

**Kalorimetrische und rheologische  
Untersuchung der anionischen  
Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu  
Polyamid-6**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

**Samet Kurt**

Augsburg, August 2021



Erstgutachter: Prof. Dr. Siegfried Horn

Zweitgutachter: Prof. Dr. Markus Sause

Tag der mündlichen Prüfung: 12.11.2021

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	I
1 Einleitung und Motivation .....	1
2 Grundlagen und Stand von Wissenschaft und Technik .....	5
2.1 Polymere.....	5
2.2 Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 .....	6
2.2.1 Hydrolytische Polymerisation .....	7
2.2.2 Kationische Polymerisation.....	8
2.2.3 Anionische Polymerisation.....	8
2.3 Kristallstruktur und Kristallisation von Polyamid-6 .....	11
2.3.1 Kristallstruktur und Morphologie .....	12
2.3.2 Kristallisationsmechanismen .....	14
2.4 Einfluss verschiedener Parameter auf die anionische Polymerisation .....	17
2.4.1 Aktivator und Initiator .....	17
2.4.2 Feuchtigkeit .....	18
2.4.3 Temperatur .....	19
2.5 Kinetische Modelle zur Polymerisation und Kristallisation von Polyamid-6 .....	21
2.5.1 Kinetische Modelle für die Polymerisation.....	21
2.5.2 Kinetische Modelle für die Kristallisation.....	24
2.5.3 Kopplung der Polymerisations- und Kristallisationsmodelle.....	25
2.6 Eigenschaften von Polyamid-6.....	26
2.7 Faserverstärktes Polyamid-6.....	28
2.8 Einfluss von Fasern und metallischen Einleger auf die anionische Polymerisation....	30
2.9 Verarbeitung von faserverstärktem Polyamid-6 .....	34
2.9.1 Heißpress- und Tapelegeverfahren .....	34
2.9.2 Injektionsverfahren mittels thermoplastischen Resin Transfer Molding .....	36
3 Methoden zur Charakterisierung .....	39
3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie .....	39
3.2 Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Infrarotspektroskopie .....	43

3.3	Rheologie.....	44
3.4	Röntgendiffraktion .....	47
3.4.1	Physikalische Grundlagen.....	47
3.4.2	Bestimmung des Kristallisationsgrades von teilkristallinen Polymeren .....	48
3.4.3	Bestimmung des Kristallisationsgrades von Polyamid-6.....	49
3.5	Mechanische Zugprüfung.....	51
4	Methodenentwicklung zur Bestimmung des Restmonomergehalts von Polyamid-6.....	53
4.1	Probenpräparation aus einer in-situ polymerisierten Polyamid-6 Platte und Durchführung von thermogravimetrischen Messungen gekoppelt mit Infrarotspektroskopie sowie Soxhlet Extraktion .....	54
4.2	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Infrarotspektroskopie an Polyamid-6	56
4.3	Kalibrierung der Infrarot-Absorptionsintensität von $\epsilon$ -Caprolactam.....	57
4.4	Optimierung der Probengeometrie und der Messparameter .....	59
4.5	Bestimmung des Restmonomergehalts einer in-situ polymerisierten Polyamid-6 Platte .....	62
5	Freiwerdende Enthalpien während der anionischen Polymerisation.....	65
5.1	Probenpräparation von reaktiven Mischungen in der Glovebox.....	65
5.1.1	Präparation von reinen reaktiven Mischungen .....	66
5.1.2	Präparation von reaktiven Mischungen mit Fasern und metallischen Einlegern	68
5.2	Durchführung von kalorimetrischen Messungen.....	69
5.2.1	Dynamische Messungen .....	69
5.2.2	Isotherme Messungen.....	72
5.3	Einfluss verschiedener Parameter auf die anionische Polymerisation während dynamischer DSC-Messungen.....	74
5.3.1	Einfluss von Feuchtigkeit .....	74
5.3.2	Einfluss der Heizrate.....	77
5.3.3	Einfluss der Additivkonzentration .....	80
5.4	Einfluss verschiedener Parameter auf die anionische Polymerisation während isothermer DSC-Messungen.....	86
5.4.1	Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf den Kristallisationsgrad.....	86

5.4.2	Einfluss der isothermen Haltezeit .....	87
5.4.3	Einfluss der isothermen Temperatur.....	88
5.4.4	Einfluss von unterschiedlichen Fasern auf die Polymerisation.....	91
5.4.5	Einfluss von metallischen Einlegern auf die Polymerisation .....	96
6	Änderung der Viskosität während der anionischen Polymerisation.....	101
6.1	Probenpräparation und Durchführung von Rheometermessungen.....	101
6.2	Einfluss der Temperatur .....	104
6.3	Einfluss der Additivkonzentration .....	106
6.4	Bestimmung des Kristallisationsgrades der Proben mittels Röntgendiffraktion .....	109
7	Kinetisches und rheologisches Modell für die anionische Polymerisation und Kristallisation .....	113
7.1	Dynamisches und isothermes kinetisches Reaktionsmodell.....	113
7.2	Viskositätsmodell.....	121
8	Materialwissenschaftliche Charakterisierung von Polyamid-6 Platten.....	125
8.1	Plattenmaterialien .....	125
8.1.1	Herstellung von reinen Polyamid-6 Platten unter Schutzgasatmosphäre im Labor .....	125
8.1.2	Projektmaterialien und kommerzielles Polyamid-6 .....	128
8.1.3	Probenpräparation und Konditionierung .....	129
8.2	Bestimmung des Restmonomergehalts mittels thermogravimetrischer Analyse gekoppelt mit FTIR Gasanalyse .....	130
8.3	Bestimmung des Kristallisationsgrades mittels Röntgendiffraktion und dynamischer Differenzkalorimetrie .....	132
8.4	Bestimmung der mechanischen Kennwerte.....	135
9	Zusammenfassung und Ausblick .....	139
	Literaturverzeichnis.....	145
	Abbildungsverzeichnis .....	163
	Tabellenverzeichnis.....	169
	Danksagung.....	170



# 1 Einleitung und Motivation

In Anbetracht des bevorstehenden Klimawandels einigten sich im Jahre 2015 bei der UN-Klimakonferenz in Paris 197 Staaten auf das globale Pariser Klimaschutzabkommen [1]. Das Ziel des Abkommens ist eine Begrenzung der globalen Erderwärmung um deutlich unter zwei Grad Celsius im Vergleich zur vorindustriellen Zeit. Darüber hinaus sollen neben einer Minderung der Treibhausgasemissionen die Fähigkeit zur Anpassung an den Klimawandel gestärkt und die Finanzmittelflüsse in Einklang mit den Klimazielen gebracht werden. Um diese ehrgeizigen Ziele zu erreichen hat die europäische Kommission im Jahr 2019 ihre Mitteilung über den europäischen Grünen Deal [2] dem europäischen Rat und dem Parlament vorgelegt. Der Grüne Deal ist eine Wachstumsstrategie, mit der Europa bis 2050 als erster Kontinent klimaneutral werden soll. Dafür sollen umfassende Maßnahmen in den Bereichen Energie, Industrie, Gebäude und Mobilität durchgeführt werden, um die Treibhausgasemissionen zu reduzieren und die Ressourceneffizienz zu steigern. Der Mobilitätssektor ist für etwa 25 % der gesamten Treibhausgasemissionen in der Europäischen Union verantwortlich. Um die Ziele des Grünen Deals einhalten zu können, müssen die Emissionen aus dem Verkehrssektor bis zum Jahr 2050 um 90 % gegenüber dem Jahr 1990 verringert werden. Diese Reduktion ist nur durch eine Vielzahl von Maßnahmen zu erreichen und soll durch eine nachhaltige und intelligente Mobilität ermöglicht werden. Ein Beispiel hierfür ist der vermehrte Einsatz von Elektromobilität im Personenverkehr. So sollen bis 2030 mindestens 30 Millionen emissionsfreie Fahrzeuge im Einsatz sein. Ein weiteres Beispiel sind emissionsfreie Großflugzeuge, die bis zum Jahr 2035 marktreif sein sollen. Hier existieren bereits Konzepte von hybriden oder vollelektrischen Flugzeugen, aber auch die Verwendung von biobasierten Kraftstoffen und die Effizienzsteigerung der Flugzeuge im Allgemeinen stehen im Fokus [3].

Die Effizienzsteigerung und die Reduzierung von Treibhausgasemissionen im Mobilitätssektor sind unter anderem durch den Einsatz von Leichtbau als Schlüsseltechnologie realisierbar. Hierfür bieten Leichtbaumaterialien, wie z.B. Faserverbundkunststoffe großes Leichtbaupotential. Sie zeichnen sich durch hohe spezifische Elastizitätsmodule und Festigkeiten aus und bieten die Möglichkeit einen hohen Grad der Funktionsintegration zu erreichen [4–7]. Um das Leichtbaupotential des Faserverbundwerkstoffes vollständig zu entfalten, muss die Lage und der Gehalt der Verstärkungsfasern lastpfadgerecht innerhalb der umgebenden Matrix ausgelegt werden. Eine breite Anwendung von Faserverbundwerkstoffen erfordert eine Verbesserung der Wertschöpfungskette, da aktuell viele Herstellungsverfahren nur teilautomatisiert und zahlreiche manuelle und zeitintensive Arbeitsschritte noch notwendig sind. Eine Möglichkeit den Automatisierungsgrad zu erhöhen ist der Einsatz von Injektionsverfahren, bei denen trockene Faserhalbzeuge in einem Werkzeug mit einem reaktiven, duroplastischen Harzsystem infiltriert werden und unter Temperatureinwirkung aushärten [4]. Der Einsatz von thermoplastischen Matrixsystemen würde gegenüber den Duroplasten einige Vorteile bieten, wie z.B.

eine bessere Zähigkeit, die Umform- und Schweißmöglichkeit, sowie die Möglichkeit des Recyclings. Mit den Thermoplasten lassen sich jedoch aufgrund der hohen Schmelzviskosität bei gleichzeitig hoher Schmelztemperatur kaum trockene Faserhalbzeuge vollständig imprägnieren. So ist die Schmelzviskosität der Thermoplaste häufig einige Größenordnungen höher als die der unvernetzten Duroplaste. Um diese Herausforderungen zu überwinden, können die Vorprodukte der Thermoplaste eingesetzt werden. Hier werden anstelle der hochviskosen Thermoplastschmelze eine niedrigviskose Monomerschmelze mit den dazugehörigen Additiven vermischt und die reaktive Mischung in das Werkzeug injiziert. Aufgrund der niedrigen Viskosität kann eine vollständige Imprägnierung der Fasern ohne hohe Verarbeitungsdrücke realisiert werden. Unter Temperatureinwirkung findet anschließend die in-situ Polymerisation zum thermoplastischen Polymer im Werkzeug statt [8–10].

Es existieren verschiedene reaktive Monomersysteme, die zu thermoplastischen Polymeren weiterverarbeitet werden können. In der Luftfahrt werden beispielsweise bereits thermoplastische Hochleistungspolymere, wie Polyetheretherketon und Polyethersulfon eingesetzt. Diese Matrixsysteme besitzen hervorragende mechanische Eigenschaften und chemische Beständigkeit, sind aber in ihrer Herstellung aufwändig und teuer [9]. Getrieben durch den Kostendruck und die reduzierten mechanischen Anforderungen für bestimmte Bauteile in der Automobil- und Luftfahrtbranche rücken immer mehr technische, thermoplastische Polymere in den Fokus. Ein prominentes Beispiel ist das teilkristalline Polyamid-6, welches über die anionische Ringöffnungspolymerisation des Monomers  $\epsilon$ -Caprolactam hergestellt werden kann. Das Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam ist bei Raumtemperatur ein Feststoff und besitzt eine niedrige Schmelztemperatur von  $69^\circ\text{C}$  [11]. Zusammen mit einem Initiator und Aktivator läuft die anionische Polymerisation bei geringen Temperaturen von etwa  $160^\circ\text{C}$  in wenigen Minuten ab. Die Reaktion findet demnach unterhalb der Schmelztemperatur von  $220^\circ\text{C}$  von Polyamid-6 statt. Darüber hinaus zeichnet sich dieses Monomersystem durch eine extrem niedrige Schmelzviskosität von etwa  $5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  bei  $100^\circ\text{C}$  [12, 13] aus und eignet sich damit hervorragend für Injektionsverfahren, wie z.B. dem thermoplastischen Resin Transfer Molding (T-RTM) [8–10, 14]. Seit dem Jahr 2008 gibt es bereits einige öffentlich geförderte und industrielle Forschungsprojekte zur in-situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam im T-RTM-Verfahren. Ein Beispiel dafür ist die Kooperation der Unternehmen VW, BASF und KraussMaffei, die mit Hilfe dieses Verfahrens eine glasfaserverstärkte B-Säulenverstärkung realisiert haben [15]. Das aktuelle, öffentlich geförderte Forschungsprojekt CosiMo [16] (engl. Composites for sustainable Mobility) beschäftigt sich mit der online Prozessüberwachung und Digitalisierung der in-situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam im T-RTM-Verfahren. Hierzu wird ein intelligentes Demonstratorwerkzeug verwendet, welches ein Sensornetzwerk aus Druck-, Temperatur-, Ultraschall- und Dielektrizitätssensoren besitzt, um den T-RTM-Prozess hochaufgelöst zu verfolgen und unter Zuhilfenahme von Methoden des maschinellen Lernens Aussagen über den Prozessverlauf und die Bauteilqualität zu treffen.

Das Verständnis des reaktiven Monomersystems und dessen Polymerisation ist für Injektionsverfahren, wie das T-RTM-Verfahren von entscheidender Bedeutung. Das Ziel dabei ist es den Prozess hinsichtlich der Bauteileigenschaften zu optimieren und für eine hohe Wirtschaftlichkeit gleichzeitig kurze Zykluszeiten zu realisieren. Für das Beispiel der in-situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 spielen daher die Reaktionskinetik und die Entwicklung der Viskosität während der anionischen Polymerisation eine zentrale Rolle. Die Kinetik der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 ist aufgrund der simultan ablaufenden Prozesse der Polymerisation und der Kristallisation komplex. Weiterhin beeinflusst die Zusammensetzung der reaktiven Mischung, bestehend aus  $\epsilon$ -Caprolactam, Initiator und Aktivator, sowie die vorliegende Temperatur die Reaktionskinetik stark [17–19]. Zudem ist ein deaktivierender Einfluss von Feuchtigkeit auf die anionische Polymerisation bekannt [20]. Darüber hinaus hängt das Fließ- und Imprägnierungsverhalten der reaktiven Mischung von der Zunahme der Viskosität ab, die wiederum durch die Reaktionskinetik bedingt ist [13, 21]. Beide Prozesse, die Polymerisation und die Kristallisation, beeinflussen das Viskositätsverhalten der reaktiven Mischung. Die Prozesse sind miteinander gekoppelt, da die Kristallisation erst ablaufen kann, sobald Polymerketten durch die Polymerisation erzeugt wurden. Eine hohe Prozesstemperatur beschleunigt dabei die Polymerisation und verlangsamt gleichzeitig die Kristallisation. Umgekehrt führt eine niedrige Prozesstemperatur zu einer langsamen Polymerisation, was wiederum eine schnelle Kristallisation verursacht [22].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein verbessertes Verständnis der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 aufzubauen und den Einfluss von unterschiedlichen Parametern auf die resultierenden Materialeigenschaften des Polyamid-6 zu ermitteln. Diese Ergebnisse sollen dabei unterstützen, ein Prozessfenster zu definieren und die in-situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam im T-RTM-Verfahren weiter zu optimieren.

Im Rahmen dieser Arbeit, wird die anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 für zwei unterschiedliche Additivsysteme untersucht. Hierbei wird ein lösungsmittelbasiertes System des Herstellers Katchem (Katchem spol. s r.o., Tschechien) mit einem lösungsmittelfreien, feststoffbasierten System des Herstellers Brüggemann Chemical (L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Deutschland) verglichen. Um einen Einfluss der Feuchtigkeit zu verhindern, wird die gesamte Präparation der reaktiven Mischungen, bestehend aus  $\epsilon$ -Caprolactam, Initiator und Aktivator, in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Zunächst wird umfassend die Reaktionskinetik mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) untersucht. Dabei werden die freiwerdenden Polymerisations- und Kristallisationsenthalpien während der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 gemessen und der Kristallisationsgrad des resultierenden Polymers bestimmt. Es werden unterschiedliche dynamische und quasi-isotherme Temperaturprogramme sowie verschiedene Additivkonzentrationen der reaktiven Mischung eingestellt. Die isothermen Messungen werden dabei in Anlehnung an den isotherm ablaufenden T-RTM-

Prozess definiert. Bei den dynamischen Temperaturprogrammen wird der Einfluss von Feuchtigkeit, Heizrate und Additivkonzentration geprüft, wohingegen bei den quasi-isothermen Temperaturprogrammen der Einfluss von Abkühlgeschwindigkeit, isothermer Haltezeit und Temperatur für eine bestimmte reaktive Mischung untersucht wird. Darüber hinaus wird die Kompatibilität von unterschiedlichen Fasern und metallischen Einleger mit der anionischen Polymerisation dargestellt, was insbesondere für die Herstellung von Faserverbundwerkstoffen relevant ist. Diese Ergebnisse liefern einen wichtigen Beitrag für ein Verständnis der in-situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 im T-RTM-Verfahren und ermöglichen es, die Einflüsse von Additivkonzentration, Temperatur und Zeit auf die Eigenschaften des Polyamid-6 zu verstehen.

Darauffolgend wird die Änderung der Viskosität der reaktiven Mischung für unterschiedliche Temperaturen und Additivkonzentrationen untersucht. Diese Untersuchungen werden mit Hilfe eines Rheometers durchgeführt. Die Zunahme der Viskosität spielt eine zentrale Rolle für Injektionsverfahren. In Anlehnung an den T-RTM-Prozess werden ebenfalls quasi-isotherme Temperaturprogramme eingestellt und die Polymerisation mit Oszillationsmessungen begleitet.

Anhand der DSC-Messungen einer bestimmten reaktiven Mischung wird ein kinetisches Reaktionsmodell erstellt, welches den Ablauf von Polymerisation und Kristallisation gekoppelt beschreibt. Zusätzlich wird aus den Rheometermessungen ein Viskositätsmodell aufgebaut, welches das rheologische Verhalten der reaktiven Mischung während der anionischen Polymerisation darstellt. Diese Modelle liefern einen weiteren wichtigen Beitrag für die Optimierung des T-RTM-Verfahrens. Zum einen ist es möglich, Füllsimulationen und die Beschreibung des Fließfrontverhalten mit Hilfe des Viskositätsmodells zu unterstützen. Zum anderen kann das Reaktionsmodell den Reaktionsfortschritt innerhalb des T-RTM Werkzeuges abbilden und Aussagen darüber treffen, wann die Reaktion zu Polyamid-6 im Werkzeug abgeschlossen ist.

Schließlich werden Polyamid-6 Platten im Labor mit einem neukonzipierten Presswerkzeug hergestellt und mit Platten aus dem Projekt CosiMo sowie kommerziellen Polyamid-6 Platen vom Hersteller BASF verglichen. Hierfür werden die Platten trocken und unter Normklima konditioniert und materialwissenschaftlich charakterisiert. Dabei wird der Restmonomergehalt, also der Anteil an Monomer, der nicht zum Polymer umgesetzt worden ist, mit Hilfe einer neu entwickelten und publizierten Methode bestimmt [23]. Weiterhin werden die kristallinen Eigenschaften des teilkristallinen Polyamid-6 mittels Röntgendiffraktion und DSC bestimmt und verglichen. Als ein zentraler Aspekt werden als letztes die mechanischen Kennwerte der Polyamid-6 Platten ermittelt, indem Zugprüfungen nach DIN EN ISO 527-1 [24] durchgeführt werden. Insbesondere der Vergleich der mechanischen Kennwerte mit der kommerziellen Polyamid-6 Platte soll die Tauglichkeit des Verfahrens für die Bauteilherstellung demonstrieren.

## 2 Grundlagen und Stand von Wissenschaft und Technik

### 2.1 Polymere

Polymere sind organische Stoffe, welche sowohl in der Natur vorkommen als auch synthetisch hergestellt werden können. Sie setzen sich aus Makromolekülen zusammen, die wiederum aus wiederholenden, meist kettenförmigen Monomereinheiten bestehen. Diese Monomere sind in der Regel durch primäre, kovalente Bindungen miteinander verbunden und werden durch chemische Reaktionen gebildet. Dieser Prozess wird als Polymerisation bezeichnet [25]. Mit der Kettenlänge des Polymers geht auch das Molekulargewicht, also die Summe aller Atommassen innerhalb einer Verbindung einher. So steigt das Molekulargewicht mit länger werdenden Polymerketten. Da bei Polymeren nicht alle Ketten gleich lang sind, wird in diesem Zusammenhang von einer Molekulargewichtsverteilung gesprochen. Die charakteristischen Eigenschaften eines Polymers werden unter anderem durch die Verteilung des Molekulargewichts hervorgerufen. Der Polymerisationsgrad stellt dabei ein Maß für die Anzahl der Monomereinheiten im Polymermolekül dar [26].

Polymere werden üblicherweise in die drei Gruppen Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere unterteilt. Thermoplaste sind unvernetzte Polymere, deren Makromoleküle untereinander über physikalische Wechselwirkungen, wie z.B. durch die Wasserstoffbrücken- und Van-der-Waals-Bindungen gebunden sind. Zusätzlich können aber auch Verhakungen und Verschlaufungen einzelner Polymerketten vorliegen. Die physikalischen Wechselwirkungen können durch eine Erwärmung unterhalb der Zersetzungstemperatur des Polymers gelöst werden, was zum Erweichen bis in einen plastischen Zustand führt, in dem das Polymer leicht verformt werden kann. Es handelt sich dabei um einen reversiblen Vorgang, das heißt beim Abkühlen erstarrt das Polymer wieder, weshalb thermoplastische Polymere recycelbar sind [26].

Thermoplaste können entweder vollständig amorph oder teilkristallin vorliegen. Im amorphen Zustand existiert keine Fernordnung der Makromoleküle, die Polymerketten liegen hier durch Verhakungen und Verschlaufungen in einem statistischen Knäuel vor. Dieser ungeordnete Zustand stellt den Zustand maximaler Entropie dar und wird von den Polymerketten angestrebt [26]. Bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  verhalten sich amorphe Thermoplaste energieelastisch, das bedeutet sie zeigen ein steifes sowie sprödes Verhalten und die Verformungen beruhen weitestgehend auf die reversible Änderung der intermolekularen Atomabstände oder der Valenzwinkel. Das liegt daran, dass unterhalb des Glasübergangsbereichs die Kettensegmente nicht beweglich sind und damit beispielsweise die Umlagerung von Molekülabschnitten oder das Abgleiten von Verschlaufungen nicht möglich ist [26]. Oberhalb von  $T_g$  nimmt die Beweglichkeit der Kettensegmente mit steigender Temperatur zu. Die Makromoleküle sind beweglich und es können beispielsweise Verschlaufungen abgleiten. Amorphe

Thermoplaste zeigen in diesem Temperaturbereich ein entropie- bzw. gummielastisches Verhalten. Bei Anlegen einer äußeren Kraft können sich die Polymerketten verstrecken, wodurch die Entropie abnimmt. Diese Entropieänderung verursacht eine Rückstellkraft, welche bestrebt ist, den Zustand maximaler Entropie wieder einzunehmen. Insgesamt nehmen die mechanischen Eigenschaften aufgrund der Beweglichkeit der Kettensegmente dramatisch ab, weshalb die Glasübergangstemperatur die obere Temperaturgrenze für die Anwendung von amorphen Thermoplaste darstellt [25, 26].

Teilkristalline Thermoplaste besitzen neben dem Glasübergangsbereich noch einen Schmelzbereich. Zwischen der Glasübergangs- und Schmelztemperatur befindet sich der amorphe Bereich im entropieelastischen und der kristalline Bereich im energieelastischen Zustand. Aufgrund der kristallinen Bereiche fällt die Abnahme der mechanischen Eigenschaften oberhalb von  $T_g$  geringer aus und ist abhängig vom Kristallisationsgrad. Teilkristalline Thermoplaste besitzen folglich einen größeren Anwendungsbereich, auch oberhalb des Glasübergangs. Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es im Schmelzbereich zu einem Phasenübergang erster Ordnung, in dem die kristallinen Bereiche des Polymers aufgeschmolzen werden. Dabei schmelzen zunächst die Kristallite mit einer geringeren Lamellendicke und mit zunehmender Temperatur die dickeren Lamellen, wodurch sich statt einer definierten Schmelztemperatur typischerweise ein Schmelzbereich über etwa  $15^\circ\text{C}$  ergibt [25, 26].

Bei den Duroplasten sind die Makromoleküle untereinander engmaschig durch chemische Bindungen vernetzt. Es liegt eine Vernetzungsdichte von bis zu einer Vernetzung pro 20 Atome der Hauptkette vor. Aufgrund der dreidimensionalen Vernetzung der Makromoleküle kann, mit wenigen Ausnahmen, keine kristalline Phase gebildet werden, weshalb Duroplaste typischerweise amorph sind. Auch hier gibt es einen Glasübergangsbereich, in dem die mechanischen Eigenschaften des Polymers bei Erwärmung reduziert werden. Ein Aufschmelzen, ohne den Duroplasten zu zerstören, ist jedoch aufgrund der chemischen Bindungen zwischen den Makromolekülen nicht möglich, weshalb Duroplasten nicht recycelbar sind [25, 26].

Bei den Elastomeren sind die Makromoleküle untereinander weitmaschig vernetzt. Die Vernetzungsdichte ist mit einer Vernetzung pro 1000 Atome der Hauptkette gering. Sie weisen ein gummiähnliches Verhalten auf und lassen sich leicht dehnen und nehmen ihren ursprünglichen Zustand schnell wieder ein, wenn die angelegte Spannung nachlässt. Aufgrund der chemischen Bindungen zwischen den Makromolekülen ist ebenfalls kein Aufschmelzen des Elastomers möglich [25, 26].

## 2.2 Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6

Das Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam gehört zu der Familie der Lactame. Diese stellen zyklische organische Verbindungen dar, die eine Amid-Bindung in ihrem Ring enthalten. Der griechische Buchstabe vor dem Namen des Lactams gibt an, wie viele Kohlenstoffatome im Ring neben

dem Carbonylkohlenstoff vorhanden sind. Im Falle des  $\epsilon$ -Caprolactams bedeutet das, dass fünf weitere Kohlenstoffatome neben dem Carbonylkohlenstoff vorliegen und zusammen mit dem Stickstoffatom ein Siebenring vorliegt. Bei Raumtemperatur ist  $\epsilon$ -Caprolactam ein Feststoff und besitzt eine niedrige Schmelztemperatur von  $69^\circ\text{C}$  [11]. Die Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 (PA6) kann durch drei verschiedene Mechanismen ablaufen, welche sich grundsätzlich durch die Initiierung der Polymerisationsreaktion unterscheidet. Alle drei Mechanismen beinhalten jedoch die Ringöffnung des Monomers und den Aufbau einer Polymerkette. Damit existiert ein Ring-Ketten-Gleichgewicht, welches durch die Temperatur oder die Zugabe von Additiven verschoben werden kann und bietet zusätzlich die Möglichkeit zum Recycling des Polyamid-6 durch Depolymerisation [27, 28]. Die Strukturformeln von  $\epsilon$ -Caprolactam und Polyamid-6 sind in Abbildung 2-1 dargestellt, wobei  $n$  den Polymerisationsgrad, also die Anzahl der Wiederholungseinheiten im Polyamid-6, angibt.

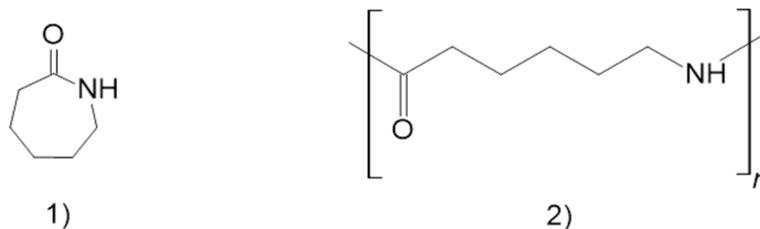


Abbildung 2-1: Strukturformel von 1)  $\epsilon$ -Caprolactam und 2) Polyamid-6.

### 2.2.1 Hydrolytische Polymerisation

Am häufigsten wird Polyamid-6 durch die hydrolytische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam hergestellt. Der dazugehörige Reaktionsmechanismus ist schematisch in Abbildung 2-2 dargestellt. Die wasserinduzierte Polymerisation ist durch drei wesentliche Reaktionen gekennzeichnet: Die Ringöffnung von  $\epsilon$ -Caprolactam durch Hydrolyse, was zur Bildung von  $\epsilon$ -Aminocapronsäure führt (1). Die Polyaddition von  $\epsilon$ -Caprolactam zur Aminogruppe der  $\epsilon$ -Aminocapronsäure unter Ringöffnung und weitere stufenweise Addition von  $\epsilon$ -Caprolactam-Einheiten zur Aminogruppe der wachsenden Polymerkette unter Ringöffnung (2). Die Kondensationsreaktion zwischen einer Amin- und Carboxylgruppe zweier  $\epsilon$ -Aminocapronsäuren unter Bildung von einer Amidgruppe und einem Wassermolekül (3) [29–34]. Die Polyadditionsreaktion (2) stellt die Hauptkettenwachstumsreaktion dar, während die Polykondensationsreaktion (3) nur in geringem Umfang stattfindet [31, 34].

Zur Durchführung dieser Synthese werden dem Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam kleine Mengen Wasser zugeführt. Die Polymerisation findet in Abwesenheit von Sauerstoff bei Temperaturen zwischen  $250^\circ\text{C}$  und  $270^\circ\text{C}$  statt, also oberhalb der Schmelztemperatur von Polyamid-6 von etwa  $220^\circ\text{C}$  [35], und dauert zwischen 12 h und 24 h [30, 32].

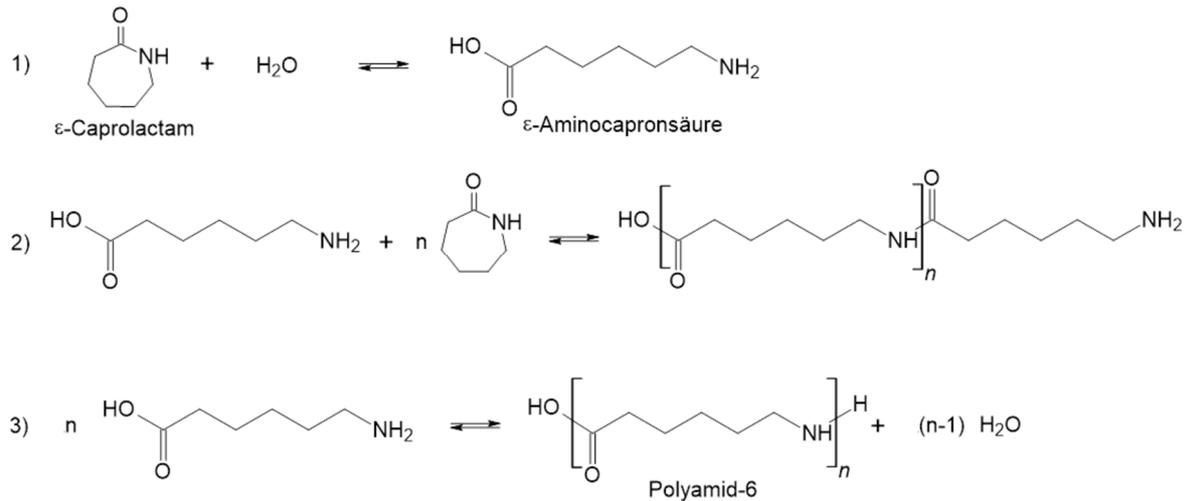


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der hydrolytischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6: 1) Hydrolytische Ringöffnung 2) Polyaddition 3) Polykondensation.

Der Umsatz, also das Verhältnis des umgesetzten Polymers (Produkt) zum eingesetzten Monomer (Edukt), beträgt bei der hydrolytischen Polymerisation weniger als 90 %. So enthält das Endprodukt im Durchschnitt noch 8 – 9 % Monomer und etwa 3 % niedermolekulare Oligomere. Der Restmonomergehalt, also der Anteil der Monomere, welche nach der Polymerisation nicht umgesetzt sind, ist bei der hydrolytischen Polymerisation damit hoch. Da sowohl die spätere Verarbeitbarkeit als auch die Leistungseigenschaften in vielen Anwendungen durch das Restmonomer und die Oligomere nachteilig beeinflusst werden, ist es notwendig, diese aus dem Polymer zu entfernen. Dies kann entweder durch Heißwasserextraktion oder durch Vakuumverdampfung erfolgen [30].

### 2.2.2 Kationische Polymerisation

Die kationische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam wird durch Säuren initiiert und nur selten verwendet, da dieser Reaktionspfad hohe Anteile an niedermolekularen Produkten bei geringem Umsatz liefert. Deshalb wird an dieser Stelle lediglich auf relevante Literatur verwiesen [30, 31].

### 2.2.3 Anionische Polymerisation

Die anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 wurde erstmals 1941 patentiert [36]. Der Reaktionsmechanismus für die anionische Polymerisation ist in der Abbildung 2-3 schematisch dargestellt und wird bereits detailliert in der Literatur beschrieben [8, 10, 30–32, 37–40]. Starke Basen, wie z.B. Alkalimetalle wirken als Initiator und bilden freie  $\epsilon$ -Caprolactam-Anionen (1). Es findet ein nukleophiler Angriff des  $\epsilon$ -Caprolactam-Anions auf ein  $\epsilon$ -Caprolactam-Monomer statt, wodurch es zur Ringöffnung kommt und ein Amin-Anion gebildet wird (2). Da dieses Amin-Anion jedoch basischer ist als das ursprüngliche  $\epsilon$ -Caprolactam-Anion, kommt es zu einem schnellen Protonenaustausch, was zu einem neuen  $\epsilon$ -Caprolactam-

Anion und Aminoacyllactam, oder auch N-acyliertem Lactam genannt, führt. Dieses Aminoacyllactam fungiert im Fortlauf der anionischen Polymerisation als nicht-ionisches Wachstumszentrum (3).

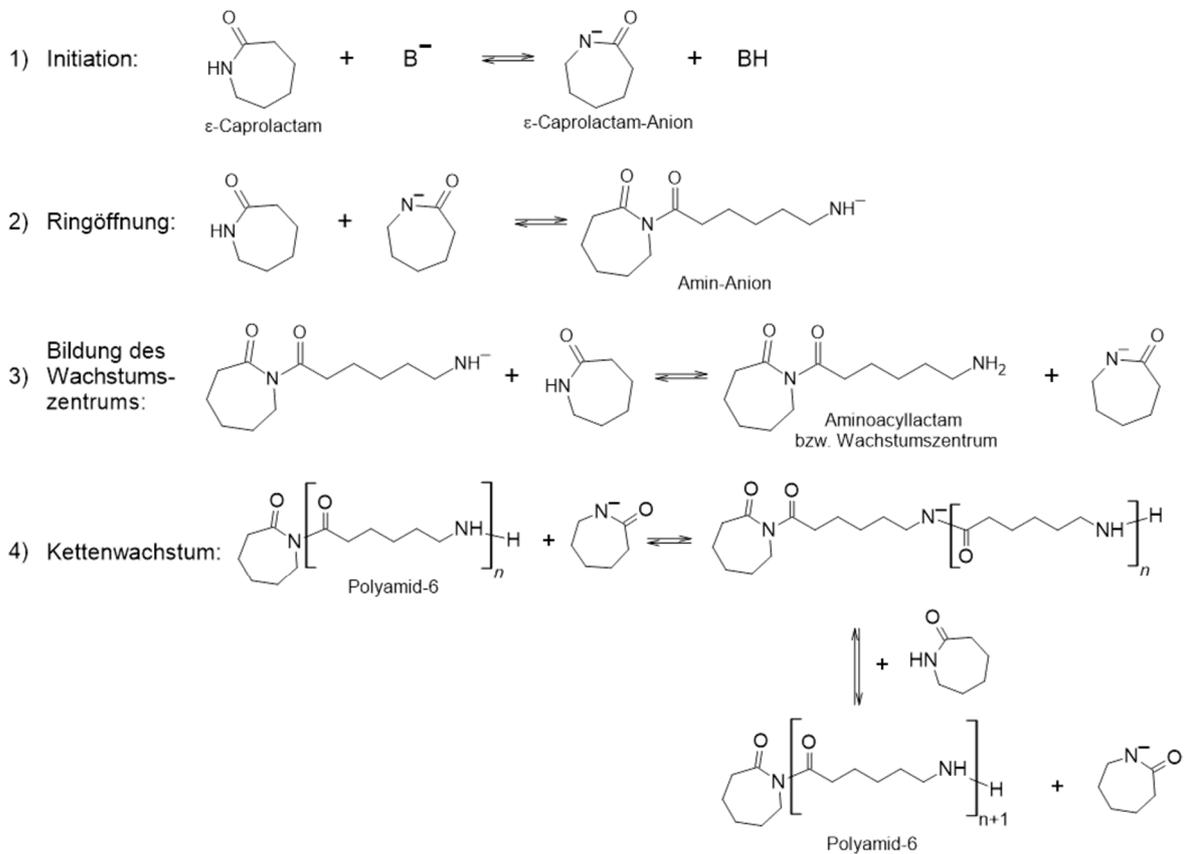


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6.

Das Kettenwachstum erfolgt durch wiederholten nukleophilen Angriff eines  $\epsilon$ -Caprolactam-Anions auf die endozyklische Carbonylgruppe des nicht-ionischen Wachstumszentrums. Der nukleophile Angriff findet also am terminalen N-acylierten Lactam Ring statt. Das  $\epsilon$ -Caprolactam-Anion wird nach jedem Wachstumsschritt reproduziert und die Polyamid-6 Kette ist um eine Ketteneinheit gewachsen (4). Mit dem Fortschreiten des Kettenwachstums steigt der Polymerisationsgrad, was zu einer Zunahme der Viskosität des polymerisierenden Mediums bis hin zur Verfestigung führt. Die Bildung von Aminoacyllactam ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der nicht aktivierten anionischen Polymerisation. Die allein durch  $\epsilon$ -Caprolactam-Anionen initiierte Polymerisation zeigt einen autokatalytischen Charakter, benötigt hohe Aktivierungsenergien und verläuft langsam [27, 30, 31, 41]. Des Weiteren führt sie dazu, dass neben dem gewünschten linearen Kettenwachstum verschiedene Zyklisierungs- und Verzweigungsreaktionen mit der Bildung anderer Gruppen als Amide auftreten [30, 31, 42]. Diese Reaktionen können die Reaktivität des Initiators durch Bildung anderer Wachstumszentren verringern. Die Initiation der Polymerisationsreaktion stellt also den entscheidenden Schritt dar.

Durch die Einführung oder in-situ Generierung von N-Acyllactam-Strukturen kann die Geschwindigkeit des Kettenwachstums der anionischen Polymerisation erhöht und die Aktivierungsenergie abgesenkt werden. Diese Strukturen wirken als Wachstumszentren und werden Aktivator genannt. Die Beschleunigung der Polymerisation ist darauf zurückzuführen, dass der nukleophile Angriff des  $\epsilon$ -Caprolactam-Anions auf die endozyklische Carbonylgruppe des Aktivators schneller erfolgt und geringere Aktivierungsenergien benötigt als auf die Carbonylgruppe des  $\epsilon$ -Caprolactams [10].

Aktivatoren können mono- oder multifunktional sein, je nach der Anzahl der enthaltenen Amidgruppen. Jede dieser Gruppen entspricht einem Anfang einer Polymerkette. Ein bifunktionaler Aktivator kann gegenüber einem monofunktionellen Aktivator daher bei gleicher Konzentration zu einer doppelten Kettenwachstumsgeschwindigkeit führen [43]. Eine Multifunktionalität kann außerdem zur Bildung von verzweigten Ketten führen und erzeugt in der Regel ein Polymer mit einem höheren Molekulargewicht [43, 44]. Die Aktivatoren werden zudem als direkt oder indirekt klassifiziert. Direkte Aktivatoren weisen bereits eine N-Acyllactam-Struktur auf, wie z.B. N-Acetyl-Lactame und N-Carbamoyl-Lactame. Indirekte Aktivatoren sind Verbindungen, die in-situ durch geeignete Reaktionen in solche N-Acyllactam-Strukturen umgewandelt werden und weiter als Wachstumszentren wirken. Beispiele hierfür sind Anhydride, Acylhalogenide, Ester und Isocyanate. Die gebräuchlichsten direkten Aktivatoren sind N-Acetyl-Caprolactam (monofunktional) und Hexamethylene-1,6-Dicarbamoyl-Caprolactam (bifunktional), wohingegen als indirekte Aktivatoren oft verschiedene Diisocyanate eingesetzt werden. In Abbildung 2-4 sind diese Aktivatoren dargestellt.

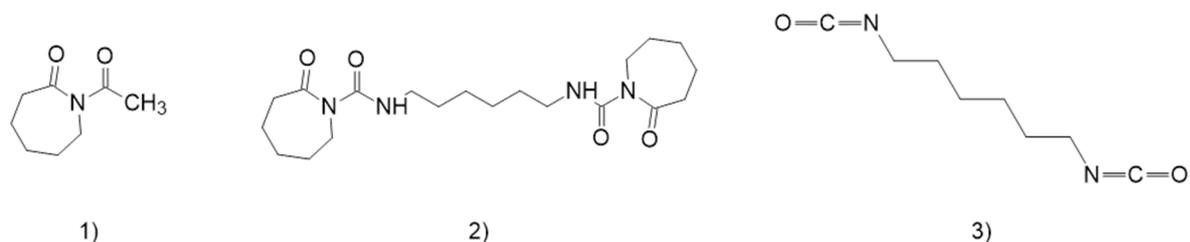


Abbildung 2-4: Strukturformeln verschiedener Aktivatoren: 1) N-Acetyl-Caprolactam (direkt, monofunktional) 2) Hexamethylene-1,6-Dicarbamoyl-Caprolactam (direkt, bifunktional) 3) Hexamethylendiisocyanat (indirekt, bifunktional).

Die Initiatoren werden in der Literatur auch häufig als Katalysatoren bezeichnet und sind meist Alkalisalze von Lactamen. Natriumcaprolactamat ist einer der am häufigsten verwendeten Initiatoren. Ein weiterer kommerzieller Initiator ist das  $\epsilon$ -Caprolactam-Magnesiumbromid, das wegen seiner Stabilität und Funktionsfähigkeit zunehmend eingesetzt wird [43]. Das Magnesiumbromid-Kation ist zudem weniger elektrophil als das Natrium-Kation, was eine höhere Dissoziationsrate und eine geringere Affinität zu Wasser impliziert. Außerdem kann es

die resultierenden Polymereigenschaften verbessern [45]. Darüber hinaus gibt es auch lösungsmittelbasierte, also entsprechend flüssige Initiatoren, wie z.B. Natriumdicaprolactamato-bis-(2-Methoxyethoxy)-aluminat. Diese Initiatoren sind in der Abbildung 2-5 dargestellt.

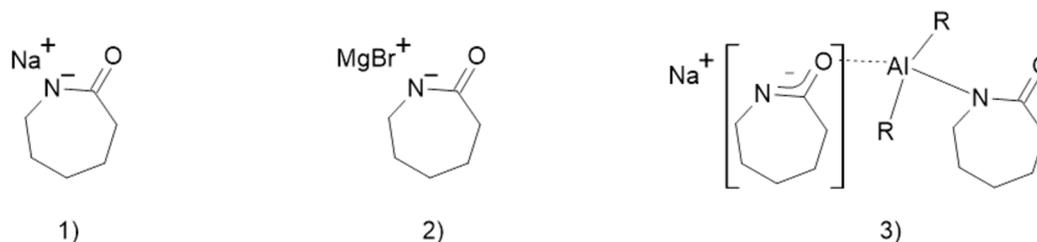


Abbildung 2-5: Strukturformeln verschiedener Initiatoren: 1) Natriumcaprolactamat 2)  $\epsilon$ -Caprolactam-Magnesiumbromid 3) Natriumdicaprolactamato-bis-(2-Methoxyethoxy)-aluminat nach Ref. [46].

Die aktivierte anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 zeichnet sich im Vergleich zur hydrolytischen Polymerisation besonders durch kurze Reaktionszeiten von wenigen Minuten und niedrigen Reaktionstemperaturen zwischen  $140^{\circ}\text{C}$  –  $180^{\circ}\text{C}$  aus. Sie ist abhängig von der Wahl und Konzentration der Aktivatoren und Initiatoren. Ein großer Vorteil der Polymerisation unterhalb der Schmelztemperatur von  $220^{\circ}\text{C}$  von Polyamid-6 besteht darin, dass sie mit einer schnellen Erstarrung aufgrund der ablaufenden Kristallisation einhergeht. Des Weiteren ist ein hoher Umsatz zwischen 96 % – 99 % möglich, wodurch im Umkehrschluss der Restmonomergehalt gering ist. Das Endprodukt weist verbesserte Polymereigenschaften auf, wie z.B. einen hohen Kristallisationsgrad von bis zu 50 % [9, 43, 47–49]. Zudem besitzt anionisch polymerisiertes Polyamid-6 in der Regel eine hohe gewichtsmittlere molare Masse im Bereich von  $10^4$  g/mol –  $10^5$  g/mol [43, 45, 50, 51] und kann bis zu  $10^6$  g/mol ansteigen [41, 47, 52–54].

Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften sowie einer niedrigen Schmelztemperatur von  $\epsilon$ -Caprolactam von  $69^{\circ}\text{C}$  [11] und einer niedrigen Viskosität von etwa 5 mPa·s bei  $100^{\circ}\text{C}$  [12, 13] eignet sich die anionische Polymerisation für unterschiedliche technologische Anwendungen, wie z.B. dem Injektionsverfahren.

### 2.3 Kristallstruktur und Kristallisation von Polyamid-6

Polyamid-6 ist ein teilkristalliner Thermoplast, das heißt es besitzt amorphe und geordnete Bereiche, welche unter anderem die mechanischen Eigenschaften des Polymers beeinflussen. Die geordnete Phase des Polymers wird durch Kristallisation erzeugt. Während der anionischen Polymerisation und des dadurch bedingten Übergangs von Polyamid-6 von flüssig nach fest ordnen sich die Polymerketten in eine geordnete, periodische Struktur und nehmen damit einen energetisch günstigeren Zustand ein. Dieser Vorgang ist mit einer Energiefreisetzung verbunden, weshalb teilkristalline Polymere eine Kristallisationswärme und daher eine

Schmelztemperatur aufweisen [26, 55]. Kettenverflechtungen und -verschlaufungen verhindern, dass alle Polymerketten Kristalle bilden können, weshalb in realen Polymeren neben kristallinen Bereichen auch ungeordnete amorphe Bereiche vorliegen. Die Polymerklasse wird deswegen als teilkristallin bezeichnet [56]. Polyamid-6 besitzt üblicherweise einen Kristallisationsgrad zwischen 35 % – 45 % [26, 57].

Die Besonderheit der Synthese von Polyamid-6 ist, dass Polymerisation und Kristallisation simultan ablaufen können und miteinander konkurrieren [58–60]. Polyamid-6 beginnt typischerweise 20°C – 30°C unterhalb seiner Schmelztemperatur von 220°C, das heißt für Temperaturen kleiner als 190°C zu kristallisieren. Dabei können zwei unterschiedliche Temperaturbereiche für die Kristallisation unterschieden werden. Für niedrige Temperaturen unterhalb von etwa 150°C erfolgt die Kristallisation nach der Polymerisation, wodurch beide Prozesse voneinander getrennt ablaufen. Oberhalb von etwa 150°C erfolgt die Kristallisation zeitgleich mit der Polymerisation [22]. Wenn die Polymerisation von Polyamid-6 bei einer Temperatur durchgeführt wird, die höher ist als die Schmelztemperatur des Polymers ist, findet die Kristallisation erst beim Abkühlen der Schmelze statt.

### 2.3.1 Kristallstruktur und Morphologie

Die Struktur von Polyamid-6 lässt sich auf unterschiedlichen Größenskalen beschreiben und ist in Abbildung 2-6 schematisch dargestellt. Auf molekularer Skala können sich einzelne Polyamid-6 Wiederholungseinheiten parallel oder antiparallel zueinander anordnen und über die Amidgruppen untereinander Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, wodurch ein Kristallgitter entsteht (1). Einzelne Polymerketten können auf Nanometerskala eine sogenannte Lamelle bilden, indem sich die Ketten selbst mehrmals zurückfalten oder sich neue Kettensegmente anlagern. Im Bereich einer Lamelle sind die Polymerketten gestreckt und senkrecht zur Lamellenoberfläche orientiert. Dieselbe Kette kann zu mehreren kristallinen Lamellen gehören, wodurch interlamellare Bindungen entstehen (2). Auf Mikrometerskala können sich kugelförmige Anordnungen von kristallinen Lamellen bilden, die durch amorphe Zonen getrennt sind. Diese Strukturen werden Sphärolithe genannt und wachsen aus zentralen Keimen, bis sie auf andere benachbarte Sphärolithe treffen (3) [26].

Durch die Möglichkeit der parallelen oder antiparallelen Anordnung der Polyamid-6 Ketten entstehen zwei unterschiedliche Kristallphasen. In der  $\alpha$ -Phase besteht das Kristallgitter aus antiparallel ausgerichteten Ketten und ist monoklin [61]. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ketten liegen in derselben Ebene und parallel zur Ebene der Lamellen [61, 62]. Diese Phase ist die thermodynamisch stabilere [63]. Auf der Grundlage von Schmelzenthalpiemessungen, mittels derer die Wärme zum Aufschmelzen der kristallinen Bereiche bestimmt wird, konnte die Schmelzenthalpie einer theoretisch 100 % kristallinen Polyamid-6 Probe in der  $\alpha$ -Phase bestimmt werden und beträgt 241 J/g [64]. Die Dichte der  $\alpha$ -Phase ist 1,23 g/cm<sup>3</sup> [61, 65]. Im Vergleich dazu besitzt die amorphe Phase eine deutlich geringere Dichte von

1,09 g/cm<sup>3</sup> [65]. In der  $\gamma$ -Phase, der zweiten Kristallphase von Polyamid-6, besteht das Kristallgitter aus parallel ausgerichteten Ketten und ist pseudohexagonal [66].

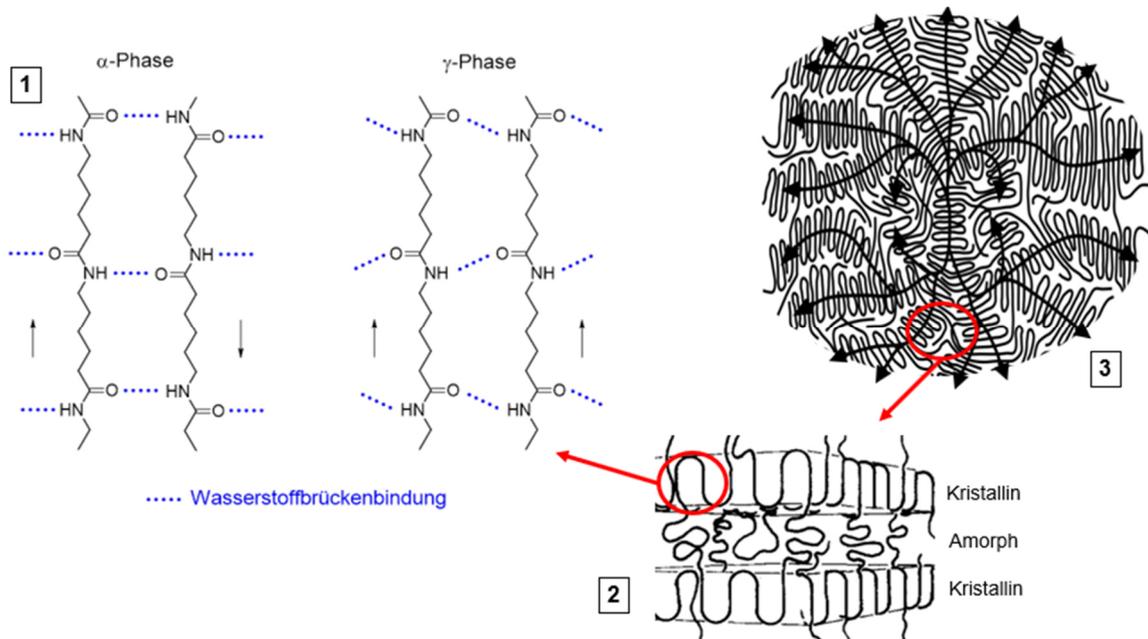


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Kristallmorphologie von Polyamid-6: 1) Parallele und antiparallele Anordnung der Polymerketten in der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Phase 2) Kristalline Lamellenstruktur mit amorphen Bereichen und 3) übergeordnete Sphärolith-Struktur nach Ref. [26, 65].

Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen erfordert, dass sich die Amid-Bindungen um etwa 60° aus der Kettenebene herausdrehen. In der Kettenebene würden ansonsten nur etwa die Hälfte der möglichen Wasserstoffbrückenbindungen bilden [65]. Die Ausrichtung der Wasserstoffbrückenbindungen ist daher nicht mehr parallel zur Ebene der Lamellen und somit thermodynamisch ungünstiger. So beträgt die Schmelzenthalpie einer theoretisch 100 % kristallinen Probe der  $\gamma$ -Phase 239 J/g [64] und deren Dichte ist 1,17 g/cm<sup>3</sup> [61, 65]. Häufig wird für die Bestimmung des kristallinen Anteils von Polyamid-6 durch Messungen der Schmelzenthalpie ein Mittelwert von 240 J/g für theoretisch 100 % kristallines Polyamid-6 herangezogen [59, 64, 65, 67].

Bei isothermer Abkühlung der Polymerschmelze oberhalb von 190°C kristallisiert das Polyamid-6 hauptsächlich in der  $\alpha$ -Phase. Zwischen 190°C und 130°C stellt sich eine Mischform aus  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Phase ein und unterhalb von 130°C entsteht bevorzugt die  $\gamma$ -Phase [68]. Die höchste Kristallisationsrate ist bei etwa 135°C zu beobachten [65, 69]. Unter nicht-isothermen Kristallisationsbedingungen lässt sich die  $\alpha$ -Phase nur mit niedrigen Abkühlraten von unter 5 K/s erzeugen. Die  $\gamma$ -Phase stellt sich bei höheren Abkühlraten von mehr als 20 K/s ein. Bei zu hohen Abkühlraten größer als 100 K/s wird die Kristallisation aus der Polymerschmelze vollständig verhindert [70–72]. Des Weiteren kann durch Nachkristallisation einer amorphen

Probe unterhalb von 160°C die  $\gamma$ -Phase und oberhalb von 190°C die  $\alpha$ -Phase erzeugt werden [73–77]. Durch die Behandlung von Polyamid-6 mit Jod kann die  $\gamma$ -Phase entstehen [78].

Generell wird durch die anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 bevorzugt die  $\alpha$ -Phase erzeugt [79]. Der Anteil der  $\gamma$ -Phase des Kristallgitters kann jedoch durch Verzweigung der Polymerketten erhöht werden [44, 49, 80, 81].

### 2.3.2 Kristallisationsmechanismen

In erster Näherung ist der Kristallisationsmechanismus, der während der anionischen Polymerisation relevant ist, mit dem der Kristallisation aus der Schmelze verwandt. Dieser besteht aus zwei Hauptmechanismen, der Keimbildung und dem Kristallwachstum. Die Kristallisation erfordert zunächst eine Keimbildung. Sie hängt von der Temperatur, der Gegenwart von Keimen aus fremden Substanzen, wie z.B. Verunreinigungen und Nukleierungsmitteln, und den äußeren Bedingungen ab. Die Entstehung eines Keims lässt sich thermodynamisch mit der Gleichung Gl. 2-1 beschreiben [25, 26].

$$\Delta G = V \cdot \Delta G_c + O \cdot \sigma_s \quad \text{Gl. 2-1}$$

Mit  $\Delta G$  [J] wird die auf den gesamten Keim bezogene freie Keimbildungsenthalpie bezeichnet. Ein Keim ist umso stabiler, desto negativer dieser Wert ist.  $\Delta G_c$  [J/m<sup>3</sup>] gibt die freie Kristallisationsenthalpie pro Volumeneinheit an. Sie ergibt sich aus der Differenz der Enthalpie der Moleküle im festen kristallinen Zustand minus der Enthalpie der nur nahgeordneten Makromoleküle im geschmolzenen Zustand. Dieser Wert ist üblicherweise negativ, da einerseits die Temperatur im festen Zustand kleiner ist als im flüssigen und andererseits der geordnete kristalline Zustand für die Moleküle der energetisch günstigere ist. Die Oberflächenenergie wird mit  $\sigma_s$  [J/m<sup>2</sup>] bezeichnet und ist immer positiv, da für die Erzeugung einer neuen Oberfläche stets Energie aufgewendet werden muss.  $V$  [m<sup>3</sup>] und  $O$  [m<sup>2</sup>] stellen schließlich das Volumen und die Oberfläche des Keims dar [26]. Wie in Abbildung 2-7 veranschaulicht überwiegt am Anfang der Keimbildung der Einfluss der Oberflächenenthalpie, welche sich aus dem Produkt der Oberflächenenergie und der Oberfläche ergibt. Es muss erst Energie aufgebracht werden, um Keime, das heißt neue Oberfläche, zu erzeugen. Mit wachsender Keimgröße nimmt gleichzeitig die volumenbezogene Kristallisationsenthalpie, also die Volumenenergie, ab. Wenn durch zufällige Anlagerung von Ketten eine bestimmte kritische Keimgröße  $K_{\text{krit}}$  erreicht wird, dann ist die freie Keimbildungsenthalpie an diesem Punkt maximal, das bedeutet, dass dieser Zustand instabil ist. Entweder der Keim löst sich auf, oder er wächst durch Anlagerung weiterer Ketten und minimiert dadurch seine freie Enthalpie und wird stabiler [25, 26].

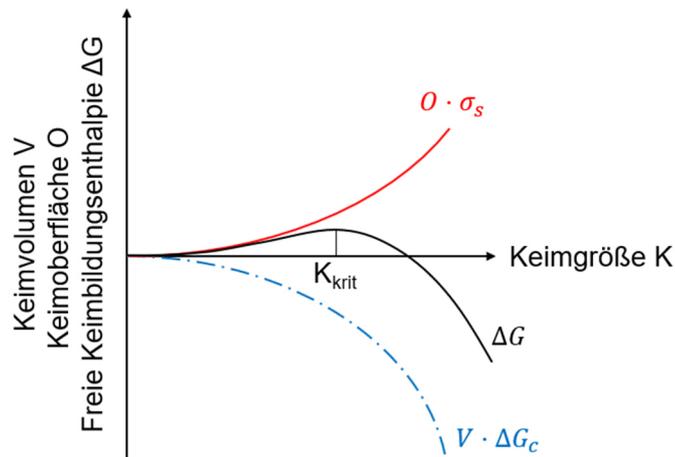


Abbildung 2-7: Freie Keimbildungsenthalpie  $\Delta G$ , Oberflächenenergie und Volumenenergie in Abhängigkeit der Keimgröße  $K$  bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes nach Ref. [25, 26].

Die Kristallisation aus der Schmelze kann nur unterhalb der Schmelztemperatur stattfinden. Die Keimbildungsrate und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit sind dabei stark von der Unterkühlung der Schmelze abhängig. Sie beschreibt die Temperaturdifferenz zwischen der Schmelztemperatur  $T_m$  und der Kristallisationstemperatur  $T_K$ . Je größer die Unterkühlung ist, desto geringer fällt der Kristallisationsgrad des Polymers aus. Wird die Schmelze im Extremfall unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  abgeschreckt, gefriert sie in einem glasartigen Zustand. Leichte Unterkühlung hingegen führt zu einem höheren Kristallisationsgrad [82]. Um eine stabile Keimbildung zu initiieren und damit eine optimale Kristallwachstumsgeschwindigkeit zu realisieren, muss demnach die Temperatur zwischen  $T_g$  und  $T_m$  liegen. So ist gewährleistet, dass einerseits der amorphe Zustand mobil ist, das heißt die Makromoleküle beweglich bleiben und andererseits die Keimbildungsrate ausreichend hoch ist, um eine kritische Keimgröße schnell zu erreichen [26].

Bei der anionischen Polymerisation von Polyamid-6 wird zwischen zwei Arten möglicher Primärkeime unterschieden. Der erste Typ wird durch eine Anordnung von Oligomeren gebildet und benötigt zur Bildung eine bestimmte Konzentration an Oligomeren im Medium. Der zweite Typ wird durch eine wachsende Kette gebildet, die sich auf sich selbst zurückfaltet und damit eine bestimmte Mindestlänge benötigt [83, 84]. Die Keimung kann daher nicht zu Beginn der Polymerisation erfolgen [79, 85]. Sobald die Keime eine bestimmte kritische Größe überschreiten, beginnen sie zu wachsen und bilden Lamellen. Wenn das Löslichkeitsprodukt der Lamellen im Medium überschritten wird, fallen diese aus und das anfangs homogene Medium wird heterogen und trüb [79]. Die Zunahme der Länge der Polymerketten bedingt durch die Polymerisation führt weiterhin zu einer Zunahme der Viskosität bis hin zur Verfestigung des Mediums.

Das Kristallwachstum erfolgt ausgehend von den Kristallisationskeimen. Es lagern sich sukzessive neue Kettensegmente durch Faltung oder Addition neuer Ketten an der Kristallwachstumsfront, also den Lamellen an, wobei die einzelnen Ketten untereinander durch inner- und intermolekulare Bindungskräfte, wie z.B. der Wasserstoffbrückenbindung, verbunden sind. Diese Anlagerungen bilden eine neue Schicht oder vervollständigen eine bereits gebildete Schicht. Die Polymerisation setzt sich an der Oberfläche der Lamellen fort [27, 79]. Sie findet in der amorphen Phase zwischen den Lamellen statt und kann zu interlamellarer Kristallisation führen und somit größere Lamellen erzeugen [79]. Die bevorzugte Bildung der  $\alpha$ -Phase während der anionischen Polymerisation impliziert, dass in der ersten homogenen Phase der Polymerisation die entstehenden Polymere in antiparalleler Stellung kristallisieren müssen [79]. In Abbildung 2-8 ist ein möglicher Kristallisationsmechanismus während der anionischen Polymerisation schematisch dargestellt.

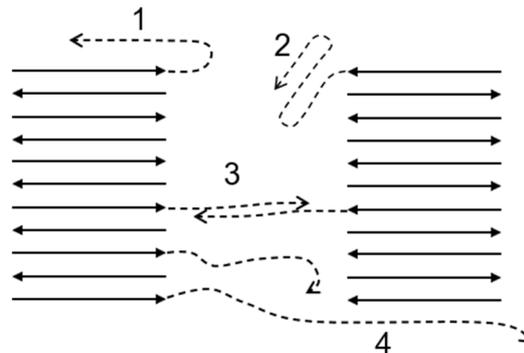


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung zum Kristallisationsmechanismus während der Synthese von Polyamid-6 nach Ref. [79]: Kristallisation durch Kettenfaltung (1,2) und interlamellare Kristallisation (3,4).

Die gestrichelten Pfeile zeigen die Richtung des Kettenwachstums an und die durchgezogenen Linien mit der antiparallelen Anordnung ( $\alpha$ -Phase) stellen die zu Lamellen kristallisierten Polymerketten dar. Mit fortschreitender Polymerisation sollten sich die wachsenden Ketten in einer ähnlichen antiparallelen Anordnung anlagern. Es werden zwei Arten der Kristallisation von Segmenten unterschieden. Im Falle von (1) und (2) geht die Anlagerung der Segmente mit dem Zurückfalten der Ketten einher, während bei (3) und (4) die Anlagerung an freie Moleküle einer benachbarten Lamelle oder an eine benachbarte Lamelle selbst erfolgen kann, wodurch die interlamellaren Bindungen entstehen [79]. Die erzeugten Lamellen können dann Sphärolithe bilden [43, 79, 86, 87], die mit fortschreitender Polymerisation immer größer und kompakter werden. Die Sphärolithe sind außerdem unlöslich in der  $\epsilon$ -Caprolactam Schmelze [43, 79], was zu einer Phasentrennung zwischen flüssig und fest führt.

Da durch die Kristallisation das Reaktionsmedium während der Polymerisation heterogen wird, können die Konzentrationen der reaktiven Spezies und damit die Synthese beeinflusst werden. Es können zwei Fälle unterschieden werden. Im ersten Fall kann die Konzentration

der reaktiven Spezies in der amorphen Phase zunehmen, da die Kristalle ein bestimmtes Volumen einnehmen und somit das restliche Volumen reduziert wird. Die Kristallisation könnte einen autokatalytischen Effekt auf die Polymerisation in der amorphen Phase induzieren und damit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen [88]. Im zweiten Fall kann eine schnelle Kristallisation zum Einschluss von reaktiven Spezies in den Kristallen führen. Dadurch würde die Konzentration der reaktiven Spezies abnehmen, was die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt und den endgültigen Umsatz reduziert [22, 58, 79, 89, 90].

## 2.4 Einfluss verschiedener Parameter auf die anionische Polymerisation

### 2.4.1 Aktivator und Initiator

Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, beschleunigt die Zugabe eines Initiators und eines Aktivators die Reaktionsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6. Die Kombination beider Komponenten ist entscheidend, da ein Initiator allein lediglich eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit ergibt und ein Aktivator allein die Reaktion nicht starten kann. Ihre Art und Konzentration beeinflussen die Polymerisation in Bezug auf die Molekulargewichtsverteilung, das Vorhandensein von Unregelmäßigkeiten oder Verzweigungen innerhalb der Polymerkette, die Kristallstruktur und die Morphologie [18, 44, 49, 57, 81, 91].

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist maßgeblich von der Wahl der Initiator-Aktivator Kombination abhängig. Die Dissoziationsgeschwindigkeit und damit die Aktivität des Initiators nimmt mit zunehmender Größe des Kations ab. Das liegt daran, dass mit zunehmender Größe des Kations das Ionisationspotential abnimmt und die Mobilität eingeschränkt ist. Ein alternativer Weg zur Erzeugung der notwendigen Anionen für die anionische Polymerisation ist die Komplexbildung zwischen dem Aktivator und dem Kation des Initiators [18, 41, 92, 93]. Allerdings sind nicht alle Kombinationen aus Aktivator und Initiator in der Lage, einen Komplex zu bilden. Zum Beispiel führt die Kombination aus dem Initiator Natriumcaprolactamat und dem Aktivator Hexamethylene-1,6-Dicarbamoyl-Caprolactam sowie aus dem Initiator  $\epsilon$ -Caprolactam-Magnesiumbromid und dem Aktivator N-Acetyl-Caprolactam zu Komplexbildung. So steigt in diesem Fall der Umsatz in Abhängigkeit der Zeit exponentiell an und die Polymerisationsgeschwindigkeit ist demnach hoch [18]. Bei der Kombination des Initiators Natriumcaprolactamat und des Aktivators N-Acetyl-Caprolactam werden keine Komplexe gebildet. Hier werden  $\epsilon$ -Caprolactam-Anionen durch Dissoziation nur in geringen Mengen erzeugt, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit gering ist [18].

Die Konzentrationen von Initiator und Aktivator und deren Verhältnis haben auch direkten Einfluss auf die Polymerisation [41, 57, 67, 86, 94–99]. Eine Erhöhung der Initiatorkonzentration führt zu höheren Polymerisationsraten, da mehr  $\epsilon$ -Caprolactam-Anionen gebildet werden

[18, 41, 86, 100]. Andererseits kann die Zugabe von mehr Initiator dazu führen, dass ungewollte Nebenreaktionen, wie Verzweigungen, begünstigt werden [41, 100]. Des Weiteren nimmt der endgültige Umsatz ab. Ein Grund dafür ist, dass für jedes zugesetzte Initiatormolekül ein Kation eingeführt wird, das durch ein  $\epsilon$ -Caprolactam-Anion kompensiert werden muss. Somit ist eine 100 % Umwandlung des Monomers nicht erreichbar. Ein anderer Grund für die Verringerung des endgültigen Umsatzes durch Zugabe von mehr Initiator ist auf die exotherme Natur der anionischen Polymerisation zurückzuführen. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zugabe von mehr Initiator zunimmt, steigt die Temperatur und das Ring-Ketten-Gleichgewicht verschiebt sich zur Seite des Monomers [18].

Weiterhin steigt die Anzahl der Wachstumszentren mit der Erhöhung der Aktivatorkonzentration, wodurch die Polymerisationsgeschwindigkeit zunimmt [43]. Die Länge der gebildeten Polymerketten nimmt jedoch ab, da aufgrund der höheren Menge an Initiationspunkten mehr Polymerketten gleichzeitig zu wachsen beginnen [41, 43, 44, 52, 58].

Darüber hinaus ist zu beachten, dass ein äquivalentes Verhältnis der molaren Konzentrationen von Aktivator und Initiator, unter Berücksichtigung der Anzahl der funktionellen Gruppen, für die anionische Polymerisation vorteilhaft sein kann [42, 101, 102]. So kann ein Polymer mit optimierten Eigenschaften hinsichtlich Polymerisationsgeschwindigkeit und Umsatz synthetisiert werden und die Bildung ungewollten Nebenprodukten minimiert werden.

#### 2.4.2 Feuchtigkeit

Ein Nachteil der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 ist, dass sie stark von Fremdmolekülen beeinflusst ist. Fremdmoleküle, die in der Lage sind Protonen leicht abzugeben, können mit den freien  $\epsilon$ -Caprolactam-Anionen reagieren und damit die Polymerisation deaktivieren. Die anionische Polymerisation ist daher besonders empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, die die Polymerisationsgeschwindigkeit und den Umsatz verringert oder sogar die Reaktion deaktiviert [20, 41, 52, 79, 103–106]. Abbildung 2-9 veranschaulicht die Auswirkung von Wasser auf die Polymerisation, wobei M für Natrium oder Magnesiumbromid steht. Ein Grund für die Verlangsamung der Polymerisation ist die Deaktivierung des Initiators, wodurch die Konzentration der reaktiven Spezies reduziert wird (1). Zudem ist die Hydrolyse eines  $\epsilon$ -Caprolactam-Rings durch das gebildete Metallhydroxid MOH möglich. Dies führt zur Bildung eines M-Salzes der  $\epsilon$ -Aminocaprinsäure, was die Basizität des Mediums und damit die Polymerisationskinetik beeinflusst (2). Schließlich können auch Abbruchreaktionen durch Hydrolyse der Wachstumszentren unter Bildung von Carboxylgruppen auftreten. Dadurch nimmt die Anzahl der Wachstumszentren ab, weshalb die Polymerisationsgeschwindigkeit zusätzlich abnimmt (3) [103].

