

Neue Oberflächenmodifizierung von Carbonfasern für den Einsatz in Faserverbundwerkstoffen (IGF 16934 N)

Autoren Elisabeth Giebel

Erschienen 29.08.2014

Ausgangslage

Carbonfasern werden in der Regel für den Einsatz in Faserverbundwerkstoffen Oberflächenbehandlungen unterzogen, die die Wechselwirkung zwischen Faser und Matrix verbessern. Carbonfasern sind strukturbedingt chemisch sehr inert und binden mit der Matrix nur über vergleichsweise schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die Faser-Matrix-Haftung ist jedoch ausschlaggebend für die Kraftübertragung im Verbundsystem und daher für die mechanischen Eigenschaften des Bauteiles von höchster Bedeutung. Bei den üblicherweise angewandten Methoden wird die Faseroberfläche oxidativ angegriffen – es bilden sich funktionelle Gruppen, die eine gute Faser-Matrix- Haftung erlauben, doch die mechanischen Eigenschaften der Fasern werden durch die damit verbundene Schädigung der Oberfläche herabgesetzt.

Konzept und Zielsetzung

Ziel des Projektes war es, eine kostengünstigere Alternative zu entwickeln, die zu einer Verbesserung der Faser-Matrix-Anbindung führt, ohne dabei die mechanischen Eigenschaften der eingesetzten C-Fasern negativ zu beeinflussen.

Dazu sollten die Carbonfasern mit Polymeren gepropft werden dies ist – im Gegensatz zu der oxidativen Funktionalisierung - ein nicht degradierender Prozess. Das Aufpfropfen der Polymerketten auf die Faseroberfläche soll erfolgen, indem in Gegenwart der Carbonfaser vinyliche Monomere einer freien radikalischen Polymerisation unterzogen werden. Die

Seite 1 von 11

wachsenden Polymerketten können mit ungesättigten Funktionalitäten auf der Faseroberfläche reagieren, die aufgrund diverser Defekte in der Gitterstruktur des Kohlenstoffs vorhanden sind.

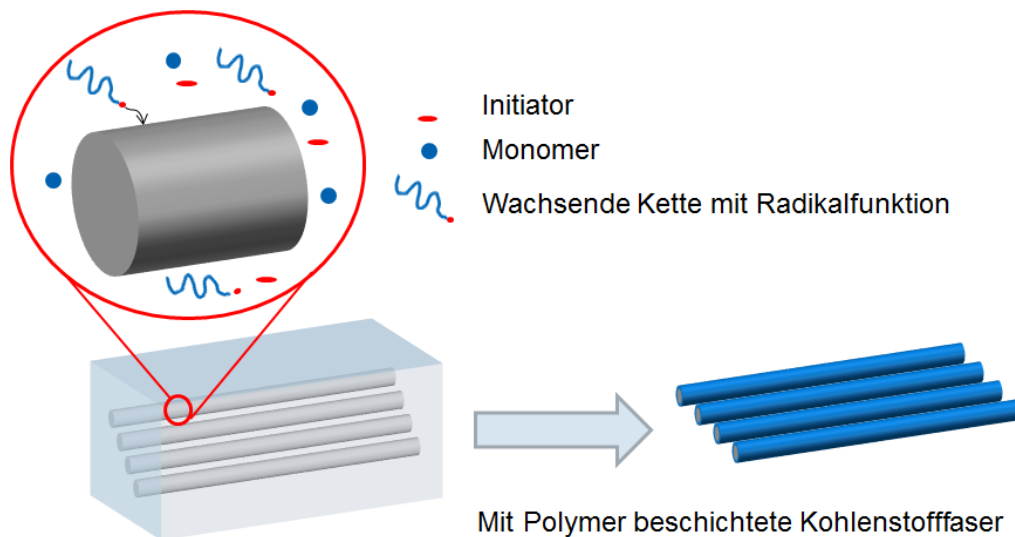


Abbildung 1: Konzept der Oberflächenbehandlung von Carbonfasern durch In-situ-Polymerisation.

