Bild 5.20). Die erzeugten Granulate sind gravimetrisch dosierbar und eignen sich für eine Weiterverarbeitung im Spritzgieß- oder Kompressionsformverfahren. Die Bandextrusion erfolgt mit einer Breitschlitzdüse der Abmessungen $160\text{ mm} \times 4\text{ mm}$.

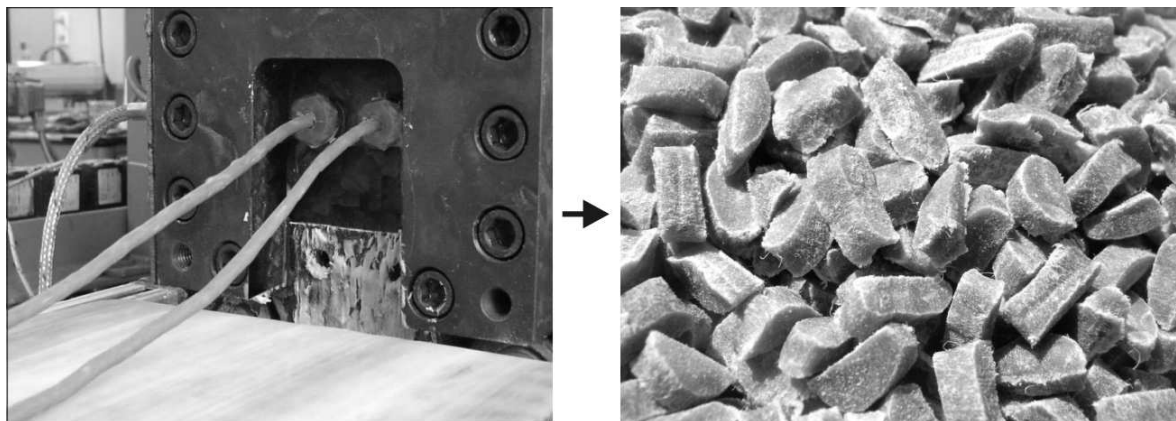


Bild 5.20: Erzeugung von Formmasse-Granulaten

5.5.2 Kompressionsformen

Die Weiterverarbeitung der erzeugten Bandextrudate und Granulate zu ausgehärteten Verbundwerkstoffen erfolgt im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich im Kompressionsformverfahren. Dazu kommt, wie auch bei der Verarbeitung der mineralischen Formmassen, eine Presse vom Typ 200E der Firma Collin zum Einsatz (Bild 4.17). Diese ist mit einem Tauchkantenwerkzeug der Fläche $160\text{ mm} \cdot 160\text{ mm}$ ausgestattet, in das die Formmassegranulate sowie die zugeschnittenen Bandextrudate vortemperiert eingelegt werden. Die Voruntersuchungen zur Ermittlung der optimalen Prozessparameter erfolgen nach den in Abschnitt 4.5.1 beschriebenen Kriterien. Die einzustellenden Druck- und Temperaturprofile richten sich hierbei nach der Formmasserezeptur, wobei insbesondere die Art und Menge der Säurefänger sowie die Reaktivität der eingesetzten

Harzsorte einen dominierenden Einfluss auf die Prozesseinstellungen ausüben (Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4: Einfluss von Säurefängern auf die Prozessparameter beim Kompressionsformen bei Verwendung einer durchschnittlich reaktiven Harzsorte

Säurefänger		Temperatur	Hydraulikdruck ¹	Zeit
Fasermodifizierung: 2, 5% Borax	Schritt 1	Vorwärmung auf 150°C		
	Schritt 2	170°C	200 bar	10 min
Harzmodifizierung: -	Schritt 3	Entlüftung		
	Schritt 4	180°C	200 bar	2 min
Fasermodifizierung: 5% TRIPA	Schritt 1	Vorwärmung auf 170°C		
	Schritt 2	180°C	200 bar	10 min
Harzmodifizierung: -	Schritt 3	Entlüftung		
	Schritt 4	190°C	200 bar	5 min
Fasermodifizierung: 5% TRIPA	Schritt 1	Vorwärmung auf 180°C		
	Schritt 2	190°C	200 bar	10 min
Harzmodifizierung: 1% Borax	Schritt 3	Entlüftung		
	Schritt 4	190°C	200 bar	5 min

¹Hydraulikdruck von 1 bar entspricht einem Flächendruck von 26 bar.

Generell erweist sich bei allen naturfaserverstärkten Formmassen die Einführung eines zusätzlichen Entlüftungsschrittes als notwendig, da die Naturfasern, im Gegensatz zu den verwendeten mineralischen Adsorbentien, die aufgenommene Moleküle leichter wieder abgeben. Diese flüchtigen Bestandteile würden sich ohne eine entsprechende Entlüftung bevorzugt in der Faser/Matrix-Grenzfläche einlagern und damit die Faser/Matrix-Haftung signifikant reduzieren.

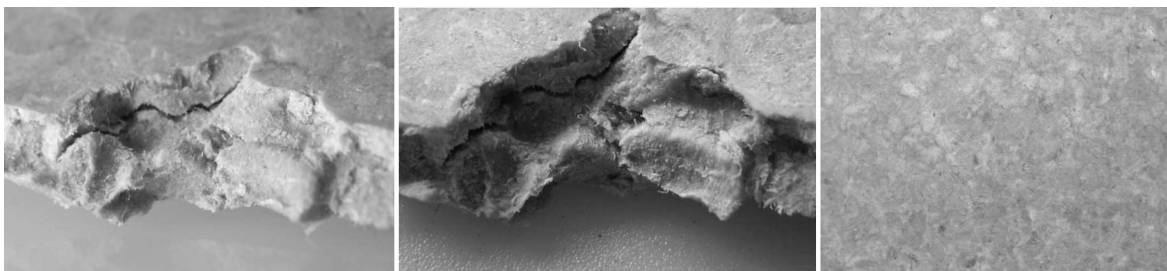


Bild 5.21: Ungenügende Plastifizierung bei der Verarbeitung von Naturfaser-Pellets im Kompressionsformverfahren

Bei der Verarbeitung der Formmassegranulate zeigt sich, dass die wirkenden Kräfte nicht ausreichen, um die einzelnen Granulate hinreichend miteinander zu verbinden. Während der Aushärtung entstehen oftmals Bindenähte zwischen den ursprünglichen Granulaten (Bild 5.21). Um solche Schwachstellen zu vermeiden, müssen die erzeugten

Formmassegranulate vor dem Verpressen in einem Schneckenkolbenaggregat vorplastifiziert werden.

5.6 Eigenschaften der naturfaserverstärkten Melaminharzformmassen

5.6.1 Einfluss der Schneckenengeometrie

Optimierung der Schneckenengeometrie für die Inkorporierung von Kardenbändern

Der Einfluss der Schneckenengeometrie auf die Eigenschaften der Formmasse wird mit einem Doppelschneckenextruder vom Typ *ZSK 30* ($L/D = 40$) analysiert. Ziel ist es, adaptierbare Schneckenkonzepte für die optimale Aufbereitung von naturfaserverstärkten Melaminetherharzen zu ermitteln. Die grundsätzlichen Untersuchungen zur Optimierung der Schneckenengeometrie werden zunächst mit nicht modifizierten und somit katalytisch wirkende Flachskardenbänder durchgeführt. Unter dieser Voraussetzung müssen bestimmte Bedingungen erfüllt sein, um einen stabilen Prozessablauf zu gewährleisten. Dazu zählen die Reduktion des Faseranteils auf 20 % sowie die Einstellung eines geringen Durchsatzes und einer niedrigen Schneckendrehzahl (Tabelle 5.5).

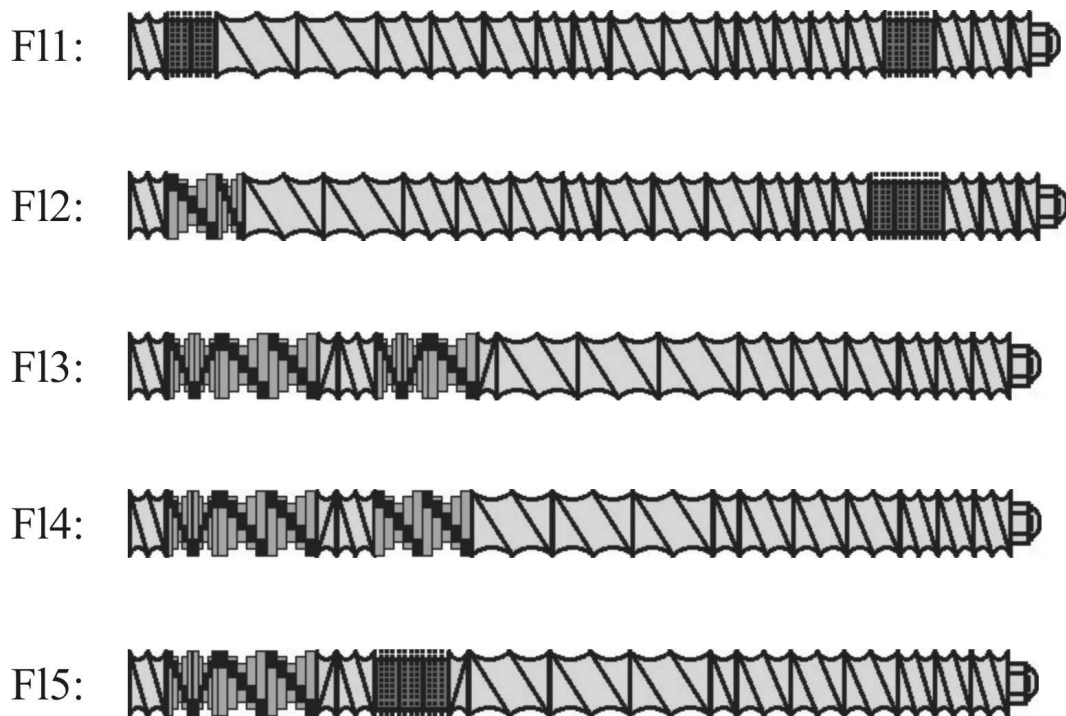


Bild 5.22: Schneckenkonzepte zur Generierung naturfaserverstärkter Melaminharzformmassen

Darüber hinaus darf für den Fasereinzug lediglich die Dosierstelle *D2* (Bild 5.19) genutzt werden. Die Auswahl einer weiter stromaufwärts gelegenen Dosierstelle für den Fasereinzug (z.B. der Dosierstelle *D1*) führt aufgrund der längeren Verweildauer der Fasern im Aufbereitungsaggregat zu unerwünschten Vernetzungsreaktionen und damit zu einer Überlastung des Extruders. Die Nutzung der stromabwärts gelegenen Dosierstelle *D3* ist ebenfalls nicht praktikabel, da infolge des ungenügenden Faseraufschlusses Verstopfungen im Werkzeug entstehen.

Die sukzessive Optimierung der Schneckengeometrie erfolgt durch empirisches Vorgehen. Ausgangspunkt ist das Schneckenkonzept *F11* (Bild 5.22), welches von RUCH u.a. zur Aufbereitung flachfaserverstärkter Polypropylene entwickelt und erfolgreich eingesetzt wurde [51]. Die Naturfasern werden hierbei besonders schonend durch Zonen aus Multikämmelementen aufgeschlossen. Multikämmelemente bestehen aus pyramidenstumpfförmigen Oberflächenstrukturelementen, die nicht ineinander greifen [52], und infolgedessen die Faserbündel vereinzeln ohne dabei starke Längeneinkürzungen hervorzurufen. Die eingesetzten Multikämmelemente sind exzentrisch auf den Schneckenwellen installiert, so dass die einzelnen Elemente, analog zu Knetscheiben in einem Knetblock, fördernd oder rückfördernd angeordnet werden können (Bild 5.23).

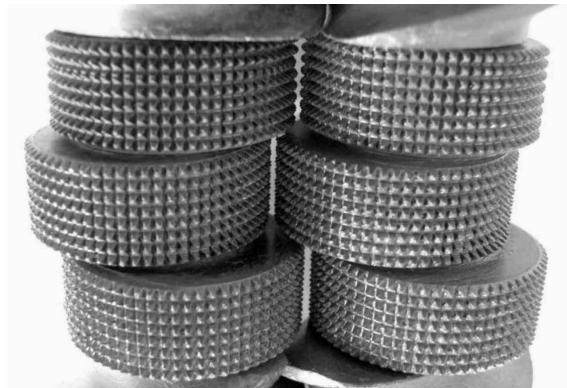


Bild 5.23: Aufbau einer Funktionszone aus Multikämmelementen

Die Durchlichtanalysen zeigen jedoch, dass bei der Aufbereitung naturfaserverstärkter Melaminharze die ausschließliche Verwendung von Multikämmelementen zu einer sehr inhomogenen Faserverteilung sowie zu einer ungenügenden Auflösung von Faseragglomeraten führt (Bild 5.24). Die erzeugten Formmassen enthalten zwar lange, nicht eingekürzte Fasern, sind aber aufgrund ihrer groben Morphologie nur sehr schwer zu verarbeiten. Da die enthaltenen Langfasern und Faseragglomerate die Entstehung von Materialstagnationen begünstigen, ist z.B. die Erzeugung eines gleichmäßigen Bandextrudates mit einer Breitschlitzdüse nicht möglich. Darüber hinaus entstehen bei der Extrusion der groben, langfaserigen Formmassen sehr hohe Drehmomente, so dass nur Aufbereitungsaggregate mit entsprechend hoher Leistung eingesetzt werden können. Die Herstellung adäquater Proben ist unter den gegebenen Voraussetzungen nicht möglich. Auf eine mechanische Charakterisierung der mit der Schneckenkonfiguration *F11* hergestellten Formmasse wird deshalb verzichtet.