Insgesamt führt der Verbrauch des Initiators zu einer Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit und einer Verringerung des endgültigen Umsatzes [103]. Besondere Aufmerksamkeit muss daher den Bedingungen für die Lagerung und Handhabung der reaktiven Substanzen gegeben

werden. Des Weiteren müssen die Bedingungen während der Polymerisation möglichst wasserfrei sein.

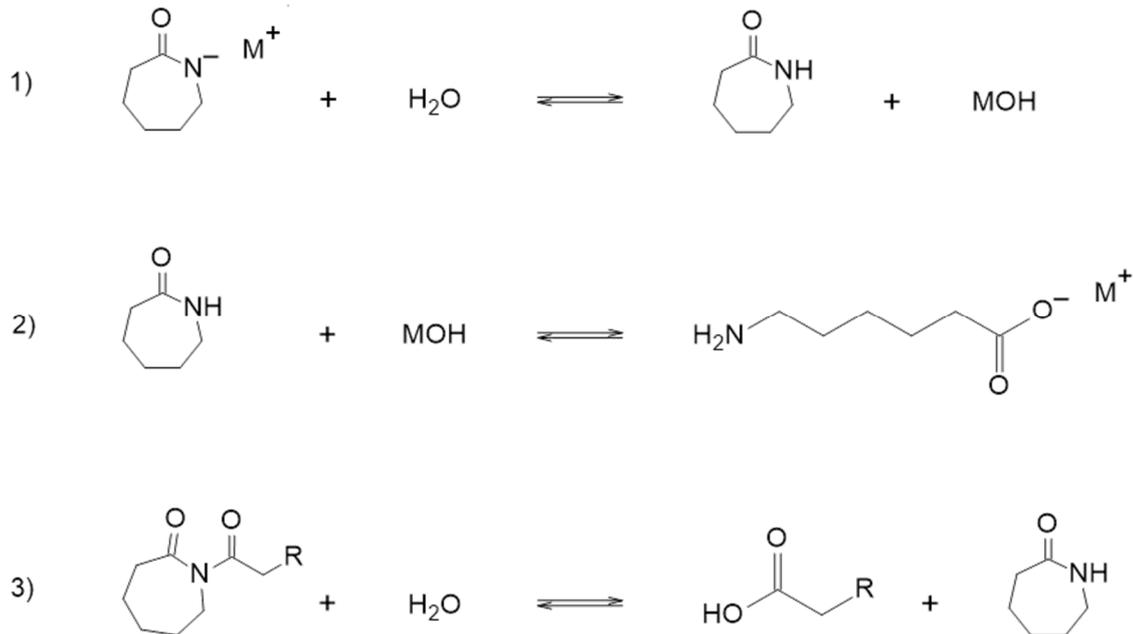


Abbildung 2-9: Einfluss von Wasser auf die anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6: 1) Deaktivierung des Initiators 2) Erzeugung eines M-Salzes der  $\epsilon$ -Aminocapronsäure durch Hydrolyse von  $\epsilon$ -Caprolactam 3) Abbruchreaktion durch Hydrolyse der Wachstumszentren.

### 2.4.3 Temperatur

Die Polymerisationstemperatur hat einen starken Einfluss auf die Polymerisations- und Kristallisationsprozesse, wodurch sie zu einem der wichtigsten Parameter der anionischen Polymerisation wird. Abhängig von der Temperatur können Polymerisations- und Kristallisationsprozesse simultan oder getrennt voneinander ablaufen, weshalb ein Optimum für beide Prozesse angestrebt werden sollte. Die Polymerisationstemperatur wirkt sich auf Eigenschaften wie z.B. Umsatz, Molekulargewichtsverteilung, Kristallisationsgrad, mechanische Eigenschaften und Dichte, des synthetisierten Polymers aus. Dieser Einfluss der Polymerisationstemperatur auf die Polymereigenschaften wurden beispielsweise von Rijswijk et al. detailliert untersucht [17].

Generell gilt, dass eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit führt [17, 43, 47, 107]. Das führt dazu, dass bei Temperaturen oberhalb von 160°C die anionische Polymerisation nur wenige Minuten dauert. Zudem nimmt das mittlere Molekulargewicht stark mit zunehmender Polymerisationstemperatur zu [17], wobei eine höhere Temperatur zu mehr Verzweigungsreaktionen und damit zu einer breiteren Molekulargewichtsverteilung führen kann. Bei Reaktionen, die mit N-Carbamoyl-Lactam aktiviert sind, können sich oberhalb von 160°C die Aktivoren zersetzen bzw. deblockieren [108]. Dies führt zur Bildung einer Isocyanat-Gruppe, die mit dem Amid einer wachsenden Kette zu einer

Verzweigung reagieren kann. Dies kann bei mono- oder bifunktionellen N-Carbamoyl-Lactamen vorkommen. Bei letzteren bleiben die Kettenenden aktiv und polymerisieren oder verzweigen sich weiter [17].

Der Umsatz hat ein Maximum bei Temperaturen zwischen  $150^{\circ}\text{C}$  –  $155^{\circ}\text{C}$  und nimmt mit steigender Polymerisationstemperatur wieder ab [17, 49]. Ein Grund dafür ist, dass sich bei hohen Temperaturen das Ring-Ketten-Gleichgewicht der anionischen Polymerisation zur Monomer-Seite hin verschiebt. Zudem können die auftretenden Verzweigungsreaktionen bei hohen Temperaturen den Umsatz weiter verringern, da mit jedem Verzweigungspunkt die Anzahl der reaktiven Kettenenden um eins reduziert wird [17]. Für kleinere Temperaturen wie etwa  $140^{\circ}\text{C}$  nimmt ebenfalls der Umsatz ab, da hier die Kristallisationsgeschwindigkeit höher ist. Eine schnelle Kristallisation kann zum Einschluss von  $\epsilon$ -Caprolactam in den Kristallen führen. Dadurch würde die Konzentration der reaktiven Spezies abnehmen, was den endgültigen Umsatz reduziert [17, 22, 58, 79, 89, 90] und eine weiße Färbung auf der Oberfläche von Polyamid-6 Proben hinterlässt [17].

Der Kristallisationsgrad nimmt mit der Erhöhung der Polymerisationstemperatur ab. Das liegt einerseits daran, dass bei höheren Polymerisationstemperaturen der Kristallisationsgrad im Gleichgewicht niedriger ist, was durch die höhere thermische Bewegung der Polymerketten verursacht wird. Ebenso ist die Kristallisationsneigung bei höheren Temperaturen geringer, sodass es auch immer länger dauert, bis dieses Gleichgewicht erreicht wird. Der endgültige Kristallisationsgrad wird erreicht, wenn die Temperatur in der anschließenden Abkühlphase unter die Glasübergangstemperatur sinkt, wodurch die Ketten ihre Mobilität verlieren [17]. Andererseits nehmen die Verzweigungen im Polymer durch die Erhöhung der Polymerisationstemperatur zu, wodurch die Kristallbildung gestört und der Kristallisationsgrad verringert wird [81, 109]. Die Polymerisation bei etwa  $145^{\circ}\text{C}$  bis  $150^{\circ}\text{C}$  ergibt den höchsten Kristallisationsgrad von etwa 50 % [18, 49]. Die dichtere Packung in der kristallinen Phase führt zu einer höheren Dichte des Polyamid-6, was für die mechanischen Eigenschaften von Vorteil ist [52].

Der Polymerisations- und Kristallisationsprozess führt zu einer Volumenschwindung von etwa 10 % [110]. Je niedriger die Polymerisationstemperatur ist, desto höher ist die Kristallisationsgeschwindigkeit und damit auch die Geschwindigkeit, mit der die Schwindung voranschreitet. Bei der Polymerisation in einer Form erwärmt sich die reaktive Mischung, bestehend aus  $\epsilon$ -Caprolactam, Initiator und Aktivator, von außen nach innen, sodass die Polymerisation in der gleichen Richtung abläuft. Bei realen Prozessen wird die reaktive Mischung vor der Injektion in eine Form vorgeheizt, weshalb der Temperaturunterschied nicht groß ist. Die Kristallisation läuft simultan oder erst nach der Polymerisation ab. Die resultierende Schwindung wird zunächst durch das Fließen der flüssigen, niedrigviskosen reaktiven Mischung innerhalb der Form kompensiert, sofern neue reaktive Mischung im Prozess nachgeliefert wird. Solange dieser Fluss aufrechterhalten werden kann, entsteht ein hohlraumfreies Polymer. Bei einer

Polymerisationstemperatur von etwa 140°C ist die Kristallisationsgeschwindigkeit und damit die Schwindungsrate so hoch, dass der Fluss von flüssiger reaktiver Mischung innerhalb der Form nicht ausreicht, um die Schwindung auszugleichen, oder die Viskosität des Mediums bereits so hoch ist, dass es nicht mehr fließfähig ist. Dadurch können Poren entstehen, in denen überschüssiges  $\epsilon$ -Caprolactam zurückbleibt. Die Poren reduzieren schließlich die Dichte und mindern die mechanischen Eigenschaften des Polymers [17].

Für die meisten teilkristallinen Polymere sind die mechanischen Eigenschaften überwiegend durch den Kristallisationsgrad und den Umsatz beeinflusst. Da der Kristallisationsgrad und der Umsatz mit zunehmender Polymerisationstemperatur abnehmen, wird eine Abnahme in Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit mit zunehmender Polymerisationstemperatur erwartet. Allerdings führt eine zu niedrige Polymerisationstemperatur zu einer sehr hohen Kristallisationsrate, wodurch reaktive Spezies in Kristallen eingeschlossen werden und der Umsatz und die strukturelle Integrität des Materials reduziert werden. Das führt letztlich zu reduzierten mechanischen Eigenschaften des synthetisierten Polymers [17, 43].

## 2.5 Kinetische Modelle zur Polymerisation und Kristallisation von Polyamid-6

Die anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 besteht aus zwei exothermen Prozessen, der Polymerisation und der Kristallisation. Beide Prozesse können in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur gleichzeitig oder getrennt voneinander ablaufen und bestimmen maßgeblich die resultierenden Polymereigenschaften. Die Polymerisations- und Kristallisationsgeschwindigkeiten hängen stark von der chemischen Zusammensetzung der reaktiven Mischung, der Polymerisationstemperatur, sowie der Temperaturführung ab [67, 111–114]. Die Vorhersage der Kinetik von Polymerisation und Kristallisation während der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 ist für ein allgemeines Verständnis von wesentlicher Bedeutung. Damit können beispielsweise die Prozessparameter industrieller Verfahren eingegrenzt, oder auch Werkzeuge ausgelegt werden, sowie Simulationsmodelle von industriellen Prozessen verbessert werden. Die bisher in der Literatur verwendeten kinetischen Modelle zur Beschreibung des Umsatzes in Abhängigkeit der Zeit sind für die anionische Polymerisation von Ageyeva et al. [115] zusammengefasst.

### 2.5.1 Kinetische Modelle für die Polymerisation

Die Kinetik der anionischen Polymerisation kann auf zwei Arten beschrieben werden, mechanistisch und semi-empirisch. Der mechanistische Ansatz [92, 96, 99, 100, 116] berücksichtigt alle Nebenreaktionen und ist aufgrund der komplexen Chemie der anionischen Polymerisation wenig praktikabel. Der semi-empirische Ansatz [39, 94, 97, 99, 102, 117–119] beschreibt die

Polymerisation phänomenologisch und fasst alle Nebenreaktionen zusammen. Der semi-empirische Ansatz wird meist für die kinetische Beschreibung der anionischen Polymerisation verwendet und wird im Folgenden beschrieben.

Für die kinetische Modellierung muss die Annahme gelten, dass die zeitliche Änderung einer Messgröße der Reaktionsgeschwindigkeit eines chemischen Prozesses entspricht. Bei dynamischen Differenzkalorimetrie-Messungen wird angenommen, dass die freigesetzte Wärmemenge  $Q(t)$  bei einer exothermen Polymerisationsreaktion direkt proportional zum Umsatz  $\alpha(t)$  ist [120]. Der Umsatz  $\alpha(t)$  zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  ist demnach gegeben durch das Verhältnis der zum Zeitpunkt  $t$  freigesetzten Wärmemenge  $Q(t)$  zu der gesamten freiwerdenden Polymerisationswärme  $Q_p$ . Dieser Zusammenhang ist in der Gleichung Gl. 2-2 dargestellt.

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_p} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Durch die zeitliche Ableitung des Umsatzes ergibt sich schließlich die Reaktionsgeschwindigkeit und ist in der Gleichung Gl. 2-3 gezeigt.

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \frac{\dot{Q}(t)}{Q_p} \quad \text{Gl. 2-3}$$

Um die Reaktionsgeschwindigkeit eines chemischen Prozesses mathematisch beschreiben zu können, müssen der Anteil der chemischen Reaktion und die Temperaturabhängigkeit voneinander getrennt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann demnach wie in Gleichung Gl. 2-4 beschrieben werden.

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad \text{Gl. 2-4}$$

Dabei stellen  $k(T)$  die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und  $f(\alpha)$  das Reaktionsmodell dar, welches durch eine mathematische Funktion beschrieben wird. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik kann generell mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung Gl. 2-5 dargestellt werden.

$$k(T) = p \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Gl. 2-5}$$

$p$  [ $s^{-1}$ ] ist ein prä-exponentieller Faktor, der die Anzahl der Kollisionen der Moleküle pro Zeiteinheit beschreibt,  $E$  [J/mol] ist die Aktivierungsenergie der Reaktion,  $R$  [J/(mol·K)] die universelle Gaskonstante und  $T$  [K] die Temperatur. Die Aktivierungsenergie  $E$  ist die Energie, die für den Start der Polymerisationsreaktion bereitgestellt werden muss. Mit Beginn der Polymerisation sinkt die innere Energie des Systems und die Energiedifferenz zwischen dem Ausgangs- und Endzustand wird als exotherme Energie frei.

Die vollständige Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit kann durch die Kombination von Gl. 2-4 und Gl. 2-5 dargestellt werden und ist in der Gleichung Gl. 2-6 beschrieben.

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) p \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Gl. 2-6}$$

Für die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit während einer dynamischen Temperaturführung muss die Zeitabhängigkeit der Temperatur eingeführt werden. Demnach ergibt sich aus Gl. 2-6 mit der Heizrate  $v$  folgende Gleichung Gl. 2-7.

$$\frac{d\alpha}{dT} = f(\alpha) \frac{p}{v} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Gl. 2-7}$$

mit  $v = \frac{dT}{dt}$

Es existieren unterschiedliche kinetische Modelle zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6. Das Malkin-Modell ist das älteste und am häufigsten verwendete kinetische Modell und wurde in den 1980er Jahren entwickelt [97, 102, 117, 121, 122]. Dieses Modell wurde beispielsweise zur Simulation von Polymerisationsversuchen in einem adiabatischen Reaktor [58] und zur isothermen Synthese mittels dynamische Differenzkalorimetrie verwendet [94, 97].

Das Camargo-Modell [123] stellt eine Erweiterung des Malkin-Modells dar und wurde dazu verwendet, um ebenfalls die Polymerisation in einem adiabatischen Reaktor zu beschreiben [89, 91, 111, 124–127].

Weiterhin gibt es das Lin-Modell [99], welches aber weniger Übereinstimmung mit den experimentellen Daten als das Malkin-Modell zeigte [111].

Schließlich wurde die Verwendung des Kamal-Sourour-Modells [118, 119] durch Teuwen et al. [126] vorgeschlagen, das ursprünglich für die Aushärtung von Epoxidharzen entwickelt wurde. Dieses Modell ist in der Gleichung Gl. 2-8 dargestellt.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha)^n + k_2(1 - \alpha)^n \alpha^m \quad \text{Gl. 2-8}$$

$$\text{mit } k_i = p_i \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right)$$

Dabei sind  $m$  und  $n$  dimensionslose partielle Reaktionsordnungen, die als Summe die Gesamtordnung der Reaktion darstellt und die Geschwindigkeit der Reaktion in Abhängigkeit der Konzentration der Reaktionsteilnehmer beschreibt. Idealerweise entspricht die Reaktionsordnung der Stöchiometrie bei Elementarreaktionen. Weiterhin stellen  $k_1$  und  $k_2$  [ $s^{-1}$ ] die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik dar, die durch die Arrhenius-Gleichung definiert sind (siehe Gl. 2-5).

Das Kamal-Sourour-Modell setzt sich aus der Summe von zwei Reaktionen zusammen. Der erste Summand stellt eine  $n$ -te Ordnung Reaktion dar und der zweite Summand eine autokatalytische Reaktion. Das autokatalytische Verhalten der anionischen Polymerisation lässt sich dadurch erklären, dass während der Reaktion die Konzentration des Initiators sowie die Menge der vom Aktivator erzeugten Wachstumszentren etwa gleichbleiben, jedoch die Konzentration des Monomers abnimmt. Dadurch steigt im Fortlauf der Reaktion die Konzentration der reaktiven Spezies und die Anzahl der Wachstumszentren, was zu einer weiteren Beschleunigung der Reaktion führt [126].

Das Kamal-Sourour-Modell wurde mit experimentellen Daten von einer anionischen Polymerisation in einem adiabatischen Reaktor validiert [111]. Das Modell konnte auch mit Daten, die mittels dynamische Differenzkalorimetrie gewonnen wurden, bestätigt werden. Dabei wurde der Polymerisationsanteil mit Hilfe einer mathematischen Funktionen isoliert und getrennt modelliert [114].

### 2.5.2 Kinetische Modelle für die Kristallisation

Da die Polymerisation und die Kristallisation simultan oder zeitlich verzögert voneinander auftreten können, muss die Kristallisationskinetik auch in der allgemeinen Modellierung der anionischen Polymerisation berücksichtigt werden. Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, ist der Kristallisationsmechanismus mit dem der Kristallisation aus der Schmelze verwandt. Basierend auf den klassischen Modellen für die Schmelzkristallisation [128–131] wurden einige neue Kristallisationsmodelle für die anionische Polymerisation vorgeschlagen.

Die Avrami-Kolmogorov-Gleichung wurde von Bolgov et al. [94] zur Beschreibung der Kristallisationskinetik während der anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 unter isothermen Bedingungen genutzt. Die Anwendung der Avrami-Kolmogorov-Gleichung ist jedoch auf isotherme Polymerisationsbedingungen begrenzt und kann nur einfache Kristallisationsprozesse abbilden [115].

Malkin et al. [97, 132–134] schlagen eine autokatalytische Gleichung zur Beschreibung der Kristallisation während der anionischen Polymerisation vor. Sie beschreiben die Bildung der kristallinen Phase als die Summe zweier Prozesse, der Keimbildung und dem anschließenden Kristallwachstum. Das Malkin-Modell kann allgemein für isotherme und dynamische Temperaturführungen angewendet werden.

Das Lee-Kim-Modell [89] erweiterte das Malkin-Modell mit der Annahme, dass die Keimbildungsrate im Vergleich zur Kristallwachstumsrate vernachlässigbar ist, die Keimbildung heterogen stattfindet und das Kristallwachstum über die Bildung von dreidimensionalen Sphärolithe geschieht.

Das Kim-Modell [91, 124] modifiziert die klassische Avrami-Kolmogorov-Gleichung weiter und führte zusätzlich den Umsatz der Polymerisation und eine Zeit für die Initiierung der Kristallisation ein, da die Kristallisation erst nach der einem gewissen Umsatz der Polymerisation ablaufen kann.

Schließlich wurde von Vicard et al. [113, 135] das differentielle Nakamura-Modell [136–138] verwendet, das eine verallgemeinerte Form der Avrami-Kolmogorov-Gleichung darstellt. Das differentielle Modell ermöglicht es, isotherme und nicht-isotherme Bedingungen einfach zu modellieren und ist in Gleichung Gl. 2-9 dargestellt. Diese Gleichung wird auch als Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)-Gleichung bezeichnet.

$$\frac{d\beta(t - t_{c,0})}{dt} = nk(T)(1 - \beta) \ln\left(\frac{1}{1 - \beta}\right)^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{Gl. 2-9}$$

Dabei beschreibt  $\beta(t)$  den Kristallisationsgrad zum Zeitpunkt  $t$  und die zeitliche Ableitung davon ist die Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit wird mit  $k(T)$  bezeichnet, welche durch die Arrhenius-Gleichung definiert ist (siehe Gl. 2-5). Weiterhin ist  $n$  die Avrami-Konstante, welche die Art der Keimbildung und des Kristallwachstums beschreibt, und  $t_{c,0}$  ist die Initiierungszeit der Kristallisation.

### 2.5.3 Kopplung der Polymerisations- und Kristallisationsmodelle

Die Kopplung zwischen der Polymerisation und der Kristallisation kann durch den erzeugten Gesamtwärmestrom pro Masse  $\Phi(t)$  [W/g] beschrieben werden, der aus der Summe der Wärmeströme von Polymerisation  $\Phi_P(t)$  und Kristallisation  $\Phi_K(t)$  besteht und in Gleichung Gl. 2-10 dargestellt ist.

$$\phi(t) = \phi_P(t) + \phi_K(t) \quad \text{Gl. 2-10}$$

Um eine einfache Beschreibung der anionischen Polymerisation durchzuführen, kann angenommen werden, dass Polymerisation und Kristallisation parallel und unabhängig voneinander ablaufen [114]. Die bei der Reaktion freigesetzte Gesamtwärme  $Q_R$  ist dann die Summe der Polymerisationswärme  $Q_P$  und Kristallisationswärme  $Q_K$ .

Diese Vereinfachung beschreibt jedoch nicht exakt die physikalisch-chemischen Prozesse, da die Kristallisation erst nach einem gewissen Grad der Polymerisation ablaufen kann [97]. Um diese Kopplung abzubilden, wurde vorgeschlagen, dass der Kristallisationsterm vom Umsatz  $\alpha(t)$  abhängt [94, 97]. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung Gl. 2-11 beschrieben.

$$\phi(t) = Q_P \frac{d\alpha(t)}{dt} + Q_K \frac{d\beta(t)}{dt} \alpha(t) \quad \text{Gl. 2-11}$$

Die polymerisierte Phase trägt so in jedem Moment der Synthese zur laufenden Kristallisation bei. Jedoch wird mit dieser Gleichung nicht die Möglichkeit abgebildet, dass bei niedrigen Polymerisationstemperaturen die schnelle Kristallisation die Polymerisation beeinflussen kann, wie es in im Kapitel 2.4.3 beschrieben wurde.

## 2.6 Eigenschaften von Polyamid-6

Polyamid-6 ist ein technisches Polymer und gehört zu den teilkristallinen Thermoplasten. Einige exemplarische Eigenschaften von Polyamid-6 sind in der Tabelle 2-1 aufgelistet, wobei die mechanischen, chemischen und thermischen Eigenschaften vom Umsatz und dem Kristallisationsgrad beeinflusst sind.

Tabelle 2-1: Eigenschaften von Polyamid-6 [26, 43, 47].

Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,12 – 1,15
Wasseraufnahme (trocken – nass) [Gew.-%]	0,2 – 9,5
Zugmodul E [MPa] nach ISO 527	600 – 2800
Zugfestigkeit $\sigma_s$ [MPa] nach ISO 527	45 – 80
Bruchdehnung $\epsilon_b$ [%] nach ISO 527	5 – 60
Glasübergangstemperatur $T_g$ [°C]	-8 – 78
Schmelztemperatur $T_m$ [°C]	220
Kristallisationsgrad $\beta$ [%]	30 – 50
Umsatz $\alpha$ [%]	< 99
Gewichtsmittlere molare Masse $M_w$ [g/mol]	50.000 – 200.000

Polyamid-6 hat eine geringe Dichte von 1,12 g/cm<sup>3</sup> – 1,15 g/cm<sup>3</sup> und nimmt in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen, insbesondere von der Temperatur und dem Feuchtegehalt, stark Wasser auf. Diese Wasseraufnahme ist bei Polyamid-6 im Vergleich zu anderen Polymeren besonders stark ausgeprägt [139, 140]. Wassermoleküle können in die weniger dicht gepackte amorphe Phase diffundieren und dort Wasserstoffbrückenbindungen mit den Amidgruppen des Polyamid-6 ausbilden. Durch einen zunehmenden Kristallisationsgrad kann dieser Effekt reduziert werden. Die Wechselwirkung von Wasser mit der amorphen Phase von Polyamid-6 ist in der Abbildung 2-10 dargestellt.

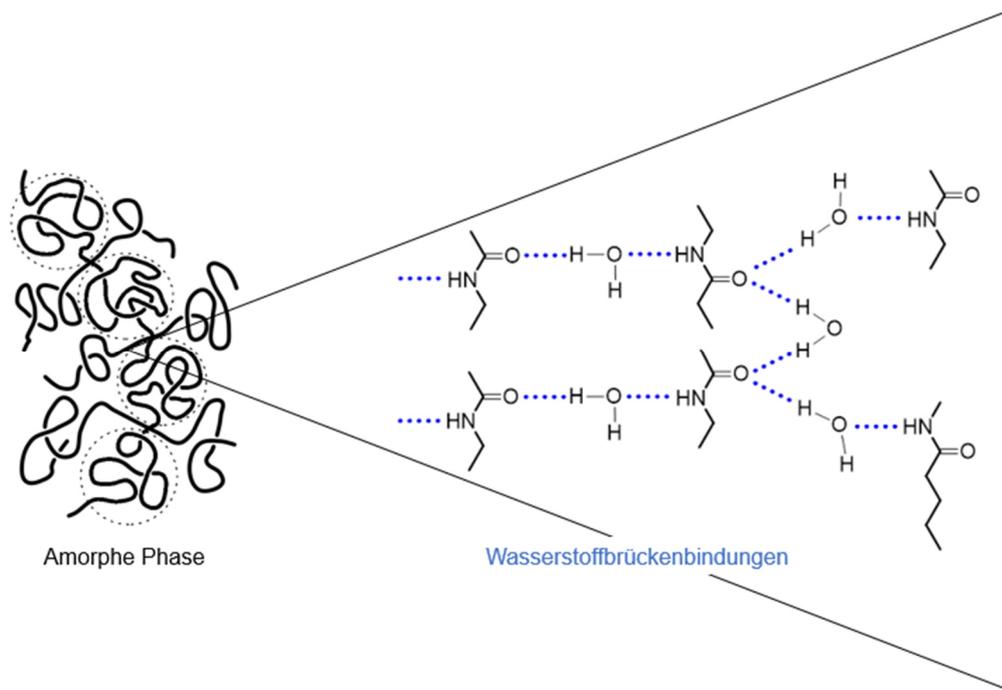


Abbildung 2-10: Wechselwirkungen von absorbiertem Wasser mit der amorphen Phase von Polyamid-6 nach Ref. [141].

Ein wichtiger Anhaltspunkt für den Einfluss von Temperatur und Feuchtigkeit auf die Eigenschaften von Polyamiden ist die Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Die Einlagerung von Wasser wirkt plastifizierend, was eine Abnahme von  $T_g$  und der mechanischen Eigenschaften bewirkt [140–144]. Während trockenes Polyamid-6 mit einem Wassergehalt von weniger als 0,2 Gew.-% eine Glasübergangstemperatur von 78°C aufweist, beträgt sie nach einer Wasseraufnahme von 3 Gew.-% bei 23°C und 50 % rel. Feuchte nur noch 28°C und bei 8 Gew.-% Wasseraufnahme nur noch -8°C. Damit einhergehend nehmen auch die mechanischen Eigenschaften, wie Steifigkeit und Festigkeit, ab. So besitzt trockenes Polyamid-6 ein Zugmodul von 2800 MPa und eine Zugfestigkeit von 80 MPa, wohingegen luftfeuchtes Polyamid-6 mit 3 Gew.-% Wassergehalt nur noch eine Steifigkeit von 1000 MPa und eine Festigkeit von 45 MPa aufweist. Die Zähigkeit, also die Bruchdehnung kann hingegen mit steigender Wasseraufnahme zunehmen. Aufgrund des großen Einflusses vom Wassergehalt müssen Kennwerte zu Polyamid-6 immer eine Angabe zum Wassergehalt bzw. den Auslagerungs- und Prüfbedingungen enthalten [26].

Weiterhin weist Polyamid-6 eine gute chemische Beständigkeit auf. Es ist beständig gegen Kohlenwasserstoffe wie Brennstoffe, Öle und Fette sowie Ester, Ketone und organische und anorganische Basen bis zu mittleren Konzentrationen. Gegen halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Tetrachlormethan und Dichloridfluormethan, ist es auch weitgehend stabil. Kurzkettige Alkohole, wie Methanol und Ethanol, erzeugen einen ähnlichen Effekt wie Wasser, während langkettige Alkohole aufgrund ihrer Größe und der damit verbundenen erschwerten Diffusion

keinen Effekt zeigen. Polyamid-6 ist gegenüber Säuren generell nicht beständig und löst sich in Schwefel- und Ameisensäure auf [145].

Ferner besitzt Polyamid-6 eine Schmelztemperatur von etwa 220°C, bei der die kristalline Ordnung aufgelöst wird und das Polymer vom festen in den flüssigen Zustand übergeht. Das Polymer zersetzt sich dann bei weiterer Temperaturerhöhung. Die Zersetzung des Polymers ist abhängig vom umgebenden Gas und von der vorliegenden Temperatur bzw. der Heizrate. Bei der Zersetzung entstehen zahlreiche thermische Abbauprodukte von Polyamid-6, wie z.B. zyklische Oligomere,  $\epsilon$ -Caprolactam und Amin-Endgruppen [146–149].

Die Abbauprodukte, welche bei der thermischen Zersetzung von Polyamid-6 ohne Anwesenheit eines Nukleophiles, wie Wasser, entstehen, lassen sich zwei unterschiedlichen Temperaturbereichen zuordnen, kleiner und größer 300°C. Zunächst kann restliches  $\epsilon$ -Caprolactam, das bei der Polymerisation nicht umgesetzt wurde, im niedrigen Temperaturbereich zwischen 100°C und 200°C aus dem Polymer entweichen. Die Depolymerisation des hochmolekularen Polyamid-6 hingegen erfolgt hauptsächlich über die Neubildung von  $\epsilon$ -Caprolactam [28]. Diese findet in einem Temperaturbereich von etwa 200°C bis 300°C statt und wird durch intramolekulare Endgruppenzyklisierung (Endbiting) und Zyklisierung innerhalb der Polymerhauptkette (Backbiting) angetrieben. Das Ring-Ketten-Gleichgewicht ist auf die Seite des Monomers  $\epsilon$ -Caprolactam hin verschoben [27]. Ein Verlust von einigen Gewichtsprozent Monomer über diese intramolekularen Mechanismen ist typisch [147]. Bei Temperaturen oberhalb von 400°C beginnt dann die intensive thermische Zersetzung des Polymers und es entstehen  $\epsilon$ -Caprolactam [149], größere zyklische Oligomere [150], verschiedenen kleine gasförmige Moleküle und Polymerkettenendgruppen [146].

## 2.7 Faserverstärktes Polyamid-6

Im Allgemeinen bestehen heterogene Verbundwerkstoffe aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Stoffen, welche physikalisch oder chemisch miteinander verbunden sind. Zu den bekanntesten Vertretern gehören die polymeren Verbundwerkstoffe, die aus einer polymeren Matrix bestehen und z.B. mit Glas- oder Kohlenstofffasern verstärkt sind. Dadurch können die hervorragenden Eigenschaften der Fasern, wie hohe Steifigkeit und Festigkeit bei geringer Dichte, genutzt und das Leichtbaupotential für Bauteilanwendungen realisiert werden. Anionisch polymerisiertes Polyamid-6 eignet sich für die Herstellung von Verbundwerkstoffen und wurde bereits mit Glasfasern [77, 88, 151–154], Kohlenstofffasern [12, 77, 155, 156] und Naturfasern [157, 158] verstärkt. In der Tabelle 2-2 sind einige Eigenschaften der wichtigsten Verstärkungsfasern, das heißt Glas- und unterschiedliche Typen von Kohlenstofffasern, zusammengestellt. Als Vergleich sind zusätzlich die Eigenschaften eines technischen Polyamid-6 der Firma BASF (Ultramid B3S) dargestellt.

Tabelle 2-2: Eigenschaften von trockenem Polyamid-6 (Ultramid B3S von BASF) [159], Glasfasern (GF) und Kohlenstofffasern (CF, HM hochsteif, HT fest und HST hochfest) nach Ref. [26].

	PA6 (trocken, Ultra- mid B3S BASF)	GF	CF HM	CF HT	CF HST
Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,13	2,5	1,96	1,78	1,75
Zugfestigkeit $\sigma_{  }$ [MPa]	90	2400	1750	3600	5000
Elastizitätsmodul $E_{  }/E_{\perp}$ [GPa]	3,5	73/73	500/5,7	240/15	240/-
Streck- und Bruchdehnung $\epsilon_s/\epsilon_b$ [%]	4/10	-/3,0	-/0,35	-/1,5	-/1,5
Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{  }/\alpha_{\perp}$ [ $10^{-6}$ 1/°C]	70-100	5/5	-1,5/15	-1/10	-1/10
Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ [W/(m·K)]	0,33	1	-	17	17
Elektr. Spez. Widerstand $\rho_e$ [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	$10^{16}$	$10^{14} - 10^{15}$	$10^{-3} - 10^{-4}$ leitend		
Feuchtigkeitsaufnahme bei 20°C 65 % rel. Feuchte [Gew.-%]	2,6 – 3,4 (23°C/50 %r.F)	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$		

Die Steifigkeits- und Festigkeitswerte, sowie die thermische Ausdehnung der Verstärkungsfasern und des Polyamid-6 unterscheiden sich etwa um ein bis zwei Größenordnungen. Jedoch liegen die Werte für die Streck- bzw. Bruchdehnung der Materialien in vergleichbarer Größenordnung. Es ergibt sich somit eine gute Paarung, da bei gleicher Dehnung Verbundwerkstoffe Spannungen im Verhältnis ihrer Elastizitätsmodule aufnehmen, wenn das Festigkeits- und Elastizitätsmodulverhältnis etwa gleich ist. Bei mechanischer Belastung eines Verbundwerkstoffs wird die Last von der Matrix auf die Verstärkungsfasern übertragen. Diese Übertragung und die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs stehen in engem Zusammenhang mit der Anbindung der Fasern an die polymere Matrix [160–162]. Dabei wird die mechanische Belastung von der Matrix auf die Faser über die chemischen und physikalischen Bindungen, sowie über mechanische Verzahnungen übertragen. Somit ist die Faser-Matrix-

Anbindung ein Schlüsselparameter bei der Konzeption von faserverstärkten Verbundwerkstoffen in strukturellen Anwendungen [161, 162]. Diese Anbindung kann durch das Aufbringen einer sogenannten Schlichte auf die Fasern an das entsprechende Matrixsystem angepasst werden. Die polymere Schlichte dient dann als Haftvermittler zwischen Faser und Matrix und schützt zusätzlich die Fasern vor Umwelteinflüssen.

## 2.8 Einfluss von Fasern und metallischen Einleger auf die anionische Polymerisation

Das Vorhandensein von Verstärkungsfasern oder anderer Fremdmaterialien im Allgemeinen kann die Polymerisations- und Kristallisationsmechanismen von Polyamid-6 beeinflussen. Die Eigenschaften des Polymers, wie z.B. der Umsatz, der Kristallisationsgrad, die Glasübergangstemperatur sowie die Faser-Matrix-Anbindung, können als Folge gestört werden.

Findet die anionische Polymerisation beispielsweise in Anwesenheit von Epoxid beschichteten Kohlenstofffasern statt, so können, wie in Abbildung 2-11 dargestellt, die Epoxidgruppen direkt mit Initiator und Aktivator reagieren, wobei die Reaktionsprodukte nicht mehr initiiierend und aktivierend wirken. Des Weiteren können die Amin-Anionen, die während der anionischen Polymerisation auftreten, die Ringe der Epoxide öffnen und mit ihnen reagieren. Dadurch können Sauerstoff-zentrierte Alkoholate entstehen, welche nicht mehr wachstumsaktiv bezüglich  $\epsilon$ -Caprolactam sind [163].

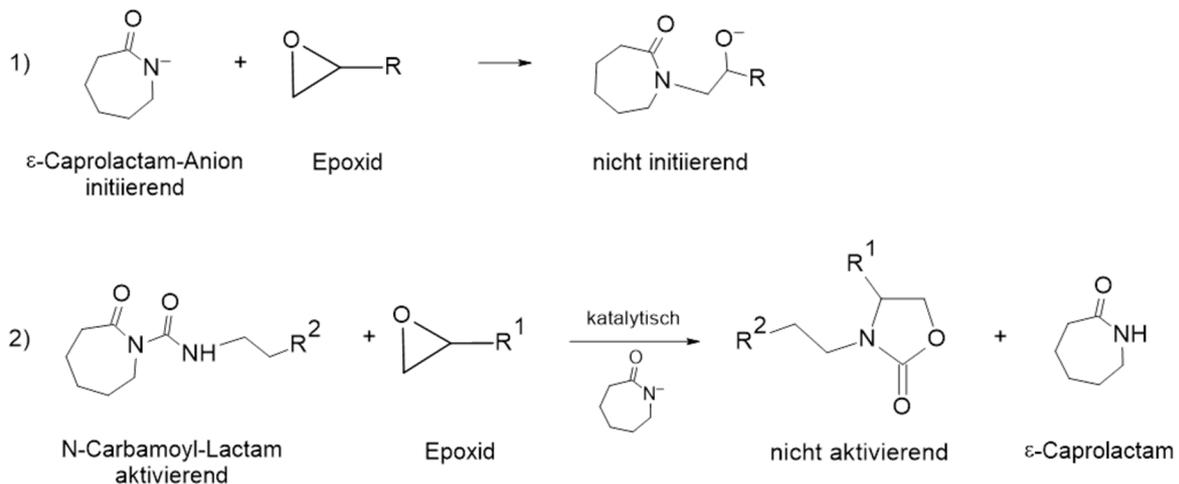


Abbildung 2-11: Deaktivierung der anionischen Polymerisation durch Reaktionen von Epoxiden mit dem  $\epsilon$ -Caprolactam-Anion (1) und dem Aktivator Hexamethylene-1,6-Dicarbamoyl-Caprolactam (2) nach Ref. [163].

Im Fall von Glasfasern wurde gezeigt, dass Fasern ohne Schlichte, die Polymerisation aufgrund des Vorhandenseins von sauren Hydroxylgruppen auf der Oberfläche der Fasern deaktivieren können [164, 165]. Dies liegt daran, dass ein Austausch von Wasserstoff mit dem Initiator, wie in Abbildung 2-12 dargestellt, stattfindet und so die Menge der  $\epsilon$ -Caprolactam-Anionen reduziert wird, wodurch der Umsatz abnimmt. Diese Deaktivierung ist auch übertragbar auf

metallische Einleger, wo sich ebenfalls saure Hydroxylgruppen auf der Metalloberfläche befinden.

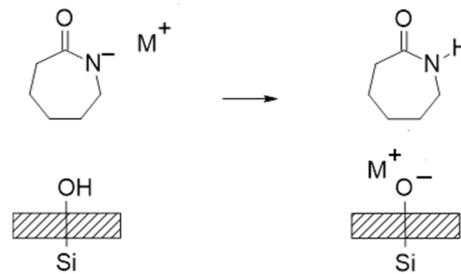


Abbildung 2-12: Deaktivierung des Initiators durch saure Hydroxylgruppen auf der Oberfläche von unbehandelten Glasfasern nach Ref. [165].

Die Deaktivierung des Initiators kann vermieden werden, indem eine Schlichte auf die Faseroberfläche aufgetragen wird, die mit der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 kompatibel ist. Die Schlichte besteht typischerweise aus verschiedenen Komponenten, wie z.B. Filmbildnern, Schmierstoffen, antistatischen Mittel, Kopplungsmittel und anderen Komponenten, die in einer wässrigen Lösung auf die Fasern aufgebracht werden. Im Fall von Glasfasern werden häufig Organosilane als Kopplungsmittel verwendet, die in Form eines multifunktionalen Moleküls vorliegen, das aus einer Kohlenstoffkette variabler Größe besteht und an einem Ende eine multifunktionale Silangruppe und am anderen Ende eine Restgruppe aufweist, wie z.B. ein primäres oder sekundäres Amin, ein Amid oder ein Isocyanat. 3-Aminopropyltriethoxysilan (APS) ist das am häufigsten verwendet Kopplungsmittel für Polyamid-6 kompatible Glasfaserbeschichtung [162, 166]. Die Silangruppe bildet in Anwesenheit von Wasser Silanolgruppen. Diese reagieren über eine Kondensationsreaktion mit den Hydroxylgruppen auf der Glasfaseroberfläche, während das andere Ende, wie z.B. das Amin, mit der Polymermatrix entweder durch chemische oder physikalische Wechselwirkung interagiert [151, 167]. Das Wasser in der Schlichte wirkt während dem Prozess als Benetzungsmittel. Zusätzlich können Kondensationsreaktionen an benachbarten Silanen stattfinden, was zu einem vernetzten Siloxan-Netzwerk führt. Durch die Reaktion der Silanolgruppen mit der Glasfaseroberfläche wird die deaktivierende Wirkung der Hydroxylgruppen auf die anionische Polymerisation von Polyamid-6 verhindert [165]. In Abbildung 2-13 ist die Kondensation und die Vernetzung zwischen benachbarten Aminosilane und der Glasfaseroberfläche dargestellt [165].

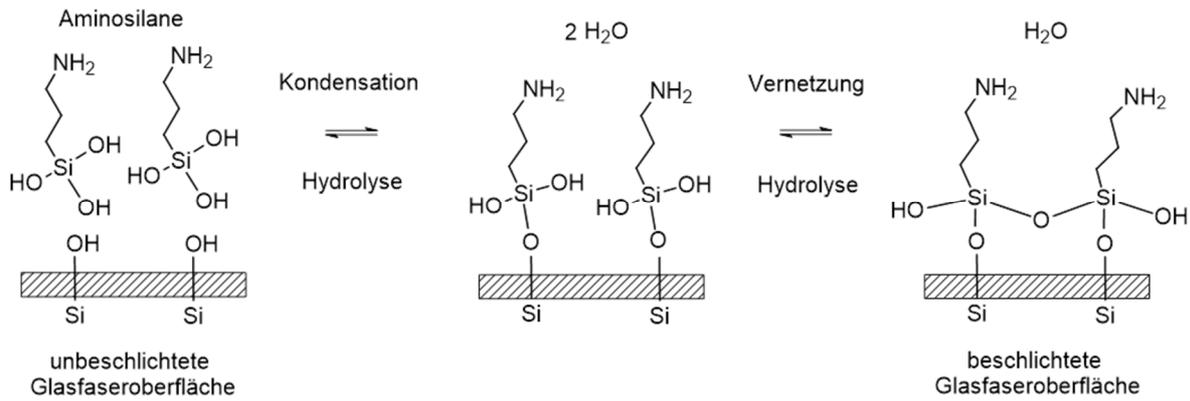


Abbildung 2-13: Beschichtung von Glasfaseroberflächen mit Aminosilanen als Kopplungsmittel nach Ref. [165].

Die Silangruppen können die Faser-Matrix-Wechselwirkung verstärken und damit die mechanischen Eigenschaften des Faserverbundwerkstoffes begünstigen [88, 151, 164, 165, 168, 169]. Diese Verstärkung kann einerseits durch physikalische Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, zwischen den Aminogruppen des Kopplungsmittels und den Carbonylgruppen der Polyamid-6 Ketten hervorgerufen werden. Andererseits können sich auch kovalente Bindungen zwischen der Faserschichte und dem Polyamid-6 ausbilden. Dies ist durch zwei verschiedene Mechanismen möglich. Der erste Mechanismus ist die Transamidierung zwischen den Aminogruppen des Aminosilans und den Amidgruppen des Polyamid-6. Diese Reaktion tritt vor allem bei hohen Temperaturen auf [164] und ist in Abbildung 2-14 dargestellt. Obwohl eine zusätzliche kovalente Bindung mit der Faserschichte gebildet wird und somit die Eigenschaften der Faser-Matrix-Grenzfläche verbessert werden, führt diese Reaktion auch zu einem Kettenbruch, wodurch die mechanischen Eigenschaften der Matrix reduziert werden.

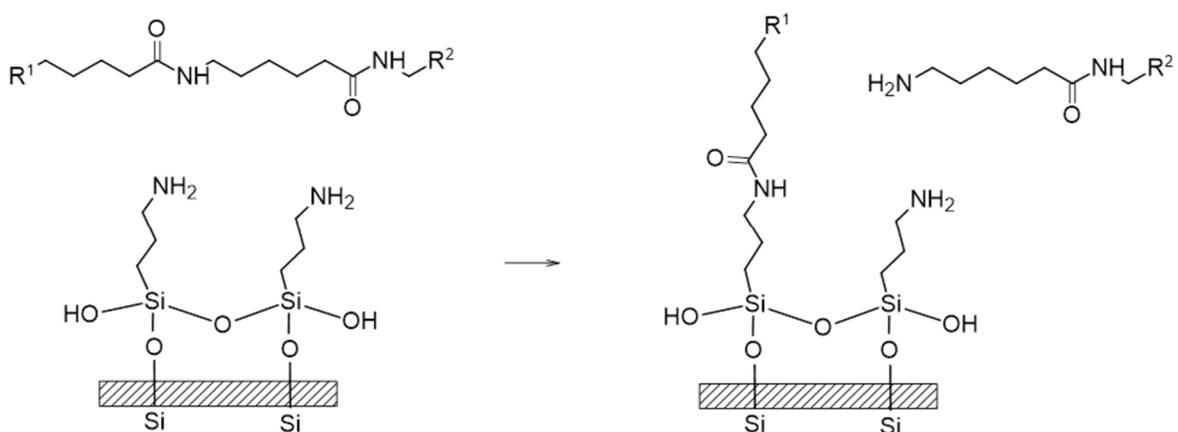
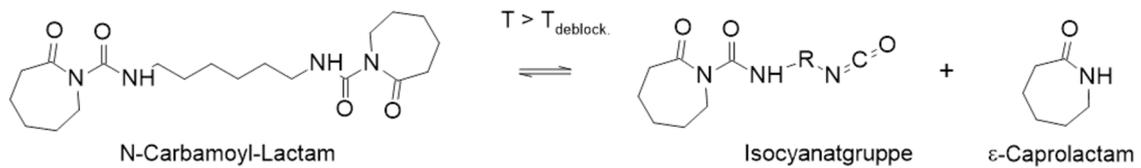


Abbildung 2-14: Wechselwirkung zwischen den Aminosilanen auf der Glasfaseroberfläche und den Polyamid-6 Ketten durch Transamidierung nach Ref. [164].

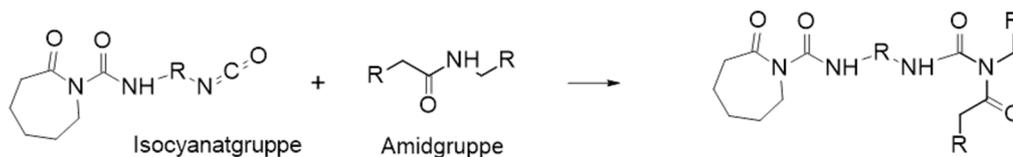
In der Abbildung 2-15 ist der zweite Mechanismus abgebildet. Bei der anionischen Polymerisation, die mit N-Carbamoyl-Lactam aktiviert ist, kann es ab einer gewissen Temperatur zu

einer Deblockierung des Aktivators kommen. Dabei trennt sich der Aktivator in ein  $\epsilon$ -Caprolactam und eine Isocyanatgruppe auf (1). Das führt entweder zu Verzweigungsreaktionen zwischen den Polyamid-6 Ketten (2) [17] oder zur Reaktion mit dem Aminosilan an der Oberfläche der Fasern (3). Zwischen der freien Isocyanatgruppe des deblockierten Aktivators und der Aminogruppe des Aminosilans kann eine kovalente Harnstoffverbindung gebildet werden. Durch Anlagerung des Aktivators an der Oberfläche der Glasfaser ist es dann möglich, dass das Kettenwachstum ausgehend von der Glasfaseroberfläche stattfindet. Diese Reaktion hat jedoch zur Folge, dass die Konzentration des Aktivators im Medium verringert wird, was die Polymerisationskinetik beeinflussen kann [164].

1) Deblockierung des Aktivators:



2) Verzweigung:



3) Kovalente Faser-Matrix-Bindung:

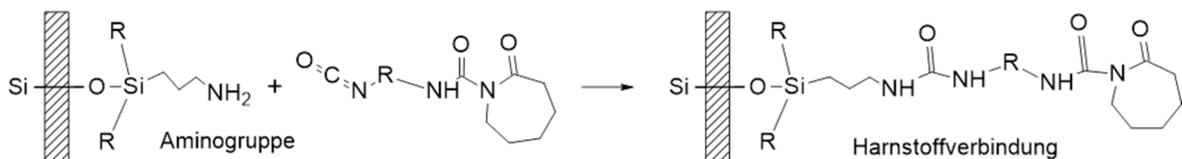


Abbildung 2-15: 1) Deblockierung des Aktivators N-Carbamoyl-Lactam, mit der anschließenden 2) Verzweigungsreaktion oder der 3) kovalenten Faser-Matrix-Bindung über Ausbildung einer Harnstoffverbindung nach Ref. [164].

Das Weiter sind unbeschichtete und beschichtete Glasfasern hygroskopisch, das heißt an der Faseroberfläche kann es zur Adsorption von Wasser kommen und damit die anionische Polymerisation deaktivieren. Deshalb ist es notwendig, die Fasern vor der Verwendung zu trocknen [165, 170]. Auch Verunreinigungen auf den Fasern können die Polymerisation stören [165].

Die meisten Kohlenstofffaserschichten bestehen aus Epoxidgruppen, welche für duroplastische Matrixsysteme angepasst sind. Thermoplastische Faserverbundwerkstoffe, welche mittels in-situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 hergestellt werden, sind im Vergleich zu den duroplastischen Systemen eine neue Entwicklung. Deshalb gibt es in der Literatur

kaum Untersuchungen zu Polyamid-6 kompatiblen Kohlenstofffaserschichten. Ein Ansatz besteht darin die Kohlenstofffasern mit einer Schlichte auf Basis von Phenoxygruppen auszustatten. Diese Schlichte kann während der anionischen Polymerisation als Initiator fungieren, sodass eine kovalente Bindung zwischen der Faserschlichte und dem Polyamid-6 entstehen kann [171].

Die Fasern beeinflussen nicht nur die Polymerisation, sondern auch die Kristallisation von Polyamid-6 und fungieren als Keimstelle, wodurch die Kristallisationsgeschwindigkeit beschleunigt wird. Dabei unterscheidet sich die Morphologie der Matrix um die Fasern in Abhängigkeit vom Typ der Faser, wie z.B. Glasfaser oder Kohlenstofffaser, und von der Oberflächenbehandlung der Faser [172]. Darüber hinaus können transkristalline Zonen um die Fasern herum entstehen. Sie bestehen aus Lamellen, die aufgrund der Keimdichte anisotrop aus der Faseroberfläche wachsen [152].

Schließlich ist zu beachten, dass das Vorhandensein von Fasern einen signifikanten Einfluss auf die Wärmentwicklung hat, die durch die exothermen Prozesse der Polymerisation und Kristallisation hervorgerufen werden. Bei der Herstellung von Faserverbundwerkstoffen machen die Fasern etwa 50 Vol.-% des Gesamtvolumens aus und sind weitestgehend unreaktiv. Aufgrund einer besseren Wärmeleitfähigkeit, insbesondere der Kohlenstofffasern, gegenüber der Matrix reduzieren die Fasern den Temperaturanstieg während der exothermen Synthese von Polyamid-6. Um zu vermeiden, dass das reaktive Gemisch an den Fasern abkühlt und damit die Polymerisation inhomogen abläuft, werden die Fasern in der Regel vorgewärmt. Da sie eine große Kontaktfläche mit dem reaktiven System haben, erreicht das reaktive System auch schneller die Werkzeugtemperatur [165].

## 2.9 Verarbeitung von faserverstärktem Polyamid-6

Faserverstärktes Polyamid-6 kann durch unterschiedlichste Fertigungsverfahren hergestellt werden, unter anderem durch Pressverfahren, Injektionsverfahren und Legetechnik, wie z.B. das Tapelegeverfahren. Dabei richtet sich der Prozess immer nach der Materialkombination, Bauteilgeometrie und Stückzahl des Faserverbundwerkstoffes [4, 173, 174]. Der Prozess kann entweder mit bereits polymerisierten Polyamid-6 stattfinden oder durch die situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 realisiert werden. Die Unterschiede liegen vor allem in der Prozesstemperatur und der Schmelzviskosität von  $\epsilon$ -Caprolactam und Polyamid-6.

### 2.9.1 Heißpress- und Tapelegeverfahren

Die Verarbeitung faserverstärkter Thermoplaste mittels Heißpress- und Tapelegeverfahren erfordert in der Regel zuerst die Herstellung von imprägnierten Halbzeugen. Diese können entweder durch in-situ Polymerisation oder durch Imprägnierung mit bereits polymerisierten Thermoplast erzeugt werden. Bei der in-situ Polymerisation wird das Faserhalbzeug mit dem

reaktiven Gemisch aus Monomer, Initiator und Aktivator infiltriert und anschließend die Polymerisation und Kristallisation durch eine Temperaturerhöhung gestartet. Aufgrund der sehr geringen Viskosität der reaktiven Mischung führt dieses Verfahren zu einer guten Imprägnierung des Fasertextils. Dem gegenüber steht die Imprägnierung mit bereits polymerisierten Thermoplast, welche unter anderem durch Lösemittelimprägnierung, Pulverimprägnierung oder Hybridgarn-Imprägnierung erfolgen kann [4, 173, 175]. Das Ziel bei der Herstellung von imprägnierten Faserhalbzeugen ist es, eine homogene Faserverteilung bei gleichzeitig hohem Faservolumengehalt von etwa 50 Vol.% zu realisieren. Als Tapes werden dabei einlagige unidirektionale Halbzeuge mit einer Dicke zwischen 100  $\mu\text{m}$  und 200  $\mu\text{m}$  bezeichnet. Mehrlagige und bereits vollständig konsolidierte Halbzeuge werden hingegen Organobleche genannt und besitzen eine Dicke von einigen Millimetern. Anschließend können die imprägnierten Halbzeuge durch das Heißpressverfahren oder Tapelegeverfahren zum fertigen Faserverbundwerkstoff weiterverarbeitet werden. Bei beiden Prozessen erfolgt das Fügen der Halbzeuge zu einer Gesamtstruktur unter Druckeinwirkung und bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von Polyamid-6 von 220°C. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, hat die anschließende Abkühlung des Verbundwerkstoffes direkten Einfluss auf die kristalline Struktur der polymeren Matrix.

Die Konsolidierung stellt einen wichtigen Schritt bei der Herstellung von thermoplastischen Faserverbundwerkstoffen dar. Sie umfasst je nach betrachtetem Herstellungsverfahren die Imprägnierung der Fasern innerhalb der Tapes, das Matrixfließen, die Deformation des Fasernetzwerkes und die Kontaktentwicklung zwischen den Tapes. Darüber hinaus kann auch die Ausbildung einer mechanischen Verzahnung zwischen den Tapes als Teilschritt der Konsolidierung aufgefasst werden [176]. Das Ziel der Konsolidierung ist es, am Ende ein möglichst porenfreies Halbzeug oder Faserverbundbauteil zu realisieren [4].

Beim Heißpressverfahren werden stets vollständig konsolidierte Tapes, welche bereits zur Preform gefügt sind, oder Organobleche, in Form einer ebenen Platte, als Halbzeug eingesetzt. Im klassischen Aufbau werden diese Halbzeuge zwischen zwei ebene Platten gepresst. Dadurch resultiert ein sehr geringer Umformgrad und es entstehen in der Regel ebene Bauteile. Die Qualität des Faserverbundwerkstoffes wird vor allem durch die zeitliche Temperatur- und Druckentwicklung beeinflusst. Bei höheren Umformgraden ist insbesondere die Schließgeschwindigkeit der Presse wichtig [4].

Beim Tapelegeverfahren werden die Tapes robotergestützt abgelegt. Dabei werden die Tapes mit variabler Länge einzeln positioniert und orientiert, wodurch ebene oder gekrümmte Faserverbundbauteile mit angepasster Faserausrichtung und variabler Dicke hergestellt werden können [4]. Das Aufschmelzen der Matrix wird über eine Heizquelle, meist Heißgas oder Laser, realisiert und der Konsolidierungsdruck über eine Konsolidierungsrolle auf das Tape gebracht. Prozessparameter, wie die Heiztemperatur, die Geschwindigkeit des Legekopfes, die

Anfangstemperatur der Tapes, die Länge des geheizten Tapes und der Anpressdruck der Konsolidierungsrolle, beeinflussen letztendlich die Qualität des Faserverbundwerkstoffes [177, 178].

### 2.9.2 Injektionsverfahren mittels thermoplastischen Resin Transfer Molding

Aufgrund der sehr niedrigen Viskosität von  $\epsilon$ -Caprolactam von etwa 5 mPa·s bei 100°C [12, 13] ist die Prozessierung durch Injektionsverfahren vorteilhaft. Dadurch werden eine vollständige Benetzung und eine ausgezeichnete Imprägnierung der Verstärkungsfasern gewährleistet. Das Prinzip der Injektionsverfahren besteht darin, ein trockenes Faserhalbzeug in eine Werkzeugform zu legen und anschließend mit einem in-situ Matrixmaterial zu infiltrieren. In der Werkzeugform polymerisiert dann die Matrix und es entsteht dabei der fertige Faserverbundwerkstoff [8]. Da sich die Viskosität der Matrix mit Beginn der in-situ Polymerisation ändert, stellt die zeitliche Entwicklung der Viskosität einen Schlüsselparameter für Injektionsverfahren dar. Die Schmelzviskosität von Polyamid-6 bei 250°C beträgt abhängig vom Molekulargewicht 100 Pa·s – 1000 Pa·s [179]. Die Viskositätsgrenze für Injektionsverfahren liegt im Allgemeinen bei etwa 1 Pa·s [10], weshalb die Prozessierung lediglich mit der in-situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam möglich ist und sich nicht durch die Injektion einer Polyamid-6 Schmelze realisieren lässt. Die Zeit bis zum Erreichen dieser Viskositätsgrenze von 1 Pa·s stellt das Prozessfenster für Injektionsverfahren mittels in-situ Polymerisation dar [115]. Es existieren unterschiedliche Variationen von Injektionsverfahren, wie z.B. das thermoplastische RTM (T-RTM), welches sich aus dem Resin Transfer Molding (RTM) für Duroplaste ableitet. Darüber hinaus gibt es noch Reaction Injection Molding (RIM), Structural RIM (SRIM) und Vacuum Assisted RTM (VARTM) [8, 9]. Die Herstellung von faserverstärkten Polyamid-6 mittels thermoplastischen RTM-Verfahrens ist in der Abbildung 2-16 schematisch dargestellt.

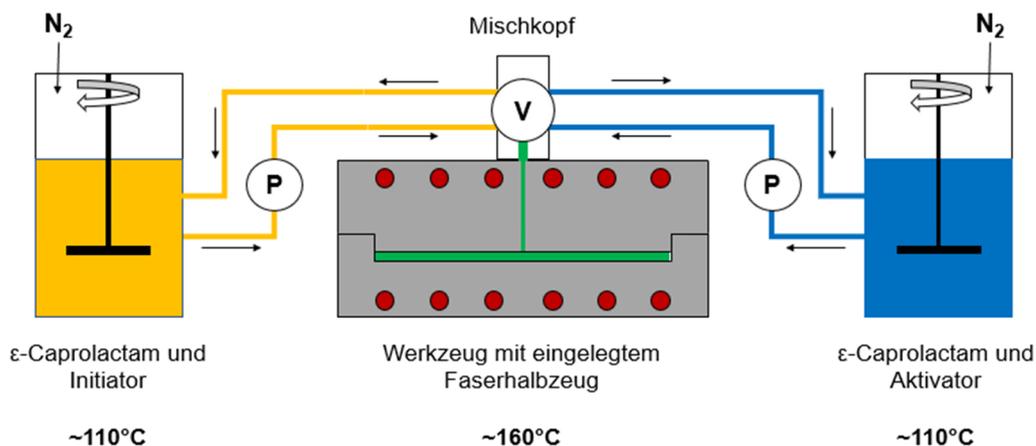


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung des thermoplastischen RTM-Prozesses. Herstellung von faserverstärkten Polyamid-6 mittels in-situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam.

Die Ausgangskomponenten für die anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 werden in zwei separaten Tanks gelagert. In diesen befinden sich  $\epsilon$ -Caprolactam mit Initiator und  $\epsilon$ -Caprolactam mit Aktivator. Die Massenkonzentrationen können dabei beim

Befüllen der Tanks durch Abwiegen eingestellt werden. Beide Behälter sind auf etwa 110°C geheizt, wodurch die Stoffe als Schmelze vorliegen, und werden kontinuierlich mit einem Rührwerk durchmischt. Die Tanks werden zusätzlich mit Stickstoff gespült, damit der Einfluss von Feuchtigkeit auf die Polymerisation verhindert wird. Somit sind beide Mischungen über einen längeren Zeitraum einsetzbar und werden durch ein Pumpsystem in beheizten Schläuchen ständig in Zirkulation gehalten. Für die Injektion werden Ventile im Mischkopf umgeschaltet. Das führt dazu, dass die Ausgangskomponenten durch eine turbulente Strömung miteinander homogenisiert werden und das resultierende reaktive Gemisch in die geschlossene Werkzeugform eingespritzt wird. Die Dosierung der beiden Mischungen ist in der Regel gleich, kann jedoch durch ein Pumpsystem mit variabler Förderleistung eingestellt werden. Die niedrige Viskosität der reaktiven Mischung führt dazu, dass sich kurze Injektionszeiten von einigen Sekunden realisieren lassen und die dafür benötigten Drücke klein bleiben [9]. Das trockene Faserhalbzeug, welches sich im Werkzeug befindet, wird komplett infiltriert und die Polymerisation und Kristallisation von Polyamid-6 findet in-situ statt. Da die anionische Polymerisation schnell abläuft, können Zykluszeiten von wenigen Minuten erreicht werden. Weiterhin können über die Werkzeugtemperatur und die Wahl der Art und Menge von Initiator und Aktivator die Polymerisationseigenschaften eingestellt werden [17, 18]. Für einen optimalen Umsatz und Kristallisationsgrad von faserverstärktem Polyamid-6 sollte die Werkzeugform auf etwa 160°C vorgeheizt sein [165]. Außerdem sollte das Faserhalbzeug für den Prozess getrocknet und vorgewärmt werden.

Um die Prozess- und Produktqualität des thermoplastischen RTM-Verfahrens kontrollieren zu können, wird heutzutage online-Sensorik verwendet, die im Werkzeug integriert sind. So kommen beispielsweise dielektrische und akustische Sensoren zum Einsatz, um die Fließfront im Werkzeug zu verfolgen und Aussagen über den Polymerisationsfortschritt treffen zu können. Weiterhin werden häufig Temperatur- und Drucksensoren verwendet, welche den Temperaturanstieg aufgrund der exothermen Reaktion der anionischen Polymerisation detektieren und den Druckanstieg während der Infiltration im Werkzeug messen können.



### 3 Methoden zur Charakterisierung

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Methoden zur Untersuchung der anionischen Polymerisation und zur Charakterisierung von reinen Polyamid-6 Platten vorgestellt.

#### 3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur thermischen Analysen. Nach der Norm ASTM Standard E473 [180] ist die DSC ein Verfahren, bei dem die Differenz des Wärmestroms zwischen einem Proben Tiegel und einem Referenz Tiegel in Abhängigkeit der Temperatur oder Zeit gemessen wird, während beide Tiegel ein definiertes Temperaturprogramm durchlaufen. Somit können einzelne Phasenumwandlungen oder Reaktionsvorgänge in einer Probe detektiert und analysiert werden [82, 181, 182].

Zur Untersuchung der Polymerisation und Kristallisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 kam in dieser Arbeit das Gerät DSC 214 Polyma (Netzsch-Gerätebau GmbH, Deutschland) zum Einsatz. Zur Auswertung der DSC-Daten wurde die Software Proteus 6.1.0 (Netzsch-Gerätebau GmbH, Deutschland) verwendet. Für alle Untersuchungen wurden sogenannte Concavus®-Tiegel (Netzsch-Gerätebau GmbH, Deutschland) aus Aluminium verwendet, die besonders für Polymeruntersuchungen geeignet sind. Die Tiegel besitzen einen Durchmesser von 3,9 mm und eine Höhe von 2 mm.

Die DSC ist in Abbildung 3-1 schematisch dargestellt und besteht grundsätzlich aus einer mit Stickstoff gespülten und umspülten Messzelle, einer Heiz- bzw. Kühlvorrichtung (1) und einem programmierbaren Probenwechsler mit Magazin. Darüber hinaus ist die Temperatur bzw. Temperaturdifferenz zwischen dem Referenz- und Proben Tiegel während einer chemischen Reaktion oder einer Phasenumwandlung gezeigt (2). Beide Tiegel befinden sich jeweils auf einem Temperatursensor, mit dem die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen der Probe und der Referenz während eines definierten Temperaturprogramms, wie z.B. bei einer konstanten Heizrate, gemessen wird. Diese Temperaturdifferenz  $\Delta T$  entspricht dem DSC-Signal. Die Wärmekapazität der Probe führt dazu, dass sich der Proben Tiegel langsamer gegenüber dem Referenz Tiegel erwärmt. Das äußert sich durch eine konstante Verschiebung des DSC-Signals während einem Aufheiz- oder Abkühlsegment, was nachträglich über eine Basislinienkorrektur eliminiert werden kann. Dieser Effekt der thermischen Trägheit macht sich zudem bei Heiz- und Abkühlratenänderungen bemerkbar, weshalb das DSC-Signal unmittelbar nach der Änderung nicht konstant ist und ein Einschwingverhalten zeigt. Sobald eine Probenreaktion, oder eine Phasenumwandlung der Probe eintritt, ist das DSC-Signal nicht mehr konstant und es ändert sich. In diesem Beispiel ist ein Schmelzvorgang einer Probe dargestellt.

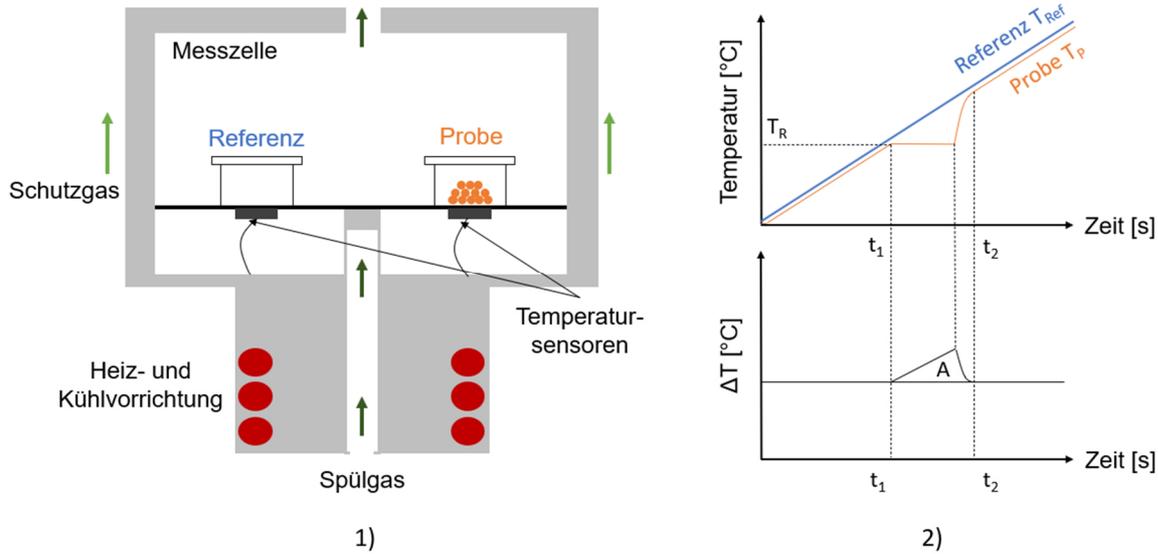


Abbildung 3-1: 1) Schematische Darstellung einer DSC-Messzelle und 2) Darstellung der Temperatur bzw. Temperaturdifferenz von Referenz- und Probenziegel während einer chemischen Reaktion oder einer Phasenumwandlung.

Bei der Temperatur  $T_R$  und der Zeit  $t_1$  beginnt die Probe zu schmelzen, was dazu führt, dass die Probe zunächst bei einer konstanten Temperatur bleibt, während die Temperatur der Referenz  $T_{Ref}$  weiter linear ansteigt. Erst nachdem der Schmelzvorgang beendet ist, steigt bis zum Zeitpunkt  $t_2$  die Temperatur der Probe  $T_P$  und nimmt anschließend wieder linear zu. Die Fläche  $A$  unter dem DSC-Signal ist dabei direkt proportional zur Enthalpie  $H$  der Reaktion oder der Phasenumwandlung. Diese wird häufig auf die Probenmasse normiert und besitzt die Einheit [J/g].

Die Änderung der inneren Energie  $dU$ , die durch eine Reaktion oder Phasenumwandlung hervorgerufen wird, ist durch den ersten Hauptsatz der Thermodynamik beschrieben und ist in der Gleichung Gl. 3-1 gezeigt.

$$dU = \delta Q - \delta W \quad \text{Gl. 3-1}$$

Dabei stellt  $\delta Q$  die aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge der Probe und  $\delta W$  die verrichtete Arbeit dar. Mit der Annahme, dass der Druck konstant ist, lässt sich die Enthalpie  $H$  einführen und ist in der Gleichung Gl. 3-2 beschrieben.

$$H = U + pV \quad \text{Gl. 3-2}$$

$$dH = dU + pdV$$

Durch das Einsetzen des ersten Hauptsatzes bei konstantem Druck folgt die Gleichung Gl. 3-3.

$$dH = \delta Q - pdV + pdV \quad \text{Gl. 3-3}$$

$$dH = \delta Q$$

$$\Delta H = Q$$

Bei isobaren Prozessen, also bei konstantem Druck, entspricht die Änderung der Enthalpie  $H$  der aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemenge  $Q$  der Probe und besitzt die gleiche Einheit Joule [J].

Die spezifische Wärmekapazität gibt an, wieviel Wärme notwendig ist, um die Temperatur einer Probe der Masse 1 kg um 1 K zu erhöhen. Bei konstantem Druck lässt sich die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  [J/(kg·K)], wie in der Gleichung Gl. 3-4, schreiben.

$$c_p = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_p \quad \text{Gl. 3-4}$$

Die Änderung der Enthalpie  $H$  kann demnach als Integral zwischen zwei Zuständen mit der Temperaturänderung  $dT$  ausgedrückt werden und ist in Gleichung Gl. 3-5 dargestellt.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad \text{Gl. 3-5}$$

Bei endothermen Prozessen ist die Änderung der Enthalpie positiv. Beispiele dafür sind Schmelz- und Siedevorgänge. Bei exothermen Prozessen, wie z.B. der Polymerisation und Kristallisation, ist die Änderung der Enthalpie negativ.

