

Abschlussbericht zum Teilvorhaben

| | |
|--|--------------------------------|
| ZE: Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. | Förderkennzeichen: 16IN0614 |
|--|--------------------------------|

Vorhabensbezeichnung:

Projekt: „Hydrolyse – und korrosionsbeständiger Glascord“,
kurz: „Glascord“
Teilvorhaben: “Glasfaserherstellung und Grenzschichtdesign“

Laufzeit des Vorhabens:

01.07.2008-31.12.2011

Berichtszeitraum:

01.07.2008-31.12.2011

1.1 Aufgabenstellung

Das Ziel des Projektes bestand in der Entwicklung von Glasfasern mit neuartigen, verbesserten Oberflächeneigenschaften als Grundlage für Corde und Gewebe mit erhöhter Hydrolyse- und Korrosionsbeständigkeit sowie verbesserten Haftungseigenschaften für den Einsatz in Zahnriemen für Motoren sowie einer Vielzahl weiterer verstärkter Elastomerprodukte. Den Ansatz für die neuentwickelten Glascorde mit deutlich verbesserten Korrosionseigenschaften bildete der Einsatz von Spezialglas, die Entwicklung hydrolysebeständiger Glasfaserschichten, die gleichzeitig eine Verbesserung der Haftung gewährleisten, sowie neue Verfahren zur Beschichtung des Fasermaterials, wie beispielsweise das Pyrosil[®]-Beflammungsverfahren.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Hauptarbeitsgebiet des IPF ist die anwendungsorientierte Grundlagenforschung an Polymeren, um wissenschaftliche Grundlagen für die Entwicklung und Verbesserung von Polymerwerkstoffen und Technologien bereitzustellen, welche die chemische Synthese, Modifizierung, Charakterisierung und Prüfung sowie technologische Entwicklung zur Polymerverarbeitung umfassen.

Das IPF Dresden stellte mit den zwei kontinuierlichen Glasspinnanlagen für E- und AR-Glas die Grundlage für die Online-Oberflächenmodifizierung im Labor- bzw. Pilotmaßstab bereit. Das erworbene Know-how durch Kooperationen mit Herstellern von Silanhaftvermittlern, polymeren Filmbildnern, Beschichtern, Glasfaserherstellern und Herstellern von Verbundwerkstoffen sowie die langjährige Expertise auf dem Gebiet des Grenzschichtdesigns waren für die Projektdurchführung von großem Vorteil. Im Rahmen der Projektarbeit war das IPF hauptsächlich für den Betrieb, die Weiterentwicklung und die Anpassung an den Beschichtungsprozess der Glasfaserziehanlage, zusammen mit Innovent für die Schlichteentwicklung und die analytische Charakterisierung der modifizierten Glasfasern zuständig.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die zielgerichtete Umsetzung des Projektes beruhte auf einem branchenübergreifenden Forschungsansatz, wobei alle notwendigen Partner aus dem Bereich Forschung und Industrie zusammenarbeiteten. Der Bereich Forschung und Entwicklung wurde durch die Forschungseinrichtungen Innovent und IPF Dresden abgedeckt, wobei der Schwerpunkt der Arbeiten des IPF auf der Glasfaserherstellung im Labormaßstab, der Integration der Beflammungstechnologie sowie der Schlichteentwicklung lag. Im Unterschied dazu war Innovent für die Beschichtung des Glascordes, die Dippanpassung, die Oberflächenanalytik sowie für die Haftungsuntersuchung zuständig. Um das Ziel der Entwicklung von hydrolysebeständigen Glasfasern mit verbesserter Haftung zu erreichen, war die Zusammenarbeit der Forschungseinrichtungen, z. B. bei der Anwendung der Pyrosil[®]-Technologie, von grundlegender Bedeutung.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Haftung zwischen allen Komponenten von Faser/Elastomer-Verbunden ist ausschlaggebend für deren Leistungsniveau. Aus der Fachliteratur ging hervor, dass trotz aller Fortschritte auf dem Gebiet der Faser/Elastomer-Verbunde [1],[2], die gegenseitige Anbindung der Verbundkomponenten eine Herausforderung ist [3]. Außerdem standen bei den meisten Arbeiten synthetische Fasern wie Nylon, Polyester oder Viskose im Vordergrund der Untersuchungen. Der Einsatz von Glasfasern in Elastomerverbunden wurde in der Fachliteratur hingegen wenig betrachtet, so dass nur wenige Arbeiten dazu existieren [4].

Die Verbesserung der chemischen Beständigkeit von beschichteten Glasfasern stellt nicht nur im Bereich der Elastomerverstärkung eine nach wie vor aktuelle Thematik dar [5]. Je nach Anwendungsgebiet wurden verschiedene Polymere eingesetzt, wie Epoxidharze [6]-[11], Vinylester [12]-[16] und Polyester [17]-[19] sowie Polycarbonat [20][17], Polyethylen/Polybutylen [21], Terephthalate [22],[23] und Polysulfone [24]. Einige der Ansätze waren erfolgreich, so dass die Degradation von Compositen nach der Lagerung in aggressiven Medien fast vollständig verhindert werden konnte [20], allerdings waren die aufgezeigten Lösungsansätze in der Fachliteratur häufig weit entfernt von den industriellen Anforderungen an den Glasspinnprozess.

In alkalischen oder sauren Medien wird der Einsatz von chemisch-resistentem Spezialglas, wie AR-Glas, C-Glas oder ECR-Glas empfohlen. Strukturbauteile mit diesen Spezialgläsern wiesen höhere Dauerhaftigkeiten im Vergleich zu Proben mit E-Glasfasern auf. Dennoch ist E-Glas die am häufigsten eingesetzte Glasfaser in Glasfaser/Polymer-Verbunden aufgrund ihres sehr guten Preis-Leistungs-Verhältnisses. Die Erhöhung der Dauerhaftigkeit von E-Glasfasern ist daher von besonders hohem Interesse.

Trotz der zahlreichen experimentellen Arbeiten in der Fachliteratur fehlte eine systematische Beschreibung fundamentaler Aspekte wie der Wechselwirkung zwischen Oberflächeneigenschaften und Dauerhaftigkeit für Glasfaser/Elastomer-Verbunde, um einerseits die Degradation durch Umwelteinflüsse zu verhindern und andererseits eine exzellente Haftung zu gewährleisten. Eine systematische Untersuchung dieser Aspekte war daher dringend erforderlich.

Bei der derzeitigen Glasfaserherstellung werden die Glasfilamente aus einer E-Glasschmelze mit Hilfe von Düsen gezogen und anschließend ohne weiteren Oberflächenveredelungsschritt mit einem normalerweise auf Stärke basierenden Verarbeitungshilfsmittel, der Schlichte, versehen. Ohne

Schlichte ist die weitere Verarbeitung (z. B. Umspulen) nicht möglich. Bei diesem Vorgehen ist die Hydrolyse- und Korrosionsstabilität der Glasfasern zum einen von der chemischen Glaszusammensetzung und zum anderen von der des Glasfaser-Schlichte-Verbundes abhängig. In früheren Untersuchungen wurde gezeigt, dass besonders der Verbund Schlichte/Glas einen entscheidenden Schwachpunkt für die Hydrolysebeständigkeit des Gesamtverbundes darstellt [25]. Weiterhin wurde in vorangegangenen eigenen Arbeiten der entscheidende Einfluss der Schlichte zur Erhöhung der Glasfaserfestigkeit durch das Ausheilen von Oberflächendefekten sowie von Beschichtungen zur Erhöhung der Garnzugfestigkeit und Dauerhaftigkeit nachgewiesen [26],[27]. Die langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Oberflächenmodifizierung bildete die Grundlage für die Entwicklung von hydrolysebeständigen Glasfasern mit verbesserter Haftung in Glasfaser/Elastomer-verbunden.

a) Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

b) Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

- [1] “*Current Topics in Elastomers Research*” Ed. by Anil K. Bhowmick. CRC Press, New York, 2008.
- [2] W. B. Wennekes. “*Adhesion of RFL-treated cords to rubber*”, PhD Thesis, Dutch Polymer Institute, 2008.
- [3] W. Jincheng, C. Yuehui, and D. Zhaoqun “Research on the adhesive property of polyethylene terephthalate (PET) cord and nitrile butadiene rubber (NBR) system”, *Journal of Industrial Textiles*, Vol. 35, pp. 157-172, 2005.
- [4] C. Stevens, R. Knowles, P. Martin, M. Akiyama “Reactive impregnation of glass cords”, *Rubber Bonding*, Paper 13, pp. 1-12, 2006.
- [5] C.L. Schutte “Environmental durability of glass-fiber composites”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 13, pp. 265-323, 1994.
- [6] F. Ellyin, R. Maser “Environmental effects on the mechanical properties of glass-fiber epoxy composite tubular specimens”, *Composites Science and Technology*, Vol. 64, pp. 1863-1874, 2004.
- [7] J. Stabik “Ageing of laminates in boiling NaCl water solution”, *Polymer Testing*, Vol. 24, pp. 101-103, 2005.
- [8] B.C. Ray “Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 298, pp. 111-117, 2006.
- [9] A. Naceri “Moisture absorption and mechanical and acoustic response in shear of a glass fiber fabric/epoxy resin composite”, *Mechanics of Composite Materials*, Vol. 43, No. 5, pp. 403-408, 2007.
- [10] A. Aktas, I. Uzun “Sea water effect on pinned-joint glass fibre composite materials”, *Composite Structures*, Vol. 85, pp. 59-63, 2008.
- [11] B. Dao, J. Hodgkin, J. Krstina, J. Mardel, W. Tian “Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. V. The effects of hot/wet aging in a structural epoxy composite”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, No 2, pp. 901-910, 2010.
- [12] R. Roy, B. K. Sarkar and N. R. Bose “Effects of moisture on the mechanical properties of glass fibre reinforced vinylester resin composites”, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 24, No. 1, pp. 87-94, 2001.
- [13] V. M. Karbhari and S. Zhang “E-glass/vinylester composites in aqueous environments – I: Experimental results”, *Applied Composite Materials*, Vol. 10, No. 1, pp. 19-48, 2003.
- [14] Yi Chen, Julio F. Davalos, Indrajit Ray, Hyeong-Yeol Kim “Accelerated aging tests for evaluations of durability performance of FRP reinforcing bars for concrete structures”, *Composite Structures*, Vol. 78, pp. 101-111, 2007.
- [15] M. A.G. Silva “Aging of GFRP laminates and confinement of concrete columns”, *Composite Structures*, Vol. 79, pp. 97-106, 2007.
- [16] H.-Y. Kim, Y.-H. Park, Y.-J. You, C.-K. Moon “Short-term durability test for GFRP rods under various environmental conditions”, *Composite Structures*, Vol. 83, pp. 37-47, 2008.
- [17] A. Kootsookos, A.P. Mouritz “Seawater durability of glass- and carbon-polymer composites”, *Composites Science and Technology*, Vol. 64, pp. 1503-1511, 2004.
- [18] A. Abbasi, P. J. Hogg “Temperature and environmental effects on glass fibre rebar: modulus, strength and interfacial bond strength with concrete”, *Composites: Part B.*, Vol. 36, pp. 394-404, 2005.
- [19] H. Gu “Behaviours of glass fibre/unsaturated polyester composites under seawater environment”, *Materials and Design*, Vol. 30, pp. 1337-1340, 2009.

- [20] J. Jancar “Hydrolytic stability of PC/GF composites with engineered interphase of varying elastic modulus”, *Composites Science and Technology*, Vol. 66, pp. 3144-3152, 2006.
- [21] Z. A. M. Ishak and N.C. Lim “Effect of Moisture Absorption on the Tensile Properties of Short Glass Fiber Reinforced Poly(Butylene Terephthalate)”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 34, No. 22, pp. 1645-1655, 1994.
- [22] A. Bergeret, I. Pires, M.P. Foulc, B. Abadie, L. Ferry, A. Crespy “The hygrothermal behaviour of glass-fibre-reinforced thermoplastic composites: a prediction of the composite lifetime”, *Polymer Testing*, Vol. 20, pp. 753–763, 2001.
- [23] B. Haworth, G. M. Walsh “Effects of hydrolysis on the physical properties of short glass-fibre reinforced poly(ethylene terephthalate)”, *British Polymer Journal*, Vol. 17, No. 1, pp. 69-82, 1985.
- [24] P. G. Kelleher, R. P. Wentz, M. Y. Hellman, and E. H. Gilbert “The Hydrolytic Stability of glass fiber reinforced poly(butylene terephthalate), poly(ethylene terephthalate) and polycarbonate”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 23, No. 10, pp. 537-542, 1983.
- [25] S.-L. Gao; E. Mäder; A. Abdkader; P. Offermann ”Sizings on Alkali-Resistant Glass Fibres: Environmental Effects on Mechanical Properties”, *Langmuir*, 19, pp. 2496-2506, 2003.
- [26] P. Zinck; E. Mäder; J. F. Gerard ”Role of Silane Coupling Agent and Polymeric Film Former for Tailoring Glass Fiber Sizings from Tensile Strength Measurements”, *Journal of Materials Science*, 36, pp. 5245-5252, 2001.
- [27] S.-L. Gao; E. Mäder; R. Plonka ”Coatings for glass fiber in a cementitious matrix. *Acta Materialia* 52, pp. 4745-4755, 2004

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Seitens IPF wird die Zusammenarbeit mit den Projektpartnern im Rahmen des Verbundes als gut beurteilt. Die neuen Erkenntnisse und Ergebnisse wurden bei halbjährlich stattfindenden Projekttreffen präsentiert und diskutiert. Auf diese Art konnten Hinweise aus der Industrie und den Forschungseinrichtungen im Arbeitsprogramm aufgegriffen und umgesetzt werden. Auch der neue Einstieg des industriellen Projektpartners MEP-OLBO als Ersatz für die Cordus GmbH in den Projektverbund erfolgte reibungslos und erlaubte die Fortführung und Umsetzung der Kenntnisse durch Anpassung an die technologischen Anforderungen.

Eine Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Projektverbundes wurde nicht angestrebt.