Die auf der Faseroberfläche aufgepfropften Polymerketten bestimmen das Benetzungsverhalten durch das Matrixharzharz auch wird eine Oberflächenrauigkeit erzeugt, durch welche eine mechanische Verzahnung zwischen Matrix und modifizierter Faseroberfläche ermöglicht wird. Weiterhin erlaubt das Aufpfropfen geeigneter Monomere, das Aufbringen von reaktiven Funktionen in großer Dichte. So können auch kovalente Bindungen der Faseroberfläche zur Matrix hergestellt werden.

Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Eingesetzt wurden Fasern des Typs T700SC-12000-60E der Firma „Toray Carbon Europe“, diese wurden mit Wärmebehandlung bei 400 °C in Luft entschlichtet, um zu verhindern, dass die Schlichte die Pfprefreaktion stört.

Gemäß Antrag wurden zunächst die Monomere Styrol und Acrylnitril eingesetzt, als Radikalstarter diente AIBN (Abbildung 2 – Abbildung 4). Als Alternative wurde zudem das

wasserlösliche Monomer Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und der Radikalstarter Kaliumperoxodisulfat untersucht.

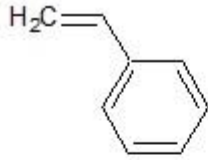


Abbildung 2: Strukturformel des Styrols

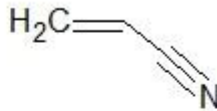


Abbildung 3: Strukturformel des Acrylnitrils

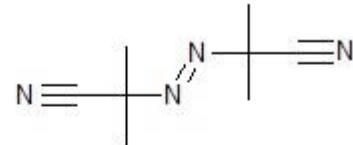


Abbildung 4: Strukturformel des Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN)

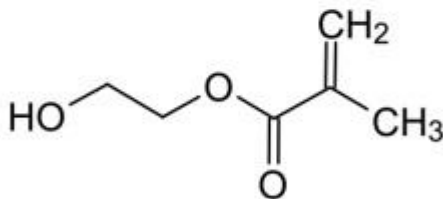


Abbildung 5: Strukturformel des Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)

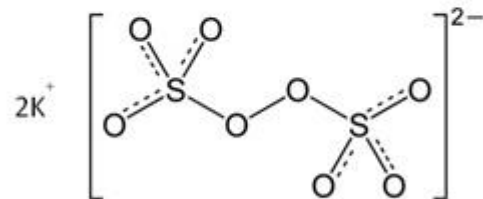


Abbildung 6: Strukturformel des Kaliumperoxodisulfat

In den Versuchen wurden Reaktionszeit, Anteil an Radikalstarter und Monomerzusammensetzung und Konzentration variiert. Nach der Reaktion werden die Fasern, mit Dimethylformamid (Styrol, Acrylnitril) oder Wasser (HEMA) gewaschen.

In REM-Aufnahmen war zu erkennen, dass sich auf den Fasern im Vergleich zu entschichteten Faser Strukturen gebildet haben, die ein auf ein Anpolymerisieren des Monomeres zurückführbar sind. Durch die Behandlung bildete sich meist kein durchgängiger Film, sondern vereinzelte Oberflächenstrukturen. Diese lagen mit steigender Behandlungsdauer und Initiatorgehalt ausgeprägter vor. Bei Acrylnitril und Styrol war der Unterschied zwischen einer Behandlungsdauer von 1 h und 5 h nur schwach ausgeprägt. Es wird angenommen, dass bei einer Behandlung bei 50°C die relativ flüchtigen Monomere (Siedepunkt Styrol 150°C; Acrylnitril 77 °C) mit der Zeit verdampfen und nicht mehr für eine Reaktion zur Verfügung stehen. HEMA mit einem deutlich höheren Siedepunkt von 250 °C jedoch verdampfte nicht. Die Abhängigkeit der Struktur von der Behandlungsdauer war ausgeprägter, bei Behandlungen von 3 h bildete das Polymer einen dichten Film und die einzelnen Filamente verklebten.

Im Falle des HEMA's wurde der Monomergehalt durch Verdünnen mit Wasser variiert. Zudem erlaubte der hohe Siedepunkt eine Variation der Reaktionstemperatur. Auch durch diese Faktoren konnte die Bildung des Polymerfilmes gesteuert werden.

