

Technische Universität München
Fakultät für Maschinenwesen
Lehrstuhl für Medizintechnische Materialien und Implantate
Prof. Dr. rer. nat. Tim Christian Lüth

„Plasmabehandlung von Carbonkurzfasern zur Verbesserung der
Zugfestigkeit von spritzgießbaren kohlenstofffaserverstärkten
Thermoplasten“

Andreas Benjamin Robeck

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing Michael Friedrich Zäh

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. rer. nat. Tim Christian Lüth

2. Prof. Dr.-Ing. Klaus Drechsler

3. Prof. Dr. rer. silv. Cordt Zollfrank

Die Dissertation wurde am 26.07.2018 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 23.12.2019 angenommen.

Abstract

Nowadays plastics are used in ever more demanding applications. Fiber-reinforced plastics have proven to be a modern construction material. With fiber-reinforced plastics, new technical possibilities for the design of components can be considered. In various applications a substitution of metals could be made possible.

To obtain a fiber composite plastic that is as strong as possible, it is necessary that the connection between fiber and plastic is strong. The improvement of this intermediate phase is being pursued with various approaches and is the subject of numerous publications. One method to improve the adhesion between fibers and matrix is the plasma treatment of the fibers. Low-pressure plasma applications have already been extensively investigated. However, due to the limited throughput, they have limitations in usability.

In the thesis presented, carbon fibers were treated with atmospheric-pressure plasma to increase the tensile strength of the plastic compounds. Oil-free air and pure nitrogen were used as ionizing gas. Six different plastics were considered as matrix plastics: Polyamide 6 (PA 6), polyamide 66 (PA 66), polyamide 12 (PA 12), acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), polypropylene (PP), polybutylene terephthalate (PBT).

The plastics were chosen in such a way that polymers with different chemical compositions are investigated. Furthermore, care has been taken to ensure that the selected plastics can be used sensibly as fiber-reinforced thermoplastics.

The results of plasma treatments show a significant increase in tensile strength in most cases compared to reference samples. Furthermore, the compounds were stored to investigate the stability of the increase in tensile strength over a defined period of time. These investigations showed that a bearing has no negative influence on the increase in tensile strength.

To enable automated plasma treatment of fibers in existing compounding processes, a prototype was developed, constructively implemented and verified regarding the plasma activability of fibers.

Danksagung

Mein Dank gilt allen jenen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Vor allem möchte ich mich bei Professor Dr. rer. nat. Tim Christian Lüth bedanken, da er als Betreuer meiner Arbeit eingesprungen ist. Darüber hinaus möchte ich meinem Zweitprüfer Professor Dr.-Ing. Klaus Drechsler und meinem Drittprüfer Professor Dr. rer. silv. Cordt Zollfrank danken.

An zweiter Stelle möchte ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Medizintechnik danke, für die vielen sachlichen Diskussionen, die man geführt hat und für das angenehme Arbeitsklima. Die letzten 5 Jahre waren eine großartige Zeit und es hat mir einen großen Spaß gemacht mit euch die unterschiedlichen Phasen des Lehrstuhls zu erleben und zu prägen. Besonders bei Matthias Zeppenfeld und Theresa Fischer möchte ich mich bedanken, da es ohne euren Rat und eure Hilfe eine andere Arbeit geworden wäre.

Desweiteren möchte ich meinen Eltern und meinen Brüdern danken und zu guter Letzt gilt mein größter Dank meiner Frau Zenzi für ihre immerwährende Geduld und das du mir den Rücken freigehalten hast und dich um unsere wundervollen Kinder gekümmert hast.

Abkürzungsverzeichnis

Kürzel	Bezeichnung
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
BMC	Bulk moulding compounds
CF20	Kohlenstoffasergehalt von 20 Gewichtsprozent
CF30	Kohlenstoffasergehalt von 30 Gewichtsprozent
CF40	Kohlenstoffasergehalt von 40 Gewichtsprozent
CFK	Kohlenstoffaserverstärkter Kunststoff
GMT	Glasmattenverstärkte Thermoplaste
ILSF	Interlaminare Scherfestigkeit
ISS	Interfacial shear strenght
kt	Kilotonnen
LCP	Flüssigkristalline Polymere
LFT	Langfaserverstärkte Thermoplaste
N ₂	Stickstoff
PA 12	Polyamid 12
PA 6	Polyamid 6
PA 66	Polyamid 66
PA 666	Polyamid 666
PA 46	Polyamid 46
PAN	Polyacrylnitril
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PEEK	Polyetheretherketon
PESU	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PPS	Polyphenylsulfid
RTM	Resin Transfer Moulding
SMC	Sheet moulding compounds
WBK	Wirbelkammer

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Einführung	1
1.2	Prinzip Compoundieren.....	2
1.3	Prinzip Spritzgießen	5
1.4	Anwendungen faserverstärkter spritzgießbarer Kunststoffe	8
1.5	Prinzip Plasmatechnologie	10
2	Stand der Technik und Forschung von kurzfaserverstärkten Kunststoffen	14
2.1	Faserverstärkte Thermoplaste.....	14
2.1.1	Matrizen.....	14
2.1.2	Fasern	19
2.1.3	Faser-Matrix-Interface FMI	21
2.2	Stand der Forschung zu Oberflächenbehandlung von Fasern.....	22
2.2.1	„Nass“-chemische Verfahren	22
2.2.2	„Trockene“ Oberflächenbehandlungen.....	24
2.2.3	Inline-integrierbare Prozesse	26
3	Kritik am Stand der Technik	27
4	Aufgabenstellung	29
5	Erwartete Vorteile	30
6	Abgrenzung	31
7	Eigener Ansatz	32
7.1	Herstellung faserverstärkter, spritzgießbarer Thermoplaste	32
7.1.1	Grundlagen der Oberflächenaktivierung mit Atmosphärendruckplasma	32
7.1.2	Grundlagen des Compoundierens von faserverstärkten Thermoplasten	34
7.1.3	Grundlagen des Spritzgießens von faserverstärkten Thermoplasten	36
7.2	Plasmabehandlung von Fasern.....	39
7.2.1	Versuchdurchführung	41
7.2.2	Übersicht	42
7.2.3	Chargenweise Aktivierung	43
7.2.4	In-line Integration	46
8	Experimente (Methoden)	48
8.1	Messverfahren	48
8.1.1	Zugversuch.....	48

8.1.2	Fasergehaltbestimmung	50
8.1.3	Faserlängenbestimmung	51
8.1.4	Kontaktwinkelmessung	52
8.2	Statistische Auswertung	52
8.2.1	t-Test	53
8.2.2	Shapiro-Wilk-Test	53
8.2.3	Levene-Test	54
8.2.4	Mann-Whitney-U-Test	54
9	Experimente zur Steigerung der Zugfestigkeit.....	55
9.1	Experiment 1: Validierung des Prozessfensters für die Plasmabehandlung	55
9.2	Experiment 2: Plasmaaktivierte Kohlenstofffasern in einer PP-Matrix.....	62
9.3	Experiment 3: Plasmaaktivierte Kohlenstofffasern in einer PA 6-Matrix.....	65
9.4	Experiment 4: Plasmaaktivierte Kohlenstofffasern in einer PA12-Matrix.....	75
9.5	Experiment 5: Plasmaaktivierte Kohlenstofffasern in einer ABS-Matrix	77
9.6	Beschreibung des Wirbelkammeraufbaus für Experiment 6 und 7	81
9.7	Experiment 6: Plasmaaktivierte Kohlenstofffasern in einer PA66-Matrix.....	84
9.8	Experiment 7: Plasmaaktivierte Kohlenstofffasern in einer PBT-Matrix	92
10	Diskussion der Ergebnisse.....	98
10.1	Beurteilung des Prozessfensters für die Plasmabehandlung Experiment 1	98
10.2	Beurteilung der Zugfestigkeitssteigerung in einem PP-Compound Experiment 2 .	100
10.3	Beurteilung der Ergebnisse aus Experiment 3.....	101
10.4	Beurteilung der Ergebnisse von Experiment 4 und 5	103
10.5	Beurteilung der Ergebnisse von Experiment 6.....	103
10.6	Beurteilung der Zugfestigkeitssteigerung in einem PBT-Compound Experiment 7	104
10.7	Abschließende Betrachtung	105
11	Zusammenfassung.....	107
	Literaturverzeichnis.....	108
	Betreute studentische Arbeiten.....	114

1 Einleitung

1.1 Einführung

Faserverbundkunststoff ist ein moderner Konstruktionswerkstoff der neue technische Möglichkeiten bei der Auslegung von Bauteilen ermöglicht und bei einigen Anwendungen die Substitution von Metallen ermöglicht. In der Automobil-Branche, die getrieben von der Notwendigkeit Treibhausgase zu reduzieren immer leichtere und belastbarere Werkstoffe sucht, welche die Energieeffizienz ihrer Produkte steigern, werden immer häufiger Faserverbundkunststoffe eingesetzt, um das Gewicht zu reduzieren und innovative, technisch anspruchsvolle Anwendungen umzusetzen. (Jäger und Hauke 2010; Witten 2013)

Anwendungen für faserverstärkte Kunststoffe im Automobil sind keineswegs neu. Bereits in der Vergangenheit wurde beispielweise das Chassis des Trabantens aus glasfaserverstärktem Harz hergestellt. Mit heutigen Faserverbunden hatte dies allerdings nur noch wenig gemein. State of the Art Faserverbunde im Automobil-Bereich zeichnen sich durch ihr geringes Gewicht und eine hohe mechanische Belastbarkeit aus. Dabei werden im Automobil-Bereich verschiedenste Herstellungsverfahren für die Faserverbundbauteile angewandt. Das Spektrum reicht vom Laminieren über Resin Transfer Moulding (RTM) bis hin zum Spritzgießen von kurzfaserverstärkten Thermoplasten. Je nach Bauteilanforderung, Kosten und Einsatzort kann das passende Verfahren ausgewählt werden. (Ehrenstein 2006; Jäger und Hauke 2010; Witten 2013)

Das Spritzgießen ist dabei insofern interessant, da es durch seine hohe Reproduzierbarkeit, Automatisierbarkeit und seinen hohen Durchsatz besticht. Anders als das klassische Laminieren ist die Zykluszeit beim Spritzgießen wesentlich kürzer. Allerdings weisen spritzgegossene Faserverbundbauteile trotz hoher Festigkeiten in der Regel eine hohe Sprödigkeit auf. Dies führt zu Einschränkungen der Einsatzmöglichkeiten. (Ehrenstein 2006; Johannaber und Michaeli 2004)

Um die Festigkeit der kurzfaserverstärkten Thermoplaste zu verbessern, werden die Fasern mit einer Schlichte versehen, die die Anbindung an das Matrixpolymer ermöglichen soll. Diese wird in der Regel in einem nass-chemischen Verfahren aufgetragen (Jäger und Hauke 2010). Im Zuge dieser Arbeit werden Untersuchungen hinsichtlich einer Verbesserung der Verbindung zwischen Matrix und Faser durchgeführt und damit einer Verbesserung der Zugfestigkeit der genutzten Werkstoffe. Dabei liegt das Augenmerk auf der Vorbehandlungsmethode Atmosphärendruckplasma. Diese Methode wird großindustriell eingesetzt, um beispielsweise die Haftung zwischen Mehrkomponentenverbunden aus Kunststoffen zu verbessern oder erst zu ermöglichen. Abgerundet wird die Arbeit durch ein Konzept, welches die Möglichkeiten

aufzeigen soll, wie die in dieser Arbeit untersuchten Vorbehandlungsmethoden in bestehende Prozesse eingebracht werden können, ohne diese zu verlängern, eine so genannte In-line-Integration.

1.2 Prinzip Compoundieren

Das Compoundieren ist das am häufigsten eingesetzte Verfahren bei der Aufbereitung und Modifizierung von Kunststoffen, genauer gesagt den Thermoplasten. Diese Aufbereitung schließt sich in der Regel an die Synthese der Kunststoffe an und findet vor der eigentlichen Verarbeitung des Kunststoffes statt (siehe Abb. 1). Ziel ist es, den Kunststoff derart zu modifizieren, dass er für die spätere Verarbeitung und Anwendung angepasst wird. Dies kann durch Einmischen von Zuschlagstoffen oder durch das Mischen (Blenden) von unterschiedlichen Kunststofftypen erfolgen. (Bonten 2014; Kohlgrüber und Bierdel 2007)

Übliche Zuschlagstoffe sind:

- Fasern (Verstärkung)
- Talkum (Füllen)
- Stabilisatoren (UV oder Wärme)
- Pigmente (Einfärben)

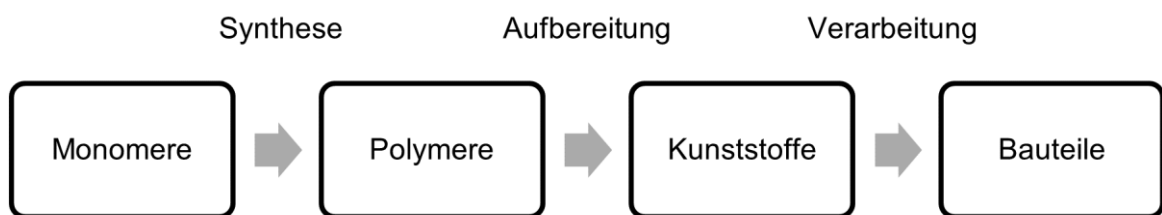


Abb. 1: Ablauf vom Monomer bis zum fertigen Bauteil

Die Aufbereitung von Kunststoffen wird mit sogenannten Zweiwellenknetern durchgeführt. Dabei hat sich aufgrund seiner besseren Durchmischwirkung vor allem der gleichläufige Zweiwellenknetter im Vergleich zum gegenläufigen bewährt. Ein Zweiwellenknetter besteht aus einem Antriebsteil, einem Verfahrensteil und einem Austragsteil (siehe Abb. 2). Der Antriebsteil beinhaltet dabei den Motor, Kupplung und Getriebe und dient dem Antrieb der Schnecken. Der Verfahrensteil kann modular aufgebaut sein und je nach Anwendungsfall unterschiedlich zusammengesetzt werden. Im Verfahrensteil wird der Kunststoff eingezogen, aufgeschmolzen und möglichst homogen mit den Zuschlagstoffen vermischt. Sowohl

Gehäuseteile als auch der Aufbau der Schnecke können beliebig zusammengesetzt werden. Die Zuführung des Thermoplastes und der Zuschlagstoffe kann sowohl gravimetrisch als auch volumetrisch geschehen. Anhand des notwendigen Massedurchsatzes pro Stunde und des Verhältnisses von Thermoplast zu Zuschlagstoff fördern die Dosierer die benötigten Masseströme in die Haupt- oder Seitenbeschickung. (Bonten 2014; Kohlgrüber und Bierdel 2007; Saechtling et al. 2013)

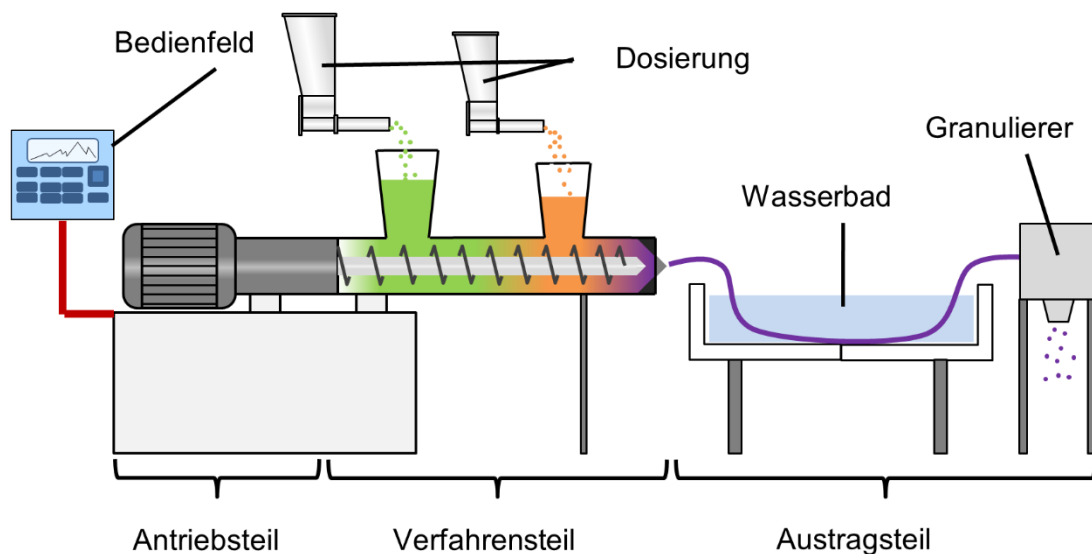


Abb. 2: Aufbau einer Compoundierlinie

Für die modular aufgebauten Schnecken von Zweiwellenknetern kommen unterschiedliche Schneckenelemente zum Einsatz, welche in folgende drei Kategorien unterteilt werden können:

- Fördererlemente
- Zahnmischelemente
- Knetelemente

Innerhalb dieser Kategorien gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Ausprägungen und Dimensionierungen dieser Schneckenelemente (vgl. Abb. 3).



Abb. 3: Modulare Schneckenelemente eines Zweiwellenkneters

Fördererlemente sind für den Transport und den Druckaufbau im Verfahrensteil des Zweiwellenkneters verantwortlich. Durch eine Veränderung der Steigung der Elemente kann eine Druckerhöhung oder –verminderung im Zylinder realisiert werden. Für verminderten Druck in bestimmten Bereichen des Zylinders werden die Fördererlemente rückfördernd eingebaut. Dies wird beispielsweise genutzt, um vor Entgasungen oder Zuführungen ein Herausquellen der Schmelze zu verhindern. Zahnmischelemente haben die Aufgabe, die Zuschlagstoffe hauptsächlich distributiv (Verteilen von Feststoffen) einzumischen. Wohingegen Knetelemente vor allem das dispersive Mischen (Zerteilen von Feststoffpartikeln), der Zuschlagstoffe übernehmen. Der Knetvorgang in einem Zweiwellenknetter ist schematisch in Abb. 4 zu sehen. An den Verfahrensteil schließt sich der Austragsteil an. In diesem wird der Kunststoff über eine oder mehrere Düsen extrudiert. Diese Stränge werden entweder heiß-abgeschlagen oder in einem Wasserbad abgekühlt und im Kaltabschlag zu Granulat verarbeitet. (Bonten 2014; Kohlgrüber und Bierdel 2007)

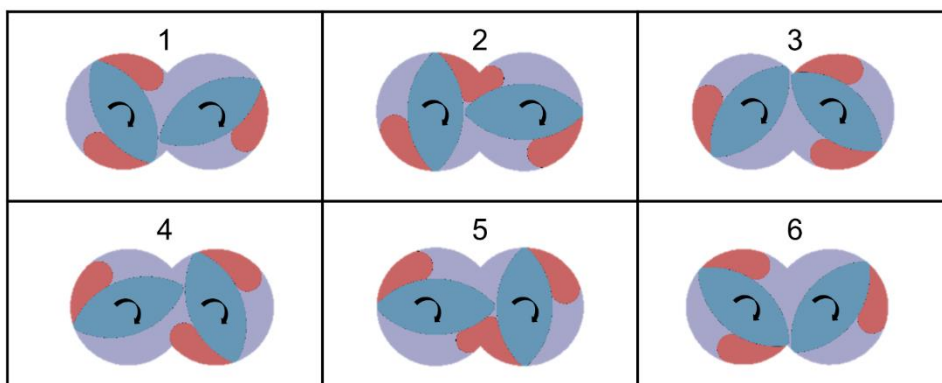


Abb. 4: Schematischer Knetvorgang im gleichläufigen Zweiwellenknetter. Stirnseitige Ansicht.

Zur Prozessbeschreibung des Compoundierens auf Zweiwellenknetern werden unterschiedliche Werte herangezogen. Mit dem L/D-Verhältnis wird die Länge der Schnecken in Anhängigkeit ihres Durchmessers angegeben. Sie ist eine wichtige Einstellgröße des Compounders. Des Weiteren spielen die Schneckenkonfiguration und das Temperaturprofil des Verfahrensteils eine wichtige Rolle bei der Verarbeitung. Die Schneckendrehzahl ist insofern wichtig, da durch sie die mittlere Verweilzeit eines Kunststoffes in einem Zweiwellenknetter und der spezifische Energieeintrag beeinflusst werden können. Ist die Verweilzeit aufgrund zu geringer Drehzahl zu lange, so kann es zu einer vorzeitigen thermischen Alterung des Thermoplastes kommen. Andererseits kann der Kunststoff durch eine zu große Drehzahl aufgrund des großen thermischen Energieeintrages geschädigt werden. (Bonten 2014; Kohlgrüber und Bierdel 2007)

1.3 Prinzip Spritzgießen

Spritzgießen ist das am meisten eingesetzte Verfahren in der Kunststoffverarbeitung. Mit diesem Verfahren können sowohl einfachste als auch hochkomplexe Bauteile hergestellt werden. Die Bauteilmasse der hergestellten Bauteile kann von weniger als einem Milligramm bis hin zu 150 kg betragen. Besonders bewährt hat sich das Spritzgießen bei großen Stückzahlen, da für die Formgebung ein meist teures Spritzgießwerkzeug benötigt wird und dieses sich erst über eine große Anzahl an Bauteilen amortisiert. Diese Werkzeuge sind so ausgelegt, dass auf ihnen in gleichbleibender Qualität bis zu mehreren hunderttausend Bauteile hergestellt werden können. Im Idealfall können diese Spritzgießbauteile nach der Herstellung mit sehr geringer bis gar keiner Nachbearbeitung direkt eingesetzt werden. (Bonten 2014; Johannaber und Michaeli 2004; Menges, Michaeli und Mohren 2015)

Der Aufbau einer Standardspritzgießmaschine ist in Abb. 5 dargestellt. Sie kann in verschiedene Bereiche unterteilt werden: Schließeinheit, Einspritzeinheit, Maschinenbett und Werkzeug.

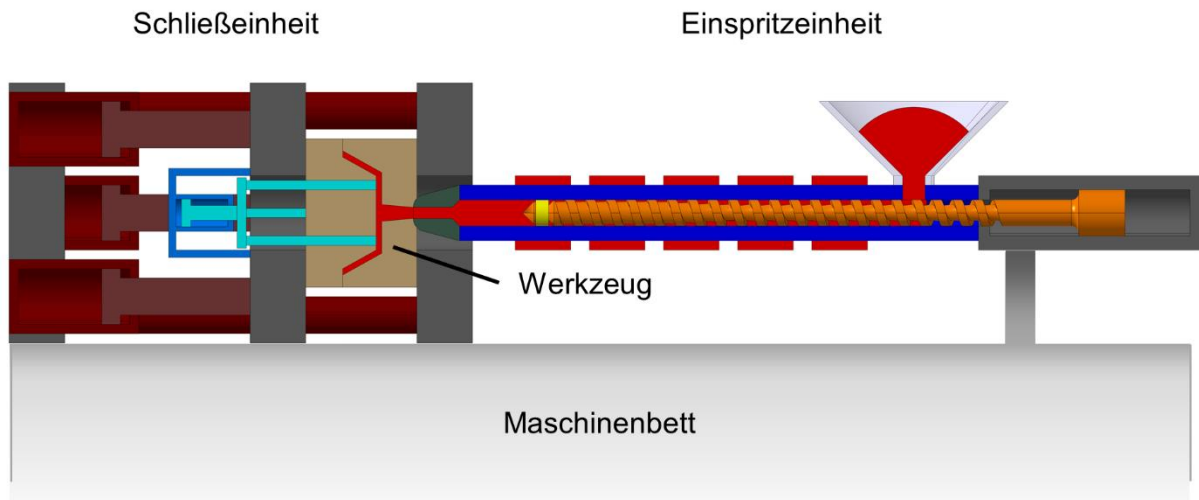


Abb. 5: Aufbau einer Standard-Spritzgießmaschine

Die Schließeinheit ermöglicht das Schließen und Öffnen des Werkzeuges. Sie ist in den meisten Fällen für das Auswerfen zuständig und muss die notwendig Schließkraft aufbringen können, welche von einigen bis hin zu mehreren tausend Tonnen reichen kann. In der Einspritzeinheit wird das Granulat aufgeschmolzen und die Schmelze homogenisiert. Die Schmelze wird in der richtigen Menge für jeden Zyklus bereitgestellt und unter hohem Druck in den Hohlraum (Kavität) des Werkzeuges eingespritzt. Dies geschieht in der Regel in einem Einspritzzylinder, in dem eine 3-Zonen-Schnecke diese zuvor genannten Aufgaben übernimmt. Der Aufbau einer solchen 3-Zonen-Schnecke ist in

Abb. 6: Aufbau einer 3-Zonen-Schnecke zu sehen. Sie ist unterteilt in Einzugszone, in der der Kunststoff eingezogen und zur Schneckenspitze gefördert wird, Kompressionszone, in der der Kunststoff hauptsächlich aufgeschmolzen wird und Meteringszone, in der die Kunststoffschmelze homogenisiert wird. Im Maschinenbett sind normalerweise Elektronik und Antrieb verbaut und es sorgt für die sichere Kraftübertragung zwischen Einspritz- und Schließeinheit. (Bonten 2014; Johannaber und Michaeli 2004; Menges, Michaeli und Mohren 2015)

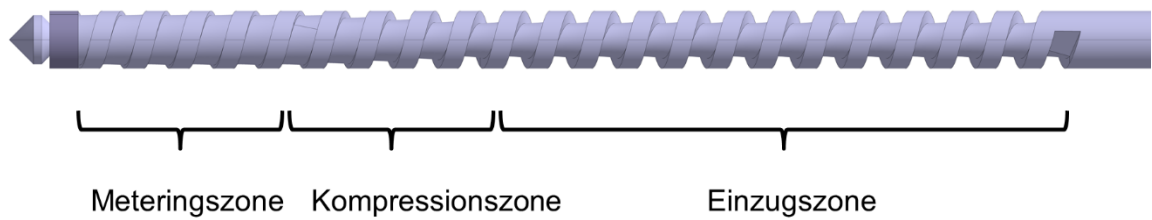


Abb. 6: Aufbau einer 3-Zonen-Schnecke

Spritzgießen ist, im Gegensatz zur kontinuierlichen Extrusion, ein diskontinuierliches Verfahren, bei dem sich der Ablauf immer wiederholt. Man spricht von einem Spritzgießzyklus (siehe Abb. 7). Der Zyklus beginnt definitionsgemäß mit dem Schließen des Werkzeuges. Daran schließt sich in der Regel das geschwindigkeitsgeregelte Einspritzen der Schmelze unter hohem resultierendem Einspritzdruck in die Kavität an. In dieser Phase wird die Schnecke axial verschoben.

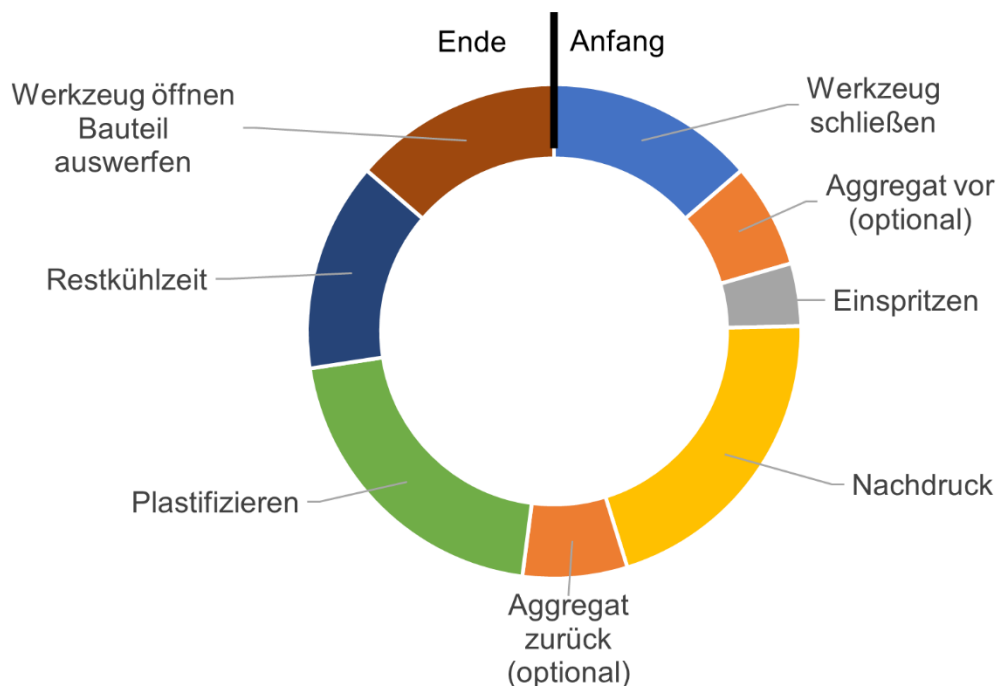


Abb. 7 : Ablauf eines Spritzgießzyklus nach (Bonten 2014)

Nach der vollständigen volumetrischen Füllung der Kavität folgt die druckgeregelte Nachdruckphase, in der die Schwindung durch Nachführen von Schmelze solange ausgeglichen wird, bis der Anschnitt versiegelt ist. Darauf folgt das Plastifizieren neuer Schmelze durch

rotatorische Bewegung der Schnecke. Während des Dosierens wird die Schnecke gegen den Staudruck so lange nach hinten geschoben, bis ausreichend Kunststoff für den nächsten Schuss aufgeschmolzen ist. Ist das Dosieren beendet, läuft die Restkühlzeit ab, das Werkzeug wird geöffnet und das hergestellte Bauteil ausgeworfen oder entnommen. Je nach Bauteilgröße, -gewicht und Wandstärke kann die Zykluszeit wenige Sekunden bis mehrere Minuten betragen. (Bonten 2014; Johannaber und Michaeli 2004; Menges, Michaeli und Mohren 2015)

1.4 Anwendungen faserverstärkter spritzgießbarer Kunststoffe

Kunststoffe lassen sich durch Additive oder Zuschlagsstoffe gezielt für den Einsatz modifizieren. Eine Möglichkeit ist dabei die Verstärkung mit Fasern. Anwendungen für spritzgegossene, faserverstärkte Bauteile findet man vor allem in Bereichen, in denen eine hohe mechanische Belastbarkeit notwendig ist oder geringe Schwindung auftreten dürfen. Der Faserverbundmarkt lässt sich in mehrere Bereiche unterteilen. Dabei machen glasfaserverstärkte Composite den größten Teil der in Europa verarbeiteten Menge aus. Respektive sind es ungefähr 95 Prozent der Gesamtmenge. Nur ein kleiner Teil der Composite wird mit Kohlenstofffasern verstärkt. Die einzelnen Bereiche sind in Abb. 8 zu sehen. Sheet Moulding und Bulk Moulding Compounds (SMC/BMC) machen nach den kurzfaserverstärkten Thermoplasten den größten Anteil aus. Die offenen Verfahren, wie Handlaminieren und Faserspritzen folgen. Resin Transfer Moulding (RTM), die kontinuierlichen Verfahren (Plattenherstellung und Pultrusion), die Herstellung von Rohren und Tanks mittels Faserwickeln und Schleudergießen und die glasmattenverstärkten Thermoplaste (GMT), sowie die langfaserverstärkten Thermoplaste (LFT) unterscheiden sich mengenmäßig fast nicht. (Elmar 2017)

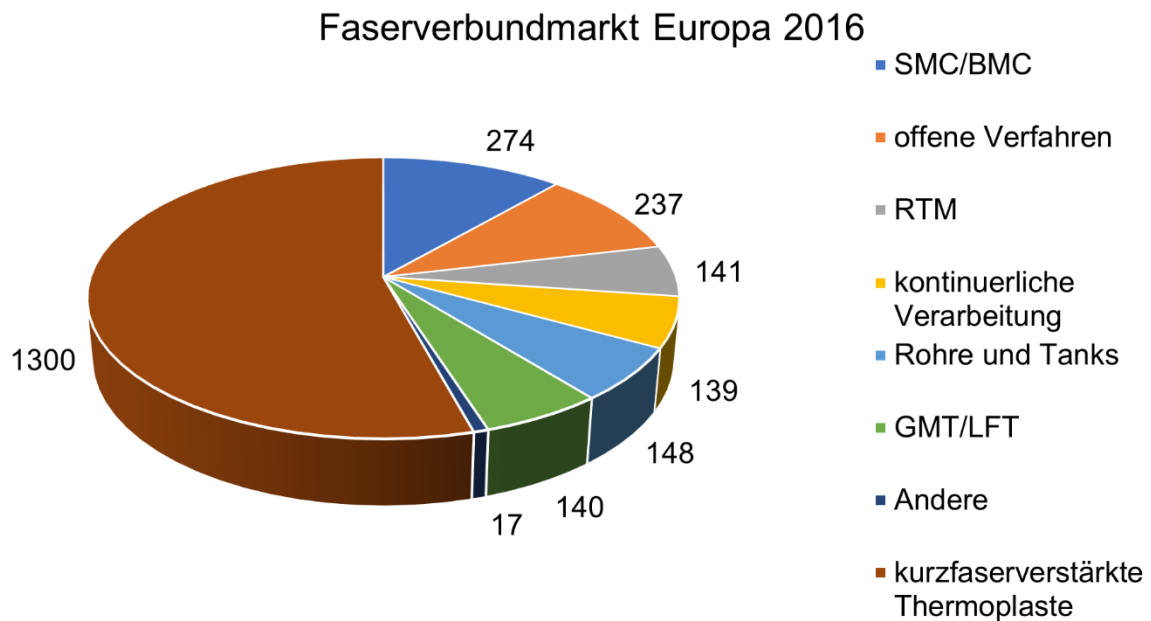


Abb. 8: Produktionsmengen Faserverbunde in Europa 2016 in Kilotonnen nach (Elmar 2017)

Werden nur die kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffe betrachtet, so ist für 2016 ein Gesamtbedarf von ungefähr 100 kt geschätzt worden. Im Vergleich zur weltweiten Menge des gesamten Faserverbundmarktes, von ungefähr 9100 kt, spielen die kohlenfaserverstärkten Kunststoffe dementsprechend nur eine untergeordnete Rolle. Sie sind allerdings mit einem jährlichen Anstieg von knapp 10 Prozent deutlich stärker am Wachsen als der restliche Faserverbundmarkt. (Elmar 2017; N.N. 2016)

Typische Anwendungen von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen finden sich vor allem in der Luft- und Raumfahrt, im Automotive Bereich, bei der Herstellung von Windkraftanlagen und in Sportartikeln. Dabei wird vor allem der Leichtbaucharakter dieser Kunststoffe geschätzt, da kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe sich durch ihre hohe spezifische Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit auszeichnen. (Jäger und Hauke 2010)

Für das Spritzgießen haben sich vor allem kurzfaserverstärkte Thermoplaste etabliert. Allerdings wird durch den Compoundier- und Spritzgießprozess die Faserlänge meist auf weit unter einen Millimeter reduziert. Dies hat zur Folge, dass die Festigkeiten dieser spritzgießbaren Kunststoffe nur gering verbessert werden, im Vergleich zum ungefüllten Kunststoff. Allerdings kann bereits eine deutliche Verbesserung der Steifigkeit beobachtet werden (siehe Abb. 9). (Ehrenstein 2006; Thomason 2002; Witten 2013)

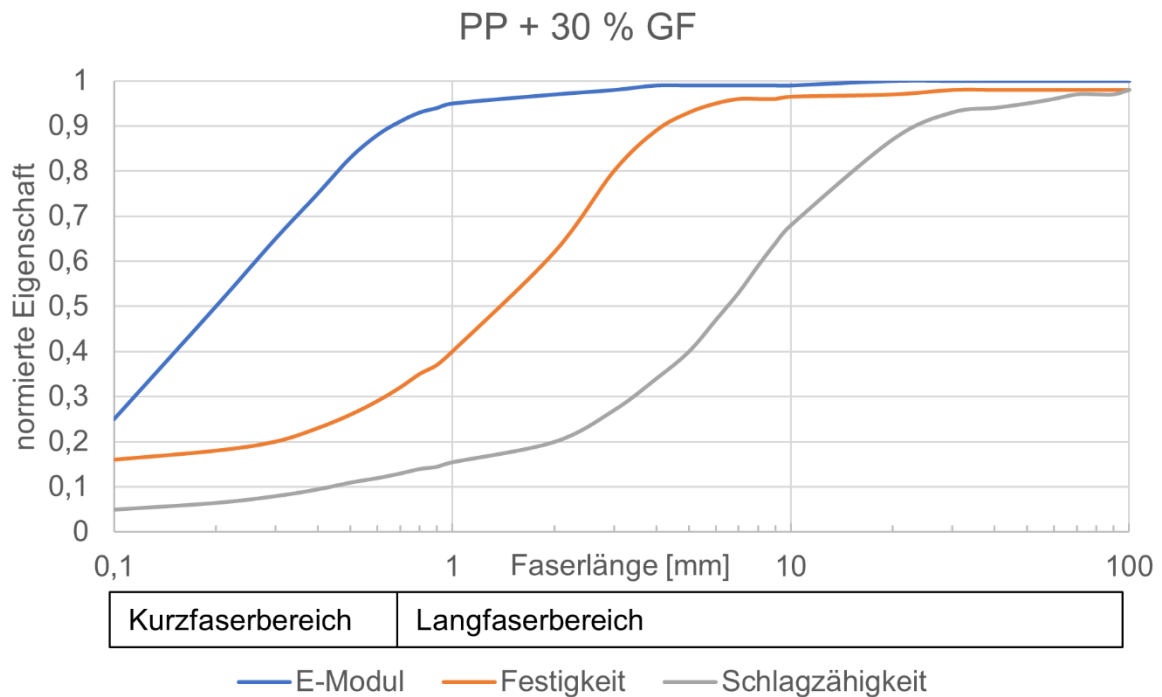


Abb. 9: Normierte mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit der Faserlänge (Thomason 2002; Witten 2013)

Eine Herausforderung für die Zukunft wird das Recycling von Faserverbundbauteilen und deren Ausschuss und Verschnitt sein (N.N. 2015). Erste Erfolge konnten bereits mit Randbeschnitten aus der Prepeg-Verarbeitung erzielt werden. Diese sekundären Kohlenstofffasern sind mit einer Schlichte für eine Epoxid-Matrix ausgerüstet. Um gute Haftungen im Verbund zu erzielen wurde ein spezieller Haftvermittler eingesetzt, der eine gute Haftung zwischen Faser und Matrix ermöglicht. Schlussendlich wurde ein Polypropylen Compound mit 30 % Kohlenfaseranteil hergestellt, dessen Eigenschaftsprofil einem Polyamid 6 Compound mit 50 % Glasfaserfüllung entspricht, darüber hinaus konnten im direkten Vergleich 38 % Gewicht eingespart werden. (Gahleitner et al. 2017)

1.5 Prinzip Plasmatechnologie

Als Plasma wird im physikalischen Sinn meistens der vierte Aggregatzustand verstanden. Die unterschiedlichen Aggregatzustände sind fest, flüssig, gasförmig und Plasma. Wird Materie im festen Zustand ausreichend Energie zugeführt, so geht diese in den flüssigen Zustand über.

