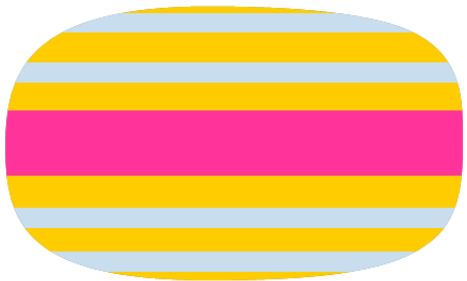


Projekt LIM-6: Integration von tunebaren niedrig-TG-Polymeren in Duromersystemen (ITUBADU)

Christoph Uhlig | Dr. Christoph Herfurth

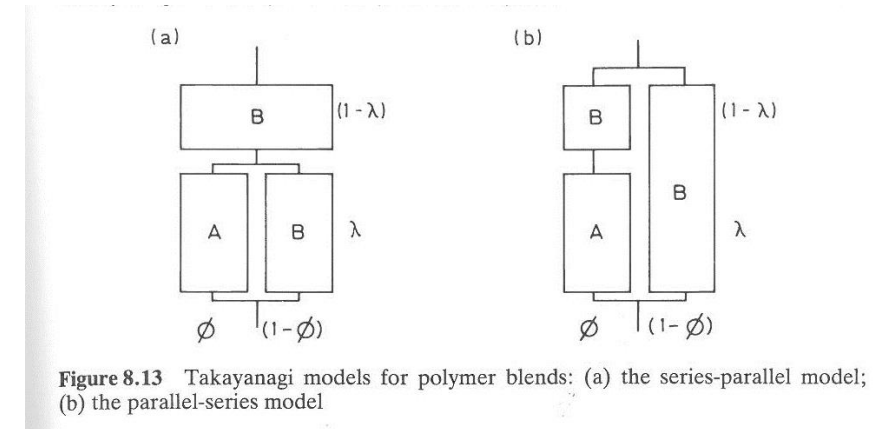
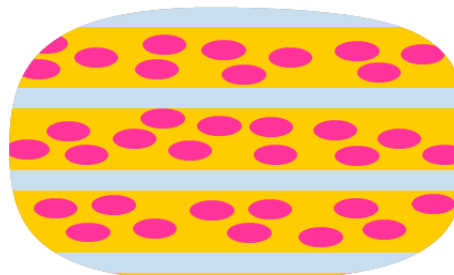
Schalldämpfung durch Elastomere im Composite

State of the Art
(e.g. Kraiburg)
„Kraibon“
www.kraibon.de



Harz
Faser
Elastomer

Entwicklungsziel



aus: Mechanical Properties of Solid Polymers, I.M. Ward

$$E^* = \lambda \left(\frac{\phi}{E_A^*} + \frac{1-\phi}{E_B^*} \right)^{-1} + (1-\lambda)E_B^*$$

Verlustfaktor: arithmetisches Mittel

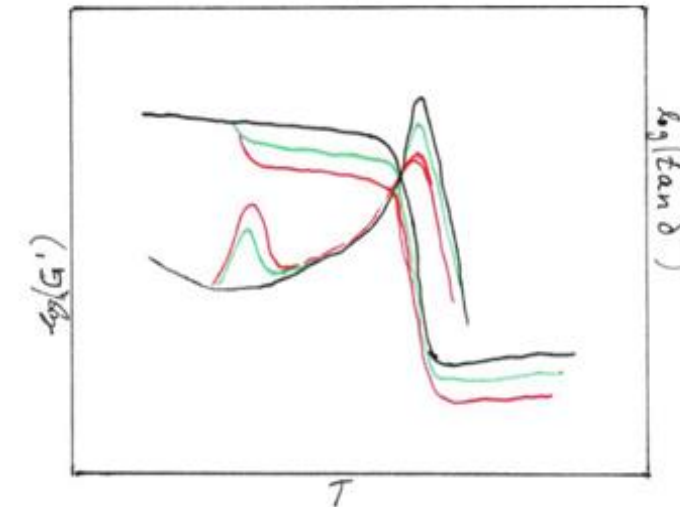
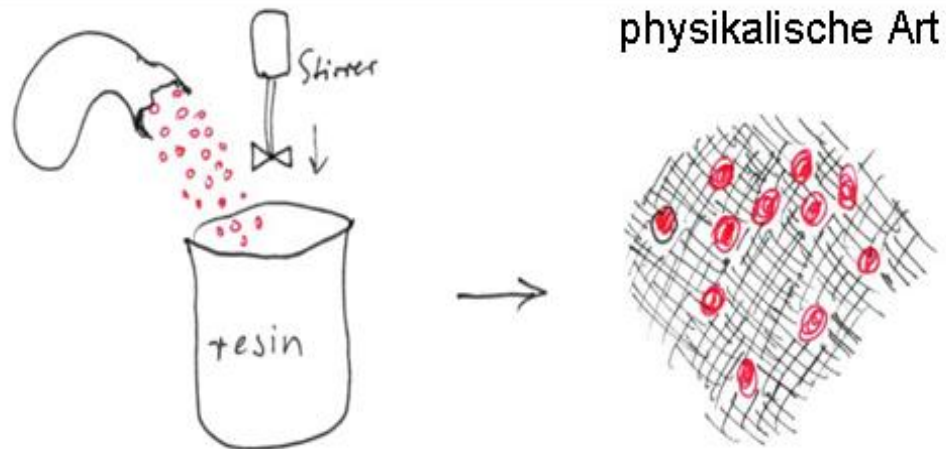
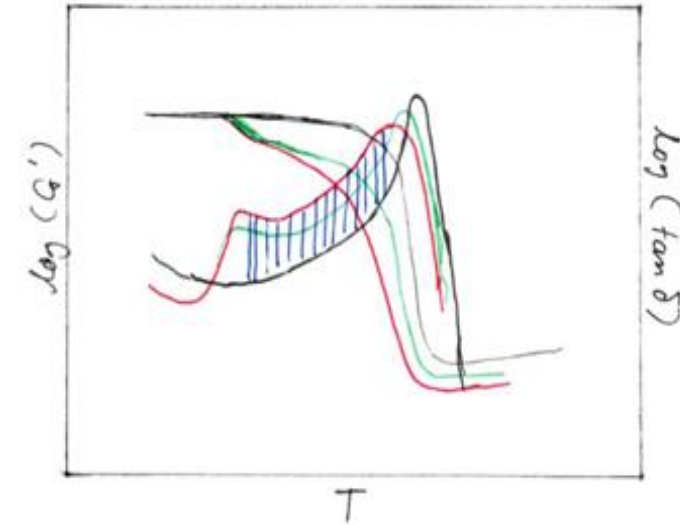
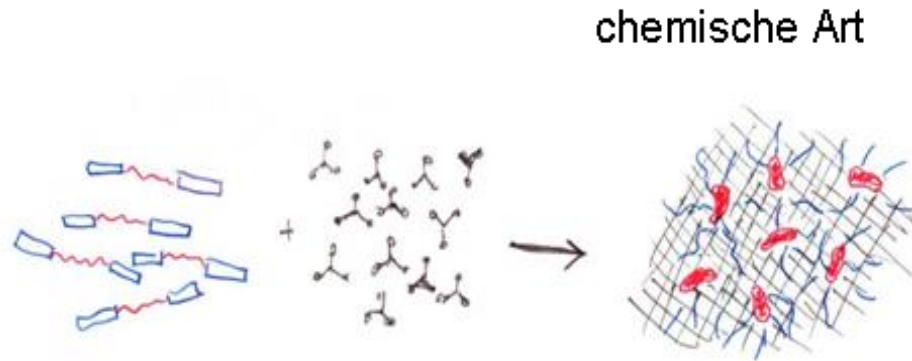
$$\tan \delta_{ges} = \frac{E''_{ges}}{E'_{ges}} = \frac{p * \tan \delta_1 * E'_1 + (1-p) * \tan \delta_2 * E'_2}{p * E'_1 + (1-p) * E'_2}$$

Verlustfaktor: harmonisches Mittel

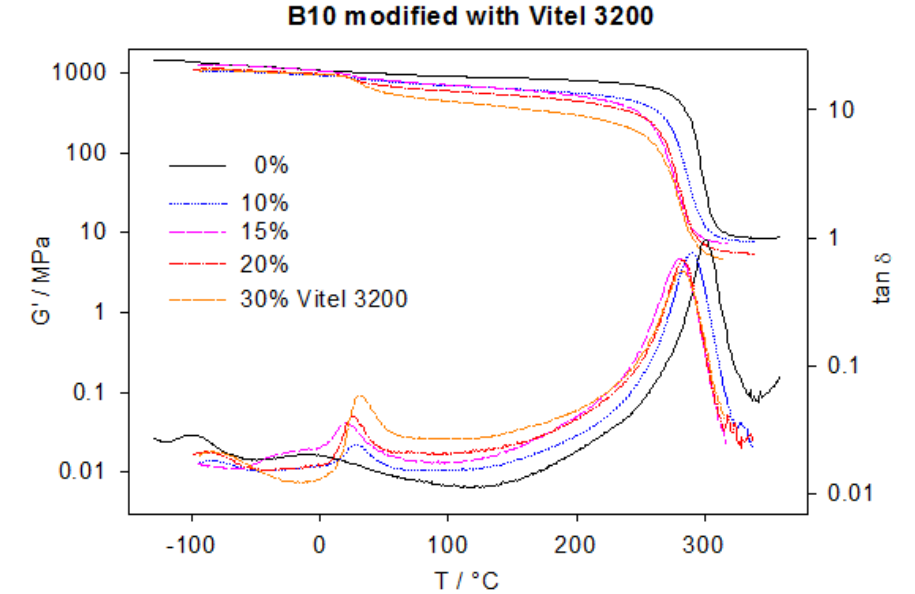
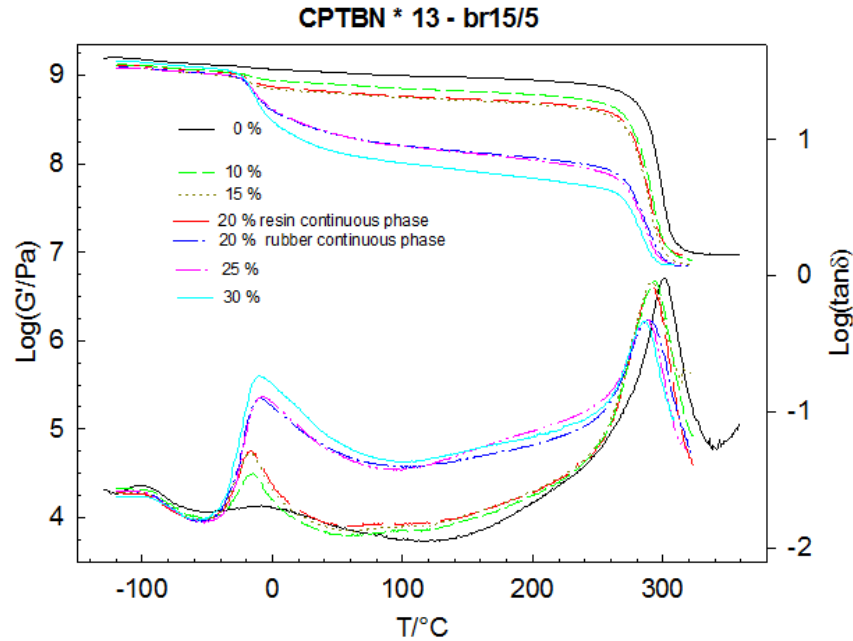
$$\tan \delta_{ges} = \frac{1/E'_{ges}}{1/E''_{ges}} = \frac{p/E'_1 + (1-p)/E'_2}{p/\tan \delta_1 * E'_1 + (1-p)/\tan \delta_2 * E'_2}$$

- $E'_{ges} = p E'_1 + (1-p) E'_2$ arithmetisches Mittel
- $1/E'_{ges} = p/E'_1 + (1-p)/E'_2$ harmonisches Mittel
- $E''_{ges} = p E''_1 + (1-p) E''_2$ arithmetisches Mittel
- $1/E''_{ges} = p/E''_1 + (1-p)/E''_2$ harmonisches Mittel

Technologie der Einbringung einer elastomeren Phase in's Harz

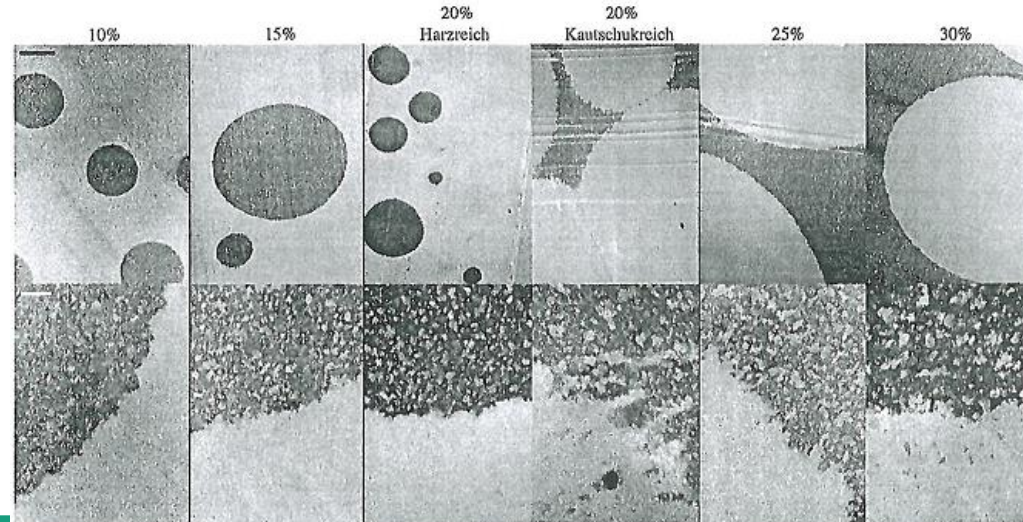


Chemisch mischbare Systeme – Phasenseparation und Phaseninversion



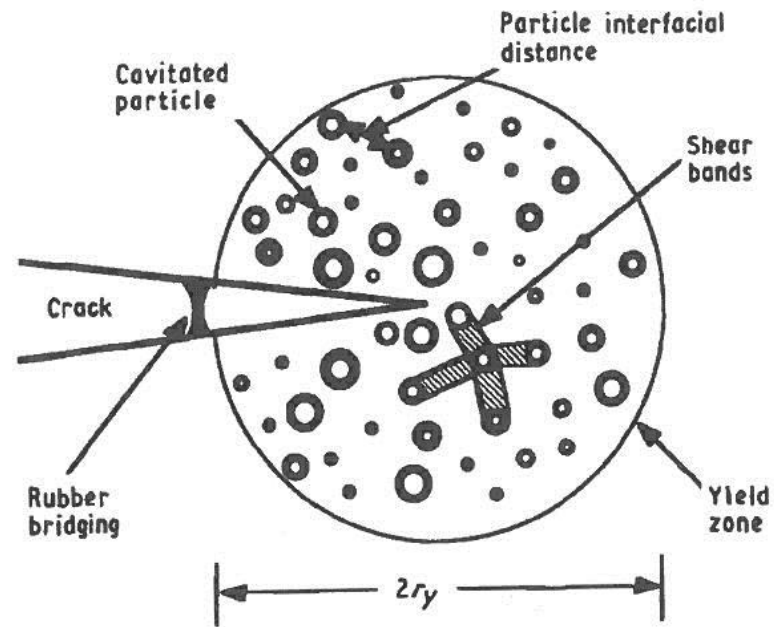
CPTBN= Cumylphenol-terminierter Butadien-Acrylonitril-Kautschuk in Di-Cyanat vom Bisphenol-A (Doktor-Arbeit Oliver Brandl)

