

**Abschlussbericht  
zum**

**Verbundprojekt:**

**„Innovative Technologie zur effizienten  
Beschichtung faserverstärkter Kunststoffe“**

**Förderkennzeichen: 01 RI 0631 B**

**Teil A**

**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF)**

Laufzeit des Vorhabens: 01.11.2006 – 30.04.2009 (verlängert bis 31.12.2009)

Berichtszeitraum: 01.11.2006 – 31.12.2009

Projektkoordinator: Zentrum für angewandte Forschung und Technologie e.V. (ZAFT)  
an der Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden  
Friedrich-List-Platz 1  
01069 Dresden

**Arbeitspaket:**

- Charakterisierung der Lackierbarkeit von SMC-Materialien durch physikalisch-chemische, mikroskopische und spektroskopische Methoden
- Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von SMC-Materialien

**Bearbeiter:**



**Anmerkungen:**

Die Untersuchungen des Leibniz-Institutes für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF) sind Bestandteil dieses Berichtes (Teil A). Die Arbeiten des Zentrums für angewandte Forschung und Technologie e.V. (ZAFT), des Institutes für Holztechnologie Dresden gemeinnützige GmbH (IHD), der Fa. IBT.InfraBioTech GmbH und der Fa. BENSELER Sachsen GmbH & Co. KG sind in einem separaten Bericht (Teil B) verfasst. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Projektpartner Daimler AG, Karl Wörwag Lack- und Farbenfabrik GmbH & Co. KG, POLYTEC Composites Germany GmbH & Co. KG und Mitras Composites Systems GmbH sind in den jeweiligen Teilberichten integriert.

## Inhalt

Abbildungen.....	III
Tabellen .....	X
Gleichungen.....	XII
Abkürzungen.....	XIII
Formeln.....	XIII
<b>0 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>1 AP: Charakterisierung der Lackierbarkeit von SMC-Materialien durch physikalisch-chemische, mikroskopische und spektroskopische Methoden .....</b>	<b>11</b>
1.1 Methodenevaluierung und Gesamtkonzept zur analytischen Erfassung der Oberflächeneigenschaften.....	14
1.1.1 Kontaktwinkelmessungen (DataPhysics).....	15
1.1.2 Erfassung der Oberflächeneigenschaften unterschiedlicher SMC-Rezepturen mittels Kontaktwinkelmessungen (Herangehensweise) .....	18
1.1.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	23
1.1.4 Erfassung der chemischen Zusammensetzung der Oberflächenregion und des Bulk-Bereiches mittels ATR-FTIR-Technik.....	25
1.2 Thermisches und rheologisches Verhalten von kommerziellen SMC-Materialien beim und nach Verpressen zu Reaktometerplatten.....	31
1.3 Thermisches Verhalten von industriell hergestellten SMC-Bauteilen.....	57
1.4 Thermischer Einfluss des Beschichtungsprozesses auf den Zustand der SMC-Pressplatten .....	60
1.5 Nachhärtung von SMC-Presteilen über Elektronenstrahlbehandlung.....	65
1.5.1 Bulkhärtung.....	66
1.5.2 Randschichthärtung.....	82
1.6 Entwicklung einer Oberflächenmessmethodik zur Charakterisierung der Benetzung, der Oberflächentopographie und der chemischen Zusammensetzung von SMC-Oberflächen .....	90
1.7 Einfluss der Nachhärtung auf die Oberflächeneigenschaften von SMC 2.....	93
1.8 Untersuchungen zum Einfluss von Vorbehandlungsmethoden und Additivierung auf die Oberflächeneigenschaften und die Lackierbarkeit von SMC 2-Pressplatten....	95
1.9 Ermittlung des Temperatureinflusses bei der Elektronenstrahlbehandlung .....	105

---

1.10	Charakterisierung von SMC-Materialien mittels RAMAN-Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie .....	107
1.10.1	Untersuchungen an der konventionellen Rezeptur (SMC 2-Standard).....	108
1.10.2	Untersuchungen an Proben mit geringem Anteil an Additiv P9080 (entspr. der Rezeptur in Spalte h der Untersuchungsmatrix) .....	111
1.10.3	Untersuchungen an SMC 2 mit optimalem Anteil an Prozessadditiv (P9080).....	112
1.11	Benetzungsversuche mit realen Lacksystemen.....	115
1.12	Untersuchungen zur Oberflächentopographie und Entwicklung eines Strukturmodells.....	117
1.12.1	Optimierung der repräsentativen Flächen .....	120
1.12.2	Untersuchung der Topographie.....	122
1.12.3	Überprüfung der mathematischen Korrektur der Werkzeugdefekte.....	125
1.12.4	Untersuchung der Strukturdefekte des Rohteils.....	128
1.12.5	Untersuchung der Beschichtungsfehler .....	130
<b>2</b>	<b>AP: Antistatische Ausrüstung von SMC-Materialien .....</b>	<b>135</b>
2.1	Forschungsziel innerhalb des Verbundprojektes .....	135
2.2	Konzepte zur Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes von SMC.....	136
2.3	Ergebnisse .....	137
2.3.1	Voruntersuchungen und Lösungsansatz.....	137
2.3.2	Synthese neuartiger polymerer Antistatik-Additive für SMC 2 und deren Testung in Laborversuchen .....	139
2.3.3	Physikalische Mischungen mit anorganischen Antistatikadditiven.....	155
2.3.4	Industriennahe Austestung der Wirksamkeit ausgewählter polymerer Antistatikadditive in der SMC-Bulkphase beim Industriepartner Polytec.....	159
2.3.5	Antistatische Ausrüstung eines Primers.....	180
	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>182</b>
	Veröffentlichungen .....	XIV
	<b>Literatur .....</b>	<b>XV</b>

## Abbildungen

Abb. 1: SMC als inhomogener und problembehafteter Werkstoff.....	1
Abb. 2: Fehlerpotential und Fehlerquellen bei der SMC-Beschichtung.....	7
Abb. 3: Methodenevaluierung zur analytischen Erfassung der Oberflächeneigenschaften .....	13
Abb. 4: Messung statischer Kontaktwinkel auf SMC-Oberfläche; SMC 1 mit Wasser bei 23°C .....	15
Abb. 5: Inhomogenitäten innerhalb einzelner Platten Ende Verarbeitungsfenster .....	16
Abb. 6: Zusammenhang Kontaktwinkel und Härtezeit .....	17
Abb. 7: Zusammenhang Kontaktwinkel und Druck .....	17
Abb. 8: SMC 1 .....	19
Abb. 9: SMC 2 .....	19
Abb. 10: SMC 3 .....	19
Abb. 11: SMC 4 .....	19
Abb. 12: Fortschreitwinkel von Wasser auf Oberflächen verschiedener SMC-Rezepturen bei gleichen Pressbedingungen (50 t, 240 s) .....	20
Abb. 13: Vergleich Kontaktwinkel, Rauheit und Härtezeit SMC 1 .....	21
Abb. 14: Vergleich Kontaktwinkel, Rauheit und Härtezeit für SMC 2 .....	22
Abb. 15: Vergleich Kontaktwinkel, Rauheit und Härtezeit für SMC 3 .....	22
Abb. 16: Vergleich Kontaktwinkel, Rauheit und Härtezeit für SMC 4 .....	23
Abb. 17: Übersichtsspektrum und Zn 2p-Spektrum der Probe SMC 1 (monochromatisierte Al K $\alpha$ -Strahlung) .....	24
Abb. 18: Übersichtsspektrum und Zn 2p-Spektrum der Probe SMC 3 (nicht monochromatisierte Mg K $\alpha$ -Strahlung) .....	24
Abb. 19: Verwirbelungserscheinungen in den Randbereichen von SMC 2 in $\mu\text{m}$ .....	26
Abb. 20: FTIR-ATR-Spektren von SMC 2 an verschiedenen Stellen auf der Oberfläche .....	27
Abb. 21: Stellen erhöhten Füllstoffgehaltes in den Randbereichen von SMC 2 in $\mu\text{m}$ .....	27
Abb. 22: Stellen erhöhten Füllstoffgehaltes in den Randbereichen von SMC 2 in $\mu\text{m}$ .....	28
Abb. 23: Ausschnitt 3D-ATR-Spektrum vom mittleren Bereich SMC 2 .....	29
Abb. 24: IR-Spektrenausschnitt mit ausgewählter Absorptionsbande (Harz) .....	29
Abb. 25: Chemigramm zu Abb. 24 .....	29
Abb. 26: IR-Spektrenausschnitt mit ausgewählter Absorptionsbande (CaCO <sub>3</sub> ) .....	30
Abb. 27: Chemigramm zu Abb. 26 .....	30
Abb. 28: IR-Spektrenausschnitt mit CaCO <sub>3</sub> -Absorptionsbande .....	30
Abb. 29: Chemigramm zu Abb. 28 .....	30
Abb. 30: Reaktivität ausgewählter kommerzieller SMC-Typen unter nicht-isothermen Aufheizbedingungen/ Beginn des Verarbeitungsfensters .....	34
Abb. 31: Reaktivität von SMC 1-1K in Abhängigkeit vom Glasfasergehalt unter nicht- isothermen Bedingungen/ Ende des Verarbeitungsfensters (4 Wochen) .....	35

Abb. 32: Reaktivität von SMC 1-1K unter nicht-isothermen Bedingungen in Abhängigkeit vom Presszeitpunkt nach Beginn des Verarbeitungsfensters .....	36
Abb. 33: Komplexe Schmelzeviskosität ausgewählter kommerzieller SMC-Typen unter nicht-isothermen Bedingungen/ Beginn des Verarbeitungsfensters .....	38
Abb. 34: Komplexe Schmelzeviskosität ausgewählter kommerzieller SMC-Typen unter nicht-isothermen Bedingungen/ Ende des Verarbeitungsfensters .....	38
Abb. 35: Abhängigkeit der maximalen komplexen Schmelzeviskosität vom Glasfaseranteil am Beispiel von SMC 1 .....	39
Abb. 36: Maximale Schmelzeviskosität kommerzieller SMC-Matten nach nicht-isothermer Härtung .....	39
Abb. 37: Vergleich der Reaktionsmaxima ( $T_{max}$ ) in Abhängigkeit vom SMC-Typ und der Lagerzeit .....	40
Abb. 38: Vergleich der maximal erreichbaren komplexen Schmelzeviskosität ( $\eta_{max}$ ) in Abhängigkeit vom SMC-Typ und der Lagerzeit .....	40
Abb. 39: Rasterplan zur definierten Probenentnahme auf einer Pressplatte/ Probeentnahmekorridor rot gestrichelt .....	41
Abb. 40: Ergebnisse der DSC-Messungen an Pressplatten aus SMC 1-1K (29% GF) zu Beginn des Verarbeitungsfensters ( $\Delta H$ / Matte: 33 J/g) gemäß Abb. 39 .....	43
Abb. 41: Ergebnisse der DSC-Messungen an Pressplatten aus SMC 2-MKS (29% GF) zu Beginn des Verarbeitungsfensters ( $\Delta H$ / Matte: 24 J/g) entsprechend Abb. 39 .....	44
Abb. 42: Restreaktivität der Pressplatten aus SMC 1-1K (Peakfläche) in Abhängigkeit von der Presszeit im Vergleich zur Reaktionskurve der Ausgangsmatte .....	45
Abb. 43: Vergleich der Restreaktivität in Pressplatten aus SMC 1-1K zu Beginn des Verarbeitungsfensters (12. KW) .....	46
Abb. 44: Vergleich der Restreaktivität in Pressplatten aus SMC 1-1K am Ende des definierten Verarbeitungsfensters (16. KW) .....	46
Abb. 45: Vergleich der Restreaktivität in Pressplatten aus SMC 2 zu Beginn des Verarbeitungsfensters (12. KW) .....	47
Abb. 46: Vergleich der Restreaktivität in Pressplatten aus SMC 4 zu Beginn des Verarbeitungsfensters (14. KW) .....	47
Abb. 47: Vergleich der Restreaktivität in Pressplatten aus SMC 3 zu Beginn des Verarbeitungsfensters (14. KW) .....	48
Abb. 48: Restreaktivität der Pressplatten (Mitras) aus SMC 1 (29%GF) in Abhängigkeit von der Presszeit zu Beginn des Verarbeitungsfensters (12. KW) .....	49
Abb. 49: Restreaktivität der Pressplatten aus SMC 1 (Mitras, 29%GF) in Abhängigkeit von der Presszeit zu Ende des Verarbeitungsfensters (16. KW) .....	49
Abb. 50: Restreaktivität der Pressplatten (SMC 1, 29% GF, Mitras) in Abhängigkeit vom Pressdruck bei einer Presszeit von 60 s zu Beginn des Verarbeitungsfensters (12. KW) .....	50

Abb. 51: Restreaktivität der Pressplatten (SMC 1, 29% GF, Mitras) in Abhängigkeit vom Pressdruck bei einer Presszeit von 60 s zum Ende des Verarbeitungsfensters (16. KW).....	51
Abb. 52: Restreaktivität der Pressplatten (Mitras Composites) aus SMC 2 (29% GF) in Abhängigkeit von der Presszeit zu Beginn des Verarbeitungsfensters (12. KW).....	51
Abb. 53: Restreaktivität der Pressplatten (Mitras Composites) aus SMC 2 (29% GF) in Abhängigkeit von der Presszeit zu Ende des Verarbeitungsfensters (16. KW).....	52
Abb. 54: Restreaktivität der Pressplatten (Mitras Composites) aus SMC 4 (29% GF) in Abhängigkeit von der Presszeit zu Beginn des Verarbeitungsfensters (14. KW).....	52
Abb. 55: Restreaktivität der Pressplatten (Mitras) aus SMC 4 (29% GF) in Abhängigkeit von der Presszeit zu Ende des Verarbeitungsfensters (18. KW).....	53
Abb. 56: Vergleich der Reaktivität unterschiedlicher Chargen von SMC 2 .....	54
Abb. 57: Chargenabhängigkeit der Schmelzeviskosität von SMC 2 unter nicht-isothermen Bedingungen (Aufheizrate 5 K/min).....	54
Abb. 58: Reaktivität von SMC 2 in Abhängigkeit vom verwendeten Trennmittel .....	55
Abb. 59: Komplexe Schmelzeviskosität für SMC 2 in Gegenwart unterschiedlicher Trennmittel .....	56
Abb. 60: Restreaktivität ( $\Delta H$ ) von Reaktometerplatten/ Hohlglaskugelrezeptur SMC 5 in Abhängigkeit von der Presszeit.....	56
Abb. 61: Probeentnahmestellen aus einem Daimler A 209 Heckklappendeckel (SMC 5/ Hohlglaskugelrezeptur) .....	57
Abb. 62: Probeentnahmestellen aus einer Jungheinrich Batterieabdeckung/ Stapler (Class A; SMC 7; leitfähig/ Hohlglaskugelrezeptur) .....	58
Abb. 63: DSC-Kurven zur Ermittlung der Restreaktivität in einer industriell gefertigten Batterieabdeckung (Jungheinrich) an verschiedenen Teststellen.....	59
Abb. 64: Beschichtungstechnologisch bedingte stufenweise isotherme Temperung von SMC 4-Material aus Pressplatte 49 im TGA Q 5000.....	61
Abb. 65: Beschichtungstechnologisch bedingte stufenweise isotherme Temperung von SMC 4-Material aus Pressplatte 49 im DSC Q 1000 (TAI).....	62
Abb. 66: Restreaktivität an SMC 4/ Platte 50 nach einzelnen Temperschritten/ DSC Phönix (Netzsch) .....	62
Abb. 67: Beschichtungstechnologisch bedingte stufenweise isotherme Temperung von SMC 2-Material aus Pressplatte 41 im TGA Q 5000.....	63
Abb. 68: Beschichtungstechnologisch bedingte stufenweise isotherme Temperung von SMC 2-Material aus Pressplatte 41 im DSC Q 1000 (TAI).....	64
Abb. 69: Restreaktivität an SMC 2/ Platte 42 nach einzelnen Temperschritten/DSC Phönix (Netzsch) .....	64
Abb. 70: Restreaktionswärme von Pressplatten aus SMC 2/ 29% GF mit und ohne Nachvernetzung über Elektronenstrahlbehandlung .....	66

Abb. 71: Restreaktionswärme von Pressplatten aus SMC 4/ 29% GF mit und ohne Nachvernetzung über Elektronenstrahlbehandlung .....	67
Abb. 72: Theoretische Ermittlung der optimalen Dosis für eine vollständige Aushärtung.....	68
Abb. 73: Statische Randwinkel in Abhängigkeit von Dosis und Presszeit von SMC 2 .....	68
Abb. 74: Oberflächenrauigkeitsparameter (RG-Wert) nach Elektronenbestrahlung für SMC 2 .....	69
Abb. 75: Haftfestigkeit der Lackschicht nach Vorbehandlung mittels Power Wash (li) und E-Strahl mit Power Wash (re) nach Multisteinschlagtest und anschließendem Dampfstrahltest .....	71
Abb. 76: Tiefendosisverteilung für SMC .....	72
Abb. 77: SMC-Durchsatz in Abhängigkeit von der Leistung des Elektronenbeschleunigers bei einer benötigten Dosis von 130 kGy .....	72
Abb. 78: OEM-Schichtaufbau auf Mercedes-Heckklappe C 216 und Reaktometerplatten SMC 5 .....	73
Abb. 79: Restreaktivität von SMC-Heckklappen (ohne/ mit IMC) im Vergleich zur Ausgangsmatte .....	74
Abb. 80: Restreaktivität in Abhängigkeit von der Elektronenbeschleunigerdosis für SMC 5 ..	75
Abb. 81: Restreaktivität nach Power-Wash bzw. Elektronenstrahlbehandlung und Power-Wash im Vergleich zum Zustand nach der Presse für Heckklappenteile <i>ohne IMC</i> .....	76
Abb. 82: Restreaktivität nach CO <sub>2</sub> -Reinigung (ACP-Verfahren) bzw. E-Strahlbehandlung und CO <sub>2</sub> -Reinigung im Vergleich zum Zustand nach der Presse für Heckklappenteile <i>ohne IMC</i> .....	76
Abb. 83: Ramanspektrum (normiert auf PS) und Raman-Videobild der SMC 5-Oberfläche...78	
Abb. 84: DSC-Messung nach oberflächennaher Probeentnahme von SMC 2 bei einer Strahlungsintensität von 0,6 MeV .....	83
Abb. 85: Statische Kontaktwinkel für E-bestrahltes SMC 2 nach Randschichthärtung.....	84
Abb. 86: Kontaktwinkel von SMC 5 nach Elektronenbestrahlung in Abhängigkeit von Dosis, Strahlungsintensität und Vorbehandlung .....	87
Abb. 87: Veränderung des Kontaktwinkels in Abhängigkeit von der Messzeit.....	90
Abb. 88: Darstellung der Veränderung einer Probe (SMC 2) durch Reinigen mit WB+EtOH (Werkzeugdefekte herausgemittelt) .....	91
Abb. 89: Vergleich zum Einfluss der Reinigung von SMC 2 und SMC 4 auf die Oberflächenrauigkeit.....	92
Abb. 90: Kontaktwinkel der unbehandelten bzw. mit Elektronen behandelten SMC 2 Prüfplatten .....	94
Abb. 91: DSC-Kurven von SMC 2-Pressplatten nach unterschiedlichen Vorbehandlungsprozessen.....	104
Abb. 92: Darstellung der Temperaturverlaufs während der Nachhärtung.....	106
Abb. 93: Ableitung der Temperaturwerte aus Abb. 92.....	107



Abb. 94: AFM-Bild 100x100 $\mu\text{m}^2$ und Querschnitt entlang der weißen Linie/ SMC-2 Standard .....	108
Abb. 95: Glasfaser .....	110
Abb. 96: Füllstoff .....	110
Abb. 97: Thermoplast .....	110
Abb. 98: AFM-Bild 100x100 $\mu\text{m}^2$ und Querschnitt entlang der weißen Linie/ SCM 2-P9080/Ca.-St .....	111
Abb. 99: Glasfaser .....	112
Abb. 100: Füllstoff .....	112
Abb. 101: Thermoplast .....	112
Abb. 102: FM-Bild 100x100 $\mu\text{m}^2$ und Querschnitt entlang der weißen Linie optimaler Anteil an Prozessadditiv (P9080) .....	113
Abb. 103: Glasfaser .....	114
Abb. 104: Füllstoff .....	114
Abb. 105: Thermoplast .....	114
Abb. 106: Darstellung verschiedener Kontaktwinkelmessungen mit 2-K-PU-Lack .....	115
Abb. 107: Darstellung der Fortschrittswinkel (2-K-PU-System) .....	116
Abb. 108: Kontaktwinkelmessgerät (Krüss) mit Klimamesszelle .....	116
Abb. 109: Einfluss der Variablen auf die Oberfläche von SMC-Platten .....	118
Abb. 110: Modell einer SMC-Oberfläche .....	119
Abb. 111: Bestimmung der optimalen Parameter .....	120
Abb. 112: Mathematische Korrektur der Werkzeugdefekte .....	122
Abb. 113: Ausschnitte aus den einzelnen Rezepturen 6 x 6 mm .....	123
Abb. 114: 3-D Darstellungen von den Ausschnitten aus Abb. 113 .....	124
Abb. 115: Vergleich der 4 Rezepturen .....	124
Abb. 116: Abscannen der Werkzeugstrukturen mittels PDMS .....	125
Abb. 117: Vergleich PDMS mit Werkstück ( $R_a$ , $R_z$ , $W_z$ , $P_o$ ) .....	126
Abb. 118: Vergleich PDMS mit Werkstück ( $N_a$ , $N_z$ ) .....	126
Abb. 119: Übertragung von Rauigkeit und Welligkeit beim Entformen .....	127
Abb. 120: Darstellung der Porosität .....	128
Abb. 121: Abhängigkeit der Porenanzahl von der Härtezeit .....	129
Abb. 122: Abhängigkeit der Porenanzahl vom Druck .....	129
Abb. 123: Veränderung von $R_a$ , $R_z$ , $KW_z$ , (Rohteil/Primer/Functional Coat) .....	130
Abb. 124: Veränderung von $R_a$ , $R_z$ , $KW_z$ , (Functional Coat/ Uni-Lack/Metallic-Lack) .....	131
Abb. 125: Veränderung von Rauigkeit und Welligkeit (Rohteil/ Primer/ Functional Coat) .....	132
Abb. 126: Gegenüberstellung Uni-Lack/Metallic-Lack .....	133
Abb. 127: Intensitätsbilder Metallic-System .....	134
Abb. 128: Typische Lackdefekte nach dem Aufbringen des Primers .....	134
Abb. 129: Typische Lackdefekte nach dem Aufbringen des Functional Coats .....	134
Abb. 130: Screening kommerzieller niedermolekularer Substanzen (Auswahl) .....	137

Abb. 131: Spezifischer Oberflächenwiderstand eines Substrates mit $p_s > +12 \Omega/\square$ nach Oberflächenapplikation der Additive A 1 – A 9 .....	138
Abb. 132: Spezifischer Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit von der Additivkonzentration KS- 42 bei unterschiedlichen Konditionierungsbedingungen .....	144
Abb. 133: Spez. Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit von der Additivkonzentration UP 9 im Harz Palapreg P 18-03 V sowie in Abhängigkeit von der Konditionierung (TK-Trockenklima, NK- Normalklima) .....	151
Abb. 134: Spez. Oberflächenwiderstand für UP 9 in Gegenwart von 0,1 Gew. % A 6 nach Konditionierung im Normalklima in Abhängigkeit von der Additivkonzentration .....	152
Abb. 135: Spez. Oberflächenwiderstand von UP9 in Gegenwart von 0,1 Gew.% A 6 nach Konditionierung im Normal- und Trockenklima in Abhängigkeit von der Additivkonzentration.....	153
Abb. 136: Spez. Oberflächenwiderstand von UP 5 nach Einmischung in UP-Harz von SMC 2 in Abhängigkeit von der Additivkonzentration Konditionierung (TK-Trockenklima, NK- Normalklima).....	154
Abb. 137: Spez. Oberflächenwiderstand von UP 5 in Gegenwart von 0,1 Gew.% A6 nach Einmischung in SMC 2-UP-Harz in Abhängigkeit von der Additivkonzentration/ Konditionierung (TK-Trockenklima, NK- Normalklima) .....	154
Abb. 138: Agglomeratbildung bei unterschiedlichen Füllgraden an CNT, links: $\omega = 0.05 \%$ rechts: $\omega = 0.10 \%$ .....	157
Abb. 139: Vergleich der spezifischen Oberflächenwiderstände von Carbon Black und CNT im SMC-Bulk bzw. nach Einmischung in das Matrixharz.....	158
Abb. 140: Spezifischer Widerstand von Reaktivplättchen in Abhängigkeit von der Additivkonzentration UP 9 unter Normalklimabedingungen .....	159
Abb. 141: Vergleich der spez. Oberflächenwiderstände von UP 9, A6 (jew. 5 Gew.%) mit der Synergiemischung (4 Gew.% UP 9 + 1 Gew.% A6) an Reaktivplättchen unter Normalklimabedingungen.....	160
Abb. 142: Mittelwerte des spezifischen Oberflächenwiderstandes nach Konditionierung im Normal- bzw. im Trockenklima.....	161
Abb. 143: Auswertung der Pulverlackierung für intrinsisch funktionalisierte SMC 2-Platten (Konditionierung: Normalklima) .....	162
Abb. 144: Auswertung der Pulverlackierung für intrinsisch funktionalisierte SMC 2-Platten (Trockenklima).....	163
Abb. 145: Brookfield-Viskositäts-Messung an SMC 2 und modifizierten Varianten.....	164
Abb. 146: Dynamische Viskositätsuntersuchung der Prepreg-Aushärtung im Platte-Platte-Viskosimeter.....	165
Abb. 147: Vergleich der Onsettemperatur verschiedener Rezepturen für die DSC-Messung am SMC-Prepreg und der SMC-Platte.....	166
Abb. 148: Vergleich der mittleren Zugfestigkeit verschiedener SMC 2-Varianten .....	167

---

Abb. 149: Spezifischer Oberflächenwiderstand für die einzelnen Materialvarianten nach Konditionierung im Normal- und Trockenklima .....	168
Abb. 150: Langzeitverhalten des Additivs UP 9 in SMC 2 Platten.....	169
Abb. 151: Brookfield-Viskositäts-Messungen während der Reifephase.....	170
Abb. 152: Sichtprüfung der SMC-Prepregs vor dem Pressen .....	171
Abb. 153: Vergleich der Onsettemperaturen von Proben mit unterschiedlicher UP 9 Konzentration; DSC-Messung an SMC-Bulk und SMC-Platte .....	172
Abb. 154: Vergleich der Temperatur des Reaktionsmaximums von Proben mit unterschiedlicher UP 9 Konzentration; DSC-Messung an SMC-Bulk und SMC-Platte .....	173
Abb. 155: Vergleich der mittleren Zugfestigkeiten der SMC 2-Varianten .....	174
Abb. 156: Vergleich der mittleren Dehnung bei der Zugfestigkeit der SMC 2 Varianten .....	175
Abb. 157: Beschichtungsergebnisse mit Pulverlack (Klarlack Interpon) für die normalklimatisierten SMC 2-UP 9-Materialvarianten .....	176
Abb. 158: Beschichtungsergebnisse bei Verwendung von Klarlack Interpon für die trockenklimateilisierten SMC 2-UP 9 Materialvarianten.....	177
Abb. 159: Beschichtungsergebnisse bei Verwendung von Decklack Interpon (melonengelb) für die normalklimatisierten SMC 2-UP 9 Materialvarianten .....	178
Abb. 160: Sichtprüfung der Beschichtungsergebnisse entsprechend Abb. 159 .....	179
Abb. 161: Mittelwerte des spezifischen Oberflächenwiderstands für Normal- und Trockenklima .....	181

## Tabellen

Tab. 1: Mitarbeitende Projektpartner mit Kurzprofil.....	3
Tab. 2: Projektpartner und deren Aufgaben.....	4
Tab. 3: Quantitative Analyse des Übersichtsspektrums der Probe SMC 1 (aus Abb. 17).....	25
Tab. 4: Chemische Elemente in der Oberfläche unterschiedlicher SMC-Rezepturen.....	25
Tab. 5: Ergebnisse der DSC-Messungen zur Reaktivität der SMC-Typen .....	35
Tab. 6: Ergebnisse der DSC-Messungen zur statistischen Sicherheit an SMC 1-IK-Matten (29% GF) zu Beginn des Verarbeitungsfensters (Charge 2, 27. KW) .....	37
Tab. 7: Statistische Auswertung der DSC-Daten aus Tab. 6 .....	37
Tab. 8: Press-Programm zur Evaluierung von Pressfehlern .....	42
Tab. 9: Untersuchungen zur statistischen Sicherheit der Werte zur Restreaktivität an SMC 1-Platten (29% GF, 12. KW, Pressdruck: 164 bar, Presszeit: 50s) .....	43
Tab. 10: Ergebnisse nicht-isothermer DSC-Messungen für SMC 2_27. KW unter Variation des Trennmittels .....	55
Tab. 11: Restreaktivität in einem industriell gefertigten Heckdeckel des A 209 in Abhängigkeit von der Bauteildicke .....	58
Tab. 12: Restreaktivität in einer industriell gefertigten Batterieabdeckung/ Stapler/ Jungheinrich in Abhängigkeit von der Bauteildicke .....	59
Tab. 13: Restreaktivität in Abhängigkeit von der Strahlendosis .....	67
Tab. 14: Restreaktivität und Oberflächeneigenschaften nach Bulkhärtung mit niedrigen Einzeldosen/ statische Kontaktwinkel .....	70
Tab. 15: Beschichtungsqualität von SMC 2-Pressplatten: Vergleich ohne/ mit E- Bestrahlung.....	70
Tab. 16: DSC-Untersuchungen zum Einfluss der Vorbehandlung auf Heckklappenteile <i>ohne IMC</i> -Beschichtung (Ausgangsreaktivität der Matte: 37 J/g) .....	77
Tab. 17: DSC-Untersuchungen zum Einfluss der Vorbehandlung auf Heckklappenteile <i>mit</i> <i>IMC</i> -Beschichtung (Ausgangsreaktivität der Matte: 37 J/g).....	77
Tab. 18: Kontaktwinkel/ Rauigkeitsmessungen zum Einfluss der Vorbehandlung auf Heckklappenteile <i>ohne IMC</i> -Beschichtung.....	79
Tab. 19: Kontaktwinkelmessungen zum Einfluss der Vorbehandlung auf Heckklappenteile <i>mit IMC</i> -Beschichtung.....	79
Tab. 20: Haftfestigkeitsprüfungen von SMC 5-C 216 Heckklappenteilen unter Variation der Vorbehandlung .....	81
Tab. 21: Ergebnisse der DSC-Messungen in Abhängigkeit von Strahlungsintensität und Strahlungsdosis für SMC 2 Pressplatten nach Randschichthärtung.....	83
Tab. 22: Ergebnisse der Haftfestigkeit nach Lackaufbau auf SMC 2/ Randschichthärtung in Abhängigkeit von Strahlungsintensität und -dosis .....	84
Tab. 23: Ergebnisse der DSC-Messungen in Abhängigkeit von Strahlungsintensität und Strahlungsdosis für SMC 2 Pressplatten nach Randschichthärtung/ Bulkphase.....	85

---

Tab. 24: Restenthalpie nach oberflächennaher Probeentnahme von SMC 5 bei einer Strahlungsintensität von 0,6 MeV .....	86
Tab. 25: Ergebnisse der Haftfestigkeit nach Beanspruchung für einen OEM-Schichtaufbau nach Powerwash für SMC 5 mit IMC nach Elektronenbestrahlung .....	88
Tab. 26: Ergebnisse der Haftfestigkeit nach Beanspruchung für einen OEM-Schichtaufbau nach Powerwash für SMC 5 ohne IMC nach Elektronenbestrahlung .....	89
Tab. 27: Optimierung der ESH-Bedingungen der SMC 2 Prüfplatten .....	95
Tab. 28: Untersuchungen zum Einfluss von Vorbehandlungsmethoden und Additivierung auf die Oberflächeneigenschaften und die Lackierbarkeit von SMC 2-Pressplatten .....	98
Tab. 29: Auswertung der Oberflächencharakterisierung .....	99
Tab. 30: Auswertung des Multisteinschlagtests .....	100
Tab. 31: Restreaktivität von SMC 2 (MAN) nach verschiedenen Vorbehandlungskombinationen in Abhängigkeit vom eingesetzten Additiv .....	103
Tab. 32: Restreaktivität von SMC 2 (MAN) nach verschiedenen Vorbehandlungskombinationen mit E-strahlbehandlung in Abhängigkeit vom eingesetzten Additiv .....	103
Tab. 33: Rauigkeitsparameter zu Abb. 94 .....	109
Tab. 34: Rauigkeitsparameter zu Abb. 98 .....	111
Tab. 35: Rauigkeitsparameter zu Abb. 102 .....	113
Tab. 36: Spezifischer Oberflächenwiderstand starker (gelb) und schwacher Polyelektrolyte in Abhängigkeit von der Konditionierung .....	138
Tab. 37: Spezifischer Oberflächenwiderstand der endgruppenfunktionalisierten UP-Harze im Vergleich zum Ausgangsharz .....	141
Tab. 38: Ergebnisse zur Applikation der Syntheseprodukte als Primer .....	143
Tab. 39: Anteilige Einarbeitung von KS-32 in das SMC 2-Harz .....	143
Tab. 40: Anteilige Einarbeitung von KS-42 in das SMC 2-Harz .....	144
Tab. 41: Kennzahlen der Komponenten der SMC 2 Rezeptur .....	145
Tab. 42: Oberflächenwiderstand nach Applikation der Syntheseprodukte .....	146
Tab. 43: Ergebnisse der Applikation der Polykondensationsprodukte .....	149
Tab. 44: Antistatische Wirkung von Carbon Black in Abhängigkeit von der Konzentration .....	156
Tab. 45: Antistatische Wirkung von unfunktionalisierten CNT's in Abhängigkeit von der Konzentration .....	157
Tab. 46: Sichtprüfung der Eindickung von funktionalisierten Prepregs nach 39 Tagen .....	172

## Gleichungen

Gleichung 1: Verdickungsreaktion der SMC-Matten.....	33
Gleichung 2: Radikalische Copolymerisation im SMC-Material.....	33
Gleichung 3: Verwendung von Styrol-4-sulfonsäure Natriumsalz in der Vernetzungsreaktion .....	140
Gleichung 4: Synthese eines anionischen Polyelektrolyten durch Endgruppenfunktionalisierung (KS-11).....	140
Gleichung 5: Synthese eines kationischen Polyelektrolyten durch Endgruppenfunktionalisierung (KS-14).....	141
Gleichung 6: Veresterung der Hydroxy- und Säureendgruppen (KS-32 + KS-42).....	141
Gleichung 7: Zweistufige Modifizierung der Doppelbindungen im UP-Harz (KS-41) .....	142
Gleichung 8: Bromierung der Doppelbindungen, Quarternisierung (KS-44) .....	142
Gleichung 9: Polykondensation von Maleinsäureanhydrid und Ethylenglycol in Schmelze (KS-45).....	146
Gleichung 10: Veresterung der Hydroxy- und Säureendgruppen (KS-46 + KS-47).....	146
Gleichung 11: Synthese eines Polykondensates aus Ethylenglycol und einem aliphatischen quarternären Ammoniumsalz (KS-59).....	147
Gleichung 12: Synthese eines Polykondensates aus Ethylenglycol und einem aromatischen quarternären Ammoniumsalz (KS-67).....	147
Gleichung 13: Synthese eines Polykondensates aus Ethylenglycol, Maleinsäureanhydrid und einem Salz der Zitronensäure (KS-86).....	148
Gleichung 14: Synthese eines Polykondensates aus Maleinsäureanhydrid und einem aliphatischen Diol (KS-98) .....	148
Gleichung 15: Synthese eines Polykondensates aus Maleinsäureanhydrid und einem Ester mit einer Salzfunktionalität (KS-104).....	148
Gleichung 16: Synthese eines Polykondensates aus Maleinsäureanhydrid und einem Ester der ein quarternäres Ammoniumsalz trägt (KS-105).....	148
Gleichung 17: Synthese von Additiv UP 9 aus Maleinsäureanhydrid und Glycidyltrimethylammoniumchlorid .....	149
Gleichung 18: Synthese von Additiv UP 5 aus Phthalsäureanhydrid und Glycidyltrimethylammoniumchlorid .....	150

## Abkürzungen

ADSA	Kontaktwinkelmessung (Axisymmetric Drop Shape Analyses)
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AP	Arbeitspaket
BMC	bulk moulding compounds
CFK	kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff (lat.: Kohlenstoff = Carbon)
CNT	carbon nanotubes
EP	Epoxid
EPS	Electrostatic Powder Spraying (Sprühpistolentechnik)
ESH	Elektronenstrahlhärtung
FTIR-ATR	Infrarotspektroskopie
GF	Glasfaser
Gt	Gitterschnitt
HDF	Hochdichte Faserplatte (Holzwerkstoff) ; engl.: high density fibreboard
HT-Lack	Hochtemperaturlack (hohe Pulver-Schmelztemperatur: 170...200°C)
IR	infrarot
MDF	Mitteldichte Faserplatte (Holzwerkstoff); engl.: medium density fibreboard
Nfz	Nutzfahrzeug
NT-Lack	Niedrigtemperaturlack (niedrige Pulver-Schmelztemperatur: ca. 130°C)
OEM	Originalausrüstungshersteller (engl.:Original Equipment Manufacturer)
PES	Polyester
PM	Platte Mitras
PP	Platte Polytec
PP	Polypropylen
SMC	sheet moulding compounds
STIR	Selektiv Transformiertes InfraRot
UV	ultraviolett
WBL	Wasserbasislack
WPC	wood plastic compounds (Holz-Kunststoff-Werkstoff)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

## Formeln

Symbol	Bedeutung	Einheit
$m_{ab}$	Masseabnahme	g
$m_{pu}$	Masse des Pulvers	g
$m_{zu}$	Massezunahme	g
$rF$	relative Luftfeuchte	%
$T_O$	Temperatur der oberen Seite (Lack-Seite)	°C
$T_U$	Temperatur der unteren Seite (Rückseite SMC)	°C

## 0 Einleitung

Ziel des Projektes ist es, effektive und umweltfreundliche Beschichtungsverfahren zu entwickeln, die die Anwendungsbreite faserverstärkter Kunststoffe, wie SMC und BMC, als Zukunftswerkstoffe um ein vielfaches erhöhen werden. Dazu ist es notwendig, die Zusammenhänge zwischen der Struktur der SMC-Materialien, der daraus resultierenden Substratoberflächeneigenschaften und der Lackierbarkeit dieser Oberflächen besser zu verstehen, sowie die technologischen Möglichkeiten des SMC-Einsatzes durch effektivere Lackierverfahren zu erweitern.

---

---

### Prozesssichere Beschichtung faserverstärkter Kunststoffe

---

---



Abb. 1: SMC als inhomogener und problembehafteter Werkstoff



## **Teilthemen der geförderten Projektpartner**

**Teilthema 1:** (Verantwortlich: Zentrum für angewandte Forschung und Technologie e.V. (ZAFT))

Untersuchung und Entwicklung spezifischer Vorbehandlungsmethoden zur Pulverlackierung von SMC bis zur technologische Umsetzung

**Teilthema 2:** (Verantwortlich: Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden (IPF) e.V.)

Charakterisierung der Lackierbarkeit der SMC-Materialien durch physikalisch-chemische, mikroskopische und spektroskopische Methoden

**Teilthema 3:** (Verantwortlich: Institut für Holztechnologie Dresden gemeinnützige GmbH (IHD))

Entwicklung und Bewertung einer Beschichtungstechnologie für faserverstärkte Kunststoffe

**Teilthema 4:** (Verantwortlich: IBT InfraBioTech GmbH, (IBT))

Entwicklung einer Technik und Technologie zur Aushärtung von Pulverlacken auf SMC durch ein Selektives Transformiertes InfraRot STIR<sup>®</sup>

**Teilthema 5:** (Verantwortlich: BENSELER Sachsen GmbH & Co. KG (ehemals OZF))

Durchführung praxisrelevanter Beschichtungen von faserverstärkten Kunststoffen und Bestätigung der Projektergebnisse an ausgewählten Referenzmustern

Tab. 1: Mitarbeitende Projektpartner mit Kurzprofil

Projektpartner		Ansprechpartner	Kurzprofil
	Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.	Frau Dr. Gedan-Smolka	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polymerforschungseinrichtung;</li> <li>- anwendungsorientierte Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Materialforschung</li> </ul>
	Institut für Holztechnologie Dresden gemeinnützige GmbH	Herr Dr. Emmler	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Holzforschungsinstitut;</li> <li>- anwendungsorientierte Forschung zur Nutzung des Rohstoffes Holz</li> <li>- Oberflächenlackierverfahren und elektrostatische Prüfung</li> </ul>
	Zentrum für angewandte Forschung und Technologie e.V. Dresden	Herr Prof. Bauer	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Förderung und Durchführung von Forschungs- und Entwicklungsaufg. sowie Technologietransfer</li> <li>- selbständige Einrichtung an der HTW Dresden</li> </ul>
	Akzo Nobel Powder Coatings GmbH, Bensheim	Herr A. Müller	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Entwicklung, Produktion und Vertrieb von Pulverlacken</li> </ul>
	BENSELER Sachsen GmbH & Co. KG (ehemals OZF), Frankenberg	Herr Dr. Müller	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Unternehmen für Oberflächenbeschichtung</li> <li>- größter Lohnbeschichter in Sachsen</li> <li>- Kernkompetenzen auf den Gebieten Vorbehandlung, Pulver- und Flüssiglackierung</li> </ul>
	Daimler AG, Sindelfingen	Herr Kettemann	<ul style="list-style-type: none"> <li>- führender Hersteller von Automobilen und Nutzfahrzeugen</li> </ul>
	IBT.InfraBioTech GmbH, Freiberg	Herr Dr. John	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Entwicklung von Technologien und Techniken auf Basis des speziellen Infrarot STIR®</li> <li>- Entwicklung, Produktion und Verkauf von speziellen keramischen Strahlern</li> </ul>
	Jungheinrich AG, Norderstedt	Herr Schmidt	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Anbieter in den Bereichen Flurförderzeug-, Lager- und Materialflusstechnik</li> </ul>
	Polytec Composites Germany GmbH, Gochsheim	Herr Kühfusz	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hersteller von SMC-Formteilen</li> </ul>
	Mitras Composites Systeme GmbH, Radeburg	Herr Knöbel	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lieferant für glasfaserverstärkte Kunststoffkomponenten</li> </ul>
	Karl Wörwag Lack- und Farbenfabrik GmbH & Co.KG, Stuttgart	Herr Hiller	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Herstellung von Flüssig- und Pulverlacken für die allgemeine und Automobilindustrie</li> </ul>

Die im Projektteam durchgeführten Arbeiten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Tab. 2: Projektpartner und deren Aufgaben

Projektpartner	Aufgaben im Projekt
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Einsatz von physikalisch-chemischen, strukturellen, mikroskopischen und spektroskopischen Methoden, die eine umfassende Charakterisierung der SMC-Materialien sowie der Grenzflächenwechselwirkungen zwischen SMC-Oberfläche und Pulver- bzw. UV-Lack erlauben.</li> <li>- Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von SMC-Materialien</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Untersuchung zur Auswirkung verschiedener Vorbehandlungsverfahren auf die Haftfestigkeit der Beschichtung</li> <li>- Entwicklung zur Beschichtungstechnologie für Pulverlacke und UV-Flüssiglacke</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Projektkoordination</li> <li>- Umsetzung der Ergebnisse in praxisrelevanten Beschichtungsversuchen an ausgewählten Referenzmustern</li> <li>- Bewertung von Oberflächen und Schichtsystemen</li> <li>- Ausgewählte Untersuchungen an den Beschichtungsmaterialien</li> <li>- Entwicklung zur Beschichtungstechnologie für Pulver- und Flüssiglacke</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bereitstellung geeigneter Pulverlacke, modifiziert hinsichtlich der Lackeigenschaften für Einsatz auf SMC</li> <li>- Unterstützung und Durchführung von Beschichtungsversuchen und Prüfungen</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Umsetzung der Pulverbeschichtung an SMC-Formteilen</li> <li>- Durchführung von Praxistest im Sportartikel- und Freizeitmarkt (Schleifbarkeit)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Erstellen der Qualitätsanforderungen und Unterstützung</li> <li>- Auswertung der Versuchsergebnisse, Projektkontrolle und -begleitung</li> <li>- Unterstützung der Haftungsuntersuchungen (Twistometer)</li> <li>- Versuchsmöglichkeiten für UV-Lackierung von 3D-Bauteilen?</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Entwicklung einer Technik und Technologie zur Aushärtung von Pulverlacken auf SMC durch ein Selektives Transformiertes InfraRot STIR®</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Qualitätsanforderung und Bewertung lackierter SMC-Teile</li> <li>- Bereitstellung von Musterteilen, Mitarbeit bei der Qualitätsbewertung lackierter SMC- Teile</li> <li>- Projektkontrolle und -begleitung</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Herstellung von Formteilen aus modifizierten Harzmatten (SMC-Ausgangsmaterial) sowie Bereitstellung von Untersuchungsmustern</li> <li>- Verarbeitung von pulverlackierbarem SMC-Basismaterial</li> <li>- Planung von Umsetzungsmöglichkeiten bei erfolgreichem Projekt im eigenen Haus</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Entwicklung von SMC-Bauteilen mit fehlerfreien Oberflächen</li> <li>- Modifizierung von SMC (Verbesserung der Leitfähigkeit) während des Herstellungsprozesses</li> <li>- Festlegung von Anforderungsprofilen</li> <li>- Musterbereitstellung (SMC-Formteile)</li> <li>- Bereitstellung von Anlagenkapazität zur Umsetzung neuer Beschichtungsverfahren von SMC</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Durchführung werkstoffabhängiger Lackmodifizierungen entsprechend Grenzflächeneigenschaften (Fließverhalten, Härte, Kratzfestigkeit, Überlackierbarkeit)</li> <li>- Bereitstellung von UV-Flüssiglacken für den SMC-Einsatz im Automobilbereich</li> <li>- Unterstützung und Durchführung von Beschichtungsversuchen und Prüfungen</li> </ul>

Faserverstärkte Kunststoffe und speziell solche mit einer Glasfasermatrix finden heute als moderne, innovative Konstruktionswerkstoffe zunehmend breite industrielle Anwendung. Metalle, Glas, Keramik, Holz und Naturfasern werden dabei durch synthetische Polymere ergänzt und ersetzt, die eine vernünftige Alternative zu verstärkten Umweltauflagen und wachsenden Qualitätsansprüchen der Industrie darstellen. Die Vorteile von Kunststoffen sind hierbei

- sehr breite Gestaltungsmöglichkeiten
- großes Eigenschaftsspektrum
- Möglichkeit wirtschaftlicher Fertigung in großen Stückzahlen.

Glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) zeichnen sich gegenüber konventionellen Werkstoffen neben den positiven Eigenschaften der Kunststoffe durch eine größere Festigkeit aus. Diese bemerkenswerten Festigkeiten, bedingt durch die Glasfasermatrix im Werkstoff, eröffnen gerade diesen Materialien fortschreitend neue Anwendungsgebiete. Durch ihre nahezu unbegrenzte Vielfalt in Bindemitteltyp und Formulierungsmöglichkeiten werden Kunststoffe allgemein und glasfaserverstärkte Kunststoffe im Besonderen für ihre jeweiligen Anforderungen und späteren Anwendungen „zugeschnitten“.

Anfänglich wurden diese Materialien selten lackiert. Im Vordergrund damals stand das Einfärben der kompletten Polymermatrix. Steigende Anforderungen an Gebrauchseigenschaften und Ästhetik der Kunststoffteile führten bald zu ihrer Beschichtung. Beginnend mit der Beschichtung von Fernsehgehäusen, Sportgeräten und Automobilteilen entwickelte sich die industrielle Kunststofflackierung zu einer mittlerweile weit verbreiteten Beschichtungstechnologie. Dieser Prozess wurde vor allem durch die Autoindustrie vorangetrieben. Heute beträgt der Anteil von Kunststoffteilen an einem Automobil auf Grund ihres vergleichsweise niedrigen spezifischen Gewichts bereits ca. 10%, wobei nahezu sämtliche sichtbaren Automobilteile lackiert werden. Die Aufgaben von Beschichtungen auf Kunststoffen sind ihr Schutz gegen UV-Strahlen, Schadstoffen (z.B. Atmosphärenteilchen) und mechanischen Einflüssen; die dekorative Aufwertung ausgespannter Oberflächen und die Glättung des Untergrundes z.B: bei faserverstärkten Materialien.

Glasfaserverstärkte Kunststoffe und hier speziell Sheet Molding Compounds (SMC) – Prepreg mit länger geschnittenen Glasfasern - und Bulk Moulding Compound (BMC) - Prepreg mit kürzer geschnittenen Glasfasern - zeichnen sich durch ihre erzielbare Oberflächengüte aus. SMC-Teile, gefertigt nach speziellen Rezepturen, können heute bereits in Class-A-Qualität

lackiert werden. Nachteilig bei der SMC-Fertigung ist jedoch, dass das Auftreten von Oberflächenfehlern noch nicht vollständig vermieden werden kann und gerade bei nachfolgenden Lackierungen durch Fehlstellen erheblich beeinträchtigt sind (s. Abb. 2). Das bedeutet, dass zur Erzielung von Class-A-Qualitäten oftmals erhöhter Aufwand notwendig ist und somit zusätzliche Kosten entstehen.

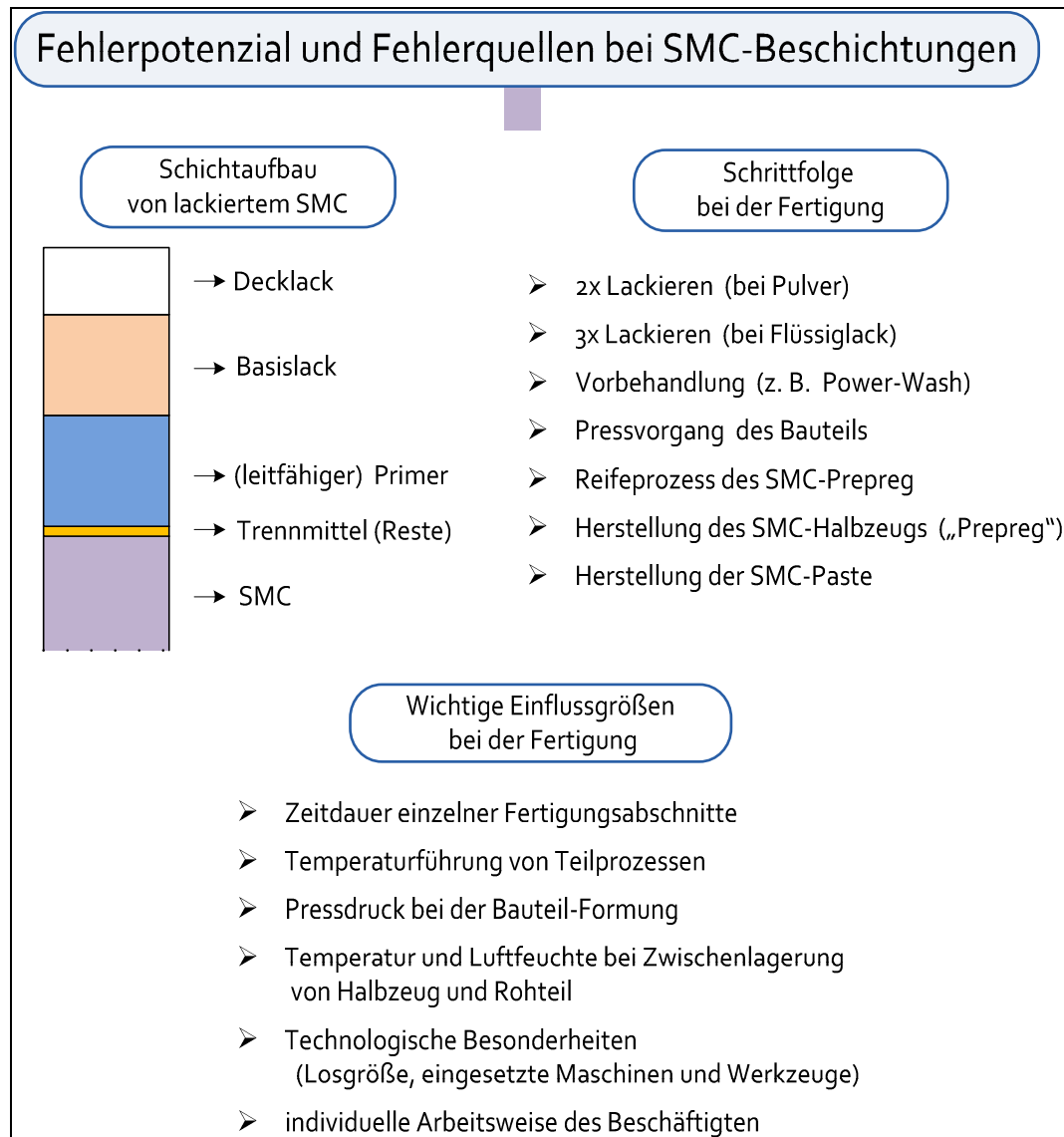


Abb. 2: Fehlerpotential und Fehlerquellen bei der SMC-Beschichtung

Das Produktionsvolumen von Sheet Moulding Compounds (SMC) und Bulk Molding Compounds (BMC) hat bereits beträchtliche Ausmaße erreicht. In Europa wurden nach Angaben der AVK 2005 etwa 268 500 t SMC und BMC hergestellt, das entspricht einem Marktanteil von etwa 26% bei den glasfaserverstärkten Kunststoffen [1]. Fast 40% des Produktionsvolumens von SMC wird jeweils in der Automobilindustrie und in der Elektroindustrie eingesetzt. Beim Einsatz von SMC-Bauteilen mit hohen Anforderungen in der Autoindustrie ergeben sich nachfolgende Vorteile gegenüber von adäquaten Metallallteilen:

- Gewichtsreduzierung und Materialkosteneinsparung
- höhere Designfreiheit (keine Beschränkung bzgl. des Umformgrades)
- Möglichkeit des Direkteinbaus von elektronischen Bauteilen (SMC ist durchlässig für elektromagnetische Wellen)
- Ausdehnungskoeffizient von SMC ähnlich dem von Stahl
- Temperaturbeständigkeit bis 200°C (SMC-Bauteile können zusammen mit der Blechkarosserie industriell lackiert werden)

SMC-Bauteile werden aus Prepregs im Fließpressverfahren hergestellt. Das in Mattenform vorliegende Halbzeug wird maßgerecht zugeschnitten und in Hochdruckpressen mit Schließkräften bis zu 50.000 kN zum Formteil gepresst. Die Pressparameter und die Steuerung des Pressvorganges (hierbei ist ein exaktes Verhältnis von Fließvorgang mit schnellem Ausfließen der Werkzeugkavität und Druckaufbau für nachfolgendes Aushärten des Bauteiles) sind für die Bauteileigenschaften von entscheidender Bedeutung. Die Herstellung der SMC-Halbzeuge (Prepregs) selbst erfolgt durch Aufrakeln der flüssigen SMC-Harzmischung auf eine Trägerfolie. Durch Einstreuen von definiert geschnittenen Glasfasern auf die Folie und Abdecken des Faserbettes mit einer weiteren mit SMC-Harzmischung versehenen Folie entsteht durch Aufrollen das SMC-Halbzeug.