Wird weiter Energie zugeführt, wird danach der gasförmige Zustand erreicht und anschließend das Plasma. Dieses zeichnet sich durch den ionisierten Zustand der Bestandteile aus. In

Abb. 10: sind die Aggregatzustände dargestellt. Plasma setzt sich aus verschiedenen reaktiven Bestandteilen zusammen, Ionen, Elektronen, Radikalen und angeregten Molekülen. Die hohe Reaktivität ist in dem hohen Energieniveau der einzelnen Bestandteile begründet. Durch diese hohe Reaktivität können beim Auftreffen auf Feststoffoberflächen bestehende Verbindungen aufgebrochen und neue Verbindungen geschaffen werden. Es bilden sich neue chemisch funktionelle Gruppen an der behandelten Oberfläche. (Saechtling et al. 2013)

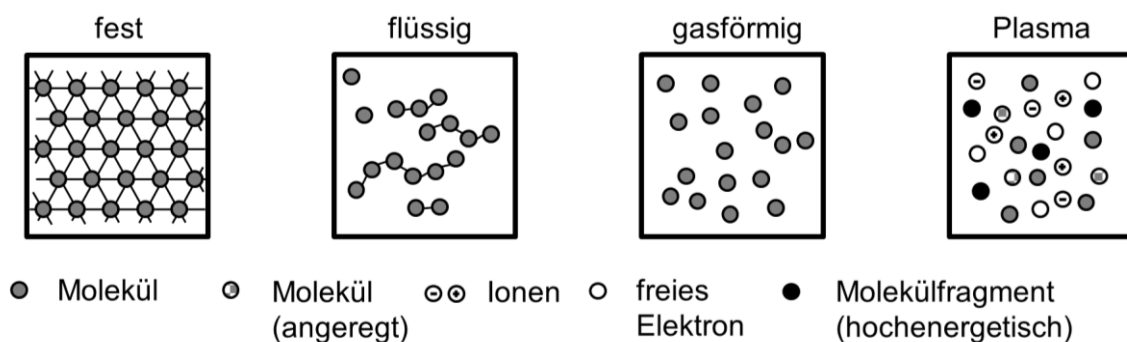


Abb. 10: Aggregatzustände und die verschiedenen Bestandteile nach (Schüßler 2008)

Die Plasmatechnologie lässt sich in Niederdruckplasma, Atmosphärendruckplasma und Hochdruckplasma unterteilen. Bei Niederdruckanwendungen werden die zu behandelnden Proben in eine Vakuumkammer gelegt. Diese wird mit Prozessgas geflutet und evakuiert. Anschließend wird das Plasma gezündet. Dies erfolgt in den meisten Fällen mit Mikrowellen. Die Drücke hierbei liegen im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-2} kPa. Als Prozessgas haben sich Sauerstoff, Stickstoff oder Edelgase etabliert. Dadurch, dass das Plasma in der gesamten Kammer wirkt, können auch komplexe Bauteile einfach aktiviert werden. Nachteilig sind der hohe apparative Aufwand im Vergleich zu Atmosphärendruckplasma und die Tatsache, dass nur eine chargenweise Behandlung durchgeführt werden kann. (Saechtling et al. 2013)

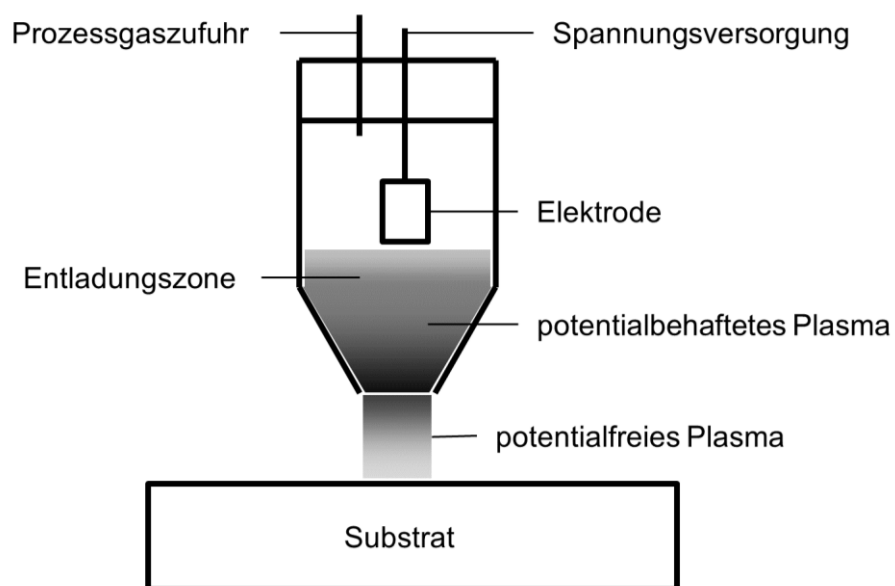


Abb. 11: Schematischer Aufbau einer Atmosphärendruckplasmadüse nach (Lake 2009)

Atmosphärendruckplasma wird in der Regel mit Hilfe eines elektrischen Feldes erzeugt. Es wird mit Prozessgas gearbeitet, welches durch ein elektrisches Feld geleitet und dadurch in den Plasma-Zustand versetzt wird, (siehe Abb. 11) dabei können je nach Einstellung hohe Temperaturen entstehen. Für Atmosphärendruckplasma können die gleichen Prozessgase verwendet werden, die für Niederdruckplasmaanwendungen eingesetzt werden. In vielen Fällen wird aber einfache Druckluft verwendet. Dies führt dazu, dass die an der Oberfläche eingebrachten funktionellen Gruppen vorrangig sauerstoff- und stickstoffhaltig sind. Beispiele für diese funktionellen Gruppen sind in Tab. 1 aufgelistet. (Saechtling et al. 2013)

Funktionelle Gruppe	Hydroxyl	Aldehyd	Keton	Carboxyl	Ester	Amino
Strukturformel	—OH	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{OR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{—N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$

Tab. 1: Beispiele für funktionelle Gruppen, die durch Atmosphärendruckplasma mit Druckluft entstehen können nach (Dilger und Klages 2016; Sharma et al. 2014)

Plasmaanwendungen finden sich in den unterschiedlichsten Einsatzgebieten wieder. Ein großes Einsatzgebiet ist die Vorbehandlung von Kunststoffoberflächen. Durch eine Aktivierung mit Plasma kann beispielsweise die Benetzbarkeit des Substrates verbessert werden. Dadurch können Beschichtungen oder Lackierungen aufgebracht werden, welche durch eine bessere Verbindung beständiger gegenüber Umwelteinflüssen sein können. Ebenso werden zur Verbesserung der Verbundhaftungen von Mehrkomponenten-Bauteilen Vorbehandlungen in Atmosphärendruckplasmaanlagen eingesetzt. Die Vorteile von Plasmaanwendungen gegenüber anderen Oberflächenbehandlungsmethoden sind die relativ geringen Kosten und die gute In-line Integrierbarkeit in bestehende Prozesse. (Saechtling et al. 2013)

2 Stand der Technik und Forschung von kurzfaserverstärkten Kunststoffen

2.1 Faserverstärkte Thermoplaste

Faserverstärkte Thermoplaste sind eine Untergruppe der faserverstärkten Kunststoffe. Wie jeder Faserverbundwerkstoff zählen sie zu den Mehrphasenwerkstoffen und zeichnen sich dadurch aus, dass Fasern in eine Matrix eingearbeitet werden. Verschiedene Matrix-Faser Kombination können je nach Anwendung eingesetzt werden. Dabei ist es in der Regel so, dass die Fasern aufgrund ihrer hohen Festigkeit und Steifigkeit, die lastaufnehmende Komponente des Verbundes sind. Die Matrix hingegen schützt vor allem die Fasern vor äußeren Einflüssen, fixiert sie in der Position und nimmt Kräfte senkrecht zur Faser auf. Damit dieser Verbund funktioniert ist es von großer Bedeutung, wie die Anbindung der Faser an die Matrix erfolgt. Das sogenannte Faser-Matrix-Interface (FMI) dient dazu die Lasten von der Matrix auf die Faser zu übertragen. An diesem Interface werden verschiedene Modifizierungen durchgeführt die Anbindung zu optimieren, da mit einem guten FMI das Langzeitverhalten und die mechanischen Eigenschaften des Verbundes verbessert werden können (Neitzel, Mitschang und Breuer 2014). Zur Verdeutlichung ist in Abb. 12 der schematische Aufbau eines Faserverbundes zu sehen mit Fasern, Matrix und FMI.

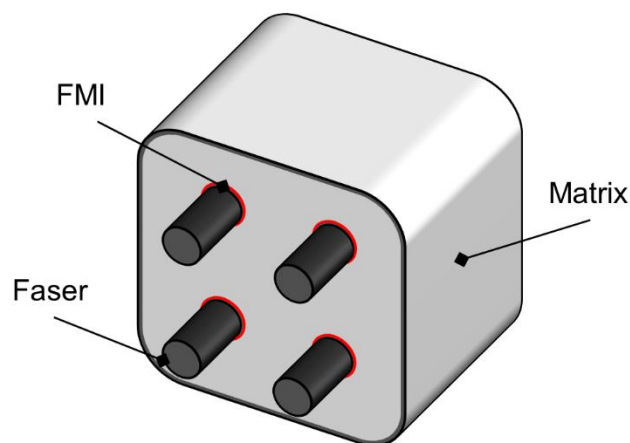


Abb. 12: Schematischer Aufbau eines Faserverbundwerkstoffes.

2.1.1 Matrizen

Die Matrix bei Faserverbunden soll, wie eingangs erwähnt, die Fasern vor äußeren Einflüssen schützen, sie in der Position fixieren und die Querkräfte im Verbund aufnehmen. Ursprünglich bestanden die ersten technischen Faserverbundkunststoffe (FVK) aus Fasern, die in einer

Duroplastmatrix eingebettet waren. Dies kann zum Teil auf die einfachere Verarbeitbarkeit der Duroplaste zurückgeführt werden. Duroplaste liegen im noch nicht ausreagierten Zustand niedermolekular vor und besitzen dementsprechend eine niedrige Viskosität. Aufgrund dessen lassen sich Fasern sehr gut mit Duroplastmatrizen bei niedrigen Temperaturen imprägnieren. Thermoplaste hingegen müssen, damit sie flüssig vorliegen, aufgeschmolzen oder in Lösung gebracht werden. Trotzdem sind sie im flüssigen Zustand meistens höherviskos als die Duroplaste, da sie im Normalfall schon vollständig auspolymerisiert sind. Deswegen besteht ein Großteil der industriell verarbeiteten FVK auch heute noch auf Duroplast Basis. (Neitzel, Mitschang und Breuer 2014; Witten 2013)

Nichtsdestotrotz haben sich Anwendungen etabliert, in denen faserverstärkte Thermoplaste zum Einsatz kommen. Vor allem bei großen Stückzahlen eignen sich Verfahren wie das Spritzgießen, um Stückzahlen von mehreren Millionen Bauteilen in gleichbleibender Qualität, so gut wie nachbearbeitungsfrei und kostengünstig herzustellen. In den meisten Fällen sind dies kurzfaserverstärkte Bauteile. Durch die Verarbeitung im Spritzgießen werden die Fasern im Einspritzaggregat so sehr geschädigt, dass die Länge der Fasern meist weit unter 1 mm liegt. Die Haupteinsatzgebiete sind dabei in der Automobilbranche in der zum Beispiel Polyamide mit Faserverstärkung eingesetzt werden. In Tab. 2 sind gebräuchliche Thermoplaste in FVK und ein Auszug von deren Eigenschaften aufgelistet. Im Detail wird im folgenden Abschnitt auf den Aufbau von Polyamid 6, Polyamid 12, Polyamid 66, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Polybutylthephtalat und Polypropylen eingegangen, da Vertreter von diesen Gruppen in dieser Arbeit untersucht wurden. (Jäger und Hauke 2010; Kaiser 2012)

Bezeichnung	Kristallinität	Formbeständigkeits- temperatur [°C]	Festigkeit [MPa]	Dichte [g/cm ³]
PA 6	teilkristallin	55 – 80	70 – 90	1,12 – 1,14
PA 66	teilkristallin	70 – 100	75 – 100	1,13 – 1,15
PSU	amorph	170 – 175	90	1,24 – 1,25
ABS	amorph	95 - 105	45 - 65	1,03 – 1,07
PBT	teilkristallin	50 - 65	50 - 60	1,30 – 1,32
PEEK	teilkristallin	152	100	1,30
PP	teilkristallin	55 - 65	25 - 40	0,90 - 0,915

Tab. 2: Auflistung typischer Thermoplaste für Faserverbunde (Jäger und Hauke 2010; Kaiser 2012)

Polyamide (PA 6, PA 66 und PA 12)

Polyamide (PA) zeichnen sich durch ihr hygroskopisches Verhalten im Vergleich zu anderen Thermoplasten aus. Dies kann die Eigenschaften von PA stark beeinflussen. Sie sind in der Regel teilkristallin. Anwendungen im Automobilbereich, in der Elektrotechnik und im Bauwesen werden mit PA gelöst, da sie eine gute Beständigkeit gegenüber verdünnten Basen und wässrigen Salzlösungen besitzen. Des Weiteren ist die Beständigkeit gegenüber Treibstoffen, Mineralölen und die möglichen Dauereinsatztemperaturen, gerade von faserverstärkten PA, für anspruchsvolle Anwendungen attraktiv. PA zählt zu den technischen Thermoplasten und ist im Vergleich mit Hochleistungskunststoffen, wie PEEK oder PSU, um einiges billiger. In Polyamiden sorgen vor allem die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amid-Gruppen dafür, dass die Glasübergangs- und Schmelztemperatur im Vergleich zu unpolaren Polymeren höher liegen. PA besitzen in der Regel sehr gute mechanische Eigenschaften. Hohe Zähigkeiten und ausgezeichnete Gleit- und Verschleißverhalten runden das Eigenschaftsspektrum von PA ab. (Kaiser 2012; Saechtling et al. 2013)

Die Herstellung von Polyamiden kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Die Herstellung von PA 6 kann beispielsweise durch Kondensationspolymerisation aus ω -Aminocarbonsäure hergestellt werden. PA 66 hingegen wird durch Kondensationspolymerisation aus Diaminen und Dicarbonsäuren synthetisiert. Der chemische Aufbau von PA 6 ist in Abb. 13, der von PA 66 in Abb. 14 dargestellt.

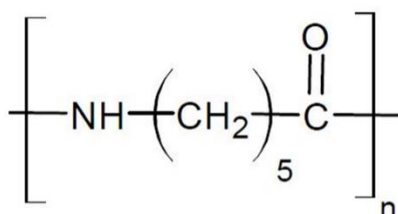


Abb. 13: Strukturformel der Makromoleküle von PA 6 nach (Kaiser 2012; Saechtling et al. 2013)

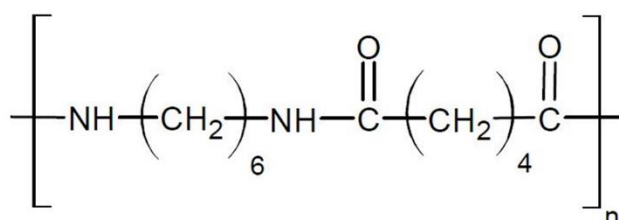


Abb. 14: Strukturformel der Makromoleküle von PA 66 nach (Kaiser 2012; Saechtling et al. 2013)

Polyamide werden nach der Zahl der C-Atome der Wiederholungseinheit gekennzeichnet. Zwei Ausgangsstoffe ergeben dementsprechend zwei Zahlen. Folglich wird PA 66 aus zwei Ausgangsstoffen mit jeweils 6 C-Atomen gewonnen und PA 6 oder PA 12 (vgl. Abb. 15) aus einem Ausgangsstoff mit 6 C-Atomen bzw. 12. Je nach Anzahl der Wiederholungseinheiten sinkt die Hygroskopie von PA. So nimmt beispielsweise ein PA 12 weniger Wasser auf als ein PA 6. (Kaiser 2012)

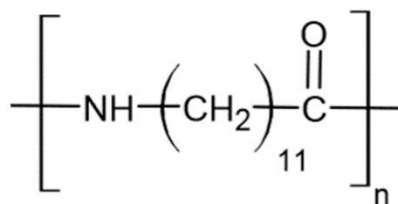


Abb. 15: Strukturformel von PA 12 nach (Kaiser 2012; Saechtling et al. 2013)

Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)

Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) sind amorphe Thermoplaste die sich durch ihre hohe Schlagzähigkeit auszeichnen. Sie werden häufig für anspruchsvollere Bauteile verwendet, typischerweise für Gehäuseanwendungen bei bspw. Radios, Fernsehgeräten, Verkleidungselementen und diversen anderen Elektronikprodukten. Ihr Eigenschaftsprofil kann stark variieren und dem jeweiligen Einsatz angepasst werden. ABS wird häufig als Bestandteil von Polymerblends verwendet. Dadurch kann in den meisten Fällen die Schlagzähigkeit des Blends verbessert werden. Das Blenden ist durch die gute Verträglichkeit mit anderen Thermoplasten möglich und wird durch die gute Verarbeitbarkeit und dem erschwinglichen Preis von ABS begünstigt. (Kaiser 2012; Saechtling et al. 2013)

Die Herstellung von ABS erfolgt durch eine Emulsionspolymerisation. Dabei werden Styrol und Acrylnitril copolymerisiert unter Anwesenheit von Polybutadien oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisat. Der schematische Aufbau von ABS ist in Abb. 16 dargestellt.

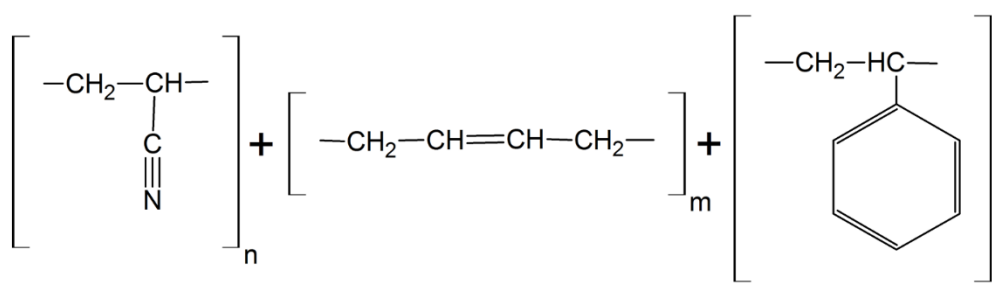


Abb. 16: Strukturformel von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) nach (Bozena 2017)

Polybutylterephthalat (PBT)

Polybutylterephthalat (PBT) wird aufgrund seiner guten Verarbeitbarkeit vor allem im Spritzgießen eingesetzt. Es ist ein teilkristalliner polarer Thermoplast. Der chemische Aufbau und die Eigenschaften lassen sich mit denen von Polyethylterephthalat (PET) vergleichen, allerdings bilden sich die Kristallite beim Abkühlen schneller als bei PET. PBT wird beispielsweise in Gleitlagern, Steckerleisten, Pumpengehäusen, Miniaturschaltern oder ähnlichem eingesetzt. Es zeichnet sich unter anderem durch seine guten elektrischen Isoliereigenschaften aus. Oft werden dem PBT Verstärkungsfasern, Flammschutzmittel oder Füllstoffe beigemischt, mit dem Ziel die mechanischen Eigenschaften zu verbessern und die Anwendungsgebiete zu erweitern. (Kaiser 2012; Saechtling et al. 2013)

Die Herstellung von PBT erfolgt in einem zweistufigen Prozess. In einem ersten Schritt wird Terephthalsäure mit zweiwertigen Alkoholen „direkt-verestert“. Dann erfolgt in einem zweiten Schritt die Polykondensation zu PBT. Der chemische Aufbau ist in Abb. 17 zu sehen. (Kaiser 2012)

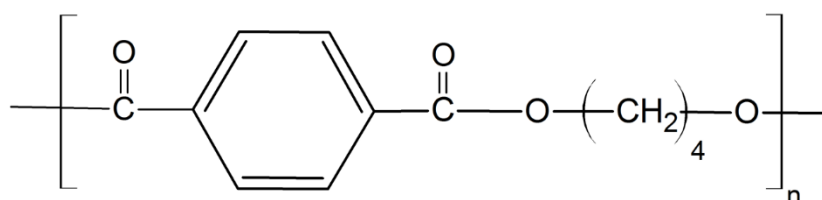


Abb. 17: Strukturformel von Polybutylterephthalat (PBT) nach (Kaiser 2012)

Polypropylen (PP)

Polypropylen (PP) gehört zu den Gruppen der Polyolefine. Es ist einer der wichtigsten Kunststoffe mit einer jährlichen Produktionskapazität von 65 Millionen Tonnen (Stand 2012) und einem Marktanteil von 22,6 % (Doshev et al. 2013; PlasticsEurope 2017). Ungefüllt hat es eine Dichte von ungefähr 0,9 g/cm³. PP ist ein teilkristalliner, unpolarer Thermoplast und wird zu den Massenkunststoffen gezählt. Er zeichnet sich durch seine hohe Steifigkeit, Festigkeit, Härte und seine Temperaturbeständigkeit bis 110 °C aus. Es gibt unterschiedliche PP-Typen die sich nach DIN16774 folgendermaßen gliedern lassen: (Kaiser 2012; Saechtling et al. 2013)

- PP-H: Homopolymerisate
- PP-B: Block-Copolymerisate (Copolymer z.B. PE)
- PP-R: Statistische Copolymerisate
- PP-Q: Mischung der genannten Typen

Die Vielfalt der Produkte die aus PP hergestellt werden ist enorm. Einsatzgebiete für PP werden kontinuierlich weiter erschlossen und sind auf dem besten Weg teurere technische Kunststoffe in bestimmten Bereichen zu verdrängen. Beispielsweise konnte bei der K 2016 gezeigt werden, dass durch den Einsatz von glasfasergefülltem PP mit eingelegtem Glasfaserlaminat ein bestehendes Produkt aus PA6 mit Glasfaserfüllung leichter und mechanisch gleich belastbar hergestellt werden konnte (Götze et al. 2016).

PP wird wie der Name schon verrät durch Polymerisation von Propylen hergestellt. Der chemische Aufbau ist in Abb. 18 dargestellt.

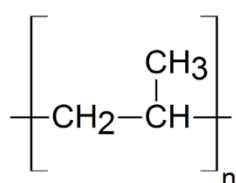


Abb. 18: Strukturformel von Polypropylen (PP) nach (Kaiser 2012)

2.1.2 Fasern

Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Fasern die zur Verstärkung von Kunststoffen eingesetzt werden. Verwendet werden Fasern aus Stahl, Glas, Aramid, Naturfasern und Kohlenstoff. Die Eigenschaften und der Aufbau von Kohlenstofffasern werden im Weiteren detaillierter beschrieben.

Kohlenstofffasern werden aus kohlenstoffhaltigen polymeren Fasern in einen mehrstufigen Prozess hergestellt. Es haben sich mehrere Verfahren entwickelt, um Kohlenstofffasern herzustellen. Als Precursor-Faser kann Pech und Polyacrylnitril (PAN) verwendet werden. Allerdings wird häufiger PAN als Precursor eingesetzt. Der schematische Ablauf bei der Herstellung von Kohlenstofffasern aus PAN ist in Abb. 19 dargestellt. Kohlenstofffasern zeichnen sich durch ihre relativ geringe Dichte im Vergleich mit Glasfasern aus. Darüber hinaus weisen sie eine hohe Steifigkeit und Festigkeit auf. Sie lassen sich nicht aufschmelzen und sind chemisch inert. (Elmar 2017)

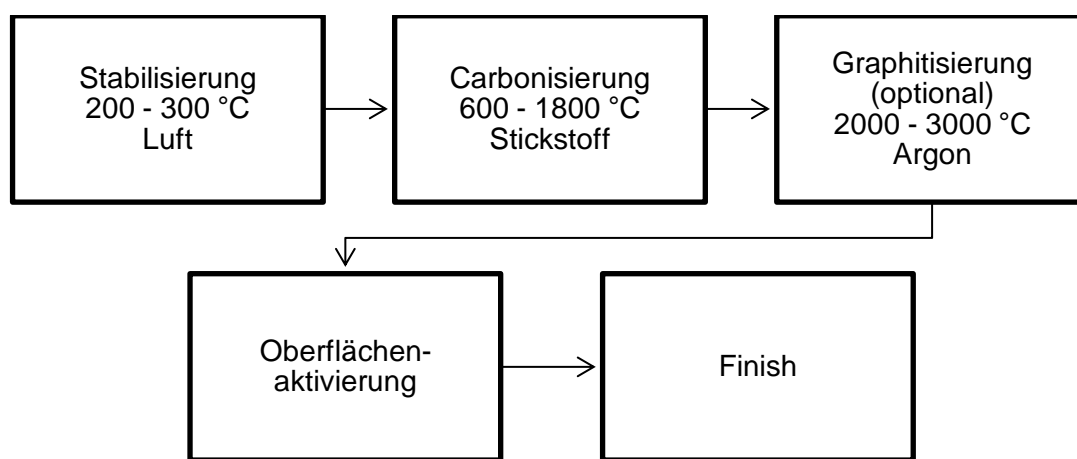


Abb. 19: Schematischer Ablauf bei der Kohlenstofffaserherstellung nach (Flemming, Ziegmann und Roth 1995; Witten 2013)

Im ersten Schritt wird die PAN-Faser bei 200 bis 300 °C in Luftatmosphäre stabilisiert. Hierbei werden die Fasern unter mechanischer Spannung dehydriert und durch gleichzeitiges zyklisieren der Nitrilgruppe in ein Leiterpolymer umgewandelt. Dabei oxidieren die Fasern zwischen 40 und 100 min im Oxidationsofen. Anschließend erfolgt die Carbonisierung bei maximal 1800 °C in Stickstoffatmosphäre, wobei durch Pyrolyse das Leiterpolymer in graphitische Schichten umgewandelt wird. Während dieses Schrittes steigt die Festigkeit und Steifigkeit der Fasern. Im dritten Schritt kann eine Graphitierung bei maximal 3000 °C in Argonatmosphäre erfolgen. So können sich die einzelnen Schichten parallel anordnen bis schlussendlich eine dreidimensionale graphitische Struktur entsteht. Anschließend daran werden die Fasern einer Oberflächenaktivierung unterzogen, um die Haftung zwischen Faser und Kunststoff zu verbessern. Dazu wird in der Regel eine elektrochemische Oxidation der Faseroberfläche durchgeführt. Abhängig vom Elektrolyten können gezielt funktionelle Gruppen (basisch oder sauer) in die Oberfläche eingebracht werden, welche die Anbindung an die Polymermatrix verbessern. Im letzten Schritt, dem Finish, werden die Fasern getrocknet

und mit einer Schlichte aus Kunststoff überzogen. Diese Schlichte verbessert das Handling und ist aus einem Polymer, welches auf das Matrixpolymer abgestimmt sein soll. Eine detailliertere Beschreibung dieses Faser-Matrix-Interfaces (FMI) erfolgt in Kapitel 2.1.3. (Flemming, Ziegmann und Roth 1995; Jäger und Hauke 2010; Witten 2013)

Auf diese Weise lassen sich aus PAN-Fasern zwei unterschiedliche Klassen von Kohlenstofffasern herstellen. Es wird zwischen hochfesten und hochsteifen Kohlenstofffasern unterschieden. Den größten Marktanteil (~80 %) haben die hochfesten (HT) Fasern. Sie besitzen Elastizitätsmoduln zwischen 230 und 270 GPa bei einer Festigkeit zwischen 3500 und 5000 MPa. Diese HT Fasern umfassen auch die Zwischenmodulfasern (IM), welche Festigkeiten bis 7000 MPa erreichen können. Die hochsteifen (HM) Fasern haben Elastizitätsmoduln bis 550 GPa. (Flemming, Ziegmann und Roth 1995; Jäger und Hauke 2010; Witten 2013)

2.1.3 Faser-Matrix-Interface FMI

Die Herausforderung bei faserverstärkten Kunststoffen ist es, eine gute Haftung zwischen Faser und Matrix zu erreichen. Diese Haftung ist maßgeblich für die Belastbarkeit des Verbundes. Ist die Haftung schlecht, können die im Verbund auftretenden Kräfte nicht von der Matrix an die Faser übertragen werden. Dies hat zur Folge, dass die besseren Eigenschaften der Fasern nicht genutzt werden können. Bei schlechter Haftung zwischen Faser und Matrix können die Fasern, wie Fehlstellen wirken und das Verbundbauteil schwächen anstatt es zu verstärken. Ist die Haftung zwischen Faser und Matrix hingegen gut, können die auftretenden Kräfte von der Faser an die Matrix übertragen werden. Auf diese Weise tragen die guten mechanischen Werte der Fasern dazu bei, dass beispielsweise die Steifigkeit des Verbundes im Vergleich zum unverstärkten Werkstoff erhöht wird. (Ehrenstein 2006; Jäger und Hauke 2010)

In der Praxis werden die Fasern üblicherweise einer Vorbehandlung unterzogen, um eine gute Haftung an die Matrix zu gewährleisten. Dabei wird in der Regel ein Haftvermittler eingesetzt der speziell an den Matrixwerkstoff angepasst ist. Die Fasern werden einer elektrochemischen Oxidation unterzogen, in deren Verlauf abhängig vom verwendeten Elektrolyt Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen (sauer) oder Ketone (basisch) an der Faseroberfläche entstehen. Anschließend werden die Fasern mit einer Schlichte überzogen, die das weitere Handling in nachgeschalteten Prozessen erleichtern sollen. Die funktionellen Gruppen an der Faseroberfläche lassen im Idealfall kovalenten Bindungen zwischen Faser und Schlichte entstehen oder es entstehen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, welche zu einem kraftschlüssigen Verbund zwischen Faser und Schlichte führen. Wird beispielsweise Polyamid als Matrix verwendet, so sollte die Schlichte auf dieses Polymer abgestimmt sein, um eine optimale

Haftung im späteren Verbund zu erzielen. In Abb. 20 ist der schematische Aufbau dieses Faser-Matrix Interfaces dargestellt. (Ehrenstein 2006; Jäger und Hauke 2010)

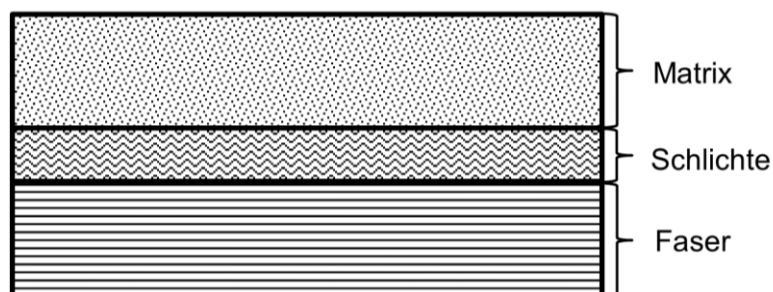


Abb. 20: Schematische Darstellung des Faser-Matrix Interface

Um die Haftung zwischen Faser und Matrix an der Grenzfläche zu untersuchen wird die interlaminare Scherfestigkeit (ILSF) oder der englische Begriff interfacial shear strength (ISS) genutzt. Diese wird in einem Drei-Punkt-Biegeversuch mit kurzem Balken in faserdominanter Richtung bestimmt. Dieser Versuch eignet sich gut, um Aussagen über das interlaminare Verhalten des Verbundes zu treffen, es lassen sich aber nur bedingt Aussagen über Steifigkeit und Festigkeit extrapolieren. (Jäger und Hauke 2010; Witten 2013)

Die Optimierung des Faser-Matrix Interface ist Inhalt zahlreicher Publikationen. Die für diese Arbeit relevanten werden im Folgenden Kapitel dargestellt.

2.2 Stand der Forschung zu Oberflächenbehandlung von Fasern

2.2.1 „Nass“-chemische Verfahren

Schlichte

Wie schon in Kapitel 2.1.3 erwähnt werden Fasern mit einer Schlichte versehen. Diese soll die Fasern bei der Verarbeitung schützen und die Anbindung an die Matrix verbessern. Die für diese Arbeit relevanten Erkenntnisse aus der aktuellen Forschung sind, dass kovalent an die Faser gebundene sauerstoffhaltige-funktionelle Gruppen für die chemischen Interaktionen zwischen Faser und Matrix verantwortlich sind. Desweiteren sind die meisten am Markt erhältlichen Kohlenstofffasern mit Epoxyd-kompatiblen Schichten ausgestattet und nur wenige für Thermoplastmatrizen wie PA oder PP. Darüber hinaus ist die Entwicklung von neuen Schichten ein aufwendiger Prozess welcher eine ausreichend große Absatzmenge

voraussetzt. Die Anbindung an die Matrix durch eine Schlichte kann sowohl chemischer als auch mechanischer Natur sein und wird während der Interface Bildung beeinflusst. (Dai et al. 2012; Sharma et al. 2014)

Säurebehandlung/Ätzen

Das Ätzen ist eine feuchte Methode mit der die Faseroberfläche aufgeraut werden kann. Durch diese Aufrauung wird die formschlüssige Verbindung verbessert und die ISS steigt. Dies wird in der Regel mit einer Abnahme der Festigkeit der Fasern erkauft. Neben der mechanischen Korrosion können darüber hinaus, je nach Art der Säurebehandlung, funktionelle Gruppen wie Carboxyl oder Ketone eingebracht werden, welche die ISS zwischen Faser und Epoxid Matrix erhöhen. Diese funktionellen Gruppen steigern außerdem die Oberflächenpolarität und damit den Hydrophilen Charakter der Faseroberfläche. (Manocha 1982; Seo und Park 2009; Xu et al. 2008)

Elektrochemische Modifikation

Die elektrochemische Oberflächenmodifikation zielt auf eine Funktionalisierung der Faseroberfläche ab. Dadurch können die Oberflächenenergie und die Rauheit von Kohlenstofffasern gesteigert und damit die Adhäsion zur Matrix verbessert werden. Ferner können durch diese Behandlungen Grenzschichten von den Kohlenstofffasern entfernt werden und polare, sauerstoffhaltige, funktionelle Gruppen in die Oberfläche eingebracht werden. (Gulyás et al. 2001; Liu et al. 2010; Ma, Wang und Cai 2013)

Polymer Beschichtung

Eine weitere relevante, feuchte Oberflächenbehandlung ist die polymere Beschichtung der Fasern durch in situ Reaktion an der Faseroberfläche, Polykondensation am Interface oder der Plasma Polymerisation. Durch diese Technik können funktionelle Gruppen in die Faseroberfläche eingebracht werden, welche wiederum die ISS verbessern und damit das Versagensverhalten des Compounds. Die funktionellen Gruppen können Amino, Carboxyl und Hydroxyl sein. Im Grunde genommen wird durch eine Konzentrierung von chemisch reaktiven Gruppen Einfluss genommen auf die Eigenschaften des FMI. (Jones 1993; Kettle et al. 1997)

2.2.2 „Trockene“ Oberflächenbehandlungen

2.2.2.1 Plasmaanwendungen

Plasmaanwendungen zur Steigerung der ISS in Faserverbunden sind in unterschiedlichen Forschungsgruppen untersucht worden. Dabei liegt der Fokus der Veröffentlichungen auf dem Nachweis einer verbesserten Faser-Matrix Haftung im Labormaßstab. Die Plasmaanwendung wird zu den trockenen Oberflächenmodifikationen gezählt, wo sie sich neben anderen Verfahren, wie der hochenergetischen Beschichtung einreicht. Die hier aufgeführten Veröffentlichungen aus diesem Bereich untersuchten das Phänomen im Labormaßstab, ohne die bei der Kunststoffverarbeitung industriell zum Einsatz kommenden Verfahren wie Compoundieren und Spritzgießen zu nutzen. Nichts desto trotz soll auf diese Veröffentlichungen genauer eingegangen werden, da die dort gewonnen Ergebnisse erst dazu geführt haben diese Arbeit anzustoßen und den Schritt zu gehen, die Erkenntnisse in einen industriell umsetzbaren Prozess umzusetzen. Des Weiteren wurde in diesen Veröffentlichungen der Nachweis erbracht, dass eine Plasmaanwendung zu einer Haftungsverbesserung zwischen Faser und Matrix führen kann und auf Grundlage dieser Ergebnisse stützt sich die Entwicklung in dieser Arbeit.

2.2.2.1.1 Niederdruckplasmaanwendungen

Montes-Moran untersuchte in (Montes-Morán et al. 2005) den Einfluss der Plasmabehandlung auf PAN-basierte Kohlenstofffasern. Durch die Behandlung konnte ein Anstieg des O/C Verhältnisses mittels XPS nachgewiesen werden. Dieser Anstieg führt laut den Autoren dazu, dass die ISS zunimmt was eine bessere Haftung zwischen Faser und Matrix zur Folge hat. Von Montes-Moran wurden weitere Untersuchungen in (Montes-Morán, Martínez-Alonso, Tascón, Paiva, et al. 2001; Montes-Morán, Martínez-Alonso, Tascón und Young 2001; Montes-Morán und Young 2002, 2002) durchgeführt. In diesen Studien wurde der Einfluss der Plasmaoxidation auf die ISS an unterschiedlichen Matrixwerkstoffen und Fasern untersucht.

2.2.2.1.2 Umgebungsdruckplasma

(Lee, Ohsawa und Takahashi 2015) verwendeten Atmosphärendruck Plasma, um die Haftung zwischen recycelten Fasern und der Polymermatrix zu verbessern. Das verwendete Trägergas war Stickstoff. Sie verwendeten PP als Matrixwerkstoff und recycelte depolymerisierte Carbon Fasern auf PAN Basis. Zur Charakterisierung der Oberflächenveränderung wurden REM und XPS Analysen durchgeführt. Die ISS wurde mit einem Mikrotropfen Faserauszugstest durchgeführt. Durch Plasmabehandlungen von 0,5 s konnte das O/C Verhältnis an der Oberfläche signifikant vergrößert werden. Dies lässt sich laut der Autoren auf das Einbringen

von reaktiven Gruppen zurückführen. Durch die gesteigerte Oberflächenaktivität konnte die Haftung zwischen recycelten Carbon Fasern und Polymermatrix verbessert werden.

2.2.2.2 Weitere „trockene“ Oberflächenanwendungen

Neben der in Kapitel 2.2.2.1 beschriebenen Plasmaanwendung gibt es noch weitere „trockene“ Verfahren, die Gegenstand von Forschungsvorhaben sind, um Fasern zu aktivieren. Diese werden der Vollständigkeit halber im Folgenden kurz angesprochen.

Hochenergetische Modifikation

(Wan et al. 2005) zeigen in ihrer Veröffentlichung, dass es mit einer hochenergetischen Oberflächenmodifikation mittels Gamma-Bestrahlung möglich ist an der Kohlenstofffaseroberfläche Atome herauszuschlagen. Dadurch steigt die Rauigkeit der Fasern und die so geschaffenen „Fehlstellen“ zeichnen sich durch ihr gutes Anbindungsvermögen an die funktionellen Gruppen eines Matrixpolymeres aus. Bei genaueren Untersuchungen der Oberfläche wurde festgestellt, dass durch diese Art der Behandlung Carboxylgruppe an der Faseroberfläche eingebracht wurden, wodurch eine bessere Anbindung an eine Epoxid-Matrix erreicht werden konnte.

Nickelbeschichtung

(Park und Jang 2001) untersuchten unter der Annahme, dass durch die Herstellung der Kohlenstofffaser deren Oberfläche stark hydrophob (40mJ/m^2) ist. Sollte die Haftung zwischen Faser und Matrix zum größten Teil auf Van-der-Waals Bindungen beruhen, so kann die Oberflächenenergie eine entscheidende Rolle bei der Benetzung der Fasern spielen. Zu diesem Zweck wurde mit Hilfe einer elektrolytischen Nickelbeschichtung der Kohlenstofffasern die Oberflächenpolarität erhöht. Somit konnte die Bruchfestigkeit eines Kohlenstofffaser-Phenol Verbundes erhöht werden.

Thermische Modifikationen

(Ramanathan et al. 2001) untersuchten den Einfluss thermischer Modifikation. Diese kann als abtragendes Verfahren eingesetzt werden, die zu einer Verbesserung der ISS führen kann. In diesem Verfahren wurden einerseits durch eine Tieftemperaturbehandlung pyrolytische Ablagerungen an der Kohlenstofffaseroberfläche entfernt. Da diese Ablagerungen Schwachstellen bei Belastung sein können, kann durch deren Entfernung eine Verbesserung des ISS erreicht werden. Andererseits erklären sich die Autoren den Anstieg der ISS durch ein vermehrtes Auftreten von Sauerstoff an der Faseroberfläche, welcher zu einer besseren Verbindung zwischen Faser und Matrix führen kann.

Ozon Behandlung

Als letzte erwähnte trockene Vorbehandlungsmethode sei die Ozonbehandlung erwähnt, da es bei der Anwendung von Atmosphärendruckplasma zur Bildung von Ozon kommen kann. (Li 2008) konnte für kohlenstofffaserverstärktes PA 6 durch eine Ozonbehandlung Carboxylgruppen auf der Faseroberfläche einbringen. So konnte eine Verbesserung der ISS von 60 % erreicht werden. (Sharma et al. 2014)

2.2.3 Inline-integrierbare Prozesse

Nach aktuellem Stand der Forschung sind erst wenige Möglichkeiten untersucht worden die im Labor erzielten Ergebnisse in die Prozesse zur Herstellung von kurzfaserverstärkten spritzgießbaren Thermoplasten zu überführen. Erwähnt sei hier das Paper (Hopmann et al. 2016), welche Plasmabehandlung in einen bestehenden Compoundier-Prozess inline integriert haben. In diesem Fall wurde ein Zweiwellenknetter so modifiziert, dass im achten Zylinderelement eine Plasmadüse eingebracht werden konnte. Untersucht wurde PP und PA6-PP-Blend mit Glasfaserfüllung. An der Stelle der Aktivierung sind die Glasfasern schon zur Schmelze hinzugegeben worden. Es wurden also Schmelze und Fasern zusammen aktiviert. Die Erkenntnisse der Untersuchungen sind, dass es durch diese Art der Vorbehandlung zu keiner signifikanten Steigerung der Festigkeit und des E-Moduls kommt. Die Charpy-Schlagzähigkeit konnte allerdings signifikant erhöht werden. Diese Gruppe ist eine der wenigen, wenn nicht die Einzige die sich nach aktueller Recherche mit dem Thema der In-Line Integration von Atmosphärendruckplasma in einen Extrusionsprozess beschäftigt.

3 Kritik am Stand der Technik

Der Stand der Technik bei der Herstellung von faserverstärkten, spritzgießbaren Thermoplasten zeigt auf der einen Seite, dass die Haftung zwischen Faser und Matrix mittlerweile gut kontrolliert und eingestellt werden kann. Auf der anderen Seite ist das Leichtbaupotential der faserverstärkten Kunststoffe von großem Interesse und bietet Entwicklungsmöglichkeiten. Um dieses Leichtbaupotential zu nutzen ist es notwendig die mechanischen Kennwerte der Kunststoffe zu verbessern, bei gleichbleibender Dichte oder die Dichte zu verringern, und die mechanischen Kennwerte zu erhalten (Hopmann et al. 2016). Aktuell wird die Haftung zwischen Faser und Matrix durch eine Schlichte auf den Fasern bestimmt. Diese kann in einem nasschemischen Verfahren aufgebracht werden, was einen gewissen Aufwand bedeutet. Im Folgenden werden die verschiedenen Kritikpunkte am Stand der Technik dargestellt, welche eine Weiterentwicklung relevant machen:

Keine Kombination von Haftungsvermittlertechniken: Die Kombination unterschiedlicher Techniken zur Verbesserung der Haftung scheint vielversprechend, wird aber aktuell nur im Labormaßstab umgesetzt und noch nicht auf die relevanten Prozesse (Compoundieren, Spritzgießen) übertragen. Die Untersuchung der Haftung erfolgt unter anderem anhand von Einzelfasertests (Single-Fiber-Pull-Out), welche einen Eindruck vermitteln können in welchem Rahmen sich die Haftungsverbesserungen abspielen. Die Übertragbarkeit auf spritzgegossenen Bauteile ist hingegen nur unzureichend erforscht. (Hopmann et al. 2016)

Lange Prozesszeiten: Neue Techniken bei der Haftungssteigerung werden sich nur durchsetzen können, wenn keine nennenswerte Verlängerung der Prozesszeiten auftritt. Dies kann bei Anwendungen von Niederdruckplasma problematisch sein, da eine batchweise, diskontinuierliche Behandlung der Fasern notwendig ist und sich das nur bedingt in den kontinuierliche Compoundierprozess integrieren lässt. (Hopmann et al. 2016)

Keine Kenntnisse der Schlichte bei recycelten Fasern: Das Recycling von faserverstärkten Bauteilen steht noch am Anfang. Dies liegt unter anderem an der schwierigen Trennung von Faser und Matrix. Ein Bereich in dem die Verwendung von recycelten Fasern angegangen wird ist der Automobilbereich. In diesem wurden in den letzten Jahren immer häufiger faserverstärkte Bauteile eingesetzt. Beispielsweise werden im Karosseriebereich die benötigten Teile häufig aus Platten herausgeschnitten. Der Verschnitt dieser Platten wird recycelt und mit einer besonderen Schlichte versehen, welche an die spätere Matrix angepasst ist. Liegen keine Informationen über die Schlichte der Fasern vor, so kann eine individuell angepasste Haftvermittlerschicht nicht ohne weiteres aufgebracht werden. In diesem Fall eignet sich ein Verfahren, welches unabhängig von der Schlichte funktioniert. (Gahleitner et al. 2017)

Keine Anwendungen mit Atmosphärendruckplasma zur Faservorbehandlung: Der Vorteil von Atmosphärendruckplasma ist die einfache Integrierbarkeit und der Betrieb der Anwendung. Allerdings wird Atmosphärendruckplasma nicht für die Vorbehandlung von Kurzfasern eingesetzt, da durch den schnellen Gasaustritt ein angemessenes Handling der Fasern erschwert wird. Atmosphärendruckplasma wird vor allem zur Verbesserung der Beschichtbarkeit, Verklebbarkeit und zur Einstellung der Hydrophilie von Kunststoffoberflächen eingesetzt. (Dilger und Klages 2016; Hopmann et al. 2016)

4 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit besteht die Aufgabe darin, ein System zu entwickeln mit welchem eine Atmosphärendruckplasma Vorbehandlung von Carbonkurzfasern möglich ist. Darüber hinaus soll das so entwickelte System in einen bestehenden Compoundier-Prozess integriert werden können.