Geringe Kompatibilität:
Vollständige Phasenseparation
und Phaseninversion
bei niedrigen Gehalten



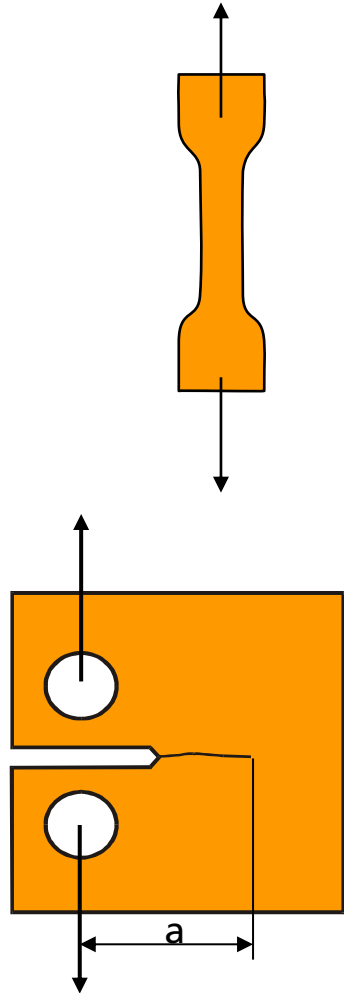
Höhere Kompatibilität:
Vollständige Phasenseparation
und Phaseninversion
bei niedrigen Gehalten

Kautschuk-Partikel im Harz an der Rißspitze – Zähmachung durch Kavitation und multiple Scherbänder

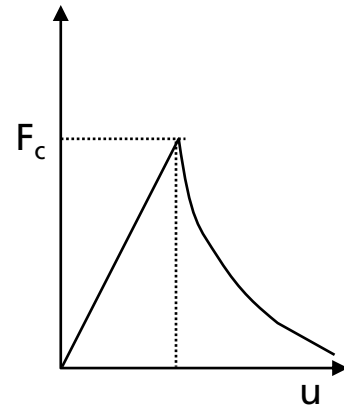
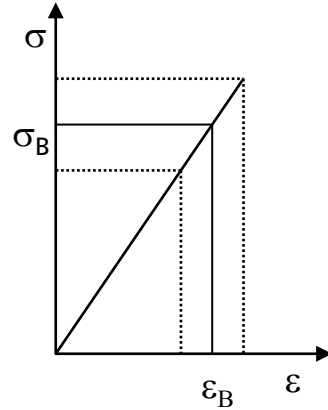


aus: Y. Huang, A.J. Kinloch, J. Mater. Sci. 27 (1992) 2763-2769

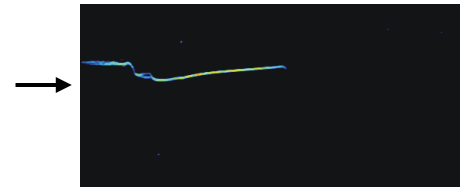
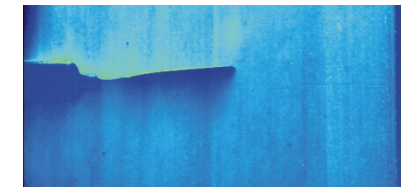
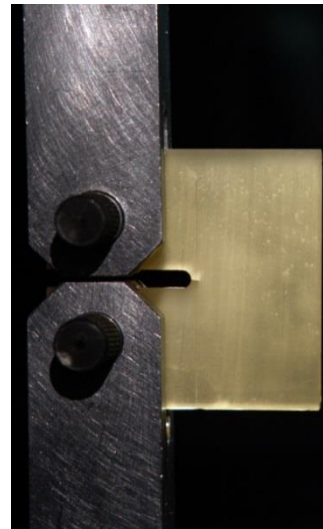
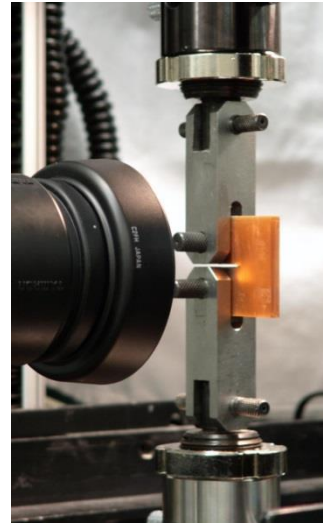
Optical Crack Tracing – Eine gemeinsame Entwicklung von Fraunhofer (PYCO) und der Fa. LaVision (Göttingen)



A.S.T.M. D4045

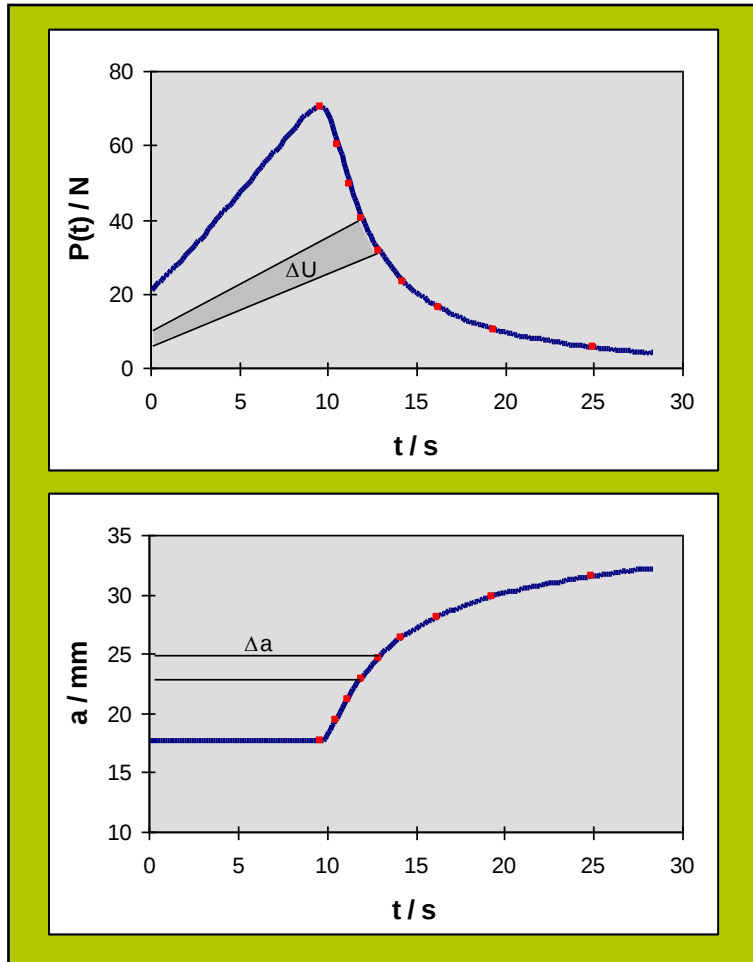


$$K_{Ic} = K_{Ic}(F_c, a_0, Y(a_0))$$



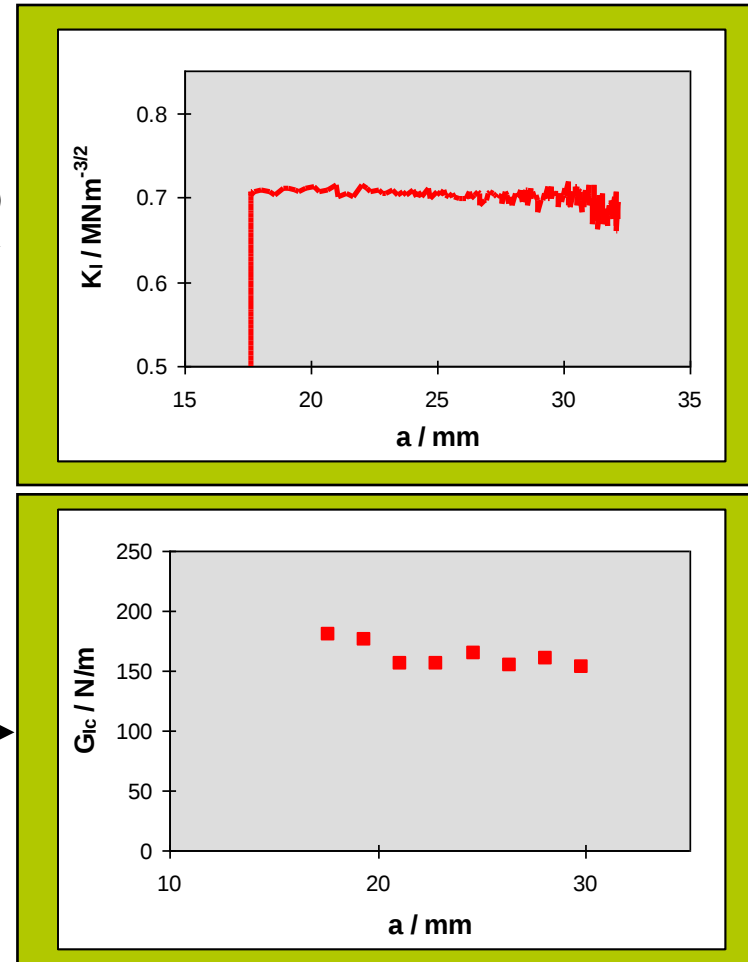
Optical Crack Tracing – R-Kurve, Messdaten und bruchmechanische Auswertung

data to be measured



$$K_{Ic} = \frac{P}{bw^{1/2}} f(a/w)$$

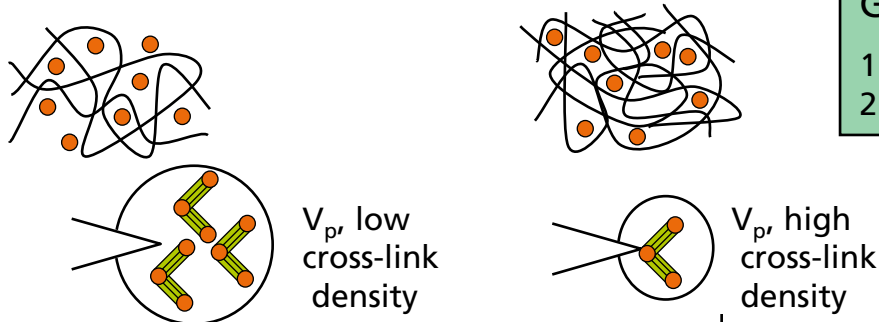
fracture mechanical analysis



$$G_{Ic} \sim \frac{\Delta U}{\Delta a}$$

Zähmachung (Toughening) durch Kautschuk- und Thermoplastmodifizierung

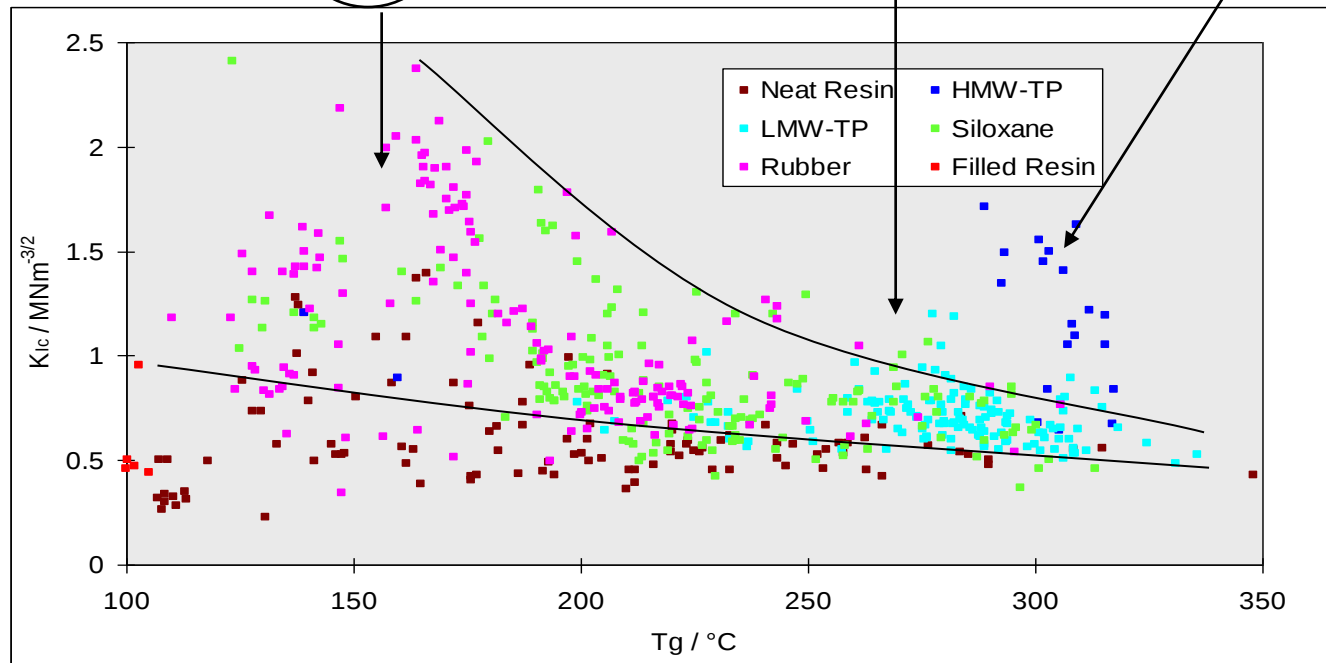
Multiple Shear Yielding, induced by rubber particles



Superposition

$$G_{IC} = w_1 G_{IC,1} + w_2 G_{IC,2}$$

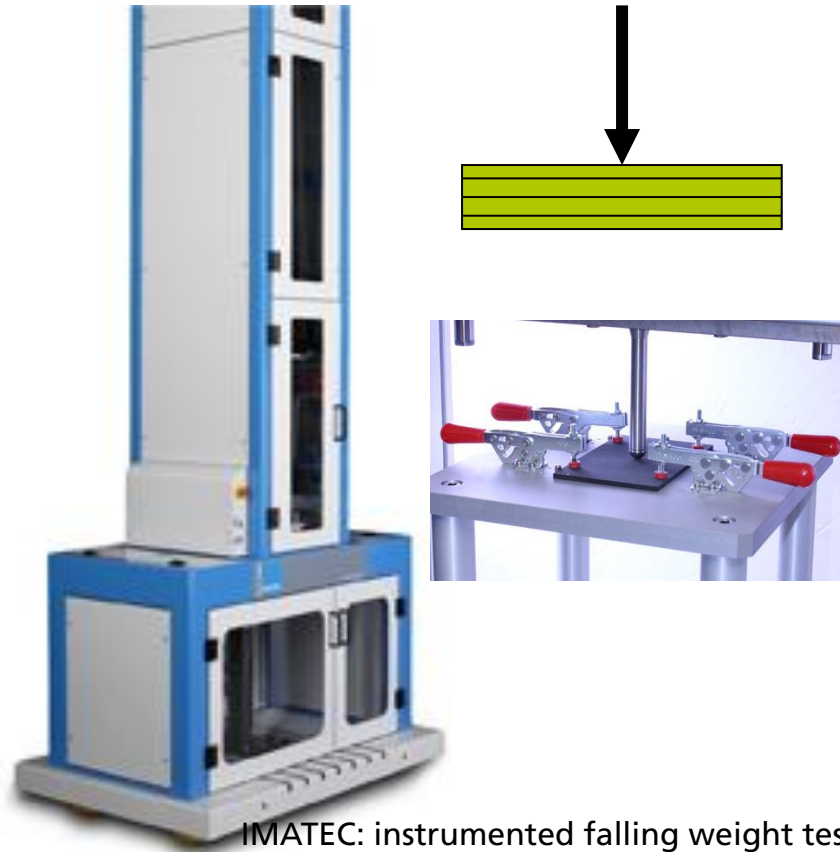
1...Thermoset (brittle phase)
2...Thermoplast (tough phase)