Tabelle 5.5: Voruntersuchungen zur Optimierung der Schneckenengeometrie mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vom Typ *ZSK30*

Naturfaser-Inkorporierung		Prozessparameter	
Faserpräparation	Kardenband	Schneckenkonzepte	<i>F11 – 5</i>
		Durchsatz	$5,2 \text{ kg/h}$
Fasermodifizierung	keine	Drehzahl	40 min^{-1}
		Zylindertemp. Zone 1 – 2	$60^\circ\text{C}, 80^\circ\text{C}$
Fasergehalt	20 %	Zylindertemp. Zone 3 – 10	100°C
		Düsentemperatur	110°C
Faserdosierung	Zone 6	Bandextrusion ($160 \times 4 \text{ mm}$)	

Da gerade in faserreichen Regionen der Formmasse die Harzkondensation stärker voranschreitet, kann die Ausbildung einer Zweiphasenstruktur aus faserreichen und faserarmen Bereichen nie vollständig vermieden werden. Durch eine gezielte Einkürzung der eingezogenen Kardenbänder kann jedoch die Distribution der Naturfasern wesentlich verbessert werden. Aus diesem Grund werden bei dem Schneckenkonzept *F12* die Multikämmelemente der Funktionszone *F1* durch zwei Knetblöcke ersetzt. Diese haben die Aufgabe, die Kardenbänder unmittelbar nach ihrem Einzug einzukürzen und somit die homogene Einarbeitung sowie die Verteilung der Naturfasern in der Melaminharzmatrix zu erleichtern. Um die Faseragglomerate besser aufzulösen, wird die Funktionszone *F1* um ein weiteres Multikämmelement ergänzt. Darüber hinaus sind zwischen den Multikämmelementen dichtkämmende Zwei-Zahn-Elemente angeordnet, welche die mit stärker kondensiertem Harz verklebten Faseragglomerate auseinander reißen sollen. Die beschriebenen Veränderungen in der Schneckenengeometrie führen, wie beabsichtigt, zu einer stärkeren Faserlängeneinkürzung und damit zu einem deutlich niedrigeren Drehmoment. Die Homogenität der Formmasse sowie die Faserfibrillierung hat sich jedoch gegenüber dem Schneckenkonzept *F11* nur unwesentlich verbessert (Bild 5.24). Offensichtlich ist bei der Aufbereitung von naturfaserverstärkten Melaminharzen ein im Vergleich zu Polypropylenen deutlich scherintensiveres Schneckenkonzept erforderlich.

Das Schneckenkonzept *F13* besteht deshalb aus schmalen Knetblöcken ($l = 14 \text{ mm}$) zur Einkürzung der eingezogenen Kardenbänder und breiten Knetblöcken ($l = 42 \text{ mm}$) zur Dispergierung der Faserbündel. In beiden Funktionszonen wird durch den Einsatz von Rückförderelementen ein vollgefüllter Schneckenkanal generiert und somit die Wirkung der eingesetzten Knetblöcke intensiviert. Die Durchlichtaufnahmen belegen, dass sowohl die dispersive als auch die distributive Mischwirkung des Schneckenkonzeptes *F13* zufriedenstellend ist (Bild 5.24). Die bereits erwähnte Zwei-Phasenstruktur ist deutlich feiner ausgeprägt und kann nur durch die Verwendung von Säurefängern vollständig vermieden werden (Abschnitt 5.6.3). Die feinere Mikrostruktur in der Formmasse führt zu einer Anhebung der mechanischen Eigenschaften. Insbesondere die Steifigkeit wird infolge der stärker ausgeprägten Faservereinzelung erhöht (Bild 5.25).

Eine weitere Veränderung, die bei dem Schneckenkonzept *F13* vorgenommen wird, ist

die Verlagerung der Funktionszone $F2$ in eine weiter stromaufwärts gelegene Position. Ziel hierbei ist es, den massiven Anstieg des Drehmomentes und des Axialdruckes im Bereich der Schnecken spitzen zu reduzieren. Dennoch erreicht der eingesetzte Extruder ($ZSK\ 30$) mit dem Schneckenkonzept $F13$ sein maximal aufbringbares Drehmoment.

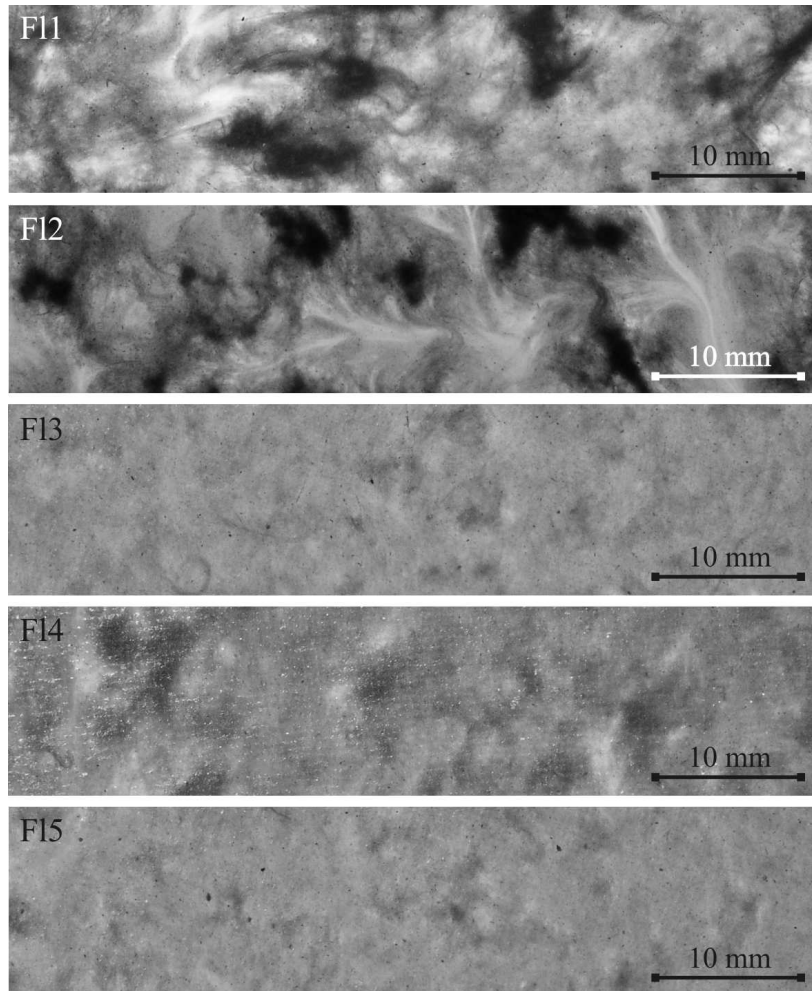


Bild 5.24: Einfluss der Schneckenengeometrie auf die Faserdispersion (zugehörige Schneckenengeometrien in Bild 5.22)

Der Einsatz des Schneckenkonzeptes $F14$ bietet einen Kompromiss aus der Reduktion des induzierten Drehmomentes und der Erzielung einer zufriedenstellenden Formmassehomo genität. Dazu ist die Funktionszone $F2$ so konfiguriert, dass in diesem Bereich lediglich ein teilgefüllter Schneckenkanal vorliegt. Infolge des geringeren Scherenergie eintrages tritt bei Strukturanalysen im Durchlicht die Zwei-Phasenstruktur aus faserreichen und faserarmen Bereichen gegenüber der mit der Schneckenengeometrie $F13$ aufbereiteten Formmasse wieder stärker hervor und führt zu einem Abfall der mechanischen Eigenschaften auf das Niveau der mit der Schneckenengeometrie $F12$ aufbereiteten Formmasse.

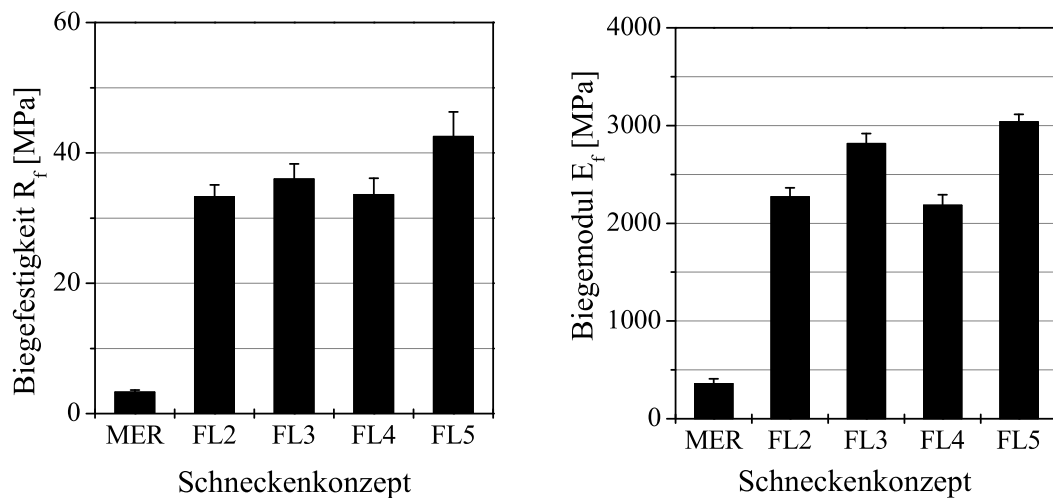


Bild 5.25: Einfluss der Schneckenengeometrie auf die Biegeeigenschaften der naturfaserverstärkten Melaminharzverbundwerkstoffe (zugehörige Schneckenengeometrien in Bild 5.22)

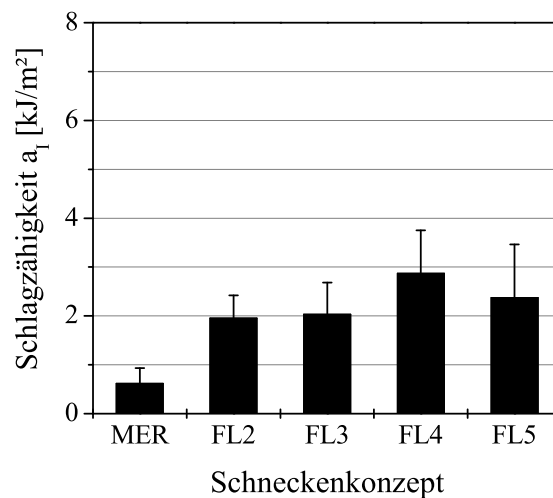


Bild 5.26: Einfluss der Schneckenengeometrie auf die Schlagzähigkeit der naturfaserverstärkten Melaminharzverbundwerkstoffe (zugehörige Schneckenengeometrien in Bild 5.22)

Das Schneckenkonzept *Fl5* ist bis auf die aus Multikämmelementen bestehende Funktionszone *F2* identisch mit dem Schneckenkonzept *Fl3*. Ziel des Extrusionsversuches ist es, Multikämmelementen und breite Knetblöcken im Hinblick auf Faserdispersion und -homogenisierung zu vergleichen. Im Durchlicht weisen die mit beiden Schneckenkonzepten generierten Formmassen keine signifikanten Unterschiede auf. Sowohl die breiten Knetblöcke als auch die Multikämmelemente vermögen die enthaltenen Faseragglomerate aufzulösen und die Naturfasern hinreichend zu vereinzeln. Bezüglich

der Faserlänge können aus den durchgeführten Strukturanalysen keine eindeutigen Schlussfolgerungen gezogen werden. Eine Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften gibt jedoch einen Hinweis darauf, dass bei Einsatz der Multikämmelemente die Faserlängenreduktion geringer ausfällt, da die mit der Schneckengeometrie *F15* aufbereitete Formmasse deutlich höhere Kennwerte im 3-Punkt-Biegeversuch erreicht (Bild 5.25).

Die Schlagzähigkeiten der aufbereiteten Formmassen fallen unabhängig von der Schneckengeometrie sehr niedrig aus. Zudem sind die Standardabweichungen so hoch, dass signifikante Einflussfaktoren auf die Schlagzähigkeit nicht ermittelt werden können (Bild 5.26). Aus diesem Grund wird bei den folgenden Betrachtungen auf eine Diskussion der Schlagzähigkeitswerte verzichtet.

Skalierbarkeit der Schneckengeometrie

Eine großtechnische Produktion der naturfaserverstärkten Melaminharzformmassen setzt eine Skalierbarkeit der im Technikumsmaßstab durchgeführten Aufbereitungsprozesse voraus. Um die Skalierbarkeit der optimierten Schneckenkonzepte *F13* und *F15* zu überprüfen, werden diese für den Einsatz bei einem Doppelschneckenextruder vom Typ *ZSK40* angepasst (Bild 5.27). Dieser unterscheidet sich von dem bisher verwendeten Extruder *ZSK30* durch eine größere Verfahrenslänge ($L/D_{ZSK40} = 56$, $L/D_{ZSK30} = 38$), ein größeres Schneckenspiel sowie eine größere Antriebsleistung. Letztere führt bei einer vergleichbaren Prozessführung hinsichtlich Faserverweildauer, Gehäusetemperaturen und Schneckendrehzahl (Tabelle 5.6) zu einer wesentlich verbesserten Prozessstabilität. Bei einem Fasergehalt von 20% beträgt das vom Extruder *ZSK40* abgeforderte Drehmoment lediglich 60 – 70% des Maximalwertes, so dass eine Erhöhung des Fasergehaltes auf 30% problemlos realisiert werden kann.

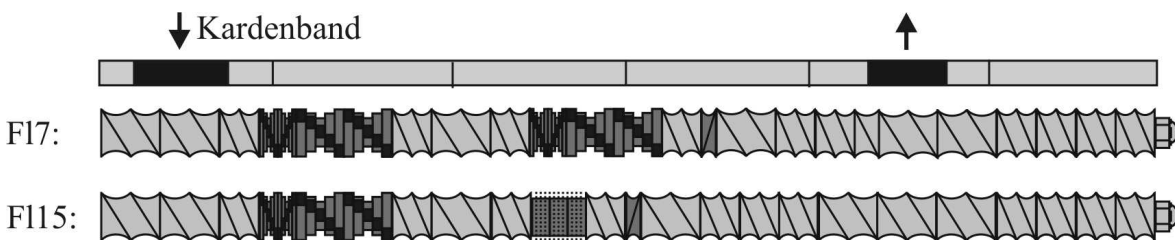


Bild 5.27: Hochskalierung der Schneckenkonzepte *F13* und *F15* für den Einsatz bei einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vom Typ *ZSK40*

Aufgrund des größeren Schneckenspiels ist jedoch der Scherenergieeintrag der Schneckenelemente, insbesondere in Bereichen mit teilgefülltem Schneckenkanal, gegenüber dem *ZSK30* deutlich reduziert. Dies hat einerseits zur Folge, dass die Polykondensation der Harzmatrix bei Einsatz des *ZSK40* weniger stark voranschreitet, was sich in einer geringeren Verfärbung der Bandextrudate zeigt. Andererseits wird infolge des geringeren Scherenergieeintrags eine wesentlich inhomogenere Formmassemorphologie generiert (Bild 5.28) und damit ein Abfall der mechanischen Eigenschaften gegenüber der mit dem *ZSK30* aufbereiteten Formmasse verursacht (Bild 5.29).