Hieraus ergeben sich folgende übergeordnete Aufgaben:

Es gilt den Nachweis zu erbringen, dass eine Haftungssteigerung zwischen Faser und Matrix durch eine Plasmabehandlung erhalten bleibt, wenn ein industrieller Prozess zur Granulatherstellung (Compoundieren) und Bauteilherstellung (Spritzgießen) genutzt wird.

Es wird notwendig sein einen Versuchsaufbau zu entwerfen, mit dem eine Vorbehandlung von Kurzfasern mit Hilfe von Atmosphärendruckplasma möglich ist. Hierzu muss der Nachweis erbracht werden, dass mit Atmosphärendruckplasma ein Prozessfenster gefunden werden kann, mit dem Fasern vorbehandelt werden können. Die Wirksamkeit der Plasmabehandlung im Testaufbau wird mit Hilfe der Kontaktwinkelmessung nachgewiesen. Dabei gilt, dass eine Veränderung der Benetzbarkeit von hydrophob hin zu hydrophil an einer Kohlenstofftestkörperoberfläche als erfolgreich gewertet wird.

Anschließend gilt es die Auswirkungen der Plasmabehandlung mit Hilfe von Zugversuchen zu bestimmen. Dabei werden der Einfluss des Trärgases und der zeitliche Einfluss untersucht. Zur Verifizierung werden die Zugfestigkeit, die Dehnung und der E-Modul bestimmt. Ist die Steigerung der Zugfestigkeit signifikant ($p < 0,05$), so ist die Plasmabehandlung erfolgreich.

Es sollen verschiedene Kunststofftypen untersucht werden. Das Augenmerk bei der Auswahl liegt dabei auf Schmelztemperatur, chemischer Aufbau und, dass der Kunststofftyp bereits als Kohlenstofffaserverstärkter Thermoplast verwendet wird.

Zur Entwicklung eines In-Line fähigen Aufbaus werden die Ergebnisse aus den Versuchen zur Plasmabehandlung herangezogen. Das Prototypensystem soll abgemustert werden. Dazu soll wie zuvor die Zugfestigkeit, die Dehnung und der E-Modul bestimmt werden. Hierbei gilt, ist die Steigerung der Zugfestigkeit signifikant ($p < 0,05$), so ist die Plasmabehandlung als erfolgreich zu werten.

5 Erwartete Vorteile

Durch die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen werden folgenden Vorteile erwartet:

Festigkeitssteigerung der hergestellten Kunststoffe: Durch eine Verbesserung des Faser-Matrix-Verbundes wird eine Steigerung der Festigkeit erwartet. Dies soll durch die Einbringung von funktionellen Gruppen an der Faseroberfläche realisiert werden.

Gewichtseinsparung: Durch die besseren mechanischen Kennwerte kann das Leichtbaupotential der untersuchten Werkstoffe verbessert werden, da geringere Mengen des Kunststoffes notwendig sind, um die gleichen Belastungen zu ertragen. Auch geringe Materialeinsparungen könnten so zu einer besseren Energiebilanz von Systemen führen.

Leichte Verfügbarkeit der Lösung: Das angebotene Verfahren soll die Möglichkeit bieten in bestehende Systeme integriert zu werden, ohne die Laufzeit des Prozesses zu verändern. Hierdurch kann ein einfach nachrüstbares System angeboten werden, mit welchem eine Verbesserung der mechanischen Kennwerte von kohlenstofffasergefüllten Thermoplasten ohne zusätzliche chemische Behandlung möglich sein soll und auch bei kleinen Durchsatzmengen anwendbar ist. Des Weiteren ist der Unterhalt einer solchen Anlage kostengünstig, da außer Druckluft, Strom und einer Absaugung keine weiteren Teile notwendig wären.

Erschließung neuer Märkte: Die einfache Integrierbarkeit kann insbesondere bei kleinen Chargen dazu führen, dass neue Anwendungsbereiche für Kunststoff erschlossen werden können, z.B. indem ein „teures“ Polyamid durch ein billigeres Polypropylen als Matrixwerkstoff ersetzt werden kann, ohne nennenswerte Verluste der mechanischen Kennwerte. (Doshevet al. 2013)

6 Abgrenzung

Im Zuge dieser Arbeit soll ein neuer Ansatz betrachtet werden, der den Einfluss der Vorbehandlung von Kohlenstofffasern mit OpenAir Plasma untersuchen soll. Dabei geht es unter anderem um eine Haftungsverbesserung zwischen Faser und Matrixwerkstoff, die sich makroskopisch betrachtet auf die Zugfestigkeit, die Dehnung und den E-Modul auswirken sollte. Die endgültige Umsetzung in einem industriellen Prozess ist nicht Gegenstand dieser Arbeit. Die in dieser Arbeit vorgestellten Methoden beinhalten die folgenden Aspekte zur Beeinflussung der Faser-Matrix Haftung nicht und lassen sich dementsprechend von diesen abgrenzen:

Formschluss durch Aufrauen: Da der Fokus, wie erwähnt auf die Plasmabehandlung liegt, werden keine Untersuchungen durchgeführt, die ein Aufrauen der Oberfläche der Kohlenstofffasern mit sich bringen. Durch das Aufrauen kann ein besserer Formschluss zwischen Faser und Matrix erzielt werden. Zur Kontrolle der Faseroberflächen werden REM Aufnahmen herangezogen, um einen möglichen Effekt auf die Plasmabehandlung zurückführen zu können.

Chemische Verfahren: Bei der Verarbeitung von Kohlenstofffasern werden chemische Modifikation der Faseroberfläche durchgeführt, um die Haftung zwischen Faser und Matrix zu verbessern. Diese sogenannte Schlichte ist maßgeblich für die resultierenden mechanischen Kennwerte des Verbundes. Dies ist jedoch nicht im Fokus der Arbeit, da die verwendeten Kohlenstofffasern mit einer PA Schlichte überzogen sind. Es soll mit der Plasmaaktivierung eine zusätzliche Verbesserung der Zugfestigkeit des Verbundes erreicht werden.

Materialauswahl: Die Versuche werden an PA, PP, PBT und ABS durchgeführt. Da es noch eine Vielzahl weiterer geeigneter, spritzgießbarer Kunststofftypen für eine Kohlenstofffaserverstärkung gibt, sind diese nicht Gegenstand dieser Arbeit. Die Fokussierung auf die genannten Kunststofftypen begründet sich dadurch, dass diese häufig eingesetzte Kunststoffe sind, daraus folgernd eine bekannte Prozesstechnik bei der Verarbeitung dieser vorliegt und sich dementsprechend gut eignen.

Verarbeitung/Herstellung: Da durch das Compoundieren und insbesondere durch das Spritzgießen die mechanischen Eigenschaften von Bauteilen massiv beeinflusst werden können, sind Veränderungen der Prozessparameter, sowohl beim Spritzgießen als auch beim Compoundieren nicht Gegenstand dieser Arbeit. Soweit es möglich ist werden die Parameter für einen Kunststofftyp über die unterschiedlichen Versuchsreihen immer gleich gehalten, um diesen Einfluss ausschließen zu können.

7 Eigener Ansatz

7.1 Herstellung faserverstärkter, spritzgießbarer Thermoplaste

Die Motivation der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluss einer Oberflächenaktivierung von Kohlenstofffasern mit Hilfe von Atmosphärendruckplasma in Hinblick auf eine Verbesserung der Zugfestigkeit zu untersuchen. Dabei liegt der Fokus auf der Untersuchung von Kohlenstoffkurzfasern, welche für die Verstärkung von spritzgießbaren Thermoplasten eingesetzt werden. Charakteristisch für die Herstellung von spritzgießbaren, faserverstärkten Thermoplasten ist der große Massedurchsatz bei der Herstellung, da diese Werkstoffe meistens für die Massenproduktion eingesetzt werden. Dies hat zur Folge, dass aufwendige Vorbehandlungsprozesse zu Verzögerung oder zur Verminderung des Massendurchsatzes beim Compoundieren führen können und somit die Wirtschaftlichkeit der Thermoplastaufbereitung verringern. Die wichtigsten für diese Arbeit relevanten Verfahren werden im Anschluss erläutert, die verwendeten Maschinen, deren Einstellungen und das eigene Konzept zur Erfüllung der Aufgabenstellung.

7.1.1 Grundlagen der Oberflächenaktivierung mit Atmosphärendruckplasma

Die Wirksamkeit von Atmosphärendruckplasma zur Oberflächenaktivierung/-behandlung hängt von mehreren Faktoren und Einstellungen ab. Um eine maximale Wirkung zu erreichen und ein optimales Prozessfenster für die Aktivierung von Kohlenstofffasern zu finden, müssen die folgenden Parameter berücksichtigt werden:

- Trägergas
- Abstand Plasmadüse – Substrat
- Dauer der Behandlung
- Plasmacycltime (PCT)
- Frequenz
- Spannung
- Zeit nach der Behandlung

Das verwendete Trägergas hat Einfluss auf die Reaktivität des erzeugten Plasmas und die dadurch an der Substratoberfläche erzeugten funktionellen Gruppen. Verwendet werden können eine Vielzahl an Gasen. Allerdings bedarf es z.B. bei Sauerstoff als Trägergas eine besondere Ausstattung der Plasmaanlage. Weniger reaktive Gase wie Stickstoff, Druckluft oder Argon können in der Regel, ohne besondere Ausrüstung, von einer Absaugung abgesehen, als Trägergas verwendet werden. (Dilger und Klages 2016)

Die Reaktivität von Atmosphärendruckplasma ist darüber hinaus stark wegabhängig, da durch Kontakt mit Luft die Bestandteile des Plasmas reagieren können und somit nicht mehr an der Substratoberfläche wirken können. Die Reaktivität nimmt mit zunehmendem Abstand quadratisch ab und hat bereits nach wenigen Zentimetern den Großteil der Wirkung verloren. Deswegen hat der Abstand von Plasmadüse zu Substrat einen großen Einfluss auf die Wirksamkeit einer Plasmabehandlung. (Dilger und Klages 2016)

Mit zunehmender Dauer einer Plasmabehandlung steigt zu Beginn die Anzahl funktioneller Gruppen an der Substratoberfläche bis sich nach einer gewissen Zeit eine Sättigung einstellt. Nach dem Erreichen dieser Plateauphase macht eine weitere Plasmabehandlung keinen Sinn mehr, da keine weiteren funktionellen Gruppen an der Oberfläche eingebracht werden können. Bis zum Erreichen dieser Sättigung kann die Wirksamkeit der Plasmabehandlung durch eine Verlängerung der Aktivierungszeit erhöht werden. Siehe hierzu (Friedrich et al. 1995) und (Dilger und Klages 2016)

Die Plasma Cycle Time (PCT) gibt das Pulse-Pause-Verhältnis bei der Plasmazündung wieder. Ein Wert von 100 % bedeutet in diesem Zusammenhang ein Verhältnis von Pause zu Zündung von 1:1 (Dowling et al. 2011). Die Plasmazündungsdauer pro Sekunde errechnet sich nach folgender Formel:

$$t_z = \frac{PCT}{100 \%} \times 0,5 \text{ s}$$

Die Spannung des Plasmagenerators wird in kV angegeben. Durch Variation der Spannung kann die Anzahl der reaktiven Plasmabestandteile beeinflusst werden. Eine höhere Spannung führt zu mehr reaktive Bestandteile im Plasma, es besteht somit ein direkter Zusammenhang zwischen eingestellter Spannung und der Anzahl an reaktiven Bestandteilen im Plasma. (Beer, Knospe und Buske 2009)

Ein ganz wesentlicher Parameter ist die Zeit, die nach der Plasmabehandlung verstreicht. Je länger die Behandlung zurückliegt, desto geringer ist die noch detektierbare, hydrophile Wirkung der Plasmabehandlung an der Substratoberfläche. Dies ist die sogenannte Regeneration der Hydrophobizität. Die hydrophile Wirkung an der behandelten Oberfläche kann mit Hilfe von Testtinten oder der Kontaktwinkelmessung nachgewiesen werden. (Dilger und Klages 2016; Dowling et al. 2011; Hillborg und Gedde 1998)

Die Vorbehandlung der Kohlenstofffasern wird mit einer Plasmaanlage der Firma Plasmatrete durchgeführt. Die Anlage besteht aus Plasmagenerator Typ „FG5001“ und Rotationsdüse Typ

„RD1004“. Die Einstellungen der Plasmaanlage sind in Tab. 3 aufgeführt. Bei allen Versuchen werden diese Einstellungen beibehalten.

PCT [%]	Frequenz [kHz]	Spannung [V]
100	21,0	280

Tab. 3: Einstellungen der Plasmaanlage

7.1.2 Grundlagen des Compoundierens von faserverstärkten Thermoplasten

Das Compoundieren von faserverstärkten Thermoplasten bringt gewisse Herausforderungen mit sich. So lassen sich Kohlenstofffasern nicht ohne weiteres Verarbeiten, da es häufig zu Problemen bei der Rieselfähigkeit der Fasern kommt (Kohlgrüber und Bierdel 2007). Kohlenstofffasern besitzen auf der einen Seite ein geringes Schüttgewicht und blockieren sich auf der anderen Seite gegenseitig, wenn sie durch Dosierer gefördert werden. Dies hat zur Folge, dass es zu starken Schwankungen bei der Zudosierung der Fasern kommen kann, wenn der Prozess nicht gut eingestellt ist. In Abb. 21 ist zu erkennen, wie sich so ein Verhalten über die Dauer einer halben Stunde bei Verwendung einer volumetrischen Dosierung für Kohlenstofffasern im Prozess darstellen kann. (Eßwein 2014)

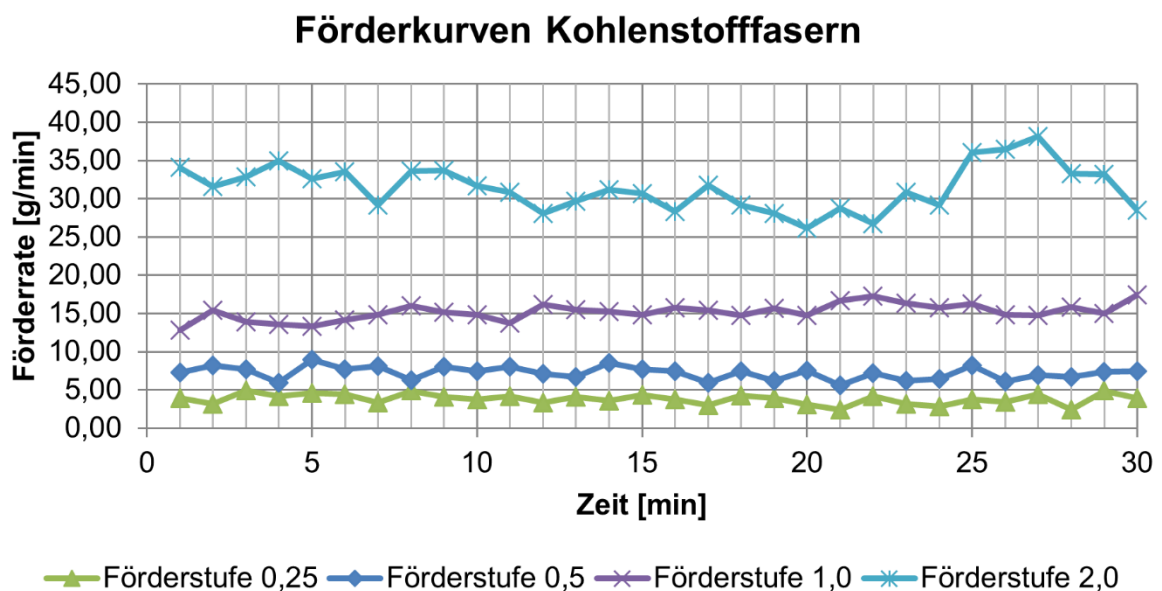


Abb. 21: Förderschwankungen bei Kohlenstofffaserdosierung mit einer volumetrischen Dosierung

Beim Compoundieren müssen folgende Parameter beachtet werden:

- Schneckenkonfiguration
- Temperaturprofil
- Schneckendrehzahl
- Dosierkonfiguration

Die Schneckenkonfiguration ist von großer Wichtigkeit, da sie unmittelbaren Einfluss auf die Homogenität und Qualität der Kunststoffschmelze hat. Darüber hinaus werden durch die Konfiguration die Faserschädigung und die Prozessstabilität beeinflusst (Kohlgrüber und Bierdel 2007). Die in dieser Arbeit verwendete Schneckenkonfiguration wurde vom Hersteller für die Verarbeitung von Kohlenstofffasern empfohlen. Im Vergleich zu anderen Schneckenkonfigurationen werden bei der Faserverarbeitung keine Knetelemente eingesetzt, da diese zu große Faserschädigung und damit Faserkürzung zur Folge hätten. Dafür werden mehr Zahnmischelemente eingesetzt, die durch ihre Anzahl für eine ausreichende Durchmischung in der Schmelze sorgen (Kohlgrüber und Bierdel 2007). Der Vergleich zwischen einer für verschiedene Anwendungen aufgebauten Schnecke und einer für Fasern ist in Abb. 22 dargestellt.

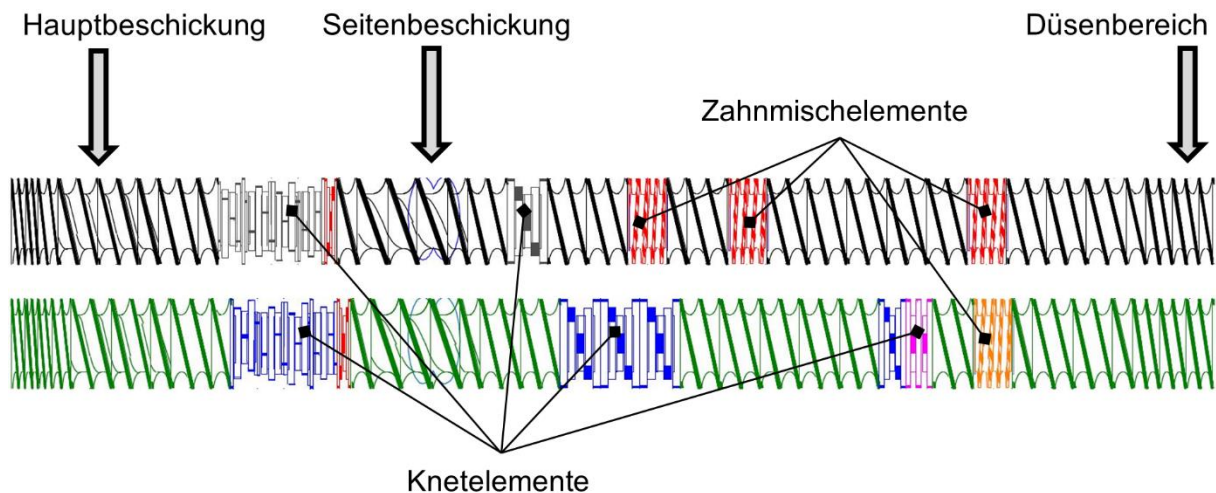


Abb. 22: Modularer Schneckenbau für einen Compounder. Oben: Faseroptimierte Schnecke, unten: Universalschnecke (Metzger 2015)

Das Temperaturprofil am Compounder kann für jede einzelne Zone individuell eingestellt werden. An der Einzugszone für das Granulat wird gekühlt, um ein Anschmelzen und Ankleben des Granulats zu vermeiden. Die folgenden Zonen müssen so eingestellt werden, dass der Thermoplast aufgeschmolzen wird bevor die Zone mit der Seitenbeschickung kommt. Sollte

der Thermoplast an der Stelle der Seitenbeschickung noch nicht aufgeschmolzen sein, so entsteht durch die Fasern großer Verschleiß an Zylinder und Schnecke und im schlimmsten Fall kommt es aufgrund der großen Reibung zu einem Stillstand der Schnecken, da das maximale Drehmoment überschritten wird. In den letzten Zonen muss die Schmelze auf Temperatur gehalten werden und verhindert werden, dass es durch zu viel Wärmeeintrag zu einem thermisch induzierten Abbau des Thermoplastes führt. (Kohlgrüber und Bierdel 2007)

Mit der Schneckendrehzahl wird Einfluss auf die Verweilzeit und die scherinduzierte Erwärmung des Thermoplastes genommen. Die Verweilzeit sollte dabei möglichst gering sein, was eine schnelle Schneckendrehzahl erfordert. Dadurch steigt die durch Scherung eingebrachte Wärme, was in Kombination mit dem eingestellten Temperaturprofil zu einer Schädigung des Materials führen kann.

Zur Herstellung der Compounds wird ein Zweiwellenknetter der Firma Coperion Typ „ZSK 18“ verwendet. Die Einstellungen für die verschiedenen Versuchsreihen sind in Tab. 4 aufgelistet. Die Temperaturen werden anhand der Datenblattangaben eingestellt. Die Drehzahl der Hauptschnecken beträgt 120 U/min. Sie wird so niedrig gewählt, um die Scherbelastung der Fasern so gering wie möglich zu halten. Die Drehzahl der seitlichen Zuführung beträgt 60 U/min und wird aus dem gleichen Grund so niedrig gewählt.

Kunststofftyp	Drehzahl Hauptschnecken [1/min]	Drehzahl Seitenbeschickung [1/min]	Temperaturprofil [°C]						
			T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T _D
PP	120	60	200	210	220	220	220	220	220
PA 6	120	60	245	245	240	255	255	260	260
PA 66	120	60	280	285	285	285	285	290	290
PA 12	120	60	235	235	230	245	245	250	250
PBT	120	60	250	255	255	255	255	260	260
ABS	120	60	225	225	220	235	235	240	240

Tab. 4: Verarbeitungsparameter der verschiedenen Kunststofftypen

7.1.3 Grundlagen des Spritzgießens von faserverstärkten Thermoplasten

Das Spritzgießen von faserverstärkten Thermoplasten ist eine Nischenanwendung der Faserverbundbauweise und zählt zu den Sonderverfahren des Spritzgießens. Das Granulat gibt es in unterschiedlichen Lieferformen. Die gebräuchlichste Art ist das kaltabgeschlagene Granulat, welches durch Compoundieren hergestellt wurde. Die Fasern werden durch das Compoundieren und das Aufschmelzen in der 3-Zonen-Schnecke der Spritzgießmaschine in

der Regel stark gekürzt. In Kombination mit der hohen Viskosität von Thermoplastschmelzen führt das zu Faserlängen von 100 bis 300 μm . Die Auswirkung dieser Kürzung wurden bereits in Kapitel 1.4 näher erläutert. Aufgrund dessen ist es notwendig, dass die Einstellungen der Maschine während der Herstellung der Probekörper nicht variiert werden. Dabei sind die kritischen Parameter folgende:

- Schneckendrehzahl
- Staudruck
- Temperaturprofil
- Nachdruckhöhe und -dauer
- Einspritzgeschwindigkeit
- Werkzeugtemperatur
- Vortrocknungstemperatur und Dauer

Bei der Verarbeitung der verschiedenen Kunststoffe ist es wichtig, dass zuerst die Prozessgrenzen ermittelt werden. Dabei werden als Ausgangspunkt die Empfehlungen der Hersteller für das ungefüllte Material herangezogen. Mit diesen Einstellungen werden mit Referenzmaterial des jeweiligen Kunststoffes Prüfkörper hergestellt und so die Grenzen für die folgenden Versuche festgelegt.

Die Schneckendrehzahl bestimmt wie stark die Scherung beim Aufschmelzen des Kunststoffes ist. Durch hohe Drehzahlen werden Fasern stärker geschädigt als bei niedrigen. Deswegen sollten die Drehzahlen möglichst niedrig gewählt werden, ohne jedoch die Zykluszeit zu beeinflussen. Der Staudruck als weiterer wichtiger Parameter sorgt für eine homogene, luftabschlussfreie Durchmischung der Schmelze. Die Höhe des Staudruckes bewegt sich je nach Kunststofftyp zwischen 5 und 150 bar. Hohe Staudrücke führen zu einer guten Homogenisierung. Allerdings können sie für die Faserlänge abträglich sein. Der Nachdruck ist einer der wichtigsten Parameter. Er dient der Vermeidung von Einfallstellen und der Bildung von Lunkern. Die Nachdruckhöhe kann dabei in Abhängigkeit des maximal auftretenden Einspritzdruckes gewählt werden. Der Nachdruck sollte so lange wirken, bis der Anschnitt der Kavität erstarrt ist. Hohe Einspritzgeschwindigkeiten führen durch Querschnittsänderungen im Werkzeug zu hohen Scherraten der Kunststoffschmelze. Dies führt zu vermehrten Faserbruch. Deswegen sollte die Geschwindigkeit so gewählt werden, dass die Kavität zwar schnell gefüllt wird aber erhöhte Scherrung vermieden wird. Die Werkzeugtemperatur hat unmittelbaren Einfluss auf die Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze und somit Einfluss auf die Faserorientierung im Randbereich. Ist das Delta zwischen Schmelzetemperatur und Werkzeugtemperatur groß, so kommt es zu einem schnellen Abkühlen der Randbereiche unter

Zwang. Aufgrund dessen ist die Orientierung der Fasern stärker und somit die anisotropen Eigenschaften ausgeprägter. Schlussendlich ist noch die Vorbehandlung des Granulats zu erwähnen. Da Kunststoffe unterschiedlich hygroskopisch sind sollten sie vor der Verarbeitung vorgetrocknet werden. Dabei sind die Temperatur und die Trocknungsdauer wichtig und sollten bei dem jeweiligen Material über die Versuchsreihen nicht verändert werden.

Die Herstellung der Prüfkörper Typ 5B erfolgt auf einer vollelektrischen Spritzgießmaschine Typ „Microsystem 50“ der Firma Battenfeld. Die Spezifikationen der Maschine sind in Tab. 5 aufgelistet. Die Prozessparameter bei der Herstellung der Prüfkörper sind in Tab. 6 dargestellt. Da es sich im Falle der Spritzgießmaschine „Microsystem 50“ um eine Mikrospritzgießanlage handelt, unterscheidet sich der Aufbau der Maschine gegenüber einer Standardspritzgießmaschine. Da kleinste Mengen verarbeitet werden ist das Aufschmelzen, Dosieren und Einspritzen voneinander getrennt. Das Aufschmelzen wird von einer im 45° Winkel feststehenden 3-Zonen Schnecke übernommen. Das Dosieren und Einspritzen übernehmen Kolben. Durch die Verwendung von Kolben ist es möglich den Durchmesser bedeutend kleiner zu wählen als bei reinen Schneckenspritzgießmaschinen. Der verwendete Kolben hat einen Durchmesser von 5 mm was eine genauere Dosierung ermöglicht, als es mit Schnecken möglich wäre, da diese für das Spritzgießen nach aktuellem Stand im Durchmesser nicht kleiner als 14 mm werden könne.

Schneckendurchmesser [mm]	Kolbendurchmesser [mm]	Schließkraft max [t]	Spritzdruck max [bar]	L/D - Verhältniss
14	5	5	2500	15

Tab. 5: Spezifikationen der Spritzgießmaschine Microsystem 50

Kunststofftyp	Drehzahl [mm/s]	Nachdruck [bar]	Geschwindigkeit Einspritzen [mm/s]	Temperaturprofil in °C			
				T ₁	T ₂	T ₅	T _w
PP	100	400	200	220	220	220	30

Tab. 6: Verarbeitungsparameter Spritzgießen Microsystem 50

Die Herstellung der Prüfkörper Typ 1B wird auf einer vollhydraulischen Spritzgießmaschine Typ „KM125/520 C2+“ der Firma KraussMaffei durchgeführt sowie auf einer vollhydraulischen Spritzgießmaschine Typ „Allrounder 420 C 1300-150/60“ der Firma Arburg. Die Spezifikationen der Maschinen sind in Tab. 7 aufgelistet. Die Einstellungen bei der Herstellung der Prüfkörper können in Tab. 8 nachvollzogen werden. Die Temperaturen werden

nach Datenblattangaben eingestellt. Der Nachdruck wird in Abhängigkeit des maximalen Einspritzdruckes gewählt. Die Geschwindigkeit wird so eingestellt, dass die Kavität in weniger als einer Sekunde gefüllt wird. Die Werkzeugtemperatur wird ebenso nach Datenblattangaben eingestellt.

Typ	Schneckendurchmesser [mm]	Arbeitsvermögen [cm ³ /kbar]	Schließkraft max [t]	Spritzdruck max [bar]	L/D - Verhältniss
KM	30	520	125	2500	23
Arburg	25	150	130	2500	24

Tab. 7: Spezifikationen der Spritzgießmaschine KM125/520 C2+ und Allrounder 420 C 1300-150/60

Kunststofftyp	Drehzahl [1/min]	Nachdruck [bar]	Geschwindigkeit Einspritzen [mm/s]	Temperaturprofil in °C					
				T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T _w
PA 6	50	750	75	200	235	245	250	260	80
PA 66	100	400	100	240	260	270	275	280	80
PA 12	50	500	75	200	210	220	225	230	45
PBT	100	600	100	225	245	265	265	270	60
ABS	150	300	50	220	225	230	240	240	70

Tab. 8: Verarbeitungsparameter Spritzgießen

7.2 Plasmabehandlung von Fasern

Bevor die Versuche zur Plasmaaktivierung durchgeführt werden können müssen verschiedene Randbedingungen ermittelt werden und die Grenzen der Parameter für die Versuchsreihen mit den unterschiedlichen Thermoplasten festgelegt werden. Im Anschluss an die Plasmabehandlung werden die Fasern im Compounder in den Kunststoff eingearbeitet. Anschließend wird das so hergestellte Granulat mittels Spritzgießen zu Universalprüfkörpern verarbeitet. An diesen Prüfkörpern können dann die notwendigen Analysemethoden durchgeführt werden, um den Einfluss der Plasmabehandlung von Kohlenstofffasern auf die Zugfestigkeit zu untersuchen. Für diesen Zweck müssen insbesondere die kritischen Zeiten die zwischen den verschiedenen Herstellungs- und Analysemethoden liegen definiert werden und die Grenzen dieser bestimmt werden. Grundsätzlich gilt es für die Plasmabehandlung sowie die Verarbeitungsverfahren die geeigneten Prozessfenster zu finden. Bei der Plasmabehandlung ist es notwendig die Grenzen zu finden, in denen noch eine Wirkung erwartet werden kann. Bei den Verarbeitungsverfahren liegt der Fokus hingegen darauf, dass die Parameter im Prozessfenster unterschiedlicher Kunststoffe keinen verfälschenden Einfluss auf die Ergebnisse der Analysemethoden haben.

Matrixpolymer

Für eine Faserverstärkung eignet sich nicht jeder Thermoplast. Die Ergebnisse einer Recherche zeigen relevante am Markt erhältliche Thermoplaste mit Kohlenstofffaserverstärkung. Aus diesen wurde eine Auswahl getroffen, um ein breites Eigenschaftsspektrum der Matrixpolymere abzubilden. Die folgende Tabelle gibt die gebräuchlichen, mit Kohlenstofffasern verstärkten Thermoplaste, wieder. Aus dieser wurde die Werkstoffauswahl für die Versuche gewählt. Dabei sollten verschiedene Verarbeitungstemperaturen untersucht werden und unterschiedlich chemisch aufgebaute Polymere untersucht werden. Aus der Gruppe der Polyamide wird PA 12, PA 6 und PA 66 gewählt. Hinzu kommt PBT, ABS und PP.

Technische Thermoplaste	Hochleistungsthermoplaste
PA 6, PA 66, PA 666, PA 46, PA 12, PC, ABS, POM, PBT	PPS, PEEK, PESU, LCP

Tab. 9: Konventionell erhältliche Thermoplaste mit Kohlenstofffaserverstärkung (N.N. 2017)

Kohlenstofffasern

Kohlenstofffasern lassen sich am Markt in verschiedenen Ausführungen erwerben. Zum compoundieren eignen sich in erster Linie sogenannte Stapelfasern/Kurzfasern, da sie sich einfach zudosieren lassen. Die zehn größten Hersteller von Kohlenstofffasern sind in folgender Tab. 10 mit Produktionskapazität Stand 2014 aufgelistet. Aus dem Produktportfolio dieser Hersteller wurden Kohlenstoffkurzfasern mit Thermoplast Schlichte herausgesucht. Die Wahl fiel auf Toho Tenax mit der Faser Tenax®-J/E HAT C604. Diese Faser besitzt eine Polyamid Schlichte, eignet sich dementsprechend gut zum Einarbeiten in eine PA-Matrix. Die Ausgangslänge der Fasern ist 6 mm und der Schlichteauftrag beträgt 4,2%.

Hersteller	Produktionskapazität 2014 in Tsd. Tonne
Toray + Zoltek	44,5
SGL Group	12,0
Toho Tenax	11,5
Mitsubishi Rayon (MRC)	11,1
Form.Plast.Cor	8,8
Hexcel	7,2
Cytec	4,0
Zhongfu-Shenyang	4,0
Aksa	3,5
Hengshen Fibre Material	3,0

Tab. 10: Kohlenstofffaser-Produktionskapazitäten 2014 nach (Witten, Kraus und Kühnel 2015)

7.2.1 Versuchsdurchführung

Die Untersuchung der Plasmaaktivierung der Fasern läuft zweigeteilt ab (siehe hierzu Abb. 23). Es wird unterschieden in chargenweise Aktivierung und In-Line fähige Integration. Zu Beginn wird ein Testaufbau entwickelt, der eine Plasmaaktivierung von Kohlenstofffasern ermöglichen soll. Vor der ersten Behandlung von Kohlenstofffasern wird dieser Testaufbau verschiedenen Experimenten unterzogen, um die Eignung für die Plasmabehandlung zu verifizieren. Im Zuge dessen soll das Plasma-Prozessfenster für die folgenden Versuche ermittelt werden. Nach ersten Versuchen sollen die Ergebnisse der chargenweisen Aktivierung für die Entwicklung des Prototypens zur In-Line Integration genutzt werden. Der so entwickelte Prototyp soll im Anschluss einer Validierung unterzogen werden. Sobald diese erfolgreich ist können abschließende Versuchsreihen durchgeführt werden, um den Effekt der Plasmabehandlung in dem Prototyp zu untersuchen.

7.2.2 Übersicht

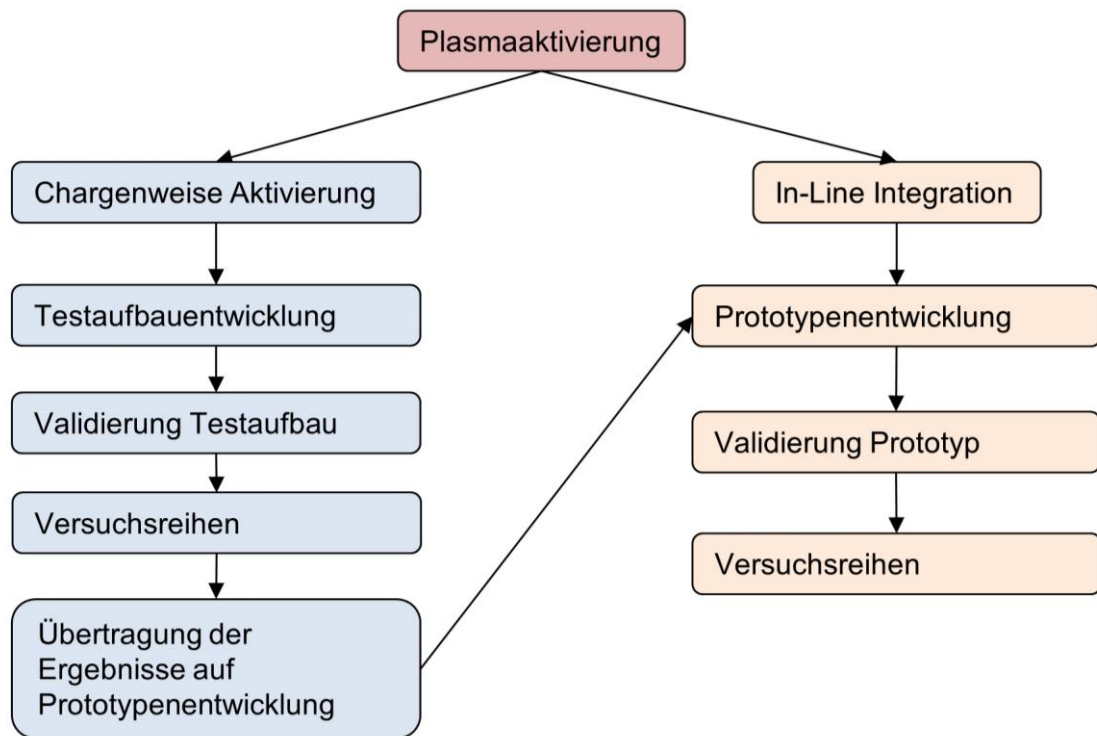


Abb. 23: vereinfachter Ablaufplan für die Versuche zur Plasmaaktivierung

Bestimmung der Versuchsparameter und Randbedingungen

Das Prozessfenster für die Plasmabehandlung im Testaufbau muss durch Vorversuche bestimmt werden. Dabei wird nach folgendem Schema vorgegangen, welches in Abb. 24 dargestellt ist. Die quantitative Beurteilung der Versuche wird mit der Kontaktwinkelmessung durchgeführt. Da für diese Messungen ebene Flächen notwendig sind, eignen sich Kohlenstofffasern nur bedingt für die Kontaktwinkelmessung. Aus diesem Grund wird auf Graphitelektroden zurückgegriffen, um die Versuche zu quantifizieren. Graphitelektroden eignen sich insofern zur Beurteilung, da der chemische Aufbau denen der Kohlenstofffasern gleicht und die Ergebnisse dementsprechend vergleichbar sind.

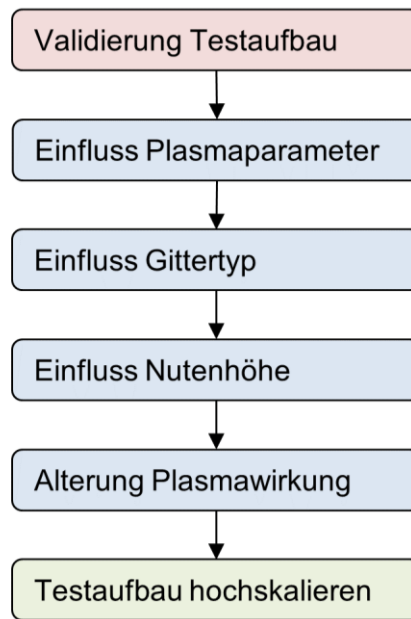


Abb. 24: Ablauf bei der Testaufbauvalidierung

7.2.3 Chargenweise Aktivierung

Das zu Grunde liegende Prinzip des Testaufbaus ist in Abb. 25 skizziert. Die OpenAir-Plasmadüse wird genutzt, um die Fasern zu behandeln. Da die Fasern von der Strömung aus der Plasmadüse fortgeblasen werden, sollen die Fasern in einer Nut platziert werden. Diese Nut wird mit einem feinen Gitter abgedeckt, um den Faserflug zu minimieren.

Die Tiefe der Nut L_N muss in Vorversuchen bestimmt werden. Dabei muss beachtet werden, dass eine möglichst große Menge behandelt werden soll, es aber durch die starke Distanzabhängigkeit der Plasmawirkung nicht zu tief werden darf. Genauso muss die Breite der Nut so festgelegt werden, dass eine maximale Behandlungsintensität erreicht wird.

Darüber hinaus ist eine Validierung des Gitters notwendig, um die abschirmende Wirkung des Gitters zu bestimmen. Die Vermeidung von Faserflug und geringe Abschirmung des Plasmas stehen sich dabei diametral entgegen. Kleine Maschen haben geringen Faserflug zur Folge bringen aber eine größere Abschirmung des Plasmas mit sich.

Der Abstand der Düse L_p zum Gitter muss aufgrund der bereits erwähnten Distanzabhängigkeit ebenso untersucht werden. Darüber hinaus hat die Anzahl n_p , der Plasmabehandlung entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Behandlung. Als letzter Parameter ist die Geschwindigkeit v_p mit der die Plasmadüse über den Testaufbau gefahren wird zu untersuchen.

Ein schnelles Verfahren der Düse führt zu einer kürzeren Behandlungszeit, was sich positiv auf die Versuchsdauer auswirkt, allerdings wird dadurch die Behandlungsintensität verringert.