2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

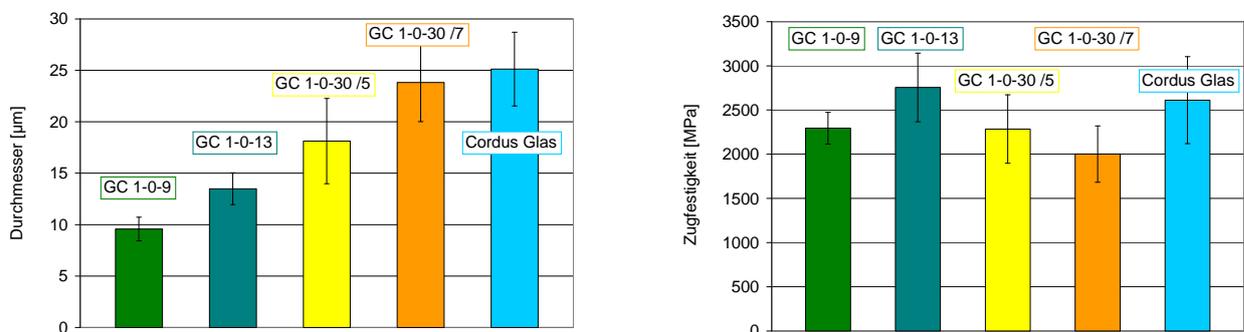
Arbeitspunkt 1: Herstellung von Glasfilamentgarnen mit Online-Schlichteauftrag im Labormaßstab

1. Erarbeiten von Verfahrensparametern zur Reduzierung der Elementarfaserdurchmesser (Düsenwannentemperatur, Durchsatz, Wickelgeschwindigkeit) in Zusammenarbeit mit Cordus und Beratung der FIPA Elektronik

Neben den bisher ersonnenen und eingesetzten E-Glas-Filamentgarnen war ein wichtiger Punkt für eine erfolgreiche Projektdurchführung das Erspinnen und Weiterentwickeln von Spezialglasfasern im Labormaßstab als Grundlage für die Übertragung in den industriellen Prozess. Dazu wurden am IPF die Verfahrensparameter zur Reduzierung der Elementarfadendurchmesser (Düsenwannentemperatur, Durchsatz, Wickelgeschwindigkeit) des Glasfaserziehprozesses optimiert. Bei maximaler Variation der Verfahrensparameter konnten Filamentgarne mit minimalem Elementarfadendurchmesser von 9 µm auf der Laborspinnanlage des IPF hergestellt werden. Andererseits wurden Versuchsreihen zur

Erhöhung der Filamentdurchmesser bis 30 µm durchgeführt, um die systematische Veränderung der Faserfestigkeiten zu ermitteln. Es wurde festgestellt, dass eine Reduzierung der Filamentdurchmesser zwischen 13 und 9 µm nicht zu einer Erhöhung der Faserfestigkeiten führt (Abbildung 1). Ein vom Vertragspartner Cordus bereitgestelltes Glasfilamentgarn zeigte mittlere Durchmesser von 25 µm und geringere Faserfestigkeiten, die auch mit den im Laborversuch hergestellten 30 µm-Fasern übereinstimmten.

Für eine Reduzierung der Filamentdurchmesser <9 µm wären Umbauten der Anlage hinsichtlich der Installation einer Absaugung erforderlich gewesen, da bedingt durch die starke Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeiten, eine starke Aerosolbildung auftritt. Die Einhausung des Wicklers wurde realisiert.



a) Variation des Faserdurchmessers

b) Einzelfaserzugfestigkeit

Abbildung 1: Untersuchung der Einzelfaserzugfestigkeit in Abhängigkeit des Filamentdurchmessers von am IPF hergestellten E-Glasfasern ohne Schlichte im Vergleich zu Cordus-Glas

II. Screening von Standard-Schlichteformulierungen unter dem Gesichtspunkt der Verbesserung der Hydrolyse- und Korrosionsbeständigkeit der Glascorde in Zusammenarbeit mit Cordus

Aufgrund der hohen chemischen Beständigkeit wurde AR-Glas als Referenz im Vergleich zum häufig eingesetzten E-Glas (Versuchsglas) mit unterschiedlichen Schlichtezusammensetzungen untersucht. Dazu wurden industrielle, geschichtete Glasfasern verschiedener Hersteller verwendet, wobei neben E- (Vetrotex mit einer Stärke-Öl-Schlichte) und AR-Glas (Cem-Fil, Vetrotex) ein hochmoduliges S-Glas analysiert wurde (Tabelle 1). Im Vergleich zu den kommerziellen Glasfasern wurden in den ersten Versuchen bereits eigene Schichten des IPF (Schlichte 1 und 2) sowohl auf E-Glas als auch auf AR-Glas aufgebracht.

Weiterhin wurden im Rahmen der ersten Spinnversuche Schlichterezepturen von INNOVENT auf E-Glasfasern appliziert sowie eine Glaszusammensetzung der Fa. Cordus getestet. Das Cordus-Glas wies jedoch ein deutlich anderes Fließverhalten (Inhomogenitäten in der Schmelze) im Spinnprozess auf, so dass sich die Verarbeitung aufgrund häufiger Fadenabbrisse

sehr schwierig gestaltete. Aus diesem Grund konnte das Cordus-Glas nur mit Schlichte 1 (IPF) hergestellt werden. Die Zugfestigkeiten der Filamente sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Schlichterezepturen des IPF sowie von INNOVENT führten zu deutlich höheren Zugfestigkeiten im Vergleich zur Cordus-Glasfaser, wobei die Hydrolysebeständigkeit bei den in den Vorversuchen eingesetzten Schichten im Vordergrund stand. Die textile Verarbeitbarkeit sowie die Haftung zu Dipp bzw. Elastomermatrix wurden in den darauffolgenden Arbeitsschritten in entsprechendem Umfang in die Schlichteentwicklung des IPF einbezogen.

Tabelle 1 Festigkeit geschlichteter E-, AR- sowie S-Glasfilamente von unterschiedlichen Herstellern im Vergleich zu am IPF hergestellten Glasfasern

| Bezeichnung | Hersteller | Schlichte | Mittlere Einzelfaserfestigkeit [MPa] | St.-abw. [MPa] | Festigkeitsverlust nach hydrol. Belastung [%] |
|------------------------|-------------------|--|---|-----------------------|--|
| AR-Glas | Vetrotex | Epoxidbasis | 2475 | 251 | 9 |
| E-Glas | Vetrotex | Stärke-Öl | 2939 | | 47 |
| S1-Glas | AGY | unbekannt | 3058 | 1014 | 22 |
| S2-Glas | AGY | unbekannt | 4741 | 462 | 16 |
| E-Glas Schlichte 1 | IPF | Epoxidharzdispersion, Mercaptosilan, kation./nichtion. | 3145 | | 33 |
| E-Glas Schlichte 2 | IPF | Epoxidharzdispersion, Gemisch aus carboxylierten Styrol- Butadienen, Epoxyasilan, kation./nichtion. | 2966 | | 26 |
| AR-Glas Schlichte 1 | IPF | s.o. | 2513 | 438 | 9 |
| AR-Glas Schlichte 2 | IPF | s.o. | 2528 | 393 | 11 |
| E-Glas | IPF | ungeschlichtet | 2294 | 170 | --- |
| AR-Glas | IPF | ungeschlichtet | 1389 | | --- |

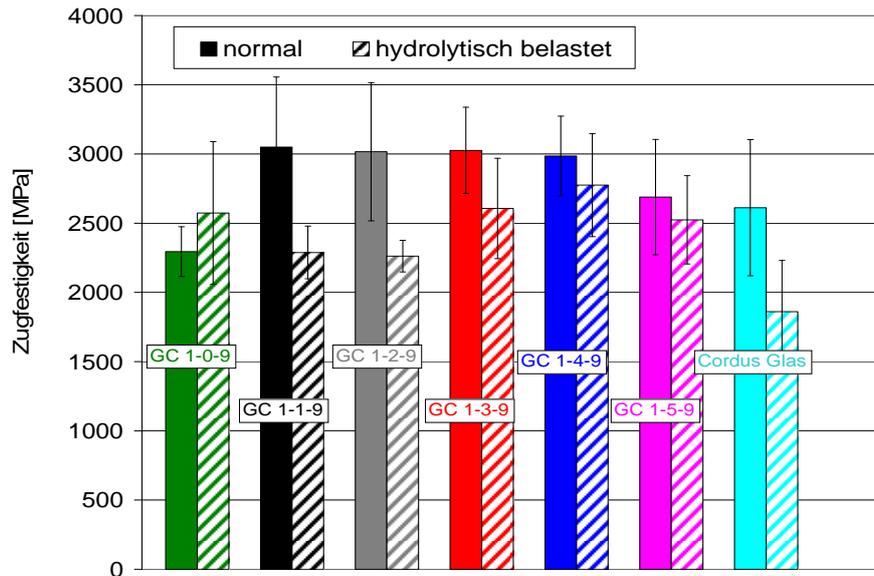


Abbildung 2: Einzelfaserzugfestigkeit von am IPF gesponnenen E-Glasfasern (Durchmesser 9 μm) ohne Schlichte (GC 1-0-9) sowie mit Schlichte 1 und 2 (GC 1-1-9, GC 1-2-9) im Vergleich zu den INNOVENT-Schlichten (GC 1-3-9, GC 1-4-9 und GC 1-5-9) sowie zum Cordus-Glas (Durchmesser 25 μm) vor und nach hydrolytischer Belastung

III. Herstellung von Glasfäden im kontinuierlichen Spinnverfahren entsprechend der Ergebnisse von 1.1.-1.II

An der Versuchsanlage des IPF wurden systematische Spinnversuche mit auf die später zu applizierenden Dippis sowie die Elastomermatrix abgestimmten Schlichten durchgeführt. Dazu wurden zunächst als Vergleichsgrundlage nur mit Wasser geschlichtete Glasfäden mit einem Filamentdurchmesser von 9, 13 und 30 μm hergestellt und für grundlegende Versuche mit ungedrehtem Glascord dem Zahnriemenhersteller übergeben. Die unterschiedlich geschichteten Spinnfäden wurden mit einem Filamentdurchmesser von 9 μm hergestellt.

IV. Untersuchung der Hydrolyse- und Korrosionsbeständigkeit der nach 1.III geschichteten Fasern in ausgewählten Medien unter Anwendung akzelerierter Testmethoden

Zur Bestimmung der Hydrolysebeständigkeit wurden die mechanischen Eigenschaften der geschichteten Glasfasern vor und nach der Lagerung in Heißwasser (98°C) über einen Zeitraum von 4 Stunden untersucht. Vor der Durchführung mechanischer Untersuchungen wurden die Glasfasern 48 h bei Raumtemperatur getrocknet. Weiterhin wurde die Degradation der Glasfasern nach der Pyrolyse bei 700°C über 1 Stunde anhand mechanischer Kennwerte bestimmt.

V. Charakterisierung der mechanischen Fadeneigenschaften der nach 1.III geschichteten Fäden wie z. B. Fadenfestigkeit vor und nach hydrolytischer Belastung

Bei den ersten Untersuchungen der Fadeneigenschaften nach dem Hydrolysetest der kommerziellen sowie am IPF hergestellten Glasfasern wurde die höhere Beständigkeit der AR-Glasfasern im Vergleich zu E-Glasfasern bestätigt (Tabelle 1). Die anorganischen Schichten von INNOVENT wiesen im Vergleich zu den Silanschichten des IPF etwas höhere Beständigkeiten auf (Abbildung 2). Die im Rahmen dieser Versuche durchgeführten Messungen der Filamentdurchmesser vor und nach der Hydrolyse zeigten keine Veränderungen für die am IPF hergestellten E-Glasfasern, so dass eine Faserschädigung ausgeschlossen wurde. Das Cordus Glas zeigte hingegen eine deutliche Abnahme, so dass hier neben dem Abbau von Schlichte auch von einer starken Glaskorrosion ausgegangen werden muss (Abbildung 3). Die vom IPF im ersten Screening ausgewählten Schichten auf Basis von Epoxidharzen und carboxyliertem Styrol-Butadien dienten nach den positiven Ergebnissen bezüglich der Festigkeit als Basis zur Entwicklung neuartiger Schichten (Arbeitspunkt 4).

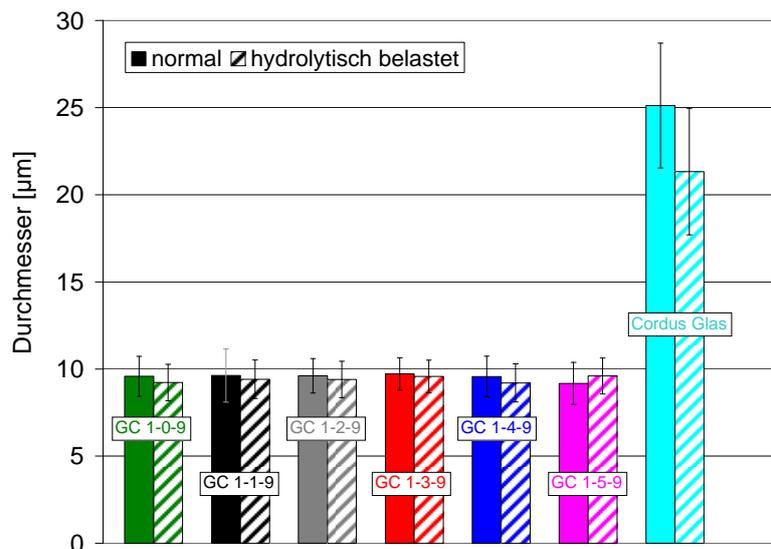


Abbildung 3: Filamentdurchmesser von am IPF gesponnenen E-Glasfasern ohne Schlichte (GC 1-0-9) sowie mit Schlichte 1 und 2 (GC 1-1-9, GC 1-2-9) im Vergleich zu den INNOVENT-Schichten (GC 1-3-9, GC 1-4-9 und GC 1-5-9) sowie zum Cordus-Glas vor und nach hydrolytischer Belastung

Arbeitspunkt 2: Aufbau und Anpassung einer geeigneten Beschichtungstechnologie wie z. B. der Pyrosil[®]-Technologie an die Faserziehanlage am IPF

II. Herstellen der Passfähigkeit der Faserziehanlage an die Glasbeschichtungsanlage, speziell die Beflammungsanlage

Um die am IPF herzustellenden Glasfasern mit unterschiedlichen anorganischen, oxidischen Beschichtungen versehen zu können, wurden im Projektverlauf verschiedene Beschichtungstechnologien zur Abscheidung von entsprechenden Schichten untersucht. Es wurden dazu Versuche auf ungeschlichteten und auch bereits geschlichteten Fasern durchgeführt und Versuchsparameter an die speziellen Anforderungen der Glasfaserbeschichtung angepasst.

Neben der Nassbeschichtung stand dabei die Pyrosil[®]-Technologie im Mittelpunkt der Untersuchungen. Es wurde eine Pyrosil[®]-Beschichtungsapparatur in die Glasfaserspinnanlage des IPF integriert. Entsprechende Vorversuche wurden mit einem Flammenbeschichtungsgerät GVE des Industriepartners SURA Instruments durchgeführt. Der Aufbau einer deutlich besser regelbaren Anlage mit Verdampfeinheit und Gassteuerung sowie speziellen Brennern lieferte neue Erkenntnisse zur technologischen Umsetzbarkeit des Beflammungsprozesses im Faserziehprozess. Zum einen wurde das steuerbare Brennersystem zwischen Glaswanne und Schlichtewalze vor Applikation der Schichten integriert und zum anderen wurden Versuche zur Beflammung des Spinnkuchens nach Applikation der Schichten durchgeführt.