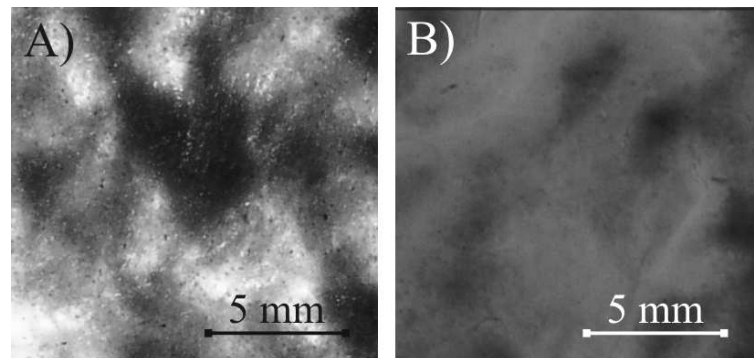


Bild 5.28: Einfluss des Hochskalierens der Schneckenkonzepte *Fl3* und *Fl5* (Bild 5.22) für den Einsatz bei einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vom Typ *ZSK40* auf die Faserdispargierung; A) Schneckenkonzept *Fl7* (entspricht *Fl3*), B) Schneckenkonzept *Fl15* (entspricht *Fl5*)

Tabelle 5.6: Untersuchungen zum Einfluss der Hochskalierung von einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vom Typ *ZSK30* auf einen *ZSK40* (zugehörige Schneckengeometrien in Bild 5.27)

Naturfaser-Inkorporierung		Prozessparameter	
Faserpräparation	Kardenband	Schneckenkonzepte	<i>Fl7, Fl15</i>
		Durchsatz	$7,5 \text{ kg/h}$
Fasermofifizierung	keine	Drehzahl	50 min^{-1}
		Zylindertemp. Zone 1	80°C
Fasergehalt	20 %	Zylindertemp. Zone 2 – 14	100°C
		Düsentemperatur	120°C
Faserdosierung	Zone 9	Bandextrusion ($160 \times 4 \text{ mm}$)	

Die notwendigen Maßnahmen zur Erhöhung des Scherenergieeintrages, wie z.B. die Erhöhung des Durchsatzes oder die Anhebung der Schneckendrehzahl, sind im Falle der unbehandelten Naturfasern mit nicht tolerierbaren Prozessinstabilitäten verbunden (vgl. Abschnitt 5.6.3). Für eine direkte Skalierbarkeit des Aufbereitungsprozesses müssen die geometrischen Verhältnisse der eingesetzten Aufbereitungsaggregate übereinstimmen.

Einfluss der Verfahrensteillänge

Aus Untersuchungen an naturfaserverstärkten Polypropylenen ist bekannt, dass die Verweildauer im Aufbereitungsaggregat einen großen Einfluss auf die Intensität des mechanischen Faseraufschlusses hat. Neben dem Durchsatz kann die Verweildauer bei einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder durch die Anordnung der Dosierstellen und damit über die Prozesslänge eingestellt werden. Bei duroplastischen Formmassen muss jedoch zusätzlich der Aspekt der Harzvernetzung berücksichtigt werden. Insbesondere bei nicht modifizierten Fasern erhöht sich mit zunehmender Verweil-

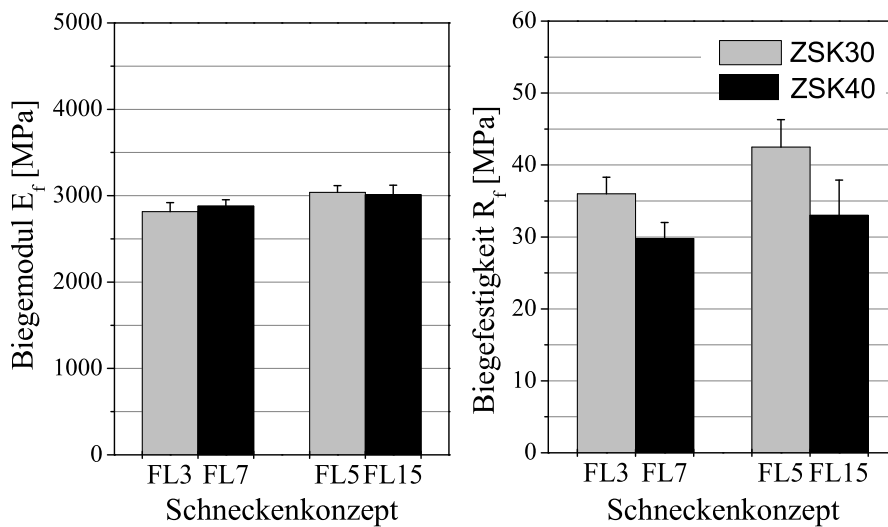


Bild 5.29: Einfluss des Hochskalierens des Aufbereitungsprozesses von einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vom Typ *ZSK30* auf einen *ZSK40* auf die Biegeeigenschaften (Prozessbeschreibung in Tabelle 5.6)

dauer der Vernetzungsgrad des Harzes, so dass die Faserfibrillierung nicht zwangsläufig verbessert wird.

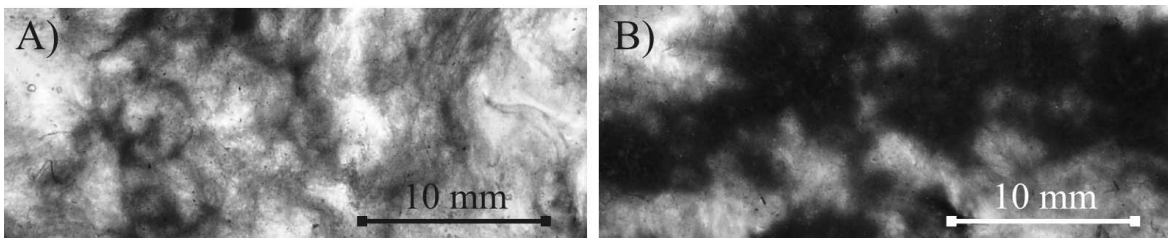


Bild 5.30: Einfluss der Verweildauer im Aufbereitungsaggregat auf die Faserdispersion: A) Faserdosierung in *D3*, B) Faserdosierung in *D2* (Anordnung der Dosierstellen in Bild 5.31)

Dies wird auch durch Untersuchungen an naturfaserverstärkten Melaminharzen bestätigt. Eine Erhöhung der Verweildauer durch die Verlagerung des Fasereinzuges von Dosierstelle *D3* auf Dosierstelle *D2* (Bild 5.31) führt hier keinesfalls zu einer Verbesserung des Faseraufschlusses und der Formmassenhomogenität. Die Durchlichtaufnahmen zeigen bei beiden Dosierstellen eine inhomogene Morphologie aus faserreichen und faserarmen Bereichen (Bild 5.30). Die Erhöhung der Verweildauer der Naturfasern im Aufbereitungsaggregat bewirkt lediglich eine stärkere Vernetzung des Harzes. Hierbei schreitet die Polykondensation der Harzmatrix in faserreichen Regionen der Formmasse schneller voran, so dass die Dispergierung der Fasern sowie die

Auflösung von Faseragglomeraten nicht verbessert wird und sich die Umformbarkeit der Formmasse bei einer Weiterverarbeitung im Pressverfahren verringert.

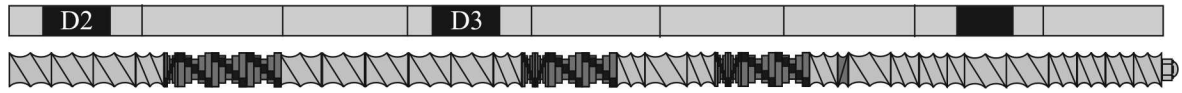


Bild 5.31: Dosierstellen zur Inkorporierung von Naturfaserkardenbändern mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vom Typ *ZSK40*

Der Einfluss der Verweildauer auf die Harzvernetzung, insbesondere in faserreichen Regionen der Formmasse, zeigt sich auch in den mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Werkstoffe. Da der Faseraufschluss in der Formmasse nicht verbessert wird, verursacht die Erhöhung der Verweildauer keine Zunahme des Moduls. Stattdessen führt die schlechtere Verpressbarkeit der Formmasse zu einer Abnahme der Biegefestigkeit (Bild 5.32).

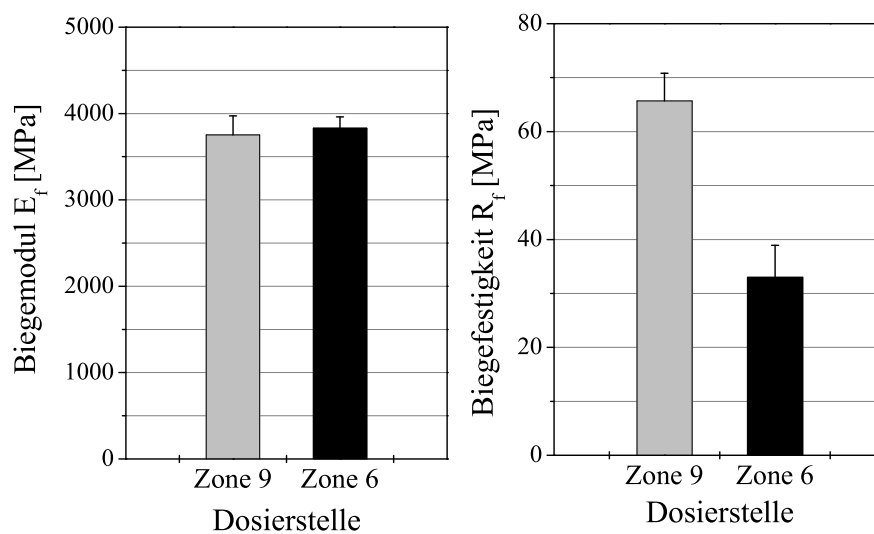


Bild 5.32: Einfluss der Verweildauer im Aufbereitungsaggregat auf die Biegeeigenschaften (Prozesseinstellungen in Tabelle 5.6)

Optimierung der Schnecken geometrie für die Einarbeitung von Naturfaser-Pellets

Die Inkorporierung von Naturfaser-Pellets erfordert eine gesonderte Optimierung der Schnecken geometrie. Die untersuchten Schneckenkonzepte sind so konzipiert, dass Haftvermittler, Säurefänger und Füllstoffe sowohl in die Einzugszone als auch über separate Dosierstellen zugeführt werden können (Bild 5.33). Bei allen untersuchten Schnecken geometrien sind die Zonen 1 – 10 gleich aufgebaut. Die in Zone 3 angeordneten Knetblöcke und Zahnmischelemente dienen zur Homogenisierung des Harzes. Zone 5 hat die

Aufgabe, Säurefänger, falls diese nicht auf die Faser appliziert werden, sowohl dispersiv als auch distributiv mit Knetblöcken und Zahnmischelementen in die Formmasse einzuarbeiten. Zone 6 bietet die Möglichkeit eine Haftvermittlerlösung zu dosieren. Mittels zweier Zahnmischelemente kann der Haftvermittler anschließend homogenen eingemischt und auf die Harzmatrix gepropft werden. Bei allen entworfenen Schnecken-geometrien werden die Naturfaser-Pellets über einen Seitenstromdosierer in Zone 10 zugeführt. Die Aufgabe des darauf folgenden Schneckenabschnittes besteht darin, die kompaktierten Fasern zu vereinzeln ohne dabei die Faserlänge zu stark zu reduzieren. Aus diesem Grund durchlaufen die Pellets bei allen dargestellten Schneckenkonzepten zunächst eine Zone aus Multikämmelementen (Bild 5.23).

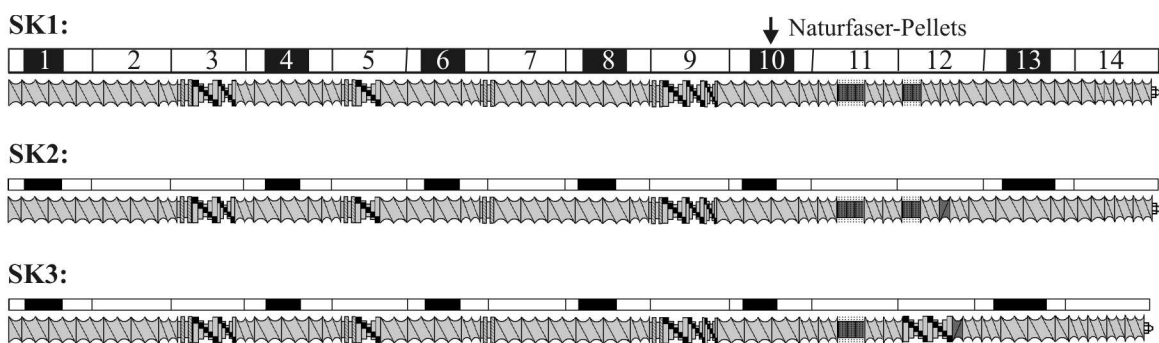


Bild 5.33: Schneckenkonzepte zur Inkorporierung von Naturfaser-Pellets in Melaminetherharze mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vom Typ ZSK40

Bei dem Schneckenkonzept *SK1* folgt darauf eine weitere Zone aus Multikämmelementen. Im Gegensatz zu der Schneckenengeometrie *SK2* werden bei dem Konzept *SK1* keine Rückförderelemente eingesetzt, so dass nur ein teilgefüllter Schneckenkanal vorliegt. Die Untersuchungen zur Formmasse-Morphologie zeigen jedoch, dass ein teilgefüllter Schneckenkanal zu einer ungenügenden Verteilung und Auflösung der Naturfaser-Pellets in der Harzmatrix führt (Bild 5.34).