Die SMC-Paste wird durch Vormischen folgender Bestandteile hergestellt:

- 12 – 15% ungesättigtes Polyesterharz (z.B. Fumarsäurebasirendes Harz)
- 40 – 45% mineralische Füllstoffe (z.B. Kreide oder Gesteinsmehl)
- 30 – 40% Glasfasern (mit entsprechender Schlichte)
- Styrol (Lösungsmittel, Reaktivverdünner und Schrumpfinhibitor)
- Eindickmittel (Metalloxide z.B. Magnesiumoxid, Kalziumoxid, Zinkoxid)
- Thermoplastische Zusätze
- Peroxide

Dabei werden hinsichtlich des Viskositätsniveaus des SMC-Halbzeuges grundsätzlich verschiedene Anforderungen gestellt. Einerseits werden niedrige Viskositäten zur allseitigen Umhüllung und Imprägnierung der Glasfasern verlangt, während andererseits zur Vermeidung von Separationserscheinungen innerhalb des Gemisches bei der anschließenden Lagerung der Matten hohe Viskositäten erforderlich sind. Die rezeptierten Eindickmittel bewirken einen schnellen Viskositätsanstieg nach der Imprägnierung bei der Lagerung. Dabei kommt es zur Salzbildung zwischen Metalloxid und dem ungesättigten Polyesterharz. Die Eindickungsreaktion läuft zu Beginn der Reaktionsprozesse parallel zur eigentlichen Polymerreaktion (Radikalkettenmechanismus) ab. Die Steuerung und Beherrschung der Reaktionsprozesse und die Einhaltung der definierten Reaktionsbedingungen haben letztlich entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des SMC-Teiles und seine Lackierbarkeit.

Folgende zwei grundlegende chemische Prozessschritte laufen bei der SMC-Herstellung z. T. parallel ab und müssen koordiniert werden.

1. Eindickungsreaktion:



2. Polymerisation:





Die Beschichtung von SMC bereitet Probleme wegen der herstellungsbedingten oftmals heterogenen Oberfläche und möglicher Materialinhomogenitäten und kann bei Lackierung zu Popping (Nadelstichen, Poren, Mikrolunker), Kantenausgasungen, Lang- und Kurzwelligkeit und bei dickwandigeren Materialpartien zu Einfallstellen führen. Weiterhin können unterschiedliche Zuschlagstoffe in der Matrix und eingesetzte Trennmittel Haftungsstörungen hervorrufen.

Bei Verwendung von SMC in der Automobilindustrie im Fahrzeugaußenbereich werden die sehr hohen Standards für lackierte Fahrzeugflächen auf lackierte SMC-Teile transformiert. SMC-Teile können grundsätzlich auf Grund ihrer Materialeigenschaften und ihrer Konstitution zusammen mit der übrigen Metallkarosse die mehrstufige Lackierstrecke für Flüssiglacke des Automobilherstellers durchlaufen. Dabei ergeben sich beim derzeitigen Stand der Technik wegen der werkstoffimmanenten Problemzonen immer wieder Schwierigkeiten bei der Beschichtung von SMC-Teilen mit Flüssiglacken und anderen Beschichtungsstoffen. Das führt zu unakzeptablen Ausschussquoten und Nacharbeiten. Das Pulverlackieren von SMC-Bauteilen wird z. Zt. noch nicht großtechnisch beherrscht.

Ziel dieses Verbundprojektes ist es, die Prozesssicherheit für Beschichtungsverfahren von SMC- und BMC-Materialien bedeutend zu erhöhen und somit die Einsatzbreite dieser Zukunftswerkstoffe nachhaltig zu erweitern. Die Arbeiten an diesem Thema werden das Verständnis der Zusammenhänge zwischen Materialstrukturen und Oberflächenbeschaffenheit als Resultat des Herstellungsprozesses von SMC und BMC einerseits und der derzeitigen technologischen Möglichkeiten zur ihrer Beschichtung andererseits erhöhen und somit ihre technologischen Einsatzmöglichkeiten nachhaltig erweitern. Dabei werden auch technologisch neue Wege beschrritten werden, z.B. bei der Pulverlackierung von SMC und BMC und der dazugehörigen Technologie und Beschichtungstechnik.

# **1 AP: Charakterisierung der Lackierbarkeit von SMC-Materialien durch physikalisch-chemische, mikroskopische und spektroskopische Methoden**

Hauptverantwortlich: IPF

Mitarbeit: Mitras, Polytec, Wörwag, Daimler, IHD, ZAFT

Die Charakterisierung der Lackierbarkeit von SMC-Materialien beinhaltet grundlegende Untersuchungen zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Struktur und chemischer Zusammensetzung der SMC-Materialien im Bulk und in der Oberflächenregion mit dem Ziel, die hohe Anzahl von Fehlern zu verringern, die im Lackierprozess von SMC-Bauteilen auftreten. Die Untersuchungen der SMC-Materialien sollen insbesondere Aussagen liefern über

- die Heterogenität in der chemischen und morphologischen Zusammensetzung
- die Anreicherung bestimmter Komponenten an der Oberfläche
- die Ausgasungsprozesse im technologischen Ablauf der Lackierung
- den Zusammenhang zwischen SMC-Herstellungsbedingungen und der Oberflächentopographie
- den Einfluss von Vorbehandlungsprozessen auf die Oberflächenqualität und über den
- Einfluss der Additivierung

Die Grundlagenuntersuchungen an den SMC-Substratmaterialien wurden durch die umfassende Diagnostik von Fehllackierungen (Teile aus der Industrie) und die Untersuchung der Lackierprozesse unterstützt.

Mit Hilfe einer umfassenden Literatur- und Patentstudie, einer umfangreichen Fehlerdiagnostik von lackierten Proben der Firmen Wörwag und OZF und Untersuchungen von Musterplatten konnte im Berichtszeitraum ein Problemkatalog erarbeitet und gemeinsam mit den beteiligten Firmen abgeglichen werden, der nun zur Prozessoptimierung mit herangezogen werden kann.

Anhand der Literaturrecherche und Erfahrungen aus unserem Haus (IPF) wurde festgestellt, dass die Harzmatte (Prepreg) unbedingt in die Untersuchungen mit einzubeziehen ist. Die Begutachtung dieser Halbzeuge ist für die Beurteilung der gehärteten Proben unabdingbar. Des-

wegen wurde diese Arbeitsaufgabe zusätzlich in das Projekt aufgenommen. Als Untersuchungsmethoden für diesen Zweck wurden die Thermogravimetrie und die Rheologie ausgewählt.

Für die umfassende Charakterisierung von Festkörperoberflächen standen uns verschiedene Methoden zur Verfügung, die im Berichtszeitraum für die SMC-Bauteiloberflächen evaluiert wurden. Dafür wurden Pressplatten (Probekörper) zunächst unter Variation von Druck/ Härtezeit/ Menge/ Einlegemuster in Zusammenarbeit mit der Firma Mitras hergestellt. Die dafür erforderlichen Matten wurden von der Firma Polytec bereit gestellt. Um verschiedenen Anforderungen der Industriepartner gerecht zu werden, wurden Prepregs mit vier unterschiedlichen Rezepturen (Automotive- 1K-System, Automotive Mehrkomponentensystem, SMC für Nutzfahrzeuge, Industrie-SMC für allgemeine Anwendungen und zwei PKW-Rezepturen) zur Verfügung gestellt. Die Arbeiten haben gezeigt, dass die entsprechenden Untersuchungen für jede Rezeptur separat notwendig sind, was mit einem sehr hohen zeitlichen Aufwand verbunden ist.

Das von Mitras eingesetzte Presswerkzeug wurde für diese Untersuchungen im Rahmen des Projektes entwickelt und gebaut. Pro Rezeptur wurden 30 Platten mit teilweise unterschiedlichen Pressbedingungen hergestellt. Die Firma Polytec hatte für das Projekt ein Verarbeitungsfenster von vier Wochen vorgeschlagen. Es wurden jeweils am Anfang und am Ende des Fensters Pressversuche durchgeführt. (insg. 60 Platten pro Rezeptur) Die Probekörper wurden zunächst visuell begutachtet und dann nach einem bestimmten Raster unter dem Mikroskop begutachtet. Anschließend erfolgte eine tiefgehende Charakterisierung der Platten mit ausgewählten oberflächensensitiven Analysenmethoden.

Untersuchungen unter Variation von Art und Anteil verschiedener Additive wurden im Zuge der Testung der verschiedenen Rezepturen realisiert. Als großer Erfolg der Projektarbeit ist die Rezepturweiterentwicklung von SMC 2 in Zusammenarbeit mit der Firma Polytec zu werten.

Schwerpunkt der Projektbearbeitung war eine komplexe Untersuchungsmatix, die in Zusammenarbeit zwischen den Fa. Polytec, Fa. Wörwag, IPF und ZAFT entstanden war. Hierbei wurde die Charakterisierung der Substrat- und Oberflächeneigenschaften (Abb. 1) parallel zu den industriell üblichen Lackhaftungstests vorgenommen.

Umfangreiche topographische Untersuchungen dienten zur Optimierung des Herstellungsprozesses, ließen Schlussfolgerungen zur Anlagentechnik/ Verarbeitungstechnologie zu und flos-

sen gleichzeitig in die Erarbeitung eines Strukturmodells ein. Das Modell soll für den Anwender eine einfache Möglichkeit darstellen, durch Optimierung der Herstellungsbedingungen die Oberflächeneigenschaften entsprechend der spezifisch vorliegenden Qualitätsansprüche optimal zu gestalten und Toleranzen aufzuzeigen.

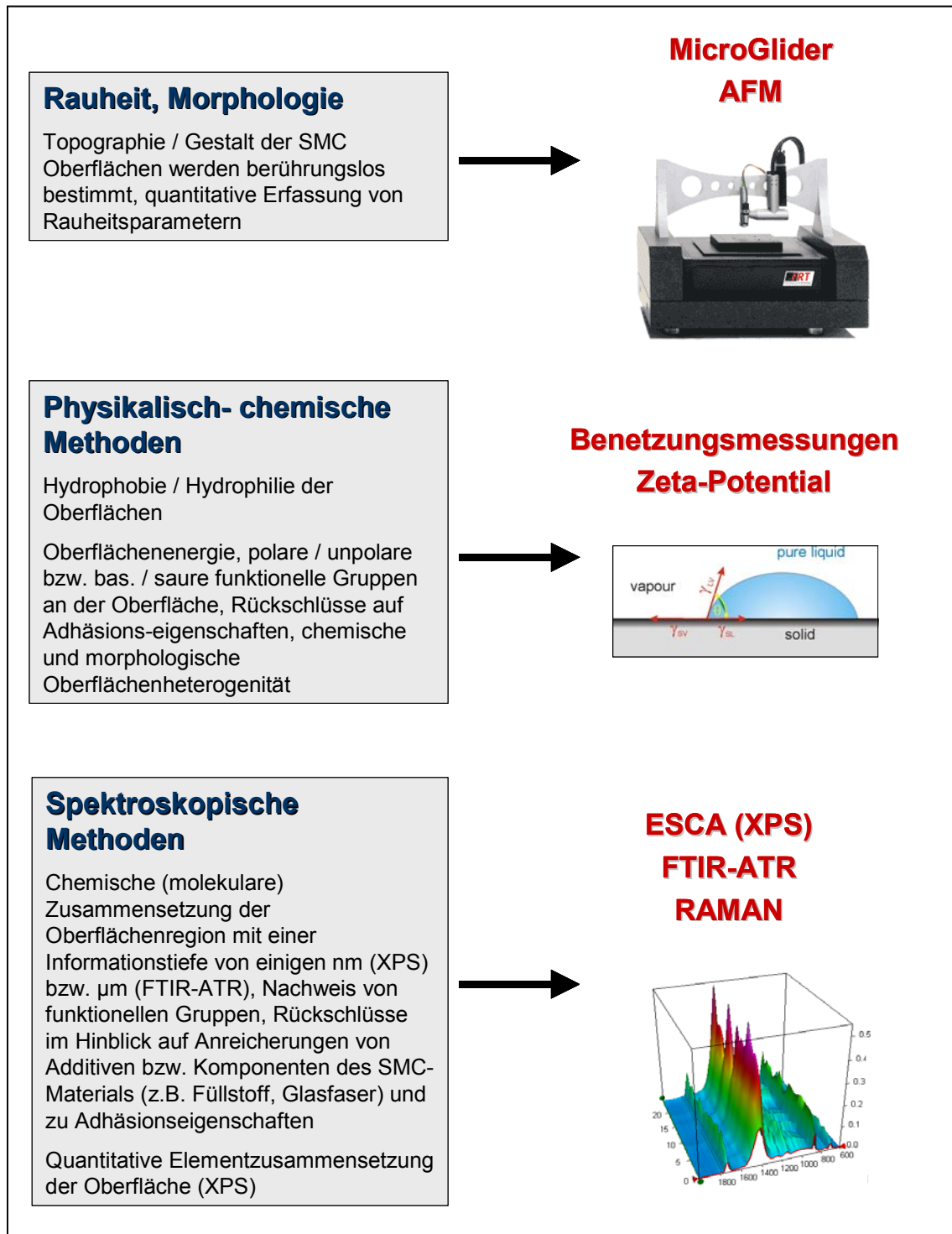


Abb. 3: Methodenevaluierung zur analytischen Erfassung der Oberflächeneigenschaften

### **1.1 Methodenevaluierung und Gesamtkonzept zur analytischen Erfassung der Oberflächeneigenschaften**

Zur Charakterisierung der Lackierbarkeit von Kunststoffoberflächen hat sich eine Kombination von physikalisch-chemischen Messmethoden mit mikroskopischen und spektroskopischen Methoden als besonders erfolgreich herausgestellt (s. Abb. 3). Mit dieser Methodenkombination gelingt es, wichtige Oberflächenparameter zu bestimmen, um die Lackierbarkeit der Oberflächen abzuschätzen. Das sind insbesondere die Benetzbarkeit der SMC-Substrate und daraus berechnete Oberflächenspannungen, die Verfügbarkeit reaktiver Oberflächengruppen, damit im Zusammenhang auch die An- oder Abreicherung von SMC-Materialkomponenten (einschließlich Additiven) und die Quantifizierung topographischer und morphologischer Oberflächenparameter (Rauheit, Porosität). Ein wichtiger Punkt ist bei den SMC-Materialien die Erfassung der Heterogenität der Oberflächen.

Der Herangehensweise liegt das Konzept zugrunde, dass für eine Abschätzung der Lackierbarkeit sowohl die molekulare (chemische) Zusammensetzung der Grenzfläche als auch die Rauheit und Porosität der Oberflächen entscheidend sind.

Im Projektverlauf zeigte sich dabei, dass insbesondere Benetzungsuntersuchungen mittels Kontaktwinkelmessungen und die topographische sowie morphologische Erfassung der Oberflächen mittels MicroGlider wichtige Oberflächenparameter der SMC-Materialien liefern. Diese Methoden wurden deshalb favorisiert.

Über Zetapotentialmessung (Strömungspotential) wurden ergänzend zur Kontaktwinkelmessung Aussagen über die Art der funktionellen Gruppen (saure oder basische Gruppen) an der Oberfläche erwartet. Diese Methode kann für die Vorhersage der Lackierbarkeit einen wichtigen Beitrag leisten. Allerdings waren mit dieser Methode bisher keine reproduzierbaren Messungen durchführbar, weil die SMC-Oberflächen im Kontakt mit den wässrigen Elektrolytlösungen und bei verschiedenen pH-Werten nicht stabil waren.

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde in Kombination mit RAMAN-Spektroskopie eingesetzt, um die Wirkungsweise von Additiven aufzuklären. Um Zusammenhänge zwischen Struktur und chemischen Eigenschaften aufzuklären, standen uns weiterhin die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und die Infrarotspektroskopie (FTIR-ATR) zur Verfügung. An ersten Beispielen sind diese Methoden angewendet und überprüft worden. Es zeigte sich, dass die FTIR-ATR-Spektroskopie einen wichtigen Beitrag liefern kann, insbesondere in Bezug auf

die Anreicherung von SMC-Komponenten in der Oberflächenregion und die Erfassung von chemischen Oberflächenheterogenitäten.

### 1.1.1 Kontaktwinkelmessungen (DataPhysics)

Durch Kontaktwinkelmessungen kann die Benetzbarkeit der SMC-Oberflächen quantifiziert werden. Da der Kontaktwinkel einer Testflüssigkeit insbesondere auf die oberflächenenergetischen Eigenschaften einer Festkörperoberfläche sehr sensitiv reagiert, können diese Messungen genutzt werden, um das Vorhandensein von Verunreinigungen (z. B. Trennhilfsmittel) bzw. chemische Inhomogenitäten der Oberfläche zu erfassen. Neben der Oberflächenenergetik spricht der Kontaktwinkel auch auf die Oberflächenmorphologie (Rauheit) an.

Gemessen wurden sowohl statische als auch Fortschritt- und Rückzugswinkel (Kontaktwinkelhysterese). Die Nutzung eines automatisierten Gerätes (DataPhysics), ermöglicht dabei eine genaue Lokalisierung der Messpunkte auf den Platten. Damit waren wir in der Lage, für alle Platten vergleichbare Kontaktwinkel- bzw. Oberflächenenergieprofile zu erstellen und einen Überblick über die Oberflächeninhomogenität der einzelnen Platten zu erhalten (Abb. 4).

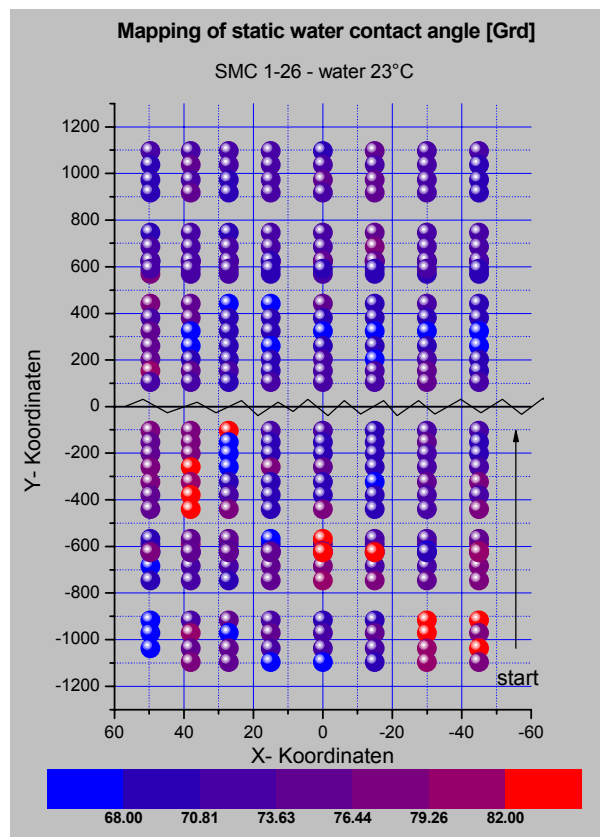


Abb. 4: Messung statischer Kontaktwinkel auf SMC-Oberfläche; SMC 1 mit Wasser bei 23°C

An Hand der Farben der einzelnen Messpunkte kann der ermittelte Kontaktwinkel abgelesen werden. Abb. 4 verdeutlicht, dass im oberen Teil der Prüfplatte prinzipiell eine gleichmäßigere Benetzung stattfindet, im Gegensatz zum unteren Teil. Je höher der Kontaktwinkel ist, desto schlechter wird die Benetzbarkeit der Platte durch entsprechende Lacksysteme sein. Die rot markierten Bereiche stellen hinsichtlich der Benetzbarkeit potenzielle Fehlstellen dar.

Im weiteren Verlauf wurde die Anzahl der Messpunkte reduziert, um den Messaufwand zu optimieren. Dabei konnte festgestellt werden, dass 30 Messstellen pro Probekörper eine repräsentative Charakterisierung der Oberfläche ermöglichen. Aus Abb. 5 sind die Inhomogenitäten innerhalb einer Platte ersichtlich.

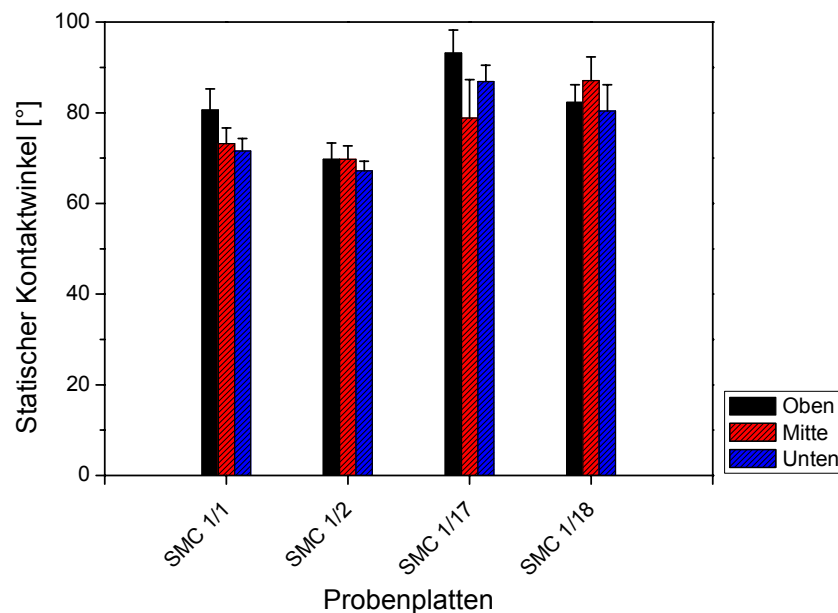


Abb. 5: Inhomogenitäten innerhalb einzelner Platten Ende Verarbeitungs-fenster

Da die Genauigkeit der Kontaktwinkelmessung bei  $3\text{-}4^\circ$  liegt, repräsentieren Messwertunterschiede von  $12\text{-}13^\circ$  innerhalb einer Platte signifikante Inhomogenitäten der Oberflächen. Auch identische Herstellungsbedingungen führen nicht zu identischen Oberflächeneigenschaften.

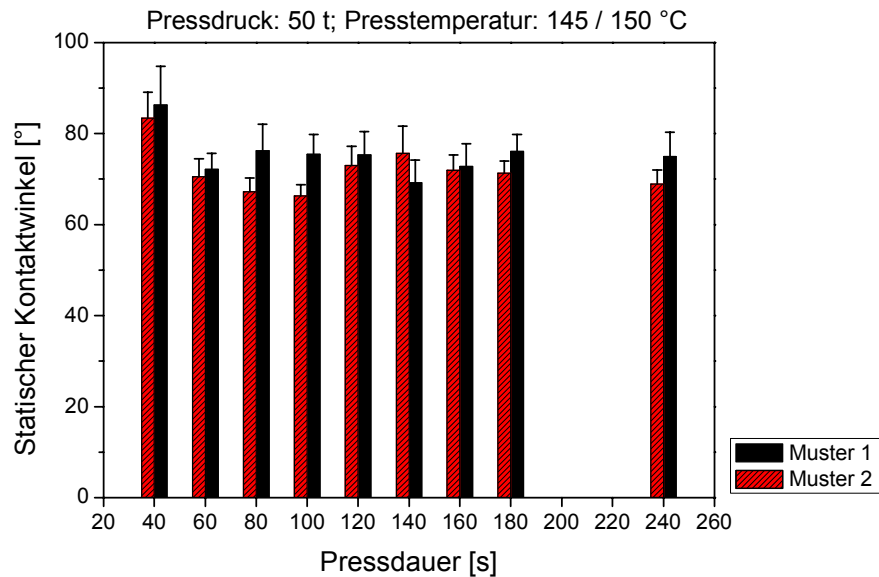


Abb. 6: Zusammenhang Kontaktwinkel und Härtezeit

In Abb. 6 ist die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Härtezeit dargestellt. Bei einer Presszeit von 40 s ist ein deutlich höherer Wert zu erkennen. Es ist davon auszugehen, dass diese Probe nicht ausgehärtet ist. Nach 60 s pendeln sich die Kontaktwinkel auf einen Wert im Bereich von 70°-75° ein. Ein signifikanter Einfluss der Härtezeit auf die Benetzbarkeit ist ab 60 s nicht feststellbar. In Abb. 7 ist der Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Pressdruck dargestellt. Hier wird ersichtlich, dass der Kontaktwinkel mit steigendem Druck sinkt.

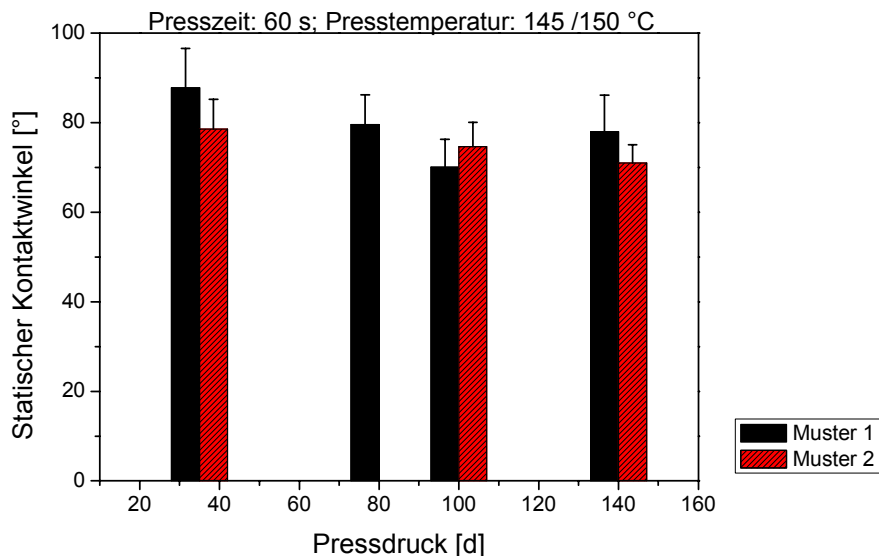


Abb. 7: Zusammenhang Kontaktwinkel und Druck



### **1.1.2 Erfassung der Oberflächeneigenschaften unterschiedlicher SMC-Rezepturen mittels Kontaktwinkelmessungen (Herangehensweise)**

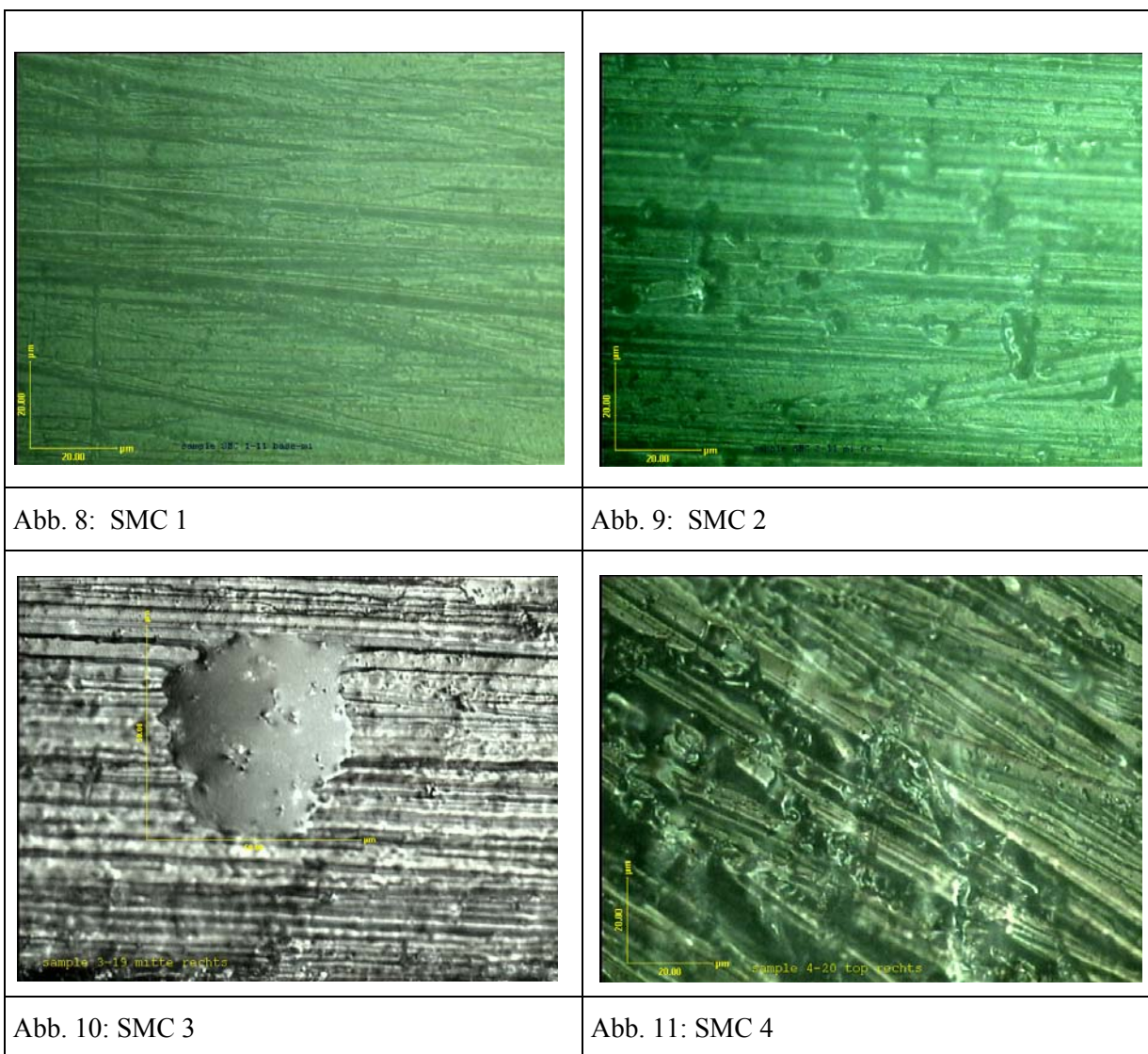
Zu Beginn der Arbeiten wurden die Oberflächeneigenschaften von 4 SMC-Rezepturen untersucht.

Zunächst wurde eine visuelle Kontrolle vorgenommen und festgestellt, dass bei einer Härtezeit von  $\sim 160$  s die wenigsten Fehlstellen auftraten. Bei höheren Presszeiten wurden an den ehemaligen Mattenrändern größere Lunker gefunden, was jedoch nicht unbedingt damit in Zusammenhang stehen muss.

Die Rezepturen wurden anschließend unter dem Mikroskop (Zeiss KS100) nach einem definierten Raster untersucht. Dieses Gerät arbeitet auf Basis DIC-Contrast. Das ist eine Methode der abbildenden Mikroskopie, die die Unterschiede in der optischen Dichte des betrachteten Objektes in Kontrastunterschiede des Bildes umwandelt. Als Ergebnis werden Phasenunterschiede im Objekt reliefartig dargestellt.

Die Abb. 8 bis Abb. 11 zeigen jeweils eine Pressbedingung, die typisch ist für die gesamte Rezeptur. Dabei wurde Rezeptur SMC 1 (Automotiv) mit Abstand als beste Oberfläche verifiziert. Die sichtbaren Riefen von links nach rechts sind in der Struktur des Werkzeugs begründet. Die Oberfläche des SMC ist im Vergleich zu den anderen drei Rezepturen relativ homogen.

Bei den drei anderen Materialien sind große Fehlstellen zu beobachten. Die Unschärfe in den Bildern spiegelt die Unebenheit der Proben wider.



Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden dynamische Kontaktwinkelmessungen Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. In Abb. 12 sind die Fortschrittswinkel aufgezeigt, die für die Lackierbarkeit von Bedeutung sind. Dabei wurde jeweils der Mittelwert von 15 Messungen verwendet. Im Vergleich liegt der Kontaktwinkel der Rezeptur 1 am niedrigsten. Ein niedriger Kontaktwinkel und damit eine gute Benetzbarkeit der Substratoberfläche ist eine notwendige, aber noch keine hinreichende Bedingung für eine gute Lackierbarkeit. Bei den anderen Rezepturen ist die Benetzbarkeit der SMC-Platten deutlich schlechter. Da die Rauheit bei allen vier Proben vergleichbar war, sollte die Ursache für die unterschiedliche Benetzbarkeit in der chemischen Zusammensetzung der Oberflächen liegen.

Es ist davon auszugehen, dass im Anwendungsfall unter Verwendung von Hydroprimern eine bessere Benetzbarkeit gegeben ist, da auch in den wasserbasierenden Systemen anteilig organische Lösungsmittel enthalten sind.

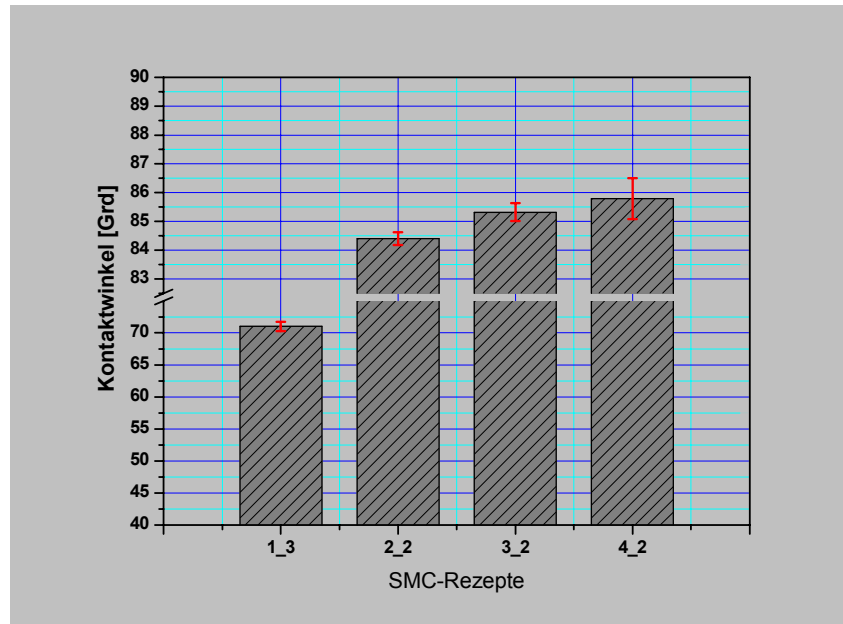


Abb. 12: Fortschreitwinkel von Wasser auf Oberflächen verschiedener SMC-Rezepturen bei gleichen Pressbedingungen (50 t, 240 s)

In Abb. 13 bis Abb. 16 ist der Einfluss der Härtezeit auf den Fortschreitwinkel von Wasser (Kugeln) und die arithmetischen Rauheitswerte ( $R_a$ ) von SMC-Platten unterschiedlicher Rezeptur aufgezeigt. Abhängig von der Härtezeit ändern sich die Benetzbarkeit und die Rauheit der Platten. Dabei ist wiederum bemerkenswert, dass die SMC-Platten der Rezeptur 1 deutlich besser benetzbar sind. Aus Abb. 13 ist aber auch ersichtlich, dass erst ab einer Härtezeit von 120 s Wasserkontaktwinkel von weniger als  $70^\circ$  gemessen werden, die sich im weiteren Verlauf der Härtung kaum verändern. Bei niedrigeren Härtezeiten wurden deutlich höhere Kontaktwinkel von  $80^\circ$  und mehr bestimmt. Eine Härtezeit von 160 s wurde als Optimum für die Herstellung der Platten für Beschichtungsversuche überprüft. Auch hinsichtlich des Aushärtzustandes (DSC-Messung) erwies sich diese Bedingung als ideal. Ein zusätzliches Kriterium für die Ermittlung der optimalen Aushärtbedingungen war die visuelle Kontrolle.

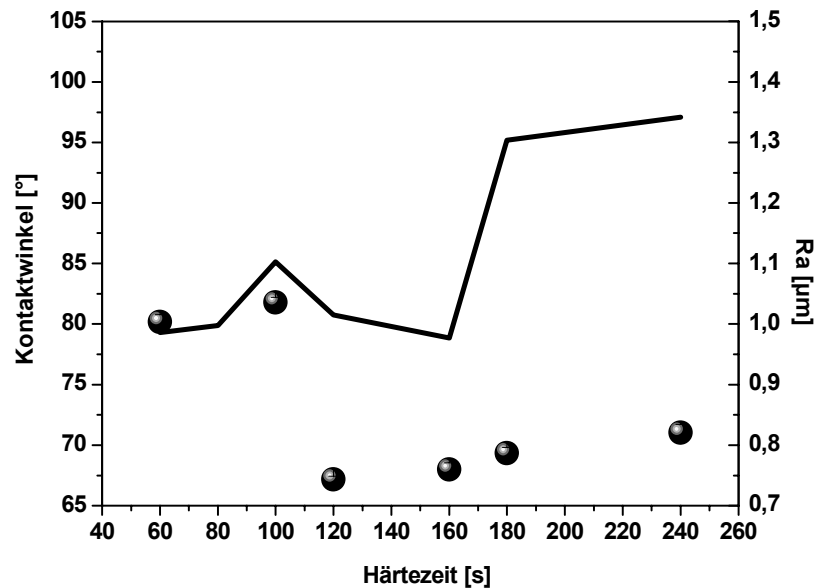


Abb. 13: Vergleich Kontaktwinkel, Rauheit und Härtezeit SMC 1

Auch für die weiteren drei Rezepturen (SMC 2, SMC 3, SMC 4) konnten optimale Aushärtebedingungen für eine Härtezeit von 160 s ermittelt werden, wenn DSC-Messungen und visuelle Kontrolle zugrundegelegt werden. Im Hinblick auf den Gesamtprozess ist es sinnvoll, die Härtezeit so kurz wie möglich zu belassen, da sie der zeitintensivste Faktor ist.

Wird allerdings als zusätzliches Kriterium die Benetzung der SMC-Platten herangezogen, so ergibt sich ein differenzierteres Bild für die Rezepturen SMC 2, SMC 3 und SMC 4. Auffällig für diese Rezepturen sind die relativ starken Schwankungen in den Wasserkontaktwinkeln unabhängig von der Härtezeit. Für die Rezepturen SMC 3 und SMC 4 schwanken diese Werte im Bereich von 80° bis 95°, wobei sich die arithmetischen Rauheitswerte ( $R_a$ ) kaum mit der Härtezeit verändern und im Bereich von  $R_a \sim 1 \mu\text{m}$  bis maximal  $R_a \sim 1,35 \mu\text{m}$  liegen (mit Ausnahme der Platten der SMC 2-Rezeptur, hier wurden bei Aushärtezeiten von weniger als 100 s Rauheitswerte ( $R_a$ ) unterhalb von  $1 \mu\text{m}$  ermittelt). Die starken Schwankungen in den Wasserkontaktwinkeln dürften deshalb auch auf Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der SMC-Oberflächen zurückzuführen sein. Das sollte im weiteren Projektverlauf mit spektroskopischen Methoden geklärt werden, die in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden.

Die Benetzungsmessungen zeigen, dass es grundsätzlich nicht möglich ist, aus den Ergebnissen für eine SMC-Rezeptur auf das Verhalten anderer zu schließen.

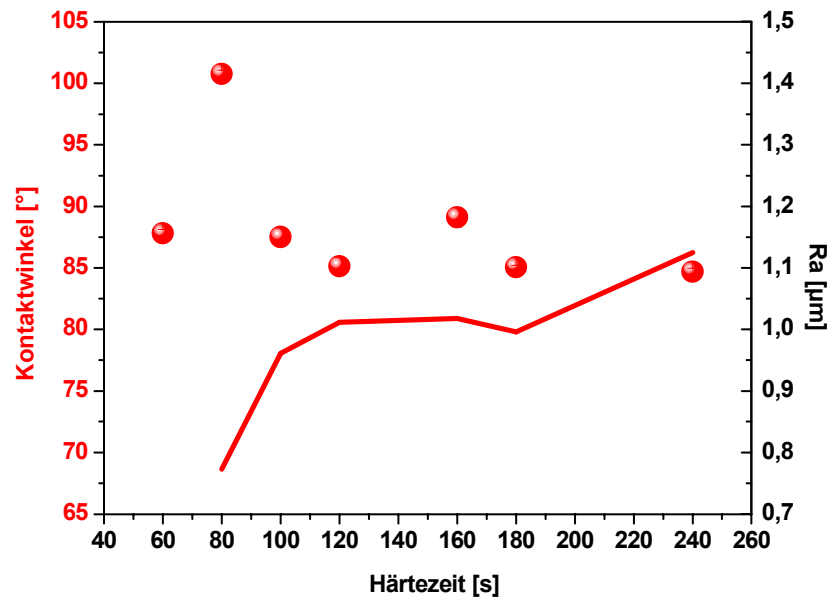


Abb. 14: Vergleich Kontaktwinkel, Rauheit und Härtezeit für SMC 2

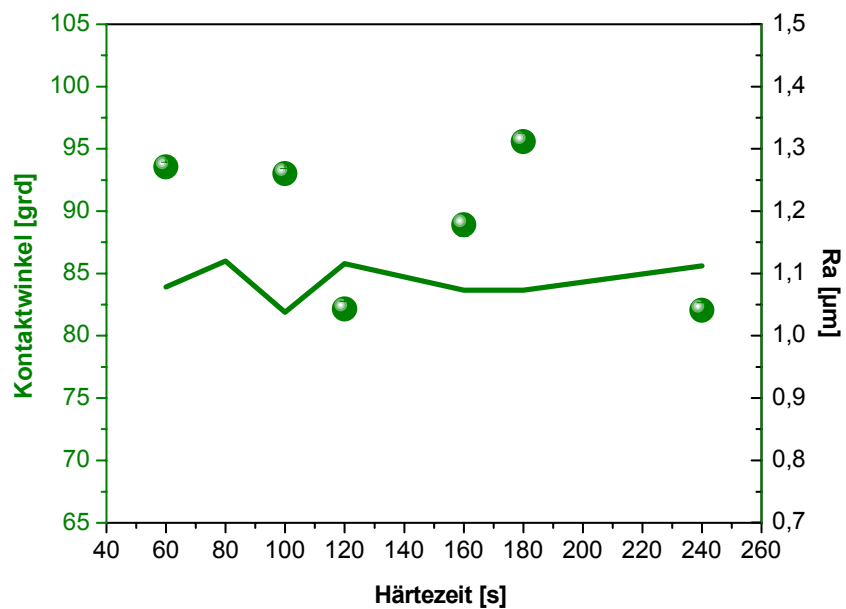


Abb. 15: Vergleich Kontaktwinkel, Rauheit und Härtezeit für SMC 3

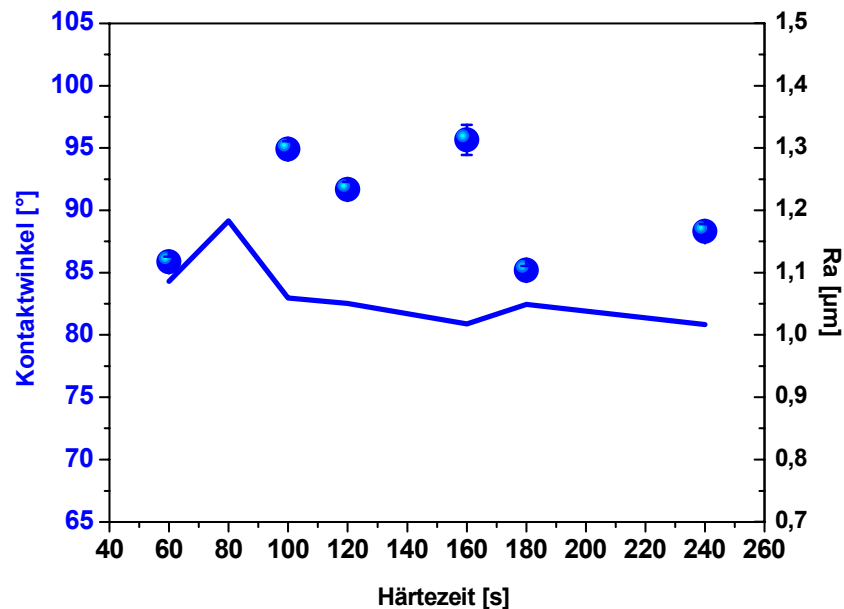


Abb. 16: Vergleich Kontaktwinkel, Rauheit und Härtezeit für SMC 4

### 1.1.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Für nachfolgende Untersuchungen wurde das Gerät der AXIS ULTRA der Firma Kratos Analytical verwendet.

Die XPS-Methode erweist sich aufgrund ihrer elementspezifischen Informationen über die Oberfläche mit einer Informationstiefe von nur wenigen nm als wertvolle oberflächensensitive Messmethode, um die molekulare (chemische) Zusammensetzung der Oberflächen quantitativ zu erfassen, insbesondere auch in Kombination mit Benetzungs- und Zeta-Potenzialmessungen. Anhand von Heteroelementen, die für bestimmte Komponenten von Kunststoffen typisch sind, können aus den XPS-Spektren Rückschlüsse auf die An- oder Abreicherung solcher Komponenten in der Oberflächenregion gezogen werden.

Für die SMC-Platten ist diese Methode wertvoll, um Trennmittel oder Additive an der Oberfläche nachzuweisen. Im Projektzeitraum wurde insbesondere der Einfluss von Zinkstearat (Trennmittel) und eines phosphorhaltigen Additivs untersucht.

Abb. 17 zeigt für eine Probe der Rezeptur SMC 1 das XPS-Spektrum. Anhand des Zn-Peaks kann das als externes Trennmittel eingesetzte Zinkstearat nachgewiesen werden, da es in keinem der vier Materialien als Heteroatom einer anderen Verbindung vorliegt. Das Spektrum in Abb. 18 zeigt, das beim Einsatz von internen Trennmitteln (ebenfalls Zinkstearat) das Trenn-

mittel nur in Spuren an der Oberfläche zu finden war. In Tab. 3 ist die dazugehörige quantitative Analyse dargestellt. Ein zugesetztes Additiv, welches ein Phosphoratom als Heteroatom trägt ist nur in Spuren nachweisbar.

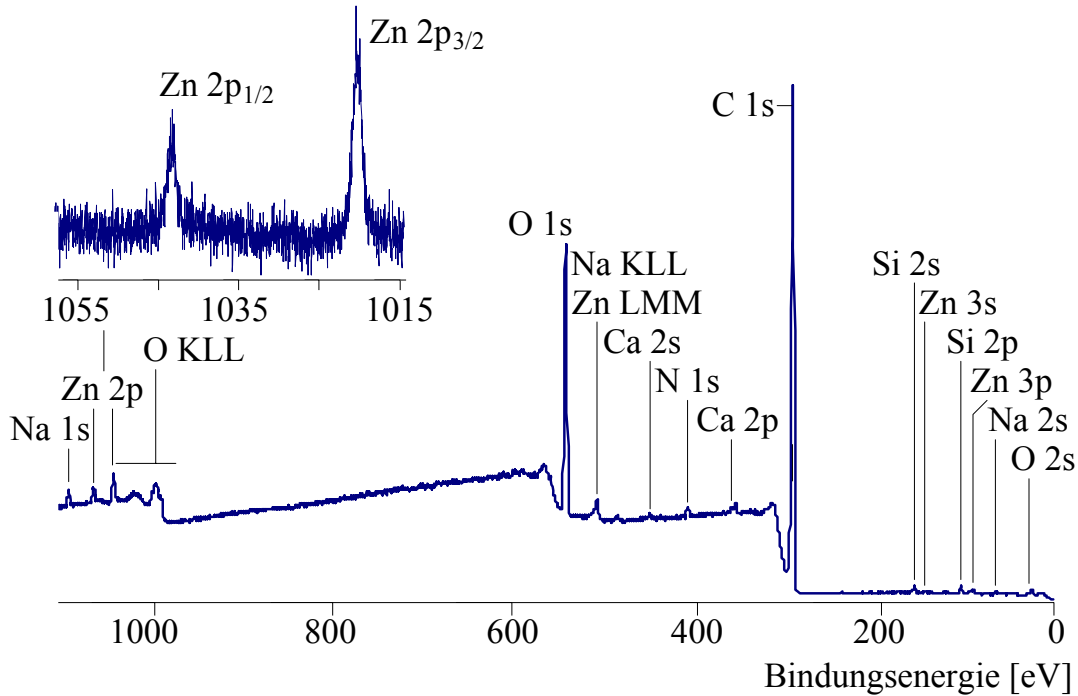


Abb. 17: Übersichtsspektrum und Zn 2p-Spektrum der Probe SMC 1 (monochromatisierte Al K $\alpha$ -Strahlung)

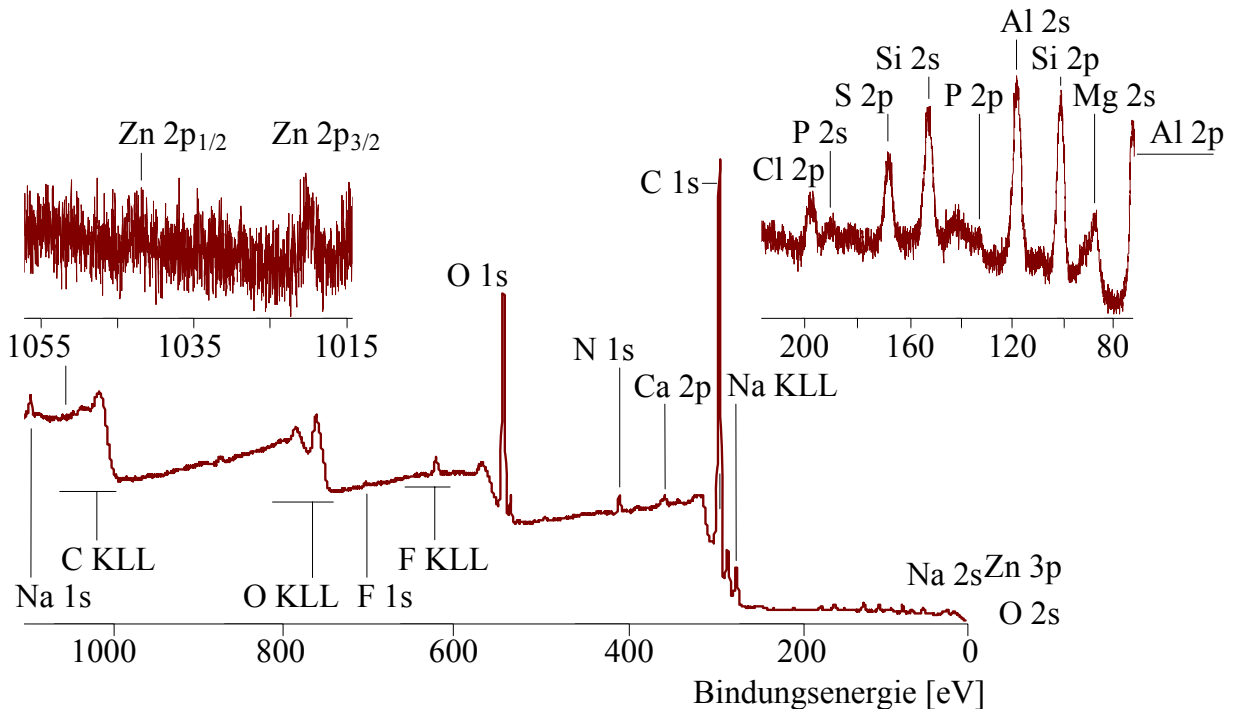


Abb. 18: Übersichtsspektrum und Zn 2p-Spektrum der Probe SMC 3 (nicht monochromatisierte Mg K $\alpha$ -Strahlung)

Tab. 3: Quantitative Analyse des Übersichtsspektrums der Probe SMC 1 (aus Abb. 17)

	SMC 1	SMC 3
$[N]:[C]_{\text{spec}}^{\text{a)}}$	0,010	0,024
$[O]:[C]_{\text{spec}}^{\text{a)}}$	0,245	0,197
$[Zn]:[C]_{\text{spec}}^{\text{a)}}$	0,002	0,000
$[Si]:[C]_{\text{spec}}^{\text{a)}}$	0,011	0,014

Tab. 4 enthält die in der Oberfläche von SMC-Platten unterschiedlicher Rezepturen gefundenen Stickstoff-, Sauerstoff- und Silizium-Gehalte. Insbesondere der Gehalt an Sauerstoff kann auf unterschiedliche Konzentrationen sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen in der Oberfläche hinweisen und korreliert in vielen Fällen direkt mit der Benetzbarkeit der Oberflächen. Für die bisher untersuchten SMC-Rezepturen lässt sich ein solcher einfacher Zusammenhang jedoch nicht ableiten.

Tab. 4: Chemische Elemente in der Oberfläche unterschiedlicher SMC-Rezepturen

	SMC 1	SMC 2	SMC 3	SMC 4
$[N]:[C]_{\text{spec}}^{\text{a)}}$	0,003	0,009	0,024	0,011
$[O]:[C]_{\text{spec}}^{\text{a)}}$	0,309	0,312	0,197	0,295
$[Si]:[C]_{\text{spec}}^{\text{a)}}$	0,002	0,009	0,014	0,008

### 1.1.4 Erfassung der chemischen Zusammensetzung der Oberflächenregion und des Bulk-Bereiches mittels ATR-FTIR-Technik

Für die im Folgenden aufgeführten Ergebnisse wurde ein FTIR-Spektrometer Equinox 55 der Fa. Bruker mit angeschlossenen FTIR-Mikroskop genutzt.