Die Beschichtung der Glasfasern mit dem Beflammungsverfahren wurde umfassend untersucht, jedoch führten die technologischen Anpassungen und Umbauten nicht zu einem zufriedenstellenden Ergebnis. Die Kontaktzeiten zwischen den Glasfasern im Ziehprozess und der Flamme sind zu kurz, um eine ausreichende Schichtdicke zu erzeugen. Weiterhin führt die Beflammung zu häufigen Fadenabrissen, so dass hier noch ein hoher Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht, um diese Probleme zu vermeiden. Um dennoch den Einfluss von SiO₂ und TiO₂-Partikeln auf die Grenzschichteigenschaften untersuchen zu können, wurden diese in Schichten auf Basis wässriger Polymerdispersionen eingebracht (siehe Arbeitspunkt III).

III. Prinzipversuche zur Glasfilamentherstellung unter Anwendung der speziell zur Beschichtung von Glasfasern angepassten Beflammungstechnologie

Die Ergebnisse zur Beflammung im Ziehprozess sind im Zwischenbericht von INNOVENT beschrieben.

Arbeitspunkt 3: Entwicklung unterschiedlicher Schichtsysteme zur Glasfaserbeschichtung, wie z.B. SiO₂, SnO₂, Al₂O₃

III. Betrieb der Glasfaserziehanlage und Herstellung von unterschiedlich beschichteten Glasfasern entsprechend 3.I und 3.II (Versuche zur SiO_x-Abscheidung mit Innovent und SURA)

Da ein Aufbringen von anorganischen Partikeln durch die Pyrosil-Technik nicht möglich war (siehe Arbeitspunkt 2), wurden anorganische Partikel in die Schichtsysteme eingearbeitet und im kontinuierlichen Spinnprozess auf die Glasfasern aufgebracht. Da neben der Hydrolyse- und Korrosionsbeständigkeit die Haftung zwischen Schlichte und Dipp bzw. Elastomermatrix von entscheidender Bedeutung auf das gesamte Leistungsniveau der Verbunde ist, wurde ein T-Test zur Bestimmung der Auszugskraft (Pull-out Kraft) in den Versuchsplan aufgenommen. Als Elastomermatrix wurde dabei ein HNBR verwendet und der Test in Anlehnung an ASTM D 2229-85 (T-Test oder Pull-Out Test) an der Universalprüfmaschine Zwick Z010 (Zwick, Ulm, Deutschland) mit einer Prüfgeschwindigkeit von 20 mm/min und einer Einbettlänge von 125 mm durchgeführt.

In einem ersten Schritt wurden unterschiedliche Filmbildner auf Epoxidharzbasis mit und ohne Tensid, Mischungen aus Epoxidharz und Styrol-Butadien bzw. Filmbildner auf Epoxidharz- und Nitrilbasis sowie reines Nitril verwendet. Eine signifikante Erhöhung der Pull-out Kraft wurde dabei für keines der Filmbildnersysteme festgestellt. Tendenziell zeigten jedoch die Epoxidharzfilmbildner höhere Kennwerte, so dass diese im weiteren Versuchsverlauf zur Untersuchung des Einflusses von SiO₂ und TiO₂-Partikeln zugrunde gelegt wurden. Die Zugabe von SiO₂-Partikeln (Aerosdisp) führte nicht zu einer Haftungsverbesserung. Auch die Zugabe von TiO₂-Partikeln in die Schlichte bei einer Variation von 0-20 Gew.-% führte nicht zu einer signifikanten Erhöhung der Auszugskraft im T-Test.

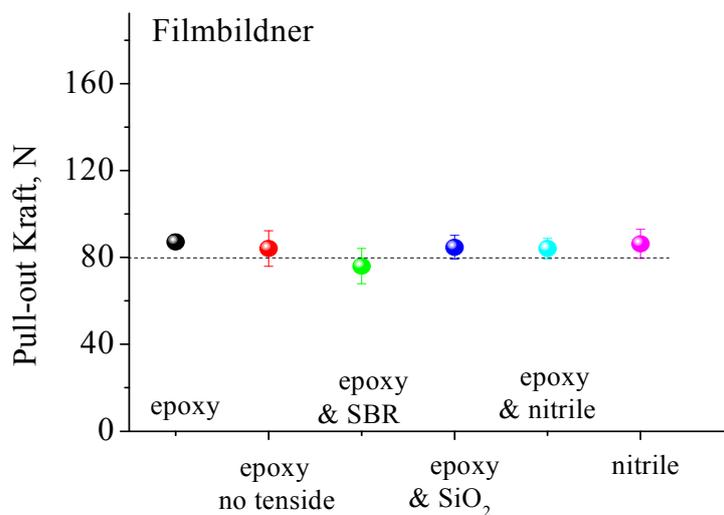


Abbildung 4: Pull-out Kraft (T-Test) von Glasfasern in HNBR-Matrix mit Schichten unterschiedlicher Filmbildnersysteme im Vergleich

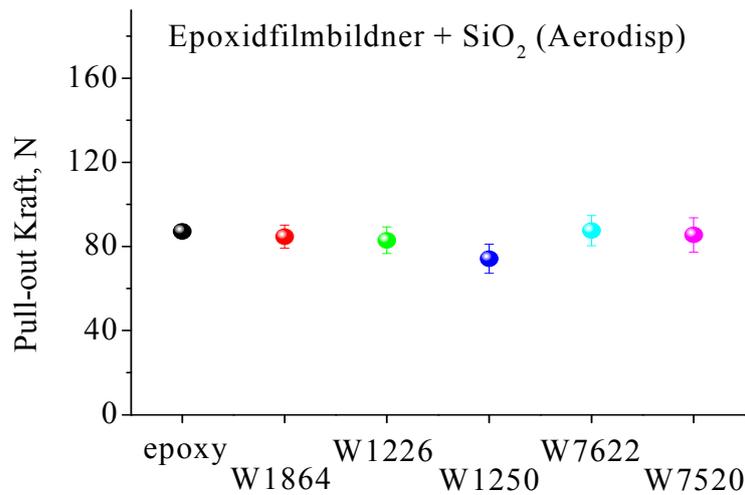


Abbildung 5: Pull-Out Kraft (T-Test) von Glasfasern in HNBR-Matrix in Abhängigkeit verschiedener SiO₂-Partikeltypen (Aerodisp dispersionen, Hersteller Evonik) in einer Schlichte auf Epoxidharzbasis

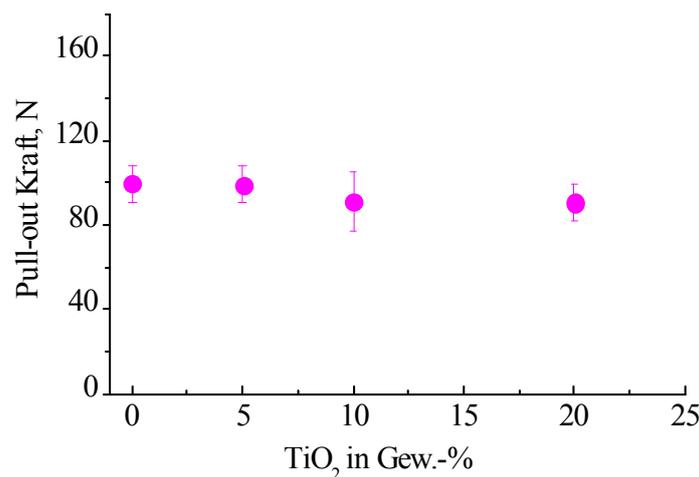


Abbildung 6: Pull-Out Kraft (T-Test) von Glasfasern in HNBR-Matrix in Abhängigkeit des TiO₂-Gehaltes in einer Schlichte auf Epoxidharzbasis

Neben Schichten wurden Beschichtungen/Dipps mit dem Ziel der Erhöhung der Hydrolyse-/Korrosionsbeständigkeit aber auch der Haftung entwickelt. Die hergestellten Glasfasern mit Epoxidschlichte wurden im Folgenden als Referenz genutzt, um verschiedene Polymerbeschichtungen/Dipps auf der Basis von

- Resorcinol-Formaldehyd-Harzen (RFL, Penakolite R50, Chemicals Ltd, UK),
- Askofene (RFL, 779W50 ASK Chemicals, Germany) gemischt mit
- Styrol-Butadien (SB, Nipol LX112, Japan) , Nanodispersion (nicht-carboxyliert, Tg: -52°C, Partikelgröße 100 nm) sowie
- Acrylnitril (AN, Nipol 1562, Zeon Chemicals Europe Limited, UK), Nanodispersion (Tg: -29°C, Partikelgröße 70-90 nm),

- mit und ohne Carbon Black (CB, Derussol Z35, Evonik Degussa GmbH, Germany), Nanodispersion (Partikelgröße 167 nm, 35 Gew.-%)

Die Dips wurden mit einem Foulard (Mathis AG, Schweiz) mit Infrarottrocknung und anschließender Konvektionstrocknung (Geschwindigkeit 4 m/min bei 250°C) kontinuierlich aufgebracht. Die chemische Zusammensetzung der Dips bestehend aus RFL und Polymerlatex (SB und AN) zur Beschichtung von Glasfasern wurde mit dem Ziel variiert, den RFL-Anteil schrittweise herabzusetzen. Der Beschichtungsgehalt lag zwischen 10-20 Gew.-% und wurde mittels Pyrolyse (600°C, 1h) an den beschichteten Glasfasern bestimmt. Als Matrixsystem zur Untersuchung der Haftung und Grenzflächeneigenschaften der Dips wurde ein HNBR (peroxide-cured hydrogenated nitrile-butadiene rubber, Gates GmbH) verwendet. Das Einbetten der oberflächenmodifizierten Glasfasergarne in die Matrix und die anschließende Vulkanisierung des Elastomers wurde bei 170°C und einem Druck von 150 kN über 30 min (Tischpresse TP 1000, Frontje Grotnes, Niederlande).

Vom Projektpartner Cordus GmbH wurden Dips auf Basis von 2-Vinylpyridin (2VPR), Styrol-Butadien (SB) und Chloropren (CR) für die Beschichtung geschichteter Glasfasergarne vorgeschlagen. Für die Untersuchung der Beschichtungen wurden diese auf AR-Glasfasern des IPF mit Schlichterezeptur A appliziert. Die Ergebnisse der Garnzugfestigkeit sowie zur Hydrolysebeständigkeit sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Obwohl 2-Vinylpyridin die niedrigsten Werte in der Reißfestigkeit aufweist, wurde es aufgrund der sehr guten Beständigkeit in Verbindung mit SBR für weitere Untersuchungen ausgewählt. Nach der Präsentation dieser Ergebnisse im Rahmen einer Projektbesprechung mit den industriellen Partnern wurde festgelegt, dass aus ökonomischen Gründen eine Übertragung der Ergebnisse Arbeiten auf E-Glasfasern stattfinden soll. Dabei wurden wiederum Dips auf der Basis von 2-Vinylpyridin sowie Nitrilkautschuk eingesetzt und die Garnzugfestigkeit bestimmt (Abbildung 7). Sowohl die am IPF auf E-Glas mit Schlichte A aufgetragenen 2-VPR-Dips als auch Nitrildips auf Schlichte H führten zu hohen Reißfestigkeiten (im Diagramm blau dargestellt). Die vom Projektpartner Cordus auf E-Glasfasern (Schlichte E) aufgetragenen Dips (ebenfalls auf 2-VPR-Basis) erreichten die Kennwerte dagegen nicht (im Diagramm schwarz dargestellt).

Tabelle 2: Ergebnisse zur Garnzugfestigkeit sowie Hydrolysebeständigkeit gedippter AR-Glasfasergarne mit Schlichterezeptur A

| Bezeichnung | Garnzugfestigkeit [MPa] | | Festigkeitsverlust nach Hydrolyse [%] | Elektrische Leitfähigkeit der Lösung nach Hydrolyse [$\mu\text{S}/\text{cm}$] | |
|-------------|-------------------------|---------|---------------------------------------|---|---------|
| | vorher | nachher | | vorher (dest. H ₂ O) | nachher |
| AR-2VPR | 1646 | 1611 | 2 | 3,3 | 3,3 |
| AR-CR | 1699 | 1505 | 11 | 3,3 | 4,8 |
| AR-2VPR/SBR | 1527 | 1528 | ~0 | 3,3 | 3,5 |

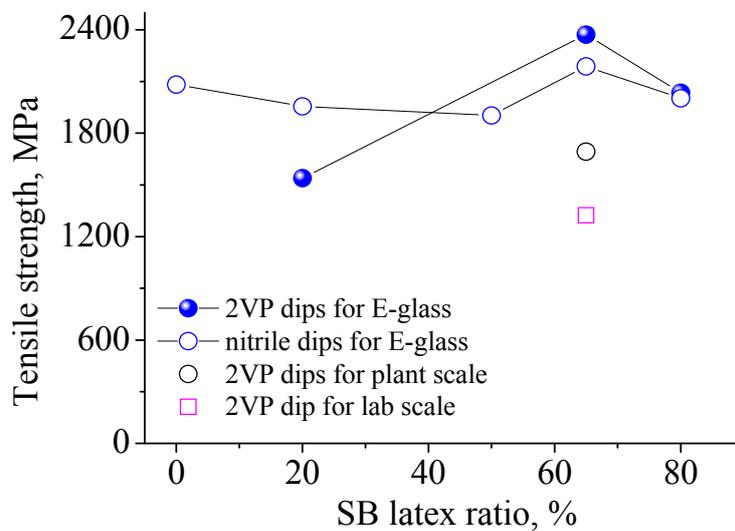


Abbildung 7: Zugfestigkeit von E-Glasfasergarnen mit Schlichte A und 2-Vinylpyridin-Dip (blau, gefüllt) sowie mit Schlichte H und Nitril-Dip (blau, offen) im Vergleich zu Schlichte E mit 2-Vinylpyridin-Dip des IPF (lab scale) sowie einem 2-Vinylpyridin-Dip von Cordus (plant scale)

Um die Haftungseigenschaften zwischen Dip und Elastomermatrix zu verbessern, wurden neben 2-Vinylpyridin/SBR auch Dippes auf Basis von Acrylnitril-Kautschuk (ANR) in Verbindung mit SBR verwendet. Dabei wurde die Haftung wie in den oben beschriebenen T-Tests mittels der Pull-Out Kraft in Abhängigkeit des 2VPR/SBR- bzw. des ANR/SBR-Mischungsverhältnisses charakterisiert. Zusätzlich wurde Carbon Black (CB) in die Dippes eingebracht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 und Abbildung 9 im Vergleich zu einem Literaturwert für geschlichtete Glasfasern sowie zu einem Probenmaterial aus der Industrie dargestellt, wobei die Dippes auf Basis von ANR/SBR zu einer signifikanten Verbesserung der Haftung in der HNBR-Matrix führten. Durch die Zugabe von Carbon Black wurde die Haftung für ANR/SBR-Dippes zusätzlich verbessert. Im Vergleich zur VW-Probe konnte eine Erhöhung der Haftung zwischen 10-22 % erreicht werden.