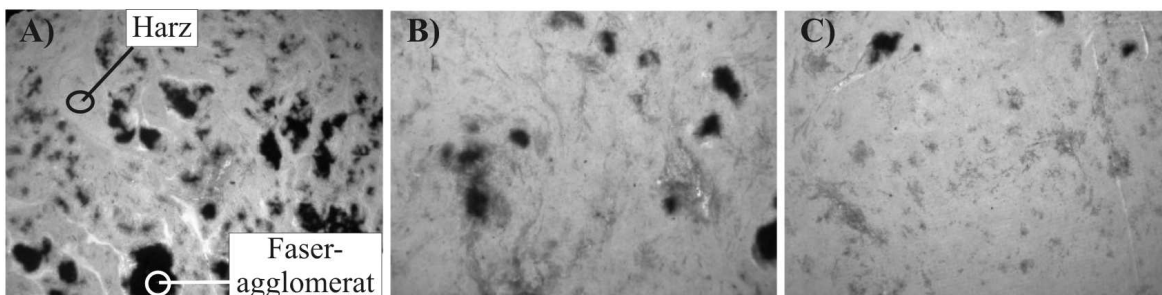


Bild 5.34: Einfluss der Schneckenengeometrie auf die Faserdispersion: A) Schneckenkonzept *SK1*, B) Schneckenkonzept *SK2*, C) Schneckenkonzept *SK3* (zugehörige Schneckenengeometrien in Bild 5.33)

Der Einsatz von Rückfördererelementen erhöht die Effektivität der Multikämmelemente und bewirkt somit eine bessere Formmasse-Homogenität. Dennoch weisen auch die mit dem Schneckenkonzept *SK2* aufbereiteten Formmassen einige Faseragglomerate auf. Die besten Resultate hinsichtlich Formmasse-Homogenität und Faserdispersion liefert eine Kombination aus Multikämmelementen und breiten Knetblöcken (Schneckenkonzept *SK3*), da hierbei sehr stark kompaktierte Pellets, die mit Multikämmelementen allein nicht aufgelöst werden können, zusätzlich zerrieben werden.

Tabelle 5.7: Untersuchungen zum Einfluss der Schneckenengeometrie mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vom Typ *ZSK40* (zugehörige Schneckenengeometrien in Bild 5.33)

Bez.	Drehzahl [min^{-1}]	Schnecke	Pellets NF03, Modifizierung: TRIPA + Dynasilan <i>DAMO</i> , Faseranteil: 20% Füllstoffanteil: 30%	Durchsatz: 10,4 kg/h, Zylindertemperatur: Zone 1 – 14: 120°C, Düsentemp.: 120°C, Strangextrusion
FIFü25	150	<i>SK1</i>		
FIFü30	150	<i>SK3</i>		
FIFü31	150	<i>SK3</i>		

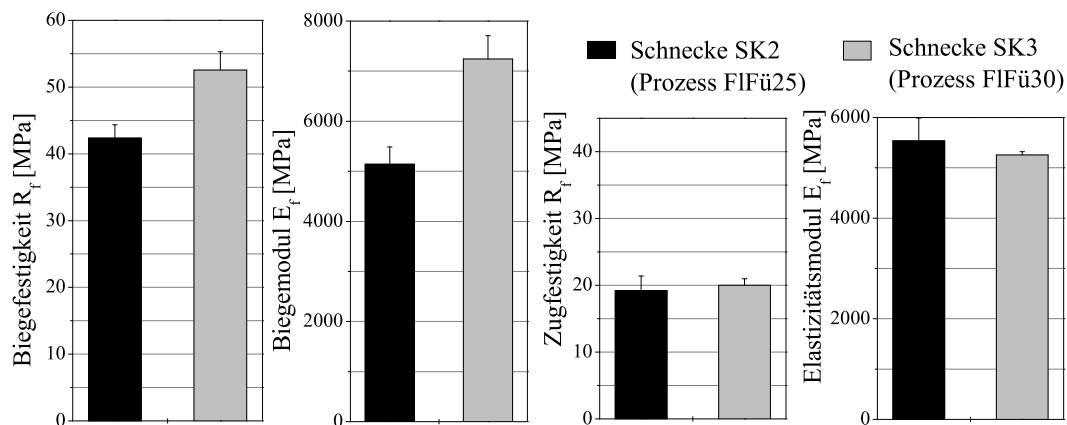


Bild 5.35: Einfluss der Schneckenengeometrie auf die mechanischen Eigenschaften der naturfaserverstärkten Melaminharzverbundwerkstoffe (zugehörige Schneckenengeometrien in Bild 5.33, Prozessbeschreibung in Tabelle 5.7)

Da Knetblöcke im Vergleich zu Multikämmelementen wesentlich mehr Scherenergie in die Formmasse eintragen, ist bei dem Schneckenkonzept *SK3* eine deutlich erhöhte Faserlängenreduktion zu vermuten. Dies wird jedoch durch die angewandten qualitativen Untersuchungsmethoden nicht bestätigt (Abschnitt 5.2). Durch einen Vergleich der Naturfaser-Pellets im Rohzustand (Bild 5.36) und nach der Inkorporierung in die Melaminharzmatrix (Bild 5.37) kann selbst bei einer Schneckendrehzahl von 200 min^{-1} keine signifikante Faserlängenreduktion nachgewiesen werden. Die angelieferten Naturfaser-Pellets enthalten produktionsbedingt einen gewissen Anteil an Faserstaub, die überwiegende Mehrheit der Fasern ist jedoch länger als 1,5 mm. Ebenso sind die Bruchkanten

der betrachteten Formmassen durch Faserauszugslängen von mindestens $1,5\text{ mm}$ gekennzeichnet.

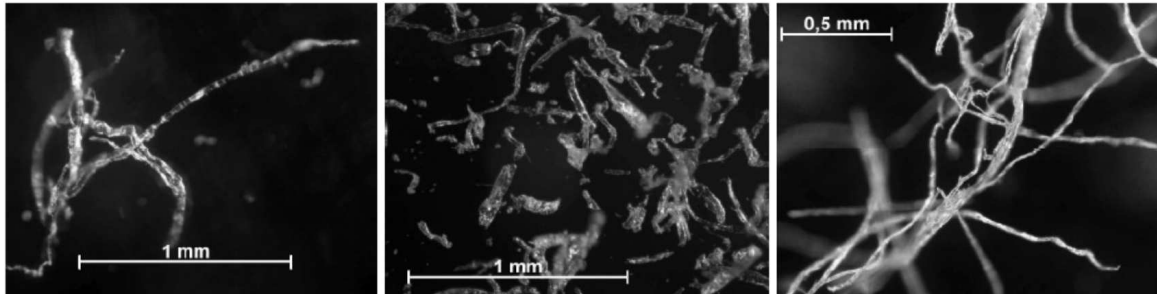


Bild 5.36: Mikroskopieaufnahmen der eingesetzten Naturfaser-Pellets

Die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Verbundwerkstoffe belegen, dass sich die Faserlängenreduktion durch den Einsatz des scherintensiveren Schneckenkonzeptes *SK3* nur geringfügig erhöht. Die gegenüber dem Schneckenkonzept *SK2* verbesserte Faserdispargierung führt zu einer Zunahme der Biegesteifigkeit und -festigkeit. Bei den Zugeigenschaften kompensieren sich die erhöhte Faserlängenreduktion und die verbesserte Faserdispargierung, so dass die mit beiden Schneckenkonzepten erreichten Zugfestigkeiten und E-Module vergleichbar sind (Bild 5.35).

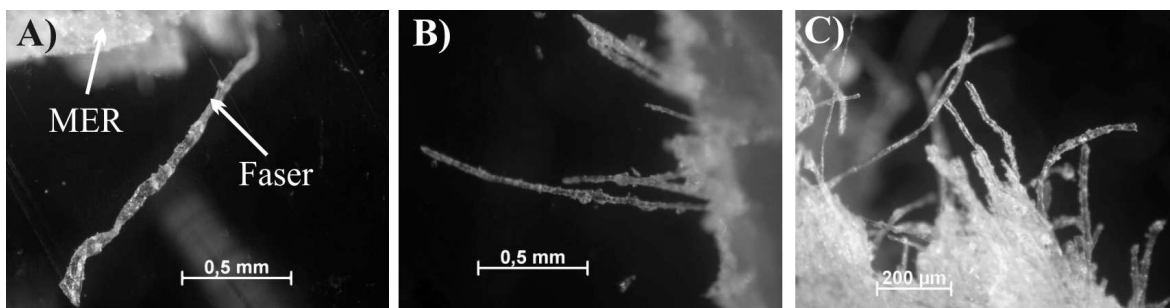


Bild 5.37: Bruchkanten der hergestellten MER/Naturfaser-Verbundbauteile: A) Prozess *FlFü30*, B) Prozess *FlFü31*, C) Prozess *FlFü25* (Prozessbeschreibung in Tabelle 5.7)

5.6.2 Einfluss der Prozessparameter

Einfluss der Schneckendrehzahl und des Durchsatzes

Sowohl die Schneckendrehzahl als auch der Durchsatz beeinflussen die auf die Formmasse wirkenden Scherkräfte und stellen somit geeignete Parameter dar, um die Morphologie der Formmasse zu optimieren. Durch eine separate Erhöhung der Schneckendrehzahl oder des Volumendurchsatzes kann der Scherenergieeintrag erhöht und somit die Homogenität der Formmasse verbessert werden.

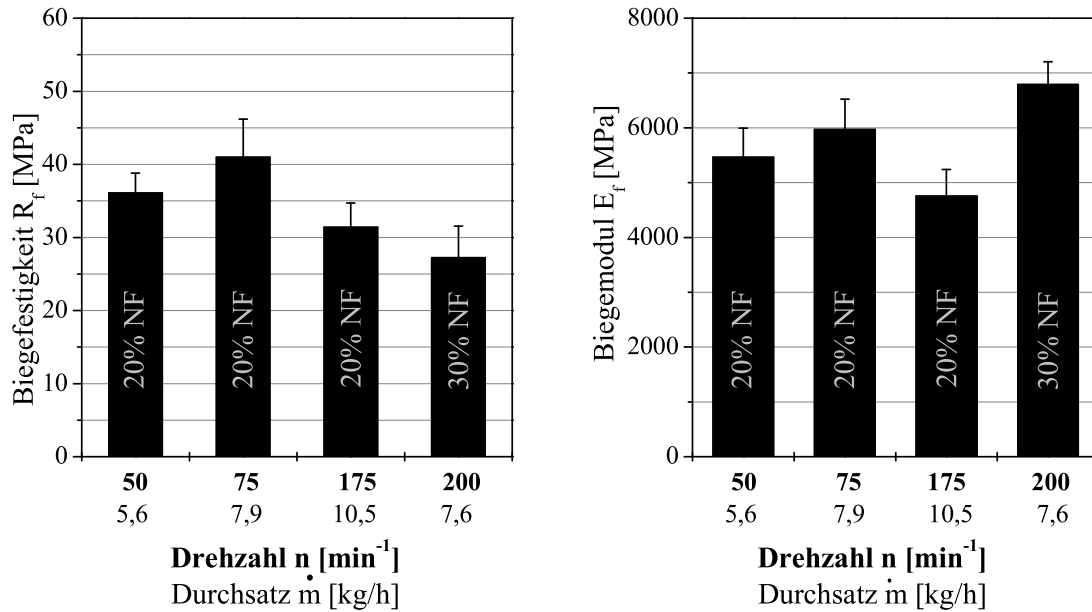


Bild 5.38: Einfluss von Drehzahl und Durchsatz auf die Biegeeigenschaften der naturfaserverstärkten Melaminharzverbundwerkstoffe (Prozessbeschreibung in Tabelle 5.8)

Da bei der Einarbeitung von Kardenbändern im Direkteinzugsverfahren der Fasergehalt über die Schneckendrehzahl gesteuert wird, ist eine separate Einstellung von Drehzahl und Durchsatz nicht möglich. Drehzahl und Durchsatz können daher nur gemeinsam hinsichtlich ihres Einflusses auf die Formmasseeigenschaften betrachtet werden. In Tabelle 5.8 ist eine Übersicht der dazu durchgeführten Untersuchungen dargestellt. Bis zu einer Schneckendrehzahl von 175 min^{-1} werden zwei Kardenbänder eingezogen, so dass die Erhöhung der Schneckendrehzahl mit einer Zunahme des Durchsatzes einhergeht. Bei einer Drehzahl von 200 min^{-1} wird nur ein Kardenband eingesetzt, was eine Reduktion des Gesamtdurchsatzes und damit des Füllgrades im Schneckenkanal zur Folge hat.

Tabelle 5.8: Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vom Typ ZSK30

Bez.	Drehzahl [min^{-1}]	Durchsatz [kg/h]	Fasergehalt [%]	Kardenband, Modifizierung: Boraxlsg., Dosierung: Zone 6	Schnecke: F15, Zylindertemperatur: Zone 1, 2: 60°C , 80°C Zone 3 – 10: 110°C , Düsentemp.: 120°C , Bandextrusion
ME5	50	5,6	20		
ME6	75	7,9	20		
ME8	175	10,5	20		
ME9	200	7,6	30		

Die Aufbereitungsversuche werden ausgehend von einer Schneckendrehzahl von 50 min^{-1} gestartet. Hierbei zeigt sich, dass die sukzessive Anhebung von Drehzahl

und Durchsatz zunächst zu einer Erhöhung des vom Extruder abgeforderten Drehmomentes führt. In Abhängigkeit von der Schneckenengeometrie und der Formmasserezeptur existiert dann eine spezifische Drehzahl, ab der das aufzubringende Drehmoment wieder abnimmt, bis es einen Minimalwert erreicht. Bei den gegebenen Versuchseinstellungen wird dieses Minimum bei einer Schneckendrehzahl von ungefähr 175 min^{-1} erreicht. Nach Durchlaufen des Minimums steigt das Drehmoment proportional mit der Drehzahl an. Ursache für den Verlauf des Drehmomentes ist das Zusammenwirken zweier gegensätzlicher Effekte. Zum einen verursacht die Erhöhung der Drehzahl und des Durchsatzes eine Zunahme des Scherenergieeintrages. Zum anderen erhöht sich aber auch die Homogenität der Formmasse sowie die Fibrillierung der eingearbeiteten Naturfasern (Bild 5.39). Insbesondere bei niedrigen Drehzahlen und Durchsätzen können Faseragglomerate zu Materialstagnationen und damit zu einem Anstieg des aufzubringenden Drehmomentes führen.