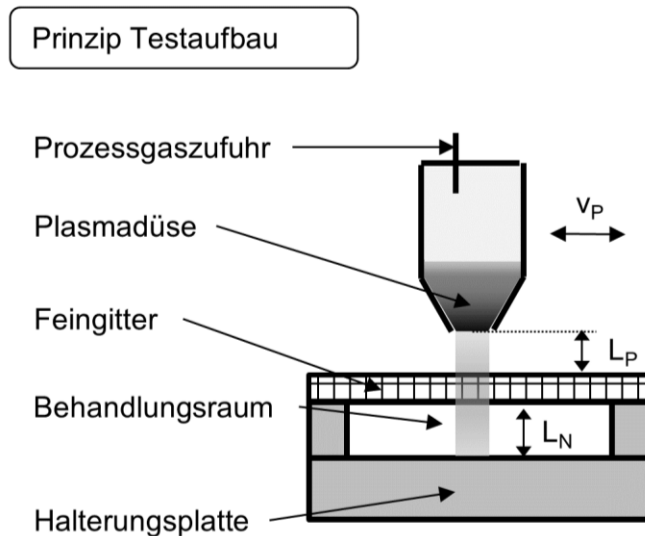


Abb. 25: Prinzip Testaufbau für die Plasmabehandlung von Fasern

Nach der Validierung des Testaufbaus wird dessen Aufbau hochskaliert. Das grundsätzliche Vorgehen bei der Durchführung der Versuchsreihen ist in Abb. 26 skizziert. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte erläutert:

1. Vorbereitung Compoundieren: Vor dem Compoundieren müssen das Granulat und die Fasern vorbereitet werden. Von den Fasern wird die notwendige Menge abgewogen, der Kunststoff wird nach den Herstellerempfehlungen getrocknet.
2. Herstellung Plasmaprobe: Die Fasern werden mit Plasma vorbehandelt und anschließend im Compounder mit dem Matrixwerkstoff vermischt.
3. Herstellung Referenzprobe: Um die Auswirkungen der Plasmabehandlung zu untersuchen wird im Anschluss an 2. (Herstellung Plasmaprobe) eine Referenzprobe hergestellt. Dabei wird die Plasmadüse ausgeschaltet, es erfolgt somit eine Behandlung mit Luft.
4. Vorbereitung Spritzgießen: Die Hergestellten Compounds werden eingelagert. Die Einlagerungszeit kann 24 h oder 14 d betragen. Je nachdem ob der kurzfristige Effekt untersucht werden soll oder der Effekt nach Lagerung. Die Trocknung der Granulate erfolgt zum Ende der Einlagerungszeit. Nach der Trocknung werden mehrere Proben entnommen und eine Fasergehaltbestimmung durchgeführt. Gibt es Abweichungen im

Fasergehalt zwischen Plasmaprobe und Referenz, so kann der Fasergehalt der Proben mit reinem Matrixwerkstoff mittels Dry-Blending angepasst werden.

5. Herstellung: Ist der Fasergehalt von Referenz und Plasmaprobe angepasst, erfolgt die Herstellung der Universalzugprüfkörper im Spritzgießen.
6. Vorbereitung Zugprüfung: Die Spritzlinge werden gelagert. Dabei kann die Einlagerungszeit wie bei 4. (Vorbereitung Spritzgießen) zwischen 24 h und 14 d betragen. Zum Ende der Einlagerungszeit müssen die Spritzlinge konditioniert werden. Daran anschließend werden alle Spritzlinge gewogen. Die Spritzlinge mit dem ähnlichsten Gewicht zwischen Plasmaprobe und Referenz werden ausgewählt und die Universalprüfkörper vom Angussystem abgetrennt.
7. Analytik: Die Universalprüfkörper werden in einer Zugprüfmaschine getestet und bei Bedarf noch anderweitiger Analytik unterzogen.

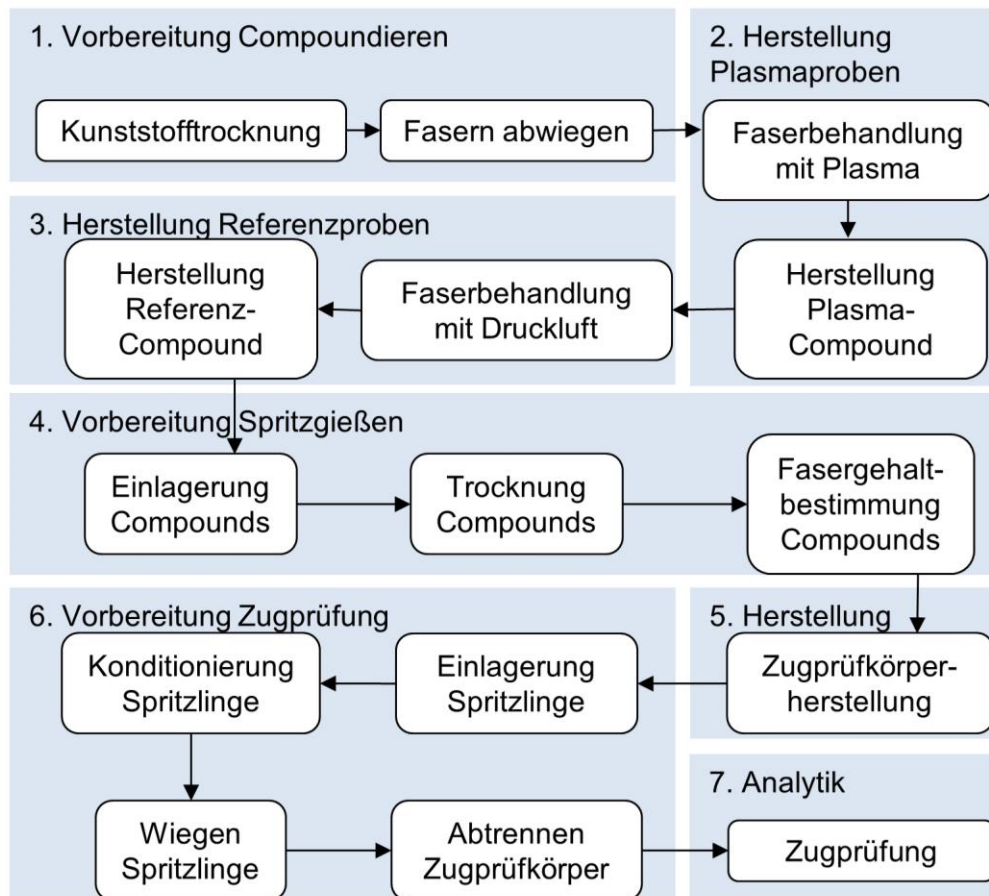


Abb. 26: Ablauf bei der Herstellung der Probekörper und der Referenzproben

7.2.4 In-line Integration

Ziel ist es die an sich rieselfähigen Kohlenstoffstapelfasern so zu behandeln, dass sie kontinuierlich oder in kurzen Intervallen plasmaaktiviert werden können und somit dem Compounder zugeführt werden können, ohne den kontinuierlichen Prozess stoppen zu müssen. Da die Fasern zur Aktivierung relativ zur Düse bewegt werden müssen gibt es drei Varianten wie dies realisiert werden kann:

1. Düse bewegt sich / Fasern nicht
2. Düse bewegt sich / Fasern bewegen sich
3. Düse steht / Fasern bewegen sich

Im Zuge der Arbeit wird Variante 3 gewählt, da sich die Fasern leichter bewegen lassen als die gesamte Plasmadüse. Hinzu kommt, dass in der Regel beim Compounder wie in Kapitel 1.2 beschrieben die Dosierung der Bestandteile über volumetrische oder gravimetrische Dosierer realisiert wird. Dies führt dazu, dass ein kontinuierlicher Strom an Fasern aus dem Dosierer läuft. An der Stelle der Zuführungen ist der Bauraum beschränkt, dies gilt es bei der Konzeptumsetzung zu berücksichtigen. Da die Plasmadüse unbeweglich ausgelegt wird bedeutet das, dass die Fasern für eine ausreichende Aktivierung mehrmals an der Düse vorbeigeführt werden müssen. Dies führt dazu, dass die Fasern sobald, sie unter der Düse vorbeigeführt worden sind wieder an den Anfang gebracht werden müssen, um so lange an der Düse vorbeigeführt zu werden bis eine ausreichende Aktivierung der Fasern vorliegt. Aufgrund dessen werden mehrere Konzepte erdacht, die eine solche Rückförderung ermöglichen. Diese sind in Abb. 27 dargestellt. Das letztlich angewendete Konzept ist das der fluiddynamischen Durchmischung, da es einen kompakten Bauraum mit wenigen zusätzlichen Anbauten verspricht. Darüber hinaus hat die fluiddynamische Durchmischung den Vorteil, dass sie mit der Druckluft betrieben wird, welche für die Plasmadüse in jedem Fall benötigt wird und keine zusätzlichen Antriebe notwendig sind.

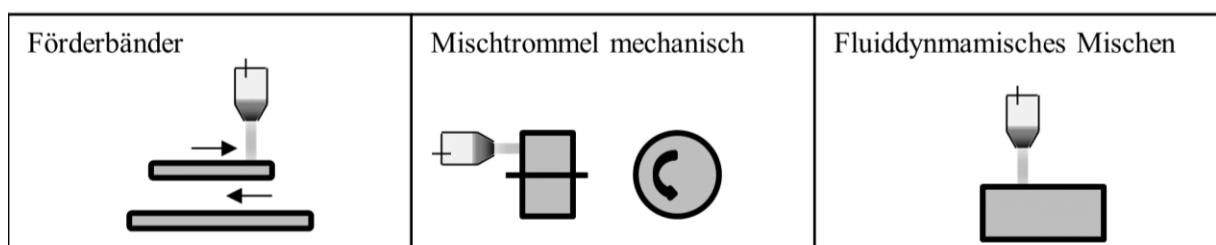


Abb. 27: Durchmischungskonzepte die ein mehrmaliges aktivieren von Fasern ermöglichen.

Zugprüfmaschine

Die Zugversuche an den Prüfkörpern Typ 5B werden auf einer Prüfmaschine Typ „TC-FR2.5TS.D09“ der Firma Zwick GmbH & Co mit einer 2,5 kN Prüfmessdose durchgeführt. Für die Einspannung werden Zangen-Probenhalter F_{\max} 2,5 kN Typ „8222“ der Firma Zwick verwendet. Die Zugversuche an den Prüfkörpern Typ 1A werden auf einer Prüfmaschine Typ „Z050 TC-FR050TH.A1K“ der Firma Zwick mit einer 50 kN Prüfmessdose durchgeführt. Für die Einspannung werden Keilschraub-Probehalter F_{\max} 50 kN Typ „8406“ der Firma Zwick verwendet. Die Spezifikationen der Maschinen sind in Tab. 11 aufgelistet. Die Steuerung der Maschine erfolgt über die Software „TestXpert“.

	TC-FR2.5TS.D09	Z050 TC-FR050TH.A1K
Maximale Prüfkraft [kN]	2,5	50
Traversengeschwindigkeit [mm/min]	0,001 – 800	0,0005 – 600
Genauigkeit der Geschwindigkeit	0,01 % von v_{nenn}	0,02 % von v_{nenn}
Wegauflösung des Antriebs [μm]	0,0996	0,016
Messwert-Erfassungsrate [Hz]	500	500

Tab. 11: Spezifikationen der Zugprüfmaschinen

Goniometer

Kontaktwinkel werden mit einem Goniometer Typ „OCA 20“ der Firma Dataphysics mit der Software „SCA 20“ bestimmt. Der Aufbau besteht aus einem Messobjektiv mit bis zu 4,5-facher Vergrößerung, einem stufenlosen Fokus, einem justierbaren Probentisch und einem Dosiersystem, welches durch die Software angesteuert wird. Die Genauigkeit des Systems liegt bei $\pm 0,1^\circ$ zwischen 0° und 180° . (N.N. 2014)

Mikroskopie

Aufnahmen von Bruchflächen und Fasern werden mit einem REM Typ „JSM-6390“ der Firma Jeol durchgeführt. Für lichtmikroskopische Untersuchungen wird ein Mikroskop Typ „VHX-500F“ der Firma Keyence mit den Objektiven „VH-Z25“ für Vergrößerungen zwischen 20fach und 200fach und „VH-Z100“ für Vergrößerungen zwischen 100fach und 1000fach eingesetzt.

8 Experimente (Methoden)

8.1 Messverfahren

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit eingesetzten Analyseverfahren erläutert. Es werden die Methoden der Verfahren und die Randbedingungen beschrieben.

8.1.1 Zugversuch

Die Zugversuche werden in Anlehnung an die DIN EN ISO 527 durchgeführt (N.N. 2012-06). Wie in Kapitel 7 beschrieben werden Probekörper vom Typ 5B und 1A verwendet. Die Abmessungen und Einspannlängen der beiden Universalprüfkörpertypen sind in Abb. 28 und in Tab. 12 zu sehen.

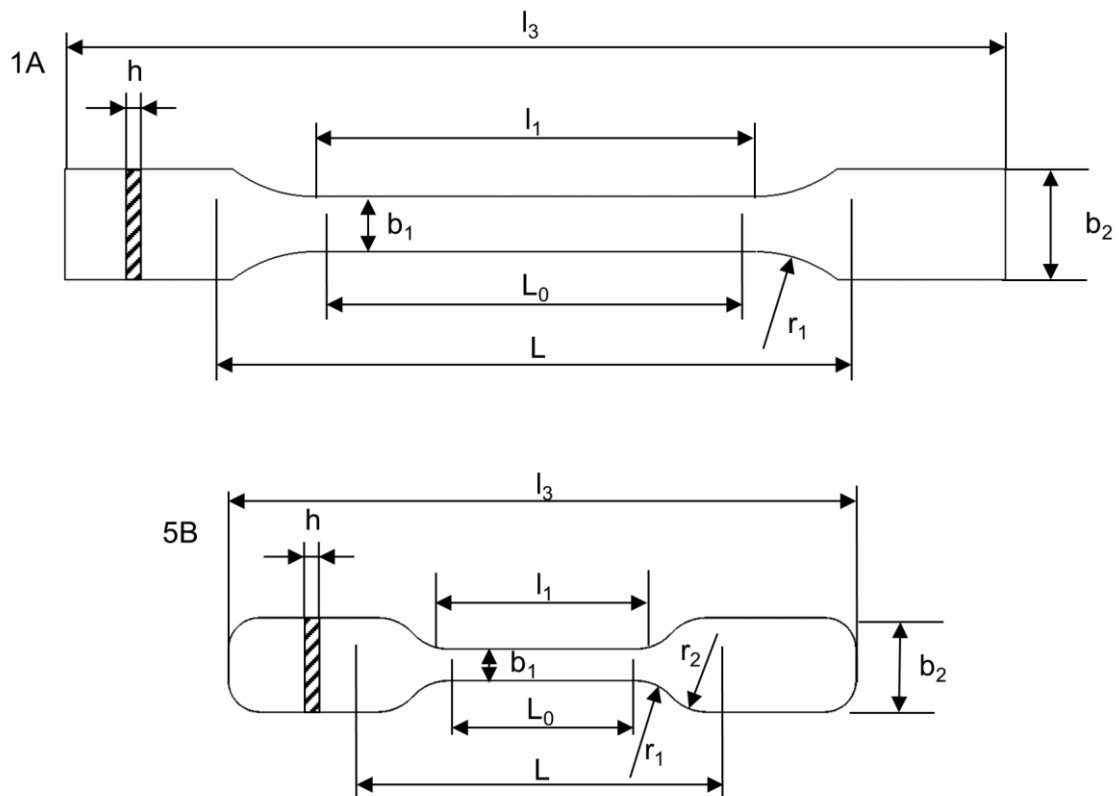


Abb. 28: Probekörpertyp 1A (oben) und 5B (unten) (N.N. 2012-06)

	Probenkörpertyp	5B	1A
l_3	Gesamtlänge [mm]	≥ 35	170
b_2	Breite an den Enden [mm]	$6 \pm 0,5$	$20 \pm 0,2$
l_1	Länge des engen parallelen Teils [mm]	$12 \pm 0,5$	80 ± 2
b_1	Breite des engen Teils [mm]	$2 \pm 0,1$	$10 \pm 0,2$
r_1	Kleiner Radius [mm]	$3 \pm 0,1$	24 ± 1
r_2	Großer Radius [mm]	$3 \pm 0,1$	-
L	Anfangsabstand der Klemmen [mm]	20 ± 2	115 ± 1
L_0	Messlänge [mm]	$10 \pm 0,2$	$75 \pm 0,5$
h	Dicke [mm]	$1 \pm 0,1$	$4 \pm 0,2$

Tab. 12: Maße der Universalprüfkörper Typ 5B und 1A (N.N. 2012-06)

Der quasistatische Zugversuch eignet sich zur Untersuchung des Zugverformungsverhaltens von Probekörpern unter festgelegten Bedingungen. Zur Bestimmung der bei der Prüfung auftretenden Spannungswerte wird folgende Formel verwendet.

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

- σ Spannungswert in MPa
- F gemessene Kraft in N
- A Anfangsquerschnittsfläche des Probekörpers in mm²

Die nominelle Dehnung ist die Verlängerung des Abstandes der Einspannklemmen bezogen auf den Anfangsabstand der Klemmen. Sie wird nach folgender Gleichung bestimmt.

$$\varepsilon_t = \frac{L_t}{L}$$

- ε nominelle Dehnung in %
- L Anfangsabstand der Einspannklemmen in mm
- L_t Verlängerung des Abstandes der Einspannklemmen

Der Zugmodul wird mithilfe der Sekantensteigung zwischen 0,05 % und 0,25 % Dehnung bestimmt. Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel.

$$E_t = \frac{\sigma_{0,25} - \sigma_{0,05}}{\varepsilon_{0,25} - \varepsilon_{0,05}}$$

E_t Zugmodul in MPa

$\sigma_{0,25}$ Spannung bei Dehnungswert $\varepsilon_{0,25} = 0,25$ % in MPa

$\sigma_{0,05}$ Spannung bei Dehnungswert $\varepsilon_{0,05} = 0,05$ % in MPa

Mit den Prüfkörpern Typ 5B werden die Zugfestigkeit σ_m und die nominelle Dehnung bei Bruch ε_{tB} bestimmt. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt hierfür 10 mm/min, was einer Dehnung von 50 % der Messlänge pro Minute entspricht. Durch die hohe Dehnrage kann keine Zugmodulbestimmung durchgeführt werden. Es werden jeweils 50 Proben pro Versuchsreihe getestet. Dabei werden die Zugstäbe immer gleich ausgerichtet in die Spannbacken eingeklemmt. Sollte ein Zugstab in der Aufspannung brechen oder aus dieser während der Prüfung herausrutschen, so wird dieser von der Prüfung ausgeschlossen und ein weiterer Zugstab getestet.

Für die Prüfkörper Typ 1A werden die Zugfestigkeit σ_m , nominelle Bruchdehnung ε_{tB} und Zugmodul E_t bestimmt. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt hierfür 5 mm/min, was einer Dehnung von ~4,3 % der Messlänge pro Minute entspricht. Es werden jeweils 10 Proben pro Versuchsreihe untersucht. Hierbei werden die Zugstäbe immer gleich ausgerichtet in die Spannbacken eingespannt. Für die Zugstäbe Typ 1A gilt das gleiche Kriterium für Bruch in der Aufspannung und Herausrutschen aus dieser, wie für Typ 5B. Von jeder Versuchsreihe werden vor dem Zugversuch alle spritzgegoßenen Prüfkörper gravimetrisch untersucht, um zu garantieren, dass der Fasergehalt der Versuchsreihen annähernd gleich ist. Hierzu werden jeweils 5 Spritzlinge von Referenz und Plasmabehandlung ausgewählt, welche die geringste Massedifferenz aufweisen. Anschließend gelten folgende Grenzen für die gravimetrischen Untersuchungen. Weicht der Mittelwert der Plasmaprobe um mehr als 1,5 % vom Mittelwert der Referenzproben ab, so muss diese wiederholt werden. Dies entspricht einer Abweichung von ca 0,3 g - 0,4 g, je nach Fasergehalt und Matrixpolymer.

8.1.2 Fasergehaltbestimmung

Die Bestimmung des Fasergehaltes der Proben wird mit der Veraschungsmethode angelehnt an DIN EN ISO 1172 bestimmt (N.N. 1998-12). Die in der Norm beschriebene Methode ist für Glasfasern gedacht. Für diese Arbeit wurde die Methode so angepasst, dass sie für Kohlenstofffasern geeignet ist. Der Fasergehalt wird bei allen Versuchen 16 bis 24 h nach dem Compoundieren und Trocknen des Granulats durchgeführt. Auf diese Weise wird überprüft, ob der Fasergehalt der plasmabehandelten Probe und der dazugehörigen Referenz übereinstimmt. Bei unterschiedlichen Fasergehalten wird die höher konzentrierte Probe mit reinem

Matrixpolymer direkt vor dem Spritzgießen verdünnt. Das Durchmischen erfolgt bevor das Granulat in die Spritzgießmaschine gegeben wird. So kann gewährleistet werden, dass kleine Schwankungen durch den Compoundierprozess ausgeglichen werden können.

Zur Bestimmung werden sowohl für Referenz als auch für die plasmabehandelte Probe in mindestens drei Keramiktiegel zwischen 1 und 2 g Granulat eingewogen. Die Keramiktiegel werden mit einem Deckel verschlossen und gewogen. Anschließend werden sie in einen Muffelofen (Firma Nabertherm Typ „L9/12/S27“) gestellt. Bei 400°C für die Dauer von 2 h wird die Matrix unter Luftatmosphäre verascht. Die Aufheizzeit von Zimmertemperatur auf 400 °C beträgt 30 Minuten. Nach 2,5 h werden die Tiegel entnommen und zum Abkühlen auf Umgebungsbedingungen abgestellt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Tiegel gewogen und der Fasergehalt nach folgender Formel bestimmt (N.N. 1998-12).

$$\psi = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

ψ Fasergehalt in %

m_0 Masse des Tiegels leer in g

m_1 Masse des Tiegels mit Probe vor dem Veraschen in g

m_2 Masse des Tiegels mit Rückstand nach dem Veraschen in g

8.1.3 Faserlängenbestimmung

Zur Bestimmung der Faserlängen eines Compoundes wird die Methode der direkten Messung nach der Veraschung angewendet. Die Rückstände (Fasern) aus der Veraschung werden für die Faserlängenverteilung verwendet. Hierfür werden Teile von je vier getesteten plasmabehandelten Probekörpern und Referenzprobekörpern untersucht. Nach der Veraschung wird mit einer Pinzette eine kleine Menge der Fasern in eine Petrischale (Durchmesser 90 mm) gegeben und mit vollentsalztem Wasser vermengt. Dies geschieht, um die Fasern zu verteilen und eine statische Aufladung der Fasern zu vermeiden, welche die Ergebnisse verfälschen würden. Die Aufnahmen werden mit dem Lichtmikroskop bei 100-facher Vergrößerung aufgenommen. Dabei werden pro Petrischale zwei Bilder an unterschiedlichen Stellen aufgenommen. Anschließend werden diese Bilder mit Hilfe der Software ImageJ ausgewertet. Dazu wird die Länge des Maßstabes in den Aufnahmen einer Pixelzahl zugeordnet und die Faserlängen vermessen. Ausgewertet werden nur solche Fasern, welche komplett im Bild sind. Pro Bild werden 50 Fasern vermessen was für jeden Versuch 400 ausgewertete Fasern für Referenz und plasmabehandelte Probe bedeutet.

8.1.4 Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel lässt Rückschlüsse auf die Benetzbarkeit einer Oberfläche zu. Grundsätzlich gilt, dass bei Auftreffen einer Flüssigkeit auf eine Oberfläche Wechselwirkungen zwischen den beiden Phasen auftreten (siehe Abb. 29). Als dritte Phase wirkt in den meisten Fällen Luft. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass die drei Phasen im Gleichgewicht stehen. Die Young-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen resultierendem Kontaktwinkel und den intramolekularen Kräften zwischen den drei Phasen.

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\sigma_{sg} - \sigma_{ls}}{\sigma_{lg}} \right)$$

σ_{sg} Freie Oberflächenenergie der Oberfläche des Festkörpers

σ_{ls} Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Feststoff

σ_{lg} Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas

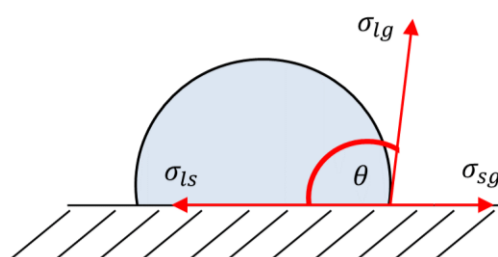


Abb. 29: Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Feststoff

Im Zuge dieser Arbeit wird die Randwinkelmessung nach DIN EN 828 an den Zugstäben durchgeführt (N.N. 2013-04). Vor der Messung werden die Proben mit Isopropanol von Verunreinigungen befreit. Die Testflüssigkeit für die Versuche ist doppelt destilliertes Wasser. Die Tropfenmenge beträgt 2 μ l. Pro Versuch werden je fünf plasmabehandelte Probekörper und fünf Referenzprobekörper untersucht. Pro Probe werden jeweils fünf Tropfen aufgebracht und diese vermessen. drei Sekunden nachdem der Aufbringung des Tropfens auf die Oberfläche wird ein Bild aufgenommen und der Kontaktwinkel berechnet.

8.2 Statistische Auswertung

Die statistischen Auswertungen im Zuge dieser Arbeit werden mit OriginPro 9.1 (Firma OriginLab) durchgeführt.

8.2.1 t-Test

Die Beurteilung der Ergebnisse bedarf einer statistischen Auswertung, um belastbare Aussagen über die Veränderungen der mechanischen Kennwerte treffen zu können. Der Zweistichproben t-Test überprüft die Signifikanz von zwei unabhängigen Stichproben anhand der Mittelwerte dieser Stichproben. Anhand von zwei Stichproben wird untersucht, ob die Mittelwerte der dazugehörigen Grundgesamtheit verschieden sind. Die Nullhypothese H_0 die dem t-Test zu Grunde liegt ist, dass sich die beiden Grundgesamtheiten nicht voneinander unterscheiden und ein Unterschied der Mittelwerte rein zufällig vorliegt. Der t-Test liefert einen p-Wert, der der Fehlerwahrscheinlichkeit entspricht, dass die Nullhypothese fälschlicherweise abgelehnt wird. Ist beispielsweise $p \leq 0,01$, so beträgt die Fehlerwahrscheinlichkeit, dass die Nullhypothese fälschlicherweise abgelehnt wird unter 1%. Die verschiedenen Stufen der Signifikanz die sich daraus ergeben sind in Tab. 13 angegeben und werden so in dieser Arbeit eingesetzt. (Dürr und Mayer 2013; Hedderich und Sachs 2015)

p-Wert	Bedeutung	Kennzeichnung im Diagramm
$> 0,05$	nicht signifikant	keine Kennzeichnung
$\leq 0,05$	signifikant	*
$\leq 0,01$	hoch signifikant	**
$\leq 0,001$	höchst signifikant	***

Tab. 13: Bedeutung der Fehlerwahrscheinlichkeit p nach (Hedderich und Sachs 2015)

Grundvoraussetzung für die Anwendung des t-Tests ist, dass jede Grundgesamtheit normalverteilt ist. Im Zuge der Arbeit wird eine zweiseitige Durchführung des t-Tests angewendet. Aufgrund der Art wie die Stichproben in dieser Arbeit gezogen werden, liegen unabhängige Stichproben vor. Die Varianzhomogenität wird mit Hilfe des Leven-Tests bestimmt.

8.2.2 Shapiro-Wilk-Test

Zur Kontrolle auf Normalverteilung wird der Shapiro-Wilk-Test durchgeführt. Er zählt zur Gruppe der Korrelations- und Regressionsanalysetest. Er eignet sich insbesondere für Stichproben $n < 50$. Die Nullhypothese H_0 nimmt eine Normalverteilung der Grundgesamtheit an. Im Zuge des Testes, wird ein W-Wert nach folgender Formel berechnet. (Hedderich und Sachs 2015; Shapiro und Wilk 1965)

$$w = \frac{b^2}{ss} = \frac{(\sum_{i=1}^n a_i (x_{n+1-i} - x_i))^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Die a_i Werte sind konstant und können der Tabelle in (Shapiro und Wilk 1965) entnommen werden. Die x_i Werte entsprechen den jeweiligen Ergebnissen der Stichproben. Ist der W -Wert größer als W_{krit} , welcher ebenfalls einer Tabelle entnommen werden kann, so ist H_0 bestätigt und es liegt Normalverteilung vor. Im Zuge dieser Arbeit ist die Stichprobenanzahl $n = 10$, $n = 25$ und $n = 50$ gewählt. Die W_{krit} sind in Tab. 14 aufgeführt. (Shapiro und Wilk 1965)

Stichprobengröße n	10	25	50
W_{krit}	0,842	0,918	0,947

Tab. 14: W_{krit} -Werte des Shapiro-Wilk-Tests (Shapiro und Wilk 1965)

8.2.3 Levene-Test

Die Gleichheit/Homogenität der Varianzen wird mit dem Levene-Test überprüft. Die Nullhypothese H_0 nimmt bei diesem Test eine Homogenität der Varianzen an. Der Levene-Test berechnet einen p -Wert. Ist dieser p -Wert $< 0,05$, so kann H_0 abgelehnt werden und es liegt Varianzheterogenität vor. (Hedderich und Sachs 2015)

8.2.4 Mann-Whitney-U-Test

Der Mann-Whitney-U-Test ist ein nichtparametrischer Test der eingesetzt werden kann ohne die Verteilung einer Stichprobe zu kennen. Im Zuge dieser Arbeit wird der Mann-Whitney-U-Test eingesetzt, wenn keine Normalverteilung vorliegt und der t -Test dementsprechend nicht angewendet werden kann. Der Mann-Whitney-U-Test ist das verteilungsunabhängige Gegenstück zum t -Test. Er vergleicht zwei unabhängige Stichproben von zwei Grundgesamtheiten miteinander. Die Nullhypothese H_0 nimmt an, dass die Verteilung der beiden Grundgesamtheiten gleich ist. Es werden die gleichen Signifikanzniveaus wie beim t -Test verwendet (siehe Tab. 13). (Hedderich und Sachs 2015)

9 Experimente zur Steigerung der Zugfestigkeit

9.1 Experiment 1: Validierung des Prozessfensters für die Plasmabehandlung

9.1.1 Beschreibung des Experiments

In diesem Experiment gilt es zu zeigen, wie das in Kapitel 7 beschriebene Prozessfenster für eine Vorbehandlung mit Atmosphärendruckplasma bestimmt werden kann und wie auf Grundlage dieser Ergebnisse der Testaufbau für die weiteren Experimente ausgelegt werden kann. Diese sind: Abstand der Plasmadüse L_p , Anzahl der Behandlungen n_p , Geschwindigkeit der Plasmadüse v_p , Nutenhöhe L_N und Gittertyp

Dabei soll folgende Hypothese mit diesem Experiment bestätigt werden: Es ist möglich mit Atmosphärendruckplasma eine Aktivierung von Kohlenstofffasern zu erreichen mit maximal 30 Plasmadüsen Überfahrten. Dabei sollen die Plasmaquellen unabhängigen Parameter optimal unter Berücksichtigung der Prozesszeit und des Faser-Durchsatzes aufeinander abgestimmt werden. Ein weiterer Punkt der betrachtet werden soll, ist die Alterung der Plasmawirkung.

9.1.2 Experimente zur Bestimmung des Prozessfensters der Plasmabehandlung

Einfluss Plasmaparameter

Es werden die Behandlungsparameter Abstand der Plasmadüse (L_p) zur Oberkante der Kavität, Anzahl der Behandlungen (n_p) und Geschwindigkeit (v_p), mit der die Plasmadüse verfährt, untersucht. Zur quantitativen Beurteilung der Ergebnisse wird die Kontaktwinkelmessung genutzt. Die verschiedenen Stufen der Parameter sind in Tab. 15 aufgelistet. Für die Untersuchung werden Graphitquader aus Graphitelektroden Typ „IBIDEN EX-70“ der Firma Gustav Blome zugeschnitten. Die Dichte des Graphits beträgt $\rho = 1,85 \text{ g/cm}^3$ und besitzt einen Korngrößenbereich von 4 bis 8 μm . Diese Quader werden genutzt, um die Wirksamkeit der Plasmabehandlung mit Hilfe des Kontaktwinkels zu bestimmen. Graphit wird aufgrund der ähnlichen chemischen Zusammensetzung und Struktur zu Kohlenstofffasern gewählt, da die Kontaktwinkelmessung materialabhängig ist. So kann ebenfalls über Kontaktwinkelmessung die Wirkung des Plasmas an Kohlenstoffoberflächen nachgewiesen werden. Dieser Weg wird gewählt, da sich der Kontaktwinkel schlecht an Fasern bestimmen lässt.

Abstand Plasmadüse L_p [mm]	Anzahl Behandlungen n_p [-]	Geschwindigkeit Plasmadüse v_p [m/min]
5	2	5
10	5	10
15	10	15
20	20	
	30	

Tab. 15: Parameterstufen der Plasmaparameter

Für die Versuche von Experiment 1 wird eine einheitliche Nomenklatur genutzt, welche zur Beschreibung der Plasmabehandlung genutzt wird. Diese ist folgendermaßen aufgebaut:

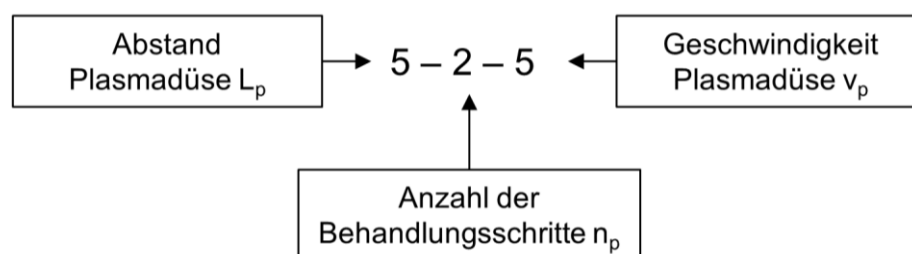


Abb. 30: Nomenklatur für die Validierung der Plasmawirkung

Die Zeit zwischen Plasma-Behandlung und Start der Kontaktwinkelmessung beträgt 5 Minuten. Pro Behandlungsart wird ein Graphitquader untersucht und jeweils 10 Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Auf diese Weise können alle in Tab. 15 aufgeführten Parameterstufen untersucht werden.

Einfluss Gittertyp

Um den Faserflug zu minimieren ist ein Gitter notwendig. Da das Gitter die Wirkung des Plasmas abschirmen kann ist es notwendig zu evaluieren, wie viel Einfluss unterschiedliche Maschenweiten auf die Plasmawirksamkeit haben. Dazu werden zwei Gittertypen untersucht. Eines mit einer Maschenweite von 1,5 mm, das andere mit einer Maschenweite von 0,5 mm. Zur Untersuchung werden die Parameter 10-10-5 gewählt. Die Gitter werden direkt auf den Graphitquader gelegt und anschließend behandelt. Als Referenz dient eine Probe ohne Gitter. Pro Gittertyp wird jeweils 1 Graphitquader untersucht und 10 Kontaktwinkelmessstellen je Quader. Das Vorgehen bei der Kontaktwinkelmessung erfolgt analog zu dem in Kapitel 8.1.4 beschriebenen.

Einfluss Nutenhöhe

Um die passende Nutenhöhe (L_N) für den Testaufbau zu bestimmen, wird eine angepasste Version des Testaufbaus entworfen. Dieser ermöglicht ein einfaches Anpassen von L_N mithilfe von Distanzblechen. Der Testaufbau mit austauschbarem Graphitquader ist in Abb. 31 dargestellt. Es werden drei Konstellationen getestet, um die optimale Nutenhöhe herauszufinden. Der Gittertyp mit Maschenweite 0,5 mm wird gewählt, da sich aus den vorherigen Versuchen herauskristallisiert hat, dass der Faserflug geringer ausfällt, die Plasmawirkung aber fast die gleiche wie bei 1,5 mm Maschenweite ist. Es werden die Parameter 10-10-5 gewählt. Zwischen Gitter und Graphitquader werden die Fasern eingebracht. Die Fasermengen und Nutenhöhen sind in Tab. 16 angegeben. Es wird wie zuvor jeweils 1 Quader pro Einstellung untersucht mit 10 Messpunkten pro Quader. Die Kontaktwinkelmessung erfolgt analog zu der in Kapitel 8.1.4.

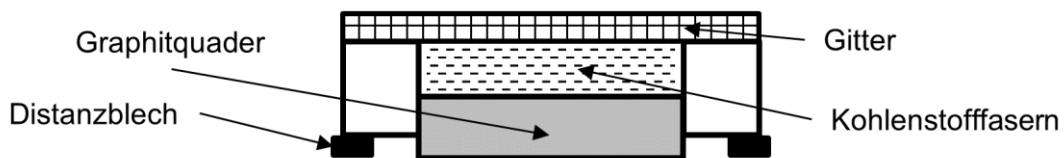


Abb. 31: Testaufbau mit austauschbarem Graphitquader

Nutenhöhe L_N [mm]	0,5	1	2
Fasermenge [g]	0,15	0,3	0,6

Tab. 16: Testparameter für L_N Validierung

Alterung Plasmawirkung

Die Plasmawirkung unterliegt einer zeitlich abhängigen Alterung. Um den Einfluss dieser Alterung abschätzen zu können werden die Parameter 10-10-5 gewählt und an einem Graphitquader nach der Plasmabehandlung an 10 Stellen der Kontaktwinkel zu bestimmten Zeitpunkten gemessen. Die Zeitpunkte sind in Tab. 17 angegeben. Die Kontaktwinkelmessung erfolgt wie in Kapitel 8.1.4 beschrieben.

Δt [min]	5	60	120	360	1440	2880
------------------	---	----	-----	-----	------	------

Tab. 17: Zeitpunkte für die Alterungsmessungen

9.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse die zur Ermittlung geeigneter Plasmaparameter herangezogen werden, werden wie in Kapitel 9.1 beschrieben, anhand von Graphitquadern ermittelt. Um die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen einordnen zu können wird zu Beginn der Kontaktwinkel eines nicht Plasma-behandelten Graphitquaders bestimmt. Es ergibt sich ein Kontaktwinkel θ von $129,4^\circ$, Standardabweichung $\sigma = 2,36^\circ$. Bei diesem Kontaktwinkel spricht man von einer hydrophoben Oberfläche. Ab einem Kontaktwinkel $< 90^\circ$ kann von einer hydrophilen Oberfläche gesprochen werden.

Einfluss Plasmaparameter

Die Evaluierung der Plasmaparameter ergibt eine geringe Geschwindigkeitsabhängigkeit der Plasmabehandlung (siehe Abb. 32). Betrachtet man den Kontaktwinkel bei den Geschwindigkeiten 5, 10 und 15 m/min so kann bei einem Düsenabstand von $L_p = 5$ mm und $n_p = 30$ Behandlungen keine Veränderung des Kontaktwinkels festgestellt werden. Dieser beträgt bei 5 m/min $7,6^\circ$, bei 10 m/min $7,3^\circ$ und bei 15 m/min $7,5^\circ$. Dementsprechend kann die Geschwindigkeit mit der die Plasmadüse verfahren wird als nicht relevant eingestuft werden.

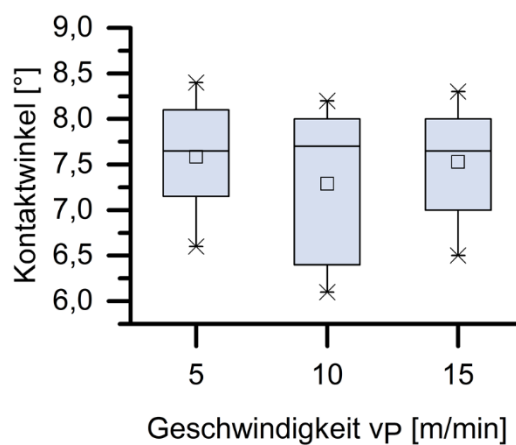


Abb. 32: Ergebnisse Einfluss der Düsengeschwindigkeit v_p auf den Kontaktwinkel θ

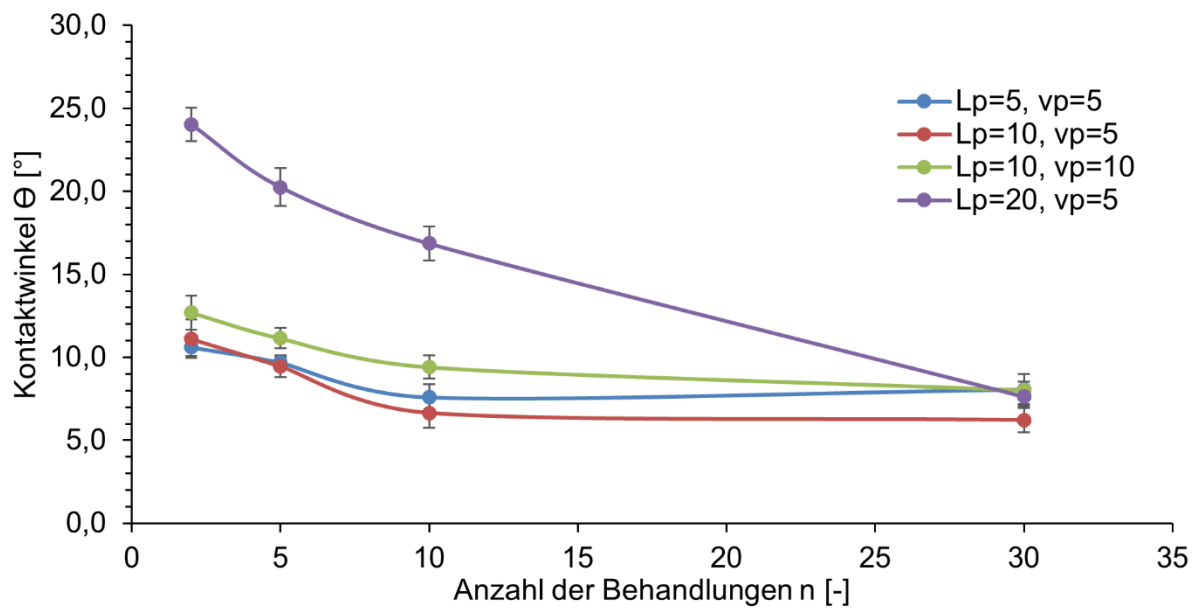
Die Ergebnisse zum Einfluss des Düsenabstandes L_p , der Anzahl der Behandlungen n_p und der Geschwindigkeit der Plasmadüse v_p auf den resultierenden Kontaktwinkel θ sind in Abb. 33 dargestellt. Die exakten Werte mit Angabe der Standardabweichung sind in Tab. 18 aufgelistet. Bei langsamer Geschwindigkeit ($v_p = 5$ m/min) und kurzem Düsenabstand ($L_p = 5$ mm) stellt sich nach $n = 10$ ein θ von $7,6^\circ$ ein. Bei verdoppeltem Düsenabstand ($L_p = 10$ mm) stellt sich nach $n = 10$ ein θ von $6,7^\circ$ ein. Wird bei diesem Abstand die Geschwindigkeit verdoppelt ($v_p = 10$ m/min), so stellt sich nach $n = 10$ ein θ von $9,4^\circ$ ein. Wird bei langsamer Geschwindigkeit der

Abstand vervierfacht ($L_p = 20$ mm), so stellt sich nach $n = 10$ ein θ von 24° . Damit zeigt sich wie in Kapitel 7.1.1 bereits angesprochen, dass die Wirkung des Plasmas stark vom Abstand Plasmadüse zu Substrat abhängt. Bei den drei hier betrachteten Parametern hat der Düsenabstand den größten Einfluss auf die Aktivierung des Substrates. Durch eine größere Anzahl an Behandlungen ($n=30$) kann das Niveau des Kontaktwinkels bei allen vier Versuchen nivelliert werden. Bei mittlerem und kurzem Abstand verändert sich θ zwischen $n = 10$ und $n = 30$ nur unwesentlich.