Die abgeschwächte Totalreflexion (ATR) ist als Spezialanwendung der Infrarotspektroskopie geeignet, um an Festkörpern die Oberflächenzusammensetzung genauer zu ermitteln. Dabei wurde eine Probe von 1,0 x 3,5 cm aus dem mittleren Bereich (ehemalige Harzmatte) und eine Probe gleicher Größe aus dem Randbereich (Fließzone) entnommen. Die Probentrennung erfolgte in trockenem Zustand.

Besonders die Probe, die am Rand der Prüfplatte entnommen wurde, weist sehr auffällige Inhomogenitäten auf.



Folgende Absorptionsbanden sind für SMC-Hauptbestandteile charakteristisch:

1.  $1733\text{ cm}^{-1}$  (C=O-Bande, Harz)
2.  $1414$  und  $872\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CaCO}_3$ )
3. ca.  $990\text{ cm}^{-1}$  (Si-O – Bande, Glasfaser)

In Abb. 19 sind Areale zu erkennen, die man als Verwirbelungserscheinungen deuten kann. Die Ursache liegt im Herstellungsverfahren. Die Harzmatte wird auf das bereits heiße Werkzeug gelegt. Der untere Teil der Matte fängt sofort an zu fließen. An den Tauchkanten kommt es dann zu Verwirbelungen. Diese Randerscheinungen führen häufig zu erhöhter Porosität die während des Lackierprozesses zu Ausgasungserscheinungen führen. Diese Fehlstellen am Rand der Bauteile sind in der Praxis sehr häufig zu beobachten.

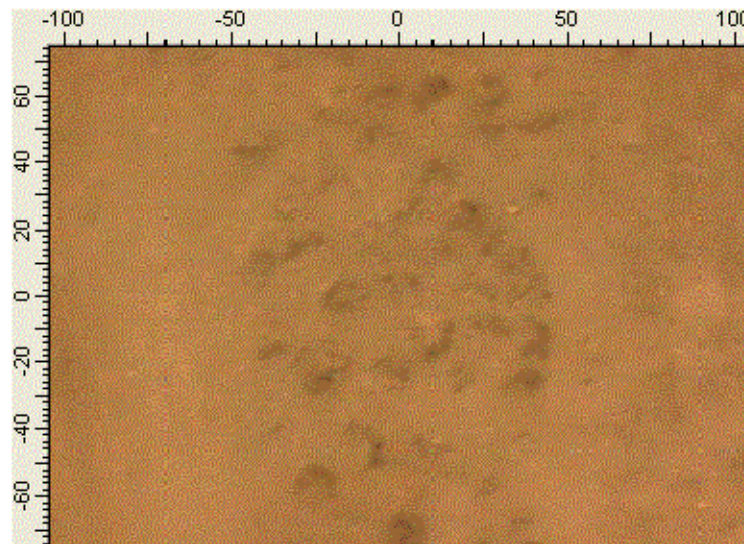


Abb. 19: Verwirbelungserscheinungen in den Randbereichen von SMC 2 in  $\mu\text{m}$

04.01.2008

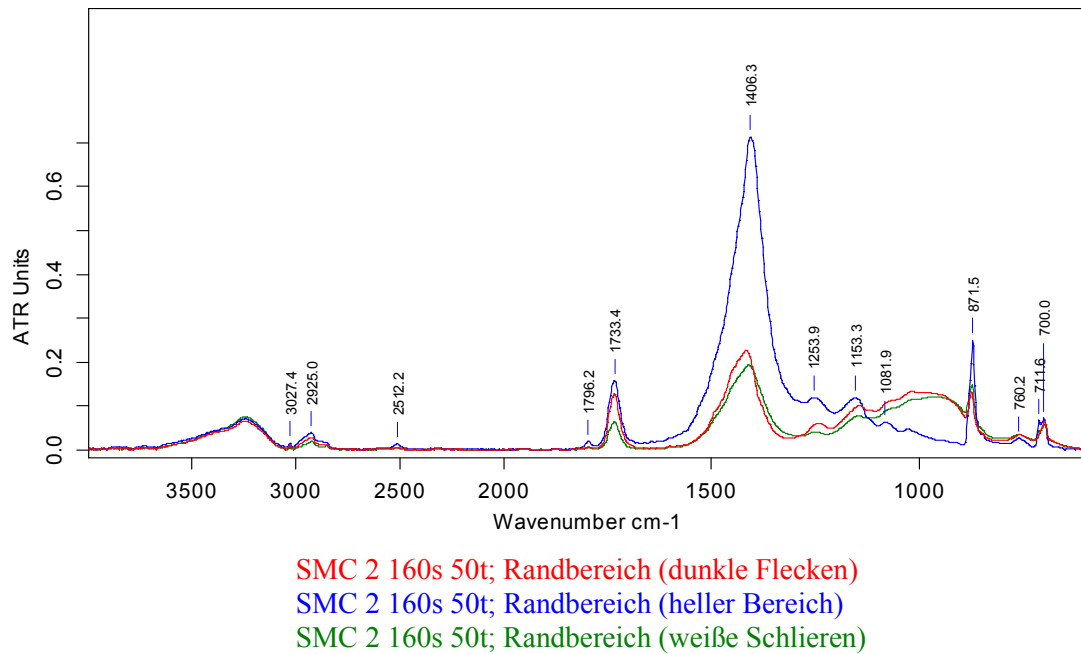


Abb. 20: FTIR-ATR-Spektren von SMC 2 an verschiedenen Stellen auf der Oberfläche

Mittels ATR-Spektroskopie ist man in der Lage, speziell an solch auffälligen Stellen eine Analyse durchzuführen. Wie im dazugehörigen Spektrum (Abb. 20) zu sehen ist, handelt es sich dort um einen erhöhten Glasfaseranteil (zu erkennen an der breiten Bande um 1000 cm<sup>-1</sup>).

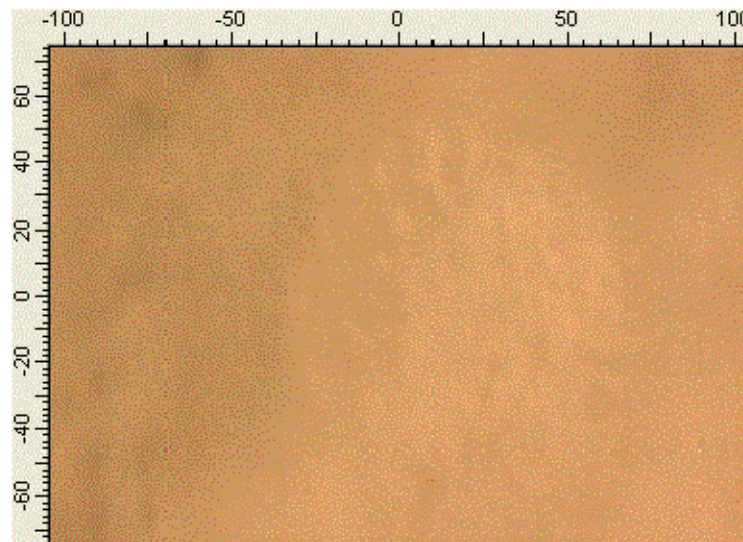


Abb. 21: Stellen erhöhten Füllstoffgehaltes in den Randbereichen von SMC 2 in μm

In Abb. 21 ist ein Areal abgebildet, das sich durch besonders helle Bereiche auszeichnet, wobei es sich um erhöhte Füllstoffgehalte handelt ( $\text{CaCO}_3$ , IR-Banden bei  $1414$  und  $872\text{ cm}^{-1}$ ). In Abb. 16 sind weiße Schlieren sichtbar. Wiederum wurde ein erhöhter Anteil an  $\text{SiO}_2$  (Glas) festgestellt. Die beiden dazugehörigen Spektren sind ebenfalls in Abb. 23 dargestellt.

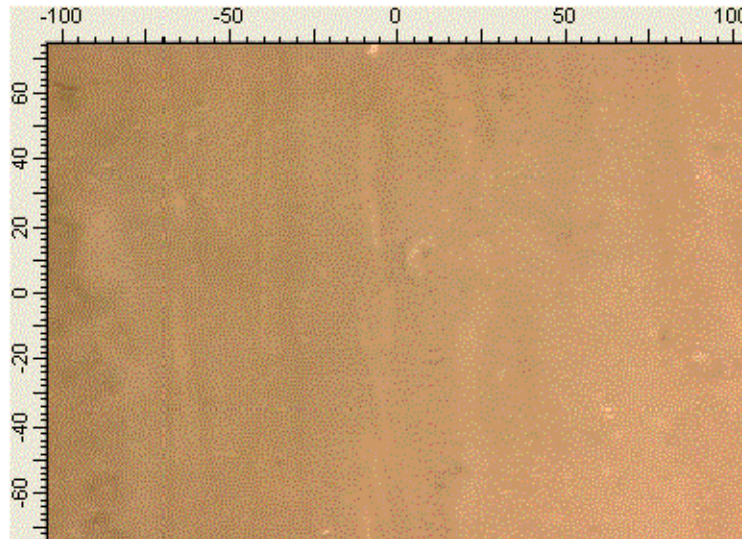


Abb. 22: Stellen erhöhten Füllstoffgehaltes in den Randbereichen von SMC 2 in  $\mu\text{m}$

Die Probe, die am Rand der SMC-Platte entnommen wurde, zeigt demnach deutliche Entmischungerscheinungen, im Gegensatz zur Probe aus der Mitte die keine vergleichbaren Inhomogenitäten aufweist.

Bei der zweiten Probe wurde folgende Vorgehensweise gewählt. Mit Hilfe eines XY-Kreuztisches konnte definiert über den Querschnitt alle  $200\ \mu\text{m}$  eine Messung durchgeführt werden. Über die Dicke der Platte erfolgten somit 26 Messungen.

Die Einzelmessungen wurden zu einer 3D-Graphik zusammengefasst, aus der eine bessere Beurteilung der Veränderungen möglich ist. Zum Beispiel kann anhand von Chemigrammen die örtliche Entwicklung einer Bande, die einer entsprechenden Struktur zuzuordnen ist, verfolgt werden.

Abb. 23 zeigt einen Ausschnitt des IR-Spektrums im Bereich von  $600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ .

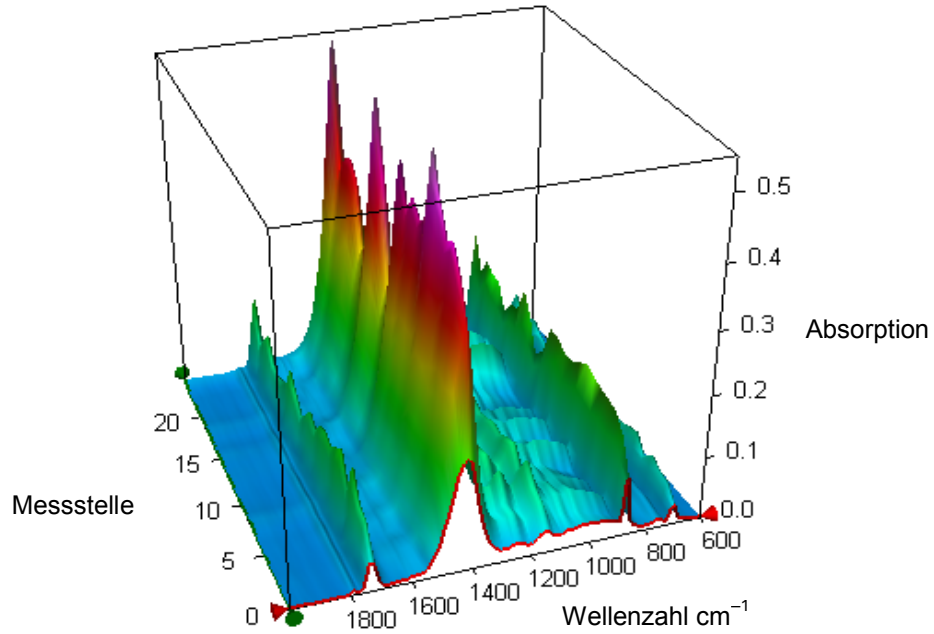


Abb. 23: Ausschnitt 3D-ATR-Spektrum vom mittleren Bereich SMC 2

In diesem Bereich befinden sich auch die relevanten Absorptionsbanden des Füllstoffs, von SiO<sub>2</sub> (Glas) und des Harzes.

Im Folgenden sind die Spektrenausschnitte der ausgewerteten Absorptionsbanden dargestellt (Abb. 24) und rechts daneben das Chemigramm (Abb. 25), in dem die quantitative Änderung der Banden verfolgt werden kann.

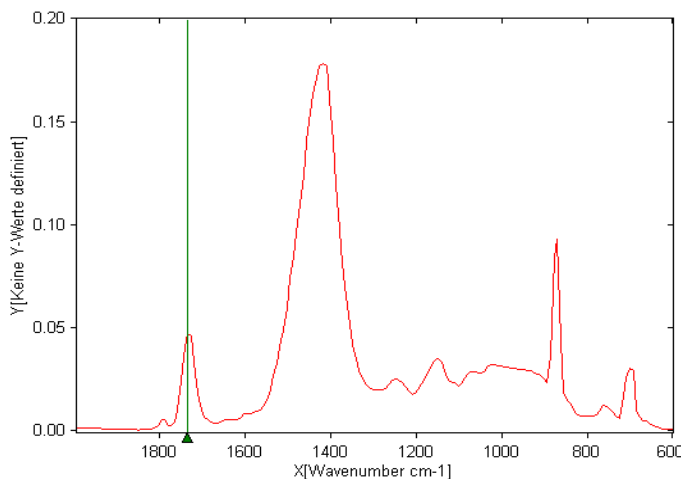


Abb. 24: IR-Spektrenausschnitt mit ausgewählter Absorptionsbande (Harz)

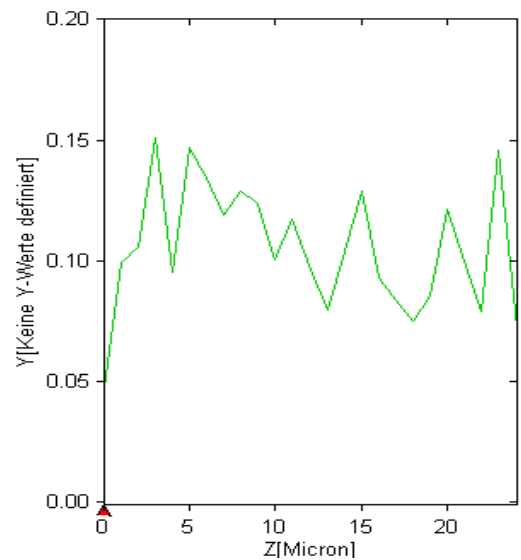


Abb. 25: Chemigramm zu Abb. 24

Aus den folgenden Bildern (Abb. 26 bis Abb. 29) sind nach demselben Verfahren die Verteilungen von Füllstoff und Glasfaser ersichtlich.

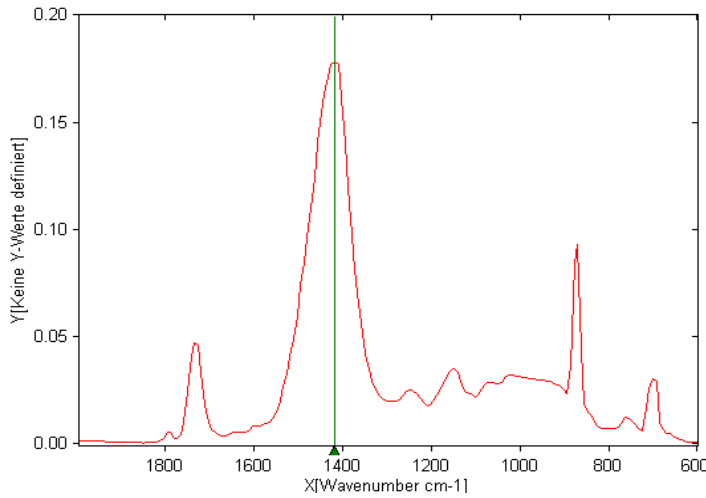


Abb. 26: IR-Spektrenauschnitt mit ausgewählter Absorptionsbande ( $\text{CaCO}_3$ )

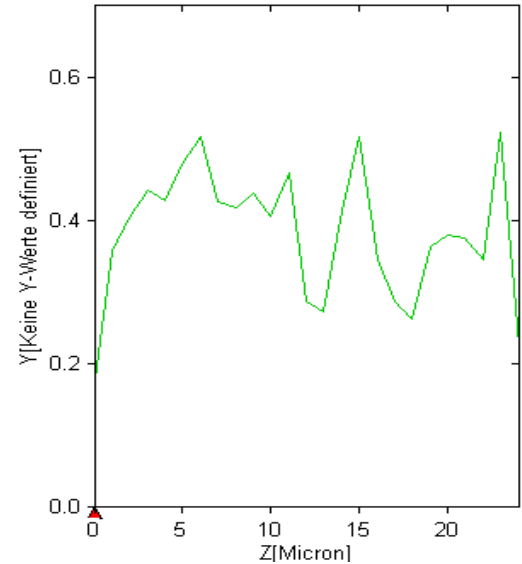


Abb. 27: Chemigramm zu Abb. 26

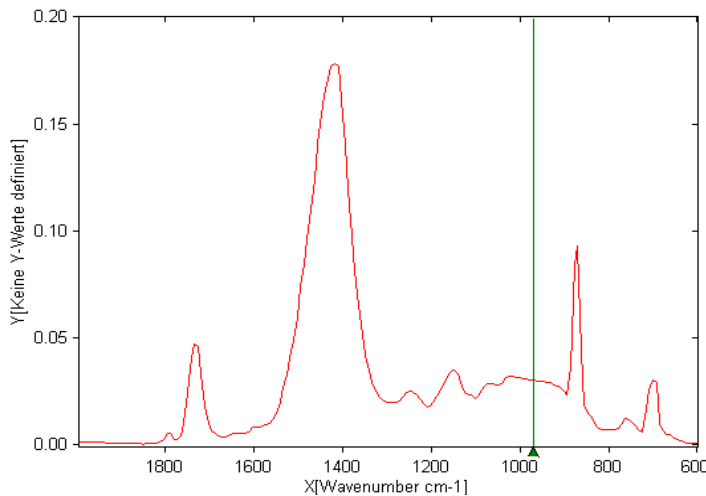


Abb. 28: IR-Spektrenauschnitt mit  $\text{CaCO}_3$ -Absorptionsbande

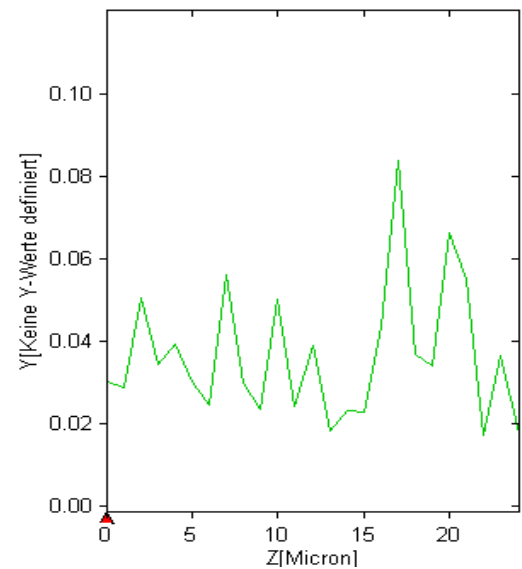


Abb. 29: Chemigramm zu Abb. 28

Die Verteilung der einzelnen Komponenten erscheint inhomogen, was vermutlich auf die Anwesenheit der Glasfasern zurückzuführen ist. Weiterführende Möglichkeiten sind Untersuchungen an Prüfplatten, die nicht faserverstärkt sind. Auch ist es sinnvoll, verschiedene Präparationsmethoden in die Betrachtungen einzubeziehen.

## **1.2 Thermisches und rheologisches Verhalten von kommerziellen SMC-Materialien beim und nach Verpressen zu Reaktometerplatten**

Für die elektrostatische Applikation von Beschichtungsstoffen auf SMC-Preussteilen, z. B. über die ökoeffiziente Pulverlackiertechnologie, sind im Wesentlichen drei Voraussetzungen zu erfüllen:

1. Elektrostatisch ableitfähige SMC- Materialien
2. Wetterstabile Flüssiglacksysteme
3. In-line geeignete Prozesstechnologie für stabile Beschichtungsergebnisse

Während zu Punkt 2 in den letzten Jahren am IPF im Rahmen von öffentlich geförderten Projektvorhaben anwendungsfähige Pulverlack-Prototypen für spezielle Einsatzgebiete entwickelt wurden (BMBF und AiF-Projekte), besteht zu Punkt 1 und 3 noch enormer Entwicklungsbedarf. Ursache dafür ist einerseits die Komplexität der Zusammensetzung von SMC-Materialien in Abhängigkeit des Einsatzfeldes und die daraus resultierende wechselseitige Beeinflussung von Eigenschaftsparametern. Andererseits werden zwar SMC-Preussteile spezieller Class A-Rezepturen auch schon heute In-line, z.B. bei den OEM's Karosserieaußenhautteile, lackiert, jedoch sind für einen weitgehend stabilen Beschichtungsprozess i. d. R. aufwändige Zusatzoperationen wie z.B. Padden erforderlich um Oberflächenstörungen im lackierten Bauteil weitgehend zu verhindern. Im OEM-Beschichtungsprozess ist eine IMC-Sperrschicht auf dem Preussteil appliziert um Oberflächenfehler, wie Poren, Ausgasungen, Pop-ups etc. zu vermeiden, was allerdings zu einer erheblichen Einschränkung der mit SMC-Material möglichen Designfreiheit führt. Im Bereich der Lohnbeschichtung ist man von stabilen Beschichtungsergebnissen mit SMC-Preussteilen gegenwärtig noch weit entfernt. Nacharbeitsquoten von >25% sind keine Ausnahme. Es war daher erforderlich, die ausgewählten SMC-Materialien umfassend zu charakterisieren um die Hauptursachen für Beschichtungsfehler zunächst zu evaluieren und den Einfluss von Antistatikadditiven auf das Verarbeitungsverhalten und das Eigenschaftsprofil der SMC-Preussteile später feststellen zu können.

Typische SMC-Materialien bestehen aus einer Polymermatrix, Füllstoffen und einer Vielzahl von Additiven. Die Polymermatrix enthält dabei härtbare Harze (ungesättigte Polyester, Epoxyharze), Verdicker ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) und Reaktivverdünner (bei UP-Harzsystemen in der Regel Styren). Als Füllstoffe kommen sowohl verstärkend wirkende Faserstoffe (in der Regel Glasfasern), anorganische Füllstoffe (z. B.  $\text{CaCO}_3$ , Hohlglaskugeln) als auch Substanzen mit anderer Wirkung (z. B. thermoplastische Polymere als Antischumpfüllstoff) zum Einsatz. Zur Vielzahl an Additiven gehören u.a. Polymerisationsinitiatoren (Peroxide), Inhibitoren (Hydrochinon), Pigmente sowie als Prozessadditive Trenn- und Gleitmittel (in d. R. Zn-stearat). In einigen Fällen wird außerdem Carbon-Black als Leitfähigkeitsadditiv eingesetzt. Da es sich dabei um ein extrinsisch leitfähiges Additiv handelt, ist ein relativ hoher Füllgrad zur Erreichung der Perkolationschwelle erforderlich, was sich jedoch negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Letzteres ist für die meisten Einsatzfelder nicht akzeptabel. Bei der Entwicklung von Leitfähigkeitsadditiven zur Modifizierung des bulk-Materials ist neben einer gewünschten Permanenz der Wirkung auch ein Ausschluss von negativen Beeinflussungen sowohl der Vernetzungsreaktion, der Presstechnologie als auch des Eigenschaftsprofils der Pressteile anzustreben. In Zusammenarbeit mit den beteiligten Unternehmen wurden folgende SMC-Rezepturen für grundlegende Untersuchungen zum Verarbeitungsverhalten und den resultierenden Materialeigenschaften ausgewählt:

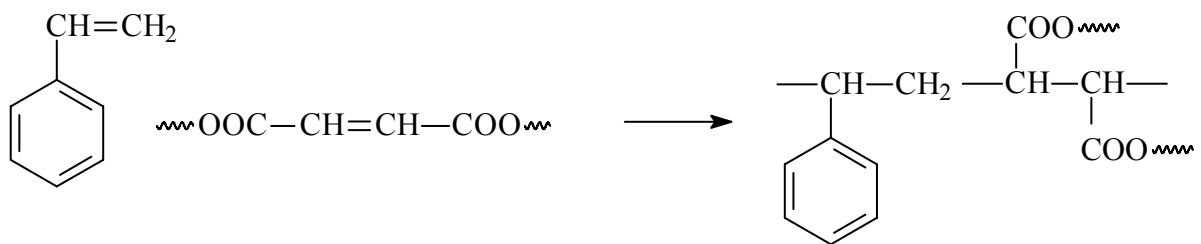
- SMC 1-1K:** Automotive Rezeptur (Trucks, MAN), low profile, negative shrink, Härtingsreaktion basiert auf Harz + Härter
- SMC 2-MKS:** Automotive Rezeptur (Trucks, MAN), low profile, negative shrink, verbessertes Fließverhalten, Härtingsreaktion basiert auf Harz + 2 Härtern
- SMC 3-I:** Industrieanwendungen (CEAG), antistatisch ausgerüstet, schwarz, Härtingsreaktion basiert auf 2 Harzen mit 2 Härtern
- SMC 4-NF:** Nutzfahrzeuganwendungen (John Deere), low shrink mit verbesserten Oberflächeneigenschaften, Härtingsreaktion basiert auf Harz + 2 Härtern
- SMC 5:** OEM, Class A/ Außenhaut/ Hohlglaskugeln/ Heckklappendeckel/ (Daimler/ Mercedes Benz)
- SMC 6:** OEM, Class A/ Außenhaut/ Glasfasern (Daimler/ Mercedes Benz)
- SMC 7:** Class A, antistatisch (Ruß), Batterieabdeckung (Jungheinrich)

Unabhängig von der Anzahl der verwendeten Harze und Härter läuft die Vernetzungsreaktion in SMC-Matten in einem zweistufigen Prozess ab [2], [3], [4]. Nach der Herstellung der Matten und vor dem Pressvorgang kommt es bei leichter Temperierung zur sogenannten Verdickungsreaktion (Gleichung 1). Dabei reagieren die Carboxylgruppen der Fumarsäureeinheit des ungesättigten Polyesters in einer ionischen Reaktion mit Magnesiumoxyd (MgO). Diese Reaktion wird von Wasserspuren katalysiert. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt bei der ebenfalls Wasser als niedermolekulares Reaktionsprodukt entsteht, ist bei den Ausgangsstoffen streng auf den Wassergehalt zu achten. Die Verdickungsreaktion verhindert durch eine Molmasseerhöhung um das 5-10-fache später eine Deimprägnierung der Glasfaser im Pressprozess.



Gleichung 1: Verdickungsreaktion der SMC-Matten

Im Pressvorgang läuft dann bei SMC auf Basis von ungesättigten PES-Harzen eine radikalische Copolymerisation zwischen dem Fumarsäure-basierenden ungesättigten Polyester und Styren als Reaktivverdünner ab (Gleichung 2). Eine vergleichbare Mesomeriestabilisierung beider Radikale führt dabei zu einer alternierenden Anordnung.



Gleichung 2: Radikalische Copolymerisation im SMC-Material

Untersuchungen zum Ablauf der radikalischen Copolymerisation der ausgewählten SMC-Rezepturen wurden mittels DSC-Messungen (Netzsch-Phönix 204, Al-Standardtiegel, gelocht) jeweils zu Beginn und am Ende des Verarbeitungsfensters der Prepregs (4 Wochen nach Beginn) durchgeführt. Als Beginn des Verarbeitungsfensters wurde dabei der Zeitpunkt nach Ablauf der Reifezeit der Matten definiert, der dem tatsächlichen Zeitpunkt entspricht, ab dem



die Matten über Pressen kommerziell verarbeitbar sind. Die DSC-Kurven zeigten unabhängig von der Anzahl der reaktiven Komponenten in allen Fällen zwei, meist gut separierte Reaktionsmaxima. Ein Vergleich der SMC-Typen untereinander zeigte, dass das erste Reaktionsmaximum ( $T_{\max 1}$ ) der ausgewählten Rezepturen im Temperaturbereich zwischen 125 und 150 °C bzw. das zweite Reaktionsmaximum ( $T_{\max 2}$ ) zwischen 150 und 170°C detektiert wurde (Abb. 30).

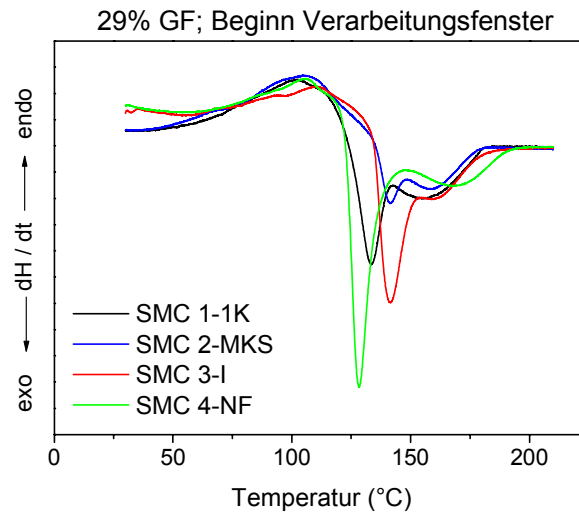


Abb. 30: Reaktivität ausgewählter kommerzieller SMC-Typen unter nicht-isothermen Aufheizbedingungen/ Beginn des Verarbeitungszeitraums

Bezogen auf das erste Reaktionsmaximum ergab sich zu Beginn des Verarbeitungszeitraums folgende Reaktivitätsreihenfolge: SMC 4 > SMC 1 > SMC 3, SMC 2, SMC 5, SMC 7 > SMC 6.

Am Ende des Verarbeitungszeitraums (nach 4 Wochen gekühlter Lagerung) weist SMC 1 formal eine etwas höhere Reaktivität als SMC 4 auf (Tab. 5).

Allerdings sind die Unterschiede gering sodass gefolgert werden kann, dass innerhalb des Verarbeitungszeitraums aus Sicht des Prepregs eine reproduzierbare Produktqualität erreichbar sein sollte.

Im 2. Aufheizen nach dem nicht-isothermen Aufheizscan im Temperaturbereich zwischen 20 – 210°C ist die Vernetzungsdichte offensichtlich so hoch, dass eine Glasübergangstemperatur in der Regel nicht mehr detektiert wird.

Tab. 5: Ergebnisse der DSC-Messungen zur Reaktivität der SMC-Typen

SMC-Type	Beginn/ Verarbeitungsfenster			Ende/ Verarbeitungsfenster (4 Wochen)		
	$T_{\max 1} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\max 2} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_{\max}$	$T_{\max 1} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\max 2} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_{\max}$
SMC 1	133	154	21	131	153	22
SMC 2	141	157	16	139	159	20
SMC 3	141	161	20	148	161	13
SMC 4	128	165	37	135	162	27
SMC 5	140	159	19			
SMC 6	146	160	14			
SMC 7	142	158	16			

Um einen Einfluss partieller Inhomogenitäten bei der Probenahme auszuschließen, wurden vom Mattenhersteller Polytec (ehem. Menzolit) von allen SMC-Typen Varianten mit reduziertem Glasfasergehalt (10 Gew.%) sowie ohne Glasfaser hergestellt und am IPF analytisch untersucht. Wie aus Abb. 31 am Beispiel von SMC 1 hervorgeht, ändert sich die Reaktivität in Abhängigkeit vom Glasfasergehalt kaum. Die ermittelte Reaktionswärme nimmt dagegen mit steigendem Glasfasergehalt erwartungsgemäß ab.

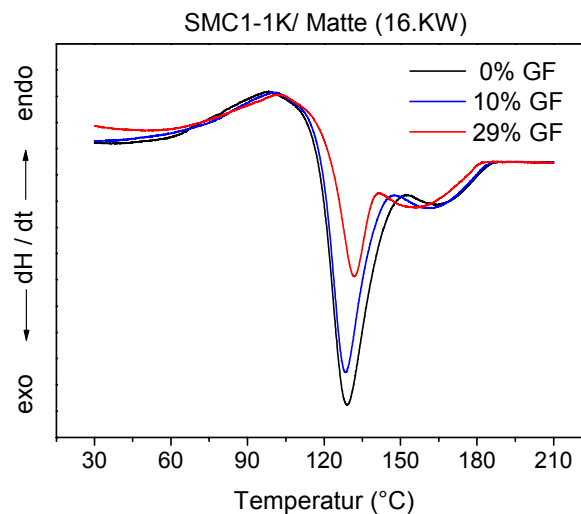


Abb. 31: Reaktivität von SMC 1-1K in Abhängigkeit vom Glasfasergehalt unter nicht-isothermen Bedingungen/ Ende des Verarbeitungsfensters (4 Wochen)

In Abb. 32 ist die Abhängigkeit der Reaktivität von der Lagerdauer/ Presszeitpunkt innerhalb eines betrachteten Zeitraums von 8 Wochen, beginnend mit dem Einsetzen der Verarbeitbarkeit der SMC-Matten, für SMC 1 dargestellt. Die für SMC 1 gefundene Verringerung der Reaktionswärme nach 8 Wochen ist laut nachfolgender Untersuchungen zur statistischen Sicherheit der Messungen nicht signifikant und möglicherweise auf Inhomogenitäten zurückzuführen. Ein solches Verhalten wurde zudem bei den anderen SMC-Typen nicht festgestellt.

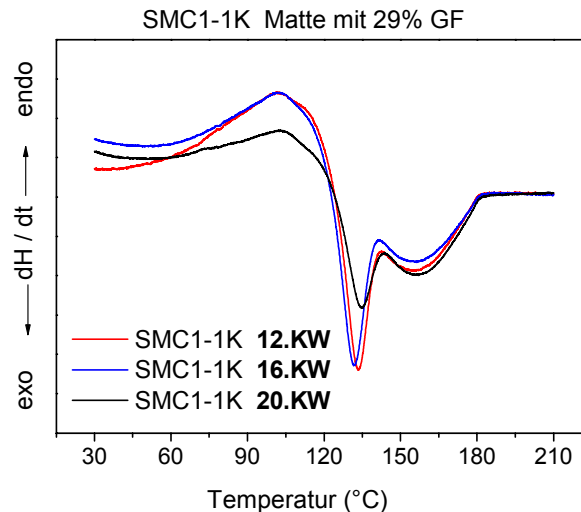


Abb. 32: Reaktivität von SMC 1-1K unter nicht-isothermen Bedingungen in Abhängigkeit vom Presszeitpunkt nach Beginn des Verarbeitungsfensters

Untersuchungen zur statistischen Sicherheit der erhaltenen DSC-Werte wurden an SMC 1-1K-Matten durchgeführt. Die Ergebnisse sind den Tab. 6 und Tab. 7 zu entnehmen. Wegen partieller Überlagerung des endothermen Initiatorzerfalls mit dem Start der exothermen Vernetzungsreaktion, unter Berücksichtigung der Inhomogenität der gemessenen Proben, insbesondere hinsichtlich des Verhältnisses von Matrix zu Füllstoffgehalt, sowie dem leicht flüchtigen Reaktivverdünner Styren ist insbesondere die Standardabweichung bei der detektierten Reaktionswärme mit  $\pm 4$  J/g relativ hoch und muss bei der Auswertung der Messergebnisse an den reaktiven Ausgangsmaterialien berücksichtigt werden.

Ähnliche Tendenzen wie aus den DSC-Messungen zur Reaktivität lassen sich auch aus Messungen zur Schmelzeviskosität als charakteristische Messgröße für den Härtingsfortschritt unter nicht-isothermen Bedingungen ableiten. Im Gegensatz zur DSC, die insbesondere den Anfangsbereich der Vernetzungsreaktion zuverlässig charakterisiert, ist die Messung der Schmelzeviskosität im fortgeschrittenen Vernetzungsstadium sensitiv. Beide Methoden ergänzen sich damit bekanntermaßen sehr gut.

Die rheologischen Untersuchungen wurden mit dem Messsystem Ares (Rheometric Scientific) unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Frequenz 5 Hz, Platte-Platte-System mit Stegplatte, Temperaturbereich: 80-220 °C

Heizrate: 5 K/min; Probe: Ø 26 mm

Tab. 6: Ergebnisse der DSC-Messungen zur statistischen Sicherheit an SMC 1-1K-Matten (29% GF) zu Beginn des Verarbeitungsfensters (Charge 2, 27. KW)

Probe	T <sub>Onset</sub> [°C]	T <sub>max1</sub> [°C]	T <sub>max2</sub> [°C]	ΔH <sub>gesamt</sub> [J/g]
1	124	133	159	-38
2	124	133	157	-39
3	127	136	156	-31
4	126	138	154	-29
5	126	136	155	-32
6	124	134	159	-33
7	123	134	156	-39
8	125	139	153	-28

Tab. 7: Statistische Auswertung der DSC-Daten aus Tab. 6

	T <sub>Onset</sub> [°C]	T <sub>max1</sub> [°C]	T <sub>max2</sub> [°C]	ΔH [J/g]
$\overline{x}_8$	125	135	156	-34
$\sigma_x$	± 1	± 2	± 2	± 4,5

In den Abb. 33 und Abb. 34 ist die komplexe Schmelzeviskosität der SMC-Materialien zu Beginn und am Ende des Verarbeitungsfensters dargestellt. Dabei zeigte sich, dass das maximal erreichbare Viskositätslevel bei allen SMC-Typen nahezu gleich ist. Das Absinken der Viskosität bei Temperaturen >180°C in Abhängigkeit von der SMC-Type könnte auf Abbauprozesse zurückzuführen sein, wurde jedoch nicht weiter untersucht. Im Zusammenhang mit der Temperaturbelastung in einem anschließenden Lackierprozess ist dies bei der Auswahl der SMC-Typen bzw. Prozesstemperaturen im Vorbehandlungs- und Lackierprozess jedoch zu berücksichtigen. Insbesondere im OEM-Lackierprozess mit maximaler Temperaturbelastung von ~190°C im KTL-Trockner ist dies relevant.

Eine Charakterisierung der Ausgangsviskosität der SMC-Prepregs vor Einsetzen der Reaktion ist in Folge der Inhomogenität des SMC- Materiales und oberflächlicher Styrenablagerungen als Kondensat stark fehlerbehaftet und für eine vergleichende Charakterisierung eher nicht geeignet.

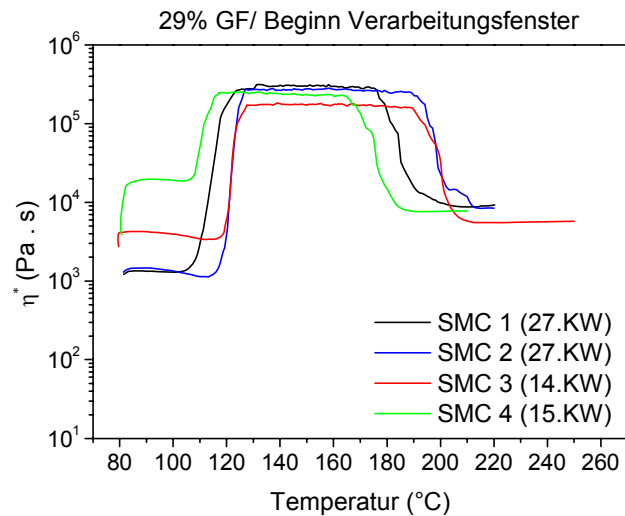


Abb. 33: Komplexe Schmelzeviskosität ausgewählter kommerzieller SMC-Typen unter nicht-isothermen Bedingungen/ Beginn des Verarbeitungsfensters

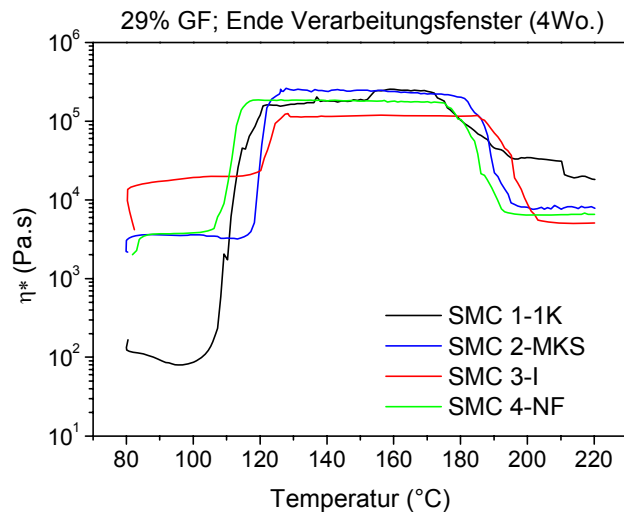


Abb. 34: Komplexe Schmelzeviskosität ausgewählter kommerzieller SMC-Typen unter nicht-isothermen Bedingungen/ Ende des Verarbeitungsfensters

Rheologische Messungen an SMC-Matten mit unterschiedlichem Glasfaseranteil zeigten für alle SMC-Rezepturen keine Abhängigkeit des erreichbaren Viskositätslevels  $\eta^*_{\max}$  vom Glasfaseranteil (s. Abb. 35 für SMC 1).

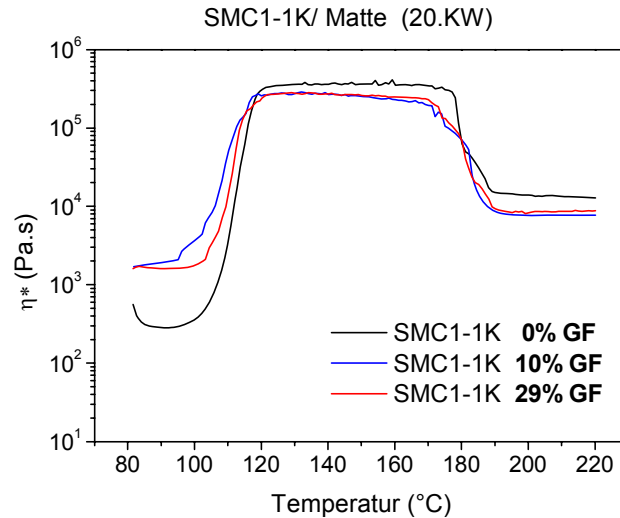


Abb. 35: Abhängigkeit der maximalen komplexen Schmelzeviskosität vom Glasfaseranteil am Beispiel von SMC 1

Eine Korrelation zwischen der Schmelzeviskosität der kommerziellen SMC-Typen (29% GF-Anteil) und der Lagerdauer wurde bei den Untersuchungen nicht festgestellt (Abb. 36).

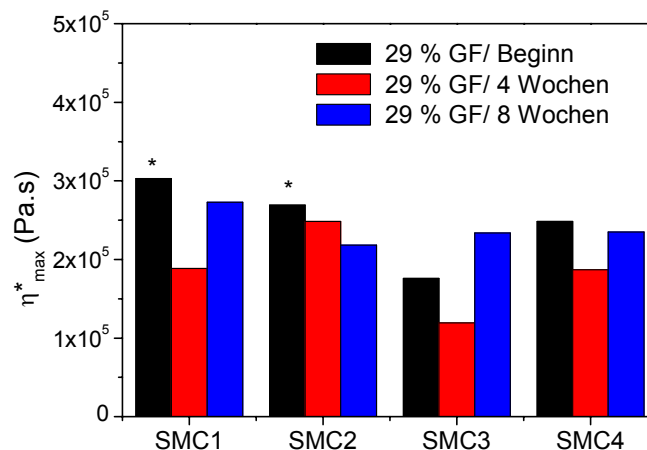


Abb. 36: Maximale Schmelzeviskosität kommerzieller SMC-Matten nach nicht-isothermer Härtung

Wie bei den Untersuchungen zur statistischen Sicherheit der DSC-Daten ermittelt wurde, sind die Ergebnisse hinsichtlich der frei werdenden Reaktionswärme durch die inhomogene Glasfa-

serverteilung stärker fehlerbehaftet. Aus diesem Grunde wurden ungefüllte Rezepturen mit 0% GF-Anteil in die Untersuchungen einbezogen. Wie aus den Abb. 37 und Abb. 38 hervorgeht, zeigte weder ein Vergleich der Reaktionsmaxima  $T_{\max 1}$  noch der Vergleich der komplexen Schmelzeviskositäten  $\eta_{\max}^*$  eine Korrelation zur Lagerdauer.

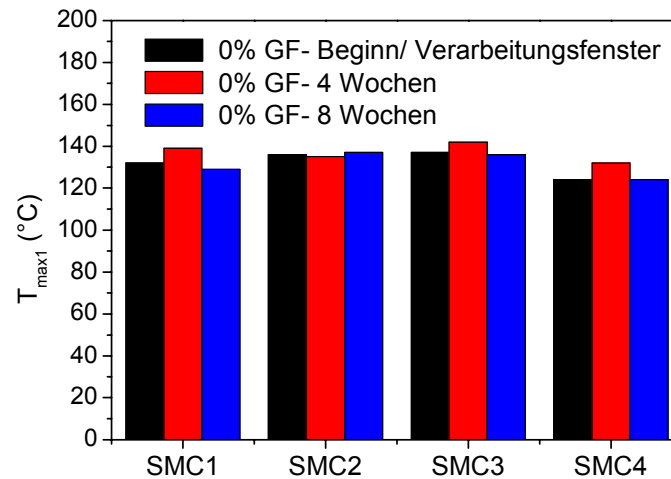


Abb. 37: Vergleich der Reaktionsmaxima ( $T_{\max}$ ) in Abhängigkeit vom SMC-Typ und der Lagerzeit

Damit ist dieses Verhalten nicht hauptsächlich in der inhomogenen Verteilung der Glasfasern in der gemessenen Probe zu sehen.

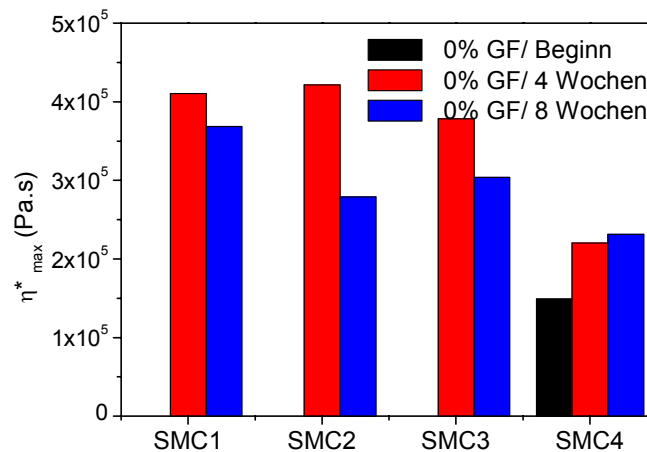


Abb. 38: Vergleich der maximal erreichbaren komplexen Schmelzeviskosität ( $\eta_{\max}$ ) in Abhängigkeit vom SMC-Typ und der Lagerzeit

Zur Evaluierung von Ursachen für Matrix- und Oberflächenfehlstellen in Abhängigkeit von den Verarbeitungsbedingungen wurden in direkter Zusammenarbeit mit Mitras Composites und Polytec Pressplatten unter realen Produktionsbedingungen hergestellt. Dazu wurde ein umfangreiches Pressprogramm aufgestellt und jeweils zu Beginn und am Ende des Verarbeitungsfensters realisiert (Tab. 8). Anschließend wurden die Pressplatten hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften visuell charakterisiert. Für ausgewählte Pressbedingungen wurden darüber hinaus am Ende des Verarbeitungsfensters größere Mengen an Pressplatten für Vorbehandlungs- und Beschichtungsversuche bei den anderen Projektpartnern abgepresst.

Zur Charakterisierung des Vernetzungsgrades der Platten in Abhängigkeit von den Pressbedingungen wurden anschließend DSC-Messungen durchgeführt. Dazu erfolgten an ausgewählten Proben Rastermessungen (Probenentnahme s. Abb. 39) um Gradienten innerhalb der Pressplatte festzustellen.

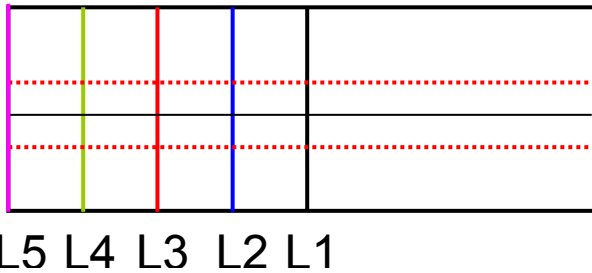



Abb. 39: Rasterplan zur definierten Probenentnahme auf einer Pressplatte/  
Probeentnahmekorridor rot gestrichelt



Tab. 8: Press-Programm zur Evaluierung von Pressfehlern

						
Musterpressungen in KW16					Radeburg 19.04.2007	
Platten-Nr.	SMC1-1K			Bemerkung	SMC1- 1K	SMC1- 1K
	Druck	Einwaage	Härtezeit		10% Glas	ohne Glas
	t	g	s			
1	50	280	240		jew. 3 Platten	
2	50	280	240			
3	50	280	180		270g	270 g
4	50	280	180		240 s	240 s
5	50	280	160		Temp.:	145/150
6	50	280	160		Druck:	50t
7	50	280	140		Schließzeit	mittel
8	50	280	140		SMC2-MKS	SMC2-MKS
9	50	280	120		10% Glas	ohne Glas
10	50	280	120		jew. 3 Platt	
11	50	280	100		270g	270g
12	50	280	100		270g	270g
13	50	280	80			
14	50	280	80		240 s	240 s
15	50	280	60	dadurch bessere		
16	50	280	60	Sichtseite		
17	50	280	40			
18	50	280	40			
19	35	280	60			
20	35	280	60			
21	35	280	160			
22	35	280	160			
23	80	280	60			
24	80	280	60			
25	100	280	60			
26	100	280	60			
27	140	280	60			
28	140	280	60			
29	140	280	160			
30	140	280	160			

Wie die DSC-Messungen an SMC 1-1K und SMC 2-MKS gezeigt haben, liegen die ermittelten Werte für die Restrektionswärme in vielen Fällen innerhalb enger Grenzen von 2 J/ K (Abb. 40, Abb. 41). Statistische Untersuchungen zur Ermittlung der Restreaktivität an SMC 1-Pressplatten haben eine Standardabweichung von  $\sigma_{\Delta H} = \pm 0,7 \text{ J/g}$  ergeben, die deutlich niedriger als die Standardabweichung für die Messungen an den Prepregs/ Matten ist (Tab. 9).

Tab. 9: Untersuchungen zur statistischen Sicherheit der Werte zur Restreaktivität an SMC 1-Platten (29% GF, 12. KW, Pressdruck: 164 bar, Presszeit: 50s)

Probe-Nr.	$\Delta H$ (J/g)	Probe-Nr.	$\Delta H$ (J/g)	
1	12,92	6	14,54	$\bar{x}_{10} = 14,06$ J/g
2	15,4	7	13,64	$\sigma_x = 0,7$ J/g
3	14,3	8	13,67	
4	14,85	9	13,78	
5	13,74	10	13,75	

Damit liegen die ermittelten Werte im Bereich des Fehlerintervalls. Daraus resultiert, dass eine Korrelation des Aushärtungsgrades in Abhängigkeit von der geometrischen Lage der Probe für die Pressplatten nicht gefunden wurde. Im Realbauteil kann dies aufgrund unterschiedlicher Bauteildicke und Fließwege aber durchaus real auftreten.

Für weitere Messungen wurde die Anzahl der Messpunkte dann auf L1 und L5 reduziert.

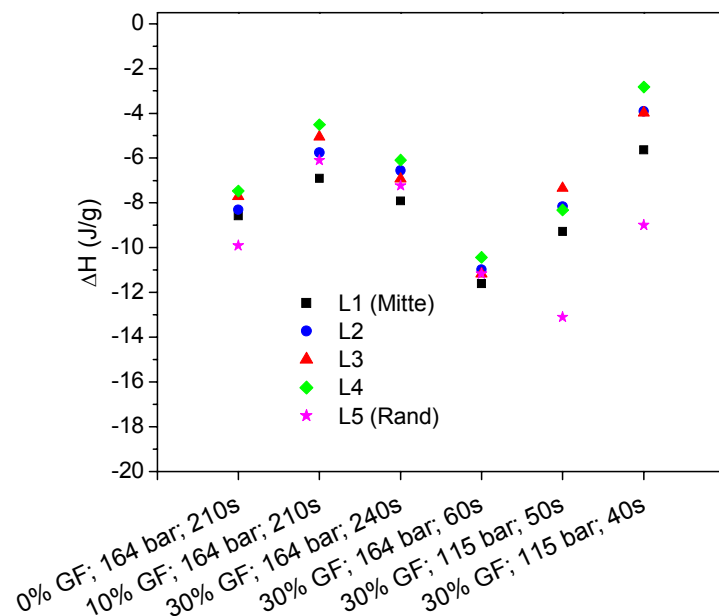


Abb. 40: Ergebnisse der DSC-Messungen an Pressplatten aus SMC 1-1K (29% GF) zu Beginn des Verarbeitungsfensters ( $\Delta H$ / Matte: 33 J/g) gemäß Abb. 39

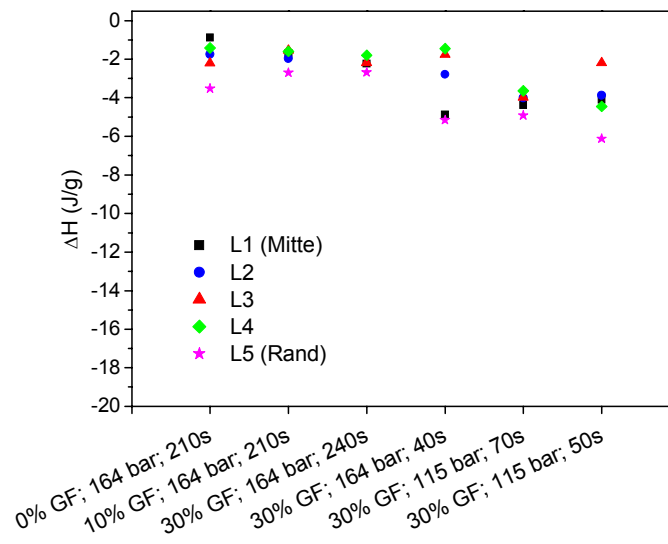


Abb. 41: Ergebnisse der DSC-Messungen an Pressplatten aus SMC 2-MKS (29% GF) zu Beginn des Verarbeitungsfensters ( $\Delta H$ /Matte: 24 J/g) entsprechend Abb. 39

Anschließend erfolgten umfangreiche Untersuchungen zur Restreaktivität von Pressplatten nach den unter Industrieerfahrungen ausgewählten, hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften optimalen Pressbedingungen in Abhängigkeit von SMC-Type, Lagerzeit innerhalb des Verarbeitungsfensters und Glasfasergehalt. Dazu erfolgte ein Vergleich zwischen den bei Mitras bzw. Polytec hergestellten Platten.