Mechanische Untersuchungen der Einzelfilamente zeigten, dass das Beschichten der Fasern zu einer leichten Abnahme der Eigenschaften führt. Die auf die mechanische Belastung während der Behandlung zurückzuführen sind. Denn schon das Waschen mit Aceton- wobei eine chemische Veränderungen der Faseroberfläche ausgeschlossen ist- führte zu ähnlichen Abnahmen der Fasereigenschaften.

Um die mechanische Belastung während der Behandlung zu reduzieren wurden auch Untersuchungen an Fasern durchgeführt, die vor der Oberflächenbehandlung nicht entschlichtet worden waren.

Der Einfluss der Behandlung auf die Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen wurde an in Epoxidharz unidirektional eingebetteten Fasern in Zug- und Biegeversuchen ermittelt.

Dabei wurden die oberflächenbehandelten Fasern mit Fasern verglichen, die wie von Hersteller erhalten eingesetzt worden waren und solche, die lediglich entschlichtet worden waren.

Um Schäden während der Behandlung zu vermeiden, wurden die Fasern für die Oberflächenbehandlung auf einen Rahmen aufgespannt. So war es möglich auch nach mehreren Behandlungsschritten gerichtete Faserbündel mit unveränderter Filamentzahl zu erhalten.

Für die Zugprüfungen wurde eine Form aus Teflon entworfen in dem knochenartige Proben mit verstärkten Greifflächen hergestellt werden konnten. Die Form wurde mit einem bikomponenten Epoxidharz nach Luftfahrtnorm (Epoxydharz und Härter L; R&G Faserverbundwerkstoffe) gefüllt und das Harz für 3 h bei 60°C im Ofen gehärtet.

Probenkörper für den 3-Punkt-Biegeversuch wurden hergestellt, indem 15 Schichten Carbonfasern in einen 10 mm breiten Spalt einer Teflonform abgelegt wurden und nach Benetzen mit dem Harz durch einen Stempel auf eine Höhe von 2,5 mm verdichtet. Auch diese Körper wurden bei 60°C für 3 h gehärtet. Anschließend wurde der CFK-Stab auf Probekörper von 15 mm Länge zurechtgeschnitten.

Untersuchungen der Schnittfläche zeigten, dass In allen Proben die Fasern von dem Harz durchdrungen waren und die Einzelfilamente vollständig von Matrix umgeben vorlagen.

Die Probekörper wurden an einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick (Typ 1445) in Zugversuchen und Drei-Punkt-Biegetests untersucht.

Jede im Zugversuch untersuchte Probe entsprach einer Faser mit 12 000 Filamenten. Bei der Probenherstellung waren Schwankungen im Matrixanteil möglich. Da der Hauptteil der Kraft von den Faser und nicht der Matrix übertragen wird, spielt diese eine untergeordnete Rolle. Zur Berechnung des E-Moduls und der Zugfestigkeit wurde die aufsummierte Querschnittsfläche der Carbonfaserfilamente genutzt.

Änderungen der Zugfestigkeit können zum einen auf Änderung der Zugfestigkeit der Einzelfilamente zurückgeführt werden. Werden dieses z.B. durch eine thermische Behandlung beschädigt, sinkt die Zugfestigkeit des Verbundstoffes. Aber auch die Faser-Matrix-Haftung kann einen Einfluss auf die Zugfestigkeit haben. Eine bessere Haftung erlaubt eine bessere Kraftübertragung zwischen den Fasern und somit einen besseren Ausgleich eventueller Fehlstellen.

