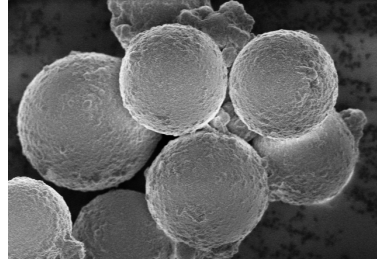




Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



**DWI** Leibniz-Institut  
für Interaktive Materialien

# Abschlussbericht

**Zuwendungsempfänger:**

DWI – Leibniz-Institut für Interaktive Materialien (seit 01.01.2014)

(Bis 31.12.2013: DWI an der RWTH Aachen e.V.)

Forckenbeckstr. 50

52056 Aachen

**Förderkennzeichen:**

01QE1009C

**Vorhabensbezeichnung:**

„Entwicklung eines visuell basierten, zerstörungsfreien Prüfsystems zur Bewertung von Schädigungen in Faserverstärkten Kunststoffen, Teilprojekt: Synthese, Modifizierung und Funktionalisierung von Mikrokapseln – ViECoDam“

**Laufzeit des Vorhabens:**

01.09.2010 bis 28.02.2013,

verlängert bis 31.08.2013

# I. Teil

## 1. Zielsetzung des Gesamtvorhabens

Faserverstärkte Kunststoffe (FVK) erfüllen in hervorragender Weise spezielle Anforderungen, die von vielen bisher zum Einsatz kommenden Konstruktionswerkstoffen nicht oder nur mit großem Aufwand verwirklicht werden können. Neben ihren besonders hohen mechanischen Eigenschaften, wie gewichtsspezifische Steifigkeit und Festigkeit, können sich glasfaserverstärkte und kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (GFK und CFK) darüber hinaus durch weitere Eigenschaften wie z.B. elektromagnetische Durchlässigkeit, einstellbare thermische Dehnung oder weit reichende Formgebungsmöglichkeiten auszeichnen.

Eine der wichtigsten offenen Fragen für Konstrukteure und Endanwender ist die nach der Beurteilung von Materialschädigungen während des Einsatzes. Im Gegensatz zu metallischen Werkstoffen können Schädigungen in faserverstärkten Kunststoffen nur mit hohem technischem Aufwand detektiert werden. Infolgedessen können Aussagen zur Sicherheit und Vorhersagen der Lebensdauer von Bauteilen nur eingeschränkt getroffen werden.

Die Wartung an tragenden und sicherheitsrelevanten Bauteilen aus FVK kann bisher nur durch speziell geschultes und erfahrenes Personal durchgeführt werden. Es existiert eine Reihe verschiedener hoch technisierter Methoden zur Schadenserkenkung, am weitesten verbreitet ist allerdings die visuelle Inspektion. Schädigungen von geringem Ausmaß sind so jedoch oft nur schwer erkennbar, während bei umfangreichen Schäden die Sicherheit des Bauteils bereits stark eingeschränkt sein kann und Reparaturen häufig nur noch durch einen Austausch des defekten Bauteils erfolgen können.

Um den Bedenken von Endanwendern zu begegnen und weiteres Vertrauen in die Nutzung von FVK-Strukturen zu schaffen, hat die Firma EPL Composite Solutions Ltd., Loughborough, UK, mit der Entwicklung eines einfachen und günstigen, visuell basierten Verfahrens zur Schadenserkenkung begonnen. Dieses Verfahren soll es auch dem Wartungspersonal mit geringen Erfahrungen in der Technik der Schadenserkenkung sowie mit FVK allgemein erlauben, sowohl eine schnelle Identifizierung als auch eine Quantifizierung von Materialschädigungen vorzunehmen. Darauf aufbauend können Entscheidungen zur Behandlung der Schädigung, wie z.B. Reparatur/Austausch oder eine genauere Inspektion, schnell und kostengünstig getroffen werden.

In Vorversuchen wurden von EPL einige Verfahrensvarianten zur virtuellen Schadenserkenkung an FVK-Strukturen aufgezeigt. Das System dieser Verfahrensvarianten basiert auf mit chemischen Komponenten (z.B. Farbstoffen) gefüllten Mikrokapseln, die auf eine beginnende Beschädigung der FVK-Strukturen mit einem Aufbrechen, verbunden mit der Diffusion der Komponenten innerhalb des Verbundes reagieren und somit die Beschädigung des FVK-Laminats nach außen hin durch einen Fleck sichtbar machen.

Bisherige Untersuchungen fanden allerdings nur im Labormaßstab statt und waren beschränkt auf Schlagbeanspruchung an Glasfaser/Polyester-Laminaten. Um das System für einen breiten Anwendungsbereich nutzbar zu machen (andere Faser-Matrix-Systeme oder FVK mit dunkler Matrix), sind umfangreiche weitere Untersuchungen erforderlich. Dazu hat sich EPL mit der Firma Aeroconcept, Würselen, dem DWI Aachen und dem Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV), Aachen, zu einem Verbund zusammengeschlossen. Dieser Partnerverbund hat sich die Aufgabe gestellt, eine robuste Technik zur Schadenserkenkung zu entwickeln, welche mit einer Vielzahl wichtiger Fertigungsmethoden sowie auf unterschiedliche Faser/Matrix-Kombinationen anwendbar ist. Dazu ist es zunächst sinnvoll, die eigentliche Fleckenbildung selbst genauer zu verstehen. Mikrokapseln und Farbstoffe sollten hinsichtlich eines definierten Aufbrechens chemisch maßgeschneidert werden. Das bedeutet

auch die Anpassung des Systems auf unterschiedliche Harzsysteme und unterschiedliche Beanspruchungsarten sowie die Verwendung unterschiedlicher Farbstoffe, die im Falle dunkel gefärbter FVK sogar nur unter UV-Licht sichtbar sind (Fluoreszenzfarbstoffe). Damit soll im Ergebnis ein System zur Verfügung gestellt werden, welches für eine große Anwendungsbreite von kostengünstigen Industrieprodukten bis hin zu leistungsstarken Strukturanwendungen wirtschaftlich interessant ist.

Die Zielsetzung des Gesamtvorhabens besteht somit in die Weiterentwicklung der beschriebenen Technik zu einem technisch stabilen, universell einsetzbaren System, welches eine einfache und preisgünstige visuelle Schadenserkenkung für eine große Anzahl Fertigungsmethoden und Materialkombinationen erlaubt.

Der Umfang des Gesamtvorhabens ist in folgende Arbeitspakete untergliedert, welche je nach Qualifikation von einem oder mehreren Projektpartnern bearbeitet werden:

- AP 1: Spezifikation von Fallbeispielen
- AP 2: Chemie und Formulierungen
- AP 3: Herstellung des Indikatorsystems
- AP4: Verarbeitungsversuche
- AP 5: Mechanische Prüfung, Schadenserkenkung und Lebensdauer
- AP 6: Auswertung der Ergebnisse
- AP 7: Herstellung und mechanische Prüfung von Demonstratorbauteilen
- AP 8: Technisch-wirtschaftliche Auswertung
- AP 9: Verbreitung der Ergebnisse
- AP 10: Projektmanagement

## 2. Aufgabenstellung des Teilvorhabens DWI

Die Arbeiten des DWI sollten sich entsprechend des Antrages auf Beiträge zu den Arbeitspaketen 2, 3, 6 und 9 konzentrieren. AP 2 bildete den Schwerpunkt der Arbeiten am DWI mit dem Ziel, eine optimale Methode zur Herstellung des ViECoDam-Systems zu evaluieren. Dazu sollten in enger Zusammenarbeit mit dem Partner EPL kommerziell verfügbare Mikrokapseln unterschiedlicher Zusammensetzung, Größe und Kernmaterial hinsichtlich ihrer Verträglichkeit mit den einzusetzenden Komposit-Harzen untersucht werden. Diese Parameter sollten in Zusammenarbeit mit den Partnern in weiteren AP mit dem Bruchverhalten der Kapseln und der Wirksamkeit des Gesamtsystems korreliert werden. Später im Projekt sollten spezielle Mikrokapseln in möglichst geringer Größe und hoher Dichte der Hüllen auf Basis von SiO<sub>2</sub> über ein neues Sol-Gel-Verfahren im Labormaßstab synthetisiert werden.

Schwerpunkt von AP3 am DWI ist die Modifizierung der kommerziellen Kapseloberflächen mit dem Ziel eines optimalen Grenzschichtdesigns hinsichtlich der Haftung zwischen Kapsel und Polymermatrix. Das Gelingen dieser Herausforderung ist eine wichtige Grundlage für die Funktion des angestrebten Schadenserkenkungssystems, das nur durch ein kontrolliertes Aufbrechen der Kapseln funktionieren kann.

Das AP 6 beinhaltet die Auswertung, Bewertung und Übertragung aller gemessenen und beobachteten Daten in nutzbare Erkenntnisse, welche dazu dienen, durch die Technik dargestellte Schädigungen zu interpretieren. Dazu muss der Zusammenhang zwischen Art, Größe und Funktionalität der Mikrokapseln sowie der Art des verwendeten Farbstoffes und Fleckenbildung gefunden werden. In Korrelation zu diesen Parametern geben die am IKV und bei EPL durchgeführten Untersuchungen, wie beispielsweise die Bestimmung der kriti-

schen Dehnungen oder Spannungen Aufschluss über die Wirkungsweise des Systems sowie die Durchführung notwendiger Optimierungen.

Das Ergebnis des Arbeitspakets soll eine Richtlinie sein, welche von Endanwendern direkt genutzt werden kann. Diese soll sowohl die Einbeziehung der neuen Technik bei der Herstellung von Laminaten berücksichtigen als auch eine Interpretations- und Auswertungshilfe der späteren Fleckenbildung darstellen.

In AP 9 hat das DWI eine unterstützende Funktion für die anderen Projektpartner bei der Übertragung der Ergebnisse auf die in AP 1 definierten Fallbeispiele inne. Diese Aufgabe bezieht sich ebenfalls auf die Durchführung von Analysen sowie die Optimierung des Systems in einzelnen Aspekten falls notwendig. In dieses Arbeitspaket gehören auch die Aufbereitung der Ergebnisse und die Darstellung für die Fachwelt.

### **3. Voraussetzungen zur Durchführung des FE-Vorhabens**

Das FE-Vorhaben wurde innerhalb eines internationalen Konsortiums im Rahmen des EU-Forschungsprogrammes Eurostars durchgeführt. Das Konsortium setzte sich zusammen aus einem mittelständischen britischen Unternehmen (EPL), einem deutschen KMU (Aeroconcept) sowie zwei deutschen Forschungsinstituten (DWI und IKV). Während das DWI für alle Fragen rund um die Chemie des Systems im weitesten Sinne befasst war, wurden die jeweiligen Systeme sowohl bei IKV als auch EPL in Mustern erprobt und getestet. Aeroconcept übernahm die technischen Parameter und testete diese unter praxisrelevanten Bedingungen. Die Zusammenarbeit innerhalb des Konsortiums war sehr eng und Ergebnisse wurden kurzfristig sowohl telefonisch oder per E-Mail sowie während der mindestens 3x jährlich stattfindenden Projektmeetings zuzüglich einiger Telefonkonferenzen diskutiert, ausgetauscht und koordiniert. Regelmäßige Zwischenberichte an das Eurostars-Büro sowie die nationalen Kontaktstellen (DLR) vervollständigten die Koordination der Zusammenarbeit.

Ohne die Förderung durch Eurostars bzw. die nationalen Büros (Projektträger des DMBF DLR) wäre die Durchführung des Projektes nicht möglich gewesen.

### **4. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Die Planung der Ressourcen sowie der zeitliche Ablauf des Projektes waren im Antrag in Form eines Balkendiagramms dargestellt. Dieser Ablauf wurde im Wesentlichen seitens des DWI eingehalten. Allerdings mussten mitunter Unterpunkte der jeweiligen Arbeitspakete zeitlich verschoben werden, um den Anforderungen der Projekt Partner besser gerecht zu werden. Dazu gehörte auch die Intensivierung der Kapselsynthese, da entgegen der ursprünglichen Planung im ersten Projektjahr kaum kommerzielle Kapseln zur Verfügung standen.