Neben Carbon Black wurden auch weitere Füllstoffe wie Aluminiumoxid (Al_2O_3) sowohl in der Schlichte als auch in der Beschichtung verwendet. In der Schlichte führte die Anwesenheit von Al_2O_3 zu deutlich reduzierten Reißfestigkeiten, so dass dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde (dies gilt ebenso für die Verwendung von Titan- und Zinnoxid in der Schlichte). Mit einer Beschichtung auf Basis eines Nitrilkautschuks (Nipol 1562D) auf E-Glasfasergarnen mit Schlichterezeptur Q wurden Untersuchungen zur Haftung in Abhängigkeit des Al_2O_3 -Gehaltes durchgeführt (Tabelle 3). Es ist bekannt, dass Aluminiumoxid als Katalysator (z. B. in der Diels-Alder-Reaktion) wirkt, so dass reaktive Gruppen in der Dipp/Elastomer-Grenzfläche erwartet wurden. Diese vorteilhafte Reaktion konnte in den Ergebnissen nachgewiesen werden. Durch die Zugabe von Al_2O_3 -Partikeln verbesserte sich in jedem Fall die Haftung, wobei die höchste Pull-Out Kraft bei gleichzeitig niedrigster Standardabweichung bei 13 Gew.-% festgestellt wurde.

Tabelle 3: Pull-Out Kraft (T-Test) für E-Glasfasergarne, Schlichte Q mit einem Dipp auf Nitrilbasis (Nipol 1562D) in Abhängigkeit des Al_2O_3 -Gehaltes aus HNBR-Matrix

| Anteil Al_2O_3 [Gew.-%] | Pull-out Kraft [N] | Standardabweichung [N] |
|---|--------------------|------------------------|
| 0 | 96-115 | 6-8 |
| 1,1 | 142 | 7 |
| 13,0 | 167 | 5 |
| 19,5 | 145 | 11 |

Die Auswirkungen von Rußpartikeln (Carbon Black, CB) und der Viskosität der verarbeiteten Dippes auf die Garnzugfestigkeit sowie die Hydrolysebeständigkeit wurde anhand von 2VPR/SBR sowie ANR/SBR-Dippes untersucht (

Tabelle 4). Die dabei verwendeten SBR-Latices wurden von unterschiedlichen Herstellern bezogen und wiesen unterschiedliche Viskositäten auf. Die Beschichtungen mit höherer Viskosität ließen sich schwerer applizieren und durchtränkten das Garn zum Teil schlechter als niedrigviskose Dippes. Auch bei der Einarbeitung von Carbon Black in die Beschichtung erwiesen sich die niedrigviskosen Dippes als günstiger, da hier eine homogenere Verteilung erreicht werden konnte. Die Dippes mit hoher Viskosität führten tendenziell zu höheren Reißfestigkeiten der Garne, die Hydrolysebeständigkeit blieb jedoch hinter den niedrigviskosen Beschichtungen zurück, besonders bei Zugabe von Rußpartikeln. Die Verarbeitung von ANR/SBR mit Carbon Black mit einem aus Voruntersuchungen abgeleiteten optimalen Mischungsverhältnis führte daher zu einer signifikanten Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit. Die Untersuchungen zeigten, dass unter Berücksichtigung von Mischungsverhältnis, Viskosität und Füllstoff eine Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit von ca. 170-300 % erreichbar ist.

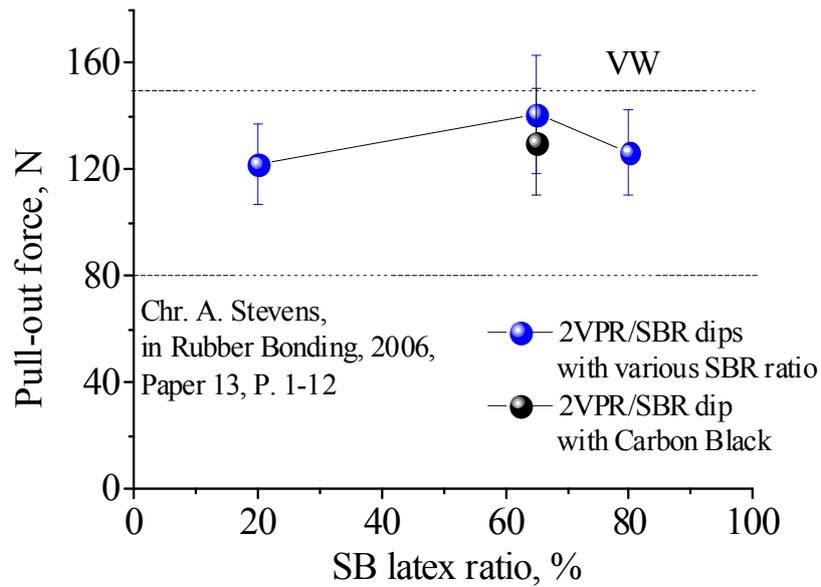


Abbildung 8: Pull-Out Kraft (T-Test) von gedippten E-Glasfasern mit Schlichte A in HNBR Matrix in Abhängigkeit verschiedener 2VPR/SBR-Verhältnisse mit und ohne Carbon Black im Vergleich zur Pull-Out Kraft geschlichteter E-Glasfasern (Literaturangabe) sowie Probenmaterial aus der Industrie (VW)

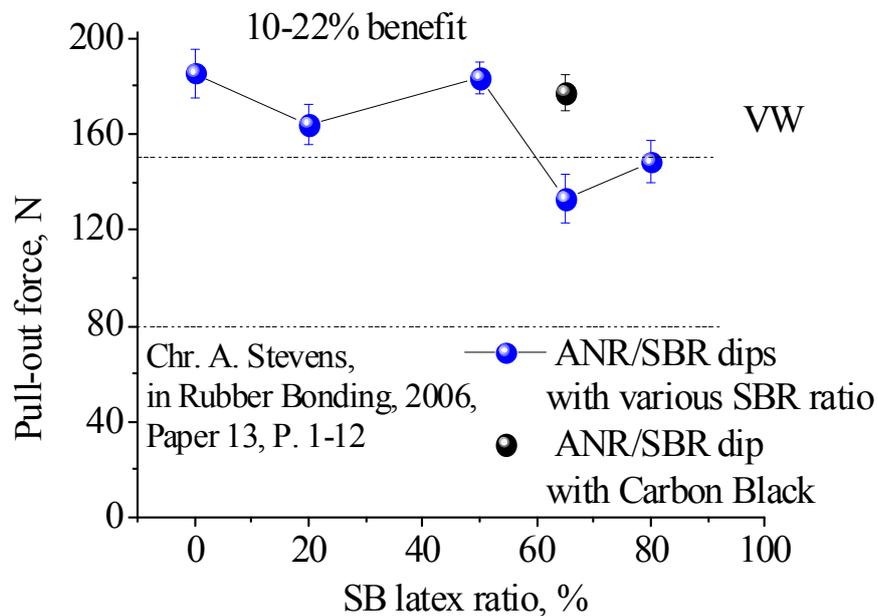


Abbildung 9: Pull-Out Kraft (T-Test) von gedippten E-Glasfasern mit Schlichte A in HNBR Matrix in Abhängigkeit verschiedener ANR/SBR-Verhältnisse mit und ohne Carbon Black im Vergleich zur Pull-Out Kraft geschlichteter E-Glasfasern (Literaturangabe) sowie Probenmaterial aus der Industrie (VW)

Tabelle 4: Garnzugfestigkeiten von unterschiedlich gedippten E-Glasfasern mit Schlichte A vor und nach hydrolytischer Belastung sowie Angaben zur Viskosität der Dippes

| Bezeichnung des Dippes | 13 Gew.-% Carbon Black CB | Garnzugfestigkeit [MPa] | | Viskosität t [mPa·s] |
|--|---------------------------------|-------------------------|--|-------------------------|
| | | vorher | Verlust [%]nach hydrolyt. Belastung | |
| 2VPR/SBR mit hoher Viskosität | nein | 2372 | 48 | 81,60 |
| 2VPR/SBR mit niedriger Viskosität | nein | 2045 | 43 | 31,44 |
| 2VPR/SBR mit hoher Viskosität | ja | 1872 | 37 | |
| 2VPR/SBR mit niedriger Viskosität | ja | 2225 | 38 | |
| ANR/SBR mit niedriger Viskosität | nein | 1843 | 38 | |
| ANR/SBR mit niedriger Viskosität | ja | 2008 | 29 | |
| ANR/SBR mit niedriger Viskosität (optimales Mischungsverhältnis) | ja | 2020 | 15 | |

Innerhalb der Untersuchungen zur Beschichtungsentwicklung wurde versucht, die Menge des vernetzenden Agens des Polymernetzwerkes (z. B. Formaldehyd oder Resorcinol-Formaldehyd-Verhältnis) zu reduzieren oder vollständig zu ersetzen. In der Literatur wurde dazu ein Verhältnis von 2 empfohlen. Weiterhin waren aus der Industrie Formulierungen mit Verhältnissen zwischen 1,4 bis 1,7 bekannt. In eigenen Untersuchungen wurde gezeigt, dass ein optimaler Gehalt im Fall von Resorcinol-Formaldehyd bei 1 liegt. In Abbildung 10 sind die entsprechenden Ergebnisse für unterschiedliche Dippes im Vergleich zum Literaturwert sowie zum kommerziellen Cord der Volkswagengruppe dargestellt (*schwarz*: Nitril-Dip mit Penakolite, *pink*: 2VPR/SBR-Dip mit Penakolite, *blau*: Nitril-Dip mit Askofene, *rot*: Askofene mit umgerechneter Formaldehydmenge aus Penakolite).

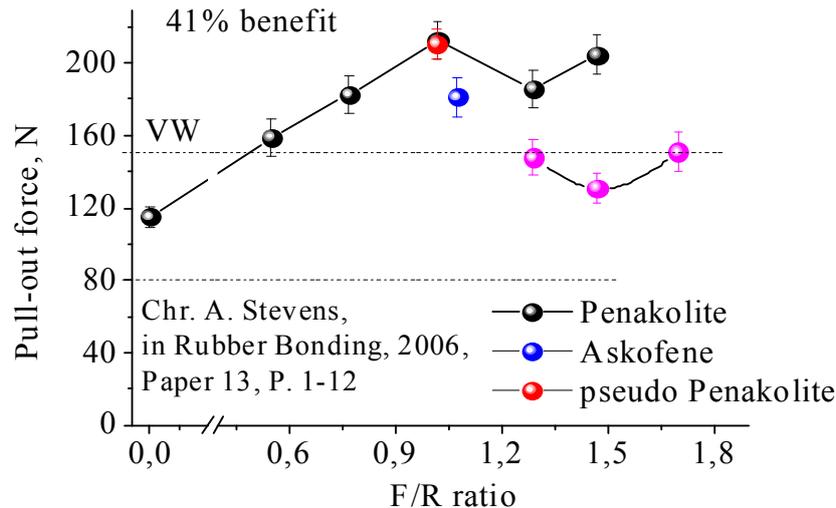


Abbildung 10: Pull-Out Kraft (T-Test) aus HNBR-Matrix (E-Glasfasern mit Schlichte Q) für unterschiedliche Dips in Abhängigkeit des Formaldehyd-Resorcinol-Verhältnisses

Ergänzend zu den Untersuchungen zur Reduzierung des RFL-Anteils wurde dieser in einer Versuchsreihe vollständig durch zwei verschiedene Nitril-Latices sowie eine Mischung von Nitril-Latices ersetzt (Tabelle 5). Dadurch konnte gezeigt werden, dass sowohl die Haftungseigenschaften als auch die Hydrolysebeständigkeit mit 40 bzw. 200% auch ohne RFL-Anteil über dem derzeitigen Niveau des kommerziellen Glascords liegen. Im Rahmen des Projektes wurde dieser Ansatz nicht zu Ende geführt, stellt jedoch für künftige Forschungsaufgaben ein interessantes Aufgabenfeld dar.

Tabelle 5: Ergebnisse des T-Test sowie Garnzugfestigkeiten vor und nach hydrolytischer Belastung reiner Nitril-Dips ohne RFL-Anteil

| Bezeichnung | T-Test | | Garnzugfestigkeit [MPa] | |
|------------------------------------|--------------------|--------|-------------------------|--------------------------------------|
| | Pull-Out Kraft [N] | SD [N] | vorher | Verlust nach hydrolyt. Belastung [%] |
| Nipol 1562 D | 143 | 9 | 2052 | 31 |
| ZLX-B | 176 | 8 | 1738 | 32 |
| Mischung 50/50 (ZLX-B/Nipol LX112) | 167 | 5 | 1897 | 35 |

IV. Untersuchung der Hydrolyse- und Korrosionsbeständigkeit der nach 3.III beschichteten Fasern in ausgewählten Medien unter Anwendung akzelerierter Testmethoden

Zusätzlich zu den unter Arbeitspunkt 1.IV beschriebenen Tests zur Hydrolysebeständigkeit wurde die elektrische Leitfähigkeit der Alterungslösung (dest. Wasser) vor und nach dem Versuch gemessen, um die Beständigkeit anhand frei werdender Ladungsträger zu

charakterisieren. Die dabei gemessene Hydrolysebeständigkeit bestätigt die bei Garnzugversuchen ermittelten Parameter (Tabelle 2).

V. Charakterisierung der mechanischen Fadeneigenschaften der nach 3.III beschichteten Fäden wie z.B. der Fadenfestigkeit vor und nach hydrolytischer Belastung

Die Inhalte dieses Arbeitspunktes werden in Tabelle 2 und

Tabelle 4 dargestellt und diskutiert.

Arbeitspunkt 4: Entwicklung neuartiger Schichten

I. Auswahl geeigneter Schlichteformulierungen für eine hohe Kompatibilität der Schlichte zur anorganischen, z.B. mit Hilfe des Pyrosil[®]-Verfahrens aufgetragenen Glasfaserbeschichtung

Wie in Arbeitspunkt 2 beschrieben, war es durch die technologischen Anpassungen der Beflammungstechnik an die Glasfaserspinnanlage nicht möglich, Glasfasern mit anorganischen Oberflächenmodifizierungen herzustellen. Stattdessen wurden Nanopartikel (Aluminium-, Silizium-, Titan- sowie Zinnoxid) in Schichten eingebracht, um deren Auswirkung auf Hydrolysebeständigkeit sowie Reißfestigkeit der Glasfasergarne zu untersuchen. Die Versuche zeigten, dass die Nanopartikel in den Schichten zur Reduzierung der Garnzugfestigkeit führten. Auch eine Haftungsverbesserung konnte nicht nachgewiesen werden (Abbildung 5 und Abbildung 6), so dass dieser Ansatz für die Entwicklung neuer Schichten nicht weiter in Betracht gezogen wurde. Der Einsatz von Aluminiumoxid und Carbon Black in Beschichtungen führte dagegen zu verbesserten Kennwerten bezüglich Hydrolysebeständigkeit und Haftung (Arbeitspunkt 3).