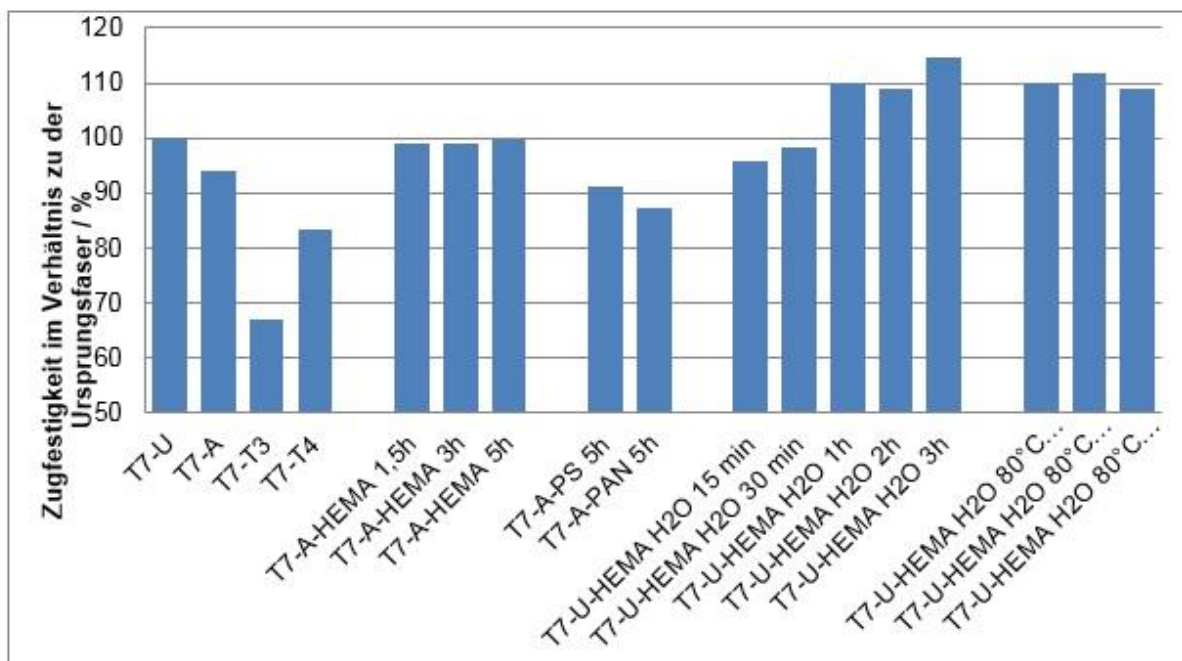


Abbildung 7: Zugfestigkeit von Prüfkörpern hergestellt aus unterschiedlich behandelten Carbonfasern im Vergleich zur Prüfkörpern hergestellt aus unbehandelten Carbonfasern