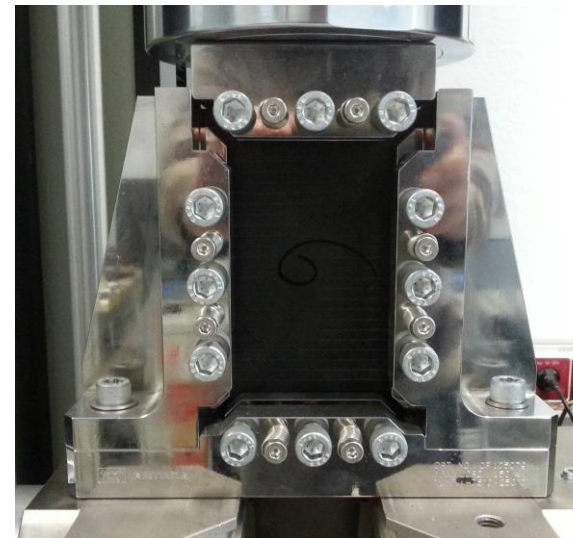
C. Uhlig, M. Bauer, J. Bauer, O. Kahle,
A.C. Taylor, A.J. Kinloch,
React. Funct. Polym. 129 (2018) 2

CFK: Kautschukpartikel in interlaminarer Harzschicht zur Erhöhung der Schadenstoleranz (gemessen durch Compression after Impact = CAI)

Instrumented drop weight impact test



compression test



CAI cage



FVK-Technologien am FB PYCO

RTM-Anlagen



190 mm x 220 mm, Drucktopf



500 mm x 550 mm, Mischanlage

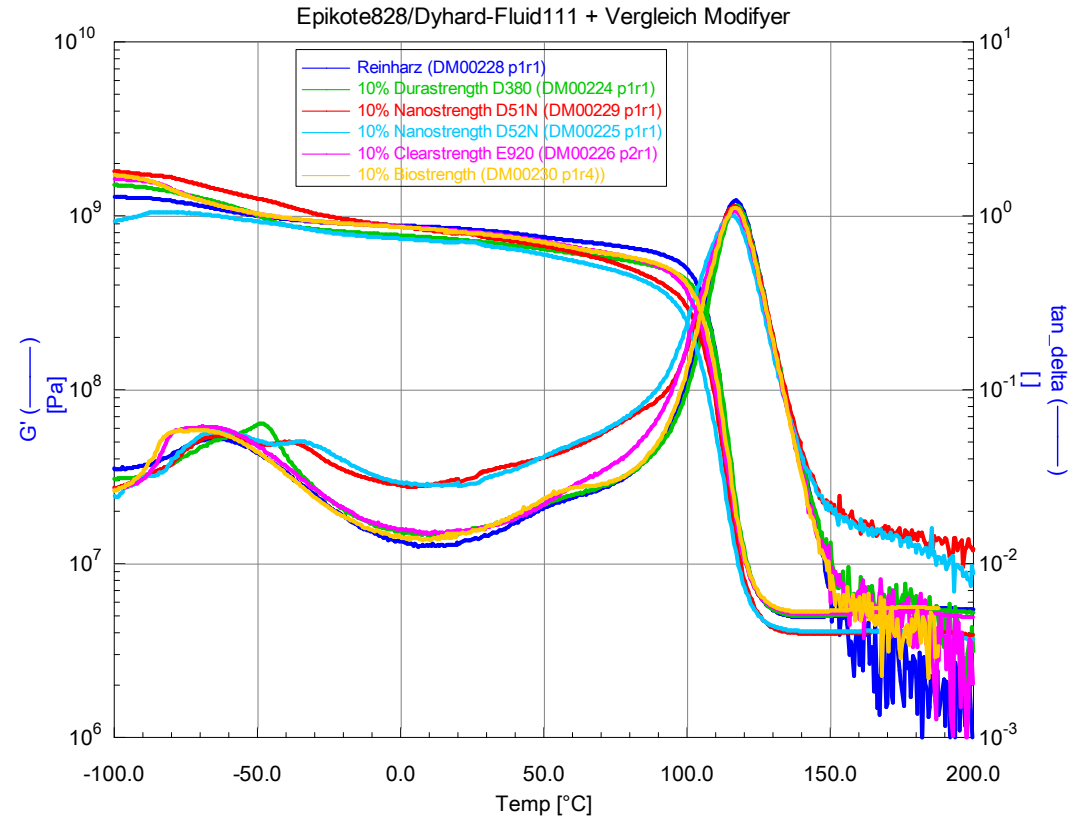
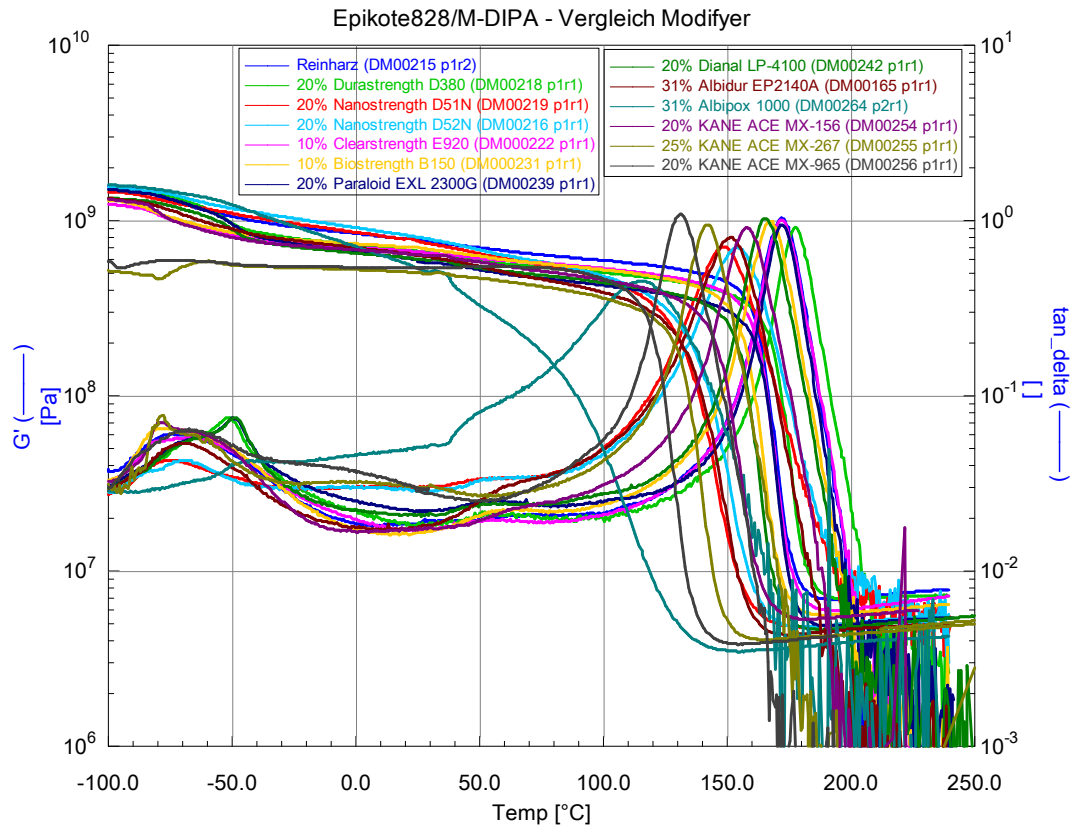
Prepreg-Anlagen



UD-Wickeleinheit



Kommerzielle Core-Shell und Block-Co-Polymer Toughening Agents

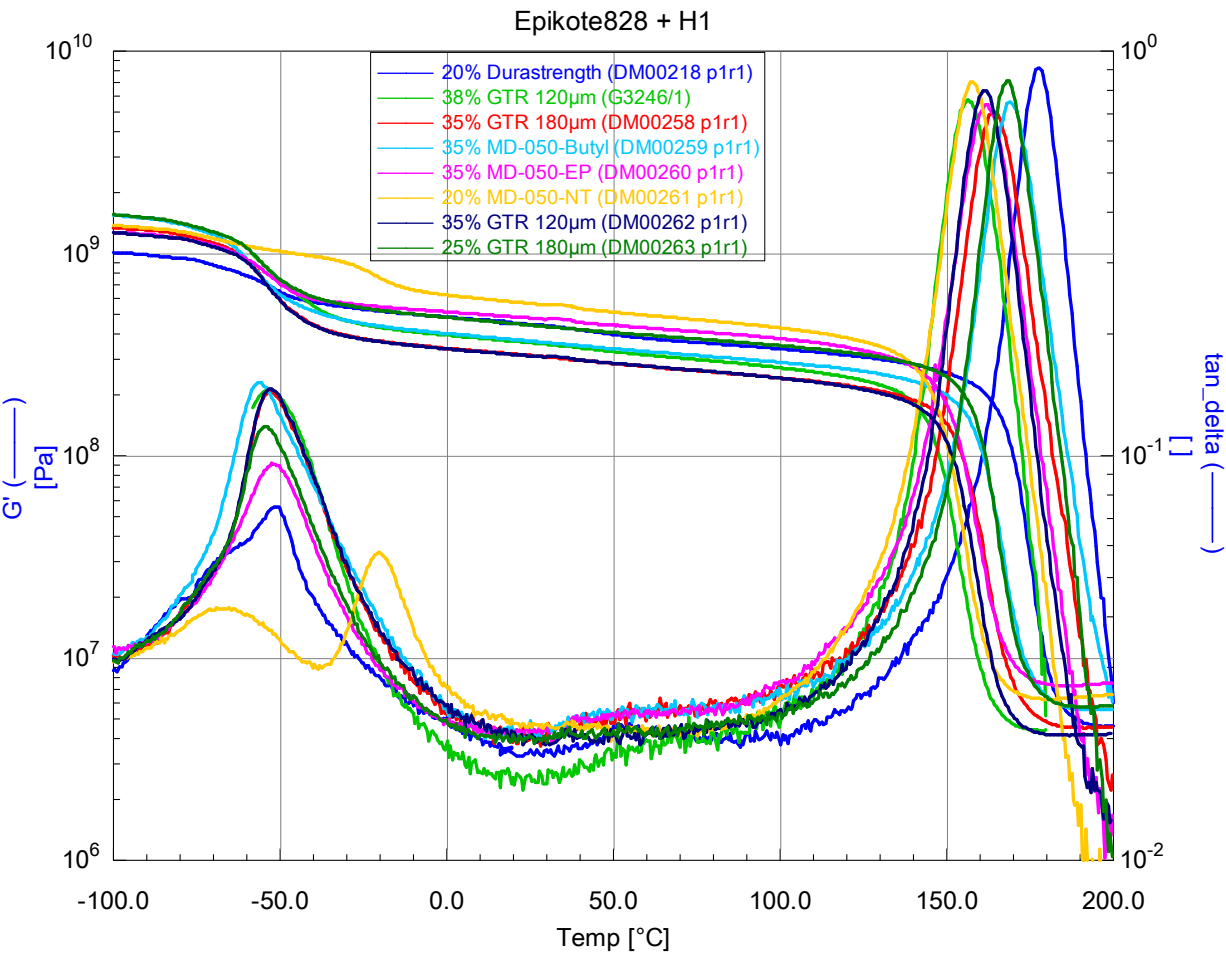


- Durastrength D380
- Clearstrength E920
- Biostrength B150
- Paraloid EXL 2300G
- Dianal LP4100