#### Pressbedingungen/ Mitras Composites:

Presstemperatur: 145°C/ 150°C

Aufbau:

Zuschnitt: 20 cm x 10 cm

Größe/ Prüfplatten: 25 cm x 12 cm x 0,5 cm

Pressdruck: **164 bar**

Schließzeit: mittel

Härtezeit: 240 s

Masse: 270 g (0% + 10% GF)

280 g (kommerzielle Typen)

#### Pressbedingungen/ Polytec:

Temperatur: 139°C Stempel/ 140°C Matrize

Druck: **140 bar** für kommerzielle Typen

100 bar mit 10 % GF

100 bar 0% GF auf Distanzen

Schließzeit: 12 s

Härtezeit: 180 s

Größe/ Prüfplatten: 35 cm x 45 cm x 0,4 cm (kommerzielle Typen)  
25 cm x 12 cm x 0,4 cm (0% und 10% GF)

DSC-Messungen im Vorfeld der Untersuchungen zu Beginn des Vorhabens hatten gezeigt, dass nach dem Pressen der Platten eine z.T. erhebliche Restreaktivität detektiert wird. Diese Ergebnisse bestätigten sich bei den Untersuchungen an den SMC-Typen 1-4 auch unter konstanten Pressbedingungen hinsichtlich Druck und Zeit.

Exemplarisch für Pressversuche unter Variation der Presszeit ist dies aus Abb. 42 ersichtlich. Dabei entspricht die Fläche zwischen der Reaktionskurve und der gestrichelten Linie der Reaktionswärme  $\Delta H$ . Im Gegensatz zu Matten die unter DSC-Bedingungen vollständig ausgehärtet wurden, war bei den Pressplatten in der überwiegenden Anzahl der Proben auch ein Glasübergang detektierbar, was als zweites Indiz auf eine unvollständige Aushärtung hinweist.

Ein Vergleich der Restreaktivitäten für Mitras- und Polytec-Platten, die unter den zuvor aufgeführten Bedingungen gepresst wurden, zeigte für alle SMC-Typen sowohl zu Beginn als auch am Ende des definierten Verarbeitungsfensters einen signifikanten Grad an Untervernetzung. Der höchste Grad an Untervernetzung von bis zu 1/3 der Ausgangsreaktivität wurde dabei für SMC 1-1K ermittelt (Abb. 43, Abb. 44). Für die kommerziellen SMC 2 und SMC 4 Rezepturen wurden dagegen deutlich niedrigere Restreaktivitäten von ~10% für die Mitras-Platten und von ~15-20 % für die Polytec-Platten detektiert (Abb. 45, Abb. 46).

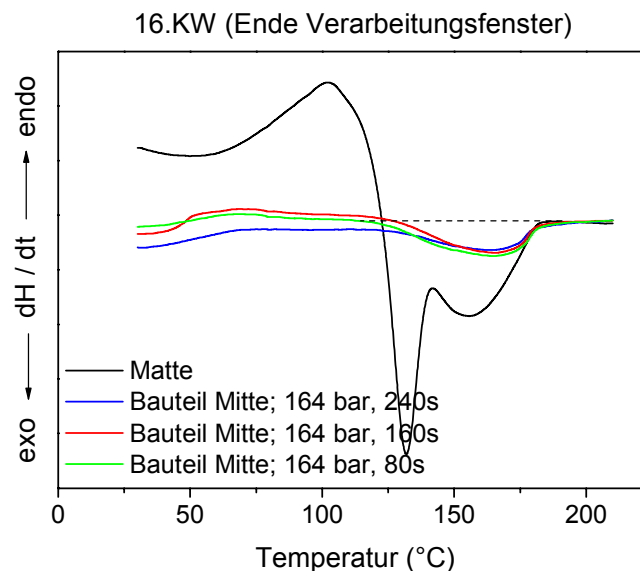


Abb. 42: Restreaktivität der Pressplatten aus SMC 1-1K (Peakfläche) in Abhängigkeit von der Presszeit im Vergleich zur Reaktionskurve der Ausgangsmatte

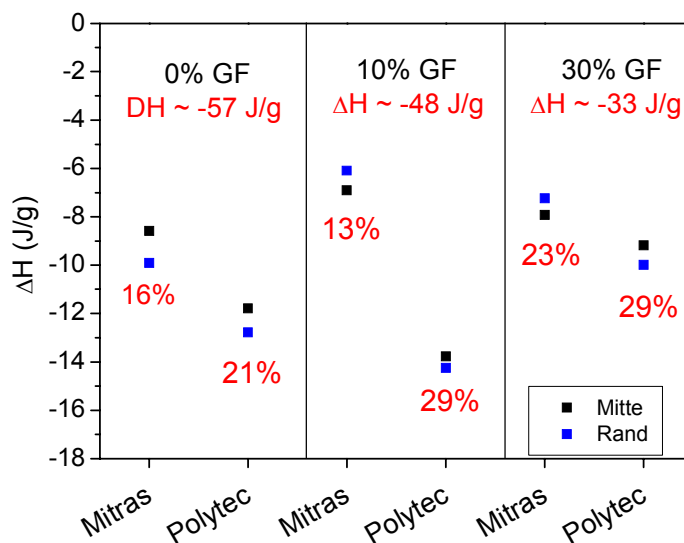


Abb. 43: Vergleich der Restreaktivität in Pressplatten aus SMC 1-1K zu Beginn des Verarbeitungsfensters (12. KW)

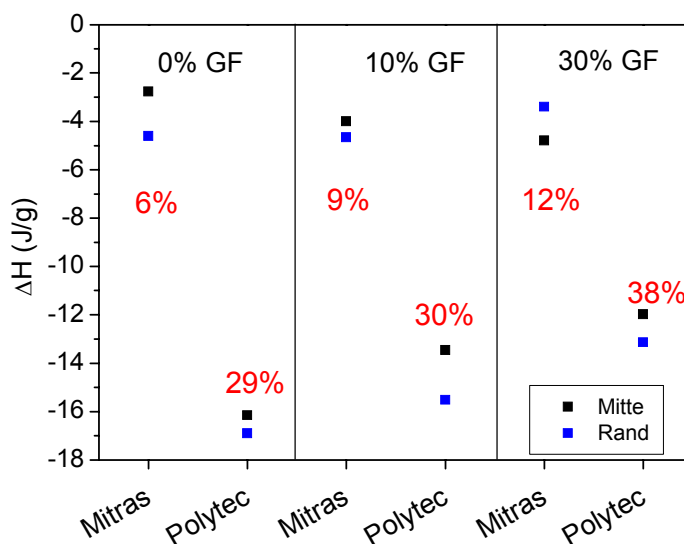


Abb. 44: Vergleich der Restreaktivität in Pressplatten aus SMC 1-1K am Ende des definierten Verarbeitungsfensters (16. KW)

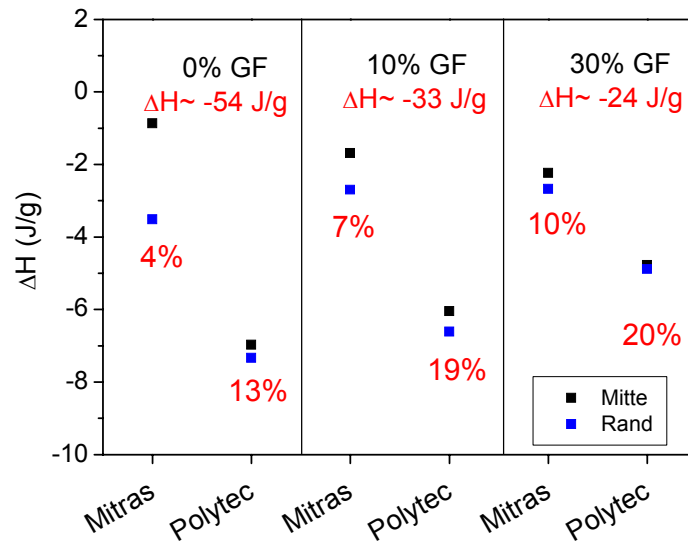


Abb. 45: Vergleich der Restreaktivität in Pressplatten aus SMC 2 zu Beginn des Verarbeitungsfensters (12. KW)

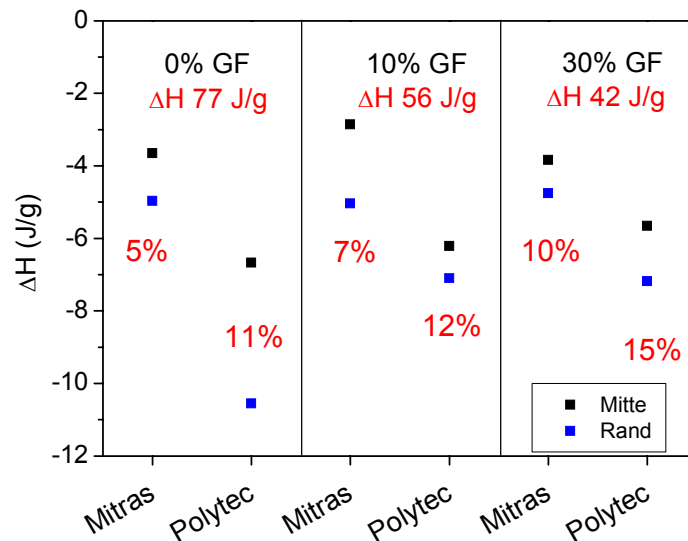


Abb. 46: Vergleich der Restreaktivität in Pressplatten aus SMC 4 zu Beginn des Verarbeitungsfensters (14. KW)

Den höchsten Aushärtungsgrad wiesen die Mitras-Platten aus kommerziellem SMC 3 mit ~5% Restreaktivität auf, was möglicherweise auf einen verbesserten Wärmeübergang durch das enthaltene Antistatikadditiv Carbon black zurückzuführen ist (Abb. 47).

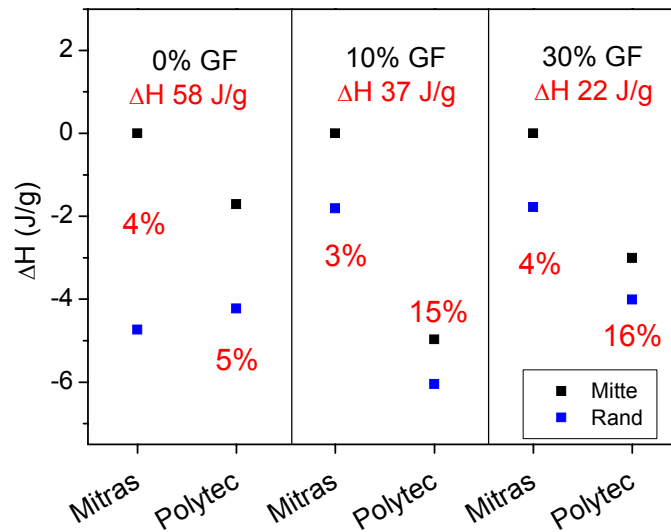


Abb. 47: Vergleich der Restreaktivität in Pressplatten aus SMC 3 zu Beginn des Verarbeitungsfensters (14. KW)

Unabhängig vom Glasfasergehalt war bei Polytec-Platten unter den gewählten Pressbedingungen in allen Fällen eine signifikant höhere prozentuale Restreaktivität gegenüber den Mitras-Platten festgestellt worden. Ursache dafür sollten dabei insbesondere die um  $\sim 10$  K niedrigeren Presstemperaturen und die kürzere Härtingszeit sein. Wie spätere Untersuchungen gezeigt haben, ist dagegen der niedrigere Pressdruck als Ursache nicht relevant.

Überraschend wurde auch ein Anstieg der Restreaktivität mit steigendem Glasfasergehalt gefunden. Offensichtlich absorbieren die Glasfasern einen Teil der aus der Reaktion frei werdenden Energie, die dann nicht mehr für die weitere Erwärmung der Matrix zur Verfügung steht.

Außerdem wurde festgestellt, dass zwischen Beginn und Ende des Verarbeitungsfensters keine signifikanten Reaktivitätsunterschiede auftreten.

In weiteren Untersuchungen war der Einfluss der Pressbedingungen Presszeit und Pressdruck auf die Restreaktivität in den erhaltenen Pressplatten aus den kommerziellen SMC-Typen bei Konstanz der anderen Parameter (Variation bei Mitras) zu diskutieren. Auch in diesem Fall unterscheidet sich das Verhalten von SMC 1-1K von dem der anderen SMC-Typen.

Wie aus Abb. 48 ersichtlich, wird hier eine relativ starke Abhängigkeit der Restreaktivität von der Härtezeit gefunden. Die Werte für Probe L1 (Plattenmitte) und L5 (Plattenrand) unterscheiden sich dabei in der Regel nicht signifikant.

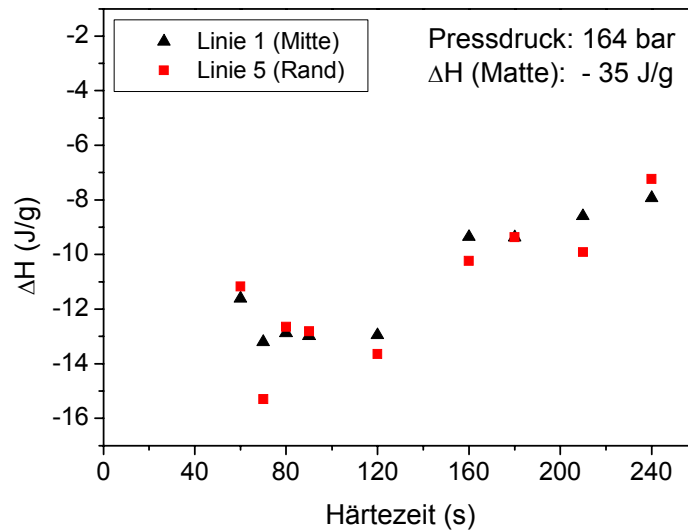


Abb. 48: Restreaktivität der Pressplatten (Miträs) aus SMC 1 (29%GF) in Abhängigkeit von der Presszeit zu Beginn des Verarbeitungsfensters (12. KW)

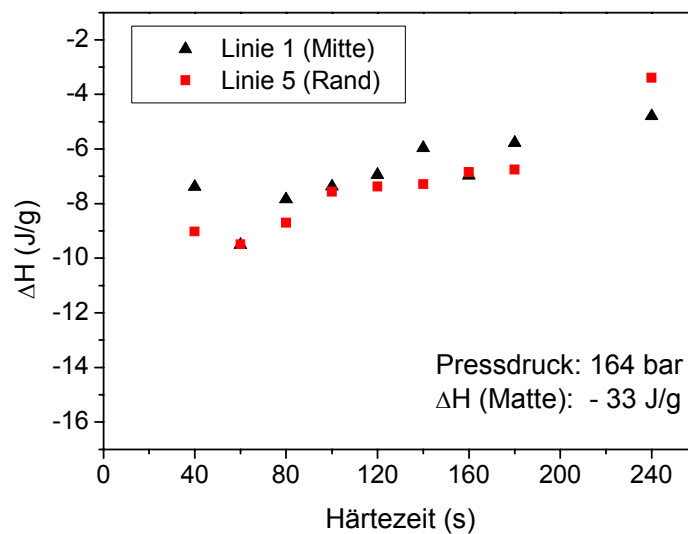


Abb. 49: Restreaktivität der Pressplatten aus SMC 1 (Miträs, 29%GF) in Abhängigkeit von der Presszeit zu Ende des Verarbeitungsfensters (16. KW)



Am Ende des Verarbeitungsfensters verläuft die Kennlinie wesentlich flacher, d.h. die Abhängigkeit von der Presszeit ist nicht mehr so hoch. Unter Berücksichtigung statistischer Abweichungen scheint zudem die prozentuale Restreaktivität signifikant niedriger (Abb. 49).

Etwas anders sieht das Verhalten in Abhängigkeit vom Pressdruck bei konstanter Presszeit aus. Zu Beginn des Verarbeitungsfensters ist die Restreaktivität relativ hoch (Abb. 50), während sie am Ende des Verarbeitungsfensters prozentual und absolut zu niedrigeren Werten verschoben ist (Abb. 51). Eine Abhängigkeit vom Pressdruck wurde bei der verwendeten Presszeit von 60 s unabhängig vom Lagerzustand nicht ermittelt.

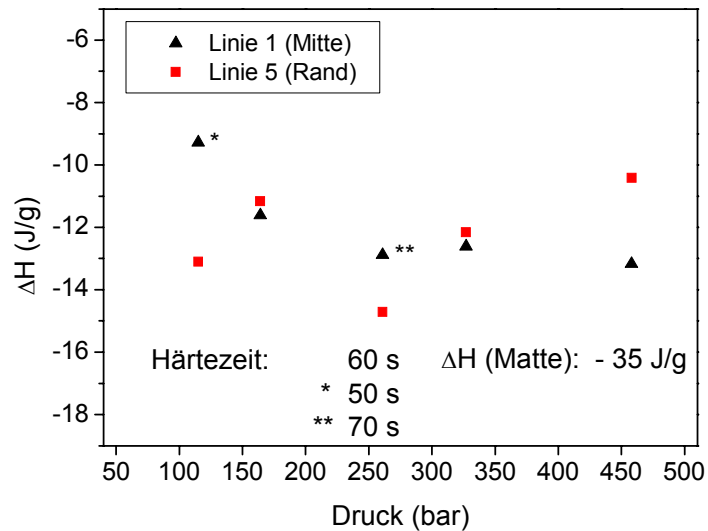


Abb. 50: Restreaktivität der Pressplatten (SMC 1, 29% GF, Mitras) in Abhängigkeit vom Pressdruck bei einer Presszeit von 60 s zu Beginn des Verarbeitungsfensters (12. KW)

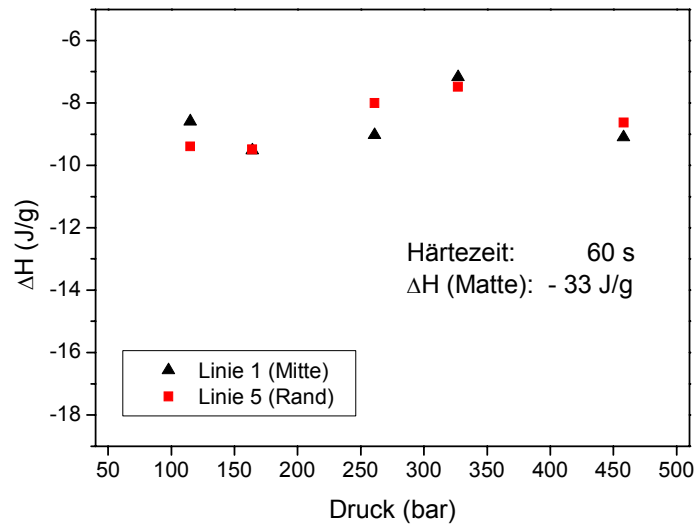


Abb. 51: Restreaktivität der Pressplatten (SMC 1, 29% GF, Mitras) in Abhängigkeit vom Pressdruck bei einer Presszeit von 60 s zum Ende des Verarbeitungsfensters (16. KW)

Für die SMC-Typen 2-4 wurde ebenfalls eine Zeitabhängigkeit der Restreaktivität bei konstantem Pressdruck von 164 bar ermittelt. Allerdings werden zwischen Beginn und Ende des Verarbeitungsfensters kaum Unterschiede detektiert (s. SMC 2, Abb. 52, Abb. 53; SMC 4, Abb. 54, Abb. 55).

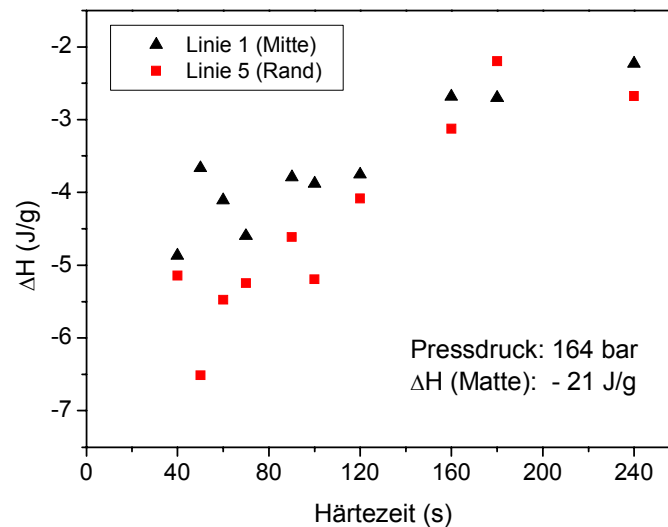


Abb. 52: Restreaktivität der Pressplatten (Mitras Composites) aus SMC 2 (29% GF) in Abhängigkeit von der Presszeit zu Beginn des Verarbeitungsfensters (12. KW)

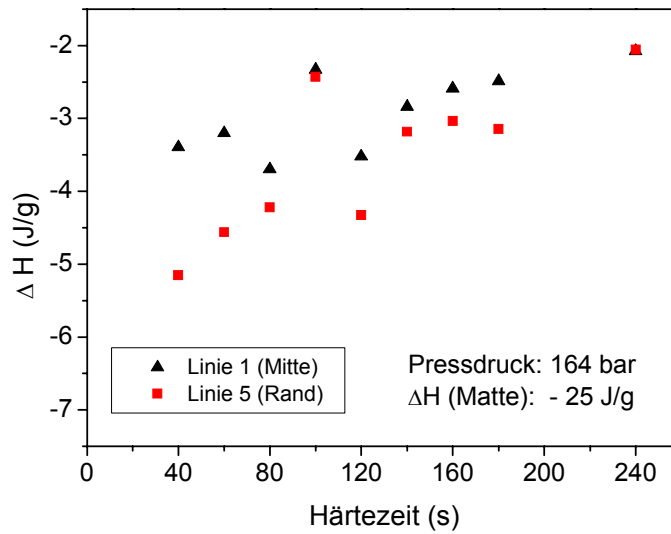


Abb. 53: Restreaktivität der Pressplatten (Mitras Composites) aus SMC 2 (29% GF) in Abhängigkeit von der Presszeit zu Ende des Verarbeitungsfensters (16. KW)

Bei SMC 3 und 4 fällt zusätzlich auf, dass die Ausgangsreaktivität der Matte in der 18. KW nur ca. 50% der Ausgangsreaktivität zu Beginn des Verarbeitungsfensters (14. KW) betrug, während bei SMC 1 und 2 das Ausgangslevel erhalten bleibt.

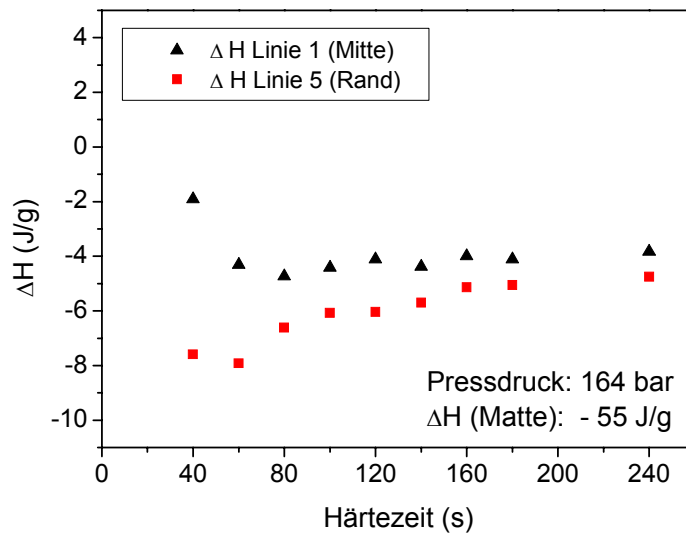


Abb. 54: Restreaktivität der Pressplatten (Mitras Composites) aus SMC 4 (29% GF) in Abhängigkeit von der Presszeit zu Beginn des Verarbeitungsfensters (14. KW)

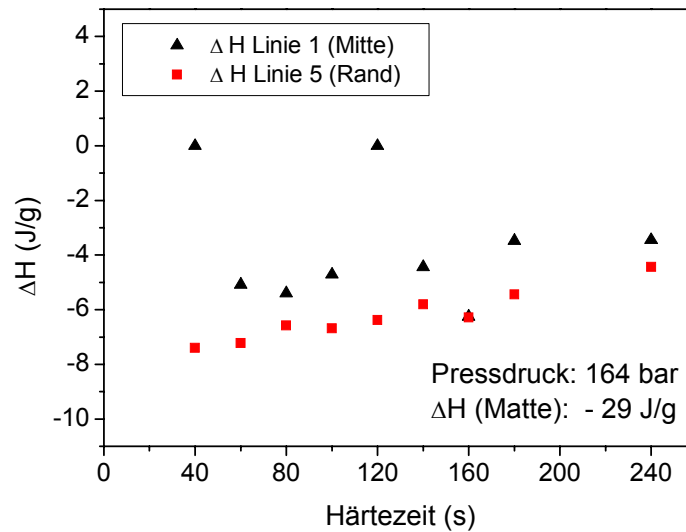


Abb. 55: Restreaktivität der Pressplatten (Mitras) aus SMC 4 (29% GF) in Abhängigkeit von der Presszeit zu Ende des Verarbeitungsfensters (18. KW)

Eine signifikante Druckabhängigkeit bei einer Presszeit von 60s wurde für keine SMC-Type, weder zu Beginn noch am Ende des Verarbeitungsfensters, gefunden.

Für die Stabilität des Pressvorganges und eines nachfolgenden Beschichtungsprozesses von wesentlicher Bedeutung ist die Chargenstabilität. Dazu wurden an 3 verschiedenen Chargen von SMC 2 kalorische und rheologische Messungen durchgeführt. Aus Abb. 56 ist ersichtlich, dass sich die Chargen aus der 12. und 27. KW hinsichtlich ihrer Reaktivität gleichen ( $\Delta H \sim -19$  J/g). Demgegenüber weisen die Chargen aus der 38. und 50. KW ein komplett anderes Reaktionsverhalten auf. Es wurde nur ein Reaktionsmaximum detektiert und die Reaktionswärme ist mit  $-13$  J/g um ca. 1/3 geringer als bei den beiden anderen Chargen. Eine Ursache für dieses Verhalten konnte auch nach Rücksprache mit Polytec bisher nicht gefunden werden.

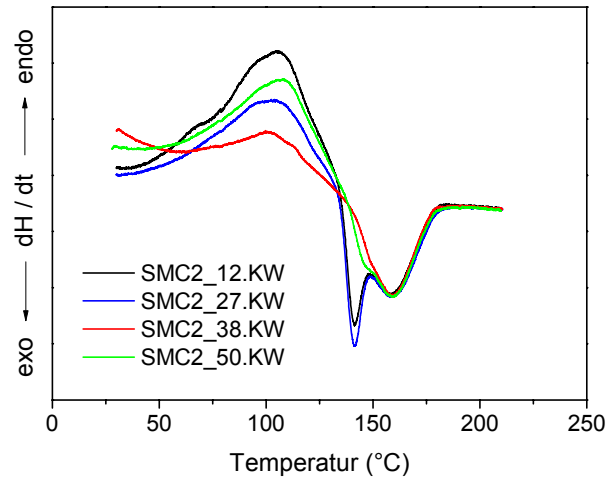


Abb. 56: Vergleich der Reaktivität unterschiedlicher Chargen von SMC 2

Rheologische Messungen zeigten andererseits keine Beeinflussung des maximal erreichbaren Schmelzeviskositätslevels (Abb. 57).

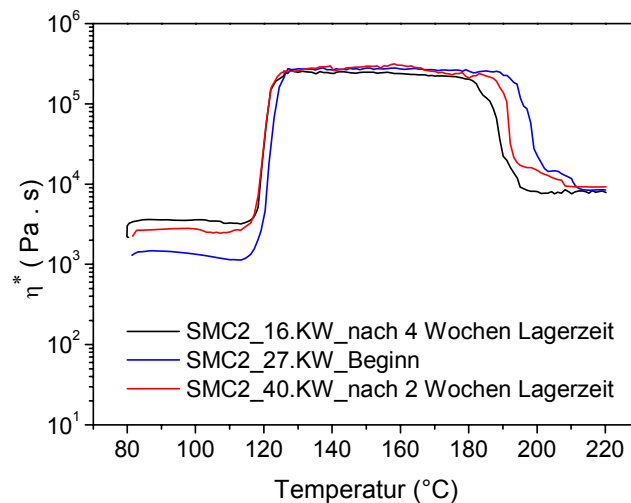


Abb. 57: Chargenabhängigkeit der Schmelzeviskosität von SMC 2 unter nicht-isothermen Bedingungen (Aufheizrate 5 K/min)

In der industriellen Anwendung von SMC-Bauteilen wurde in den letzten Jahren beobachtet, dass technologisch erforderliche Additive den Einsatz der SMC-Materialien in speziellen Anwendungsfeldern begrenzen. So zeigte sich, dass das bislang eingesetzte Trennmittel Zn-stearat unter permanenter thermischer Belastung, z.B. in Autoscheinwerfern, zum Ausgasen

neigt. Ein von Byk neu entwickeltes Additiv (P 9080) wird dagegen reaktiv in das Netzwerk eingebunden. Bei komplettem Ersatz des Zn-stearats wurde über DSC-Messungen überraschenderweise zusätzlich eine Reaktivitätserhöhung der Matten festgestellt, die durch partiellen Ersatz durch das thermisch stabilere Ca-stearat synergistisch beeinflusst wurde (Abb. 58).

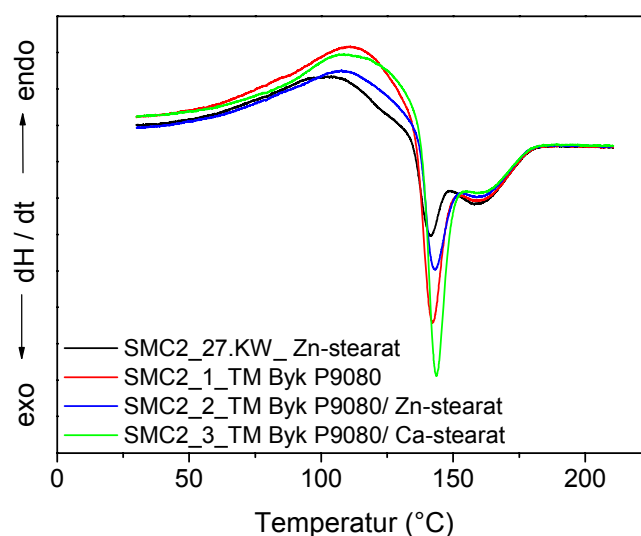


Abb. 58: Reaktivität von SMC 2 in Abhängigkeit vom verwendeten Trennmittel

Die Ergebnisse der DSC-Messungen sind in Tab. 10 zusammengestellt. Die für den ersten Reaktionspeak ermittelte Wärmemenge erhöht sich durch den Einbau des Additivs in das Polymernetzwerk.

Tab. 10: Ergebnisse nicht-isothermer DSC-Messungen für SMC 2\_27. KW unter Variation des Trennmittels

Trennmittel	$\Delta H_1$ [J/g]	$\Delta H_2$ [J/g]	$T_{\max 1}$ [°C]	$T_{\max 2}$ [°C]
Zn-stearat	-6	-15	141	159
Byk P 9080	-12	-16	142	159
Byk P 9080/ Zn-stearat	-9	-13	143	160
Byk P 9080/ Ca-stearat	-13	-16	144	160

Wie aus Abb. 59 hervorgeht, wirkt sich dies jedoch nicht auf das maximal erreichbare Viskositätslevel der Pressplatten aus.

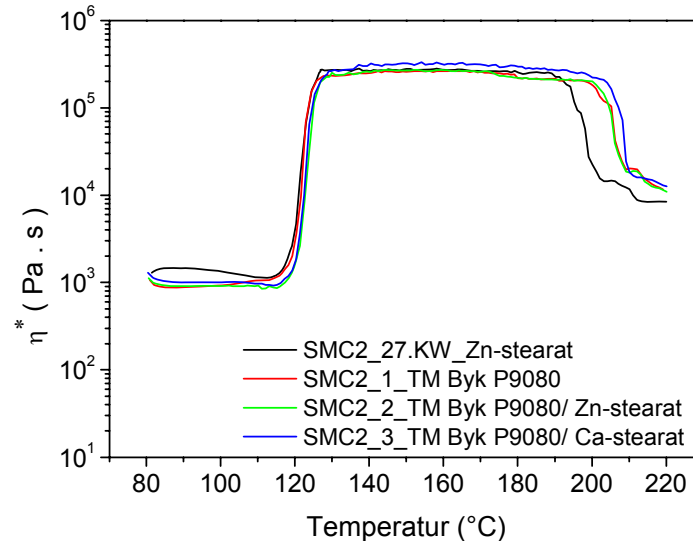


Abb. 59: Komplexe Schmelzeviskosität für SMC 2 in Gegenwart unterschiedlicher Trennmittel

Weitere Untersuchungen zum thermischen Verhalten wurden an SMC-Automobil-Außenhautrezepturen/ Daimler (SMC 5, 6) durchgeführt.

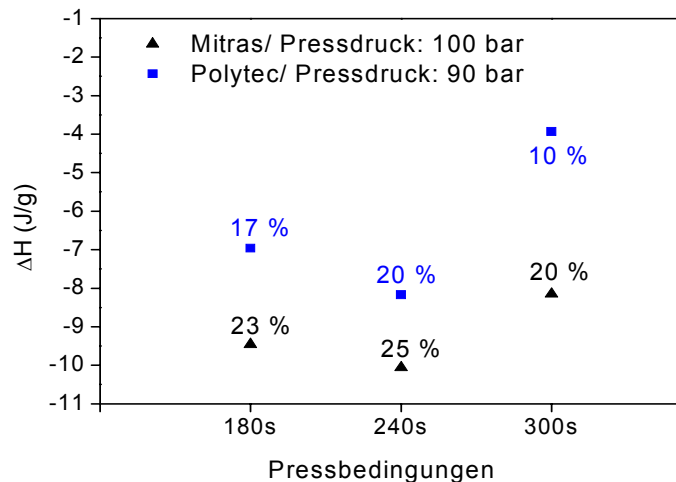


Abb. 60: Restreaktivität ( $\Delta H$ ) von Reaktometerplatten/ Hohlglaskugelrezeptur SMC 5 in Abhängigkeit von der Presszeit

Am Beispiel von SMC 5 ist aus Abb. 60 ersichtlich, dass nach Pressung von Reaktometerplatten unter industrierelevanten Bedingungen hinsichtlich T, p auch für diese Presseile eine erhebliche Restreaktivität über DSC-Messungen ermittelt wurde. Die Unterschiede zwischen

Polytec und Mitras bei vergleichbaren Presstemperaturen sollten dabei im Wesentlichen auf eine niedrigere Bauteildicke bei Polytec (2 mm) gegenüber Mitras (3,5 mm) zurückzuführen sein.

### 1.3 Thermisches Verhalten von industriell hergestellten SMC-Bauteilen

Ausgehend von den zuvor ermittelten Restreaktivitäten in industriell hergestellten Reaktometerplatten war nun ein Vergleich mit industriell hergestellten 3D-Bauteilen von Interesse, da sich der industrielle Pressprozess im Vergleich zur Reaktometerplattenherstellung unterscheidet und im Pressteil zusätzlich Bauteildickenunterschiede vorhanden sind. Aus einem Daimler-Heckklappendeckel des A 209 wurden dafür an unterschiedlichen Stellen Proben entnommen (Abb. 61) und mittels DSC vermessen. Erwähnt werden muss, dass der Pressvorgang des Bauteils zum Zeitpunkt der Messung schon ca. 1/2 Jahr zurücklag wodurch Veränderungen im Zustand der Matrix insbesondere in Folge Fogging als sicher anzunehmen sind.

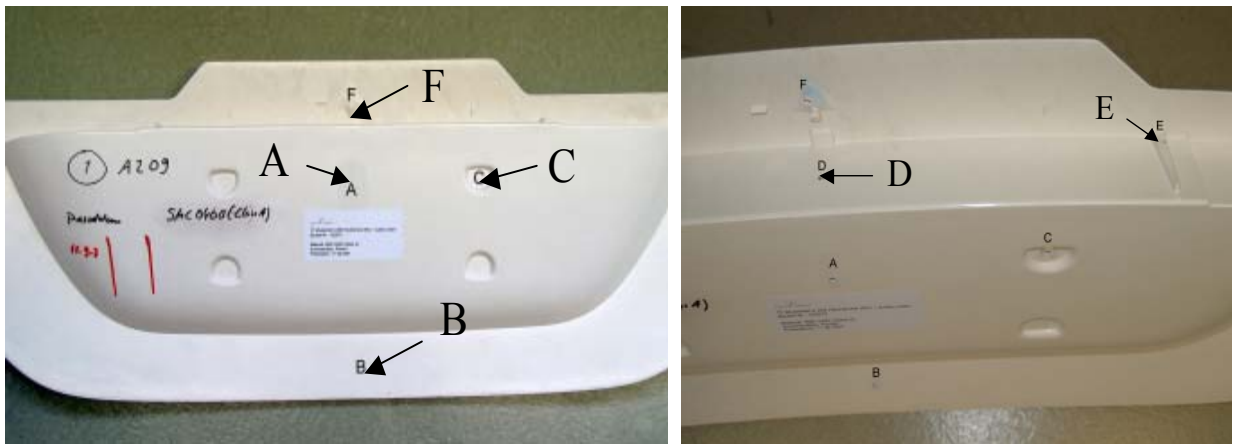


Abb. 61: Probeentnahmestellen aus einem Daimler A 209 Heckklappendeckel (SMC 5/ Hohlglaskugelrezeptur)

Die Werte zur Restreaktivität in Abhängigkeit von der Bauteildicke (ca.-Maße) sind in Tab. 11 zusammengestellt. Als Vergleichsgröße musste jedoch die Ausgangsreaktivität einer SMC-5-Matte einer anderen Charge (-41 J/g/ 6.KW08) gewählt werden, woraus Unsicherheiten bezüglich der absoluten Größenordnung resultieren können. Überraschenderweise wurde an Stellen mit der höchsten Bauteildicke die geringste Restreaktivität detektiert. Dieses Verhalten lässt sich nur damit erklären, dass dicke Areale langsamer abkühlen und damit die Vernetzung dort weiter fortschreiten kann als an dünnen Stellen. Im Vergleich zum vorab untersuchten Verhalten dieser Rezeptur bei Herstellung von Reaktometerplatten ergab sich ein gegensätzli-



ches Verhalten bezüglich Restreaktivität in Abhängigkeit von der Bauteildicke. Damit ist anzunehmen, dass andere Ursachen als die Bauteildicke die höhere Restreaktivität in den bei Mitras Composites hergestellten Reaktometerplatten bedingen.

Da die industrielle Bauteilherstellung im Hauptfokus des Vorhabens steht waren die Bauteilergebnisse letztlich entscheidend für das weitere Vorgehen.

Tab. 11: Restreaktivität in einem industriell gefertigten Heckdeckel des A 209 in Abhängigkeit von der Bauteildicke

Messpunkt	Bauteildicke (mm)	Restreaktivität (%)
A	2,9	16
B	2,9	14
C	3,2	17
D	2,2	20
E	10,3	10
F	5,4	13

Analoge Untersuchungen wurden nachfolgend an einer industriell hergestellten (120 s/ 80 bar/ 140 bzw. 145°C) Batterieabdeckung/ Stapler (Jungheinrich, Abb. 62) durchgeführt. Die Ausgangsreaktivität der hier verwendeten chargengleichen Matte betrug -44 J/g (6.KW08).



Abb. 62: Probeentnahmestellen aus einer Jungheinrich Batterieabdeckung/ Stapler (Class A; SMC 7; leitfähig/ Hohlglaskugelrezeptur)

Über DSC-Messungen wurde in der Batterieabdeckung im Vergleich zu den bisher untersuchten Bauteilen die quantitativ absolut (Abb. 63) als auch prozentual (Tab. 12) geringste Restreaktivität ermittelt. Möglicherweise ist dies auf den Rußanteil zur Antistatikausrüstung zurückzuführen, der eine schnellere Wärmeleitung durch die Bulkphase bedingt. Ein ähnliches Ver-

halten war in den Voruntersuchungen an Reaktometerplatten schon für SMC 3 festgestellt worden.

Wie schon im Heckdeckel gefunden, ist die detektierte Restreaktivität auch hier an dicken Bauteilstellen geringer.

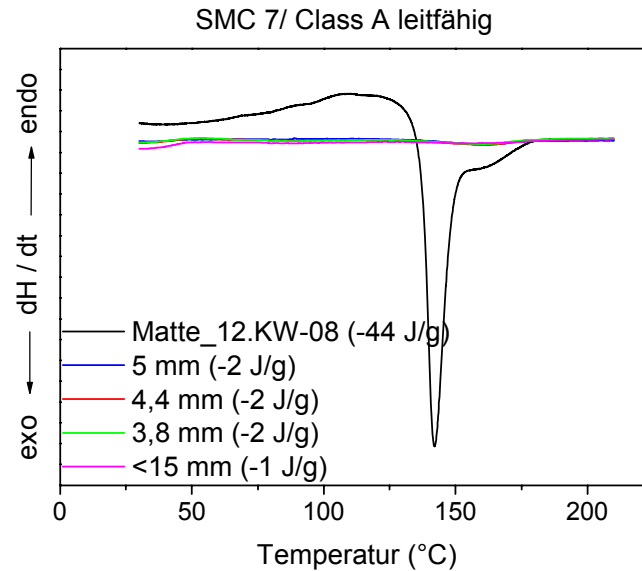


Abb. 63: DSC-Kurven zur Ermittlung der Restreaktivität in einer industriell gefertigten Batterieabdeckung (Jungheinrich) an verschiedenen Teststellen

Tab. 12: Restreaktivität in einer industriell gefertigten Batterieabdeckung/ Stapler/ Jungheinrich in Abhängigkeit von der Bauteildicke

Messpunkt	Bauteildicke (mm)	Restreaktivität (%)
A	5,0	5
B	4,4	5
C	3,8	5
D	<15 (leicht schräg gebohrt)	2

#### 1.4 Thermischer Einfluss des Beschichtungsprozesses auf den Zustand der SMC-Pressplatten

Wie aus dem Kapitel zur thermischen und rheologischen Charakterisierung von SMC-Matten und -Platten hervorgeht, weisen Platten, die unter technologischen Gesichtspunkten im Produktionsprozess als ausgehärtet angesehen werden (Mittas: Pressdruck: 164 bar, Presszeit 160 s bei einer Werkzeugtemperatur von 145/150°C) bei allen bisher verwendeten kommerziellen Rezepturen eine z.T. erhebliche Restreaktivität auf, was sowohl für SMC-Hersteller als auch Verarbeiter und Anwender überraschend war. Diese Restreaktivität in Folge unvollständiger Aushärtung des Prepregs ist somit im Zusammenhang mit den in der Platte enthaltenen niedermolekularen, reaktiven Bestandteilen des Reaktivverdünners Styren als Hauptursache für auftretende Probleme im nachfolgenden Beschichtungsprozess, wie Ausgasungen, Schrumpf und Oberflächentopographieänderungen, anzusehen. Zur Überprüfung dieser Behauptung wurden SMC-Pressplatten den thermischen Beanspruchungen ausgesetzt, wie sie im Beschichtungsprozess für Daimler-Nutzfahrzeuge bzw. bei der OEM-Lackierung (Mercedes Benz-PKW-Außenhaut) auftreten. Die Untersuchungen erfolgten dabei an Pressplatten von SMC 2 (Presszeitpunkt: 16. KW) bzw. SMC 4 (Presszeitpunkt: 18. KW) im Zeitraum zwischen 32. und 35. KW. Dabei wurden zwei Testmethoden angewandt:

- Temperung von kleinen Mengen des gepressten Materiales nach dem Temperaturprogramm direkt im DSC- bzw. Thermogravimetrie (TGA)-Gerät
- Temperung von Platten im Umluftofen, Ermittlung der Restreaktivität mittels DSC nach jedem einzelnen Temperschnitt

Das für SMC 4 verwendete Beschichtungsprogramm für Nutzfahrzeuge besteht aus folgenden technologischen Schritten:

1. Haftwassertrockner	140 °C/ 25 min
2. Primer	110 °C/ 25 min
3. 2K-Decklack ohne Basislack	80 °C/ 30 min
4. Klarlack (optional)	80 °C/ 30 min

TGA-Messungen (Q 5000 von TAI) an SMC 4/ Platte 49 nach diesem Temperaturregime mit einer dem technologischen Ablauf entsprechenden jeweils zwischengeschalteten Abkühlung auf Raumtemperatur zeigten im 1. Schritt bei 140°C einen Masseverlust von 0,8%, der sowohl durch absorbiertes Wasser als auch Emission von noch enthaltenem Reaktivverdünner Styren bedingt ist (Abb. 64). Die im Haftwassertrockner dadurch ggf. entstehenden Oberflächendefekte werden dann u.U. erst nach Auftrag des kompletten Lackaufbaus sichtbar.

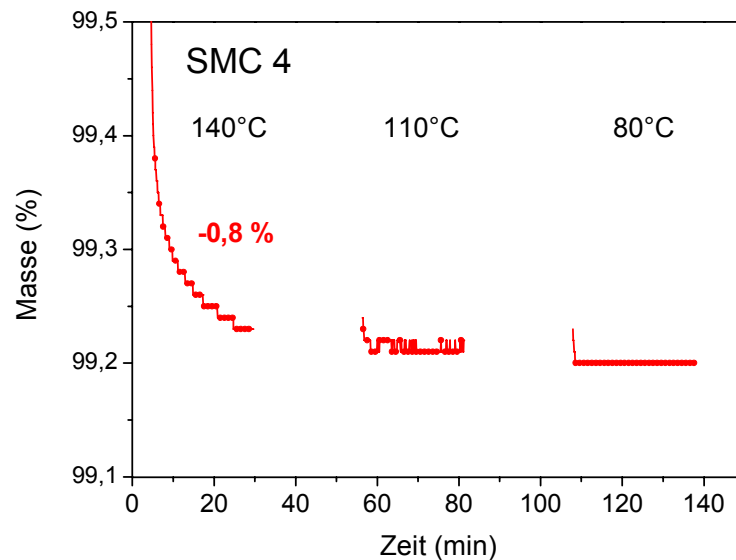


Abb. 64: Beschichtungstechnologisch bedingte stufenweise isotherme Temperung von SMC 4-Material aus Pressplatte 49 im TGA Q 5000

Bei den weiteren Temperschritten wurde dann erwartungsgemäß kein weiterer Masseverlust detektiert.

Über dynamische DSC-Messungen an SMC 4/ Platte 49 wurde eine Restreaktivität von 5 J/g nach dem Pressvorgang ermittelt, was gleichzeitig dem Ausgangszustand vor dem Beschichtungsprozess entspricht. Eine Simulation des oben aufgeführten Beschichtungsprozesses an einer Probe von SMC 4 über stufenweise isotherme Temperung im DSC führte zum Ergebnis, dass im Haftwassertrockner neben einem Masseverlust auch eine exotherme chemische Reaktion abläuft (Abb. 65).

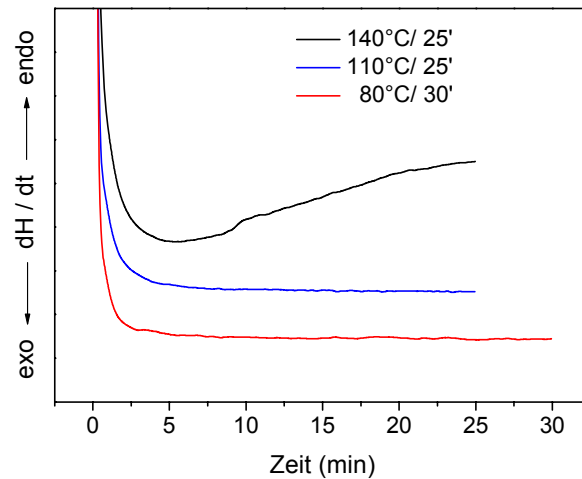


Abb. 65: Beschichtungstechnologisch bedingte stufenweise isotherme Temperung von SMC 4-Material aus Pressplatte 49 im DSC Q 1000 (TAI)

Die parallel dazu durchgeführte realitätsnahe Temperung von Pressplatte 50 im Umluftofen, zeigte nach DSC-Messungen ein ähnliches Verhalten. Im ersten Tempersschritt bei 140°C wurde dabei eine Halbierung der Restreaktivität im Vergleich zum Ausgangszustand gefunden. In den weiteren Temperstufen wird danach keine weitere Reaktion festgestellt. Die Platte ist auch nach dem kompletten Beschichtungszyklus nicht vollständig ausgehärtet. (Abb. 66).

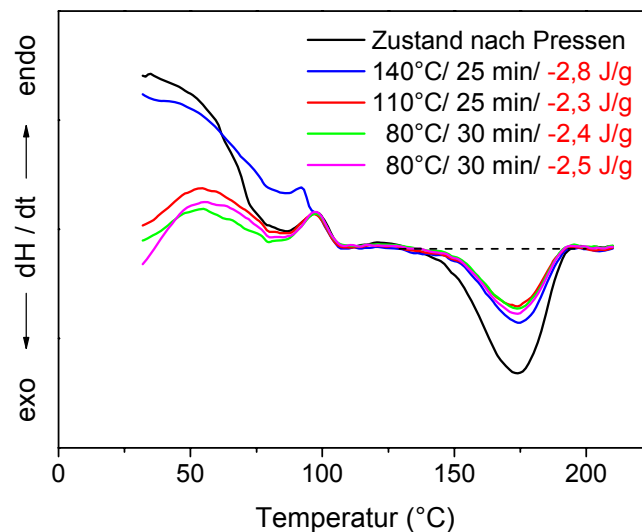


Abb. 66: Restreaktivität an SMC 4/ Platte 50 nach einzelnen Temperschritten/ DSC Phönix (Netzsch)

Für die Temperung von SMC 2 diente das Beschichtungsprogramm Daimler/ Außenhaut als Grundlage, das aus 6 thermisch relevanten Teilprozessen besteht:

1. Haftwassertrockner	140 °C/ 25 min
2. Primer	110 °C/ 25 min
3. KTL-Trockner	190 °C/ 30 min
4. Füller	150 °C/ 18 min
5. Basislack	80 °C/ 5 min
6. Klarlack	140 °C/ 30 min

Über TGA-Messungen wurden in den Temperschritten 1 und 3 Masseverluste detektiert, die einem Gesamtmasseverlust von 0,8 % entsprechen (Abb. 67). Es ist anzunehmen, dass diese Masseverluste wie schon bei SMC 4 auf Wasser- bzw. Styrenmonomer- Emission zurückzuführen sind.

Die Temperung von Probenmaterial aus SMC 2/ Platte 41 im DSC zeigte im Gegensatz zu SMC 4 nur bei 190°C eine signifikante Reaktion, die quantitativ der zuvor ermittelten Restreaktivität der Platte von ~3 J/g entsprach (Abb. 68).

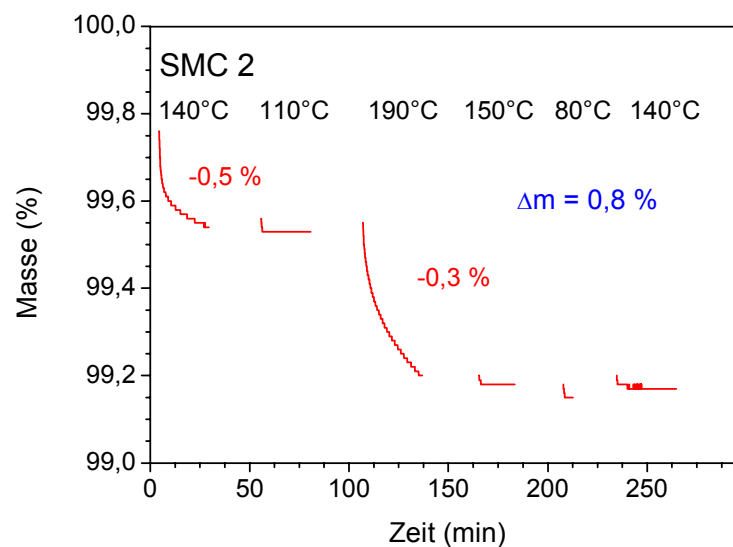


Abb. 67: Beschichtungstechnologisch bedingte stufenweise isotherme Temperung von SMC 2-Material aus Pressplatte 41 im TGA Q 5000

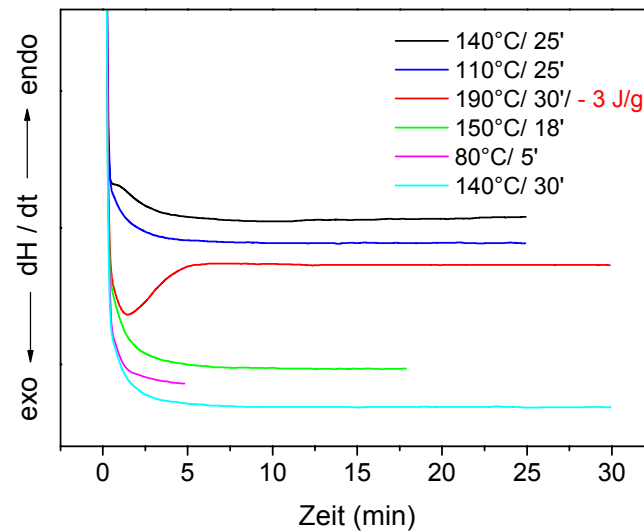


Abb. 68: Beschichtungstechnologisch bedingte stufenweise isotherme Temperung von SMC 2-Material aus Pressplatte 41 im DSC Q 1000 (TAI)

Im Gegensatz zu den TGA-Messungen und den DSC-Messungen zur kompletten Temperung des Materials im DSC wurde an den Platten sowohl im Tempersschritt bei 140°C als auch bei 190°C eine signifikante Absenkung der Restreaktivität detektiert (Abb. 69). Nach dem KTL-Trockner ist das SMC 2 ausgehärtet und es treten auch keine Styren-Emissionen mehr auf.