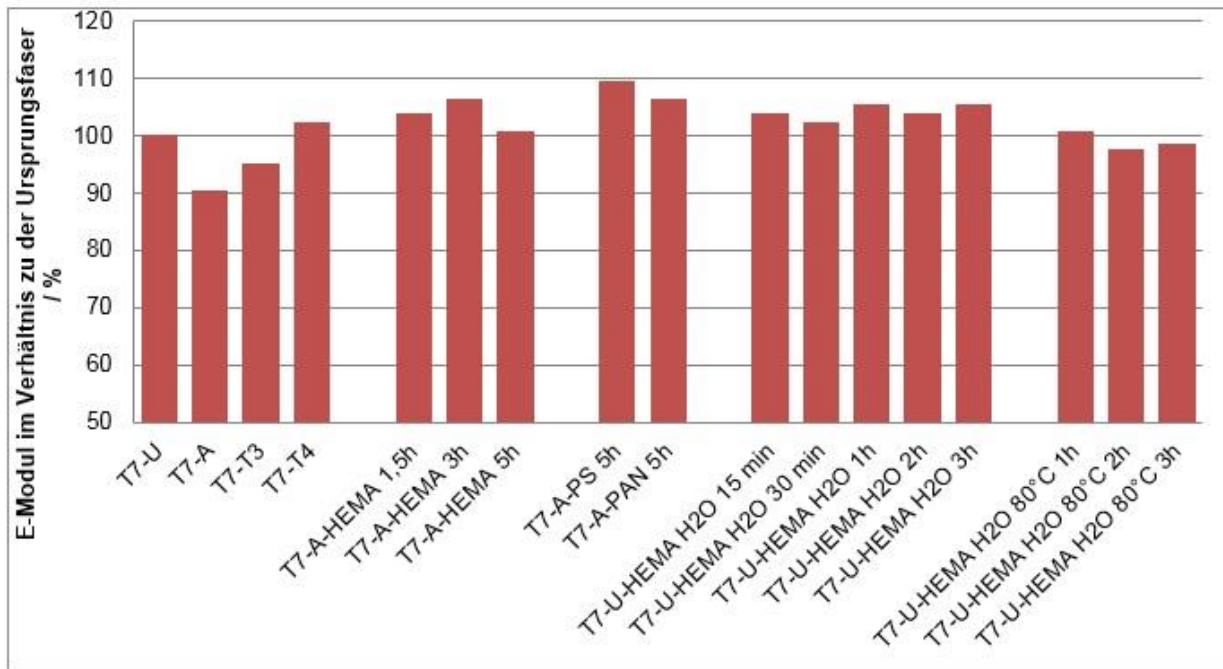


Abbildung 8: Balkendiagramm zur besseren Übersicht über die E-Moduln von Prüfkörpern hergestellt aus unterschiedlich behandelten Carbonfasern im Vergleich zur Prüfkörpern hergestellt aus unbehandelten Carbonfasern

Bei Betrachtung der Zugfestigkeit in Abbildung 7 zeigt sich, dass mit der Entschlichtung der Fasern zunächst eine Abnahme der Zugfestigkeit stattfand.

Die Modifizierung mit Polystyrol und Polyacrylnitril führte nicht zu einer Verbesserung der Zugfestigkeit, im Gegenteil, im Vergleich mit der durch Waschen in Aceton entschlichteten Faser fand sogar eine weitere leichte Reduktion der Zugfestigkeit statt.

Ein anderes Bild ergab sich bei Einsatz der mit HEMA behandelten Fasern. Bei Behandlung der mit Aceton entschlichteten Fasern (T7-A) wurde der Zugfestigkeitsverlust, der durch das Entfernen der Schlichte entstand nahezu kompensiert.

Bei der Behandlung der nicht entschlichteten Fasern zeigt sich bei kurzer Behandlungszeit zunächst eine Abnahme der Zugfestigkeit – anscheinend wiegt der Schaden, der durch die Belastung während der Behandlung entsteht den positiven Effekt durch bessere Kraftübertragung. Mit steigendem Reaktionsfortschritt stieg die Zugfestigkeit jedoch wieder. Die Behandlung der Fasern erlaubt eine Verbesserung der Zugfestigkeit von bis zu 15 %. Der Verbesserung der Zugfestigkeit, bei den Probekörpern aus den mit HEMA behandelten Fasern steht eine Abnahme der Zugfestigkeit des Einzelfilaments entgegen

Weniger deutlich fallen die Schwankungen beim E-Modul der Proben aus, da dieses in einem Bereich der Zugkurve ermittelt wird, in welchem versagende Faser-Matrix-Grenzflächen noch keine Rolle spielen. Generell erscheint der Effekt der Oberflächenbehandlung ob mit Styrol, Acrylnitril oder HEMA vernachlässigbar bis leicht positiv.

Eine Versagensart die bei CFK's eine große Rolle spielt, ist das Delaminieren der einzelnen Schichten. Kraftübertragung senkrecht zu den ein-oder zweidimensional angeordneten Verstärkerfasern kann nur über die Matrix erfolgen, daher ist die Faser-Matrix-Haftung hier von größter Bedeutung. Aussagen über die Stabilität der Proben gegen Delaminieren, kann durch 3-Punkt-Biegeversuche gewonnen werden. Durch die maximale Kraft F , die auf die Probe einwirkt, bevor sie versagt und die Breite B und Dicke d der Probe kann mit folgender Formel die interlaminare Scherfestigkeit bestimmt werden.

$$\tau_{12} = \frac{3}{4} \frac{F}{B \cdot d}$$

Die untersuchten Proben waren 1,5 cm lang, 1 cm breit und 2,5 mm dick.

Die Ergebnisse der Messung und Berechnung sind in Abbildung dargestellt.