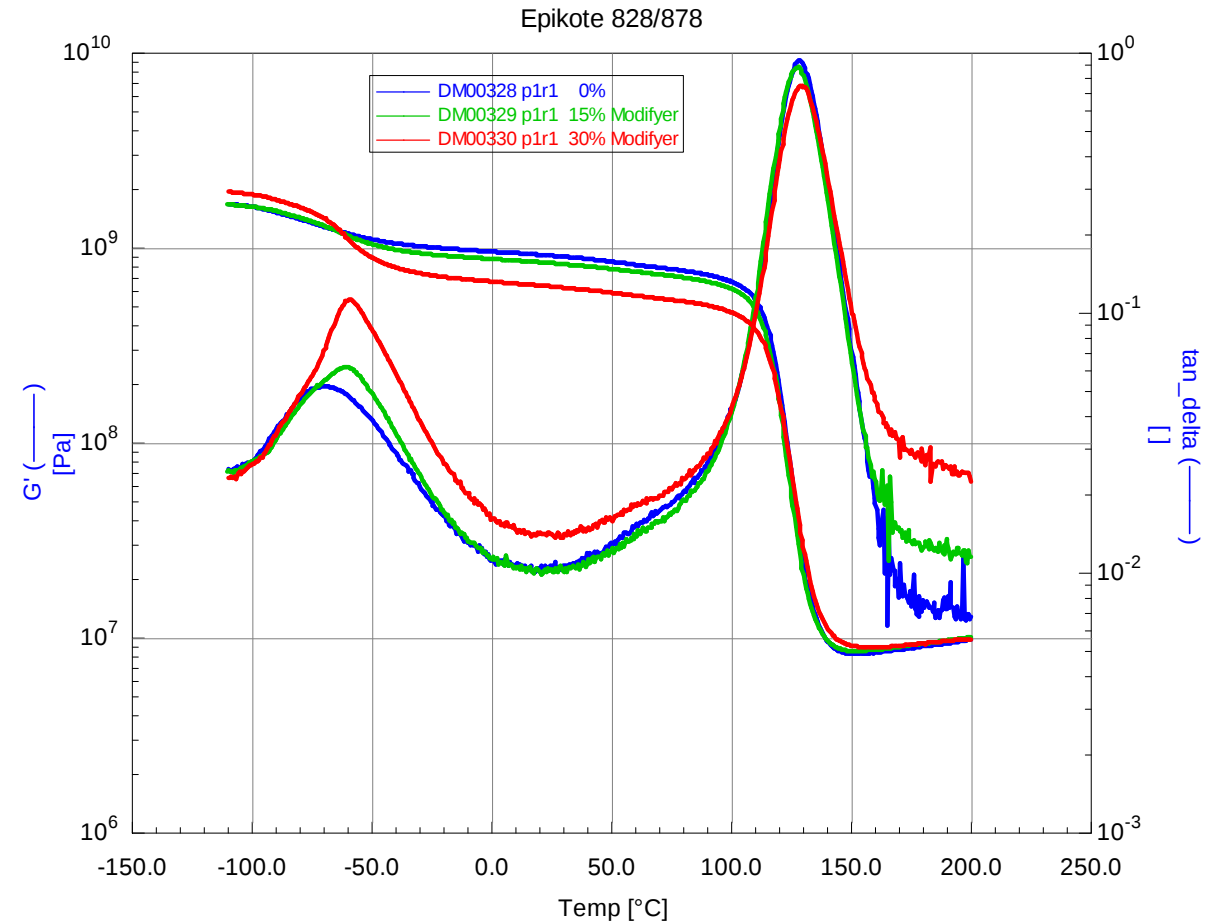


- Nanostrength D51N
- Nanostrength D52N

Ground Tire Rubber (GTR) in Epoxidharzen

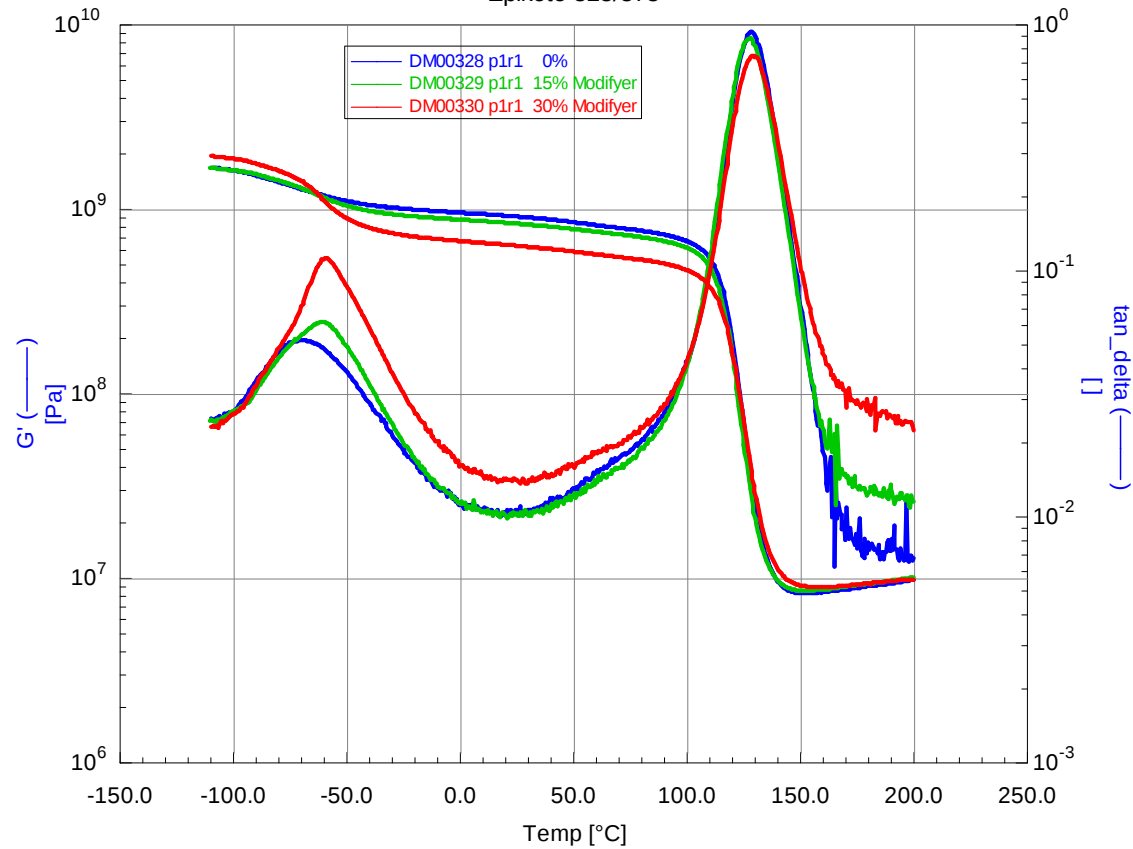


(H1=MDIPA)

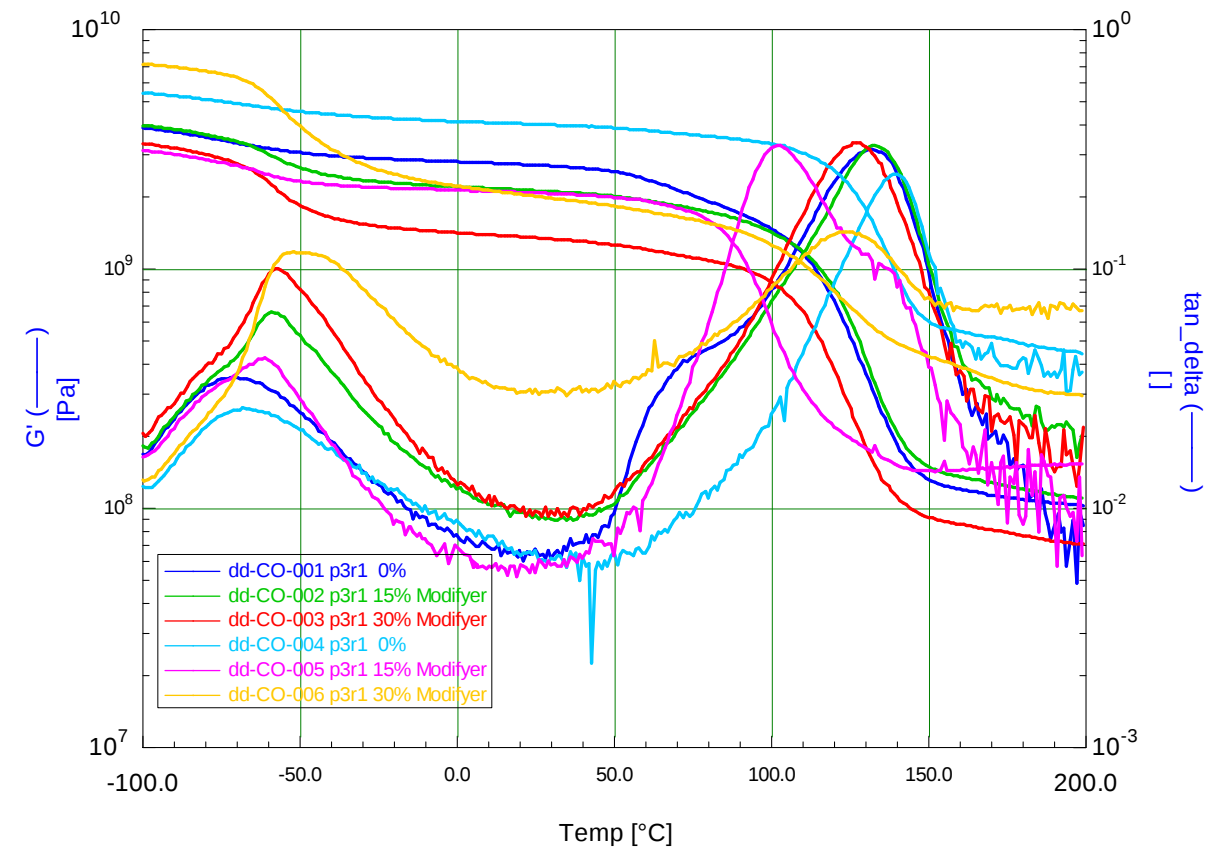


Vergleich Ground Tire Rubber im Reinharz und im CFK

Epikote 828/878

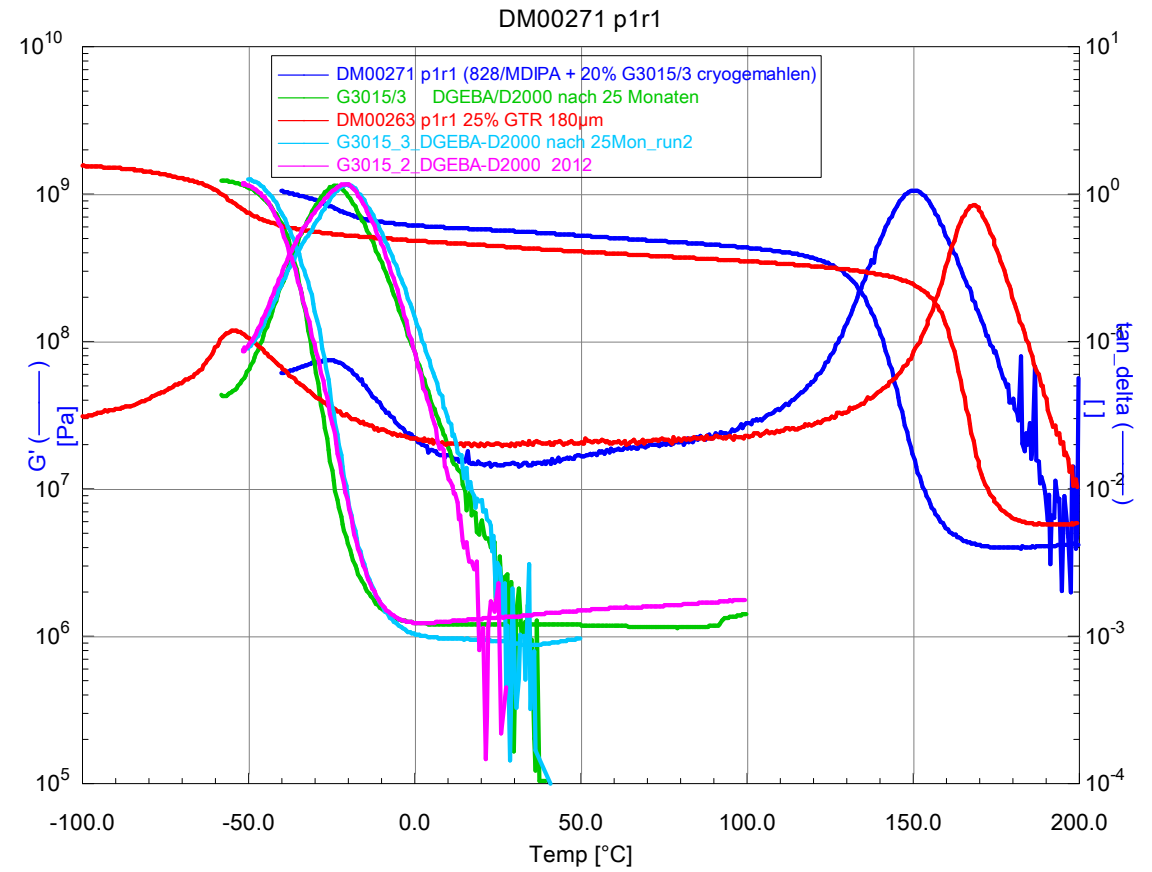
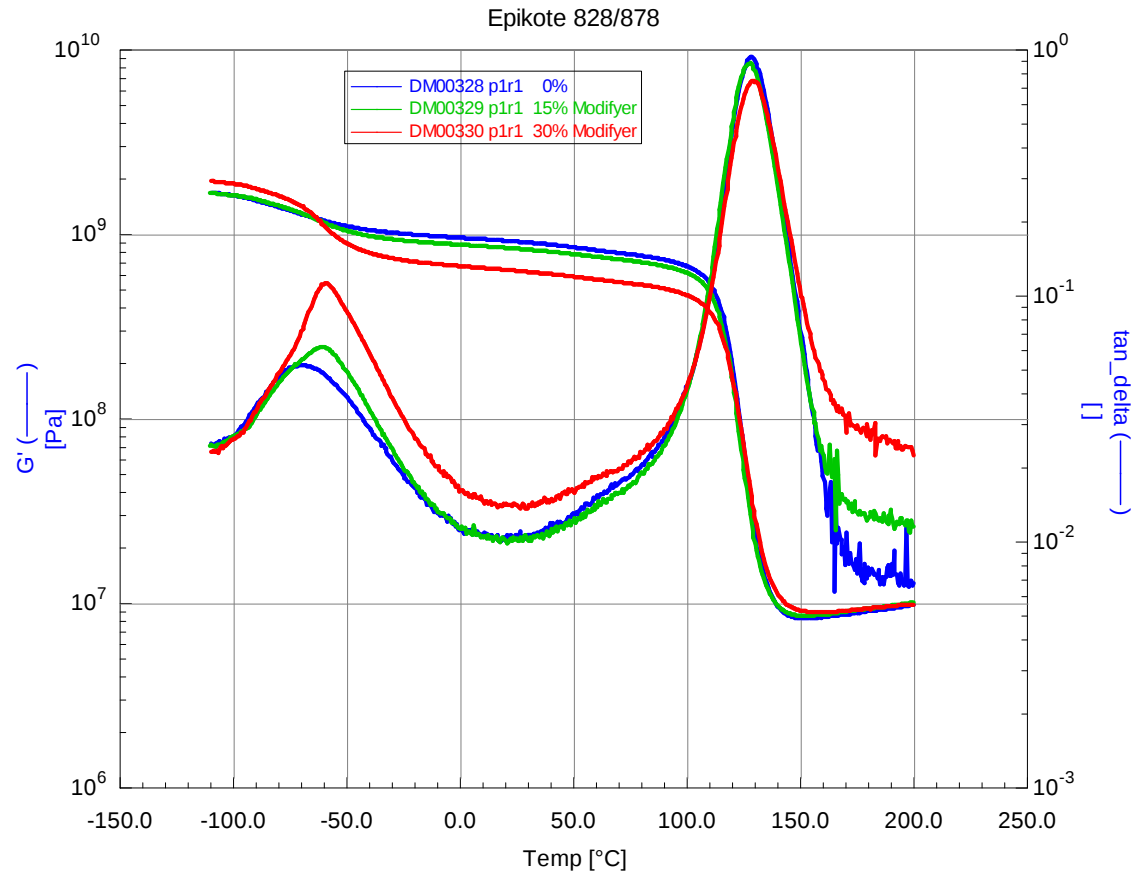