II. Entwicklung stabiler Schlichtedispersionen (Sedimentationsverhalten, Kompatibilität der Komponenten, Verhältnis anorg./org. Substanzen auf der Faser, Filmbildungsverhalten, Oberflächenspannung)

Basierend auf den unter Arbeitspunkt 1 beschriebenen Erfahrungen wurde als Basisrezeptur Schlichte 1 ausgewählt. Für die Entwicklung neuartiger Schlichteformulierungen wurden vorerst der gleiche Epoxidharzfilmbildner sowie die gleichen Tenside verwendet, jedoch der Silanhaftvermittler varriert, wobei Mercapto- (Schlichte A), Amino- (Schlichte D, E, F) und Epoxysilane (Schlichte B) zum Einsatz kamen (Tabelle 6). Für Schlichte C wurde ein Styrol-Butadien-Filmbildner mit einem Epoxysilan sowie Siliziumdioxidpartikeln zugrunde gelegt. Bei der Verarbeitung wurde für Schlichte B keine ausreichende Stabilität der Dispersion erreicht, so dass diese Rezeptur ausschied. Ebenso zeigten die Garnzugfestigkeiten für

Schlichte C sehr niedrige Kennwerte, was auf die verschlechterte Filmbildung hervorgerufen durch die Siliziumdioxidpartikel zurückgeführt wird.

Tabelle 6: Einfluss der Glaszusammensetzung sowie der Schlichterezeptur auf die Garnzug- und Einzelfaserzugfestigkeit, Hydrolysebeständigkeit sowie Benetzungsverhalten

| Bezeichnung | Garnzugfestigkeit [MPa] Hydrolysetest | | Festigkeitsverlust % | Kontaktwinkel; Grad (Fortschreit-/Rückzugswinkel) | Weibull Statistik | | | | Elektr. Leitfähigkeit nach Hydrolyse |
|---------------------|--|---------|----------------------|--|-------------------|---------|--------------------|---------|--------------------------------------|
| | vorher | nachher | | | m ₀ | | S ₀ GPa | | |
| | | | | | vorher | nachher | vorher | nachher | |
| AR-A | 1698 | 1526 | 10 | 72/43 | 19,1 | 14,1 | 1,7 | 1,6 | 1,8 |
| AR-B | 1702 | 1456 | 14 | 87/52 | 23,3 | 9,3 | 1,6 | 1,5 | 1,8 |
| AR-C | 944 | 915 | 3 | 82/49 | 17,9 | 9,6 | 1,1 | 0,9 | 1,3 |
| AR-C modifiziert | 888 | 900 | ~0 | | 6,6 | 10,5 | 0,9 | 0,9 | |
| AR-D | 1130 | 865 | 23 | | 6,5 | 7,4 | 1,2 | 0,9 | |
| AR-E | 1559 | 1065 | 32 | | 12,6 | 8,0 | 1,6 | 1,1 | |
| AR-F | 1477 | 1146 | 22 | | 19,9 | 7,9 | 1,5 | 1,2 | |
| E-A | 1748 | 912 | 48 | 82/40 | 17,7 | 9,5 | 1,8 | 0,8 | 1,4 |
| E-B | 1784 | 1167 | 35 | 89/38 | 39,8 | 7,8 | 1,8 | 1,2 | 1,2 |
| E-D | 1778 | 1054 | 41 | 82/38 | 13,7 | 9,2 | 1,8 | 1,1 | 1,1 |
| E-E | 1884 | 1195 | 37 | 76/40 | 16,1 | 4,1 | 1,9 | 0,9 | 1,5 |
| E-F | 1942 | 1204 | 38 | 83/52 | 25,7 | 8,6 | 2,0 | 1,0 | 1,1 |

In Zusammenarbeit mit der Cordus GmbH wurden neue Dippes entwickelt und die Kompatibilität der neuentwickelten Schichten mit den unterschiedlichen Dippes hinsichtlich Garnzugfestigkeit und Hydrolysebeständigkeit untersucht, da aus vorangegangenen Arbeiten bekannt ist, dass die Grenzschicht zwischen Schlichte und Dipp/Beschichtung für das Leistungsniveau die ausschlaggebende Rolle spielt. In Tabelle 7 sind die Garnzugfestigkeiten nach der Applikation verschiedener Dippes auf die in Tabelle 6 aufgeführten geschichteten E-Glasfasern aufgeführt. Von Cordus wurde ein RFL-Dip (Dip I) mit erhöhtem Feststoffgehalt von 30% bereitgestellt. Dieser RFL-Dip wurde durch die Zugabe von anorganischen Partikeln (Carbon Black) modifiziert (Dip II). Weiterhin wurden Dippes auf Basis eines veränderten Latex-Verhältnisses (Dip V) sowie Styrol-Butadiene unterschiedlicher Hersteller (Intex 084 (Dip XIII); Pliocord SB 2108 (Dip XIV) und ein 2-Vinylpyridin-Dip (Pliocord, Dip XVI) eingesetzt.

Prinzipiell zeigten sich höhere Reißfestigkeiten für E-Glas im Vergleich zu AR-Glas, die auch durch eine Anpassung von Schichten und Dippes für AR-Glas nicht zu erreichen sind. Die

Beständigkeit ist entsprechend der Natur des E-Glases geringer, was aber von den industriellen Partnern als ausreichend beurteilt wurde.

Tabelle 7: Bestimmung der Schlichte/Dip-Kompatibilität durch Bestimmung der Garnzugfestigkeiten vor und nach hydrolytischer Belastung für unterschiedliche Schlichte- und Diprezepturen

| Bezeichnung | Garnzugfestigkeit [MPa] | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------------------------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|----------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| | Dip I | | Dip II | | Dip V | | Dip XIII | | Dip XIV | | Dip XVI | |
| | vorher | Verlust % | vorher | Verlust % | vorher | Verlust % | vorher | Verlust % | vorher | Verlust % | vorher | Verlust % |
| AR-A | 1479 | 1 | 1636 | 4 | 1381 | 8 | 1701 | 7 | 1246 | ≈0 | 1423 | 7 |
| AR-E | 1324 | 8 | 1795 | 12 | 1756 | 5 | 1640 | ≈ 0 | 1547 | 3 | 1603 | 5 |
| AR-F | 1112 | 2 | 1840 | 10 | 1551 | 5 | 1589 | ≈ 0 | 1622 | 7 | 1431 | 4 |
| AR-E mod | 1776 | 15 | 1850 | 10 | 1705 | 8 | 1491 | 6 | 1622 | 11 | 1773 | 17 |
| AR-F mod | 1428 | 13 | 1658 | 3 | 1771 | 9 | 1551 | 4 | 1599 | 6 | 1546 | 18 |
| E-A | 1872 | 37 | 2372 | 48 | 2035 | 45 | 2225 | 38 | 1890 | 40 | 1522 | 41 |
| E-E | 1941 | 48 | 1795 | 44 | 1671 | 40 | 2140 | 45 | 1976 | 44 | 1830 | 47 |
| E-F | 1671 | 29 | 2004 | 38 | 1708 | 39 | 1882 | 40 | 1911 | 47 | 1844 | 51 |
| Cordus | 1693 | 6 | | | | | | | | | | |

In der Literatur (z. B. LI AND MICHIELS, (US0092340) Milliken, 2003) wurde auf den positiven Einfluss von Silanmischungen zur Verbesserung der Zugfestigkeit und Haftung hingewiesen. Der Einsatz von Tensiden sollte dabei jedoch vermieden werden. Zusätzliche Eigenschaftsverbesserungen beschichteter Garne durch die Verwendung anorganischer Partikel in der Schlichte werden in der Literatur nicht eindeutig benannt. Um den Einfluss von SiO₂-Partikeln auf die mechanischen Eigenschaften geschlichteter Glasfasern unter Einsatz verschiedener Silane zu untersuchen, wurden verschiedene Schlichteformulierungen hinsichtlich Verarbeitbarkeit, Sedimentationsverhaltens und Stabilität untersucht und schließlich auf die Fasern aufgebracht. In den Schlichterezepturen mit den Bezeichnungen E-A und E-G wurde Mercaptosilan gegen Epoxysilan ausgetauscht sowie bei Schlichte E-H eine Mischung beider Silane verwendet (Tabelle 8). Damit wurden die höchsten Festigkeiten innerhalb der gesamten Versuchsreihen erreicht und sie wurden für die Entwicklung der Dippis zugrunde gelegt. Die untersuchten Silane können hinsichtlich ihrer Effektivität in den

betrachteten Schlichterezepturen wie folgt geordnet werden (von höchstem zum niedrigsten Nutzen):

Mercapto → Epoxy → Epoxy/Mercapto → AMEO/Alkyl → Epoxy/AMEO → AMEO

Die Schlichte E-E (Mischung aus Epoxy- und AMEO Silanen) zeigte zwar eine hohe Festigkeit und Beständigkeit, jedoch in Kombination mit den Dip-Formulierungen konnte das erforderliche Leistungsniveau nicht erreicht werden (Tabelle 7). Die beste Variante gemischter Silane für den Einsatz in Nitril-Dips war Schlichte E-H, für die Dipp auf Basis von 2-Vinylpyridine wurde Schlichte A (Epoxidharzdispersion mit Mercaptosilan) ausgewählt. Der reduzierte Anteil (Bezeichnung „mod“) an Tensiden oder der Verzicht auf Tenside (K, L und O-Schichten) führte nicht zu einer signifikanten Verbesserung der mechanischen Fasereigenschaften, bei AR-Glas konnten jedoch Verbesserungen mit geringeren Mengen oder ohne Tenside nachgewiesen werden. Das Einbringen von SiO₂-Partikeln (Schlichte E-M ohne SiO₂, Schlichte E-G mit SiO₂) führte zu einer schlechteren Fadenqualität und niedrigen Festigkeiten.

Neben den Untersuchungen von Silanen und deren Abmischungen vorrangig zur Erhöhung der Festigkeit wurde in einem zweiten Schritt zur Schlichteentwicklung das Ziel der Haftungsverbesserung zwischen Filmbildner und Dipp verfolgt. Nitril-Latices bieten eine gute chemische Anbindung zur HNBR-Matrix aufgrund ihrer hohen Affinität. Daher wurden Nitril-Latex/Elastomer Filmbildner in die Schlichterezepturen integriert. Neben den Untersuchungen an den Dipp wurde eine Schlichte mit einem Epoxidharzfilmbildner und einem Nitril-Latex für die kleintechnischen Versuche bei MEP-OLBO bereitgestellt (Arbeitspunkt 6).

Tabelle 8: Einzelfaserfestigkeiten für E-Glasfasern mit neuentwickelten Schlichterezepturen vor und nach Hydrolysetest

| Bezeichnung | Zugfestigkeit; MPa | | Verlust, % |
|-------------|--------------------|---------|------------|
| | vorher | nachher | |
| E-A | 3196 | 2098 | 33 |
| E-B | 2966 | 2185 | 26 |
| E-D | 2943 | 1648 | 44 |
| E-E | 2908/3298 | 1946 | 33/40 |
| E-F | 3073 | | |
| E-G | 3021/3112 | 2087 | 33 |
| E-H | 2755/3188 | 1626 | 41/49 |
| E-Emod | 2857 | 1168 | 59 |
| E-Fmod | 2928 | 1301 | 56 |
| E-Gmod | 2860/3118 | 1886 | 37 |
| E-Hmod | 2871/3040 | 1878 | 35/38 |
| E-M | 2226 | 1874 | 16 |
| E-K | 3013 | 1445 | 52 |
| E-L | 2926 | 1673 | 43 |
| E-O | 2703 | 1591 | 41 |

III. Herstellung von Glasfilamengarnen im kontinuierlichen Spinnverfahren entsprechend der Ergebnisse von 4.I-4.II

Die ersten Versuche wurden auf AR-Glasfasern, aufgrund der höheren chemischen Beständigkeit durchgeführt. Nach der Diskussion der Ergebnisse mit den industriellen Partnern wurden die Versuche später auf den aus ökonomischen Gründen ausgewählten E-Glasfasern wiederholt und fortgeführt.

IV. Untersuchung der Hydrolyse- und Korrosionsbeständigkeit der nach 4.III geschichteten Fasern in ausgewählten Medien unter Anwendung akzelerierter Testmethoden

Beschreibung des Hydrolyse-Tests unter Arbeitspunkt 1.IV sowie Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit unter Arbeitspunkt 3.IV.

V. Charakterisierung der mechanischen Fadeneigenschaften der nach 4.III beschichteten Fäden wie z.B. der Fadenfestigkeit vor und nach hydrolytischer Belastung

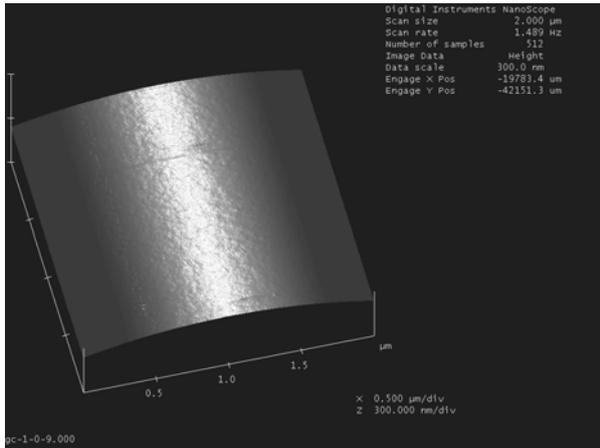
Die Ergebnisse werden unter 4.II in Tabelle 6 dargestellt und diskutiert.