Aufgrund der Ergebnisse und unter Berücksichtigung der zeitlichen Komponente bei $n = 30$ wird für die weiteren Versuche mit dem kleinen Testaufbau die Einstellung $10 - 10 - 5$ verwendet, da damit ein äquivalente Aktivierung wie bei $n = 30$, bei gleichzeitig geringer thermischer Belastung der Fasern erreicht werden sollte und schneller von statten geht.

n		2	5	10	30
Θ [°]					
L_p [mm]	V_p [m/min]	M (SD)	M (SD)	M (SD)	M (SD)
5	5	10,6 (0,5)	9,7 (0,3)	7,6 (0,8)	8,1 (0,9)
10	5	11,1 (1,2)	9,5 (0,7)	6,7 (0,9)	6,2 (0,8)
10	10	12,7 (1,0)	11,2 (0,6)	9,4 (0,7)	8,0 (0,5)
20	5	24,0 (1,0)	20,3 (1,2)	16,9 (1,0)	7,6 (0,6)

Tab. 18: Mittelwerte (M) des Parametereinflusses auf den Kontaktwinkel mit Standardabweichung (SD), Stichprobengröße = 10

Abb. 33: Plasmaparametereinfluss auf den Kontaktwinkel θ

Einfluss Gittertyp

Nachdem für die weiteren Versuche die Parameter auf 10–10–5 festgelegt werden muss der Einfluss des Gitters untersucht werden, welches den Faserflug minimieren soll. Der Kontaktwinkel der durch das gröbere Gitter resultiert, liegt bei $11,1^\circ$ mit einer Standardabweichung von $1,35^\circ$, der durch das feinere Gitter bei $11,9^\circ$ mit einer Standardabweichung von $1,58^\circ$. Es gibt keinen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Gittertypen. Aufgrund des geringeren Faserfluges bei der Verwendung des feinen Gitters und des nicht vorhandenen Unterschieds bei der Kontaktwinkelmessung wird für die weiteren Versuche ein feines Gitter mit Maschenweite 0,5 mm verwendet. In Abb. 34 ist die Auswertung graphisch dargestellt.

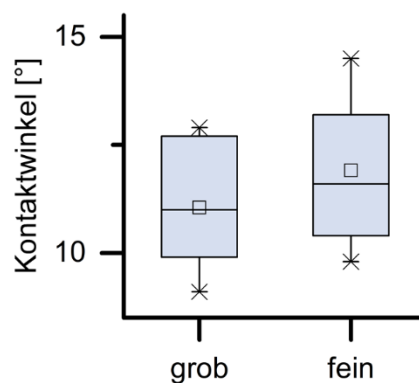


Abb. 34: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung unterschiedlicher Gittertypen

Einfluss Nutenhöhe

Der Einfluss der Nutenhöhe ergibt, dass sich mit steigender Nutenhöhe L_N die Wirksamkeit des Plasmas reduziert (vergleiche Abb. 35). Bei $L_N = 0,5$ mm stellt sich ein Kontaktwinkel θ von 20° mit einer Standardabweichung von $1,25^\circ$ ein. Bei $L_N = 1$ mm stellt sich ein θ von $43,3^\circ$ ein mit einer Standardabweichung von $1,48^\circ$. Bei $L_N = 2$ mm stellt sich ein θ von $118,7^\circ$ ein mit einer Standardabweichung von $1,69^\circ$. Damit hat der Kontaktwinkel θ bei einer Nutenhöhe von 2 mm fast den gleichen Wert wie bei einem unbehandelten Graphitquader. Der Unterschied zwischen $L_N = 0,5$ mm und $L_N = 1$ mm ist signifikant ($p < 0,001$) und ebenso zwischen $L_N = 1$ mm und $L_N = 2$ mm. Für die weiteren Versuche wird die Nut mit Tiefe 1 mm gewählt, da die Menge der Fasern bei 0,5 mm zu gering ist um in vertretbarer Zeit eine ausreichende Menge an Fasern aktiviert zu bekommen.

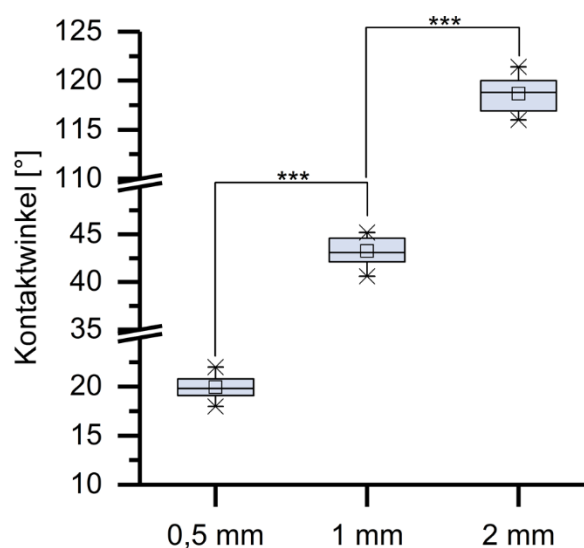


Abb. 35: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung unterschiedlicher Nutenhöhen

Alterung Plasmawirkung

Der zeitliche Faktor der Plasmabehandlung ist in Tab. 19 und Abb. 36 dargestellt. Bereits nach einer Stunde stellt sich ein θ von $23,5^\circ$ ein und ist damit fast 2,5 mal so groß wie der Ausgangswert von $9,6^\circ$, allerdings ist dieser Wert immer noch sehr viel geringer als der des unbehandelten Graphitquaders ($\theta = 129,4$).

t	5 min	1 h	2 h	6 h	24 h	48 h	672 h
	M (SD)	M (SD)	M (SD)	M (SD)	M (SD)	M (SD)	M (SD)
Θ [°]	9,6 (0,8)	23,5 (2,2)	27,1 (2,3)	34,4 (2,9)	38,8 (5,6)	41,4 (3,4)	42,5 (5,8)

Tab. 19: Mittelwerte des zeitlichen Einflusses auf den Kontaktwinkel mit Standardabweichung, Stichprobengröße $n = 10$

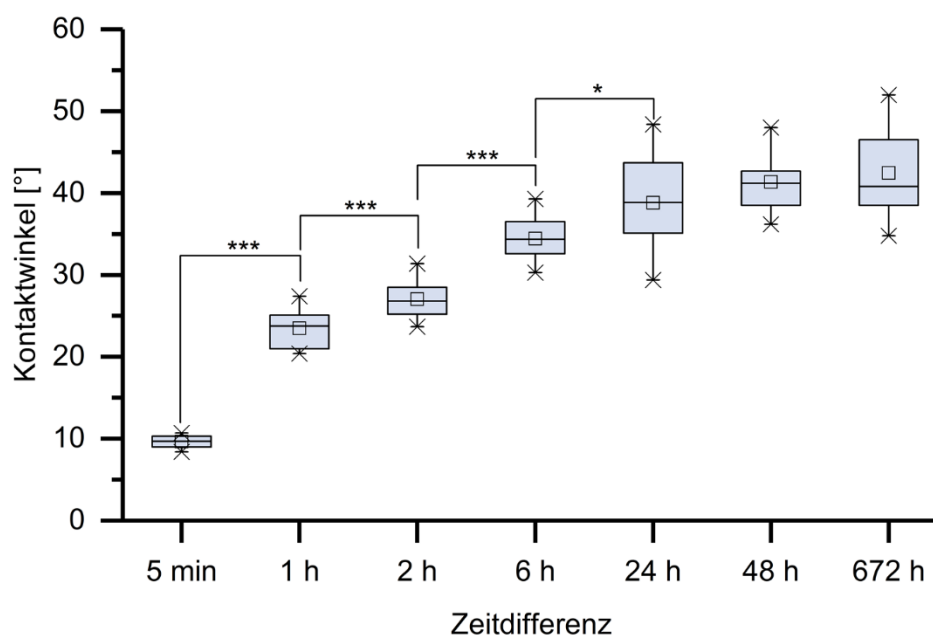


Abb. 36: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung zur Alterung der Plasmawirkung

9.2 Experiment 2: Plasmaaktivierte Kohlenstofffasern in einer PP-Matrix

9.2.1 Beschreibung des Experiments

In diesem Experiment soll gezeigt werden, dass durch eine Plasmaaktivierung von recycelten Kohlenstofffasern eine Zugfestigkeitssteigerung des entstehenden Compounds erzielt werden kann. Des Weiteren soll gezeigt werden, dass der in Kapitel 9.1 validierte Testaufbau geeignet ist Kohlenstofffasern mit Atmosphärendruckplasma zu aktivieren. Es werden dabei drei verschiedenen Einstellungen untersucht, um die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung zu verifizieren und die Einstellung für die anderen Versuche festzulegen.

Folgende Hypothese soll bestätigt werden: Es ist möglich mit den Einstellungen die in Experiment 1 herausgefunden wurden eine signifikante ($p < 0,05$) Zugfestigkeitssteigerung durch Plasmabehandlung von Kohlenstofffasern zu erreichen.

9.2.2 Experiment zur Messung der Zugfestigkeitsveränderung

Die Versuchsreihen mit PP werden nach dem folgendem Ablauf (siehe Abb. 37) durchgeführt. Es werden jeweils 40 Batches mit je 0,8 g behandelt. Somit ergibt sich eine Gesamtmenge von 32 g behandelte Fasern. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 38 gezeigt.

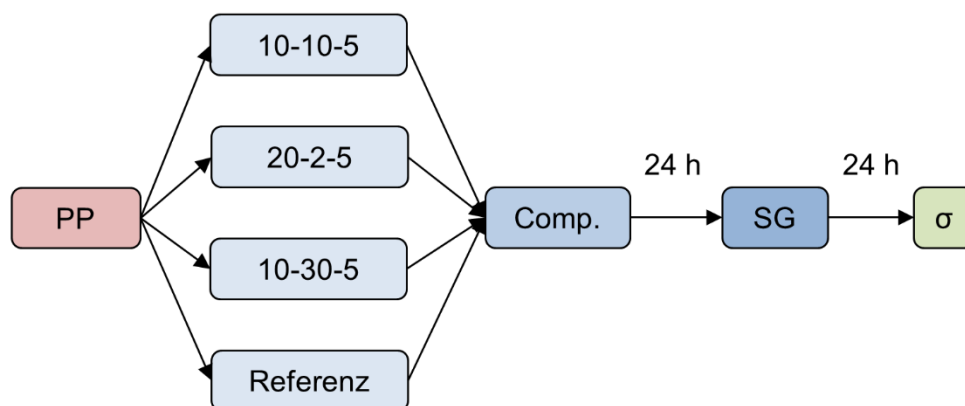


Abb. 37: Ablauf der PP-Versuchsreihen

Es wird das Gitter mit Maschenweite 0,5 mm eingesetzt. Die Nutentiefe L_N beträgt 1 mm. Die Plasmadüse hat die Bezeichnung „AGU 025“ und hat einen Austrittswinkel von 5°. Alle weiteren Plasmaeinstellungen sind in Kapitel 7.1.1 aufgeführt. Die Zeit zwischen dem Start der Behandlung und dem Start des Compoundierens beträgt bei allen vier Versuchsreihen eine Stunde (h). Das PP-Granulat wird sowohl vor dem Compoundieren als auch vor dem Spritzgießen für 1 h bei 90°C getrocknet, um die Restfeuchte aus dem Granulat zu entfernen. Das Spritzgießen erfolgt 24 h nach dem Compoundieren auf der Spritzgießmaschine Microsystem 50. Die Zugstäbe vom Typ 5B werden 24 h nach dem Spritzgießen im Zugversuch getestet. Die Bestimmung des Fasergehaltes erfolgt wie in Kapitel 8.1.2 beschrieben. Von jeder Versuchsreihe wird nach dem Spritzgießen das Gewicht der Spritzlinge bestimmt, um zu garantieren, dass der Fasergehalt der Versuchsreihen möglichst gleich ist. Für die gravimetrischen Untersuchungen werden folgenden Grenzen definiert. Weicht der Mittelwert einer Versuchsreihe um mehr als 5 mg vom Mittelwert der Reihe 10-10-5 ab, so muss diese wiederholt werden. Dies entspricht einer Abweichung von ca. 0,7 % der Gesamtmasse eines Spritzlings.

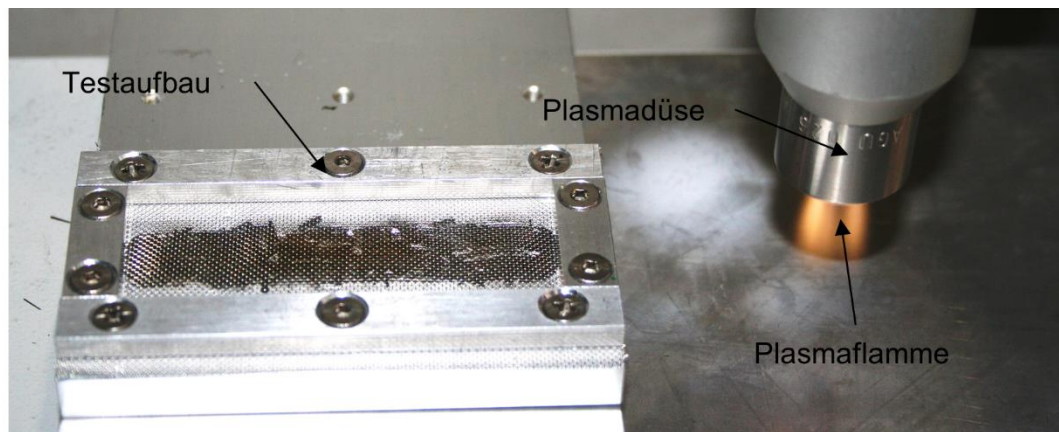


Abb. 38: Testaufbau klein

9.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Auswertung der Zugversuche ist in Abb. 39 als Box-Plot dargestellt. Die Mittelwerte der maximalen Spannung sind links abgebildet, die Mittelwerte der Dehnung bei Bruch rechts. Die exakten Werte sind in Tab. 20 aufgelistet. Eine schwache Plasmabehandlung (20-2-5) führt zu einer signifikanten Verschlechterung der Zugfestigkeit von 1,31 % und einer höchst signifikanten Verschlechterung der Dehnung um 11,28 % im Vergleich zur Referenz. Die mittlere Plasmabehandlung (10-10-5) führt zu einer höchst signifikanten Steigerung der Zugfestigkeit um 3,93 % und einer höchst signifikanten Verschlechterung der Dehnung um 9,77 % im Vergleich zur Referenz. Die starke Plasmabehandlung (10-30-5) hat einen höchst signifikanten Anstieg der Zugfestigkeit um 20,49 % und einen höchst signifikanten Anstieg der Dehnung um 6,02 % im Vergleich zur Referenz zur Folge.

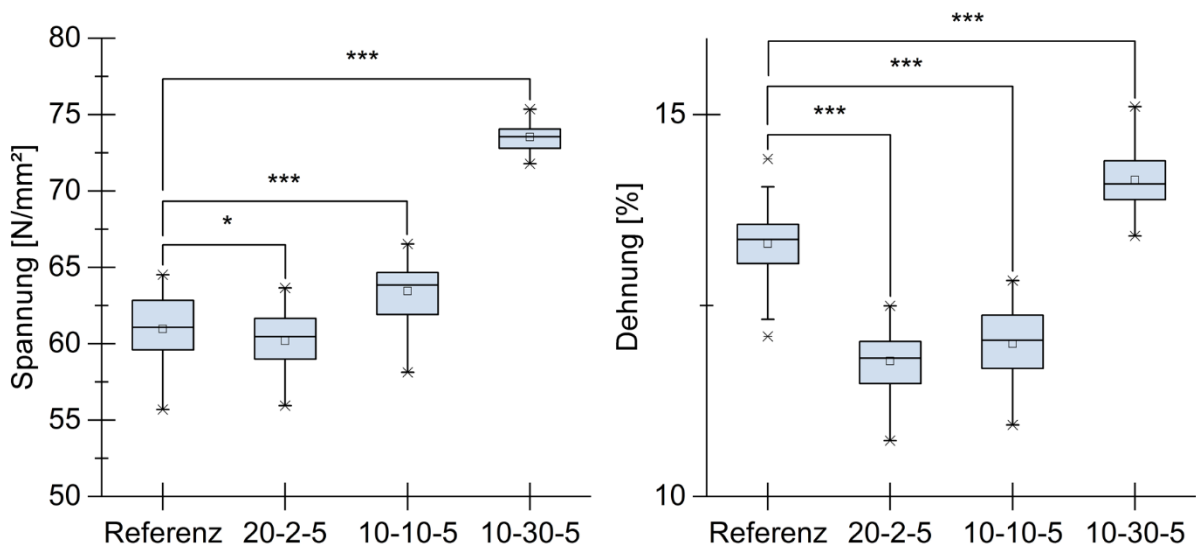


Abb. 39: Zugversuch Ergebnisse von PP

	Referenz	20-2-5	10-10-5	10-30-5
	M (SD)	M (SD)	M (SD)	M (SD)
PP				
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	61,0 (2,2)	60,2 (1,8)	63,4 (1,8)	73,5 (1,0)
Dehnung ϵ_{tB} [%]	13,3 (0,5)	11,8 (0,4)	12,0 (0,5)	14,1 (0,4)

Tab. 20: Zugversuch Ergebnisse von PP

9.3 Experiment 3: Plasmaaktivierte Kohlenstofffasern in einer PA 6-Matrix

9.3.1 Beschreibung des Experiments

In diesem Experiment soll gezeigt werden, dass durch eine Plasmaaktivierung von Kohlenstofffasern mit zur Matrix passender Schlichte eine Zugfestigkeitssteigerung des entstehenden Compounds erzielt werden kann. Des Weiteren soll gezeigt werden, dass der hochskalierte Testaufbau geeignet ist Kohlenstofffasern mit Atmosphärendruckplasma zu aktivieren. In weiteren Untersuchungen soll die Zugfestigkeitsveränderung nach Lagerung untersucht werden. Dabei werden sowohl Testkörper als auch Granulat eingelagert. Darüber hinaus soll der Einfluss des Trägergases auf die Zugfestigkeitsveränderung untersucht werden.

Folgende Hypothese soll bestätigt werden: Es ist möglich eine signifikante ($p < 0,05$) Zugfestigkeitssteigerung durch Plasmabehandlung von Kohlenstofffasern zu erreichen unter

der Bedingung, dass die Schlichte der Fasern an die Matrixoberfläche angepasst ist. Darüber hinaus soll die signifikante ($p < 0,05$) Zugfestigkeitssteigerung auch nach Lagerung von Granulat und Testkörpern untersucht werden. Abschließend soll untersucht werden wie sich ein Wechsel des Trägergases von Luft auf Stickstoff auf die Zugfestigkeitssteigerung auswirkt.

9.3.2 Experiment zur Messung der Zugfestigkeitsveränderung

Nach den Ergebnissen aus dem Experiment 2 wird der Testaufbau hochskaliert, um eine größere Menge an Fasern in kürzerer Zeit zu behandeln. Der verwendete Aufbau ist in Abb. 41 dargestellt. Die Nutentiefe L_N aller 6 Nuten ist 1 mm tief und 15 mm breit. Zur Abdeckung der Fasern wird ein Gitter mit Maschenweite 0,5 mm verwendet. Das Gitter wird mit Hilfe eines Rahmens in Position gehalten. Die Plasmadüse ist vom Typ „AGU 025“.

Mit PA 6 wird der Einfluss des Trägergases untersucht. Hierfür wird neben der Luft auch reiner Stickstoff als Trägergas verwendet. In Abb. 40 ist der Ablauf der unterschiedlichen Testreihen mit PA 6 dargestellt. Mit Luft (V1) und Stickstoff (V4) wird je eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der 24 h nach dem Compoundieren die Prüfkörper im Spritzgießen (SG) hergestellt werden und nach weiteren 24 h im Zugversuch (σ) geprüft werden. Mit Luft werden zwei weitere Versuchsreihen durchgeführt, mit denen der Einfluss einer Lagerung untersucht werden soll. Hierfür werden Zugstäbe untersucht die 24 h nach dem Compoundieren hergestellt werden. Diese werden für 14 Tage (d) bei Raumklima eingelagert und anschließend im Zugversuch getestet (V2). Der Einfluss auf gelagertes Granulat wird untersucht, indem das Granulat nach dem Verarbeiten 14 d bei Raumklima gelagert wird. Nach 14 d werden die Zugproben im Spritzgießen hergestellt und nach 24 h im Zugversuch getestet (V3). Für V1, V2 und V3 wird der Fasergehalt wie in Kapitel 8.1.2 beschrieben bestimmt. Sollte der Fasergehalt der Plasmaprobe um mehr als 1,5 % höher als der Referenzprobe sein, so wird die Versuchsreihe wiederholt. Bei V4 wird ein anderes Vorgehen gewählt. Hier wird der nach dem Compoundieren ermittelte Fasergehalt genutzt, um vor dem Spritzgießen Anpassungen vorzunehmen, indem auf den niedrigsten Fasergehalt eingestellt wird. Dies geschieht durch Hinzufügen einer genau bemessenen Menge an reinem PA 6 Granulat. Auf diese Weise kann der Fasergehalt der Proben zueinander besser eingestellt werden und es muss keine Wiederholung der Versuchsreihen durchgeführt werden. Für V4 wird nach dem Zugversuch eine Kontrolle durchgeführt, indem von drei Zugprüfkörpern eine Probe genommen wird und bei dieser der Fasergehalt bestimmt wird.

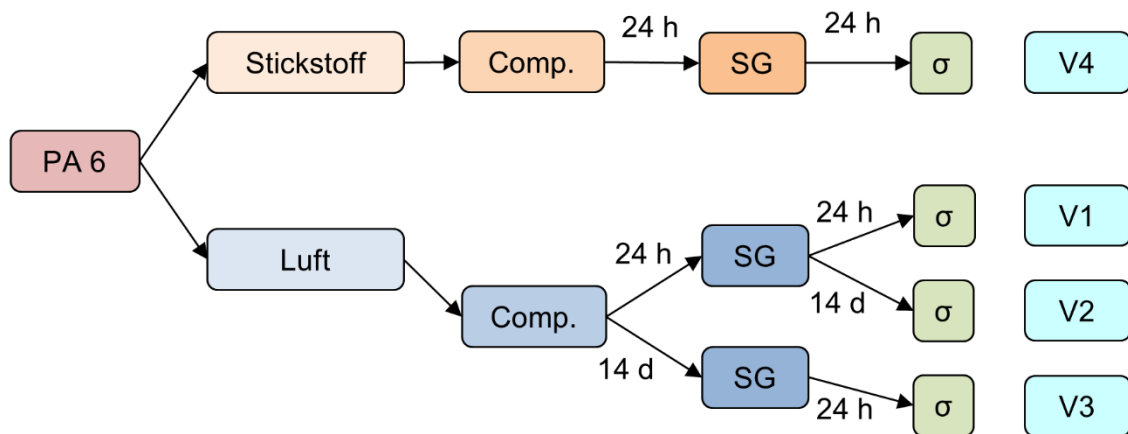


Abb. 40: Ablauf der PA 6 Versuchsreihen

Die Plasmageneratoreinstellungen zur Faserbehandlung sind in Kapitel 7.1.1 aufgelistet. Je Nut werden 3,7 g Fasern eingewogen. Für die Plasmabehandlung werden die Einstellungen 10-10-5 verwendet (siehe Kapitel 9.1). In der Summe werden pro Versuch $30 \times 3,7 \text{ g} = 111 \text{ g}$ Fasern behandelt. Zwischen Start der Behandlung und Start des Compoundierens liegen bei den Versuchen $90 \pm 15 \text{ min}$. Zur besseren Einordnung der Zugversuch-Ergebnisse wird von den Versuchsreihen V1, V2 und V3 mit Luft eine Faserlängenbestimmung (vgl. Kapitel 8.1.3) durchgeführt. Ebenso werden die Bruchflächen ausgewählter Zugstäbe im REM betrachtet.

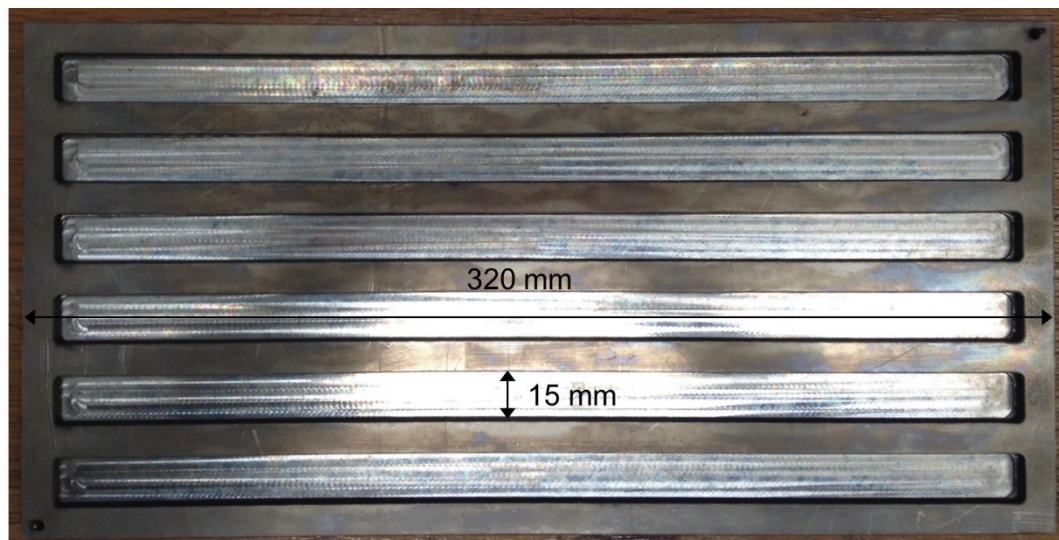


Abb. 41: Testaufbau groß

9.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Luft

Es zeigt sich, dass in V1 eine signifikante Steigerung der Zugfestigkeit zur Referenzreihe von 5,1 % ($p < 0,001$) erkannt werden kann. Ebenso stieg die Zugfestigkeit von V2 signifikante im Vergleich zur Referenzreihe um 3,9 % ($p < 0,001$). Bei V3 hingegen kommt es zu einer signifikanten Verschlechterung der Zugfestigkeit um 7,7 % ($p < 0,001$). Die Plasmabehandlung der Fasern scheint somit eine Steigerung der Zugfestigkeit zu ermöglichen. Diese Ergebnisse sind in Abb. 42 dargestellt. Bei V3 ist die Streuung der Zugfestigkeitswerte der Plasmaprobe stärker als bei V1 und V2. Dies kann auf einen nicht optimal eingestellten Prozess hindeuten. Zur genaueren Beurteilung werden die REM-Aufnahmen von Bruchflächen untersucht und eine Faserlängenbestimmung von V1, V2 und V3 durchgeführt, um diese Streuung besser nachvollziehen zu können.

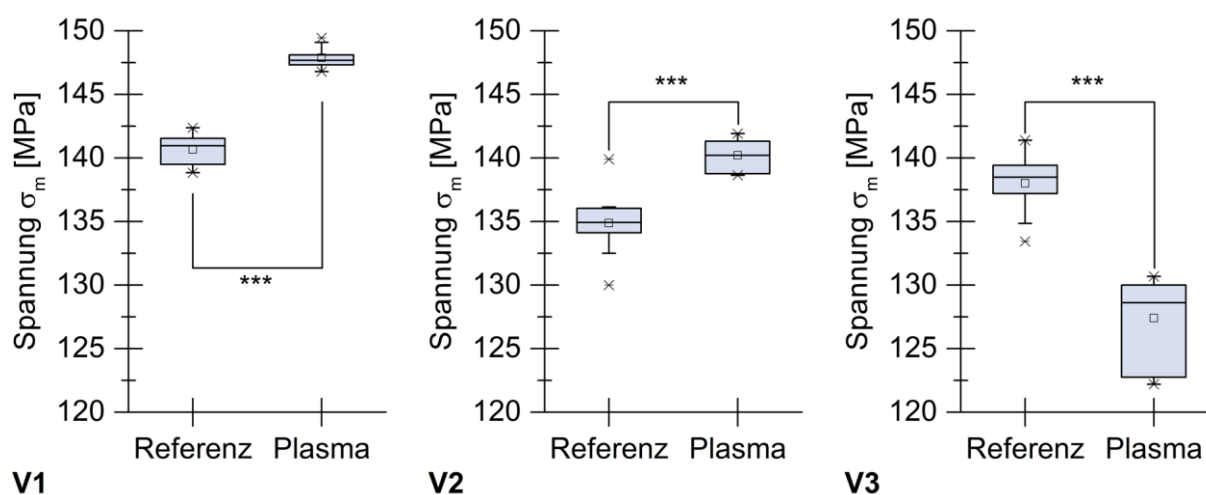


Abb. 42: Zugfestigkeitsergebnisse der PA 6 Versuche mit Luft

Die statistische Auswertung der Ergebnisse der Dehnungswerte zeigen, dass die Abnahme der Dehnung in V1, V2 und V3 nicht signifikant ($p > 0,05$) sind. Die Abweichung in der Dehnung sollte dementsprechend zufällig erfolgt sein. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Dehnung bei PA 6 durch eine Plasmabehandlung mit Luft als Trägergas wenig bis gar nicht beeinflusst wird. Diese Ergebnisse können in Abb. 43 betrachtet werden.

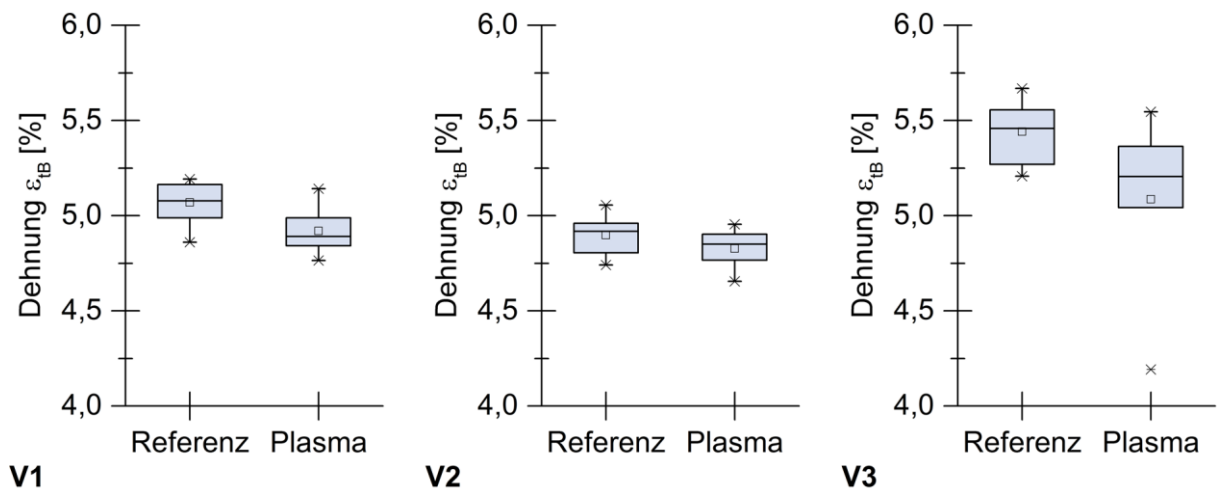


Abb. 43: Dehnungsergebnisse der PA 6 Versuche mit Luft

Die Auswertung der Ergebnisse der E-Modul Bestimmung zeigen, dass der E-Modul von V1 signifikant um 10,7 % ($p < 0,05$) sinkt. Allerdings ist der Unterschied bei V2 und V3 nicht signifikant ($p > 0,05$). Es kann vermutet werden, dass eine Plasmaaktivierung der Fasern nur geringen Einfluss auf E_t hat und es nur geringe Unterschiede zwischen Plasmareihe und Referenzreihe gibt. Desweiteren ist die graphische Veranschaulichung in Abb. 44 dargestellt.

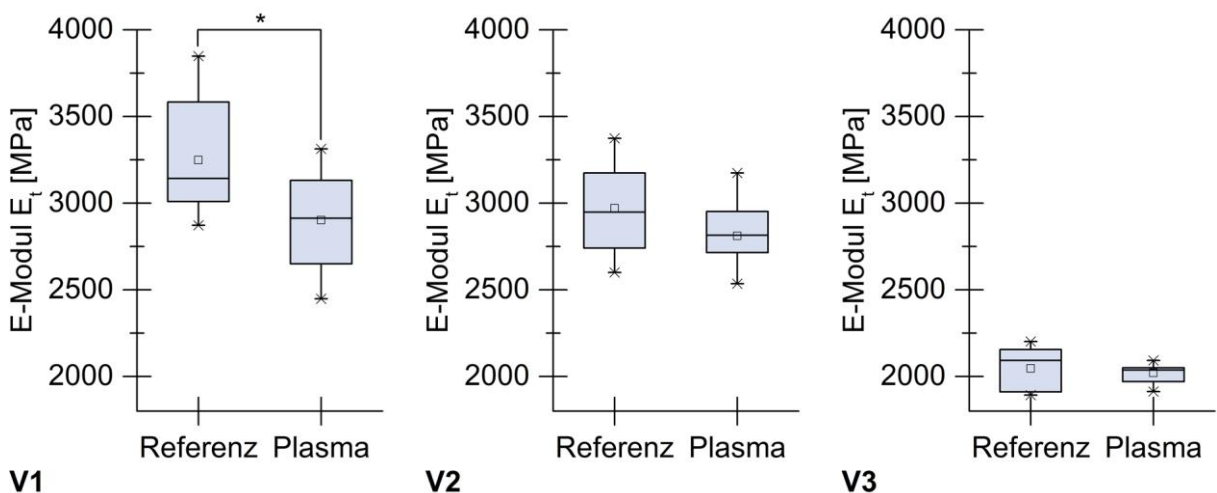


Abb. 44: E-Modul Ergebnisse der PA 6 Versuche mit Luft

Die exakten Ergebnisse der Zugversuche von V1, V2 und V3 mit Mittelwert und Standardabweichung sind in Tab. 21 aufgelistet.

	Referenz	Plasma (Luft)
	M (SD)	M (SD)
V1		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	140,7 (1,3)	147,9 (0,8)
Dehnung ε_{tB} [%]	5,1 (0,1)	4,9 (0,1)
E-Modul E_t [MPa]	3248,3 (325,9)	2902,1 (270,0)
V2		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	134,9 (2,6)	140,2 (1,2)
Dehnung ε_{tB} [%]	4,9 (0,1)	4,8 (0,1)
E-Modul E_t [MPa]	2970,3 (268,4)	2810,6 (195,7)
V3		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	138,0 (2,4)	127,4 (3,5)
Dehnung ε_{tB} [%]	5,4 (0,2)	5,1 (0,4)
E-Modul E_t [MPa]	2047,0 (124,6)	2020,4 (55,3)

Tab. 21: Zugversuch Ergebnisse von PA 6 mit Luft

Der Fasergehalt von V1, V2 und V3 wurde bestimmt, um den Anstieg der Zugfestigkeit auf die Plasmabehandlung zurückführen zu können. Bei V1 ist der Fasergehalt der Referenz um 0,4% minimal höher als der Plasmaprobe. Bei V2 ist der Fasergehalt der Plasmaprobe um 0,9% höher als der Referenzprobe. Bei V3 ist der Fasergehalt der Referenzprobe um 1,3 % höher als der Plasmaprobe. Die Werte hierzu sind in Tab. 22 aufgelistet. Fasergehaltunterschiede bis zu 1,5 % werden aufgrund der Schwankungen unkritisch gesehen.

	Referenz	Plasma (Luft)
	M (SD)	M (SD)
V1		
Fasergehalt [%]	13,1 (1,9)	12,7 (1,2)
V2		
Fasergehalt [%]	13,0 (1,6)	13,9 (0,5)
V3		
Fasergehalt [%]	14,8 (1,7)	13,5 (0,7)

Tab. 22: Fasergehalt des Compounds der Versuchsreihen V1, V2 und V3

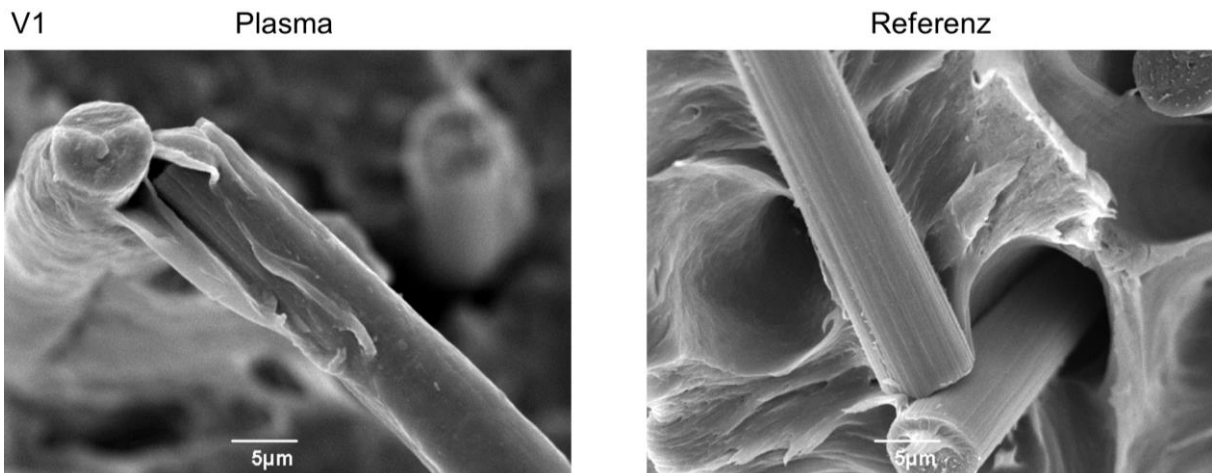


Abb. 45: REM Aufnahmen exemplarischer Bruchflächen von V1. Links: Anhaften von Matrixresten an der Faser. Rechts: Blanke Faseroberfläche

Zur genaueren Einordnung der Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen exemplarischen REM Aufnahmen der Bruchflächen von V1, V2 und V3 dargestellt. Bei der Referenz von V1 kann auf den Fasern keine Matrix erkannt werden, wohingegen bei der plasmabehandelten Probe eine Matrixanhaftung an der Faser zu sehen ist. Normalerweise kann bei Matrixresten an der Faser von guter Haftung zwischen Fasern und Matrix ausgegangen werden, da eben nicht das FMI versagt, sondern die Matrix. Bei schlechter Haftung zwischen Faser und Matrix kommt es zu einem sogenannten Faser-Pullout, da das FMI versagt. Ein weiteres Indiz können Fasern sein die nur wenig in die Bruchfläche hineinragen, wie man bei V2 in Abb. 46 erkennen kann. Sowohl bei der Referenz als auch bei der Plasmprobe sind nur kurze Stücke der Fasern zu erkennen.