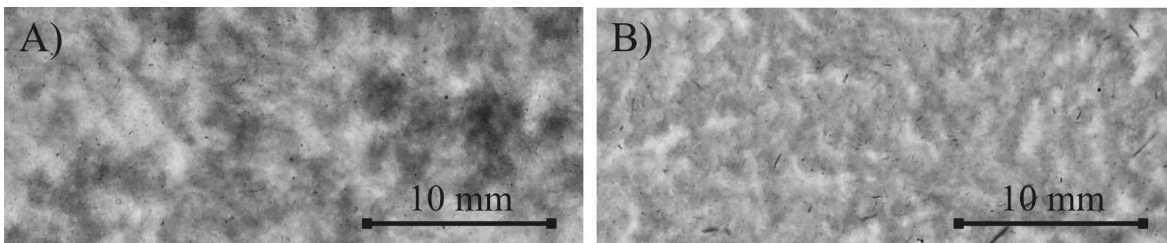


Bild 5.39: Einfluss der Drehzahl auf die Faserdispersion: A) $n = 75 \text{ min}^{-1}$, B) $n = 175 \text{ min}^{-1}$ (Prozessbeschreibung in Tabelle 5.8)

Die Auftragung der mechanischen Eigenschaften als Funktion von Schneckendrehzahl und Durchsatz zeigt, dass auch hier in Abhängigkeit von der Formmasserezeptur und der Schneckenengeometrie ein Optimum existiert. Bei den Untersuchungen betragen die optimale Schneckendrehzahl 75 min^{-1} und der optimale Durchsatz $7,9 \text{ kg/h}$ - bei diesen Einstellungen erreichen sowohl die Biegefestigkeit als auch der Biegemodul Maximalwerte (Bild 5.38). Bei einer weiteren Erhöhung von Drehzahl und Durchsatz nehmen die mechanischen Eigenschaften wieder ab, da die zunehmende Faserlängenreduktion dem Effekt der besseren Formmassehomogenität und der intensiveren Faserfibrillierung entgegenwirkt (der höhere Biegemodul bei einer Drehzahl von 200 min^{-1} wird durch einen höheren Fasergehalt verursacht).

Tabelle 5.9: Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vom Typ ZSK40

Bez.	Drehzahl [min^{-1}]	Durchsatz [kg/h]	Pellets NF03, Modifizierung: TRIPA + Dynasilan 2201, Faseranteil: 20% Füllstoffanteil: 30%	Schnecke: SK3, Zylindertemperatur: Zone 1 – 14: 120°C , Düsentemp.: 120°C , Strangextrusion
FlFü32	150	10,4		
FlFü33	200	10,4		
FlFü34	250	10,4		

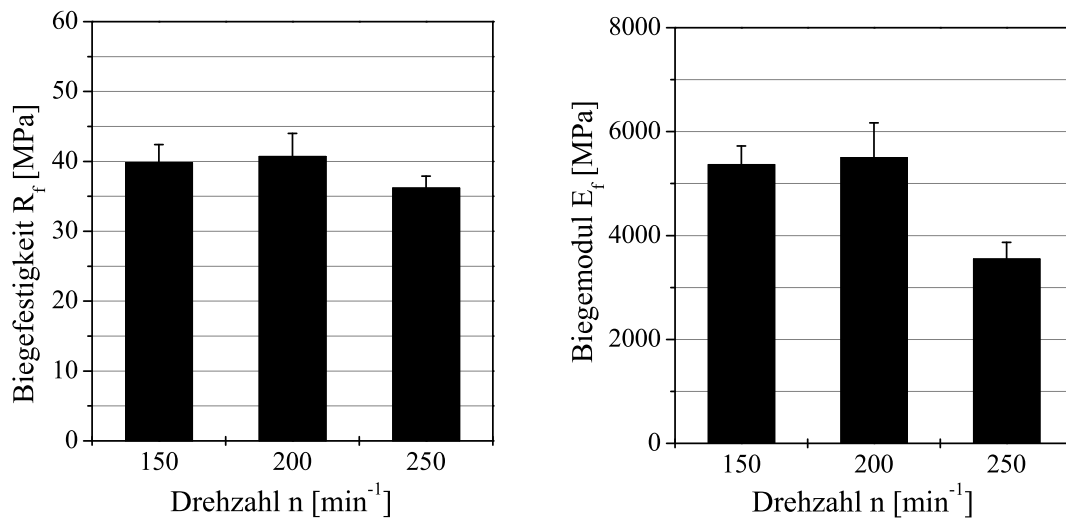


Bild 5.40: Einfluss der Schneckendrehzahl auf die Biegeeigenschaften der naturfaserverstärkten Melaminharzverbundwerkstoffe (Prozessbeschreibung in Tabelle 5.9)

Die Verwendung von gravimetrisch dosierbaren Naturfaser-Pellets erlaubt im Gegensatz zu den Kardenbändern, Schneckendrehzahl und Durchsatz unabhängig voneinander einzustellen. Der Einfluss der Schneckendrehzahl kann somit gesondert analysiert werden. Analog zu den Kardenbändern erhöht sich mit zunehmender Schneckendrehzahl die Homogenität der Formmasse. Um jedoch eine hinreichende Auflösung der Faser-Pellets zu erzielen, sind im Vergleich zur Kardenband-Inkorporierung deutlich höhere Drehzahlen erforderlich. Erst ab einer Drehzahl von 200 min^{-1} ist die Dispergierung der Naturfasern in der Melaminharzmatrix zufriedenstellend (Bild 5.41). Unter den gewählten Prozessbedingungen werden bei einer Schneckendrehzahl von ca.

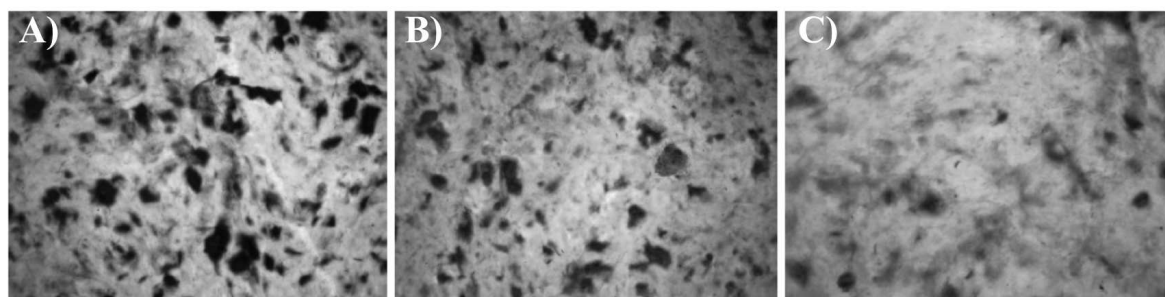


Bild 5.41: Einfluss der Schneckendrehzahl auf die Faserdispergierung bei der Einarbeitung von Naturfaserpellets: A) $n = 100 \text{ min}^{-1}$, B) $n = 150 \text{ min}^{-1}$, C) $n = 200 \text{ min}^{-1}$

200 min^{-1} die besten mechanischen Eigenschaften erreicht (Bild 5.40). Bei einer weiteren Drehzahlerhöhung verbessert sich zwar die Homogenität der Formmasse, der Anteil an stark eingekürzten Fasern und Faserstaub nimmt jedoch erheblich zu, so dass der verstärkende Effekt der eingebetteten Fasern merklich nachlässt.

Einfluss der Verarbeitungstemperatur und der Harzviskosität

Die Verarbeitungstemperatur beeinflusst die Harzviskosität sowie -reaktivität und hat damit einen indirekten Einfluss auf den Mischvorgang im Aufbereitungsaggregat. Die Viskosität sollte über das Temperaturprofil der Zylinderschüsse so eingestellt werden, dass das Harz einerseits dünnflüssig genug ist, um die inkorporierten Fasern vollständig zu benetzen. Andererseits sollte die Harzviskosität in einem Bereich liegen, der eine ausreichende Scherkräfteübertragung von der Matrix auf die Fasern gewährleistet, so dass ein schonender mechanischer Faseraufschluss realisierbar ist. Die Durchlichtaufnahmen in Bild 5.42 verdeutlichen den Einfluss der Harzviskosität auf die Faserdispersion. Bei einer Verarbeitungstemperatur von 120°C führt der Einsatz des höher viskosen Harzes *MER* – 0249 (Tabelle 5.10) zu einer gründlicheren Auflösung von Faseragglomeraten und damit zu einer besseren Formmassehomogenität.

Tabelle 5.10: Komplexe Harzviskositäten

Harzsorte	$\eta^*(T = 100^{\circ}\text{C})$	$\eta^*(T = 120^{\circ}\text{C})$
<i>MPER</i> – 1268	$1,1 \cdot 10^3 \text{ Pas}$	$1,1 \cdot 10^2 \text{ Pas}$
<i>MER</i> – 0249	$1,2 \cdot 10^4 \text{ Pas}$	$1,2 \cdot 10^3 \text{ Pas}$

Die Viskositätswerte wurden mit einem Platte-Platte-Rheometer ermittelt und entstammen dem newtonschen Fließbereich.

Die Reaktivität der jeweiligen Harzsorte muss bei der Einstellung des Zylindertemperaturprofils ebenfalls berücksichtigt werden. Um vorzeitige Aushärtungsreaktionen zu verhindern, müssen bei sehr reaktiven Harzsorten die Zonen des Extruders, in denen sehr viel Dissipationswärme entsteht, niedriger temperiert oder gekühlt werden.

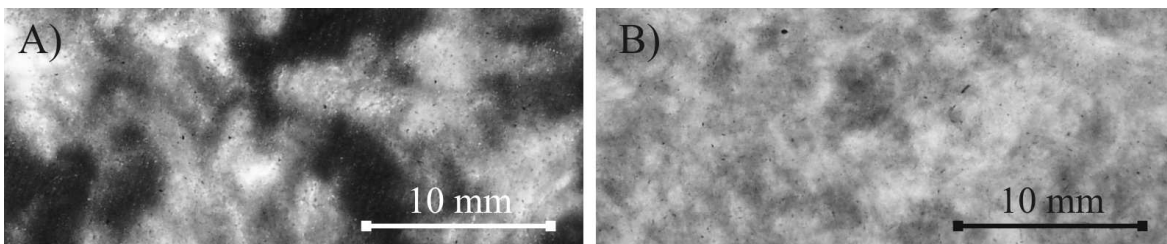


Bild 5.42: Einfluss der Harzviskosität und der Verarbeitungstemperatur auf die Faserdispersion: A) Harzsorte *MPER* – 1268, B) Harzsorte *MER* – 0249 (Harzviskositäten in Tabelle 5.10)

5.6.3 Einfluss der Faserpräparation und -modifizierung

Einsatz von modifizierten Kardenbändern

Im Gegensatz zu unbehandelten Naturfasern erlaubt der Einsatz von boraxmodifizierten Kardenbändern selbst bei hohen Drehzahlen und Durchsätzen eine stabile Prozessführung ohne vorzeitige Aushärtungsreaktionen im Aufbereitungsaggregat. Die Modifizierung der Fasern mit Boraxlösung eröffnet damit neue Möglichkeiten zur Optimierung des Aufbereitungsprozesses sowie der Formmasse- und Produkteigenschaften. Bei der Vorbehandlung der Kardenbänder mit einer Boraxlösung werden ein Teil der Kittsubstanzen im Naturfaserbündel herausgelöst, so dass die modifizierten Naturfasern gegenüber den unbehandelten Fasern deutlich besser dispergierbar sind (Bild 5.45). Infolge der verbesserten Dispergierbarkeit fällt das vom Extruder abgerufene Drehmoment deutlich niedriger aus. Der Nachteil der alkalischen Modifikation besteht in der erhöhten Empfindlichkeit der Fasern bezüglich einer Längenreduktion.

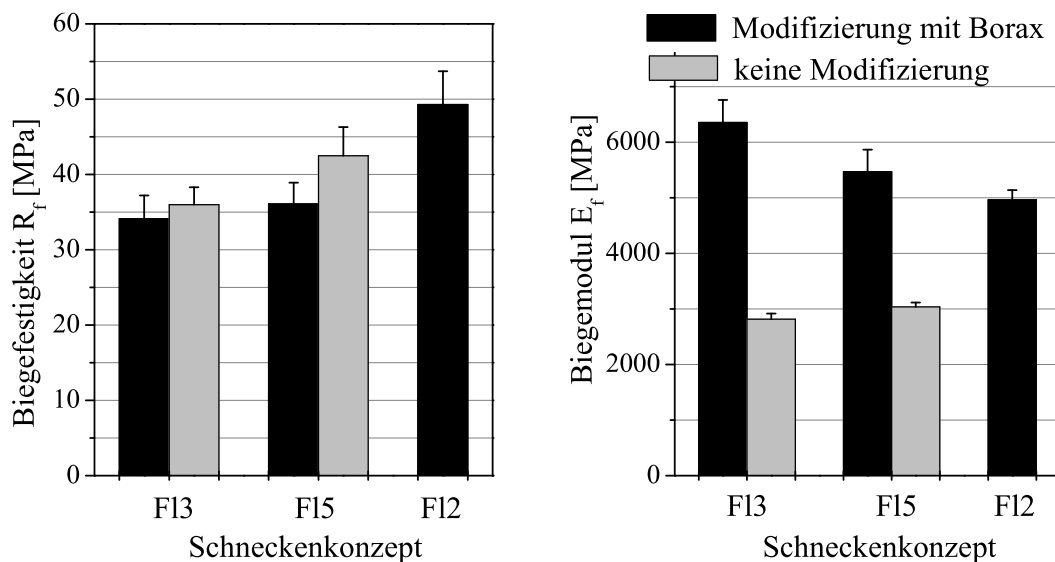


Bild 5.43: Einfluss einer Fasermodifizierung mit Boraxlösung auf die Biegeeigenschaften der Melaminharzverbundwerkstoffe (Schneckenkonzepte in Bild 5.22 und Bild 5.44)

Die spezifischen Verarbeitungseigenschaften der boraxmodifizierten Naturfasern zeigen sich auch in den mechanischen Eigenschaften der erzeugten Verbundwerkstoffe. Werden die für die unbehandelten Naturfasern optimierten Prozesseinstellungen unverändert übernommen (Tabelle 5.11), führt die intensivere Faserfibrillierung zu einer Verdoppelung des Biegemoduls. Aufgrund der stärkeren Faserlängeneinkürzung im Vergleich zu unbehandelten Fasern ist die Erhöhung der Steifigkeit jedoch mit einer geringen Festigkeitsabnahme verbunden (Bild 5.43).