Arbeitspunkt 5: Oberflächenanalytik Glasfaser

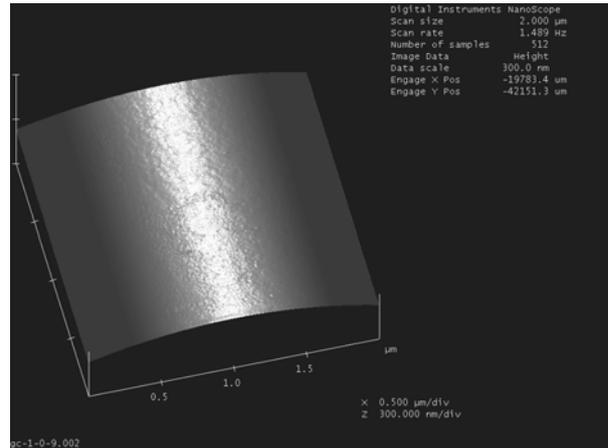
III. AFM Untersuchungen zum Vermessen der Topographie und Quantifizierung der Rauheit. Mittels Tapping Mode Charakterisierung der Phasenbilder zur qualitativen Detektion unterschiedlicher Härten sowie mittels Nanoindentationstechnik Bestimmung der Adhäsionskräfte und der Nanosteifigkeit der Faser

Ergänzend zu den unter Arbeitspunkt 5.IV ermittelten Kennwerten der Weibull-Verteilungsfunktion der Einzelfaserfestigkeit liefern die topografischen Untersuchungen der Faseroberflächen mittels AFM einen Beitrag zur Quantifizierung der Rauheit, woraus sich Rückschlüsse auf die Defektverteilung auf den Faseroberflächen ziehen lassen. In den Abbildung 11-Abbildung 14 ist beispielhaft die Topografie unterschiedlich oberflächenmodifizierter Glasfasern dargestellt. Die Oberfläche ungeschichteter E-Glasfasern ist glatt (Abbildung 11) und weist nur geringe mittlere und maximale Rauheiten (Abbildung 15 und Abbildung 16) auf. Durch das Aufbringen von unterschiedlichen Schichten wird die Rauheit deutlich erhöht, wobei sich für Schlichte 1 zeigt (Abbildung 12), dass diese auf den E-Glasfasern einen homogenen Film im Vergleich zur Cordus-Glasfaser bildet (Abbildung 14). Weiterhin sind Veränderungen der Oberflächenrauheit nach hydrolytischer Belastung ein Indikator dafür, dass Schlichte abgebaut wurde oder Glaskorrosion stattgefunden hat. Durch die AFM-Untersuchungen konnten zusammen mit den rasterelektronenmikroskopischen

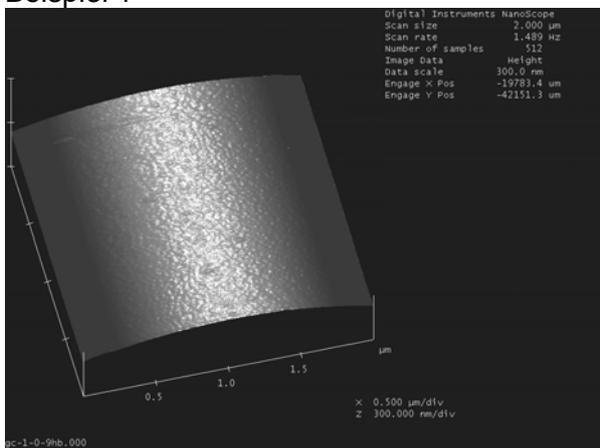
Untersuchungen sowie der Weibull-Statistik hilfreiche Erkenntnisse zur Effizienz der im Rahmen dieses Projektes entwickelten Schichten gewonnen werden.



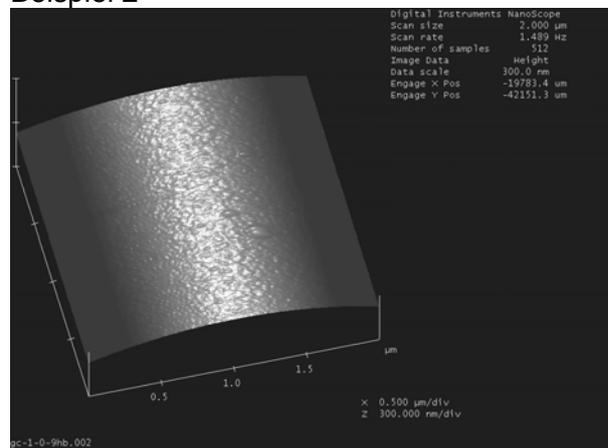
a) Topografie im Ausgangszustand, Beispiel 1



b) Topografie im Ausgangszustand, Beispiel 2

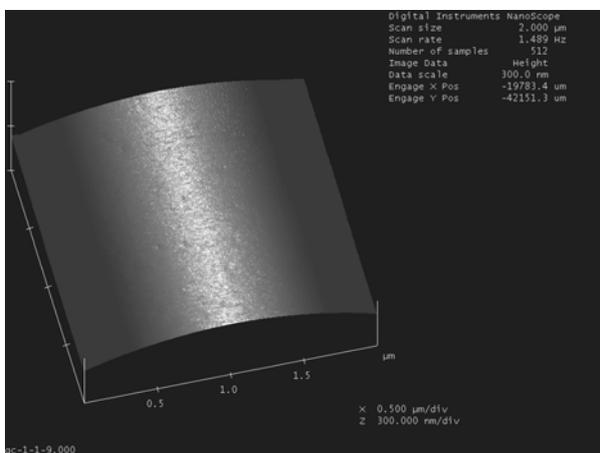


c) Topografie nach hydrolytischer Belastung, Beispiel 1

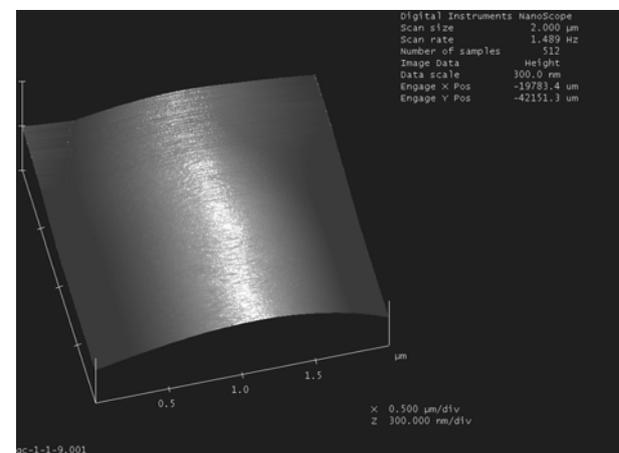


d) Topografie nach hydrolytischer Belastung, Beispiel 2

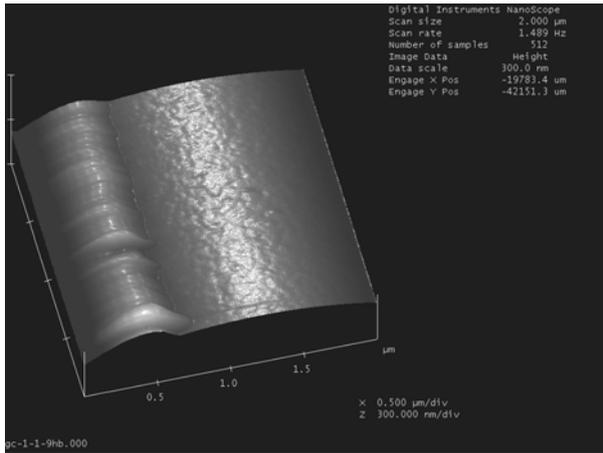
Abbildung 11: Topografie der Faseroberfläche einer ungeschichteten E-Glasfaser GC 1-0-9 im Ausgangszustand sowie nach hydrolytischer Belastung



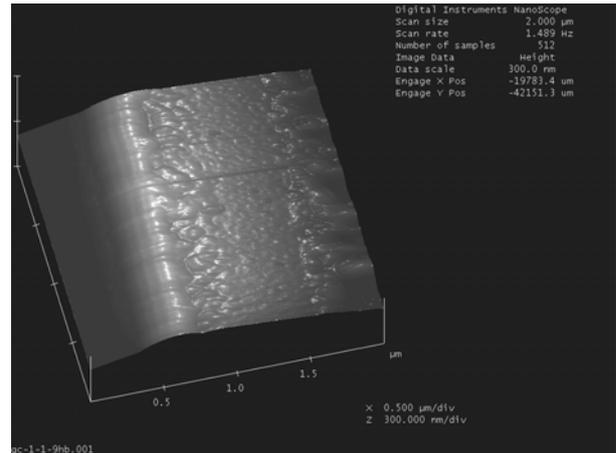
a) Topografie im Ausgangszustand, Beispiel 1



b) Topografie im Ausgangszustand, Beispiel 2

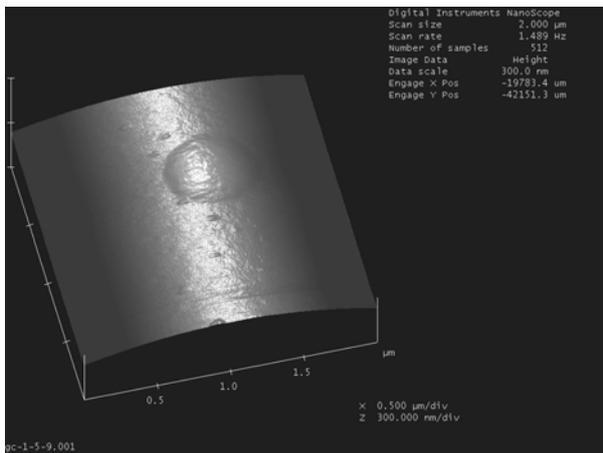


c) Topografie nach hydrolytischer Belastung, Beispiel 1

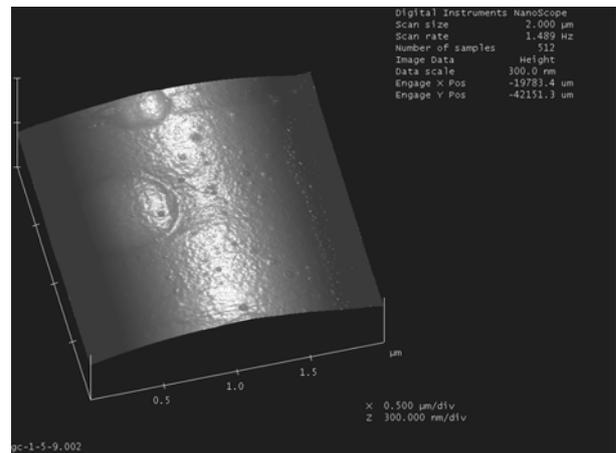


d) Topografie nach hydrolytischer Belastung, Beispiel 2

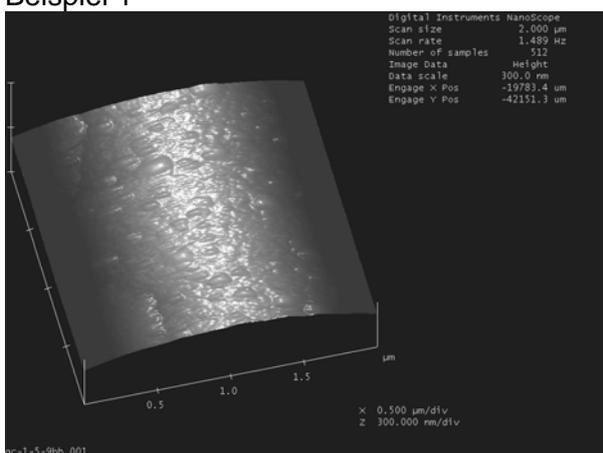
Abbildung 12: Topografie der Faseroberfläche einer E-Glasfaser mit Schlichte 1(GC 1-1-9) im Ausgangszustand sowie nach hydrolytischer Belastung



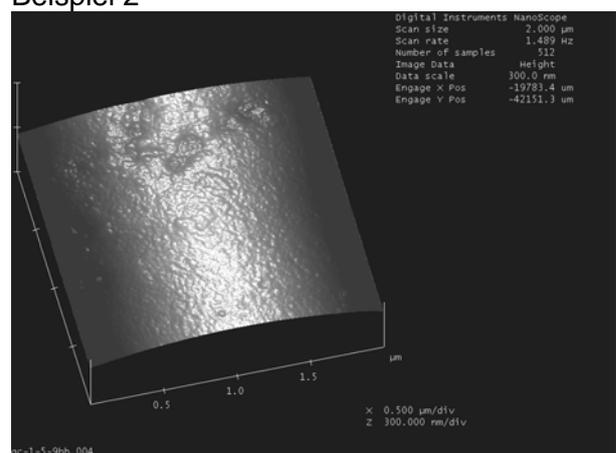
a) Topografie im Ausgangszustand, Beispiel 1



b) Topografie im Ausgangszustand, Beispiel 2

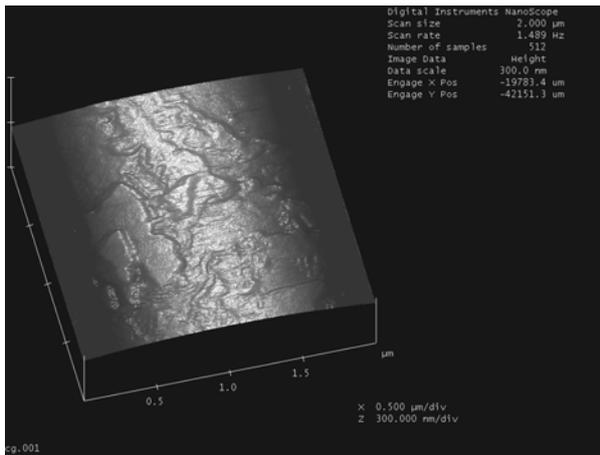


c) Topografie nach hydrolytischer Belastung, Beispiel 1

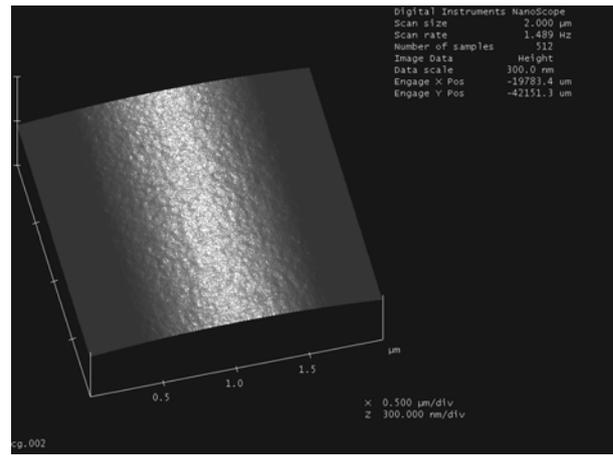


d) Topografie nach hydrolytischer Belastung, Beispiel 2

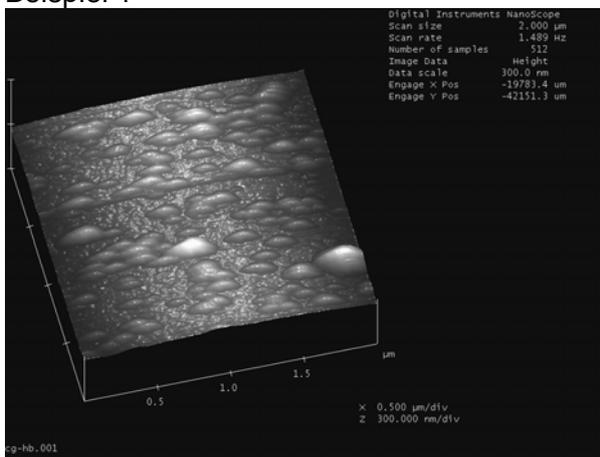
Abbildung 13: Topografie der Faseroberfläche einer E-Glasfaser mit einer Schlichte (GC 1-5-9) von INNOVENT im Ausgangszustand sowie nach hydrolytischer Belastung