Der kostenneutralen Projektverlängerung hat sich das DWI angeschlossen, um für die Partner beratend und für wenige zusätzliche Analysen für einen erfolgreichen Projekt Abschluss zur Verfügung zu stehen.

### **5. Wissenschaftlicher und technischer Stand**

Der wissenschaftlich technische Stand wurde im Antrag dargestellt. Die neuen Erkenntnisse, die während der Laufzeit des Projektes bekannt wurden, sind in Abschnitt 10 kurz dargelegt.

## 6. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.

Die Zusammenarbeit erfolgte über die deutschen Partner hinaus intensiv mit der Firma EPL, UK, die federführender Projektpartner im Rahmen des Eurostars-Projektes ViECoDam waren.

# II. Teil

## 7. Erzielte Ergebnisse

### AP 2: Chemie und Formulierungen

#### AP 2.1: Auswahl eines oder mehrerer geeigneter Kernmaterialien (Lösemittel und Farbstoff) für das Prüfsystem

Zur Auswahl eines für das Prüfsystem am besten geeigneten Kernmaterials wurden von DWI und dem Projektpartner EPL mehr als 30 verschiedenen Lösemittel und zwei Farbstoffmischungen (Anthrachinon/Azo) ausgewählt und Tests hinsichtlich ihres Benetzungsverhaltens auf den Harzen, der chemischen Beständigkeit der Harze gegen die Lösungsmittel sowie der Ausbreitung des Farbstoffes innerhalb von Rissen (Propagation-Test) durchgeführt. Auf Grund der großen Anzahl an Testflüssigkeiten wurden diese Untersuchungen zwischen DWI und EPL aufgeteilt.

Die Benetzbarkeit der verschiedenen Harztypen (Epoxid-, Polyesterharz, Polyurethanlack) durch die Lösemittel wurde mittels Kontaktwinkelmessungen bestimmt. Dabei wurden Probekörper des jeweiligen Harzes verwendet, welche von EPL hergestellt und dem DWI zur Verfügung gestellt wurden.

Die Ergebnisse der Benetzungsmessungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. In dieser Tabelle sind diejenigen Lösungsmittel bereits aussortiert, die die Probekörper angegriffen haben, d.h. gegen die sie chemisch nicht resistent sind. Das betrifft vor allem Chloroform und N-Methylpyrrolidone. Die Probekörper wurden bereits nach kurzem Kontakt von den Flüssigkeiten deutlich angegriffen. Alle anderen Lösungsmittel mit Ausnahme von Ethylenglykol und Benzylalkohol führten zu nur geringen Verfärbungen der Probekörperaußenflächen.

**Tabelle 1: Gegenüberstellung der Oberflächenspannungen der unterschiedlichen Lösemittel sowie deren Kontaktwinkel gegen Epoxidharz, Polyesterharz und Polyurethanlack**

Lösemittel	Oberflächenspannung der Flüssigkeit $\gamma$ [mN/m]	Kontaktwinkel auf EP-Harz [°]	Kontaktwinkel auf Polyesterharz [°]	Kontaktwinkel auf PU-Lack [°]
n-Hexan	18,40 (*)	<< 10	<< 10	< 10
n-Decan	23,80 (*)	< 10	< 10	< 10
Cyclohexan	25,50 (*)	< 10	< 10	< 10
n-Tetradecan	26,40 (*)	< 10	< 10	< 10
Captex 300®	28,73 +/- 0,002	31,3 +/- 2,1	< 10	38,7 +/- 0,9

Captex 8000®	29,72 +/- 0,052	42,7 +/- 3,9	24,4 +/- 1,5	38,0 +/- 1,0
Captex 100®	30,47 +/- 0,002	42,3 +/- 1,1	< 10	32,4 +/- 1,8
Diethylphthalat	37,50 (*)	51,5 +/- 2,4	34,7 +/- 1,4	48,4 +/- 1,8
Hydr. Terphenyl	38,14 +/- 0,041	44,2 +/- 3,1	39,7 +/- 0,4	50,3 +/- 2,4
Benzylalkohol	39,00 (*)	42,6 +/- 1,8	38,7 +/- 2,1	33,0 +/- 1,6
Ethylenglykol	47,70 (*)	60,9 +/- 2,2	34,9 +/- 2,3	57,1 +/- 2,4

\*Literaturwert




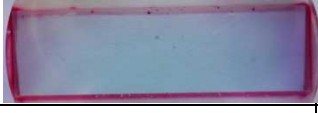










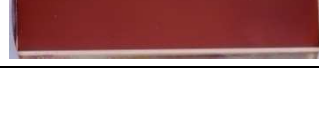
Fast alle Lösemittel benetzen alle drei Typen der Harzplatten gut bis sehr gut.

Zur Bestimmung der Farbaufnahme wurden Färbetests durchgeführt. Dazu wurden die Harzprobekörper für 24 h in eine 2 % Farbstofflösung sowohl der Azo- als auch der Anthrachinon-Farbstoffe, gelöst in den unterschiedlichen Lösungsmitteln, getaucht.

Von den signifikant gefärbten Proben wurden polierte Schnittflächen präpariert und sowohl visuell als auch mittels Lichtmikroskopie beurteilt. Dazu wurden sie in ein Harz eingebettet, mittig durchgeschnitten und die Schnittflächen geschliffen und poliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass Benzylalkohol alle drei Proben gut färbt, während mit Ethylenglykol nur auf Epoxidharz und Polyesterharz eine schwache Färbung zu sehen ist.

**Tabelle 2: Färbetests, Makrofotografien vom Querschnitt der eingefärbten Proben und ungefärbten Referenzproben**

Lösemittel + Farbstoff	Epoxidharz	Polyesterharz	Polyurethanlack
Referenz			
Ethylenglykol Anthrachinon			
Ethylenglykol Azo			
Benzylalkohol Anthrachinon			
Benzylalkohol Azo			

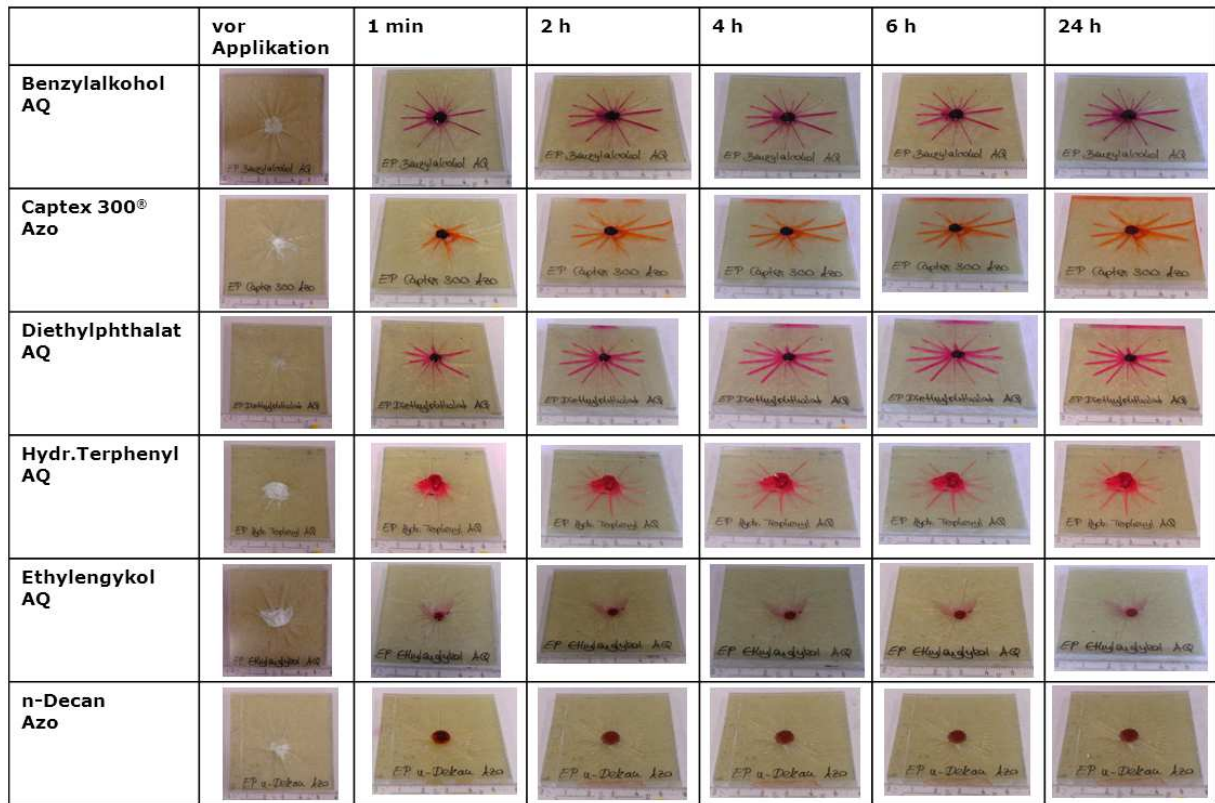
Zur Bestimmung des Einflusses des aufgenommenen Lösemittels auf die Härte der Proben wurden Härtemessungen nach Shore D jeweils im Innen- und Randbereich der eingebetteten Proben durchgeführt.

**Tabelle 3: Shore D Härte der eingebetteten Harzprobekörper nach 24-stündigem Färbetests**

Harz	gefärbt mit	Shore D innen	Shore D Rand
<b>Epoxid</b>	<i>Referenz</i>	86	86
	Benzylalkohol Azo	86	78
	Benzylalkohol AQ	86	76
	Ethylenglykol Azo	86	86
	Ethylenglykol AQ	86	86
<b>PU</b>	<i>Referenz</i>	90	85
	Benzylalkohol Azo	90	76
	Benzylalkohol AQ	90	75
	Ethylenglykol Azo	90	84
	Ethylenglykol AQ	90	82
<b>Polyester</b>	<i>Referenz</i>	91	91
	Benzylalkohol Azo	91	91
	Benzylalkohol AQ	91	91
	Ethylenglykol Azo	91	91
	Ethylenglykol AQ	91	91

Die mit Benzylalkohol eingefärbten Proben von Epoxidharz und dem Polyurethanlack zeigen in den Bereichen, in denen die Farbe eingedrungen ist, eine leichte Verminderung der Härte, wie in Tabelle 3 dargestellt.

Neben der Benetzbarkeit der Harze durch die Flüssigkeiten sowie das Färbevermögen der Farbstoffformulierungen spielen auch die Verlaufseigenschaften der Kernmaterialien (Farbstofflösungen) in Harzrissen eine wichtige Rolle bei der Beurteilung der Eignung des Kernmaterials für einen Einsatz in Mikrokapseln zur Schadenserkennung im System. Diese Verlaufseigenschaften wurden in so genannten Crack Propagation Tests sowohl am DWI als auch beim Partner EPL durchgeführt. Der Projektpartner IKV stellte hierfür Harzprobekörper auf Epoxid- und Polyesterharzbasis her, welche über einen Fallturm (Drop Impact) reproduzierbar geschädigt wurden. In die Mitte der Schädigungsstelle wurde ein Tropfen der 2%igen Farbstofflösung appliziert und der Verlauf mittels Videokamera und Fotoaufnahmen im Abstand von 1 min, 2h, 4h, 6h und 24 h nach Aufsetzen des Tropfens festgehalten und ausgewertet. In Tabelle 4 sind nur ausgewählte Ergebnisse am Beispiel von Epoxidharz gezeigt.

**Tabelle 4: Fotos der Crack Propagation Tests: Epoxidharz Proben mit verschiedenen Farbstoff/Lösemittel Kombinationen, Farbaufnahme nach 1 min, 2, 4, 6 und 24 h**


Einige Farbstofflösungen verlaufen sehr gut und lassen bereits nach weniger als 1 min alle vorhandenen Risse deutlich gefärbt erscheinen. Zusätzlich diffundiert der Farbstoff einiger Formulierungen auch in die Probe und erzeugte einen großen Fleck. Ein solches Verhalten ist für die geplante Anwendung als sehr positiv einzuschätzen.