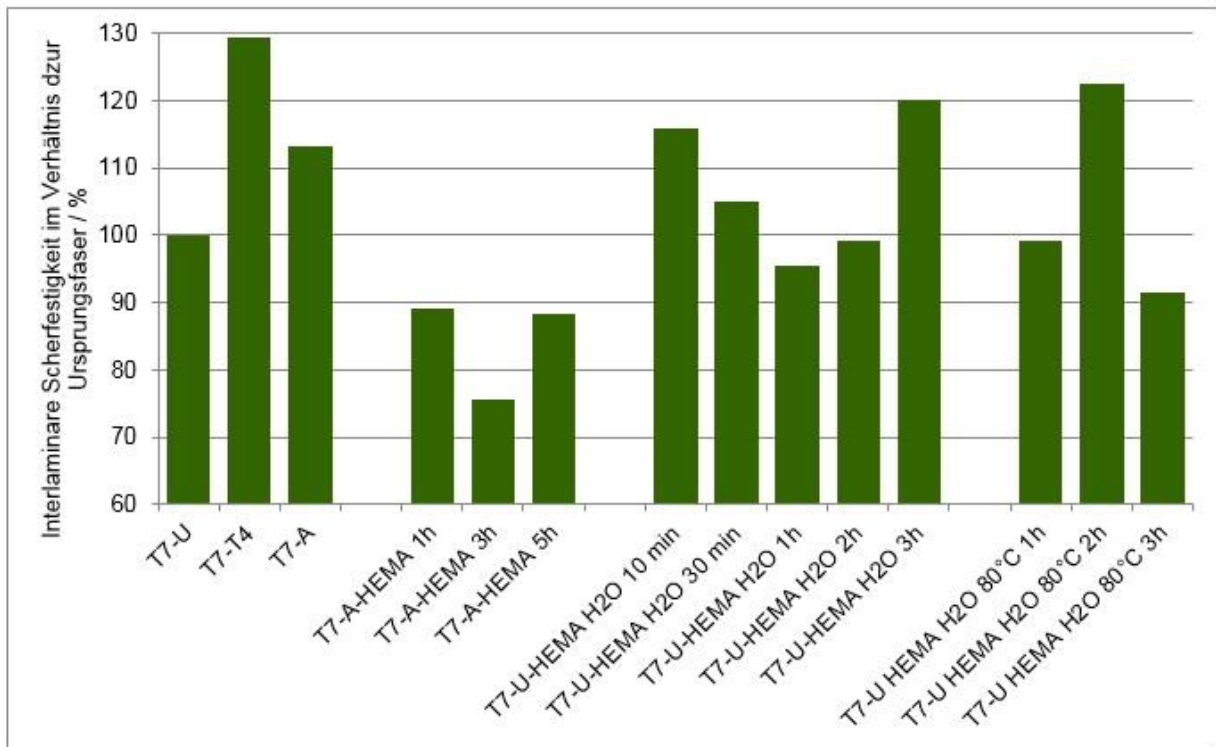


Abbildung 9: Interlaminare Scherfestigkeiten von Prüfkörpern hergestellt aus unterschiedlich Vorbehandelten Carbonfasern im Vergleich zur Prüfkörpern hergestellt aus unbehandelten Carbonfasern

Die CFK's hergestellt aus entschlichteten Fasern zeigten eine deutliche Erhöhung der interlaminaren Scherfestigkeit gegenüber den CFK's aus unbehandelten Fasern. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Oberflächenrauigkeit der Proben zunimmt. Eine hohe Oberflächenrauigkeit erlaubt eine mechanische Verzahnung der Fasern mit der Matrix.

Die Funktionalisierung mit reinem HEMA führt zu einer Abnahme der interlaminaren Scherfestigkeit. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Fasern durch eine dichte Polymerschicht verklebt werden und daher die Durchdringung der Faser mit dem Harz gestört wurde.

Die Reaktion der nicht entschlichteten Fasern mit verdünntem HEMA dagegen führte zu einer verbesserten interlaminaren Scherfestigkeit. Wobei interessanterweise nach kurzer Behandlungszeit zunächst ein hoher Wert erreicht wird, der dann mit fortschreitender Behandlung abnimmt, um dann wieder zuzunehmen. Eventuell wirken hier ein Auswaschen der Schicht und eine zunehmende Polymerschicht einander entgegen. Wird bei erhöhten Temperaturen gearbeitet, kommt es zunächst zu einer Zunahme der interlaminaren Scherfestigkeit, die dann mit wachsender Polymerschicht und zunehmendem Verkleben der Fasern wieder abnimmt.