Der Wärmestrom pro Masse  $\Phi$  [mW/mg] wird durch das gemessene DSC-Signal, also der Temperaturdifferenz zwischen der Referenz und der Probe, berechnet und ist in der Gleichung Gl. 3-6 gezeigt.

$$\Phi = \frac{\dot{Q}}{m} = \frac{dT}{dt} c_p = \nu c_p \quad \text{Gl. 3-6}$$

Der Wärmestrom pro Masse ist direkt proportional zur spezifischen Wärmekapazität und die Heizrate  $\nu$  [K/min] stellt die Proportionalitätskonstante dar. Der Wärmestrom ist demnach immer eine Funktion der Zeit und der Temperatur.

Anhand der Gleichung Gl. 3-6 wird der Einfluss der Heizrate und der Probenmasse auf den Wärmestrom deutlich. Eine hohe Heizrate und eine kleine Probenmasse führen zu einem höheren Wärmestromsignal. Gleichzeitig führt eine Erhöhung der Heizrate zu einer Verschiebung der Reaktions- bzw. Phasenumwandlungsprozesse zu höheren Temperaturen.

Das Integral des Wärmestroms multipliziert mit der Probenmasse entspricht also den exothermen und endothermen Prozessen und gibt die beispielsweise die Reaktions- und Schmelzenthalpie von Polyamid-6 an. In der Abbildung 3-2 ist exemplarisch der Schmelzvorgang von Polyamid-6 dargestellt.

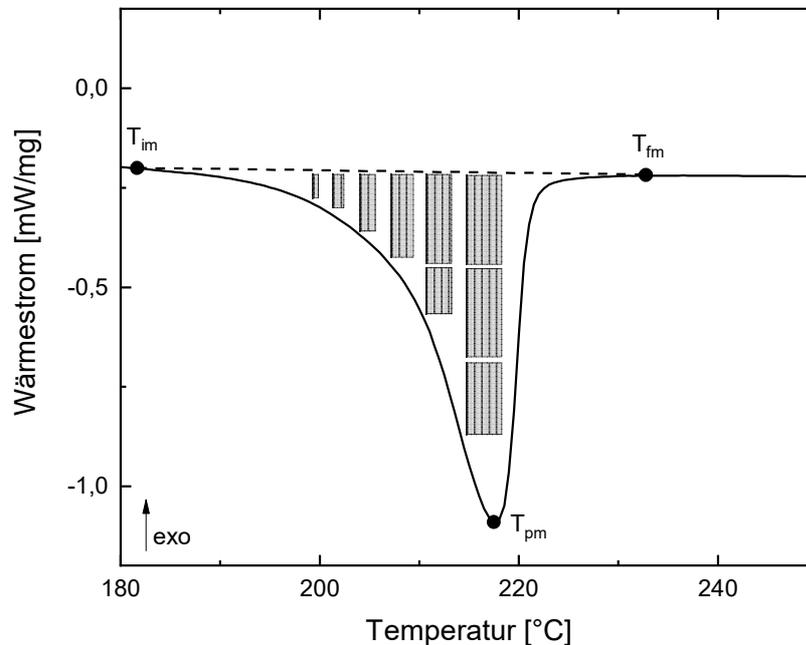


Abbildung 3-2: Schmelzkurve und lamellare Dickenverteilung für Polyamid-6 nach Ref. [82].

Hier geht das Polymer aus einem festen und kristallinen in einen flüssigen und amorphen Zustand über. Ab der Onset Temperatur  $T_{im}$  beginnen die kleineren Lamellen mit hoher Oberflächenenergie aufzuschmelzen. Mit steigender Temperatur werden immer größere Lamellen aufgeschmolzen, bis beim Schmelzpeak  $T_{pm}$  der größte Anteil der kristallinen Phase schmilzt. Das Ende des Schmelzvorgangs wird schließlich mit der Temperatur  $T_{fm}$  definiert. Die Schmelzkurve charakterisiert also die lamellare Dickenverteilung innerhalb des Polymers. Weiterhin stellt die gestrichelte Linie, welche die Temperaturen  $T_{im}$  und  $T_{fm}$  verbindet, die Basislinie dar. Die Fläche zwischen der Schmelzkurve und der Basislinie entspricht der Schmelzenthalpie  $\Delta H_m$  [82].

Analog dazu ist es möglich, die Reaktionsenthalpie, bestehend aus der Polymerisations- und Kristallisationsenthalpie, zu bestimmen. Darüber hinaus kann auch der Kristallisationsgrad von Polyamid-6 über die Schmelzenthalpie bestimmt werden, indem dieser Wert mit der theoretischen Schmelzenthalpie von 240 J/g für 100 % kristallinen Polyamid-6 [59, 64, 65, 67] ins Verhältnis gesetzt wird [56, 82]. Bei der Bestimmung des Kristallisationsgrades mittels DSC muss darauf geachtet werden, dass Polyamid-6 im Temperaturbereich zwischen der Glasübergangstemperatur und dem Schmelzpunkt kalte Kristallisation zeigt. Des Weiteren kann der

Wassergehalt in der Probe zu einem endothermen Beitrag in der DSC-Messungen führen und somit die Auswertung der Schmelzenthalpie beeinflussen [35].

Für die quantitative Analyse mittels DSC ist eine Wärmestrom- und Temperaturkalibrierung in Abhängigkeit der Heizrate notwendig. Hierfür werden Metalle hoher Reinheit verwendet, die einen bekannten Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie besitzen. Für diese Arbeit wurden Quecksilber, Gallium, Indium, Zinn, Bismut und Zink als Kalibriersubstanz eingesetzt, um einen großen Temperaturbereich zwischen 100°C und 300°C für unterschiedliche Heizraten abzudecken. In diesem Temperaturbereich werden sowohl die anionische Polymerisation und Kristallisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 als auch die Schmelzkurve von Polyamid-6 erwartet.

### 3.2 Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Infrarotspektroskopie

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) oder die Thermogravimetrie (TG) ist eine Methode der thermischen Analyse, bei der die temperaturabhängige Massenänderung einer Probe gemessen wird. Dabei durchläuft die Probe ein definiertes Temperaturprogramm unter einer definierten Atmosphäre [82, 181, 182].

In dieser Arbeit kam das Gerät STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Gerätebau GmbH, Deutschland) zum Einsatz. Es wurde der Restmonomergehalt von  $\epsilon$ -Caprolactam in Polyamid-6 untersucht. Die TGA besteht grundsätzlich aus einer Präzisionswaage, einem Ofen und einem Gassystem. Es wurden Probeniegel aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) verwendet und Helium als Spülgas mit unterschiedlichem Gasfluss eingesetzt. TG-Signale mit einer Massenauflösung von 1  $\mu\text{g}$  wurden als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Zur Auswertung der TGA-Daten wurde die Software Proteus 6.1.0 (Netzsch-Gerätebau GmbH, Deutschland) verwendet.

Die TGA ist mit einem FTIR-Spektrometer (Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer) Alpha (Bruker Corporation, USA) gekoppelt, das die Art und Menge der freigesetzten Gase als Funktion der Temperatur analysiert. Das Spektrometer wurde direkt auf den Gasauslass des STA-Ofens montiert, sodass die freiwerdenden Gase auf dem Weg zur Abluft in der Messkammer des Spektrometers gemessen werden können. Um die Kondensation flüchtiger Bestandteile zu verhindern, wurden alle Kopplungsanschlüsse auf mindestens 220°C und die Messkammer des FTIR-Spektrometers auf 200°C geheizt. Die FTIR-Absorptionsspektren wurden alle 11 s mit einer Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$  im Wellenzahlbereich von 550  $\text{cm}^{-1}$  bis 4400  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. In diesem Spektralbereich befinden sich einige charakteristische Absorptionsbanden von Molekülen, die von erhöhtem Interesse sind, wodurch eine qualitative Analyse der freiwerdenden Gase möglich ist. Die Datenerfassung und Auswertung wurden mit der Software OPUS 7.0 (Bruker Corporation, USA) durchgeführt.

### 3.3 Rheologie

Die Rheologie beschreibt das Fließverhalten bzw. die Viskosität eines Materials, wobei zwei unterschiedliche Zustände differenziert werden. Materialien, die als Newton'sche Fluide definiert sind, können fließen. Sie werden als ideal-viskos bezeichnet und zeigen ein irreversibles Verhalten. Materialien, die als ideal-elastischer Festkörper nach Hooke definiert sind, können sich hingegen verformen. Sie zeigen ein elastisches Verhalten und können durch vollständige Relaxation in den Ausgangszustand zurückkehren. Die meisten realen Substanzen können gleichzeitig viskoses und elastisches Verhalten aufweisen, weshalb sie als viskoelastisch bezeichnet werden [183].

Bei der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 ändert sich das Fließverhalten vom niedrigviskosen reaktiven Gemisch hin zum festen Polymer. Somit stellt die Untersuchung des Fließverhaltens während der Polymerisation einen wichtigen Aspekt dar, um die Anfangsviskosität des reaktiven Gemisches, die Entwicklung der Viskosität und das Ende der Fließfähigkeit bestimmen zu können. Für die Definition eines Prozessfensters, beispielsweise für das T-RTM-Verfahren, sind diese Parameter von hohem Interesse. Sie können mit einem Rheometer bestimmt werden.

In dieser Arbeit kam das Rheometer MCR302 (Anton Paar GmbH, Österreich) zum Einsatz, mit dem die Änderung der Viskosität während der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 untersucht wurde. Aufgrund des unterschiedlichen Fließverhaltens von reaktivem Gemisch und Polymer wurden im Platte-Platte-Aufbau Oszillationsmessungen durchgeführt. Diese haben gegenüber Rotationsmessungen den Vorteil, dass die Probe nur kleinen Auslenkungen ausgesetzt ist und somit Strukturänderungen an ihr vermieden werden. Darüber hinaus ist damit ein großer Viskositätsbereich vom flüssigen bis zum festen Zustand zugänglich [183].

In der Abbildung 3-3 ist das Rheometer für Rotations- und Oszillationsmessungen mit den jeweiligen Modellvorstellungen für die Prozesse innerhalb der Probe schematisch dargestellt. Bei einer Rotationsmessung wird die Probe nach dem Zwei-Platten-Modell zwischen den beiden Platten des Rheometers in einzelne Schichten unterteilt, die mit den Platten des Rheometers über Adhäsion verbunden sind. Aufgrund der Bewegung der oberen Platte mit der Drehzahl  $\omega$  [ $\text{s}^{-1}$ ] wird die obere Schicht über Scherkräfte in Bewegung gesetzt. Die untere Schicht bleibt stationär, da die untere Platte feststehend ist. Die Unterteilung der Probe in einzelne Schichten unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit  $v(z)$  [ $\text{m/s}$ ] resultiert aus der Annahme, dass ausschließlich laminare Strömungen innerhalb der Probe auftreten. Die einzelnen Schichten werden durch die Rotation immer weiter gegeneinander verschoben.

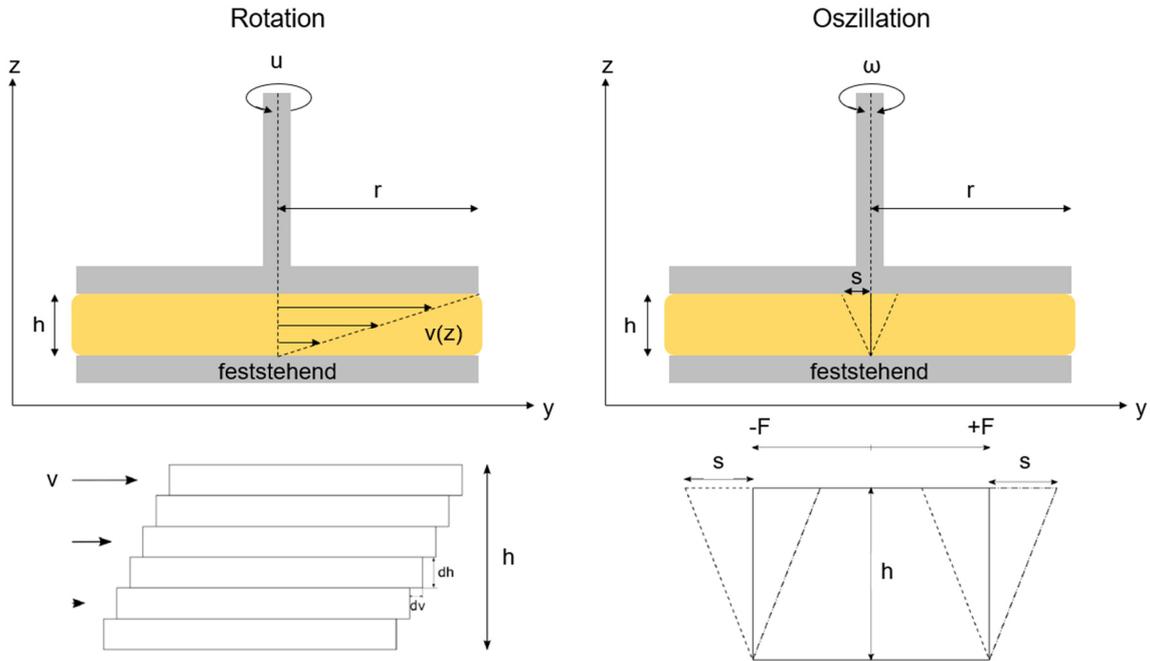


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung von Rotations- und Oszillationsmessungen mit den jeweiligen Modellvorstellungen nach Ref. [183].

Bei einer Oszillationsmessung wird die obere Platte mit einer wechselnden Scherkraft  $F$  [N] und einer Kreisfrequenz  $\omega$  [s<sup>-1</sup>] hin und her bewegt. Die Probe erfährt dabei eine Scherung mit einer wechselnden Auslenkung  $s$  [mm] [183].

Die dynamische Viskosität  $\eta$  [Pa·s] lässt sich aus Rotationsmessungen ermitteln. Sie ist über das Verhältnis der Schubspannung  $\tau$  [Pa] zur Scherrate  $\dot{\gamma}$  [s<sup>-1</sup>] definiert und ist in Gleichung Gl. 3-7 dargestellt.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Gl. 3-7}$$

$$\text{mit } \tau = \frac{F}{A} \text{ und } \dot{\gamma} = \frac{u}{h} = \frac{dv}{dh} = \textit{konst.}$$

Dabei beschreibt  $F$  [N] die Scherkraft,  $A$  [mm<sup>2</sup>] die Scherfläche,  $u$  [s<sup>-1</sup>] die Drehzahl der Platte und  $h$  [mm] den Spaltabstand zwischen den zwei Platten.

Bei einer Oszillationsmessung können die Deformation  $\gamma(t)$  [%] und die Deformationsrate  $\dot{\gamma}(t)$  [s<sup>-1</sup>], wie in Gleichung Gl. 3-8 beschrieben, durch periodische Funktionen ausgedrückt werden. Die Schubspannung  $\tau(t)$  [MPa] ist dabei phasenverschoben zur Deformation und ist in Gleichung Gl. 3-9 gezeigt.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad \text{und} \quad \dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad \text{Gl. 3-8}$$

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Gl. 3-9}$$

Dabei ist  $\gamma_0$  [%] die Deformationsamplitude,  $\tau_0$  [MPa] die Schubspannungsamplitude,  $\omega$  [s<sup>-1</sup>] die Kreisfrequenz der Oszillation und  $\varphi$  [rad] die Phasenverschiebung zwischen Deformation und Schubspannung.

Mit Hilfe des Hooke'schen Gesetz lässt sich der komplexe Schubmodul  $G^*$ , wie in Gleichung Gl. 3-10 dargestellt, formulieren.

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = G' + iG'' \quad \text{Gl. 3-10}$$

$$\text{mit } G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \varphi \quad \text{und} \quad G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \varphi$$

Hierbei ist  $G'$  [MPa] der Speichermodul, der für den elastischen Anteil in der Probe steht, und  $G''$  [MPa] ist der Verlustmodul, der den viskosen Anteil repräsentiert. Das Verhältnis von Speicher- zu Verlustmodul ist der sogenannte Verlustfaktor  $\tan \delta$ , der eine wichtige Kenngröße bei Aushärteprozessen darstellt. Für ideal-viskose Materialien divergiert der Verlustfaktor gegen unendlich, wohingegen er für ideal-elastische Materialien gleich null ist. Wenn Speicher- und Verlustmodul gleich groß sind, ist der Verlustfaktor gleich eins. Dieser Fall wird auch als Gelpunkt bezeichnet und kann zur Beschreibung des Übergangs einer Substanz von flüssig nach fest verwendet werden. Schließlich lässt sich mit Hilfe des Newton'schen Gesetztes die komplexe Viskosität  $\eta^*$  und ihr Betrag definieren. Die Größen sind in der Gleichung Gl. 3-11 dargestellt.

$$\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \eta' - i\eta'' = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} \quad \text{Gl. 3-11}$$

$$|\eta^*| = \sqrt{\left(\frac{G''}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega}\right)^2} = \frac{|G^*|}{\omega}$$

Nach der Cox-Merz-Relation [184] können Viskositätswerte aus Rotations- und Oszillationsmessungen miteinander verglichen werden, wenn die Scherrate  $\dot{\gamma}$  der Rotation gleich der Kreisfrequenz  $\omega$  der Oszillation ist. Diese Bedingung ist in der Gleichung Gl. 3-12 dargestellt.

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad \text{Gl. 3-12}$$

Für die Anwendbarkeit der Cox-Merz-Relation muss sich die Probe im linear-viskoelastischen Bereich befinden. Das ist der Fall, wenn die Deformation  $\gamma$  klein genug ist und damit Speicher- und Verlustmodul konstant sind. Anders ausgedrückt bedeutet das, dass der Betrag der komplexen Viskosität unabhängig von der Deformationsrate  $\dot{\gamma}$  ist und daher konstant ist [183].

## 3.4 Röntgendiffraktion

Die Röntgendiffraktion (X-ray Diffraction, XRD) ist eine wichtige Methode zur Bestimmung des Kristallisationsgrades von teilkristallinen Polymeren wie Polyamid-6. Sie liefert bei einer Informationstiefe von einigen Mikrometern und einer Messfläche von wenigen Quadratmillimetern Informationen über einen kleinen Bereich der Probe. Im Gegensatz zur DSC ist es mit der Methode möglich, neben dem Kristallisationsgrad auch die Anteile der amorphen Phase sowie der  $\alpha$ -Phase und  $\gamma$ -Phase von Polyamid-6 zu bestimmen, ohne dabei das Polymer zu zerstören oder zu verändern [185].

### 3.4.1 Physikalische Grundlagen

Die Röntgendiffraktion basiert auf der Beugung von elektromagnetischer Strahlung an den kristallinen Bereichen einer Probe. Dabei wird Röntgenstrahlung verwendet, da deren Wellenlänge und die Strukturgrößen der untersuchten Kristalle in derselben Größenordnung liegen. Dieser Effekt wird zur Strukturanalyse von Materialien genutzt. Grundlage für die Röntgenstrukturanalyse liefern die Arbeiten von Laue et al. [186] und Bragg et al. [187]. Sie stellten fest, dass konstruktive Interferenz auftritt, wenn der Gangunterschied zwischen zwei gebeugten Strahlen genau einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung entspricht. Unter einem bestimmten Winkel, dem Glanzwinkel, kommt es zur konstruktiven Interferenz der Strahlung. Mit diesem Winkel kann auf den Netzebenenabstand des Gitters der Probe geschlossen werden. Die Bragg-Gleichung stellt diesen Zusammenhang dar und ist in Gleichung Gl. 3-13 dargestellt.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Gl. 3-13}$$

Dabei stellt  $n$  eine natürliche Zahl,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $d$  den Netzebenenabstand und  $\theta$  den Einfallswinkel der Röntgenstrahlung dar. Der Netzebenenabstand beschreibt den Abstand zweier benachbarten Kristallebenen und ist direkt mit dem atomaren Aufbau des Kristallgitters verknüpft. Häufig existieren verschiedene Netzebenenabstände, für die konstruktive Interferenz bei unterschiedlichem Winkel beobachtet werden kann. Die Bedingung dafür ist, dass das atomare Gitter periodisch aufgebaut ist und eine Fernordnung der

kristallinen Struktur vorliegt. Mit Hilfe der Millerschen Indizes (hkl) können schließlich alle Netzebenen, die konstruktive Interferenz liefern, eindeutig beschrieben werden.

Bei der Röntgendiffraktion wird die Intensität  $I$  der gebeugten Strahlung in Abhängigkeit des Winkel  $2\theta$  aufgezeichnet und in einem Diffraktogramm  $I(2\theta)$  dargestellt. Die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit des Winkels liefert Informationen über den strukturellen Aufbau der Probe.

### 3.4.2 Bestimmung des Kristallisationsgrades von teilkristallinen Polymeren

Der Kristallisationsgrad  $\beta$  von teilkristallinen Polymeren lässt mit dem Verhältnis aller integrierten Intensitäten der kristallinen Phasen zur Gesamtintensität des Diffraktogramms beschreiben und ist in Gleichung Gl. 3-14 [185] dargestellt.

$$\beta = \frac{\sum_i A_{c,i}}{A_{Ges}} \quad \text{Gl. 3-14}$$

Dabei ist  $A_{c,i}$  die über ein geeignetes Winkelintervall integrierte Reflexintensität von der jeweiligen kristallinen Phase der Probe. Der amorphe Anteil der Probe wird durch Integration eines breiten amorphen Peaks ermittelt. Die Summe aller Reflexintensitäten, also die der kristallinen und amorphen Phase, lässt sich zu  $A_{Ges}$  zusammenfassen. Die gebeugte Intensität wird durch zusätzliche Streuung, wie z.B. Compton Streuung, thermische Bewegung, Gitterfehler und weiteren Einflüssen beeinflusst. Somit wird die Intensität nicht ausschließlich durch die Phasenzusammensetzung der Probe hervorgerufen, weshalb nicht der absolute Kristallisationsgrad, sondern ein Kristallinitätsindex mit Gl. 3-14 berechnet wird [185].

Die Trennung der einzelnen Phasenanteile von Polyamid-6 aus dem Diffraktogramm stellt einen zentralen Aspekt bei der Auswertung des Kristallisationsgrades dar. Hierbei gibt es unterschiedliche Verfahren, um den amorphen Anteil von den kristallinen Anteilen der  $\alpha$ -Phase und  $\gamma$ -Phase zu trennen [185, 188, 189]. Der amorphe Anteil resultiert aus einer lokalen, statistisch verteilten Nahordnung von Polyamid-6 Ketten im amorphen Bereich der Probe. Dadurch entsteht im Diffraktogramm ein breiter Peak über einen großen Winkelbereich, der als amorpher Halo bezeichnet wird. Für Polyamid-6 wird vorgeschlagen, die Form und Position des amorphen Halos aus den Daten hochkristalliner Proben zu bestimmen und diese Informationen für die Auswertung aller weiteren Polyamid-6 Proben anzuwenden [188]. Die ausgeprägten Reflexe der kristallinen Anteile lassen sich anschließend vom amorphen Anteil mit Hilfe der Anpassung einer mathematischen Funktion trennen. Konkret wird dabei vorgeschlagen, beim Anpassen der Funktion an das Diffraktogramm die Form und die Position des amorphen Anteils festzuhalten und lediglich seine Amplitude zu verändern [188].

Aus der Halbwertsbreite der Reflexe der kristallinen Anteile kann prinzipiell mit der Scherrer-Gleichung [190] die Größe der Kristallite berechnet werden. Diese Gleichung wurde für eine

ideale Anordnung von monodispersen Pulvern aus würfelförmigen Kristalliten, wie z.B. kolloidalem Gold, entwickelt. Sie gilt jedoch nur für Kristallite kleiner als 100 nm – 200 nm, da die Peakverbreiterung mit zunehmender Kristallitgröße abnimmt. Bei größeren Kristalliten ist die Verbreiterung des Peaks von anderen Faktoren dominiert [191]. Diese Tatsache zusammen mit der Unsicherheit der mathematischen Anpassung der kristallinen Anteile in Polyamid-6 machen die Anwendung der Scherrer-Gleichung nicht zielführend.

### 3.4.3 Bestimmung des Kristallisationsgrades von Polyamid-6

Für die Erstellung von Röntgendiffraktogrammen kam in dieser Arbeit das Diffraktometer Seifert XRD 3003 PTS mit einem 3-Achs-Goniometer zum Einsatz. Es stellt eine Abwandlung der Bragg-Brentano-Geometrie dar, bei der die Röntgenröhre stationär ist. Die Röntgenstrahlung wurde mit Hilfe einer Kupferanode sowie einer Beschleunigungsspannung von 40 kV erzeugt. Der Strom betrug 40 mA. Durch die Parallelstrahl-optik des Geräts ist die erzeugte Röntgenstrahlung teilweise monochromatisiert. Zur Analyse wurde die charakteristische Röntgenstrahlung der  $K\alpha$ -Linie von Kupfer mit einer Wellenlänge von 0,154 nm verwendet. Die Probe wurde auf einem Probenhalter aus Teflon befestigt, bei dem keine störenden Hintergrundsignale zu erwarten sind. Der Probenhalter selbst war mit dem Probenteller des 3-Achs-Goniometers verbunden, mit dem die Probe in alle Raumrichtungen bewegt und gedreht werden kann. Die Probe wurde dabei so positioniert, dass die Probenoberfläche im Fokus der Röntgenstrahlung war. Die Diffraktogramme wurden stets mit dem  $\theta$ - $2\theta$ -Verfahren aufgenommen. Die Probenebene dreht sich dabei um die eigene Achse um den Winkel  $\theta$  und der Detektor bewegt sich auf dem Messkreis um den Winkel  $2\theta$  weiter. Schließlich wurden Diffraktogramme im Winkelbereich  $2\theta$  von  $10^\circ$  bis  $40^\circ$  aufgenommen. Die Schrittweite betrug  $0,05^\circ$  bei einer Belichtungszeit von 4 s.

Aufgrund der teilkristallinen Struktur von Polyamid-6 (siehe Kapitel 2.3) werden im Diffraktogramm Reflexe von der  $\alpha$ -Phase bei  $20,0^\circ$  (200) und  $23,7^\circ$  (002+202) erwartet, die als  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  bezeichnet werden. Die  $\gamma$ -Phase erzeugt dagegen nur einen Reflex bei  $21,3^\circ$  (001) [61, 62, 65, 188]. Bei kohlenstofffaserverstärkten Polyamid-6 wird zusätzlich ein Reflex bei  $25,5^\circ$  (002) erzeugt, der durch die Graphitstruktur der Kohlenstofffaser hervorgerufen wird. Dagegen wird für glasfaserverstärktes Polyamid-6 kein zusätzlicher Reflex erwartet, da Glasfasern amorph sind.

Die Bestimmung der einzelnen kristallinen und amorphen Phasenanteile erfolgt ähnlich wie in Gleichung Gl. 3-14. Hierbei wird die Fläche des jeweiligen Reflexes im Diffraktogramm durch Integration bestimmt und zur Gesamtintensität aus den amorphen und kristallinen Bereichen ins Verhältnis gesetzt. Hierfür wurde zunächst eine lineare Grundlinienkorrektur der Daten durchgeführt. Anschließend wurden die Reflexe der einzelnen Phasen durch jeweils eine mathematische Funktion in einem Optimierungsverfahren voneinander getrennt. Für die Sepa-

ration der Reflexe wurde die Pearson VII-Funktion verwendet, die in Gleichung Gl. 3-15 dargestellt ist und häufig für die Anpassung von Röntgendiffraktogrammen angewendet wird. Sie hat den Vorteil, dass es aufgrund des Formfaktors  $\mu$  möglich ist, alle Formen zwischen einem Gauß- und Lorentzpeak abzubilden.

$$I(\theta) = I_0 + I \frac{2\Gamma(\mu)\sqrt{2^{1/\mu} - 1}}{\sqrt{\pi}\Gamma(\mu - 0,5)\omega} \left[ 1 + 4 \frac{2^{1/\mu} - 1}{\omega^2} (\theta - \theta_c)^2 \right]^{-\mu} \quad \text{Gl. 3-15}$$

$$\text{mit } \Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$$

Dabei stellt  $\theta_c$  die Reflexposition,  $I$  die Amplitude,  $\omega$  die Halbwertsbreite,  $I_0$  den Offset,  $\mu$  den Formfaktor des Reflexes und  $\Gamma(x)$  die Gammafunktion dar. Aufgrund der Grundlinienkorrektur kann der Offset  $I_0$  auf null gesetzt werden. Um das Optimierungsverfahren weiterhin zuverlässig und stabil durchführen zu können, wurden Freiheitsgrade reduziert und einige Parameter, wie z.B. die Reflexposition, festgesetzt. Darüber hinaus wurden die Formfaktoren, mit Ausnahme des amorphen Anteils, festgehalten und Schranken für einige Parameter definiert. Diese Reduzierung der Freiheitsgrade des Optimierungsverfahren basiert auf eigenen Erfahrungswerten und Empfehlungen von Murthy et al. [188]. In der Abbildung 3-4 ist beispielhaft ein Diffraktogramm einer Polyamid-6 Probe nach Basislinienkorrektur und Anpassung der einzelnen Phasenanteile mit Hilfe der Pearson VII-Funktion dargestellt.

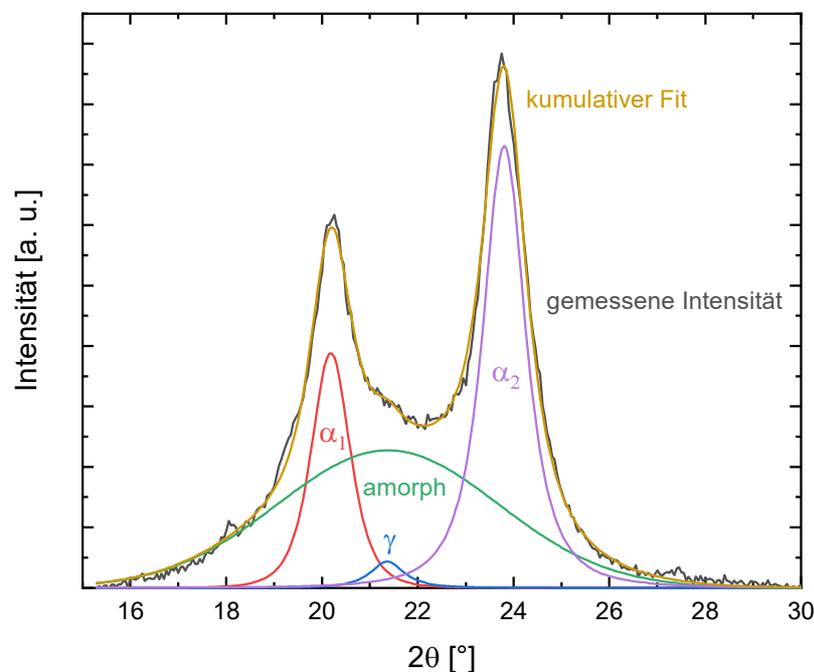


Abbildung 3-4: Diffraktogramm einer Polyamid-6 Probe nach Basislinienkorrektur und Anpassung der einzelnen Phasenanteile mit Hilfe der Pearson VII-Funktion.

### 3.5 Mechanische Zugprüfung

Die mechanische Zugprüfung ist eine häufig verwendete Prüfmethode, um die mechanischen Kennwerte eines Materials zu ermitteln. Zur Bestimmung der Zugeigenschaften von Kunststoffen wurde die Norm DIN EN ISO 527-1 [24] verwendet. Bei sogenannten Spannungs-Dehnungs-Versuchen wird die Probe mit einer konstanten Dehnungsrate entlang der größten Hauptachse bis zum Bruch gezogen. Dabei werden gleichzeitig die Längenänderung und die erforderliche Kraft gemessen. Die Spannung  $\sigma$  [MPa] im Material lässt sich mit folgender Gleichung Gl. 3-16 berechnen.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Gl. 3-16}$$

Dabei stellt  $F$  [N] die Zugkraft und  $A$  [mm<sup>2</sup>] die belastete Querschnittsfläche des Probekörpers dar. Die Dehnung  $\varepsilon$  ist eine dimensionslose Größe und ist in Gleichung Gl. 3-17 beschrieben.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad \text{Gl. 3-17}$$

Die Probenlänge wird mit  $L_0$  [mm] und die Änderung der Länge mit  $\Delta L_0$  [mm] angegeben. Schließlich lassen sich aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm die mechanischen Kennwerte der Probe ableiten. Zum Beispiel kann der Zugmodul  $E$  [MPa] aus der Steigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve im linear-elastischen Bereich ermittelt werden. Hier gilt das Hook'sche Gesetz und die Spannung und Dehnung sind proportional zueinander. Weiterhin lassen sich aus dem Maximum der Kurve die Zugfestigkeit und die dazugehörige Dehnung ermitteln. Der Bruch der Probe ist durch die Bruchfestigkeit und Bruchdehnung definiert. Polymere zeigen bei Zugprüfungen ein sehr unterschiedliches Verhalten. Sie können sich hart und spröde sowie duktil verhalten, wodurch sich ein unterschiedlicher Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven ergibt [40].

In dieser Arbeit kam die Zugprüfmaschine ZwickiLine Z5.0 (ZwickRoell GmbH & Co. KG, Deutschland) mit einer 5 kN Kraftmessdose und einem Videoextensometer zum Einsatz. Für eine ausreichende Statistik wurden mindestens fünf Probekörper geprüft. Die Zugprüfung wurde dabei stets nach der Norm DIN EN ISO 291 [192] im Normklima der Klasse 1 (23°C ± 1°C und 50 % ± 5 % relativer Luftfeuchtigkeit) durchgeführt. Die Probekörper hatten die Form eines Knochens, wodurch gewährleistet wird, dass die Probe im mittleren, dünnen Abschnitt bricht. Die genauen Abmessungen wurden aus der Norm DIN EN ISO 527-2 [193] entnommen. Die Abbildung 3-5 zeigt die Abmessungen der verwendeten Prüfkörper des Typs 1BA. Die Zugprüfkörper hatten eine Dicke von etwa 2 mm, eine Gesamtlänge von 75 mm und eine Breite von 10 mm. Der mittlere, dünnere Prüfbereich der Probe war 5 mm breit und 25 mm ( $L_0$ ) lang.

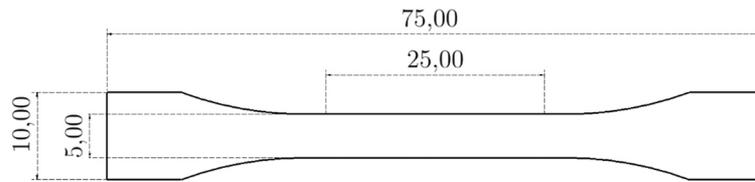


Abbildung 3-5: Zugprüfkörper Typ 1BA für Polymere nach DIN EN ISO 527-2 [193].

## 4 Methodenentwicklung zur Bestimmung des Restmonomergehalts von Polyamid-6

Das folgende Kapitel beruht in überarbeiteter Form auf der eigenen Publikation [23]. Ein wichtiger Parameter der Polymerisation ist der Umsatz von anfänglichen Monomereinheiten in Polymermoleküle. Dieser Umsatz kann entsprechend auch als Restmonomergehalt ausgedrückt werden, also durch die Menge an Monomer nach der Polymerisation, die nicht umgesetzt worden ist. Der Restmonomergehalt  $X$  [Gew.-%] ist in der Gleichung Gl. 4-1 definiert und beeinflusst direkt die mechanischen Eigenschaften des Polymers.

$$X = \frac{m_{\text{Monomer}}}{m_{\text{Polymer}} + m_{\text{Monomer}}} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Zhang et al. [194] fassen verschiedene Methoden zur Bestimmung des Restmonomergehalts in Polyamid-6 zusammen. Ein übliches Verfahren ist die Gravimetrie nach Lösungsmittelextraktion des Monomers. Hierfür wird das Polymer zunächst gemahlen und üblicherweise mit Hilfe eines Soxhlet Aufbaus mit einem Lösungsmittel, wie z.B. Methanol [43, 44, 195] oder destilliertem Wasser [47, 63, 77], mehrere Stunden lang behandelt. Dadurch wird das niedermolekulare Monomer aus dem Polymer herausgelöst. Der Restmonomergehalt ergibt sich dann durch das Gewichtsverhältnis des gelösten Monomers und des Polymers nach der Extraktion. Alternativ gibt es das Verfahren der Gravimetrie nach der Vakuumtrocknung, bei der das Restmonomer durch Vakuum und erhöhte Temperaturen aus dem Polymer entfernt wird [194]. Weitere Methoden zur Bestimmung des Restmonomergehalts sind die Elementanalyse auf der Basis von Stickstoff [194], die Gaschromatographie [196, 197] und die Inline-Infrarotspektroskopie [198]. Auch die thermogravimetrische Analyse (TGA) des Polymers unter inerter Atmosphäre wird zur Bestimmung der Restmonomergehalts in Polyamid-6 verwendet [194]. Das Polyamid-6 wird bei der TGA thermisch zersetzt und es entstehen verschiedene Abbauprodukte in unterschiedlichen Temperaturbereichen (siehe Kapitel 2.6). Daher muss der Temperaturbereich der Freisetzung des Restmonomers  $\epsilon$ -Caprolactam für eine quantitative Bestimmung im Vorfeld genau identifiziert werden.

Es wurde eine Weiterentwicklung der thermogravimetrischen Analyse zur Bestimmung des  $\epsilon$ -Caprolactam Restmonomergehalts in Polyamid-6 untersucht. Dazu wurde die FTIR-Gasanalyse mit der thermogravimetrischen Analyse gekoppelt, um die Arten von Gasen zu identifizieren, die während der Wärmebehandlung als Funktion der Temperatur freigesetzt werden. Auf diese Weise kann die Starttemperatur der Depolymerisation von Polyamid-6 zu  $\epsilon$ -Caprolactam bei hohen Temperaturen identifiziert werden. Dementsprechend ist auch die obere Grenze des Temperaturbereichs der Freisetzung des Restmonomers definiert. Eine Korrelation der FTIR-Absorptionsintensität von  $\epsilon$ -Caprolactam und dem entsprechenden Mas-

senverlust in der TGA erlaubt eine quantitative Bestimmung des Restmonomergehalts in Polyamid-6. Die neu entwickelte Methode wurde mit der üblichen, zeitaufwendigen Methode der Lösungsmittelextraktion in Kombination mit der Gravimetrie an einer in-situ polymerisierten Polyamid-6 Platte verifiziert. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse zeigt das Potenzial der neuen Methode für eine zuverlässige, ausfallsichere und schnelle Untersuchung des Restmonomergehalts von Polyamid-6.

#### 4.1 Probenpräparation aus einer in-situ polymerisierten Polyamid-6 Platte und Durchführung von thermogravimetrischen Messungen gekoppelt mit Infrarotspektroskopie sowie Soxhlet Extraktion

Brüggemann Chemical (L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Deutschland) stellte für die Untersuchungen eine in-situ polymerisierte Polyamid-6 Platte zur Verfügung. Diese Platte wurde mittels T-RTM-Verfahren hergestellt und besitzt die Abmessungen von 270 mm x 190 mm x 3,8 mm. Bei der Herstellung der Platte wurden 98 Gew.-%  $\epsilon$ -Caprolactam, 1,2 Gew.-% Initiator Natriumcaprolactamat (C10) und 0,8 Gew.-% Aktivator Hexamethylene-1,6-Di-carbamoyl-Caprolactam (C20P) eingesetzt und bei 165°C Werkzeugtemperatur für etwa 5 min in-situ polymerisiert.

Von der Mitte der Platte aus wurden verschiedene Probenformen hergestellt, um den Einfluss der Probengeometrie auf die Analyseergebnisse zu untersuchen. Mit einer Präzisionssäge wurden Würfel (3 mm x 3 mm x 2 mm) und Streifen (10 mm x 2 mm x 0,24 mm) gesägt. Kleinere kornähnliche Partikel wurden mit einer Raspel und einem Siebturm hergestellt. Die Partikelgrößen betragen 250 – 500  $\mu\text{m}$ , 500 – 1000  $\mu\text{m}$  und 1000 – 2000  $\mu\text{m}$ . Zusätzlich wurden aus zwei weiteren Bereichen der Platte kornähnliche Proben entnommen, um die Homogenität der Polymerplatte zu untersuchen. Die entsprechenden Bereiche sind in Abbildung 4-1 markiert. Die präparierten Proben wurden anschließend in einem konstanten Raumklima bei einer Temperatur von  $20,7^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$  und einer Luftfeuchtigkeit von  $35 \% \pm 2 \%$  gelagert.

Die thermogravimetrische Analyse wurde an den Polyamid-6 Proben mit einer Einwaage von etwa 30 mg durchgeführt. Für dynamische Messungen wurden die Proben unter Heliumgasfluss (35 ml/min oder 70 ml/min) mit 5 K/min auf eine Temperatur von 350°C oder mit 2,5 K/min auf eine Temperatur von 300°C erhitzt und der Massenverlust sowie die freiwerdenden Gase analysiert. Für isotherme Messungen wurden die Proben zunächst bei 75°C für etwa zwei Stunden getrocknet. Anschließend erfolgte die Extraktion des Restmonomers  $\epsilon$ -Caprolactam bei 160°C für weitere drei Stunden. Das Aufheizen auf die Zieltemperaturen wurde mit einer Heizrate von 2,5 K/min durchgeführt.

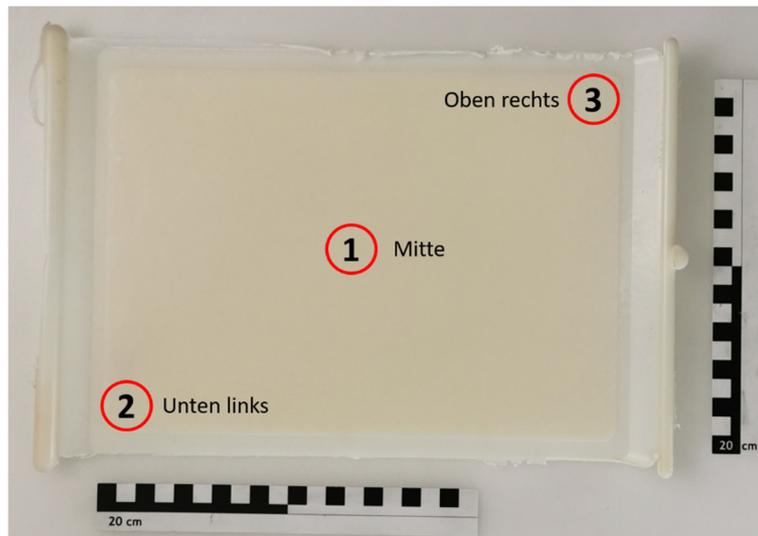


Abbildung 4-1: In-situ polymerisierte Polyamid-6 Platte mit den rot markierten Bereichen der Probenentnahme.

Eine charakteristische IR-Bande von  $\epsilon$ -Caprolactam mit minimaler Überlappung zu Absorptionsbanden anderer entweichender Gasspezies wurde bei  $1714\text{ cm}^{-1}$  identifiziert und ist in Abbildung 4-2 dargestellt. Sie wird durch eine Streckschwingung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung einer Carbonylgruppe erzeugt. Die Absorptionsintensität dieser Bande relativ zur lokalen Grundlinie wurde durch Integration bewertet und liefert als Funktion der Zeit die FTIR  $\epsilon$ -Caprolactam-Spur.

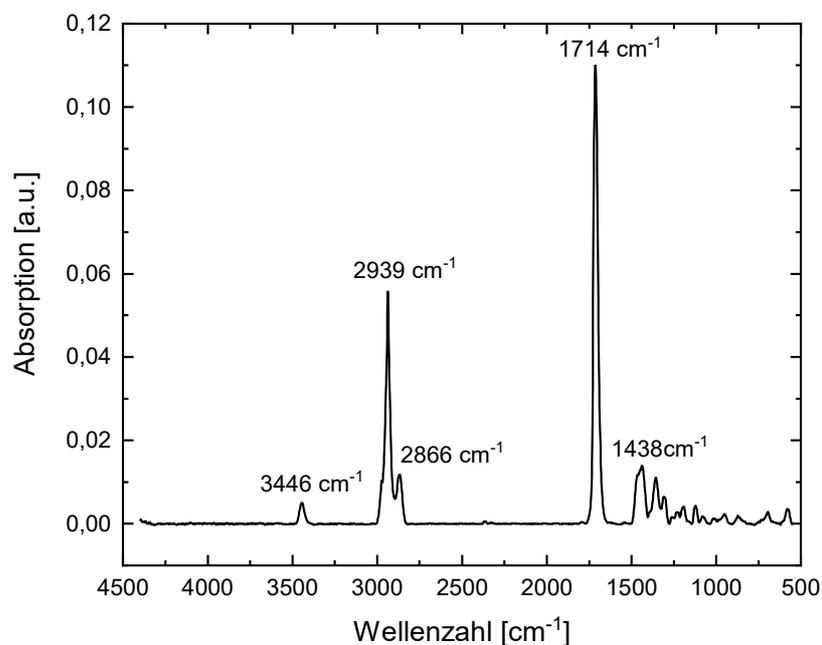


Abbildung 4-2: FTIR-Spektrum von freigesetztem  $\epsilon$ -Caprolactam während der TG-Messung von Polyamid-6 bei einer Temperatur von  $250^{\circ}\text{C}$ .

Zum Vergleich wurde zusätzlich Soxhlet-Extraktion an den Polyamid-6 Proben durchgeführt. Dabei wurde etwa 1 g Probenmaterial der Partikelgröße 500 – 2000  $\mu\text{m}$  mit Methanol bei 85°C für etwa 27 h behandelt. Die Proben wurden jeweils aus den Bereichen eins bis drei der Polyamid-6 Platte (siehe Abbildung 4-1) entnommen. Nach der Soxhlet-Extraktion wurde das Methanol aus dem gelösten  $\epsilon$ -Caprolactam mit Hilfe eines Rotationsverdampfers und durch Trocknen bei 60°C und 50 mbar entfernt. Anschließend wurde eine gravimetrische Analyse durchgeführt und das Verhältnis der Masse des gelösten  $\epsilon$ -Caprolactam zur Masse der Ausgangsprobe liefert schließlich den Restmonomergehalt.

## 4.2 Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Infrarotspektroskopie an Polyamid-6

Abbildung 4-3 zeigt beispielhaft eine TG-Messung einer Polyamid-6 Probe mit einer Partikelgröße von 250 – 500  $\mu\text{m}$  zusammen mit der entsprechenden FTIR-Spur von gasförmigem  $\epsilon$ -Caprolactam. Im niedrigen Temperaturbereich zwischen 100°C und 200°C wird ein breites Maximum mit einer Peaktemperatur von 160°C in der FTIR  $\epsilon$ -Caprolactam-Spur beobachtet. Im gleichen Temperaturbereich nimmt die Masse ab und bildet eine Stufe im TG-Signal. Beide Merkmale resultieren aus dem Entweichen von niedermolekularem  $\epsilon$ -Caprolactam aus dem Polyamid-6 und können somit als Signal des Restmonomers identifiziert werden [147]. Darüber hinaus konnten mit Hilfe des Infrarotspektrometers geringe Mengen an freigesetztem Wasser bei Temperaturen unter 80°C detektiert werden, die durch die Trocknung der Probe verursacht werden. Die Trocknung führt ebenfalls zu einer leichten Abnahme der Masse, insbesondere zu Beginn der Messung. Bei Temperaturen über 200°C beginnt die Depolymerisation von Polyamid-6 und die Neubildung von  $\epsilon$ -Caprolactam setzt ein [28, 147]. Das zeigt sich durch einen starken Anstieg der FTIR  $\epsilon$ -Caprolactam-Spur und einen großen Masseverlust. In diesem Temperaturbereich sind nur die erwarteten  $\epsilon$ -Caprolactam-Banden in den FTIR-Messdaten zu sehen, andere Gase werden nicht detektiert.

Schließlich kann der Restmonomergehalt in Polyamid-6 durch Kombination der Ergebnisse von TGA und FTIR bestimmt werden. Der Peak in der FTIR  $\epsilon$ -Caprolactam-Spur im Temperaturbereich zwischen 100°C und 200°C definiert dabei den Bereich der Freisetzung des Restmonomers  $\epsilon$ -Caprolactam. Als untere Temperaturgrenze wird der Beginn der Freisetzung des Restmonomers  $\epsilon$ -Caprolactam festgelegt. Das Minimum in der FTIR  $\epsilon$ -Caprolactam-Spur bei etwa 190°C spiegelt das Ende der Freisetzung von Restmonomer und den Beginn der Depolymerisation von Polyamid-6 zu  $\epsilon$ -Caprolactam wider. Dieses Minimum wird im Folgenden als obere Temperaturgrenze für die quantitative Auswertung verwendet. Die Stufe in der TG-Kurve im entsprechenden Temperaturbereich stellt den Massenverlust dar und definiert den Restmonomergehalt im Polyamid-6. Eine Kalibrierung der FTIR-Absorptionsintensität mittels TG erlaubt zusätzlich eine Bestimmung des Restmonomergehalts mittels FTIR. Dabei

wird ein Einfluss von freigesetztem Wasser auf das Messergebnis vermieden, da im Gegensatz zur TGA bei der FTIR nur das Signal von  $\epsilon$ -Caprolactam berücksichtigt wird.

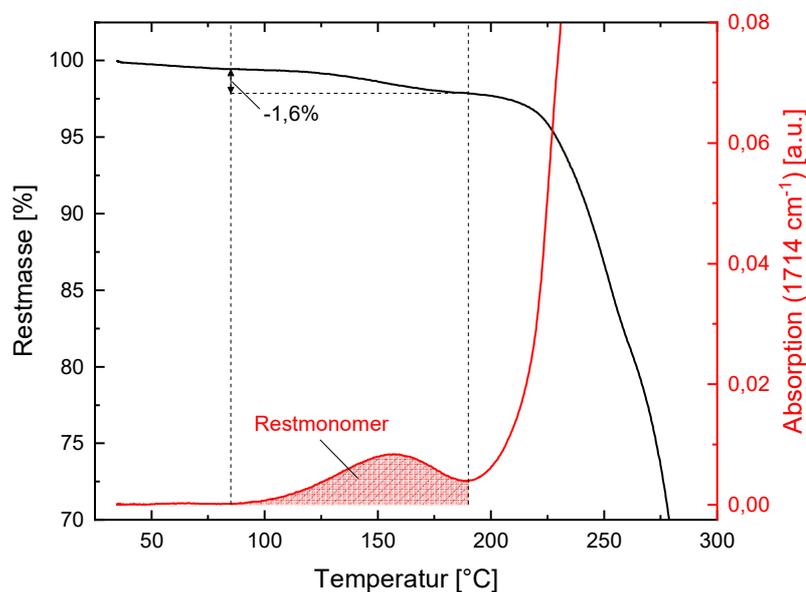


Abbildung 4-3: TGA gekoppelt mit FTIR-Gasanalyse an Polyamid-6: Restmasse und FTIR-Absorption von  $\epsilon$ -Caprolactam bei  $1714\text{ cm}^{-1}$ .

Zhang et al. [194] schlagen einen anderen Temperaturbereich für die Freisetzung von Restmonomer  $\epsilon$ -Caprolactam in Polyamid-6 vor. Die Temperaturgrenzen liegen bei einer Heizrate von  $10\text{ K/min}$  zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$ . Diese Grenzen wurden jedoch nur durch eine TG-Messung ermittelt. Die Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen, dass die FTIR-Gasanalyse zur Festlegung der Temperaturgrenzen für die Freisetzung von Restmonomer zwingend erforderlich ist, um eine Überschätzung des Restmonomergehalts durch  $\epsilon$ -Caprolactam aus Depolymerisationsprozessen zu vermeiden.

Für eine quantitative Bestimmung des Restmonomergehalt in Polyamid-6 mittels TGA gekoppelt mit einer FTIR-Gasanalyse müssen drei Hauptaspekte berücksichtigt werden: Die Kalibrierung der FTIR-Absorptionsintensität von  $\epsilon$ -Caprolactam, der Einfluss der Messparameter auf die Messdaten und schließlich der Einfluss der Probengeometrie auf die TGA/FTIR-Ergebnisse.

### 4.3 Kalibrierung der Infrarot-Absorptionsintensität von $\epsilon$ -Caprolactam

Um die Menge an gasförmigem  $\epsilon$ -Caprolactam, das bei der thermischen Analyse freigesetzt wird, durch eine quantitative FTIR-Analyse bestimmen zu können, ist eine Kalibriermessung an reinem  $\epsilon$ -Caprolactam notwendig. Es wird ein Kalibrierfaktor zwischen der FTIR-Absorptionsintensität der charakteristischen Carbonylbande bei  $1714\text{ cm}^{-1}$  und dem entsprechenden

TG-Massenverlust benötigt. Der Kalibrierfaktor muss für verschiedene Massenverlustraten bestimmt werden, da die FTIR-Absorptionsintensitäten nicht linear mit der Konzentration korrelieren müssen (Beer-Lambert-Gesetz). Die unterschiedlichen Massenverlustraten wurden durch unterschiedliche Temperaturstufen realisiert. Sie wurden so gewählt, dass sie den relevanten Bereich der entstehenden Gaskonzentrationen abdecken, die bei Messungen an Polyamid-6 Proben auftreten.

Hierzu wurden 130 mg AP-Nylon® Caprolactam-Flocken mit einer Dicke von weniger als 1 mm und einer Größe von 3 – 5 mm in den Aluminiumoxid-Tiegel gegeben. Es wurden isotherme Temperaturstufen bei 70°C, 90°C, 110°C, 130°C und 150°C für jeweils 45 min realisiert, um unterschiedliche Massenverlustraten zu erhalten. Dabei war stets ein Heliumgasfluss von 35 ml/min eingestellt. Die Abbildung 4-4 zeigt die entsprechende Kalibriermessung für reines  $\epsilon$ -Caprolactam. Für jede isotherme Periode wurde der Massenverlust bei einer konstanten Massenverlustrate, das heißt im Bereich eines konstanten differentiellen Thermogravimetrie (DTG)-Signals, bewertet. In den gleichen Grenzen wurde die FTIR  $\epsilon$ -Caprolactam-Spur über die Zeit integriert. Diese beiden Werte, Massenverlust und zeitintegrierte Absorptionsintensität von  $\epsilon$ -Caprolactam, liefern die Wertepaare für die Kalibrierkurve.

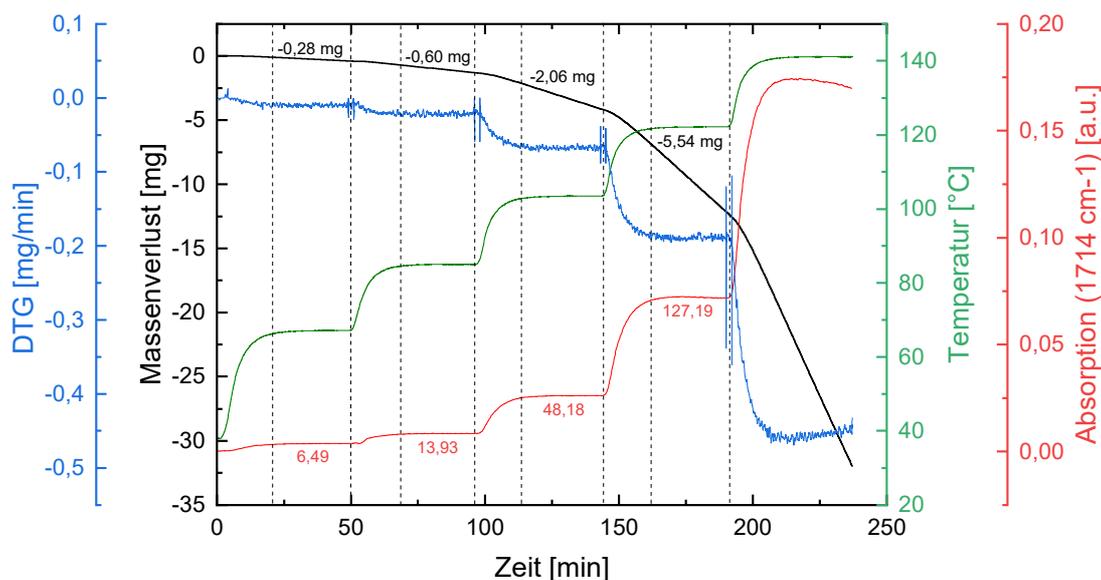


Abbildung 4-4: Kalibrierungsmessung von reinem  $\epsilon$ -Caprolactam bei definierten Verdampfungsraten.

Die Kalibrierkurve von reinem  $\epsilon$ -Caprolactam ist in Abbildung 4-5 dargestellt. Der Ausgangswert, das heißt Massenverlust null bei FTIR-Intensität null, wurde hinzugefügt. Die Kalibrierkurve zeigt ein lineares Verhalten mit einem Korrelationsquadrat von 0,99996. Die Steigung der Kalibrierkurve ist 0,0435 mg/a.u. und stellt den Kalibrierfaktor dar. Auf der Grundlage dieser Kalibrierung kann die Menge an freigesetztem  $\epsilon$ -Caprolactam durch Integration

der FTIR-Absorptionsintensität von  $\epsilon$ -Caprolactam über die Zeit und Anwendung des Kalibrierungsfaktors bestimmt werden.

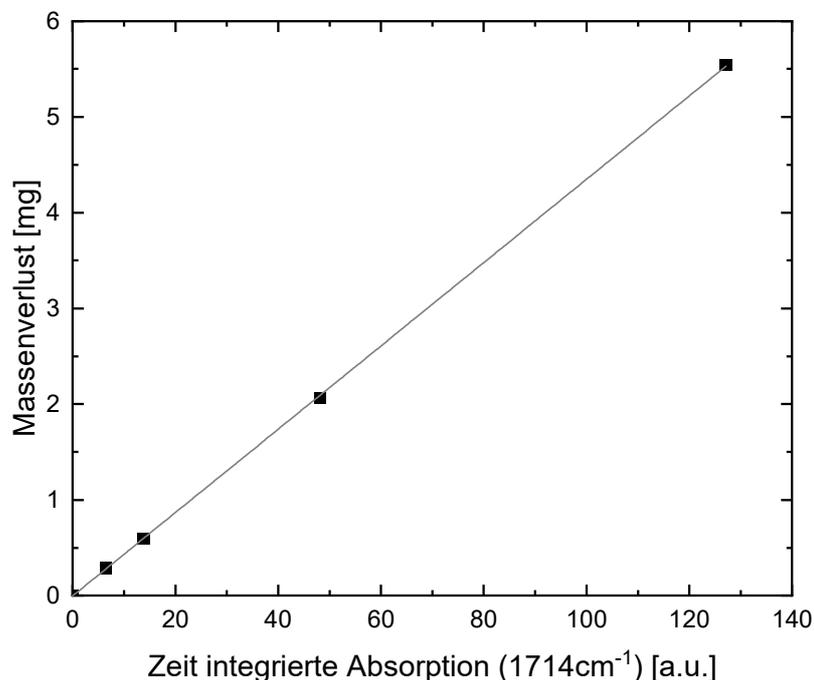


Abbildung 4-5: TG-FTIR Kalibrierkurve von reinem  $\epsilon$ -Caprolactam.

#### 4.4 Optimierung der Probengeometrie und der Messparameter

Der Einfluss der Probengeometrie auf die TGA- und FTIR-Ergebnisse bei einer Heizrate von 5 K/min und 70 ml/min Helium Gasstrom ist in Abbildung 4-6 dargestellt. Hierbei werden unterschiedliche Probengeometrien, nämlich Würfel, Streifen und kornähnliche Partikel (Partikelgröße 250 – 500  $\mu\text{m}$ ), verglichen. Das Restmonomer  $\epsilon$ -Caprolactam benötigt kurze Diffusionswege, um die Polyamid-6 Probe verlassen zu können. Sind die Diffusionspfade zu lang, z.B. aufgrund großer Probengeometrien, wird eine Reduktion des freigesetzten  $\epsilon$ -Caprolactam erwartet.

Für das Vollmaterial, das heißt die Würfelgeometrie, sind die Diffusionspfade für das Restmonomer  $\epsilon$ -Caprolactam zu groß. In dem für die Freisetzung des Restmonomers  $\epsilon$ -Caprolactam relevanten Temperaturbereich zwischen 100°C und 200°C ist kein Massenverlust festzustellen. Die FTIR  $\epsilon$ -Caprolactam-Spur ist in diesem Bereich null. Wie in Kapitel 2.6 beschrieben, beginnt die Depolymerisation von Polyamid-6 bei Temperaturen knapp über 200°C. Dies kann mit den vorliegenden Messdaten gezeigt werden, wo oberhalb von 200°C die Masse stark abnimmt und die FTIR-Absorptionsintensität von  $\epsilon$ -Caprolactam stark zunimmt. Bei kleineren Probengeometrien mit großer Oberfläche, das heißt den kornähnlichen Proben, kann in der FTIR  $\epsilon$ -Caprolactam-Spur im Temperaturbereich von 100°C – 200°C ein Restmonomerpeak

deutlich beobachtet werden. Im gleichen Temperaturbereich nimmt die Masse ab und bildet eine Stufe im TG-Signal. Oberhalb von 200°C beginnt die Depolymerisation des Polymers und die Bildung von  $\epsilon$ -Caprolactam setzt ein. Sie verläuft bei den kornähnlichen Partikeln aufgrund der größeren Oberfläche schneller als bei der Würfelgeometrie. Bei der Streifengeometrie weist die FTIR  $\epsilon$ -Caprolactam-Spur im interessanten Temperaturbereich eine breite Struktur auf. Hier kann der Anteil vom Restmonomer nicht von der Depolymerisation von Polyamid-6 getrennt werden, da sich beide Teile überlappen.

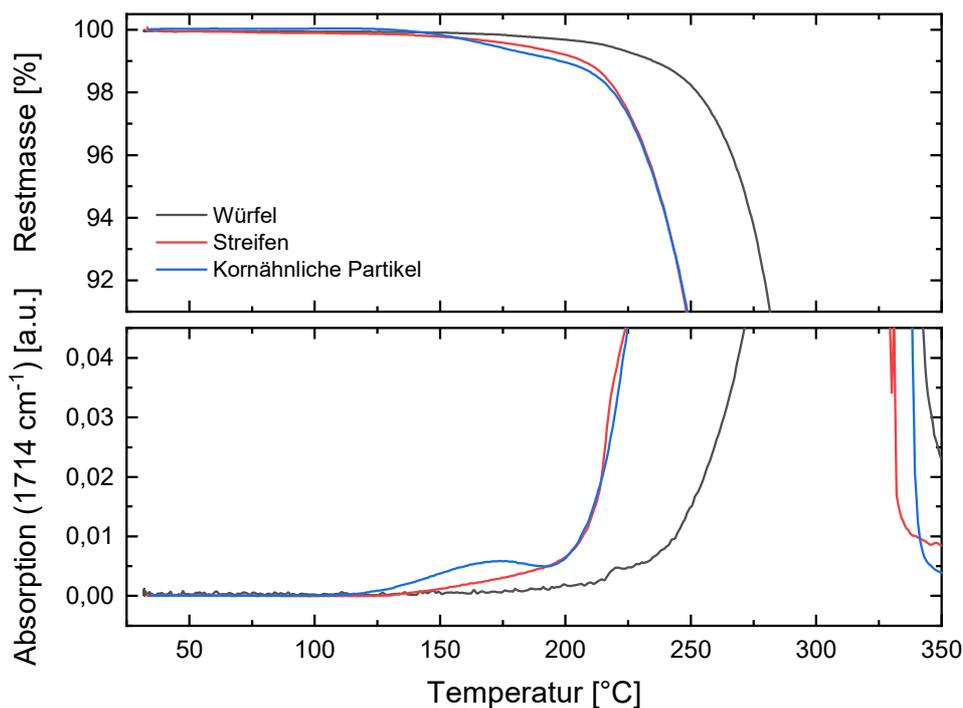


Abbildung 4-6: Restmasse (oben) und FTIR-Absorption von  $\epsilon$ -Caprolactam (unten) bei verschiedenen Probengeometrien: Würfel, Streifen und kornähnliche Partikel.

Die Abbildung 4-7 zeigt den Einfluss der Heizrate und des Gasflusses auf den Massenverlust und die FTIR-Absorptionsintensität für die gleiche kornähnliche Probengeometrie mit einer Partikelgröße von 250 – 500  $\mu\text{m}$ . Die kleinere Heizrate von 2,5 K/min und ein Heliumgasfluss von 35 ml/min ergeben eine ausgeprägtere TG-Stufe im Bereich zwischen 100°C und 200°C sowie einen deutlich getrennten Restmonomerpeak in der FTIR  $\epsilon$ -Caprolactam-Spur, der für eine wohldefinierte Auswertung erwünscht ist. Dieses Ergebnis wurde erwartet, da das Monomer aufgrund der geringen Heizrate mehr Zeit hat, aus dem Polymer zu diffundieren. Darüber hinaus sorgt der kleine Gasstrom dafür, dass die geringen Mengen des freigesetzten  $\epsilon$ -Caprolactam nicht zu stark mit dem Trägergas verdünnt werden und länger in der FTIR-Gaszelle verbleiben, was die FTIR-Absorptionsintensität erhöht.

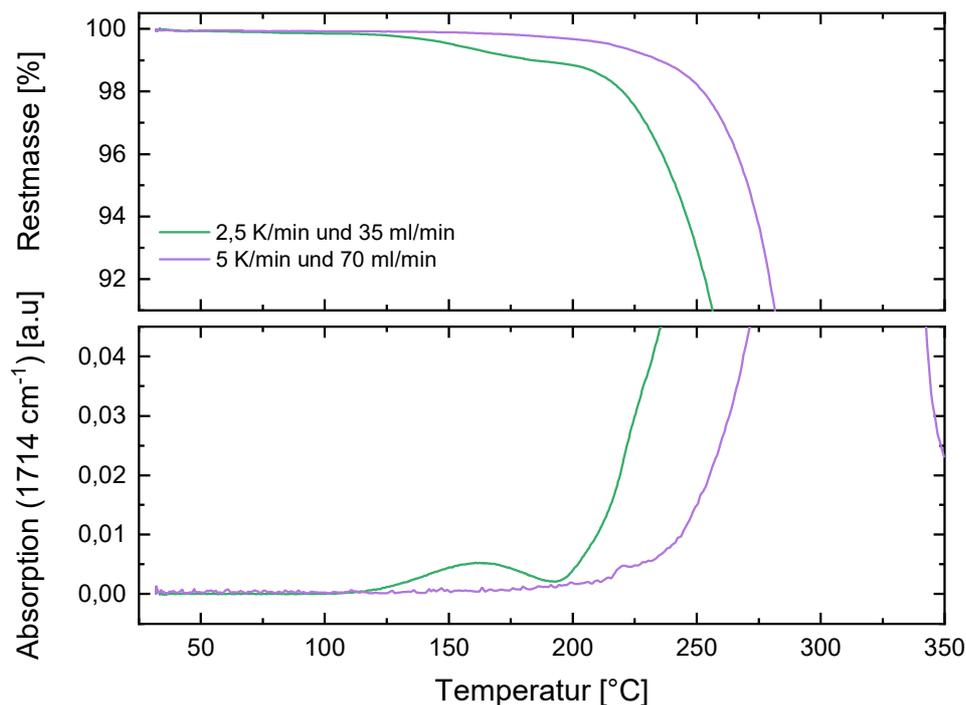


Abbildung 4-7: Restmasse (oben) und FTIR-Absorption von  $\epsilon$ -Caprolactam (unten) bei gleicher kornähnlicher Probengeometrie und unterschiedlichen Heizraten und Heliumgasflüssen von 5 K/min und 70 ml/min bzw. 2,5 K/min und 35 ml/min.

Um die Probengeometrie weiter zu optimieren, wurden definierte Partikelgrößen von 250 – 500  $\mu\text{m}$ , 500 – 1000  $\mu\text{m}$  und 1000 – 2000  $\mu\text{m}$  bei einer Heizrate von 2,5 K/min und 35 ml/min Heliumgasfluss untersucht. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4-8 dargestellt. Für den Massenverlust wird kein signifikanter Unterschied zwischen den verschiedenen Partikelgrößen festgestellt. Hingegen ist ein Einfluss der Partikelgröße auf die FTIR  $\epsilon$ -Caprolactam-Spur zu sehen, bei der mit abnehmender Partikelgröße der Restmonomerpeak stärker ausgeprägt ist. Eine weitere Reduktion der Partikelgröße auf 100 – 200  $\mu\text{m}$  mit Hilfe einer Kryomühle hat keinen weiteren Effekt gezeigt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das Diffusionsverhalten aus den Körnern bei einer Partikelgröße von 250 – 500  $\mu\text{m}$  gesättigt ist.

Zusammenfassend zeigt die Variation der Probengeometrie und der Messparameter, dass für die hier vorgestellte Methode Proben mit einer Korngröße von 250 – 500  $\mu\text{m}$ , eine Heizrate von 2,5 K/min und ein Heliumgasfluss von 35 ml/min verwendet werden sollten, um den Restmonomergehalt von Polyamid-6 zuverlässig zu bestimmen.

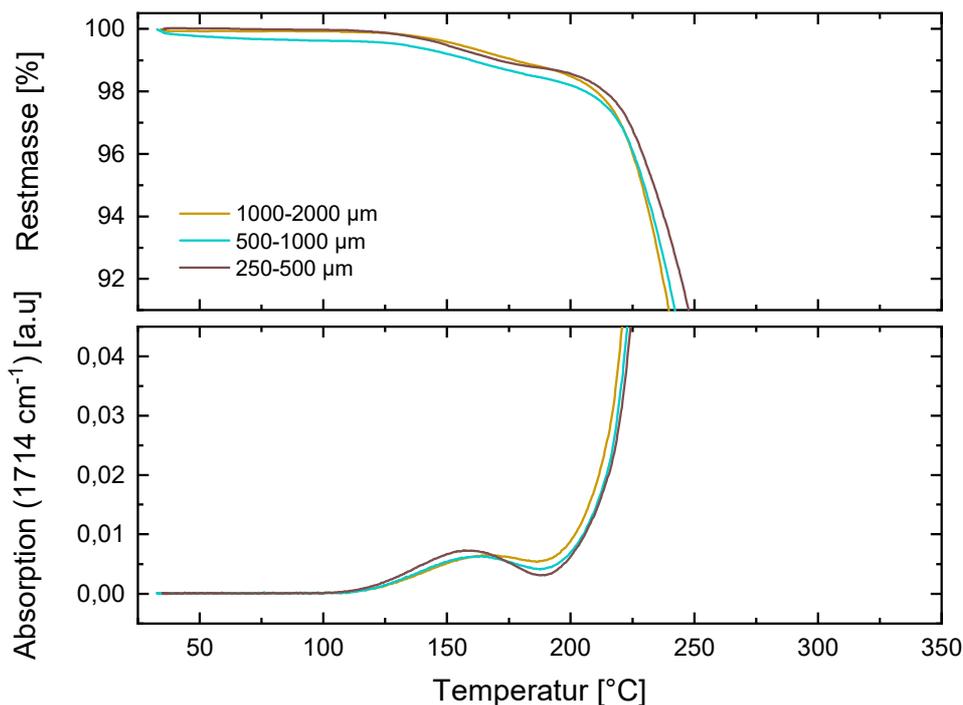


Abbildung 4-8: Restmasse (oben) und FTIR-Absorption (unten) von  $\epsilon$ -Caprolactam bei einer Heizrate von 2,5 K/min und 35 ml/min He-Gasfluss für verschiedene Korngrößen: 1000-2000  $\mu\text{m}$ , 500-1000  $\mu\text{m}$  und 250-500  $\mu\text{m}$ .