Am DWI wurden anhand von Benetzungstest, Färbtest und Crack Propagation Test 7 Lösemittel ausgewählt, welche für das angestrebte Prüfsystem am besten geeignet erscheinen. Als zu verwendender Farbstoff wird eine Mischung aus zwei Anthrachinonfarbstoffen (Solvent Red 111, Solvent Violet 59) ausgewählt. Nach weiteren 7-tägigen Färbetests in Mischungen dieses Farbstoffes in den 7 ausgewählten Lösungsmitteln wurde die Härte nach Shore D gemessen.

**Tabelle 5: Shore D Härte der Harzproben nach 7-tägigem Färbetest**

Harz	gefärbt mit	Shore-Härte D
Epoxid	Referenz	87
	Benzylalkohol AQ	66
	Diethylphthalat AQ	87
	Hydr. Terphenyl AQ	87
	Captex 100® AQ	87
	Captex 300® AQ	87
	Captex 8000® AQ	87
	Sojaöl	86
PU	Referenz	85
	Benzylalkohol AQ	79

	Diethylphthalat AQ	84
	Hydr. Terphenyl AQ	85
	Captex 100 <sup>®</sup> AQ	84
	Captex 300 <sup>®</sup> AQ	85
	Captex 8000 <sup>®</sup> AQ	83
	Sojaöl	85
	<b>Polyester</b>	<i>Referenz</i>
	Benzylalkohol AQ	91
	Diethylphthalat AQ	91
	Hydr. Terphenyl AQ	91
	Captex 100 <sup>®</sup> AQ	91
	Captex 300 <sup>®</sup> AQ	91
	Captex 8000 <sup>®</sup> AQ	91
	Sojaöl	91

Epoxid- und Polyesterharz nehmen Benzylalkohol unterschiedlich stark auf, quellen und werden eventuell auch angegriffen. Alle anderen Proben zeigen auch nach 7-tägiger Exposition keine Verminderung der Härte.

## AP 2.2: Herstellung von Melamin-Formaldehyd Mikrokapseln auf der Basis der ausgewählten Kernmaterialien

Zusätzlich zu den im obigen Abschnitt evaluierten Kernmaterialien wurden von EPL noch zwei Fluoreszenzfarbstofflösungen für den Einsatz in dunkel gefärbten Kompositen ausgewählt. Diese liegen bereits als Flüssigkeit vor und können direkt verkapselt werden. Alle ausgewählten Lösemittel und Farbstofflösungen sind im Folgenden aufgeführt.

- Benzylalkohol / Solvent Red 111, Solvent Violet 59
- Diethylphthalat / Solvent Red 111, Solvent Violet 59
- Captex 100<sup>®</sup> / Solvent Red 111, Solvent Violet 59
- Captex 300<sup>®</sup> / Solvent Red 111, Solvent Violet 59
- Captex 8000<sup>®</sup> / Solvent Red 111, Solvent Violet 59
- Hydratisiertes Terphenyl / Solvent Red 111, Solvent Violet 59
- Sojaöl / Solvent Red 111, Solvent Violet 59
- Biodiesel / Solvent Red 111, Solvent Violet 59
- Dibutylphthalat / Solvent Red 111, Solvent Violet 59
- Dibutylsebacat / Solvent Red 111, Solvent Violet 59
- Diisopropyl-naphthalen (DIPN) / Solvent Red 111, Solvent Violet 59
- Red Dye Penetrate (Farbstofflösung)
- Zyglo ZL-2C<sup>®</sup> (Fluoreszenzfarbstofflösung)
- Zyglo ZL-27A<sup>®</sup> (Fluoreszenzfarbstofflösung)

Die ausgewählten Kernmaterialien wurden in Melamin-Formaldehyd Harz verkapselt. Hierfür wurde ein Verfahren verwendet, welches bereits für die Herstellung von Kapseln mit einem Kern aus Mineralöl und Sudan Rot G erfolgreich angewandt wurde. Die Kapseln wurden mittels Feldemissions-Rastelektronenmikroskopie (Kapselgröße und Morphologie) und IR-Spektroskopie (Chemische Zusammensetzung und Nachweis des Kernmaterials) charakterisiert.

In Abbildung 1 sind die getrockneten Mikrokapseln, gefüllt mit den verschiedenen Kernmaterialien zu sehen. Es zeigen sich deutliche Unterschiede in der Farbintensität und somit der Menge an verkapseltem Farbstoff bzw. der Schalendicke. Mit Benzylalkohol als Kernmaterial konnten keine Kapseln hergestellt werden.

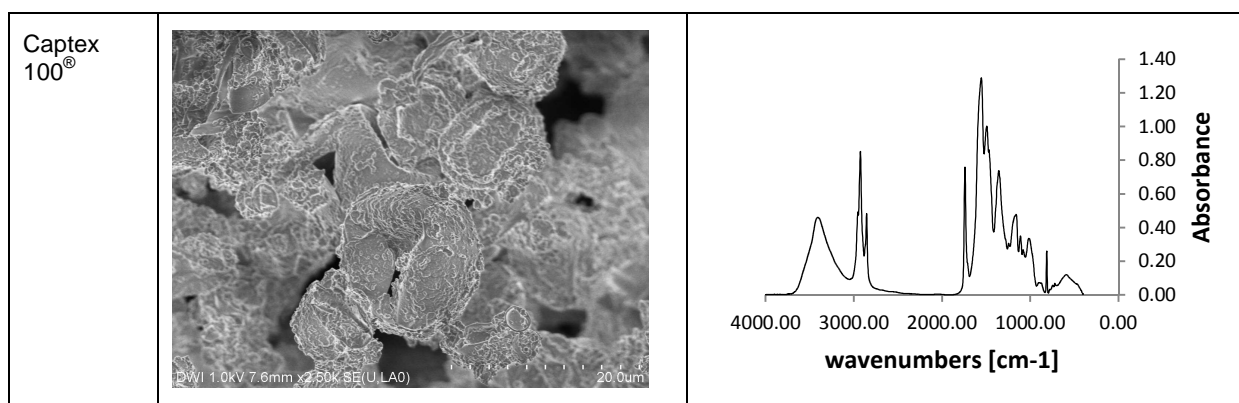


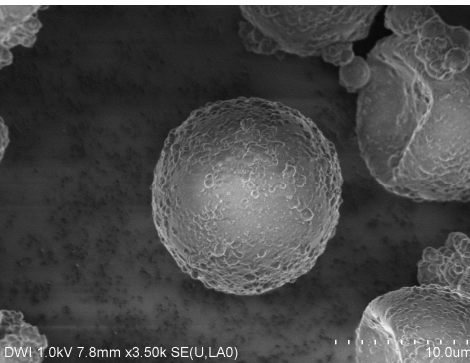
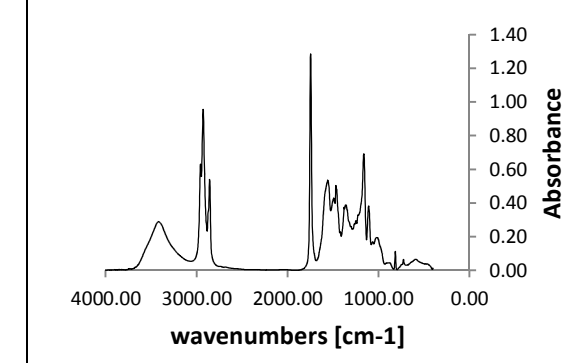
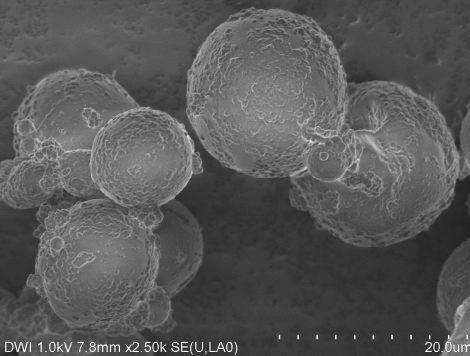
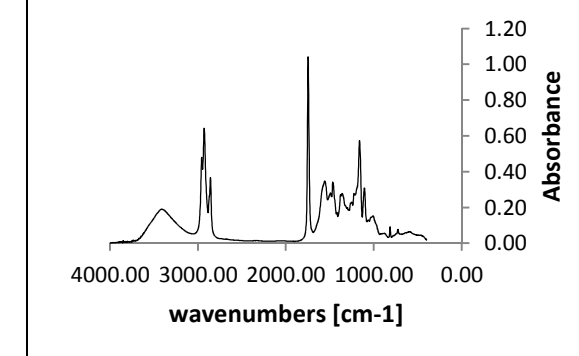

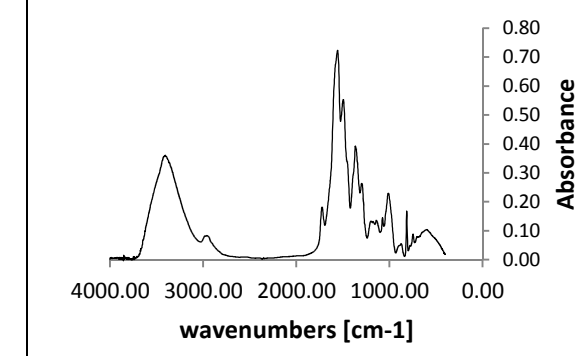
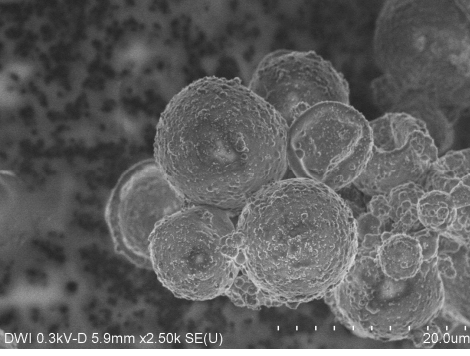
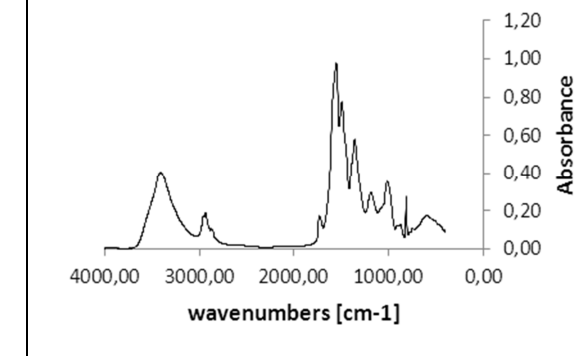
**Abbildung 1:** Fotos getrockneter Melamin-Formaldehyd Mikrokapseln mit verschiedenen Kernmaterialien von links nach rechts: Captex 100<sup>®</sup>, Captex 300<sup>®</sup>, Captex 8000<sup>®</sup>, Diethylphthalat, Dibutylsebacat, Red Dye Penetrate, Biodiesel, Dibutylphthalat, Diisopropylnaphthalen, Hydr. Terphenyl, Zyglo ZL-2C<sup>®</sup>, Zyglo ZL-27A<sup>®</sup>