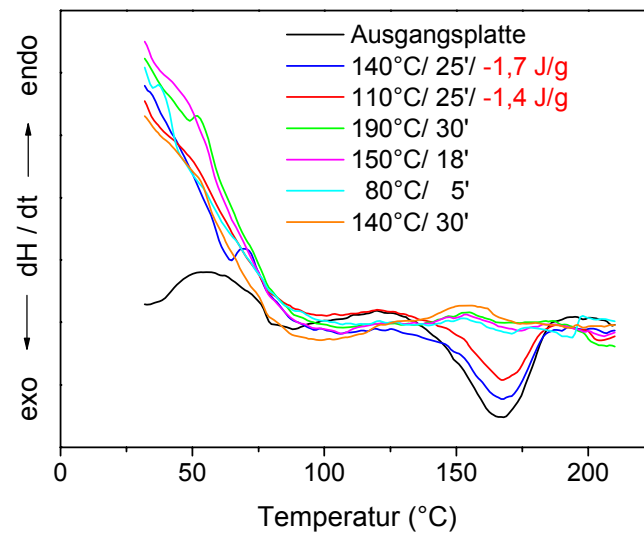


Abb. 69: Restreaktivität an SMC 2/ Platte 42 nach einzelnen Tempersritten/DSC Phönix (Netzsch)

Zusammenfassend lässt sich aus diesen Untersuchungen ableiten, dass Beschichtungsprobleme hauptsächlich auf ungenügende Vernetzung des SMC im Pressprozess zurückzuführen sind, aus denen sowohl Masseverluste als auch eine Nachvernetzung unter den thermischen Erfordernissen des Beschichtungsprozesses resultieren. Für eine Beschichtung/ Pulverbeschichtung dieser Substrate sind somit der Einsatz von Beschichtungsmitteln mit Einbrenntemperaturen  $\leq 140^{\circ}\text{C}$  bzw. entsprechend kurze Einbrennzeiten als auch eine vollständige Aushärtung des SMC anzustreben.

### **1.5 Nachhärtung von SMC-Presteilen über Elektronenstrahlbehandlung**

Eine komplette Aushärtung von SMC lässt sich vor dem Beschichtungsprozess theoretisch über eine Verlängerung der Zykluszeit bzw. auch praktisch über langwierige Temperprozesse realisieren. Allerdings führt ein solches Vorgehen zu einer starken Verringerung der Effizienz der Produktion und entspricht nicht der Forderung nach Inline-Prozessintegration.

Eine komplette Aushärtung im Pressprozess ist wegen zunehmender Diffusionskontrolle der Vernetzungsreaktion in akzeptabler Zykluszeit quasi ausgeschlossen.

Da in den letzten Jahren deutliche Fortschritte bei der Entwicklung von Elektronenstrahlquellen hinsichtlich Kosten und Kompaktheit der Anlagen zu verzeichnen waren und sich diese damit auch nachträglich in technologische Linien integrieren lassen, wurden am IPF Untersuchungen zur Nachvernetzung von SMC-Platten mittels Elektronenstrahl durchgeführt. Untersucht wurden dabei zwei Strategien:

- Bulkvernetzung, für eine komplette Durchhärtung der Bauteile
- Randschichthärtung zur Realisierung einer Sperrschicht auf der Oberfläche

Die Bulkvernetzung sollte dabei vorteilhaft sein, da auf diese Weise ein komplett durchgehärtetes Netzwerk entsteht und damit gleichzeitig eine Reduktion, wenn nicht gar Vermeidung von Ausgasungen (Fogging) einhergeht.

Demgegenüber hat die Randschichthärtung den Vorteil, dass der Prozess mit geringerer Strahlungsintensität realisiert wird, was direkt mit einer weiteren drastischen Kostenreduktion (Equipment, Arbeitsschutz, Platzbedarf) verbunden ist.



### 1.5.1 Bulkhärtung

Die Bulk-Nachvernetzung wurde bei Raumtemperatur, sowie an temperierten Bauteilen jeweils ohne Schutzgas durchgeführt. Ausgangsmaterial waren dabei Pressplatten von Polytec, die unter nahezu kommerziell relevanten Bedingungen (Mitras: 145-150°C/ 164 bar/ 240 s, Polytec: 139-140°C/ 140 bar/180 s) hergestellt wurden. Die Abb. 70 (SMC 2) und Abb. 71 (SMC 4) zeigen, dass die Restreaktionswärme in Abhängigkeit von der gewählten Bestrahlungsdosis innerhalb weniger Sekunden Bestrahlungsdauer deutlich abnimmt. Aus den zuvor auf 140°C temperierten Platten lässt sich allerdings bisher nicht schlussfolgern, dass eine Elektronenbestrahlung direkt nach dem Pressvorgang an noch warmem Substrat besonders vorteilhaft ist, da während einer thermischen Temperung über einen längeren Zeitraum, wie schon vorab gefunden, ebenfalls die Reaktion weiter fortschreitet. Die später in Folge Elektronenbehandlung gefundenen Änderungen bei der Oberflächentopographie und Hydrophilie lassen auch vermuten, dass eine Behandlung der noch warmen Pressplatten für den Prozess insgesamt nicht vorteilhaft ist, da die Gefahr eines Bauteilverzuges unter diesen Bedingungen höher sein sollte als bei Teilen die den Prozess mit Raumtemperatur durchlaufen.

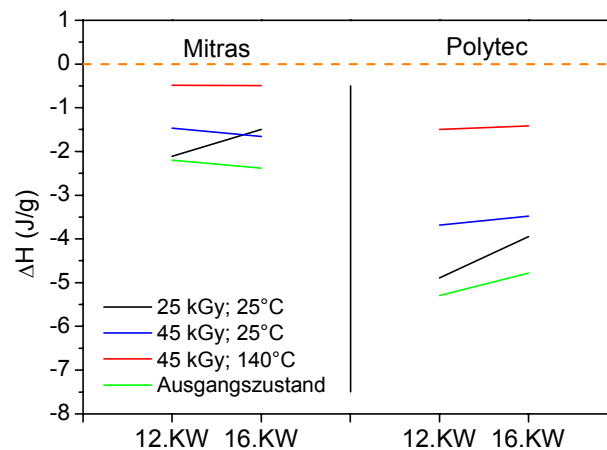


Abb. 70: Restreaktionswärme von Pressplatten aus SMC 2/ 29% GF mit und ohne Nachvernetzung über Elektronenstrahlbehandlung

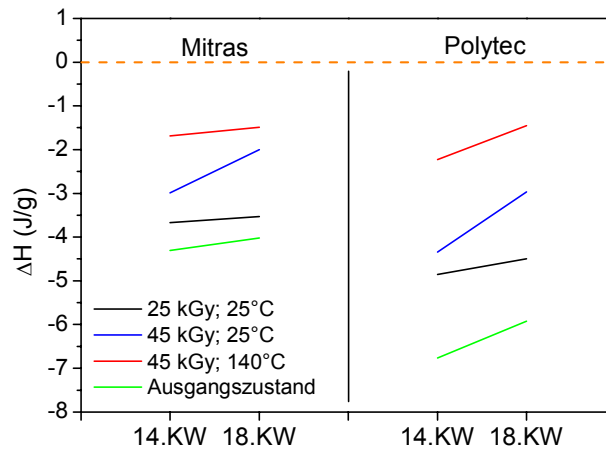


Abb. 71: Restreaktionswärme von Pressplatten aus SMC 4/ 29% GF mit und ohne Nachvernetzung über Elektronenstrahlbehandlung

Um solche Untersuchungen direkt im Anschluss an den Pressprozess durchzuführen müsste das Elektronenbestrahlungsequipment direkt neben der Presse installiert sein, was im Rahmen des Vorhabens jedoch nicht praktikabel war.

In Tabelle 9 sind die ermittelten Restreaktionswärmern ausgewählter SMC 2-Platten in Abhängigkeit von einer erhöhten Strahlendosis zusammengestellt. Es wird deutlich, dass die mittels DSC detektierte Restwärmemenge mit steigender Strahlendosis abnimmt.

Tab. 13: Restreaktivität in Abhängigkeit von der Strahlendosis

	Detektierte Restwärmemenge $\Delta H$ (J/g)		
	25 °C	25 °C	25 °C
Dosis (kGy)	SMC 2_16KW_12	SMC 2_17KW_1	SMC 2_16KW_18
0	-3,8	-3,2	-3,9
60	-2,6	-1,8	-1,6
80	-1,3	-1,6	-1,6
100	-0,8	-0,7	-1,4

Eine anschließende grafische Auswertung dieser Daten führte zu einem linearen Zusammenhang zwischen der über DSC-Messungen ermittelten Restwärmemenge und der verwendeten Bestrahlungsdosis (Abb. 72). Aus der Grafik lässt sich dann eine optimale Strahlendosis von 130-140 kGy für eine komplette Aushärtung von SMC 2 extrapolieren.

Über einen anschließenden Praxistest mit 140 kGy konnte diese Dosis als ausreichend für die Aushärtung der verwendeten SMC 2-Platten nachgewiesen werden.

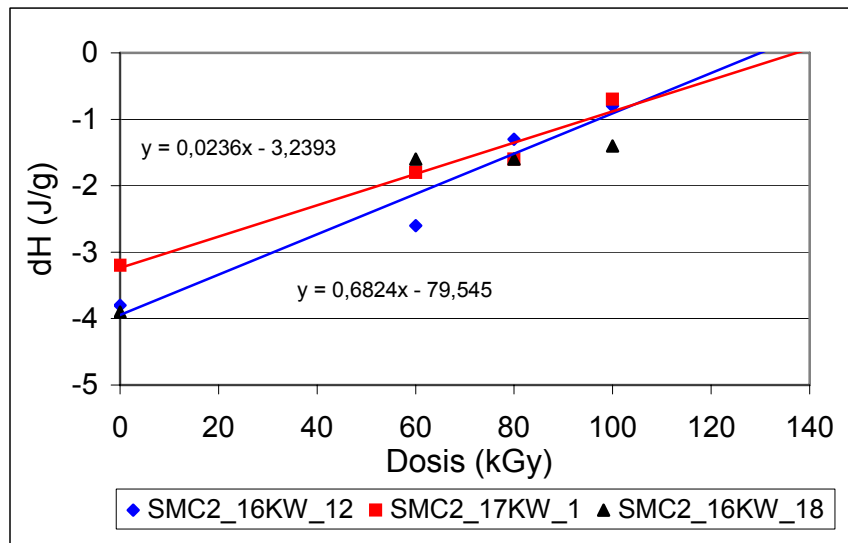


Abb. 72: Theoretische Ermittlung der optimalen Dosis für eine vollständige Aushärtung

Kontaktwinkeluntersuchungen an elektronenstrahlbehandelten SMC 2-Platten haben zudem gezeigt, dass sich parallel zur Durchhärtung auch die Oberflächeneigenschaften und damit die Hydrophilie der Oberfläche in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis und dem Zustand der Platten nach dem Pressprozess (Presszeit) ändern (Abb. 73).

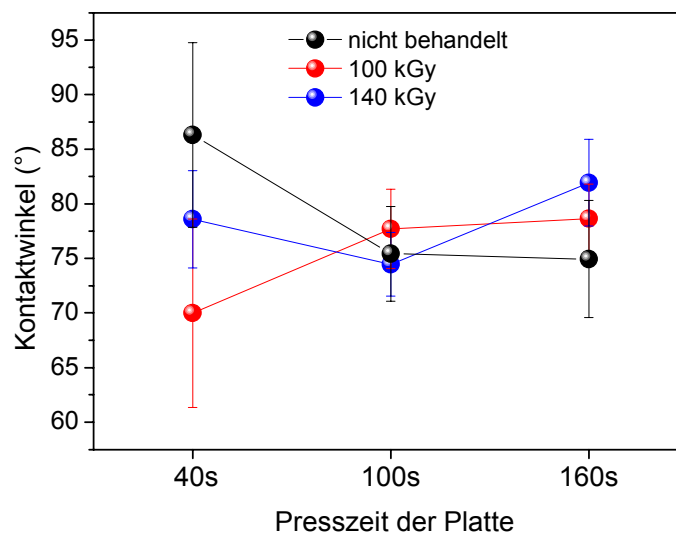


Abb. 73: Statische Randwinkel in Abhängigkeit von Dosis und Presszeit von SMC 2

Ein solches Verhalten war erwartet worden, da durch die Elektronenbehandlung in Luftatmosphäre eine Funktionalisierung der Oberfläche mit hydrophilen Gruppen erfolgt, was sich letztlich positiv auf Benetzung und Verlauf auswirkt. Angestrebt für eine gute Beschichtbarkeit werden Kontaktwinkel  $<90^\circ$ , die bei SMC 2 in beinahe allen Fällen detektiert wurden. Allerdings sind die in Abb. 44 dargestellten Ergebnisse z.T. widersprüchlich. Ursache dafür ist die gleichzeitige Veränderung der Oberflächenrauigkeit (RG-Wert) der Platten durch die Elektronenbestrahlung gegenüber dem Zustand nach dem Pressen (Abb. 74). Die drastische Erhöhung der Rauigkeit nach Elektronenbestrahlung mit 140 kGy führt dazu, dass die Standardabweichung zunimmt und die Ergebnisse der Kontaktwinkeluntersuchungen an Relevanz einbüßen.

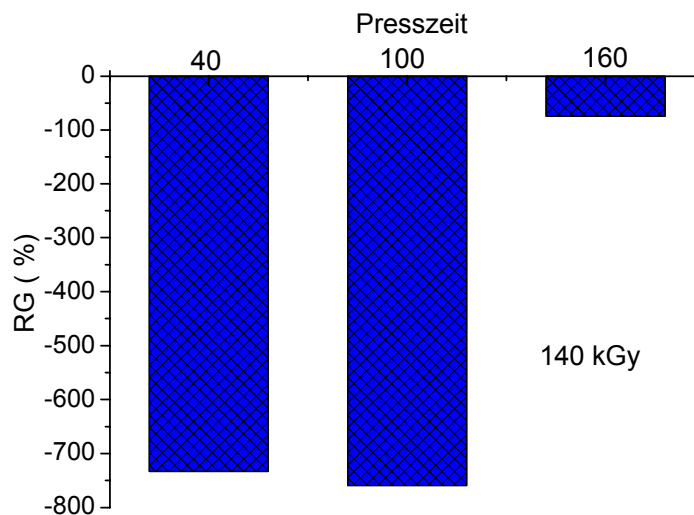


Abb. 74: Oberflächenrauigkeitsparameter (RG-Wert) nach Elektronenbestrahlung für SMC 2

Darüber hinaus ist eine solche drastische Erhöhung der Oberflächenrauigkeit wahrscheinlich auch für den Beschichtungsprozess und die resultierende Oberflächenoptik nicht vorteilhaft. In weiteren Untersuchungen wurde deshalb die für eine komplette Aushärtung der Bulkphase benötigte Gesamtdosis in kleinere Einzelportionen unterteilt appliziert.

Aus Tab. 14 geht hervor, dass die dafür verwendeten Platten einer anderen SMC 2-Charge schon nach  $5 \times 20$  kGy vollständig ausgehärtet sind. Der Kontaktwinkel im Vergleich zum Presszustand nimmt kontinuierlich ab und damit die Hydrophilie der Oberfläche zu. Bei den RG-Werten wurde sogar in allen Fällen eine Verringerung der Oberflächenrauigkeit gegen-

über dem Presszustand gefunden. Hier wird offensichtlich bei 5x20 kGy ein Optimum im Bereich der optimalen Aushärtungsdosis gefunden. Höhere Gesamtdosen kehren diesen Effekt dann wieder um.

Tab. 14: Restreaktivität und Oberflächeneigenschaften nach Bulkhärtung mit niedrigen Einzeldosen/ statische Kontaktwinkel

Vernetzungszustand	Platte g1 – g4		
	$\Delta H$ (J/g)	Kontaktwinkel (°)	RG (%)
Prepreg	-25	-	-
nach Pressen	-2,2	100	0
5 x 20 kGy	0	80	63
6 x 20 kGy	0	73	38
7 x 20 kGy	0	69	10

Anschließend wurden ausgewählte elektronenstrahlbehandelte Platten mittels Powerwash bzw. CO<sub>2</sub>-Schnee bei der Fa. Wörwag gereinigt, mit einem zweistufigem Schichtaufbau aus antistatischem Hydrosperprimer und einem 2K-PUR Decklack versehen und folgenden Prüfungen unterzogen:

- visuell/ Beschichtungsdefekte
- Multi-Steinschlagtest ( 2 x 500 g, 2 bar) DIN 55996-1
- Dampfstrahltest nach Multi-Steinschlagtest und Ritz

Es hat sich gezeigt, dass mit Elektronenbestrahlung und den üblichen Reinigungsmethoden Powerwash bzw. CO<sub>2</sub>-Schneebehandlung ohne zusätzliche Vorbehandlungsschritte wie Padden oder Beflämmen eine gute Oberflächenqualität und Haftfestigkeit erreichbar ist (Tab. 15).

Tab. 15: Beschichtungsqualität von SMC 2-Pressplatten: Vergleich ohne/ mit E-Bestrahlung

Vorbehandlung	Beschichtungsqualität nach Pressen	Beschichtungsqualität nach 6 x 20 kGy
keine	Nicht akzeptabel	akzeptabel
Powerwash, ohne zusätzliche VBH	Nicht akzeptabel	i. O.
CO <sub>2</sub> -Behandlung, ohne zusätzliche VBH	Nicht akzeptabel	i.O.

Die Vorteile bei der Haftfestigkeit nach Elektronenbestrahlung und Powerwash im Vergleich zu SMC 2-Platten, die nur mittels Powerwash vorbehandelt waren sind aus Abb. 75 ersichtlich.

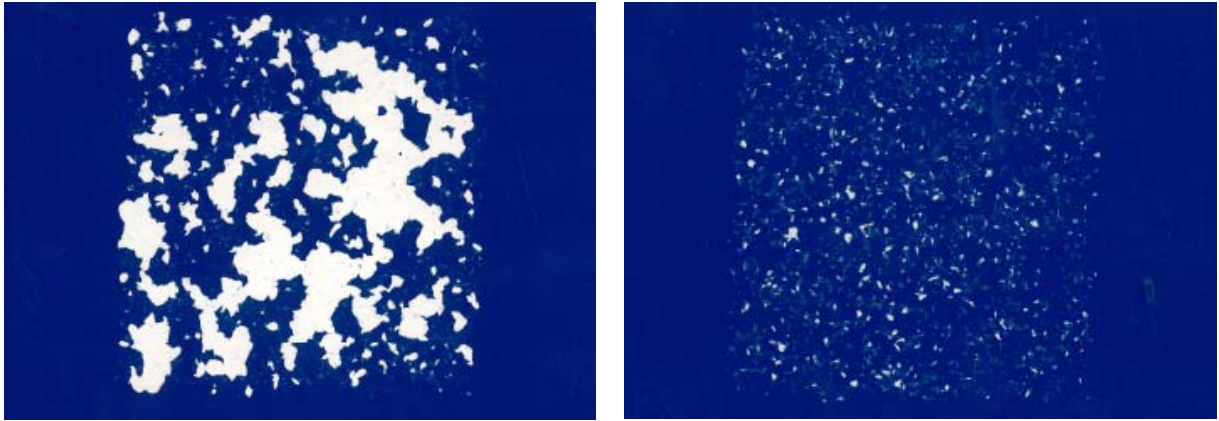


Abb. 75: Haftfestigkeit der Lackschicht nach Vorbehandlung mittels Power Wash (li) und E-Strahl mit Power Wash (re) nach Multisteinschlagtest und anschließendem Dampfstrahltest

Nachdem an SMC 2 Reaktometerplatten der prinzipielle Nachweis erbracht worden ist, dass eine Elektronenbestrahlung eine zeitsparende und prozessintegrierte Nachhärtung nicht ausgehärteter Bauteile ermöglicht und damit künftig ein stabiler Zustand des Bauteils herstellbar und Ausgasungen bzw. nachreaktionsbedingte Probleme während der SMC-Beschichtung vermeidbar sein sollten war nun zu prüfen, inwieweit eine solche Technologie in die Verarbeitungslinie bei Mercedes Benz effizient integrierbar und welche Leistung eine geeignete E-Strahlanlage aufweisen sollte. Dies wurde am Beispiel des größten bei Mercedes Benz Cars bisher verwendeten SMC-Bauteils, eines CLK-Heckdeckels, abgeschätzt (Masse: ~1530 g, Taktzeit/Pressen: 4 min/St., max. Bauteildicke 2,5 mm).

Die Ermittlung der dichteabhängigen Tiefendosisverteilung zeigte, dass für dieses Bauteil schon eine Leistung von 1,5 MeV ausreichend sein sollte (Abb. 76). Um später auch dickere Teile erfolgreich im Zeitfenster nachvernetzen zu können bzw. eine Optimierung Pressprozess/ E-strahlhärtung zu realisieren, sollte für die Bulkärtung eine Anlage von 2,5 MeV vorteilhaft sein.

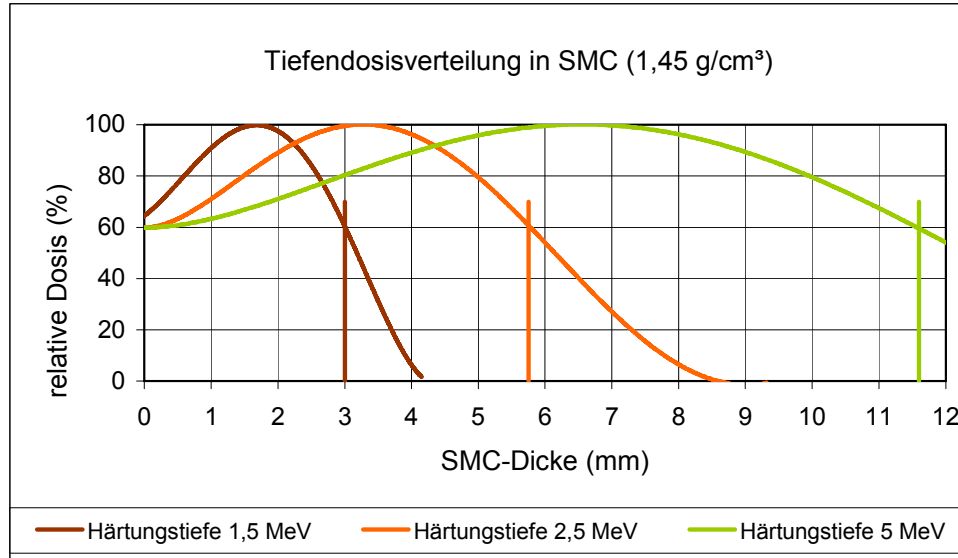


Abb. 76: Tiefendosisverteilung für SMC

Bei einer vorgegebenen Taktzeit von 4 Minuten beträgt der linienbedingt erforderliche Durchsatz an SMC-Bauteilen ~ 24 kg/h. Wie aus Abb. 77 ersichtlich ist, kann dieser Durchsatz auf einer 2,5 kW-Anlage bei einer benötigten Strahlungsdosis von 130 kGy sicher realisiert werden.

$$\text{Durchsatz} : \frac{m}{t} = \frac{E}{t \times D} = \frac{U[kV] \times I[mA]}{D[kGy]}$$

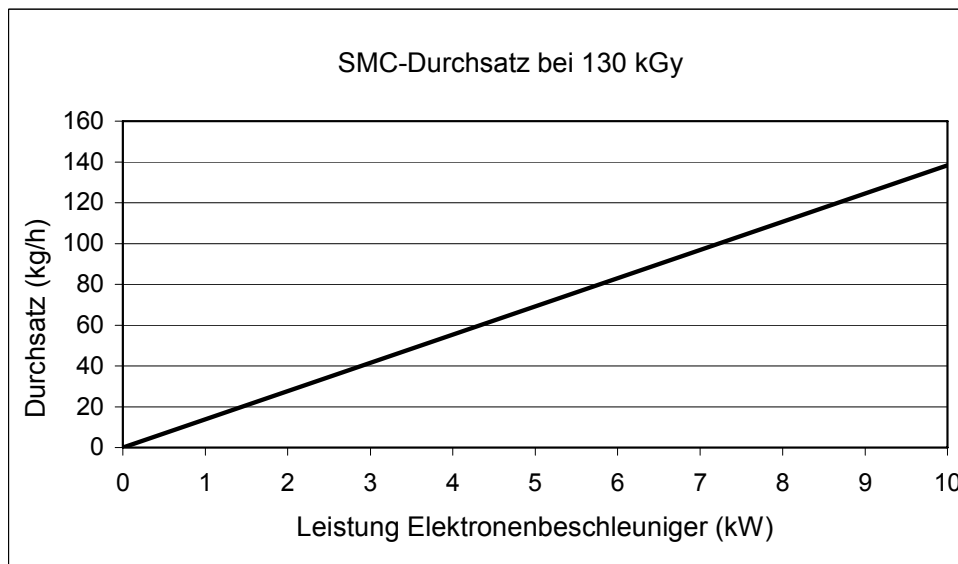


Abb. 77: SMC-Durchsatz in Abhängigkeit von der Leistung des Elektronenbeschleunigers bei einer benötigten Dosis von 130 kGy

Untersuchungen zum Einfluss der Elektronenbestrahlung in Zusammenhang mit praxisrelevanten Vorbehandlungsmethoden auf das thermische Verhalten und die Oberflächeneigenschaften von 3-D SMC-Presteilen sowie deren Lackierbarkeit in der OEM-Lackierlinie wurden an Heckklappen des C216 (Mercedes Benz/ SMC 5/ Hohlgaskugelrezeptur) durchgeführt. Zum Einsatz kamen Heckklappen, die unter Produktionsbedingungen bei Polytec hergestellt und mit oder ohne In-mold-coating-Schicht versehen waren. Die In-mold-coating-Primerschicht ist dabei als Sperrschicht vorgesehen und nach gegenwärtigem Stand der Technik Voraussetzung zur Realisierung von Class A-Lack-Oberflächen. Als Vorbehandlungsmethoden kamen zum Einsatz:

- Powerwash (I)
- CO<sub>2</sub>-Reinigung (ACP) (II)
- Elektronenbestrahlung + Vorbehandlung I oder II

Der anschließende Schichtaufbau gemäß des üblichen OEM-Lackaufbaus erfolgte dann in der Produktions-Lackierlinie bei Mercedes Benz Cars unter Realbedingungen mit den in Abb. 78 dargestellten Schichten.

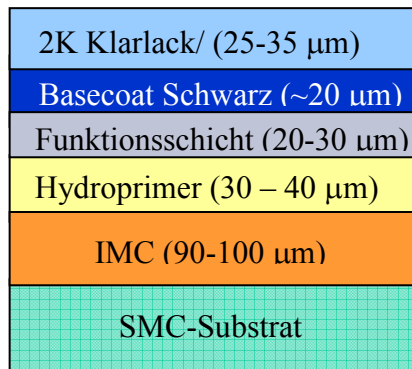


Abb. 78: OEM-Schichtaufbau auf Mercedes-Heckklappe C 216 und Reaktometerplatten SMC 5

Im Anschluss an die Vorbehandlungsprozesse wurde die SMC-Substratoberfläche am IPF nach verschiedenen Methoden geprüft:

- Polarität/ Hydrophilie an der Oberfläche
- Randwinkelmessungen
- Topografie/Morphologie



Untersuchungen zum Vernetzungszustand der Heckklappen nach dem Pressvorgang zeigten zunächst, dass sowohl Pressteile ohne als auch mit IMC eine erhebliche Restreaktivität aufweisen. Während die Restreaktivität ohne IMC ca. 19% beträgt, erhöht sich dieser Wert auf 27% mit IMC (Abb. 79). Als Ursache für das schlechtere Aushärteverhalten mit IMC wird das Einspritzen des kalten IMC-Lackes in der Endphase des Pressprozesses angenommen, der zu einer Substratabkühlung in der Kavität und Verlangsamung der Vernetzungsreaktion führt.

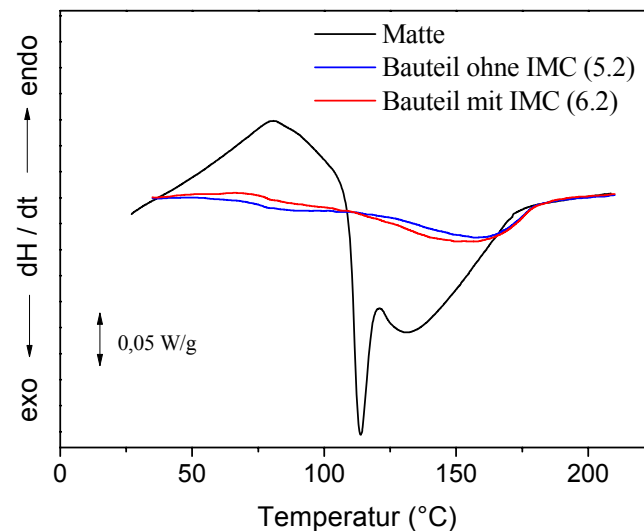


Abb. 79: Restreaktivität von SMC-Heckklappen (ohne/ mit IMC) im Vergleich zur Ausgangsmatte

Zur Festlegung geeigneter Elektronenstrahlparameter zur Nachhärtung wurden Vorversuche an geschnittenen Bauteilen der Heckklappe durchgeführt (Abb. 80).

Es zeigte sich, dass das Bauteil ohne IMC bei niedrigerer Dosis ( $6 \times 20$  kGy) als das Bauteil mit IMC ( $14 \times 10$  kGy) vollständig aushärtet. Des Weiteren wurde gefunden, dass bei gleicher Gesamtdosis von 140 kGy offensichtlich Einzeldosen von  $\leq 10$  kGy eine bessere Auslastung der Radikale ermöglichen. Höhere Teil-Dosen senken die Effizienz der Nachhärtung und können außerdem die Oberflächenqualität für die beabsichtigte Lackierung negativ beeinflussen.

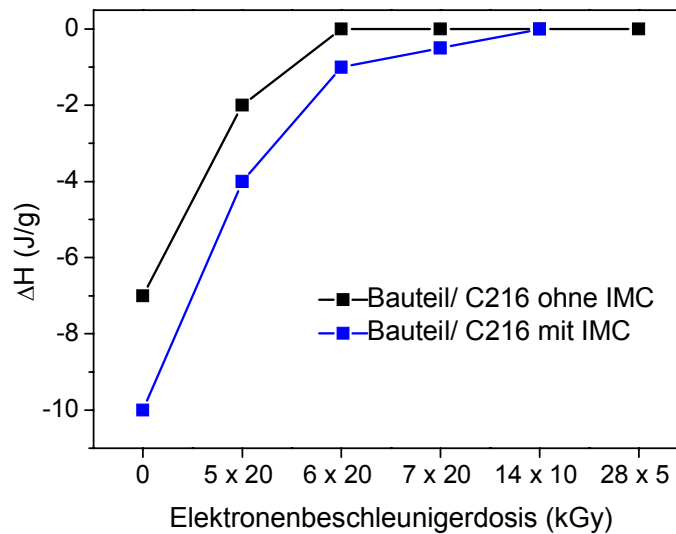


Abb. 80: Restreaktivität in Abhängigkeit von der Elektronenbeschleunigerdosis für SMC 5

Dabei war auch zu berücksichtigen, dass die Elektronenbestrahlung unter Luftatmosphäre eine Oberflächenfunktionalisierung verursacht und damit die Oberflächeneigenschaften hinsichtlich Polarität, Oberflächenenergie verändert. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der Vorversuche auch statische Kontaktwinkelmessungen an der Oberfläche durchgeführt und anschließend bei der Wahl geeigneter Parameter berücksichtigt.

Als geeignete Elektronenstrahldosis zur kompletten Aushärtung der Bauteile wurden 14 x 10 kGy evaluiert.

Für Bauteile ohne IMC-Beschichtung wurde gefunden, dass die Restreaktivität im Vergleich zum Zustand nach dem Pressen schon im Powerwash-Trockner etwas absinkt. Nach einer praxisrelevanten Kombination aus Elektronenstrahlnachvernetzung und Powerwash wird dann keine Restreaktivität mehr detektiert (Abb. 81). Das gleiche trifft auch auf Bauteile mit IMC-Beschichtung zu.

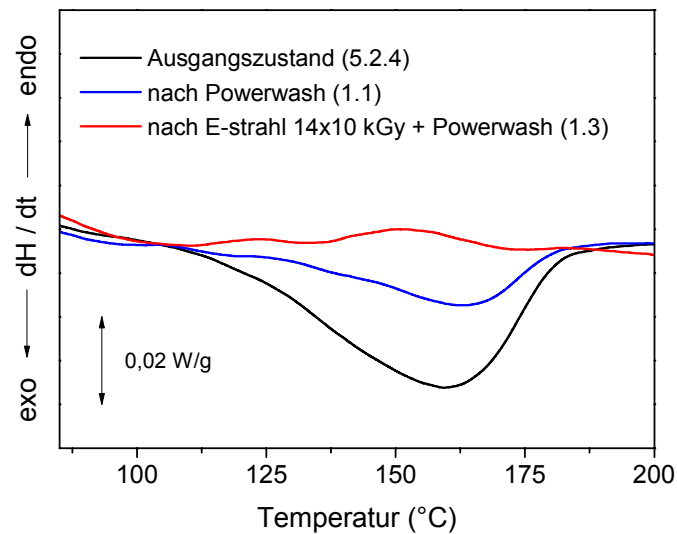


Abb. 81: Restreaktivität nach Power-Wash bzw. Elektronenstrahlbehandlung und Power-Wash im Vergleich zum Zustand nach der Presse für Heckklappenteile *ohne IMC*

Auch bei der CO<sub>2</sub>-Reinigung nach dem ACP-Verfahren wurde überraschenderweise ein leichter Abfall der Restreaktivität ermittelt, der aber bei näherer Betrachtung im Fehlerintervall liegt (Abb. 82). Auch hier zeigte sich, dass für Teile ohne IMC nach der Kombination aus Elektronenbestrahlung und ACP keine Restreaktivität mehr detektierbar ist.

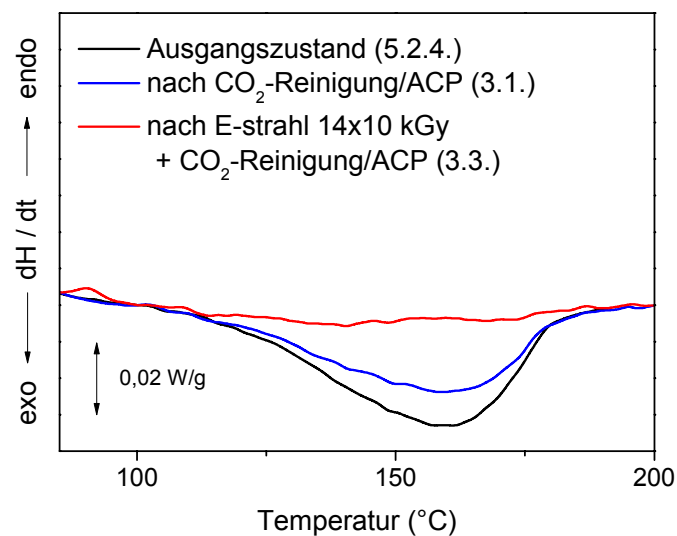


Abb. 82: Restreaktivität nach CO<sub>2</sub>-Reinigung (ACP-Verfahren) bzw. E-Strahlbehandlung und CO<sub>2</sub>-Reinigung im Vergleich zum Zustand nach der Presse für Heckklappenteile *ohne IMC*

Die detaillierten Ergebnisse sind für Bauteile ohne bzw. mit IMC aus den Tab. 16 und Tab. 17 ersichtlich. In beiden Fällen führte die E-strahlbehandlung zur kompletten Aushärtung der Substrate.

Tab. 16: DSC-Untersuchungen zum Einfluss der Vorbehandlung auf Heckklappenteile *ohne IMC*-Beschichtung (Ausgangsreaktivität der Matte: 37 J/g)

	Bauteil	Restreaktivität $\Delta H$ (J/g)	Restreaktivität (%)
ohne VBH	5.2.4	-7	19
ohne VBH/ E-strahl 14x10kGy	5.3	0	0
Powerwash	1.1	-2	5
E-strahl 14x10kGy + Powerwash	1.3	0	0
CO <sub>2</sub> -Reinigung	3.1	-5	14
E-strahl 14x10kGy + CO <sub>2</sub> -Reinigung	3.3	0	0

Tab. 17: DSC-Untersuchungen zum Einfluss der Vorbehandlung auf Heckklappenteile *mit IMC*-Beschichtung (Ausgangsreaktivität der Matte: 37 J/g)

	Bauteil	Restreaktivität $\Delta H$ (J/g)	Restreaktivität (%)
ohne VBH	6.2.4.	-10	27
ohne VBH/ E-strahl (14x10kGy)	6.3.	0	0
Powerwash	2.1.	-4	11
E-strahl (14x10kGy) Powerwash	2.3.	0	0
CO <sub>2</sub> -Reinigung	4.1.	-11	30
E-strahl (14x10kGy) CO <sub>2</sub> -Reinigung	4.3.	0	0

Eine besondere Herausforderung für die Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften war die Geometrie (3-D) der Bauteile. Sowohl Microglider als auch das Kontaktwinkelmessgerät (Data-Physics) waren trotz Unebenheit der Proben in der Lage, verwertbare Ergebnisse zu

liefern. Den Kontaktwinkelmessungen waren jedoch physikalische Grenzen gesetzt (Tropfen steht zu schräg oder rollt ab). Ein zweites Problem ist rezepturbedingt. Um eine Gewichtsverminderung zu realisieren, wurde in dieser Rezeptur der Füllstoff teilweise durch Hohlglaskugeln ersetzt. Diese führen jedoch zu Schwierigkeiten bei der Benetzung, da z.T. deren Aufschwimmen beobachtet wird, wie ramanspektroskopische Untersuchungen der Oberfläche gezeigt haben (Abb. 83).

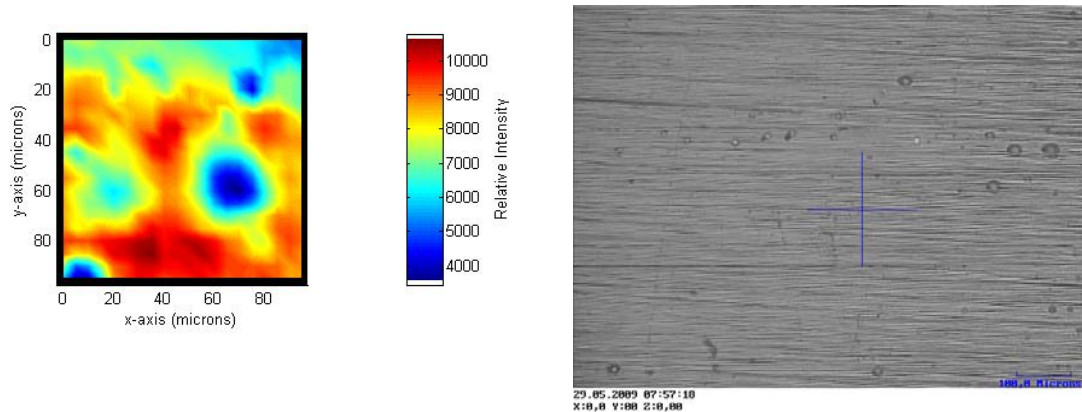


Abb. 83: Ramanspektrum (normiert auf PS) und Raman-Videobild der SMC 5-Oberfläche

Die Rauheit von SMC 5-3D-Teilen ( $RG=1500\%$ ) ist nach Elektronenbestrahlung bereits ohne weitere Vorbehandlung viel größer als bei SMC 2. Vorwiegend das Behandeln mit  $CO_2$  bringt nochmals eine deutliche Verschlechterung der Oberflächenrauigkeit ( $RG=2738\%$ ). Vermutlich führt diese Vorbehandlung zu einem Herausschlagen/ Zerschlagen der Glaskugeln. Es ist auch denkbar, dass unter den Füllkörpern Gaseinschlüsse existieren, da die Glaskugeln im Gegensatz zu gewöhnlichen Füllstoffen, wie z.B.  $CaCO_3$ , für solche Medien nicht durchlässig sind.

Die topographischen Ergebnisse nach Powerwash-Reinigung zeigen dagegen deutlich bessere Kennwerte (Tab. 18). Für die Oberflächengüte bringt im Falle der Hohlglaskugelrezeptur die IMC-Beschichtung große Vorteile. Die schlechte Oberflächenbeschaffenheit des Substrates wird dadurch behoben (Tab. 19), sodass aus diesem Grund auf die IMC-Schicht auch künftig nicht verzichtet werden kann.

Tab. 18: Kontaktwinkel/ Rauigkeitsmessungen zum Einfluss der Vorbehandlung auf Heckklappenteile *ohne IMC*-Beschichtung

	Bauteil	CA (°) gereinigt	RG (%)
ohne VBH	5.2.4	98	Referenz
ohne VBH/ E-strahl 14x10kGy	5.3	80	-1500
Powerwash	1.1	74	- 42
E-strahl 14x10kGy + Powerwash	1.3	72	31
CO <sub>2</sub> -Reinigung	3.1	76	-2738
E-strahl 14x10kGy + CO <sub>2</sub> -Reinigung	3.3	77	-2756

Tab. 19: Kontaktwinkelmessungen zum Einfluss der Vorbehandlung auf Heckklappenteile *mit IMC*-Beschichtung

	Bauteil	CA (°) gereinigt	RG (%)
ohne VBH	6.2.4.	83	Referenz
ohne VBH/ E-strahl (14x10kGy)	6.3.	67	50
Powerwash	2.1.	75	-64
E-strahl (14x10kGy) Powerwash	2.3.	75	-4
CO <sub>2</sub> -Reinigung	4.1.	83	90
E-strahl (14x10kGy) CO <sub>2</sub> -Reinigung	4.3.	70	2

Aus den Kontaktwinkelmessungen kann geschlussfolgert werden, dass die Elektronenbehandlung zu einer Oberflächen-Hydrophilierung führt. Bei hoher Rauigkeit ist aber zu beachten, dass die genauen Werte stärker fehlerbehaftet sind.

Der Lackschichtaufbau wurde insbesondere unter dem Fokus der Haftfestigkeit bei Mercedes Benz Cars mit verschiedenen Methoden nach der internen Norm DBL5400 geprüft:

- Haftfestigkeit/ Gitterschnitt
- Dampfstrahltest
- Temperaturwechseltest (TWT) mit anschließendem Dampfstrahl (3 Zyklen)
- Temperaturwechseltest/  
Zyklus: 105°C/ 15h → 23°C/ 30min → 30°C/ 8h → 23°C/ 30 min
- Konstantklimatest 240h + 740h; 40°C/ 98% relative Feuchte mit Betauung (Feuchtigkeit auf Oberfläche)
- Multisteinschlag
- Ofenalterung 80°C jeweils 1, 2, 3 Monate
- Dampfstrahl nach 1, 2, 3 Monaten

Die Ergebnisse der Prüfung sind aus Tab. 20 ersichtlich.

Bei allen Proben zeigte sich, dass Dampfstrahltest, Temperaturwechseltest und Multisteinschlagtest negativ ausgefallen sind. Allerdings wird dabei immer eine Enthftung zwischen Funktionsschicht und Primer und nicht zum SMC-Substrat gefunden. Ursache dafür war, dass bei den Proben auf einen im Produktionsprozess sonst üblichen Anschliff des Hydroprimers verzichtet worden war. Damit haben die Ergebnisse in den letzten 3 Spalten keine Relevanz für Aussagen zur Haftfestigkeit des Lackaufbaus auf der SMC-Substratoberfläche.

Aus den zuvor beschriebenen Gründen ist die Oberfläche in Zusammenhang mit der Elektronenbestrahlung nach Lackschichtaufbau visuell ohne IMC nicht ohne leichte Auffälligkeiten. Die Ausgangshaftfestigkeit ist dagegen nur bei den Proben mit IMC nicht in Ordnung, was ein Hinweis auf eine partielle Zerstörung der IMC-Schicht ist. In Zusammenhang mit den Belastungstests wurden z.T. widersprüchliche Ergebnisse erhalten, die aber auch durch das zuvor beschriebene generelle Problem zumindest mitverursacht sein sollten.

Tab. 20: Haftfestigkeitsprüfungen von SMC 5-C 216 Heckklappenteilen unter Variation der Vorbehandlung

Nr.	VBT Nr.	Vorbehandlung	IMC	Oberflächenbewertung	AH	KK1	KK2	OA 1	OA 2	OA 3	DS	TW	MS
1,2	70/08-11417	Power Wash	nein	i.O.	i.O.	i.O.	b.i.O. Mikrobi.	i.O.	i.O.	i.O.	n.i.O. > 5 mm Fuschii/Primer	n.i.O. 4 mm Fuschii/Primer	n.i.O. KW 5
2,2	70/08-11418	Power Wash	ja	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	b.i.O. DS 2mm	i.O.	n.i.O. > 5 mm Fuschii/Primer	n.i.O. 3 mm Fuschii/Primer	n.i.O. KW 2
3,2	70/08-11419	CO2-Reinigung	nein	i.O.	i.O.	n.i.O. Gt 3	n.i.O. Gt 2-3	i.O.	i.O.	i.O.	n.i.O. > 5 mm Fuschii/Primer	n.i.O. 3 mm Fuschii/Primer	n.i.O. KW 5
4,2	70/08-11420	CO2-Reinigung	ja	i.O.	i.O.	i.O.	n.i.O. Gt 2	i.O.	i.O.	i.O.	n.i.O. > 5 mm Fuschii/Primer	n.i.O. 3 mm Fuschii/Primer	n.i.O. KW 1-2
1,4	70/08-11421	Elektronenbestrahlung + Power Wash	nein	leichte Oberflächenstörung	i.O.	n.i.O. Gt 2-3 / m3/g2	n.i.O. Gt 3-4	i.O.	i.O.	i.O.	n.i.O. > 5 mm Fuschii/Primer	n.i.O. 3 mm Fuschii/Primer	n.i.O. KW 5
2,4	70/08-11422	Elektronenbestrahlung + Power Wash	ja	i.O.	n.i.O. Gt 5	n.i.O. Gt 5	n.i.O. Gt 4	n.i.O. DS 3mm	n.i.O. DS 4mm	n.i.O. DS 4mm	n.i.O. > 5 mm Fuschii/Primer	n.i.O. 3 mm Fuschii/Primer	n.i.O. KW 2-3
3,4	70/08-11423	Elektronenbestrahlung + CO2-Reinigung	nein	Oberflächenstörungen	i.O.	n.i.O. Gt 3	n.i.O. Gt 3-4	b.i.O. DS 2mm	n.i.O. DS 3mm	n.i.O. DS 3mm	n.i.O. > 5 mm Fuschii/Primer	n.i.O. 4 mm Fuschii/Primer	n.i.O. KW 5
4,4	70/08-11424	Elektronenbestrahlung + CO2-Reinigung	ja	i.O.	n.i.O. Gt 5	n.i.O. Gt 5	n.i.O. Gt 5	i.O.	b.i.O. DS 2mm	b.i.O. DS 2mm	n.i.O. > 5 mm Fuschii/Primer	n.i.O. 3 mm Fuschii/Primer	n.i.O. KW 3
5,4	70/08-11425	Elektronenbestrahlung	nein	leichte Oberflächenstörung	i.O.	i.O.	n.i.O. Gt 3-4	b.i.O. DS 2mm	n.i.O. DS 3mm	n.i.O. DS 4mm	n.i.O. > 5 mm Fuschii/Primer	n.i.O. 3 mm Fuschii/Primer	n.i.O. KW 5
6,4	70/08-11426	Elektronenbestrahlung	ja	i.O.	n.i.O. Gt 5	n.i.O. Gt 5	Gt 3-4	b.i.O. DS 2mm	b.i.O. DS 2mm	n.i.O. DS 3mm	n.i.O. > 5 mm Fuschii/Primer	n.i.O. 4 mm Fuschii/Primer	n.i.O. KW 3

Abkürzungen: AH = Ausgangshaftung KK = Kondenswasserkonstantklima 240h OA = Ofenalterung 80°C 1 bis 3 Monate

TW = Temperaturwechseltest MS = Multiteinschlag S = Dampfstrahl

KK2 am 24.11.2008 OA1 am 21.11.2008 OA2 am 22.12.2008 OA3 am 22.01.2009



### 1.5.2 Randschichthärtung

Grundlagenuntersuchungen zur Randschichthärtung wurden ebenfalls an den Rezepturen von SMC 2 und SMC 5 zunächst an Reaktometerplatten durchgeführt. Neben dem für die Bulkhärtung eingesetzten Elektronenbeschleuniger ELV-2 (Budker Institut für Nuklearphysik) kam dabei auch ein für dünne Schichten konzipierter Beschleuniger ADU (Advanced Electron Beam) zum Einsatz.

Vorteil der Randschichthärtung ist die benötigte geringere Strahlungsintensität, die einen kostengünstigeren Prozess infolge kostengünstigerem Equipment bzw. Aufwendungen für Arbeitsschutz und geringerem Platzbedarf ermöglicht.

Bei den Versuchen wurde die Absorptionsdosis bei reduzierter Strahlungsintensität variiert. Die Nachvernetzung erfolgte wiederum bei Raumtemperatur unter Luftatmosphäre. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass bei diesem Prozess keine Bulknachhärtung erfolgt und damit auch kaum Unterschiede im Foggingverhalten zwischen Pressplatten und elektronenstrahlbehandelten Platten zu erwarten sind.

In einem ersten Schritt wurde die SMC 2-Rezeptur untersucht. Entsprechend den Versuchen bei der Bulkhärtung erfolgte die Charakterisierung des thermischen Verhaltens mittels DSC. Wie Tab. 21 zu entnehmen ist, konnte bei Probeentnahme aus der Bulkphase kein signifikanter Unterschied zwischen Reaktometerplatten direkt nach dem Pressvorgang und der Elektronenbestrahlung detektiert werden. Bei den Werten die bei 0,15 MeV ermittelt wurden ist zusätzlich zu berücksichtigen, dass die O<sub>2</sub>-Verfügbarkeit in der erst kurz vor Projektende zur Verfügung stehenden ADU-Anlage noch nicht ideal war.

Tab. 21: Ergebnisse der DSC-Messungen in Abhängigkeit von Strahlungsintensität und Strahlungsdosis für SMC 2 Pressplatten nach Randschichthärtung

Strahlungsintensität (MeV)	Gesamtdosis (kGy)	$\Delta H^*$ (J/g)
0,15 <sup>A</sup>	40	-6
	60	-7
	80	-6
	100	-6
0,6 <sup>B</sup>	40	-5
	60	-5
	80	-5
	100	-5

A ADU Anlage, B ELV 2

Um thermische Effekte dennoch nachzuweisen wurden in einem 2. Schritt Proben oberflächennah entnommen und mittels DSC vermessen. Wie aus Abb. 84 ersichtlich ist, kann auf diese Weise die Randschichthärtung nachgewiesen werden. Die Restenthalpie sank dabei von 9 J/g in der unbehandelten Probe auf etwa 6 J/g.

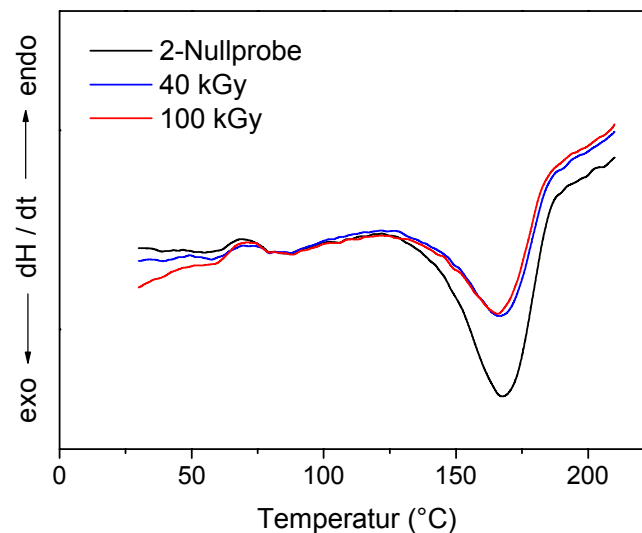


Abb. 84: DSC-Messung nach oberflächennaher Probeentnahme von SMC 2 bei einer Strahlungsintensität von 0,6 MeV

Kontaktwinkelmessungen (Abb. 85) zeigten für alle Proben auf der Oberfläche eine deutliche Hydrophilierung im Vergleich zur unbestrahlten Referenzplatte (statischer Kontaktwinkel: 100°).