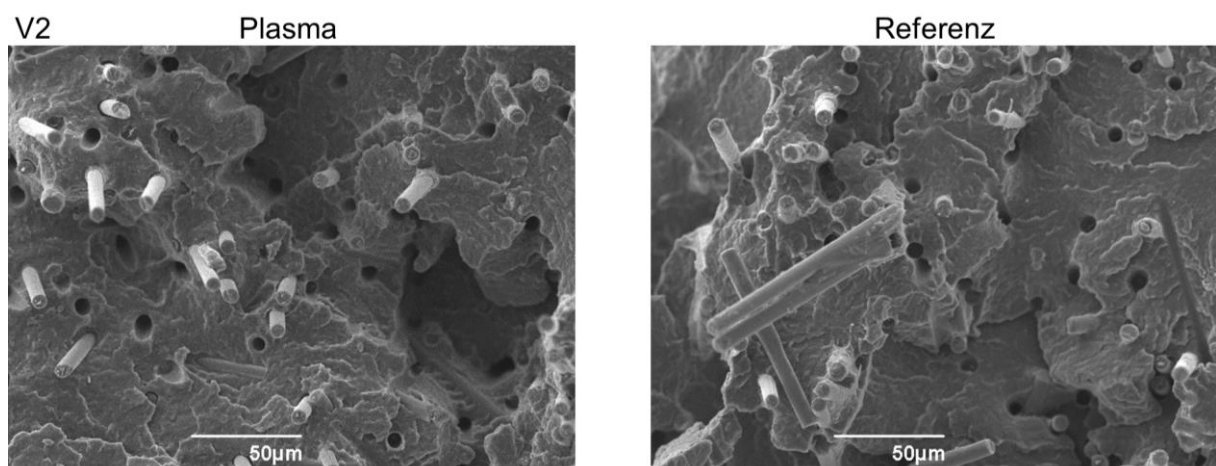


Abb. 46: REM Aufnahmen exemplarischer Bruchflächen von V2. Links: Kurze Faserstücke ragen aus der Bruchfläche, Löcher stammen von herausgezogenen Fasern. Rechts: ähnliches Erscheinungsbild wie links

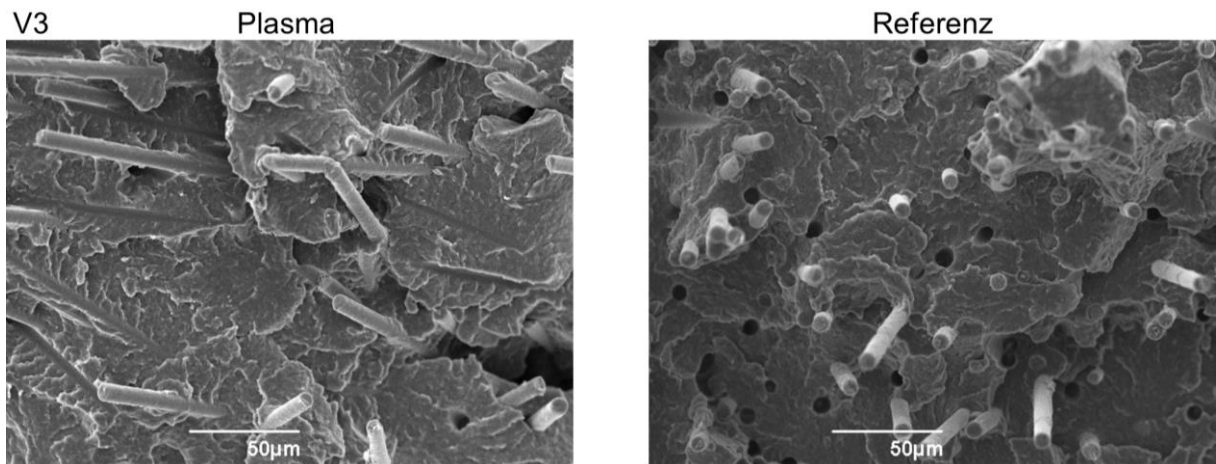


Abb. 47: REM Aufnahmen exemplarischer Bruchflächen von V3. Links: Fasern liegen senkrecht zur Bruchfläche. Rechts: Kurze Faserstücke ragen in die Bruchfläche, Löcher stammen von herausgezogenen Fasern

Stickstoff

Bei der Auswertung von V4 konnte sowohl mit Luft als auch mit Stickstoff als Trägergas eine Steigerung der Zugfestigkeit erzielt werden. Die Zugfestigkeit von Luft Plasma steigt höchst signifikant um 2,4 % ($p < 0,001$), die Zugfestigkeit von N_2 Plasma steigt höchst signifikant um 6,4 % ($p < 0,001$). Es scheint somit eine größere Verbesserung der Zugfestigkeit zu geben, wenn das Trägergas aus reinem Stickstoff besteht, als wenn es aus Luft besteht. Graphisch sind die Ergebnisse in Abb. 48 dargestellt.

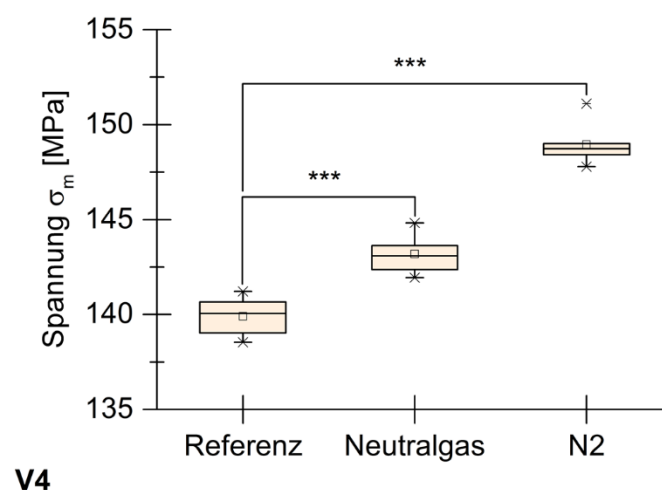


Abb. 48: Zugfestigkeitsergebnisse der PA 6 Versuche mit Stickstoff

Bei der Auswertung der Dehnung beträgt der Unterschied zwischen Referenz und Luftplasma nur 1,4 % und ist nicht signifikant, wohingegen der Unterschied zwischen Referenz und Stickstoffplasma 2,2 % beträgt und signifikant ist ($p < 0,05$). Dies lässt den Rückschluss zu, dass durch eine Steigerung der Zugfestigkeit eine Verschlechterung der Dehnung einhergehen kann. In Abb. 49 sind die Ergebnisse gezeigt.

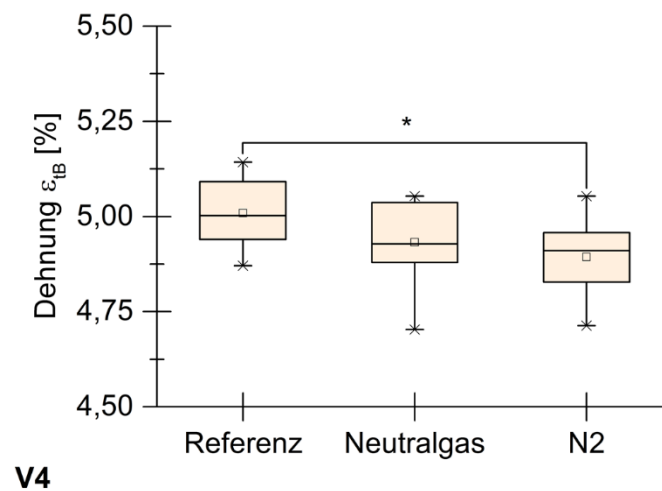


Abb. 49: Dehnungsergebnisse der PA 6 Versuche mit Stickstoff

Die Auswertung des E-Moduls von V4 ergab, dass der E-Modul der mit Luft Plasma behandelten Probe hoch signifikant um 8,0 % ($p < 0,01$) im Vergleich zur Referenz sinkt. Der E-Modul der Stickstoff Plasma Probe sinkt hoch signifikant um 9,8 % ($p < 0,01$) zur Referenz. Durch die Plasmabehandlung scheint somit der E-Modul verschlechtert zu werden siehe Abb. 50.

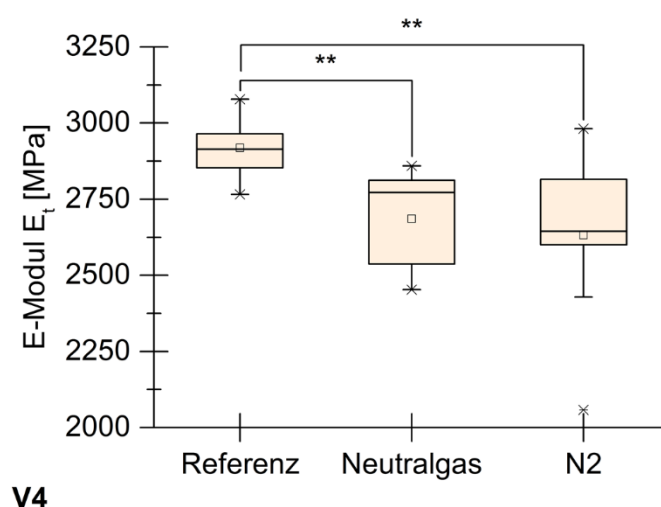


Abb. 50: E-Modul Ergebnisse der PA 6 Versuche mit Stickstoff

Die exakten Werte von V4 sind in Tab. 23 mit Mittelwert und Standardabweichung aufgelistet.

	Referenz	Plasma (Luft)	Plasma (N ₂)
	M (SD)	M (SD)	M (SD)
V4			
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	139,9 (0,9)	143,2 (1,0)	148,9 (0,9)
Dehnung ϵ_{tB} [%]	5,0 (0,1)	4,9 (0,1)	4,9 (0,1)
E-Modul E_t [MPa]	2918,3 (104,6)	2685,3 (160,7)	2632,1 (251,6)

Tab. 23: Zugversuch Ergebnisse von PA 6 mit Stickstoff und Luft

Der Fasergehalt der Zugproben der Luftplasmaproben unterscheidet sich um 0,4 % von der Referenz. Die Stickstoffplasmaprobe unterscheidet sich um 0,1 % zur Referenz. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Veränderung der mechanischen Kennwerte aufgrund der Plasmabehandlung erzielt worden ist, da der Fasergehaltsunterschied so gering ausfällt.

	Referenz	Plasma (Luft)	Plasma (N ₂)
	M (SD)	M (SD)	M (SD)
V4			
Fasergehalt [%]	12,9	12,5	13,0

Tab. 24: Fasergehaltkontrolle von V4 an getesteten Zugproben

9.4 Experiment 4: Plasmaaktivierte Kohlenstofffasern in einer PA12-Matrix

9.4.1 Beschreibung des Experiments

In diesem Experiment soll untersucht werden, welcher Einfluss der Matrixwerkstoff auf die Zugfestigkeitssteigerung der Plasmaaktivierung von Kohlenstofffasern mit zur Matrix passender Schlichte hat.

Folgende Hypothese soll bestätigt werden: Es ist möglich eine signifikante ($p < 0,05$) Zugfestigkeitssteigerung durch Plasmabehandlung von Kohlenstofffasern zu erreichen unter der Bedingung, dass die Schlichte der Fasern an die Matrixoberfläche angepasst ist. Darüber hinaus soll untersucht werden, ob der chemische Aufbau des Polyamids die Zugfestigkeitssteigerung beeinflusst.

9.4.2 Experiment zur Messung der Zugfestigkeitsveränderung

Nach Experiment 3 soll der Einfluss des chemischen Aufbaus auf die Zugfestigkeitsveränderung untersucht werden. Polyamid 12 zeichnet sich durch eine geringere Wasseraufnahme im Vergleich zu Polyamid 6 aus. Dies kann auf den chemischen Aufbau zurückgeführt werden. So ist das Amid- zur Methylgruppe-Verhältnis bei PA 6 = 5 und bei PA 12 = 11. Dies führt zu unterschiedlich starken Wasseraufnahmen und unterschiedlichen Schmelzbereichen (Saechtling et al. 2013).

Der verwendete Testaufbau ist der gleiche wie in Kapitel 9.3.2 beschrieben und in Abb. 41 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt.

Für diesen Versuch werden die Fasern mit Luft plasmabehandelt. In Abb. 51 ist der Ablauf der Testreihen mit PA 12 dargestellt. 24 h nach dem Compoundieren werden die Prüfkörper im Spritzgießen (SG) hergestellt und nach weiteren 24 h im Zugversuch (σ) geprüft.

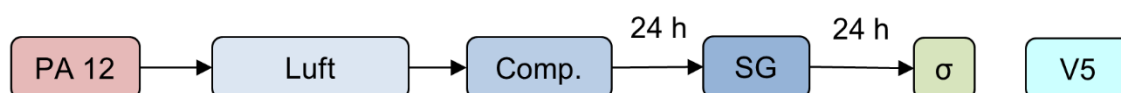


Abb. 51: Ablauf der PA 12 Versuchsreihe

Die Plasmageneratoreinstellungen sind in Kapitel 7.1.1 aufgelistet. Je Nut werden 3,7 g Fasern eingewogen. Für die Plasmabehandlung werden die Einstellungen 10-10-5 verwendet (siehe Kapitel 9.1). In der Summe werden pro Versuch $30 \times 3,7 \text{ g} = 111 \text{ g}$ Fasern behandelt. Zwischen Start der Behandlung und Start des Compoundierens liegen bei den Versuchen 90 ± 15

Minuten. Zur besseren Einordnung der Zugversuch Ergebnisse wird eine Faserlängenbestimmung (vgl. Kapitel 8.1.3) durchgeführt. Ebenso werden die Bruchflächen ausgewählter Zugstäbe im REM betrachtet.

9.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Auswertung der Ergebnisse von V5 zeigt, dass auch bei einer Veränderung des Polyamidtyps eine Steigerung der Zugfestigkeit durch Luft Plasmabehandlung von Fasern möglich ist. Der Anstieg der Zugfestigkeit im Vergleich zur Referenzprobe beträgt 7,7 % und ist höchst signifikant ($p < 0,001$). Die Plasmabehandlung der Fasern zur Zugfestigkeitssteigerung war dementsprechend erfolgreich. Im Gegensatz dazu sinkt die Dehnung im Vergleich zur Referenz um 4,0 % hoch signifikant ($p < 0,01$). Es kommt zu einer Versprödung des Compounds durch die Plasmabehandlung der Fasern. Die Steigerung des E-Moduls um 18,6 % im Vergleich zur Referenz ist nicht signifikant. Die graphische Darstellung der Ergebnisse ist in Abb. 52 dargestellt.

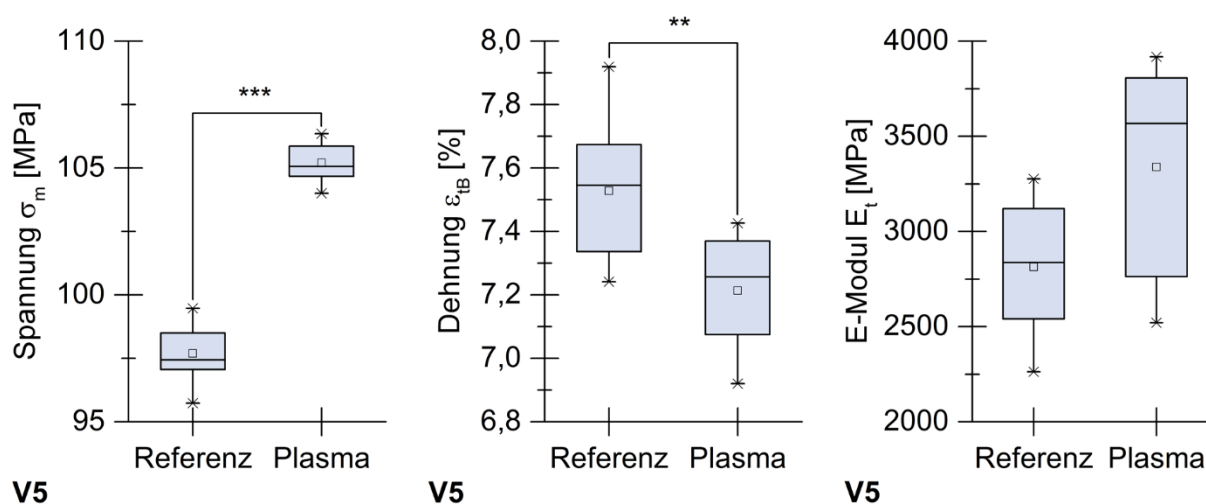


Abb. 52: Ergebnisse Zugfestigkeit, Dehnung und E-Modul der PA 12 Versuche mit Luft

Die exakten Werte von V5 mit Mittelwert und Standardabweichung sind in Tab. 25 aufgelistet. Die Ergebnisse der Fasergehaltbestimmung sind in Tab. 26 beschrieben.

	Referenz	Plasma (Luft)
	M (SD)	M (SD)
V5		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	97,7 (1,1)	105,2 (0,8)
Dehnung ε_{IB} [%]	7,5 (0,2)	7,2 (0,2)
E-Modul E_t [MPa]	2813,5 (329,4)	3337,6 (553,0)

Tab. 25: Zugversuch Ergebnisse von PA 12 mit Luft

Der Fasergehalt der Luft-Plasma behandelten Proben ist um 0,7 % größer als der Referenzfasergehalt. Es ist dementsprechend im zuvor definierten Rahmen, die Veränderungen der mechanischen Kennwerte sollten auf das Plasma zurückgeführt werden können.

	Referenz	Plasma (Luft)
	M (SD)	M (SD)
V5		
Fasergehalt [%]	13,5 (1,3)	14,2 (0,3)

Tab. 26: Fasergehalt des Compounds der Versuchsreihen V5

9.5 Experiment 5: Plasmaaktivierte Kohlenstofffasern in einer ABS-Matrix

9.5.1 Beschreibung des Experiments

In diesem Experiment soll untersucht werden, wie sich die Zugfestigkeit des Compounds durch Plasmaaktivierung der Kohlenstofffasern ändert, wenn die Schlichte der Fasern nicht zum Matrixpolymer passt. Die Schlichte der Kohlenstofffasern ist auf Polyamid abgestimmt und es wird ABS als Matrixpolymer gewählt.

Folgende Hypothese soll bestätigt werden: Es ist möglich eine signifikante ($p < 0,05$) Zugfestigkeitssteigerung durch Plasmabehandlung von Kohlenstofffasern zu erreichen unter der Bedingung, dass die Schlichte der Fasern nicht an die Matrixoberfläche angepasst ist. Darüber hinaus soll untersucht werden, wie durch einen aromatischen chemischen Aufbau des Matrixwerkstoffes die Zugfestigkeitssteigerung beeinflusst wird.

9.5.2 Experiment zur Messung der Zugfestigkeitsveränderung

Der verwendete Aufbau ist in Kapitel 9.3.2 beschrieben und in Abb. 41 dargestellt.

Mit ABS wird ein weiterer Kunststoff der für die Faserverstärkung in Frage kommt untersucht. Es wird eine Versuchsreihe mit Luft durchgeführt, bei der 24 h nach dem Compoundieren die Prüfkörper im Spritzgießen (SG) hergestellt werden und nach weiteren 24 h im Zugversuch (σ) geprüft werden. Zusätzlich wird der Lagereinfluss in einer weiteren Versuchsreihe untersucht. Hierfür werden Zugstäbe 24 h nach dem Compoundieren hergestellt. Sie werden anschließend

für 10 d bei Raumklima eingelagert und anschließend im Zugversuch getestet. In Abb. 53 ist der Ablauf der zwei Testreihen mit ABS dargestellt.

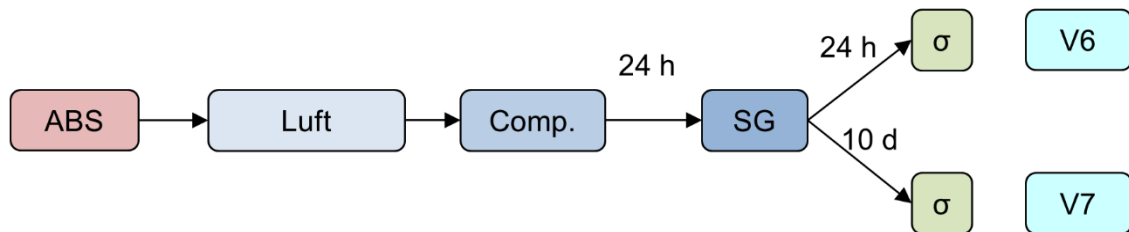


Abb. 53: Ablauf der ABS Versuchsreihen

Die Plasmageneratoreinstellungen zur Behandlung der Fasern sind in Kapitel 7.1.1 aufgelistet. Je Nut werden 3,7 g Fasern eingewogen. Für die Plasmabehandlung werden die Einstellungen 10-10-5 verwendet (siehe Kapitel 9.1). In der Summe werden pro Versuch $30 \times 3,7 \text{ g} = 111 \text{ g}$ Fasern behandelt. Zwischen Start der Behandlung und Start des Compoundierens liegen bei den Versuchen $90 \pm 15 \text{ min}$.

9.5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Auswertung der Ergebnisse ergibt, dass durch die Plasmabehandlung der Kohlenstofffasern eine Steigerung der Zugfestigkeit des ABS Compounds in V6 um 7,8 % erreicht werden kann. Der Anstieg ist höchst signifikant ($p < 0,001$). Wohingegen der Anstieg in V7 von 1,7 % nicht signifikant ist. Betrachtet man zum besseren Verständnis den Fasergehalt der Referenz und Plasmaprobe von V6 und V7 so lässt sich erkennen, dass der Fasergehalt der Referenzprobe bei V6 0,9 % größer ist als der der Plasmaprobe und damit im definierten Rahmen liegt. Der Fasergehalt der Referenzprobe liegt bei V7 um 2,5 % höher als der der Plasmaprobe. Damit ist der Unterschied der Plasmaprobe zu groß. Aufgrund dessen könnte der Unterschied der Zugfestigkeit in V7 nur so gering ausfallen, da der erhöhte Fasergehalt der Referenzprobe zu besseren Zugfestigkeitsergebnissen führt. Da die Referenz aber dennoch unter der Plasmaprobe liegt kann davon ausgegangen werden, dass es der Unterschied bei gleichem Fasergehalt größer ausfällt.

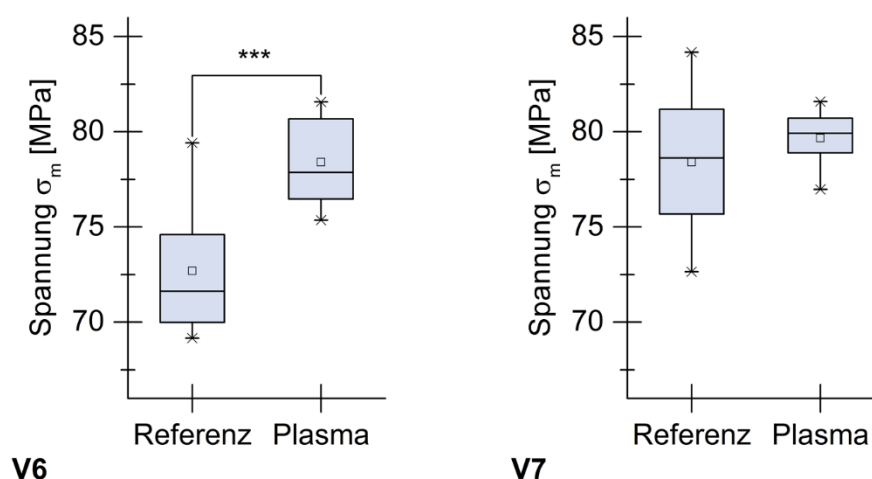


Abb. 54: Zugfestigkeitsergebnisse der ABS Versuche mit Luft

Die Auswertung der Ergebnisse der Dehnungen ergibt, dass in V6 eine höchst signifikante Steigerung der Dehnung durch Plasmabehandlung von 5,6 % erreicht werden konnte ($p < 0,001$). Genauso konnte die Dehnung in V7 durch Plasmabehandlung der Fasern höchst signifikant um 15,8 % gesteigert werden ($p < 0,001$). Anders als in V1 bis V5 wo es zu einer Versprödung bei Zugfestigkeitssteigerung kam, führt die Plasmabehandlung bei ABS, was an sich ein spröderes Verhalten als PA 6 und PA 12 aufweist, zu einer Verringerung der Sprödigkeit.

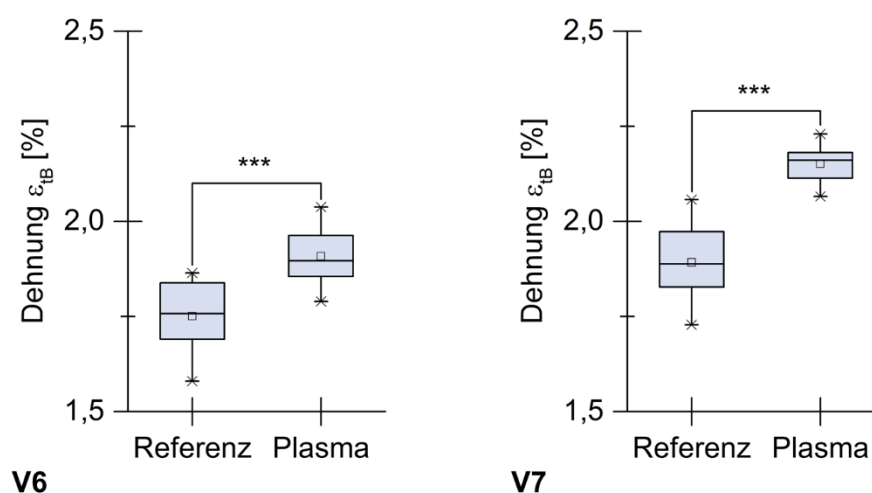


Abb. 55: Dehnungsergebnisse der ABS Versuche mit Luft

Die Steigerung des E-Moduls durch Plasmabehandlung in V6 um 24,5 % ist hoch signifikant ($p < 0,01$). Bei V7 ist eine nicht signifikante Verringerung des E-Moduls durch Plasmabehandlung von 3,9 % erkennbar.

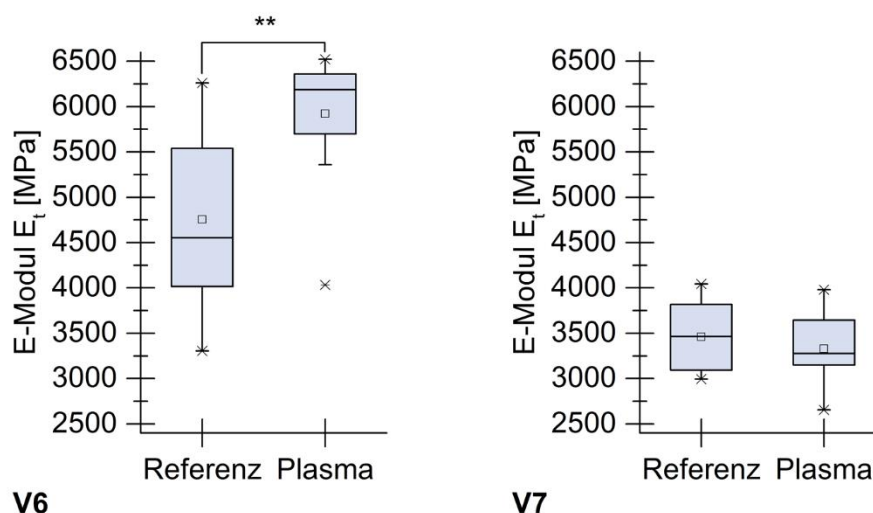


Abb. 56: E-Modul Ergebnisse der ABS Versuche mit Luft

	Referenz	Plasma (Luft)
	M (SD)	M (SD)
V6		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	72,7 (3,3)	78,4 (2,4)
Dehnung ε_{tB} [%]	1,8 (0,1)	1,9 (0,1)
E-Modul E_t [MPa]	4755,9 (968,8)	5921,9 (750,8)
V7		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	78,4 (3,8)	79,7 (1,3)
Dehnung ε_{tB} [%]	1,9 (0,1)	2,2 (0,1)
E-Modul E_t [MPa]	3461,9 (382,3)	3328,4 (397,3)

Tab. 27: Zugversuch Ergebnisse von ABS mit Luft

Der Fasergehalt der mit Luft-Plasma behandelten Proben in V6 ist um 0,9 % niedriger als der Referenzfasergehalt. Er ist dementsprechend im zuvor definierten Rahmen und die Veränderungen der mechanischen Kennwerte können auf das Plasma zurückgeführt werden können. Bei V7 ist der Fasergehalt der Luft Plasma behandelten Probe um 2,5 % niedriger als der Referenzfasergehalt. In diesem Fall kann vermutet werden, dass bei einem Fasergehaltunterschied zwischen der Referenz- und Plasmaprobe von weniger als 1,5 % eine Steigerung der Zugfestigkeit bei der Plasmaprobe nachweisbar sein kann.

	Referenz	Plasma (Luft)
	M (SD)	M (SD)
V6		
Fasergehalt [%]	18,6	17,7
V7		
Fasergehalt [%]	22,1	19,6

9.6 Beschreibung des Wirbelkammeraufbaus für Experiment 6 und 7

Neben der grundsätzlichen Verbesserung der Zugfestigkeit von spritzgießbaren faserverstärkten Thermoplasten ist es notwendig ein Verfahren zu entwickeln, welches eine gute Integrierbarkeit in bestehende Compoundierprozesse und eine schnellere Behandlung einer größeren Menge an Fasern, als es der in Kapitel 9.3.2 beschrieben, Aufbau ermöglicht. Hierzu wird eine Variante entwickelt, welche es erlaubt Fasern schnell batchweise zu behandeln. Mit geeigneter Peripherie kann diese automatisiert betreiben werden. Der innere Aufbau, die isometrische Ansicht und ein Simulationsbild zum stationären Wirbel im Inneren der Wirbelkammer sind in Abb. 57 dargestellt. Durch die Geometrie der Wirbelkammer wird in ihrem Inneren ein stationärer Wirbel erzeugt. Hierdurch werden die Fasern immer wieder vor die Plasmadüse getragen und dort aktiviert. Bei einer ausreichend langen Behandlungsdauer kann so eine Plasmabehandlung der Fasern durchgeführt werden. Der Wirbel wird sowohl von dem Gas welches die Plasmadüse verlässt, als auch von der Druckluft gebildet. Die Druckluft ermöglicht zusätzlich noch eine einfache und schnelle Entleerung der Wirbelkammer. Die Schieber verschließen die Wirbelkammer, damit es während der Behandlung der Fasern zu keinem Faserflug kommt. Die Wirksamkeit der Plasmabehandlung in der Wirbelkammer wird in den nächsten Kapiteln mit verschiedenen Versuchsreihen untersucht. Für die Auslegung der Wirbelkammer wurde mit dem Programm Autodesk CFD 2014 eine vereinfachte Simulation des Strömungsverhaltens im Inneren durchgeführt und deren Ergebnisse genutzt, um Veränderungen an der Geometrie vornehmen zu können. Die Wirbelkammer kann von oben mit den Fasern befüllt werden. Der grundsätzliche Ablauf eines Aktivierungszyklus funktioniert wie folgt:

1. Schieber oben offen, unten geschlossen, Druckluft und Plasma aus
2. Fasern von oben in die WBK füllen
3. Schieber oben schließen
4. Plasma und Druckluft starten

5. Aktivierungszeit abwarten
6. Plasma und Druckluft aus
7. Schieber unten öffnen
8. Druckluft zum Entleeren der WBK an
9. Schieber unten schließen
10. Zyklus startet neu

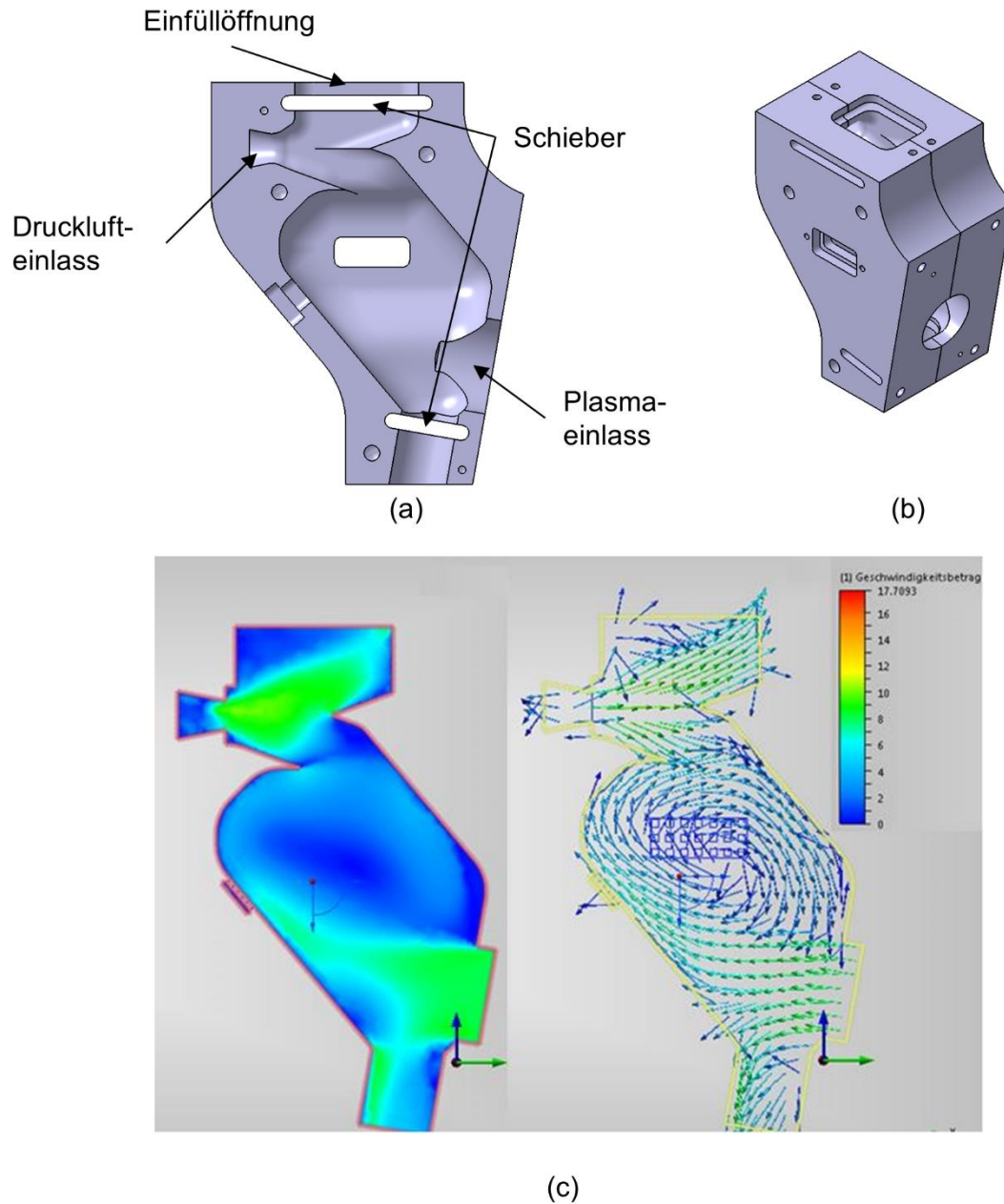


Abb. 57: (a) Innerer Aufbau der geschnittenen Wirbelkammer; (b) isometrische Ansicht der zusammengefügt Wirbelkammer; (c) Simulation des stationären Wirbels im Inneren der Wirbelkammer

Der fertige Wirbelkammeraufbau mit angeschlossener Plasmadüse ist in Abb. 58 abgebildet. Für die folgenden Experimente wird der Aufbau mit Auffangbehälter genutzt. So kann die Wirksamkeit der Plasmabehandlung in der WBK untersucht werden. Der Aufbau ohne Auffangbehälter ist dazu gedacht, direkt nach der Dosierung beim Compounder eingesetzt zu werden. Er ist mit einer Höhe von ca. 200 mm kompakt genug, um zwischen Dosierung und Seitenbeschickung platziert zu werden. Von oben können dann die Fasern kontinuierlich zugeführt werden. In diesem Fall ist der Trichter eine Art Zwischenlager. Kann ein Zyklus in der WBK gestartet werden, so wird der obere Schieber geöffnet und die bis zu diesem Zeitpunkt angesammelten Fasern fallen in die Wirbelkammer und werden aktiviert. Während der Zyklus in der WBK läuft, werden im Einfülltrichter erneut die Fasern für den nächsten Zyklus gesammelt.

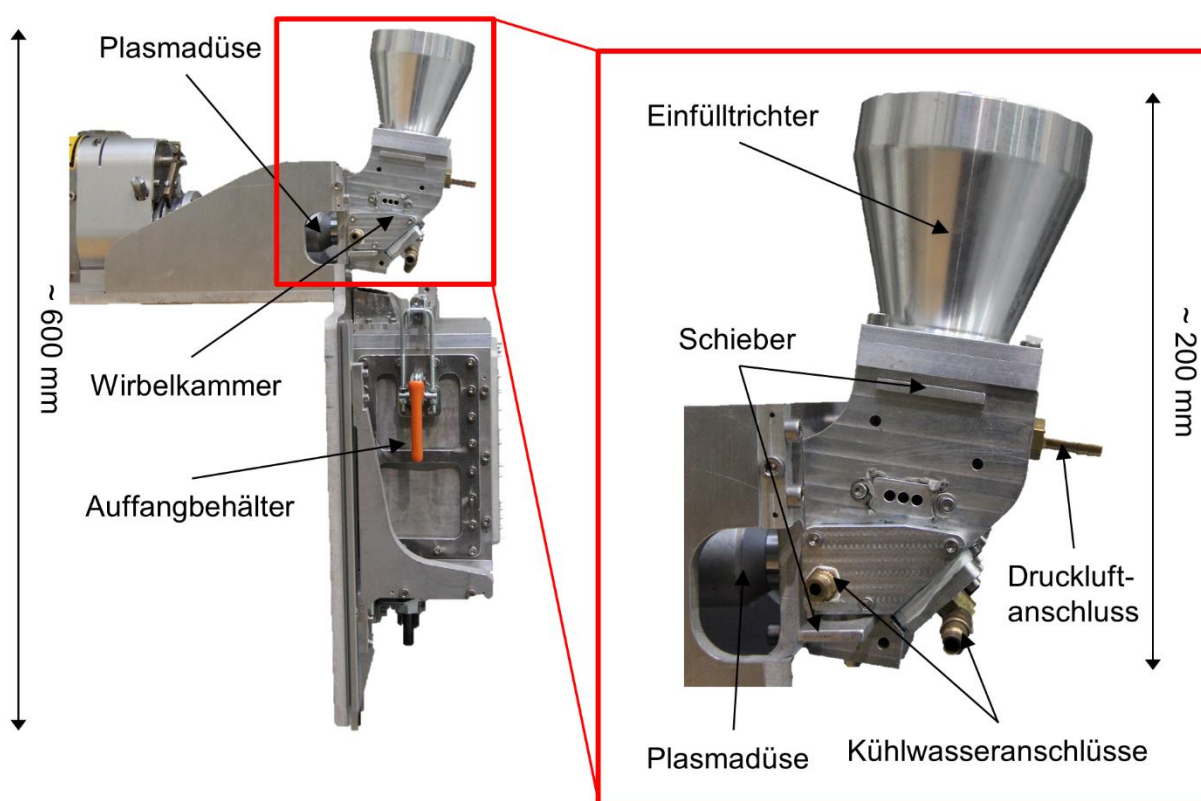


Abb. 58: Wirbelkammeraufbau von der Seite betrachtet

9.7 Experiment 6: Plasmaaktivierte Kohlenstofffasern in einer PA66-Matrix

9.7.1 Beschreibung des Experiments

In diesem Experiment soll gezeigt werden, dass es möglich ist mit der Wirbelkammer eine erfolgreiche Plasmaaktivierung von Kohlenstofffasern durchzuführen. Die Fasern haben dabei eine zur Matrix passende Schlichte. Es soll wie in den vorherigen Experimenten eine Zugfestigkeitssteigerung des entstehenden Compounds erzielt werden. In weiteren Untersuchungen soll die Zugfestigkeitsveränderung nach Lagerung untersucht werden. Dabei werden sowohl Testkörper als auch Granulat eingelagert. Darüber hinaus soll der Einfluss des Trägergases (Luft oder Stickstoff) auf die Zugfestigkeitsveränderung untersucht werden.

Folgende Hypothese soll bestätigt werden: Es ist möglich in der Wirbelkammer eine signifikante ($p < 0,05$) Zugfestigkeitssteigerung durch Plasmabehandlung von Kohlenstofffasern zu erreichen unter der Bedingung, dass die Schlichte der Fasern an die Matrix angepasst ist. Darüber hinaus soll die signifikante ($p < 0,05$) Zugfestigkeitssteigerung auch nach Lagerung von Granulat und Testkörpern untersucht werden. Abschließend soll untersucht werden, wie sich ein Wechsel des Trägergases von Luft auf Stickstoff auf die Zugfestigkeitssteigerung auswirkt.

9.7.2 Experiment zur Messung der Zugfestigkeitsveränderung

Die Untersuchungen in der Wirbelkammer werden unter anderem mit PA 66 durchgeführt. Untersucht wird dabei sowohl der Einfluss des Trägergases als auch die Auswirkung von Lagerzeiten auf die Zugfestigkeit. Der Ablauf der Versuche mit PA 66 ist in Abb. 59 dargestellt. Anders als bei der Verwendung des Testaufbaus aus Kapitel 9.3.2 wird die Plasmadüse nicht verwendet und es gibt keinen Mindest-Abstand zwischen Fasern und Plasmaflamme. Die Plasmageneratoreinstellungen für die Wirbelkammerbehandlung sind in Kapitel 7.1.1 aufgelistet. Es werden pro Versuch insgesamt 40 mal 3,5 g in der Wirbelkammer für jeweils 10 s behandelt. Zu jeder Versuchsreihe wird eine Referenzreihe hergestellt. Der Fasergehalt der einzelnen Versuchsreihen wird mittels Dry-Blending direkt vor der Spritzgießverarbeitung eingestellt. Nach den Zugversuchen wird der Fasergehalt der Proben erneut bestimmt. Zwischen Start der Behandlung und Start des Compoundierens liegen bei den Versuchen 30 ± 15 min.

Mit Luft (V11) und Stickstoff (V8) wird je eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der 24 h nach dem Compoundieren die Prüfkörper im Spritzgießen (SG) hergestellt werden und nach weiteren 24 h im Zugversuch (σ) geprüft werden. In V9 und V12 wird der Einfluss einer Lagerung der Zugproben untersucht. Hierfür werden Zugstäbe untersucht die 24 h nach dem

Compoundieren hergestellt werden. Diese werden für 14 d bei Raumklima eingelagert und anschließend im Zugversuch getestet. Der Einfluss auf gelagertes Granulat wird in V10 und V13 untersucht, indem das Granulat nach dem Verarbeiten 14 d bei Raumklima gelagert wird. Nach 14 d werden die Zugproben im Spritzgießen hergestellt und nach weiteren 24 h im Zugversuch getestet. Für V8 bis V13 wird der Fasergehalt wie in Kapitel 8.1.2 beschrieben bestimmt. Der nach dem Compoundieren ermittelte Fasergehalt wird genutzt um vor dem Spritzgießen Anpassungen vorzunehmen, indem auf den niedrigeren Fasergehalt von Referenz- und Plasmaprobe eingestellt wird. Dies geschieht durch Hinzufügen einer genau bemessenen Menge an reinem PA 66 Granulat. Für V8 bis V13 wird nach dem Zugversuch eine Kontrolle durchgeführt, indem von 3 Zugprüfkörpern eine Probe genommen wird und bei dieser der Fasergehalt bestimmt wird. Sollte der Fasergehalt der Plasmaprobe um mehr als 1,5 % höher als der Referenzprobe sein, so wird davon ausgegangen, dass die Veränderung der mechanischen Kennwerte auch durch den unterschiedlichen Fasergehalt bedingt sein kann.