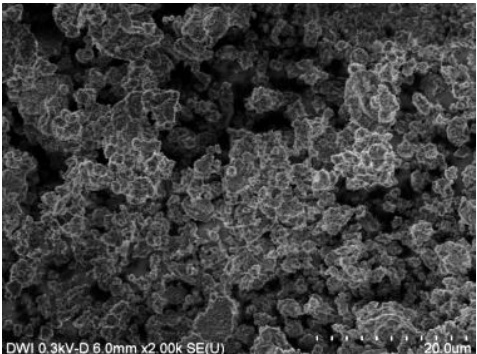
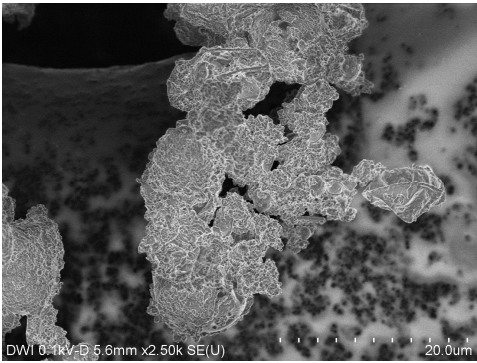
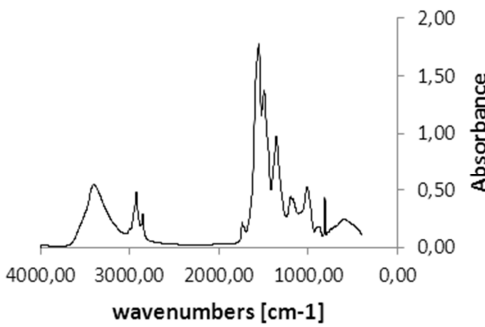
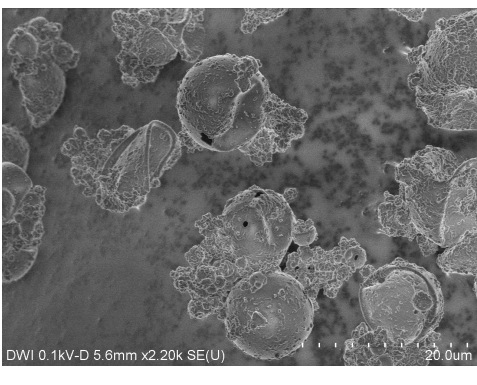
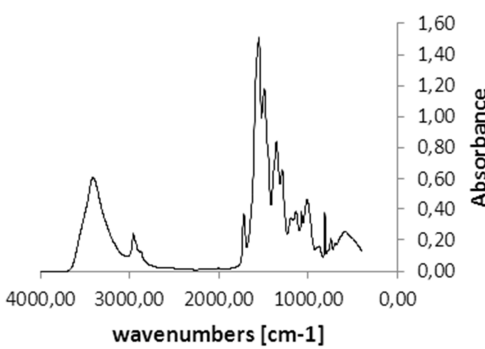
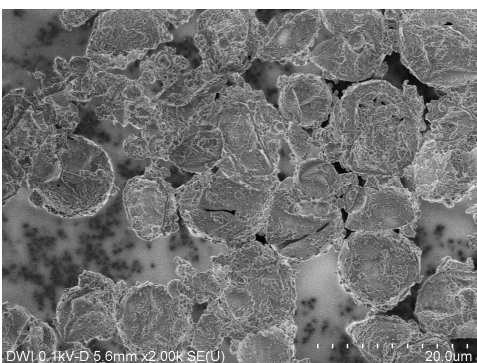
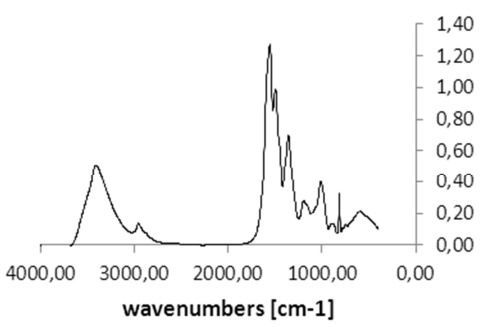
Elektronenmikroskopische Aufnahmen sowie IR-Spektren der Kapseln sind in Tabelle 6 aufgelistet. Eine erfolgreiche Verkapselung ist sowohl an der bildlichen Darstellung der Kapseln als auch am Vorhandensein von der C-H-Schwingung im Bereich 2800 – 3000 cm<sup>-1</sup> nachweisbar, wobei letztere für einen Kohlenwasserstoff-haltigen Kern spricht.

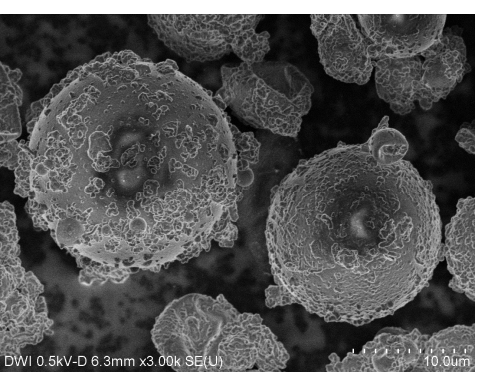
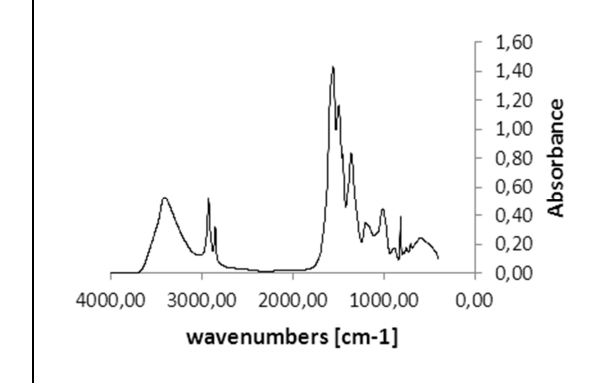
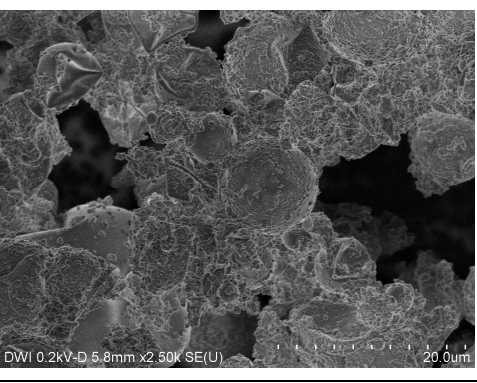
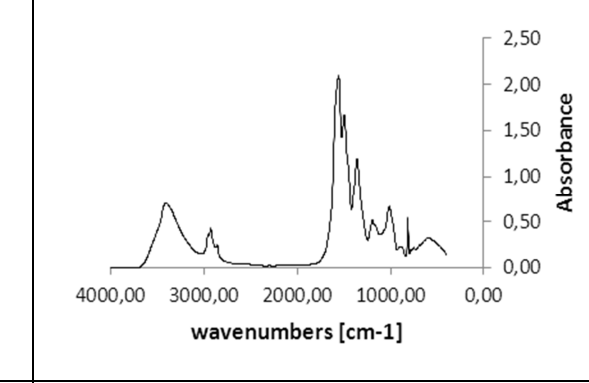

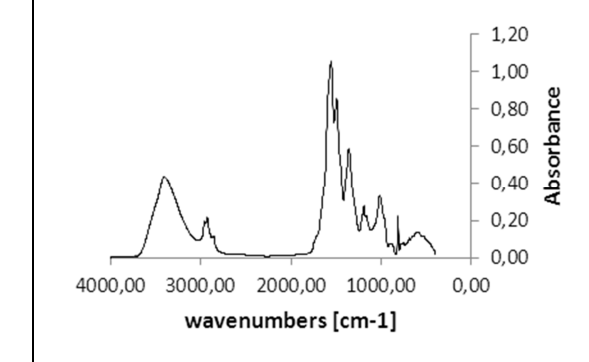
Die Ergebnisse zeigen, dass mit sechs der getesteten Lösemittel und der Fluoreszenzfarbstofflösung Zyglo ZL-27A<sup>®</sup> Kapseln in der Größenordnung von 10-30 µm mit stabilen, dichten Schalen hergestellt werden konnten. Des Weiteren kann die erfolgreiche Verkapselung des jeweiligen Kernmaterials bestätigt werden. Mit allen anderen Kernmaterialien, mit Ausnahme von Red Dye Penetrate, konnten ebenfalls Kapseln gebildet werden. Jedoch sind die Kapselschalen größtenteils zerbrochen oder kollabiert, wodurch die Farbstofflösungen bei der Aufarbeitung der Kapseln rausgewaschen wurden.

**Tabelle 6:** FE-REM-Aufnahmen und IR-Spektren von Melamin-Formaldehyd Mikrokapseln mit verschiedenen Kernmaterialien



<p>Captex 300®</p>		
<p>Captex 8000®</p>		
<p>Diethyl phthalat</p>		
<p>Dibutyl sebacat</p>		

<p>Red Dye Penetrante</p>		<p>kein IR-Spektrum aufgenommen</p>
<p>Biodiesel</p>		
<p>Dibutylphthalat</p>		
<p>DIPN</p>		

Hydr. Terphenyl		
Zyglö ZL-2C®		
Zyglö ZL-27A®		

Es muss ergänzt werden, dass die Versuche zur Verkapselung aller Kernmaterialien unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Das bedeutet, dass durch die Anpassung der Reaktionsbedingungen bei der Verkapselung mit MF-Harz unter Verwendung aller Kernmaterialien Kapseln hinreichender Qualität und Größe erhalten werden können. Diese Experimente wurden jedoch nicht durchgeführt, da die Machbarkeit mit den aufgeführten Experimenten gezeigt war und in dieser Projektphase ausreichend Kapseln kommerzieller Herstellung für die Durchführung der Versuche bei den Partnern zur Verfügung standen.

Einschränkend muss jedoch betont werden, dass es mit diesem System zwar möglich war, Kapseln unterschiedlicher Größe im Bereich von 5-30  $\mu\text{m}$  unter Einsatz verschiedener Kernmaterialien herzustellen, dass aber die Größenverteilung der Kapseln zu groß war, um exakte Kern-Volumen/Schichtdicke-Relationen erstellen zu können. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen an den Kapseln, die EPL in Kooperation mit verschiedenen Kapselherstellern, z.B. der Illinois State University, erhalten wurden. Die diesbezüglich bereitgestellten Kapseln zeigten Größen zwischen 80 und 800  $\mu\text{m}$  bei ungleichmäßiger Größenverteilung. Wesentlichstes Ergebnis hinsichtlich der Kapselgrößen auf der Basis von MF-Mikrokapseln ist eine Einschränkung der Größe nach oben: Kapseln, die deutlich größer als 100  $\mu\text{m}$  sind, lassen sich weder zerstörungsfrei in die Matrixpolymere einarbeiten, noch gut

auf den als Schicht einzufügenden Veil mittels Sprühen verteilen (s. Ergebnisse von IKV und Aeroconcept).

### AP 2.3: SiO<sub>2</sub>-Kapseln auf der Basis eines hoch verzweigten SiO<sub>2</sub>-Precursorpolymeren Polyalkocysiloxane (PAOS) und einer modifizierten Sol-Gel-technologie

Ein zweiter Schwerpunkt des Projektes in AP 2 liegt deshalb in der Synthese spezieller Mikrokapseln im Labormaßstab auf der Basis von SiO<sub>2</sub>. Diese sollen sowohl möglichst klein sein bei gleichzeitig mit großer Dichte, was über ein neues Sol-Gel Verfahren realisiert werden sollte. Dieses Verfahren basiert auf neuen, am DWI entwickelten, hoch verzweigten SiO<sub>2</sub>-Precursorpolymeren (PAOS), die sowohl grenzflächenaktiv die Rolle des Tensids übernehmen sollten und gleichzeitig das Ausgangsmaterial für die Kapselhüllen bildeten.

Ausgangspunkt ist die Synthese von kleinen SiO<sub>2</sub>-Kapseln auf der Basis einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O) mit Hilfe von TEOS.