#### 4.5 Bestimmung des Restmonomergehalts einer in-situ polymerisierten Polyamid-6 Platte

Der Restmonomergehalt einer in-situ polymerisierten Polyamid-6 Platte wurde mit der vorgestellten TGA/FTIR-Methode bestimmt. Drei verschiedene Bereiche (siehe Abbildung 4-1) wurden dabei untersucht, um die Homogenität der Platte zu prüfen. Die TGA/FTIR-Ergebnisse der untersuchten Bereiche sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst. An der mittleren Position der Platte (Bereich 1) ist der Mittelwert von vier Messungen und die entsprechende Standardabweichung dargestellt. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse der TGA-Analyse und der Gravimetrie nach Lösungsmittelextraktion in Tabelle 4-1 enthalten.

Für Proben aus der Mitte der Polyamid-6 Platte (Bereich 1) wurden vier TGA/FTIR-Messungen unter identischen Bedingungen durchgeführt, um statistische Schwankungen der TGA/FTIR-Methode zu ermitteln. Die Messungen zeigen einen durchschnittlichen Restmonomergehalt von 1,45 Gew.-%  $\pm$  0,02 Gew.-%. Basierend auf der Standardabweichung wird der Fehler der TGA/FTIR-Methode auf maximal 0,1 Gew.-% geschätzt. Aus den vier Messungen wurde auch der Restmonomergehalt mittels konventioneller TGA bestimmt, wobei die durch die FTIR-Gasanalyse ermittelten Temperaturgrenzen verwendet wurden. Daraus ergibt sich ein Wert von 1,63 Gew.-%  $\pm$  0,03 Gew.-%. Hier wird der Fehler der TGA-Methode ebenfalls auf maximal 0,1 Gew.-% geschätzt.

Tabelle 4-1: Restmonomergehalt X für drei verschiedene Bereiche einer Polyamid-6 Platte, bestimmt durch TGA/FTIR, TGA und Gravimetrie nach Soxhlet-Extraktion.

	X (TGA/FTIR) [Gew.-%]	X (TGA) [Gew.-%]	X (Soxhlet-Extraktion) [Gew.-%]
1) Mitte	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1	2,9 ± 0,3
2) Unten links	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1	3,2 ± 0,3
3) Oben rechts	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1	3,0 ± 0,3

Nach einer TGA/FTIR-Messung wurde die Probe abgekühlt und erneut gemessen. Bei einer solchen TGA/FTIR-Kontrollmessung wurde im relevanten Temperaturbereich zwischen 100°C und 200°C kein weiteres Restmonomer aus dem Polymer freigesetzt. Dies zeigt, dass das gesamte Restmonomer bei der ursprünglichen Messung der Probe entfernt worden ist.

Die TGA/FTIR-Analyse der Polyamid-6 Platte zeigt weiterhin einen Restmonomergehalt von etwa 1,5 Gew.-% in allen untersuchten Bereichen der Platte. Das bedeutet, der Umsatz der Platte liegt bei 98,5 Gew.-%. Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, ist mit der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 ein Umsatz von bis zu 99 Gew.-% möglich [9, 47, 49], was mit diesen Ergebnissen gut übereinstimmt. Die unterschiedlichen Bereiche auf der Platte besitzen dabei den gleichen Restmonomergehalt. Sowohl der niedrige Restmonomergehalt als auch die hohe Homogenität unterstreichen die hohe Qualität der Polyamid-6 Platte.

Im Folgenden wird die TGA/FTIR-Analyse mit der herkömmlichen TGA verglichen. Die TGA/FTIR an der mittleren Position der Platte ergibt einen Restmonomergehalt von 1,5 Gew.-%. Die Auswertung der TG-Stufe ergibt einen etwas höheren Wert von 1,6 Gew.-%. An allen anderen Positionen ergibt die Auswertung der TG-Stufe ebenfalls leicht erhöhte Werte im Vergleich zur TGA/FTIR-Analyse. Die kleine Abweichung könnte auf die Freisetzung von Wasser zurückzuführen sein. Die geringe Massenabnahme zu Beginn der TG-Messung (siehe Abbildung 4-3) ist auf die Trocknung der Probe und das damit verbundene Entweichen des Wassers zurückzuführen. Dies wird auch bei der FTIR-Messung im Temperaturbereich unter 100°C beobachtet. Daher könnten im relevanten Temperaturbereich von etwa 80°C bis ca. 190°C neben dem Restmonomer  $\epsilon$ -Caprolactam auch kleine Mengen von Restwasser entweichen und den gemessenen Massenverlust leicht erhöhen. Da dieser Effekt keinen Einfluss auf die FTIR-Absorptionsintensität von  $\epsilon$ -Caprolactam hat, wird von einer höheren Präzision und Zuverlässigkeit der hier vorgestellten TGA/FTIR-Analyse ausgegangen. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass eine externe Trocknung der Proben in einem Vakuumofen vor der TGA/FTIR-Messung die Genauigkeit der Messungen nicht verbessert. Im Gegenteil können während der Trocknung kleine Mengen des Restmonomers  $\epsilon$ -Caprolactam zusammen mit dem Wasser entweichen und so den Restmonomergehalt reduzieren.

Zum Vergleich wurden auch isotherme TGA/FTIR-Messungen durchgeführt. Zunächst wurde die Probe in der STA bei 75°C getrocknet, um das eingelagerte Wasser zu entfernen. Die Trocknung wurde durchgeführt, bis das TG-Massensignal konstant wurde, was etwa zwei Stunden dauerte. Die FTIR-Kontrolle garantiert, dass während der Trocknung kein Restmonomer freigesetzt wird. Anschließend wurde die Probe bei einer konstanten Temperatur von 160°C, das heißt bei der Temperatur des Maximums der FTIR  $\epsilon$ -Caprolactam-Spur (siehe Abbildung 4-3), behandelt, um das Restmonomer zu extrahieren. Die FTIR-Kontrolle garantiert, dass nur  $\epsilon$ -Caprolactam freigesetzt wird. Erneut wurde geheizt, bis die Masse konstant wurde, was etwa drei Stunden dauerte. Die Auswertung der entsprechenden TG-Stufe ergibt einen Restmonomergehalt von 1,4 Gew.-%, der geringfügig niedriger ist als die durch dynamische TGA/FTIR- und TGA-Messungen ermittelten Ergebnisse. Möglicherweise verbleiben noch geringe Mengen an  $\epsilon$ -Caprolactam in der Probe, da der Sättigungspunkt des TG-Signals aufgrund der sehr langsamen Signaländerung schwer zu bestimmen ist. Dieser Aspekt und die entsprechend hohe Analysedauer von etwa acht Stunden stellen einen Nachteil der isothermen Messung gegenüber der dynamischen dar, die nur etwa zwei Stunden benötigen.

Um die vorgestellte neue Methode weiter zu verifizieren, werden die Ergebnisse für den Restmonomergehalt aus TGA/FTIR mit den Ergebnissen der üblicherweise verwendeten Gravimetrie nach Soxhlet-Extraktion verglichen (siehe Tabelle 4-1). Es wurden drei Messungen an Proben aus dem mittleren Bereich der Platte durchgeführt. Die Messungen ergeben einen durchschnittlichen Restmonomergehalt von 2,89 Gew.-%  $\pm$  0,29 Gew.-%. Basierend auf der Standardabweichung wird der Fehler der Soxhlet-Extraktionsmethode auf maximal 0,3 Gew.-% geschätzt. Für alle untersuchten Bereiche der Platte sind die gravimetrisch ermittelten Werte für den Restmonomergehalt höher als die der TGA/FTIR-Methode. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass das Lösungsmittel Methanol nicht nur das Restmonomer  $\epsilon$ -Caprolactam aus der Probe entfernt, sondern auch kleinere Oligomere [30, 31, 104, 195] und eingelagertes Wasser löst. Dadurch ergibt sich ein zusätzlicher Beitrag zur Masse des gelösten Materials, der die Ergebnisse verfälscht. Da die TGA/FTIR dagegen die genaue Kenntnis der analysierten Gasspezies liefert, ergibt sich eine deutlich höhere Zuverlässigkeit und Präzision. Der Einfluss von anderen Arten von Molekülen, z.B. Wasser oder kleinen Oligomeren, kann ausgeschlossen werden. Darüber hinaus ist zu beachten, dass die übliche Methode der Gravimetrie nach Lösemittelextraktion sehr zeitaufwendig ist. Insbesondere die Lösungsmittelextraktion mittels Soxhlet-Behandlung kann mehr als 24 Stunden dauern. Im Vergleich dazu ist die hier vorgestellte neue TGA/FTIR-Methode mit einer Dauer von nur zwei Stunden wesentlich schneller und damit für die Routine-Polymeranalyse geeignet.

## 5 Freiwerdende Enthalpien während der anionischen Polymerisation

Das folgende Kapitel beschreibt die freiwerdende Reaktions- und Kristallisationsenthalpie während der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6. Diese Untersuchungen wurden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie durchgeführt. Dabei wurden sowohl dynamische als auch spezielle quasi-isotherme Temperaturprogramme, welche in der fortlaufenden Arbeit als isotherme Messungen bezeichnet werden, angewendet. So ist es möglich den Einfluss unterschiedlicher Parameter, wie z.B. des vorliegenden Temperaturprogramms, der Additivkonzentration oder unterschiedlicher Fasern und metallischer Einleger, auf die Polymerisation zu untersuchen. Diese Ergebnisse liefern einen wichtigen Beitrag für industrielle Herstellungsverfahren von Polyamid-6, wie z.B. dem T-RTM-Prozess. Die isothermen Messungen wurden dabei in Anlehnung an den isotherm ablaufenden T-RTM-Prozess definiert. Das Ziel ist es ein Prozessfenster zu definieren mit dem es möglich ist, die Zusammenhänge aus Additivkonzentration, Temperatur und Zeit für die anionische Polymerisation zu verstehen. Darüber hinaus können aus den gewonnenen kalorimetrischen Messdaten kinetische Reaktionsmodelle aufgestellt werden, welche zusätzlich das Prozessfenster ergänzen und Anwendung in Simulationen des T-RTM-Prozesses finden.

### 5.1 Probenpräparation von reaktiven Mischungen in der Glovebox

Um den Einfluss von Feuchtigkeit auf die anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 zu verhindern, wurde bereits die Probenpräparation in einer Glovebox vom Hersteller M. Braun (M. Braun Inertgas-Systeme GmbH, Deutschland) durchgeführt. Diese war mit Stickstoff als Schutzgas gefüllt und hatte stets eine reine Atmosphäre mit 0,1 ppm Wasser und Sauerstoff. Zudem wurde die Glovebox mit einem Überdruck im Bereich von 2,5 – 5 mbar betrieben. Das Ziel war es, reaktive Mischungen aus Monomer, Initiator und Aktivator bestimmter Konzentrationen in der Glovebox herzustellen, wobei die Additive von zwei verschiedenen Herstellern miteinander verglichen wurden. Zum einen wurde von Brüggemann Chemical (L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Deutschland) der Initiator Natriumcaprolactamat (C10) [199] und der Aktivator Hexamethylene-1,6-Dicarbamoyl-Caprolactam (C20P) [200] verwendet. Zum anderen wurde das lösungsmittelbasierte System des Herstellers Katchem (Katchem spol. s r.o., Tschechien) untersucht. Hier wurde ein lösungsmittelbasierter Initiator Natriumdicaprolactamato-bis-(2-Methoxyethoxy)-aluminat (Dilactamat) [201], welches in Toluol gelöst ist, und der Aktivator Hexamethylendiisocyanat (U7) [202], welches flüssig vorliegt, genutzt. Als Monomer kam stets  $\epsilon$ -Caprolactam (AP-Nylon®) [203] von Brüggemann Chemical zum Einsatz. Die verwendeten Substanzen sind in der Abbildung 5-1 dargestellt.

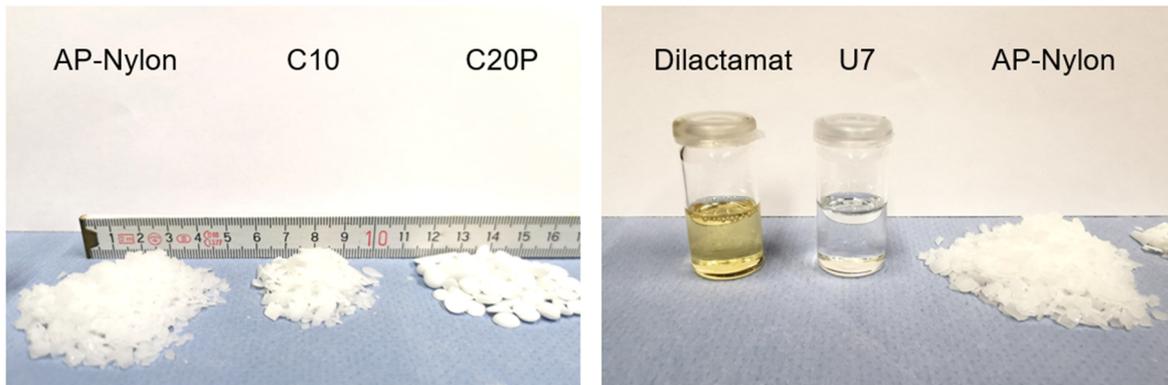


Abbildung 5-1: Verwendete Substanzen für die Herstellung von reaktiven Mischungen. Abgebildet sind  $\epsilon$ -Caprolactam (AP-Nylon), C10- und C20P-Flakes von Brüggemann (links) und das lösungsmittelbasierte Katchem-System bestehend aus Dilactamat und U7 (rechts).

### 5.1.1 Präparation von reinen reaktiven Mischungen

Das Vorgehen für die Herstellung von reaktiven Mischungen war für beide Systeme gleich. Zunächst wurden 40 g  $\epsilon$ -Caprolactam in einem 200 ml Becherglas abgewogen und in einen Kupferhohlzylinder auf einer Magnetrührer-Heizplatte gestellt und ein Rührfisch dazugegeben. Das Becherglas wurde mit einem Silikonstopfen verschlossen und die Heizplatte wurde auf 80°C mit Hilfe eines Temperaturfühlers exakt eingestellt. Der Kupferhohlzylinder verbessert dabei die thermische Anbindung des Becherglases an die Heizplatte und sorgt für ein gleichmäßiges Aufschmelzen des Monomers. Nach etwa 60 min war das  $\epsilon$ -Caprolactam vollständig aufgeschmolzen und es wurden bestimmte Mengen an Initiator und Aktivator abgewogen und in die Monomerschmelze gegeben. Im Fall der lösungsmittelbasierten Additive wurde die Zugabe mit Hilfe von Einwegspritzen durchgeführt. In der Tabelle 5-1 sind die hergestellten Mischungsverhältnisse der unterschiedlichen Systeme dargestellt. Die untersuchten reaktiven Mischungen werden im Verlauf der Arbeit mit ihrer Kurzbezeichnung abgekürzt. Nachdem die reaktive Mischung nach etwa einer Minute homogen wurde, also keine Rückstände von Additiven festzustellen war, wurde das flüssige reaktive Gemisch in eine neu konzipierte Gussform aus Aluminium gegossen und abgeschreckt. Das reaktive Gemisch wird dabei wieder fest. Dadurch wird eine Vorpolymerisation verhindert, die andernfalls auch bei isothermen Temperaturen von 80°C sehr langsam ablaufen würde.

Beim Abschrecken der reaktiven Mischung wurde zunächst eine Leiste mit 48 Aussparungen übergossen und überschüssiges Material mit einem Teflonspatel abgezogen. Die erzeugten Zylinderproben hatten einen Durchmesser von 3,5 mm und eine Höhe von 2,0 mm und wurden für DSC-Messungen eingesetzt. Das restliche flüssige reaktive Gemisch wurde auf eine große Fläche in der Gussform gleichmäßig verteilt. Das Erstarren der Mischung benötigt insgesamt nur wenige Sekunden. Dabei löst sich das feste reaktive Gemisch von der Aluminiumoberfläche ab. Nachdem die reaktive Mischung vollständig abgekühlt ist, wurde die Gussform auseinander gebaut.

Tabelle 5-1: Hergestellte reaktive Mischungen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von  $\epsilon$ -Caprolactam, Initiator und Aktivator für das Brüggemann- und Katchem-System.

Hersteller	Bezeichnung	$\epsilon$ -Caprolactam [Gew.-%]	Initiator [Gew.-%]	Aktivator [Gew.-%]
Brüggemann	BM-10-05	98,5	1	0,5
Brüggemann	BM-20-10	97	2	1
Brüggemann	BM-30-15	95,5	3	1,5
Brüggemann	BM-40-20	94	4	2
Brüggemann	BM-50-25	92,5	5	2,5
Katchem	KC-18-08	97,4	1,8	0,8
Katchem	KC-40-20	94	4	2
Katchem	KC-50-25	92,5	5	2,5

Die DSC-Zylinderproben wurden anschließend mit Hilfe eines Metallstiftes aus der Leiste gedrückt und hatten eine Masse von etwa 15 mg – 20 mg. Sie wurden in einem Schraubglas mit Silikonverschluss gelagert. Die restliche ausgehärtete Masse wurde in etwa 4 cm<sup>2</sup> große Stücke zerteilt und in einem weiteren Schraubglas für Rheometermessungen aufbewahrt. Beide Schraubgläser wurden in der Glovebox gelagert, um den Kontakt mit Feuchtigkeit zu verhindern und konstante Lagerbedingungen zu schaffen. Vor der Herstellung neuer Proben wurde die Gussform ausgeschleust und gereinigt.

Um die Proben für die DSC-Messung zu präparieren, wurden die DSC-Tiegel außerhalb der Glovebox mit einer  $\mu$ g-Präzisionswaage in leerem Zustand gewogen und anschließend in die Glovebox eingeschleust. Dort wurden die am selben Tag vorbereiteten reaktiven Zylinderproben in die Tiegel gelegt und unter der vorliegenden Schutzgasatmosphäre mit dem Deckel verpresst. Das Verpressen von Tiegel und Deckel führt zum Kaltverschweißen der beiden Teile. Dadurch wurden die DSC-Tiegel gegenüber dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit oder anderen Gasen versiegelt. Die Referenzprobe für die DSC-Messung wurde entsprechend leer innerhalb der Glovebox verpresst, um einen vergleichbaren Ausgangszustand zu schaffen. Anschließend wurden die verpressten DSC-Tiegel ausgeschleust und erneut gewogen, um die exakte Probenmasse zu bestimmen. Das Probenmagazin der DSC wurde mit mehreren Proben

gefüllt und ein Messprogramm definiert. So war es möglich, an einem Tag eine reaktive Mischung herzustellen und mehrere DSC-Messungen hintereinander automatisiert durchzuführen.

### 5.1.2 Präparation von reaktiven Mischungen mit Fasern und metallischen Einlegern

Das Vorgehen bei der Probenpräparation zur Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Fasern und metallischen Einlegern auf die anionische Polymerisation war weitestgehend identisch. Die Vorbereitung der Fasern und der metallischen Einleger fand außerhalb der Glovebox statt. Eine Übersicht der verwendeten Materialien und deren Oberflächenbeschichtung ist in Tabelle 5-2 aufgelistet. Die verwendeten Materialien werden im Verlauf der Arbeit entsprechend ihrer Kurzbezeichnung abgekürzt.

Tabelle 5-2: Übersicht über die verwendeten Materialien und deren Oberflächenbeschichtung.

Bezeichnung	Material	Produktname/Hersteller	Oberflächenbeschichtung
CF/RS	Carbonfaser	Sigrafil® C T50 4.0/240 T150 (SLG Carbon) [204, 205]	Reaktive Schlichte zur in-situ Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolactam
CF/EP	Carbonfaser	Sigrafil® C T50 4.0/240 E100 (SLG Carbon) [205]	Epoxidschlichte für Duroplast-Systeme
CF/UN	Carbonfaser	Sigrafil® C T50 4.0/240 (SLG Carbon)	Keine Oberflächenbehandlung (inerte CF)
GF/RS	Glasfaser	StarRov® PR 440 2400 886 RXN (Johns Manville) [206, 207]	Reaktive Schlichte zur in-situ Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolactam
Alu	Aluminiumlegierung	unbekannt	Keine Oberflächenbehandlung
Stahl	Stahllegierung	IMTEC HR (Böllhoff) [208]	Zink-Nickel-Beschichtung als Korrosionsschutz, kompatibel mit allen Faserarten und für Thermoplastverarbeitung geeignet

Aus den Faserbündeln der unterschiedlichen Fasertypen wurden mit Hilfe einer Stanze Fasermatten mit dem Durchmesser des DSC-Tiegels hergestellt. Diese Fasermatten hatten eine Masse von etwa 6 mg und wurden anschließend flach im DSC-Tiegel platziert. Als metallische Einleger wurden Späne mittels einer Feile von der Oberfläche des Metalls erzeugt und ebenfalls flach im Tiegel verteilt. Die Masse der erzeugten Metallspäne betrug etwa 2 mg. Anschließend wurden die vorbereiteten DSC-Tiegel mit Hilfe der  $\mu\text{g}$ -Präzisionswaage gewogen und in die Glovebox eingeschleust. In der trockenen Atmosphäre der Glovebox wurden die Einlegermaterialien für zwei Tage ausgelagert und getrocknet. Es wurde jeweils eine neue reaktive Mischung von Brüggemann BM-20-10 und Katchem KC-50-25 hergestellt, um den Einfluss der Einlegermaterialien auf beide Systeme zu vergleichen. Die Wahl der Additivkonzentrationen beider Systeme wurde so bestimmt, dass die entsprechenden DSC-Signale, Reaktionszeit und Reaktionsenthalpie ähnlich sind. Die reaktive Mischung wurde in einer neuen Leiste mit Aussparungen abgeschreckt. Dabei besitzt die neue Leiste eine angepasste Probengeometrie. Die reaktiven Zylinderproben wurden im Volumen reduziert und besitzen eine Masse von 5 mg – 7 mg. Das Ziel war es, dass sie gemeinsam mit den Einlegermaterialien nicht die Höhe von 2 mm des Tiegels überschreiten. Darüber hinaus wurde die reaktive Probengeometrie so gewählt, dass sich gemeinsam mit den Fasermatten ein Faservolumengehalt von etwa 40 Vol.-% ergibt. Die reaktiven Zylinderproben wurden anschließend in die vorbereiteten DSC-Tiegel auf die Einlegermaterialien platziert. Dabei wurde darauf geachtet, dass sich kein überschüssiges Material am Rand des Tiegels befindet oder übersteht, was ein ordentliches Verpressen verhindern würde. Zusätzlich wurden reine reaktive Mischungen KC-50-25 und BM-20-10 als Referenz präpariert. Nach dem Verpressen der DSC-Tiegel wurden sie ausgeschleust und erneut mittels der  $\mu\text{g}$ -Präzisionswaage gewogen. Die Tiegel wurden anschließend im Probenmagazin der DSC platziert und ein Messprogramm definiert.

## 5.2 Durchführung von kalorimetrischen Messungen

Mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie wurden die unterschiedlichen reaktiven Mischungen mit verschiedenen dynamischen und isothermen Temperaturprogrammen untersucht. Dabei wurden die ablaufenden exothermen und endothermen Prozesse analysiert. Für alle Messungen wurde eine Durchflussrate von 60 ml/min für das Schutzgas und 40 ml/min für das Spülgas der Messzelle der DSC gewählt. Als Schutz- und Spülgas kam Stickstoff zum Einsatz.

### 5.2.1 Dynamische Messungen

Bei den dynamischen Messungen durchliefen die Proben insgesamt vier Segmente, jeweils zwei Aufheiz- und Abkühlsegmente. Für das erste Aufheizen wurden unterschiedliche Heizraten in Anlehnung an die DIN EN ISO 11357-5 [209] gewählt. Zum empfohlenen Bereich von 5 K/min – 20 K/min wurden zusätzlich kleinere Heizraten, wie 1,25 K/min und 2,5 K/min, eingestellt, um die Polymerisations- und Kristallisationsprozesse voneinander trennen zu können [114]. In

der Tabelle 5-3 sind die verwendeten Heizraten für das erste Aufheizsegment aufgelistet, wobei für die Wahl der Heizraten eine Verdopplung und für die zwei Zwischenraten ein Faktor  $\sqrt{2}$  gewählt wurde. Für jede hergestellte reine reaktive Mischung (siehe Tabelle 5-1) wurde pro Heizrate jeweils eine DSC-Messung durchgeführt. Lediglich die Heizrate von 10 K/min wurde zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit als erste und letzte Messung im Probenmagazin doppelt gemessen. Somit wurden insgesamt acht DSC-Proben derselben reaktiven Mischung im Probenmagazin nacheinander gemessen, wobei lediglich die Heizrate des ersten Aufheizsegments variierte.

Tabelle 5-3: Verwendete Heizraten für das erste Aufheizsegment bei dynamischen Messungen.

Heizrate [K/min]	1,25	2,5	5	7,07	10	14,04	20
------------------	------	-----	---	------	----	-------	----

Die Abbildung 5-2 zeigt exemplarisch das DSC-Signal und das dazugehörige Temperaturprogramm für eine dynamische DSC-Messung an KC-50-25 mit 5 K/min im ersten Aufheizsegment.

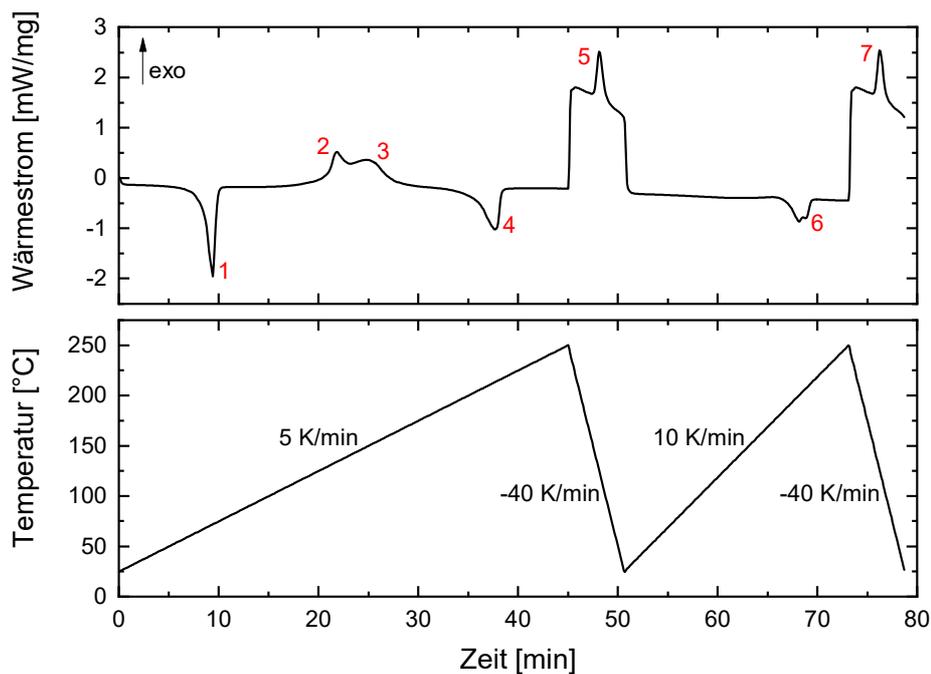


Abbildung 5-2: Exemplarisches DSC-Signal (oben) und dazugehöriges Temperaturprogramm (unten) für eine dynamische DSC-Messung an KC-50-25 mit 5 K/min im ersten Aufheizsegment.

Im ersten Segment wird die Probe von 25°C bis 250°C mit der Heizrate, die in der Tabelle 5-3 festgelegt ist, erhitzt. In diesem Beispiel beträgt die Heizrate 5 K/min. Zunächst ist der endotherme Schmelzpeak der reaktiven Mischung bei 72°C zu beobachten (1). Anschließend folgt die exotherme anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6, bestehend aus

dem Polymerisationspeak bei 134°C (2) und dem Kristallisationspeak bei 149°C (3). Bei weiterer Temperaturerhöhung folgt schließlich der Schmelzpeak des synthetisierten Polyamid-6 bei 213°C (4). Nachdem die Temperatur von 250°C erreicht wurde, folgt für alle Proben ein identisches Abkühlsegment mit einer Rate von -40 K/min bis 25°C, wobei die Polyamid-6 Schmelze kristallisiert und einen exothermen Kristallisationspeak erzeugt (5). Durch die kontrollierte Abkühlung wird eine neue, definierte Temperaturvorgeschichte der Probe erzeugt. Dadurch ist es möglich, Charakteristika der Probe, wie z.B. den Schmelzpeak von Polyamid-6, im zweiten Aufheizsegment (6) zu analysieren [82]. Beim zweiten Aufheizen werden alle Proben mit 10 K/min bis 250°C erhitzt. Mit Hilfe des zweiten Aufheizsegments ist es zudem möglich, das vollständige Ablaufen der Reaktion zu überprüfen. Bei unvollständigem Ablauf der anionischen Polymerisation im ersten Aufheizsegment würden noch Reste der reaktiven Mischung im zweiten Aufheizsegment aufgeschmolzen werden und anschließend Restreaktionen stattfinden. Dies ist in dem hier gezeigten Beispiel nicht der Fall, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass das reaktive Gemisch im ersten Segment komplett in Polyamid-6 umgesetzt worden ist. Darüber hinaus zeigt die Schmelzkurve (6) im zweiten Aufheizsegment eine Doppelpeakstruktur mit Peaktemperaturen bei 200°C und 207°C. Das deutet darauf hin, dass durch das Abkühlen der Polymerschmelze mit -40 K/min sowohl die  $\gamma$ -Phase als auch die  $\alpha$ -Phase erzeugt wurden. Das unterscheidet sich zum ersten Aufheizsegment, wo durch die anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 bevorzugt die  $\alpha$ -Phase erzeugt wird [79]. Die Schmelzkurve (4) zeigt hier keine Doppelpeakstruktur und das Maximum der Schmelzkurve liegt mit 213°C höher als im zweiten Aufheizsegment, was auch eine thermisch stabilere lamellare Dickenverteilung andeutet, also die Lamellen größer sind [82]. Als letztes folgt für alle Proben ein letztes identisches Abkühlsegment mit -40 K/min bis 25°C, wobei die Polyamid-6 Schmelze wieder kristallisiert (7).

Für die quantitative Auswertung der dynamischen DSC-Messungen wurden hauptsächlich die Enthalpien und die Peaktemperaturen im ersten Aufheizsegment betrachtet. Die Abbildung 5-3 zeigt beispielhaft die quantitative Auswertung der Enthalpien der DSC-Messungen von KC-50-25 mit 5 K/min im ersten Aufheizsegment. Für die Auswertung wurde das DSC-Signal in drei Temperaturbereiche unterteilt: das Aufschmelzen der reaktiven Mischung bei 72°C (1), die anionische Polymerisation, bestehend aus der Polymerisation bei 134°C (2) und der Kristallisation bei 149°C (3), und das Schmelzen des synthetisierten Polyamid-6 bei 213°C (4). Die Enthalpie berechnet sich dabei aus der Fläche zwischen dem DSC-Signal und einer linearen Basislinie (rot) zwischen zwei definierten Temperaturgrenzen. Die Grenzen wurden für jede Kurve individuell anhand der Maxima und Minima der ersten Ableitung des DSC-Signals festgelegt und beschreiben den Beginn und das Ende des jeweiligen endothermen oder exothermen Prozesses.

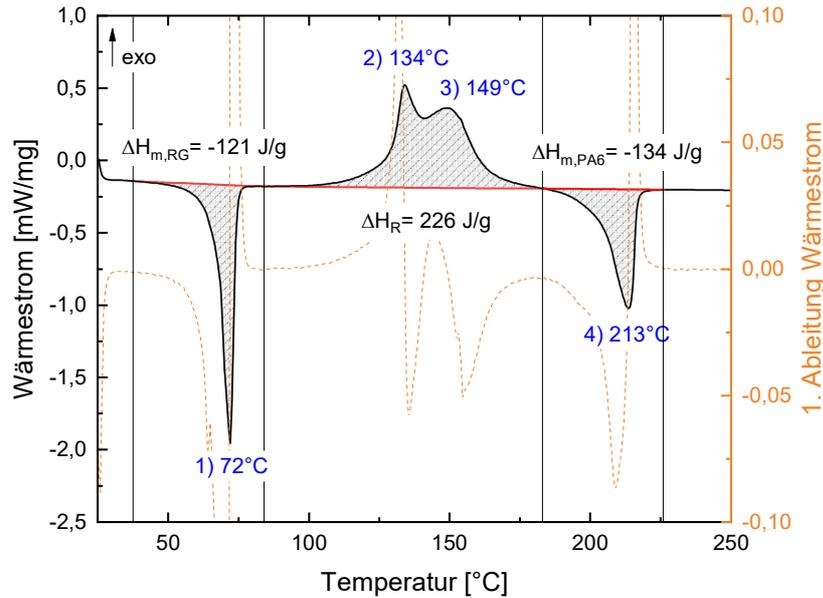


Abbildung 5-3: Quantitative Auswertung der Enthalpien einer dynamischen DSC-Messung für KC-50-25 mit 5 K/min im ersten Aufheizsegment.

In diesem Beispiel beträgt die Schmelzenthalpie des reaktiven Gemisches  $\Delta H_{m,RG}$  121 J/g, die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  ist 226 J/g und die Schmelzenthalpie des synthetisierten Polyamid-6  $\Delta H_{m,PA6}$  ist 134 J/g. Mit Hilfe der theoretischen Schmelzenthalpie von 240 J/g für 100 % kristallines Polyamid-6 [59, 64, 65, 67] ergibt sich damit ein Kristallisationsgrad von 56 %.

Generell gilt, dass lediglich die kristallinen Bereiche von Polyamid-6 aufgeschmolzen werden können, die zuvor durch Kristallisationsprozesse erzeugt wurden. Somit sollte in guter Näherung die Kristallisationsenthalpie  $\Delta H_K$  mit dem Betrag der Schmelzenthalpie  $\Delta H_{m,PA6}$  von Polyamid-6 übereinstimmen [22] und würde in diesem Beispiel 134 J/g betragen. Mit Hilfe dieser Beziehung lässt sich die Polymerisationsenthalpie  $\Delta H_P$  von 92 J/g aus der Differenz der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  von 226 J/g und der Kristallisationsenthalpie  $\Delta H_K$  von 134 J/g berechnen, was in Gleichung Gl. 5-1 beschrieben ist.

$$\Delta H_P = \Delta H_R - \Delta H_K = \Delta H_R - |\Delta H_{m,PA6}| \quad \text{Gl. 5-1}$$

## 5.2.2 Isotherme Messungen

Isotherme Messungen wurden an der reinen reaktiven Mischung KC-50-25 und den reaktiven Mischungen mit Einlegermaterialien (siehe Tabelle 5-2) durchgeführt. Das Temperaturprogramm war dabei für alle Messungen weitgehend identisch. Lediglich die isotherme Zieltemperatur, bei der die anionische Polymerisation stattfindet, variierte und ist für KC-50-25 in der Tabelle 5-4 aufgelistet. Für die reaktiven Mischungen mit Einlegermaterialien wurden lediglich die isothermen Zieltemperaturen 150°C, 155°C, 160°C und 165°C untersucht.

Tabelle 5-4: Verwendete Zieltemperaturen für isotherme Messungen an KC-50-25.

Isotherme Zieltemperatur [°C]	140	145	150	155	160	165
-------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

In der Abbildung 5-4 ist exemplarisch das DSC-Signal und das dazugehörige Temperaturprogramm einer isothermen DSC-Messung für KC-50-25 mit einer Zieltemperatur von 160°C dargestellt. Darüber hinaus ist auch die quantitative Auswertung der Reaktionsenthalpie der anionischen Polymerisation und Schmelzenthalpie von Polyamid-6 gezeigt.

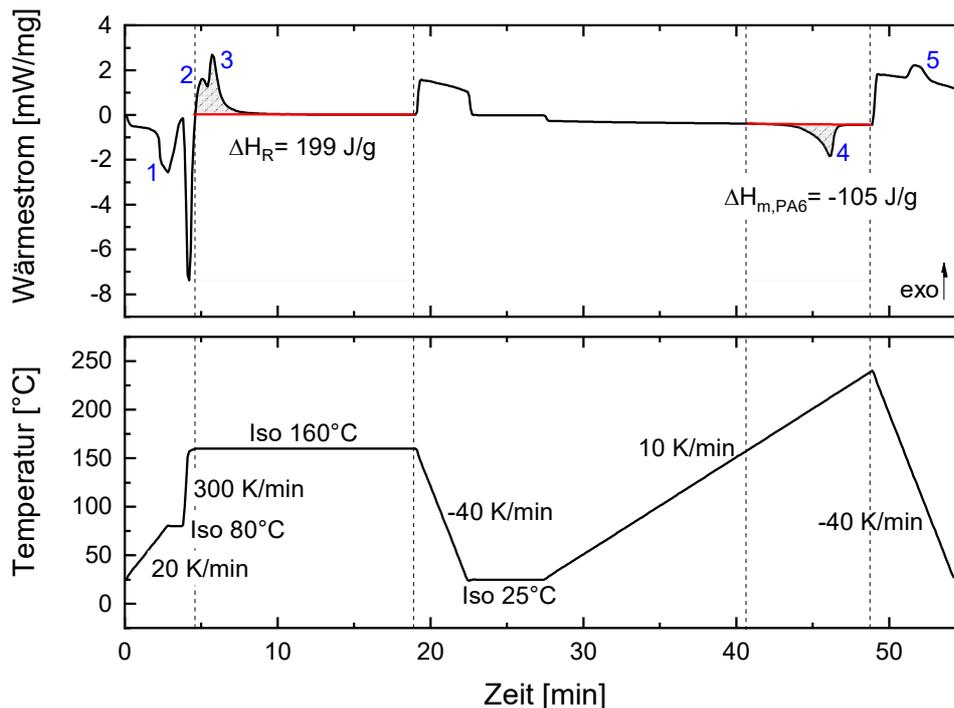


Abbildung 5-4: Exemplarisches DSC-Signal (oben) und dazugehöriges Temperaturprogramm (unten) für eine isotherme DSC-Messung an KC-50-25 mit einer Zieltemperatur von 160°C. Zusätzlich abgebildet ist die quantitative Auswertung der Reaktions- und Schmelzenthalpie, mit der dazugehörigen Basislinie (rot).

Zunächst wird die Probe von 25°C auf 80°C mit einer Heizrate von 20 K/min erhitzt und für 1 min (3 min für die reaktiven Mischungen mit Einlegermaterialien) isotherm gehalten. Dabei schmilzt das reaktive Gemisch auf und es ist ein endothermer Schmelzpeak (1) im DSC-Signal zu erkennen. Anschließend wird die Probe von 80°C auf die Zieltemperatur (siehe Tabelle 5-4) mit einer Heizrate von 300 K/min erhitzt. Die Zieltemperatur, in diesem Beispiel 160°C, wird für 15 min isotherm gehalten. Die Besonderheit in diesem Aufheizsegment ist die hohe Heizrate, die es ermöglicht, die anionische Polymerisation quasi-isotherm durchzuführen. Dabei wurden die Regelparameter der DSC so eingestellt, dass es nicht zu einem Überschwingen der Temperatur kommt, aber dennoch die Zieltemperatur schnell erreicht wird.

Sobald die Zieltemperatur erreicht ist, beginnt die anionische Polymerisation (2) und Kristallisation (3), welche im DSC-Signal als exotherme Peaks zu erkennen sind. Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  berechnet sich dabei analog zu den dynamischen Messungen aus der Fläche zwischen der linearen Basislinie und dem DSC-Signal und beträgt in diesem Beispiel 199 J/g. Die rechte Grenze der Basislinie wurde dabei individuell für jede Kurve an das Ende des isothermen Segments gelegt. Von diesem Punkt aus wurde eine horizontale Linie gezogen. Der Schnittpunkt dieser Linie mit dem DSC-Signal entspricht dann der linken Grenze.

Das synthetisierte Polyamid-6 wird im nächsten Schritt mit einer Rate von -40 K/min auf 25°C abgekühlt und für weitere 5 min isotherm gehalten. Im Anschluss folgt ein dynamisches Aufheizsegment, bei dem die Probe mit 10 K/min auf 240°C geheizt wird. Dabei schmelzen die zuvor erzeugten kristallinen Bereiche des Polyamid-6, was im DSC-Signal als endothermer Schmelzpeak bei 212°C (4) zu sehen ist. Die Schmelzenthalpie  $\Delta H_{m,PA6}$  beträgt hier 105 J/g, wobei analog zu den dynamischen Messungen die Grenzen der Basislinie individuell für jede Kurve anhand der ersten Ableitung des DSC-Signals bestimmt worden sind. Es ergibt sich ein Kristallisationsgrad von 44 %. Weiterhin ist es möglich, mit Hilfe des dynamischen Aufheizsegments das vollständige Abfließen der anionischen Polymerisation zu überprüfen. Schließlich folgt für alle Proben ein letztes Abkühlsegment mit einer Rate von -40 K/min bis 25°C, wobei die Polyamid-6 Schmelze wieder kristallisiert (5).

### 5.3 Einfluss verschiedener Parameter auf die anionische Polymerisation während dynamischer DSC-Messungen

Es wurden an den unterschiedlichen reaktiven Mischungen des Katchem- und Brüggemann-Systems (siehe Tabelle 5-1) dynamische DSC-Messungen mit unterschiedlichen Heizraten (siehe Tabelle 5-3) durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss der Feuchtigkeit, der Heizrate und der Additivkonzentration auf die anionische Polymerisation und Kristallisation untersucht.

#### 5.3.1 Einfluss von Feuchtigkeit

Um den Einfluss von Luftatmosphäre und Feuchtigkeit auf die anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 zu untersuchen, wurden mit der reaktiven Mischung KC-40-20 drei unterschiedliche DSC-Tiegel präpariert. Der erste Tiegel wurde ordentlich innerhalb der Glovebox verpresst und damit gegenüber der Luftatmosphäre und Luftfeuchtigkeit versiegelt. Beim zweiten Tiegel wurde vor dem Verpressen der Deckel gelocht und beim dritten Tiegel wurde der Deckel lose ohne Verpressen aufgelegt. Die Proben wurden anschließend ausgeschleust und nacheinander mit einem dynamischen Messprogramm mit 10 K/min im ersten Aufheizsegment mittels DSC untersucht. Zunächst wurde der verpresste Tiegel gemessen, anschließend der gelochte und als letztes der lose Tiegel. Somit waren die nicht versiegelten Proben unterschiedliche Zeiten der Luftatmosphäre ausgesetzt. Der gelochte Tiegel hatte mittleren Luftkontakt und war eine mittlere Zeit der Luftatmosphäre ausgesetzt. Der lose Tiegel

hingegen hatte starken Luftkontakt und war am längsten der Luftatmosphäre im Probenmagazin ausgesetzt. Die DSC-Signale und das dazugehörige Temperaturprogramm sind in der Abbildung 5-5 dargestellt.

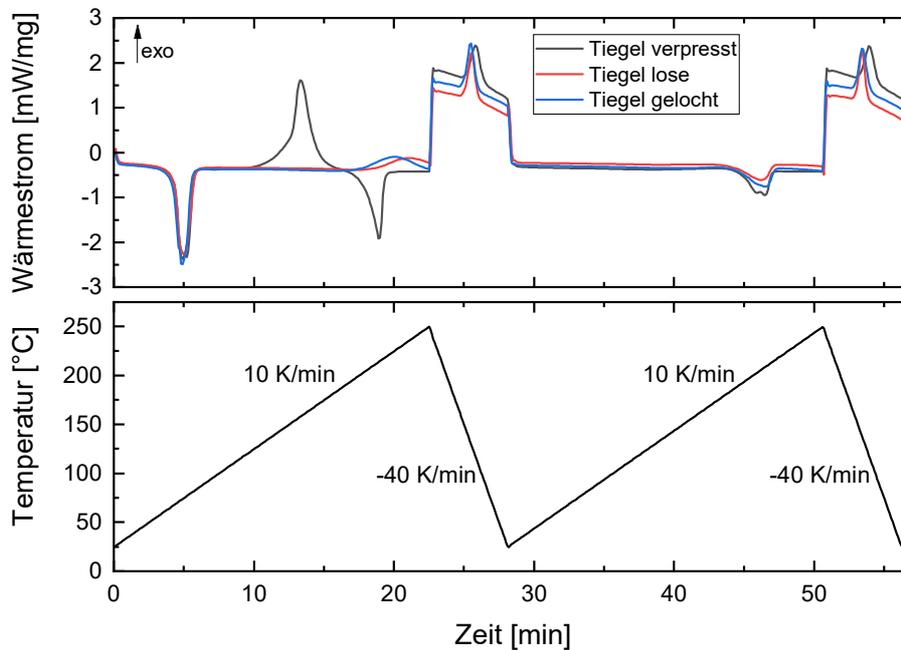


Abbildung 5-5: DSC-Signale (oben) sowie dazugehöriges Temperaturprogramm (unten) für dynamische Messungen an KC-40-20 bei unterschiedlichem Kontakt zur Luftatmosphäre und 10 K/min im ersten Aufheizsegment.

Das Aufschmelzen der reaktiven Mischung bei etwa 75°C ist für alle drei Proben identisch und die Schmelzenthalpien  $\Delta H_{m,RG}$  betragen etwa 128 J/g. Deutliche Unterschiede sind hingegen im Temperaturbereich von 100°C bis 190°C zu erkennen, wo die anionische Polymerisation stattfindet. Der verpresste Tiegel liefert hier wie erwartet einen exothermen Reaktionspeak bei 158°C mit einer Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  von 211 J/g. Für KC-40-20 mit der Heizrate von 10 K/min laufen die Prozesse der Polymerisation und der Kristallisation gleichzeitig ab, weshalb sich die beiden exothermen Peaks überlagern. Es ist lediglich eine kleine Schulter beim Beginn der Polymerisation zu erkennen. Die DSC-Signale der beiden anderen Tiegel sind in diesem Temperaturbereich konstant auf null und zeigen keine exotherme Reaktion.

Im Temperaturbereich von 190°C – 250°C schmilzt wie erwartet beim verpressten Tiegel das synthetisierte Polyamid-6 auf. Es ist ein endothermer Schmelzpeak bei 214°C mit einer Schmelzenthalpie von 91 J/g zu sehen. Die Proben der beiden anderen Tiegel zeigen in diesem Temperaturbereich jeweils einen exothermen Polymerisationspeak, ohne dabei zu kristallisieren, da die Temperatur bereits die Schmelztemperatur von Polyamid-6 erreicht hat. Beim gelochten Tiegel findet sich dabei eine Peaktemperatur von 226°C, wobei die exotherme Reaktion am Ende des ersten Aufheizsegments bei 250°C abgeschlossen ist. Die Peaktemperatur

beim nicht verpressten, losen Tiegel hingegen beträgt  $236^{\circ}\text{C}$ . Die exotherme Reaktion ist hier am Ende des ersten Aufheizsegments nicht abgeschlossen.

Für alle drei Proben ist im folgenden Abkühlsegment ein exothermer Kristallisationspeak zu sehen. Der Inhalt des verpressten Tiegels kristallisiert dabei erst bei einer Peaktemperatur von  $118^{\circ}\text{C}$ , wohingegen die Proben des gelochten und losen Tiegels bereits bei  $130^{\circ}\text{C}$  kristallisieren. Im zweiten Aufheizsegment folgt für alle drei Proben ein endothermer Schmelzpeak. Zudem sind keine weiteren endothermen oder exothermen Prozesse im zweiten Aufheizen zu sehen, was darauf hindeutet, dass für alle drei Proben Polyamid-6 synthetisiert worden ist. Die Schmelzenthalpien und Peaktemperaturen für das synthetisierte Polyamid-6 unterscheiden sich dabei im zweiten Aufheizsegment. Die Probe im verpressten Tiegel weist die größte Schmelzenthalpie von  $54\text{ J/g}$  auf. Die Schmelzkurve besitzt hier eine Doppelppeakstruktur und die Peaktemperaturen betragen  $203^{\circ}\text{C}$  und  $209^{\circ}\text{C}$ . Beim gelochten Tiegel ist nur noch eine Schulter in der Schmelzkurve zu erkennen. Die Schmelzenthalpie beträgt hier  $45\text{ J/g}$  und die Peaktemperatur ist  $209^{\circ}\text{C}$ . Die Probe im nicht verpressten, losen Tiegel besitzt die kleinste Schmelzenthalpie von  $39\text{ J/g}$  und seine Peaktemperatur beträgt  $206^{\circ}\text{C}$ .

Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, kann die Anwesenheit von Feuchtigkeit die anionische Polymerisation hemmen, was die konstanten bei null verlaufenden DSC-Signale der Proben des gelochten und losen Tiegels im erwarteten Reaktionsbereich erklären könnte. Dabei kann das Wasser Initiator und Aktivator deaktivieren, wodurch die Konzentration der reaktiven Spezies und der Wachstumszentren reduziert wird [79, 105]. Die anionische Polymerisation benötigt für die nicht versiegelten Tiegel dadurch höhere Aktivierungsenergien und startet bei höheren Temperaturen. Die frühe Kristallisation der Proben der nicht versiegelten Tiegel im ersten Abkühlsegment und die niedrigen Schmelzenthalpien im zweiten Aufheizsegment, sind möglicherweise dadurch zu erklären, dass bei diesen Proben vermehrt Kettenverzweigungen vorliegen können. Wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben, wird das durch die Polymerisation bei erhöhten Temperaturen begünstigt [17]. Diese Kettenverzweigungen können schließlich als Kristallisationskeime fungieren, weshalb die Kristallisation früher abläuft. Jedoch führen die Verzweigungen auch dazu, dass die Kristallbildung gestört und der Kristallisationsgrad reduziert wird [17, 109]. Als Folge ist die reduzierte Schmelzenthalpie der nicht versiegelten Proben zu beobachten. Wie zu erwarten, ist dieser Einfluss für die Probe des losen Tiegels am stärksten, da die Probe hier vor der DSC-Messung einen starken Luftkontakt hatte und am längsten der Luftatmosphäre ausgesetzt war.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Luftatmosphäre und Feuchtigkeit die anionische Polymerisation deaktiviert und verlangsamt. Die Aktivierungsenergie wird erhöht, wodurch die Reaktion erst bei erhöhten Temperaturen stattfindet und damit auch die Qualität des Polymers hinsichtlich des Kristallisationsgrades abnimmt.

## 5.3.2 Einfluss der Heizrate

Um den Einfluss der Heizrate auf die DSC-Signale und die Enthalpien zu untersuchen und daraus ein kinetisches Modell aufbauen zu können, wurden unterschiedliche Heizraten im ersten Aufheizsegment (siehe Tabelle 5-3) für alle reaktiven Mischungen beider Systeme gemessen. In der Abbildung 5-6 sind exemplarisch die DSC-Signale der dynamischen Messungen an KC-50-25 dargestellt. Für KC-50-25 wurde zusätzlich zu den Heizraten in der Tabelle 5-3 eine weitere Heizrate von 1,768 K/min hinzugefügt, da anhand dieser Konzentration im späteren Verlauf ein kinetisches Modell aufgestellt werden soll. Für alle anderen Additivkonzentrationen und auch im Brüggemann-System konnten ähnliche Effekte der Heizrate auf die DSC-Signale wie für KC-50-25 beobachtet werden, sodass diese reaktive Mischung exemplarisch beschrieben wird. In diesem Beispiel ist nur der Temperaturbereich der anionischen Polymerisation sowie die Schmelzkurve von Polyamid-6 abgebildet. Das Aufschmelzen der reaktiven Mischung war dabei von geringem Interesse und wurde nicht dargestellt. Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, ist der Wärmestrom proportional zur Heizrate und spezifischen Wärmekapazität der Probe, weshalb bei höherer Heizrate der Wärmestrom größer ist. Die Polymerisation, Kristallisation und die Schmelzkurve vom synthetisierten Polyamid-6 sind zur Verdeutlichung für die Heizrate von 5 K/min exemplarisch beschriftet.

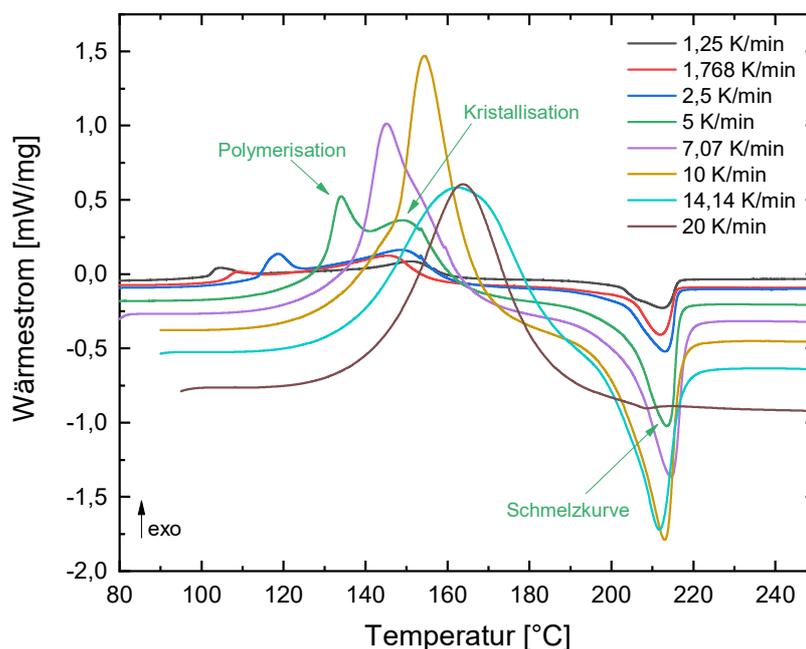


Abbildung 5-6: Dynamische DSC-Messungen an KC-50-25 für Heizraten zwischen 1,25 K/min und 20 K/min im ersten Aufheizsegment.

Bei Betrachtung der DSC-Signale ist im Reaktionsbereich ein deutlicher Einfluss der Heizrate zu sehen. Mit steigender Heizrate verschiebt sich der Polymerisationspeak, wie erwartet zu höheren Temperaturen und beeinflusst damit auch das Kristallisationsverhalten. Durch eine

Erhöhung der Heizrate kommt es zu einem verzögerten Einsetzen der Polymerisation, was einen messtechnischen Effekt der DSC darstellt. Die anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 stellt die Voraussetzung für die Kristallisation dar, da zunächst Polyamid-6 Ketten gebildet werden müssen, bevor sie sich durch Kristallisationsprozesse aneinander geordnet anlagern können [79]. Für die Heizraten 1,25 K/min und 2,5 K/min laufen die Polymerisation und die Kristallisation getrennt voneinander ab. Es sind zwei unterschiedliche exotherme Peaks im DSC-Signal zu erkennen, wobei der Kristallisationspeak bei etwa 150°C konstant bleibt und der Polymerisationspeak mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen verschiebt. Bei 5 K/min überlagern sich bereits die beiden Prozesse und es ist eine Doppelppeakstruktur im DSC-Signal zu erkennen. Der Kristallisationspeak ist dabei weiterhin fest bei etwa 150°C. Für die Heizraten 7,07 K/min und 10 K/min laufen beide Prozesse simultan ab. Dabei lässt sich der Kristallisationspeak bei 7,07 K/min noch als ausgeprägte rechte Flanke erkennen, wohingegen bei 10 K/min nur noch ein Reaktionspeak zu sehen ist. Bei weiterer Erhöhung der Heizrate zu 14,14 K/min und 20 K/min wandert der Reaktionspeak zu höheren Temperaturen und wird zunehmend breiter. Diese Verbreiterung des Reaktionspeaks deutet darauf hin, dass die Kristallisationsprozesse aufgrund des späten Einsetzens der Polymerisation und damit mit der verbundenen erhöhten Temperatur nicht mehr vollständig ablaufen können.

Bei der Betrachtung der Schmelzkurven fällt auf, dass der Schmelzpeak für alle Heizraten relativ konstant bei 215°C ist und nur leicht für die hohen Heizraten von 10 K/min und 14,14 K/min bis auf etwa 211°C verschoben ist. Diese leichte Verschiebung der Schmelzkurve zu geringeren Temperaturen hängt mit der erzeugten kristallinen Struktur von Polyamid-6 zusammen und deutet darauf hin, dass für 10 K/min und 14,14 K/min kleinere sowie thermisch instabilere Lamellen gebildet wurden als für die Heizraten kleiner als 10 K/min. Für die höchste Heizrate von 20 K/min ist kein Schmelzpeak zu beobachten, was ein Ausbleiben der Kristallisation zeigt. Die verfügbare Zeit zur Polymerisation und Kristallisation nimmt mit höherer Heizrate ab. So ergibt sich beispielsweise für die kleinste Heizrate von 1,25 K/min eine achtmal längere Zeit als für 10 K/min, weshalb sich hier auch die Schmelzkurven unterscheiden. Für 1,25 K/min ist eine Doppelppeakstruktur in der Schmelzkurve zu erkennen, welche für 2,5 K/min nur noch mit einer Schulter angedeutet ist. Diese Doppelppeakstruktur kann durch kalte Kristallisation verursacht werden. Nach Abschluss der anionischen Polymerisation und Kristallisation können weitere Ordnungsprozesse innerhalb des Polymers stattfinden. Die Voraussetzung dafür ist, dass sich die Probe zwischen der Glasübergangs- und Schmelztemperatur befindet und ausreichend Zeit für das Ablaufen der Ordnungsprozesse vorhanden ist, was für die kleinen Heizraten zutreffend ist. Oberhalb der Glasübergangstemperatur werden die Polymerketten in der amorphen Phase mobil und können sich neu anordnen [35]. Die Schmelzkurven für 5 K/min, 7,07 K/min, 10 K/min und 14,14 K/min sind hingegen in ihrer Form nahezu identisch. Für die Heizrate von 20 K/min ist die verfügbare Zeit am geringsten und der Polymerisationspeak ist gleichzeitig zu höheren Temperaturen verschoben. Somit liegt

keine ausreichende Unterkühlung des Systems vor, um das Energiegleichgewicht auf die Seite der Kristallisation zu bringen. Deshalb gehen die gebildeten Polymerketten hier direkt in eine Polymerschmelze über.

Die Enthalpien und der Kristallisationsgrad des synthetisierten Polyamid-6 sind in der Abbildung 5-7 dargestellt. Hier ist der Betrag der Reaktions- und Schmelzenthalpie, sowie der Kristallisationsgrad für KC-50-25 gegenüber der logarithmischen Heizrate aufgetragen. Zusätzlich sind die DSC-Signale für KC-50-25 für unterschiedliche Heizraten in Abhängigkeit der Zeit gezeigt. Diese Darstellung soll die Änderung der DSC-Signale mit der Heizrate verdeutlichen. Mit steigender Heizrate nimmt der Wärmestrom zu, aber die Signale sind in der Zeitachse gestaucht. Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, ist die Fläche unter dem DSC-Signal proportional zur Enthalpie.

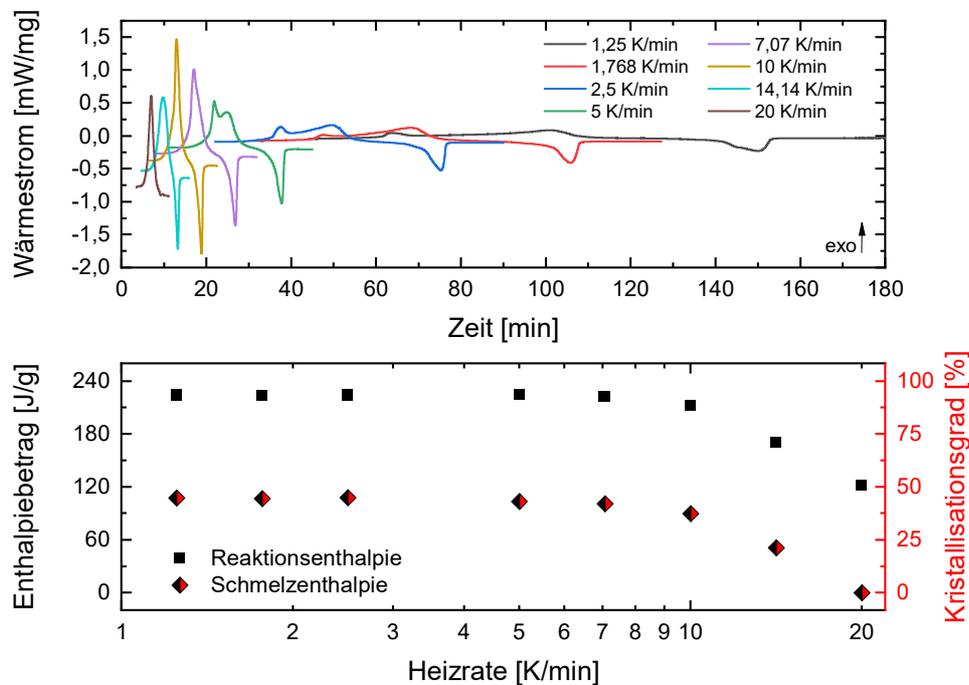


Abbildung 5-7: Dynamische DSC-Messungen an KC-50-25 für Heizraten zwischen 1,25 K/min und 20 K/min im ersten Aufheizsegment. Dargestellt ist das zeitabhängige DSC-Signal im Aufheizsegment (oben) und die Auswertung der Reaktions- und Schmelzenthalpie sowie des Kristallisationsgrades (unten).

Bei Betrachtung der Enthalpien fällt auf, dass die Reaktions- und Schmelzenthalpie für Heizraten kleiner als 10 K/min konstant sind und betragen etwa 225 J/g bzw. 105 J/g. Über die Schmelzenthalpie ergibt sich damit ein Kristallisationsgrad von etwa 44 %. Für 10 K/min beträgt die Reaktionsenthalpie 213 J/g und die Schmelzenthalpie verringert sich auf 90 J/g, was einem Kristallisationsgrad von etwa 38 %. Für die höchsten Heizraten von 14,14 K/min und 20 K/min reduzieren sich die Reaktionsenthalpien weiter und betragen 170 J/g bzw.

122 J/g. Der Kristallisationsgrad nimmt dabei weiter ab und beträgt 21 % für 14,14 K/min bzw. 0 % für 20 K/min.

Wie in Kapitel 5.2.1 anhand der Gleichung Gl. 5-1 beschrieben, kann die Schmelzenthalpie in guter Übereinstimmung mit der Kristallisationsenthalpie gleichgesetzt werden [22]. Somit lässt sich aus der Differenz von Reaktions- und Kristallisationsenthalpie die Polymerisationsenthalpie berechnen. Diese ist für alle Heizraten nahezu identisch und beträgt im Mittel über alle Heizraten  $120 \text{ J/g} \pm 2 \text{ J/g}$ . Somit ist kein Einfluss von der Heizrate auf die Polymerisationsenthalpie festzustellen. Weiterhin liegt dieser Wert nahe den in der Literatur angegebenen Polymerisationsenthalpien von 124 J/g bis 147 J/g [22, 38, 94], obwohl diese zum Teil unterschiedliche Initiatoren und Aktivatoren, sowie unterschiedliche Additivkonzentrationen verwendet haben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch die Erhöhung der Heizrate der Polymerisationsprozess zu höheren Temperaturen verschoben wird und damit auch die Kristallisation aufgrund der geringeren Unterkühlung des Systems beeinflusst. Bei der höchsten Heizrate von 20 K/min bleibt die Kristallisation aus und die gebildeten Polymerketten gehen direkt in eine Polymerschmelze über. Weiterhin ist die Polymerisationsenthalpie kaum durch die Heizrate beeinflusst.

### 5.3.3 Einfluss der Additivkonzentration

Um den Einfluss der Additivkonzentration auf die anionische Polymerisation zu untersuchen, werden zunächst in der Abbildung 5-8 die DSC-Signale und die Enthalpien für das Katchem-System für unterschiedliche Additivkonzentrationen exemplarisch bei einer Heizrate von 5 K/min dargestellt. Dabei ist ebenfalls nur der Temperaturbereich der anionischen Polymerisation und das anschließende Aufschmelzen von Polyamid-6 gezeigt.

Das Einsetzen der Polymerisation ist abhängig von der Additivkonzentration und setzt für höhere Konzentrationen bei geringeren Temperaturen ein. Für die niedrigste Additivkonzentration von KC-18-08 überlagern Polymerisation und Kristallisation zu einem Reaktionspeak bei etwa 160°C. Für KC-40-20 sind beide Prozesse voneinander unterscheidbar und es deutet sich eine Doppelpeakstruktur an mit den Polymerisations- und Kristallisationspeaks bei 141°C bzw. 150°C. Diese Doppelpeakstruktur wird für KC-50-25 noch deutlicher. Hier hat die Polymerisation ihr Maximum bereits bei 134°C und die Kristallisation bei 149°C. Dieser Einfluss der Additivkonzentration lässt sich, wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben, dadurch erklären, dass eine höhere Additivkonzentration zu einer höheren Anzahl von  $\epsilon$ -Caprolactam-Anionen für die Initiierung führt und mehr Wachstumszentren für das Kettenwachstum vorliegen und somit mit einer Beschleunigung der anionischen Polymerisation einhergeht [18, 47]. Die Schmelzkurven von KC-50-25 und KC-40-20 sind nahezu identisch und besitzen einen Schmelzpeak bei etwa 214°C. Die geringste Additivkonzentration von KC-18-08 führt dazu, dass der Schmelzpeak zu höheren Temperaturen bei 219°C verschoben ist. Das deutet darauf

hin, dass hier die Lamellen in den kristallinen Bereichen des synthetisierten Polyamid-6 im Vergleich zu den höheren Additivkonzentrationen stabiler und größer sind.

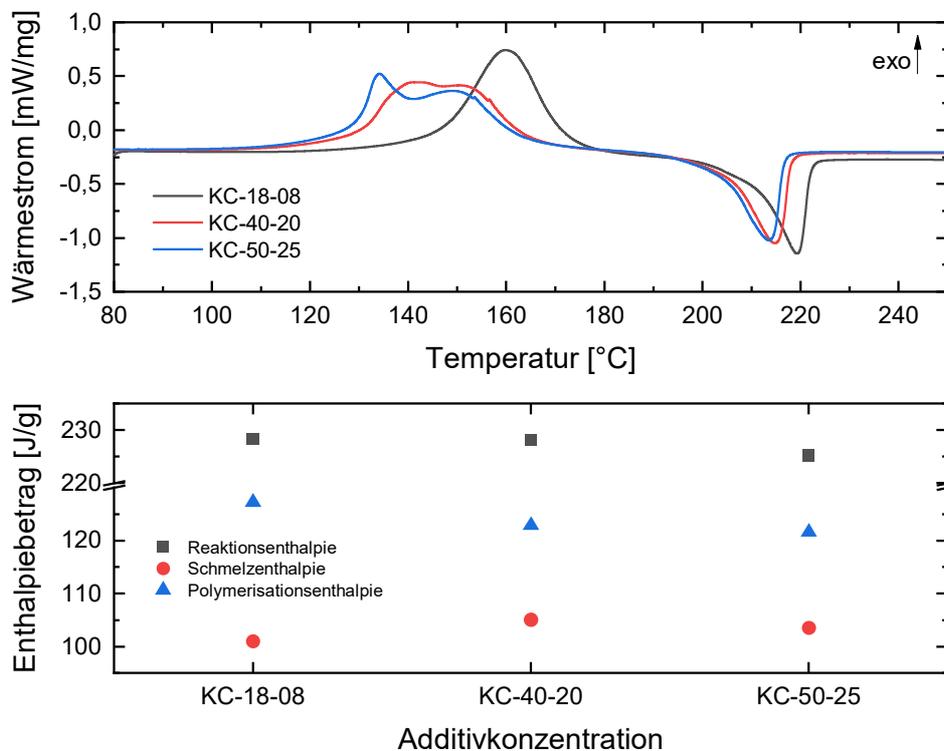


Abbildung 5-8: Dynamische DSC-Messungen für verschiedene Additivkonzentrationen des Katchem-Systems. Dargestellt ist das DSC-Signal mit 5 K/min im ersten Aufheizsegment (oben) und die Auswertung der Reaktions-, Schmelz- und Polymerisationsenthalpie (unten).

Bei der Betrachtung der Enthalpien fällt auf, dass nur geringfügige Änderungen mit der Additivkonzentration vorliegen. Die Reaktionsenthalpie ist für KC-18-08 bzw. KC-40-20 mit 228 J/g identisch und beträgt 225 J/g für KC-50-25. Die Schmelzenthalpie ändert sich ebenfalls nur geringfügig und beträgt 101 J/g für KC-18-08, 105 J/g für KC-40-20 und 104 J/g für KC-50-25, weshalb sich auch der Kristallisationsgrad kaum ändert und etwa 42 % bzw. 43 % beträgt. Die Polymerisationsenthalpie hingegen nimmt mit steigender Additivkonzentration von 127 J/g für KC-18-08 leicht ab und beträgt 122 J/g für KC-50-25. Wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben, kann mit der Erhöhung der Initiatorkonzentration einerseits die Polymerisationsrate steigen, aber es können auch ungewollte Nebenreaktionen, wie Verzweigungen, auftreten, wodurch der Umsatz reduziert wird [41]. Weiterhin kann durch eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit die Temperatur erhöht werden und das Ring-Ketten-Gleichgewicht damit zur Seite des Monomers verschoben [18]. Beide Effekte könnten dazu führen, dass das Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam nicht komplett in Polyamid-6 umgesetzt wird und damit auch die

Polymerisationsenthalpie entsprechend reduziert ist. Weiterhin liegen die hier ermittelten Polymerisationsenthalpien nahe den in der Literatur angegebenen Werten von 124 J/g bis 147 J/g [22, 38, 94].

In der Abbildung 5-9 sind die DSC-Signale und die Enthalpien für das Brüggemann-System ebenfalls bei einer Heizrate von 5 K/min für unterschiedliche Additivkonzentrationen dargestellt.