Es konnten insgesamt Verbesserungen der interlaminaren Scherfestigkeit, bis zu 20% gegenüber der Herstellerfaser erreicht werden, gleichzeitig zeigten diese Proben eine verbesserte Zugfestigkeit von bis zu 10 %. Um diesen Effekt zu erzielen war keine Entschlichtung der Fasern nötig.

Es wurden lichtmikroskopische Untersuchungen der Bruchstellen durchgeführt. In Abbildung 10 und Abbildung 11 sind zwei Aufnahmen beispielhaft dargestellt. Abbildung 10 zeigt die Bruchkante eines CFK's in welchem die Fasern, wie vom Hersteller erhalten, eingesetzt wurden. Diese zeigt mehr Faser – Pull - out als die Bruchkanten in Abbildung 11 **Fehler!** **Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** in der der Bruch eines Prüfkörpers aus mit HEMA beschichteten Fasern dargestellt ist. Je schlechter die Faser-Matrix-Haftung ist, desto leichter können die Filamente nach Bruch aus der Matrix herausgezogen werden.

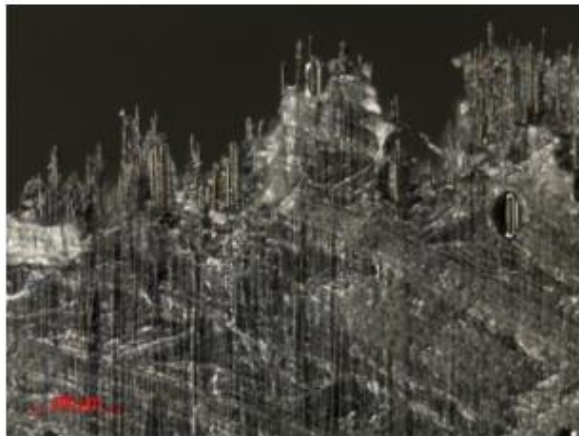


Abbildung 10: Bruchkante eines aus unbehandelten Carbonfasern hergestellten Prüfkörpers.

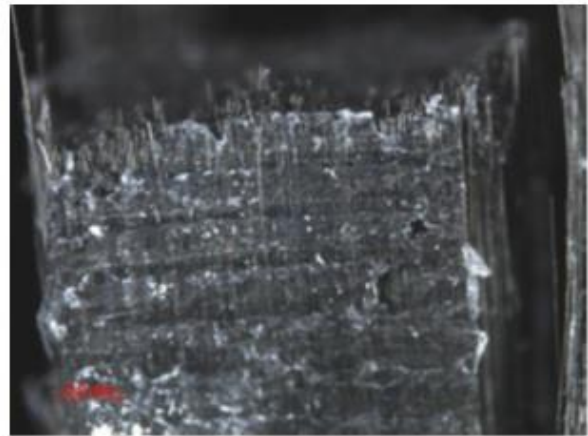


Abbildung 11: Bruchkante eines Prüfkörpers hergestellt aus Carbonfasern, die nach Entschlichtung mit Aceton für zwei Stunden bei 50°C mit verdünnten HEMA behandelt wurden.

Zusammenfassung

Ziel des Projektes war es, eine neue Oberflächenmodifizierung von Carbonfasern zu entwickeln, welche im Vergleich zu unbehandelten Carbonfasern die Faser-Matrix-Anbindung im CFK-Werkstoff verbessert, ohne dass die mechanischen Eigenschaften der Carbonfasern verschlechtert werden. Dieses Ziel wurde erreicht.

Eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von CFK-Prüfkörpern konnte erreicht werden. Bei den besten Fasern stieg die Zugfestigkeit der CFK-Prüfkörper um 15 %, der E-Modul um 6 % und die Interlaminare Scherfestigkeit um 20 %.

Die im Laufe dieses Projektes entwickelte Methode beruht auf vier einfachen und in der Industrie als kontinuierliche Verfahren bekannten Einzelschritten: Präparieren der Fasern mit einer Flüssigkeit, Temperaturbehandlung, Waschen und Trocknen. Der Einsatz giftiger oder brennbarer Chemikalien ist nicht nötig.

Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben IGF 16934 N der Forschungsvereinigung
Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 12-14,
10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms
zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und
-entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und
Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen
Bundestages gefördert.