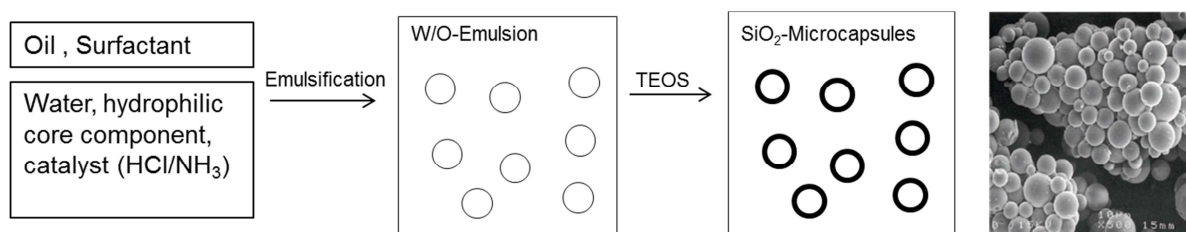


Abbildung 2: Schema für die Herstellung von SiO<sub>2</sub>-Kapseln auf der Basis von TEOS<sup>1</sup>

In Abwandlung dieses Prozesses wurde der am DWI entwickelte polymere Precursor PAOS eingesetzt, wobei das Tensid ersetzt wurde durch kleine SiO<sub>2</sub>-Partikel. Über den Weg sogenannter Pickering-Emulsionen konnten entsprechende Colloidosome synthetisiert werden. PAOS fungiert hier als Kleber zwischen den SiO<sub>2</sub>-Partikeln.

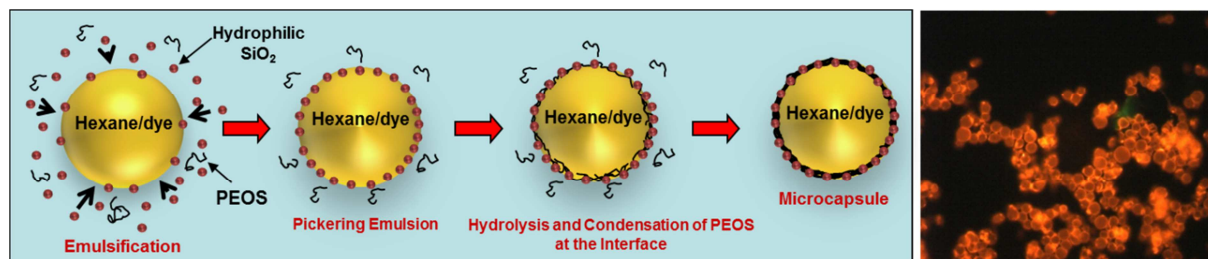
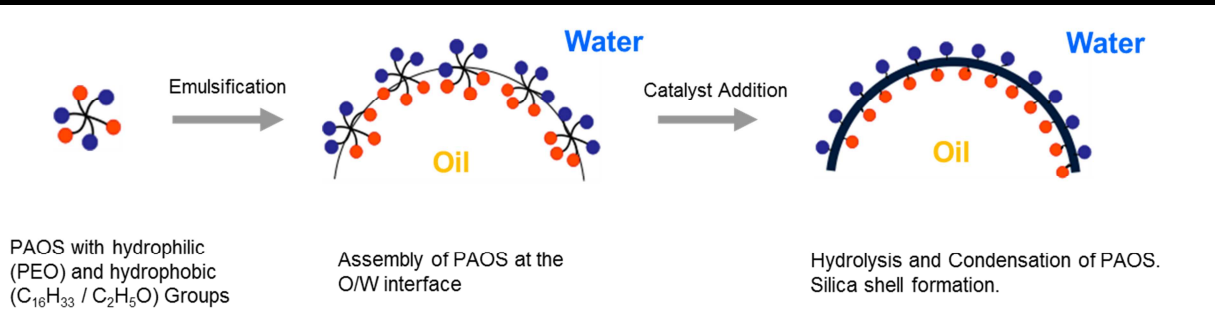


Abbildung 3: Schema der Verkapselung in einer Pickering Emulsion mit Hilfe von PAOS<sup>2</sup>

Im Projekt ViECoDam sollte komplett ohne Tensid gearbeitet werden. Grundlage dafür sind die Oberflächen-/Grenzflächen-Aktivität von PAOS, besonders nach Modifizierung seiner Endgruppen. So kann das aufgrund seiner organischen Ethoxy-Endgruppen hydrophobe PAOS durch Einführung hydrophiler Endgruppen wie PEO wasserlöslich (hydrophil) gemacht werden, während die Einführung langer Alkylketten (z.B. C16H33) zur Verstärkung der hydrophoben Eigenschaften führt. Bringt man beide Modifizierungen in ein und dasselbe PAOS-Molekül, so verstärken sich die grenzflächenaktiven Eigenschaften deutlich. In Abbildung 4 ist die Rolle von PAOS im Emulgierprozess sowie die Verkapselung schematisch dargestellt.

<sup>1</sup> Barbe, C. J. et al, J. Sol-Gel Sci. Technol, 2008, 46, 393

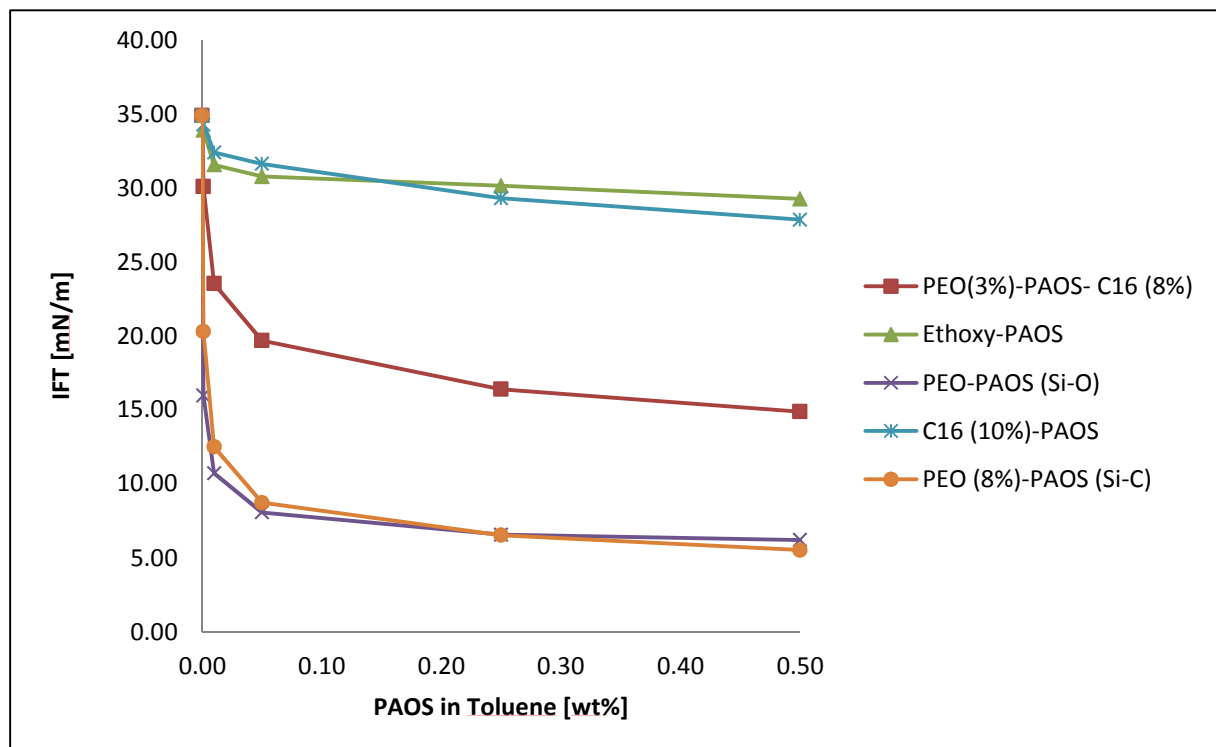
<sup>2</sup> H. Wang, et al, ACS Nano, 2011, 5, 3937



**Abbildung 4: Schematische Darstellung der Verkapselung einer öligen Flüssigkeit mit PAOS ohne Verwendung von Tensiden in einer O/W-Emulsion**

Die Synthese erfolgt über einen einfachen Prozess auf der Basis von TEOS und Essigsäureanhydrid (PAOS) und eventuell einem Comonomer, Hexadecylsilan (C16-PAOS) oder PEO-Silan (PEO-PAOS (Si-C)). Eine nachträgliche partielle Umsetzung eines Teils der verbleibenden Ethoxy-Gruppen von PAOS oder C16-PAOS durch PEO-Monomethylether für einen zweifach modifiziertem PAOS (PEO-PAOS-C16).

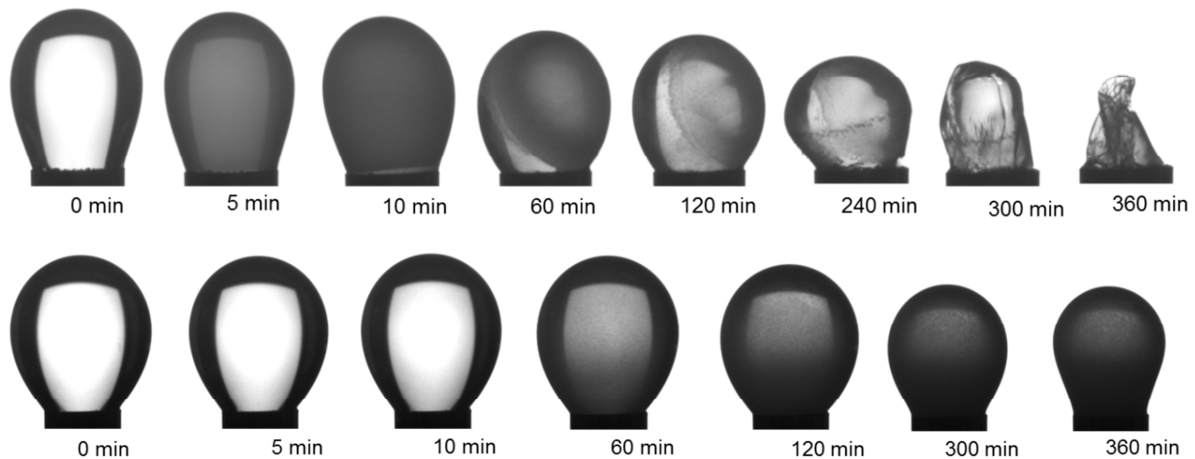
Der Einfluss auf den Verlauf der Grenzflächenspannung zwischen Toluol und Wasser in Abhängigkeit von der Art und Menge des modifizierten PAOS ist in Abbildung 5 gezeigt. Die Zahlen in den Klammern geben den jeweiligen Modifizierungsgrad an.



**Abbildung 5: Verlauf der Grenzflächenspannung zwischen Toluol und Wasser durch den Zusatz steigender Mengen unterschiedlicher PAOS-Modifikationen**

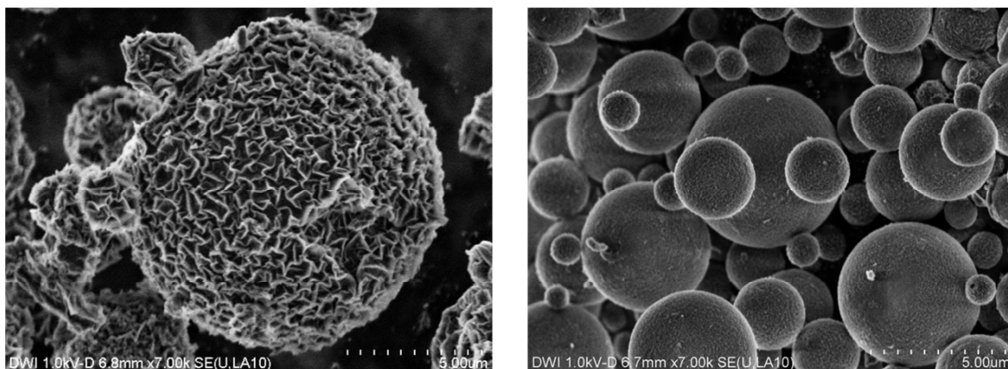
Dabei zeigte sich, dass nicht wie erwartet, das amphiphile PEO-PAOS-C16 die stärkste Grenzflächenaktivität zeigte, sondern die Variationen von PEO-PAOS. Dabei spielt es keine Rolle, ob die PEO-Kette durch Comonomer (Hydrolyse-stabil) oder durch Umesterung (hydrolytisch spaltbar) gebunden wird.