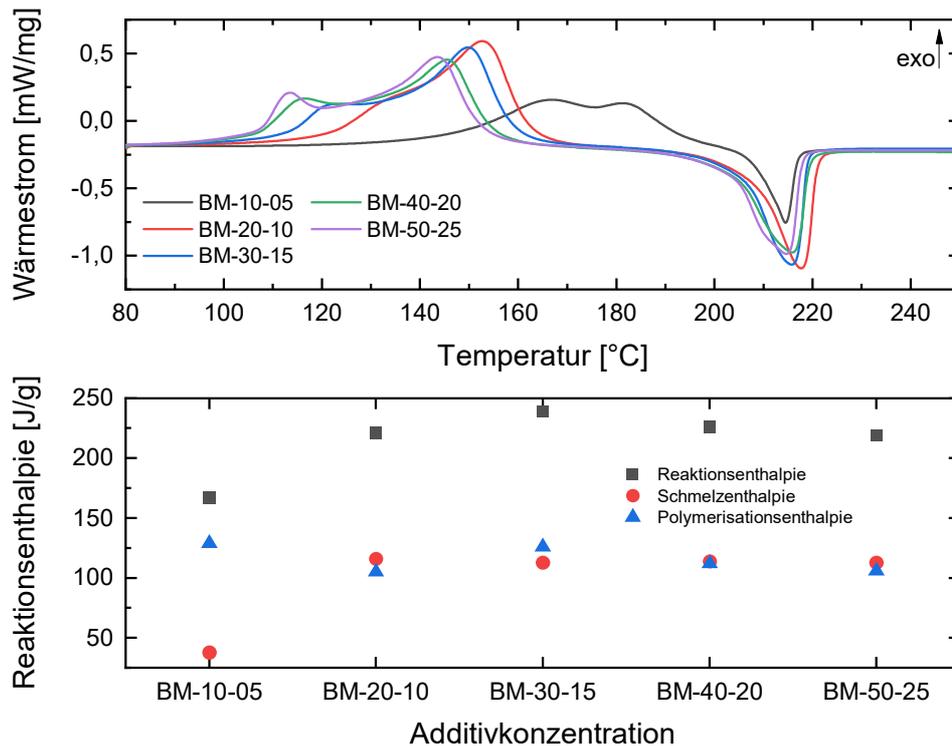


Abbildung 5-9: Dynamische DSC-Messungen für verschiedene Additivkonzentrationen des Brüggemann-Systems. Dargestellt ist das DSC-Signal mit 5 K/min im ersten Aufheizsegment (oben) und die Auswertung der Reaktions-, Schmelz- und Polymerisationsenthalpie (unten).

Das frühere Einsetzen der Polymerisation bei höherer Additivkonzentration ist auch im Brüggemann-System zu beobachten. Für die niedrigste Konzentration BM-10-05 erreicht die Polymerisation bei 167°C ihr Maximum, wohingegen bei der höchsten Konzentration BM-50-25 diese bei nur 114°C liegt. Beim direkten Vergleich der beiden Systeme fällt auf, dass die anionische Polymerisation beim Brüggemann-System generell bei kleineren Temperaturen einsetzt als beim Katchem-System. Diese Beobachtung wurde durch weitere Vergleichsmessungen bestätigt, bei der dieselbe Molmenge an Initiator und Aktivator für das Katchem- und Brüggemann-System verwendet wurden, um eine direkte Vergleichbarkeit zu erzielen. Das Kristallisationsverhalten setzt bei höheren Konzentrationen früher ein. Die Peaktemperatur der Kristallisation nimmt mit steigender Konzentration ab und variiert zwischen BM-20-10 mit 153°C und BM-50-25 mit 144°C. Die geringste Konzentration BM-10-05 stellt dabei eine Ausnahme

dar. Die Peaktemperatur der Kristallisation beträgt hier 181°C und ist durch die späte Polymerisation zu erklären.

Für alle Additivkonzentrationen, außer BM-10-05, setzt die Polymerisation frühzeitig ein, wodurch ausreichende Unterkühlung vorliegt, damit die erzeugten Polymerketten kristallisieren können. Diese Annahme wird durch ein konstantes auf null liegendes DSC-Signal nach dem Abschluss der Kristallisation bis zum Beginn des Aufschmelzens von Polyamid-6 gestützt. Des Weiteren könnten durch das frühzeitige Einsetzen der Polymerisation ausreichend Polymerketten bestimmter Länge vorhanden sein. Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, muss bei der Keimbildung eine kritische Keimgröße überschritten werden, damit das Kristallwachstum einsetzt. Die Keimung kann daher nicht zu Beginn der Polymerisation erfolgen [79].

Die Schmelzkurven variieren in ihrer Lage und Form in Abhängigkeit der Additivkonzentration. So besitzt BM-10-05 und BM-50-25 einen Schmelzpeak bei 214°C. Dieser liegt für BM-20-10 bei 218°C und ist für BM-30-15 sowie BM-40-20 bei 216°C. Auch die breite der Schmelzkurve ist unterschiedlich. Auffällig dabei ist die geringe Fläche der Schmelzkurve von BM-10-05, was auf einen geringen Kristallisationsgrad hindeutet.

Bei der Betrachtung der Enthalpien ist zu sehen, dass sich BM-10-05 stark von den restlichen Additivkonzentrationen unterscheidet. Die Reaktionsenthalpie beträgt 167 J/g für BM-10-05 und variiert für die restlichen Konzentrationen zwischen 219 J/g für BM-50-25 und 239 J/g für BM-30-15. Die Schmelzenthalpie von BM-10-05 beträgt 38 J/g, was einem Kristallisationsgrad von 16 % entspricht. Für die restlichen Additivkonzentrationen ergibt sich eine Schmelzenthalpie von 113 J/g für BM-30-15, BM-40-20 und BM-50-25 sowie 116 J/g für BM-20-10. Somit beträgt der Kristallisationsgrad etwa 47 % bis 48 %. Die Polymerisationsenthalpie nimmt mit steigender Additivkonzentration von 129 J/g für BM-10-05 bis auf 106 J/g für BM-50-25, bis auf die Ausnahme von BM-20-10 mit 105 J/g, ab. Auch hier liegen die ermittelten Polymerisationsenthalpien nahe den in der Literatur angegebenen Werten von 124 J/g bis 147 J/g [22, 38, 94].

Beim Vergleich des Einflusses der Heizrate und der Additivkonzentration werden die Ähnlichkeiten zwischen einer Steigerung der Heizrate und einer Verringerung der Konzentration deutlich. Beide Effekte führen zu einer Verschiebung der Polymerisation zu höheren Temperaturen, wohingegen die Verschiebung durch die Heizrate einen messtechnischen Effekt der DSC darstellt. Eine Erhöhung der Additivkonzentration ermöglicht es trotz hoher Heizrate das Einsetzen der Reaktion zu kleineren Temperaturen zu verschieben und demnach auch den Kristallisationsgrad der synthetisierten Probe zu erhöhen. Diese Beobachtung ist in der Abbildung 5-10 dargestellt. Hier ist der Betrag von der Reaktions- und Schmelzenthalpie, sowie der Kristallisationsgrad für unterschiedliche Additivkonzentrationen im Katchem-System gegenüber der logarithmischen Heizrate aufgetragen.

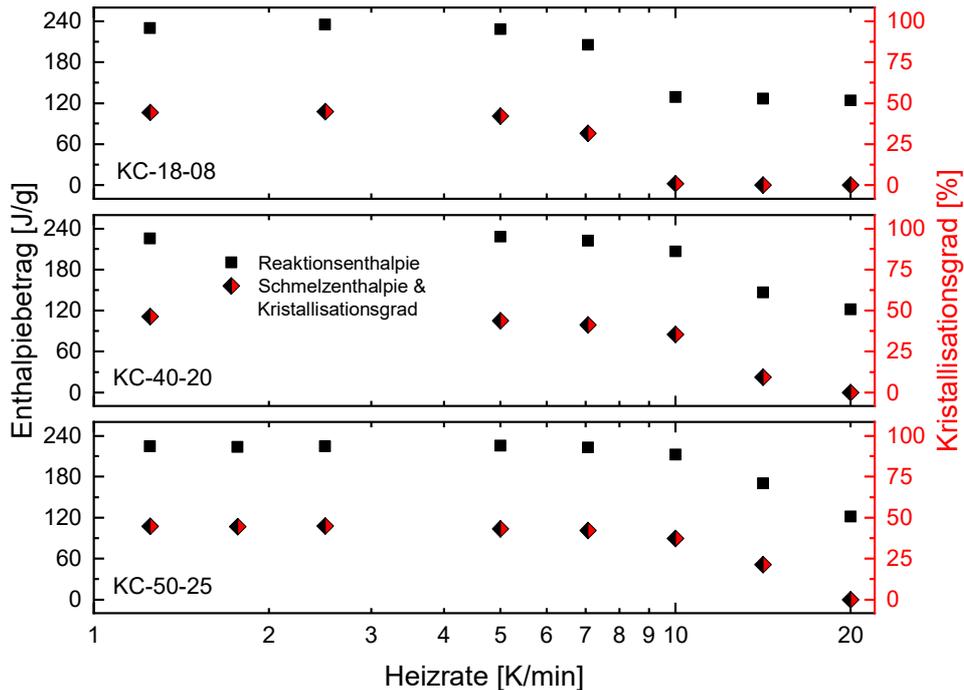


Abbildung 5-10: Reaktions- und Schmelzenthalpie sowie Kristallisationsgrad für verschiedene Additivkonzentrationen in Abhängigkeit der Heizrate für das Katchem-System.

Für die geringste Konzentration KC-18-08 bleiben die Reaktions- und Schmelzenthalpie bis zu einer Heizrate von 5 K/min nahezu konstant und betragen etwa 230 J/g bzw. 105 J/g. Über die Schmelzenthalpie ergibt sich damit ein Kristallisationsgrad von etwa 45 %. Die Enthalpiebeträge nehmen für höhere Heizraten ab und sind schließlich ab 10 K/min konstant. Die Reaktionsenthalpie erreicht dabei etwa 125 J/g, während die Schmelzenthalpie aufgrund des Ausbleibens einer Kristallisation auf 0 J/g fällt. Durch eine Erhöhung der Konzentration lässt sich die Abnahme der Enthalpiebeträge zu höheren Heizraten hin verschieben und verlangsamen. So vergrößert sich bei KC-40-20 der konstante Bereich bis auf 7,07 K/min. Hier beträgt die Reaktionsenthalpie etwa 225 J/g und die Schmelzenthalpie ist weiterhin 105 J/g. Erst bei einer Heizrate von 20 K/min findet hier keine Kristallisation statt und die Schmelzenthalpie geht auf 0 J/g zurück. Für die höchste Konzentration von KC-50-25 dehnt sich der konstante Bereich bis auf etwa 10 K/min weiter aus. Die Reaktions- und Schmelzenthalpie sind in diesem Bereich ähnlich wie bei den geringeren Konzentrationen und die Abnahme der Enthalpiebeträge verlangsamt sich für höhere Heizraten weiter.

Im Brüggemann-System ist dieser Einfluss der Additivkonzentration und Heizrate ebenso zu beobachten und ist in der Abbildung 5-11 dargestellt. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass sich mit steigender Konzentration der konstante Bereich der Enthalpien ausdehnt und die Abnahme der Werte erst bei höheren Heizraten stattfindet. Auffällig dabei ist, dass für die hohen Konzentrationen BM-50-25, BM-40-20 die Reaktions- und Schmelzenthalpien über den gesamten Heizratenbereich nahezu konstant sind. Das bedeutet, dass selbst bei der höchsten

Heizrate von 20 K/min noch die Kristallisation stattfindet. Insgesamt ergeben sich für das Brüggemann-System im konstanten Bereich etwa dieselben Reaktions- und Schmelzenthalpien wie im Katchem-System. Damit ist auch der Kristallisationsgrad der synthetisierten Proben ähnlich.

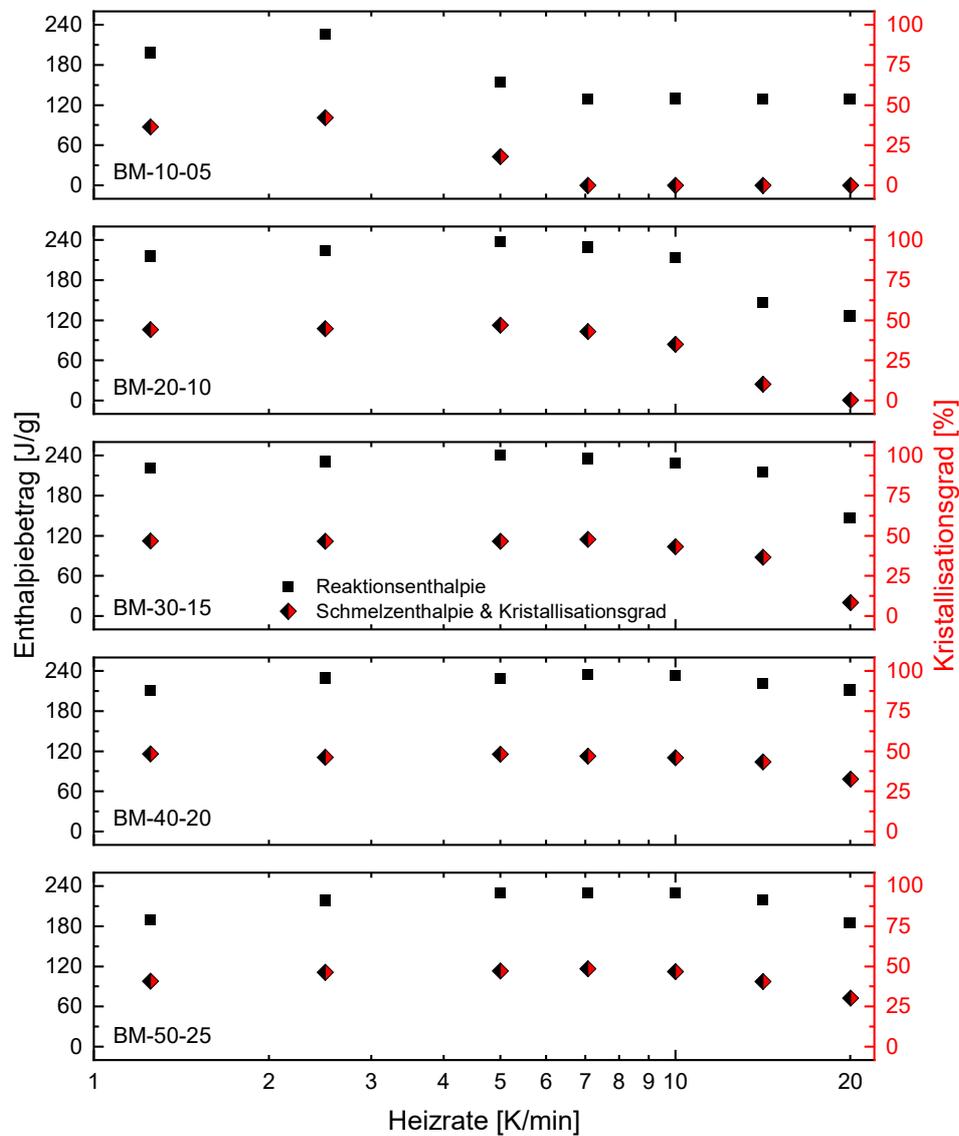


Abbildung 5-11: Reaktions- und Schmelzenthalpie sowie Kristallisationsgrad für verschiedene Additivkonzentrationen in Abhängigkeit der Heizrate für das Brüggemann-System.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass durch die Erhöhung der Additivkonzentration der Polymerisationsprozess zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Gleichzeitig nimmt die Polymerisationsenthalpie ab, wohingegen der Kristallisationsgrad kaum beeinflusst ist. Die anionische Polymerisation setzt für das Brüggemann-System generell bei kleineren Temperaturen ein als für das Katchem-System.

## 5.4 Einfluss verschiedener Parameter auf die anionische Polymerisation während isothermer DSC-Messungen

Das Ziel der isothermen DSC-Messungen an der reaktiven Mischung KC-50-25 war es, den T-RTM-Prozess möglichst genau nachzustellen. Dabei wurden die Zieltemperaturen von 140°C bis 165°C in 5°C Schritten untersucht, um den relevanten Temperaturbereich des T-RTM-Prozesses abzubilden. Es wurde der Einfluss von unterschiedlichen Parametern, wie z.B. die Abkühlgeschwindigkeit, die isotherme Haltezeit, die isotherme Temperatur sowie unterschiedliche Fasern und metallische Einleger auf die isotherme anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 untersucht.

### 5.4.1 Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf den Kristallisationsgrad

Das Temperaturprogramm für isotherme DSC-Messung wurde bereits in Kapitel 5.2.2 beschrieben und ist in Abbildung 5-4 für eine Zieltemperatur von 160°C dargestellt. Um den Kristallisationsgrad des synthetisierten Polymers zu ermitteln, werden die Proben im isothermen Standardtemperaturprogramm nach dem isothermen Segment mit einer Rate von -40 K/min auf 25°C abgekühlt und anschließend im dritten Aufheizsegment mit 10 K/min über den Schmelzpeak von Polyamid-6 geheizt. Um einen Einfluss des Abkühlvorgangs auf den Kristallisationsgrad zu überprüfen, wurden weitere isotherme DSC-Messungen für KC-50-25 bei einer Zieltemperatur von 160°C durchgeführt. Dabei wurden Abkühlraten von -5 K/min, -10 K/min und -80 K/min eingestellt. Zusätzlich wurde eine Messung ohne ein Abkühlvorgang durchgeführt, bei der das synthetisierte Polyamid-6 nach dem isothermen Segment direkt mit 10 K/min weiter geheizt wurde. Die entsprechenden DSC-Signale des Aufheizsegments mit 10 K/min und die Auswertung der Schmelzenthalpie sowie des Kristallisationsgrades sind in der Abbildung 5-12 dargestellt. Bei Betrachtung der DSC-Signale fällt auf, dass kaum ein Unterschied in den Schmelzkurven zu sehen ist. Der Schmelzpeak ist für alle Abkühlraten konstant bei etwa 212°C. Lediglich die Onset-Temperaturen variieren dabei leicht zwischen 201°C und 203°C, zeigen aber keinen erkennbaren Trend. Auch die Schmelzenthalpie ist mit  $104 \text{ J/g} \pm 1 \text{ J/g}$  nahezu konstant, was einem Kristallisationsgrad von 43 % entspricht. Diese Ergebnisse zeigen, dass die verwendeten Abkühlraten nach dem isothermen Segment im Temperaturprogramm keinen Einfluss auf die Schmelzkurve hat und damit auch der Kristallisationsgrad unbeeinflusst bleibt.

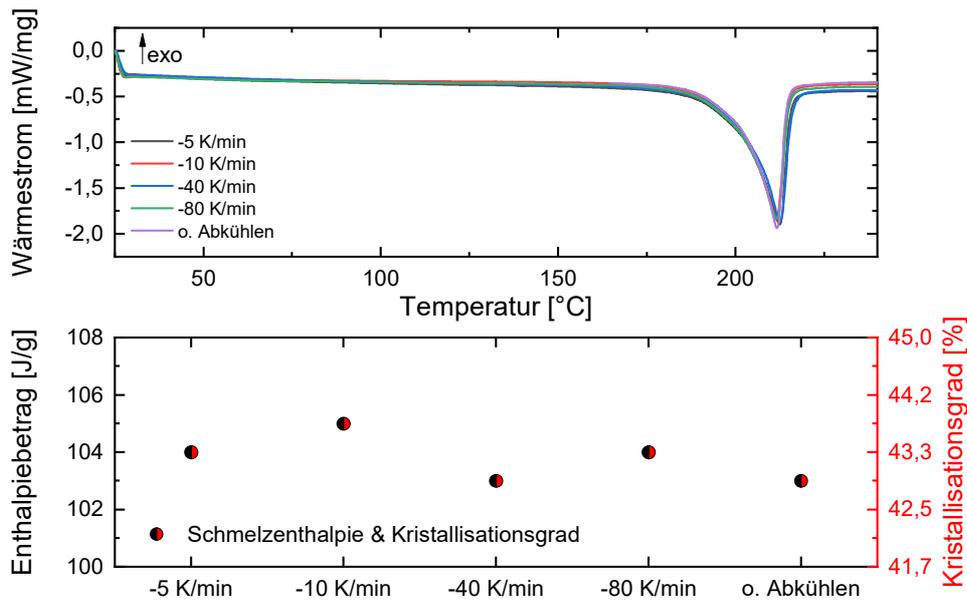


Abbildung 5-12: Isotherme DSC-Messungen mit einer Zieltemperatur von 160°C für KC-50-25 mit unterschiedlichen Abkühlraten nach dem isothermen Segment. Dargestellt ist das DSC-Signal im Aufheizsegment mit 10 K/min (oben) und die Auswertung der Schmelzenthalpie sowie des Kristallisationsgrades (unten).

#### 5.4.2 Einfluss der isothermen Haltezeit

Anhand der isothermen DSC-Messung mit der Zieltemperatur von 160°C wurde der Einfluss von unterschiedlichen isothermen Haltezeiten untersucht. Es soll abgeschätzt werden, wie kurz die Isotherme sein kann, ohne die synthetisierten Eigenschaften des Polymers, wie z.B. den Kristallisationsgrad, zu beeinflussen. Hierzu wurde in Anlehnung an den T-RTM Prozess das isotherme Segment im Temperaturprogramm sukzessive in Minutenschritten von 9 min auf 3 min verkürzt. Im isothermen Standardtemperaturprogramm beträgt die gesamte Dauer des isothermen Segments 15 min. Die DSC-Signale für die verkürzten isothermen Haltezeiten bei 160°C und für das anschließende Aufheizsegment mit 10 K/min sind in der Abbildung 5-13 dargestellt. Das Ende der isothermen Haltezeit ist dabei mit einem Punkt im Diagramm gekennzeichnet. Die Zeitachse des isothermen Segments wurde so angepasst, dass diese beim Nulldurchgang des DSC-Signals startet. Die Signale enden dadurch auf der Zeitachse etwas früher als die eingestellte Haltezeit.

Die DSC-Signale im isothermen Segment sind nahezu deckungsgleich, was die hohe Reproduzierbarkeit der DSC-Messungen widerspiegelt. Dasselbe ist für die Schmelzkurven des synthetisierten Polyamid-6 zu beobachten. Die Onset Temperaturen und das Maximum des Schmelzpeaks sind für alle Schmelzkurven etwa identisch und betragen 203°C bzw. 211°C. Die Auswertung der Schmelzenthalpie ergibt 102 J/g, was einem Kristallisationsgrad von etwa

43 % entspricht. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Verkürzung der isothermen Haltezeit bis auf 3 min die Eigenschaften des synthetisierten Polyamid-6 nicht beeinflusst.

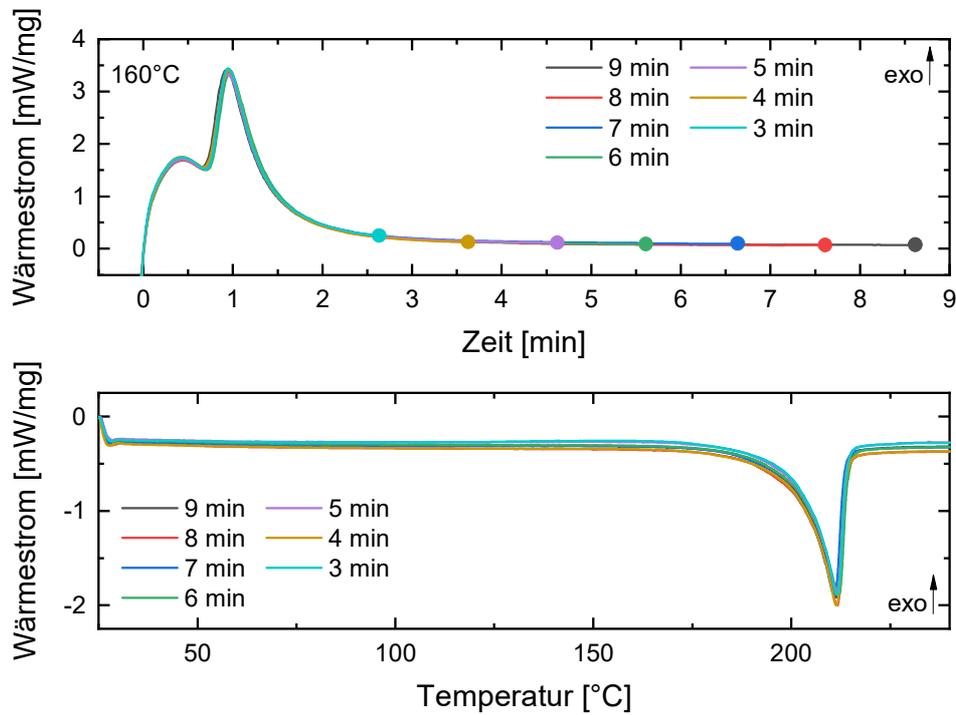


Abbildung 5-13: Isotherme DSC-Messungen mit einer Zieltemperatur von 160°C für KC-50-25 mit unterschiedlichen isothermen Haltezeiten. Dargestellt sind die DSC-Signale für das isotherme Segment (oben) und für das Aufheizsegment mit 10 K/min (unten).

#### 5.4.3 Einfluss der isothermen Temperatur

Um den Einfluss der isothermen Temperatur auf die anionische Polymerisation zu untersuchen, wurden, wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben, isotherme DSC-Messung an KC-50-25 durchgeführt. In der Abbildung 5-14 sind die DSC-Signale des isothermen Segments für unterschiedliche Zieltemperaturen sowie das anschließende Aufheizsegment mit 10 K/min dargestellt. Bei der Betrachtung der DSC-Signale im isothermen Segment ist ein starker Einfluss der Temperatur zu sehen. Die Reaktion, bestehend aus dem Polymerisations- und Kristallisationspeak, schließt für höhere Temperaturen früher ab und das DSC-Signal ist auf der Zeitskala gestaucht. So ist die Reaktion für 165°C bzw. 160°C bereits nach etwa 3 min abgeschlossen, wohingegen bei 140°C etwa 7 min benötigt werden. Weiterhin werden mit zunehmender Temperatur die Polymerisations- und Kristallisationspeaks höher, wodurch die Doppelpeakstruktur ausgeprägter wird. Der Kristallisationspeak nimmt dabei mit steigender Temperatur bis 160°C zu. Für 165°C sind Polymerisations- und Kristallisationspeak etwa gleich groß.

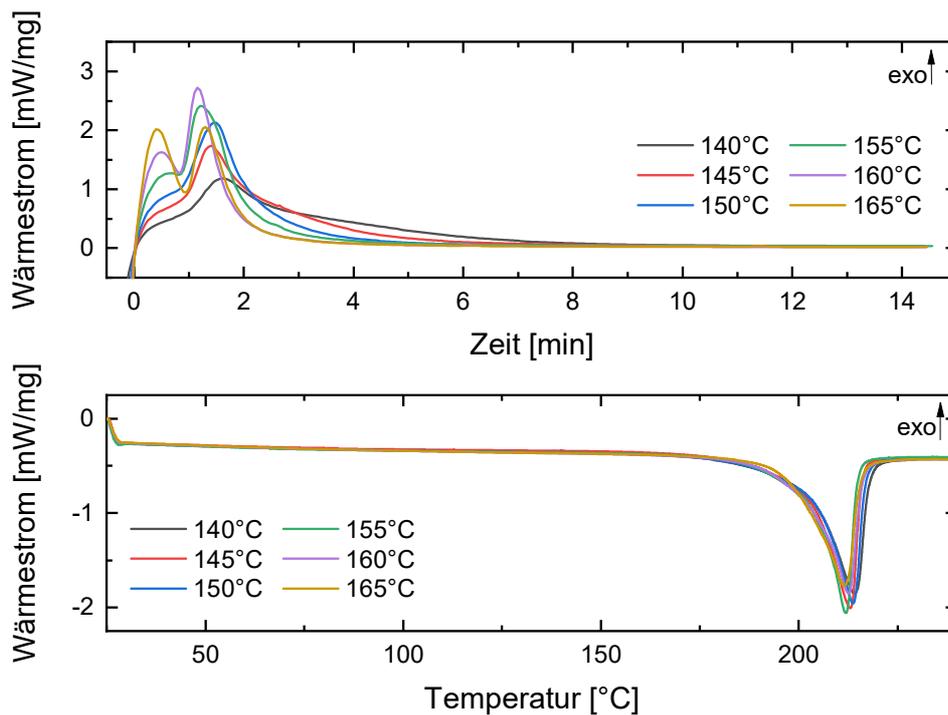


Abbildung 5-14: Isotherme DSC-Messungen mit unterschiedlichen Zieltemperatur für KC-50-25. Dargestellt dabei sind die DSC-Signale für das isotherme Segment (oben) und für das Aufheizsegment mit 10 K/min (unten).

Die Schmelzkurven des synthetisierten Polyamid-6 zeigen leichte Unterschiede. Die Onset Temperatur beträgt im Mittel 202°C und variiert zwischen 200°C und 204°C für eine Zieltemperatur von 165°C bzw. 155°C. Das Maximum der Schmelzkurven hingegen hat einen Mittelwert von 213°C mit einer nur minimalen Variation von  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Die Auswertung der Enthalpien sowie des Kristallisationsgrades für die isothermen Messungen an KC-50-25 sind in Abbildung 5-15 dargestellt. Die Reaktionsenthalpie beträgt 206 J/g für eine Zieltemperatur von 140°C und steigt mit Erhöhung der Temperatur auf ein Maximum von 211 J/g für 150°C an und sinkt schließlich bis auf 190 J/g für 165°C ab. Die Schmelzenthalpie zeigt hingegen eine kontinuierliche Abnahme bei Erhöhung der Temperatur. Sie beträgt 144 J/g für eine Zieltemperatur von 140°C und nimmt bis auf 99 J/g für 165°C stetig ab. Die Differenz der beiden Größen, die Polymerisationsenthalpie, steigt zunächst von 92 J/g für 140°C auf ein Maximum von 102 J/g für 155°C an und sinkt anschließend auf 91 J/g für 165°C ab. Der Kristallisationsgrad ergibt sich aus der Schmelzenthalpie und nimmt von etwa 48 % für 140°C stetig auf 41 % für 165°C ab.

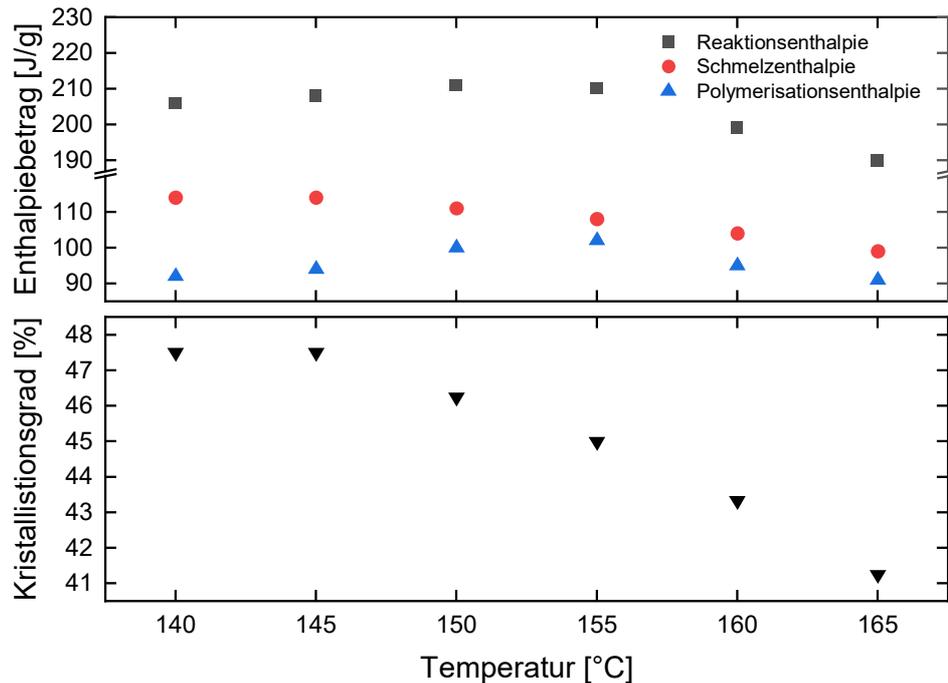


Abbildung 5-15: Reaktions-, Schmelz- und Polymerisationsenthalpie sowie Kristallisationsgrad für verschiedene isotherme Zieltemperaturen für KC-50-25.

Wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben, hat die Polymerisationstemperatur einen starken Einfluss auf die Polymerisations- und Kristallisationsprozesse. Zunächst läuft die anionische Polymerisation generell mit steigender Temperatur schneller ab [17], was sich an den gestauchten DSC-Signalen des isothermen Segments zeigt. Der Kristallisationsprozess wurde unter anderem von Vicard et al. [22] und Komoto et al. [79] beschrieben. Die Voraussetzung für die Kristallisation ist der Beginn des Kettenwachstums und damit die Bildung von Oligomeren, welche als Keimbildner für die Kristallisation wirken. Bei niedrigen Temperaturen schreitet die anionische Polymerisation langsam voran, wodurch die Oligomere in dem niedrigviskosen reaktiven Gemisch, aufgrund des noch hohen  $\epsilon$ -Caprolactam Anteils, sehr beweglich sind. Das führt dazu, dass sich die Oligomere leichter zueinander ausrichten können und aufgrund der hohen Unterkühlung des Systems auskristallisieren. Dieser Mechanismus führt bei niedrigen Temperaturen zu hohen Kristallisationsgeschwindigkeiten und verursacht größere und stabilere Lamellen, welche die Schmelzenthalpie und infolgedessen auch den Kristallisationsgrad des Polyamid-6 erhöhen. In der Modellvorstellung läuft die Polymerisation dann an den Kettenenden der kristallinen Phase weiter (siehe Abbildung 2-8) und das Wachstum der Lamellen wird beispielsweise durch Faltung wachsender Polymerketten fortgeführt [79]. Hohe Kristallisationsgeschwindigkeiten können aber auch dazu führen, dass reaktive Spezies, wie z.B.  $\epsilon$ -Caprolactam-Anionen, in den Kristalliten gefangen werden und somit der Umsatz reduziert wird [17, 43]. Das könnte die etwas geringere Polymerisationsenthalpie für niedrige Temperatur erklären. Durch die Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen

nimmt die Zeit, in der sich die Oligomere anordnen können, ab. Darüber hinaus ist ihre Mobilität in Folge der wachsenden Polymerketten und der ansteigenden Viskosität des Mediums stark reduziert. Zudem nehmen mit steigendem Molekulargewicht auch Verschlaufungen zu, welche die Kristallisation weiter behindern [47]. Schließlich können auch vermehrt Verzweigung in den Polymerketten auftreten, was zusätzlich die Kristallisation stört und den Umsatz reduziert [17]. Diese Gründe führen schließlich zu einer Abnahme des Kristallisationsgrades mit steigender Polymerisationstemperatur und können möglicherweise auch die Abnahme der Polymerisationsenthalpie für hohe Temperaturen erklären. In der Literatur wird ein Maximum für den Umsatz zwischen 150°C und 155°C [17, 49] angegeben. In der vorliegenden Arbeit liegt das Maximum der Polymerisationsenthalpie bei 155°C.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit steigender isothermer Temperatur die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht wird und demnach die anionische Polymerisation bei hohen Temperaturen früher abschließt als für niedrige Temperaturen. Gleichzeitig nimmt der Kristallisationsgrad des synthetisierten Polymamid-6 mit steigender Temperatur ab. Ein Maximum der Polymerisationsenthalpie und dadurch auch vermutlich der höchste Umsatz wird bei 150°C isothermer Zieltemperatur beobachtet.

#### 5.4.4 Einfluss von unterschiedlichen Fasern auf die Polymerisation

Um den Einfluss von unterschiedlichen Fasern auf die anionische Polymerisation zu untersuchen, wurden isotherme DSC-Messungen mit unterschiedlichen Zieltemperaturen zwischen 150°C und 165°C in 5°C Schritten an KC-50-25 und BM-20-10 durchgeführt. Die Auswahl dieser Additivkonzentrationen wurde anhand der DSC-Signale bei einer Zieltemperatur von 160°C der reinen reaktiven Mischungen getroffen. Für KC-50-25 und BM-20-10 ergibt sich dieselbe Doppelpeakstruktur im isothermen Segment und die anionische Polymerisation schließt für beide Additivkonzentrationen nahezu zur selben Zeit ab. Es wurden unterschiedliche Fasern mit und ohne kompatible Schichten eingesetzt (siehe Tabelle 5-2) sowie die reinen reaktiven Mischungen als Referenz gemessen. Die Kohlenstofffaser mit Epoxidschichte CF/EP wurde dabei nur einmal exemplarisch bei 160°C gemessen, da ein deaktivierender Effekt aufgrund der nicht-kompatiblen Schichte zu erwarten ist. Der Einfluss der verschiedenen Fasern auf KC-50-25 ist in der Abbildung 5-16 dargestellt. Es sind die DSC-Signale für das isotherme Segment bei 160°C sowie das anschließende Aufheizsegment mit 10 K/min abgebildet.

Bei der Betrachtung der DSC-Signale im isothermen Segment fällt auf, dass eine Doppelpeakstruktur durch Polymerisation und Kristallisation für alle Fasern wie auch für die Referenz KC-50-25 gegeben ist, jedoch sich die Intensität und die Breite der Peaks unterscheiden. Für CF/RS und CF/UN ist beispielsweise der Kristallisationspeak ausgeprägter gegenüber der Referenz, wohingegen GF/RS einen nahezu identischen Verlauf wie die Referenz zeigt.

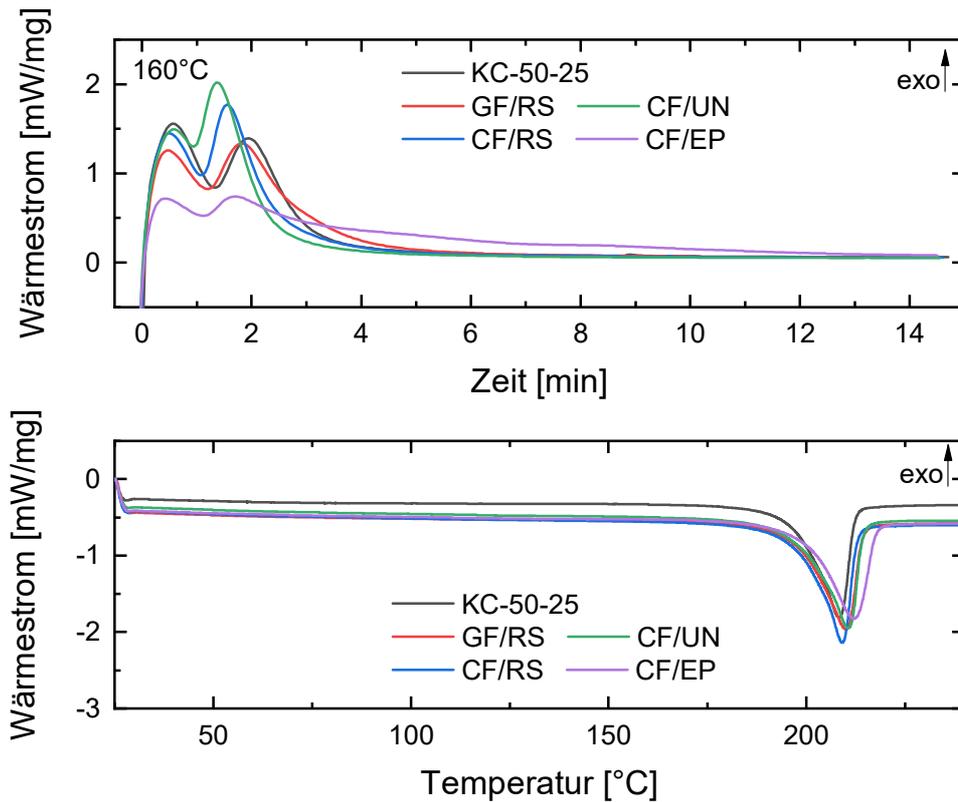


Abbildung 5-16: Isotherme DSC-Messungen mit einer Zieltemperatur von 160°C für KC-50-25 mit unterschiedlichen Fasern. Dargestellt sind die DSC-Signale für das isotherme Segment (oben) und für das Aufheizsegment mit 10 K/min (unten).

Hingegen führen Fasern mit nicht-kompatibler Epoxidschichte (CF/EP) zu insgesamt flacherem Kurvenverlauf und zeigen einen extrem verbreiteten Verlauf, was auf die deaktivierenden Eigenschaften der Epoxidgruppen auf die anionische Polymerisation hindeutet. Die Reaktion schließt für CF/UN bei etwa 3 min am schnellsten ab, wohingegen für KC-50-25 und CF/RS die Reaktion erst nach etwa 3,5 min abgeschlossen ist. Für GF/RS ist das Ende der Reaktion bei etwa 4 min und für CF/EP bei etwa 12 min. Die Schmelzkurven des synthetisierten Polyamid-6 sind für alle Fasern nahezu identisch. Der Onset liegt für alle Fasern und die Referenz bei etwa 199°C. Lediglich der Schmelzpeak variiert leicht. Das Maximum des Schmelzpeaks beträgt für KC-50-25, CF/RS und GF/RS etwa 209°C. Für CF/UN liegt das Maximum bei 210°C und für CF/EP bei 212°C.

Der Einfluss der Fasern auf die anionische Polymerisation ist für BM-20-10 ausgeprägter. In der Abbildung 5-17 sind die DSC-Signale für BM-20-10 mit unterschiedlichen Fasern für isotherme DSC-Messungen bei 160°C dargestellt. Die DSC-Signale im isothermen Segment sind durch die Fasern stark beeinflusst. Mit den Fasern ist keine deutliche Doppelppeakstruktur zu erkennen und die Intensität ist gegenüber der Referenz BM-20-10 reduziert. Des Weiteren ist der Verlauf mit Fasern deutlich verbreitert.

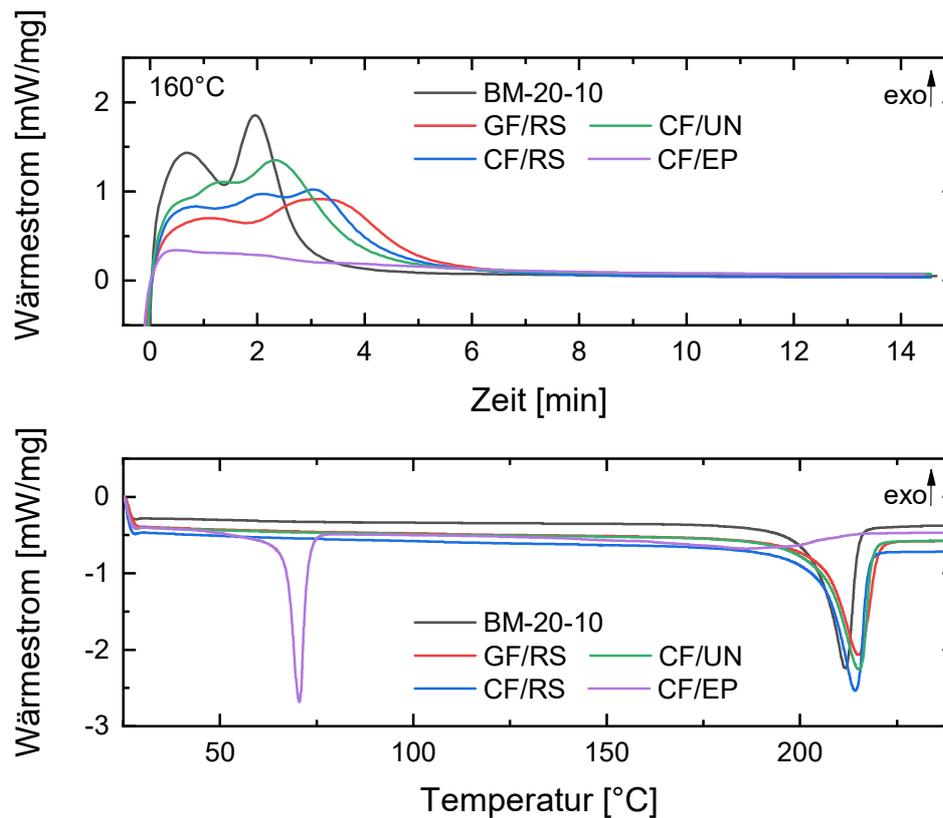


Abbildung 5-17: Isotherme DSC-Messungen mit einer Zieltemperatur von 160°C für BM-20-10 mit unterschiedlichen Fasern. Dargestellt sind die DSC-Signale für das isotherme Segment (oben) und für das Aufheizsegment mit 10 K/min (unten).

So schließt die Reaktion für BM-20-10, wie für KC-50-25, bei etwa 3,5 min ab. Für CF/RS und CF/UN beträgt die Zeit bis zum Ende der Reaktion etwa 5 min und für GF/RS etwa 6 min. Für die nicht-kompatible Epoxidschichte (CF/EP) findet die Reaktion kaum statt. Es ist lediglich ein schwacher exothermer Verlauf zu beobachten, was die deaktivierenden Eigenschaften der Epoxidgruppen auf die anionische Polymerisation verdeutlicht. Bei der Betrachtung des Aufheizsegmentes für CF/EP zeigt sich folglich bei etwa 70°C ein endothermer Schmelzpeak, welcher aus nicht umgesetzten  $\epsilon$ -Caprolactam resultiert. Dennoch deutet sich ein Schmelzpeak des teilsynthetisierten Polyamid-6 für CF/EP bei etwa 188°C an. Für alle anderen Fasern und die Referenz ist der Onset der Schmelzkurven nahezu identisch bei 205°C. Das Maximum des Schmelzpeaks hingegen ist unterschiedlich und beträgt 212°C für die Referenz BM-20-10, wohingegen dieser für die Fasern CF/RS, CF/UN und GF/RS bei 215°C liegt.

Der Einfluss von Fasern auf die Enthalpien von KC-50-25 ist in der Abbildung 5-18 in Abhängigkeit der isothermen Temperatur dargestellt.

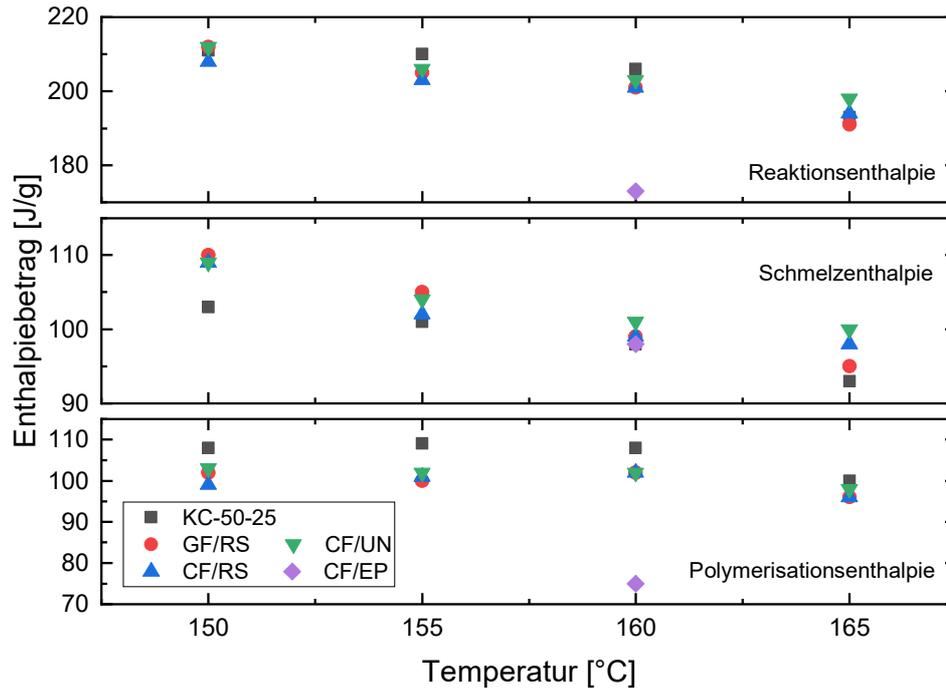


Abbildung 5-18: Reaktions-, Schmelz- und Polymerisationsenthalpie für verschiedene isotherme Zieltemperaturen für KC-50-25 mit unterschiedlichen Fasern.

Wie in Kapitel 5.4.3 beschrieben, nimmt mit steigender Temperatur die Schmelzenthalpie und damit auch der Kristallisationsgrad für die Referenz KC-50-25 und für die Fasern in Kombination mit KC-50-25 ab. Der Einfluss der isothermen Temperatur zeigt demnach den gleichen Effekt auch mit Fasern. Die Polymerisationsenthalpie ist nahezu konstant über die Temperatur. Einen deutlichen Einfluss auf die anionische Polymerisation zeigt die Kohlenstofffasern mit der nicht-kompatiblen Epoxidschichte (CF/EP), welche nur einmal exemplarisch für die Zieltemperatur von 160°C gemessen wurde. Bei 160°C betragen die Reaktions- und Polymerisationsenthalpie von CF/EP 173 J/g und 75 J/g und sind gegenüber der Referenz deutlich reduziert. Die Reaktions- bzw. Polymerisationsenthalpie der Referenz betragen im Vergleich dazu 206 J/g bzw. 108 J/g. Die Schmelzenthalpie von KC-50-25 und CF/EP ist hingegen bei einer Zieltemperatur von 160°C gleich und beträgt 98 J/g, was einem Kristallisationsgrad von 41 % entspricht. Weiterhin sind die Schmelzenthalpien und damit auch der Kristallisationsgrad von CF/RS, CF/UN und GF/RS gegenüber der Referenz KC-50-25 für alle Temperaturen leicht erhöht. Bei 150°C ist der Unterschied am größten, hier beträgt die Schmelzenthalpie für diese Fasern etwa 109 J/g und entspricht damit einem Kristallisationsgrad von 46 %. Die Referenz hat hier eine Schmelzenthalpie von 103 J/g bzw. einen Kristallisationsgrad von 43 %. Dagegen ist die Polymerisationsenthalpie von KC-50-25 für alle Temperaturen größer als für die Faserkombinationen. Diese beträgt im Mittel für KC-50-25 etwa 109 J/g und für die Fasern etwa 102 J/g.

Der Einfluss von Fasern auf die Enthalpien von BM-20-10 ist in der Abbildung 5-19 dargestellt. Auffällig dabei ist, dass der Einfluss der nicht-kompatiblen Epoxidschichte (CF/EP) bei 160°C auf die anionische Polymerisation stärker ist. Die Reaktions- und Polymerisationsenthalpie von CF/EP betragen hier 68 J/g und sind gegenüber der Referenz deutlich reduziert. Im Vergleich dazu ergibt sich eine Reaktions- bzw. Polymerisationsenthalpie für die Referenz von 218 J/g bzw. 115 J/g. Zudem ist die Schmelzenthalpie der Referenz mit 103 J/g deutlich größer als 31 J/g für CF/EP. Das entspricht einem Kristallisationsgrad von 43 % zu 13 %. Darüber hinaus zeigt die Glasfaser mit kompatibler Schichte (GF/RS) eine Reduktion der Enthalpien gegenüber der Referenz für die Temperaturen 150°C und 155°C. Für höhere Temperaturen von 160°C und 165°C sind dagegen die Enthalpien nahezu identisch. Für CF/RS und CF/UN sind über den gesamten Temperaturbereich die Enthalpien im Vergleich zur Referenz etwa gleich.

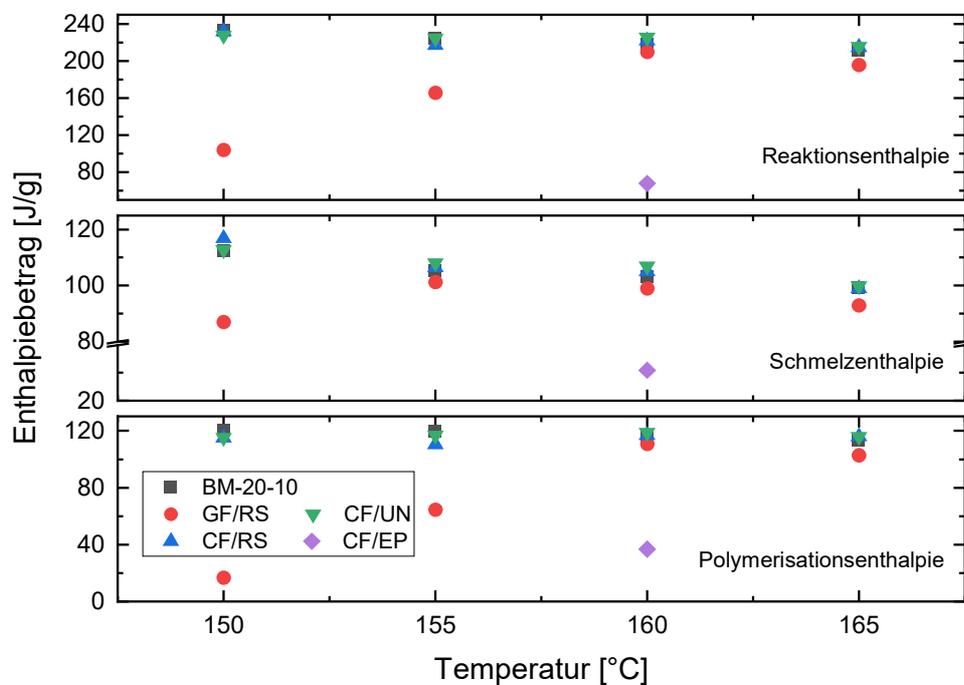


Abbildung 5-19: Reaktions-, Schmelz- und Polymerisationsenthalpie für verschiedene isotherme Zieltemperaturen für BM-20-10 mit unterschiedlichen Fasern.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass CF/RS, CF/UN und GF/RS kaum einen Einfluss auf die anionische Polymerisation mit KC-50-25 und BM-20-10 haben. Die unbehandelte Kohlenstofffaser mit einer inerten Faseroberfläche (CF/UN) zeigt keine hemmende Wirkung auf die anionische Polymerisation. Dennoch ist aufgrund der fehlenden funktionellen Gruppen auf der Faseroberfläche von einer schlechten Faser-Matrix-Anbindung auszugehen. Es ist also entscheidend, Fasern mit kompatibler Schichte einzusetzen, um einerseits die anionische Polymerisation nicht zu hemmen und andererseits eine gute Wechselwirkung zwischen Fasern und Matrix zu erhalten. Lediglich bei geringen Temperaturen ist ein negativer

Einfluss von GF/RS auf BM-20-10 festzustellen, was vermutlich an der geringen Additivkonzentration liegt. Wie bereits in Kapitel 2.8 beschrieben, sind unbeschichtete und beschichtete Glasfasern hygroskopisch, das heißt an der Oberfläche der Fasern kann sich Wasser anlagern und damit die anionische Polymerisation deaktivieren [165, 170]. Obwohl die Fasern innerhalb der Glovebox für zwei Tage in trockener Stickstoffatmosphäre getrocknet wurden, könnten kleine Mengen an Wasser auf der Glasfaseroberfläche zurückgeblieben sein und damit den Initiator und Aktivator teilweise oder ganz deaktivieren. Dadurch wird die Konzentration der reaktiven Spezies und der Wachstumszentren reduziert [79, 105] und die Aktivierungsenergie für die Polymerisation erhöht. Diese Aktivierungsenergie könnte bei den geringen Temperaturen nicht erreicht werden. Darüber hinaus könnten auch Verunreinigungen auf den Fasern die Polymerisation stören [165]. Der Einsatz von nicht-kompatibler Epoxidschichte (CF/EP) führt, wie erwartet, zu einer Deaktivierung von Initiator und Aktivator [163] und damit zu einer Reduktion der Enthalpien für beide reaktive Mischungen KC-50-25 und BM-20-10. Weiterhin beeinflussen alle Fasern nicht nur die Polymerisation, sondern können auch als Keimstelle während der Kristallisation fungieren, wodurch die Kristallisationskinetik beschleunigt werden kann [172]. Es können transkristalline Zonen um die Fasern herum entstehen, welche aus Lamellen bestehen, die aufgrund der Keimdichte anisotrop aus der Faseroberfläche wachsen [152]. Dieser Effekt der Fasern könnte den oft erhöhten Kristallisationsgrad gegenüber der Referenz erklären.

#### 5.4.5 Einfluss von metallischen Einlegern auf die Polymerisation

Es wurde zusätzlich der Einfluss von metallischen Einlegern, nämlich von Aluminium- und Stahlspänen, auf die anionische Polymerisation untersucht. Dabei wurden analog zu den Fasern isotherme DSC-Messungen mit unterschiedlichen Zieltemperaturen zwischen 150°C und 165°C in 5°C Schritten an KC-50-25 und BM-20-10 mit Einlegern durchgeführt. In der Abbildung 5-20 ist der Einfluss von Alu und Stahl auf die Polymerisation von KC-50-25 bei einer Zieltemperatur von 160°C dargestellt.

Bei der Betrachtung der DSC-Signale im isothermen Segment fällt auf, dass die Doppelpeakstruktur von Polymerisation und Kristallisation für alle Messungen gegeben ist. Die Kombination mit Alu verhält sich dabei nahezu identisch, wie die Referenz KC-50-25 und die Reaktion schließt hier ebenfalls bei 3,5 min ab. Der Verlauf mit Stahl hingegen ist deutlich flacher und breiter. Hier schließt die Reaktion erst bei etwa 8 min ab. Bei der Betrachtung des Aufheizsegmentes für die Kombination mit Stahl zeigt sich bei etwa 67°C ein kleiner endothermer Schmelzpeak, welcher aus nicht umgesetzten  $\epsilon$ -Caprolactam resultiert. Dennoch ist auch ein Schmelzpeak des teilsynthetisierten Polyamid-6 bei etwa 209°C zu sehen. Die Schmelzkurven für die Kombination mit Alu und der Referenz sind hingegen ebenfalls annähernd gleich. Der Onset liegt für beide bei 199°C und das Maximum des Schmelzpeaks variiert leicht zwischen 208°C für KC-50-25 und 210°C für Alu.

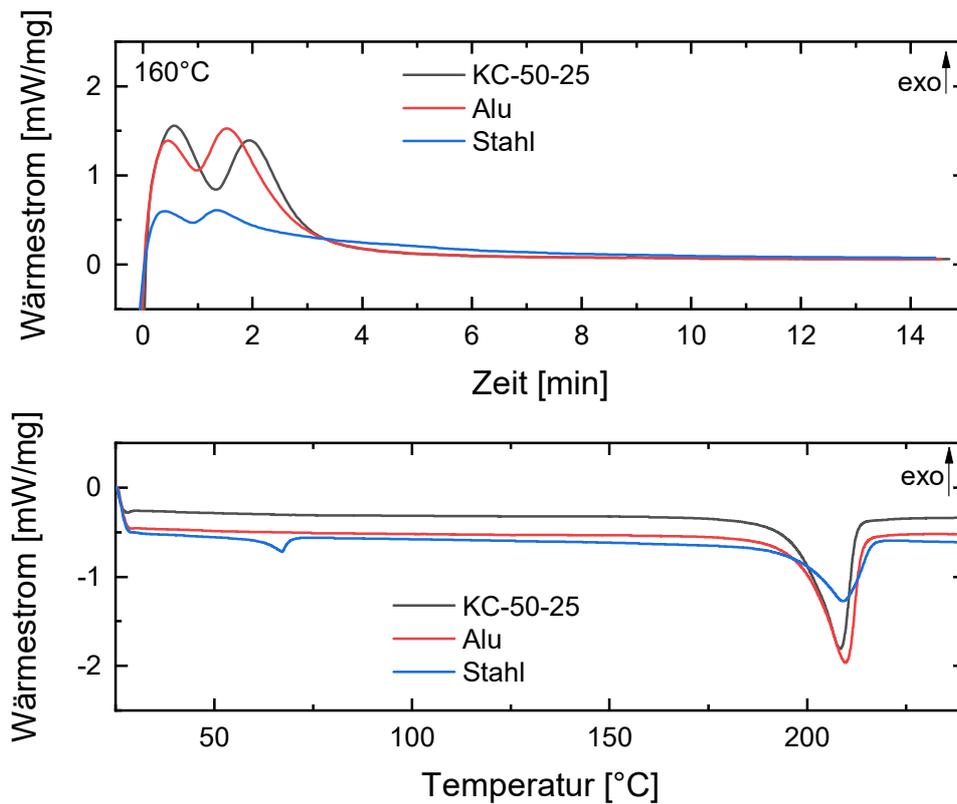


Abbildung 5-20: Isotherme DSC-Messungen mit einer Zieltemperatur von 160°C für KC-50-25 mit unterschiedlichen metallischen Einlegern. Dargestellt sind die DSC-Signale für das isotherme Segment (oben) und für das Aufheizsegment mit 10 K/min (unten).

Wie bereits bei den Fasern, ist der Einfluss der metallischen Einleger auf BM-20-10 ausgeprägter als auf KC-50-25. Der Einfluss von Alu und Stahl auf BM-20-10 bei einer Zieltemperatur von 160°C ist in der Abbildung 5-21 gezeigt. Die Kombination aus Stahl und BM-20-10 zeigt im isothermen Segment keine exotherme Reaktion, weshalb auch keine Schmelzkurve im darauffolgenden Aufheizsegment zu beobachten ist. Lediglich das nicht umgesetzte  $\epsilon$ -Caprolactam wird bei etwa 72°C aufgeschmolzen. Weiterhin zeigt auch die Kombination mit Alu einen deutlich veränderten Verlauf des DSC-Signals im isothermen Segment im Vergleich zur Referenz. Der Reaktionsverlauf ist flach und verbreitert und die Reaktion schließt erst bei etwa 12 min ab. Der Onset der Schmelzkurve mit Alu ist mit 207°C im Vergleich zur Referenz zu höheren Temperaturen verschoben. Auch das Maximum des Schmelzpeaks ist für die Kombination mit Alu mit 215°C höher als das von reinem BM-20-10 mit 212°C.

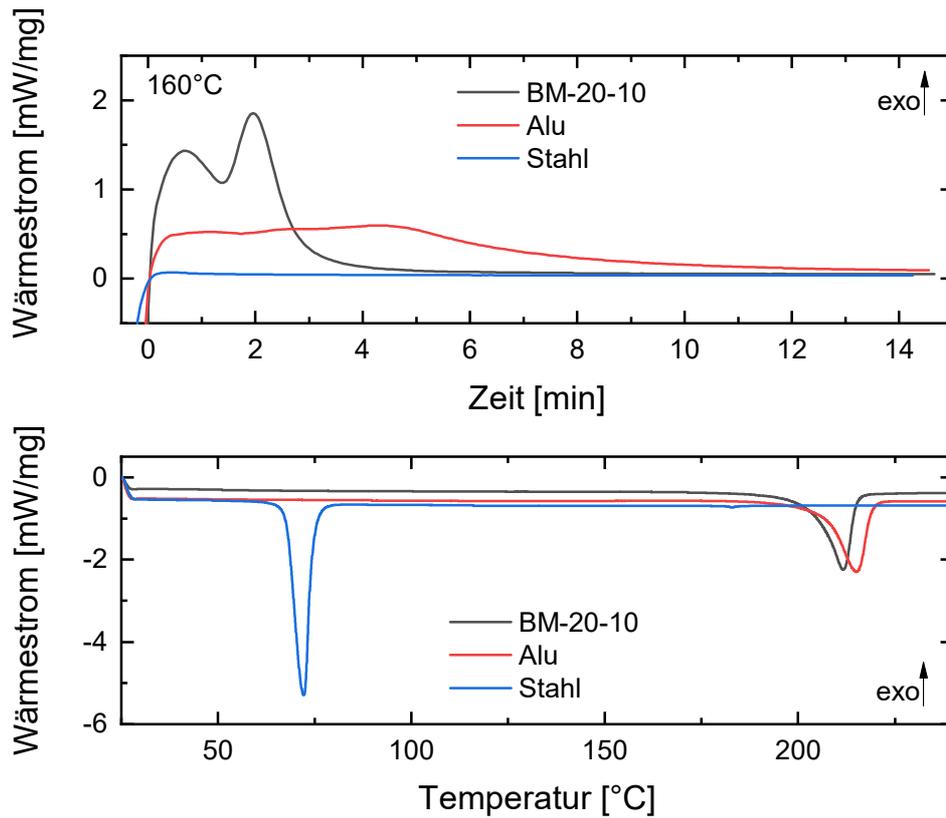


Abbildung 5-21: Isotherme DSC-Messungen mit einer Zieltemperatur von 160°C für BM-20-10 mit unterschiedlichen metallischen Einlegern. Dargestellt sind die DSC-Signale für das isotherme Segment (oben) und für das Aufheizsegment mit 10 K/min (unten).

Der Einfluss von metallischen Einlegern auf die Enthalpien von KC-50-25 ist für verschiedene Temperaturen in der Abbildung 5-22 dargestellt. Ein Einfluss von Alu auf die anionische Polymerisation ist kaum vorhanden. Lediglich bei 150°C ist die Reaktions- und Polymerisationsenthalpie in Kombination mit Alu mit 167 J/g bzw. 72 J/g gegenüber der Referenz KC-50-25 mit 211 J/g bzw. 108 J/g reduziert. Für alle anderen Temperaturen sind die Enthalpien nahezu gleich. Bei 160°C beträgt beispielsweise die Schmelzenthalpie in Kombination mit Alu 96 J/g, was einem Kristallisationsgrad von 40 % entspricht, und ist damit identisch mit der Referenz KC-50-25. Dagegen zeigt die Kombination mit Stahl eine deutliche Reduktion der Enthalpien gegenüber der Referenz. Die Reaktions- und Schmelzenthalpie mit Stahl steigt dabei von 67 J/g bzw. 14 J/g für 150°C bis auf 137 J/g bzw. 74 J/g für 165°C an. Das entspricht einem Anstieg des Kristallisationsgrades von 6 % auf 31 %.

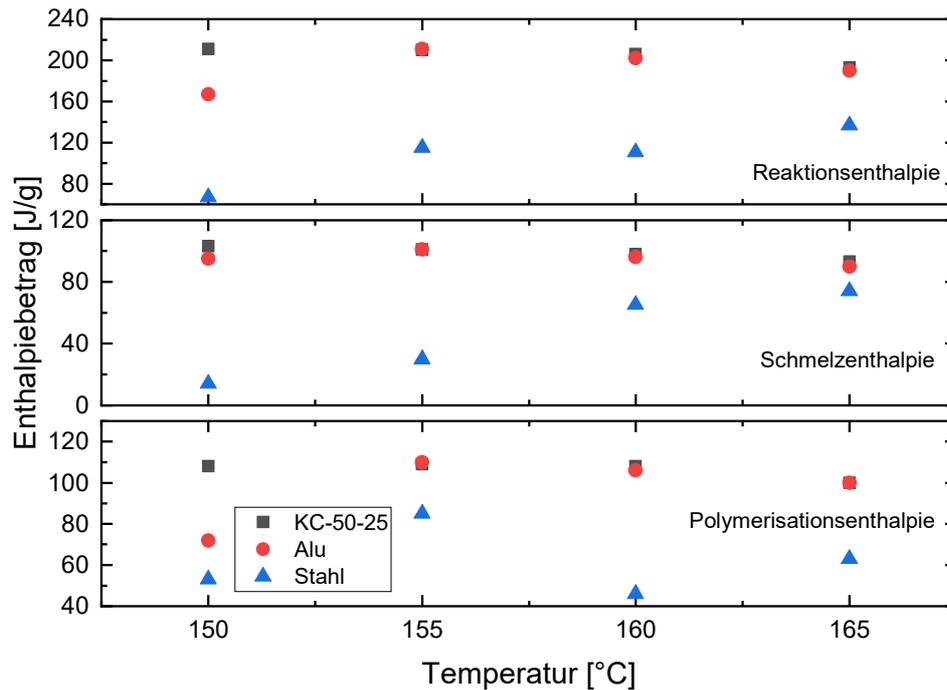


Abbildung 5-22: Reaktions-, Schmelz- und Polymerisationsenthalpie für verschiedene isotherme Zieltemperaturen für KC-50-25 mit unterschiedlichen metallischen Einlegern.

Der Einfluss der metallischen Einleger bei der Kombination mit BM-20-10 auf die Enthalpien fällt deutlicher aus und ist in Abbildung 5-23 dargestellt. Hier zeigt Stahl eine vollständige Deaktivierung der Reaktion, weshalb alle Enthalpien nahezu null sind. Mit Alu hingegen sind die Enthalpien lediglich für 150°C deutlich reduziert. So beträgt die Reaktionsenthalpie hier 148 J/g und die Schmelzenthalpie 98 J/g, was einem Kristallisationsgrad von 41 % entspricht. Im Vergleich dazu ergibt sich für die Referenz eine Reaktions- und Schmelzenthalpie von 233 J/g bzw. 112 J/g. Bis auf kleinere Abweichungen bei 160°C sind für Kombinationen mit Alu für alle anderen Temperaturen die Enthalpien mit der Referenz nahezu gleich.

Wie in Kapitel 2.8 beschrieben, können saure Hydroxylgruppen auf Metalloberflächen die anionische Polymerisation deaktivieren. Das könnte den Einfluss der Stahlspäne auf die Polymerisation erklären, wo sowohl der Verlauf der DSC-Signale als auch die Enthalpien stark beeinflusst sind. Aufgrund der Präparation von Stahlspänen könnte die Zink-Nickel-Beschichtung (ZnNi 8A/Fe), welche als Korrosionsschutzschicht fungiert, beschädigt worden sein, wodurch die Stahloberfläche mit der Luftfeuchtigkeit zu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  reagieren kann. Diese Hydroxylgruppen könnten anschließend den Initiator und Aktivator deaktivieren, weshalb die Aktivierungsenergie erhöht wird und die Reaktion gehemmt oder gar nicht stattfindet. Bei der Präparation von Aluminiumspänen kann die Aluminiumoberfläche mit dem Luftsauerstoff zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reagieren, welches als Schutzschicht gegenüber Korrosion wirkt. Dadurch lässt sich vermutlich der geringe Einfluss von Aluminiumspänen auf die anionische Polymerisation erklären.

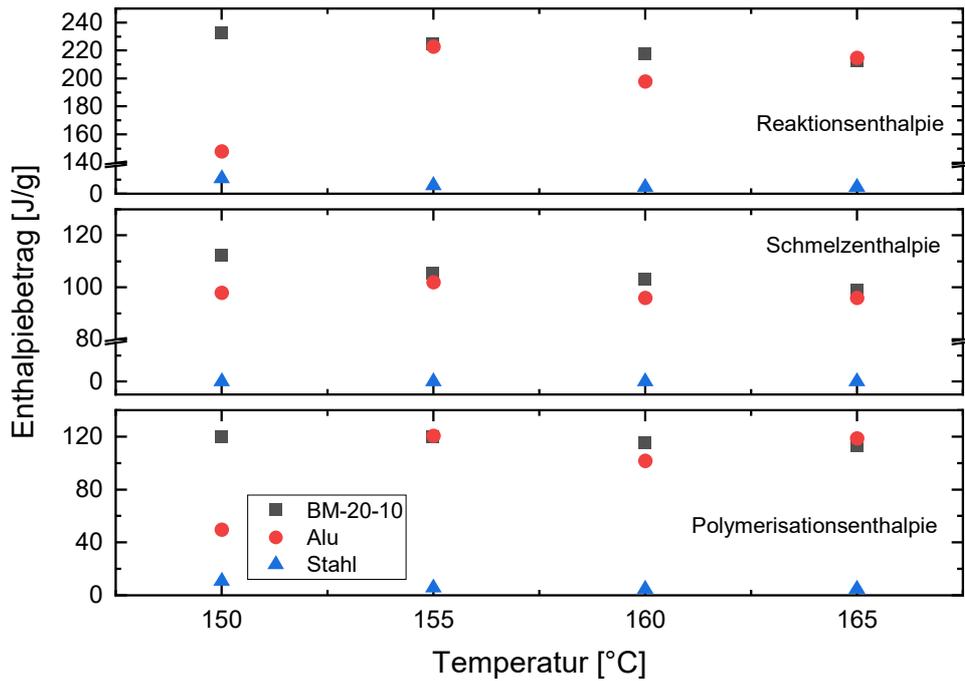


Abbildung 5-23: Reaktions-, Schmelz- und Polymerisationsenthalpie für verschiedene isotherme Zieltemperaturen für BM-20-10 mit unterschiedlichen metallischen Einlegern.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Aluminiumspäne kaum einen Einfluss auf die anionische Polymerisation in Kombination mit KC-50-25 und BM-20-10 haben. Dagegen führen Stahlspäne zu einer Deaktivierung der anionischen Polymerisation. Deshalb muss bei Stahl darauf geachtet werden, dass eine intakte Korrosionsschutzschicht aufgebracht ist, die eine Reaktion von Eisen mit Luftfeuchtigkeit zu Hydroxylgruppen verhindert.