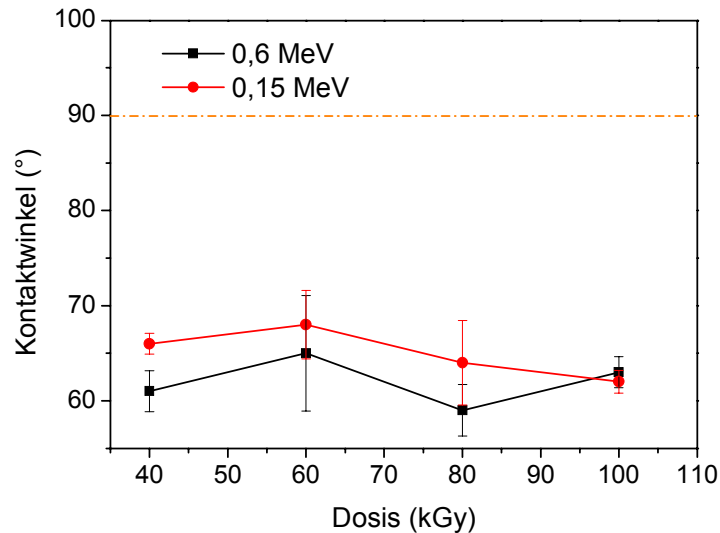


Abb. 85: Statische Kontaktwinkel für E-bestrahltes SMC 2 nach Randschichthärtung

Für den Praxisnachweis wurden elektronenbehandelte Pressplatten nach einer sauren Powerwash bei Wörwag mit einem Zweischichtaufbau versehen (WW Hydrosperprimer für SMC, (80°C/ 30 min), WW 2K-PUR Decklack (80°C/ 30 min)) und hinsichtlich Haftfestigkeit mittels folgender Methoden geprüft:

- Steinschlag 1x500 g (DIN-EN-ISO 20567-1),
- Schwitzwasserkonstantklima 168 h (DIN EN ISO 6270),
- Steinschlag 1x500 g

Tab. 22: Ergebnisse der Haftfestigkeit nach Lackaufbau auf SMC 2/ Randschichthärtung in Abhängigkeit von Strahlungsintensität und -dosis

Nr.	E-Dosis (kGy)	Strahlungsintensität (MeV)	VDA Steinschlag 1x 500g	VDA/SKK/ VDA
II-I	40	0,15	KW1	KW1-2
II-II	60	0,15	KW1	KW1-2
II-III	80	0,15	KW1	KW1
II-IV	100	0,15	KW0,5	KW1-2
II-V	40	0,6	KW1	KW1
II-VI	60	0,6	KW1	KW2
II-VII	80	0,6	KW1	KW1-2

Aus Tab. 22 geht hervor, dass das Beschichtungsergebnis in allen Fällen den Anforderungen entspricht. Unbehandelte SCM 2-Presslinge zeigen demgegenüber bekanntermaßen ohne zusätzliche Vorbehandlung neben der Powerwash (z. B. Padden, Beflämmen) ein ungenügendes Verhalten.

SMC 5-Platten der Hohlglaskugelrezeptur wurden in vergleichbarer Weise mittels Elektronenstrahl behandelt. DSC-Messungen der Bulkphase zeigten ebenfalls keine signifikanten Abhängigkeiten (Tab. 23). Da bei SMC 2 der Nachweis über eine Randschichtcharakterisierung erbracht wurde konnte davon ausgegangen werden, dass SMC 5 ein ähnliches Verhalten aufweist. Die Messergebnisse in Tab. 24 bestätigten diese Annahme auch wenn zu berücksichtigen ist, dass das Fehlerintervall in Folge der ungenügenden Vergleichbarkeit des Probenentnahmeareals im Vergleich zu Bulkmessungen etwas größer sein sollte.

Tab. 23: Ergebnisse der DSC-Messungen in Abhängigkeit von Strahlungsintensität und Strahlungs-dosis für SMC 2 Pressplatten nach Randschichthärtung/ Bulkphase

Strahlungsintensität (MeV)	Gesamtdosis (kGy)	$\Delta H^*$ (J/g)	
		ohne IMC	mit IMC
0,15 <sup>A</sup>	120	-11	-4
	140	-8	-7
	160	-10	-6
	180	-7	-9
	200	-9	-6
0,6 <sup>B</sup>	120	-6	-5
	140	-6	-5
	160	-7	-3
	180	-7	-6
	200	-6	-5

A ADU Anlage, B ELV 2

Tab. 24: Restenthalpie nach oberflächennaher Probeentnahme von SMC 5 bei einer Strahlungsintensität von 0,6 MeV

Strahlungsintensität (MeV)	Gesamtdosis (kGy)	$\Delta H$ * (J/g)
-	-	-14
0,6	120	-7
0,6	140	-8

Randwinkelmessungen (Abb. 86) für Proben mit IMC Beschichtung zeigten sowohl bei einer Strahlungsintensität von 0,6 MeV als auch bei 0,15 MeV Werte, die z.T. deutlich oberhalb der für positive Beschichtungsergebnisse erforderlichen  $90^\circ$  lagen, was auf eine zumindest partielle Zerstörung der IMC-Schicht zurückzuführen sein sollte. Der Kontaktwinkel der Ausgangsplatte betrug  $98^\circ$ . Im Gegensatz zu den vorher durchgeführten Untersuchungen an IMC-beschichteten SMC 5-Heckklappen ist zu berücksichtigen, dass das IMC hier nicht unter realen Produktionsbedingungen sondern manuell nach den Vorgaben von Polytec für Laborapplikation am IPF aufgetragen (Schichtdicke:  $90 - 100 \mu\text{m}$ ) und im Umluftofen bei Normaldruck gehärtet wurde. Daraus resultiert zumindest ein partieller Verlust des Reaktivverdünners Styren, sodass der Vernetzungszustand des IMC nicht mit den industriell gefertigten Pressteilen vergleichbar ist. Untersuchungen dazu wurden im Rahmen des Projekts nicht realisiert.

Demgegenüber zeigten die Pressplatten ohne IMC eine Oberflächenhydrophilierung in Folge der Oberflächenfunktionalisierung. Im Vergleich zur Ausgangsplatte mit einem Kontaktwinkel von  $83^\circ$  sinken die Werte signifikant ab, ohne zunächst eine Abhängigkeit von der eingebrachten Dosis zu zeigen.

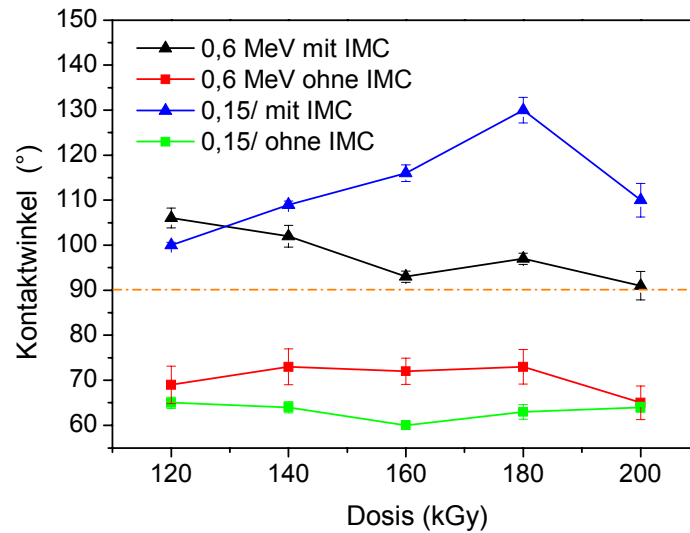


Abb. 86: Kontaktwinkel von SMC 5 nach Elektronenbestrahlung in Abhängigkeit von Dosis, Strahlungsintensität und Vorbehandlung

Die Beschichtungsergebnisse nach saurer Powerwash und OEM-Schichtaufbau bei Mercedes Benz sind in den Tab. 25 (mit IMC) und Tab. 26 (ohne IMC) zusammengestellt. Rot gekennzeichnete Felder zeigen dabei nicht bestandene Schichtergebnisse, bei grün entspricht die Haftfestigkeit den Anforderungen. Aus Tab. 25 für Pressplatten mit IMC geht hervor, dass alle Haftfestigkeitstests bis auf den Blasengrad nach Konstantklimatest/ 240 h nicht bestanden sind. Die Versagensursache liegt jedoch nicht an der Grenzfläche SMC-IMC sondern zwischen IMC und Hydroprimer. Die IMC-Oberfläche weist zudem nach der Elektronenbestrahlung eine schmierige Konsistenz auf, die offensichtlich auf partiellen Abbau des IMC an der Oberfläche der 100 µm starken Schicht zurückzuführen ist. Daraus ist zu schlussfolgern, dass die bis jetzt eingetragene Elektronenstrahldosis zu hoch ist und weiter reduziert werden muss. Offensichtlich reichen für die Randschichthärtung von IMC-beschichteten Platten Dosen <100 kGy aus.

Tab. 25: Ergebnisse der Haftfestigkeit nach Beanspruchung für einen OEM-Schichtaufbau nach Powerwash für SMC 5 mit IMC nach Elektronenbestrahlung

Nr.	E-Dosis (kGy)	Strahlungsintensität (MeV)	AH		KK1/ 240 h		KK2/ 740 h		TW		DS
			Gt	BG	Gt	BG	Gt	BG	Gt	BG	
V-I	120	0,15	5**	0/S0	5**	3/S4***	5**	3/S4***	5**	5**	5**
V-II	140	0,15	5**	0/S0	5**	3/S4***	5**	3/S4***	5**	5**	5**
V-III	160	0,15	5**	0/S0	5**	3/S4***	5**	3/S4***	5**	5**	5**
V-IV	180	0,15	4**	0/S0	5**	3/S4***	5**	3/S4***	5**	5**	5**
V-V	200	0,15	5**	0/S0	5**	3/S4***	5**	3/S4***	5**	5**	5**
V-VI	120	0,6	5**	0/S0	5**	3/S4***	5**	3/S4***	5**	5**	5**
V-VII	140	0,6	5**	0/S0	5**	3/S4***	5**	3/S4***	5**	5**	5**
V-VIII	160	0,6	5**	0/S0	5**	3/S4***	5**	3/S4***	5**	5**	5**
V-IX	180	0,6	5**	0/S0	5**	2/S4***	5**	2/S4***	5**	5**	5**
V-X	200	0,6	5**	0/S0	5**	2/S5***	5**	2/S5***	5**	5**	5**

Abkürzungen:

\* Haftungsverlust im Substrat

\*\* Haftungsverlust IMC-Lack (IMC-Oberfläche wie Schmierfilm- IMC oberflächlich abgebaut!)

\*\*\*Blasen nur am Rand

AH...Ausgangshaftung

KK...Konstantklimatetest (40°C/ 98% LF)

BG...Blasengrad nach DINTW Temperaturwechseltest/ 3 Zyklen

DS...Dampfstrahltest

Tab. 26: Ergebnisse der Haftfestigkeit nach Beanspruchung für einen OEM-Schichtaufbau nach Powerwash für SMC 5 ohne IMC nach Elektronenbestrahlung

Nr.	E-Dosis (kGy)	Strahlungsintensität (MeV)	AH		KK1/ 240 h		KK2/ 740 h		TW		DS
			Gt		Gt	BG	Gt	BG	Gt		
V-I	120	0,15	3*		2*	2/S1	5*	5/S3	1*		1*
V-II	140	0,15	3*		3*	2/S1	3*	5/S2	4*		2*
V-III	160	0,15	3*		3*	3/S1	4*	5/S3	3*		2*
V-IV	180	0,15	2*		4*	3/S1	4*	5/S3	3*		4*
V-V	200	0,15	2-3*		2*	1/S1	3-4*	5/S3	2-3*		3*
V-VI	120	0,6	2-3*		2-3*	0/S0	4-5*	3/S3	2-3*		2*
V-VII	140	0,6	3*		3*	1/S1	4*	5/S4	3*		3*
V-VIII	160	0,6	4*		4*	2/S1	4*	5/S4	4*		5*
V-IX	180	0,6	4*		4*	3/S1	5*	5/S3	2*		5*
V-X	200	0,6	3*		3*	4/S1	5*	5/S3	4*		3*
II-VIII (SMC 2)	80	0,6	1		1*	0/S0	0	0S0	1*		1*

Abkürzungen:

AH...Ausgangshaftung

KK...Konstantklimatetest (40°C/ 98% LF)

\* ...Haftungsverlust im Substrat (betrifft auch übliches Serienmaterial!)

Gt...Gitterschnitt

BG...Blasengrad nach DINTW Temperaturwechseltest/ 3 Zyklen

DS...Dampfstrahltest



Weitere Optimierungen dazu müssen an späterer Stelle durchgeführt werden.

Bei den nicht IMC-vorbeschichteten Platten sieht das Bild dagegen schon deutlich positiver aus, obwohl auch hier noch Optimierungsbedarf besteht. Zwar wird bei SMC 5 Platten in der Regel auch noch kein Gitterschnittwert von 0 oder 1 erreicht aber diese Werte sind durch einen Haftfestigkeitsverlust in der Substratmatrix bedingt, was auch in üblichem Serienmaterial der Fall ist. Betrachtet man den Blasengrad nach dem Konstantklimatetest/ 240 h so wurde bei den Proben V, VI und VII schon den Anforderungen entsprechendes Verhalten beobachtet. Es wird erwartet, dass bei einer Strahlungsintensität von 0,6 MeV auch für SMC 5 Dosen <100 kGy zum Erfolg führen.

Die prinzipielle Machbarkeit der Randschichthärtung unter den Bedingungen des OEM-Lackierprozesses wurde dagegen schon für elektronenbehandeltes SMC 2 (Platte II-VIII) ohne Einschränkungen bezüglich Haftfestigkeit und Blasenbildung nachgewiesen (Tab. 26).

### 1.6 Entwicklung einer Oberflächenmessmethodik zur Charakterisierung der Benetzung, der Oberflächentopographie und der chemischen Zusammensetzung von SMC-Oberflächen

Aufgrund der in Abb. 87 dargestellten Tatsache, dass sich bei der Bestimmung des Kontaktwinkels ein zeitabhängiger Verlauf einstellt, war es notwendig das bisher angewendete Messregime zu modifizieren.

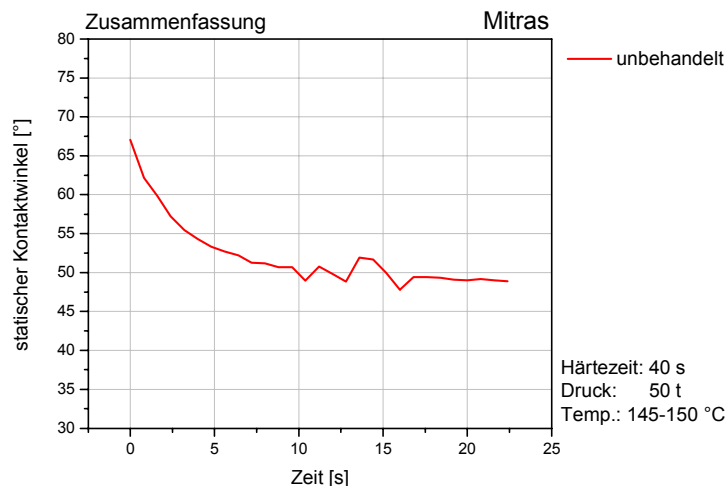


Abb. 87: Veränderung des Kontaktwinkels in Abhängigkeit von der Messzeit

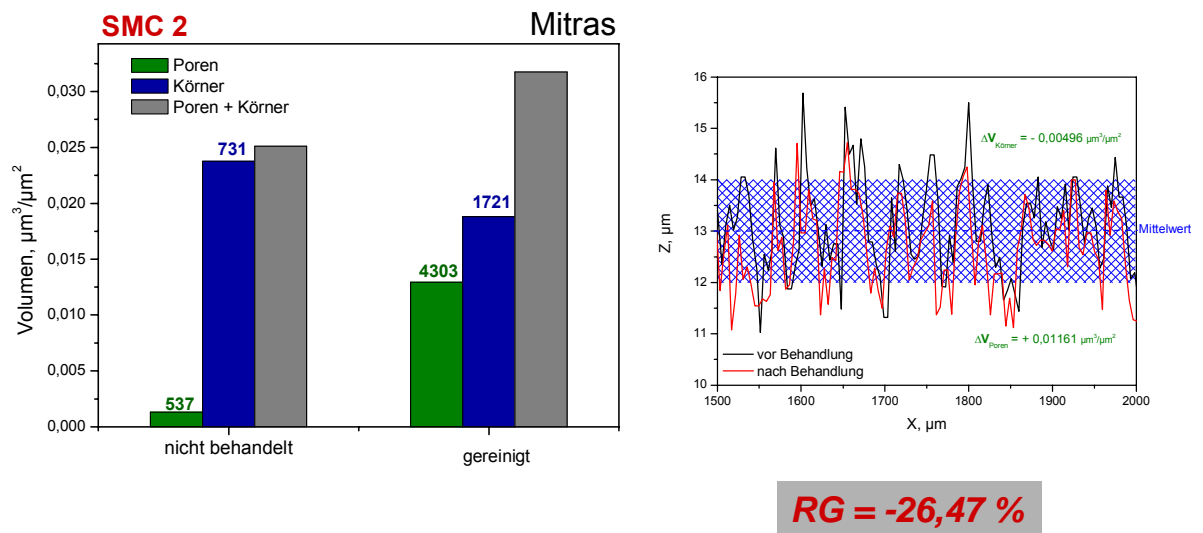
Dieser Effekt lässt vermuten, dass sich niedermolekulare Substanzen auf der SMC-Oberfläche befinden, die in den Wassertropfen eindringen und das nachträgliche Spreiten verursachen.

Anhand der in Abb. 87 dargestellten Kurve, die hier stellvertretend für sehr viele Messungen aufgeführt ist, ist ersichtlich, dass der Kontaktwinkel zunächst über einen gewissen Zeitraum absinkt und danach ein Plateau erreicht. Es ist davon auszugehen dass sich nach ca. 25 s in der Regel ein Gleichgewichtszustand einstellt, welcher eine reproduzierbare Randwinkelmessung ermöglicht. Das hat sich auch im Nachhinein als sinnvoll erwiesen, da unser Messregime mit den praktischen Lackenthaftungsversuchen gut korreliert.

Für die topographische Einschätzung der SMC-Oberfläche wurde ein spezieller Parameter entwickelt. Das soll anhand von Ergebnissen zu Reinigungsoperationen an der Platten-Oberfläche näher erläutert werden.

Veränderungen der Probenoberfläche nach einer Vorbehandlung sind eindeutig durch die Bestimmung der Oberflächentopographie belegbar (Abb. 88).

Da diese nach eingehender Prüfung aller infrage kommender Rauigkeitsparameter (Ra, Rz, etc.) nicht den benötigten Anforderungen genügt, wurde ein geeigneterer Parameter entwickelt. Dieser soll im Folgenden erläutert werden.



$$\text{Relatives Glätten der Oberfläche (RG)} = 1 - \frac{V_P + V_K}{(V_P + V_K)_{\text{Referenz}}}$$

Abb. 88: Darstellung der Veränderung einer Probe (SMC 2) durch Reinigen mit WB+EtOH (Werkzeugdefekte herausgemittelt)

Dazu wurde, wie aus der rechten Grafik ersichtlich, für die Oberfläche ein Bereich definiert (blau schraffiert) der die Standardabweichung der Oberflächenrauigkeit abdeckt. Alle aus diesem Areal nach oben (sog. Körner) bzw. nach unten (sog. Poren) herausstehenden Volumina wurden aufsummiert und sind Indiz für die Glättung (negative oder positive Werte). In der linken Grafik sind die Volumina der Poren (grüner Balken), die Volumina der Körner (blauer Balken) und das aufsummierte Gesamtvolumen (grauer Balken) dargestellt. Die Zahlen über den Balken entsprechen jeweils der Anzahl der Abweichungen aus dem definierten Bereich. Die darunter aufgeführte mathematische Beziehung steht für die Oberflächengüte. Negative RG-Werte bedeuten topographische Aufrauung/ Verschlechterung oder auch das Abtragen von Trennmitteln oder anderen (niedermolekularen) Substanzen, positive RG-Werte stehen für Glättung (Verbesserung) der Oberfläche im Vergleich zum Ausgangszustand vor dem Vorbehandlungsprozess (Zustand nach dem Pressen).

In Abb. 89 ist SMC 2 mit SMC 4 verglichen. Daraus ist ersichtlich, dass der Effekt rezepturabhängig ist. Die gleiche Behandlung, die für SMC 2 zu einer Aufrauung der Oberfläche führt, führt zu einer Glättung der Oberfläche für SMC 4. Das bedeutet, dass der RG-Parameter rezepturspezifisch ist und keine Rückschlüsse des Einflusses von Reinigungs- bzw. Vorbehandlungsverfahren auf andere Materialkombinationen zulässig sind.

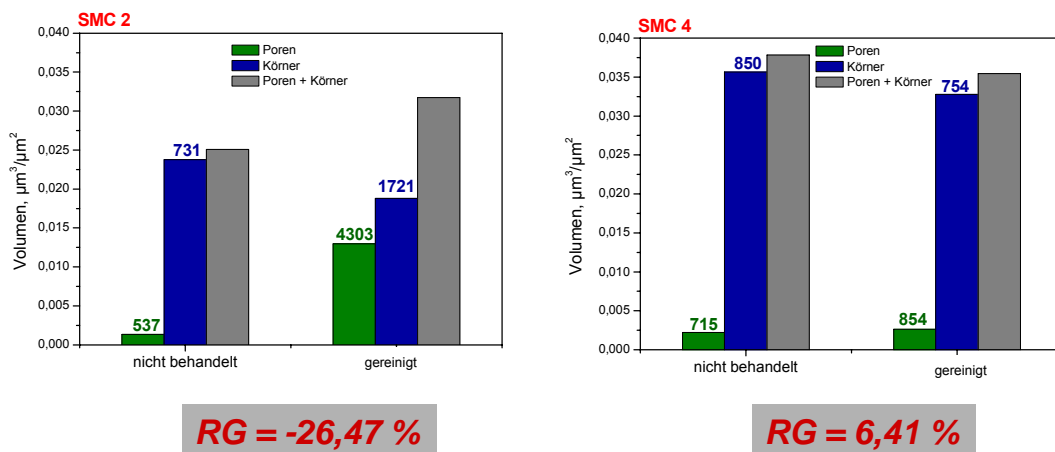


Abb. 89: Vergleich zum Einfluss der Reinigung von SMC 2 und SMC 4 auf die Oberflächenrauigkeit

Für die chemische Charakterisierung der Oberfläche eignete sich die Ramanspektroskopie am besten.

## 1.7 Einfluss der Nachhärtung auf die Oberflächeneigenschaften von SMC 2

Zu Beginn der Arbeiten wurde festgestellt, dass die Bauteile nach dem Pressvorgang in der Regel nicht vollständig ausgehärtet sind und daher niedermolekulare Bestandteile in größerer Menge enthalten. Ein einfaches Verlängern der Aushärtezeiten führt nicht zur Reduzierung der Restreaktivität. Das bedeutet für die Praxis, dass sich die Oberfläche im Laufe der Zeit verändert (nachhärtet), besonders während der nachfolgenden Lackierprozesse, die z.T. unter erhöhten Temperaturen (bis 190 °C/ 30 min) stattfinden. Da eine Nachbehandlung durch Tempern wegen der benötigten langen Temperzeiten von 4-10 h bei 60-90°C [5] weder effizient noch ausreichend ist, wurde eine Nachvernetzung mittels Elektronenbestrahlung getestet.

Ein zweiter positiver Effekt, der bei der Durchführung der Elektronenbestrahlung unter atmosphärischen Bedingungen erreicht werden kann, ist die Erhöhung der Hydrophilie der Oberfläche, die sich in einem Absinken des Kontaktwinkels äußert und damit zu einer Verbesserung der Lackierbarkeit der Oberfläche führen sollte. Für den Einsatz in der Praxis von erheblicher Bedeutung ist ebenfalls der Antifogging-Effekt der einerseits dadurch erreicht wird, dass nach der Elektronenstrahlbehandlung keine flüchtigen Monomere mehr vorhanden sind. Andererseits spielten Gaseinschlüsse im Inneren der Prüfplatte aber ebenso keine Rolle mehr, da die äußere Schicht eine Art Barrierewirkung besitzen sollte. Die Prüfungen dazu werden zur Zeit durch geführt. Eine gängige Methode ist z.B. von Daimler genormt worden [6]. Chemisch gesehen kommt es bei Elektronenbestrahlung an der Atmosphäre (Luft) zur Spaltung der C-C Bindung und gleichzeitig zur Ausbildung von -C-OH-Gruppen bzw. -C=O oder -COOH-Funktionen. Gleichzeitig konkurriert aber auch der Polymerabbau, der zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Bauteile führen könnte und damit nicht erwünscht ist. Wie an anderer Stelle ausführlich beschrieben, wurde nach E-Strahl-Behandlung/ Bulkhärtung zunächst festgestellt, dass zwar das Bauteil ausgehärtet ist, die SMC- Oberfläche bei Eintrag der Gesamtdosis von 140 kGy in einem Schuss aber eine deutliche Verschlechterung aufweist. Es ist davon auszugehen dass dies vordergründig mit einer zu starken Aufheizung der Proben und damit verbundenen unerwünschten Nebenreaktionen zusammenhängt. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde die Gesamtdosis dann durch mehrfache Bestrahlung in jeweils 20 kGy-Dosen eingetragen. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass die Temperatur einen gewissen Maximalwert nicht mehr überschreitet und die damit verbundene Schädigung des Materials reduziert wird.

Die E-Strahl-Bedingungen sind über einen Abgleich der Daten der Nachvernetzung in Zusammenhang mit Ergebnissen der Oberflächenanalytik optimal einstellbar.

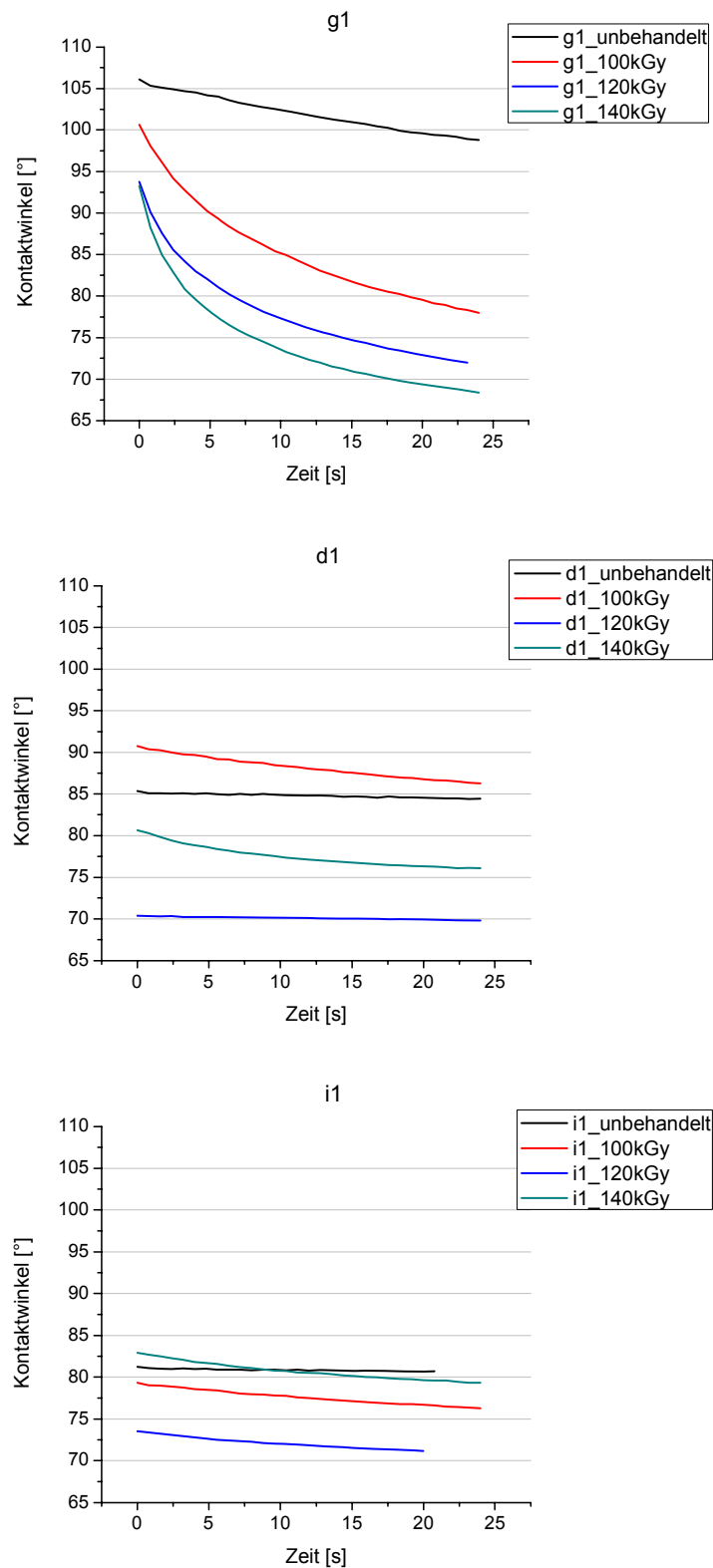


Abb. 90: Kontaktwinkel der unbehandelten bzw. mit Elektronen behandelten SMC 2 Prüfplatten

Anhand Tab. 27 soll das Procedere erläutert werden. Als Beispiel dazu diene die Rezeptur SMC 2-d1. Die am niedrigsten detektierte Restreaktivität betrug  $-2,2$  J/g. Bei diesen Bedingungen ist auch der Kontaktwinkel mit  $70^\circ$  am kleinsten. Die Oberfläche ist etwas ebener als der Ausgangszustand. Für die anderen Rezepturen wurde ein ähnliches Prinzip angewendet. Zu Vergleichszwecken wurden für alle hier aufgeführten Proben identische Bestrahlungsbedingungen verwendet, was im Praxisfall im Sinne einer optimalen Prozessgestaltung nicht sinnvoll ist.

Um die Oberfläche so schonend wie möglich zu behandeln, wurden die Proben mit  $6 \times 20$  KGy bestrahlt.

Tab. 27: Optimierung der ESH-Bedingungen der SMC 2 Prüfplatten

	d1			g1			i1		
	$\Delta H$ [J/g]	CA nach 20 s [°]	RG [%]	$\Delta H$ [J/g]	CA nach 20 s [°]	RG [%]	$\Delta H$ [J/g]	CA nach 20 s [°]	RG [%]
Matte	-23	-	-	-25	-	-	-16	-	-
unbehandelt	-3,2	85	0	-2,2	100	0	-5,1	81	0
100 kGy (5x20 kGy)	-2,4	87	30	0	80	63	-1,4	77	13
120 kGy (6x20 kGy)	-2,2	70	55	0	73	38	-1,4	71	47
140 kGy (7x20 kGy)	-2,8	76	10	0	69	10	-2,2	80	-53

### 1.8 Untersuchungen zum Einfluss von Vorbehandlungsmethoden und Additivierung auf die Oberflächeneigenschaften und die Lackierbarkeit von SMC 2-Pressplatten

In Zusammenarbeit mit den Firmen Wörwag, Polytec, dem ZAFT und dem IPF wurde dafür ein komplexer Probenplan erstellt (Tab. 28) und gemeinsam bearbeitet. Zielstellung war einerseits die Verbesserung der Haftfestigkeit/ Steinschlagfestigkeit, die bei einem Schichtaufbau (zweischichtig) für Nutzfahrzeuge nach wie vor problematisch ist und die Verminderung von Ausgasungserscheinungen.

Dabei wurden drei verschiedene Ausgangsrezepturen gewählt. Die Grundrezeptur SMC 2, die für Nutzfahrzeuge geeignet ist, die Rezeptur SMC 2 mit dem Trennmittel P9080 und entsprechend den vorangeschrittenen Oberflächenuntersuchungen die Grundzusammensetzung mit einer Kombination aus Kalziumstearat und einem alternativen Trennmittel.

Folgende Punkte waren Gegenstand der Untersuchungen:

1. ist eine Reinigung notwendig (Waschbenzin / Ethanol),
2. ist das Anschleifen notwendig
3. Untersuchung verschiedener Vorbehandlungs(VBH)-methoden:
  - 3.1 Powerwash
  - 3.2 CO<sub>2</sub>-Reinigung
  - 3.3 Beflämmen
4. Untersuchungen zur Restreaktivität
5. Untersuchung mit unterschiedlicher Additivierung
6. Nachhärtung durch energiereiche Elektronenstrahlen (ESH)
7. Optische Begutachtung hinsichtlich Ausgasungen

Um den Aufwand zu reduzieren, wurden Prüfplatten nur unter Bedingungen hergestellt (Fa. Polytec), die im Vorfeld positiv evaluiert worden waren. Jedes belegte Feld symbolisiert drei identisch hergestellte Prüfplatten, zwei zur Lackierung, eine zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften am IPF.

Über das vorher vorgestellte Messregime wurde die SMC-Oberfläche charakterisiert. Die Wirkungsweise der Oberflächenvorbehandlungsmethoden ist dadurch sehr gut nachvollziehbar.

Aufgaben von Wörwag waren das Aufbringen des Zweischichtlacks (Hydro-Grundierung B1360/2 K Decklack W 750), die optische Begutachtung und die Durchführung der praxisrelevanten Haftfestigkeitsuntersuchungen (Multisteinschlagtests [7] und Steinschlagtests mit anschließender Bewitterung [8]).

### **Bewertung der Einzelergebnisse**

Die Einzelergebnisse sind aus Tab. 29 ersichtlich. Im Folgenden wird auf die unter Abschnitt 1.8 angeführten Punkte ausführlich eingegangen:

*Zu 1.:* Prinzipiell wurde festgelegt, dass für das Messen der Matrix das Entfernen des Staubes mit einem fusselfreien Tuch legitim ist (gleichbedeutend mit dem Arbeitsschritt „ohne VBH“). Es ist festgestellt worden, dass sich die Kontaktwinkel, nach der Behandlung mit Waschbenzin/Ethanol nicht nur teilweise deutlich ändern (Bsp. a5 oder f5) sondern auch das dieser Reinigungsvorgang teilweise eine bessere Homogenität der Oberfläche zur Folge hat mit entsprechend positiven Auswirkungen auf die Lackierbarkeit. Da die Genauigkeit der Kontaktwinkelmessung bei 3-4° liegt, repräsentieren Messwertunterschiede von 11° (a1) bzw. 19° (1b) innerhalb einer Platte einen deutlichen Reinigungseffekt.

Aus Tab. 29 ist ebenfalls ersichtlich, dass Powerwash (PW) in diesen beiden Fällen (Spalte a und b) zu einem deutlichen Reinigungseffekt führt. Die Kombination PW und Beflämmen führt im Falle a nochmals zu einer Reduzierung des Randwinkels um ca. 10 °.

*Zu 2.:* Das Anschleifen oder Anpadden wird manuell durchgeführt und ist dadurch ein sehr kostenintensiver und nicht reproduzierbarer Prozess. Die Praxis-Erfahrung zeigt aber, dass dies in einigen Fällen unbedingt notwendig ist, vor allem, wenn die Geometrie der Teile das erfordert. In der untersuchten Matrix führt es zu einem sichtbar sehr guten Ergebnis, was die MS-Prüfung betrifft. (Tab. 30)

Da der Vorgang manuell durchgeführt wird, ist er nicht reproduzierbar. Einerseits kann es dazu führen, dass die äußerst empfindliche Presshaut verletzt wird, und damit die Porosität des Substrates freigelegt wird. (Anm.: Verläuft der Pressvorgang optimal, dann bildet sich auf der Oberfläche der Bauteile die sog. Presshaut, die zumindest partiell vor Ausgasungen schützt). Ein weiteres Problem des Anpaddens ist, dass beim Vorhandensein von externem, bzw. zu viel internem Trennmittel dieses verschmiert werden kann. Als Alternative wäre hier ein Abstrahlen günstig, da das Medium hier ständig erneuert und der Schmutz (od. Trennmittel) abgetragen wird. Aufgrund der erhöhten Rauigkeit wird zwar die Benetzungsfähigkeit behindert, die spätere Lackhaftung jedoch deutlich verbessert.



Tab. 28: Untersuchungen zum Einfluss von Vorbehandlungsmethoden und Additivierung auf die Oberflächeneigenschaften und die Lackierbarkeit von SMC 2-Pressplatten

*Versuchsplan SMC 2 - Prüfplatten*

Aktionen	a	b	c	d	f	g	h	i
	Rezeptur SMC2 Standard	SMC2 Standard Getempert vor VBH (140/30)	SMC2 Standard Getempert nach VBH (140/30)	SMC2 Standard Nachhärten mit Elektronenstrahl vor VBH	Trennmittel Byk P9080	Trennmittel Byk P9080 Elektronenstrahl vor VBH	Trennmittel Byk P9080+CaSt	Trennmittel P9080+ CaSt Elektronenstrahl vor VBH
<b>Matte</b>	a				f		h	
<b>Vorbehandlung</b>								
o.VHB	a1	b1		d1	f1	g1	h1	i1
Paden	a2							
Power Wash(alk.)	a3	b3	c3	d3	f3	g3	h3	i3
Beflämmen	a4							
CO <sub>2</sub> -Reinigen(ACP)	a5	b5	c5	d5	f5	g5	h5	i5
Power Wash+Beflämmen	a6			d6	f6	g6	h6	i6
Anzahl der Teile= 60	18	9	6	12	12	12	12	12
<b>Lackaufbau</b>								
Hydro-Grundierung								
B1360	X	X	X	X	X	X	X	X
2K-Decklack								
W 750	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>Prüfung</b>								
MS(2x500gr)	X	X	X	X	X	X	X	X
HDW m. Ritz	X	X	X	X	X	X	X	X
Blasen/Pop Ups	X	X	X	X	X	X	X	X

Abkürzungen: o. VBH-ohne Vorbehandlung/MS-Multisteinschlagtest/HDW-Dampfstrahltest

Tab. 29: Auswertung der Oberflächencharakterisierung

Versuchsplan SMC 2 - Prüfplatten

Aktionen	a	b	c	d	f	g	h	i
	Rezeptur SMC2 Standard	SMC2 Standard Getempert vor VBH (140/30)	SMC2 Standard Getempert nach VBH (140/30)	SMC2 Standard Nachhärten mit Elektronenstrahl vor VBH	Trennmittel Byk P9080	Trennmittel Byk P9080 Elektronenstrahl vor VBH	Trennmittel Byk P9080+CaSt	Trennmittel P9080+ CaSt Elektronenstrahl vor VBH
<b>Matte</b>	a	b	c	d	f	g	h	i
<b>Vorbehandlung</b>								
1 o.VHB	88/77 (Ref)	90/71 (62 %)		70/69 (89 %)	74/ 69(Ref.)	73/ 72(83%)	74/67(Ref.)	71/ 68(81%)
2 Paden	116/97(-2351%)							
3 Power Wash(alk.)	78/73 (61%)	79/71 (70 %)	73/71 (57 %)	72/68 (69%)	80/71 (58%)	81/61 (81%)	78/77 (73%)	76/74 (100%)
4 Beflammen	76/70 (64%)							
5 CO <sub>2</sub> -Reinigen(ACP)	90/78 (-2 %)	90/80 (18 %)	80/76 (-81%)	80/73 (34%)	95/77 (35 %)	89/83 (49%)	85/80 (9 %)	70/72 (51 %)
6 Power Wash+Beflammen	65/63 (66%)			73/76 (79%)	76/68 (33%)	83/68 (79%)	75/64 (68%)	72/71(69%)
Anzahl der Teile= 60	18	9	6	12	12	12	12	12
<b>Lackaufbau</b>								
Hydro-Grundierung								
B1360	X	X	X	X	X	X	X	X
2K-Decklack								
W 750	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>Prüfung</b>								
MS(2x500gr)	X	X	X	X	X	X	X	X
HDW m. Ritz	X	X	X	X	X	X	X	X
Blasen/Pop Ups	X	X	X	X	X	X	X	X

CA unter 75°

Rauheit erhöht

Bedeutung der Inhalte der einzelnen Zellen: CA ungereinigt/gereinigte Prüfplatte (Waschbenzin/Ethanol) in Grd// RG in %

Tab. 30: Auswertung des Multistreinschlagtests

*Versuchsplan SMC 2 - Prüfplatten*

Aktionen	a	b	c	d	f	g	h	i
	Rezeptur SMC2 Standard	SMC2 Standard Getempert vor VBH (140/30)	SMC2 Standard Getempert nach VBH (140/30)	SMC2 Standard Nachhärten mit Elektronenstrahl vor VBH	Trennmittel Byk P9080	Trennmittel Byk P9080 Elektronenstrahl vor VBH	Trennmittel Byk P9080+CaSt	Trennmittel P9080+ CaSt Elektronenstrahl vor VBH
<b>Matte</b>	a				f		h	
<b>Vorbehandlung</b>								
o.VHB	KW 4-5	KW 8		KW 2	KW 1-2	KW 1-2	KW 6	KW 2
Paden	KW 1-2							
Power Wash(alk.)	KW 8	KW 5 (P)	KW 1-2 (P)	KW 1-2	KW 1-2	KW 1-2	KW 6	KW 2
Beflämmen	KW 1							
CO <sub>2</sub> -Reinigen(ACP)	KW 5	KW 4	KW 2-3 (P)	KW 1-2	KW 1-2	KW 1	KW 3-4	KW 1-2
Power Wash+Beflämmen	KW 2			KW 1-2 (P)	KW 1	KW 1	KW 1-2	KW 1
Anzahl der Teile= 60	18	9	6	12	12	12	12	12
<b>Lackaufbau</b>								
Hydro-Grundierung								
B1360	X	X	X	X	X	X	X	X
2K-Decklack								
W 750	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>Prüfung</b>								
MS(2x500gr)	X	X	X	X	X	X	X	X
HDW m. Ritz	X	X	X	X	X	X	X	X
Blasen/Pop Ups	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>Ergebnisse VDA Steinschlag 2x500g 2 bar</b>			I.O.	grenzwertig	n.i.O.			

*Zu 3.:* Innerhalb der vorgestellten Versuchserie sollte weiterhin untersucht werden, welche Vorbehandlungsprozesse notwendig sind, um den gewünschten Reinigungseffekt zu erzielen. Die VBH-Prozesse wurden jeweils einzeln und in einem Fall in Kombination (PW und Beflämmen) eingesetzt. Allerdings ist es ein Trugschluss anzunehmen, dass man viele Reinigungsprozesse hintereinander schalten kann, um äußerst saubere Oberflächen zu erzeugen. Jeder Reinigungsprozess hat zudem Nachteile, die nicht immer vollständig ausgeschlossen werden können. Auch ökonomisch ist das nicht sinnvoll.

*Zu 3.1.:* Speziell zur Powerwash-VBH gibt es folgende Anmerkungen: Diese Reinigungsmethode wird für SMC in der Automobilindustrie generell angewendet, birgt aber einige Risiken. Zunächst ist der Prozess sehr aufwendig, da er teilweise in sieben verschiedenen Kammern durchgeführt wird. Zweites schließt sich ein Haftwassertrocknungsprozess an, der leider nicht immer vollständig abläuft und manchmal an geometrisch ungünstigen Stellen Wassertropfen hinterlässt, die sich als Fehlerbilder abzeichnen. Zudem werden die PW-Anlagen im Kreislauf gefahren, wobei nach einer bestimmten zeitlichen Periode ein Tausch der Reinigungs- bzw. Waschlösung stattfindet. Das bedeutet, wenn die Bauteile sehr stark verschmutzt sind, muss die Lösung eher ausgewechselt werden, wofür es aber nur die optische Begutachtung gibt. Zudem beinhalten einige PW-Lösungen Tenside, die in zu hohem Maße oder inhomogen verteilt zu nicht benetzungsfähigen Oberflächen führen können.

Der Powerwash-Prozess wurde zunächst beim Partner Fa. Polytec mit basischen Chemikalien durchgeführt, später aber innerhalb der untersuchten Matrix auf sauer umgestellt. Möglicherweise ist das der Grund für das schlechte Ergebnis [MS, Tab. 30]. Es wurde hinsichtlich Kontaktwinkel-Messung kein deutlicher Unterschied zum Vergleich gut benetzender Substrate festgestellt. In der Folge sind dazu Laborversuche geplant (Simulation PW durch Ultraschall) um das ideale Lösungsmittel im Vorfeld zu bestimmen. Dazu sind Versuche in Sinsheim bei der Firma Haug-Chemie geplant.

*Zu 3.2.:* Dieser Komplex wurde in Zusammenarbeit mit der Firma acp in Esslingen durchgeführt, die inzwischen Erfahrungen bei der Lackiervorbereitung von SMC-Materialien hat. Die im Rahmen des Projektes verwendeten Parameter sind:

Reinigungsabstand ca.40-50 mm/ (manuell), Druck Druckluft= 8 bar / CO<sub>2</sub>-Kapilare= 0,35 mm/ Vorschubgeschwindigkeit = ca.150 mm/sec (manuell)

In weiterführenden Arbeiten ist die Erstellung einer Probenmatrix zwischen ZAFT mit acp vorgesehen, um die bereits verwendeten Bedingungen zu optimieren. Bei unserem Projektpartner Mercedes-Benz wird dieses Verfahren schon bei der Schmauchentfernung nach der Laserbehandlung verwendet.

*Zu 3.3.:* Theoretisch reicht die Polarität der Oberfläche von SMC für eine Beschichtung aus. Wenn jedoch der Anteil an Thermoplasten hoch ist, und noch dazu deren Bereiche auf der Oberfläche relativ groß sind, dann wird das Beflammen notwendig, denn die Polaritäten von Thermoplasten sind niedrig. Die Praxiserfahrung zeigt auch, dass bei geometrisch ungünstigen Stellen das Beflammen ebenfalls erforderlich ist.

Interessant ist die Tatsache, dass der Effekt der Hydrophilierung der SMC-Oberfläche hierbei länger stabil ist als bei Thermoplasten. Möglicherweise ist das darauf hinauszuführen, dass der nachträgliche Umbau wie er auch von der Plasmabehandlung bekannt ist, durch die duromeren Anteile nicht so leicht ablaufen kann.

*Zu 4.:* Die Restreaktivität der SMC 2-Standardrezeptur bzw. von hinsichtlich des Trennmittels modifizierten Rezepturen wurde mittels DSC bestimmt. Aus Tab. 31 ist ersichtlich, dass sich die gepressten Platten schon in Abhängigkeit vom verwendeten Trennmittel geringfügig unterscheiden. In Gegenwart von P9080 war die Restreaktivität nach dem Pressen sehr gering. Eine Kombination aus P9080 mit Kalziumstearat (Ca.-St.) zeigte demgegenüber den höchsten Wert. Allerdings ist kritisch anzumerken, dass Vorversuche zu einem früheren Zeitpunkt und unter anderen Pressbedingungen zu abweichenden Aussagen geführt hatten. Ebenso überraschend war die Aussage, dass eine Temperung bei 140°C/ 30 min keinen Einfluss auf die Restreaktivität hatte. Zur Sicherung dieser Aussagen wurden deshalb nochmals Versuche unter vergleichbaren Verarbeitungsbedingungen durchgeführt.

Während für das Padden wegen fehlender thermischer Beanspruchung des Substrates von vornherein nicht anzunehmen war, dass eine Beeinflussung des Aushärtegrades auftritt, demzufolge auch keine Messungen durchgeführt wurden, zeigte die Matrix, dass nur die Powerwash (inklusive Haftwassertrockner) einen geringfügigen Einfluss auf den Aushärtegrad im Vergleich zum Zustand nach dem Pressen hatte.

Tab. 31: Restreaktivität von SMC 2 (MAN) nach verschiedenen Vorbehandlungskombinationen in Abhängigkeit vom eingesetzten Additiv

	Restreaktivität nach verschiedenen Prozessschritten $\Delta H$ (J/g)				
	SMC 2 Standard	SMC 2 St. getempert vor VBH	SMC 2 St. getempert nach VBH	SMC 2 P9080	SMC 2 P9080 Ca-St
ohne VBH	-4	-4	-	-2	-6
Padden	-4	-	-	-	-
Powerwash	-4	-3	-4	-1	-4
Beflämmen	-4	-	-	-	-
Powerwash+ Beflämmen	-5	-	-	-1	-4

In einem nächsten Schritt wurden die bevorzugten Vorbehandlungsmethoden (VBH) mit einer Elektronenstrahlachvernetzung kombiniert. Wie aus Tab. 32 ersichtlich ist, führte nur die Elektronenstrahlbehandlung zu einer signifikanten Änderung des Vernetzungszustandes, wobei Zyklen von 6x20 kGy nicht für alle Rezepturen für eine komplette Vernetzung ausreichend waren.

Tab. 32: Restreaktivität von SMC 2 (MAN) nach verschiedenen Vorbehandlungskombinationen mit E-strahlbehandlung in Abhängigkeit vom eingesetzten Additiv

	Restreaktivität nach verschiedenen Prozessschritten $\Delta H$ [J/g]		
	SMC 2 Standard	P9080 pur	P9080 + Ca-St
ohne VBH	-3	-3	-5
Elektronenstrahl 6*20 kGy	-2	0	-1
Elektronenstrahl 6*20 kGy + Powerwash	-1	0	-1
Elektronenstrahl 6*20 kGy + Powerwash + Beflämmen	-1	0	-1

Die DSC-Kurven der Matrix aus der vorstehenden Tabelle sind in Abb. 91 zusammengestellt und mit dem jeweiligen Ausgangszustand nach dem Pressprozess verglichen.

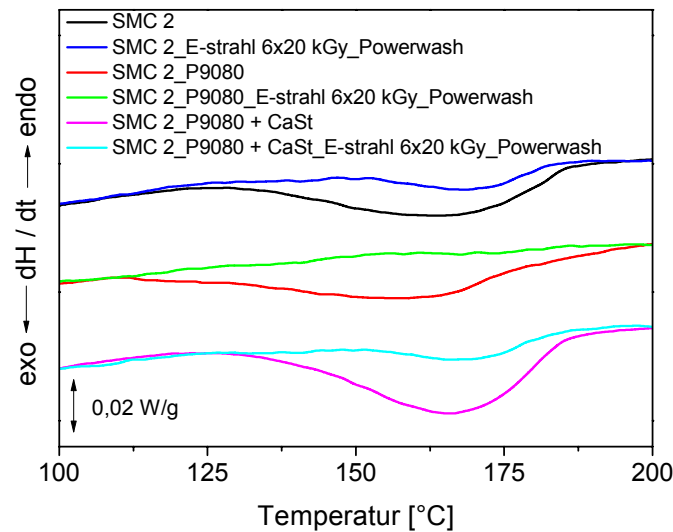


Abb. 91: DSC-Kurven von SMC 2-Pressplatten nach unterschiedlichen Vorbehandlungsprozessen

Zu 5. u. 6.: Untersucht worden ist ebenfalls die unterschiedliche Additivierung. Dazu wurde die Grundrezeptur SMC 2, welche für Nutzfahrzeuge geeignet ist, die Rezeptur SMC 2 mit dem Trennmittel (P9080) und entsprechend den vorherigen Oberflächenuntersuchungen die Grundzusammensetzung mit einer Kombination aus Kalziumstearat und dem alternativen Trennmittel verwendet. Dabei führt die Additivierung mit P9080 trotz guter Trennwirkung auch zu einer verbesserten Lackierbarkeit. Des Weiteren führt diese zu einer besseren Verteilung der Bestandteile. Die Bestimmung der Randwinkel führte zu einem durchschnittlichen Wert.

Da die Bedingungen für die Elektronenbestrahlung im Vorfeld optimiert worden sind, und dadurch auch eine Hydrophilie erreicht worden ist, sind die Randwinkel generell abgesenkt. Dieser positive Effekt setzt sich durch alle untersuchten Vorbehandlungsmethoden fort.

Kombiniert man das P9080 mit Calciumstearat, so stellte man zwar in der Matte (Prepreg) eine erhöhte Reaktivität fest, diese führt im Bauteil aber nicht zur erwarteten niedrigen Restreaktivität. Der Multisteinschlagtest führte ebenfalls zu einem relativ schlechten Ergebnis. Nach Elektronenvorbehandlung zeigte sich i. d. R. eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse (Tab. 30).

Zu 7.: Alle Prüfplatten sind einer optischen Begutachtung unterzogen worden. Dabei wurden nur bei vier Bedingungen Ausgasungen festgestellt. Dreimal traten die Probleme bei den Powerwash-Vorbehandlungen auf. Diese könnten durch die hohen und langen Temperatureinwirkungen des Haftwassertrockners entstanden sein.

Folgende Ergebnisse lassen sich aus der Untersuchungsmatrix ablesen

1. Alle Prüfplatten, die mit Elektronen behandelt worden sind, bringen für die Lackhaftung eine deutliche Verbesserung (vorzugsweise zu sehen in Spalte d und i)
2. Die Verwendung des Additives P9080 führte in allen Fällen zu sehr guter Haftfestigkeit, relativ unabhängig von der Vorbehandlung. (Spalte f)
3. Die Ergebnisse der drei verwendeten Analysemethoden (DSC, CA-Messung und Topographie) lassen sich gut mit den bisherigen Ergebnissen des Multisteinschlagtests in Übereinstimmung bringen.
4. Der kombinierte Steinschlagtest mit anschließender Bewitterung, welcher von der Fa. Wörwag zusätzlich durchgeführt worden ist, ergibt die selben Tendenzen wie bei 4.

Das Additiv P9080 führt zu einer besseren Verteilung der Domänen. Möglicherweise sind in der Standardrezeptur noch größere Areale mit Thermoplasten vorhanden, sodass ein Beflämmen des Materials für eine Beschichtung notwendig ist. Das neue Prozess-Additiv trägt zur besseren Verteilung der einzelnen Rezepturbestandteile in der Matrix bei, sodass eine gute Voraussetzung für eine gute Lackhaftung gegeben ist.

### **1.9 Ermittlung des Temperatureinflusses bei der Elektronenstrahlbehandlung**

Um abschließend zu klären, welchen Anteil der Elektronenstrahleffekt an den positiv veränderten Eigenschaften hat, wurde ein Temperatursensor in die Versuchsapparatur integriert. Die im Folgenden dargestellten Versuche dienten auch dazu, den Einfluss des Energieeintrages durch den Elektronenbeschuss von der Exothermie der Reaktion zu trennen.

Für diese Experimente wurden Löcher in die Prüfplatten gebohrt, um die Sensoren zu platzieren. Die Ergebnisse sind aus Abb. 92 und 25 ersichtlich.