Durch die zeitabhängige Beobachtung des Toluol/PAOS-Tropfens in Wasser/NH<sub>3</sub> können Rückschlüsse auf die Verkapselung durch PAOS gezogen werden.



**Abbildung 6:** Veränderung eines Toluol/PAOS-Tropfens in Wasser/Ammoniak-Lösung für verschiedene Modifizierungen über die Zeit. Oben: PEG(Si-O)-PEOS, unten: PEO(3%)-PAOS-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(8%).

Im Falle von PEG(Si-O)-PEOS (Abbildung 6 oben) erhält man eine stabile SiO<sub>2</sub>-Hülle, aus der allerdings Toluol heraus diffundiert. Die Hülle fällt in sich zusammen, kann aber durch Zugabe von weiterem Toluol/PAOS-Gemisch wieder wie ein Ballon gefüllt werden. Setzt man PEO(3%)-PAOS-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(8%) ein, so erhält man ebenfalls eine stabile SiO<sub>2</sub>-Hülle, aus der Toluol nur wenig diffundiert. Selbst nach mehreren Tagen bleibt der mit SiO<sub>2</sub> ummantelte Tropfen nahezu unverändert bestehen. Übertragen auf die Verkapselungsreaktion waren deshalb mit einem doppelt modifizierten PAOS die besten Ergebnisse zu erwarten.



**Abbildung 7:** Entwicklung der Kapselmorphologie in Abhängigkeit vom Toluol/PAOS-Verhältnis unter Einsatz von PEO(3%)-PAOS-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(8%). Links: 50 g/l und rechts: 12,5 g/l PAOS in Toluol.

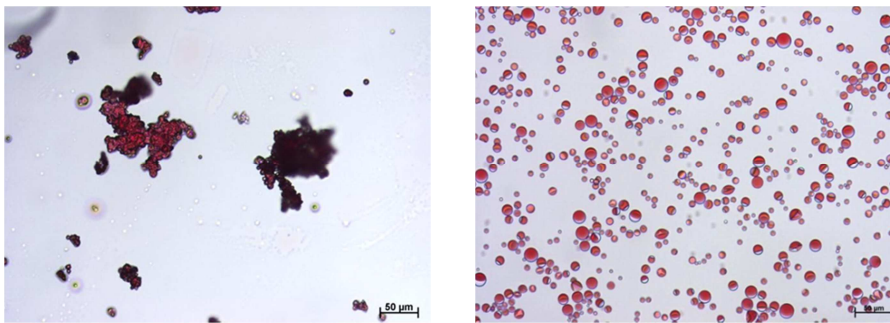
Durch Variation des Toluol/PAOS-Verhältnisses wurden Kapselgröße als auch die Oberflächenbeschaffenheit der Kapseln beeinflusst. Der Durchmesser der Kapseln nimmt mit steigender PAOS-Konzentration zu. Hinsichtlich der Größenverteilung gibt es keinen sichtbaren Einfluss. In allen Proben finden sich sowohl kleine (500 – 800 nm) als auch große (bis 5 µm) Kapseln. Einen deutlichen Einfluss hat die PAOS-Konzentration jedoch auf die Oberfläche der resultierenden Kapseln: Sie sind extrem rau unter Verwendung hoher PAOS-Konzentrationen und werden zunehmend glatter bei Verringerung der Konzentration. Das Phänomen der großen Rauigkeit sollte sich positiv auf die Kapsel/Matrix-Haftung auswirken, da durch große spezifische Oberfläche zusätzliche mechanische Verbindungen erzeugt werden. In der Realität zeigte sich jedoch, dass die Kapseln mit hoher PAOS Konzentration dicke Kapselwände bilden und damit das Crackverhalten im Schadensfall beeinflusst wird. Die Kapseln brechen nicht mehr auf! Aus diesem Grund wird mit den dünnwandigeren Mikrokapseln gearbeitet, die wesentlich kleiner sind als die oben beschriebenen MF-Kapseln.

## AP 3: Herstellung des Indikatorsystems

### AP 3.1: Trocknung und Charakterisierung von Mikrokapselfen vom Projektpartner EPL

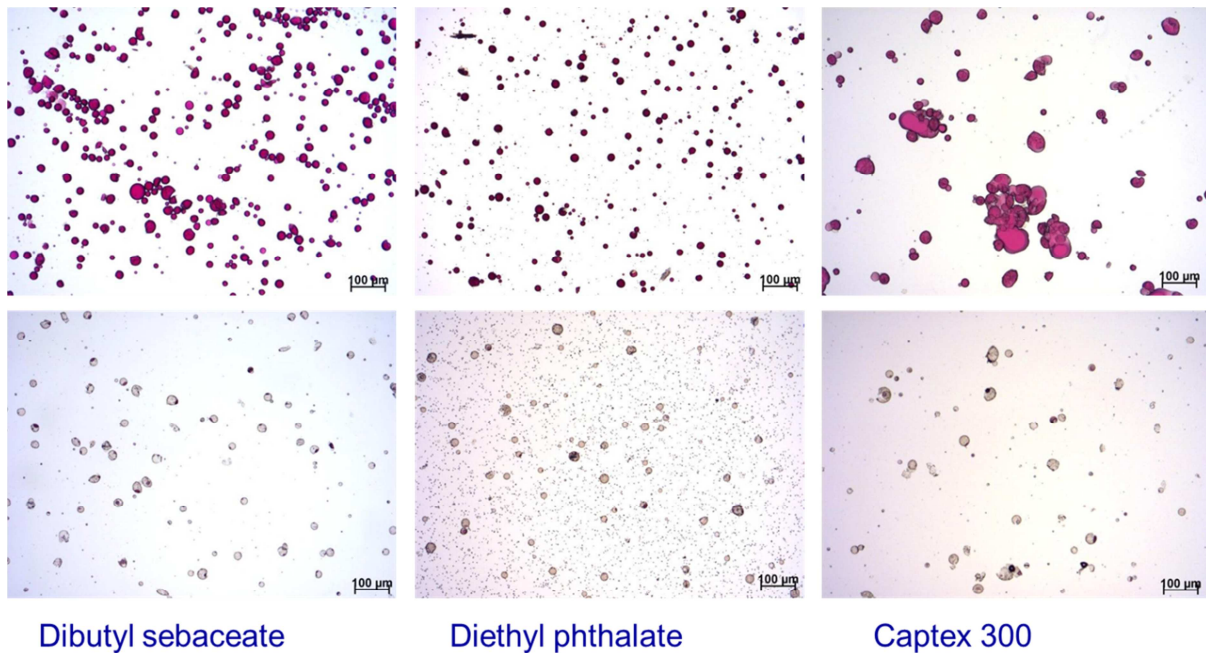
Die vom Projektpartner EPL zur Verfügung gestellten MF-Kapseln lagen als wässrige Aufschlämmung (Slurry) vor. In dieser Form war es unmöglich, die Kapseln in eines der gewünschten Harzsysteme einzuarbeiten. Aus diesem Grund wurden am DWI Verfahren getestet, um die Kapseln entweder zu trocknen oder in einem für die Harze verträglichen Lösungsmittel bereitzustellen.

Das Trocknen der Kapseln erwies sich als außerordentlich schwierig, da bereits das Abfiltrieren oder Absaugen nur unter Zerstörung der Kapseln möglich war. Kleinste Mengen getrockneter Kapseln waren über Gefriertrocknung Agglomerat frei zugänglich. Die Trocknung größerer Mengen (>2-3g) führte zu stark agglomerierten Pulvern, die sich nicht redispersieren ließen. Aus diesem Grund, und weil die Kapseln mit öligem Kernmaterial verunreinigt waren, wurde versucht, die Dispersion mit einem (mit Wasser mischbaren) Lösungsmittel zu waschen und die so erhaltenen Kapseln zu trocknen. Während Ethanol, Aceton oder Isopropanol nicht geeignet waren, führte Ethylacetat als Reinigungs- und Dispergiermittel zum Erfolg.



**Abbildung 8: Getrocknete MF-Kapseln mit Red Dye Penetrant Kern, 20% Hüllenmaterial nach dem Waschen mit Ethanol (links) und Essigester (rechts).**

Während das Waschen mit Ethanol (sowie Isopropanol oder Aceton) zur Agglomeration führte, könnten mit Essigester fein verteilte Kapseln erhalten werden. Gleichzeitig wurde bei den Kapseln, bestehend aus 20% Hüllenmaterial, eine geringe Reduktion des Kernmaterials beobachtet. Diese Art der Aufbereitung war jedoch nicht auf Kapseln mit dünneren Hüllen (10% Hüllenmaterial) oder anderen Kernmaterialien übertragbar. In allen untersuchten Fällen wurden die Kerne durch die Wäsche extrahiert. Übrig blieben leere Kapseln.



**Abbildung 9: MF-Kapseln mit unterschiedliche Kern bei 10% Hüllenmaterial vor (oben) und nach (unten) dem Waschen mit Essigester**

Erst das waschen mit n-Hexan brachte schließlich den erhofften Erfolg. Alle Mikro kapseln konnten auf diese Weise von Verschmutzungen durch Kernmaterial befreit und als fein rieselndes Pulver getrocknet werden. In dieser Form stand es für die Einmischung in die Harze sowie für eventuelle Oberflächenmodifizierungen zur Verfügung.

### **AP 3.2: Einarbeitung von Kapseln in Epoxid und Polyesterharz Systeme**

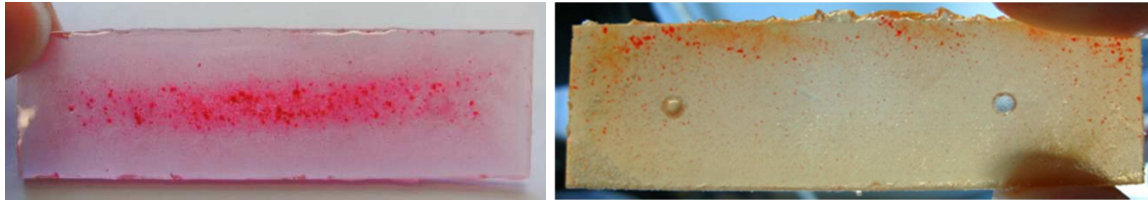
Um die Verträglichkeit von Mikro kapseln mit verschiedenen Matrixsystemen, sowie die Anbindung an diese zu testen, wurden sowohl die synthetisierten als auch die von EPL bereitgestellten Mikro kapseln in Epoxid- bzw. Polyesterharz eingearbeitet. Die erhaltenen Harz/Kapsel Proben wurden gebrochen und die Bruchflächen mit REM bzw. FESEM untersucht. Bei guter Anbindung an die Matrix, brechen die Kapseln auf und geben ihren Inhalt frei.

Es wurden sowohl Melamin-Formaldehyd Kapseln als auch Kapseln mit Gum Arabicum/Gelatine Schalen eingearbeitet. Bei der Einarbeitung der Gum Arabicum/Gelatine Kapseln sollte vor allem die chemische Beständigkeit der Kapseln gegenüber den Harzen getestet werden.

#### **AP 3.2.1: Einarbeitung von Melamin-Formaldehyd Kapseln**

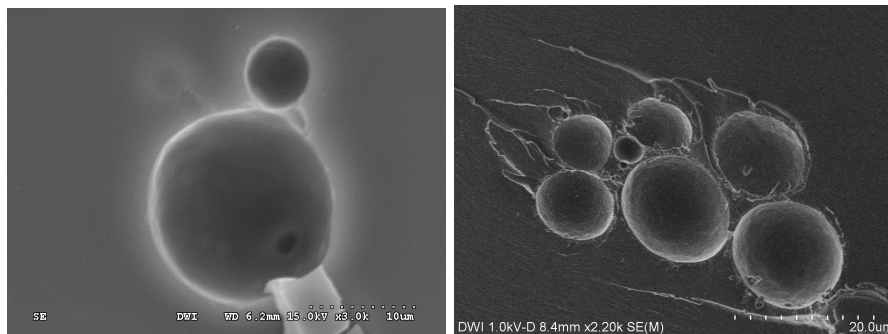
Abbildung 10 zeigt Epoxidharz- und Polyesterharzproben mit eingebetteten Melamin-Formaldehyd Mikro kapseln (Menge 1 wt% EP-Harz bzw. 0,5% Polyesterharz). Die Kapseln haben einen Kern aus Mineralöl und Sudan Rot G.