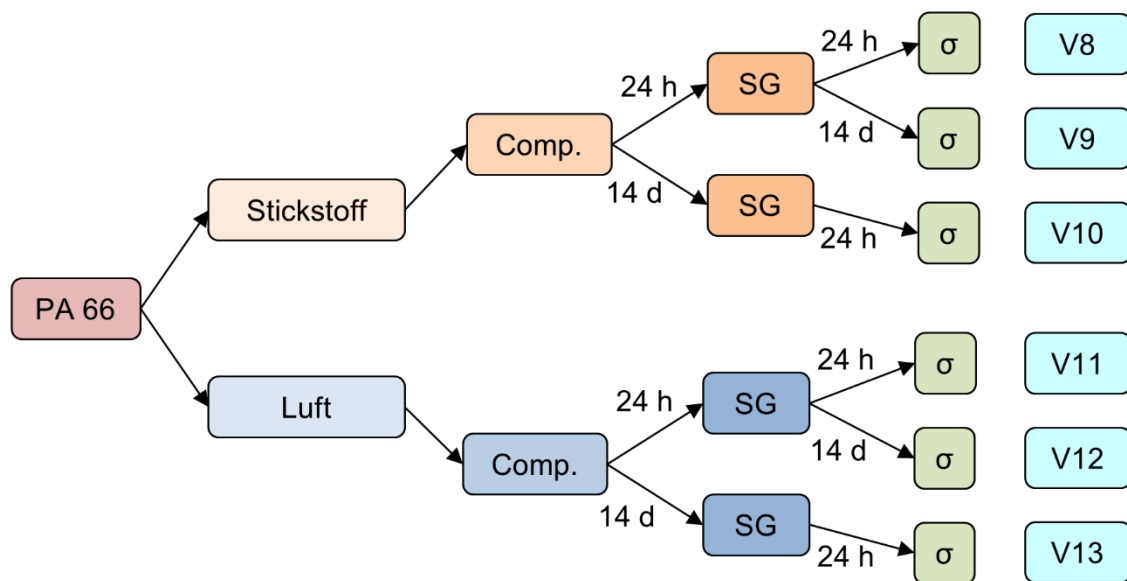


Abb. 59: Ablauf der PA 66 Versuchsreihen in der WBK

9.7.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Luft

Die Auswertung der Zugversuchergebnisse ergibt, dass bei V11 eine höchst signifikante Steigerung der Zugfestigkeit durch Plasmabehandlung mit Luft von 2,1 % erzielt werden kann

($p < 0,001$). Bei den gelagerten Versuchsreihen V12 und V13 fällt diese Steigerung der Zugfestigkeit noch höher aus. Bei V12 ist eine höchst signifikante Steigerung der Zugfestigkeit von 5,3 % erkennbar ($p < 0,001$). Bei V13 liegt eine höchste signifikante Zugfestigkeitssteigerung durch Luft-Plasmabehandlung um 5,9 % vor ($p < 0,001$). Die Wirbelkammer scheint sich dementsprechend für eine Plasmaaktivierung mit Luft als Trägergas zu eignen. Die Lagerung des Granulats und der Prüfkörper scheinen sich positiv auf die Steigerung der Zugfestigkeit auszuwirken. Die graphische Darstellung der Ergebnisse ist in Abb. 60 gezeigt.

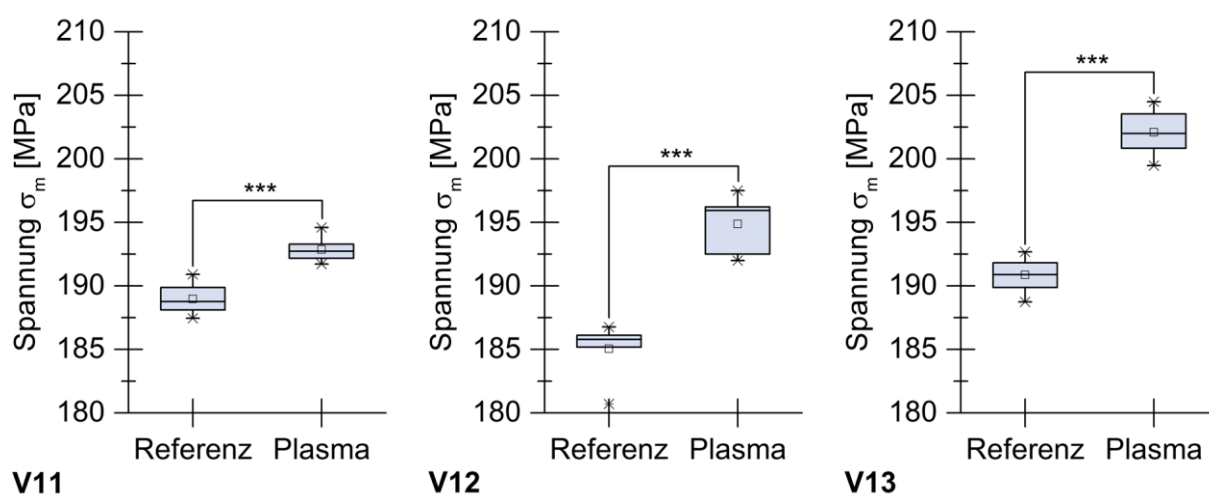


Abb. 60: Zugfestigkeitsergebnisse der PA 66 Versuche mit Luft

Die statistische Auswertung der Dehnungsergebnisse ergibt, dass sich die Dehnung bei V11 durch Plasmabehandlung höchst signifikant um 4,6 % verringert ($p < 0,001$). Bei den gelagerten Zugstäben von V12 kommt es zu einer signifikanten Verschlechterung der Dehnung um 2,2 % ($p < 0,05$). Bei dem gelagerten Granulat von V13 fällt die Verringerung der Dehnung mit 2,2 % nicht signifikant aus. Es kommt durch Plasmabehandlung zu einer Versprödung des Compounds in V11 und V12. Die Lagerung scheint sich allerdings positiv auf die Versprödung auszuwirken. Die graphische Darstellung der Ergebnisse kann in Abb. 61 betrachtet werden.

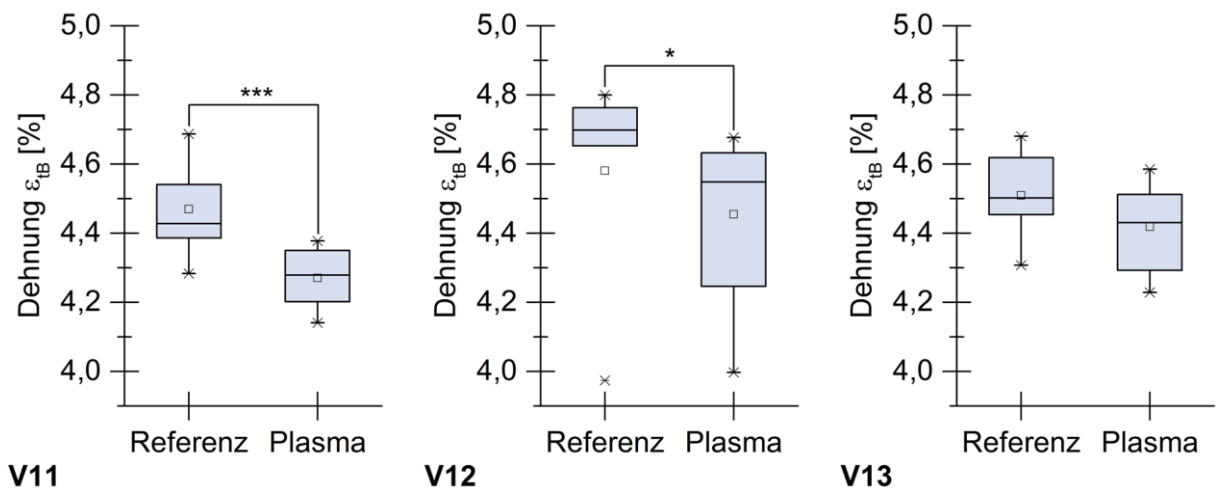


Abb. 61: Dehnungsergebnisse der PA 66 Versuche mit Luft

Die Auswertung der E-Modul Ergebnisse ergibt für alle drei Versuchsreihen (V11, V12 und V13) keine statistisch signifikante Änderung des E-Moduls durch Plasmabehandlung. Eine Vorbehandlung der Kohlenstofffasern in der Wirbelkammer mit Luft-Plasma scheint also keinen Einfluss auf das E-Modul zu haben. Ebenso kann kein positiver Effekt durch Lagerung erkannt werden. Die graphische Darstellung ist in Abb. 62 gezeigt.

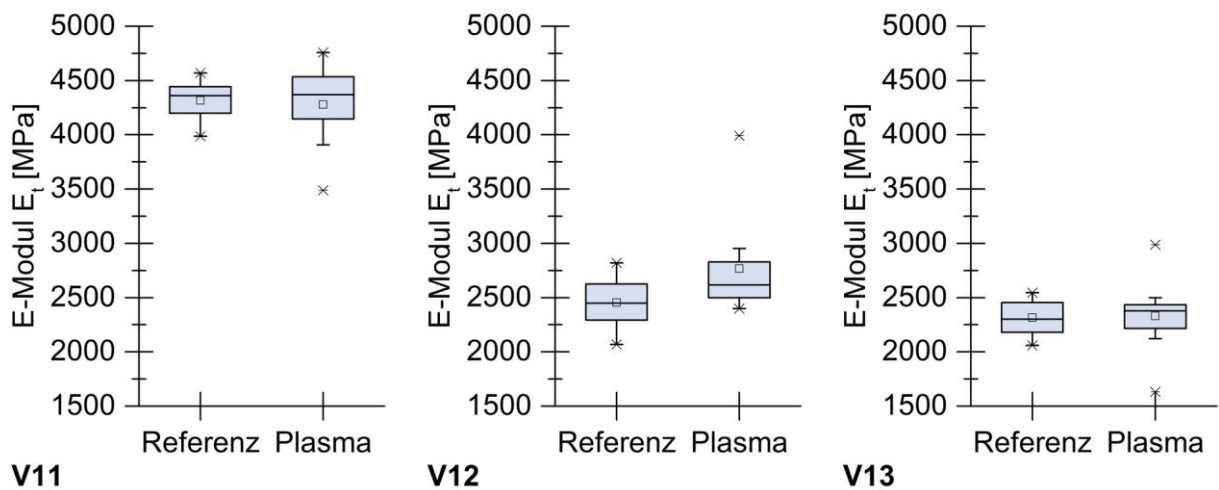


Abb. 62: E-Modul Ergebnisse der PA 66 Versuche mit Luft

Die exakten Werte der Zugversuche sind in Tab. 28 aufgelistet mit Mittelwert und Standardabweichung. Die Ergebnisse der Fasergehaltbestimmung sind in Tab. 28 aufgelistet.

	Referenz	Plasma (Luft)
	M (SD)	M (SD)
V11		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	189,0 (1,2)	192,9 (1,0)
Dehnung ε_{tB} [%]	4,5 (0,1)	4,3 (0,1)
E-Modul E_t [MPa]	4315,1 (201,5)	4277,9 (367,6)
V12		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	185,1 (2,0)	194,9 (2,1)
Dehnung ε_{tB} [%]	4,6 (0,3)	4,5 (0,2)
E-Modul E_t [MPa]	2453,8 (225,9)	2768,0 (464,3)
V13		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	190,8 (1,3)	202,1 (1,7)
Dehnung ε_{tB} [%]	4,5 (0,1)	4,4 (0,1)
E-Modul E_t [MPa]	2315,9 (167,5)	2331,3 (339,5)

Tab. 28: Zugversuch Ergebnisse von PA 66 mit Luft in der WBK

Der Fasergehalt von V11, V12 und V13 wurde bestimmt, um den Anstieg der Zugfestigkeit auf die Plasmabehandlung zurückführen zu könne. Bei V11 ist der Fasergehalt der Referenz um 0,4 % minimal niedriger als der Plasmaprobe. Bei V12 ist der Fasergehalt der Plasmaprobe um 0,7 % höher als der Referenzprobe. Bei V13 ist der Fasergehalt der Referenzprobe um 0,9 % niedriger als der Plasmaprobe. Die Werte hierzu sind in Tab. 29 aufgelistet. Fasergehaltunterschiede bis zu 1,5 % werden aufgrund der Schwankungen unkritisch gesehen.

	Referenz	Plasma (Luft)
	M (SD)	M (SD)
V11		
Fasergehalt [%]	20,6 (1,7)	21,0 (0,8)
V12		
Fasergehalt [%]	24,4 (1,4)	25,1 (1,1)
V13		
Fasergehalt [%]	25,7 (1,7)	26,6 (0,7)

Tab. 29: Fasergehalt der Luft-Plasma Versuchsreihen von PA 66 in der WBK

Stickstoff

Die Auswertung der Zugversuche von V8 zeigt eine höchst signifikante Verringerung der Zugfestigkeit um 11,6 % ($p < 0,001$). Bei den gelagerten Versuchsreihen V9 und V10 fällt diese Verringerung der Zugfestigkeit geringer aus. Bei V9 kann kein signifikanter Unterschied der Zugfestigkeit nachgewiesen werden. Bei V10 liegt eine signifikante Zugfestigkeitsverringering durch Stickstoff Plasmabehandlung um 1,7 % vor ($p < 0,05$). Die Wirbelkammer scheint dementsprechend für eine Plasmaaktivierung mit Stickstoff als Trägergas nicht für eine Zugfestigkeitssteigerung geeignet. Die Lagerung des Granulats und der Prüfkörper scheint sich aber wie in den vorherigen Versuchsreihen positiv auf die Steigerung der Zugfestigkeit auszuwirken, was in diesem Fall bedeutet, dass die Auswirkungen der Verringerung der Zugfestigkeit durch Plasmabehandlung weniger stark ausfallen (V10) oder statistisch nicht mehr nachweisbar sind (V9). Die graphische Darstellung der Ergebnisse ist in Abb. 63 dargestellt.

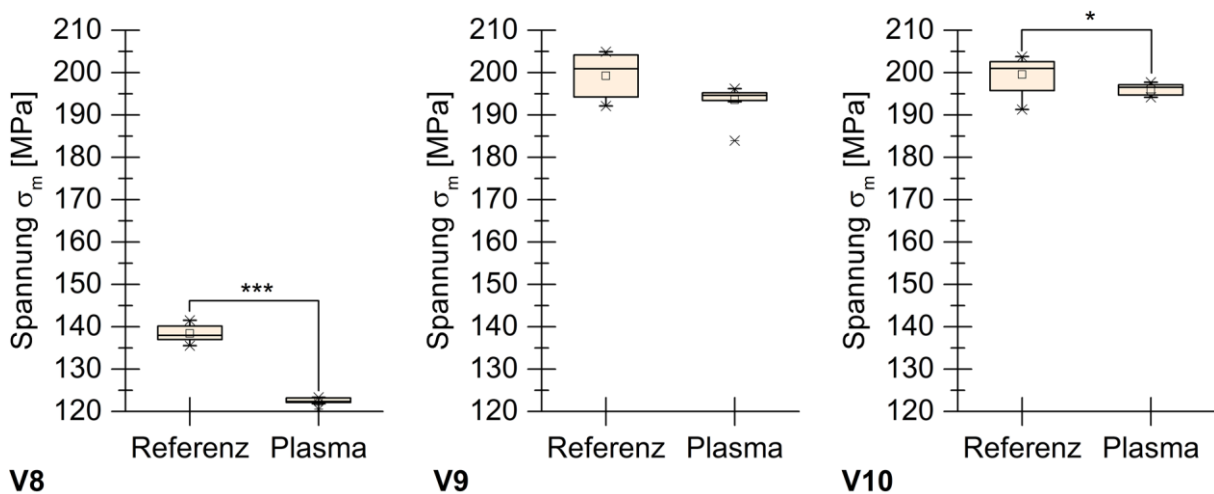


Abb. 63: Zugfestigkeitsergebnisse der PA 66 Versuche mit Stickstoff

Die Dehnungsergebnisse von V8 bis V10 und deren statistische Auswertung ergeben, dass sich die Dehnung bei V8 und V10 durch Plasmabehandlung höchst signifikant erhöht ($p < 0,001$). Bei V8 beträgt die Erhöhung der Dehnung 8,2 %. Bei dem gelagerten Granulat von V10 steigt die Dehnung um 9,3 %. Bei der Lagerung der Zugproben in V9 kommt es zu keiner signifikanten Veränderung der Dehnung. Der positive Effekt der Lagerung scheint für die Dehnung nicht nachweisbar. Die graphische Darstellung der Ergebnisse kann in Abb. 64 betrachtet werden.

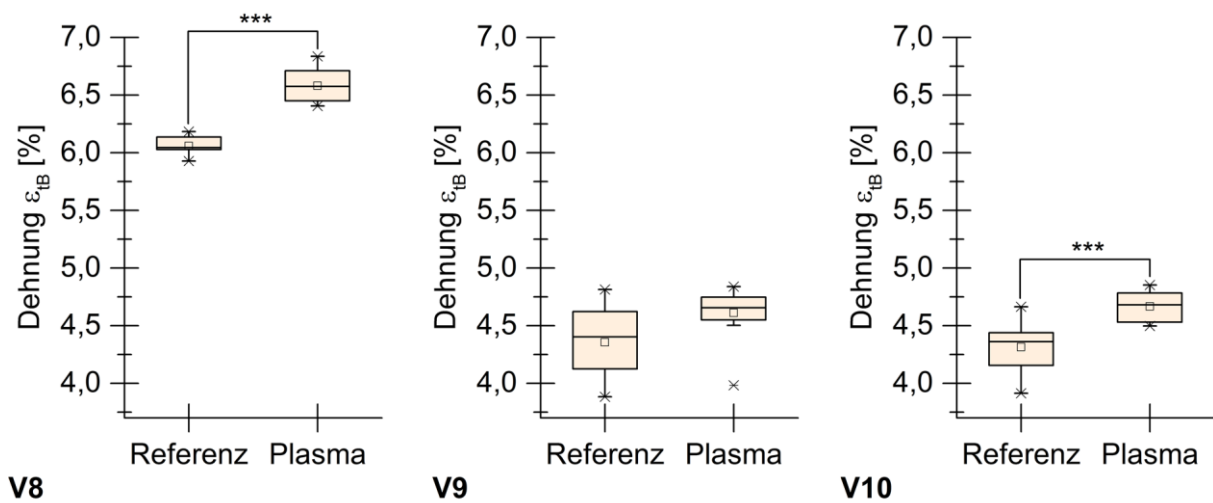


Abb. 64: Dehnungsergebnisse der PA 66 Versuche mit Stickstoff

Die Auswertung der E-Modul Ergebnisse ergibt für alle drei Versuchsreihen mit Stickstoffplasma (V8, V9 und V10) keine statistisch signifikante Änderung des E-Moduls. Eine Vorbehandlung der Kohlenstofffasern in der Wirbelkammer mit Stickstoff als Trägergas scheint also keinen Einfluss auf den E-Modul zu haben. Auch kann kein positiver Effekt durch Lagerung erkannt werden. Die graphische Darstellung der Ergebnisse ist in Abb. 65 veranschaulicht.

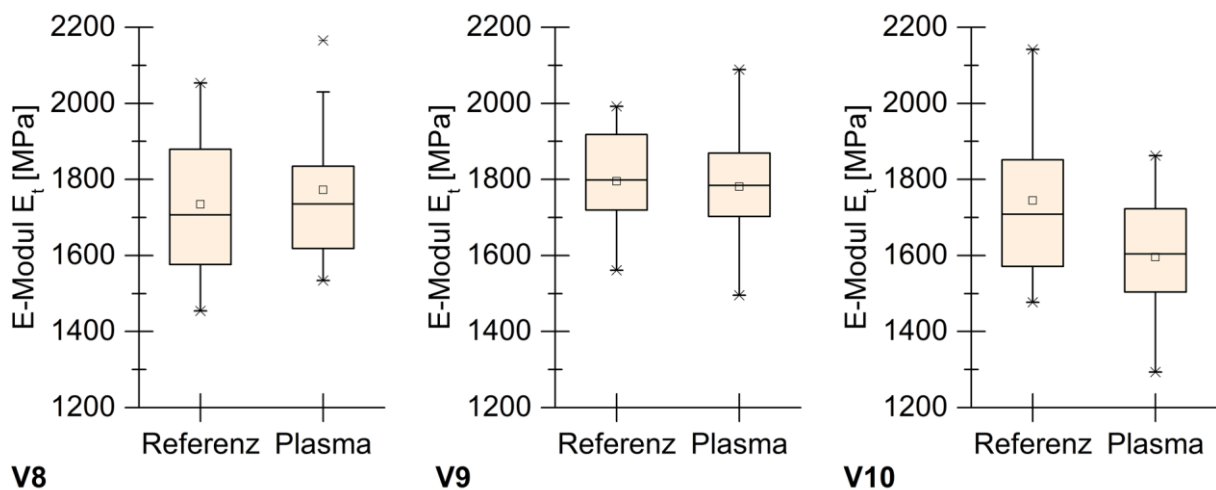


Abb. 65: E-Modul Ergebnisse der PA 66 Versuche mit Stickstoff

Die exakten Ergebnisse der Versuche V8 bis V10 mit Mittelwert und Standardabweichung können in Tab. 30 betrachtet werden.

	Referenz	Plasma (N ₂)
	M (SD)	M (SD)
V8		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	138,4 (2,1)	122,4 (0,8)
Dehnung ε_{tB} [%]	6,1 (0,1)	6,6 (0,1)
E-Modul E_t [MPa]	1734,5 (201,2)	1772,2 (196,8)
V9		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	199,3 (5,4)	193,6 (3,5)
Dehnung ε_{tB} [%]	4,4 (0,3)	4,6 (0,2)
E-Modul E_t [MPa]	1795,4 (136,2)	1780,7 (168,5)
V10		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	199,5 (4,4)	196,1 (1,3)
Dehnung ε_{tB} [%]	4,3 (0,2)	4,7 (0,1)
E-Modul E_t [MPa]	1744,6 (204,7)	1595,3 (177,7)

Tab. 30: Zugversuch Ergebnisse von PA 66 mit Stickstoff in der WBK

Der Fasergehalt der Referenzprobe von V8 ist um 2,0 % höher als der Plasmaprobe und liegt dementsprechend über den 1,5 %. Bei V9 ist der Fasergehalt der Referenzprobe um 0,9 % höher gegenüber der Plasmaprobe. Bei V10 ist der Fasergehalt der Referenzprobe um 3,0 % höher als der Plasmaprobe und dementsprechend doppelt so groß wie die definierte Grenze von 1,5 %. Die exakten Werte sind in Tab. 31.

	Referenz	Plasma (N ₂)
	M (SD)	M (SD)
V8		
Fasergehalt [%]	14,4 (1,6)	12,4 (2,7)
V9		
Fasergehalt [%]	26,8 (0,2)	25,9 (1,9)
V10		
Fasergehalt [%]	30,6 (2,8)	27,6 (1,9)

Tab. 31: Fasergehalt der Stickstoff Versuchsreihen mit PA 66 in der WBK

9.8 Experiment 7: Plasmaaktivierte Kohlenstofffasern in einer PBT-Matrix

9.8.1 Beschreibung des Experiments

In diesem letzten Experiment soll gezeigt werden, dass es möglich ist mit der Wirbelkammer eine erfolgreiche Plasmaaktivierung von Kohlenstofffasern durchzuführen. Die Schlichte der Fasern passt dabei nicht zur Matrix. Es soll wie in den vorherigen Experimenten eine Zugfestigkeitssteigerung des entstehenden Compounds erzielt werden. In weiteren Untersuchungen soll die Zugfestigkeitsveränderung nach Lagerung untersucht werden. Dabei werden sowohl Testkörper als auch Granulat eingelagert. Darüber hinaus soll der Einfluss des Trägergases (Luft oder Stickstoff) auf die Zugfestigkeitsveränderung untersucht werden.

Folgende Hypothese soll bestätigt werden: Es ist möglich in der Wirbelkammer eine signifikante ($p < 0,05$) Zugfestigkeitssteigerung durch Plasmabehandlung von Kohlenstofffasern zu erreichen unter der Bedingung, dass die Schlichte der Fasern nicht an die Matrix angepasst ist. Darüber hinaus soll die signifikante ($p < 0,05$) Zugfestigkeitssteigerung auch nach Lagerung von Granulat und Testkörpern untersucht werden. Abschließend soll untersucht werden, wie sich ein Wechsel des Trägergases von Luft auf Stickstoff auf die Zugfestigkeitssteigerung auswirkt.

9.8.2 Experiment zur Messung der Zugfestigkeitsveränderung

Neben der Untersuchung von PA 66 werden Untersuchungen mit PBT in der Wirbelkammer durchgeführt. Untersucht wird dabei sowohl der Einfluss des Trägergases als auch die Auswirkung von Lagerzeiten auf die Zugfestigkeit. Der Ablauf der Versuche mit PBT ist in Abb. 66 dargestellt. Anders als bei der Verwendung des Testaufbaus aus Kapitel 9.3.2 wird die Plasmadüse nicht verfahren und es gibt keinen Abstand zwischen Fasern und Plasmaflamme. Die Plasmaparameter bei der Wirbelkammerbehandlung sind in Kapitel 7.1.1 aufgelistet. Es werden pro Versuch insgesamt 40 mal 3,5 g in der Wirbelkammer für jeweils 10 s behandelt. Zu jeder Versuchsreihe wird eine Referenzreihe hergestellt. Der Fasergehalt der einzelnen Versuchsreihen wird mittels Dry-Blending direkt vor der Spritzgießverarbeitung eingestellt. Nach den Zugversuchen wird der Fasergehalt der Proben erneut bestimmt.

Bei V14 (N_2) und V15 (Luft) werden 24 h nach dem Compoundieren die Prüfkörper im Spritzgießen (SG) hergestellt und nach weiteren 24 h im Zugversuch (σ) geprüft. In V16 wird der Einfluss einer 14-tägigen Lagerung der Zugproben untersucht. Die Zugstäbe werden 24 h nach dem Compoundieren hergestellt. Diese werden anschließend für 14 d bei Raumklima

eingelagert und anschließend im Zugversuch getestet. Der Einfluss auf gelagertes Granulat wird in V17 untersucht, indem das Granulat nach dem Verarbeiten 14 d bei Raumklima gelagert wird. Nach 14 d werden die Zugproben im Spritzgießen hergestellt und nach weiteren 24 h im Zugversuch getestet. Der Fasergehalt der Versuchsreihen wird wie in Kapitel 8.1.2 beschrieben bestimmt. Der nach dem Compoundieren ermittelte Fasergehalt wird genutzt, um vor dem Spritzgießen Anpassungen vorzunehmen, indem auf den niedrigeren Fasergehalt von Referenz- und Plasmaprobe eingestellt wird. Dies geschieht durch Hinzufügen einer genau bemessenen Menge an reinem PBT Granulat. Für V14 bis V17 wird nach dem Zugversuch eine Kontrolle durchgeführt, indem von drei zufällig ausgewählten Zugprüfkörpern eine Probe genommen wird und bei dieser der Fasergehalt bestimmt wird. Sollte der Fasergehalt der Plasmaprobe um mehr als 1,5 % höher als der Referenzprobe sein, so wird davon ausgegangen, dass die Veränderung der mechanischen Kennwerte auch auf den unterschiedlichen Fasergehalt zurückgeführt werden kann.

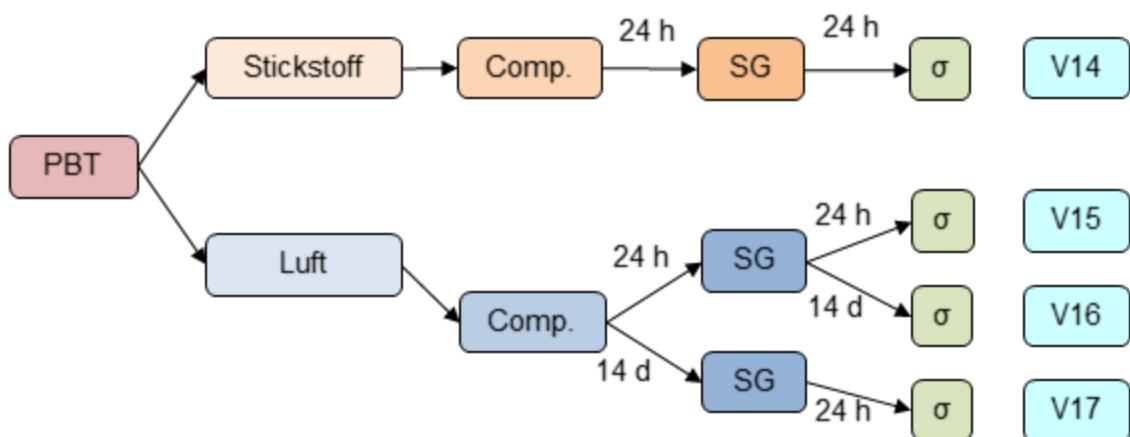


Abb. 66: Ablauf der PBT Versuchsreihen

9.8.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Luft

Die Auswertung der Zugversuch Ergebnisse ergibt, dass bei V15 keine signifikante Steigerung der Zugfestigkeit nachgewiesen werden kann. Bei den gelagerten Versuchsreihen V16 und V17 kann allerdings eine Steigerung der Zugfestigkeit erkannt werden. Bei V16 beträgt die höchst signifikante Steigerung der Zugfestigkeit 2,5 % ($p < 0,001$). Bei V17 liegt eine höchste signifikante Zugfestigkeitssteigerung um 2,2 % vor ($p < 0,001$). Die Wirbelkammer scheint

sich dementsprechend für eine Plasmaaktivierung mit Luft als Trägergas zu eignen. Die Lagerung des Granulats und der Prüfkörper scheinen sich positiv auf die Steigerung der Zugfestigkeit auszuwirken. Die graphische Darstellung der Ergebnisse ist in Abb. 67 verdeutlicht.

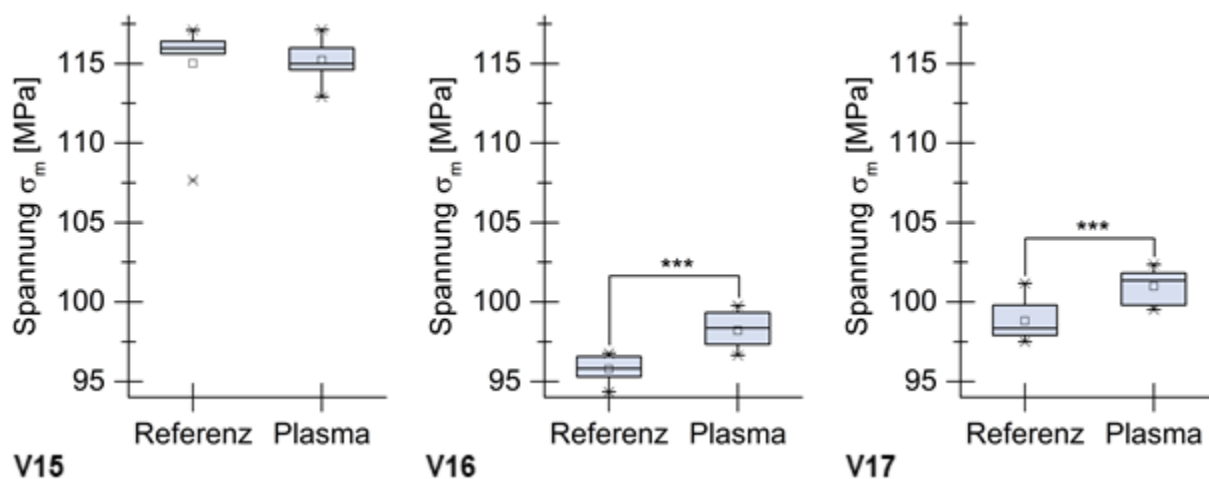


Abb. 67: Zugfestigkeitsergebnisse der PBT Versuche mit Luft

Die Auswertung der Zugversuche V15 bis V17 in Bezug auf die Veränderung der Dehnung durch Plasmabehandlung ergeben, dass sich keine signifikante Veränderung der Dehnung nachweisen lässt. Dementsprechend kann auch kein positiver Effekt der Lagerung für die Dehnung erkannt werden. Die graphische Darstellung der Ergebnisse ist in Abb. 68 veranschaulicht.

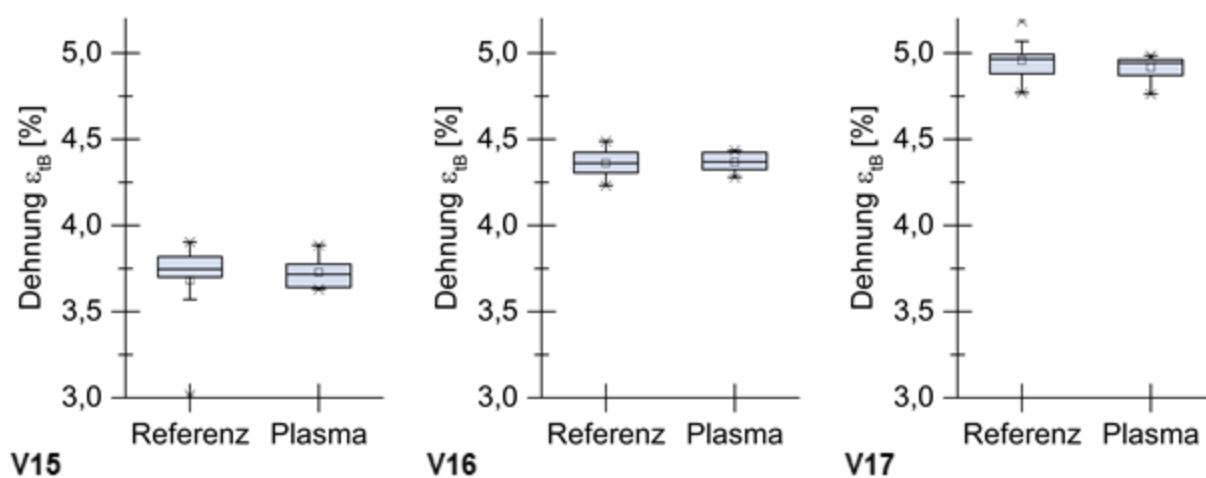


Abb. 68: Dehnungsergebnisse der PBT Versuche mit Luft

Bei der Betrachtung der Zugversuch Ergebnisse in Hinblick auf den E-Modul, kann bei V15 bis V17 keine signifikante Veränderung des E-Moduls nachgewiesen werden. Folglich kann kein positiver Effekt durch Lagerung erkannt werden. Eine Vorbehandlung der Kohlenstofffasern in der Wirbelkammer mit Luft als Trägergas scheint also zu keiner Veränderung des E-Modul zu führen. Die graphische Darstellung der Ergebnisse ist Abb. 69 visualisiert.

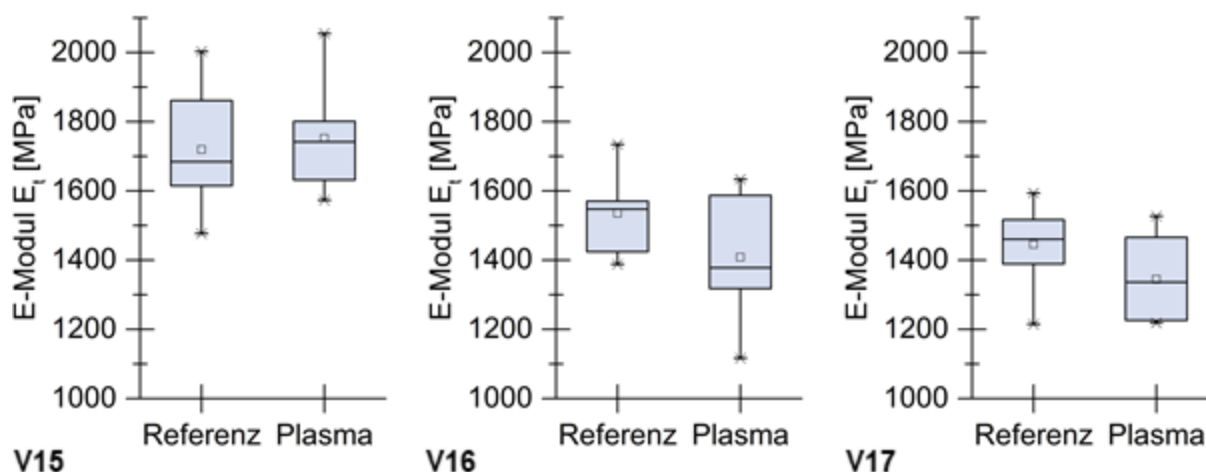


Abb. 69: E-Modul Ergebnisse der PBT Versuche mit Luft

Die exakten Werte der Versuchsreihen V15, V16 und V17 sind in Tab. 32 aufgelistet.

	Referenz	Plasma (Luft)
	M (SD)	M (SD)
V15		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	115,0 (2,8)	115,2 (1,2)
Dehnung ε_{tB} [%]	3,7 (0,3)	3,7 (0,1)
E-Modul E_t [MPa]	1719,5 (163,2)	1751,7 (158,4)
V16		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	95,8 (0,8)	98,2 (1,1)
Dehnung ε_{tB} [%]	4,4 (0,1)	4,4 (0,1)
E-Modul E_t [MPa]	1535,3 (114,3)	1408,5 (183,8)
V17		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	98,8 (1,2)	101,0 (1,1)
Dehnung ε_{tB} [%]	5,0 (0,1)	4,9 (0,1)
E-Modul E_t [MPa]	1445,8 (117,9)	1344,1 (115,9)

Tab. 32: Zugversuch Ergebnisse von PBT mit Luft in der WBK

Der Fasergehalt von V15, V16 und V17 wurde bestimmt, um den Anstieg der Zugfestigkeit auf die Plasmabehandlung zurückführen zu können. Der Fasergehalt der Plasmaprobe von V15 ist um 1,4 % höher als der Referenzprobe. Der Fasergehalt der Referenzprobe von V16 ist um 1,4 % höher als der Plasmaprobe. Bei V17 ist der Fasergehalt der Referenzprobe um 0,4 % höher als der Plasmaprobe. Die Werte hierzu sind Tab. 33 in aufgelistet.

	Referenz	Plasma (Luft)
	M (SD)	M (SD)
V15		
Fasergehalt [%]	18,2 (0,8)	19,6 (0,6)
V16		
Fasergehalt [%]	13,9 (0,6)	12,5 (0,6)
V17		
Fasergehalt [%]	14,2 (0,2)	13,8 (0,3)

Tab. 33: Fasergehalt der Luft Versuchsreihen mit PBT in der WBK

Stickstoff

Die Auswertung des Zugversuches mit Stickstoff als Trägergas zeigen eine signifikante Veränderung der Zugfestigkeit. In V14 kommt es zu einem signifikanten Anstieg der Zugfestigkeit um 0,7 % ($p < 0,05$). Bei der Dehnung kommt es zu keiner signifikanten Veränderung. Die Auswertung der E-Modul Ergebnisse ergibt eine nicht signifikante Änderung des E-Moduls. Der E-Modul scheint wie in den vorherigen Experimenten nicht von der Plasmabehandlung beeinflusst zu werden. Die graphische Darstellung der Ergebnisse ist in Abb. 70 veranschaulicht.

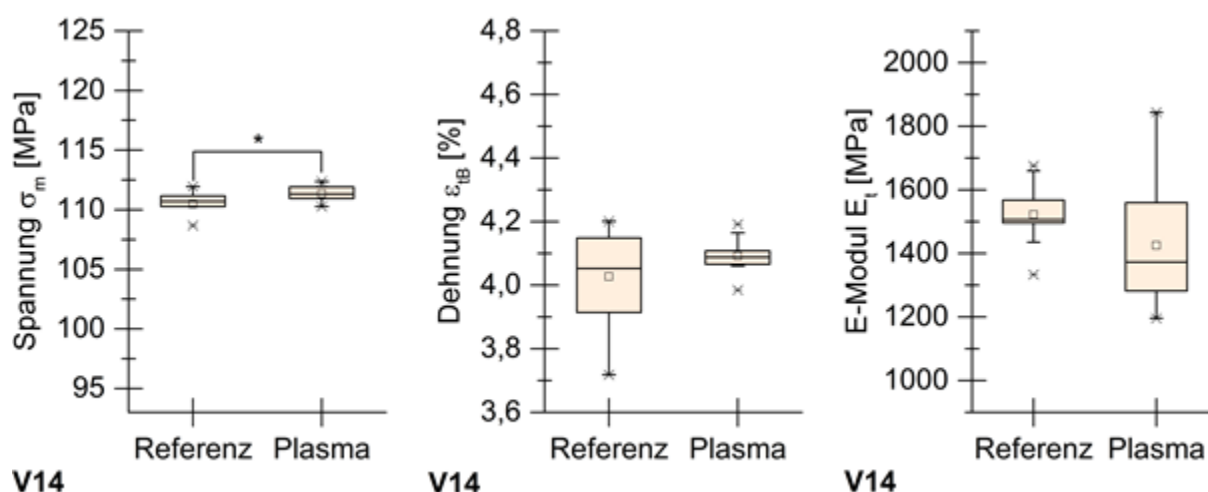


Abb. 70: Zugfestigkeitsergebnisse der PBT Versuche mit Stickstoff

Die exakten Ergebnisse des Versuchs V14 sind in Tab. 34 aufgelistet.

	Referenz	Plasma (N ₂)
	M (SD)	M (SD)
V14		
Zugfestigkeit σ_m [MPa]	110,5 (1,0)	111,3 (0,7)
Dehnung ϵ_{tB} [%]	4,0 (0,2)	4,1 (0,1)
E-Modul E_t [MPa]	1522,7 (100,2)	1425,0 (200,0)

Tab. 34: Zugversuch Ergebnisse von PBT mit Stickstoff in der WBK

Der Fasergehalt der Referenzprobe von V14 ist um 1,5 % höher als der Plasmaprobe. Die Werte hierzu sind in Tab. 35 aufgelistet.

	Referenz	Plasma (N ₂)
	M (SD)	M (SD)
V14		
Fasergehalt [%]	16,9 (0,3)	15,4 (1,0)

Tab. 35: Fasergehalt der Stickstoff Versuchsreihen mit PBT in der WBK

10 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Einflüsse auf die Ergebnisse im vorherigen Kapitel diskutiert. Dabei werden die unterschiedlichen Aspekte der einzelnen Experimente herausgearbeitet.