CFK UD-Laminat

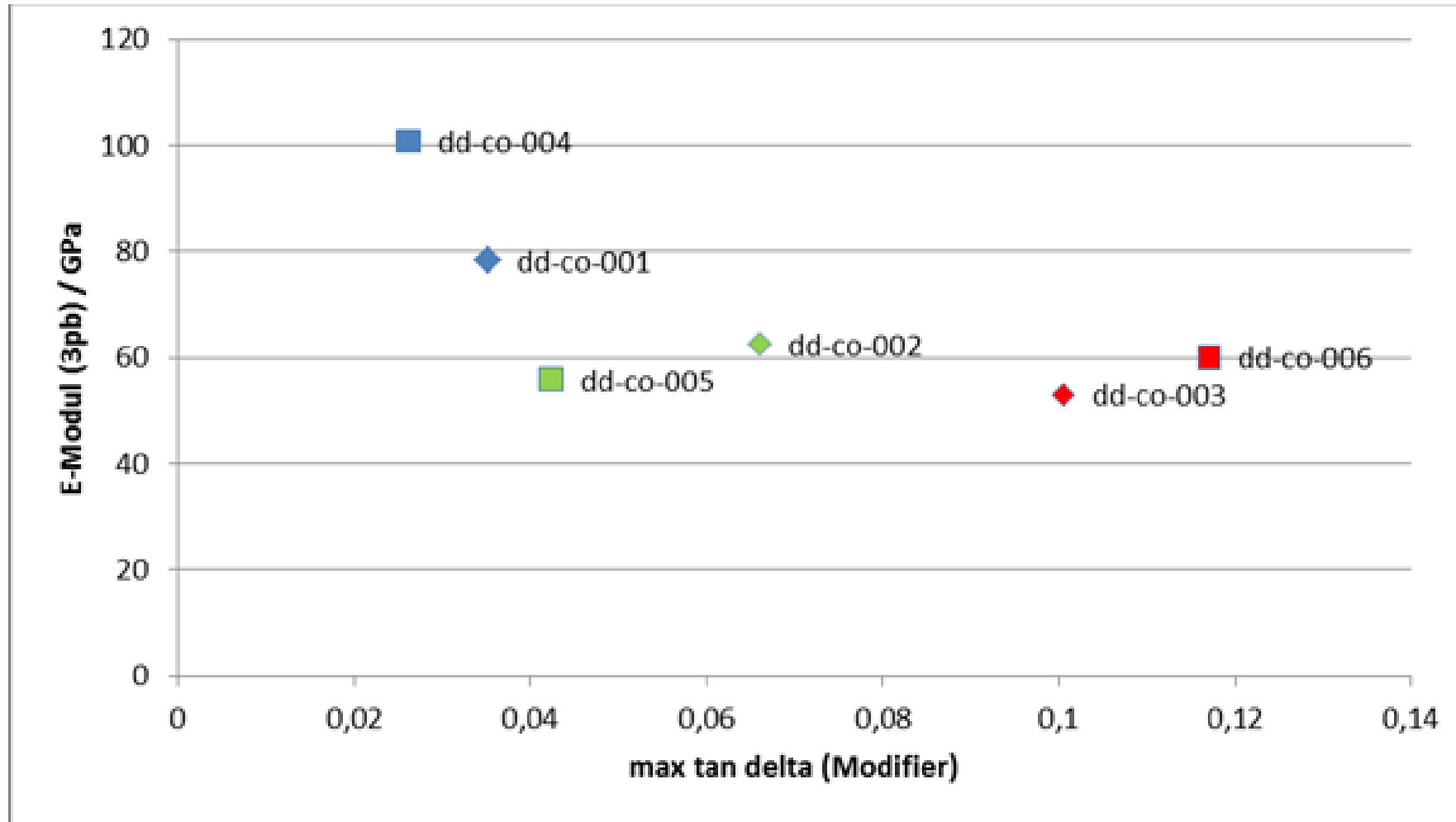


Elastomere durch Epoxid-Chemie und Kryo-Mahlen

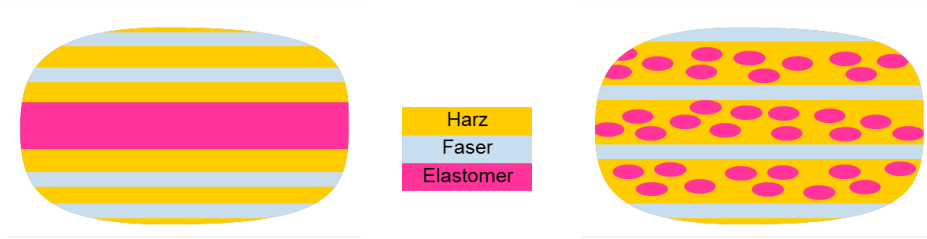
Vergleich mit Ground Tire Rubber im Epoxidharz



Zusammenhang zwischen E-Modul und Dämpfung (im CFK)



Anwendungsrelevanz der beiden Wissensgebiete



Akustik (intrinsische Dämpfung in FVK):

Sehr akademisches Wissensgebiet

Bisher noch keinerlei Bezug zur

Materialwissenschaft

Selbst Airbus-Akustik-Gruppe hat starken
grundlagenwissenschaftlichen Charakter

Gute Chancen auf öffentliche Projekt mit weiteren

Akustikpartnern, aber

Noch eher geringe Chancen auf reale Anwendungen

Zähmachung:

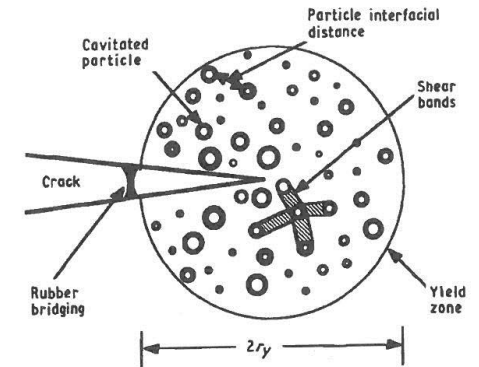
Extrem hohe Anwendungsrelevanz, weil

Sprödigkeit größtes Problem von Reaktivharzen

Hohe Konkurrenz: Evonik, Wacker, Dow, Arkema,
Hexcel, Solvay, ...

Trotz hoher Konkurrenz immer noch Chancen auf
Lücken:

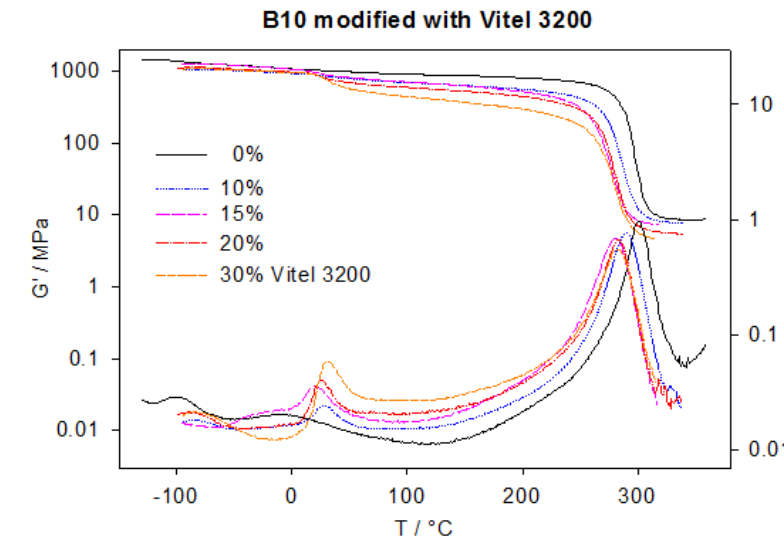
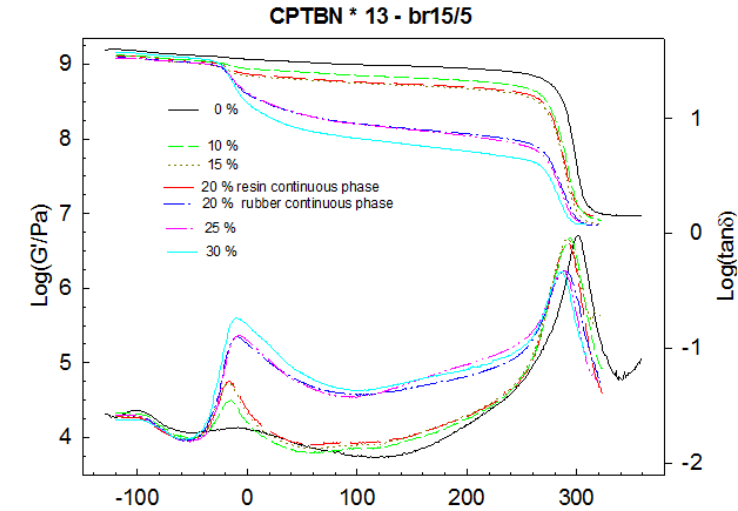
Neue Harze, High Performance Harze, neue
chemische Ansätze für Zähmodifikatoren



Projektchancen = Anwendungsbezug / Konkurrenz

Zielsetzungen in Bezug auf Dämpfung und Zähigkeit

- Gesamtziel Maximierung sowohl der Dämpfung (bei gezielter Einstellung des Dämpfungsmaximums) als auch der Zähigkeit
- Verständnis des Zusammenhangs zwischen Form und Intensität des Dämpfungspeaks des Zähmodifikators und des erzielten Zähmachungseffektes
- Unter Umständen auch Ausnutzung des gegenteiligen Effektes, also sehr niedrige Dämpfung verbunden mit hoher Zähigkeit
- Möglichst Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße sowie der Partikelstruktur (die sich in Form und Lage des Dämpfungsmaximums niederschlägt) unabhängig voneinander
- Einfluss der Partikelgröße von interlaminaeren Partikeln auf die Schadenstoleranz im CFK
- Hierzu zwei Synthese-Wege: Ex-Situ und In-situ Partikelerzeugung

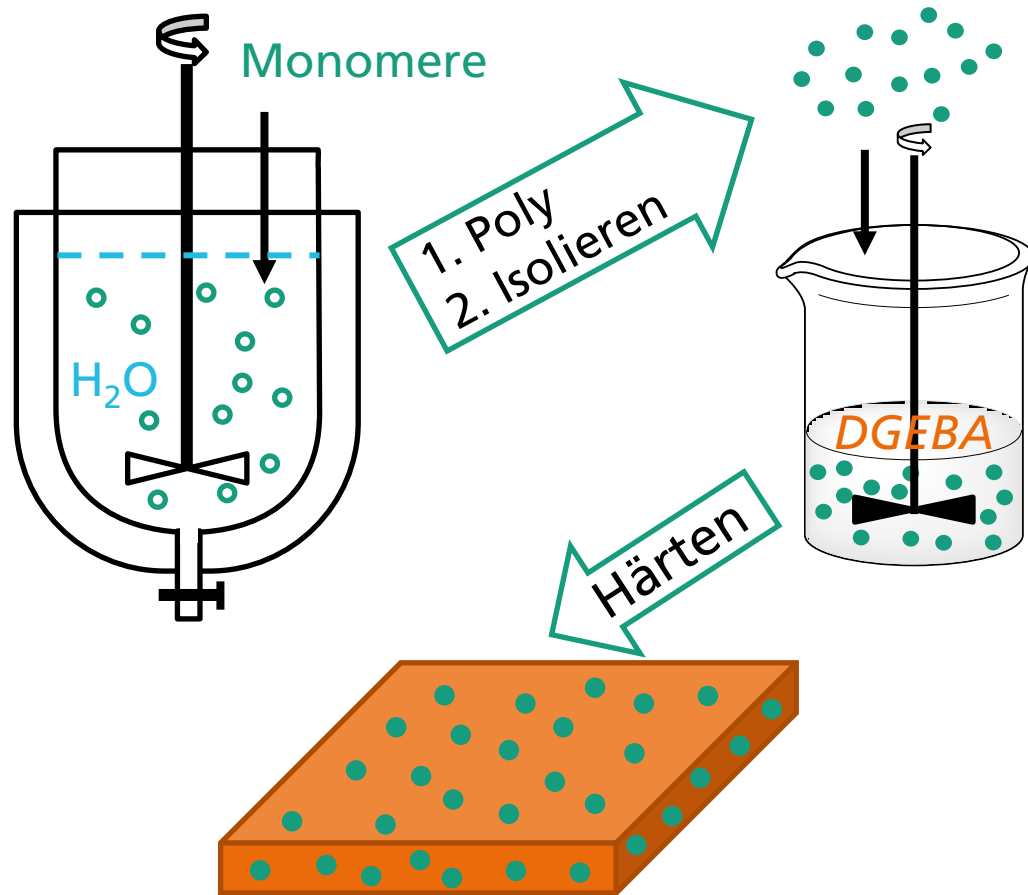


Partikel-Herstellungstechnologien und wichtige Zieleigenschaften

Zieleigenschaft	Kern-Schale-Partikel		kryogemahlenes Kautschuk-Pulver	Insitu geformte Partikel
	hergestellt durch durch Emulsionspolymerisation	hergestellt durch durch Suspensionspolymerisation		
Dämpfung (tangens delta)	COCLEA (LUFO)	ITUBADU	COLCEA (LUFO)	ITBUDA
Toughness (Zähigkeit)				
Processing im Harz / FVK				
Herstellungsprozess				

Zwei Wege zur Partikel-Herstellung

Ziel: elastische Partikel aus Polymer mit geringer T_g



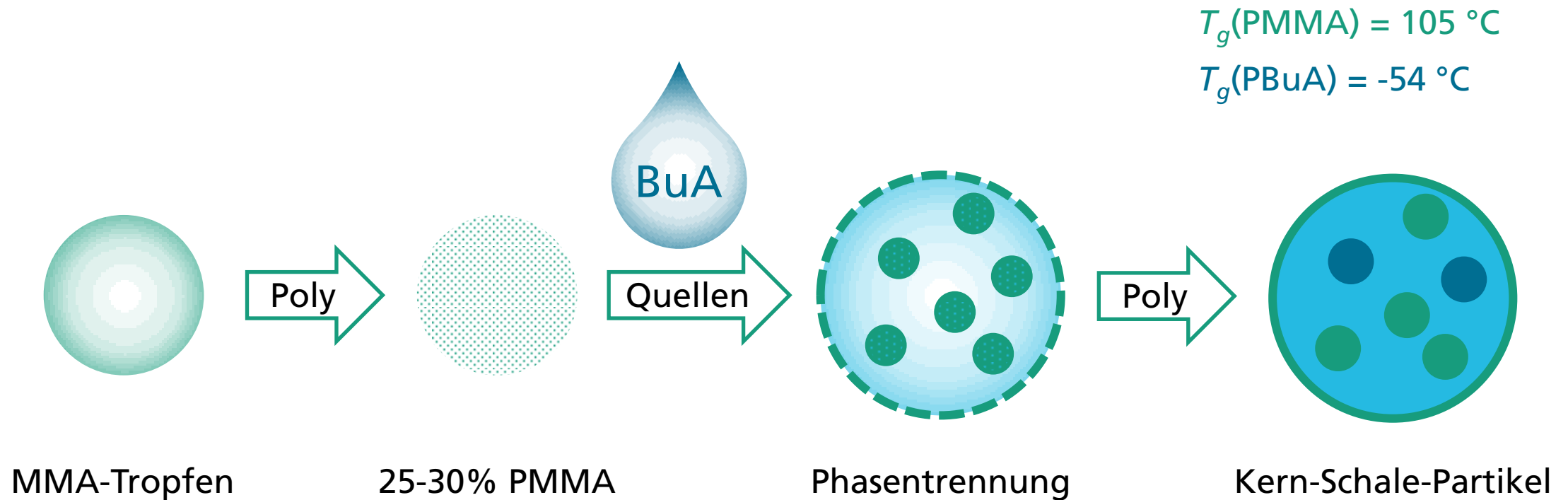
ex situ

Suspensionspolymerisation in Wasser

- + inertes Dispersionsmedium
- + etablierte Zutaten und Prozesse
- Partikel müssen isoliert und in Harzmatrix eingemischt werden
→ Kern-Schale-Struktur
- Partikelgröße u.U. schwer einstellbar

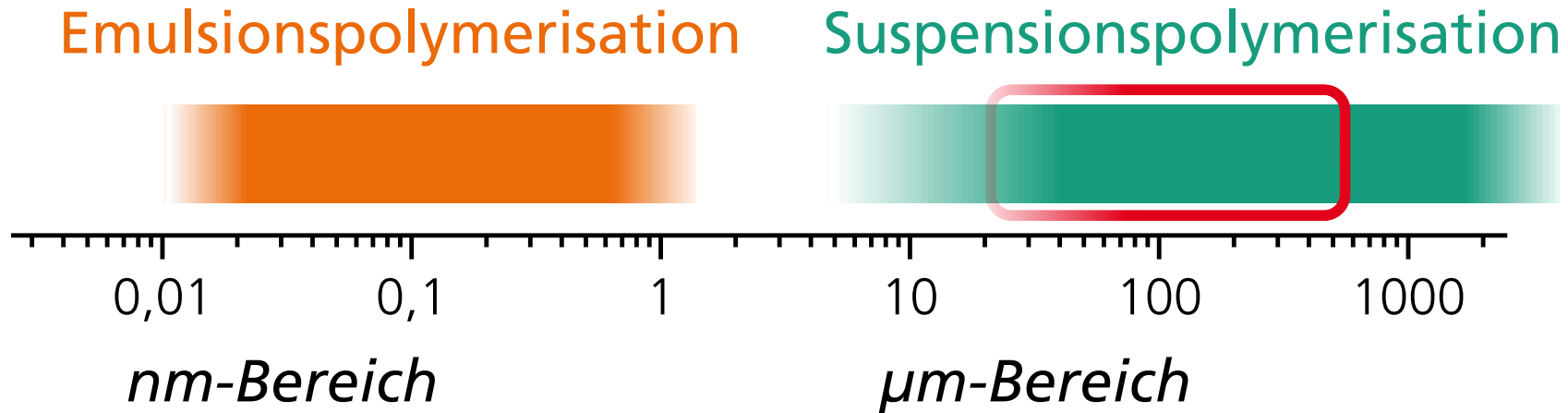
Suspensionspolymerisation zu Kern-Schale-Partikeln