Die Verteilung der Kapseln in beiden Harzen ist ungenügend. Es liegen sehr viele Kapselagregate vor, welche sich beim Einrühren in das Harz mit einem Spatel nicht weiter zerteilen ließen.



**Abbildung 10: Bilder von Harzprobekörpern mit eingebetteten Melamin-Formaldehyd Mikro-kapseln, Epoxidharz (links) und Polyesterharz (rechts)**

REM bzw. FESEM Aufnahmen der Bruchflächen der Harz/Kapsel Proben sind in Abbildung 11 gegeben. Hier zeigt sich deutlich, dass die Kapseln nach dem Matrixbruch unbeschädigt sind. Der Bruch erfolgt an der Grenzschicht zwischen Kapsel und Matrix, was für eine schlechte Anbindung der Kapseln an das Harz spricht.

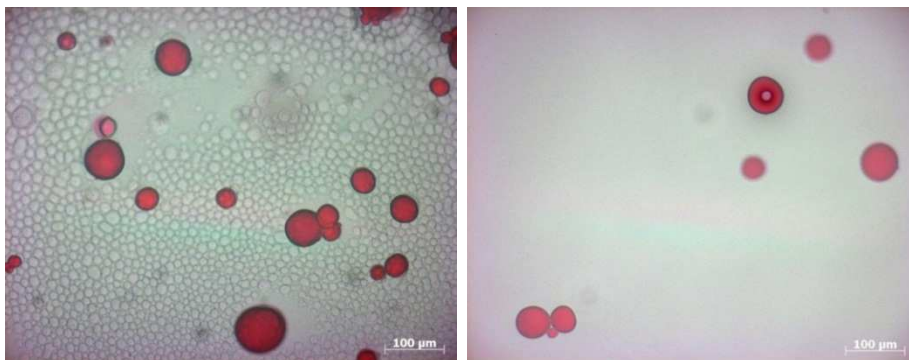


**Abbildung 11: REM und FESREM-Bilder der Bruchflächen von Harzproben mit eingebetteten MF-Mikrokapseln, Epoxidharz (links) und Polyesterharz (rechts)**

Die Ergebnisse einer Modifizierung der Kapseloberflächen mit die Verträglichkeit zu den Harzen verbessernden Verbindungen sind in AP3.3.1 zusammengefasst.

#### **AP 3.2.2: Einarbeitung von Gum Arabicum/Gelatine Kapseln**

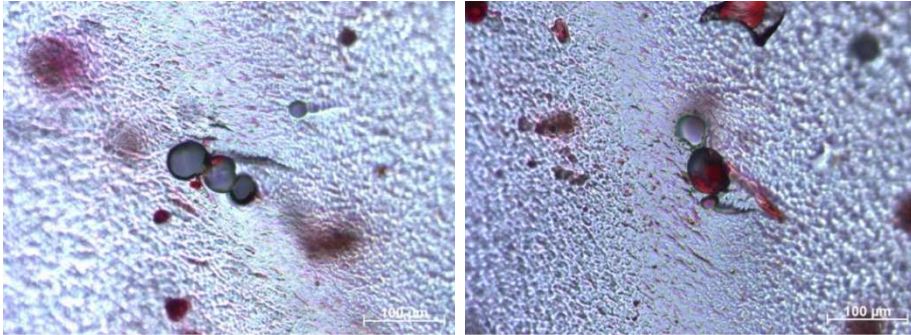
Da Gum Arabicum/Gelatine Kapseln eine geringe chemische Beständigkeit gegen die meisten organischen Lösemittel haben, wurde zunächst die Beständigkeit der Kapseln gegen Epoxid- bzw. Polyesterharz untersucht. Dafür wurde eine definierte Menge Kapseln in dem jeweiligen Harz dispergiert, auf einen Glasobjektträger aufgebracht und über Nacht ausgehärtet. Abbildung 12 zeigt Lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben nach dem Aushärten. Die Kapseln sind alle intakt, was auf eine ausreichende chemische Beständigkeit im betrachteten System hinweist.



**Abbildung 12: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Harzproben mit eingebetteten Gum Arabicum/Gelatine Mikro-kapseln, Epoxidharz (links) und Polyesterharz (rechts)**

Des Weiteren wurde das Bruchverhalten von Gum Arabicum/Gelatine Mikro-kapseln eingebettet in Epoxidharz untersucht (Abbildung 13). Die Lichtmikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen zeigen deutlich, dass Kapseln aufgebrochen sind und den Farbstoff freigesetzt

haben. Die Anbindung der Kapseln an die Matrix ist demnach für diese Art Kapseln ausreichend.



**Abbildung 13: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Epoxidharz mit eingebetteten Gum Arabicum/Gelatine Mikrokapeln**

### AP 3.3: Oberflächenmodifizierung von Kapseln zur Verbesserung der Anbindung an die Matrix

Um die Anbindung von Melamin-Formaldehyd Mikrokapeln an Epoxid- und Polyesterharz zu verbessern wurden Versuche zur Oberflächenmodifizierung der Kapseln mit verschiedenen Silanen durchgeführt. Es wurden folgende Silane eingesetzt:

- 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES)
- (3-Glycidoxypropyl)methyldiethoxysilane (GLYMO)
- 3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilane (MPMO)

Die Oberflächenzusammensetzung der modifizierten Kapseln wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Die Informationstiefe beträgt bei dieser Methode ca. 10 nm. Anschließend wurden die Kapseln wieder in Epoxid- und Polyesterharz eingearbeitet und das Bruchverhalten der Kapseln bei Zerstörung der Probe untersucht.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der XPS Analyse modifizierter und unmodifizierter Kapseln zusammengefasst. Der Anstieg der Menge an Silizium in allen drei modifizierten Proben sowie von Stickstoff (APTES) und Sauerstoff (GLYMO, MPMO) belegt eine erfolgreiche Modifizierung der Kapseln.

**Tabelle 7: Oberflächenzusammensetzung für unmodifizierte sowie mit APTES, GLYMO und MPMO modifizierte Kapseln**

Modifizierung	C [Atom-%]	O [Atom-%]	N [Atom-%]	Si [Atom-%]
Unmodifiziert	62,44	8,82	26,09	2,01
APTES	56,02	7,77	32,91	3,25
GLYMO	57,13	10,02	28,82	4,03
MPMO	56,69	12,72	25,39	5,20

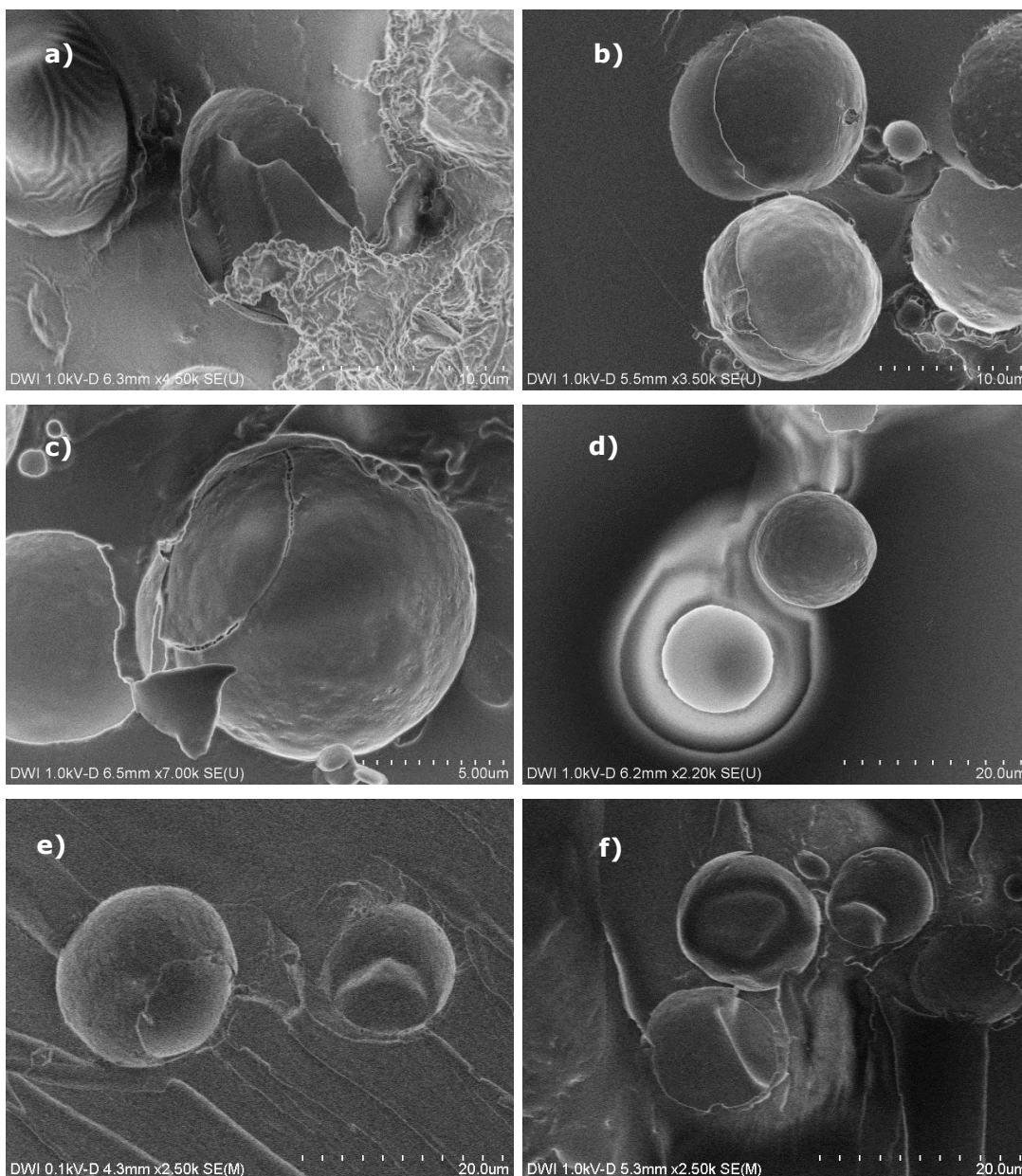
Die Oberflächen aller mit Silanen modifizierter MF-Kapseln zeigen einen höheren Gehalt an Si als die unmodifizierten Kapseln. Gleichzeitig findet man im Falle der APTES modifizierten Kapseln einen höheren Anteil an Stickstoff sowie nach der Modifizierung mit GLYMO bzw. MPMO einen erhöhten Sauerstoffanteil. In jedem Fall ist der Anstieg der Elementkonzentrationen charakteristisch für die jeweilige Modifizierung.

Die modifizierten MF-Kapseln wurden in Epoxidharz (APTES bzw. GLYMO) bzw. Polyesterharz (MPMO) eingerührt und die Proben gehärtet. Danach wurden sie wie oben beschrieben gebrochen und die Bruchkanten mittels FESEM betrachtet.



**Abbildung 14: Matrixharz mit modifizierten MF-Mikrokapseln nach dem Aushärten**

FESEM Bilder der Bruchflächen von Epoxid- und Polyesterharzproben mit modifizierten Kapseln sind in Abbildung 15 gegeben. In allen Proben finden sich Kapseln, welche teils oder ganz aufgebrochen sind. Die Oberflächenmodifizierung hat demnach erfolgreich zu einer Verbesserung der Anbindung der Kapseln an die Matrix geführt.