## 6 Änderung der Viskosität während der anionischen Polymerisation

Das folgende Kapitel beschreibt die Änderung der Viskosität während der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6. Diese Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Rheometers durchgeführt. In Anlehnung an den T-RTM-Prozess wurden quasi-isotherme Temperaturprogramme eingestellt und die Polymerisation mit Oszillationsmessungen begleitet. So ist es möglich, den Einfluss unterschiedlicher Parameter, wie z.B. dem vorliegenden Temperaturprogramm und der Additivkonzentration, auf den Viskositätsverlauf während der Polymerisation zu untersuchen. Diese Ergebnisse ergänzen die kalorimetrischen Untersuchungen und liefern einen weiteren wichtigen Beitrag für das Verständnis des T-RTM-Prozesses. Die Änderung der Viskosität spielt, wie in Kapitel 2.9.2 beschrieben, eine zentrale Rolle für Injektionsverfahren. So ist die Anfangsviskosität der reaktiven Mischung sowie die Zeit bis zum Anstieg der Viskosität von großem Interesse. Beim T-RTM-Prozess ist es das Ziel, einen möglichst guten Kompromiss zwischen kurzen Zykluszeiten, also einer schnellen Reaktion, und einer vollständigen Infiltration des Faserhalbzeuges zu realisieren. Die reaktive Mischung muss dafür idealerweise genauso lange im niedrigviskosen Bereich verbleiben, bis das Werkzeug vollständig gefüllt und das Faserhalbzeug imprägniert ist. Des Weiteren lassen sich aus den rheologischen Untersuchungen Viskositätsmodelle aufstellen, die beispielweise Füllsimulationen und die Beschreibung des Fließfrontverhalten für den T-RTM-Prozess unterstützen.

### 6.1 Probenpräparation und Durchführung von Rheometermessungen

Die Probenpräparation von reaktiven Mischungen wurde in Kapitel 5.1.1 beschrieben und ist für das Rheometer und die DSC identisch. Für die Rheometermessungen wurden kleine Bruchstücke mit einer Größe von etwa 4 cm<sup>2</sup> aus der erstarrten reaktiven Mischung herausgebrochen und in einem Schraubglas innerhalb der Glovebox gelagert. Die hergestellten Proben sind dabei in der Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Die Rheometermessungen wurden im Platte-Platte-Aufbau durchgeführt. Die untere Platte besteht dabei aus einer Einweg-Aluminiumschale, welche über einen Spannring auf einem Peltierelement des Rheometers befestigt und unbeweglich ist. Die obere Platte ist ein Aluminiumstempel mit einem Durchmesser von 25 mm, welcher über einen Schaft mit dem Motor des Rheometers verbunden ist. Dieser Stempel ist beweglich. Er führt während der Messung die Oszillationsbewegungen aus und überträgt diese auf die Probe. Bevor die Probe in das Rheometer eingelegt wurde, wurde in Anlehnung an den T-RTM-Prozess das Peltierelement auf 120°C vorgeheizt. Dabei wurde der Spaltabstand zwischen unterer und oberer Platte genullt und die Abdeckhaube des Rheometers geschlossen. Gleichzeitig wurde die Stickstoffspülung der Haube auf 50 l/h eingestellt. Da beide Platten während des Aufheizens in Kontakt

sind, findet eine verbesserte Thermalisierung zwischen Peltierelement, Aluminiumschale, Aluminiumstempel und Schaft statt. Dies gewährleistet später eine homogene Temperaturverteilung innerhalb der Probe. Da sich die Materialien beim Aufheizen ausdehnen, steigt die Normalkraft, welche über den Schaft auf den Motor übertragen wird. Um diese Kraft zu begrenzen, wurden 2 N als Regelgröße eingestellt und der Spaltabstand nachgeregelt. Die gesamte Thermalisierung des Aufbaus dauerte 30 min und wurde für alle Messungen gleich durchgeführt. Während der Thermalisierung wurde die Rheometer-Probe innerhalb der Glovebox vorbereitet. Durch Zerkleinern und Wiegen der Probe wurde versucht eine Probenmasse von etwa 280 mg einzustellen. Diese Masse entspricht genau dem Volumen zwischen den zwei Platten im Rheometer bei einem gewünschten Spaltabstand von 0,5 mm. Zur Berechnung des Volumens wurde dabei eine Dichte von Polyamid-6 von  $1,14 \text{ g/cm}^3$  angenommen. Nachdem die Thermalisierung abgeschlossen war, wurde die Rheometer-Probe in einem Schraubglas mit Silikondichtung aus der Glovebox ausgeschleust, um eine Deaktivierung des Initiators und Aktivators durch Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Für den Einbau der Probe wurde der auf  $120^\circ\text{C}$  thermalisierte Aluminiumstempel auf eine Hebeposition von 50 mm hochgefahren. Gleichzeitig wurde das Schraubglas geöffnet und die Probe zügig in die Mitte der ebenfalls thermalisierten Aluminiumschale gelegt. Dabei startete unmittelbar der Schmelzvorgang der reaktiven Mischung. Zeitgleich wurde die Zeit gestoppt, ein Spaltabstand von 0,5 mm langsam angefahren und die Abdeckhaube des Rheometers verschlossen. Durch den hohen Volumenstrom von 50 l/h stellte sich schnell eine inerte Stickstoffatmosphäre im Probenraum ein. Die Messposition wurde nach etwa 20 s eingestellt, wodurch der Aluminiumstempel auf den Startwinkel von  $0^\circ$  gedreht wurde. Nach 30 s wurde schließlich die Messungen gestartet. In Voruntersuchungen hat sich gezeigt, dass die Zeit, die die Probe an Luftatmosphäre ist, einen Einfluss auf die Rheometermessungen hat. Deshalb wurde dieses Vorgehen mit einer Stoppuhr kontrolliert und für alle Messungen identisch durchgeführt.

Für die Rheometermessungen wurden quasi-isothermen Temperaturprogramme eingestellt und Oszillationsmessungen durchgeführt. Die Probe wurde dabei von  $120^\circ\text{C}$  mit einer maximalen Heizrate von 45 K/min auf unterschiedliche Zieltemperaturen von  $150^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$  und  $170^\circ\text{C}$  geheizt und auf dieser Temperatur gehalten. Zeitgleich oszillierte der Aluminiumstempel mit einer Deformation  $\gamma$  von 25 % und einer Kreisfrequenz  $\omega$  von 10 rad/s. Erreicht die Schubspannung  $\tau$  während der Oszillationsmessungen einen Wert von 1 kPa, so wird die Oszillation beendet und die Normalkraftregelung auf 0 N aktiviert, um einen Schaden am empfindlichen Motor durch zu hohe Drehmomente oder Normalkräfte zu verhindern. Die Dauer des isothermen Segments beträgt dennoch für alle Proben 15 min, unabhängig davon, ob die Grenzs Schubspannung erreicht wird oder nicht. Lediglich für BM-10-05 wurde das isotherme Segment auf 30 min verlängert, damit hier die Polymerisation stattfinden kann. Anschließend kühlt die Probe mit einer mittleren Abkühlrate von -18 K/min auf  $30^\circ\text{C}$  ab. Die Normalkraft wird weiterhin auf 0 N geregelt, da sich die Probe vor allem beim Abkühlen zusammenzieht und so hohe Normalkräfte auf den Motor entstehen können. Die Probe wird schließlich aus

dem Rheometer ausgebaut und in einem Exsikkator für die Untersuchung mittels Röntgendiffraktion zwischengelagert. Jede Additivkonzentration wurde dabei für jede Zieltemperatur dreimal gemessen, um einen statistischen Einfluss der Rheometermessungen zu überprüfen.

In der Abbildung 6-1 ist beispielhaft die Rheometermessung für KC-50-25 bei einer Zieltemperatur von 160°C und deren Auswertung dargestellt.

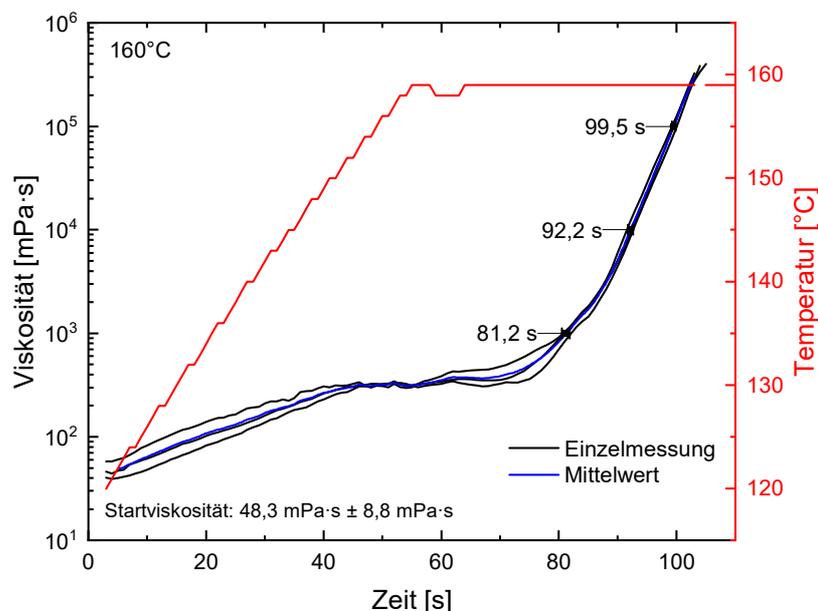


Abbildung 6-1: Rheometermessung an KC-50-25 bei einer Zieltemperatur von 160°C.

Die Viskosität ist logarithmisch gegenüber der Zeit für die drei Einzelmessungen aufgetragen. Die Messkurven werden dabei ab 5 s dargestellt, da der Schmelzvorgang bei Beginn der Messung noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Aus den drei Einzelmessungen lässt sich ein Mittelwert des Viskositätsverlaufs berechnen, welcher in den folgenden Abbildungen dieser Arbeit nur noch gezeigt wird. Dieser gemittelte Viskositätsverlauf wird durch die Mittelung der Viskositätswerte aus den Einzelmessungen (y-Werte) zu einem bestimmten Zeitpunkt (x-Wert) bestimmt. Weiterhin ist auf der zweiten y-Achse die Temperatur dargestellt, die bei Beginn der Messung von 120°C auf die Zieltemperatur von 160°C mit einer maximalen Heizrate von 45 K/min steigt und anschließend für 15 min bei der Zieltemperatur verbleibt. Für eine quantitative Auswertung sind zusätzlich die Zeiten für das Erreichen bestimmter Viskositätsgrenzen, nämlich 1 Pa·s, 10 Pa·s und 100 Pa·s, eingetragen. Diese werden für die Einzelmessungen bestimmt und als Mittelwert mit Standardabweichung der Zeitwerte (x-Werte) angegeben. Sie dienen als Maß für den Fortschritt der Polymerisation und können zum Vergleich der Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen bzw. Additivkonzentrationen herangezogen werden. Die Mittelwerte der Zeit zum Erreichen bestimmter Viskositätsgrenzen fallen dabei nicht mit dem Mittelwert des Viskositätsverlaufs zusammen, da die Mittelung jeweils einmal über die Zeitwerte (x-Werte) und einmal über die Viskositätswerte (y-Werte)

durchgeführt wird. Schließlich wird aus dem ersten Viskositätswert bei 5 s die Startviskosität für die Einzelmessungen ermittelt und als Mittelwert mit Standardabweichung angegeben. In diesem Beispiel beträgt diese  $48,3 \text{ mPa}\cdot\text{s} \pm 8,8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ .

## 6.2 Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf den Viskositätsverlauf während der anionischen Polymerisation zu untersuchen, wurden Rheometermessungen bei unterschiedlichen Zieltemperaturen durchgeführt. In der Abbildung 6-2 ist exemplarisch der Viskositätsverlauf und die Zeit zum Erreichen verschiedener Viskositätsgrenzen für KC-50-25 dargestellt.

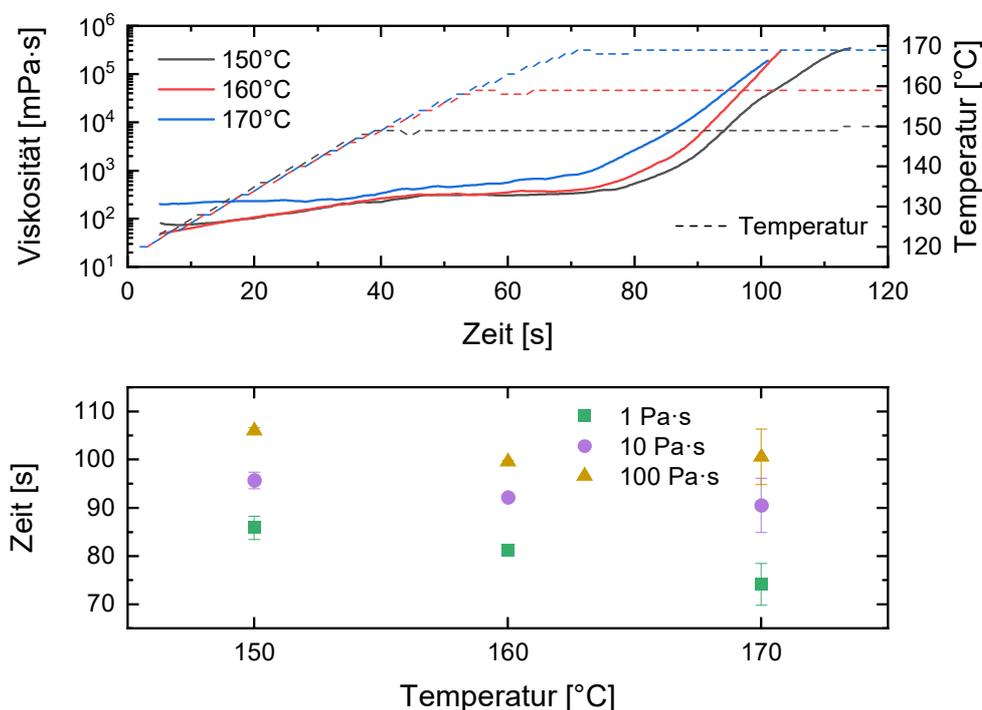


Abbildung 6-2: Rheometermessungen an KC-50-25 für unterschiedliche Zieltemperaturen. Dargestellt sind die Viskositätsverläufe (oben) und die Zeit zum Erreichen verschiedener Viskositätsgrenzen (unten).

Die Startviskosität variiert zwischen  $200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  für  $170^\circ\text{C}$  und  $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  für  $160^\circ\text{C}$ . Während dem Aufheizen von  $120^\circ\text{C}$  auf die Zieltemperatur steigt die Viskosität für die Zieltemperaturen von  $150^\circ\text{C}$  und  $160^\circ\text{C}$  anfangs bis auf etwa  $300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  an und geht ab  $40 \text{ s}$  in ein Plateau über. Die Zieltemperatur wird für  $150^\circ\text{C}$  nach  $40 \text{ s}$  und für  $160^\circ\text{C}$  nach  $55 \text{ s}$  erreicht. Die Viskosität bleibt bis etwa  $70 \text{ s}$  konstant und nimmt anschließend im isothermen Segment aufgrund der anionischen Polymerisation stark zu. Der Anstieg der Viskosität setzt dabei mit steigender Temperatur früher ein. Weiterhin nimmt die Viskosität innerhalb von  $30 \text{ s}$  um fast vier Größenordnungen zu. Für  $170^\circ\text{C}$  fällt der Anstieg der Viskosität im Anfangsbereich kleiner aus. Bei etwa  $70 \text{ s}$  wird die Zieltemperatur von  $170^\circ\text{C}$  erreicht und der starke Anstieg der Viskosität

setzt früher ein, bei etwa 65 s. Die Zeit zum Erreichen verschiedener Viskositätsgrenzen verdeutlicht das unterschiedliche Einsetzen der anionischen Polymerisation. Die Viskositätsgrenze für Injektionsverfahren liegt im Allgemeinen bei etwa 1 Pa·s [10], und wird in diesem Beispiel für 150°C nach 86 s und für 170°C bereits nach 74 s erreicht. Für die Grenzen von 10 Pa·s und 100 Pa·s ist dieser Trend aufgrund eines Ausreißers in der 170°C Messreihe nicht gegeben, was auch zu den großen Fehlerbalken führt.

Der Einfluss der Temperatur fällt für das Brüggemann-System stärker aus und ist exemplarisch für BM-20-10 in der Abbildung 6-3 dargestellt. Die Startviskosität ist für alle Zieltemperaturen gleich und beträgt etwa 10 mPa·s. Sie ist damit deutlich niedriger als für das Katchem-System. Anders als für KC-50-25 bleibt für BM-20-10 die Viskosität für alle Temperaturen vor der Polymerisation konstant. Aufgrund der niedrigen Additivkonzentration setzt der starke Anstieg der Viskosität erst bei etwa 125 s ein, wobei auch hier die Viskosität mit steigender Temperatur schneller anwächst. Dieser Trend wird durch die Zeiten zum Erreichen verschiedener Viskositätsgrenzen verdeutlicht. So wird die Grenze von 1 Pa·s für 150°C nach 195 s und für 170°C bereits nach 159 s erreicht.

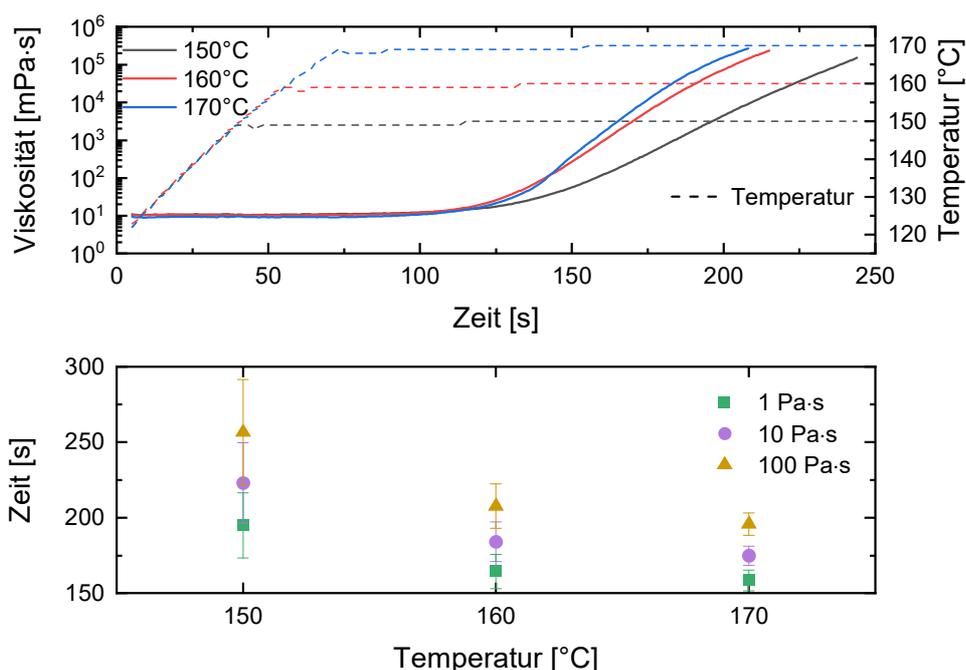


Abbildung 6-3: Rheometermessungen an BM-20-10 für unterschiedliche Zieltemperaturen. Dargestellt sind die Viskositätsverläufe (oben) und die Zeit zum Erreichen verschiedener Viskositätsgrenzen (unten).

Wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben, läuft die anionische Polymerisation mit steigender Temperatur schneller ab [17], weshalb bei höheren Zieltemperaturen der Anstieg der Viskosität früher einsetzt. Dieser Viskositätsanstieg wird durch die wachsenden Polymerketten, also durch die Zunahme des Molekulargewichts während der Polymerisation, hervorgerufen. Der Unterschied

im Anfangsbereich des Viskositätsverlaufs zwischen dem Katchem- und Brüggemann-System könnte durch die vorliegenden Aktivatoren begründet sein. Beim Brüggemann-System kommt der Aktivator Hexamethylene-1,6-Dicarbamoyl-Caprolactam (C20P) zum Einsatz, welcher zwei blockierte Isocyanatgruppe beinhaltet. Damit die Reaktion aktiviert ablaufen kann, müssen diese Isocyanatgruppe deblockiert werden, was erst ab einer gewissen Aktivierungsenergie stattfindet. Die Deblockierung führt dazu, dass sich der Aktivator in ein  $\epsilon$ -Caprolactam und eine Isocyanatgruppe auftrennt und damit erst die Isocyanatgruppe für die Reaktion zugänglich ist [164]. Dies könnte den konstanten Verlauf der Viskosität beim Brüggemann-System mit einem schlagartigen Anstieg erklären. Beim Katchem-System hingegen kommt als Aktivator Hexamethylen-diisocyanat (U7) zum Einsatz. Hier sind die Isocyanatgruppe von Beginn an zugänglich. Die Polymerisation könnte mit Erhöhung der Temperatur langsam starten und erste kleinere Oligomere bilden, wodurch die Viskosität im Anfangsbereich leicht steigen würde. Ab einer bestimmten Aktivierungsenergie würde auch hier die Reaktion schlagartig einsetzen und die Viskosität stark zunehmen.

### 6.3 Einfluss der Additivkonzentration

Der Einfluss der Additivkonzentration auf den Viskositätsverlauf ist für das Katchem-System bei einer Zieltemperatur von 160°C in der Abbildung 6-4 dargestellt. Zusätzlich ist die Zeit zum Erreichen verschiedener Viskositätsgrenzen abgebildet. Die Startviskosität variiert zwischen 50 mPa·s für KC-50-25 und etwa 115 mPa·s für KC-18-08 und KC-40-20. Die Viskosität steigt bis zum Erreichen der isothermen Temperatur für KC-50-25 auf etwa 300 mPa·s und für KC-40-20 auf etwa 500 mPa·s an und bleibt bis zum Einsetzen der Polymerisation nahezu konstant. Für die geringste Additivkonzentration von KC-18-08 läuft dieser Anstieg deutlich langsamer ab und es wird ein Plateauwert von etwa 400 mPa·s bei 115 s erreicht. Mit steigender Additivkonzentration startet das Einsetzen der anionischen Polymerisation mit dem verbundenen Anstieg der Viskosität früher. Die Viskositätsgrenze von 1 Pa·s wird beispielsweise für KC-50-25 nach 81 s, für KC-40-20 nach 82 s und für KC-18-08 nach 155 s erreicht. Somit startet die Polymerisation für KC-18-08 etwa nach doppelter Zeit im Vergleich zu KC-40-20 und KC-50-25. Deutlicher wird der Unterschied für das Erreichen von 100 Pa·s. Dieser Viskositätswert wird mit abnehmender Additivkonzentration nach 100 s, 110 s und 176 s erreicht.

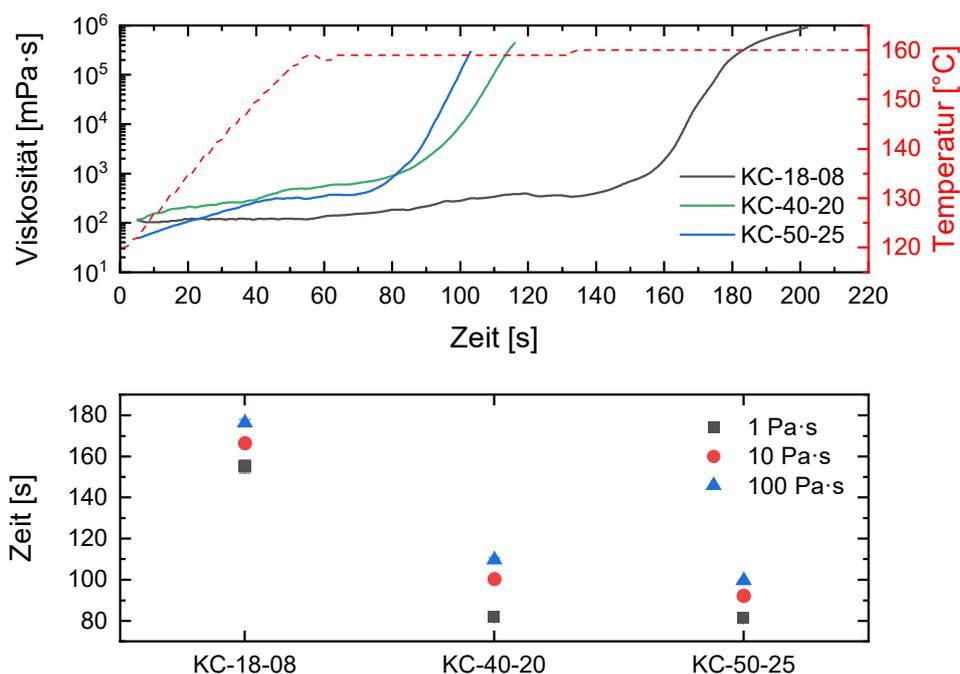


Abbildung 6-4: Rheometermessungen bei einer Zieltemperatur von 160°C für verschiedene Additivkonzentrationen des Katchem-Systems. Dargestellt sind die Viskositätsverläufe (oben) und die Zeit zum Erreichen verschiedener Viskositätsgrenzen (unten).

Der Einfluss der Additivkonzentration auf den Viskositätsverlauf bei 160°C Zieltemperatur ist für das Brüggemann-System in der Abbildung 6-5 dargestellt. Dabei wurde die geringste Konzentration BM-10-05 separat in einem Diagramm dargestellt, da sich der zeitliche Verlauf deutlich gegenüber den anderen Konzentrationen unterscheidet. Insgesamt ist die Startviskosität der reaktiven Mischungen im Brüggemann-System deutlich geringer als im Katchem-System. Die Startviskosität der geringsten Additivkonzentration BM-10-05 beträgt etwa 3 mPa·s und stellt die niedrigste gemessene Viskosität dar. Dies lässt sich vor allem durch den höchsten  $\epsilon$ -Caprolactam Anteil erklären. Mit steigender Konzentration der Additive nimmt die Startviskosität zu und beträgt für BM-50-25 etwa 15 mPa·s. Die Viskosität bleibt für alle Additivkonzentrationen bis zum Einsetzen der Polymerisation nahezu konstant. Der Viskositätsanstieg setzt mit steigender Konzentration früher ein.

Die Zeit bis zum Erreichen unterschiedlicher Viskositätsgrenzen ist dabei in der Abbildung 6-6 dargestellt, wobei die Additivkonzentration zwischen BM-20-10 und BM-50-25 zusätzlich separat skaliert aufgetragen sind, um die Unterschiede in den Zeiten deutlicher darstellen zu können. Die Viskositätsgrenze von 1 Pa·s wird beispielsweise für die geringste Additivkonzentration von BM-10-05 erst nach 698 s erreicht. Zum Vergleich erreicht die höchste Additivkonzentration diese Grenze etwa zehnmal schneller, nach 65 s. Die zweitniedrigste Konzentration BM-20-10 erreicht die 1 Pa·s bereits nach 164 s. Dieser Unterschied ist für 100 Pa·s

noch deutlicher. Diese Grenze wird für BM-10-05 nach 1095 s, für BM-20-10 nach 208 s und für BM-50-25 nach 84 s erreicht.

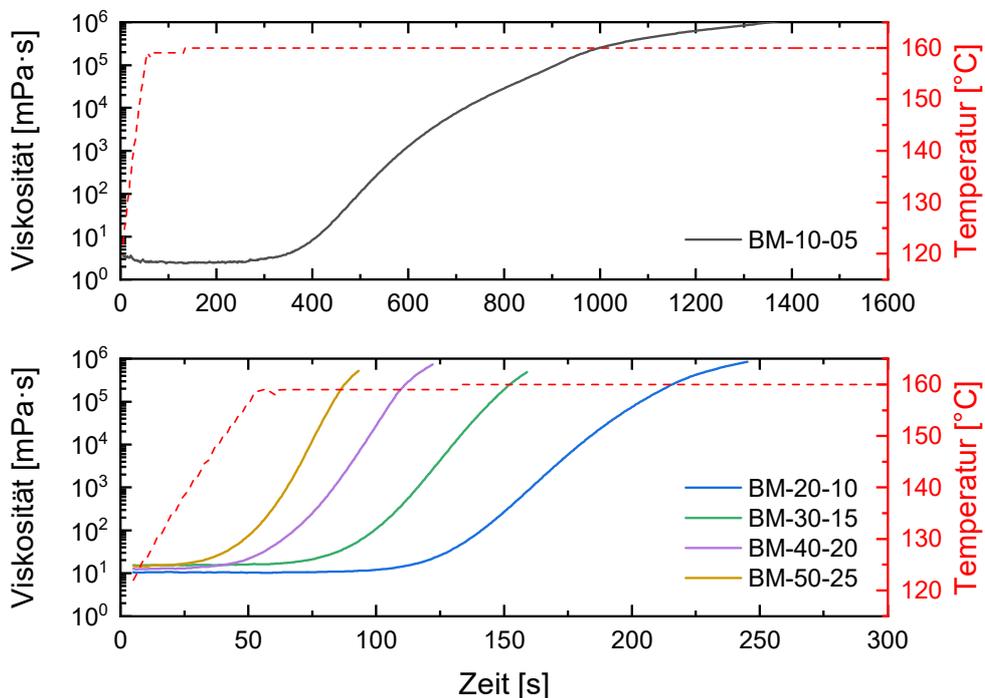


Abbildung 6-5: Viskositätsverlauf bei einer Zieltemperatur von 160°C für verschiedene Additivkonzentrationen des Bruggemann-Systems.

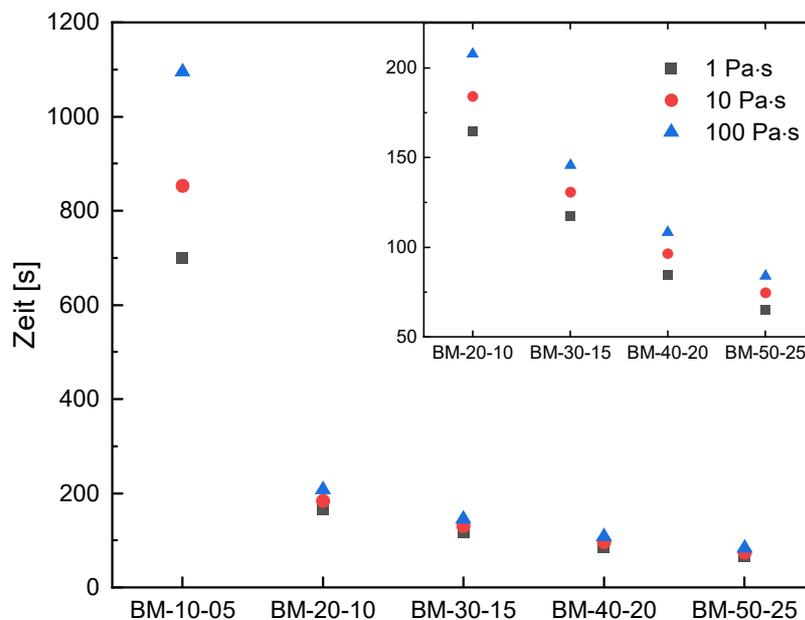


Abbildung 6-6: Zeit zum Erreichen verschiedener Viskositätsgrenzen bei einer Zieltemperatur von 160°C für verschiedene Additivkonzentrationen des Bruggemann-Systems.

Wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben und durch die DSC-Messungen in Kapitel 5.3.3 gezeigt, führt eine Erhöhung der Additivkonzentration zu einer Beschleunigung der anionischen Polymerisation. Dies ist damit begründet, dass eine höhere Anzahl von  $\epsilon$ -Caprolactam-Anionen und Wachstumszentren vorliegen [18, 47], wodurch die Bildung von Polymerketten und damit die Zunahme des Molekulargewichts schneller ablaufen. Ausgehend von der niedrigen Viskosität der reaktiven Mischung, welche hauptsächlich aus  $\epsilon$ -Caprolactam besteht, steigt die Viskosität mit zunehmendem Molekulargewicht. Dieser Anstieg setzt umso früher ein, je höher die Additivkonzentration ist. Die Art und Konzentration der Additive können die Polymerisation in Bezug auf die Molekulargewichtsverteilung, das Vorhandensein von Unregelmäßigkeiten oder Verzweigungen, die Kristallstruktur und Morphologie beeinflussen [18, 44].

## 6.4 Bestimmung des Kristallisationsgrades der Proben mittels Röntgendiffraktion

Die im Rheometer synthetisierten Polyamid-6 Proben wurden weiterhin auf ihren Kristallisationsgrad und ihre Phasenanteile mittels Röntgendiffraktion untersucht. Dazu wurden, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, Röntgendiffraktionsmessungen durchgeführt und die einzelnen Phasenanteile durch Anpassung mit Hilfe der Pearson VII-Funktion ermittelt. In der Abbildung 6-7 sind die Phasenanteile für die im Rheometer bei unterschiedlichen Zieltemperaturen synthetisierten KC-50-25 Polyamid-6 Proben exemplarisch abgebildet. Zusätzlich sind die Phasenanteile für KC-18-08, KC-40-20 und KC-50-25 bei 160°C dargestellt. Für jede Additivkonzentration und Zieltemperatur lagen drei Proben vor, weshalb die Mittelwerte und Standardabweichungen der Phasenanteile gebildet wurden. Die Summe der  $\alpha$ -Phase und  $\gamma$ -Phase entspricht dem Kristallisationsgrad der Probe.

Mit steigender Temperatur ist eine Abnahme des  $\alpha$ -Anteils für KC-50-25 festzustellen. Gleichzeitig nehmen der amorphe und  $\gamma$ -Anteil in der Probe zu. Der  $\alpha$ -Anteil reduziert sich von 56 % bei 150°C auf 52 % bei 170°C und gleichzeitig steigt der amorphe Anteil von 44 % auf 46 %. Der  $\gamma$ -Anteil nimmt bei Erhöhung der Temperatur von etwa 0 % auf 2 % zu. Folglich nimmt der Kristallisationsgrad der Probe mit steigender Temperatur von 56 % bei 150°C auf 54 % bei 170°C ab. Bei Betrachtung des Einflusses der Additivkonzentration fällt auf, dass bei der geringsten Konzentration KC-18-08 der höchste Kristallisationsgrad mit 57 % vorliegt. Die kristalline Phase besteht hier ausschließlich aus der  $\alpha$ -Phase. Für KC-40-20 und KC-50-25 nimmt der Kristallisationsgrad auf etwa 54 % ab, wobei der  $\alpha$ -Anteil für KC-50-25 leicht erhöht ist gegenüber KC-40-20 und gleichzeitig der  $\gamma$ -Anteil etwas reduziert ist.

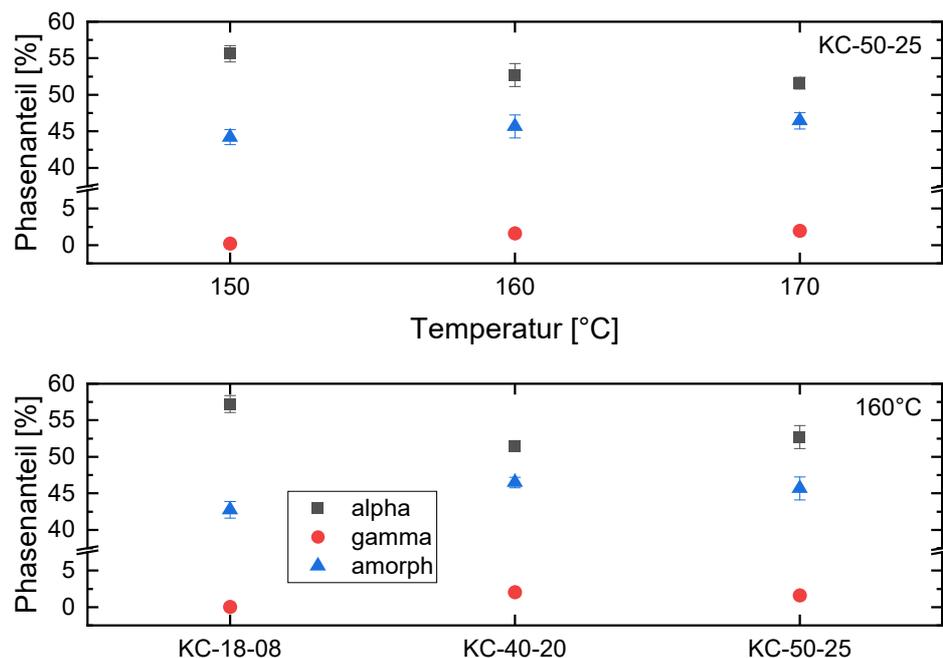


Abbildung 6-7: Phasenanteile für die im Rheometer synthetisierten Polyamid-6 Proben des Katchem-Systems bei unterschiedlichen Zieltemperaturen für KC-50-25 (oben) und für verschiedene Additivkonzentrationen bei 160°C (unten).

Die Phasenanteile wurden zusätzlich für die im Rheometer synthetisierten Polyamid-6 Proben des Brüggemann-Systems bestimmt und sind in der Abbildung 6-8 dargestellt. Röntgendiffraktionsmessungen an der Probe mit der niedrigsten Konzentration von BM-10-05 waren nicht möglich, da die erzeugten Polyamid-6 Proben keine feste definierte Form aufwies, sondern aus kleinen Bruchstücken bestand. Für BM-20-10 ist ebenfalls eine Abnahme des Kristallisationsgrades mit steigender Temperatur zu beobachten. Diese nimmt von 54 % bei 150°C auf 52 % bei 170°C ab, wobei der  $\alpha$ -Anteil von 54 % auf 51 % abnimmt und der  $\gamma$ -Anteil von etwa 0 % auf 1 % zunimmt. Wie bereits im Katchem-System liegt für die niedrigste Konzentration im Brüggemann-System der höchste Kristallisationsgrad mit 54 % vor. Für alle anderen Konzentration reduziert sich der Kristallisationsgrad auf etwa 52 %. Damit ist das Katchem-System im Vergleich um wenige Prozent kristalliner als das Brüggemann-System.

Wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben und durch die isothermen DSC-Messungen in Kapitel 5.4.3 dargestellt, nimmt der Kristallisationsgrad mit steigender Polymerisationstemperatur ab. Dies kann auch an den Phasenanteilen der Rheometer-Proben beobachtet werden. Ein Grund könnte darin liegen, dass bei höheren Polymerisationstemperaturen der Kristallisationsgrad im Gleichgewicht niedriger ist, was durch die höhere thermische Bewegung der Polymerketten verursacht wird. Andererseits können die Verzweigungen im Polymer durch die Erhöhung der Polymerisationstemperatur zunehmen, wodurch die Kristallbildung gestört und der Kristalli-

sationsgrad verringert wird [17, 47, 81, 109]. Weiterhin könnte die Entstehung von Verzweigungen die antiparallele Anordnung der Polymerketten erschweren, wodurch der Anteil der  $\alpha$ -Phase abnimmt und die  $\gamma$ -Phase verstärkt auftreten könnte [109].

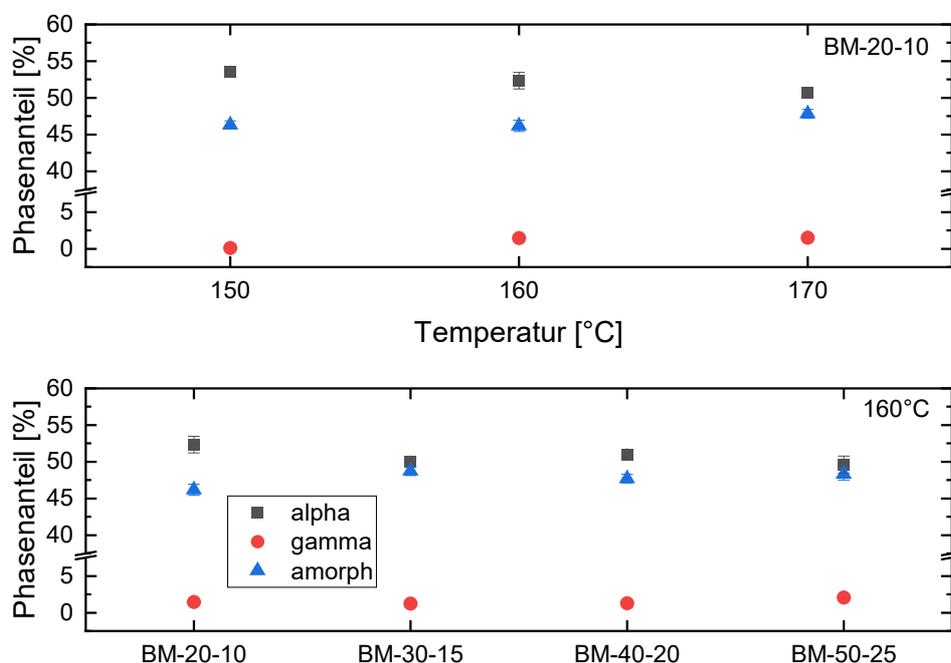


Abbildung 6-8: Phasenanteile für die im Rheometer synthetisierten Polyamid-6 Proben des Brüggemann-Systems bei unterschiedlichen Zieltemperaturen für BM-20-10 (oben) und für verschiedene Additivkonzentrationen bei 160°C (unten).

Zudem kann auch die Erhöhung der Additivkonzentration dazu führen, dass ungewollte Nebenreaktionen, wie Verzweigungen begünstigt werden [41]. Darüber hinaus steigt die Anzahl der Wachstumszentren mit höherer Aktivatorkonzentration, wodurch die Längen der gebildeten Polymerketten abnehmen würde, da aufgrund der höheren Menge an Initiationspunkten mehr Polymerketten gleichzeitig zu wachsen beginnen [58]. Beide Effekten könnten dazu führen, dass bei höherer Additivkonzentration der Kristallisationsgrad reduziert wird. Diese Beobachtung konnte jedoch nur für die geringsten Konzentrationen im Katchem und Brüggemann-System gemacht werden. Für alle anderen Konzentrationen war der Kristallisationsgrad nahezu unverändert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit der Erhöhung der isothermen Temperatur und der Additivkonzentration die anionische Polymerisation früher einsetzt. Mit der damit verbundenen Zunahme des Molekulargewichts steigt die Viskosität stark an und nimmt mehrere Größenordnungen zu. Die Startviskosität für das Brüggemann-System liegt bei etwa 10 mPa·s und ist eine Größenordnung kleiner als für das Katchem-System. Es zeigt sich eine Abnahme des Kristallisationsgrades mit steigender Zieltemperatur, wohingegen die Änderung der Additivkonzentration den Kristallisationsgrad kaum beeinflusst.



## 7 Kinetisches und rheologisches Modell für die anionische Polymerisation und Kristallisation

In Anlehnung an den isotherm ablaufenden T-RTM-Prozess wurden isotherme DSC- und Rheometermessungen am Katchem-System für die Additivkonzentration KC-50-25 durchgeführt. Zusätzlich wurden standardmäßig dynamische DSC-Messungen mit konstanter Heizrate an KC-50-25 durchgeführt. Das Ziel war es, aus den DSC-Messungen ein kinetisches Reaktionsmodell zu erstellen, welches die anionische Polymerisation für diese Additivkonzentration beschreibt. Zusätzlich wurde aus den Rheometermessungen ein Viskositätsmodell aufgebaut, welches das rheologische Verhalten der reaktiven Mischung während der anionischen Polymerisation darstellt. Mit Hilfe der beiden Modelle ist es möglich, beispielsweise ein Prozessfenster für den T-RTM-Prozess zu definieren. Die Modelle können weiterhin die Simulation des T-RTM-Prozesses erheblich verbessern. Zum einen ist es möglich, Füllsimulationen und die Beschreibung des Fließfrontverhalten mit Hilfe des Viskositätsmodells zu unterstützen. Zum anderen kann das Reaktionsmodell den Reaktionsfortschritt während der anionischen Polymerisation innerhalb des T-RTM Werkzeuges abbilden und Aussagen darüber treffen, wann die Reaktion zu Polyamid-6 im Werkzeug abgeschlossen ist. Somit kann der T-RTM-Prozess weiter optimiert und beispielsweise die Zykluszeit minimiert werden.

### 7.1 Dynamisches und isothermes kinetisches Reaktionsmodell

Um ein kinetisches Reaktionsmodell einer beliebigen chemischen Reaktion aufstellen zu können, werden standardmäßig dynamische DSC-Messungen mit unterschiedlichen Heizraten durchgeführt. Diese Vorgehensweise wurde zunächst für die Erstellung des dynamischen Reaktionsmodells für KC-50-25 gewählt. Wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben, wird bei dynamischen DSC-Messungen angenommen, dass die freigesetzte Wärmemenge  $Q(t)$  bei einer exothermen Polymerisationsreaktion direkt proportional zum Umsatz  $\alpha(t)$  ist [120]. Da die Polymerisation und Kristallisation während der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 simultan ablaufen, wurde die Anpassung des Modells an das Integral des DSC-Signals vorgenommen. Dieses integrierte DSC-Signal entspricht der freigesetzte Wärmemenge  $Q(t)$ , welche durch die Polymerisation und Kristallisation hervorgerufen wird. Sie ist direkt proportional zu einem Gesamtumsatz der Reaktion und besteht aus dem Umsatz der Polymerisation und der Kristallisation des Polymers. Der Gesamtumsatz  $\Omega(t)$  der Reaktion ergibt sich analog zu Gl. 2-2 und ist in der Gleichung Gl. 7-1 dargestellt, wobei  $Q_R$  die gesamte freiwerdende Reaktionsenthalpie ist.

$$\Omega(t) = \frac{Q(t)}{Q_R} \quad \text{Gl. 7-1}$$

Für die Modellierung der dynamischen DSC-Messungen wurden lediglich die Heizraten von 5 K/min, 7,07 K/min und 10 K/min betrachtet. Wie in Abbildung 5-10 zu sehen ist, ist für Heizraten größer als 10 K/min die Reaktions- und Schmelzenthalpie von KC-50-25 reduziert, weshalb diese Messungen nicht in die Modellierung einfließen. Die Heizraten kleiner als 5 K/min wurden für die Modellierung ebenfalls nicht betrachtet, da die integralen DSC-Signale keinen zeitlichen Trend gegenüber der Änderung der Heizrate gezeigt haben. Für kleine Heizraten von 1,25 K/min und 2,5 K/min schneiden sich die integralen DSC-Signale, was nicht auf kinetische Effekte zurückzuführen ist. Aus dem ersten Aufheizsegment der dynamischen DSC-Messungen wurden die Reaktionsbereiche, bestehend aus der Polymerisation und Kristallisation, von der Schmelzkurve der reaktiven Mischung und des synthetisierten Polyamid-6 getrennt. Die Abgrenzung der Bereiche wurde dabei anhand der Ableitung des DSC-Signals für jede Kurve individuell festgelegt. Der isolierte Reaktionsbereich wurde anschließend mittels Spline-Interpolation auf 200 Datenpunkte reduziert, um den Rechenaufwand für die Anpassung der Modelle an die Messwerte zu verringern. Die angepassten Messdaten wurden in die Software Kinetics Neo (Netzsch-Gerätebau GmbH, Deutschland) geladen und mit Hilfe einer linearen Basislinie korrigiert.

Aufgrund der simultan ablaufenden Polymerisation und Kristallisation wurde ein semi-empirischer Ansatz mit einem zweistufigen Modell A-B-C gewählt, wobei der erste Schritt (A-B) die Polymerisation und der zweite Schritt (B-C) die Kristallisation darstellt. In Anlehnung an Teuwen et al. [126] wurde für ersten Schritt (A-B) die Polymerisation in Form des Kamal-Sourour-Gleichung (siehe Gl. 2-8) angesetzt und für den zweiten Schritt (B-C) die Kristallisation in Form der JMAK-Gleichung (siehe Gl. 2-9) verwendet. Mit Hilfe der Gleichung Gl. 2-10 aus Kapitel 2.5.3 lässt sich der Gesamtwärmestrom  $\Phi(t)$  umschreiben und ist in Gleichung Gl. 7-2 dargestellt. Dieser Gesamtwärmestrom entspricht dem gemessenen DSC-Signal und beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit, bestehend aus Polymerisation und Kristallisation.

$$\phi(t) = Q_R \left( c_1 \frac{d(A \rightarrow B)}{dt} + c_2 \frac{d(B \rightarrow C)}{dt} \right) \quad \text{Gl. 7-2}$$

$$\text{Polymerisation: } \frac{d(A \rightarrow B)}{dt} = k_1 A^{\tilde{n}} + k_2 A^{\tilde{n}} B^{\tilde{m}}$$

$$\text{Kristallisation: } \frac{d(B \rightarrow C)}{dt} = k_3 n B (-\ln(B))^{\frac{n-1}{n}}$$

$$\text{mit } k_i = p_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right)$$

Die Konzentration von Monomer und Polymer werden dabei mit A und B abgekürzt, wobei C den Anteil der kristallinen Phase repräsentiert. Die partiellen Reaktionsordnungen sind  $\tilde{n}$

und  $\tilde{m}$ ,  $n$  ist die Avrami-Konstante und  $c_1$  bzw.  $c_2$  sind Gewichtungsfaktoren. Die Kopplung der Polymerisation und Kristallisation wird dadurch gewährleistet, dass zunächst aus dem Monomer (A) das Polymer (B) gebildet werden muss bevor durch Kristallisation aus dem amorphen Polymer (B) das kristalline Polymer (C) entstehen kann.

Die Optimierung des zweistufigen Modells erfolgte automatisch mit der Software nach Eingabe der Startparameter über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Es war möglich den Parameterraum durch Definition von Parameterschranken einzugrenzen und so die Konvergenz des Modells an die Messdaten zu erleichtern. Für die Gewichtungsfaktoren  $c_1$  und  $c_2$  wurden weiterhin Werte vorgegeben, die sich aus dem Mittelwert der Verhältnisse aus Polymerisations- und Kristallisationsenthalpie für die verwendeten Heizraten ergeben. Die Berechnung der Enthalpien erfolgte dabei nach Gl. 5-1, wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben. Die Anpassungsergebnisse für das dynamische Reaktionsmodell sind in der Abbildung 7-1 dargestellt.

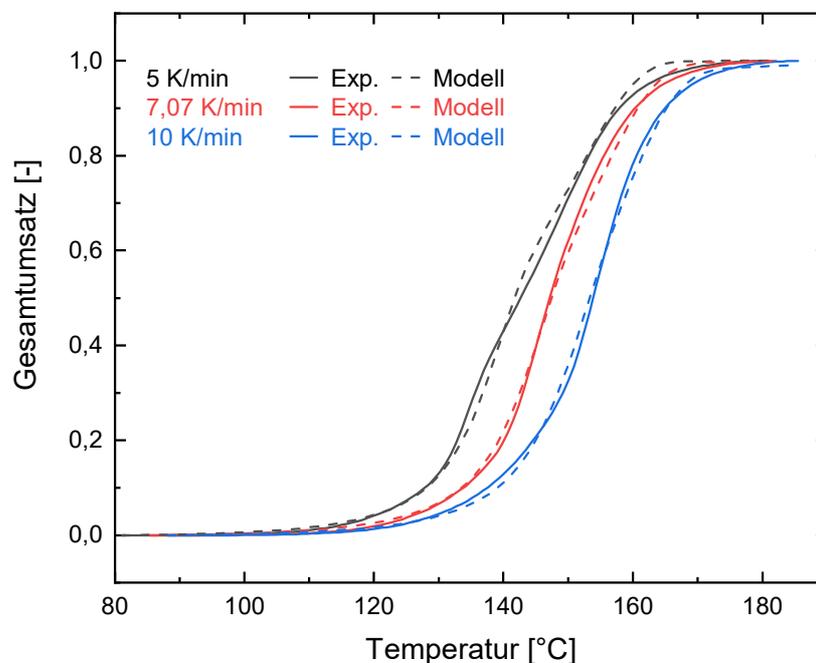


Abbildung 7-1: Anpassung der dynamischen DSC-Messungen für KC-50-25 mit einem zweistufigen kinetischen Modell, bestehend aus Kamal-Sourour und JMAK.

Die experimentellen Daten des Gesamtumsatzes werden in großer Übereinstimmung durch das zweistufige kinetische Modell abgebildet. Geringe Abweichungen sind in einem Umsatzbereich von größer als 0,95 festzustellen. Hier liegt das Modell oberhalb der experimentellen Daten, wodurch der Gesamtumsatz etwas überschätzt wird. Insgesamt liegt ein hoher Korrelationskoeffizient von 0,97 vor.

Die entsprechenden Parameter für das zweistufige dynamische Reaktionsmodell sind in der Tabelle 7-1 aufgelistet. Bei der Betrachtung der Polymerisation fällt auf, dass in der Kamal-Sourour-Gleichung die prä-exponentiellen Faktoren  $p_1$  und  $p_2$  identisch sind. Sie betragen

$1,62 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  und beschreiben die Anzahl der Kollisionen der Moleküle während einer chemischen Reaktion. Für den nicht-autokatalytischen Teil der Kamal-Sourour-Gleichung ergibt sich eine Reaktion erster Ordnung. Die Aktivierungsenergie hierfür beträgt 80,171 kJ/mol. Der autokatalytische Teil der Kamal-Sourour-Gleichung besitzt hingegen eine Reaktionsordnung  $\tilde{m}$  von 1,297 und die Aktivierungsenergie beträgt hier 76,909 kJ/mol. Insgesamt ergibt sich eine Gesamtordnung der Reaktion von 2,307. Der autokatalytische Teil der Polymerisation startet im Vergleich zum der Reaktionspfad erster Ordnung bei einer etwas geringeren Aktivierungsenergie. In der Literatur werden Aktivierungsenergien für die anionische Polymerisation, mit Natriumcaprolactamat als Initiator, im Bereich von 59 kJ/mol bis 92 kJ/mol angegeben [58, 89, 91, 92, 94, 96, 102, 126]. Die hier bestimmten Aktivierungsenergien für das dynamische Reaktionsmodell liegen in diesem Bereich. Weiterhin beschreiben die Arrhenius-Terme die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und stellen bei einer festen Temperatur eine Geschwindigkeitskonstante der Reaktion dar. Bei einer typischen Temperatur von 160°C für den T-RTM-Prozess ergibt sich dadurch für die Reaktion erster Ordnung ein Wert von  $3,47 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  für  $k_1(160^\circ\text{C})$  und für den autokatalytischen Teil  $8,59 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  für  $k_2(160^\circ\text{C})$ . Dieser Vergleich zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstante des autokatalytischen Teils der Polymerisation etwa doppelt so groß ist wie die der Reaktion erster Ordnung. Für die Kristallisation, welche durch die JMAK-Gleichung beschrieben ist, beträgt die Aktivierungsenergie 177,808 kJ/mol und ist etwa doppelt so groß wie die Aktivierungsenergien für die Polymerisation. Die Avrami-Konstante ist etwa eins und der Arrhenius-Term beträgt  $2,37 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  für  $k_3(160^\circ\text{C})$ .

Tabelle 7-1: Parameter für das zweistufige kinetische Modell, bestehend aus Kamal-Sourour und JMAK, für die dynamischen DSC-Messungen an KC-50-25.

A-B: Kamal-Sourour		B-C: JMAK	
$E_1$ [kJ/mol]	80,171	$E_3$ [kJ/mol]	177,808
$p_1$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$1,62 \cdot 10^7$	$p_3$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$6,58 \cdot 10^{19}$
$\tilde{n}$ [-]	1,01	$n$ [-]	1,01
$p_2$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$1,62 \cdot 10^7$	$c_2$ [-]	0,446
$\tilde{m}$ [-]	1,297		
$E_2$ [kJ/mol]	76,909		
$c_1$ [-]	0,554		

Das Ziel war es, ein kinetisches Reaktionsmodell zu erstellen, welches die anionische Polymerisation für den isotherm ablaufenden T-RTM-Prozess beschreibt. Idealerweise sollte ein kinetisches Reaktionsmodell basierend auf dynamischen DSC-Messungen auch isotherme DSC-Messungen beschreiben können. Deshalb wurde das dynamische Reaktionsmodell mit den Parametern aus der Tabelle 7-1 auf die isothermen DSC-Messungen, welche in Kapitel 5.2.2 beschrieben wurden, angewendet und überprüft. Es stellte sich heraus, dass das kinetische Reaktionsmodell basierend auf den dynamischen DSC-Messungen den Gesamtumsatz der isothermen Messdaten nicht exakt beschreibt. Der modellierte Gesamtumsatz basierend auf dem dynamischen Reaktionsmodell setzt dabei etwas früher ein und kann die Form des gemessenen Gesamtumsatzes der isothermen Messdaten nicht genau abbilden. Ein Grund dafür könnte in der unterschiedlichen Prozessführung der DSC-Messungen liegen. Insbesondere die isothermen Messungen bestehen aus einem komplexen und nicht standardmäßigen Temperaturprogramm. Folglich wurde ein isothermes Reaktionsmodell auf Basis von isothermen DSC-Messungen erstellt. Hierzu wurde das Temperaturprogramm der isothermen Messungen weiter optimiert und ist in Abbildung 7-2 dargestellt.

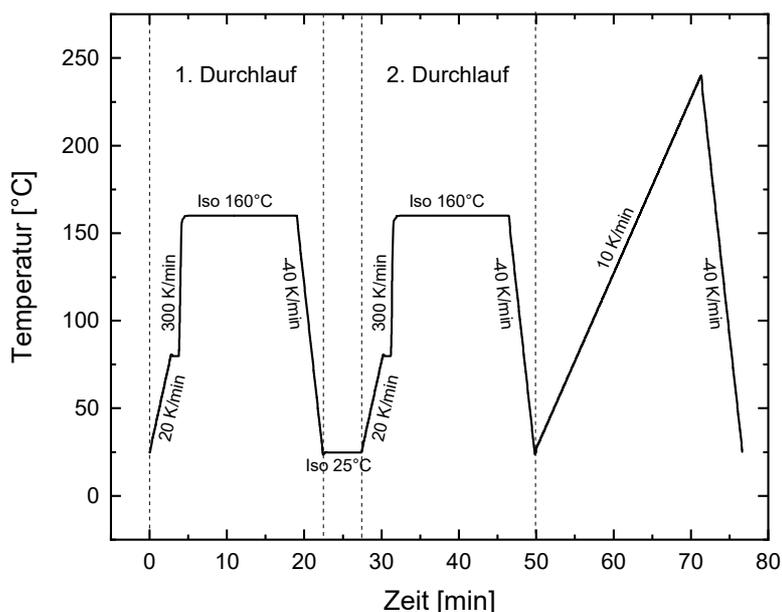


Abbildung 7-2: Optimiertes Temperaturprogramm für isotherme DSC-Messungen an KC-50-25 bei einer Zieltemperatur von 160°C.

Zunächst durchläuft die reaktive Mischung KC-50-25 das bekannte isotherme Temperaturprogramm und reagiert zu Polyamid-6 (1. Durchlauf). Direkt im Anschluss durchläuft das synthetisierte Polyamid-6 das identische Temperaturprogramm nochmals und dient als Basislinie (2. Durchlauf). Durch die Differenzbildung der DSC-Signale der beiden Durchläufe kann die Auswirkung der thermischen Trägheit auf den schnellen Aufheizvorgang mit 300 K/min reduziert werden. Darüber hinaus wurden nahezu identische Probenmassen für die isothermen

DSC-Messungen verwendet, was zusätzlich einen messtechnischen Einfluss der DSC auf die Messergebnisse minimiert. Nach der Differenzbildung der DSC-Signale war das Vorgehen zur Erstellung des isothermen Reaktionsmodells analog zum dynamischen Modell.

Für die Erstellung des isothermen Reaktionsmodells wurden die Reaktionsbereiche der isothermen DSC-Messungen mit einer Zieltemperatur von 145°C, 150°C, 155°C und 160°C isoliert und analog mit Hilfe des zweistufigen kinetischen Modells eine Anpassung der Parameter vorgenommen. Es wurden ebenfalls die Gewichtungsfaktoren  $c_1$  und  $c_2$  vorgegeben, welche aus dem Mittelwert der Verhältnisse aus Polymerisations- und Kristallisationsenthalpie für die verwendeten Zieltemperaturen besteht. Die Anpassungsergebnisse für das isotherme Reaktionsmodell sind in der Abbildung 7-3 dargestellt. Die experimentellen Daten des Gesamtumsatzes werden in großer Übereinstimmung durch das isotherme Reaktionsmodell abgebildet. Es liegt ein hoher Korrelationskoeffizient von 0,97 vor.

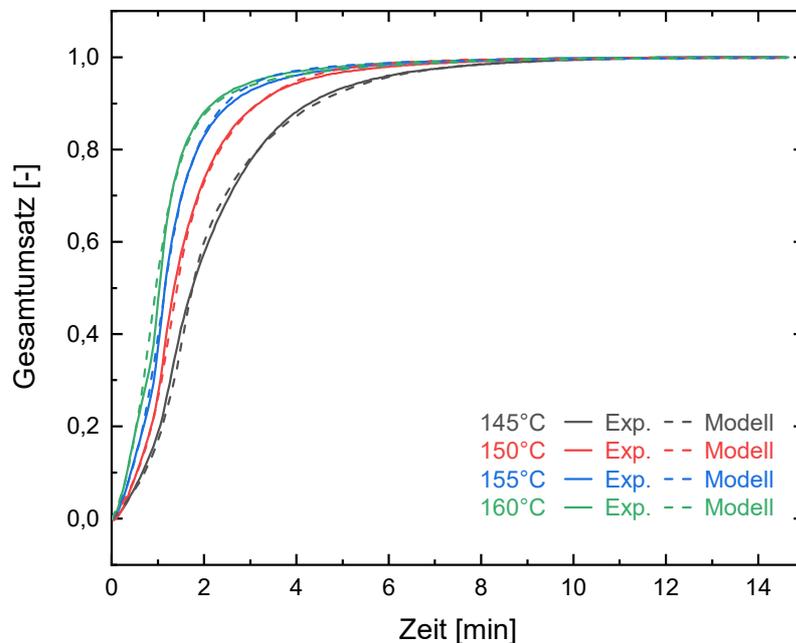


Abbildung 7-3: Anpassung der optimierten isothermen DSC-Messungen für KC-50-25 mit einem zweistufigen kinetischen Modell, bestehend aus Kamal-Sourour und JMAK.

Die entsprechenden Parameter für das zweistufige isotherme Reaktionsmodell sind in der Tabelle 7-2 aufgelistet. Insgesamt liegen die Parameter in derselben Größenordnung, wie im dynamischen Reaktionsmodell. Bei der Betrachtung der Polymerisation fällt auf, dass in der Kamal-Sourour-Gleichung die prä-exponentiellen Faktoren  $p_1$  und  $p_2$  wieder identisch sind. Sie betragen  $1,82 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  und sind etwas größer als im dynamischen Modell. Für den nicht-autokatalytischen Teil der Kamal-Sourour-Gleichung ergibt sich wieder eine Reaktion der Ordnung von ungefähr eins. Die Aktivierungsenergie ist etwas geringer als im dynamischen Modell und beträgt hier 77,354 kJ/mol. Die Reaktionsordnung des autokatalytischen Anteils

$\tilde{m}$  beträgt 2,169 und die Aktivierungsenergie hierzu ist 72,101 kJ/mol. Auch hier ist die Aktivierungsenergie etwas geringer gegenüber dem dynamischen Reaktionsmodell. Insgesamt ergibt sich eine Gesamtordnung der Reaktion von 3,245. Der autokatalytische Teil der Polymerisation startet ebenfalls bei einer geringeren Aktivierungsenergie. Der Arrhenius-Term für den nicht-autokatalytischen Teil der Reaktion besitzt für die Temperatur von 160°C einen Wert von  $8,56 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  für  $k_1(160^\circ\text{C})$  und für den autokatalytischen Teil  $3,68 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  für  $k_2(160^\circ\text{C})$ . Die Geschwindigkeitskonstante des autokatalytischen Teils der Polymerisation ist damit etwa viermal so groß wie für den nicht-autokatalytischen. Für die Kristallisation beträgt die Aktivierungsenergie 134,138 kJ/mol und ist etwa doppelt so groß wie die Aktivierungsenergien für die Polymerisation. Die Avrami-Konstante ist auch hier etwa eins und der Arrhenius-Term beträgt  $3,49 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  für  $k_3(160^\circ\text{C})$ .

Tabelle 7-2: Parameter für das zweistufige kinetische Modell, bestehend aus Kamal-Sourour und JMAK, für die optimierten isothermen DSC-Messungen an KC-50-25.

A-B: Kamal-Sourour		B-C: JMAK	
$E_1$ [kJ/mol]	77,354	$E_3$ [kJ/mol]	134,138
$p_1$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$1,82 \cdot 10^7$	$p_3$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$5,25 \cdot 10^{14}$
$\tilde{n}$ [-]	1,076	$n$ [-]	1,017
$p_2$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$1,82 \cdot 10^7$	$c_2$ [-]	0,528
$\tilde{m}$ [-]	2,169		
$E_2$ [kJ/mol]	72,101		
$c_1$ [-]	0,472		

Teuwen et al. [126] haben die anionische Polymerisation in einem adiabatischen Reaktor durchgeführt und die Polymerisation mit Hilfe der Kamal-Sourour-Gleichung modelliert. Dabei nutzten sie als Initiator 1,2 mol-% Natriumcaprolactamat und als Aktivator 1,2 mol-% Hexamethylene-1,6-Dicarbamoyl-Caprolactam. Die Konzentration der reaktiven Spezies von KC-50-25 ist nahezu identisch. Mit Hilfe der molaren Massen der Additive und deren Zusammensetzung im Katchem-System aus den Datenblättern lässt sich das Molverhältnis der reaktiven Mischung KC-50-25 berechnen. Dabei ergibt sich eine Molkonzentration von 1,15 mol-% Natriumcaprolactamat und 1,14 mol-% Hexamethylendiisocyanat. Die Parameter des Kamal-Sourour-Gleichung sind in der Tabelle 7-3 aufgelistet. Die prä-exponentiellen Faktoren  $p_1$  und  $p_2$  sind auch hier identisch. Sie betragen  $5,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  und sind deutlich geringer

als beim isothermen Reaktionsmodell. Für den nicht-autokatalytischen Teil der Kamal-Sourour-Gleichung geben Teuwen et al. eine Reaktionsordnung von 1,21 an, bei einer Aktivierungsenergie von 68,600 kJ/mol. Die Reaktionsordnung des autokatalytischen Anteils  $\tilde{m}$  ist 1,55 und die Aktivierungsenergie hierzu beträgt 59,400 kJ/mol. Insgesamt ergibt sich eine Gesamtordnung der Reaktion von 2,76. Der autokatalytische Teil der Polymerisation startet, wie bereits für das isotherme Reaktionsmodell, bei einer geringeren Aktivierungsenergie. Jedoch sind die angegebenen Aktivierungsenergie von Teuwen et al. etwas geringer. Der Arrhenius-Term für den nicht-autokatalytischen Teil der Reaktion besitzt für die Temperatur von 160°C einen Wert von  $2,93 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  für  $k_1(160^\circ\text{C})$  und für den autokatalytischen Teil  $3,77 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  für  $k_2(160^\circ\text{C})$ . Die Geschwindigkeitskonstante des autokatalytischen Teils der Polymerisation ist damit etwa eine Größenordnung größer als die des nicht-autokatalytischen Teils. Beim Vergleich mit dem isothermen Reaktionsmodell ergibt sich, dass die Geschwindigkeitskonstanten des autokatalytischen Teils der Kamal-Sourour-Gleichung  $k_2(160^\circ\text{C})$  nahezu identisch sind und die des nicht-autokatalytischen Teils in derselben Größenordnung liegen. Insbesondere die Übereinstimmung von  $k_2(160^\circ\text{C})$  bestätigt die theoretischen Annahmen des Kamal-Sourour-Modells, dass der Reaktionsmechanismus für das Kettenwachstum und damit für die Geschwindigkeitskonstante für den autokatalytischen Anteil der Polymerisation unabhängig vom verwendeten Initiator und Aktivator sein sollte [109].

Tabelle 7-3: Parameter für die anionische Polymerisation angepasst mit der Kamal-Sourour-Gleichung durch Teuwen et al. [126].

Kamal-Sourour	
$E_1$ [kJ/mol]	68,600
$p_1$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$5,5 \cdot 10^5$
$\tilde{n}$ [-]	1,21
$p_2$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$5,5 \cdot 10^5$
$\tilde{m}$ [-]	1,55
$E_2$ [kJ/mol]	59,400

Insgesamt lässt sich festhalten, dass trotz einer gekoppelten Modellierung von Polymerisation und Kristallisation die Anpassung des isothermen Reaktionsmodells an den Gesamtumsatz der isothermen DSC-Messdaten in großer Übereinstimmung erfolgte. Die Parameter der hier angepassten Kamal-Sourour-Gleichung für die Polymerisation liegen mit den Parametern von

Teuwen et al. [126] in derselben Größenordnung oder stimmen teilweise überein, obwohl unterschiedliche Additive eingesetzt wurden und die anionische Polymerisation im Gegensatz zu den DSC-Untersuchungen in dieser Arbeit in einem adiabatischen Reaktor durchgeführt wurden.