- **Schale:** T_g **hohe** → Isolierung, Einmischen → **PMMA**
- **Kern:** T_g **einstellbar** → Dämpfung, Zähigkeit → **Copolymer** aus **MMA** und **BuA**



Zwei Wege zur Partikel-Herstellung

Vergleich der zugänglichen Partikelgrößen



- **minimale Partikelgröße** in Suspensionspolymerisation durch Quellung **begrenzt**
- **kleinere Partikel** in Suspensionspolymerisation nur durch **deutlich erhöhten Aufwand** erhältlich

➔ **Emulsionspolymerisation**

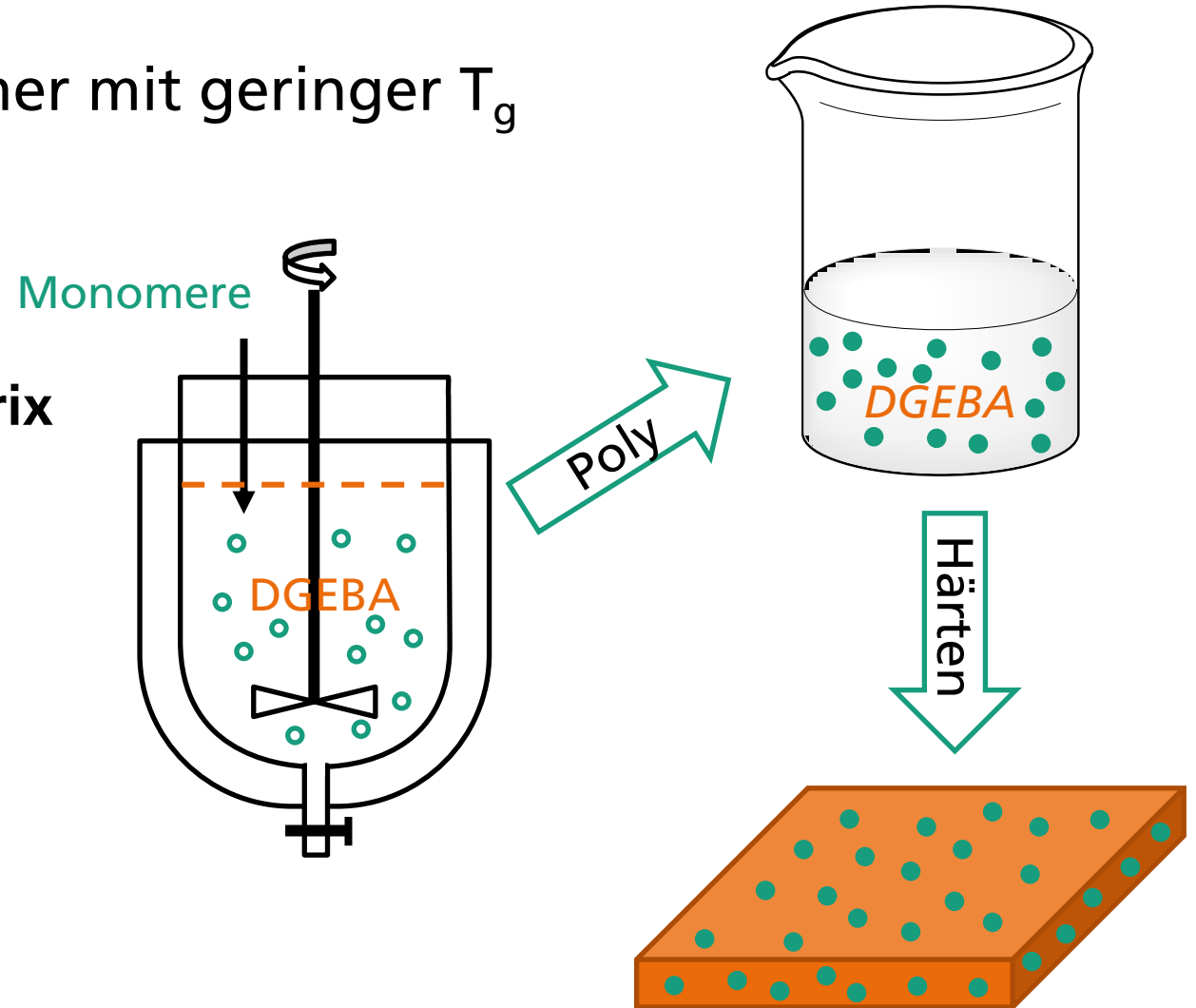
Zwei Wege zur Partikel-Herstellung

Ziel: elastische Partikel aus Polymer mit geringer T_g

in situ

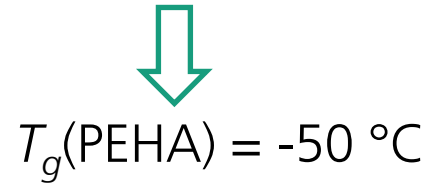
Emulsionspolymerisation in Harzmatrix

- + keine Isolierung der Partikel nötig
- + Partikel in Matrix dispergiert
- braucht spezielle Stabilisatoren
- Verträglichkeit mit reaktiver Matrix ggf. kritisch



Emulsionspolymerisation in Harzmatrix

- Monomere: 2-Ethylhexylacrylat (EHA)

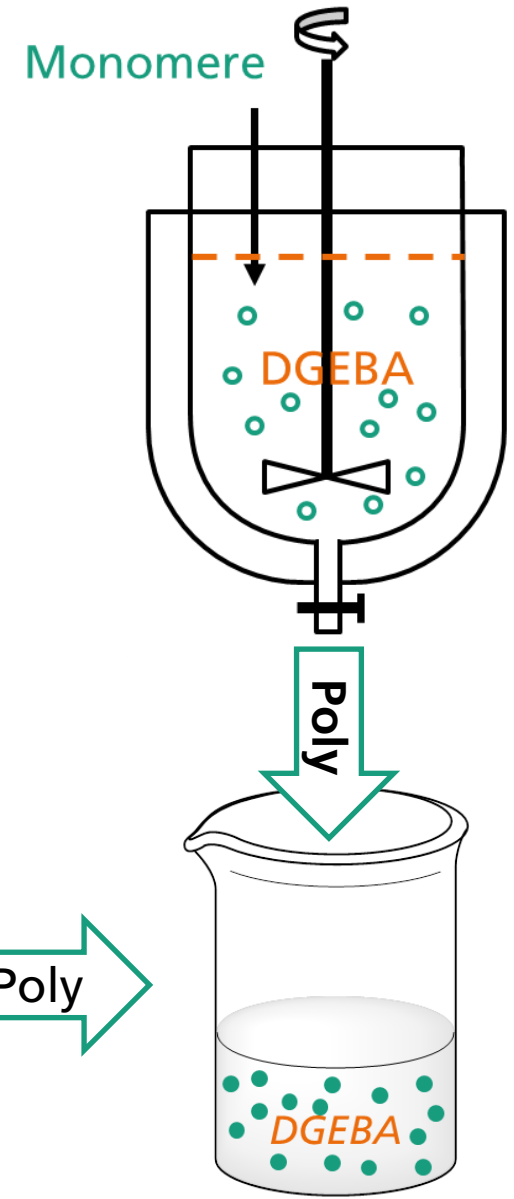
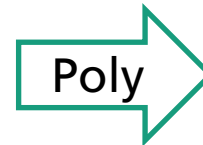
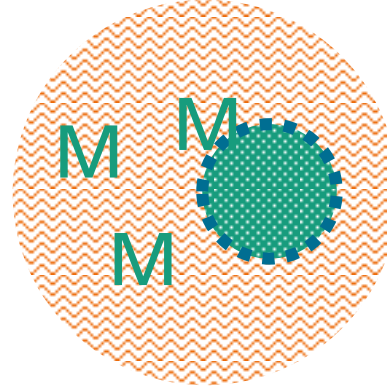
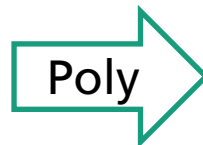
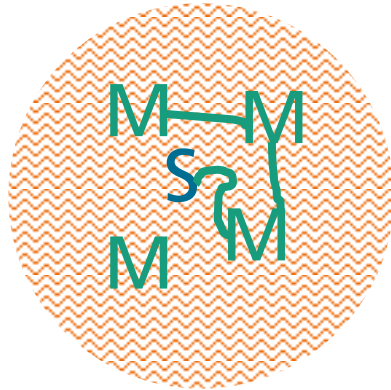
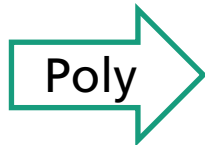
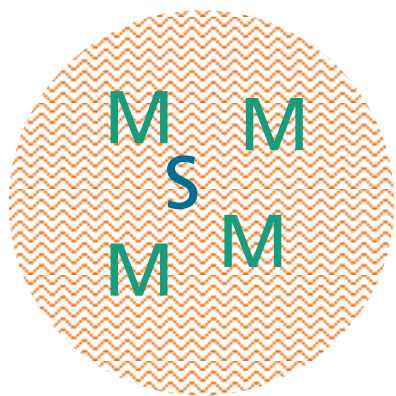


- Glycidylmethacrylat (GMA)



- niedrig- T_g -Partikel in Harzmatrix

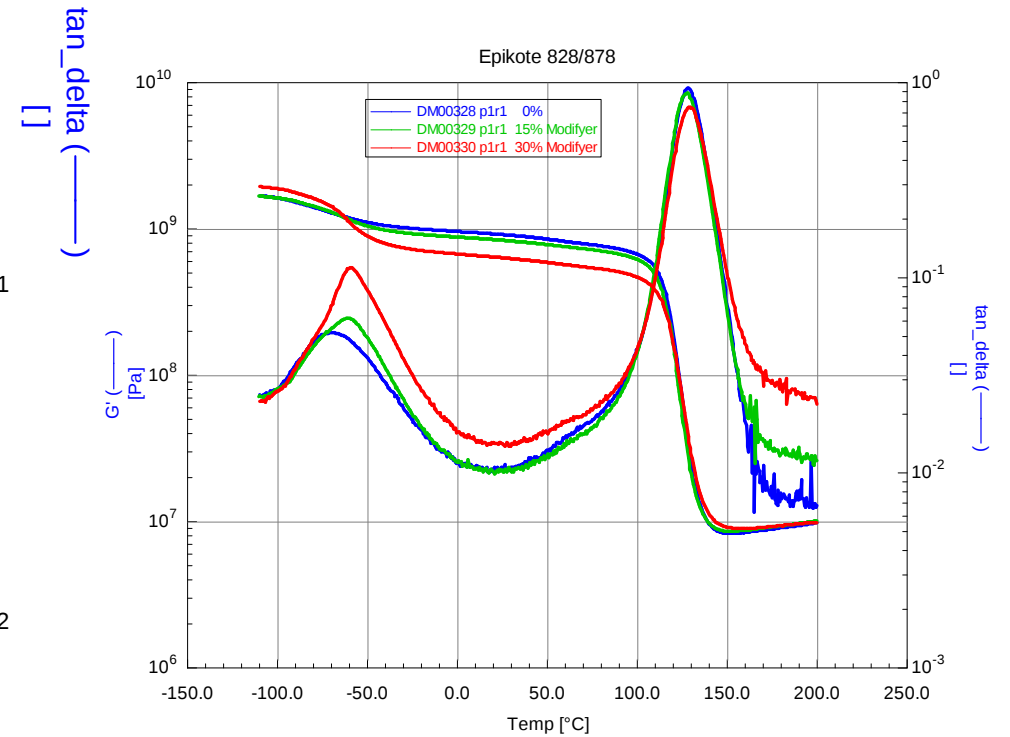
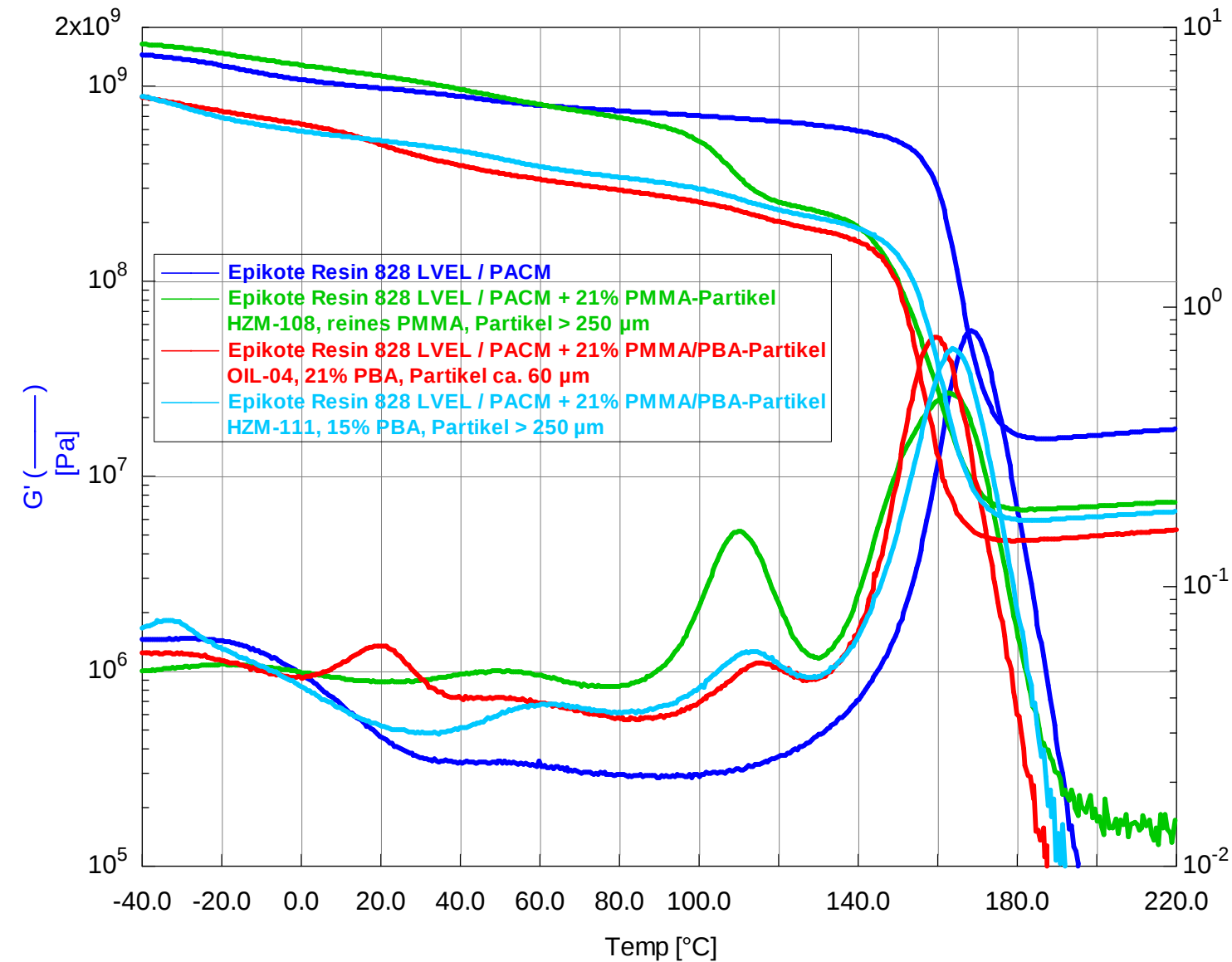
DGEBA