In der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene Versuchsaufbauten für die Aktivierung von Kohlenstoffkurzfasern verwendet. Der kleine Testaufbau wurde zur Validierung der Plasmaparameter genutzt. Der große Testaufbau wurde zur Untersuchung verschiedener Thermoplasttypen als Matrix verwendet. Der Wirbelkammertestaufbau hat den Anspruch in Zukunft automatisiert betrieben werden zu können. Dazu wurden untersucht, ob sich die WBK für eine Plasmabehandlung von Kohlenstoffkurzfasern eignet. Die verschiedenen Aufbauten und die unterschiedlichen Matrixsysteme haben nicht in allen Fällen zu einer Steigerung der Zugfestigkeit geführt. Dies wird im Folgenden diskutiert und mögliche Optimierungen vorgeschlagen.

10.1 Beurteilung des Prozessfensters für die Plasmabehandlung Experiment 1

Die Ergebnisse der Plasmaparametervalidierung basieren auf der Kontaktwinkelmessung. Der Kontaktwinkel ist direktes Maß für die Hydrophilie einer Oberfläche. Das bedeutet, dass sich zwischenmolekulare Kräfte ausbilden, sobald der Tropfen auf das Substrat gebracht wurde. Da in dieser Arbeit Wasser verwendet wurde, sind das vor allem Wasserstoffbrückenbindungen (WBB) und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen werden durch die Anzahl an sauerstoffhaltigen Gruppen an der Oberfläche beeinflusst. Das führt dazu, dass sich mit steigender Anzahl die Benetzbarkeit der Oberfläche erhöht und somit der Kontaktwinkel sinkt (Dilger und Klages 2016).

Einfluss Plasmaparameter

Die Validierung des Prozessfensters der Plasmabehandlung hat gezeigt, dass es Parameter gibt, welche sich stärker auf die Wirksamkeit der Plasmabehandlung auswirken als andere. So hat sich die Geschwindigkeit mit der die Plasmadüse verfahren wird als wenig relevant für den resultierenden Kontaktwinkel herauskristallisiert. Zwischen 5 und 15 m/min gibt es keinen Unterschied.

Den größten Einfluss hat, bei geringer Anzahl an Behandlungen $n < 10$, der Abstand der Düse zum Substrat. Dabei gilt, dass eine intensivere Behandlung der Oberfläche mit kürzerem Düsenabstand erzielt wird. Dies lässt sich gut mit der Wegabhängigkeit der Atmosphärendruck

Plasmabehandlung in Einklang bringen wie bereits in (Dilger und Klages 2016) beschrieben wurde.

Betrachtet man den Unterschied bei den Behandlungsschritten $n = 10$ und $n = 30$, so zeigt sich, dass sich $n = 30$ ein nahezu identischer Kontaktwinkel einstellt wie nach $n = 10$. Dabei spielt die Plasmadüsengeschwindigkeit v_p keine Rolle und es scheint, als ob ein Maximum an reaktiven Gruppen an der Oberfläche erreicht werden kann, welches durch weitere Behandlung nicht weiter erhöht werden kann. Dieser Effekt stellt sich für $L_p = 5$ und 10 mm bereits nach $n = 10$ ein.

Einzig bei einem Düsenabstand L_p von 20 mm kann der Kontaktwinkel zwischen $n = 10$ und $n = 30$ weiter verringert werden, was allerdings daran liegt, dass die Intensität des Plasmas durch den größeren Düsenabstand niedriger ist und dementsprechend das Maximum erst nach 30 Behandlungsschritten erreicht wird. Deshalb wurden für alle weiteren Experimente mit dem hochskalierten Testaufbau die Einstellungen $10-10-5$ verwendet.

Einfluss Gittertyp

Durch das Abdecken des Graphitquaders mit einem Gitter wird die Intensität der Oberflächenaktivierung verringert. Je größer die Abschirmung durch das Gitter ist, desto geringer fällt die Aktivierung aus. Dies bedeutet, dass ein Gitter mit möglichst großer offener Fläche genutzt werden muss, welches aber dennoch den Faserflug unterbindet. Bei den beiden untersuchten Gittertypen, konnte keine negative Beeinflussung der Oberflächenaktivierung bei Parametereinstellungen $10-10-5$ nachgewiesen werden. Für die Versuche wurde das Gitter mit Maschenweite von $0,25 \mu\text{m}$ eingesetzt.

Einfluss Nutenhöhe

Mit steigender Nutenhöhe kann eine starke Verringerung der Oberflächenaktivierung beobachtet werden. Ist die Oberfläche des Graphitquaders bei $L_N = 0,5$ und 1 mm noch hydrophil, so ist sie bei $L_N = 2$ mm hydrophob. Der Kontaktwinkel θ bei $L_N = 2$ liegt bei $118,7^\circ$ und ist damit fast genauso groß wie der des unbehandelten Graphitquaders ($\theta = 129,4^\circ$). Es kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Fall die Fasern am Boden der Nut nur unzureichend mit Plasma aktiviert werden, da das Plasma von den darüberliegenden Kohlenstofffasern absorbiert wird und nicht mehr den Boden erreicht. Damit die Aktivierung der gesamten Fasermenge in der Nut gewährleistet werden kann, wird L_N nicht größer als 1 mm gewählt.

Alterung Plasmawirkung

Die zeitlich abhängige Alterung der Plasmawirkung ist hinreichend aus der Literatur bekannt (Dilger und Klages 2016; Dowling et al. 2011; Hillborg und Gedde 1998). Die Ergebnisse zeigen dementsprechend das erwartete Verhalten. Durch Rekombination der aktiven Gruppen mit Bestandteilen aus der Luft kommt es an der Oberfläche über die Zeit zu einer Vergrößerung des Kontaktwinkels. Dieser nähert sich nach anfänglich starkem Anstieg einem Wert von ca. 40° an. Diesen Wert bleibt auch über viele Stunden hinweg erhalten. Allerdings zeigt es auch, dass eine möglichst schnelle Verarbeitung nach der Aktivierung angestrebt werden sollte. Wenn die maximale Plasmawirkung erzielt werden soll, dürfen nur wenige Minuten vergehen bis die Fasern in den Kunststoff eingearbeitet werden.

10.2 Beurteilung der Zugfestigkeitssteigerung in einem PP-Compound Experiment 2

Zuerst sollen die Ergebnisse der Zugfestigkeit näher betrachtet werden. Es zeigt sich, dass durch ansteigende Intensität der Plasmabehandlung eine Steigerung der Zugfestigkeit des Compounds erzielt werden kann. Eine geringe Intensität (20–2–5) führt dabei sogar zu einer marginalen Verschlechterung im Vergleich zur Referenz. Sobald die Intensität der Plasmabehandlung zunimmt (10–10–5), kann die Zugfestigkeit im Vergleich zur Referenz gesteigert werden. In beidem Fällen geht der Anstieg der Zugfestigkeit mit einer Abnahme der Dehnung einher. Es kommt zu einer Versprödung des Compounds. Erst durch intensive Plasmabehandlung (10–30–5) steigt sowohl die Dehnung als auch die Zugfestigkeit im Vergleich zur Referenz. Die Verbesserung der Zugfestigkeit spricht für ein besseres Faser-Matrix-Interface durch die zusätzlich an der Oberfläche eingebrachten reaktiven Gruppen (Tiwari et al. 2011).

Zusammenfassend für Polypropylen lässt sich sagen, dass sich Atmosphärendruckplasma zur Faserbehandlung eignet, um eine Verbesserung der mechanischen Kennwerte in einem Verbund zu erreichen. In diesem Fall konnte durch eine Plasmaaktivierung von Fasern mit unbekannter Duroplast-Schlichte eine Steigerung der Zugfestigkeit des entstehenden PP-CF Compounds erzielt werden. Dabei wurde beobachtet, dass mit zunehmender Behandlungsintensität die Zunahme der Zugfestigkeit steigt. Je länger also die Plasmabehandlung andauert, desto größer fällt der Anstieg der Zugfestigkeit aus. Allerdings lassen die Ergebnisse aus Experiment 1 vermuten, dass es ein Maximum gibt, bis zu welchem eine Steigerung der Zugfestigkeit nur möglich ist. Dieses Maximum wurde im Niederdruckplasmabereich bereits nachgewiesen und lässt sich damit erklären, dass an der Oberfläche nur begrenzt reaktive Gruppen eingebracht werden können (Friedrich et al. 1995).

10.3 Beurteilung der Ergebnisse aus Experiment 3

Bei der Betrachtung der Zugfestigkeitssteigerung der mit Luft-Plasma behandelten Versuchsreihen, zeigt sich, dass es bei den Proben die 24 h nach dem Compoundieren, spritzgegossen werden zu einer Steigerung der Zugfestigkeit kommt (V1 und V2). Bei der Lagerung des Granulats für 14 d kommt es hingegen zu einer Verschlechterung der Zugfestigkeit (V3). Auffällig bei diesem Versuch ist die große Streuung der Ergebnisse der Plasmabehandelten Proben. Betrachtet man die Faserlängenverteilung des Versuches (siehe Abb. 71), so kann auch dort kein Indiz für die Verschlechterung gefunden werden. Da sich keine Anhäufung von längeren Fasern bei der Referenzprobe zeigt, kann dies als Ursache ausgeschlossen werden. Die Plasmaprobe von V3 hat einen um 1,3 % geringeren Fasergehalt, als die Referenz.

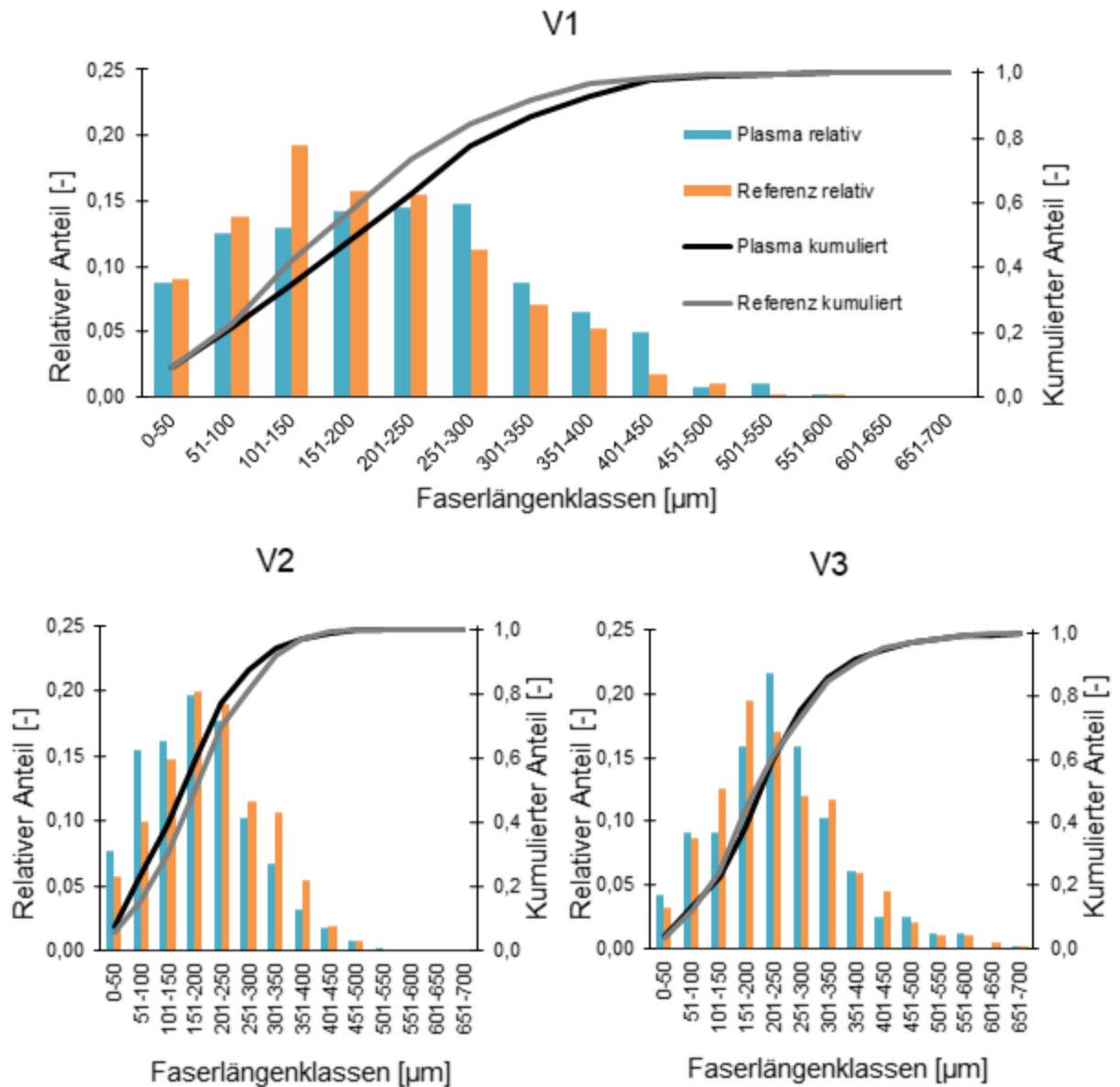


Abb. 71: Faserlängenverteilung nach Veraschen von Zugproben aus V1, V2 und V3

Betrachtet man die Ergebnisse von V4 so erkennt man, dass durch einen Wechsel des Plasmaprozessgases von Luft auf Stickstoff eine zusätzliche Steigerung der Zugfestigkeit des PA 6 Compounds erreicht werden kann. Die Erklärung hierfür, kann die Art der Reaktiven Gruppen im Plasma sein. So zeigte (Foest et al. 2009) bei der Verwendung von Argon-Stickstoff als Prozessgas durch spektroskopische Untersuchungen, dass die sich bildenden funktionelle Gruppen auf der Oberfläche vor allem molekularer Stickstoff, Stickstoffmonoxid und Hydroxid sind. Die sauerstoffhaltigen Gruppen sollten sich vor allem durch den Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre bilden, wie es bei (Dilger und Klages 2016) erwähnt wird.

Das PA 6 besitzt die Carbonsäureamid-Gruppe als reaktives Zentrum (Noeske et al. 2004; Stöhr 2015). An dieser Stelle können die eingebrachten funktionellen Gruppen auf der Kohlenstofffaseroberfläche eine feste chemische Bindung eingehen. Diese Möglichen Verbindungen sind in der folgenden Abb. 72 dargestellt.

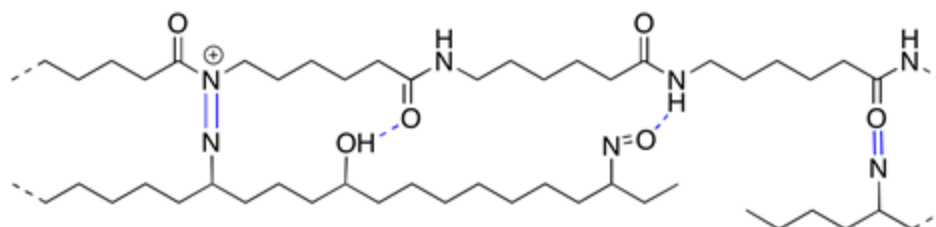


Abb. 72: Mögliche Verbindungen zwischen PA 6 und Stickstoffplasmabehandelten Kohlenstofffasern mit reaktiven Gruppen an der Oberfläche.

10.4 Beurteilung der Ergebnisse von Experiment 4 und 5

Bei Verwendung von PA 12 als Matrixwerkstoff, wie in V5 untersucht, kann die Hypothese bestätigt werden, dass durch eine Plasmabehandlung ein signifikanter Anstieg der Zugfestigkeit erreicht werden kann. Da die Schlichte auf die Faser angepasst ist scheint es als ob die zusätzlichen reaktiven Zentren, welche durch die Plasmabehandlung eingebracht werden zu einer besseren Verbindung zwischen Fasern und Matrix führen und damit zu der Steigerung der Zugfestigkeit beitragen.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse mit ABS als Matrixwerkstoff (V6 und V7) konnte gezeigt werden, dass eine Verbesserung der Zugfestigkeit erreicht werden kann, auch wenn die Schlichte der Faser nicht an die Matrix angepasst ist. V7 zeigte keine signifikante Veränderung der Zugfestigkeit, was auf den großen Unterschied im Fasergehalt zurückgeführt werden konnte. Da der Fasergehalt der Referenzprobe mit 22,1 % deutlich über den 19,6 % der Plasmaprobe liegt, wird vermutet, dass bei gleichem Fasergehalt eine Steigerung der Zugfestigkeit erkennbar sein sollte.

10.5 Beurteilung der Ergebnisse von Experiment 6

Die Ergebnisse der Compounds bei den die Kohlenstofffasern in der Wirbelkammer Plasmabehandelt wurden sollen im Folgenden näher diskutiert werden. Die Versuchsreihen V11, V12 und V13 untersuchten die Aktivierung mit Luftplasma. Alle drei Versuchsreihen zeigen einen statistisch nachweisbaren Anstieg der Zugfestigkeit. Die Wirbelkammer sollte dementsprechend geeignet sein eine Voraktivierung von Fasern mit Luftplasma zu ermöglichen.

Die Versuchsreihen V8, V9 und V10 die die Aktivierung mit Stickstoffplasma untersuchten zeigten eine Verschlechterung der Zugfestigkeit in Folge der Plasmabehandlung. Die Verschlechterung ist nur bei V8 und V10 signifikant und hängt damit zusammen, dass der Fasergehalt der Referenzprobe bei V8 mit 14,4 % über dem der Plasmaprobe mit 12,4 % liegt. Bei V10 verhält es sich ähnlich, dort ist der Fasergehalt der Referenzprobe mit 30,6 % über dem der Plasmaprobe mit 27,6 % befindet. Bei V9 ist der Fasergehaltunterschied mit 0,9 % Unterschied zwischen Referenz und Plasma im Rahmen und es kann keine statistisch nachweisbare Veränderung der Zugfestigkeit nachgewiesen werden. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass sich Stickstoff als Trägergas für die Anwendung in der WBK nicht eignet. Dies könnte daran liegen, dass die WBK über die Plasmadüse mit Stickstoff geflutet wird und dementsprechend Stickstoff in größeren Konzentrationen vorkommen sollte, als das in der normalen Luft der Fall ist. Den Einfluss der umgebenden Atmosphäre wurde schon von (Borris et al. 2009; Dilger und Klages 2016) erwähnt. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass auch bei der Verwendung von Stickstoff als Trägergas sauerstoffhaltige Gruppen an der Oberfläche gebildet werden, da der Luftsauerstoff mit dem Plasma reagiert. Im Falle der WBK könnte es aufgrund der geringeren Sauerstoffkonzentration zur vermehrten, fast ausschließlichen Ausbildung von stickstoffhaltigen Gruppen ohne Sauerstoff an der Faseroberfläche kommen. Diese führen wiederum zu weniger Anbindungsmöglichkeiten mit dem Matrixpolymer PA 66 und das führt zu keiner Verbesserung der Zugfestigkeit.

10.6 Beurteilung der Zugfestigkeitssteigerung in einem PBT-Compound Experiment 7

Die Ergebnisse der Wirbelkammer zur Plasmabehandlung von Kohlenstofffasern mit PBT als Matrixwerkstoff und Fasern mit PA-Schlichte sollen im Folgenden näher beleuchtet werden. Die Versuchsreihen V15, V16 und V17 untersuchten die Aktivierung mit Luftplasma. Bei V15 kann keine statistisch erkennbare Veränderung der Zugfestigkeit nachgewiesen werden. Die Versuchsreihen V16 und V17 zeigen einen statistisch nachweisbaren Anstieg der Zugfestigkeit. Die Wirbelkammer sollte dementsprechend geeignet sein eine Voraktivierung von Fasern mit Luftplasma zu ermöglichen. Eine Zunahme der Zugfestigkeit sollte mit einer längeren Behandlung der Fasern erreicht werden können, wie es bereits die Versuche mit PP nahegelegt haben.

Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse der Versuchsreihe V14 mit Stickstoffplasma einen statistisch signifikanten Anstieg der Zugfestigkeit. Da dieser aber mit 0,7 % gering ausfällt, scheint bestätigt zu sein, dass die WBK nicht für eine Voraktivierung mit Stickstoffplasma geeignet ist.

10.7 Abschließende Betrachtung

Betrachtet man die Ergebnisse aller Versuchsreihen, so lässt sich erkennen, dass es bei 70 % der Versuchsreihen zu einem statistisch nachweisbaren Anstieg der Zugfestigkeit kommt. Bei 15 % der Versuche kommt es zu keiner statistisch erkennbaren Veränderung und bei weiteren 15 % der Fälle kommt es zu einer statistisch detektierbaren Verschlechterung der Zugfestigkeit (siehe Tab. 36).

Grundsätzlich führen die Versuche in der Wirbelkammer zu einem geringeren Anstieg der Zugfestigkeit, als es beim hochskalierten Testaufbau der Fall ist. Dies liegt an der verkürzten Behandlungsdauer der Fasern in der WBK im Vergleich zum Testaufbau. In der WBK wurden 3,5 g Fasern für 10 Sekunden behandelt. Im Testaufbau betrug die Aktivierungszeit von 3,7 g Fasern 18 Sekunden. Das die Behandlungsdauer einen großen Einfluss auf die Wirksamkeit einer Plasmaaktivierung hat wurde schon von (Dilger und Klages 2016; Friedrich et al. 1995) beschrieben.

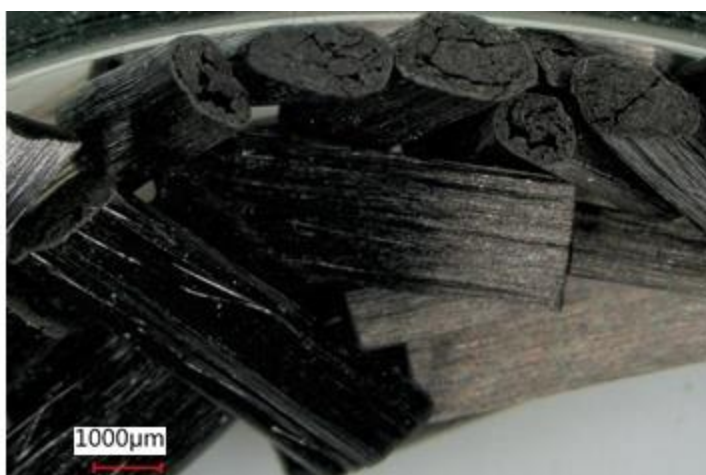


Abb. 73: Kohlenstofffaserbündel vor der Plasmabehandlung. Bei einem Großteil der Fasern wird nur die Oberfläche der Bündel mit Plasma behandelt, da keine Vereinzelung der Fasern auftritt.

	Zugfestigkeitsanstieg [%]	Δ Fasergehalt [%]	Matrixpolymer	Versuchsaufbau
V1	5,1	-0,4	PA 6	Testaufbau groß
V2	3,9	0,9	PA 6	
V3	-7,7	-1,3	PA 6	
V4	2,4	-0,4	PA 6	
V4 N2	6,4	0,1	PA 6	
V5	7,7	0,7	PA 12	
V6	7,8	-0,9	ABS	
V7	1,7	-2,5	ABS	
V8	-11,6	-2	PA 66	WBK
V9	-2,9	-0,9	PA 66	
V10	-1,7	-3	PA 66	
V11	2,1	0,4	PA 66	
V12	5,3	0,7	PA 66	
V13	5,9	0,9	PA 66	
V14	0,7	-1,5	PBT	
V15	0,2	1,4	PBT	
V16	2,5	-1,4	PBT	
V17	2,2	0,4	PBT	

Tab. 36: Zusammenfassung der Zugfestigkeitsveränderungen der verschiedenen Versuchsreihen. Grün bedeutet eine signifikante Verbesserung, rot eine signifikante Verschlechterung und weiß keine signifikante Veränderung der Zugfestigkeit

Der Anstieg der Zugfestigkeit liegt nur im einstelligen Prozentbereich und damit unter den Werten aus verschiedenen Papern wie sie von (Sharma et al. 2014) zusammengefasst wurden. Dies liegt vermutlich daran, dass die in dieser Arbeit verwendeten Fasern als Bündel vorliegen (siehe Abb. 73). Diese Bündelung ist notwendig, damit die Fasern rieselfähig sind und gleichmäßig dosiert werden können. Eine Vereinzelung der Fasern sollte in der WBK und den Testaufbauten durch die Plasmaflamme erfolgen. Allerdings vereinzeln sich die Fasern nur schlecht. Dadurch konnten die Fasern nur an der Faserbündeloberfläche aktiviert werden. Fasern in der Mitte der Bündel erfuhren somit keine Plasmaaktivierung und können somit nicht zu einer Festigkeitssteigerung beitragen. Eine bessere Vereinzelung der Fasern sollten somit zu einer größeren Festigkeitssteigerung führen.

11 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass es möglich ist mit Atmosphärendruckplasma Kohlenstoffkurzfasern so zu behandeln, dass es zu einer Zugfestigkeitssteigerung bei den hergestellten Compounds führt.

Sechs Matrixmaterialien standen im Fokus dieser Arbeit: PP, PA 6, PA 66, PA 12, ABS, PBT. Jeder davon ein etablierter Matrixwerkstoff für die Faserverstärkung. Mit PP sollte gezeigt werden, dass bei der Verwendung von recycelten Fasern eine Plasmabehandlung zu einer Verbesserung der Zugfestigkeit führt, was erreicht werden konnte. Die verschiedenen Polyamidtypen wurden gewählt, um verschiedenen Verarbeitungstemperaturen beim Compoundieren und Spritzgießen abdecken zu können und den Nachweis zu erbringen, dass auch bei passender Schlichte der Faser zur Matrix eine zusätzliche Zugfestigkeitssteigerung durch Plasmabehandlung erreicht werden kann. Dies konnte bei allen drei Typen bei der Verwendung von Luft-Plasma nachgewiesen werden. Ebenso konnte bei der Verwendung von ABS gezeigt werden, dass durch eine Plasmabehandlung eine Steigerung der Zugfestigkeit erreicht werden konnte.

Darüber hinaus hat sich sowohl die Lagerung des Granulats als auch die Lagerung der Zugstäbe nicht negativ auf die Zugfestigkeitssteigerung ausgewirkt. Dies ist insofern wichtig, da in der Regel das Granulat nicht unmittelbar nach dem Compoundieren verarbeitet, sondern gelagert wird.

Im Zuge der Arbeit wurde das Konzept einer In-Line integrierbaren Wirbelkammer vorgestellt. Diese eignet sich für die kontinuierliche prozessintegrierte Voraktivierung von Kohlenstofffasern mit Luft als Trägergas. Bei der Verwendung von reinem Stickstoff als Trägergas konnten keine Auswirkungen auf eine Zugfestigkeitssteigerung nachgewiesen werden. Dies lässt darauf schließen, dass für die erfolgreiche Anbindung der Kohlenstofffasern an eine Polyamidmatrix sauerstoffhaltige Gruppen notwendig sind, welche aus dem Prozessgas stammen können oder aus der umgebenden Atmosphäre.

Durch die Verwendung von Atmosphärendruckplasma ist keine aufwendige Anlagentechnik wie eine Vakuum-Kammer notwendig, wie z.B. bei Niederdruckplasma. In Kombination mit der in dieser Arbeit entwickelten Wirbelkammer ist es möglich bei entsprechender Automation Fasern direkt nach der Plasmaaktivierung zu compoundieren und somit den für die Aktivierung wichtigen Zeitraum auf ein Minimum zu reduzieren.

Literaturverzeichnis

- Beer, T., Knospe, A., Buske, C. (2009). Atmosphärisches Plasma in der Medizintechnik. In E. Wintermantel, S.-W. Ha (Eds), *Medizintechnik: Life Science Engineering*. Springer, S. 839–862.
- Bonten, C. (2014). Kunststofftechnik. In *Kunststofftechnik*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, S. 159-168, 272-287.
- Borris, J., Dohse, A., Hinze, A., Thomas, M., Klages, C.P., Möbius, A., Elbick, D., Weidlich, E.R. (2009). Improvement of the Adhesion of a Galvanic Metallization of Polymers by Surface Functionalization Using Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure. *Plasma Processes and Polymers*, 6(S1), S258-S263.
- Bozena, A. (2017). *Werkstofftechnik für Wirtschaftsingenieure*. Springer Berlin Heidelberg, S. 249f.
- Dai, Z., Zhang, B., Shi, F., Li, M., Zhang, Z., Gu, Y. (2012). Chemical interaction between carbon fibers and surface sizing. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(3), 2127-2132.
- Dilger, K., Klages, C.-P.: Hochfeste und dauerhafte Kunststoffklebungen durch Aminofunktionalisierung der Oberflächen mittels Atmosphärendruck-Plasma (KovaPlas) TU Braunschweig, Braunschweig, 2016
- Doshev, P., Hinterleitner-Tomczak, L., Popp, P., Stubenrauch, K., Pham, T., Tranninger, M., Gahleitner, M. (2013). Polypropylene (PP). *Kunststoffe*, 2013(10), 48-54.
- Dowling, D.P., O'Neill, F.T., Langlais, S.J., Law, V.J. (2011). Influence of dc Pulsed Atmospheric Pressure Plasma Jet Processing Conditions on Polymer Activation. *Plasma Processes and Polymers*, 8(8), 718-727.
- Dürr, W., Mayer, H. (2013). *Wahrscheinlichkeitsrechnung und Schließende Statistik : mit 127 Beispielen, 121 Aufgaben und Kontrollfragen sowie einem Glossar*. Hanser.
- Ehrenstein, G.W. (2006). *Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften*. Hanser.
- Elmar, W.: Der GFK-Markt Europa 2016. in GAK, Dr. Gupfa Verlag, 2017, S. 19-21
- Eßwein, M.: Optimierung eines volumetrischen Dosiersystems für den Einsatz mit Kohlenstofffasern. Unveröffentlichte Bachelorarbeit. TUM - Lehrstuhl für Medizintechnik, 2014

- Flemming, M., Ziegmann, G., Roth, S. (1995). *Faserverbundbauweisen: Fasern und Matrices*. Springer Berlin Heidelberg, S. 6-13.
- Foest, R., Fricke, K., Kindel, E., Lange, H., Schäfer, J., Steiber, M., Weltmann, K.D. (2009). Kalte Normaldruck-Jetplasmen zur lokalen Oberflächenbehandlung. *Vakuum in Forschung und Praxis*, 21(6), 17-21.
- Friedrich, J.F., Geng, S., Unger, W., Lippitz, A., Erdmann, J., Gorsler, H.V., Wöll, C., Schertel, A., Bierbaum, K. (1995). Plasma functionalization and reorientation of macromolecules at polymer surfaces. *Surface and Coatings Technology*, 74-75(Part 2), 664-669.
- Gahleitner, M., Kralicek, M., Tranningner, M., Thurmeier, M. (2017). Steifigkeit in Bestform. *Kunststoffe*, 2017(05), 94-96.
- Götze, C., Böhme, P., Rietman, B., Boxus, E., Fenske, S., Schierl, S. (2016). Heiße Laminate sicher im Griff. *Kunststoffe*, 2016(09), 165-169.
- Gulyás, J., Földes, E., Lázár, A., Pukánszky, B. (2001). Electrochemical oxidation of carbon fibres: surface chemistry and adhesion. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32(3), 353-360.
- Hedderich, J., Sachs, L. (2015). *Angewandte Statistik: Methodensammlung mit R*. Springer Berlin Heidelberg, S. 429-433, 466, 508- 546, 578-581.
- Hillborg, H., Gedde, U.W. (1998). Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges. *Polymer*, 39(10), 1991-1998.
- Hopmann, C., Puch, F., Behm, H., Maximilian, A. (2016). A novel approach for an in-line atmospheric plasma-treatment of polymers and reinforcements during extrusion. *Zeitschrift Kunststofftechnik*, (4), 294-310.
- Jäger, H., Hauke, T. (2010). *Carbonfasern und ihre Verbundwerkstoffe*. München: Süddeutscher Verlag onpact GmbH.
- Johannaber, F., Michaeli, W. (2004). *Handbuch Spritzgießen*. Hanser.
- Jones, C. (1993). Effects of electrochemical and plasma treatments on carbon fibre surfaces. *Surface and Interface Analysis*, 20(5), 357-367.
- Kaiser, W. (2012). *Kunststoffchemie für Ingenieure - Von der Synthes bis zur Anwendung*. München: Carl Hanser Verlag.

- Kettle, A.P., Beck, A.J., O'Toole, L., Jones, F.R., Short, R.D. (1997). Plasma polymerisation for molecular engineering of carbon-fibre surfaces for optimised composites. *Composites Science and Technology*, 57(8), 1023-1032.
- Kohlgrüber, K., Bierdel, M. (2007). *Der gleichläufige Doppelschneckenextruder: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*. Hanser, S. 59-88.
- Lake, M. (2009). *Oberflächentechnik in der Kunststoffverarbeitung: Vorbehandeln, Beschichten, Funktionalisieren und Kennzeichnen von Kunststoffoberflächen*. Hanser, S. 30.
- Lee, H., Ohsawa, I., Takahashi, J. (2015). Effect of plasma surface treatment of recycled carbon fiber on carbon fiber-reinforced plastics (CFRP) interfacial properties. *Applied Surface Science*, 328, 241-246.
- Li, J. (2008). Interfacial studies on the O₃ modified carbon fiber-reinforced polyamide 6 composites. *Applied Surface Science*, 255(5, Part 2), 2822-2824.
- Liu, J., Tian, Y., Chen, Y., Liang, J. (2010). Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in (NH₄HCO₃)/(NH₄)₂C₂O₄·H₂O aqueous compound solution. *Applied Surface Science*, 256(21), 6199-6204.
- Ma, Y.J., Wang, J.L., Cai, X.P. (2013). The effect of electrolyte on surface composite and microstructure of carbon fiber by electrochemical treatment. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(2), 2806-2815.
- Manocha, L.M. (1982). Role of fibre surface—matrix combination in carbon fibre reinforced epoxy composites. *Journal of Materials Science*, 17(10), 3039-3044.
- Menges, G., Michaeli, W., Mohren, P. (2015). *Spritzgießwerkzeuge: Auslegung, Bau, Anwendung*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG.
- Metzger, J. (2015). Schneckenkonfiguration für Fasern. 28.10.2015.
- Montes-Morán, M., Van Hattum, F., Nunes, J., Martínez-Alonso, A., Tascón, J., Bernardo, C. (2005). A study of the effect of plasma treatment on the interfacial properties of carbon fibre—thermoplastic composites. *Carbon*, 43(8), 1795-1799.
- Montes-Morán, M.A., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D., Paiva, M.C., Bernardo, C.A. (2001). Effects of plasma oxidation on the surface and interfacial properties of carbon fibres/polycarbonate composites. *Carbon*, 39(7), 1057-1068.

- Montes-Morán, M.A., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D., Young, R.J. (2001). Effects of plasma oxidation on the surface and interfacial properties of ultra-high modulus carbon fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32(3–4), 361-371.
- Montes-Morán, M.A., Young, R.J. (2002). Raman spectroscopy study of high-modulus carbon fibres: effect of plasma-treatment on the interfacial properties of single-fibre–epoxy composites: Part II: Characterisation of the fibre–matrix interface. *Carbon*, 40(6), 857-875.
- Montes-Morán, M.A., Young, R.J. (2002). Raman spectroscopy study of HM carbon fibres: effect of plasma treatment on the interfacial properties of single fibre/epoxy composites. *Carbon*, 40(6), 845-855.
- EN ISO 1172: 1998-12, Textilglasverstärkte Kunststoffe Prepregs, Formmassen und Lamine Bestimmung des Textilglas- und Mineralfüllstoffgehalts Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN EN ISO 527-1 2012-06, Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 1: Allgemeine Grundsätze, Deutsches Institut für Normung e.V.
- DIN EN 828: 2013-04, Klebstoffe – Benetzbarkeit – Bestimmung durch Messung des Kontaktwinkels und der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen, Deutsches Institut für Normung e.V.
- N.N. (2014). *Grenzflächen verstehen*. <http://www.dataphysics.de> (Abruf: 06.11.2014).
- N.N.: Aufsteiger Composites - Schlüsseltechnologie für Deutschland. in *Die News*, 2015, S. 14f.
- N.N.: Composites. in *Kunststoff Information*, 2016, S. 7
- N.N. (2017). www.campusplastics.de. (Abruf: 28.12.2017).
- Neitzel, M., Mitschang, P., Breuer, U. (2014). *Handbuch Verbundwerkstoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, S. 31-69, 205-209.
- Noeske, M., Degenhardt, J., Strudthoff, S., Lommatzsch, U. (2004). Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24(2), 171-177.
- Park, S.-J., Jang, Y.-S. (2001). Interfacial Characteristics and Fracture Toughness of Electrolytically Ni-Plated Carbon Fiber-Reinforced Phenolic Resin Matrix Composites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 237(1), 91-97.

- PlasticsEurope. (2017). *Weltweite und europäische Produktionsmenge von Kunststoff in den Jahren von 1950 bis 2015 (in Millionen Tonnen)*. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/> (Abruf: 28.11.2017).
- Ramanathan, T., Bismarck, A., Schulz, E., Subramanian, K. (2001). Investigation of the influence of acidic and basic surface groups on carbon fibres on the interfacial shear strength in an epoxy matrix by means of single-fibre pull-out test. *Composites Science and Technology*, 61(4), 599-605.
- Saechtling, H., Baur, E., Brinkmann, S., Osswald, T.A., Rudolph, N., Schmachtenberg, E. (2013). *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG.
- Schüßler, J. (2008). Inline Plasmabehandlung von Kunststoffen. *GAK - Fachmagazin für die Polymerindustrie*, 61.(11/2008), 719 - 722.
- Seo, M.-K., Park, S.-J. (2009). Surface characteristics of carbon fibers modified by direct oxyfluorination. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330(1), 237-242.
- Shapiro, S.S., Wilk, M.B. (1965). An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples). *Biometrika*, 52(3/4), 591-611.
- Sharma, M., Gao, S., Mäder, E., Sharma, H., Wei, L.Y., Bijwe, J. (2014). Carbon fiber surfaces and composite interphases. *Composites Science and Technology*, 102, 35-50.
- Stöhr, U. (2015). Oberflächenaktivierung von Kunststoff mittels Plasma zur Haftvermittlung. *Vakuum in Forschung und Praxis*, 27(2), 16-21.
- Thomason, J.L. (2002). The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 5. Injection moulded long and short fibre PP. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(12), 1641-1652.
- Tiwari, S., Sharma, M., Panier, S., Mutel, B., Mitschang, P., Bijwe, J. (2011). Influence of cold remote nitrogen oxygen plasma treatment on carbon fabric and its composites with specialty polymers. *Journal of Materials Science*, 46(4), 964-974.
- Wan, Y.Z., Wang, Y.L., Huang, Y., Luo, H.L., Chen, G.C., Yuan, C.D. (2005). Effect of surface treatment of carbon fibers with gamma-ray radiation on mechanical performance of their composites. *Journal of Materials Science*, 40(13), 3355-3359.
- Witten, E., Kraus, T., Kühnel, M. (2015). *Composites-Marktbericht 2015 - Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V.*

- Witten, E.H. (2013). *Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites - Grundlagen Verarbeitung Anwendung*. Wiesbaden: Springer Vieweg.
- Xu, Z., Wu, X., Sun, Y., Jiao, Y., Li, J., Chen, L., Lu, L. (2008). Surface modification of carbon fiber by redox-induced graft polymerization of acrylic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(3), 1887-1892.

Betreute studentische Arbeiten

- Binsmaier, V. (2015). Validierung geeigneter Verfahren zur Bestimmung des Fasergehaltes in Thermoplasten. Semesterarbeit, Technische Universität München.
- Eßwein, M. (2014). Optimierung eines volumetrischen Dosiersystems für den Einsatz mit Kohlenstofffasern. Bachelorarbeit, Technische Universität München
- Fischer, T. (2016). Oberflächenaktivierung von Kohlenstofffasern mittels Atmosphärendruck Plasma für thermoplastische Faserverbunde. Masterarbeit, Technische Universität München.
- Gschöderer, S. (2015). Untersuchungen zum Einfluss von Compoundieren und Spritzgießen auf die Faserlänge von C-Kurzfasern. Forschungspraktikum, Technische Universität München
- Hande, H. (2016). Untersuchung zur Verbesserung der Verbundhaftung von thermoplastischen Faserverbunden mithilfe von Open-Air Plasma. Bachelorarbeit, Technische Universität München
- Hanke, K. (2017). Oberflächenaktivierung von Kohlenstofffasern mit Atmosphärendruckplasma in einer Wirbelkammer zur Verbesserung des Faser-Matrix-Interfaces. Masterarbeit, Technische Universität München.
- Heckl, C. (2015). Untersuchung der Verbundhaftung von thermoplastischen Faserverbunden mithilfe von Atmosphären-Plasma. Forschungspraktikum, Technische Universität München
- Höller, B. (2016). Entwicklung eines Verfahrens zur Plasmaaktivierung von C-Fasern in einer Wirbelkammer. Bachelorarbeit, Technische Universität München.
- Höller, B. (2017). Einfluss der wichtigsten Plasmaparameter auf die Wirksamkeit der Plasmaaktivierung von Carbonfasern in einer Wirbelkammer. Semesterarbeit, Technische Universität München.
- Kuso, M. (2015). Untersuchung zur Verbesserung der Verbundhaftung von thermoplastischen Faserverbunden mithilfe von Open-Air Plasma. Bachelorarbeit, Technische Universität München.

- Martin, J. (2016). Oberflächenbehandlung von Carbon Kurzfasern und deren Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften in einer PA6 Matrix. Semesterarbeit, Technische Universität München.
- Rudel, L. (2015). Einfluss von flüssigem Stickstoff auf die Verbundhaftung von Kohlenstofffasern in einer Polyamidmatrix. Semesterarbeit, Technische Universität München.
- Sepet, A. (2016). Abmusterung eines Extrusionswerkzeuges zur Herstellung von kohlenstofffasergefüllten Granulat. Semesterarbeit, Technische Universität München.
- Staudacher, S. (2014). Untersuchung zur Verbesserung der Verbundhaftung von thermoplastischen Faserverbunden. Masterarbeit, Technische Universität München
- Winkeljann, B. (2014). Untersuchung von faserverstärkten Bauteilen. Bachelorarbeit, Technische Universität München