Um das Potenzial boraxmodifizierter Fasern vollständig auszunutzen ist eine gesonderte Anpassung der Prozessparameter sowie der Schneckenkonzepte an die veränderten Fasereigenschaften erforderlich (Tabelle 5.11). Aufgrund der besseren Faserdisper-

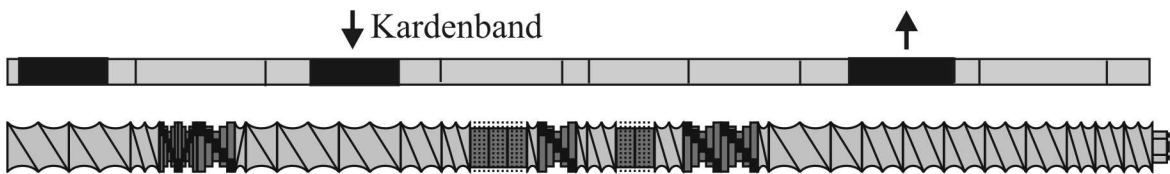


Bild 5.44: Schneckenkonzept *Fl12* zur Inkorporierung von alkalisch modifizierten Kardenbändern in Melaminetherharze mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vom Typ *ZSK30*

giebarkeit kann die Schnecken­geometrie weniger scherintensiv ausgelegt werden, so dass sich die Faser­längeneinkürzung entsprechend reduziert. Bei dem für den Doppelschneckenextruder *ZSK30* konzipierten Schneckenkonzept *Fl12* wird auf den Einsatz von Rückfördererelementen verzichtet und somit der Scherenergieeintrag herabgesetzt (Bild 5.44). Wird diese Maßnahme mit einer Erhöhung der Schneckendrehzahl und des Durchsatzes kombiniert, verringert sich zwar die Steifigkeit der Verbundwerkstoffe, die Festigkeit nimmt jedoch signifikant zu (Bild 5.43). Damit lässt sich schlussfolgern, dass der Einsatz boraxmodifizierter Fasern eine deutliche Steigerung der mechanischen Eigenschaften ermöglicht.

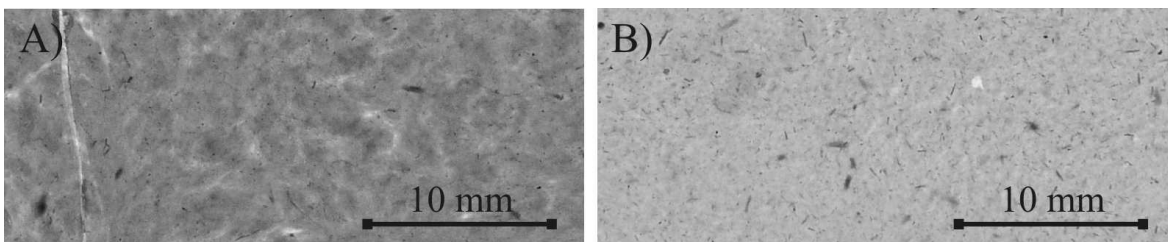


Bild 5.45: Einfluss einer Fasermodifizierung mit Boraxlösung auf die Faserdispersion in der Melaminharzmatrix: A) nicht modifizierte Fasern, B) modifizierte Fasern

Tabelle 5.11: Untersuchungen zum Einfluss der Fasermodifizierung mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vom Typ *ZSK30* (Schnecken­geometrien in Bild 5.22 und Bild 5.44)

Schneckenkonzept	Drehzahl [min^{-1}]	Durchsatz [kg/h]	Naturfaserinkorporierung	Prozessparameter
Fl3	50	5,2	Kardenbänder	Zylindertemp.: 100°C , Düsentemp.: 120°C , Bandextrusion
Fl5	50	5,2	Faseranteil: 20%,	
Fl12	175	12,5	Dosierung: Zone 6	

Um die Faser/Matrix-Haftung zu verbessern und damit die mechanischen Eigenschaften zu erhöhen, wird die Harzmatrix mit den Haftvermittlern Dynasilan *DAMO* oder Dynasilan 2201 modifiziert (Tabelle 5.12). Während jedoch die Applizierung der

Aminosilane auf die Fasern bei beiden Haftvermittlern eine deutliche Erhöhung der Faser/Matrix-Wechselwirkungen verursacht (Abschnitt 5.1.3), ist für die Harzmodifizierung in erster Linie Dynasilan *DAMO* geeignet. Die Pfropfung der Harzmatrix mit Dynasilan *DAMO* im Aufbereitungsschritt führt zu einer signifikanten Erhöhung von Festigkeit und Schlagzähigkeit, wohingegen die Harzmodifizierung mit Dynasilan 2201 nur geringfügige Eigenschaftsverbesserungen bewirkt (Bild 5.46). Offensichtlich ist die Reaktivität von Dynasilan 2201 in der alkalischen Melaminharzmatrix stark reduziert, so dass keine Pfropfungsreaktion stattfindet.

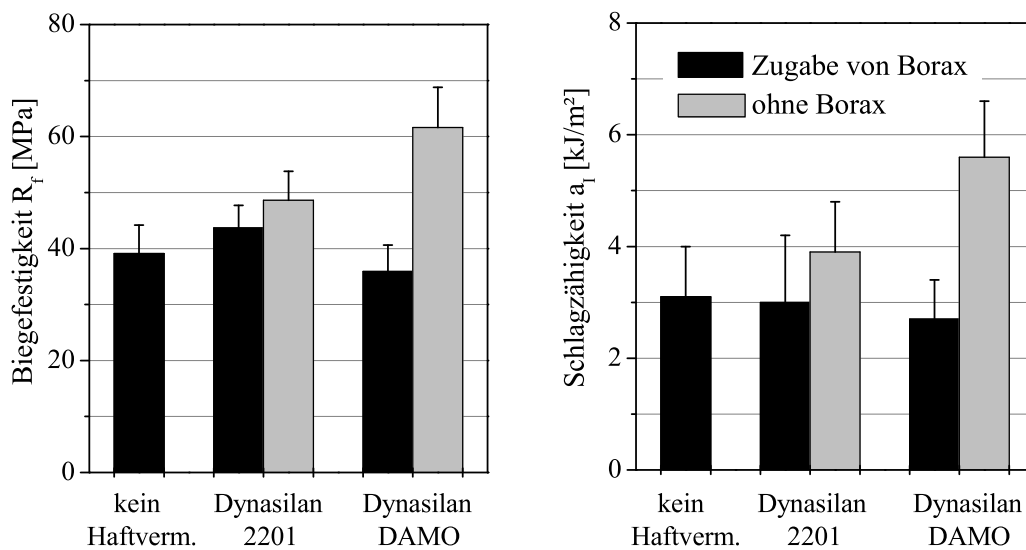


Bild 5.46: Einfluss der Harzmodifizierung mit Haftvermittlern und Säurefängern auf die mechanischen Eigenschaften der Melaminharzverbundwerkstoffe (Prozessbeschreibung in Tabelle 5.12)

Die Pfropfungsrate bei Dynasilan *DAMO* ist ebenfalls sehr stark an den pH-Wert der Harzmatrix gebunden. Eine zusätzliche alkalische Modifizierung des Harzes mit Säurefängern, die bei der Aufbereitung von reaktiveren Harzsorten erforderlich werden kann, begünstigt den hydrolytischen Zerfall des Aminosilan-Haftvermittlers. So führt der Einsatz von Dynasilan *DAMO* bei der Zugabe von 2% Borax zu keiner signifikanten Anhebung der mechanischen Eigenschaften (Bild 5.46), da die Zersetzung des Haftvermittlers zu stark beschleunigt wird.

Weitere Eigenschaftsverbesserungen können durch Anhebung des Fasergehaltes auf 30% und die Substitution des Füllstoffes Kreide durch Zeolithe erzielt werden (Tabelle 5.12). Zeolithe adsorbieren Feuchtigkeit und Lösungsmittelreste, die von den Naturfasern bei der Weiterverarbeitung abgegeben werden und die Faser/Matrix-Wechselwirkungen behindern. Durch die Adsorption dieser flüchtigen Bestandteile aus der Faser/Matrix-Grenzfläche wird eine Barrierewirkung verhindert und die Faserdispersion verbessert (Bild 5.48).

In Bild 5.47 sind die mechanischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe bei Verwen-

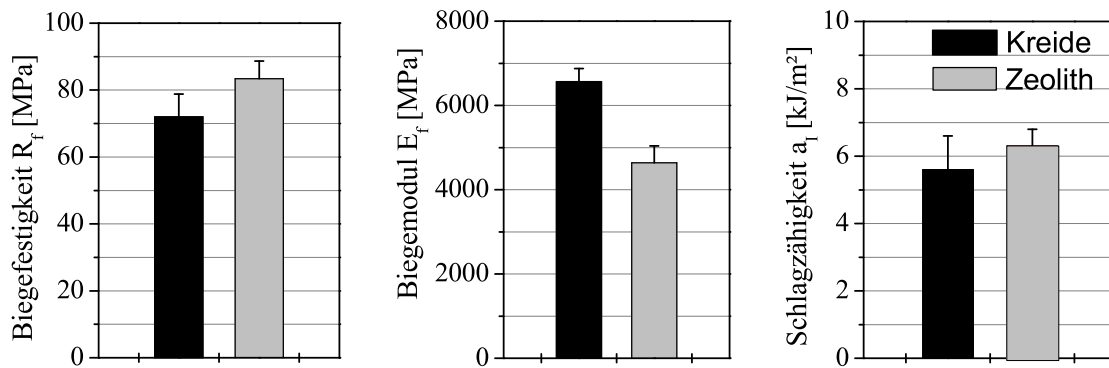


Bild 5.47: Einfluss des Füllstoffes auf die mechanischen Eigenschaften der naturfaserverstärkten Melaminharzverbundwerkstoffe (Modifizierung der Harzmatrix mit 0,5% Dynasilan *DAMO*, Prozessbeschreibung in Tabelle 5.12)

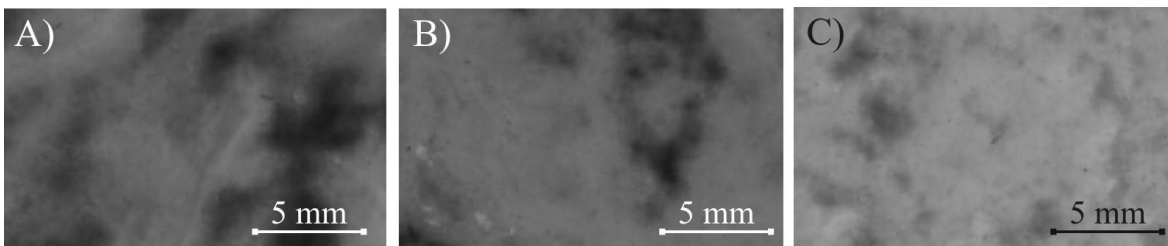


Bild 5.48: Einfluss von Haftvermittlern und Füllstoffen auf die Faserdispersion in der Melaminharzmatrix: A) kein Haftvermittler, Kreide; B) 0,5% Dynasilan *DAMO*, Kreide; C) 0,5% Dynasilan *DAMO*, Zeolith 4A (Prozessbeschreibung in Tabelle 5.12)

ung von Kreide bzw. Zeolith als Füllstoff gegenübergestellt. Der Einsatz von Zeolithpulver führt zu höheren Biegefestigkeiten und Schlagzähigkeiten. Die Steifigkeit, welche sehr stark von der Partikelgeometrie abhängt, wird jedoch durch die Substitution von Kreide mit Zeolith reduziert.

Tabelle 5.12: Untersuchungen zum Einfluss der Harzmodifizierung (Schneckengeometrie in Bild 5.27)

Faser- gehalt	Durchsatz [kg/h]	Füllstoff		MER- Modifizierung	DSE <i>ZSK40</i> Schnecke: <i>F115</i> Drehzahl: 150 min^{-1} Zylindertemp.: 120°C , Düsentemp.: 120°C , Bandextrusion
		Art	Gehalt		
20%	14,7	Kreide	20%	0,5% Haftvermittl. 0 / 2% Borax	
30%	11,7	Kreide Zeolith	10%		

Einsatz von modifizierten Naturfaser-Pellets

Die Untersuchungen zur Inkorporierung der Naturfaser-Pellets erfolgen mit der deutlich reaktiveren Harzsorte *MER* – 0329, so dass der Einsatz von Säurefängern Voraussetzung für die Durchführbarkeit des Aufbereitungsprozesses ist. Triisopropanolamin erweist sich hierbei als geeignetes Mittel zur Stabilisierung des Aufbereitungsprozesses. In Kombination mit der reaktiveren Harzsorte sind die Möglichkeiten zur Optimierung des Prozesses jedoch auf geringe Durchsätze und Faseranteile limitiert (Tabelle 5.13).

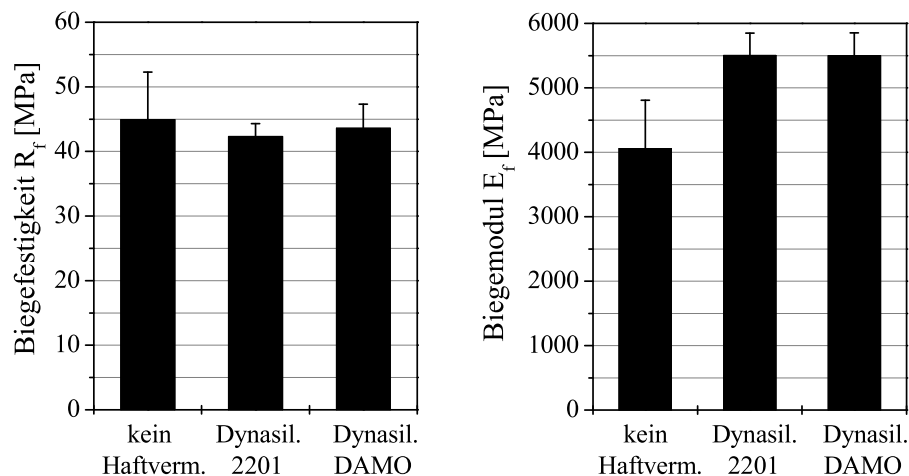


Bild 5.49: Einfluss einer Fasermodifizierung mit Triisopropanolamin und Aminosilan-Haftvermittlern auf die Biegeeigenschaften der Melaminharzverbundwerkstoffe (Prozessbeschreibung in Tabelle 5.13)

Mit Blick auf die mechanischen Eigenschaften kann festgestellt werden, dass bei einer gemeinsamen Applizierung mit Triisopropanolamin der Einsatz von Aminosilan-Haftvermittlern zu keiner signifikanten Festigkeitserhöhung führt (Bild 5.49 und Bild 5.50). Die REM-Untersuchungen der hergestellten Verbundwerkstoffe zeigen, unabhängig davon, ob ein Haftvermittler verwendet wird oder nicht, eine gute Faser/Matrix-Ankopplung (Bild 5.51). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass Triisopropanolamin gleichzeitig die Funktion eines Haftvermittlers ausübt und somit die gleichzeitige Applizierung von Aminosilan-Haftvermittlern überflüssig ist.