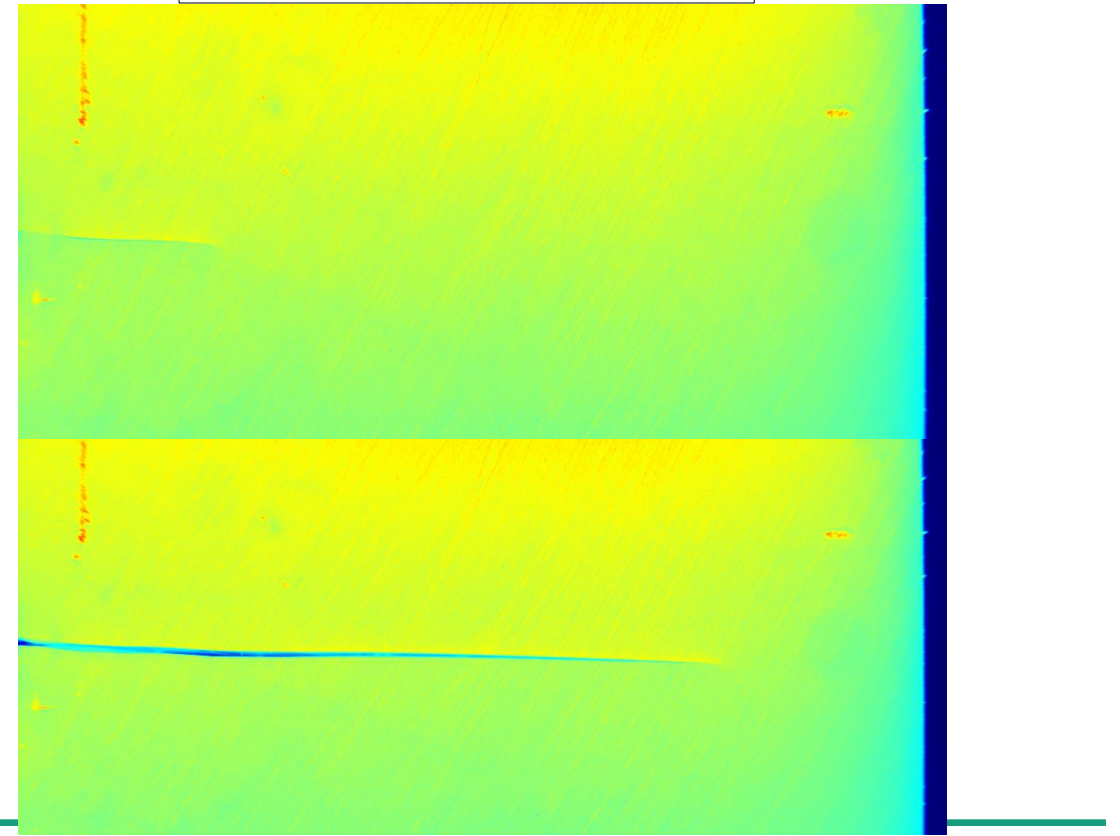
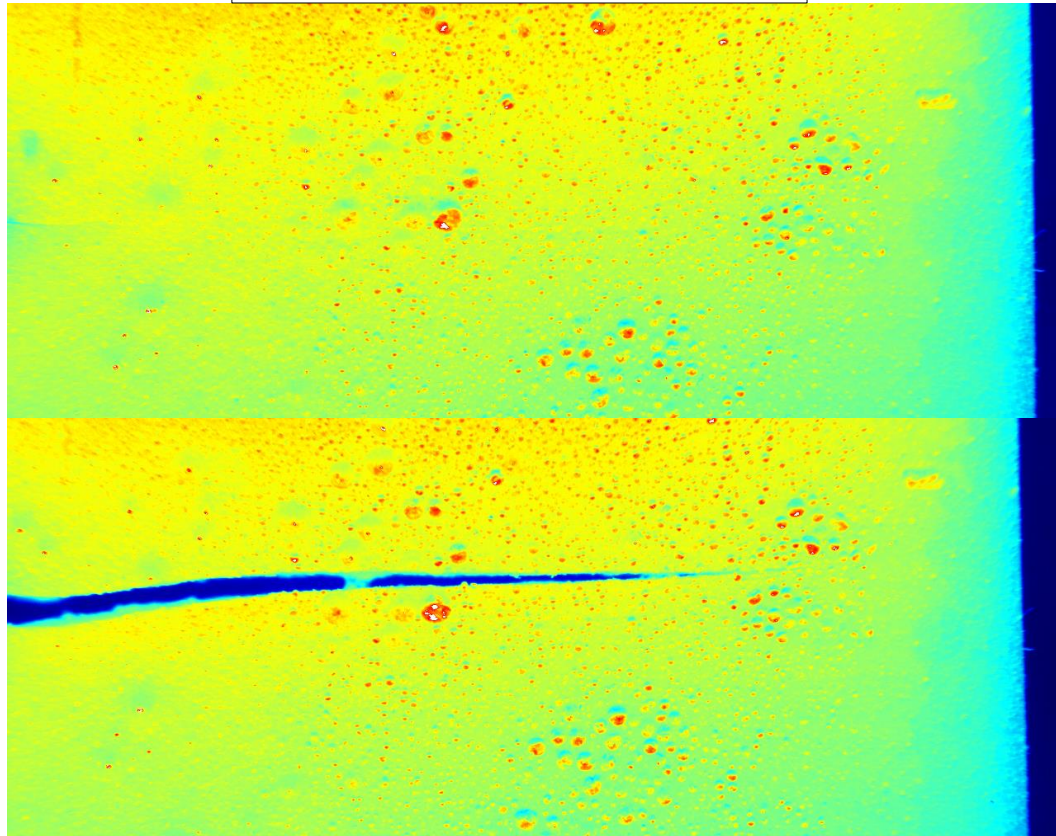
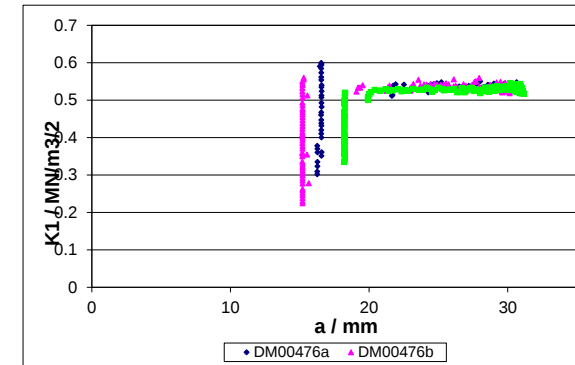
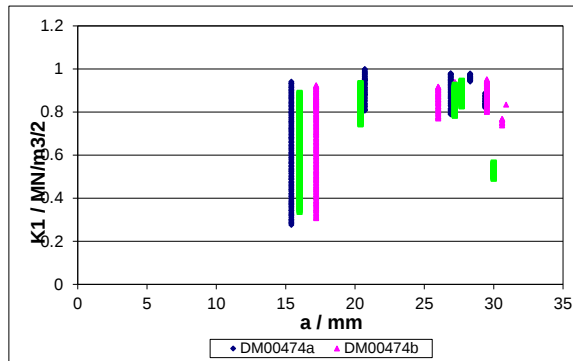
Überblick

	in situ	ex situ
Partikelstruktur	niedrig- T_g Polymer, unvernetzt	Kern-Schale-Struktur mit niedrig- T_g Kern und hoch- T_g Schale
Partikelsynthese	Emulsionspolymerisation in Harzmatrix	Suspensionspolymerisation in Wasser, Isolierung der Partikel
Ergebnisse Synthese	✓ funktioniert für Glycidylether-Systeme ✓ Partikelgrößen breit verteilt ✗ funktioniert nicht für Cyanat-Systeme	✓ Partikelgröße optimiert ✓ Kern-Schale-Struktur nachgewiesen ✓ T_g des Kerns einstellbar ✗ Partikel zu groß
Harzherstellung	Härter zugeben, härten	Partikel in Matrix einmischen, Härter zugeben, härten

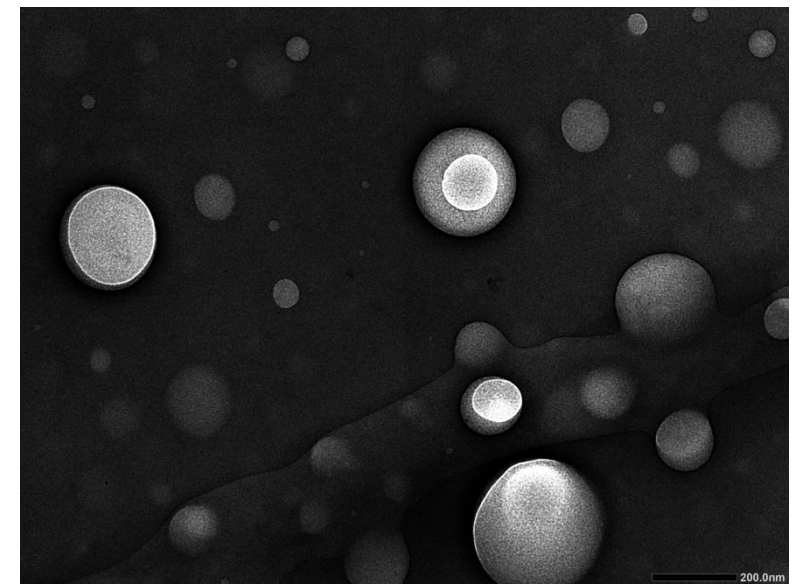
Ergebnisse Suspensionspolymerisation (ex situ) - DMA



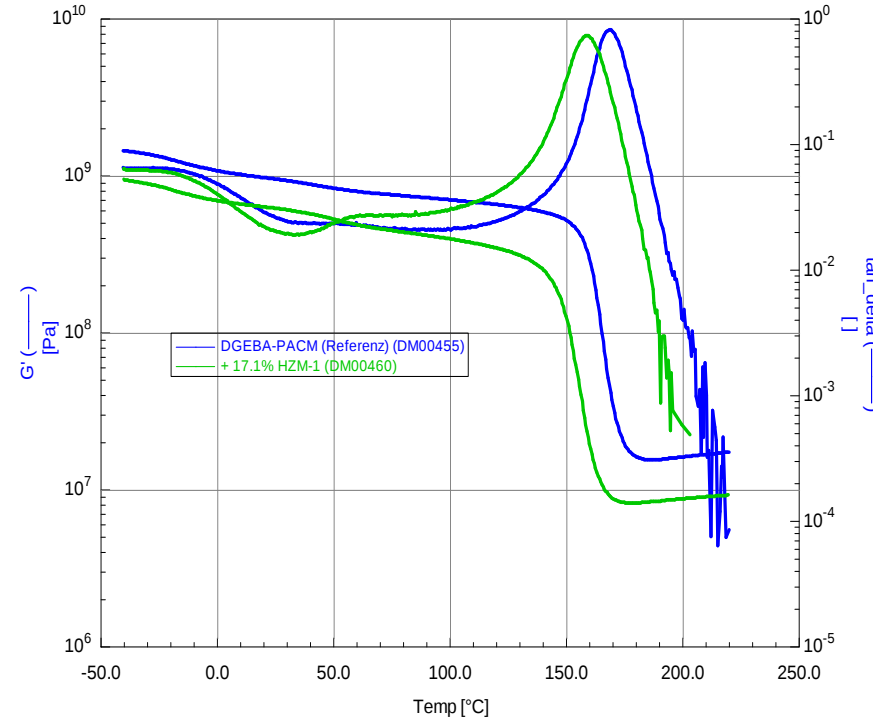
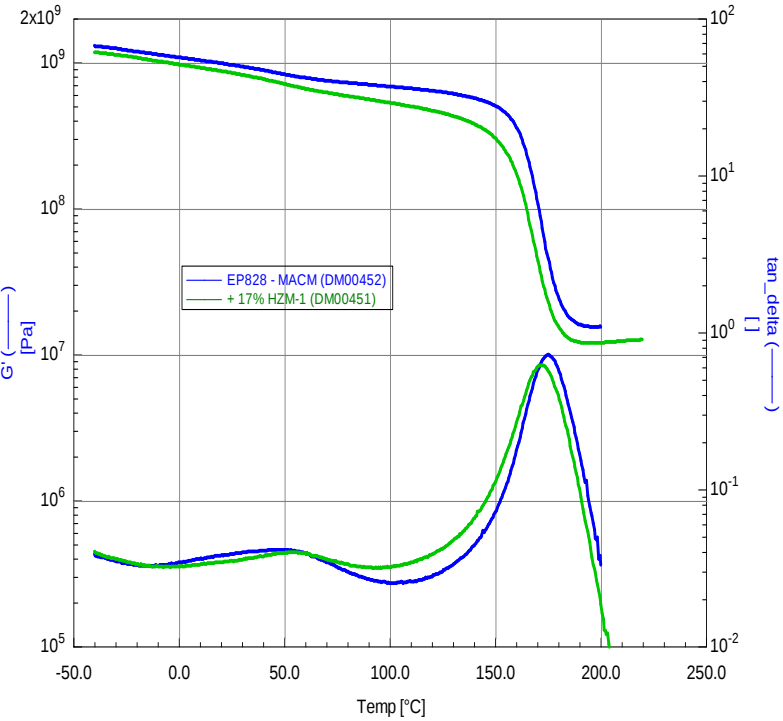
Ex Situ Partikel versus in situ Partikel, Optical Crack Tracing



In-situ Partikel in DGEBA (mit MACM und PACM)