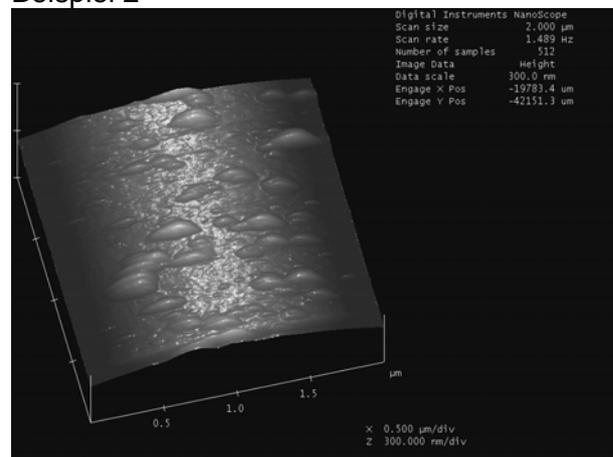
a) Topografie im Ausgangszustand, Beispiel 1



b) Topografie im Ausgangszustand, Beispiel 2



c) Topografie nach hydrolytischer Belastung, Beispiel 1



d) Topografie nach hydrolytischer Belastung, Beispiel 2

Abbildung 14: Topografie der Faseroberfläche der Cordus Glasfaser im Ausgangszustand sowie nach hydrolytischer Belastung

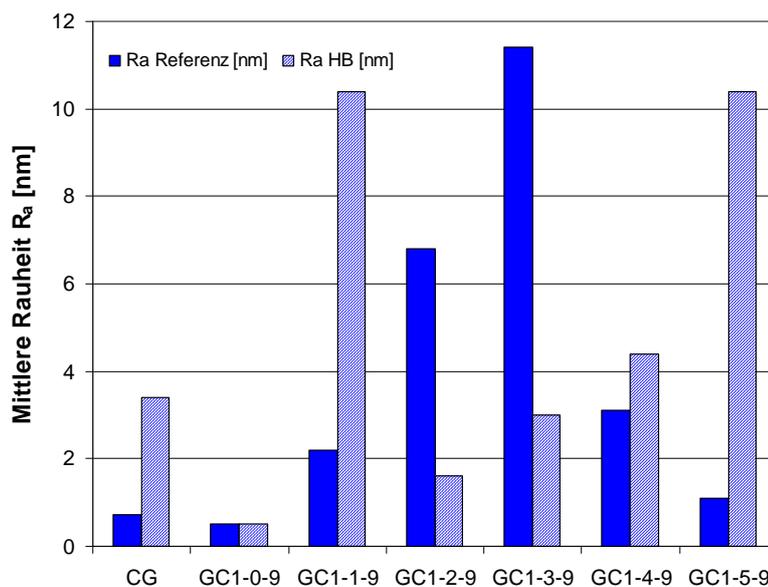


Abbildung 15: Mittlere Rauheiten R_a bestimmt durch rasterkraftmikroskopische Analyse der Glasfaseroberfläche

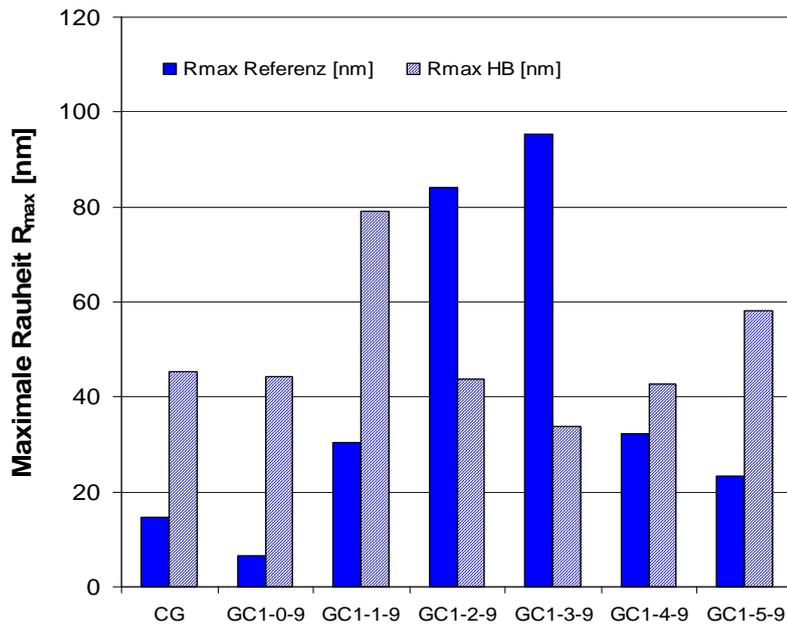


Abbildung 16: Maximale Rauheiten R_{max} bestimmt durch rasterkraftmikroskopische Analyse der Glasfaseroberfläche

IV. Charakterisierung der Faserdefekte (Oberflächen- oder Volumendefekte) durch mehrfache Bestimmung der Einzelfaserfestigkeit sowie Auswertung mittels Weibull-Statistik in Abhängigkeit von Spinnparametern, Beschichtung und Schlichte

Durch die Bestimmung der Einzelfaserfestigkeiten und deren Analyse mittels Weibull-Statistik ist es möglich, die Beschaffenheit der Faseroberfläche, wie Homogenität der Schlichteverteilung oder Defektverteilung, indirekt zu charakterisieren. So ist beispielsweise ein hoher Wert für den Weibull-Modul m_0 im Ausgangszustand im Vergleich zur ungeschichteten Faser ein Indikator für eine homogene Oberflächenbeschaffenheit und gute Schlichteverteilung, bei gleichzeitig hohen Kennwerten für die Weibull-Festigkeit s_0 ist von einer guten Defektausheilung durch die applizierte Schlichterezeptur auszugehen. In den meisten Fällen zeigten die Ergebnisse des Einzelfaserzugversuches nach dem Hydrolysetest höhere Werte für den Weibull-Modul m_0 in Verbindung mit niedrigen Kennwerten für s_0 , was auf eine Schädigung der Faseroberfläche hinweist. Die Ergebnisse der Weibull-Analyse sind in Tabelle 9 für zahlreiche Untersuchungen der Einzelfaserzugfestigkeit in Abhängigkeit der Spinnparameter und Schlichtezusammensetzung dargestellt. Ergänzend dazu wurden Kontaktwinkelmessungen zur Charakterisierung des Benetzungsverhaltens durchgeführt (Tabelle 6 und Tabelle 9).

Tabelle 9: Einzelfaserzugfestigkeit vor und nach dem Hydrolysetest sowie entsprechende Weibull-Statistik in Abhängigkeit der Schlichteformulierung sowie Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung

| Bezeichnung | Zugfestigkeit MPa (Hydrolysetest) | | Kontakt- winkel, Grad (Fortschreit- /Rückschreit- winkel) | Weibull-Statistik | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|---|-------------------|-------|--------------------|-------|
| | vorher | Festigkeits- verlust % | | m ₀ | | S ₀ GPa | |
| | | | | before | after | before | after |
| Styr- Butadiene (industriell) | 2814 | | 79/39 | 11,0 | | 3,1 | |
| Starch/Oil (Vetrotex) | 2964 | 47 | 101/40 | 11,0 | 13,1 | 3,1 | 1,6 |
| S-Glas, (AGY) | 2998 | 31 | | 8,5 | 15,0 | 3,0 | 2,0 |
| E-dest | 2542 | | | 24,0 | | 2,6 | |
| E-A | 3196 | 33 | 82/40 | 9,8 | 8,1 | 3,3 | 2,2 |
| E-B | 2966 | 26 | 89/38 | 8,8 | 8,7 | 3,1 | 2,3 |
| E-D | 2943 | 44 | 82/38 | 8,0 | 22,0 | 3,1 | 1,7 |
| E-E | 2908/3298 | 33/40 | 76/40 | 7,7 | 21,9 | 3,1 | 2,0 |
| E-F | 3073 | | 83/52 | 7,7 | | 3,3 | |
| E-G | 3021 | 33 | 93/37 | 10,4 | 13,9 | 3,2 | 2,1 |
| E-H | 2755/3188 | 41/49 | 93/36 | 10,5 | 10,5 | 2,9 | 1,7 |
| E-J | 2954 | 41 | | 9,3 | 19,1 | 3,1 | 1,8 |
| E-Emod | 2857 | 59 | | 10,7 | 7,8 | 3,0 | 1,2 |
| E-Fmod | 2928 | 56 | | 9,3 | 6,5 | 3,1 | 1,4 |
| E-Gmod | 2860/3118 | 37 | | 10,1 | 14,1 | 3,2 | 1,9 |
| E-Hmod | 2871/3040 | 35/38 | | 9,7 | 13,4 | 3,0 | 1,9 |
| E-Jmod | 2932 | 53 | | 8,6 | 23,6 | 3,1 | 1,4 |
| E-Mmod | 2183 | 11 | | 9,7 | 6,3 | 2,3 | 2,1 |
| E-M | 2226 | 16 | | 10,8 | 6,3 | 2,3 | 2,0 |
| E-K | 3013 | 52 | | 8,6 | 9,6 | 3,2 | 1,5 |
| E-L | 2926 | 43 | | 9,05 | 12,8 | 3,1 | 1,7 |

| | | | | | | | |
|-----|------|----|-------|------|------|-----|-----|
| E-O | 2703 | 41 | | 13,9 | 8,6 | 2,8 | 1,7 |
| E-P | 3207 | 46 | | 10,5 | 19,8 | 3,3 | 1,8 |
| E-Q | 3231 | 31 | 88/40 | 11,8 | 10,0 | 3,3 | 2,3 |
| E-R | 3169 | 23 | 80/41 | 11,1 | 19,1 | 3,3 | 2,5 |
| E-T | 3138 | 28 | | 11,9 | 10,9 | 3,2 | 2,4 |
| E-X | 2751 | 18 | | | | | |
| E-Y | 2860 | 43 | 85/36 | 10,3 | 11,3 | 2,9 | 1,7 |

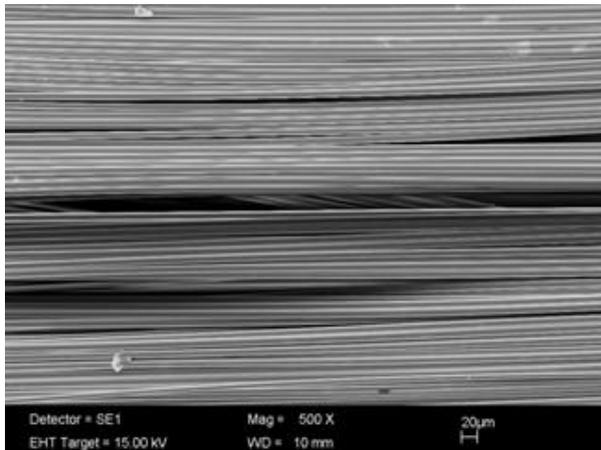
V. Ermittlung der Garnzugfestigkeit zur Charakterisierung des Einflusses der Oberflächenmodifizierung auf die Garnfestigkeit und den Fadenschluss

Die Garnzugfestigkeit wurde neben weiteren Parametern als Maß für das Leistungsniveau der entwickelten Schichten und Dippes ermittelt und an unterschiedlichen Glasfasergarnen für alle neuen Oberflächenmodifizierungen bestimmt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen des Einzelfaserzugversuches, woraus Aussagen über die Homogenität der Oberfläche und zur Defektverteilung abgeleitet werden können, werden anhand der Garnzugfestigkeit Informationen über den Fadenschluss und somit den Kontakt der Filamente untereinander erhalten. Das Ziel im Rahmen des Projektes bestand darin, die in der Industrie und aus der Literatur bekannten Kennwerte unter Berücksichtigung von Haftung, Hydrolysebeständigkeit sowie Verarbeitbarkeit zu erreichen und/oder zu verbessern. Angaben unterschiedlicher Garnzugfestigkeiten in Abhängigkeit von der Oberflächenmodifizierung finden sich in mehreren Tabellen und Abbildungen dieses Berichtes.

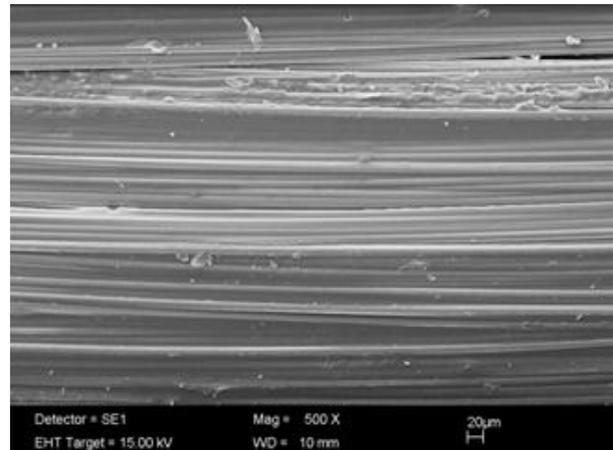
VI. Dreidimensionale bildliche Darstellung der Homogenität der Oberflächenmodifizierung durch Phenom Imagin Tools (Kombination aus Auflichtmikroskop und Scanning Electron Microscope)

Die Qualität der Oberflächenmodifizierung wurde unter anderem anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen untersucht. Beispielhaft werden hier Ergebnisse zur Untersuchung der Haftungseigenschaften von geschichteten im Vergleich zu dippten Glasfasergarnen gezeigt, die begleitend zum T-Test durchgeführt wurden. Aus Abbildung 17a und b wird deutlich, dass gedippte im Vergleich zu geschichteten Garnen eine geschlossene Oberfläche sowie einen guten Kontakt der einzelnen Filamente zueinander aufweisen. Weiterhin zeigen die Aufnahmen die homogene Verteilung von Schichte bzw. Beschichtung auf den Filamenten. Nach dem T-Test (Abbildung 18c und d) weisen die geschichteten und

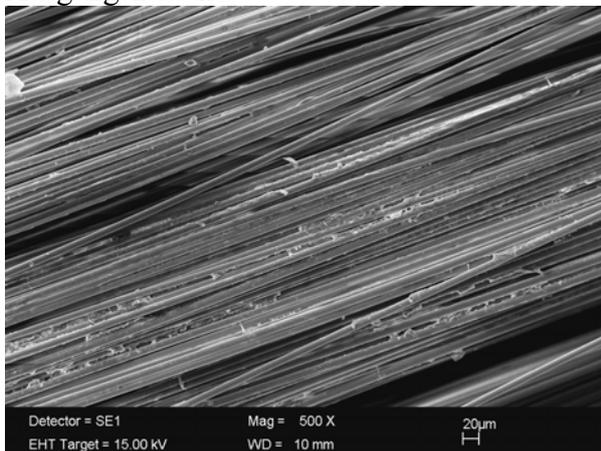
in verstärktem Maße die gedippten Filamente Anhaftungen der HNBR-Matrix auf, woraus auf eine verbesserte Haftung geschlossen werden kann und auch im T-Test bestätigt wurde.