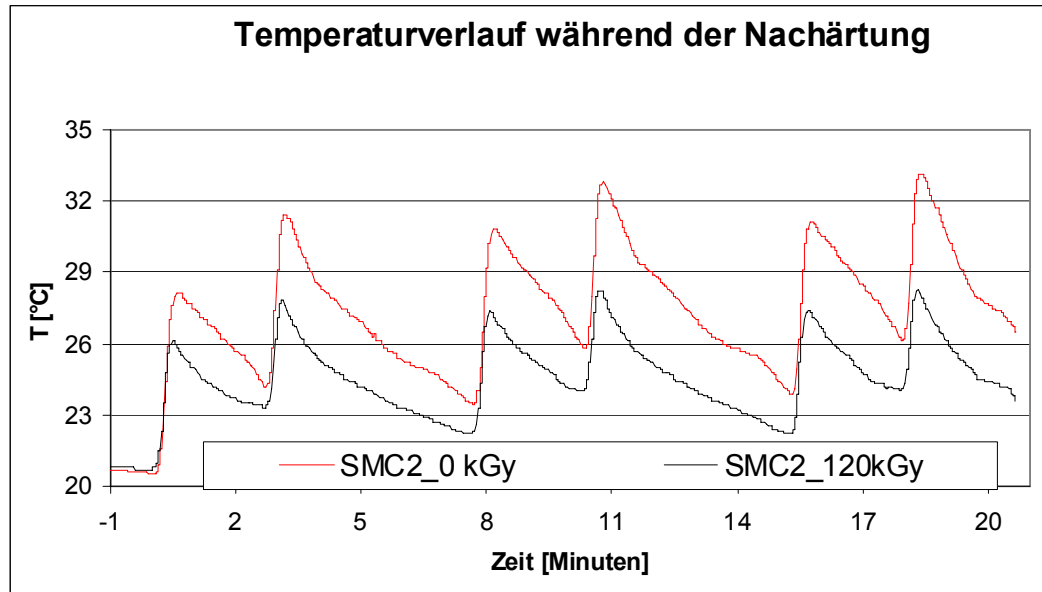


Abb. 92: Darstellung der Temperaturverlaufs während der Nachhärtung

Die Bestrahlung wurde mit  $6 \times 20$  kGy durchgeführt. Jeder Anstieg der Graphen steht für einen Bestrahlungszyklus. Die rote Kurve ist einer Standardpressplatte zuzuordnen. Die Temperaturmaxima liegen entsprechend höher, da die Exothermie der Copolymerisation von Styrol mit dem ungesättigten Polyesterharz dazu addiert wird. Die schwarze Kurve wurde von einer bereits bestrahlten Probe erhalten, bei der der Energieeintrag ausschließlich von den Elektronen herrührt.

In Abb. 93 sind die Temperaturdifferenzen dargestellt, die veranschaulichen, dass die Reaktionsenergie der Polymerisation pro Bestrahlung zwischen 2 und 5 K beträgt. Der Eintrag der Energie durch die Elektronen ist etwas höher, zwischen 5 und 8 K. Insgesamt lässt sich aber sagen, dass die Temperatur nie über  $33$  °C steigt und selbst dieses Maximum nur kurzzeitig erreicht wird. Somit steht fest, dass der Einfluss der Temperatur auf die Nachhärtreaktion und die Hydrophilierung der Oberfläche zu vernachlässigen ist.

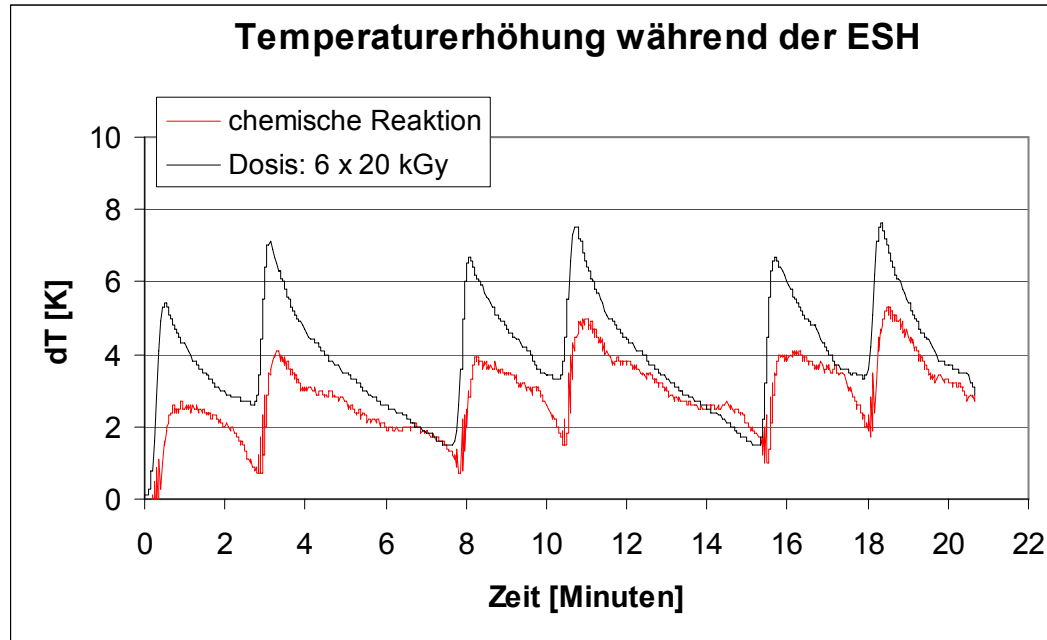


Abb. 93: Ableitung der Temperaturwerte aus Abb. 92

### 1.10 Charakterisierung von SMC-Materialien mittels RAMAN-Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie

Als sehr schwierig gestaltete sich während des gesamten Projektes folgender Aspekt: Während mit bloßem Auge bei unlackierten Flächen oft keine Fehler sichtbar sind, weisen die Bauteile nach der Lackierung deutlich sichtbare Defekte auf, was in der Praxis zumindest zu Nacharbeit führt. Deshalb wurde im Rahmen des Projektes nach Wegen gesucht, um potenzielle Fehlstellen im Substrat schon vor einer Lackierung sichtbar zu machen.

Die Arbeiten haben gezeigt, dass diese Defekte auf topographischen und chemischen Inhomogenitäten, auch in Größenordnungen bis 100  $\mu\text{m}$ , basieren. In diesem Zusammenhang wurde auch die Oberflächenwirkung der eingesetzten Additive parallel zu praxisrelevanten Lackier-tests untersucht. Die hier dokumentierten Arbeiten dienen dem Erhalt quantifizierbarer Parameter, die später auch auf andere Additive übertragen werden können.

Um Einblicke in die chemische und morphologische Beschaffenheit der SMC-Oberfläche, Inhomogenitäten und potenziellen Fehlstellen zu erhalten, ist eine Kombination mehrerer Untersuchungsmethoden notwendig. Mit Hilfe der RAMAN-Spektroskopie ist eine Aussage über die Verteilung der jeweiligen Einzelkomponenten, insbesondere auch die Wirkung verschiedener Additive, an der Substratoberfläche möglich. Ergänzend dazu liefert die Rasterkraftmikroskopie neben den Phasenbildern Aussagen zur topografischen Beschaffenheit der Grenzfläche. Aufgrund derselben Bildauflösung sind beide Untersuchungsmethoden direkt miteinander

vergleichbar. Des Weiteren war es durch präparative Geschicklichkeit möglich, trotz der geringen Dimension des Messbereichs beide Verfahren an nahezu ein und derselben Stelle anzuwenden.

Als Substrat wurde eine LP-Rezeptur verwendet (SMC 2 / MAN / Polytec).

### 1.10.1 Untersuchungen an der konventionellen Rezeptur (SMC 2-Standard)

Abb. 94 zeigt das Höhenbild und einen Profilschnitt der Standard SMC 2-Rezeptur. Sämtliche AFM-Messungen wurden im Tapping-Mode durchgeführt. Die horizontal verlaufenden Riefen sind auf die Struktur des Presswerkzeugs zurückzuführen. Des Weiteren lässt sich in dieser Aufnahme eine deutliche Vertiefung über die gesamte Messstrecke sowie eine Pore im linken oberen Bereich erkennen.

Das Phasenbild wurde nicht zur Auswertung herangezogen, da dieses keine quantifizierbare Aussage zuließ. Offenbar reicht der Härte- bzw. Dichteunterschied der einzelnen sich ausbildenden Domänen nicht aus, um einen signifikanten Unterschied mittels dieser Methodik sichtbar zu machen.

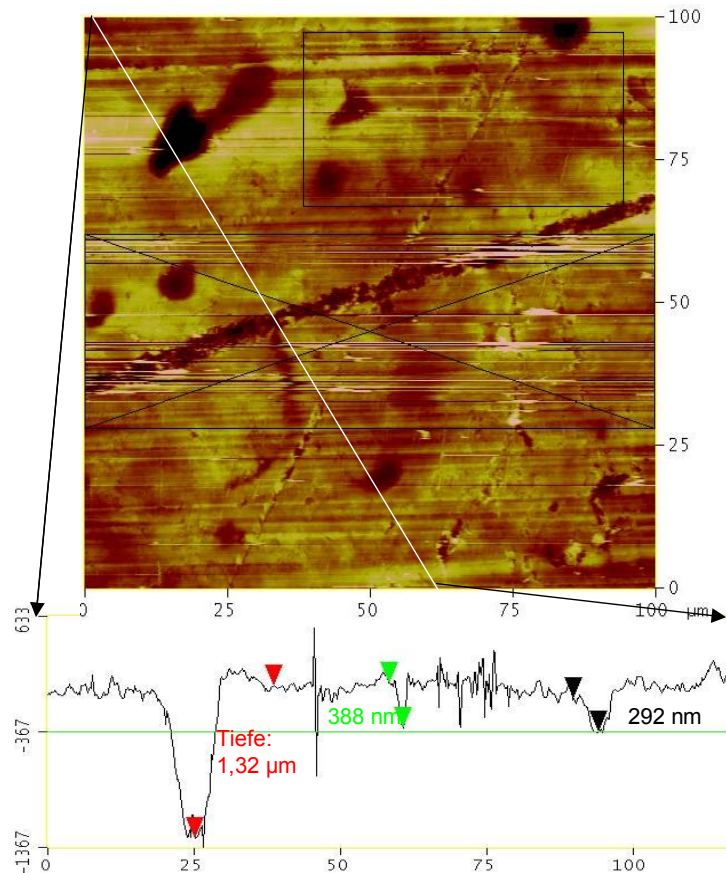


Abb. 94: AFM-Bild 100x100 μm<sup>2</sup> und Querschnitt entlang der weißen Linie/ SMC-2 Standard

In Tab. 33 sind die Rauigkeitsparameter aufgeführt. Diese wurden jeweils über den gesamten gemessenen Bereich und auch über ein ausgewähltes, nicht zerklüftetes Areal, vorgenommen (schwarze Box).

Dabei bedeuten:

- RMS (Rq): die Standard-Abweichung eines Wertes über den dargestellten Bereich
- Ra: arithmetische Durchschnittsabweichung der virtuellen Ebene
- Rmax: Unterschied zwischen dem höchsten Punkt und dem tiefsten Punkt relativ zur virtuellen Ebene

Tab. 33: Rauigkeitsparameter zu Abb. 94

	RMS [nm]	Ra [nm]	Rmax [nm]
Gesamtbild	1328	76	2500
schwarze Box	57	44	893

Im nächsten Schritt wurde derselbe Bereich mit Hilfe der RAMAN-Spektroskopie hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung untersucht. Gemessen wurde dabei mit einem herkömmlichen RAMAN-Spektrometer mit einer Laserleistung von 400 mW, 20 Akkumulationen und 500 Millisekunden pro Akkumulation.

Die nachfolgend dargestellten RAMAN-Aufnahmen zeigen eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche. Dabei erscheinen die Bereiche in rot, bei denen ein erhöhter Anteil an der jeweiligen untersuchten chemischen Verbindung vorhanden ist, die blauen Stellen zeigen einen geringeren Gehalt der entsprechenden Substanz. Dazu wurden in Voruntersuchungen Einzelspektren der verschiedenen Komponenten aufgenommen. Im Anschluss erfolgte das Abrastern der Oberfläche in 5 µm x 5 µm Bereichen. Es gelang für mehrere Bestandteile der untersuchten SMC-Rezeptur (SiO<sub>2</sub> (Glasfaser), CaCO<sub>3</sub> (Füllstoff), Thermoplast) eine charakteristische Bande im Spektrum zu finden. Auf diese wurde normiert und so konnte die Verteilung der Substanz auf der untersuchten Stelle der Oberfläche halbquantitativ ermittelt werden. Anschließend erfolgte die Interpolation der Bilder.

In Abb. 95 ist eindeutig die Glasfaser sichtbar, deren Lage mit der länglichen Vertiefung auf dem AFM-Höhenbild übereinstimmt. In diesen beiden Aufnahmen (Abb. 94 und Abb. 95) ist deutlich eine Ursache-Wirkungs-Beziehung zu erkennen. Es tritt ein Faser-Matrix- Benetzungsfehler auf. In Abb. 96 zeigt sich im unteren rechten Bereich ein erhöhter Anteil an Füll-

stoff, der undispergiert vorliegt. Im oberen Teil sind kleinere Partikel zu erkennen (20  $\mu\text{m}$ ). Die thermoplastische Komponente ist homogen verteilt (10  $\mu\text{m}$  Partikel/Abb. 97).

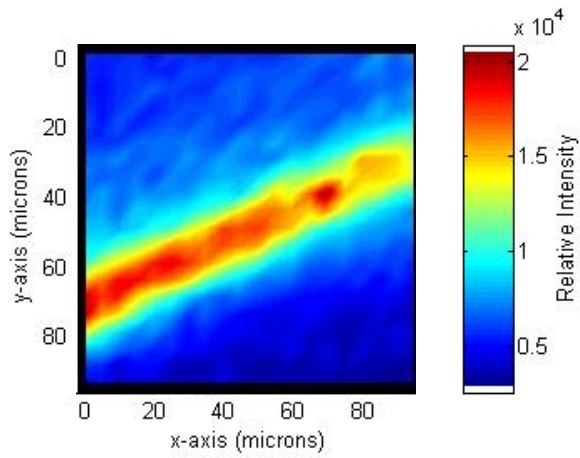


Abb. 95: Glasfaser

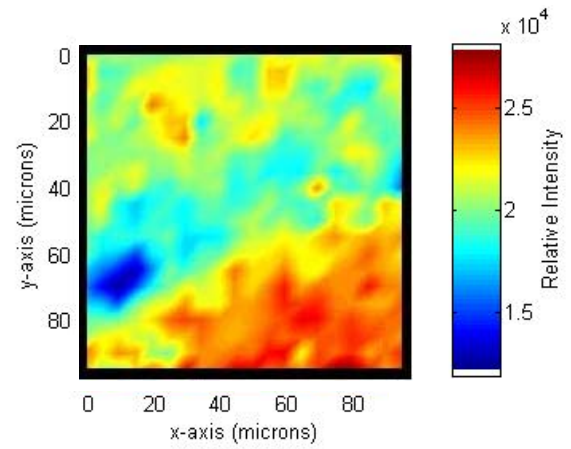


Abb. 96: Füllstoff

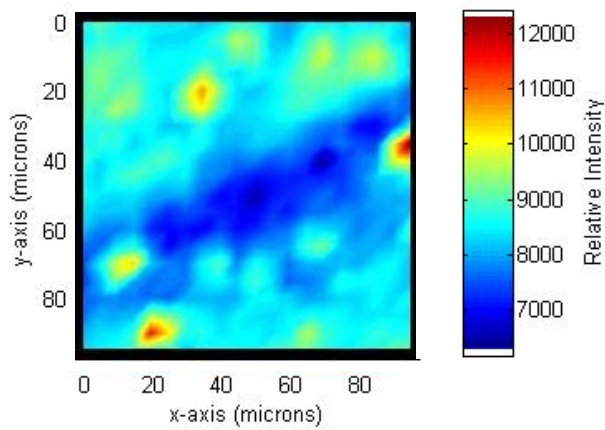


Abb. 97: Thermoplast

### 1.10.2 Untersuchungen an Proben mit geringem Anteil an Additiv P9080

(entspr. der Rezeptur in Spalte h der Untersuchungsmatrix)

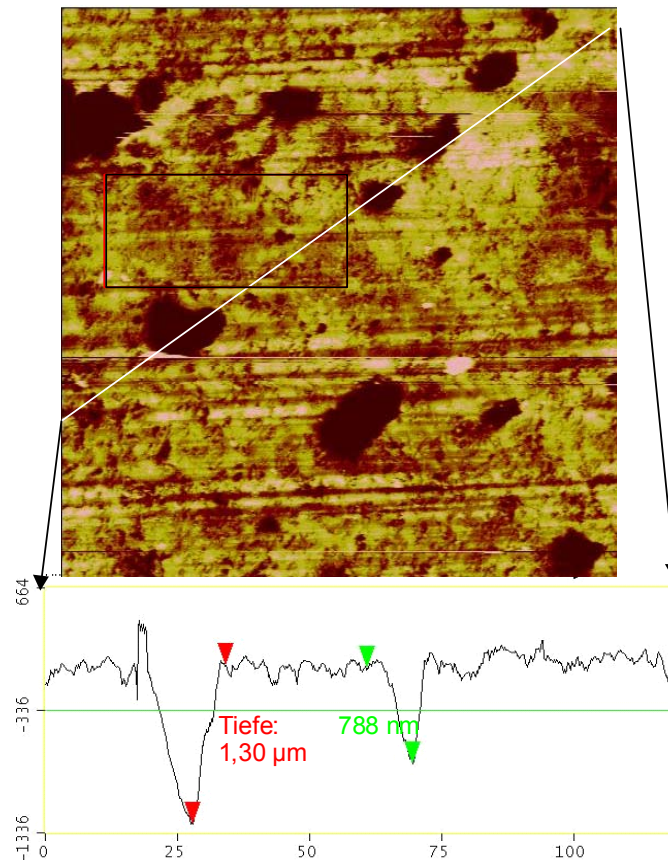


Abb. 98: AFM-Bild  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  und Querschnitt entlang der weißen Linie/ SCM2-P9080/Ca.-St.

In Tab. 34 sind zu Tab. 33 vergleichbare Rauigkeitsparameter aufgeführt, die in allen Fällen niedriger sind und für eine Glättung der Oberfläche sprechen. Die Tiefe der in der Grafik (Abb. 98) ausgemessenen Kavitäten liegt allerdings in einer ähnlichen Größenordnung wie in Abb. 94.

Tab. 34: Rauigkeitsparameter zu Abb. 98

	RMS [nm]	Ra [nm]	Rmax [nm]
Gesamtbild	128	74	1940
schwarze Box	50	38	540

An der Stelle, wo die Faser im RAMAN-Bild (Abb. 95) ein Maximum an Intensität aufweist, befindet sich eine Kavität in der Oberfläche (Abb. 98). Offensichtlich reicht hier die Menge an

Additiv nicht aus, um diese Fehlstelle durch das Thermoplast auszugleichen. Das  $\text{CaCO}_3$  (Abb. 100) ist in dieser Abbildung deutlich homogener verteilt, bis auf den Bereich, wo Glasfasern und Thermoplast (Abb. 101) detektiert wurden.

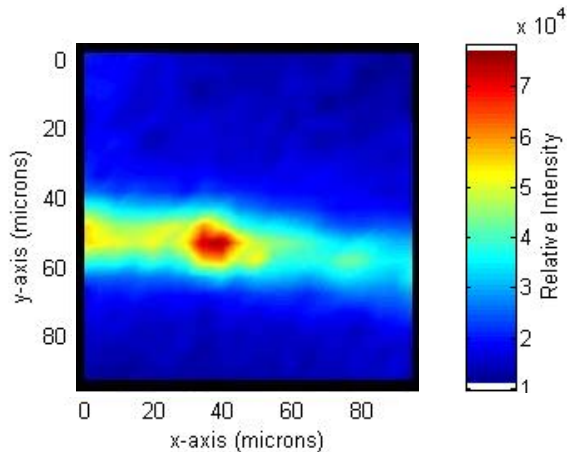


Abb. 99: Glasfaser

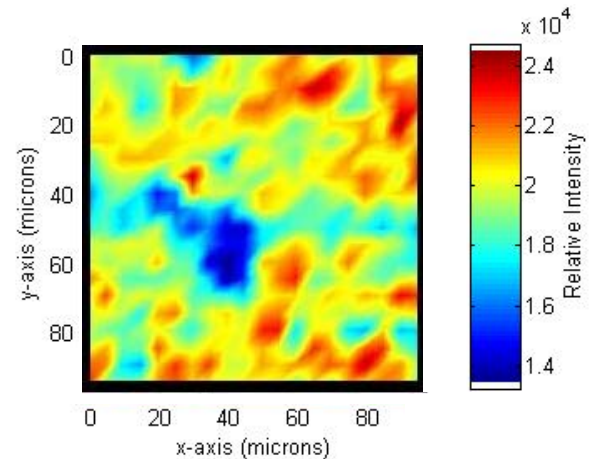


Abb. 100: Füllstoff

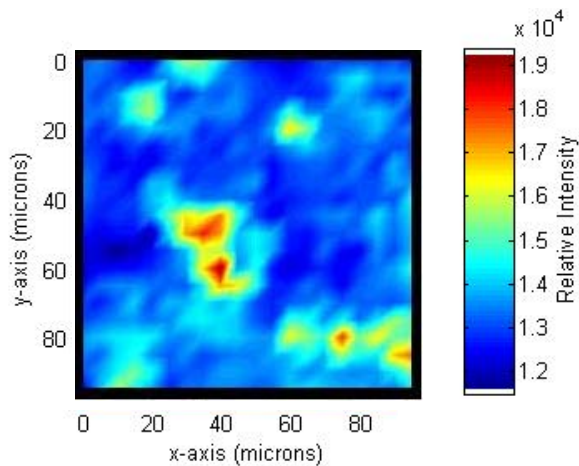


Abb. 101: Thermoplast

### 1.10.3 Untersuchungen an SMC 2 mit optimalem Anteil an Prozessadditiv (P9080)

Beim höchsten untersuchten Additivanteil ist die Oberfläche deutlich verbessert, was sich in einer relativ glatte Oberfläche mit deutlich weniger Defekten widerspiegelt (Tab. 35). Wie sich ergänzend anhand der Untersuchungsmatrix (Abschnitt 3) zeigte, sind diese kleinen Defekte für eine einwandfreie Lackierbarkeit nicht ausschlaggebend. Während die AFM-Aufnahme (Abb. 102) eine sehr homogene Oberfläche abbildet und sich kaum strukturelle Unterschiede zeigen, ist die Faser im RAMAN-Spektrum (Abb. 35) sehr deutlich sichtbar.

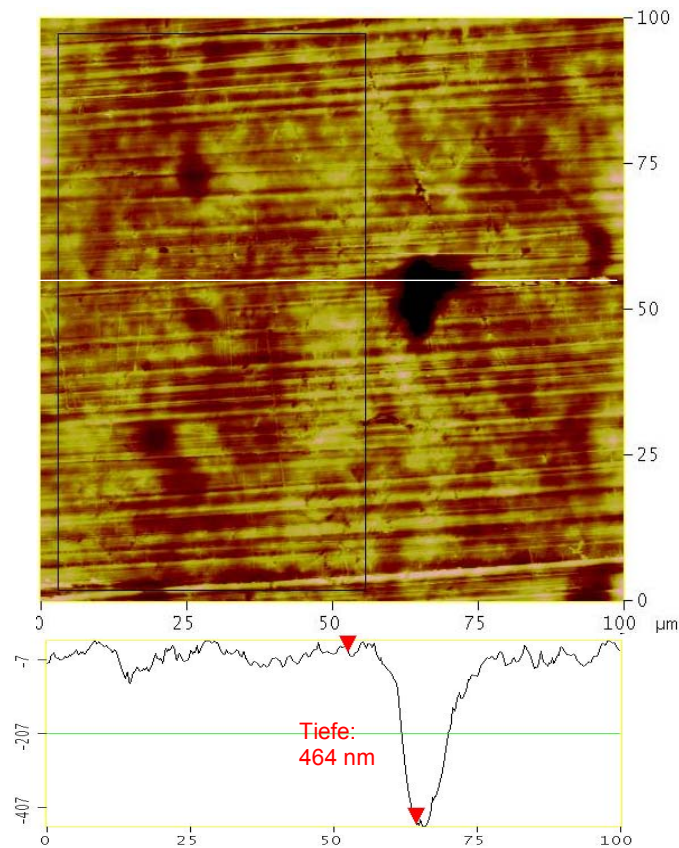


Abb. 102: FM-Bild 100x100  $\mu\text{m}^2$  und Querschnitt entlang der weißen Linie optimaler Anteil an Prozessadditiv (P9080)

Tab. 35: Rauigkeitsparameter zu Abb. 102

	RMS [nm]	Ra [nm]	Rmax [nm]
Gesamtbild	60	42	761
schwarze Box	47	37	481

Die Einbindung der Faser in die Matrix ist gewährleistet. Zudem ist erkennbar, dass an der Stelle der Thermoplastdomäne in Abb. 105 in der AFM-Aufnahme (Abb. 102) eine Kavität vorhanden ist. Vermutlich ist diese durch reaktionsbedingte Schrumpfung während der Aushärtung entstandene Kavität durch die thermoplastische Komponente (LP-Additiv) nicht ausreichend aufgefüllt worden. Diese ist jedoch im Vergleich zu in den Abb. 98 und Abb. 102 ausgemessenen Defekten relativ klein.



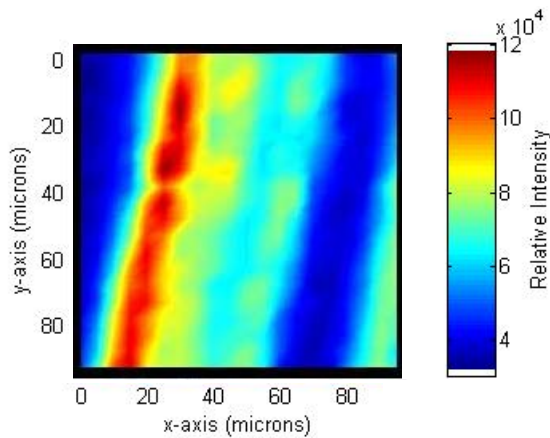


Abb. 103: Glasfaser

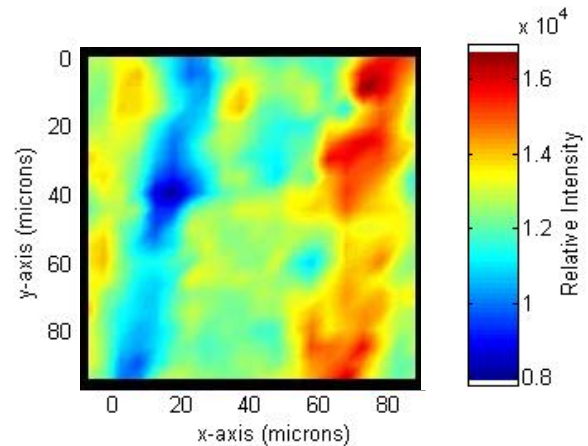


Abb. 104: Füllstoff

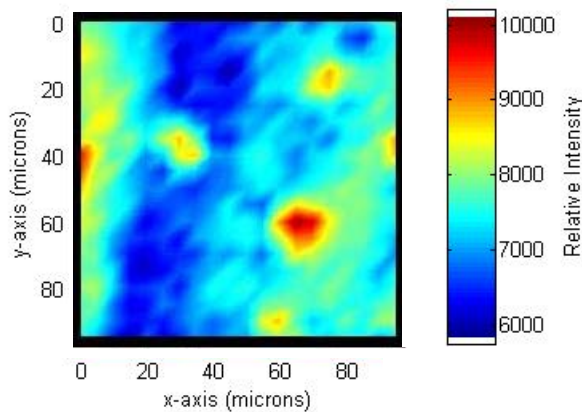


Abb. 105: Thermoplast

Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte ein deutlicher Einfluss des Additivgehaltes auf die chemischen und morphologischen Eigenschaften der SMC-Oberfläche nachgewiesen werden. Alle untersuchten Rauheitparameter (RMS, Ra und  $R_{\max}$ ) sinken mit zunehmender Additivierung. Das stellt die Voraussetzung für eine fehlerfreie Lackierung dar. Die Eindringtiefe des Lasers beträgt laut vergleichender Untersuchungen ca. 2 – 3  $\mu\text{m}$ . Dies entspricht dem Bereich, welcher auch für die Lackierung relevant ist.

Die hier aufgeführten Untersuchungen bestätigen schon zuvor erhaltene Ergebnisse der SMC 2-Untersuchungsmatrix. Die Ergebnisse korrelieren sowohl mit den Benetzungsuntersuchungen, als auch mit den bei Wörwag durchgeführten Beschichtungs- und Lackhaftfestigkeitsuntersuchungen.

### 1.11 Benetzungsversuche mit realen Lacksystemen

Die bisherigen Benetzungsversuche wurden mit Wasser als Testflüssigkeit durchgeführt. Daraus ist es bereits möglich, Rückschlüsse auf das Verhalten realer Lacksysteme zu ziehen, vor allem, da es sich in unserem Falle um wasserbasierende Systeme handelt. Um die Praxisrelevanz zu erhöhen, wurden die Benetzungseigenschaften eines 2-komponentigen Polyurethan-Lackes (Fa. Wörwag) mit Hilfe der dynamischen Kontaktwinkel gemessen. Zunächst wurden Vorversuche durchgeführt, um die Lackbestandteile so gut wie möglich zu homogenisieren (Abb. 106) und diese optimal mit dem Härter zu mischen. Für eine reproduzierbare Messung ist es notwendig, den Vernetzungsprozess für den Zeitraum der Messung zu unterdrücken. Zunächst wurden Benetzungsversuche auf Modelloberflächen durchgeführt. Dafür wurden Siliziumwafer mit definierter Oxidschicht verwendet. In einem ersten Schritt wurden verschiedene Mischprozeduren untersucht, welche jeweils zu ähnlichen Ergebnissen führten. (Messreihe 5, Abb. 106)

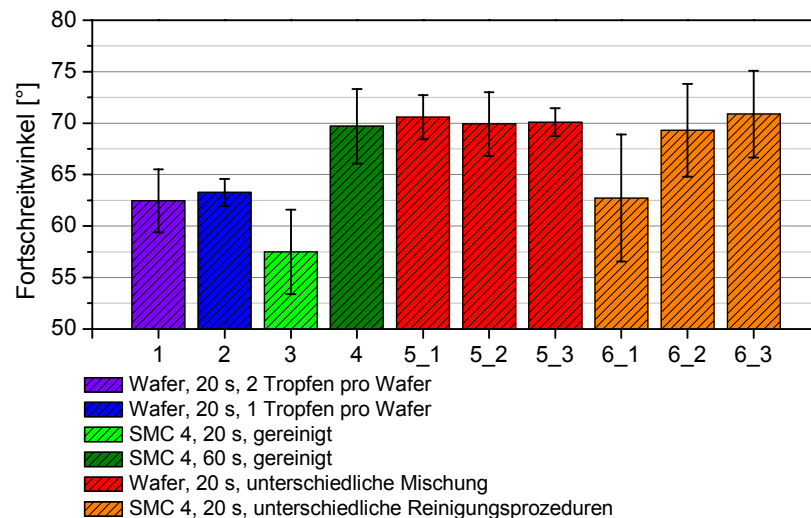


Abb. 106: Darstellung verschiedener Kontaktwinkelmessungen mit 2-K-PU-Lack

Danach wurden die Benetzungsmessungen an realen Substraten durchgeführt (Messreihe 6). Teilweise kam es zum Auftreten bereits vernetzter Domänen auf der Tropfenoberfläche. Dadurch wurde ein Aufstauen und Auseinanderfließen des Kontaktwinkels beobachtet. Dies erfolgt nicht immer und auch nicht an allen Bereichen des Lacktropfens, was an den verschiedenen Werten der gemessenen Kontaktwinkel (Fehlerbalken in Abb. 106) sichtbar ist. In Abb. 107 ist

die rechte und linke Seite des Kontaktwinkels separat dargestellt, deren Werte sonst immer nur gemittelt werden.

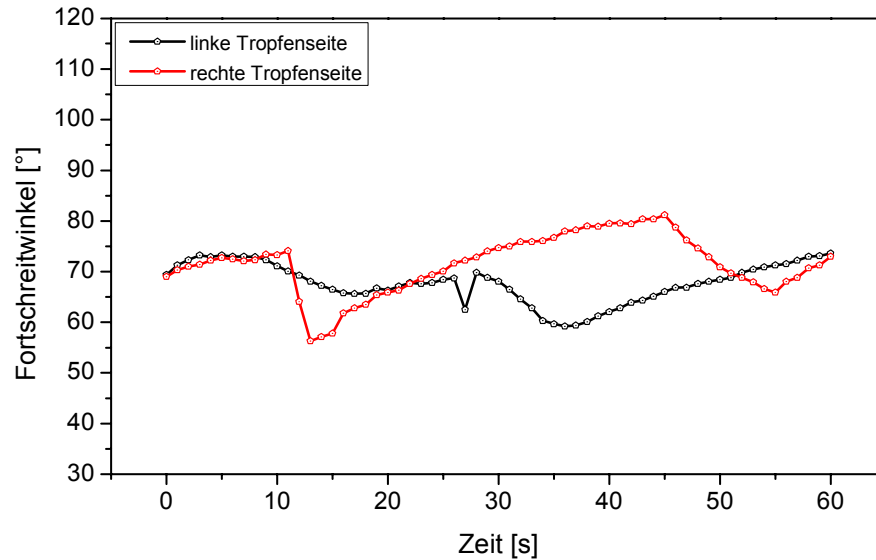


Abb. 107: Darstellung der Fortschreitwinkel (2-K-PU-System)

Nach gemeinsamer Auswertung der Ergebnisse mit Wörwag wurde vermutet, dass das Problem möglicherweise mit dem Abdampfen des Wassers zusammenhängt. Deshalb wurde für künftige Experimente ein Messaufbau für konditionierte Messung bei 60 % Luftfeuchte entwickelt. Dafür erfolgte die Anfertigung einer speziellen Apparatur, die als Aufsatz für das Kontaktwinkelmessgerät (Krüss) dient. Das Equipment ist in Abb. 108 zu sehen.

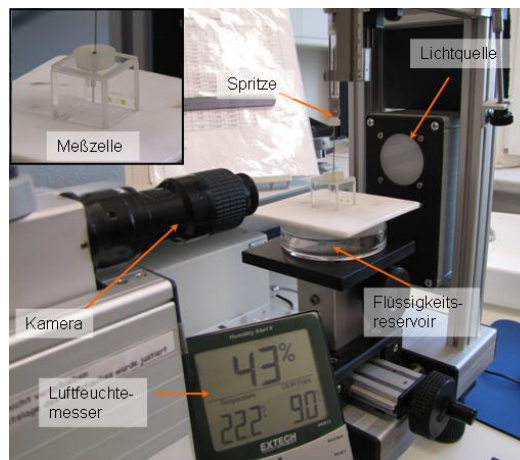


Abb. 108: Kontaktwinkelmessgerät (Krüss) mit Klimamesszelle

Die zugrunde liegende Fragestellung konnte allerdings im Rahmen dieses Projektes aus Kapazitätsgründen nicht mehr bearbeitet werden.

## 1.12 Untersuchungen zur Oberflächentopographie und Entwicklung eines Strukturmodells

Mit Hilfe eines optischen Oberflächenmessgerätes (MicroGlider® der Fa. FRT GmbH) kann die Oberfläche der Probeplatten berührungslos abgerastert werden. Als Basisgerät wird der MicroGlider® mit einem optischen Sensor (CWL) betrieben. Das Verfahren nutzt die chromatische Abberation des Lichtes. Je nach vertikaler Ausrichtung eines Punktes der Oberfläche wird Licht entsprechender Wellenlänge reflektiert und mit Hilfe einer Farbskala (Referenz) abgeglichen. Zur Vergrößerung der Auflösung kann die Rasterkraftmikroskopie (AFM) hinzugezogen werden.

Mit diesem Gerät können die folgenden Parameter ermittelt werden:

- Technische Bedingungen während der Herstellungsverfahren
  - Druck
  - Härtezeit
- Statistische Größe
  - Minimum, Maximum
  - Mittelwert
  - Standardabweichung
  - Histogramm der Höhe
- Topographische Parameter
  - Arithmetische Rauheit ( $R_a$ )
  - Mittlere Rauheit ( $R_z$ )
  - Langwelligkeit (als Langwellentiefe,  $LW_z$ )
  - Kurzwelligkeit (als Kurzwellentiefe,  $KW_z$ )
  - Porosität
  - Wenzel-Rauhigkeit
  - Koplanarität (Bumps)
  - Fraktale Dimension
- Andere morphologische/topographische Parameter
  - Anzahl großer Wellen ( $R_z$ -Frequenz oder  $N_z$ )
  - Anzahl kleiner Wellen ( $R_a$ -Frequenz oder  $N_a$ )
  - Porenanzahl
  - Mittlere Fläche der Poren
  - Histogramm der Flächenanzahl

Das Ziel der umfangreichen topographischen Untersuchungen ist unter anderem die Erstellung eines anwenderfreundlichen Strukturmodells.

Das Modell soll für den Anwender eine einfache Möglichkeit darstellen, durch Optimierung der Herstellungsbedingungen für seine eigenen Qualitätsansprüche die Oberflächeneigenschaften optimal zu gestalten und Toleranzen aufzeigen.

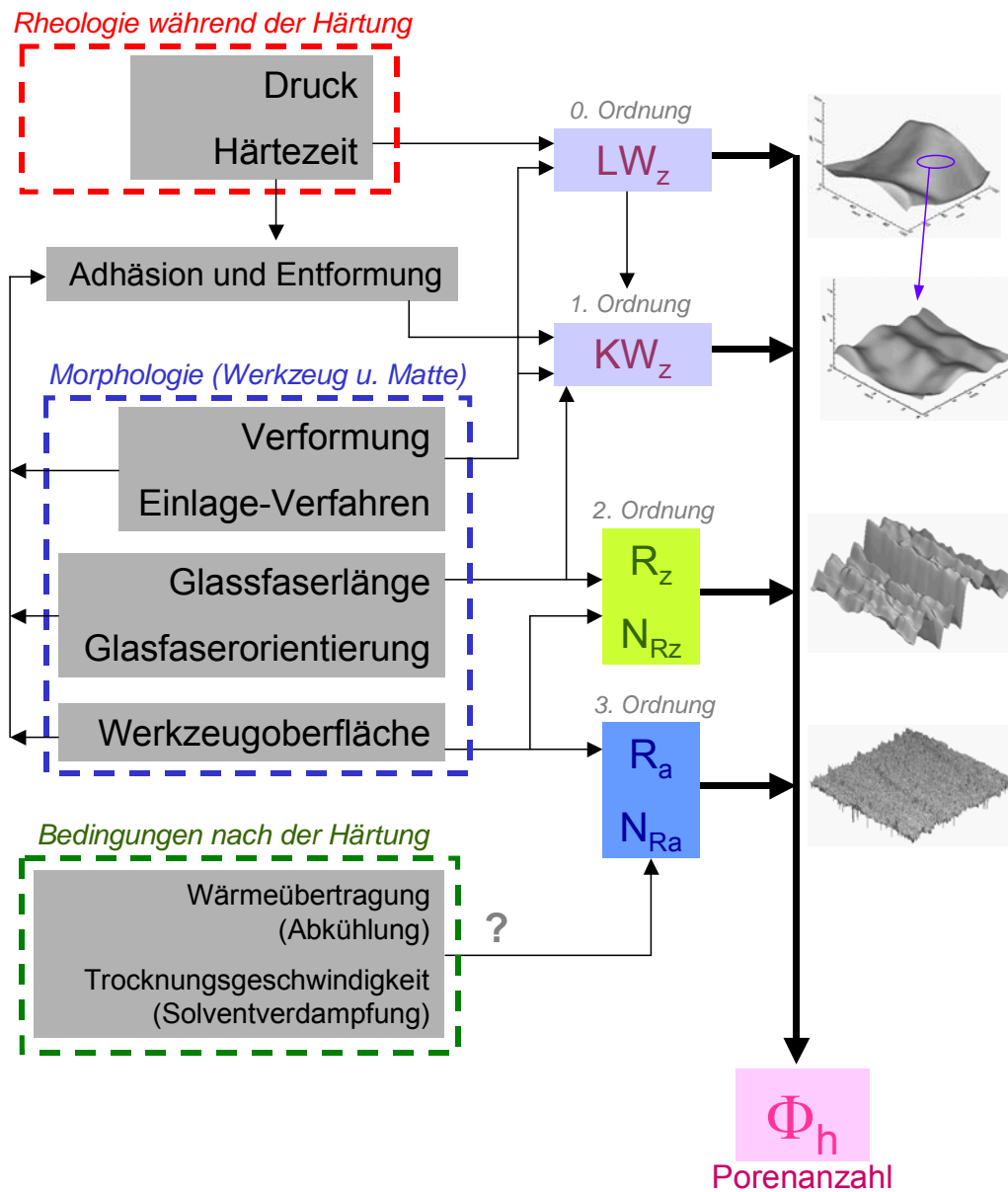


Abb. 109: Einfluss der Variablen auf die Oberfläche von SMC-Platten

Auf der linken Seite der Übersicht (Abb. 109) stehen dabei alle bisher erkannten möglichen Einflussgrößen. Konstant gehalten worden sind die Materialzusammensetzung, die Temperatur und der Glasfaseranteil im SMC-Material. Die Bedingungen nach der Härtung spielen möglicherweise eine wichtige Rolle. Es ist deshalb beabsichtigt, sie in die Untersuchungen einzubeziehen. Rechts ist erläutert, welche Parameter auf bestimmte Kenngrößen der Oberfläche Einfluss haben. Diese sind auch als Ableitungen der Fourier-Transformation modellhaft vorstellbar und auf die SMC-Strukturen übertragbar. Alle erwähnten Größen stehen in Abhängigkeit zur Porenanzahl. Sie wird deshalb als zentraler Charakterisierungsparameter genutzt.

Im Folgenden soll die Möglichkeit aufgezeigt werden, die SMC-Oberfläche theoretisch zu simulieren. Zur Entwicklung eines dreidimensionalen Strukturmodells wurde die Fourier-Synthese benutzt. Man kann sich die topographischen Parameter als Elemente einer Reihe von Sinusfunktionen vorstellen (Abb. 110).

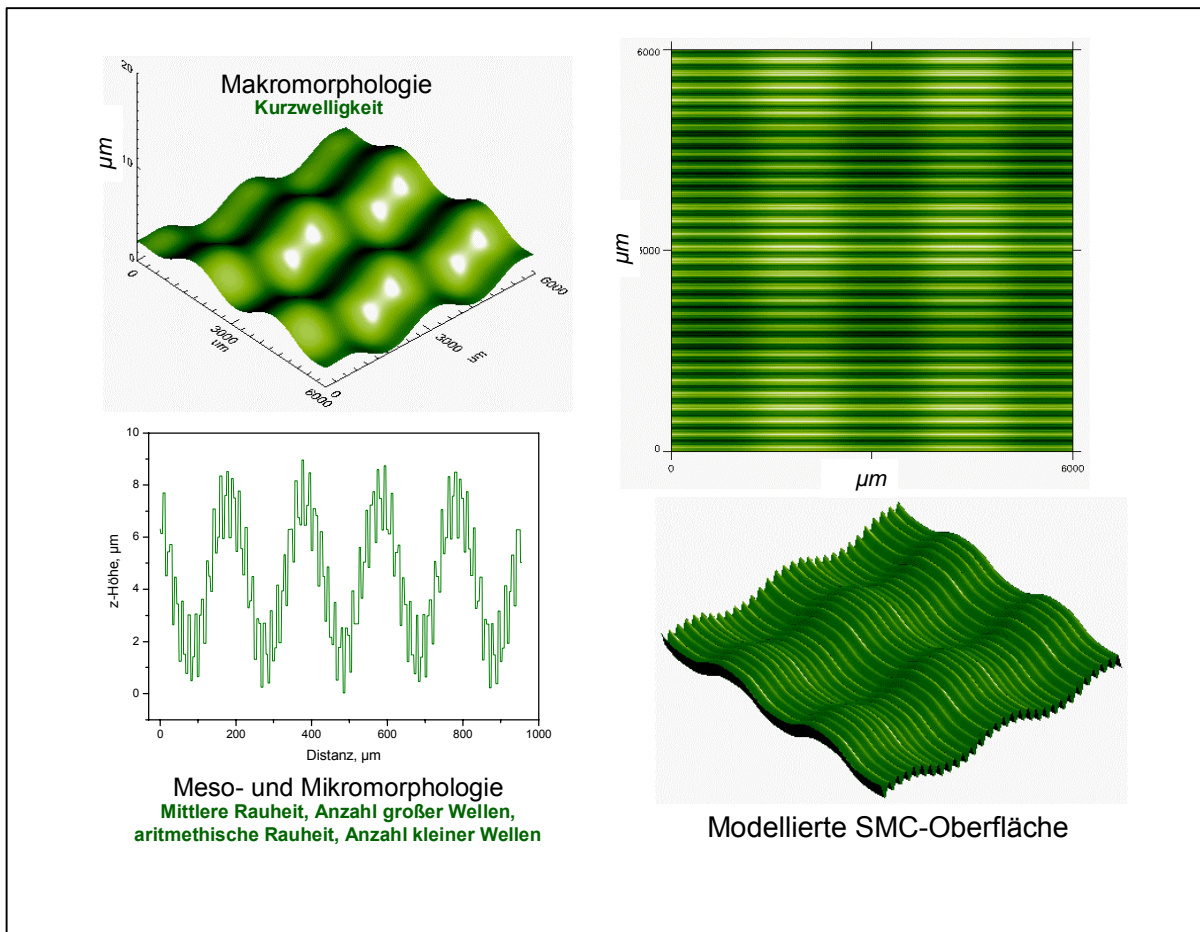


Abb. 110: Modell einer SMC-Oberfläche

Eine interessante Anwendung ist die Möglichkeit, mit diesem mathematischen Verfahren den Einfluss des Werkzeuges (ausgewertet als mittlere Rauheit) mit dem des Entformungsverfahrens (ausgewertet als Kurzwelligigkeit) quantitativ zu vergleichen.

### 1.12.1 Optimierung der repräsentativen Flächen

Die oben beschriebene Methode kann zwar Bilder mit sehr guter Auflösung erzeugen (AFM-verstärkt in Z-Ausrichtung sogar atomare Dimensionen), jedoch geht das zu Lasten der Messzeit. Deswegen wurde zunächst untersucht, wie groß die gemessene Stelle sein muss, um für die gesamte Prüfplatte repräsentativ zu sein und wie hoch deren Auflösung sinnvoll ist.

Fünfzehn unterschiedliche Stellen auf repräsentativen Platten der Rezeptur 2 wurden zunächst untersucht. Nach den ersten Messungen hat sich herauskristallisiert, dass sich zwei Parameter ( $R_z$  und  $N_z$ ) in diesem Fall für die Charakterisierung der Oberfläche besonders gut eignen. Wie aus den folgenden Bildern (Abb. 111) ersichtlich, zeigen sie Korrelationen mit Härtezeit und Druck. Die anderen beiden Kenngrößen tun dies nicht.

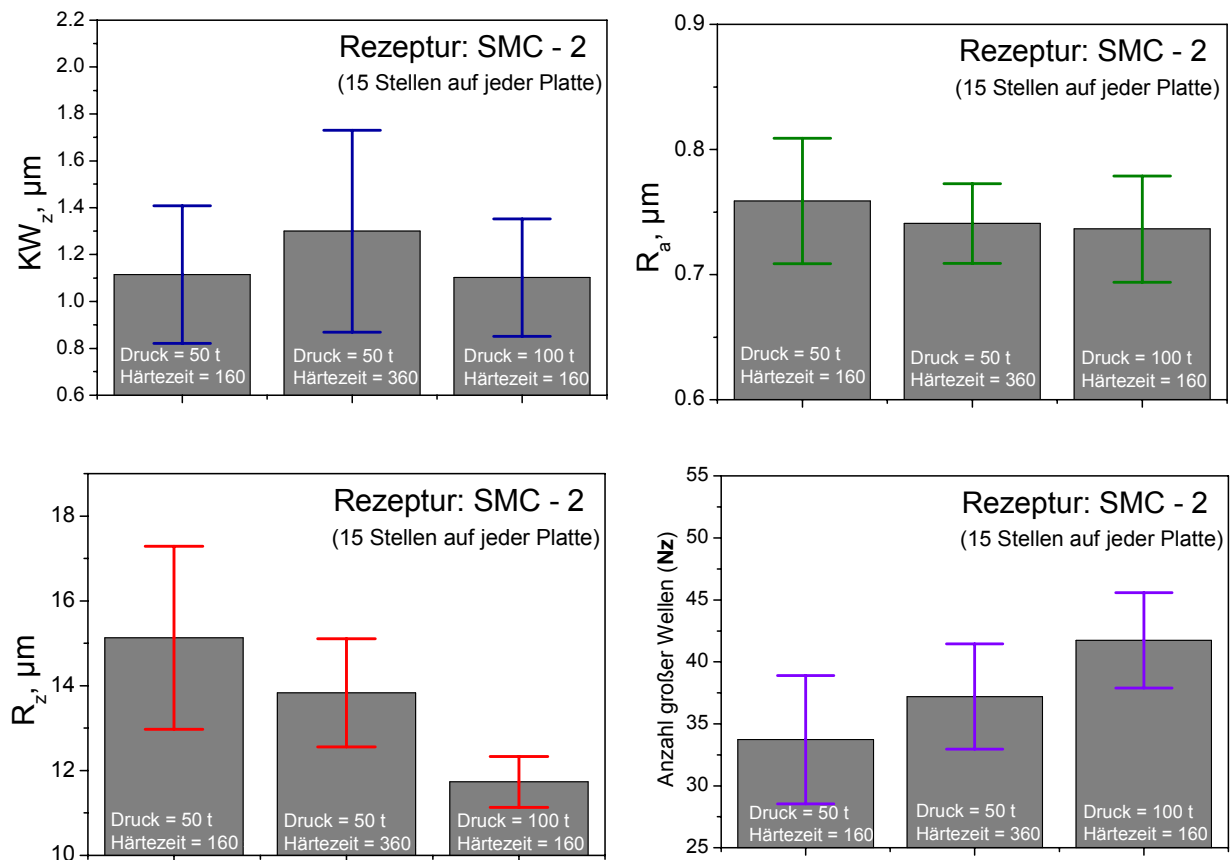


Abb. 111: Bestimmung der optimalen Parameter

Durch eine genaue Positionierung der Messstelle, die immer gleich gewählt wurde, und das geschickte Einsetzen der Software ist es gelungen, die Werkzeugdefekte herauszumitteln (Abb. 112). An späterer Stelle wird dargestellt, wie diese Korrektur anhand eines praktischen Versuchs überprüft und bestätigt wurde.



### 1.12.2 Untersuchung der Topographie

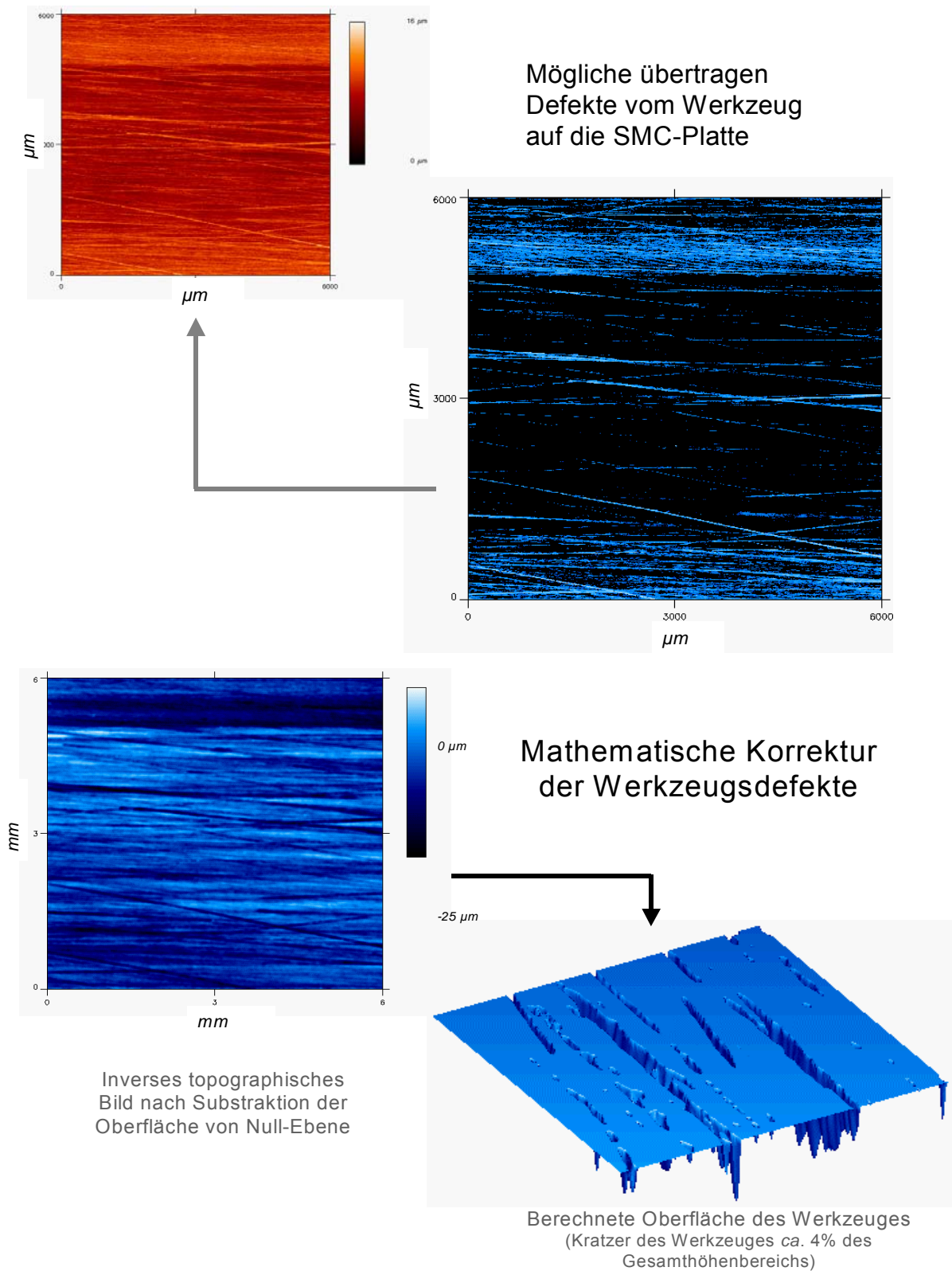


Abb. 112: Mathematische Korrektur der Werkzeugdefekte

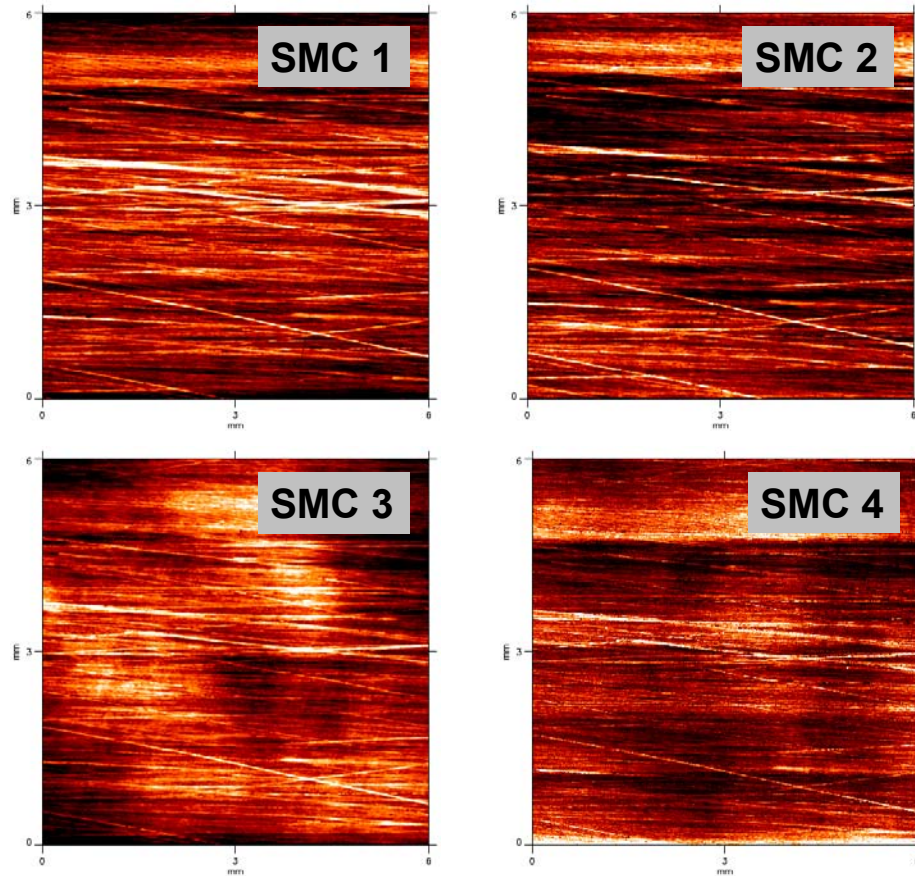


Abb. 113: Ausschnitte aus den einzelnen Rezepturen 6 x 6 mm

Die Bilder in Abb. 113 zeigen Aufnahmen von Probekörpern der vier verschiedenen Rezepturen von exakt derselben Stelle. Auf den Abbildungen sieht man deutlich die Spuren des Presswerkzeuges (Streifen, die von oben links nach unten rechts verlaufen), die die SMC-typischen Strukturen überdecken.