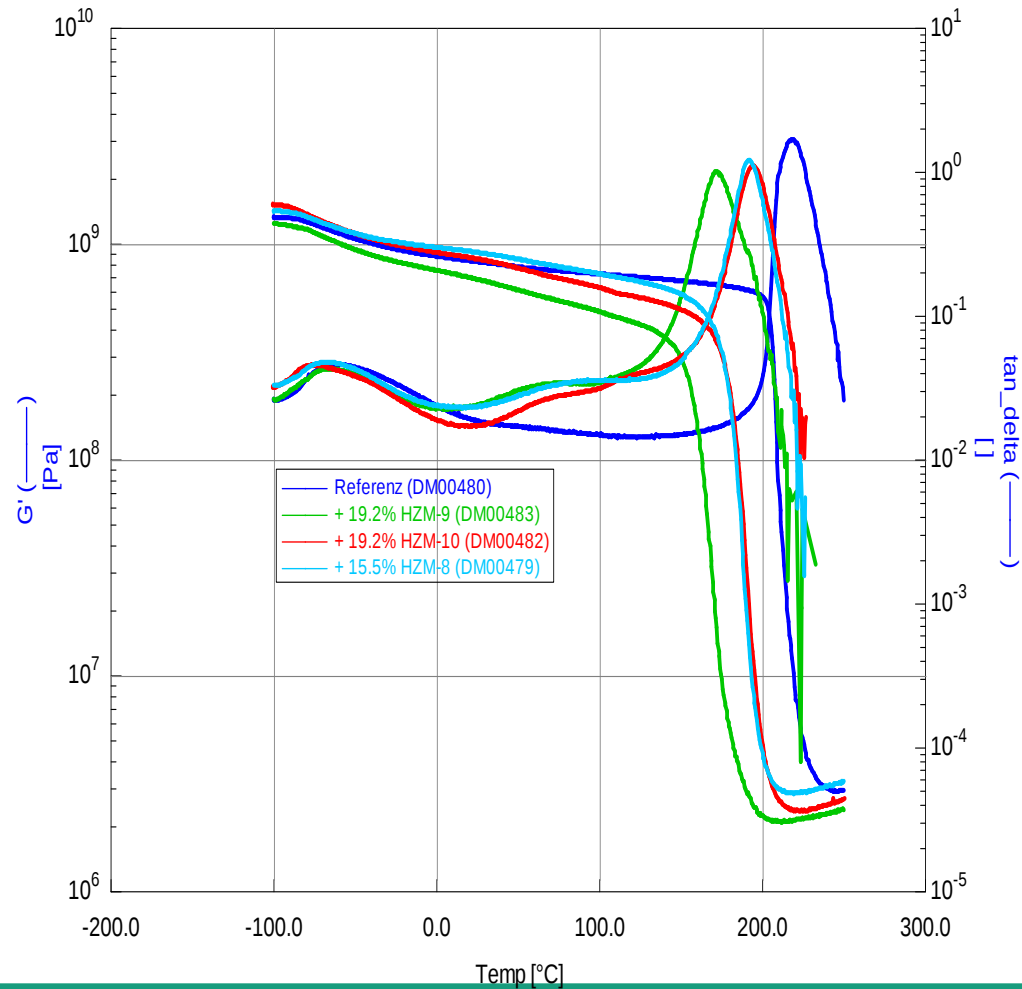
DGEBA-MACM



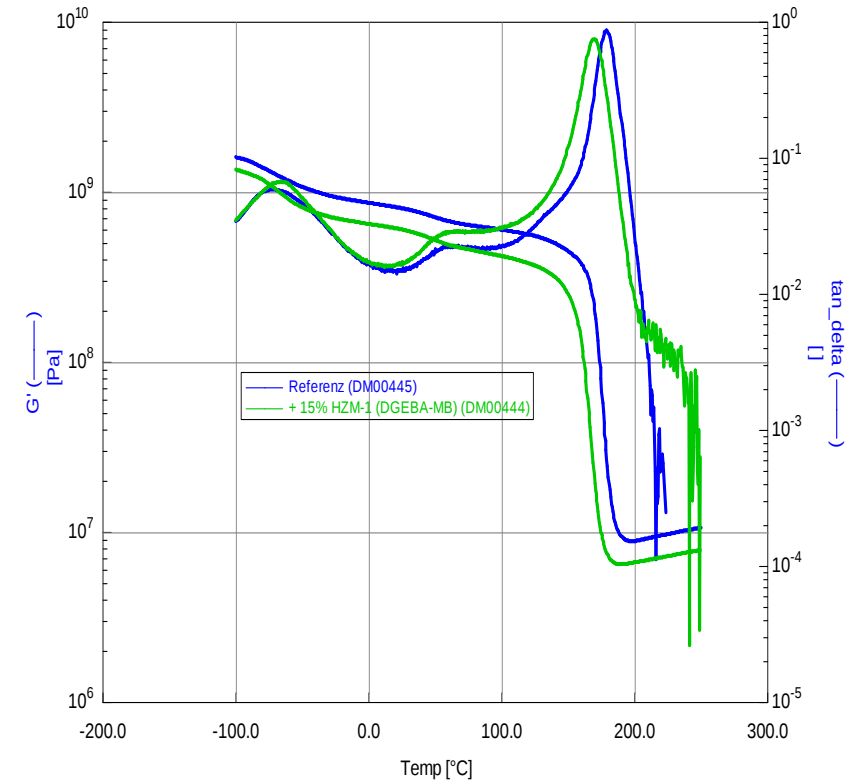
DGEBA-PACM

DMA – Vergleich in-situ Partikel in TGMDA und in DGEBA (gleicher Härter)

TGMDA

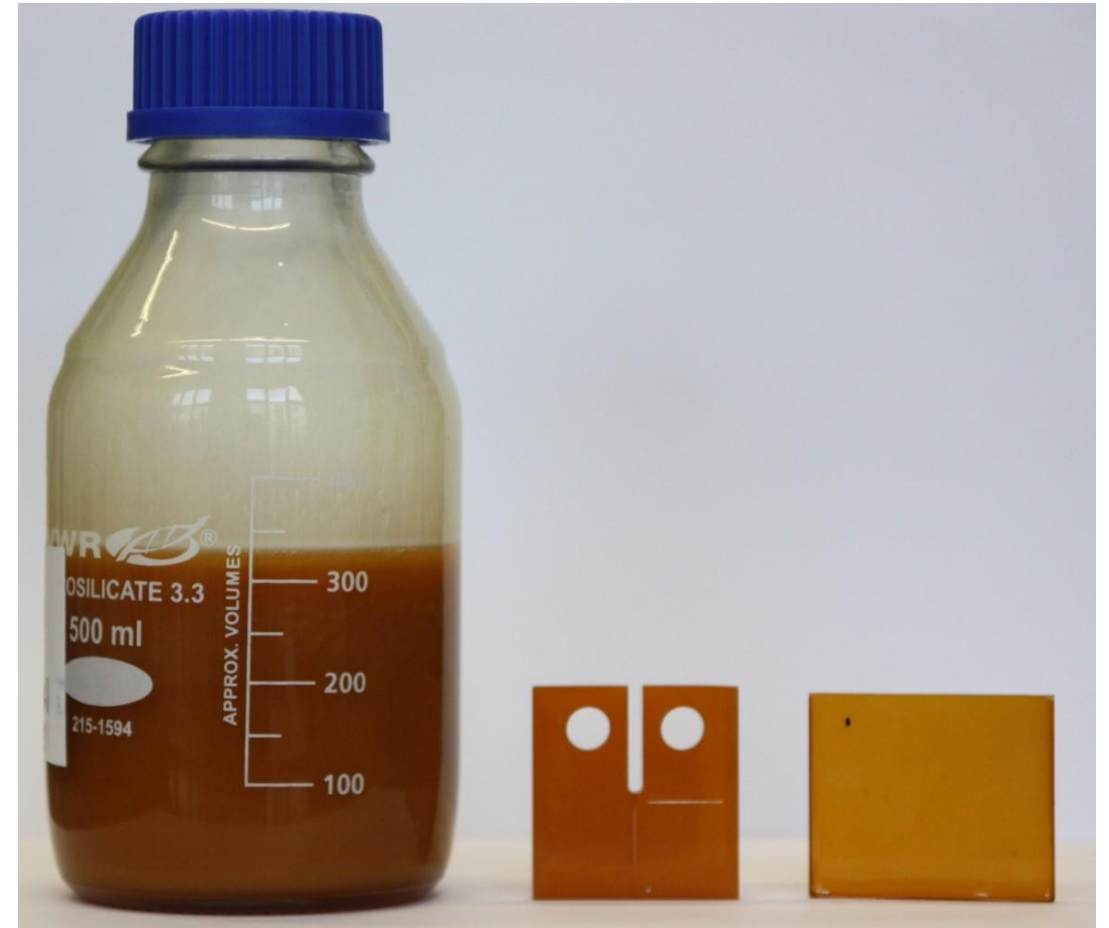
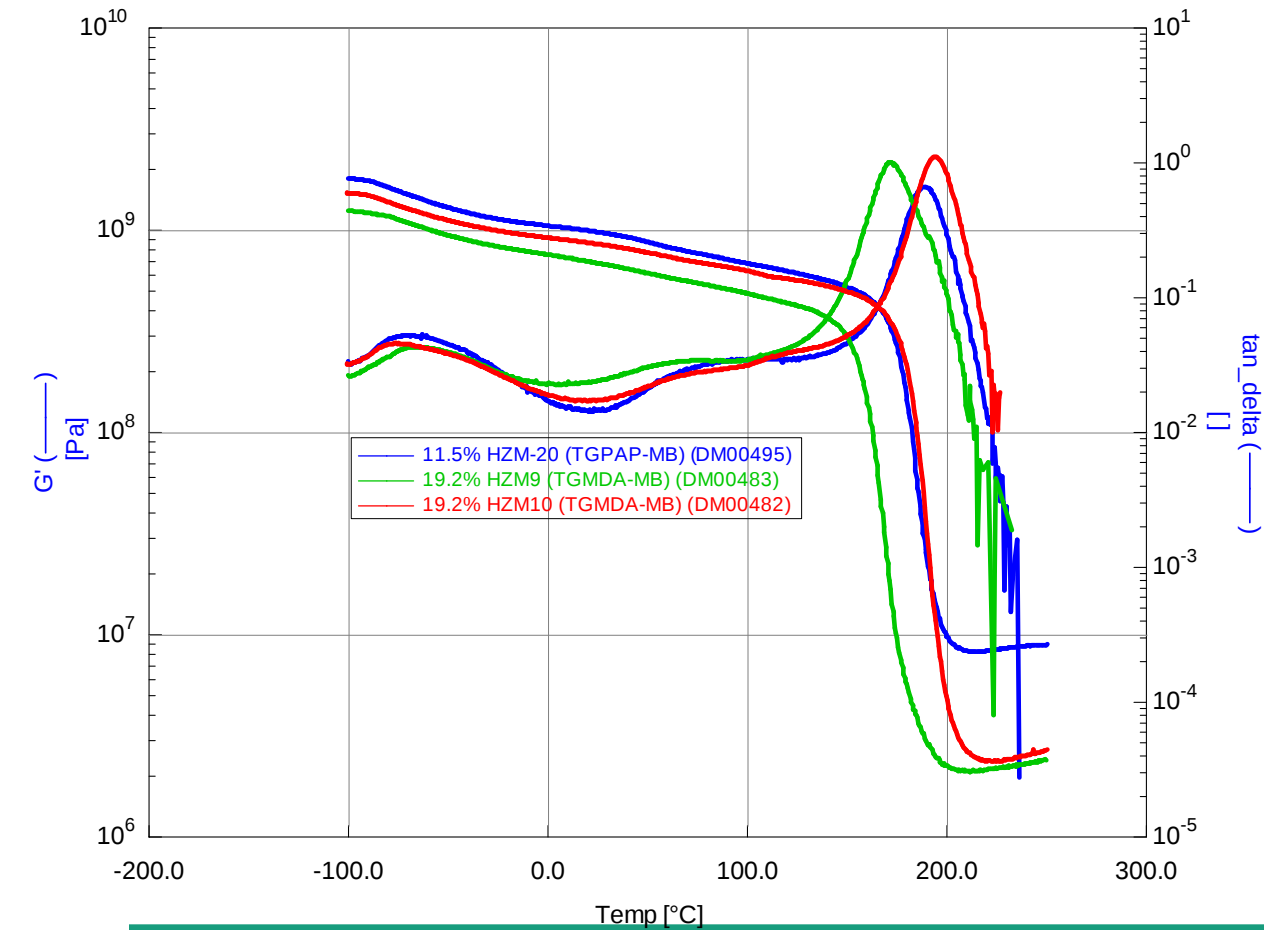


DGEBA



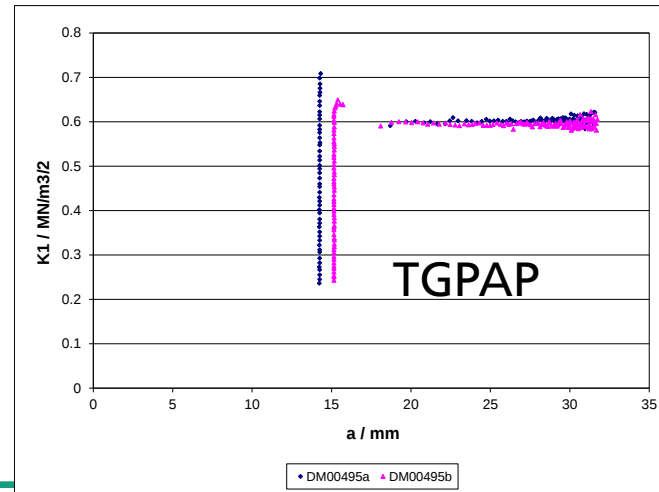
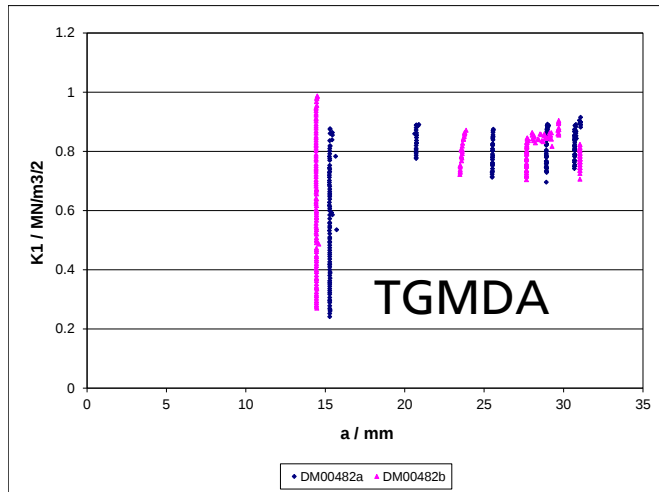
Vergleich in-situ Partikel in TGMDA und TGPAP

In-situ Partikel in TGPAP vor der Härtung und nach der Härtung



In-situ Partikel; Bruchzähigkeiten – Vergleich DGEBA-TGMDA-TGPAP

Harz	K _{Ic} (Referenz) MN*m ^{-3/2}	K _{Ic} (In-situ Partikel) MN*m ^{-3/2}
DGEBA	0.54	1.14
TGMDA	0.6	0.91
TGPAP	0.57	0.60



Bewertung der Partikel-Technologien

Zieleigenschaft	Kern-Schale-Partikel	kryogemahlene Kautschuk-Pulver	Insitu geformte Partikel
	Herstellung durch Suspensionspolymerisation oder Emulsionspolymerisation		
Dämpfung (tangens delta)	+	+++	+/-
Bemerkung	erheblich durch Schale reduziert	"maximale Ausbeute"	Reduzierung der Dämpfung wegen Partikel-Matrix-Interdiffusion
Toughness (Zähigkeit)	+++	+	+
Bemerkung	richtige Partikelgröße erforderlich	weitere Arbeiten erforderlich	Phasenseparation muss besser verstanden und kontrolliert werden Erklärungsmodell
Processing im Harz	+/-	++	+
Bemerkung	einfache Einmischung, aber durch zu große Partikel keine homogene Einmischung, sowie nur maximaler Anteil einmischbar (Absetzen)	einfache Einmischung, erstaunlich hohe Homogenität bei maximalem Füllgrad	sehr hohe Homogenität durch in-situ Prozess, Notwendigkeit der Verdünnung des Masterbatches beim Anwender, keine freie Formulierung des Harzes möglich, weil Harz durch Masterbatch vorgegeben ist, Einfluss der Mischungsthermodynamik
Herstellungsprozess		-	
Bemerkung		hoher Energieaufwand durch Kryomahlen, nur Reifen-Recyclat kommerziell erhältlich	
Weitere (allgemeine) Bemerkungen		weitere Arbeiten erforderlich, Anbindung der Partikel an Matrix nicht geklärt	weitere Arbeiten erforderlich, Anbindung an Matrix sollte immer sehr gut sein (wegen Insitu-Prozess), komplexer Prozess, Bildung von Mischphasen noch nicht verstanden chemisch und thermodynamisch sehr komplexer Prozess