Tabelle 5.13: Untersuchungen zur Einarbeitung von modifizierten Naturfaser-Pellets mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vom Typ *ZSK*40

Rezeptur	Aufbereitungsaggregat	Prozessparameter
20% Naturfaser-Pellets <i>NF</i> 01, <i>NF</i> 02, <i>NF</i> 03 (Tabelle 5.3)	DSE: <i>ZSK</i> 40	Durchsatz: 10,4 kg/h
	Schnecke: <i>SK</i> 3 (Bild 5.33)	Drehzahl: 150 min ⁻¹
	Strangextrusion	Zylindertemp.: 120°C,
30% Talkum		Düsentemp.: 120°C,

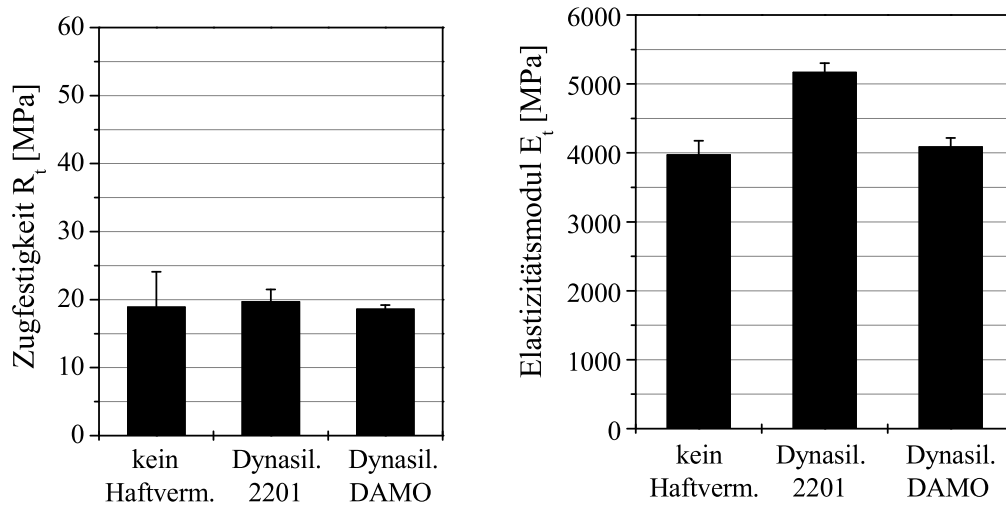


Bild 5.50: Einfluss einer Fasermodifizierung mit Triisopropanolamin und Aminosilan-Haftvermittlern auf die Zugeigenschaften der Melaminharzverbundwerkstoffe (Prozessbeschreibung in Tabelle 5.13)

Die Ursache für die erhöhten Elastizitäts- und Biegemodule bei der Verwendung von Aminosilan-Haftvermittlern kann anhand der durchgeführten mikroskopischen Analysen nicht ermittelt werden. Zu vermuten ist, dass sich aufgrund einer veränderten Harzkinetik die Fasern besser dispergieren lassen.

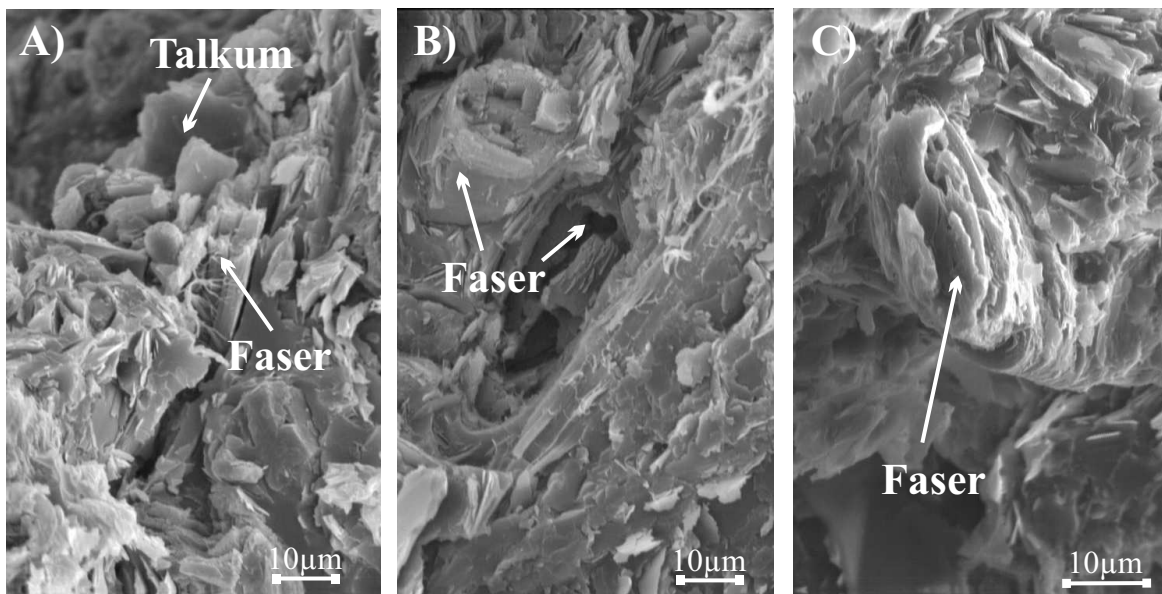


Bild 5.51: Einfluss einer Fasermodifizierung mit Triisopropanolamin und Aminosilan-Haftvermittlern auf die Faser/Matrix-Haftung

6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Möglichkeiten und Grenzen bei der Aufbereitung und Verarbeitung von faserverstärkten Formmassen auf der Basis eines neuartigen Melaminetherharzes diskutiert. Ziel war es, eine glasfaser- sowie eine naturfaserverstärkte Formmasse mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder zu generieren und diese anschließend im Spritzgieß- oder Kompressionsformverfahren zu verarbeiten.

Die Entwicklung des Aufbereitungsprozesses erfolgte unter Einbeziehung der spezifischen Eigenschaften von Melaminetherharzen und den entsprechenden Zuschlagstoffen. Für die betrachteten Melaminetherharze existiert ein Temperaturbereich ($T_G < T < 140^\circ C$), in dem sie thermoplastisch verarbeitbar sind und eine ausreichende Umformzeit für die Aufbereitung zu einer härtbaren Formmasse zur Verfügung steht. Damit im Aufbereitungsaggregat keine vorzeitigen Härtungsreaktionen auftreten, müssen jedoch lokale Temperaturerhöhungen und Materialablagerungen weitestgehend vermieden werden. Letzteres konnte durch den Einsatz einer selbstreinigenden Zwei-Loch-Düse erreicht werden, welche die Entstehung von Materialstagnationen und damit die Bildung von Vernetzungskeimen verhindert.

Zu den spezifischen rheologischen Eigenschaften von gefüllten Melaminetherharzen zählt ein ausgeprägtes Wandgleitverhalten bei kleinen und mittleren Schergeschwindigkeiten. Voraussetzung für eine ausreichende Homogenisierung der Formmasse im Aufbereitungsaggregat ist die Überwindung des Wandgleitens durch den Einsatz scherintensiver Schneckengeometrien. Die Ausbildung einer Fließgrenze kann bei der Aufbereitung und Verarbeitung von Melaminharzformmassen unberücksichtigt bleiben.

Parallel zur Entwicklung des Aufbereitungsprozesses wurde die Formmasse im Hinblick auf ihre Verarbeitungseigenschaften optimiert. Insbesondere die Reaktionskinetik wird sehr stark von den Formmassekomponenten und deren Wechselwirkungen mit der Harzmatrix beeinflusst. Die Zusammenstellung der Rezeptur erfolgte deshalb mit der Zielsetzung, einerseits eine stabile Formmasseaufbereitung zu ermöglichen, die unempfindlich gegenüber kurzzeitigen Prozessschwankungen ist. Andererseits sollte eine effiziente Weiterverarbeitung der Formmasse zu fertigen Bauteilen möglich sein. Als dominierende Einflussfaktoren auf die Reaktionskinetik haben sich der pH-Wert der Formmasse und die Entstehung von Reibungswärme erwiesen. Formmassekomponenten, die

zu einer Absenkung des pH-Wertes führen, wirken katalytisch auf die Harzkondensation. Im umgekehrten Fall kann durch eine Anhebung des pH-Wertes die Reaktivität der Formmasse verringert werden.

In umfangreichen Untersuchungen wurde gezeigt, dass der gleichsinnig drehende Doppelschneckenextruder ein geeignetes Mischaggregat zur Aufbereitung von mineralischen Melaminharzformmassen darstellt. In Abhängigkeit von der Rezeptur konnten Formmassen mit einem Gesamtfüllstoffgehalt von bis zu 62 % stabil aufbereitet werden. Dabei wurde die große Flexibilität des Doppelschneckenextruders bei der Anzahl und Anordnung der Dosierstellen ausgenutzt, um die Verweildauer von katalytisch wirkenden oder thermisch empfindlichen Formmassekomponenten zu minimieren.

Die Wärmedissipation, die in der Formmasse während der Aufbereitung auftritt, ist umso größer, je geringer die Partikelgröße der eingearbeiteten Füllstoffe und Adsorbentien ist. Sehr feinteilige Adsorbentien, wie die gefällte Kieselsäure *Sipernat 2200* oder das Molekularsieb der Sorte *Zeolith 10A* generieren sehr viel Dissipationswärme und können infolgedessen nicht mittels eines gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruders inkorporiert werden. Um die Empfindlichkeit der Formmasse gegenüber reibungsbedingten Temperaturschwankungen im Aufbereitungsaggregat zu reduzieren, hat es sich zudem als vorteilhaft erwiesen, leicht basische Füllstoffe und Adsorbentien, wie z.B. Zeolithe sowie Kreide oder Talkum, zu verwenden.

Die Festigkeit der glasfaserverstärkten Verbundwerkstoffe wird entscheidend von Faser/Matrix-Haftung sowie der aus Aufbereitung und Verarbeitung resultierenden Faserlängenverteilung bestimmt. Die Faser/Matrix-Haftung ist bei Glasfasern, die mit einem Schlichtesystem aus PUR-Binder und Aminosilan-Haftvermittler ausgestattet sind, am höchsten. Die Faser-Längenverteilung kann durch die Einarbeitung von Rovings im Direkteinzugsverfahren positiv beeinflusst werden.

Die Umsetzung eines stabilen Aufbereitungsprozesses für naturfaserverstärkte Melaminharzformmassen erforderte eine Fasermodifizierung mit den Säurefängern Borax oder Triisopropanolamin, um die bei thermischer Belastung entstehenden, katalytisch wirkenden Huminsäuren zu neutralisieren. Positive Nebeneffekte einer Fasermodifizierung mit Borax oder Triisopropanolamin waren eine signifikant verbesserte Dispergierbarkeit der Naturfaserbündel sowie eine Erhöhung der Faser/Matrix-Wechselwirkungen. Mit einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder konnten modifizierte Fasern mit einem Masseanteil von bis zu 30 % in die Melaminharzmatrix eingearbeitet werden ohne vorzeitige Härtungsreaktionen im Aufbereitungsaggregat hervorzurufen.

Ein wichtiger Aspekt, der insbesondere bei einer großtechnischen Produktion von naturfaserverstärkten Melaminharzformmassen eine Rolle spielt, ist die Handhabung der Naturfasern. Naturfaserkardenbänder haben den Nachteil, dass sie sehr platzaufwendig sind und ihre Dosierung, welche üblicherweise im Direkteinzugsverfahren erfolgt, sehr störanfällig ist. Aus diesem Grund wurde eine Methode zur Herstellung modifizierter, gravimetrisch dosierbarer Naturfaser-Pellets entwickelt.

Als dominierende Einflussfaktoren auf die mechanischen Eigenschaften der naturfaserverstärkten Verbundwerkstoffe wurden der Faseraufschlussgrad und die Faser/Matrix-Haftung identifiziert. Der Faseraufschluss erfolgte, abgesehen von den Auswirkungen

des Säurefängereinsatzes, mechanisch. Die dafür erforderliche Scherenergie wurde über die Schneckengeometrie und die Prozessparameter mit dem Ziel eingestellt, ein Optimum aus einer weitreichenden Faserdispersion auf der einen Seite und einer Minimierung der Faserlängenreduktion auf der anderen Seite zu ermitteln. Im Hinblick auf die Faser/Matrix-Haftung konnte mittels mikroskopischer Untersuchungen gezeigt werden, dass die alkalische Modifizierung der Faseroberfläche z.B. mit Säurefängern die Voraussetzung für eine kovalente Anbindung der Naturfasern an die Melaminharzmatrix ist. Die Wechselwirkungen zwischen boraxmodifizierten Fasern und dem Melaminetherharz konnten durch die Kombination mit Aminosilan-Haftvermittlern, mit welchen die Harzmatrix im Rahmen einer Reaktivextrusion gepfropft wurde, intensiviert werden.

Die Verarbeitung der faserverstärkten Melaminharzformmassen erfolgte primär im Kompressionsformverfahren. Wesentliche Kriterien bei der Prozessauslegung waren die Einstellung eines optimalen Härtegrades, so dass die erzeugten Formteile weder unter noch überhärtet sind, sowie die Vermeidung von Gasblasen durch eine hinreichende Entgasung und/oder Adsorption der entstehenden Kondensate. Während bei den glasfaserverstärkten Formmassen geeignete Adsorbentien evaluiert werden mussten, konnten bei einer Verstärkung mit Flachfasern ein Großteil der entstehenden Kondensate in den Naturfasern gebunden werden.