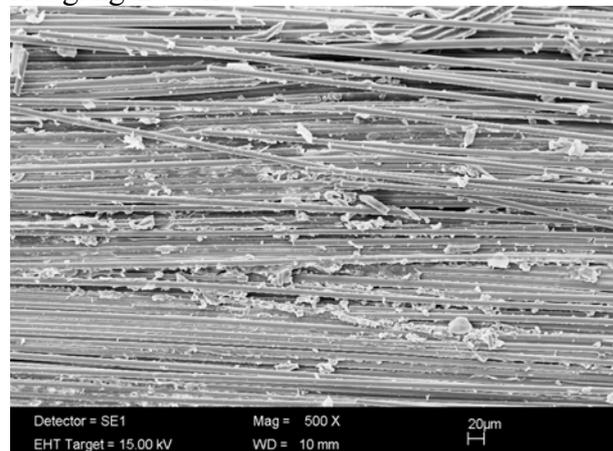
a) geschichtetes Glasfasergarn im Ausgangszustand



b) gedipptes Glasfasergarn im Ausgangszustand

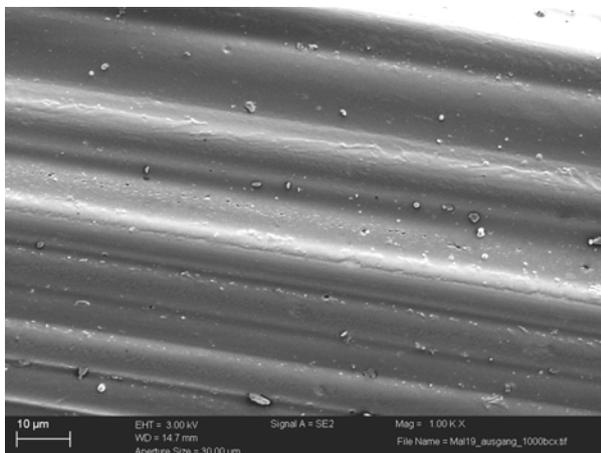


c) Bruchfläche des geschichteten Glasfasergarns nach durchgeführtem Pull-Out Test

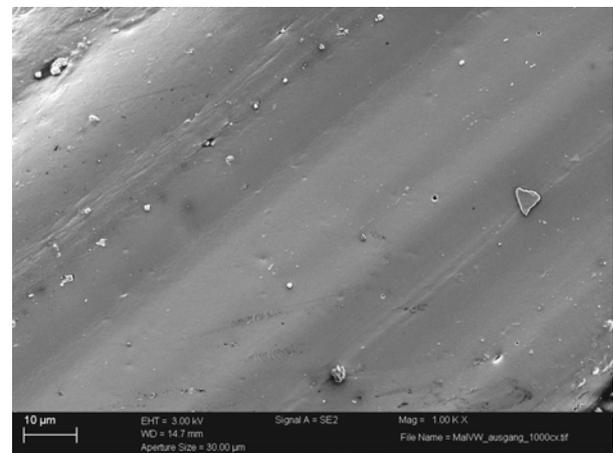


d) Bruchfläche des gedippten Glasfasergarns nach durchgeführtem Pull-Out Test

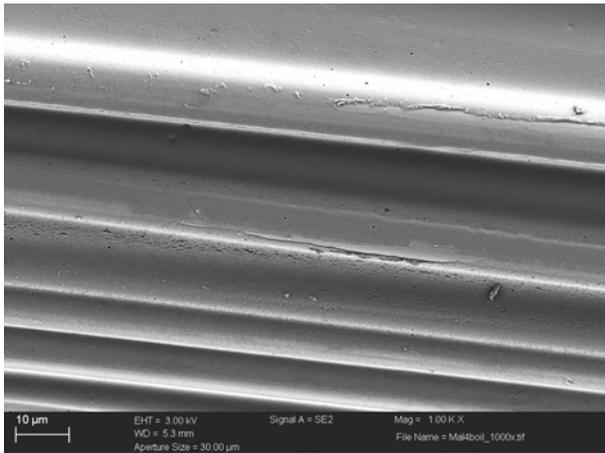
Abbildung 17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen geschichteter sowie gedippter E-Glasfasergarne vor und nach dem T-Test im Vergleich



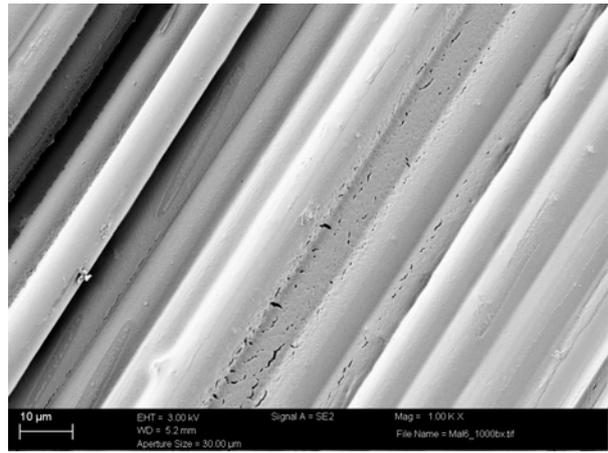
a) E-Glasfasergarn mit 2VPR/SBR-Dip im Ausgangszustand



b) industrieller Glascord (VW) im Ausgangszustand



c) E-Glasfasergarn mit 2VPR/SBR-Dip nach hydrolytischer Belastung



d) industrieller Glascord (VW) nach hydrolytischer Belastung

Abbildung 18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von gedippten Glasfasergarnen vor und nach dem Hydrolysetest im Vergleich

Arbeitspunkt 6: Übertragung der Ergebnisse der Laboranlage auf eine Musteranlage beim Glascordhersteller Cordus

I. Aufbau einer für die Herstellung von Glasfasern geeigneten Muster-Ziehanlage auf der Grundlage der industriellen Anforderungen und der Ergebnisse des Arbeitspunktes

Die im Vorfeld für Cordus durchgeführten Untersuchungen zur Anpassung der technologischen Parameter zeigten, dass beispielsweise die Geschwindigkeit während des Dipprozesses wesentlich zur Erhöhung der Kennwerte für Reißfestigkeit (4 m/min) und Haftung beitragen. Für die Untersuchungen der entwickelten Schichten mussten erneut Anpassungen und Vorversuche an die technologischen Gegebenheiten des neuen Projektpartners MEP-OLBO durchgeführt werden.

III. Herstellung von unterschiedlich beschichteten und mit der neu entwickelten Schichte versehenen Glasfäden im kontinuierlichen Spinnverfahren auf der Mustermengenanlage bei Cordus

Die in den vorhergehenden Arbeitsschritten durchgeführten Untersuchungen zur Entwicklung hydrolysebeständiger Schichten mit verbesserter Haftung zur Elastomermatrix führten zu in Tabelle 10 angegebener Schichterezeptur, die auf E-Glas mit einem Filamentdurchmesser von 9 µm (Garnfeinheit 34 tex) aufgebracht und für den kleintechnische Versuch bei MEP-

OLBO eingesetzt wurde. Dort wurde auf die geschichteten Glasfasergarne ein geeigneter Dipp appliziert und das Material zu einem Dreifachcord verarbeitet. Neben dem Epoxidharzfilmbildner beinhaltet die Schlichte einen Filmbildner auf der Basis eines Nitril-Butadien-Kautschuks (NBR). Die Doppelbindungen des Butadiens zeigten eine höhere Reaktivität, so dass eine gute chemische Anbindung zur Elastomermatrix gewährleistet wird. In Vorversuchen hatte sich das durch eine Erhöhung der Haftung im T-Test bestätigt. Der alleinige Einsatz des Epoxidharzfilmbildners erbrachte nicht die nötigen Reissfestigkeiten und Haftungseigenschaften.

Die Prüfung des am IPF geschichteten Glasfasergarnes erfolgte im Vergleich zu einem Glasfasergarn des Herstellers AGY aus der Produktion von MEP-OLBO sowie zu einem Cord eines Wettbewerbers und der allgemeinen Spezifikation für Glascorde dieses Aufbaus. Die Ergebnisse zeigen, dass die Wechselbiegefestigkeit des Cordes mit IPF-Schlichte unter Feuchteinfluss vergleichbare Kennwerte zu den kommerziellen Garnen erreicht. Obwohl das Längengewicht trotz wiederholter Beschichtungsversuche nicht erreicht wurde, liegen die Kennwerte (Höchstzugkraft, Dehnung und Haftung) bereits auf einem hohen Niveau. Der Grund der guten Ergebnisse wird vor allem im Grenzschichtaufbau zwischen Glas/Schlichte und Dipp durch den Einsatz reaktiver Filmbildner gesehen.

Tabelle 11: Mechanische Eigenschaften unterschiedlich oberflächenmodifizierter Glascorde im Vergleich zur einem Glascord mit am IPF entwickelter Schlichte

| Prüfung | Einheit | Cord aus Glas von AGY hergestellt bei MEP-OLBO | Cord eines Wettbewerbers zum Vergleich | Cord aus Projekt, Glas + Schlichte IPF Dresden | Spezifikation |
|--------------------------------|----------------|--|--|--|---------------|
| Schlichtezusammensetzung | --- | --- | --- | Epoxidharzfilmbildner + Filmbildner auf Basis Nitril-Butadien-Kautschuk, drei verschiedene Tenside | |
| Höchstzugkraft | N | 1089 | 1045 | 1028 | 950 |
| Höchstzugkraftdehnung | % | 2,81 | 3,03 | 3,15 | 3,2 |
| Dehnung bei 100 N | % | 0,25 | 0,44 | 0,38 | - |
| Dehnung bei 200 N | % | 0,51 | 0,76 | 0,69 | - |
| Dehnung bei 300 N | % | 0,75 | 1,05 | 0,97 | - |
| Dehnung bei 400 N | % | 0,99 | 1,33 | 1,25 | - |
| Dehnung bei 500 N | % | 1,23 | 1,6 | 1,54 | 1,7 |
| LASE bei 0,8 % | N | - | - | 239,2 | - |
| Gewicht/100 m | g | 180 | 173,6 | 169,15 | 175 |
| Dicke | mm | 1,18 | 1,23 | 1,19 | 1,2 |
| Haftung | | VKST 7290 | VKBQ 7190 | VKST 7290 | VKBQ 7190 |
| | N/10 mm | 480 | 378 | 317 | min. 300 |
| Wechselbiegefestigkeit nass | Ø Biegewechsel | 2259±227 | 1090±86 | 2130±203 | - |
| Wechselbiegefestigkeit trocken | Ø Biegewechsel | - | - | 12789 | - |

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der Verwendungsnachweis für Zuwendungen auf Ausgabenbasis liegt bereits vor (25. April 2012).

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Projektziel war die Entwicklung von Glasfasern mit neuartigen Oberflächeneigenschaften zur Herstellung von Glascorden und Geweben mit verbesserter Hydrolyse- und Korrosionsbeständigkeit sowie verbesserten Haftungseigenschaften. Dazu sollten Spezialgläser sowie neue Verfahren zur Beschichtung des Fasermaterials eingesetzt werden. Im Rahmen des Projektes sollten alle Herstellungsprozesse vom Glasspinnen bis zum fertigen Cord durchlaufen werden, wobei der Schwerpunkt am IPF auf der Herstellung kontinuierlich gezogener Glasfasern und der Grenzschichtmodifizierung im Glasfaser/Elastomer-Verbund lag.

Ein erhöhter Aufwand ergab sich durch die Versuche der Anpassung der Pyrosil-Technologie an die technologischen Gegebenheiten der Glasfaser-Spinnanlage. Der derzeitige Entwicklungsstand der Beflammungstechnik ließ eine Produktion von Glasfasern mit Durchmessern von 9 µm im notwendigen Umfang nicht zu und verursachte Fadenabrisse, so dass eine Nutzung der Pyrosiltechnik im Glasfaserziehprozess derzeit nicht möglich ist.

Für die Entwicklung angepasster bzw. neuer Dippes zur Herstellung von hydrolysebeständigen Glascorden war es unerlässlich, einen T-Test (Pull-Out Test) aufzubauen, um die Haftungseigenschaften der neuen Dippes charakterisieren zu können. Die Vielzahl der möglichen Materialien und Abmischungen machte es erforderlich, die Elastomerverbunde vor Ort am IPF zu prüfen, um alle notwendigen Versuche durchführen zu können.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplanes

Ein Erkenntnisgewinn wird hauptsächlich im Grenzschichtdesign von zwischen Schichten und RFL-Dippes sowie Dippes und Elastomermatrix mit dem Ziel verbesserter Haftung und Hydrolysebeständigkeit gesehen. Besonders die Verwendung anorg. Partikel in der Schichte und den Beschichtungen zeigte neue Ansätze zur Verbesserung des Leistungsniveaus von Grenzschichten in Glasfaser/Elastomer-Verbunden auf. Auch die Möglichkeit der vollständigen Vermeidung von RFL-Dippes ist ein interessanter Aspekt für weitere Forschungsaufgaben.

Während des Projektverlaufes zeigte sich, dass die gesammelten Erfahrungen innerhalb anderer derzeit am IPF laufender Projekte als Grundlage für die Bearbeitung von möglichen neuen Projekten auf dem Gebiet der Glasfaser/Elastomer-Verbunde dienen können.

Die durch die MEP-OLBO GmbH ermöglichte Umsetzung der Erkenntnisse auf dem Gebiet der Schlichteentwicklung führte zu einem großen Know-How-Gewinn, da auf diese Weise der Nachweis für das erhöhte Leistungsniveau der neuentwickelten Glascorde auch unter anderen technologischen Bedingungen erbracht werden konnte.

2.5 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritte auf diesem Gebiet

Dem Zuwendungsempfänger sind keine Fortschritte auf dem Gebiet der Entwicklung hydrolysebeständiger Glascorde mit verbesserter Haftung außerhalb des Projektes bekannt geworden.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Die im Rahmen des Teilvorhabens erlangten Erkenntnisse und Ergebnisse wurden in regelmäßigen Projekttreffen den anderen Projektpartnern zugänglich gemacht. Weiterhin wurden die Ergebnisse auf einer internationalen Konferenz (18th International Conference on Composite Materials ICCM, Jeju Island, Southkorea) in Form eines Vortrages und als Beitrag im Tagungsband sowie als Poster im Rahmen des internationalen 5th Asia-Europe Symposiums in Dresden veröffentlicht. Weitere Veröffentlichungen sind in der Zeitschrift „Technische Textilien/Technical Textiles“ des Deutschen Fachverlages sowie als Beitrag in einer Zeitschrift mit wissenschaftlicher Qualitätssicherung (z. B. „Composites Part A: Applied Science and Manufacturing“ (ELSEVIER)) geplant.

Malanin, M.; Plonka, R.; Mäder, E.: Coatings for improved adhesion strength and resistance of glass cord. In: *Proceedings 18th International Conference on Composite Materials (ICCM)*, Jeju Island, Korea, August 21-26th, 2011

Malanin, M.; Plonka, R.; Mäder, E.: Coatings for improved adhesion strength and resistance of glass cord. 5th Asia-Europe Symposium on Processing and Properties of Reinforced Polymers, Dresden, Germany 29th May to 1st June 2011

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des BMWi (16INO615) gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.“