## 7.2 Viskositätsmodell

Für die Erstellung eines Viskositätsmodells wurden die Rheometermessungen bei unterschiedlichen Zieltemperaturen von 150°C, 160°C und 170°C für KC-50-25 verwendet. Die Anpassung der Messdaten erfolgte ebenfalls mit der Software Kinetics Neo, wobei das Modell auf den Verlauf der Viskosität optimiert wurde. Da der Viskositätsanstieg durch das Einsetzen der anionischen Polymerisation und damit durch die wachsenden Polymerketten hervorgerufen wird [115], wurde an dieser Stelle ein einstufiger Ansatz A-B gewählt, welcher nur die Polymerisation betrachtet. Es wurde analog zum kinetischen Reaktionsmodell das Kamal-Sourour-Modell zur Beschreibung der Polymerisation eingesetzt. Die Berechnung der Viskosität erfolgt innerhalb von Kinetics Neo über den Umsatz der Polymerisation, also dem Integral über die Polymerisationsgeschwindigkeit, und ist in Gleichung Gl. 7-3 beschrieben.

$$\eta = \eta_0 \int \frac{d\alpha(t)}{dt} dt \quad \text{Gl. 7-3}$$

$$\text{mit } \frac{d\alpha(t)}{dt} = \frac{d(A \rightarrow B)}{dt} = k_1 A^{\tilde{n}} + k_2 A^{\tilde{n}} B^{\tilde{m}}$$

$$\text{und } k_i = p_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right)$$

Dabei stellt  $\eta$  die Viskosität und  $\eta_0$  eine Viskositätskonstante dar, welche sich aus der Fläche unter der Viskositätskurve berechnet. Diese Form der Gleichung für die Viskosität entspricht der Gleichung, welche Sibal et al. [210] und Dave et al. [13] für die Beschreibung der Viskosität während der anionischen Polymerisation verwendet haben.

Die Anpassungsergebnisse für das einstufige Viskositätsmodell sind in der Abbildung 7-4 dargestellt, wobei die Viskosität logarithmisch aufgetragen ist. Die experimentellen Daten der Viskosität werden in großer Übereinstimmung durch das einstufige Modell abgebildet und es liegt ein hoher Korrelationskoeffizient von 0,99 vor. Der verlangsamte Anstieg des Modells am Ende der Rheometermessung könnte durch die verringerte Verfügbarkeit von Reaktionsteilnehmern begründet sein. Der weitere Anstieg der Viskosität könnte dennoch aufgrund der ablaufenden Kristallisation erklärt werden. Der Kristallisationsprozess wurde jedoch nicht im Modell berücksichtigt, da ein Sättigungsverlauf der Viskosität aufgrund der vorliegenden Parametereinstellungen für die Oszillationsmessungen nicht zugänglich war. Der Fokus dieser Rheometermessungen lag auf dem niedrigviskosen Anfangsbereich und dem Einsetzen der anionischen Polymerisation, verbunden mit dem starken Viskositätsanstieg.

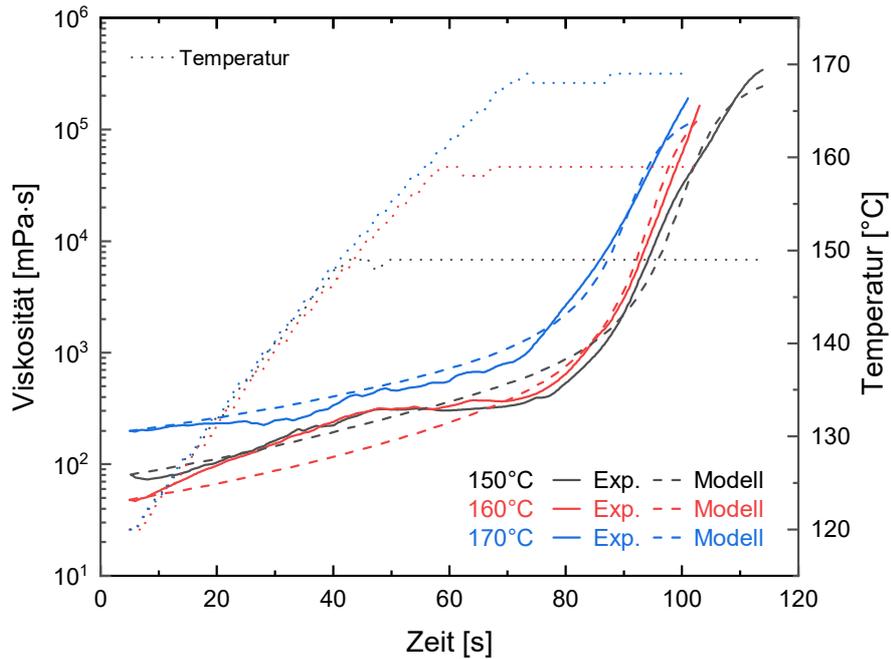


Abbildung 7-4: Anpassung der Rheometermessungen bei 150°C, 160°C und 170°C für KC-50-25 mit einem einstufigen Viskositätsmodell, bestehend aus Kamal-Sourour.

Die entsprechenden Parameter für das Viskositätsmodell sind in der Tabelle 7-4 aufgelistet. Insgesamt unterscheiden sich die Parameter des Viskositätsmodells stark von den Parametern des dynamischen bzw. isothermen Reaktionsmodells. Die prä-exponentiellen Faktoren  $p_1$  und  $p_2$  betragen hier  $37,670 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $1,029 \text{ s}^{-1}$ . Für den nicht-autokatalytischen Teil der Kamal-Sourour-Gleichung ergibt sich eine Reaktion mit der Ordnung von 2,341. Die Aktivierungsenergie hierfür beträgt  $31,700 \text{ kJ/mol}$ . Der autokatalytische Teil der Kamal-Sourour-Gleichung besitzt hingegen eine Reaktionsordnung  $\tilde{m}$  von 4,272 und die Aktivierungsenergie beträgt hier  $9,198 \text{ kJ/mol}$ . Insgesamt ergibt sich eine Gesamtordnung der Reaktion von 6,613. Der autokatalytische Teil der Polymerisation startet im Vergleich zum nicht-autokatalytischen Teil bei einer deutlich geringeren Aktivierungsenergie. Der Arrhenius-Term für den nicht-autokatalytischen Teil der Reaktion besitzt für die Temperatur von 160°C einen Wert von  $5,66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  für  $k_1(160^\circ\text{C})$  und für den autokatalytischen Teil  $8,00 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  für  $k_2(160^\circ\text{C})$ . Die Geschwindigkeitskonstante des autokatalytischen Teils der Polymerisation ist damit mehr als eine Größenordnung größer wie für den nicht-autokatalytischen.

Die großen Abweichungen der Parameter für das Viskositätsmodell im Vergleich zum isothermen Reaktionsmodell können auf die unterschiedliche Vorgehensweise bei der anionischen Polymerisation zurückzuführen sein. Für die Erstellung des Viskositätsmodells wurde die anionische Polymerisation in einem Rheometer durchgeführt. Bevor eine Rheometermessung starten konnte, musste, wie in Kapitel 6.1 beschrieben, die reaktiven Mischungen im Rheometer bei 120°C für 30 s zunächst aufschmelzen. Die dabei bereitgestellte Wärmemenge könnte

neben dem Aufschmelzen der reaktiven Mischung bereits den Polymerisationsprozess zum Teil initiiert haben. Das könnte die geringeren Aktivierungsenergien des Viskositätsmodells im Vergleich zum isothermen Reaktionsmodell erklären.

Tabelle 7-4: Parameter für das einstufige Viskositätsmodell, bestehend aus Kamal-Sourour, für die Rheometermessungen bei 150°C, 160°C und 170°C für KC-50-25.

Kamal-Sourour	
$E_1$ [kJ/mol]	31,700
$p_1$ [s <sup>-1</sup> ]	37,670
$\tilde{n}$ [-]	2,341
$p_2$ [s <sup>-1</sup> ]	1,029
$\tilde{m}$ [-]	4,272
$E_2$ [kJ/mol]	9,198

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es möglich war ein Viskositätsmodell mit großer Übereinstimmung der experimentellen Viskositätsdaten zu erstellen. Die Parameter der Kamal-Sourour-Gleichung unterscheiden sich zum isothermen Reaktionsmodell, was auf die unterschiedliche Durchführung der anionischen Polymerisation zurückgeführt werden kann.



## 8 Materialwissenschaftliche Charakterisierung von Polyamid-6 Platten

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der materialwissenschaftlichen Charakterisierung von Polyamid-6 Platten hinsichtlich des Restmonomergehalts, des Kristallisationsgrades und der mechanischen Kennwerte. Vor allem das mechanische Testen war von zentraler Bedeutung. Hierzu wurden eigene Platten im Labor unter Schutzgasatmosphäre hergestellt und mit Projektplatten aus einem T-RTM-Prozess sowie mit kommerziellen Polyamid-6 verglichen.

### 8.1 Plattenmaterialien

#### 8.1.1 Herstellung von reinen Polyamid-6 Platten unter Schutzgasatmosphäre im Labor

Für die Herstellung von reinen Polyamid-6 Platten im Labor wurde ein neues Presswerkzeug konstruiert. Das Werkzeug ist in Abbildung 8-1 dargestellt und besteht aus poliertem Werkzeugstahl mit einer Probenfläche von 200 mm x 200 mm. Es sind zwei Überläufe in der Wanne integriert, die überschüssige reaktive Mischung aufnehmen können, und vier Nuten an den Rändern platziert, in denen Silikonschnüre eingelegt werden. Diese Silikonschnüre verhindern beim Auflegen des Stempels in die Wanne ein komplettes Schließen des Werkzeuges und dienen als Platzhalter. Unter Druck lässt sich das Silikon zusammendrücken und die Probendicke im geschlossenen Zustand beträgt 2 mm.

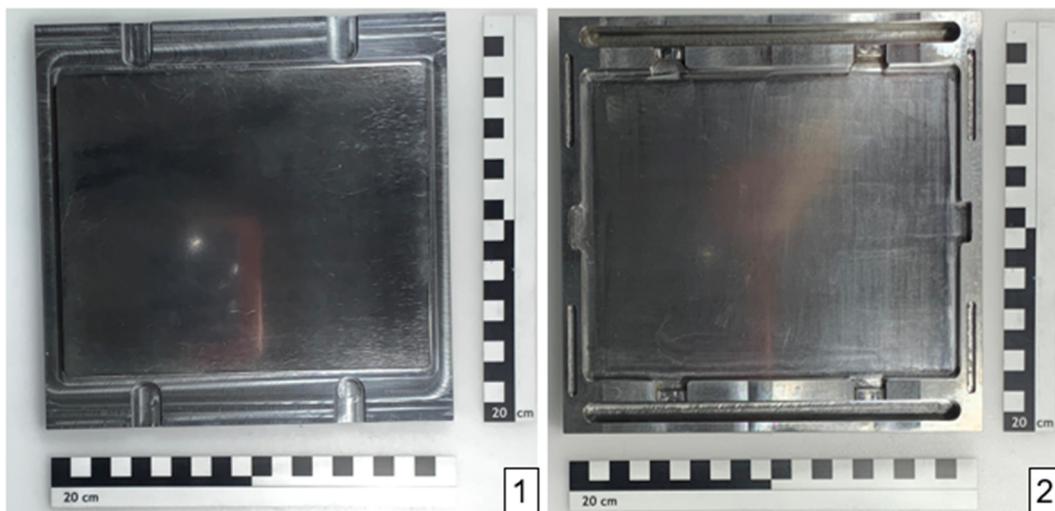


Abbildung 8-1: Presswerkzeug zur Herstellung von Polyamid-6 Platten im Labor, bestehend aus einem Stempel (1) und einer Wanne (2).

Vor der Nutzung des Presswerkzeuges wurden die Wanne und der Stempel mit dem Trennmittel Mikon 705 MC (Münch Chemie International GmbH, Deutschland) behandelt und für

24 h ruhen lassen, wobei das überschüssige Lösungsmittel verdampfen konnte. In Voruntersuchungen zeigte das Trennmittel einen positiven Einfluss auf die Herstellung von Polyamid-6 Platten, da dieses möglicherweise als Trennschicht zwischen der reaktiven Mischung und der Metalloberfläche des Werkzeuges fungiert. Die Oberfläche der Polyamid-6 Platten ist durch den Einsatz des Trennmittels homogener und die Platten lassen sich leichter entformen. Weiterhin kann verhindert werden, dass wie in Kapitel 5.4.5 beschrieben, reaktive Spezies durch Hydroxylgruppen auf der Metalloberfläche deaktiviert werden.

Um eine Polyamid-6 Platte im Labor herstellen zu können, wurde zunächst die reaktive Mischung KC-50-25 innerhalb der Glovebox erzeugt. Die Vorgehensweise ist analog zu Kapitel 5.1.1, lediglich die Mengen an  $\epsilon$ -Caprolactam und Additiven wurde an das Probenvolumen des Presswerkzeuges skaliert. Dabei wurde eine Schwindung von 11 Vol.-%, welche durch die Dichteänderung während der Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 hervorgerufen wird, und ein zusätzlicher Puffer von etwa 5 Vol.-% eingerechnet, um eine vollständige Platte zu erzeugen. Nachdem das  $\epsilon$ -Caprolactam aufgeschmolzen und die Additive hinzugefügt wurden, wurde die flüssige reaktive Mischung spiralförmig von der Mitte nach Außen in die Wanne gegossen und das Werkzeug anschließend gerüttelt, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der reaktiven Mischung zu gewährleisten. Das reaktive Gemisch erstarrte anschließend und der Stempel wurde auf die Wanne gelegt. Das Werkzeug wurde in der Glovebox in einem luftdichten Beutel platziert und versiegelt. Dieser Beutel wurde stets außerhalb der Glovebox vorbereitet und besteht aus einer temperaturbeständigen Kunststoffolie und einem Vakuumklebeband. Der versiegelte Beutel wurde schließlich aus der Glovebox ausgeschleust und für die Polymerisation in eine Heizpresse (VOGT Labormaschinen GmbH, Deutschland) gelegt. Die Heizpresse wurde auf Kontakt mit der Oberfläche des Presswerkzeuges gefahren, ohne dabei die Silikonschnüre zusammenzudrücken. Die Temperatur wurde von Raumtemperatur auf 160°C Zieltemperatur mit der maximal möglichen Heizrate der Heizpresse erhöht und anschließend für 10 min isotherm gehalten. Danach wurde die aktive Kühlung der Heizpresse aktiviert und die erzeugte Polyamid-6 Platte bei etwa 60°C warm entformt.

Das Temperaturprofil innerhalb des Presswerkzeuges wurde für dieses Temperaturprogramm an der Heizpresse bestimmt, indem insgesamt sechs Typ-K Thermoelemente auf die Innenflächen der Wanne und des Stempels geklebt wurden. Diese sechs Temperaturverläufe wurden anschließend gemittelt und im DSC an einer reaktiven Zylinderprobe für KC-50-25 nachgestellt. Damit war es möglich, den zeitlichen Ablauf der Polymerisation mittels DSC zu beobachten und so den idealen Zeitpunkt für das Zusammenfahren der Heizpresse abzuschätzen. In der Abbildung 8-2 ist die DSC-Messung an KC-50-25 mit dem dazugehörigen Temperaturprofil aus dem Presswerkzeug dargestellt. Innerhalb des Presswerkzeuges ergibt sich im Aufheizsegment eine Heizrate von 8 K/min. Der endotherme Schmelzpeak bei etwa 6 min stellt das Aufschmelzen der reaktiven Mischung dar und der exotherme Peak bei etwa 15,5 min repräsentiert die Polymerisation und Kristallisation. Das Ziel war es, das Presswerkzeug nicht

zu früh zu schließen, weil dadurch eine Plattenhöhe von 2 mm vor der Polymerisation eingestellt werden würde. Durch die folgende Reaktion und Schwindung würde die Platte eine geringere Plattenhöhe aufweisen und große Poren besitzen. Zusätzlich wäre es nicht möglich, einen Druck auf die entstehende Polyamid-6 Platte zu erzeugen, da der Kraftfluss bei geschlossenem Werkzeug über die Auflagen von Wanne zu Stempel fließen würde. Die Polymerisation unter Druck ist jedoch erforderlich, um kleine Poren aus dem Material während der Herstellung von Polyamid-6 zu drücken.

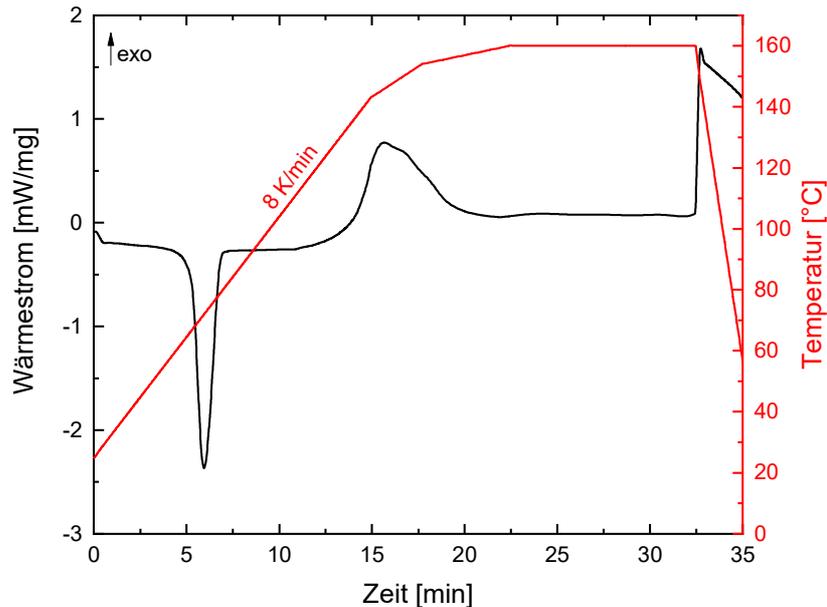


Abbildung 8-2: DSC-Signal für KC-50-25 (schwarz) und das dazugehörige Temperaturprogramm (rot) nachgestellt aus dem Temperaturprofil innerhalb des Presswerkzeuges.

Der Zeitpunkt für das Schließen des Presswerkzeuges wurde in Voruntersuchungen zwischen 16,5 min und 19 min in halbinütigen Schritten und der Anpressdruck zwischen 10, 20, 30 und 40 bar variiert. Die erzeugten Platten wurden visuell auf ihre Oberflächenqualität und mittels Hintergrundbeleuchtung auf Poren untersucht. Die besten Ergebnisse lieferte eine Parameterkombination aus einer Schließzeit von 18,5 min und einem Anpressdruck von 40 bar. Mit diesen Parametereinstellungen wurden schließlich sechs Polyamid-6 Platten mit den Abmessungen 200 mm x 200 mm x 2 mm im Labor hergestellt, welche im weiteren Verlauf mit den Abkürzungen MRM-1 bis MRM-6 bezeichnet werden. In der Abbildung 8-3 ist exemplarisch die Platte MRM-2 mit den dazugehörigen wasserstrahlgeschnittenen Proben dargestellt.

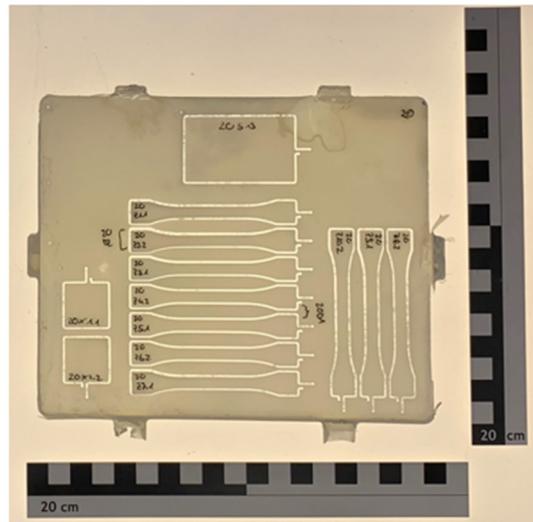


Abbildung 8-3: Polyamid-6 Platte (MRM-2) mit Hintergrundbeleuchtung und wasserstrahlgeschnittenen Proben.

### 8.1.2 Projektmaterialien und kommerzielles Polyamid-6

Weitere Polyamid-6 Platten wurden im Rahmen des Projektes CosiMo [16] mit dem T-RTM-Verfahren am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), dem Zentrum für Leichtbauproduktionstechnologie (ZLP) in Augsburg, prozessiert [211] und zur materialwissenschaftlichen Untersuchung zur Verfügung gestellt. Dabei wurde eine drei Komponenten-Injektionsanlage von KraussMaffei (KraussMaffei Technologies GmbH, Deutschland) verwendet. Das bedeutet, dass Monomer, Initiator und Aktivator getrennt vorliegen und bei der Injektion über eine Dosiereinheit im Mischkopf miteinander gemischt werden. Als Additive kam das Katchem-System zum Einsatz, wobei die exakte Additivkonzentration nicht bekannt ist. Das  $\epsilon$ -Caprolactam wurde bei 120°C im flüssigen Zustand gelagert und die Additive bei Raumtemperatur gehalten. Die anionische Polymerisation findet schließlich in einem isotherm vorgeheizten Werkzeug bei einer Haltezeit von 5 min und einem Druck von mehreren bar statt. Die Platten wurden bei 150°C, 155°C und 160°C isothermer Werkzeugtemperatur hergestellt und besitzen Abmessungen von 540 mm x 290 mm x 2 mm. Diese sind mit den entsprechenden wasserstrahlgeschnittenen Proben in der Abbildung 8-4 abgebildet. Die Platten werden im weiteren Verlauf mit den Abkürzungen DLR-150, DLR-155 und DLR-160 bezeichnet.

Zum Vergleich standen zwei kommerzielle Polyamid-6 Platten zur Verfügung. Es handelt sich dabei um Ultramid B3S von BASF [159] (BASF SE, Deutschland), welches über die hydrolytische Route polymerisiert und mit Hilfe des Spritzgussverfahrens zu Platten mit den Abmessungen von 150 mm x 150 mm x 2 mm verarbeitet wurde. Die Platten werden im weiteren Verlauf als BASF-1 und BASF-2 bezeichnet.

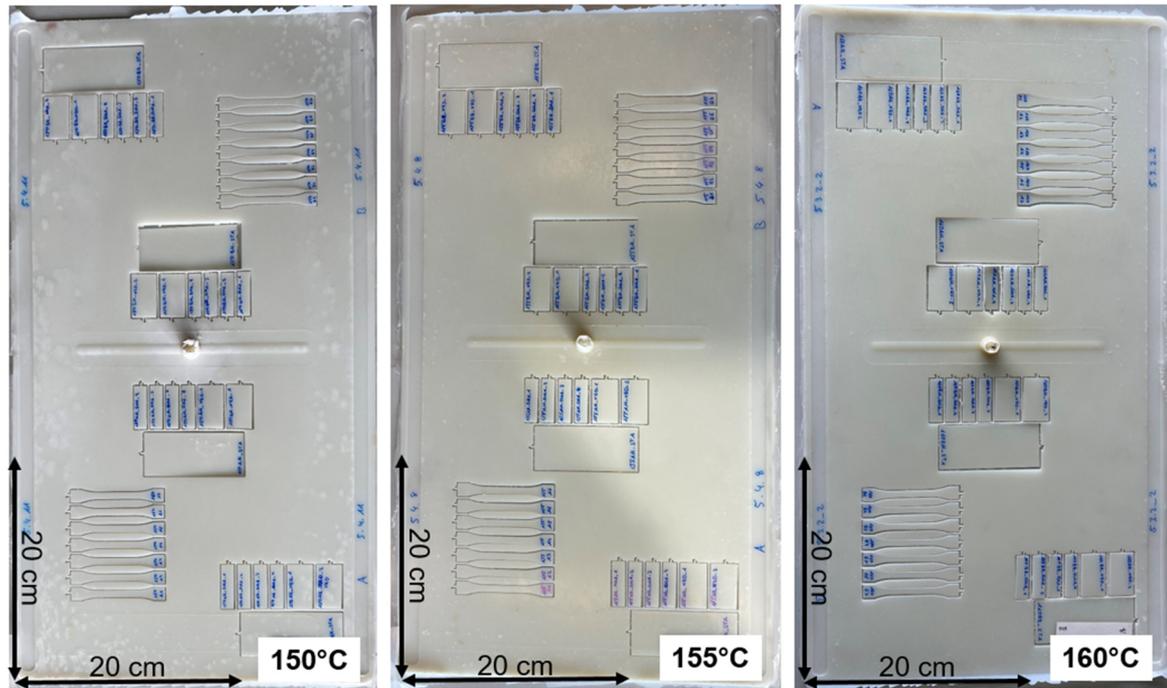


Abbildung 8-4: Polyamid-6 Platten mit wasserstrahlgeschnittenen Proben, hergestellt mittels T-RTM-Verfahren bei unterschiedlichen Werkzeugtemperaturen von 150°C, 155°C und 160°C.

### 8.1.3 Probenpräparation und Konditionierung

Für jede einzelne Polyamid-6 Platte wurde ein Schnittplan erstellt und die Proben mittels Wasserstrahls ausgeschnitten. Dabei wurden die Zugprüfkörper stets im homogenen Bereich der Platten platziert, um beispielsweise den Einfluss von Poren zu minimieren. Die entsprechenden Probengeometrien für die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden sind in der Tabelle 8-1 dargestellt.

Tabelle 8-1: Abmessungen der Proben für die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden.

Charakterisierungsmethode	Abmessungen der Probe [mm]
TGA/FTIR	80 x 35 x 2 (250 – 500 µm)
Röntgendiffraktion	20 x 35 x 2 bzw. 20 x 20 x 2
Dynamische Differenzkalorimetrie	3 x 3 x 2
Zugprüfung	10 x 75 x 2

Für die Bestimmung des Restmonomergehalts wurden die Proben, wie in Kapitel 4 beschrieben, mit Hilfe einer Raspel auf 250 – 500 µm zerkleinert. Diese Körner wurden ohne eine Auslagerung mittels thermogravimetrischer Analyse gekoppelt mit FTIR Gasanalyse

(TGA/FTIR) untersucht. Die Abmessungen der Zugprüfkörper wurden aus der Norm DIN EN ISO 527-2 [193] entnommen, wobei der Prüfkörper des Typs 1BA verwendet wurde. Aus dem Steg, welcher nach dem Wasserstrahlschneiden zwischen zwei Zugprüfkörper zurückbleibt, wurden die DSC-Proben ausgeschnitten. Diese wurden vor der Untersuchung ausschließlich in einem Vakuumofen bei 60°C und einem Unterdruck von weniger als 50 mbar trocken konditioniert. Die Proben für die Röntgendiffraktion und Zugprüfung wurden unterschiedlich ausgelagert. Ein Teil der Proben wurde ebenfalls trocken konditioniert. Der andere Teil der Proben wurde nach der Norm DIN EN ISO 1110 [212] bei 70°C und 62 % relativer Luftfeuchtigkeit im Klimaprüfschrank WK3-340/70 (Weiss Umwelttechnik GmbH, Deutschland) ausgelagert. Die beschleunigte Auslagerung für Polyamide nach DIN EN ISO 1110 führt zu einer schnelleren Sättigung der Feuchtigkeit innerhalb der Polyamid-6 Proben und entspricht dem Sättigungszustand bei Normklima, also 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit. Die Auslagerung der Proben erfolgte so lange, bis die Massenänderung an drei aufeinanderfolgenden Tagen kleiner als 0,1 % war. Die Dauer bis zur Sättigung der trocken- und Normklimakonditionierten Proben beträgt etwa 14 Tage.

## 8.2 Bestimmung des Restmonomergehalts mittels thermogravimetrischer Analyse gekoppelt mit FTIR Gasanalyse

Der Restmonomergehalt der Proben wurde, wie in Kapitel 4 beschrieben, durch die Auswertung der TG-Stufe bestimmt, deren Grenzen durch die FTIR  $\epsilon$ -Caprolactam-Spur festgelegt sind. Bei den DLR-Platten wurde jeweils eine Probe aus der Mitte und dem Randbereich der linken Plattenhälfte analysiert. Für die MRM- und BASF-Platten wurde jeweils eine Probe je Platte verwendet. Die Mittelwerte und Standardabweichungen des Restmonomergehalts der Platten sind in der Abbildung 8-5 abgebildet. Die BASF-Platte ist dabei als grauer Punkt dargestellt, da sie anders als die DLR- und MRM-Platten über die hydrolytische Route polymerisiert und unterschiedlich prozessiert wurde.

Bei Betrachtung der Mittelwerte für die DLR-Platten ist eine Abnahme des Restmonomergehalts mit steigender Temperatur festzustellen, auch wenn die Standardabweichung von DLR-155 aufgrund stark schwankender Ergebnisse groß ist. So nimmt der Restmonomergehalt von 4,6 Gew.-% für DLR-150 auf 3,7 Gew.-% für DLR-160 ab. Die große Schwankung für DLR-155 kommt dadurch zustande, dass der Restmonomergehalt im Randbereich deutlich erhöht ist, was möglicherweise darauf hindeutet, dass die Polymerisation in diesem Fall am Rand nicht komplett abgelaufen ist. Der Mittelwert von sechs MRM-Platten, welche im Labor bei einer Zieltemperatur von 160°C hergestellt wurden, beträgt 3,5 Gew.-% und ist damit nahezu identisch mit dem Restmonomergehalt von DLR-160. Die hydrolytisch polymerisierte Platte von BASF weist den niedrigsten Wert von 0,3 Gew.-% auf. Dieser niedrige Wert lässt

sich dadurch erklären, dass der hohe Restmonomergehalt nach einer hydrolytischen Polymerisation durch eine Nachbehandlung, wie z.B. Heißwasserextraktion oder Vakuumverdampfung, reduziert wird [30].

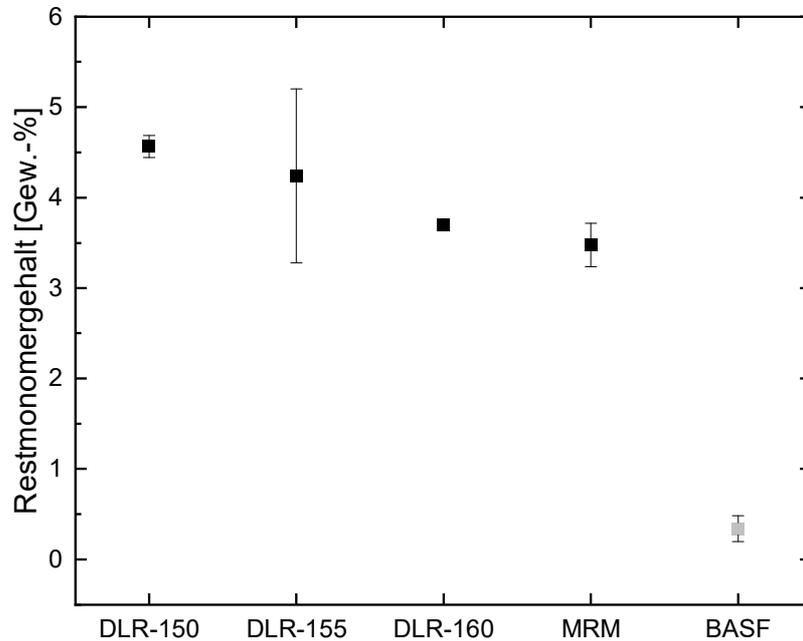


Abbildung 8-5: Gemittelter Restmonomergehalt für unterschiedliche Polyamid-6 Platten.

Wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben, ist der Umsatz der anionischen Polymerisation maximal zwischen  $150^{\circ}\text{C}$  –  $155^{\circ}\text{C}$  und nimmt mit steigender Polymerisationstemperatur ab [17, 49]. Das bedeutet, dass für Temperaturen oberhalb von  $155^{\circ}\text{C}$  mit steigender Temperatur der Restmonomergehalt zunehmen würde. Die Mittelwerte vom Restmonomergehalt der DLR-Platten zeigen jedoch ein unterschiedliches Verhalten und nehmen mit steigender Temperatur ab. Dennoch ist dieser Trend der DLR-Platten aufgrund der großen Schwankung von DLR-155 nicht eindeutig. Denn der Restmonomergehalt aus der Mitte der Platte DLR-155 ist mit 3,5 Gew.-% am geringsten im Vergleich zu allen anderen Messwerten der DLR-Platten. Weiterhin ist der abgebildete Temperaturbereich der DLR-Platten zwischen  $150^{\circ}\text{C}$  und  $160^{\circ}\text{C}$  gering gegenüber den Untersuchungen von Ricco et al. [49]. Hier wurde Natriumcaprolactamat als Initiator und Hexamethylene-1,6-Dicarbamoyl-Caprolactam als Aktivator verwendet. Polyamid-6 Platten wurden mit Hilfe von Vakuuminfusion innerhalb eines Ölbad in einem Temperaturbereich von  $155^{\circ}\text{C}$  bis  $195^{\circ}\text{C}$  hergestellt. Dabei nimmt der Umsatz von 98,6 % auf 95,5 % ab, was einem Restmonomergehalt von 1,4 % bzw. 4,5 % entspricht. Rijswijk et al. [17] haben in einem Temperaturbereich zwischen  $140^{\circ}\text{C}$  und  $170^{\circ}\text{C}$  Polyamid-6 Platten mittels Vakuuminfusion hergestellt. Sie nutzten dabei als Aktivator ebenfalls Hexamethylene-1,6-Dicarbamoyl-Caprolactam (C20P) und als Initiator  $\epsilon$ -Caprolactam-Magnesiumbromid (C1) von

der Firma Brüggemann Chemical. Für 150°C erreichten sie den niedrigsten Restmonomergehalt von etwa 2,2 %, welcher mit steigender Temperatur zunimmt und bei 170°C etwa 3 % beträgt. Darüber hinaus hängt der ermittelte Wert des Restmonomergehalts von der Methode ab, die zur Bestimmung genutzt wurde [23, 194]. Insgesamt kann festgehalten werden, dass mit dem verwendeten Katchem-System der Restmonomergehalt etwas erhöht ist gegenüber den Werten aus der Literatur, was allerdings durch die Wahl und Konzentration der Additive, sowie durch den verwendeten Herstellprozess der Polyamid-6 Platten beeinflusst ist.

### 8.3 Bestimmung des Kristallisationsgrades mittels Röntgendiffraktion und dynamischer Differenzkalorimetrie

Es wurden Röntgendiffraktionsmessungen an den trocken- und Normklima-konditionierten Polyamid-6 Platten durchgeführt. Für beide Konditionierungsarten wurden bei den DLR-Platten jeweils zwei Proben aus der Mitte und aus dem Randbereich verwendet und je Platte ein Mittelwert gebildet. Bei den MRM- und BASF-Platten wurde jeweils eine Probe je Platte vermessen und der Mittelwert über sechs bzw. zwei Platten ermittelt. In der Abbildung 8-6 sind die Phasenanteile für die trocken-konditionierten Proben und für die Normklima-konditionierten Proben dargestellt.

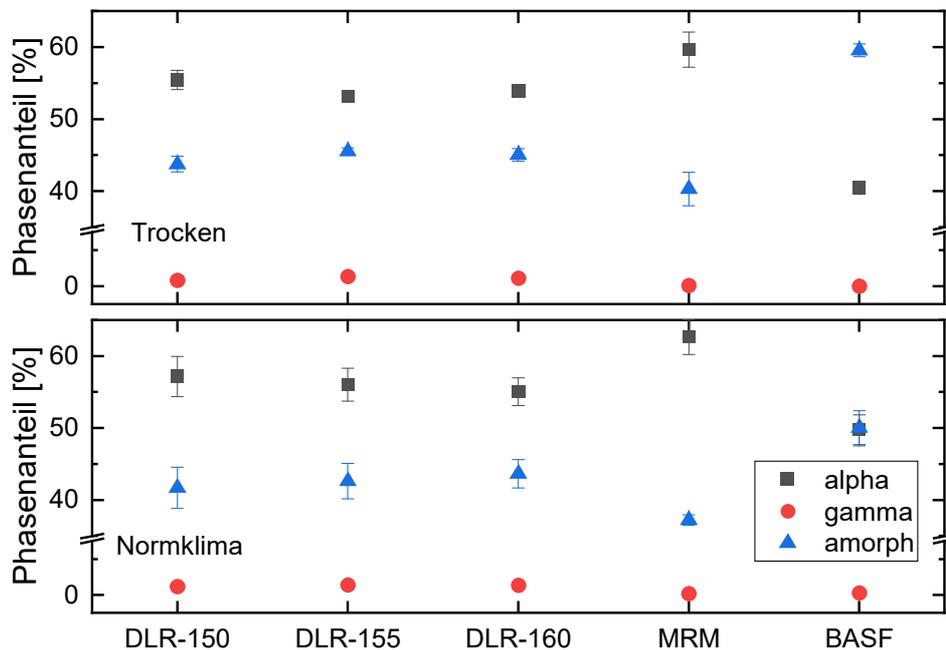


Abbildung 8-6: Phasenanteile der trocken- (oben) und Normklima-konditionierten (unten) Polyamid-6 Platten.

Der  $\gamma$ -Anteil liegt für alle Proben zwischen 0 % und 1 %, weshalb der Kristallisationsgrad der Polyamid-6 Platten fast ausschließlich durch den  $\alpha$ -Anteil bestimmt ist. Bei Betrachtung der trocken-konditionierten Proben ist zu sehen, dass der  $\alpha$ -Anteil innerhalb der DLR-Platten für

DLR-150 mit 55 % leicht erhöht ist gegenüber DLR-160 mit 54 % und DLR-155 mit 53 %. Der amorphe Anteil verhält sich dabei genau umgekehrt. Den höchsten  $\alpha$ -Anteil zeigt der Mittelwert der MRM-Platten mit 60 %, wobei gleichzeitig der amorphe Anteil mit 40 % am geringsten ist. Den kleinsten  $\alpha$ -Anteil weist der Mittelwert der BASF-Platten mit 40 % auf und gleichzeitig ist der amorphe Anteil hier mit 60 % am größten.

Die Normklima-Konditionierung zeigt auf die BASF-Platten einen großen Einfluss. Im Vergleich zur trocken-Konditionierung erhöht sich hier der  $\alpha$ -Anteil auf 50 % und gleichzeitig reduziert sich der amorphe Anteil auf 50 %. Auf alle anderen Platten besitzt die Normklima-Konditionierung nur einen schwachen Effekt. So erhöht sich der  $\alpha$ -Anteil für die DLR- und MRM-Platten um etwa 2 % und der amorphe Anteil nimmt entsprechend leicht ab. Bei den DLR-Platten zeigt sich darüber hinaus eine Abnahme des  $\alpha$ -Anteils mit steigender Temperatur.

Der Einfluss der Polymerisationstemperatur auf den Kristallisationsgrad wurde bereits in den Kapiteln 2.4.3, 5.4.3 und 6.4 detailliert diskutiert. Der erhöhte Kristallisationsgrad der MRM-Platten könnte auf das verwendete Temperaturprogramm zur Herstellung der Platten zurückzuführen sein. Die Temperatur wurde dabei mit einer moderaten Heizrate von 8 K/min von Raumtemperatur auf 160°C erhitzt und anschließend für 10 min isotherm gehalten. Somit befindet sich das synthetisierte Polyamid-6 weit oberhalb der Glasübergangstemperatur, wodurch die Polymerketten in der amorphen Phase mobil sind und die Möglichkeit haben, sich neu anzuordnen.

Weiterhin könnte auch der geringste Kristallisationsgrad der BASF-Platten möglicherweise durch den verwendeten Herstellprozess erklärt werden. Die Platten wurden mit Hilfe des Spritzgussverfahrens hergestellt. Dabei wird das hydrolytisch polymerisierte Polyamid-6 Granulat bei einer Temperatur von 290°C aufgeschmolzen und unter Druck in ein Werkzeug, welches auf 80°C vorgeheizt ist, eingespritzt. Die Abkühlzeit der Platten beträgt lediglich 16 s, weshalb den Polymerketten wenig Zeit zur Verfügung steht sich kristallin anzuordnen.

Die beschleunigte Normklima-Konditionierung bei 70°C und 62 % relativer Luftfeuchtigkeit führt dazu, dass Wasser in die amorphen Bereiche des Polyamid-6 eingelagert wird. Dadurch wird die Glasübergangstemperatur reduziert und die erhöhte Auslagerungstemperatur führt dazu, dass die Polymerketten im amorphen Bereich mobil sind und sich neu anordnen können [35]. Dieser Effekt führt dazu, dass die Normklima-konditionierten Proben einen erhöhten Kristallisationsgrad gegenüber den trocken-konditionierten Proben besitzen. Bei den BASF-Platten ist dieser Effekt besonders ausgeprägt, was möglicherweise daran liegt, dass hier noch große Bereiche zuvor amorph sind und demnach noch große Bereiche nachkristallisieren können. Die DLR- und MRM-Platten, welche anionisch polymerisiert sind, weisen bereits vor der Normklima-Konditionierung einen hohen Kristallisationsgrad auf, weshalb nur noch wenige Bereiche nachkristallisieren können.

Es wurden zusätzlich an den trocken-konditionierten Proben dynamische DSC-Messungen mit einer Heizrate von 10 K/min im ersten Aufheizsegment durchgeführt, um den Kristallisationsgrad über die Schmelzenthalpie zu bestimmen. Es wurde wieder eine theoretische Schmelzenthalpie von 240 J/g für 100 % kristallines Polyamid-6 zur Berechnung des Kristallisationsgrades herangezogen. Der Vergleich des Kristallisationsgrades bestimmt durch Röntgendiffraktion und dynamischen DSC-Messungen ist für die trocken-konditionierten Proben in Abbildung 8-7 dargestellt. Für die DLR-Platten wurden jeweils zwei Proben aus der Mitte und dem Randbereich und für die MRM- bzw. BASF-Platten jeweils zwei Proben je Platte gemessen.

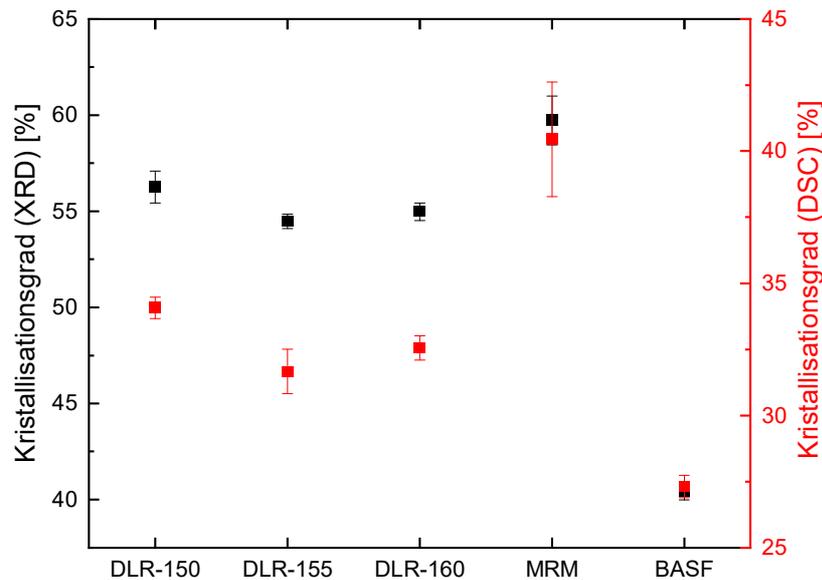


Abbildung 8-7: Vergleich des Kristallisationsgrades bestimmt durch die Röntgendiffraktion (XRD) und dynamischen DSC-Messungen an trocken-konditionierten Polyamid-6 Proben.

Insgesamt ergibt sich der gleiche Trend für den Kristallisationsgrad bestimmt durch die beiden unterschiedlichen Methoden. Lediglich die absoluten Werte unterscheiden sich dabei. So besitzt DLR-150 einen Kristallisationsgrad bestimmt mittels DSC-Messungen von 34 %, DLR-155 von 32 % und DLR-160 von 33 %. Die MRM-Platten weisen den höchsten Wert auf mit 40 % und die BASF-Platten den niedrigsten Wert mit 27 %.

Der absolute Wert für den Kristallisationsgrad bestimmt mittels DSC-Messungen ist vor allem durch die theoretische Schmelzenthalpie einer 100 % kristallinen Polyamid-6 Probe beeinflusst. Hier gibt es in der Literatur unterschiedliche Werte, wie z.B. 190 J/g [152, 154, 213], 230 J/g [82, 182, 214] und 240 J/g [59, 64, 65, 67], welche durch Extrapolation der Schmelzenthalpien von unterschiedlich kristallinem Polyamid-6 bestimmt werden. Weiterhin kann im Aufheizsegment zwischen der Glasübergangs- und Schmelztemperatur kalte Kristallisation stattfinden und somit den Kristallisationsgrad etwas erhöhen. Dieser Effekt ist umso ausge-

präger je kleiner die Heizrate ist und sich damit die Probe längere Zeit zwischen der Glasübergangs- und Schmelztemperatur befindet [35]. Darüber hinaus müssen die Proben für die Bestimmung des Kristallisationsgrades trocken sein, da überschüssiges Wasser zu einem weiteren endothermen Effekt aufgrund der Verdampfung führt. Diese Verdampfungsenthalpie beeinflusst die Basislinie für die Bestimmung der Schmelzenthalpie des Polyamid-6 [35]. Weiterhin ist es mit Hilfe der DSC nicht möglich, die Zusammensetzung der kristallinen Phase zu analysieren, da die Schmelzenthalpien von  $\gamma$ -Phase und  $\alpha$ -Phase mit 239 J/g und 241 J/g [64] nahezu identisch sind.

Bei der Röntgendiffraktion finden keine Veränderung an der Probe während der Messung statt. Da bei Raumtemperatur gemessen wird, existiert keine kalte Kristallisation und es gibt keinen Einfluss von eingelagertem Wasser auf die Messmethodik. Die einzelnen Phasenanteile der kristallinen Phase von Polyamid-6 lassen sich durch jeweils eine mathematische Funktion in einem Optimierungsverfahren bestimmen [56]. Hierfür gibt es eine Vielzahl zu optimierender Parameter, deren Freiheitsgrade häufig auf Basis von Erfahrungswerten reduziert werden können. Insbesondere die Genauigkeit der Trennung des amorphen Halos von den kristallinen Phasen ist eine wichtige Fehlerquelle [56]. Weiterhin wird die gebeugte Intensität während einer Röntgendiffraktionsmessungen durch zusätzliche Streuung, wie z.B. Compton Streuung, thermische Bewegung, Gitterfehler beeinflusst. Die Intensität wird demnach nicht ausschließlich durch die Phasenzusammensetzung der Probe hervorgerufen, weshalb nicht der absolute Kristallisationsgrad, sondern ein Kristallinitätsindex berechnet wird [185].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Kristallisationsgrad der Polyamid-6 Proben für beide Methoden, DSC und Röntgendiffraktion, den gleichen Trend aufzeigen. Der Vorteil der Röntgendiffraktion besteht darin, die Probe während der Messung nicht zu verändern und zusätzlich die Phasenanteile der kristallinen Phase von Polyamid-6 bestimmen zu können.

## 8.4 Bestimmung der mechanischen Kennwerte

Zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte der Polyamid-6 Platten wurden, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, Zugprüfungen nach der Norm DIN EN ISO 527-1 [24] durchgeführt. Dabei wurden je Konditionierungsart sieben Zugprüfkörper für die DLR-Platten und fünf für die MRM- bzw. BASF-Platten getestet, um eine ausreichende Statistik zu erhalten. Die Abbildung 8-8 zeigt exemplarisch die Spannungs-Dehnungs-Diagramme für die trocken- und Normklima-konditionierten DLR-Platten. Die trocken-konditionierten Proben zeigen einen steileren Verlauf im linear-elastischen Bereich gegenüber den Normklima-konditionierten Proben, was auf einen größeren Zugmodul schließen lässt. Darüber hinaus können die Kurven für DLR-150 für beide Konditionierungsarten laut der Norm DIN EN ISO 527-1 dem Probentyp a zugeordnet werden, da die Probe beim Erreichen ihres maximalen Spannungswert bricht. Alle anderen Kurven der DLR-155, DLR-160 sowie der MRM- und BASF-Platten zeigen den Verlauf des

Probentyps c. Das bedeutet, dass die Spannung nach Erreichen des maximalen Spannungswertes mit steigender Dehnung etwas abfällt und die Probe anschließend bricht.

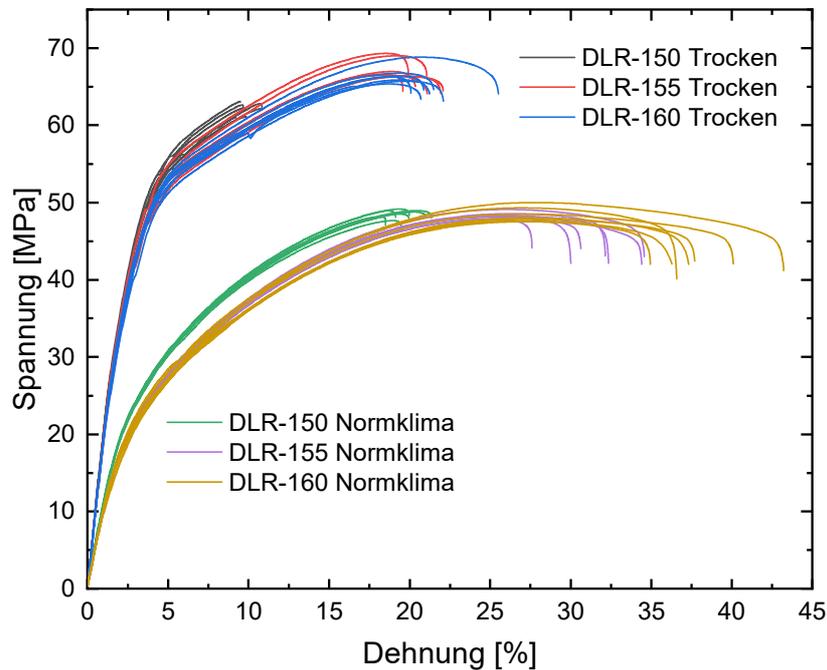


Abbildung 8-8: Spannungs-Dehnungs-Diagramme für die trocken- und Normklima-konditionierten DLR-Platten.

Die quantitative Auswertung der mechanischen Kennwerte aus den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen ist für die trocken-konditionierten Proben in der Abbildung 8-9 dargestellt. Bei Betrachtung der DLR-Platten ist zu sehen, dass der Zugmodul mit steigender Polymerisationstemperatur von 1894 MPa für DLR-150 auf 1794 MPa für DLR-160 sinkt. Der Mittelwert der sechs MRM-Platten zeigt einen größeren Zugmodul von 2104 MPa und den höchsten Wert weisen die BASF-Platten mit 2457 MPa auf. Die Zugfestigkeit von DLR-150 beträgt 62 MPa und ist durch den Spannungswert beim Bruch der Probe bestimmt. Da DLR-150 zum Probentyp a zuzuordnen ist, lässt sich die Zugfestigkeit nicht mit den anderen Platten vergleichen. Beim Probentyp c ist die Zugfestigkeit gleichbedeutend mit dem maximalen Spannungswert, wobei die Probe nicht an diesem Punkt bricht. So besitzt DLR-155 eine Zugfestigkeit von 67 MPa, welche mit steigender Temperatur für DLR-160 auf 66 MPa abnimmt. Für die MRM-Platten ist auch die Zugfestigkeit mit 70 MPa gegenüber den DLR-Platten erhöht. Den höchsten Wert besitzen die BASF-Platten mit 91 MPa. Die Bruchdehnung der DLR-Platten wächst mit steigender Polymerisationstemperatur von 10 % für DLR-150 auf 22 % für DLR-160. Für die MRM- und BASF-Platten beträgt die Bruchdehnung 13 % bzw. 15 %.

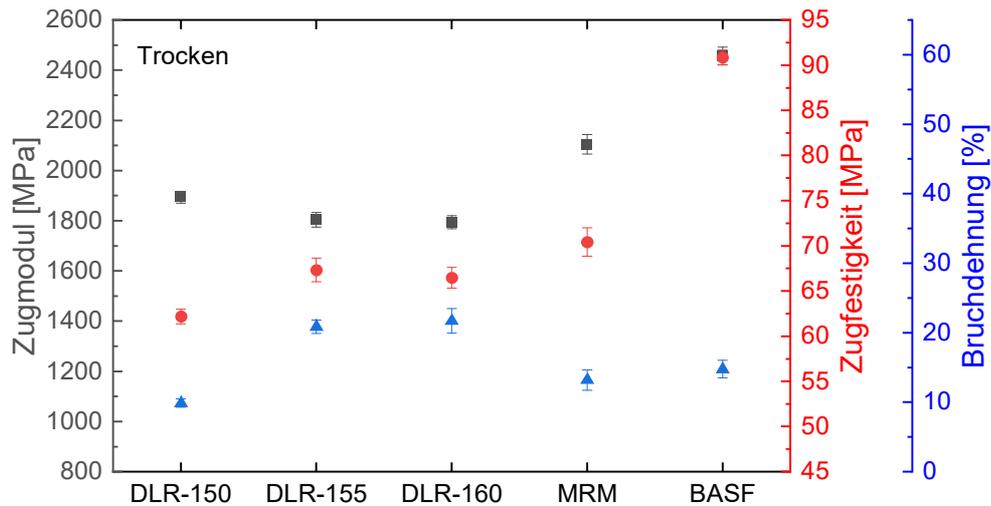


Abbildung 8-9: Mechanische Kennwerte der trocken-konditionierten Polyamid-6 Platten.

Die mechanischen Kennwerte der Normklima-konditionierten Proben ist in der Abbildung 8-10 dargestellt. Der Zugmodul für die DLR-Platten halbiert sich etwa gegenüber den trocken-konditionierten Proben. Er beträgt 1038 MPa für DLR-150 und nimmt mit steigender Polymerisationstemperatur auf 937 MPa für DLR-160 ab. Der Zugmodul der MRM-Platten reduziert sich auf 1201 MPa. Die BASF-Platten nehmen mit einem Faktor von 2,8 am stärksten ab und der Zugmodul beträgt nur noch 864 MPa. Die starke Abnahme der Werte ist auch für die Zugfestigkeit zu beobachten. Diese beträgt für alle DLR- und BASF-Platten etwa 48 MPa und für die MRM-Platten ergibt sich ein Wert von 52 MPa. Weiterhin verdoppelt sich die Bruchdehnung für die DLR-Platten auf 20 % für DLR-150 und etwa 42 % für DLR-155 und DLR-160. Die Bruchdehnung für die MRM-Platten beträgt 20 % und erhöht sich mit einem Faktor 3,7 auf 56 % für die BASF-Platten.

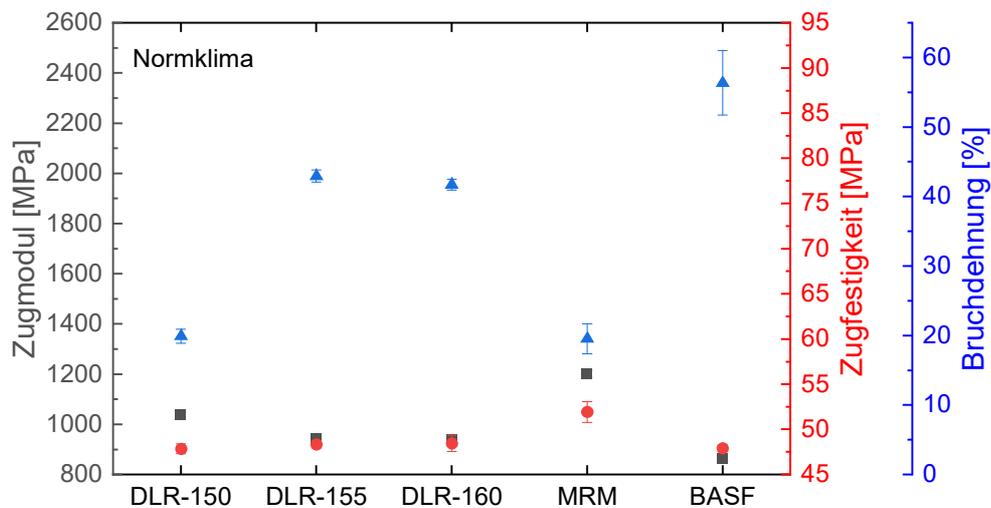


Abbildung 8-10: Mechanische Kennwerte der Normklima-konditionierten Polyamid-6 Platten.

Die Abnahme des Zugmoduls mit steigender Polymerisationstemperatur für die DLR-Platten kann durch die gleichzeitige Abnahme des Kristallisationsgrades, wie sie in Kapitel 8.3 beobachtet wurde, erklärt werden [17, 43]. Auch die verbesserten mechanischen Eigenschaften der MRM-Platten gegenüber den DLR-Platten lassen sich möglicherweise auf den erhöhten Kristallisationsgrad zurückführen. Die BASF-Platten besitzen im trocken-konditionierten Zustand die höchsten Zugmodule, obwohl sie gleichzeitig den niedrigsten Kristallisationsgrad aufweisen. Hier könnte möglicherweise der extrem niedrige Restmonomergehalt, oder auch die besonders homogene Struktur der BASF-Platten der Grund sein. Dagegen besitzen die MRM- und teilweise die DLR-Platten eine inhomogene Plattenoberfläche, bei der auch kleinere Poren innerhalb der Zugprüfkörper nicht auszuschließen sind. Diese Inhomogenität und mögliche Poren könnten zu den geringeren Zugfestigkeiten der MRM- und DLR-Platten im Vergleich zu den BASF-Platten führen.

Durch die Normklima-Konditionierung lagert sich, wie in Kapitel 2.6 beschrieben, Wasser in den amorphen Bereichen des Polyamid-6 an und wirkt dabei plastifizierend, was eine Abnahme der Glasübergangstemperatur und der mechanischen Eigenschaften bewirkt [140, 142, 144]. Diese drastische Abnahme des Zugmoduls und der Zugfestigkeit und die gleichzeitige Zunahme der Bruchdehnung kann in den Ergebnissen beobachtet werden. Insbesondere die BASF-Platten sind von der Normklima-Konditionierung am stärksten beeinflusst, da aufgrund des niedrigen Kristallisationsgrades größere Bereiche amorph vorliegen und somit mehr Wasser eingelagert werden kann. Die erhöhte Wasseraufnahme der BASF-Platten konnte durch gravimetrische Analyse vor und nach der Konditionierung nachgewiesen werden. Die Wasseraufnahme der BASF-Platten beträgt bei der Normklima-Konditionierung etwa 3 Gew.-% und für die MRM- und DLR-Platten lediglich 1 Gew.-%. Somit ist ein hoher Kristallisationsgrad von Vorteil, um weniger Wasser in den amorphen Bereichen aufzunehmen. Das erhöht gleichzeitig die Toleranz der mechanischen Eigenschaften gegenüber von Wasser.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die mechanischen Eigenschaften von allen Polyamid-6 Platten, wie Zugmodul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung, sowohl für die trocken-Konditionierung als auch für die Normklima-Konditionierung im Bereich der Literaturwerte (siehe Tabelle 2-1) [26, 43, 47] liegen. Die Aufnahme von Wasser in den amorphen Bereichen des Polyamid-6 führt zu einer starken Abnahme des Zugmoduls und der Zugfestigkeit sowie zu einer starken Zunahme der Bruchdehnung.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Eine breitere Anwendung von Faserverbundwerkstoffen als Leichtbaumaterial in der Automobil- und Luftfahrtindustrie erfordert eine Verbesserung der Wertschöpfungskette, da aktuell viele Herstellungsverfahren nur teilautomatisiert sind. Eine Möglichkeit den Automatisierungsgrad zu erhöhen ist der Einsatz von Injektionsverfahren, bei denen trockene Faserhalbzuge in einem Werkzeug mit einem reaktiven Matrixsystem infiltriert werden und unter Temperatureinwirkung aushärten oder polymerisieren [4]. Der Einsatz von Thermoplasten bietet hierbei einige Vorteile gegenüber den Duroplasten, wie z.B. die Möglichkeit des Umformens, Schweißens, sowie Recyclings und erhöht damit gleichzeitig die Ressourceneffizienz der Faserverbundwerkstoffe. Für einige Anwendungen, bei denen reduzierte mechanische Anforderungen vorliegen, rücken immer mehr technische Polymere, wie z.B. Polyamid-6, in den Fokus. Polyamid-6 ist ein teilkristalliner Thermoplast und lässt sich über die anionische Ringöffnungspolymerisation einer reaktiven Mischung, bestehend aus dem Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam, einem Initiator und einem Aktivator, herstellen. Die Reaktion läuft bei geringen Temperaturen von etwa 160°C in wenigen Minuten ab und zeichnet sich durch eine extrem niedrige Schmelzviskosität der reaktiven Mischung von etwa 5 mPa·s bei 100°C aus [12, 13]. Die anionische Polymerisation eignet sich aufgrund dieser Eigenschaften besonders für Injektionsverfahren, wie dem T-RTM-Verfahren [8–10, 14]. Das Verständnis des reaktiven Matrixsystems ist für diese Verfahren von entscheidender Bedeutung. So beeinflussen verschiedene Parameter, wie z.B. die Temperatur und die Additivkonzentration, die resultierenden Materialeigenschaften des Polymers. Diese Parameter definieren weiterhin das Prozessfenster, in dem die Bauteileigenschaften optimal sind und gleichzeitig für eine hohe Wirtschaftlichkeit kurze Zykluszeiten vorliegen. Für die in-situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam im T-RTM-Verfahren spielen daher die Reaktionskinetik und die Entwicklung der Viskosität eine zentrale Rolle.

Das Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss von unterschiedlichen Parametern auf die anionische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam und auf die resultierenden Materialeigenschaften von Polyamid-6 zu untersuchen und dabei zwei unterschiedliche Additivsysteme der Firmen Katchem und Brüggemann zu vergleichen. Die Präparation der reaktiven Mischungen wurde in einer Glovebox mit Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um einen deaktivierenden Einfluss von Feuchtigkeit zu verhindern.

Zunächst wurde umfassend die Reaktionskinetik mittels DSC untersucht und die freiwerdenden Polymerisations- und Kristallisationsenthalpien sowie der Kristallisationsgrad des Polymers bestimmt. Dabei wurde der Einfluss von Feuchtigkeit, Heizrate und Additivkonzentration für dynamische DSC-Messungen mit konstanten Heizraten geprüft. Es konnte ein hemmender Einfluss der Feuchtigkeit auf die anionische Polymerisation anhand eines nichtversiegelten DSC-Tiegels mit einer reaktiven Mischung KC-40-20 gezeigt werden. Darüber hinaus

führt eine Steigerung der Heizrate für beide Additivsysteme wie erwartet dazu, dass die Polymerisation bei höheren Temperaturen einsetzt, was einen messtechnischen Effekt der DSC darstellt, und damit auch das Kristallisationsverhalten beeinflusst. Umgekehrt startet bei steigender Additivkonzentration die Polymerisation bei geringeren Temperaturen, wohingegen der Polymerisationsprozess beim Brüggemann-System im Vergleich zum Katchem-System generell bei kleineren Temperaturen stattfindet. Weiterhin ist für beide Additivsysteme eine leichte Abnahme der Polymerisationsenthalpie mit steigender Konzentration zu beobachten. Die ermittelten Enthalpien liegen im Bereich der in der Literatur bekannten Polymerisationsenthalpie von 124 J/g bis 147 J/g [22, 38, 94], obwohl diese zum Teil unterschiedliche Initiatoren und Aktivatoren sowie unterschiedliche Additivkonzentrationen verwendet haben.

Zusätzlich wurden quasi-isotherme DSC-Messungen an der reaktiven Mischung KC-50-25 in Anlehnung an einen T-RTM-Prozess durchgeführt und der Einfluss von Abkühlgeschwindigkeit, isothermer Haltezeit und Polymerisationstemperatur überprüft. Die Kompatibilität von unterschiedlichen Fasern und metallischen Einlegern wurde in Kombination mit KC-50-25 und BM-20-10 untersucht. Es hat sich gezeigt, dass unterschiedliche Abkühlraten nach dem isothermen Segment bei 160°C keinen Einfluss auf die Schmelzkurve des synthetisierten Polyamid-6 haben und damit auch der Kristallisationsgrad mit 43 % unbeeinflusst bleibt. Eine sukzessive Verkürzung der isothermen Haltezeit in Minutenschritten von 9 min auf 3 min bei 160°C zeigt keine Änderung des Polymerisations- und Kristallisationsverhaltens. Der Kristallisationsgrad bleibt ebenfalls mit etwa 43 % konstant. Die Polymerisationstemperatur zeigt hingegen einen starken Einfluss auf die Polymerisations- und Kristallisationsprozesse. Die anionische Polymerisation läuft generell mit steigender Temperatur schneller ab, was zu gestauchten DSC-Signalen im isothermen Segment führt. Zudem ist eine Abnahme des Kristallisationsgrades mit steigender Polymerisationstemperatur von etwa 48 % für 140°C auf 41 % für 165°C zu beobachten. Des Weiteren sinkt die Polymerisationsenthalpie von einem Maximum von 102 J/g bei 155°C auf 91 J/g bei 165°C. In der Literatur wird ein Maximum für den Umsatz zwischen 150°C und 155°C [17, 49] angegeben. Darüber hinaus zeigt sich ein negativer Einfluss von nicht-kompatiblen Fasern auf die anionische Polymerisation. Der Einsatz von einer Kohlenstofffaser mit nicht-kompatibler Epoxidschlichte (CF/EP) führt wie erwartet zu einer Deaktivierung von Initiator und Aktivator [163] und damit zu einer Reduktion der Enthalpien für beide reaktive Mischungen KC-50-25 und BM-20-10. Hingegen zeigen die Fasern mit kompatibler reaktiver Schlichte CF/RS und GF/RS kaum einen Einfluss auf die DSC-Signale und Enthalpien. Die unbehandelte Kohlenstofffaser mit einer inerten Faseroberfläche (CF/UN) zeigt ebenfalls keine hemmende Wirkung auf die anionische Polymerisation. Dennoch ist aufgrund der fehlenden funktionellen Gruppen auf der Faseroberfläche von einer schlechten Faser-Matrix-Anbindung auszugehen. Weiterhin ist eine leichte Erhöhung des Kristallisationsgrades generell durch die Fasern gegenüber der Referenz zu beobachten, da die Fasern als Keimstelle während der Kristallisation fungieren können und damit die Kristallisationskinetik beschleunigt werden kann [172]. Metallische Einleger in Form von Stahlspänen

zeigen einen hemmenden Einfluss auf die anionische Polymerisation. Hier können saure Hydroxylgruppen auf der Metalloberfläche, welche durch die Reaktion von Eisen mit Luftsauerstoff entstehen, die anionische Polymerisation deaktivieren. Dahingegen zeigen die Aluminiumspäne kaum einen Einfluss auf die Reaktion, da hier Aluminiumoberfläche mit dem Luftsauerstoff zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reagieren kann und als Schutzschicht gegenüber Korrosion wirkt.

Zudem wurde die Änderung der Viskosität für unterschiedliche Temperaturen und Additivkonzentrationen für beide Additivsysteme mit Hilfe eines Rheometers untersucht. In Anlehnung an den T-RTM-Prozess wurden ebenfalls quasi-isotherme Temperaturprogramme eingestellt und die Polymerisation mit Oszillationsmessungen begleitet. Mit steigender Polymerisationstemperatur und Additivkonzentration setzt der Anstieg der Viskosität früher ein und benötigt zum Erreichen einer Viskositätsgrenze von  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  wenige Minuten. Dieser Viskositätsanstieg wird durch die wachsenden Polymerketten, also durch die Zunahme des Molekulargewichts während der Polymerisation, hervorgerufen. Weiterhin ist die Startviskosität der reaktiven Mischungen bei  $120^\circ\text{C}$  beim Brüggemann-System mit etwa  $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  deutlich geringer als beim Katchem-System mit etwa  $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Die im Rheometer polymerisierten Polyamid-6 Proben wurden zusätzlich mittels Röntgendiffraktion auf ihren Kristallisationsgrad untersucht. Wie bereits bei den DSC-Messungen zeigt sich eine Abnahme des Kristallisationsgrades mit steigender Polymerisationstemperatur. Ein Einfluss der Additivkonzentration ist kaum festzustellen. Die kristalline Phase der synthetisierten Polyamid-6 Proben besteht nahezu vollständig aus der thermodynamisch stabileren  $\alpha$ -Phase und beträgt zwischen 55 % und 50 % für alle reaktiven Mischung. Der restliche Anteil liegt amorph vor.

Anhand der DSC-Messungen an KC-50-25 wurde ein kinetisches Reaktionsmodell erstellt, welches die Polymerisation und die Kristallisation in einem zweistufigen Ansatz A-B-C gekoppelt beschreibt. Dabei wurde in Anlehnung an Teuwen et al. [126] für die Polymerisation die Kamal-Sourour-Gleichung angesetzt und für die Kristallisation die JMAK-Gleichung verwendet. Zunächst wurde standardmäßig aus den dynamischen DSC-Messungen ein dynamisches Reaktionsmodell erstellt, welches jedoch die quasi-isothermen DSC-Messungen nicht ausreichend genau abbilden konnte. Ein Grund dafür könnte in der unterschiedlichen Prozessführung der DSC-Messungen liegen. Insbesondere die quasi-isothermen DSC-Messungen bestehen aus einem komplexen und nicht standardmäßigen Temperaturprogramm. Deshalb wurde aus den isothermen DSC-Messungen ein weiteres isothermes Reaktionsmodell entwickelt, welches in hoher Übereinstimmung die experimentellen Daten abbildet und einen hohen Korrelationskoeffizient von 0,97 erreicht. Zusätzlich wurde aus den Rheometermessungen ein Viskositätsmodell aufgebaut, welches das rheologische Verhalten der reaktiven Mischung während der anionischen Polymerisation beschreibt. Da der Viskositätsanstieg durch das Einsetzen der anionischen Polymerisation und damit durch die wachsenden Polymerketten hervorgerufen wird [115], wurde an dieser Stelle ein einstufiger Ansatz A-B gewählt, welcher nur die Polymerisation betrachtet. Es wurde analog zum kinetischen Reaktionsmodell die Kamal-

Sourour-Gleichung für die Beschreibung der Polymerisation verwendet. Die experimentellen Daten der Viskosität werden in großer Übereinstimmung durch das einstufige Modell abgebildet und es liegt ein hoher Korrelationskoeffizient von 0,99 vor.