Für die mineralischen Formmassen wurde zudem eine Verarbeitung im Spritzgießverfahren erprobt. Dabei hat sich ein zusätzlicher Lüftungsschritt vor der Nachdruckphase als notwendig erwiesen, um einen ausreichenden Werkzeuginnendruck für die Formmasseverdichtung aufzubauen.

Mit Blick auf die Einsatzgebiete der betrachteten Melaminetherharze wäre es für zukünftige Entwicklungsarbeiten interessant, den vorgestellten Aufbereitungsprozess durch die Einbindung anderer Aufbereitungsaggregate so zu ergänzen, dass auch Formmassen mit sehr feinteiligen oder katalytisch wirkenden Füll- und Verstärkungsstoffen generiert werden können.

Schrifttum

- [1] AHORN, K. — Mündliche Information.
Fa. Hexion Specialty Chemicals GmbH, Iserlohn, (2006).
- [2] BACHMANN, A.; BERTZ, T. — Aminoplaste.
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1970).
- [3] BAUMGARTL, H.; SCHLARB, A. — Naturfaserverstärkte Verbundwerkstoffe.
Tagungshandbuch, 2. Symposium: Nachwachsende Rohstoffe - Perspektiven für die Chemie, Frankfurt, (1993).
- [4] BECHT, I. — Untersuchung der Eigenschaften von glasfaserverstärkten Polypropylen-Polyamid 6.6 - Blends.
unveröffentlichte Studienarbeit, Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart, (2003).
- [5] BECKER, D.; POLTERSODORF, B. — Chemical Reactions in Multi-Screw Extruders MSE.
Polymer Processing Society, 21: (2005).
- [6] BECKER, G. W.; BRAUN, D. — Kunststoff-Handbuch - 10. Duroplaste.
Hanser-Verlag, München, Wien, (1988).
- [7] BELTRAN, E. — Compounding of Fibre-Reinforced Melamine Resins by means of a Co-Rotating Twin-Screw-Extruder.
unveröffentlichte Diplomarbeit, Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart, (2005).
- [8] BÖRNER, F.; BONATZ, E.; RAFLER, G. — Aus Schmelze verarbeitbares Melaminharz und seine Anwendungen.
Werkstoffe in der Fertigung, 2: 40–43, (2005).
- [9] BRAUN, D.; UNVERICHT, R. — Modification of melamine-formaldehyde moulding compounds with epoxy resins.
Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 237(4024): 1–44, (1996).
- [10] BÜLTJER, U. — Produktion von GFK und duroplastischen Formmassen in Europa.
Tagungshandbuch der 9. Internationalen AVK-TV Tagung, Essen, (2006).

- [11] CHRISTIANSEN, A. W.; GOLLOB, L. — Differential Scanning Calorimetry of Phenol-Formaldehyde Resols.
Journal of Applied Polymer Science, **30**(6): 2279–2289, (1985).
- [12] COURINGTON, S. — Using In-Mold Impedance Sensors to control Thermoset Plastic Molding.
Tagungshandbuch: Composites, Tampa, USA, (2004).
- [13] DEVALLENCOURT, C.; SAITER, J. M.; CAPITAINE, D. — Reactions between Melamine Formaldehyde Resin and Cellulose: Influence of pH.
Journal of Applied Polymer Science, **78**: 1884–1896, (2000).
- [14] EHRENSTEIN, G. W.; BITTMANN, E. — Duroplaste: Aushärtung - Prüfung - Eigenschaften.
Carl Hanser Verlag, München, (1997).
- [15] ENDLICH. — Mündliche Information.
Fa. Raschig GmbH, Ludwigshafen, (2006).
- [16] FÜRST, C.; MACHHERNDL, M.; SCHRÖDER, F.; FELLNER, J. — DE 10.2004.043.231.a1. (2006).
- [17] GANAN, P. — Surface Modification of Sisal Fibers: Effects on the Mechanical and Thermal Properties of their Epoxy Composites.
Polymer Composites, pages 121–127, (2005).
- [18] GEIGER, K. — Rheologische Charakterisierung von EPDM-Kautschukmischungen mittels Kapillarrheometer-Systemen.
Kautschuk + Gummi - Kunststoffe, **42**(4): 273–283, (1989).
- [19] GES. F. CHEM. IND. IN BASEL (CIBA). — Swiss 193.630. , (1935).
- [20] HAGSTRAND, P.-O.; OKSMANN, K. — Mechanical Properties and Morphologie of Flax Fiber reinforced Melamine-Formaldehyde Composites.
Polymer Composites, **22**(4): 568–578, (2001).
- [21] HAGSTRAND, P. O.; RYCHWALSKI, R. W.; KLASON, C. — Microstructure and Stiffness Analysis of a new Ternary Melamine-Formaldehyde Composite.
Polymer Engineering & Science, **38**(8): 1324–1336, (1997).
- [22] HAIDER, A.; ROTH, M.; BERGMANN, I.; NGUYEN, H. L.; MÜLLER, U.; RÄTZSCH, M.; ENDEFELDER, A. — Extrudierbare Holz-Melaminharz-Verbunde.
Tagungshandbuch des 5. Internationalen Symposiums - Werkstoffe aus Nachwachsenden Rohstoffen, Erfurt, (2005).
- [23] HAMMER, J. — Entwicklung zeolithischer Adsorptionsformteile mit thermoplastischen Polymeren als Plastifizier- und Bindemittel.
Dissertation (Vorabversion), Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart, (2006).

- [24] HASERT, W. — Trends bei der Duroplastentwicklung.
KunstStoffTrends, (1): 20–21, (2003).
- [25] HENKEL & CIE.; KÖHLER, R.; HENTRICH, W. — DE. 647.303. (1935).
- [26] I.G.MAINKUR; KELLER, K. — DE 702.449. (1935).
- [27] JACOBASCH, H. J.; FREITAG, K. H.; PANZER, U.; GRUNDKE, K. — Charakterisierung und Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von Fasern für Verbundwerkstoffe.
Chemiefasern/Textilindustrie, **93**: 39–47, (1991).
- [28] JOSEPH, S.; THOMAS, S. — Banana Fibre Reinforced Phenol Formaldehyd Composites.
Tagungshandbuch - 5th International Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, (2004).
- [29] KATZ, H. S.; MILEWSKI, J. V. — Handbook of Fillers for Plastics.
Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York, (1987).
- [30] KAYLON, D. M.; HALLOUCH, M. — Processability of Thermosets as affected by Compounding Conditions in Continuous Kneaders.
Tagungshandbuch, Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng., pages 1206–1211, (1985).
- [31] KIRAN, E.; IYER, R. — Cure Behavior of Paper-Phenolic Composite Systems: Kinetic Modelling.
Journal of Applied Polymer Science, **51**(2): 353–364, (1994).
- [32] KISSINGER, H. E. — Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis.
Anal. Chem., **29**: 1702–1706, (1957).
- [33] KÜRTEEN, C.; DÖRING, J.; STARK, W.; THIENEL, P. — Online - Aushärtekontrolle bei der Verarbeitung von Duroplasten.
Tagungshandbuch, 1. AVK-TV Tagung, Baden-Baden, (1998).
- [34] LUBISCH, H. J.; KREUZIGER, K.; FIELITZ, B. — Zur Charakterisierung des Fließ-Härtungs-Verhaltens von glasfaserverstärkten Phenolharzformmassen.
Plaste und Kautschuk, **35**: 363–366, (1988).
- [35] MALKIN, A. YA.; GORBUNOVA, I. YU.; KERBER, M. L. — Comparison of four Methods for Monitoring the Kinetics of Curing of a Phenolic Resin.
Polymer Engineering and Science, **45**(1): 95–102, (2005).
- [36] MARSCHALEK, P. — Innovative Additive für die Holzextrusion.
Extrusion, (4): 6–6, (2004).
- [37] MICHEL, W.; HOENEL, H.; SCHOEN, M. — DE 251.6349a1. (1976).
- [38] MOONEY, M. — Explicit Formulas for Slip and Fluidity.
Journal of Rheology, **1**: 210–222, (1931).

- [39] MUKHERJEE, P. S.; SATYANARAYANA, K. G. — An empirical Evaluation of Structure-Property Relationship in Natural Fibres and their Fracture Behaviour. *Journal of Materials Science*, **21**(12): 4162–4168, (1986).
- [40] MÜSSIG, J. — Influence of Fibre Fineness on the Properties of Natural Fibre Composites. *Tagungshandbuch - 4th International Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel*, (2002).
- [41] NIEMANN, K.; SCHRÖDER, K. — Spritzgießen von Duroplasten. *Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg*, (1994).
- [42] PAHL, M.; GLEISSLE, W.; LAUN, H.-M. — Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere. *VDI-Gesellschaft für Kunststofftechnik, Düsseldorf*, (1995).
- [43] PETERSEN, M.H.; BRANDEIS, H.; FIKENTSCHER, H. — BE 623.888a. (1963).
- [44] PFEIFFER, S.; RÄTZSCH, M.; BUCKA, H.; TAPPEINER, G. — DE 102.61.804.a1. (2004).
- [45] PFEIFFER, S.; RÄTZSCH, M.; BUCKA, H.; TAPPEINER, G. — WO 2004.056900.a1. (2004).
- [46] PIZZI, A.; MTSWENI, B.; PARSONS, W. — Wood-induced Catalytic Activation of PF Adhesives Autopolymerization vs. PF/Wood Covalent Bonding. *Journal of Applied Polymer Science*, **52**(13): 1847–1856, (1994).
- [47] PIZZI, A.; PANAMGAMA, L.A. — Diffusion Hindrance vs. Wood-Induced Catalytic Activation of MUF Adhesive Polycondensation. *Journal of Applied Polymer Science*, **58**: 109–115, (1995).
- [48] RÄTZSCH, M.; BUCKA, H.; IVANCHEV, S.; PAVLYUCHENKO, V.; LEITNER, P.; PRIMACHENKO, O. N. — The Reaction Mechanism of the Transesterification and Crosslinking of Melamin Resins. *Macromol. Symp.*, **217**: 431–443, (2004).
- [49] REUSSMANN, T. — Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Langfasergranulat mit Naturfaserverstärkung. *Dissertation, Universität Chemnitz*, (2003).
- [50] ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. — Adsorption by Powders and porous Solids. *Academic Press, London*, (1999).
- [51] RUCH, J. — Entwicklung von Polymerwerkstoffen unter Einbeziehung der nachwachsenden Rohstoffe Stärke und Flachs. *Dissertation, Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart*, (2003).

- [52] RUCH, J.; FRITZ, H.-G.; ABENDSCHEIN, M. — DE 101 49 765.2. (2001).
- [53] SAKAI, T.; NAKAMURA, K.; INOUE, S. — Reactive Processing for Toughness Improvement of Thermosetting Materials with Rubbers.
Tagungshandbuch, Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng., (1990).
- [54] SCHRAMM, G. — Einführung in die Rheologie und Rheometrie .
Gebrüder Haake GmbH, Karlsruhe, (2000).
- [55] SCHWARZ, I. D.; LOSSY, W. — Neue Märkte für duroplastische Formmassen.
Tagungshandbuch der 7. Internationalen AVK-TV Tagung, Baden-Baden, (2004).
- [56] SIGL, K.-P. — Direkteinarbeitung von Glasfaserrovings auf einem Einschneckenextruder.
Dissertation, Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart, (2001).
- [57] STRAET, T.; BAYERE, H.; STARK, W.; DÖRING, J.; KÜRTEIN, C. — Ultraschallmessung an duroplastischen Formmassen.
Kunststoffe, **7**: 73–77, (2005).
- [58] TRUCKENMÜLLER, F. — Direktverarbeitung von Endlosfasern auf Spritzgießmaschinen: Möglichkeiten und Grenzen.
Dissertation, Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart, (1996).
- [59] TUNKEL, V. I.; FRIDMAN, M. L. — Granulated Thermosetting Materials (Aminoplasts) - Technology.
Advances in Polymer Science, **93**: 137–174, (1990).
- [60] UNVERICHT, R. — Polymer-modifizierte Melamin-Formaldehyd-Harz-Formmassen.
Dissertation, Deutsches Kunststoff-Institut, Technische Universität Darmstadt, (1994).
- [61] UPDEGRAF, I. H. — Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.
Wiley, London, (1986).
- [62] VAN DIJK, H.; OLDRING, P. K. T. — The Chemistry and Application of Amino Crosslinking Agents or Aminoplasts.
Wiley, London, (1999).
- [63] VOIGT, B.; RYCHWALSKI, R. W.; MCCARTHY, D. M. C.; DEN ADEL, J. C.; MARISSIN, R. — Carbon Fiber reinforced Melamine-Formaldehyde.
Polymer Composites, **24**(3): 380–390, (2003).
- [64] WAHL, S. — Generierung flachfaserverstärkter Melaminharzformmassen.
unveröffentlichte Studienarbeit, Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart, (2005).

- [65] WEISSLER, E. P.; BRAUN, U. — Duroplastische Formmassen - Typen, Verarbeitungstechniken, Werkzeugbau, Qualitätssicherung.
expert-Verlag, Ehningen, (1989).
- [66] WHITE, J. B.; CORAN, A. Y.; MOET, A. — Polymer Mixing - Technology and Engineering.
Carl Hanser Verlag, München, (2001).
- [67] WINDHAB, E. — Untersuchungen zum rheologischen Verhalten konzentrierter Suspensionen .
Dissertation, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe, (1986).
- [68] WINTER, H. H. — Can the Gel Point of a Cross-linking Polymer be detected by the G' - G'' crossover?
Polymer Eng. Sci., **27**(22): 1698–1702, (1987).
- [69] WYPYCH, G. — Fillers.
ChemTec Publishing, Ontario, Canada, (1993).
- [70] YOSHIMURA, A. S.; PRUD'HOMME, R. K. — Response of an elastic Bingham fluid to oscillatory shear.
Rheol. Acta, **26**: 428–436, (1987).
- [71] ZWEIFEL, H. — Plastics Additives Handbook.
Carl Hanser Verlag, München, (2001).