**Abbildung 15: FESEM Aufnahmen der Bruchflächen von Harzproben mit oberflächenmodifizierten Melamin-Formaldehyd Mikrokapseln a-b) Epoxidharz + APTES c-d) Epoxidharz + GLYMO e-f) Polyesterharz + MPMO**

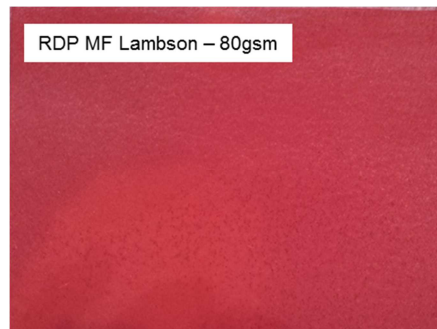
Mit Hilfe der Oberflächenmodifizierung von getrockneten und gewaschenen MF-Kapseln konnte die Anbindung von Kapseln an die Matrixharze deutlich verbessert werden.

Für eine Übertragung auf ein Produkt ist es wichtig zu wissen, dass die für die erfolgreiche Modifizierung eingesetzten Silane kommerziell verfügbar sind (Fa. Evonik, Dynasylan®).

## AP 6: Auswertung der Ergebnisse

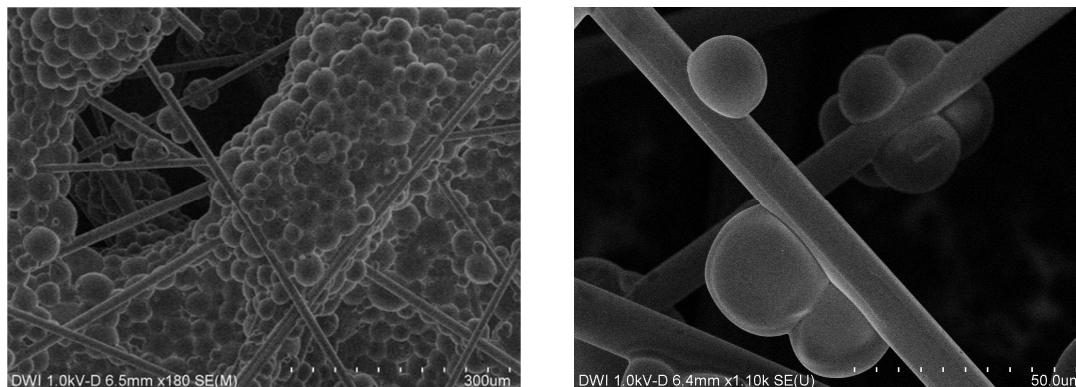
AP 6 verbindet die Entwicklung der Mikrokapseln und deren Formulierungen mit der Einbringung in technische Systeme (anhand von Probekörpern und Mustern) sowie der Funktionsfähigkeit des Systems zur Schadenserkenkung von Faserverbundkunststoffen. Einige der Punkte sind bereits in die Ergebnisse der oben beschriebenen AP integriert. Dazu gehört die Frage nach der zerstörungsfreien Einarbeitung in Harzsysteme genauso wie das Verhalten bei entsprechendem Impact. Obwohl die Einarbeitung der Kapseln in die Harzsysteme im Labor problemlos möglich ist, zeigten sich Probleme bereits im Technikum. Die dafür verwendeten Misch-Aggregate bringen während des Mischungsvorganges sehr viel Energie in das System ein und zerstören damit die Kapseln meist schon während dieses Prozesses. Kapseln mit höherer Wandstärke lassen sich dagegen gut einarbeiten. Es zeigte sich jedoch, dass diese Kapseln so stabil waren, dass sie nur nach sehr hohem Impact im FVK zerstört wurden und damit ihrer Funktion als Schadenserkenkungssystem nicht gerecht wurden. Der Impact für die Zerstörung der Kapseln war ausreichend, um die Beschädigung des Bauteils auch ohne Schadenserkenkungssystem sichtbar zu machen (vgl. Ergebnisse der Partner zu diesen Untersuchungen).

Ein weiterer Ansatz für die Entwicklung des Schadenserkenkungssystems war die Einbringung der Kapseln über eine dünne „Schleierfolie“ (Veil). Dabei handelte es sich auch einem dünnen Vlies aus Polyester oder Glasfasern, die durch Besprühen mit einer Kapseldispersion mit Kapseln ausgerüstet wurden und in unterschiedliche Schichten eines FVK gelegt werden können. Auch diese Untersuchungen sind ausführlich in den Berichten des IKV bzw. von Aeroconcept dargestellt.



**Abbildung 16: Mit Red Dye Penetrant gefüllte MF-Kapseln der Fa. Lambson, USA, besprühte Vliese (Herstellung: IKV)**

Für eine erfolgreiche Anwendung einer solchen Lösung müssten die in eine homogene Agglomerat-freie Dispersion überführt werden, die ein Versprühen möglich macht. Diese Dispersionen wurden von Aeroconcept auf das Vlies aufgebracht und am DWI mittels Elektronenmikroskopie charakterisiert.



**Abbildung 17: SEM-Aufnahmen eines Polyester-Vlieses mit aufgespritzten Kapseln aus Gum Arabicum, gefüllt mit Red Dye Penetrant**

Aus Abbildung 17 ist ersichtlich, dass die Kapseln dicht aneinander im Vlies verteilt vorliegen und gut an den Vlies-Fasern haften. Die Kapseln sind nach dem Sprayen intakt.

Mikrokapseln unterschiedlicher Größe, Schale und Kern-Substanzen in jeweils verschiedenen Schalenstärken wurden auf die Vliese gespritzt und in die FVK eingearbeitet. Wie sich daraus gefertigte Probekörper bei Impact unterschiedlicher Stärke verhalten, ist in den Berichten der Projektpartner IKV und Aeroconcept ausführlich dargelegt.

## 8. Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes wurden im Bereich Mikrokapseln: Chemie und Formulierungen, zwei wichtige Ergebnisse erzielt. Zum einen wurde auf der Basis einer Auswahl stark färbender, nicht aggressiver Farbstofflösungen Melamin-Formaldehyd Mikrokapseln unterschiedlicher Größe und Wanddicke synthetisiert. Dazu gehören auch Kapseln mit einem fluoreszierenden Farbstoff, der bei Betrachtung unter UV-Strahlung auch auf dunklen Materialien sichtbar wird. Die Auswahl der geeigneten Farbstoffsysteme erfolgte über umfangreiche Benetzungsmessungen, Prüfung der chemischen Beständigkeit sowie der Ausbreitung und Farbtiefe der jeweiligen Lösung in durch Impact beschädigten FVK-Proben. Auf der Basis neuer Precursoren wurden ebenfalls Mikro- und Submikrokapseln mit SiO<sub>2</sub>-Hüllen hergestellt. Diese Kapseln lassen sich in Größen von ca. 250 nm und größer ohne Verwendung eines zusätzlichen Tensids herstellen. Diese Art Kapseln sind auf diesem Wege neu.

Zum anderen wurden die Oberflächen der MF-Mikrokapseln (Eigensynthese und solcher, die vom Projektpartner EPL bereitgestellt wurden) erfolgreich mit funktionalen Silanen modifiziert, wobei die Funktionalität derer der jeweiligen Harze angepasst wurde. Dieses Verfahren führte zu leichterer Mischung der Kapseln mit den Harzen sowie zu verbesserter Verträglichkeit der Kapseln mit den jeweiligen Harzformulierungen aus der eine feste Faser-Matrix-Haftung resultierte.

Die Kapseln wurden in Harzformulierungen eingearbeitet und hinsichtlich ihrer chemischen Beständigkeit in diesen getestet. Dabei zeigten sich Probleme bei der Stabilität der Kapseln während des Energieeintrages zur Erzeugung der Formulierungen. Gelatine/Gum Arabicum-Kapseln erwiesen sich als chemisch nicht ausreichend chemisch resistent gegenüber den Harzen bzw. mechanisch stabil gegenüber der Einarbeitung durch Mischaggregate und werden deshalb nicht in die Harze eingearbeitet.

Die Verwendung von mit Mikrokapseln getränkten Vliesen erwies sich als praktikable Lösung sowohl für Gelatine/Gum Arabicum- und MF-Harz-Mikrokapseln, mit der eine Reihe von Probekörpern nach Impact unterschiedlicher Energie einen mehr oder weniger deutlichen Farbfleck aufwies.

Aufwändige Analysen sowie die Charakterisierung unterschiedlichster Eigenschaften und Proben wurden seitens des DWIs auch für die Projektpartner durchgeführt. Dazu gehörten

Oberflächenanalysen, Elektronenmikroskopie und Kontaktwinkelmessungen. Dieser analytische Teil des DWI-Beitrages am Projekt war von grundlegender Bedeutung für die Evaluierung der notwendigen Daten und die Entwicklung der weiteren Untersuchungsschritte.

## 9. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse

Im Ergebnis des Projektes stehen drei unterschiedliche Kapseltypen für die visuelle Erkennung von Beschädigungen von FVK bereit:

- Ein auf stark färbenden Farbstoffen basierendes Kapselsystem,
- Ein fluoreszierendes System für dunkle FVK sowie
- Ein 2K-System, das Farbstoffe erst in situ nach Freisetzung einer Komponente bildet (EPL) für Komposite mit einer Klarlackbeschichtung.

Als am besten geeignet erwiesen sich MF-Harz Systeme.

Obwohl die Realisierung des Systems von seinem Prinzip und der Technologie erfolgreich nachgewiesen wurde, ist der Entwicklungsstand der mit Farbstoff gefüllten Mikrokapseln noch nicht ausreichend hoch, um das System innerhalb kurzer Zeit in die Praxis zu überführen. Es wird als notwendig angesehen, dass nur Kapseln in geringer Größe mit deutlich gleichmäßigerer Größenverteilung und einstellbarer Wanddicke das Problem lösen können. Das konnte bisher noch nicht im erforderlichen Maß realisiert werden, so dass in diesem grundlegenden Bereich noch Entwicklungsarbeit notwendig ist.

Insgesamt können die Entwicklung der drei unterschiedlichen Arten eines Systems zur visuellen Schadenserkenkung und die Möglichkeit der Einarbeitung derselben in Harzsysteme bzw. FVKs als Bestandteil traditioneller Herstellungsprozesse von Kompositmaterialien als großer Fortschritt in der Erhöhung der Lebensdauer von FVK angesehen werden. In der Literatur wird immer wieder betont, dass die Erkennung des Schadens schwierig ist. Die Entwicklung eines visuell basierten Schadenserkenkungssystems ist deshalb von großer Wichtigkeit.

## 10. Während der Durchführung des FE-Vorhabens dem AN bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Seit dem Start des Projektes ist nur ein System bekannt geworden, das sich mit der Schadenserkenkung an FVK auf der Basis von Farbstoff-gefüllten Mikrokapseln beschäftigt und das in Konkurrenz zur Entwicklung stehen könnte<sup>3</sup>. Intensive Forschungstätigkeit wurde dagegen im Bereich „Selbstheilende System“ vorrangig in Asien beobachtet, die Möglichkeiten zeigen, über Kapseln in FVK reaktive Substanzen freizusetzen<sup>4</sup>. Ähnlich intensiv wird der Bereich Flammenschutz von FVK bearbeitet, bei dem auch Kapseln zur Freisetzung der FR Komponente fungieren.

## 11. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der FE-Ergebnisse

Bereits während der Projektlaufzeit wurden die Ergebnisse einem interessierten Publikum aus Industrie und Forschung im Rahmen einer Präsentation während der Fachbeiratssitzung

<sup>3</sup> Eur. Pat. Appl. (2012), EP 2537666 A1 20121226

<sup>4</sup> Sanada, Kazaaki, Kobunshi (2013), 62(7), 374-376

---

des DWI im April 2012 vorgestellt. Auf der Aachen-Dresden International Textile Conference 2014 werden weitere Ergebnisse in Dresden präsentiert werden.

Während der Projektlaufzeit wurden die Ergebnisse einer Doktorarbeit erarbeitet, die in den nächsten Monaten der Prüfungskommission zur Bewertung vorgelegt werden wird. Diese Arbeit war nur durch die Finanzierung im Rahmen des Projektes möglich.

Aachen, den 10.03.2014

Dr. Karin Peter  
Projektleiterin DWI