Schließlich wurden Polyamid-6 Platten im Labor mit einem neukonzipierten Presswerkzeug hergestellt und mit Platten aus dem Projekt CosiMo [16] sowie kommerziellen Polyamid-6 vom Hersteller BASF hinsichtlich materialwissenschaftlichen Eigenschaften verglichen. Der Restmonomergehalt wurde ohne weitere Konditionierung der Proben bestimmt, indem eine neuentwickelte Methode zur Bestimmung des Restmonomergehalts mit Hilfe der Thermogravimetrischen Analyse gekoppelt mit FTIR Gasanalyse angewendet wurde [23]. Für die DLR-Platten wird eine Abnahme des Restmonomergehalts von 4,6 Gew.-% auf 3,7 Gew.-% mit steigender Polymerisationstemperatur von 150°C bis 160°C beobachtet. Für die im Labor bei einer Zieltemperatur von 160°C hergestellten MRM-Platten, wird ein gemittelter Wert von 3,5 Gew.-% gemessen. Die hydrolytisch polymerisierte Platte von BASF weist den niedrigsten Wert mit 0,3 Gew.-% auf, wobei der Restmonomergehalt im Anschluss an die hydrolytische Polymerisation durch eine Nachbehandlung reduziert wird [30]. Weiterhin wurde der Kristallisationsgrad der Proben mittels Röntgendiffraktion und DSC bestimmt und miteinander verglichen. Es ergibt sich aus beiden Methoden der gleiche Trend für die untersuchten Platten, wobei mit Hilfe der Röntgendiffraktion zusätzlich die Zusammensetzung der kristallinen Phase ermittelt werden kann. Im trocken-konditionierten Zustand zeigen die MRM-Platten den höchsten und die BASF-Platten den niedrigsten Kristallisationsgrad. Die beschleunigte Normklima-Konditionierung bei 70°C und 62 % relativer Luftfeuchtigkeit führt dazu, dass Wasser in die amorphen Bereiche des Polyamid-6 eingelagert wird und durch Absenkung der Glasübergangstemperatur Nachkristallisation im amorphen Bereich stattfinden kann. Bei den BASF-Platten ist dieser Effekt besonders ausgeprägt, da hier noch große Bereiche zuvor amorph sind und demnach noch große Bereiche nachkristallisieren können. Die DLR- und MRM-Platten, welche anionisch polymerisiert sind, weisen bereits vor der Normklima-Konditionierung einen hohen Kristallisationsgrad auf. Schließlich wurden nach DIN EN ISO 527-1 [24] Zugprüfungen durchgeführt und die mechanischen Kennwerte im trocken- und Normklima-konditionierten Zustand ermittelt. Es zeigte sich eine Abnahme des Zugmoduls mit steigender Polymerisationstemperatur für die DLR-Platten, was durch die gleichzeitige Abnahme des Kristallisationsgrades erklärt werden kann [17, 43]. Auch die verbesserten mechanischen Eigenschaften der MRM-Platten gegenüber den DLR-Platten lassen sich möglicherweise auf den erhöhten Kristallisationsgrad zurückführen. Die BASF-Platten besitzen im trocken-konditionierten Zustand die höchsten Zugmodule und Zugfestigkeiten, obwohl sie gleichzeitig den niedrigsten Kristallisationsgrad aufweisen. Hier könnte möglicherweise der extrem niedrige Restmonomergehalt, oder auch die besonders homogene Struktur der BASF-Platten der Grund dafür sein. Durch die Normklima-Konditionierung lagert sich Wasser in den amorphen Bereichen des Polyamid-6 an und wirkt dabei plastifizierend was eine Abnahme der

mechanischen Eigenschaften bewirkt [140, 142, 144]. Diese drastische Abnahme des Zugmoduls und der Zugfestigkeit und die gleichzeitige Zunahme der Bruchdehnung kann in den Ergebnissen beobachtet werden. Insbesondere die BASF-Platten sind von der Normklima-Konditionierung am stärksten beeinflusst, da aufgrund des niedrigen Kristallisationsgrades größere Bereiche amorph vorliegen und somit mehr Wasser eingelagert werden kann.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse führen zu einem besseren Verständnis der anionischen Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6. Es konnten erfolgreich die Einflüsse von verschiedenen Parametern auf die resultierenden Materialeigenschaften des Polyamid-6 bestimmt werden. Insbesondere das lösungsmittelbasierte Katchem-System wurde zuvor in der Literatur kaum untersucht. Diese Ergebnisse liefern unter anderem einen wichtigen Beitrag für die in-situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 im T-RTM-Verfahren und können ein Prozessfenster definieren. Dabei ist es möglich, den Einfluss von unterschiedlichen Prozessparametern, wie z.B. die Additivkonzentration der reaktiven Mischung, die Polymerisationstemperatur sowie die Polymerisationszeit, auf die resultierenden Bauteileigenschaften abschätzen zu können. Die Ergebnisse zur Änderung der Viskosität während der anionischen Polymerisation und die dazugehörige Startviskosität der reaktiven Mischung können dabei helfen, den Infiltrationsprozess im T-RTM-Verfahren anzupassen, indem die Additivkonzentration oder die Polymerisationstemperatur variiert wird. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine kompatible Schlichte der Fasern zwingend notwendig ist, um einen deaktivierenden Einfluss auf die anionische Polymerisation zu verhindern. Auch der Einsatz von metallischen Einlegern ist während der anionischen Polymerisation möglich, sofern die Metalloberfläche gegen Korrosion geschützt ist.

Im Zuge der Industrie 4.0 werden industrielle Produktionsprozesse immer mehr digitalisiert. Das Ziel ist es, durch eine intelligente und digitale Produktion die Wertschöpfungskette zu verbessern. Hierbei können insbesondere das kinetische Reaktions- und Viskositätsmodell bei der Digitalisierung des T-RTM-Prozesses helfen. Für die Digitalisierung ist zunächst eine umfangreiche online-Prozessüberwachung notwendig, um Prozessdaten zu erzeugen. Für die Überwachung der in-situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 kann beispielsweise dielektrische Analyse eingesetzt werden. Durch die Verwendung des kinetischen Reaktionsmodells in Kopplung mit der dielektrischen Analyse können während dem Prozess in Echtzeit Aussagen über den Reaktionsfortschritt der anionischen Polymerisation angegeben werden. Darüber hinaus können die Simulationsmodelle für die anionische Polymerisation im T-RTM-Verfahren durch die Verwendung des kinetischen Reaktions- und Viskositätsmodells verbessert werden. Die Materialmodelle und das bessere Verständnis der anionischen Polymerisation helfen somit die in-situ Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6 im T-RTM-Verfahren weiter zu optimieren. Dadurch ist es möglich, die Wertschöpfungskette des T-RTM-Verfahrens hinsichtlich der Bauteileigenschaften und der Zykluszeiten zu verbessern.



## Literaturverzeichnis

1. United Nations Framework Convention on Climate Change (2015) Paris Agreement. <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>. Zugegriffen: 16. Juli 2021
2. Europäische Kommission (2019) Mitteilung der Kommission - Der europäische Grüne Deal. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?qid=1576150542719&uri=COM%3A2019%3A640%3AFIN>. Zugegriffen: 16. Juli 2021
3. Europäische Kommission (2020) Sustainable and Smart Mobility Strategy – putting European transport on track for the future. [https://ec.europa.eu/transport/themes/mobilitystrategy\\_en](https://ec.europa.eu/transport/themes/mobilitystrategy_en). Zugegriffen: 16. Juli 2021
4. Neitzel M, Mitschang P, Breuer U (2014) Handbuch Verbundwerkstoffe. Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung, 1. Aufl. Carl Hanser Fachbuchverlag, s.l.
5. Ning F, Cong W, Hu Y, Wang H (2017) Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties. *Journal of Composite Materials* 51(4):451–462. doi:10.1177/0021998316646169
6. Fidan I, Imeri A, Gupta A, Hasanov S, Nasirov A, Elliott A, Alifui-Segbaya F, Nanami N (2019) The trends and challenges of fiber reinforced additive manufacturing. *Int J Adv Manuf Technol* 102(5-8):1801–1818. doi:10.1007/s00170-018-03269-7
7. Goh GD, Yap YL, Agarwala S, Yeong WY (2019) Recent Progress in Additive Manufacturing of Fiber Reinforced Polymer Composite. *Adv. Mater. Technol.* 4(1):1800271. doi:10.1002/admt.201800271
8. Sibikin I, Karger-Kocsis J (2018) Toward industrial use of anionically activated lactam polymers: Past, present and future. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 1(1):48–60. doi:10.1016/j.aiepr.2018.06.003
9. van Rijswijk K, Bersee H (2007) Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites – An overview. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38(3):666–681. doi:10.1016/j.compositesa.2006.05.007
10. Ageyeva T, Sibikin I, Karger-Kocsis J (2018) Polymers and Related Composites via Anionic Ring-Opening Polymerization of Lactams: Recent Developments and Future Trends. *Polymers (Basel)* 10(4). doi:10.3390/polym10040357
11. Kabo GJ, Kozyro AA, Krouk VS, Sevruk VM, Yursha IA, Simirsky VV, Gogolinsky VI (1992) Thermodynamic properties of 6-aminohexanoic lactam ( $\epsilon$ -caprolactam). *The Journal of Chemical Thermodynamics* 24(1):1–13. doi:10.1016/S0021-9614(05)80249-6

12. Pillay S, Vaidya UK, Janowski GM (2005) Liquid Molding of Carbon Fabric-reinforced Nylon Matrix Composite Laminates. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 18(6):509–527. doi:10.1177/0892705705054412
13. Davé RS, Kruse RL, Udipi K, Williams DE (1997) Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 3. Rheology. *Polymer* 38(4):949–954. doi:10.1016/S0032-3861(96)00568-X
14. Dencheva N, Denchev Z, Pouzada AS, Sampaio AS, Rocha AM (2013) Structure–properties relationship in single polymer composites based on polyamide 6 prepared by in-mold anionic polymerization. *J Mater Sci* 48(20):7260–7273. doi:10.1007/s10853-013-7546-8
15. Bitterlich M (2014) Maßgeschneidert auf reaktives Polyamid 6. *Kunststoffe* 2014(3):80–84
16. DLR-Zentrum für Leichtbauproduktion (2021) Nachhaltiger Leichtbau für Elektromobilität. CosiMo: Autoteile aus recycelten Glasfasern. Pressemitteilung. [https://www.dlr.de/content/de/artikel/news/2021/03/20210826\\_nachhaltiger-leichtbau\\_fuer\\_elektromobilitaet.html](https://www.dlr.de/content/de/artikel/news/2021/03/20210826_nachhaltiger-leichtbau_fuer_elektromobilitaet.html). Zugegriffen: 27. August 2021
17. van Rijswijk K, Bersee H, Beukers A, Picken SJ, van Geenen AA (2006) Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: Influence of polymerisation temperature on matrix properties. *Polymer Testing* 25(3):392–404. doi:10.1016/j.polymertesting.2005.11.008
18. van Rijswijk K, Bersee H, Jager WF, Picken SJ (2006) Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37(6):949–956. doi:10.1016/j.compositesa.2005.01.023
19. Humphry J, Yang N, Vandi L-J, Hernandez BV, Martin DJ, Heitzmann MT (2020) Isothermal differential scanning calorimetry analysis of the anionic polymerisation of polyamide-6: Separation by dual asymmetric gaussians. *Materials Today Communications* 25:101473. doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101473
20. Wilhelm M, Wendel R, Aust M, Rosenberg P, Henning F (2020) Compensation of Water Influence on Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam: 1. Chemistry and Experiments. *J. Compos. Sci.* 4(1):7. doi:10.3390/jcs4010007
21. Thomassey M, Paul Revol B, Ruch F, Schell J, Bouquey M (2017) Interest of a Rheokinetic Study for the Development of Thermoplastic Composites by T-RTM. *ujms* 5(1):15–27. doi:10.13189/ujms.2017.050103

22. Vicard C, Almeida O de, Cantarel A, Bernhart G (2017) Experimental study of polymerization and crystallization kinetics of polyamide 6 obtained by anionic ring opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. *Polymer* 132:88–97. doi:10.1016/j.polymer.2017.10.039
23. Kurt S, Maier J, Horny R, Horn S, Koch D, Moosburger-Will J (2021) Determination of the residual monomer concentration of  $\epsilon$ -caprolactam in polyamide-6 using thermogravimetric analysis coupled with Fourier transform infrared spectroscopy gas analysis. *J Appl Polym Sci* 138(30):50730. doi:10.1002/app.50730
24. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (2012) Kunststoffe-Bestimmung der Zugeigenschaften- Teil 1: Allgemeine Grundsätze. DIN EN ISO 527-1. Beuth Verlag GmbH, Berlin. doi:10.31030/1857060
25. Young RJ, Lovell PA (2011) *Introduction to Polymers*. Third Edition, 3. Aufl. CRC Press, Hoboken
26. Ehrenstein G (2011) *Polymer-Werkstoffe. Struktur; Eigenschaften; Anwendung*, 3. Aufl. Carl Hanser Fachbuchverlag, s.l.
27. Wichterle O, Šebenda J, Králíček J (1961) The anionic polymerization of caprolactam. *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* 2(4):578–595. doi:10.1007/BF02189480
28. Draye A-C, Persenaire O, Brožek J, Roda J, Košek T, Dubois P (2001) Thermogravimetric analysis of poly( $\epsilon$ -caprolactam) and poly[( $\epsilon$ -caprolactam)-co-( $\epsilon$ -caprolactone)] polymers. *Polymer* 42(20):8325–8332. doi:10.1016/S0032-3861(01)00352-4
29. Giori C, Hayes BT (1970) Hydrolytic polymerization of caprolactam. I. Hydrolysis—polycondensation kinetics. *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* 8(2):335–349. doi:10.1002/pol.1970.150080206
30. Reimschuessel HK (1977) Nylon 6. Chemistry and mechanisms. *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* 12(1):65–139. doi:10.1002/pol.1977.230120102
31. Šebenda JA (1972) Lactam Polymerization. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* 6(6):1145–1199. doi:10.1080/10601327208056889
32. Odian G (2004) *Principles of Polymerization (Fourth Edition)*, 4. Aufl. Wiley-Interscience, S.l.
33. McGrath JE (1985) Ring-Opening Polymerization: Introduction 286:1–22. doi:10.1021/bk-1985-0286.ch001
34. Hermans PH, Heikens D, van Velden PF (1958) On the mechanism of the polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. II. The polymerization in the presence of water. *J. Polym. Sci.* 30(121):81–104. doi:10.1002/pol.1958.1203012108

35. Khanna YP, Kuhn WP (1997) Measurement of crystalline index in nylons by DSC: Complexities and recommendations. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 35(14):2219–2231. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(199710)35:14<2219::AID-POLB3>3.0.CO;2-R
36. Joyce, Robert M., and David M. Ritter (1941) Process for making polymeric materials (U.S. Patent Nr. 2,251,519)
37. Raquez J-M, Coulembier O, Dubois P (2009) Handbook of ring-opening polymerization. Wiley-VCH, Weinheim
38. Wichterle O, Tomka J, Šebenda J (1964) Alkalische polymerisation des 6-caprolactams XII. Über die polymerisation von 6-caprolactam und die kristallisation des gebildeten polymeren unter adiabatischen bedingungen. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 29(3):610–624. doi:10.1135/cccc19640610
39. Wittmer P, Gerrens H (1965) Über die anionische Schnellpolymerisation von caprolactam. *Makromol. Chem.* 89(1):27–43. doi:10.1002/macp.1965.020890103
40. Ebewele RO (2000) Polymer Science and Technology. Chapman and Hall/CRC, Boca Raton
41. Ueda K, Nakai M, Hosoda M, Tai K (1997) Synthesis of High Molecular Weight Nylon 6 by Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam. Mechanism and Kinetics. *Polym J* 29(7):568–573. doi:10.1295/polymj.29.568
42. Ricco L, Casazza E, Mineo P, Russo S, Scamporrino E (2008) Nature of a Low Molar Mass Peak in Anionic Poly( $\epsilon$ -caprolactam). Main Aspects of Its Formation. *Macromolecules* 41(11):3904–3911. doi:10.1021/ma800238c
43. Udipi K, Davé RS, Kruse RL, Stebbins LR (1997) Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 1. Chemistry and some recent findings. *Polymer* 38(4):927–938. doi:10.1016/S0032-3861(96)00566-6
44. Rusu G, Ueda K, Rusu E, Rusu M (2001) Polyamides from lactams by centrifugal molding via anionic ring-opening polymerization. *Polymer* 42(13):5669–5678. doi:10.1016/S0032-3861(01)00059-3
45. Khodabakhshi K, Gilbert M, Dickens P, Hague R (2010) Optimizing conditions for anionic polymerization of caprolactam for inkjetting. *Adv. Polym. Technol.* 29(4):226–236. doi:10.1002/adv.20191
46. Oliveira F, Dencheva N, Martins P, Lanceros-Mendez S, Denchev Z (2016) Reactive microencapsulation of carbon allotropes in polyamide shell-core structures and their transformation in hybrid composites with tailored electrical properties. *Express Polym. Lett.* 10(2):160–175. doi:10.3144/expresspolymlett.2016.15

47. Barhoumi N, Maazouz A, Jaziri M, Abdelhedi R (2013) Polyamide from lactams by reactive rotational molding via anionic ring-opening polymerization: Optimization of processing parameters. *Express Polym. Lett.* 7(1):76–87. doi:10.3144/expresspolymlett.2013.7
48. Bessell TJ, Hull D, Shortall JB (1975) The effect of polymerization conditions and crystallinity on the mechanical properties and fracture of spherulitic nylon 6. *J Mater Sci* 10(7):1127–1136. doi:10.1007/BF00541393
49. Ricco L, Russo S, Orefice G, Riva F (1999) Anionic Poly( $\epsilon$ -caprolactam): Relationships among Conditions of Synthesis, Chain Regularity, Reticular Order, and Polymorphism. *Macromolecules* 32(23):7726–7731. doi:10.1021/ma9909004
50. Hashimoto K (2000) Ring-opening polymerization of lactams. Living anionic polymerization and its applications. *Progress in Polymer Science* 25(10):1411–1462. doi:10.1016/S0079-6700(00)00018-6
51. Goebel CV, Čefelín P, Stehlíček J, Šebenda J (1972) Anionic polymerization of caprolactam. XLIII. Relationship between osmometric molecular weight, viscosity, and end-groups of a polymer. *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* 10(5):1411–1427. doi:10.1002/pol.1972.150100512
52. Ueda K, Yamada K, Nakai M, Matsuda T, Hosoda M, Tai K (1996) Synthesis of High Molecular Weight Nylon 6 by Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam. *Polym J* 28(5):446–451. doi:10.1295/polymj.28.446
53. Ueda K, Nakai M, Hosoda M, Tai K (1996) Stabilization of High Molecular Weight Nylon 6 Synthesized by Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam. *Polym J* 28(12):1084–1089. doi:10.1295/polymj.28.1084
54. Narita M, Yoneyama H, Matsunaga T, Harada M (2020) Simultaneous study of anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam and crystallization of polyamide 6 in an isothermal process by in situ WAXS. *Polym J* 52(2):199–206. doi:10.1038/s41428-019-0262-8
55. Biron M (2013) *Thermoplastics and thermoplastic composites, 2. Aufl.* PDL handbook series. Elsevier / William Andrew, Amsterdam
56. Spruiell JE (2005) A review of the measurement and development of crystallinity and its relation to properties in neat poly(phenylene sulfide) and its fiber reinforced composites. Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States). doi:10.2172/885940
57. Karger-Kocsis J, Kiss L (1981) DSC studies on the activated anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam in the presence of crown compounds. *J. polym. sci., C Polym. symp.* 69(1):67–71. doi:10.1002/polc.5070690111

- 
58. Davé RS, Kruse RL, Stebbins LR, Udipi K (1997) Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 2. Kinetics. *Polymer* 38(4):939–947. doi:10.1016/S0032-3861(96)00567-8
  59. Karger-Kocsis J, Kiss L (1979) Attempts of separation of the polymerization and crystallization processes by means of DSC thermograms of activated anionic polymerization of [ε-caprolactam. *Makromol. Chem.* 180(6):1593–1597. doi:10.1002/macp.1979.021800621
  60. Khodabakhshi K, Gilbert M, Fathi S, Dickens P (2014) Anionic polymerisation of caprolactam at the small-scale via DSC investigations. *J Therm Anal Calorim* 115(1):383–391. doi:10.1007/s10973-013-3344-4
  61. Holmes DR, Bunn CW, Smith DJ (1955) The crystal structure of polycaproamide: Nylon 6. *J. Polym. Sci.* 17(84):159–177. doi:10.1002/pol.1955.120178401
  62. Murthy NS (1991) Metastable crystalline phases in nylon6. *Polymer* 32:301–305
  63. Hornsby PR, Tung JF (1994) Characterization of polyamide 6 made by reactive extrusion. II. Analysis of microstructure. *J. Appl. Polym. Sci.* 54(7):899–907. doi:10.1002/app.1994.070540709
  64. Illers K-H (1978) Polymorphie, kristallinität und schmelzwärme von poly(ε-caprolactam), 2. Kalorimetrische untersuchungen. *Makromol. Chem.* 179(2):497–507. doi:10.1002/macp.1978.021790224
  65. Fornes TD, Paul DR (2003) Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer* 44(14):3945–3961. doi:10.1016/S0032-3861(03)00344-6
  66. Arimoto H, Ishibashi M, Hirai M, Chatani Y (1965) Crystal structure of the γ-form of nylon 6. *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.* 3(1):317–326. doi:10.1002/pol.1965.100030132
  67. Wilfong DL, Pommerening CA, Gardlund ZG (1992) Separation of polymerization and crystallization processes for nylon-6. *Polímeros* 33(18):3884–3888. doi:10.1016/0032-3861(92)90377-9
  68. Kyotani M, Mitsuhashi S (1972) Studies on crystalline forms of nylon 6. II. Crystallization from the melt. *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* 10(8):1497–1508. doi:10.1002/pol.1972.160100807
  69. Włochowicz A, Eder M (1983) The effect of TiO<sub>2</sub> on the kinetics of polyamide 6 crystallization. *Colloid Polym Sci* 261(8):621–625. doi:10.1007/BF01415030
  70. Brucato V, Piccarolo S, La Carrubba V (2002) An experimental methodology to study polymer crystallization under processing conditions. The influence of high cooling rates. *Chemical Engineering Science* 57(19):4129–4143. doi:10.1016/S0009-2509(02)00360-3

71. Cavallo D, Gardella L, Alfonso GC, Portale G, Balzano L, Androsch R (2011) Effect of cooling rate on the crystal/mesophase polymorphism of polyamide 6. *Colloid Polym Sci* 289(9):1073–1079. doi:10.1007/s00396-011-2428-6
72. Brucato V, Crippa G, Piccarolo S, Titomanlio G (1991) Crystallization of polymer melts under fast cooling. I: Nucleated polyamide 6. *Polym. Eng. Sci.* 31(19):1411–1416. doi:10.1002/pen.760311907
73. Kyotani M (1975) Studies on crystalline forms of Nylon 6. III. Crystallization from the glassy state. *Journal of Macromolecular Science, Part B* 11(4):509–525. doi:10.1080/00222347508219421
74. Kolesov I, Androsch R (2012) The rigid amorphous fraction of cold-crystallized polyamide 6. *Polímeros* 53(21):4770–4777. doi:10.1016/j.polymer.2012.08.017
75. Androsch R, Stolp M, Radusch H-J (1996) Crystallization of amorphous polyamides from the glassy state. *Acta Polym.* 47(23):99–104. doi:10.1002/actp.1996.010470206
76. Zhao X-Y, Zhang B-Z (2010) The effects of annealing (solid and melt) on the time evolution of the polymorphic structure of polyamide 6. *J. Appl. Polym. Sci.* 115(3):1688–1694. doi:10.1002/app.31190
77. Taki K, Suenaga H, Ito H (2018) Effect of thermal annealing on crystallinity and mechanical strength of textile glass and carbon fiber reinforced in situ polymerized  $\epsilon$ -caprolactam parts. *Microsyst Technol* 24(1):663–668. doi:10.1007/s00542-017-3317-9
78. Arimoto H (1964)  $\alpha$ - $\gamma$  Transition of nylon 6. *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.* 2(5):2283–2295. doi:10.1002/pol.1964.100020520
79. Komoto T, Iguchi M, Kanetsuna H, Kawai T (1970) Formation of spherulites during polymerization of lactams. *Makromol. Chem.* 135(1):145–164. doi:10.1002/macp.1970.021350115
80. Jalil Morshedian, Seyed Ali Hashemi, Weawkamol Leelapornpisit, Shervin Ahmadi\*, Pierre J Carreau (2010) Novel Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam Towards Polyamide 6 Containing Nanofibrils. *Iranian Polymer Journal* 19(3)
81. Mateva R, Delev O, Kaschcieva E (1995) Structure of poly( $\epsilon$ -caprolactam) obtained in anionic bulk polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 58(13):2333–2343. doi:10.1002/app.1995.070581301
82. Ehrenstein GW, Riedel G, Trawiel P (2004) Thermal analysis of plastics. Theory and practice, 2. Aufl. Hanser, Munich
83. Hoffman JD (1964) Theoretical aspects of polymer crystallization with chain folds: Bulk polymers. *Polym. Eng. Sci.* 4(4):315–362. doi:10.1002/pen.760040413

84. Lindenmeyer PH (1969) Imperfections in polymer crystals. *Kolloid-Z.u.Z.Polymere* 231(1-2):593–605. doi:10.1007/BF01500016
85. Wunderlich B (1976) *Macromolecular Physics V2*. Elsevier Science, New York
86. Bessell T, Shortall JB (1972) The effect of polymerization variables on the induction time and morphology of polycaprolactam. *European Polymer Journal* 8(8):991–998. doi:10.1016/0014-3057(72)90014-6
87. Mateva R, Petrov P, Rousseva S, Dimitrov R, Zolova G (2000) On the structure of poly- $\epsilon$ -caprolactams, obtained with bifunctional N-carbamyl derivatives of lactams. *European Polymer Journal* 36(4):813–821. doi:10.1016/S0014-3057(99)00132-9
88. van Rijswijk K (2007) Thermoplastic composite wind turbine blades: vacuum infusion technology for anionic polyamide-6 composites. Technische Universiteit Delft. Thesis
89. Lee KH, Kim SC (1988) Reaction-induced crystallization kinetics during the anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. *Polym. Eng. Sci.* 28(1):13–19. doi:10.1002/pen.760280104
90. Maazouz A, Lamnawar K, Dkier M (2018) Chemorheological study and in-situ monitoring of PA6 anionic-ring polymerization for RTM processing control. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 107:235–247. doi:10.1016/j.compositesa.2018.01.007
91. Kim KJ, Kim YY, Yoon BS, Yoon KJ (1995) Mechanism and kinetics of adiabatic anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam in the presence of various activators. *J. Appl. Polym. Sci.* 57(11):1347–1358. doi:10.1002/app.1995.070571111
92. Greenley RZ, Stauffer JC, Kurz JE (1969) The Kinetic Equation for the Initiated, Anionic Polymerization of  $\eta$ -Caprolactam. *Macromolecules* 2(6):561–567. doi:10.1021/ma60012a001
93. Puffr R, Šebenda J (1972) Anionic polymerization of caprolactam—XLIV. *European Polymer Journal* 8(9):1037–1044. doi:10.1016/0014-3057(72)90002-X
94. Bolgov SA, Begishev VP, Malkin A, Frolov VG (1981) Role of the functionality of activators during isothermal crystallization accompanying the activated anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. *Polymer Science U.S.S.R.* 23(6):1485–1492. doi:10.1016/0032-3950(81)90118-0
95. Russo S, Imperato A, Mariani A, Parodi F (1995) The fast activation of  $\epsilon$ -caprolactam polymerization in quasi-adiabatic conditions. *Macromol. Chem. Phys.* 196(10):3297–3303. doi:10.1002/macp.1995.021961018
96. Rigo A, Fabbri G, Talamini G (1975) Kinetic study of anionic polymerization of 6-caprolactam by differential calorimetry. *J. Polym. Sci. B Polym. Lett. Ed.* 13(8):469–477. doi:10.1002/pol.1975.130130805

97. Malkin A, Beghishev VP, Bolgov SA (1982) The exothermal effects of superimposed processes of activated anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam and crystallization of the polymer formed. *Polímeros* 23(3):385–390. doi:10.1016/0032-3861(82)90340-8
98. Russo S, Biagini E, Bonta G (1991) Novel synthetic approaches to poly( $\epsilon$ -caprolactam)-based materials. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* 48-49(1):31–46. doi:10.1002/masy.19910480106
99. Lin DJ, Ottino JM, Thomas EL (1985) A kinetic study of the activated anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. *Polym. Eng. Sci.* 25(18):1155–1163. doi:10.1002/pen.760251808
100. Cimini RA, Sundberg DC (1986) A mechanistic kinetic model for the initiated anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. *Polym. Eng. Sci.* 26(8):560–568. doi:10.1002/pen.760260807
101. Stehlíček J, Šebenda J (1986) Anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam-lix effect of the ratio of reacting components, of the medium and of the ring size on the initial stage of the anionic polymerization of lactams. *European Polymer Journal* 22(10):769–773. doi:10.1016/0014-3057(86)90014-5
102. Malkin A, Ivanova SL, Frolov VG, Ivanova AN, Andrianova ZS (1982) Kinetics of anionic polymerization of lactams. (Solution of non-isothermal kinetic problems by the inverse method). *Polímeros* 23(12):1791–1800. doi:10.1016/0032-3861(82)90124-0
103. Bernat P, Hladká O, Fišmanová M, Roda J, Brožek J (2008) Polymerization of lactams. 98: Influence of water on the non-activated polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. *European Polymer Journal* 44(1):32–41. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.10.026
104. Ueda K, Hosoda M, Matsuda T, Tai K (1998) Synthesis of High Molecular Weight Nylon 6 by Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam. Formation of Cyclic Oligomers. *Polym J* 30(3):186–191. doi:10.1295/polymj.30.186
105. Wendel, Rainer, Bernd Thoma, and Frank Henning (2017) Influence of water during manufacturing of APA6 in the thermoplastic RTM process. *Polymer Processing Society (PPS International Conference)*
106. Wendel R, Rosenberg P, Wilhelm M, Henning F (2020) Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam under the Influence of Water: 2. Kinetic Model. *J. Compos. Sci.* 4(1):8. doi:10.3390/jcs4010008
107. Davtyan S, Zakaryan H, Tonoyan A, Varderesyan G (2007) On heat regimes of anion-activated polymerization of  $\epsilon$ - caprolactam. *e-Polymers* 7(1). doi:10.1515/e-poly.2007.7.1.853

- 
108. Wicks ZW (1975) Blocked isocyanates. *Progress in Organic Coatings* 3(1):73–99.  
doi:10.1016/0300-9440(75)80002-6
109. Humphry J, Wolter N, Yang N, Vandi L-J, Truss R, Martin DJ, Heitzmann MT (2018) Process modelling in Anionically Polymerised Polyamide-6 (APA6) for the in situ polymerisation of composite matrices. *Composites Communications* 8:111–114.  
doi:10.1016/j.coco.2017.12.011
110. PARLEVLIET PP, BERSEE HEN (2009) Measurement of polymerisation shrinkage of matrices for liquid moulding
111. Russo S, Maniscalco S, Moretti P, Ricco L (2013) Fast-activated anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam in the bulk under quasi-adiabatic conditions: Comparison of different kinetic models. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 51(20):4474–4480.  
doi:10.1002/pola.26866
112. Khodabakhshi K, Gilbert M, Dickens P (2013) Monitoring of small-scale anionic polymerization of caprolactam; a method to be used in an additive manufacturing process. *Polym. Adv. Technol.* 24(5):503–510. doi:10.1002/pat.3112
113. Vicard C, Almeida O de, Cantarel A, Bernhart G (2019) Modeling of the polymerization and crystallization kinetic coupling of polyamide 6 synthesized from  $\epsilon$ -caprolactam. *Polymer* 180:121681. doi:10.1016/j.polymer.2019.121681
114. Taki K, Shoji N, Kobayashi M, Ito H (2017) A kinetic model of viscosity development for in situ ring-opening anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. *Microsyst Technol* 23(5):1161–1169. doi:10.1007/s00542-016-3045-6
115. Ageyeva T, Sibikin I, Kovács JG (2019) A Review of Thermoplastic Resin Transfer Molding: Process Modeling and Simulation. *Polymers (Basel)* 11(10). doi:10.3390/polym11101555
116. Šittler E, Šebenda J (1968) Alkaline polymerization of 6-caprolactam. XXXII. The kinetics of polymerization activated by N,N,N',N'-tetraacetylhexamethylenediamine. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 33(1):270–277. doi:10.1135/cccc19680270
117. Malkin A, Frolov VG, Ivanova AN, Andrianova ZS (1979) The nonisothermal anionic polymerization of caprolactam. *Polymer Science U.S.S.R.* 21(3):691–700.  
doi:10.1016/0032-3950(79)90296-X
118. Kamal MR, Sourour S (1973) Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polym. Eng. Sci.* 13(1):59–64. doi:10.1002/pen.760130110
119. Sourour S, Kamal MR (1976) Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics. *Thermochimica Acta* 14(1-2):41–59. doi:10.1016/0040-6031(76)80056-1

120. Osswald TA, Menges G (2012) *Materials Science of Polymers for Engineers*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München
121. Malkin A, Frolov VG, Ivanova AN, Andrianova ZS, Alekseichenko LA (1980) The kinetics of anionic polymerization of caprolactam in the presence of carbamylcaprolactams. *Polymer Science U.S.S.R.* 22(5):1097–1103. doi:10.1016/0032-3950(80)90207-5
122. Malkin A, Kulochikhin SG, Frolov VG, Demina MI (1981) Rheokinetics of anionic polymerization of caprolactam. *Polymer Science U.S.S.R.* 23(6):1471–1479. doi:10.1016/0032-3950(81)90116-7
123. Camargo RE, Gonzalez VM, Macosko CW, Tirrell M (1983) Bulk Polymerization Kinetics by the Adiabatic Reactor Method. *Rubber Chemistry and Technology* 56(4):774–783. doi:10.5254/1.3538154
124. Kim KJ, Hong DS, Tripathy AR (1997) Kinetics of adiabatic anionic copolymerization of  $\epsilon$ -caprolactam in the presence of various activators. *J. Appl. Polym. Sci.* 66(6):1195–1207. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19971107)66:6<1195::AID-APP19>3.0.CO;2-0
125. Yeh J-L, Kuo J-F, Chen C-Y (1993) Adiabatic anionic polymerization of caprolactam in the presence of N-acylated caprolactam macroactivator: Kinetic study. *J. Appl. Polym. Sci.* 50(10):1671–1681. doi:10.1002/app.1993.070501001
126. Teuwen JJE, van Geenen AA, Bersee HEN (2013) Novel Reaction Kinetic Model for Anionic Polyamide-6. *Macromol. Mater. Eng.* 298(2):163–173. doi:10.1002/mame.201100457
127. Nagy J, Reith L, Fischlschweiger M, Steinbichler G (2014) Modeling the influence of flow phenomena on the polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam. *Chemical Engineering Science* 111:85–93. doi:10.1016/j.ces.2014.02.020
128. Hoffman JD, Lauritzen JI (1961) Crystallization of Bulk Polymers With Chain Folding: Theory of Growth of Lamellar Spherulites. *J Res Natl Bur Stand A Phys Chem* 65A(4):297–336. doi:10.6028/jres.065A.035
129. Avrami M (1939) Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics* 7(12):1103–1112. doi:10.1063/1.1750380
130. Avrami M (1940) Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *The Journal of Chemical Physics* 8(2):212–224. doi:10.1063/1.1750631
131. Avrami M (1941) Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. *The Journal of Chemical Physics* 9(2):177–184. doi:10.1063/1.1750872

- 
132. Malkin AY, Beghishev VP, Keapin IA, Andrianova ZS (1984) General treatment of polymer crystallization kinetics-Part 2. The kinetics of nonisothermal crystallization. *Polym. Eng. Sci.* 24(18):1402–1408. doi:10.1002/pen.760241806
133. Malkin AY, Beghishev VP, Keapin IA, Bolgov SA (1984) General treatment of polymer crystallization kinetics-Part 1. A new macrokinetic equation and its experimental verification. *Polym. Eng. Sci.* 24(18):1396–1401. doi:10.1002/pen.760241805
134. Malkin A, Beghishev VP, Keapin IA (1983) Macrokinetics of polymer crystallization. *Polímeros* 24(1):81–84. doi:10.1016/0032-3861(83)90085-X
135. Vicard C (2017) TTT diagram of the anionic polymerization PA6 from  $\epsilon$ -caprolactam. 21st International Conference on Composite Materials
136. Nakamura K, Katayama K, Amano T (1973) Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition. *J. Appl. Polym. Sci.* 17(4):1031–1041. doi:10.1002/app.1973.070170404
137. Patel RM, Spruiell JE (1991) Crystallization kinetics during polymer processing—Analysis of available approaches for process modeling. *Polym. Eng. Sci.* 31(10):730–738. doi:10.1002/pen.760311008
138. Nakamura K, Watanabe T, Katayama K, Amano T (1972) Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* 16(5):1077–1091. doi:10.1002/app.1972.070160503
139. Monson L, Braunwarth M, Extrand CW (2008) Moisture absorption by various polyamides and their associated dimensional changes. *J. Appl. Polym. Sci.* 107(1):355–363. doi:10.1002/app.27057
140. Ishisaka A, Kawagoe M (2004) Examination of the time-water content superposition on the dynamic viscoelasticity of moistened polyamide 6 and epoxy. *J. Appl. Polym. Sci.* 93(2):560–567. doi:10.1002/app.20465
141. Reimschuessel HK (1978) Relationships on the effect of water on glass transition temperature and young's modulus of nylon 6. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 16(6):1229–1236. doi:10.1002/pol.1978.170160606
142. Pramoda KP, Liu T (2004) Effect of moisture on the dynamic mechanical relaxation of polyamide-6/clay nanocomposites. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 42(10):1823–1830. doi:10.1002/polb.20061
143. Abacha N, Kubouchi M, Sakai T (2009) Diffusion behavior of water in polyamide 6 organoclay nanocomposites. *Express Polym. Lett.* 3(4):245–255. doi:10.3144/expresspolymlett.2009.31

144. Jia N, Fraenkel HA, Kagan VA (2004) Effects of Moisture Conditioning Methods on Mechanical Properties of Injection Molded Nylon 6. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 23(7):729–737. doi:10.1177/0731684404030730
145. Lanxess Corporation (2005) Chemical Resistance of Durethan Polyamide Resins. Product Information. [https://techcenter.lanxess.com/scp/america/en/docguard/PIB\\_Durethan\\_Chemical\\_Resistance.pdf?docId=76983](https://techcenter.lanxess.com/scp/america/en/docguard/PIB_Durethan_Chemical_Resistance.pdf?docId=76983). Zugegriffen: 31. Juli 2020
146. Levchik SV, Weil ED, Lewin M (1999) Thermal decomposition of aliphatic nylons. *Polym. Int.* 48(7):532–557. doi:10.1002/(SICI)1097-0126(199907)48:7<532::AID-PI214>3.0.CO;2-R
147. Davis RD, Gilman JW, VanderHart DL (2003) Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier. *Polymer Degradation and Stability* 79(1):111–121. doi:10.1016/S0141-3910(02)00263-X
148. Levchik SV, Costa L, Camino G (1992) Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides: Part II—polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability* 36(3):229–237. doi:10.1016/0141-3910(92)90060-I
149. Ohtani H, Nagaya T, Sugimura Y, Tsuge S (1982) Studies on thermal degradation of aliphatic polyamides by pyrolysis-glass capillary chromatography. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 4(2):117–131. doi:10.1016/0165-2370(82)80003-X
150. Lüderwald I, Merz F, Rothe M (1978) Über den thermischen abbau des poly- $\epsilon$ -caprolactams (Nylon-6). *Angew. Makromol. Chemie* 67(1):193–202. doi:10.1002/apmc.1978.050670114
151. Laura DM, Keskkula H, Barlow JW, Paul DR (2002) Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6. *Polymer* 43(17):4673–4687. doi:10.1016/S0032-3861(02)00302-6
152. Cartledge HCY, Baillie CA (1999) Studies of microstructural and mechanical properties of nylon/glass composite Part I The effect of thermal processing on crystallinity, transcrystallinity and crystal phases. *J Mater Sci* 34(20):5099–5111. doi:10.1023/A:1004713200894
153. Otaigbe JU (1992) Effect of coupling agent and absorbed moisture on the tensile properties of a thermoplastic RRIM composite. *J. Appl. Polym. Sci.* 45(7):1213–1221. doi:10.1002/app.1992.070450710
154. Yan C, Li H, Zhang X, Zhu Y, Fan X, Yu L (2013) Preparation and properties of continuous glass fiber reinforced anionic polyamide-6 thermoplastic composites. *Materials & Design* 46:688–695. doi:10.1016/j.matdes.2012.11.034

155. Litt MH, Brinkmann AW (1973) Nylon 6/Graphite Fiber Composites by in Situ Polymerization. *Journal of Elastoplastics* 5(3):153–160. doi:10.1177/009524437300500304
156. Pillay S, Vaidya UK, Janowski GM (2009) Effects of moisture and UV exposure on liquid molded carbon fabric reinforced nylon 6 composite laminates. *Composites Science and Technology* 69(6):839–846. doi:10.1016/j.compscitech.2008.03.021
157. Revol BP, Thomassey M, Ruch F, Bouquey M, Nardin M (2017) Single fibre model composite: Interfacial shear strength measurements between reactive polyamide-6 and cellulosic or glass fibres by microdroplet pullout test. *Composites Science and Technology* 148:9–19. doi:10.1016/j.compscitech.2017.05.018
158. Kan Z, Yang M, Yang W, Liu Z, Xie B (2015) Investigation on the reactive processing of textile-ramie fiber reinforced anionic polyamide-6 composites. *Composites Science and Technology* 110:188–195. doi:10.1016/j.compscitech.2015.01.023
159. BASF SE (2019) Ultramid B3S. Produkt Information.  
<https://documents.basf.com/4fd37083795f270e449a6fe673ec042faf85f3a1>. Zugegriffen: 31. Juli 2020
160. Drzal LT (1990) The role of the fiber-matrix interphase on composite properties. *Vacuum* 41(7-9):1615–1618. doi:10.1016/0042-207X(90)94034-N
161. Jesson DA, Watts JF (2012) The Interface and Interphase in Polymer Matrix Composites: Effect on Mechanical Properties and Methods for Identification. *Polymer Reviews* 52(3):321–354. doi:10.1080/15583724.2012.710288
162. Jones FR (2010) A Review of Interphase Formation and Design in Fibre-Reinforced Composites. *Journal of Adhesion Science and Technology* 24(1):171–202. doi:10.1163/016942409X12579497420609
163. Priv. Doz. Dr. Klaus Ruhland Persönliche Mitteilung - Einfluss von Epoxiden auf die anionische Polymerisation. E-Mail
164. van Rijswijk K, van Geenen AA, Bersee H (2009) Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part II: Investigation on interfacial bond formation by short beam shear test. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40(8):1033–1043. doi:10.1016/j.compositesa.2009.02.018
165. van Rijswijk K, Teuwen J, Bersee H, Beukers A (2009) Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part I: The vacuum infusion process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40(1):1–10. doi:10.1016/j.compositesa.2008.03.018
166. Jenneskens LW, Schuur H, Simons D-J, Willems L (1994) Molecular mechanisms of adhesion promotion by silane coupling agents in glass bead-reinforced polyamide-6 model composites. *Composites* 25(7):504–511. doi:10.1016/0010-4361(94)90177-5

167. Plueddemann EP (1991) *Silane Coupling Agents*. Springer US, Boston, MA, s.l.
168. Goettler LA, Neff WJ (1986) Mechanical performance of various nylon 6 composites formed by in-situ polymerization of caprolactam. *Polym. Compos.* 7(5):383–394.  
doi:10.1002/pc.750070516
169. Thomason J, Adzima L (2001) Sizing up the interphase: an insider's guide to the science of sizing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32(3-4):313–321.  
doi:10.1016/S1359-835X(00)00124-X
170. Lechner U, Kruedener R Polyamide reinforced with silanized glass fibers (U.S. Patent No. 5,240,974)
171. Kim SW, Park T, Um MK, Lee J, Seong DG, Yi JW (2020) Effect of caprolactam modified phenoxy-based sizing material on reactive process of carbon fiber-reinforced thermoplastic polyamide-6. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 139:106104. doi:10.1016/j.compositesa.2020.106104
172. Bessell T, Shortall JB (1975) The crystallization and interfacial bond strength of nylon 6 at carbon and glass fibre surfaces. *J Mater Sci* 10(12):2035–2043.  
doi:10.1007/BF00557481
173. Henning F, Moeller E (2020) *Handbuch Leichtbau. Methoden, Werkstoffe, Fertigung*, 2. Aufl. Hanser, München
174. Bunsell AR, Renard J (2005) *Fundamentals of fibre reinforced composite materials*, 1. Aufl. Series in materials science and engineering. Inst. of Physics Publ, Bristol
175. Schürmann H (2005) *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. VDI-Buch. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
176. Ageorges C, Ye L, Mai Y-W, Hou M (1998) Characteristics of resistance welding of lap shear coupons. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29(8):911–919.  
doi:10.1016/S1359-835X(98)00023-2
177. Sonmez FO, Akbulut M (2007) Process optimization of tape placement for thermoplastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38(9):2013–2023. doi:10.1016/j.compositesa.2007.05.003
178. Sonmez FO, Hahn HT (1997) Analysis of the On-Line Consolidation Process in Thermoplastic Composite Tape Placement. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 10(6):543–572. doi:10.1177/089270579701000604
179. Laun HM (1979) Das viskoelastische Verhalten von Polyamid-6-Schmelzen. *Rheol Acta* 18(4):478–491. doi:10.1007/BF01736954

- 
180. ASTM International (2018) Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology. ASTM E473-18. doi:10.1520/E0473-18
181. Menczel JD, Prime RB (2009) Thermal analysis of polymers. John Wiley, Hoboken, N.J
182. Wunderlich B (2005) Thermal Analysis of Polymeric Materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
183. Mezger TG (2014) The Rheology Handbook. 4th Edition, 4. Aufl. European Coatings TECH FILES. Vincentz Network, Hannover
184. Cox WP, Merz EH (1958) Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *J. Polym. Sci.* 28(118):619–622. doi:10.1002/pol.1958.1202811812
185. Mo Z, Zhang H (1995) The Degree of Crystallinity in Polymers by Wide-Angle X-Ray Diffraction (Waxd). *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 35(4):555–580. doi:10.1080/15321799508021751
186. Friedrich W, Knipping P, Laue M (1913) Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Ann. Phys.* 346(10):971–988. doi:10.1002/andp.19133461004
187. Bragg WH, Bragg WL (1913) The Reflection of X-rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 88(605):428–438. doi:10.1098/rspa.1913.0040
188. Murthy NS, Minor H (1990) General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers. *Polymer* 31(6):996–1002. doi:10.1016/0032-3861(90)90243-R
189. Hindeleh A, Johnson D (1978) Crystallinity and crystallite size measurement in polyamide and polyester fibres. *Polímeros* 19(1):27–32. doi:10.1016/0032-3861(78)90167-2
190. Scherrer P (1912) Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: Zsigmondy R (Hrsg) *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., S 387–409
191. Holzwarth U, Gibson N (2011) The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nat Nanotechnol* 6(9):534. doi:10.1038/nnano.2011.145
192. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (2008) *Kunststoffe-Normalklimate für Konditionierung und Prüfung*. DIN EN ISO 291. Beuth Verlag GmbH, Berlin. doi:10.31030/1441132
193. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (2012) *Kunststoffe-Bestimmung der Zugeigenschaften- Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen*. DIN EN ISO 527-2. Beuth Verlag GmbH, Berlin. doi:10.31030/1860304

194. Zhang C-L, Feng L-F, Hu G-H (2006) Anionic polymerization of lactams: A comparative study on various methods of measuring the conversion of  $\epsilon$ -caprolactam to polyamide 6. *J. Appl. Polym. Sci.* 101(3):1972–1981. doi:10.1002/app.23659
195. Kellar K, Jurkowski B (2007) Properties of anionic polymerized  $\epsilon$ -caprolactam in the presence of carbon nanotubes. *J. Appl. Polym. Sci.* 104(5):3010–3017. doi:10.1002/app.24568
196. Zilio-Grandi F, Sassu GM, Callegaro P (1969) Direct determination of residual caprolactam in nylon 6 by gas chromatography. *Anal. Chem.* 41(13):1847–1849. doi:10.1021/ac60282a055
197. Ongemach GC, Moody AC (1967) Determination of caprolactam monomer content in nylon 6 extractables by gas chromatography. *Anal. Chem.* 39(8):1005–1006. doi:10.1021/ac60252a047
198. Haberstroh E, Jakisch L, Henßge E, Schwarz P (2002) Real-Time Monitoring of Reactive Extrusion Processes by Means of In-Line Infrared Spectroscopy and Infrared Temperature Measurement. *Macromol. Mater. Eng.* 287(3):203. doi:10.1002/1439-2054(20020301)287:3<203::AID-MAME203>3.0.CO;2-8
199. Brüggemann Chemical (2018) Bruggolen C10 ®. safety data sheet
200. Brüggemann Chemical (2016) Bruggolen® C20P. safety data sheet
201. KATCHEM, spol. s r. o (2018) Dilactamate. safety data sheet
202. KATCHEM, spol. s r. o (2015) U7 activator for polymerization of 6-KL. safety data sheet
203. Brüggemann Chemical (2016) AP-Nylon® Caprolactam flakes. safety data sheet
204. SGL Carbon SE (2018) SIGRAFIL® C T50-4.0/240-T150. Datenblatt
205. SGL Carbon SE (2020) Die Möglichmacher. Unsere Carbon-Endlosfasern. SIGRAFIL. <https://www.sglcarbon.com/loesungen/material/sigrafil-carbon-endlosfasern/>. Zugegriffen: 02. März 2021
206. Johns Manville (2015) StarRov® PR 440 2400 886. Preliminary general product specification
207. Johns Manville (2021) StarRov® 886. <https://www.jm.com/en/fibers/starrov-direct-rovings/starrov-886-rxn/>. Zugegriffen: 02. März 2021
208. Böllhoff Gruppe (2018) IMTEC® HR. Hochbelastbare Gewindeelemente für Verbundwerkstoffe. <https://media.boellhoff.com/files/pdf13/imtec-hr-de-0226.pdf>. Zugegriffen: 23. April 2021

209. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (2014) Kunststoffe-Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC)-Teil 5: Bestimmung von charakteristischen Reaktionstemperaturen und -zeiten, Reaktionsenthalpie und Umsatz. DIN EN ISO 11357-5. Beuth Verlag GmbH, Berlin. doi:10.31030/2143352
210. P. W. Sibal, R. E. Camargo, C. W. Macosko (1983) Designing nylon-6 polymerization systems for RIM. *Polymer process engineering* 1(2):147–169
211. Stefani T, Faber J, Henning D (2020) Introducing thermoplastics to serial production: Thermoplastic resin transfer molding using caprolactam. *SAMPE Europe*
212. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (2019) Kunststoffe-Polyamide-Beschleunigte Konditionierung von Probekörpern. DIN EN ISO 1110. Beuth Verlag GmbH, Berlin. doi:10.31030/3083554
213. van Rijswijk K, Lindstedt S, Vlasveld D, Bersee H, Beukers A (2006) Reactive processing of anionic polyamide-6 for application in fiber composites: A comparative study with melt processed polyamides and nanocomposites. *Polymer Testing* 25(7):873–887. doi:10.1016/j.polymertesting.2006.05.006
214. Millot C, Fillot L-A, Lame O, Sotta P, Seguela R (2015) Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC. *J Therm Anal Calorim* 122(1):307–314. doi:10.1007/s10973-015-4670-5

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Strukturformel von 1) $\epsilon$ -Caprolactam und 2) Polyamid-6. ....	7
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der hydrolytischen Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6: 1) Hydrolytische Ringöffnung 2) Polyaddition 3) Polykondensation. ....	8
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der anionischen Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6. ....	9
Abbildung 2-4: Strukturformeln verschiedener Aktivatoren: 1) N-Acetyl-Caprolactam (direkt, monofunktional) 2) Hexamethylene-1,6-Dicarbamoyl-Caprolactam (direkt, bifunktional) 3) Hexamethylendiisocyanat (indirekt, bifunktional).....	10
Abbildung 2-5: Strukturformeln verschiedener Initiatoren: 1) Natriumcaprolactamat 2) $\epsilon$ -Caprolactam-Magnesiumbromid 3) Natriumdicaprolactamato-bis-(2-Methoxyethoxy)-aluminat nach Ref. [46]. ....	11
Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Kristallmorphologie von Polyamid-6: 1) Parallele und antiparallele Anordnung der Polymerketten in der $\alpha$ - und $\gamma$ -Phase 2) Kristalline Lamellenstruktur mit amorphen Bereichen und 3) übergeordnete Sphärolith-Struktur nach Ref. [26, 65]. ....	13
Abbildung 2-7: Freie Keimbildungsenthalpie $\Delta G$ , Oberflächenenergie und Volumenenergie in Abhängigkeit der Keimgröße K bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes nach Ref. [25, 26]. ....	15
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung zum Kristallisationsmechanismus während der Synthese von Polyamid-6 nach Ref. [79]: Kristallisation durch Kettenfaltung (1,2) und interlamellare Kristallisation (3,4).....	16
Abbildung 2-9: Einfluss von Wasser auf die anionische Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolactam zu Polyamid-6: 1) Deaktivierung des Initiators 2) Erzeugung eines M-Salzes der $\epsilon$ -Aminocapronsäure durch Hydrolyse von $\epsilon$ -Caprolactam 3) Abbruchreaktion durch Hydrolyse der Wachstumszentren. ....	19
Abbildung 2-10: Wechselwirkungen von absorbiertem Wasser mit der amorphen Phase von Polyamid-6 nach Ref. [141]. ....	27
Abbildung 2-11: Deaktivierung der anionischen Polymerisation durch Reaktionen von Epoxiden mit dem $\epsilon$ -Caprolactam-Anion (1) und dem Aktivator Hexamethylene-1,6-Dicarbamoyl-Caprolactam (2) nach Ref. [163]. ....	30
Abbildung 2-12: Deaktivierung des Initiators durch saure Hydroxylgruppen auf der Oberfläche von unbehandelten Glasfasern nach Ref. [165]. ....	31

---

Abbildung 2-13: Beschichtung von Glasfaseroberflächen mit Aminosilanen als Kopplungsmittel nach Ref. [165].	32
Abbildung 2-14: Wechselwirkung zwischen den Aminosilanen auf der Glasfaseroberfläche und den Polyamid-6 Ketten durch Transamidierung nach Ref. [164].	32
Abbildung 2-15: 1) Deblockierung des Aktivators N-Carbamoyl-Lactam, mit der anschließenden 2) Verzweigungsreaktion oder der 3) kovalenten Faser-Matrix-Bindung über Ausbildung einer Harnstoffverbindung nach Ref. [164].	33
Abbildung 2-16: Schematische Darstellung des thermoplastischen RTM-Prozesses. Herstellung von faserverstärkten Polyamid-6 mittels in-situ Polymerisation von $\epsilon$ -Caprolactam.	36
Abbildung 3-1: 1) Schematische Darstellung einer DSC-Messzelle und 2) Darstellung der Temperatur bzw. Temperaturdifferenz von Referenz- und Probeniegel während einer chemischen Reaktion oder einer Phasenumwandlung.	40
Abbildung 3-2: Schmelzkurve und lamellare Dickenverteilung für Polyamid-6 nach Ref. [82].	42
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung von Rotations- und Oszillationsmessungen mit den jeweiligen Modellvorstellungen nach Ref. [183].	45
Abbildung 3-4: Diffraktogramm einer Polyamid-6 Probe nach Basislinienkorrektur und Anpassung der einzelnen Phasenanteile mit Hilfe der Pearson VII-Funktion.	50
Abbildung 3-5: Zugprüfkörper Typ 1BA für Polymere nach DIN EN ISO 527-2 [193].	52
Abbildung 4-1: In-situ polymerisierte Polyamid-6 Platte mit den rot markierten Bereichen der Probenentnahme.	55
Abbildung 4-2: FTIR-Spektrum von freigesetztem $\epsilon$ -Caprolactam während der TG-Messung von Polyamid-6 bei einer Temperatur von 250°C.	55
Abbildung 4-3: TGA gekoppelt mit FTIR-Gasanalyse an Polyamid-6: Restmasse und FTIR-Absorption von $\epsilon$ -Caprolactam bei 1714 $\text{cm}^{-1}$ .	57
Abbildung 4-4: Kalibrierungsmessung von reinem $\epsilon$ -Caprolactam bei definierten Verdampfungsraten.	58
Abbildung 4-5: TG-FTIR Kalibrierkurve von reinem $\epsilon$ -Caprolactam.	59
Abbildung 4-6: Restmasse (oben) und FTIR-Absorption von $\epsilon$ -Caprolactam (unten) bei verschiedenen Probengeometrien: Würfel, Streifen und kornähnliche Partikel.	60
Abbildung 4-7: Restmasse (oben) und FTIR-Absorption von $\epsilon$ -Caprolactam (unten) bei gleicher kornähnlicher Probengeometrie und unterschiedlichen Heizraten und Heliumgasflüssen von 5 K/min und 70 ml/min bzw. 2,5 K/min und 35 ml/min.	61

Abbildung 4-8: Restmasse (oben) und FTIR-Absorption (unten) von $\epsilon$ -Caprolactam bei einer Heizrate von 2,5 K/min und 35 ml/min He-Gasfluss für verschiedene Korngrößen: 1000-2000 $\mu\text{m}$ , 500-1000 $\mu\text{m}$ und 250-500 $\mu\text{m}$ . .....	62
Abbildung 5-1: Verwendete Substanzen für die Herstellung von reaktiven Mischungen. Abgebildet sind $\epsilon$ -Caprolactam (AP-Nylon), C10- und C20P-Flakes von Brüggemann (links) und das lösungsmittelbasierte Katchem-System bestehend aus Dilactamat und U7 (rechts). .....	66
Abbildung 5-2: Exemplarisches DSC-Signal (oben) und dazugehöriges Temperaturprogramm (unten) für eine dynamische DSC-Messung an KC-50-25 mit 5 K/min im ersten Aufheizsegment. ....	70
Abbildung 5-3: Quantitative Auswertung der Enthalpien einer dynamischen DSC-Messung für KC-50-25 mit 5 K/min im ersten Aufheizsegment. ....	72
Abbildung 5-4: Exemplarisches DSC-Signal (oben) und dazugehöriges Temperaturprogramm (unten) für eine isotherme DSC-Messung an KC-50-25 mit einer Zieltemperatur von 160°C. Zusätzlich abgebildet ist die quantitative Auswertung der Reaktions- und Schmelzenthalpie, mit der dazugehörigen Basislinie (rot).....	73
Abbildung 5-5: DSC-Signale (oben) sowie dazugehöriges Temperaturprogramm (unten) für dynamische Messungen an KC-40-20 bei unterschiedlichem Kontakt zur Luftatmosphäre und 10 K/min im ersten Aufheizsegment. ....	75
Abbildung 5-6: Dynamische DSC-Messungen an KC-50-25 für Heizraten zwischen 1,25 K/min und 20 K/min im ersten Aufheizsegment. ....	77
Abbildung 5-7: Dynamische DSC-Messungen an KC-50-25 für Heizraten zwischen 1,25 K/min und 20 K/min im ersten Aufheizsegment. Dargestellt ist das zeitabhängige DSC-Signal im Aufheizsegment (oben) und die Auswertung der Reaktions- und Schmelzenthalpie sowie des Kristallisationsgrades (unten).....	79
Abbildung 5-8: Dynamische DSC-Messungen für verschiedene Additivkonzentrationen des Katchem-Systems. Dargestellt ist das DSC-Signal mit 5 K/min im ersten Aufheizsegment (oben) und die Auswertung der Reaktions-, Schmelz- und Polymerisationsenthalpie (unten). .....	81
Abbildung 5-9: Dynamische DSC-Messungen für verschiedene Additivkonzentrationen des Brüggemann-Systems. Dargestellt ist das DSC-Signal mit 5 K/min im ersten Aufheizsegment (oben) und die Auswertung der Reaktions-, Schmelz- und Polymerisationsenthalpie (unten). .....	82
Abbildung 5-10: Reaktions- und Schmelzenthalpie sowie Kristallisationsgrad für verschiedene Additivkonzentrationen in Abhängigkeit der Heizrate für das Katchem-System. ....	84

---

Abbildung 5-11: Reaktions- und Schmelzenthalpie sowie Kristallisationsgrad für verschiedene Additivkonzentrationen in Abhängigkeit der Heizrate für das Brüggemann-System. ....	85
Abbildung 5-12: Isotherme DSC-Messungen mit einer Zieltemperatur von 160°C für KC-50-25 mit unterschiedlichen Abkühlraten nach dem isothermen Segment. Dargestellt ist das DSC-Signal im Aufheizsegment mit 10 K/min (oben) und die Auswertung der Schmelzenthalpie sowie des Kristallisationsgrades (unten).....	87
Abbildung 5-13: Isotherme DSC-Messungen mit einer Zieltemperatur von 160°C für KC-50-25 mit unterschiedlichen isothermen Haltezeiten. Dargestellt sind die DSC-Signale für das isotherme Segment (oben) und für das Aufheizsegment mit 10 K/min (unten). ....	88
Abbildung 5-14: Isotherme DSC-Messungen mit unterschiedlichen Zieltemperatur für KC-50-25. Dargestellt dabei sind die DSC-Signale für das isotherme Segment (oben) und für das Aufheizsegment mit 10 K/min (unten).....	89
Abbildung 5-15: Reaktions-, Schmelz- und Polymerisationsenthalpie sowie Kristallisationsgrad für verschiedene isotherme Zieltemperaturen für KC-50-25. ....	90
Abbildung 5-16: Isotherme DSC-Messungen mit einer Zieltemperatur von 160°C für KC-50-25 mit unterschiedlichen Fasern. Dargestellt sind die DSC-Signale für das isotherme Segment (oben) und für das Aufheizsegment mit 10 K/min (unten). ....	92
Abbildung 5-17: Isotherme DSC-Messungen mit einer Zieltemperatur von 160°C für BM-20-10 mit unterschiedlichen Fasern. Dargestellt sind die DSC-Signale für das isotherme Segment (oben) und für das Aufheizsegment mit 10 K/min (unten). ....	93
Abbildung 5-18: Reaktions-, Schmelz- und Polymerisationsenthalpie für verschiedene isotherme Zieltemperaturen für KC-50-25 mit unterschiedlichen Fasern. ....	94
Abbildung 5-19: Reaktions-, Schmelz- und Polymerisationsenthalpie für verschiedene isotherme Zieltemperaturen für BM-20-10 mit unterschiedlichen Fasern.....	95
Abbildung 5-20: Isotherme DSC-Messungen mit einer Zieltemperatur von 160°C für KC-50-25 mit unterschiedlichen metallischen Einlegern. Dargestellt sind die DSC-Signale für das isotherme Segment (oben) und für das Aufheizsegment mit 10 K/min (unten). ....	97
Abbildung 5-21: Isotherme DSC-Messungen mit einer Zieltemperatur von 160°C für BM-20-10 mit unterschiedlichen metallischen Einlegern. Dargestellt sind die DSC-Signale für das isotherme Segment (oben) und für das Aufheizsegment mit 10 K/min (unten). ....	98
Abbildung 5-22: Reaktions-, Schmelz- und Polymerisationsenthalpie für verschiedene isotherme Zieltemperaturen für KC-50-25 mit unterschiedlichen metallischen Einlegern. ....	99
Abbildung 5-23: Reaktions-, Schmelz- und Polymerisationsenthalpie für verschiedene isotherme Zieltemperaturen für BM-20-10 mit unterschiedlichen metallischen Einlegern...	100

Abbildung 6-1: Rheometermessung an KC-50-25 bei einer Zieltemperatur von 160°C.....	103
Abbildung 6-2: Rheometermessungen an KC-50-25 für unterschiedliche Zieltemperaturen. Dargestellt sind die Viskositätsverläufe (oben) und die Zeit zum Erreichen verschiedener Viskositätsgrenzen (unten).....	104
Abbildung 6-3: Rheometermessungen an BM-20-10 für unterschiedliche Zieltemperaturen. Dargestellt sind die Viskositätsverläufe (oben) und die Zeit zum Erreichen verschiedener Viskositätsgrenzen (unten).....	105
Abbildung 6-4: Rheometermessungen bei einer Zieltemperatur von 160°C für verschiedene Additivkonzentrationen des Katchem-Systems. Dargestellt sind die Viskositätsverläufe (oben) und die Zeit zum Erreichen verschiedener Viskositätsgrenzen (unten). ....	107
Abbildung 6-5: Viskositätsverlauf bei einer Zieltemperatur von 160°C für verschiedene Additivkonzentrationen des Brüggemann-Systems.....	108
Abbildung 6-6: Zeit zum Erreichen verschiedener Viskositätsgrenzen bei einer Zieltemperatur von 160°C für verschiedene Additivkonzentrationen des Brüggemann-Systems.....	108
Abbildung 6-7: Phasenanteile für die im Rheometer synthetisierten Polyamid-6 Proben des Katchem-Systems bei unterschiedlichen Zieltemperaturen für KC-50-25 (oben) und für verschiedene Additivkonzentrationen bei 160°C (unten).....	110
Abbildung 6-8: Phasenanteile für die im Rheometer synthetisierten Polyamid-6 Proben des Brüggemann-Systems bei unterschiedlichen Zieltemperaturen für BM-20-10 (oben) und für verschiedene Additivkonzentrationen bei 160°C (unten).....	111
Abbildung 7-1: Anpassung der dynamischen DSC-Messungen für KC-50-25 mit einem zweistufigen kinetischen Modell, bestehend aus Kamal-Sourour und JMAK. ....	115
Abbildung 7-2: Optimiertes Temperaturprogramm für isotherme DSC-Messungen an KC-50-25 bei einer Zieltemperatur von 160°C.....	117
Abbildung 7-3: Anpassung der optimierten isothermen DSC-Messungen für KC-50-25 mit einem zweistufigen kinetischen Modell, bestehend aus Kamal-Sourour und JMAK.....	118
Abbildung 7-4: Anpassung der Rheometermessungen bei 150°C, 160°C und 170°C für KC-50-25 mit einem einstufigen Viskositätsmodell, bestehend aus Kamal-Sourour. ....	122
Abbildung 8-1: Presswerkzeug zur Herstellung von Polyamid-6 Platten im Labor, bestehend aus einem Stempel (1) und einer Wanne (2). ....	125
Abbildung 8-2: DSC-Signal für KC-50-25 (schwarz) und das dazugehörige Temperaturprogramm (rot) nachgestellt aus dem Temperaturprofil innerhalb des Presswerkzeuges. ....	127

---

Abbildung 8-3: Polyamid-6 Platte (MRM-2) mit Hintergrundbeleuchtung und wasserstrahlgeschnittenen Proben.....	128
Abbildung 8-4: Polyamid-6 Platten mit wasserstrahlgeschnittenen Proben, hergestellt mittels T-RTM-Verfahren bei unterschiedlichen Werkzeugtemperaturen von 150°C, 155°C und 160°C. ....	129
Abbildung 8-5: Gemittelter Restmonomergehalt für unterschiedliche Polyamid-6 Platten.	131
Abbildung 8-6: Phasenanteile der trocken- (oben) und Normklima-konditionierten (unten) Polyamid-6 Platten. ....	132
Abbildung 8-7: Vergleich des Kristallisationsgrades bestimmt durch die Röntgendiffraktion (XRD) und dynamischen DSC-Messungen an trocken-konditionierten Polyamid-6 Proben. ....	134
Abbildung 8-8: Spannungs-Dehnungs-Diagramme für die trocken- und Normklima-konditionierten DLR-Platten. ....	136
Abbildung 8-9: Mechanische Kennwerte der trocken-konditionierten Polyamid-6 Platten.	137
Abbildung 8-10: Mechanische Kennwerte der Normklima-konditionierten Polyamid-6 Platten. ....	137

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Eigenschaften von Polyamid-6 [26, 43, 47]. .....	26
Tabelle 2-2: Eigenschaften von trockenem Polyamid-6 (Ultramid B3S von BASF) [159], Glasfasern (GF) und Kohlenstofffasern (CF, HM hochsteif, HT fest und HST hochfest) nach Ref. [26]. .....	29
Tabelle 4-1: Restmonomergehalt X für drei verschiedene Bereiche einer Polyamid-6 Platte, bestimmt durch TGA/FTIR, TGA und Gravimetrie nach Soxhlet-Extraktion. ....	63
Tabelle 5-1: Hergestellte reaktive Mischungen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von $\epsilon$ -Caprolactam, Initiator und Aktivator für das Brüggemann- und Katchem-System. ....	67
Tabelle 5-2: Übersicht über die verwendeten Materialien und deren Oberflächenbeschichtung. ....	68
Tabelle 5-3: Verwendete Heizraten für das erste Aufheizsegment bei dynamischen Messungen. ....	70
Tabelle 5-4: Verwendete Zieltemperaturen für isotherme Messungen an KC-50-25. ....	73
Tabelle 7-1: Parameter für das zweistufige kinetische Modell, bestehend aus Kamal-Sourour und JMAK, für die dynamischen DSC-Messungen an KC-50-25. ....	116
Tabelle 7-2: Parameter für das zweistufige kinetische Modell, bestehend aus Kamal-Sourour und JMAK, für die optimierten isothermen DSC-Messungen an KC-50-25. ....	119
Tabelle 7-3: Parameter für die anionische Polymerisation angepasst mit der Kamal-Sourour-Gleichung durch Teuwen et al. [126]. .....	120
Tabelle 7-4: Parameter für das einstufige Viskositätsmodell, bestehend aus Kamal-Sourour, für die Rheometermessungen bei 150°C, 160°C und 170°C für KC-50-25. ....	123
Tabelle 8-1: Abmessungen der Proben für die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden. ....	129

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. Siegfried Horn für die hervorragende Unterstützung in allen Belangen und die Übernahme des Erstgutachtens.
- Prof. Dr. Dietmar Koch für die Möglichkeit meine Promotion am Lehrstuhl für Materials Engineering fortzuführen und abschließen zu können sowie das gute Arbeitsklima.
- Prof. Dr. Markus Sause für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Dr. Judith Moosburger-Will für die hervorragende Betreuung während des gesamten Verlaufs meiner Arbeit und die stets offene Türe.
- Dem Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft, Landesentwicklung und Energie für die Förderung des Forschungsprojektes „Composites for sustainable Mobility“ (CosiMo) innerhalb von Campus Carbon 4.0 des Spitzenclusters MAI Carbon. Teile der Untersuchungen in dieser Arbeit sind in das Projekt Cosimo (Förderkennzeichen NW-1803-0013) mit eingegliedert.
- Den Projektpartnern Faurecia Clean Mobility, SGL Technologies GmbH, Siebenwurst, NETZSCH Gerätebau GmbH, Institut für Textiltechnik Augsburg (ITA), Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. Zentrum für Leichtbauproduktionstechnologie (DLR ZLP) sowie Institut für Software und Systems Engineering der Universität Augsburg (ISSE) für die gute Zusammenarbeit im Projekt „Composites for sustainable Mobility“ (CosiMo).
- B.Sc. Marko Kremenovic, B.Sc. Martin Schönwetter, M.Sc. Thomas Bratzdrum, M.Sc. Jonas Maier und M.Sc. Luca Rickenbach die stets hoch motiviert und engagiert meine Arbeit im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten begleitet haben.
- Allen Kollegen am Lehrstuhl für Materials Engineering für Hilfe in Form von Rat und Tat und für die angenehme Arbeitsatmosphäre.
- Dr. Robert Horny für die hervorragende Unterstützung bei allen Themen der thermischen Analyse und für die stets fruchtbaren Diskussionen.

Mein letzter Dank gilt meinen Eltern, die mir durch ihre große Unterstützung das Studium und damit die Basis für die Promotion erst ermöglicht haben, sowie meiner Ehefrau, die mir während der Zeit meiner Promotion stets Geduld und Verständnis entgegengebracht hat. Vielen Dank dafür!