Die hellen und dunklen Flecken machen die Kurzwelligkeit deutlich (Abb. 113). Die nächste Grafik (Abb. 114) stellt genau diese Ausschnitte in dreidimensionaler Form dar. Dabei wurden alle Parameter bis auf die Kurzwelligkeit herausgefiltert.

Sowohl aus der Abb. 114 als auch aus der Abb. 115 kann man den Schluss ziehen, dass sich die vier Rezepturen hinsichtlich arithmetischer Rauheit ( $R_a$ ) und mittlerer Rauheit ( $R_z$ ) ähneln, die Kurzwelligkeit jedoch bei dem Material 3 um das 3-fache erhöht ist (vgl. Rezeptur 1 u. 2). Bei dem Material für Nutzfahrzeuge (Rezeptur 4) liegt der Wert um das doppelte erhöht.

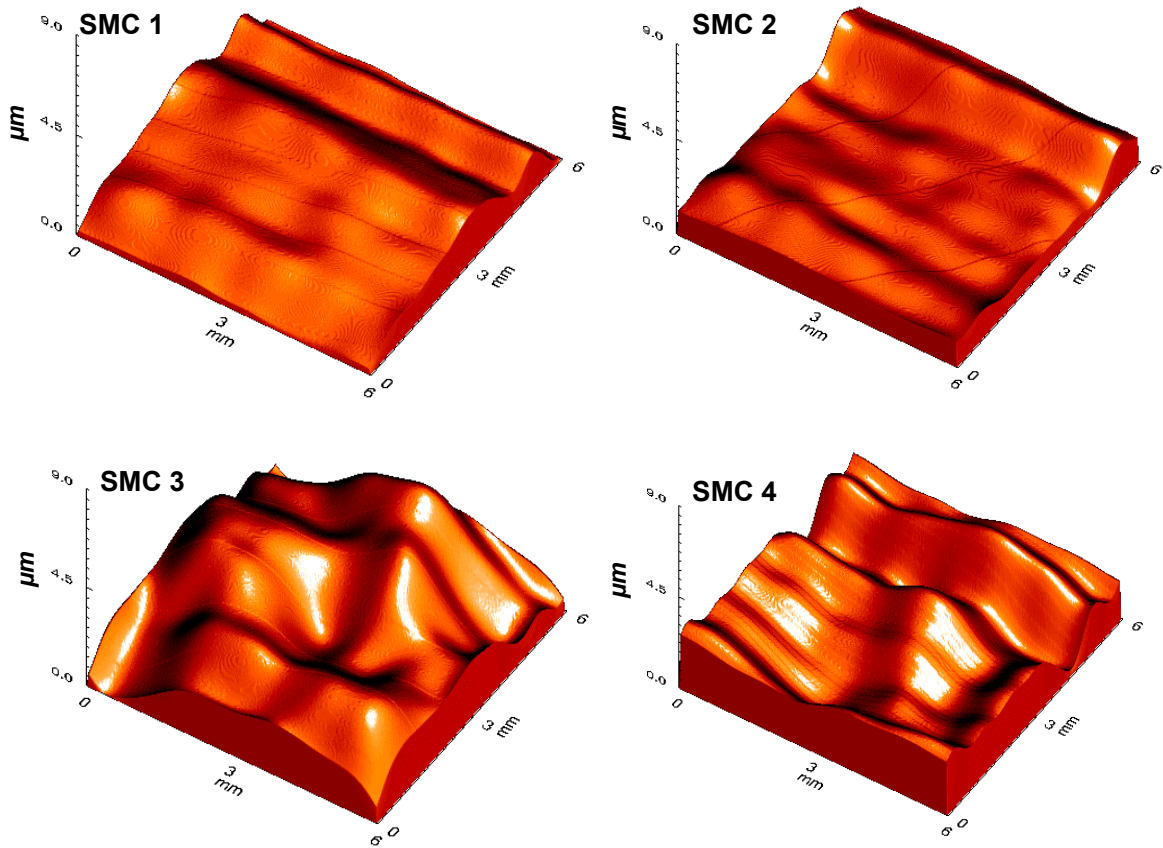


Abb. 114: 3-D Darstellungen von den Ausschnitten aus Abb. 113

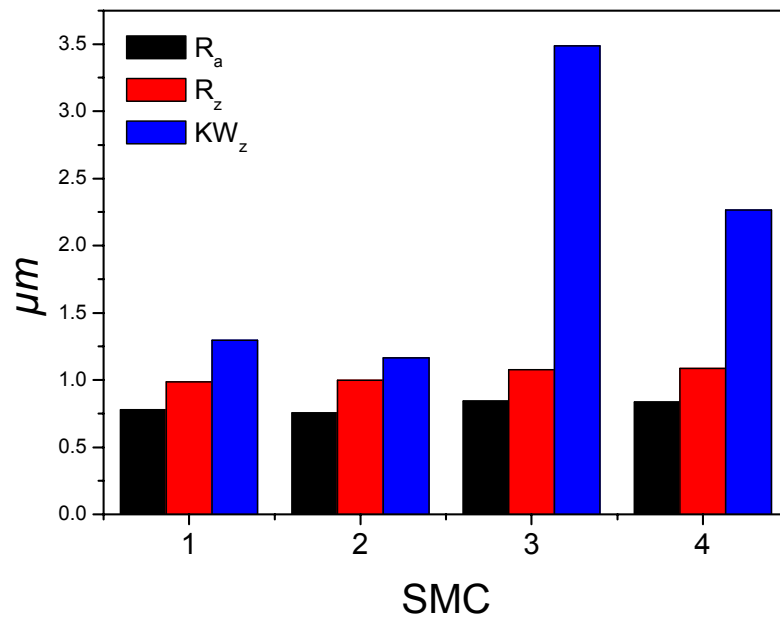


Abb. 115: Vergleich der 4 Rezepturen

### 1.12.3 Überprüfung der mathematischen Korrektur der Werkzeugdefekte

Im Folgenden soll nun die Überprüfung des mathematischen Modells zur Korrektur des Werkzeuginflusses erläutert werden. Diese musste indirekt erfolgen, da ein Vermessen des Werkzeuges durch seine Größe und Gewicht mit unserer Methode nicht möglich war.

Zunächst wurden auf einem Metallkörper Strukturen ähnlicher Dimensionen aufgebracht wie die unseres Werkzeuges. Diese wurden mit Polydimethylsiloxan (PDMS) durch einen Abdruck abgelesen. Sowohl das Positiv als auch das Negativ wurde mit dem MicroGlider untersucht und eine Übereinstimmung festgestellt (vgl. Abb. 116).

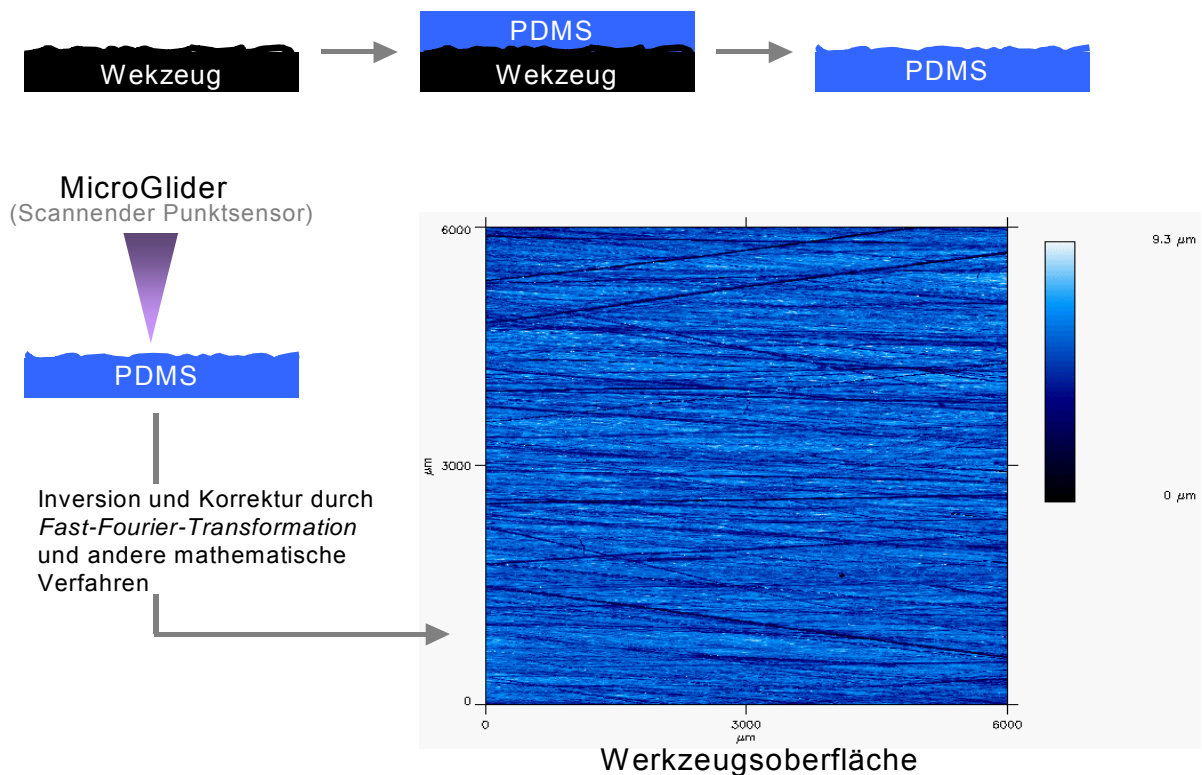


Abb. 116: Abscannen der Werkzeugstrukturen mittels PDMS

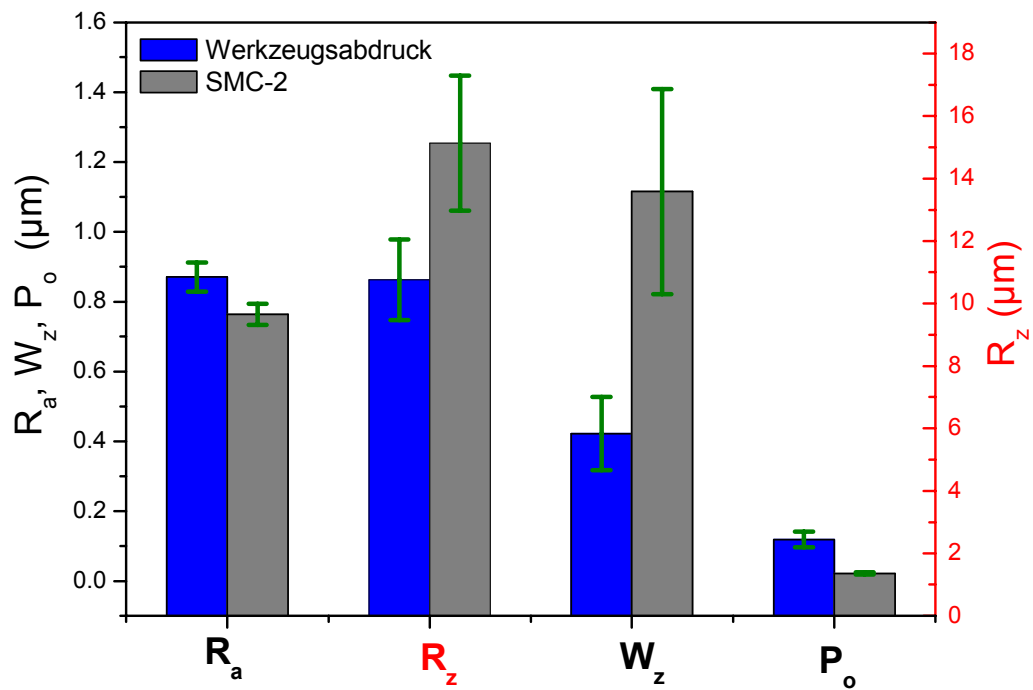


Abb. 117: Vergleich PDMS mit Werkstück ( $R_a, R_z, W_z, P_o$ )

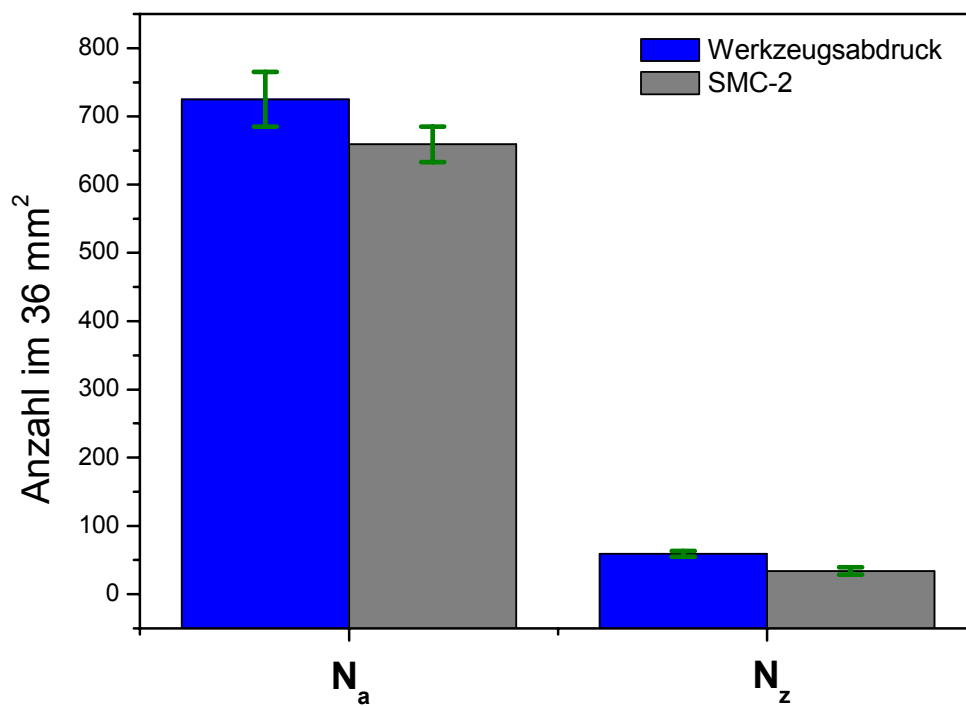


Abb. 118: Vergleich PDMS mit Werkstück ( $N_a, N_z$ )

Trotz seiner, abhängig von der Messstelle, relativ großen Standardabweichung, ist der Anstieg der Kurzwelligkeit nach der Herstellung der Platten deutlich sichtbar. Es ist bekannt, dass diese Tatsache eine Folge der Adhäsion zwischen Werkzeug und Werkstück ist, die während der Entformung zum Tragen kommt. Fehler, die auf dem Werkzeug sind, werden demnach in vergrößerter Form auf das Werkstück überführt (Abb. 119). Wie groß der beschriebene Effekt ist, hängt wiederum von den Herstellungsparametern Druck und Härtezeit ab.

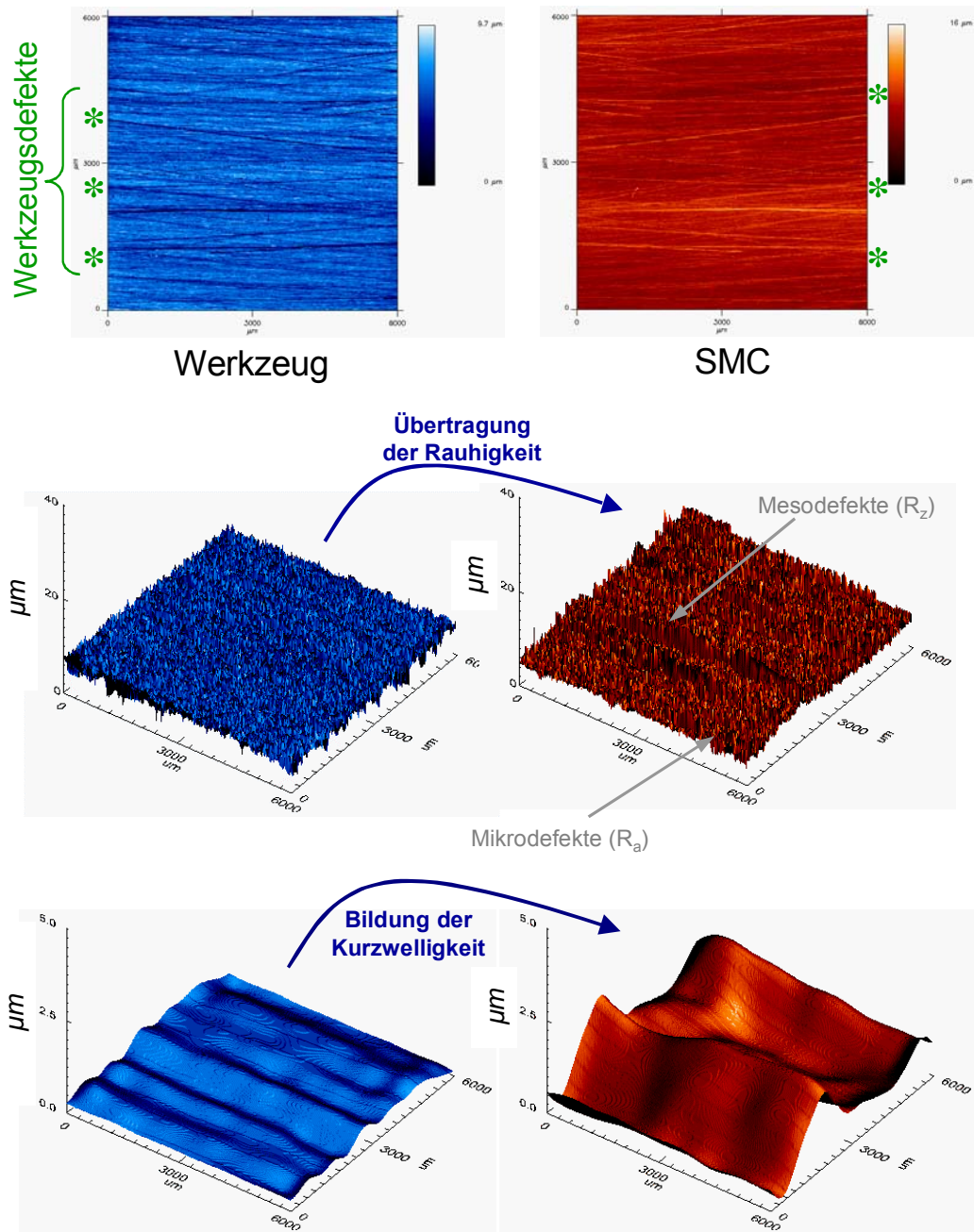


Abb. 119: Übertragung von Rauigkeit und Welligkeit beim Entformen

### 1.12.4 Untersuchung der Strukturdefekte des Rohteils

Die Porenanzahl pro Fläche ist ein Parameter, der den Einfluss aller topographischen Parameter zusammenfasst. Aus diesem Grund wird er als Charakterisierungsparameter der Strukturdefekte benutzt. Um die Porenanzahl pro Fläche zu berechnen, muss man erst eine bestimmte vertikale Grenze ( $h$ ) bestimmen (Abb. 120).

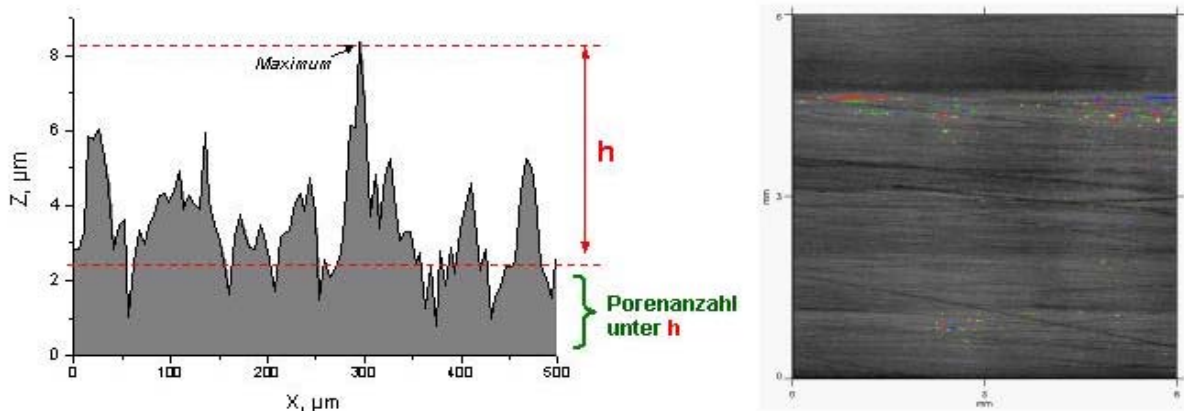


Abb. 120: Darstellung der Porosität

Die Untersuchungen in Abb. 121 und Abb. 122 zeigen, dass nach einem Optimum von 300 s Härtezeit und einem relativ niedrigen Druck (35 t) die wenigsten Poren auf der SMC-Oberfläche erzeugt werden. Diese Untersuchungen belegen den theoretischen Ablauf des Härteprozesses: Zunächst tritt unter Mitwirkung des Initiators die Polymerisationsreaktion ein. Das Low Profile Additiv (Thermoplast) ist in dieser, bereits abreagierten Region nicht mehr löslich. Da die Reaktion exotherm ist, erwärmt sich die Formmasse, die thermoplastischen Anteile dehnen sich aus und kompensieren die Reaktionsschwindung [5]. Die Thermoplaste, die als No-Shrink- bzw. als Low-Profile-Komponenten fungieren, wirken demnach erst in der zweiten Phase des Prozesses. Deshalb sollte in der Praxis ein Druckprofil gefahren werden, dass dem Prozess angepasst wird (möglichst erst ein höherer Druck und danach Entlastung). Im Weiteren sind Versuche geplant, nach einer bestimmten Matrix mit einem Laser gezielt Poren auf die Oberfläche aufzubringen, um die Größe zu ermitteln, die für Ausgasungserscheinungen relevant ist. Sind die Defekte zu klein, dürften sie in dieser Hinsicht keine Rolle spielen. Eine mittlere Größe sollte der Primer abdecken, da er dafür konzipiert und entwickelt wurde.

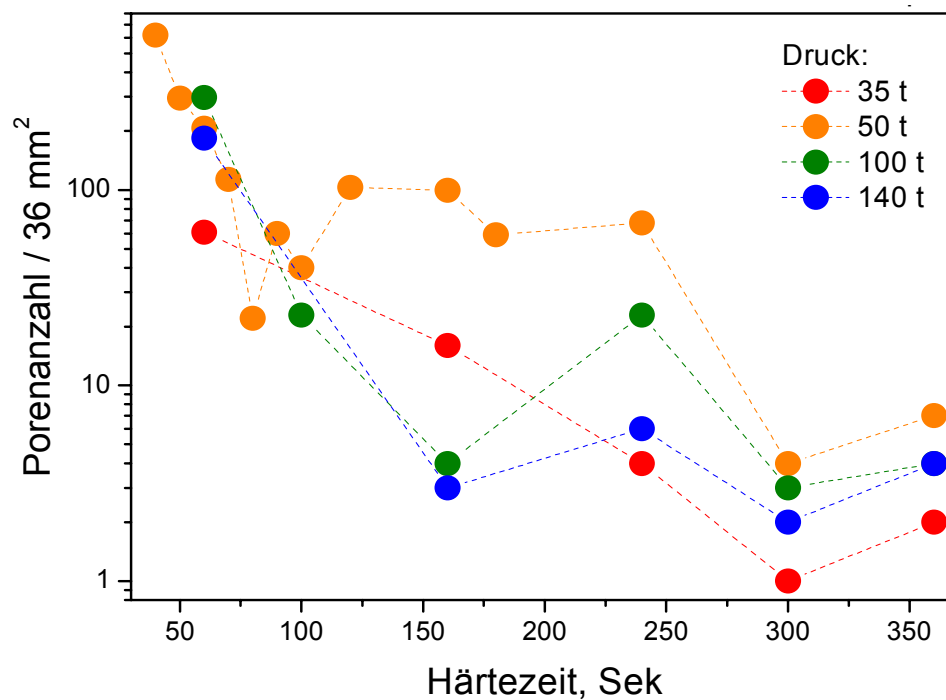


Abb. 121: Abhängigkeit der Porenanzahl von der Härtezeit

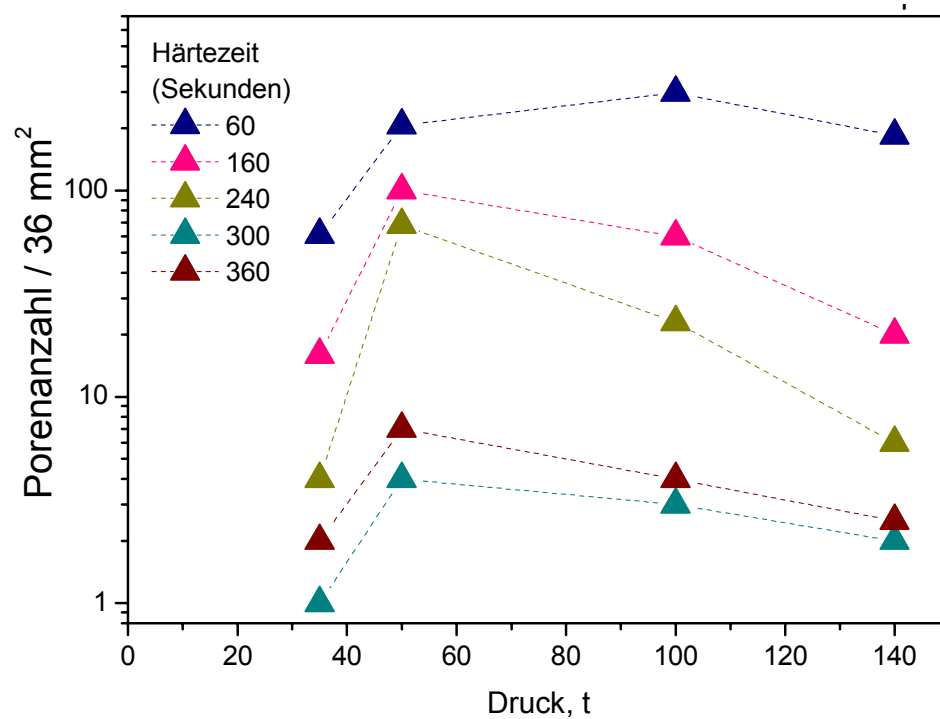


Abb. 122: Abhängigkeit der Porenanzahl vom Druck



### 1.12.5 Untersuchung der Beschichtungsfehler

In Abstimmung mit der Firma Daimler AG wurde für die beiden Automotiv-Anwendungen ein 4-Schicht-Lackaufbau festgelegt.

Durch das Aufbringen der ersten Lackschicht (Primer), der uns von der Fa. Wörwag zur Verfügung gestellt wurde, verändern sich die Oberflächenparameter erheblich (Abb. 123). Besonders ersichtlich ist das durch den Anstieg der Kurzwelligigkeit ( $KW_z$ ) und der mittleren Rauheit ( $R_z$ ). Der letztere Wert wird durch die zweite Lackschicht wieder korrigiert, die Kurzwelligigkeit aber vergrößert sich (Abb. 124).

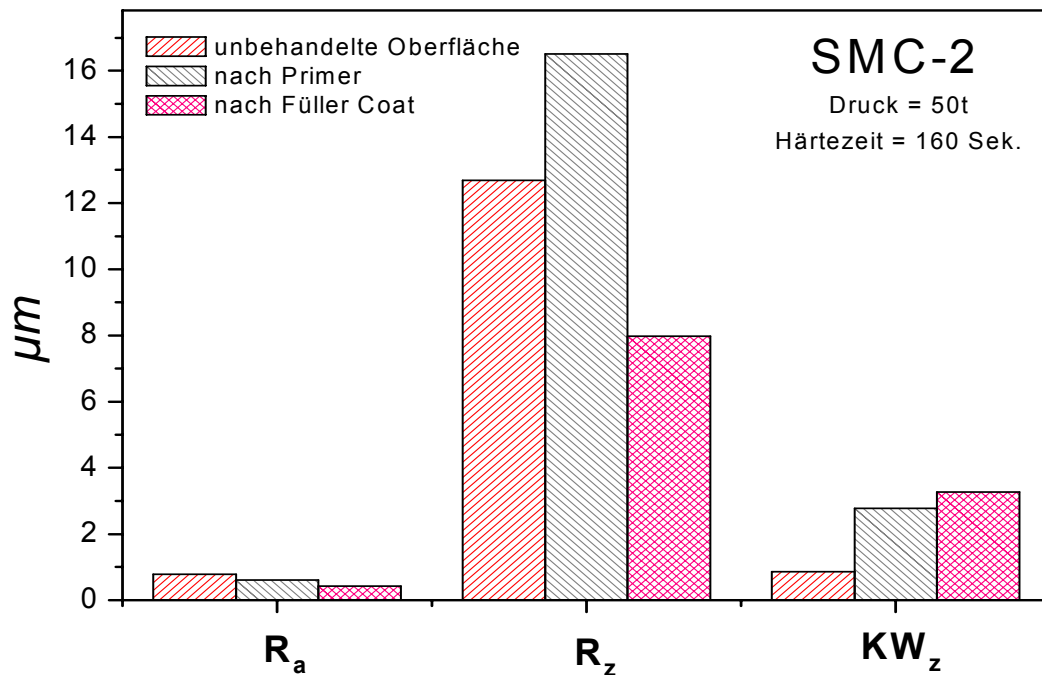


Abb. 123: Veränderung von  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $KW_z$ , (Rohteil/Primer/Functional Coat)

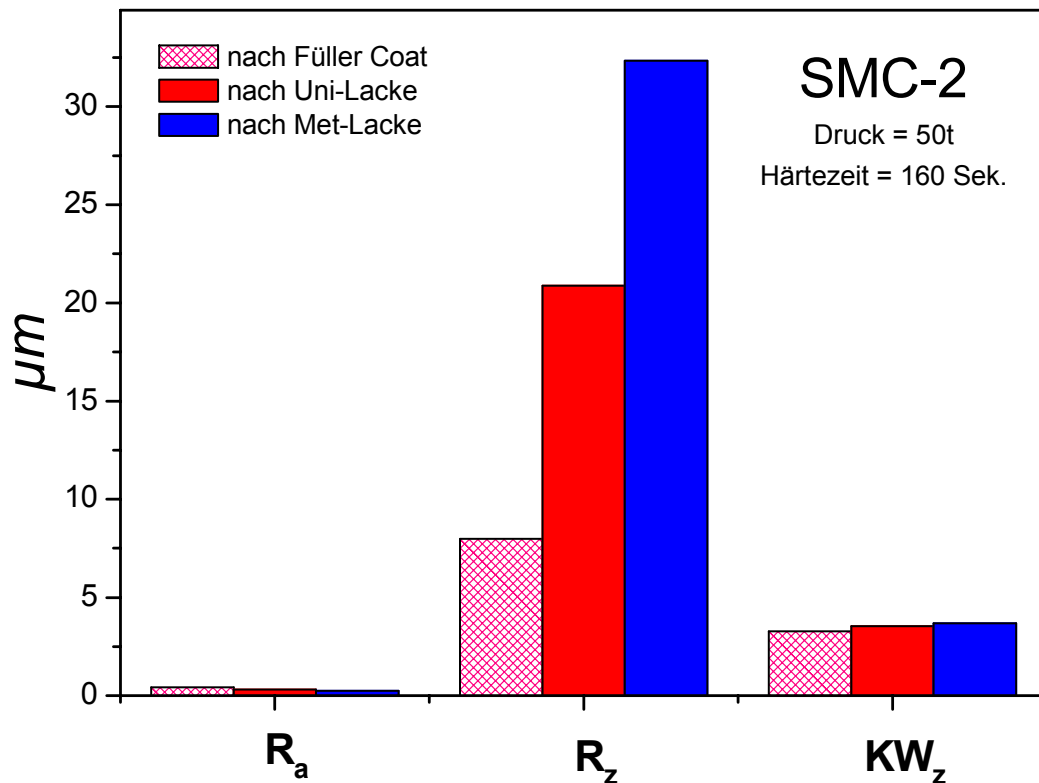
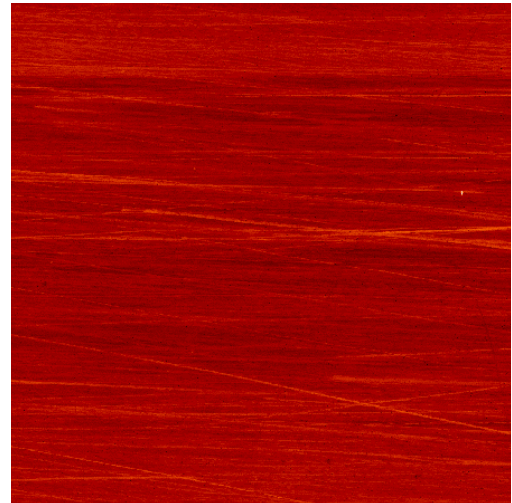
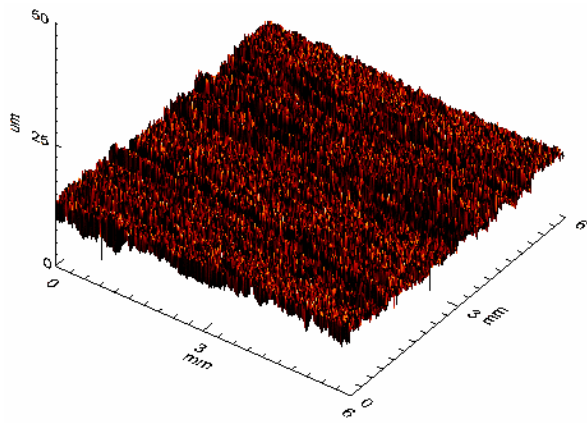


Abb. 124: Veränderung von  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $KW_z$ , (Functional Coat/ Uni-Lack/Metallic-Lack)

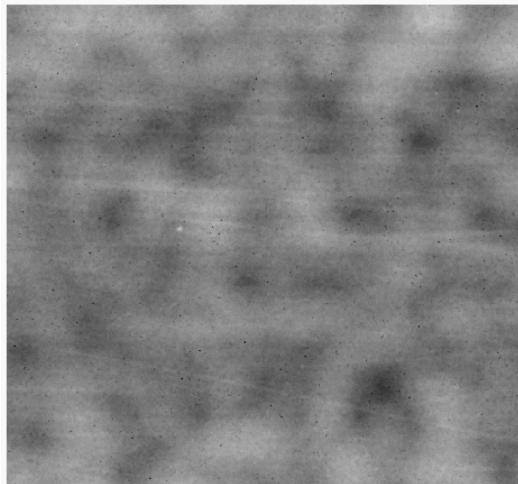
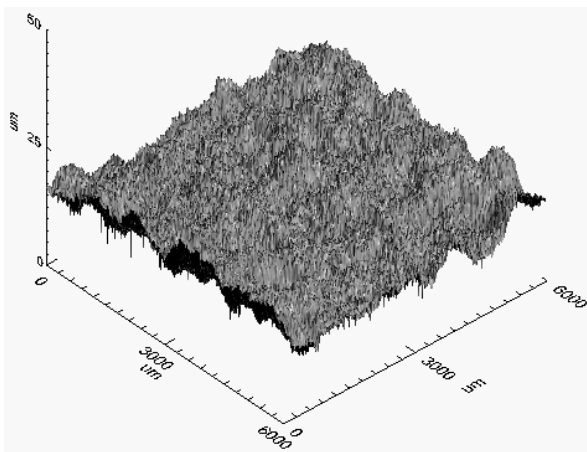
Aufgrund der Abnahme der arithmetischen Rauheit ( $R_a$ ), weist die Oberfläche nach der Anwendung des Functional-Coats besseres Reflektionsvermögen (Glanz) auf. Gleichzeitig wird der Orangenhaut-Effekt verstärkt (Abb. 125).

Werkzeugdefekte werden nach der Anwendung des Primers nur korrigiert, wenn sie im Bereich der arithmetischen Rauheit (Mikrodefekte) sind. Defekte, die der mittleren Rauheit (Mesodefekte) zuzuordnen sind, bleiben nach der Anwendung der ersten Schicht erhalten. Nach dem Auftragen der Funktionsschicht sind alle Werkzeuginhomogenitäten behoben. Dass das nicht immer so ist, belegen Gespräche mit Projektpartnern. In der Praxis hat sich gezeigt, dass der Einsatz eines hochwertigen, gut polierfähigen Stahls für das Erhalten einer fehlerfreien Oberfläche nach Class-A-Qualität essentiell ist.

Die dritte Lackschicht wurde in zwei Varianten untersucht (Uni-Lack und Metallic-Lack).



Rohteil



Korrekturen der Werkzeugsdefekte nach der Anwendung von Primer

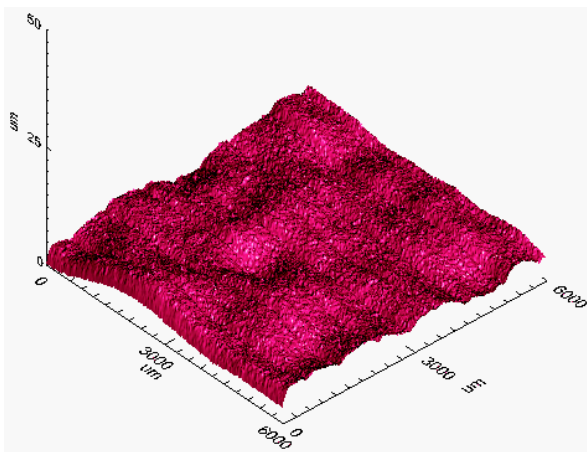


Abb. 125: Veränderung von Rauigkeit und Welligkeit (Rohteil/ Primer/ Functional Coat)

Beide Lacksysteme bewirken die Verminderung der Mikrorauheit ( $R_a$ ) (Abb. 124). Als Folge verbessert sich der Glanz.

Es fällt auf, dass bei beiden Lackvarianten die Schichten durch parallele Kanäle durchzogen sind, deren Ursache noch unklar ist. Gemessen wird das als Anstieg der Mesoraueheit ( $R_z$ ). Bei dem Metallic-System, wurden zusätzlich schmale (ca. 5  $\mu\text{m}$  Durchmesser) tiefere (ca. 13  $\mu\text{m}$ ) Poren gebildet (Abb. 126). Die Ursache sind die Metallmikropartikel im Lacksystem.

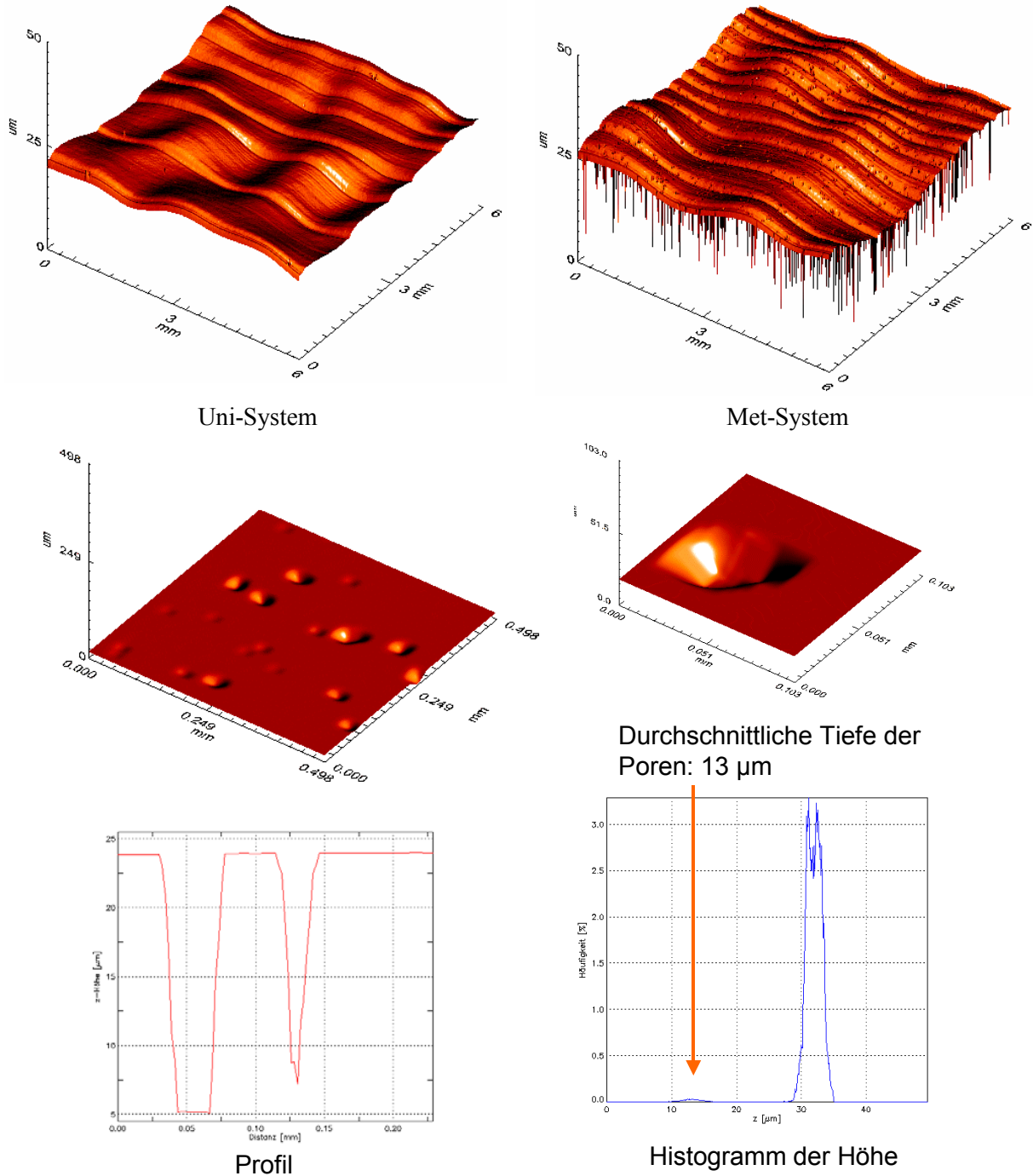


Abb. 126: Gegenüberstellung Uni-Lack/Metallic-Lack

Intensitätsbilder bestätigen diese Annahme (Abb. 127).

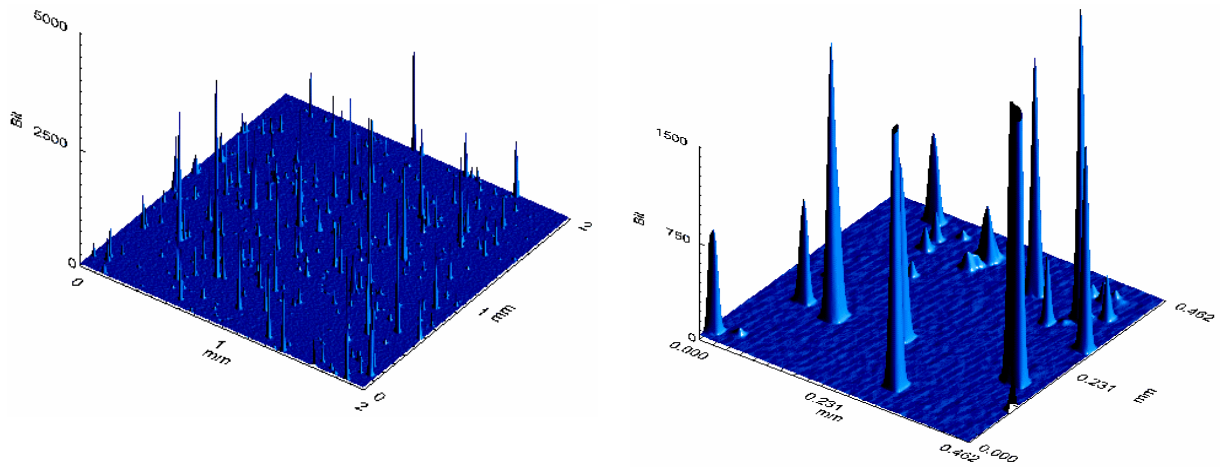


Abb. 127: Intensitätsbilder Metallic-System

In weiteren Untersuchungen sollen dann Fehler untersucht werden, die im Rohteil ihre Ursache haben und sich durch die weiteren Lackschichten fortpflanzen. Als Beispiel sollen an dieser Stelle Aufnahmen gezeigt werden, deren Fehlerursache im Bauteil liegt.

Abb. 128 und Abb. 129 zeigt zwei typische Defekte (Löcher und Krater) nach dem Aufbringen der ersten und zweiten Schicht.

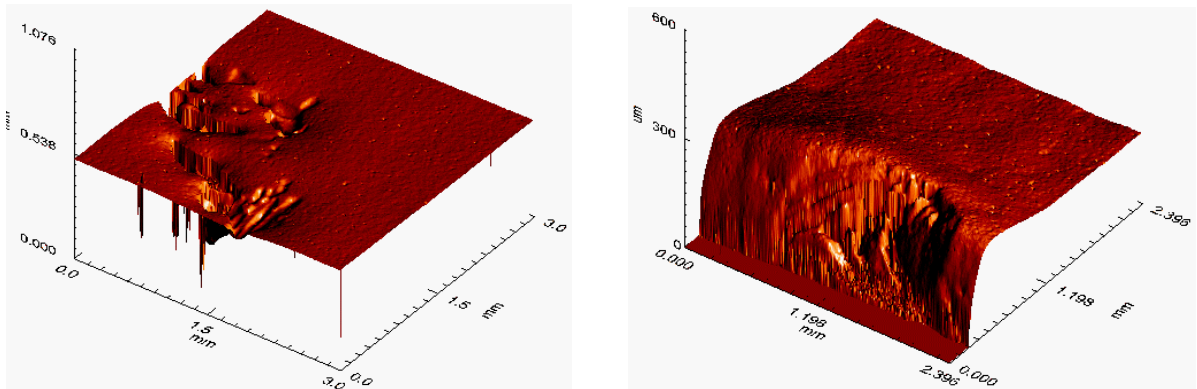


Abb. 128: Typische Lackdefekte nach dem Aufbringen des Primers

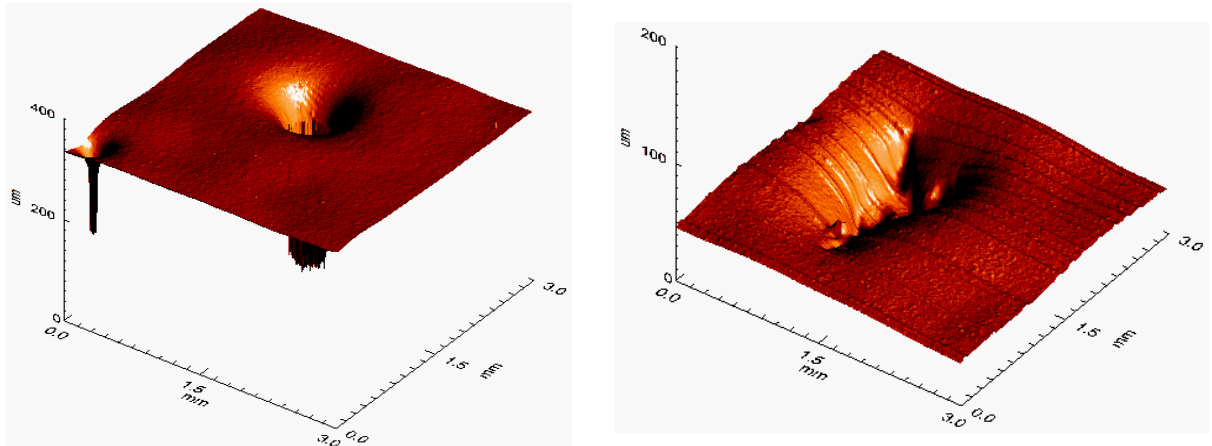


Abb. 129: Typische Lackdefekte nach dem Aufbringen des Functional Coats

## 2 AP: Antistatische Ausrüstung von SMC-Materialien

Hauptverantwortlich: IPF

Mitarbeit: Mitras, Polytec, Wörwag, IHD, ZAFT

### 2.1 Forschungsziel innerhalb des Verbundprojektes

Eine prozesssichere Pulverlackbeschichtung von antistatisch funktionalisierten SMC-Class A-Substraten bietet ein enormes Potenzial zur effizienten, kostengünstigen und lösemittelfreien Beschichtung von SMC-Bauteilen.

Die elektrostatische Applikation von Lack auf SMC-Materialien erfordert allerdings eine ableitfähige Oberfläche. Für eine Pulverapplikation nach dem Corona-Verfahren muss der spezifische Oberflächenwiderstand des SMC-Substrats von  $>E+11$  Ohm/ auf etwa  $E+8$  Ohm/, für die Tribobeladung auf  $E+9$  Ohm/ abgesenkt werden.

Als Leitfähigkeitsadditiv für SMC-Materialien ist bisher insbesondere Carbon Black etabliert. Nachteile eines Einsatzes von Ruß als Leitfähigkeitsadditiv sind vergleichsweise hohe Füllgrade zur Überschreitung der Perkolationsschwelle, die schon eine negative Beeinflussung der mechanischen Bauteileigenschaften bedingen, sowie Probleme bei der Dispergierung der Rußpartikel. Ferner wird durch die Eigenfärbung des Additivs die Beschichtung mit niedrigpigmentierten oder hellen Lacken erschwert.

Neben Ruß werden als leitfähige Füllstoffe auch Stahlfasern oder anorganische Pigmente eingesetzt. Darüber hinaus ist die antistatische Wirkung von quartären Ammoniumverbindungen, Alkalisalzen, solbildenden Schichtsilikaten in Verbindung mit Filmbildnern (z.B. Polyurethane, Polyvinylacetat), Phenol-Formaldehyd-Harzen und intrinsisch leitfähigen Polymeren, z.B. Polyaniline, Polythiophene, allgemein bekannt. Nachteile der salzartigen Verbindungen sind die Abhängigkeit der antistatischen Wirksamkeit von klimatischen Bedingungen, sowie mangelnde Permanenz in Folge von Diffusionsprozessen. Intrinsisch leitfähige Polymere kommen dagegen wegen ihres hohen Preises für einen Einsatz nicht in Frage.

Ziel der Arbeiten zur „Antistatischen Ausrüstung von SMC-Materialien“ im Rahmen des Verbundprojektes „Prozesssichere Beschichtung faserverstärkter Kunststoffe“ war deshalb die Entwicklung neuer Antistatikadditive für SMC, welche die Nachteile etablierter Additive überwinden.

## 2.2 Konzepte zur Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes von SMC

Die Absenkung des Widerstandes sollte insbesondere durch die intrinsische Funktionalisierung der SMC-Materialien mit Leitfähigkeitsadditiven erreicht werden.

Eine weitere Strategie zur antistatischen Ausrüstung von SMC-Materialien stellt eine Funktionalisierung von Primerlacken dar, wobei auch dieser Weg nicht zwingend erfolgreich ist, z.B. wenn unerwünschte Reaktionen der Antistatikadditive mit dem Lacksystem auftreten oder das widerstandssenkende Additiv die Haftung des Primers auf der Substratoberfläche negativ beeinflusst.

Gegenstand des Projektes war die Entwicklung neuartiger Additive die insbesondere den folgenden Anforderungen genügen:

- ausreichende Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes / Volumenwiderstandes von SMC
- permanent antistatische Wirkung sowie ausreichende Stabilität unter Verarbeitungs- / Anwendungsbedingungen, lagerstabil
- verträglich mit anderen Komponenten, d.h. keine negative Beeinflussung der Verdickungs- oder Vernetzungsreaktion; keine unerwünschten Reaktionen z.B. mit Primerlacken
- weitestgehender Erhalt der SMC-Materialeigenschaften
- geringe Eigenfärbung
- ökologisch
- preiswert

Es ist bekannt, dass die Wirksamkeit von Leitfähigkeitsadditiven wesentlich vom Abstand der leitfähigen Gruppen untereinander abhängt (Perkolationstheorie).

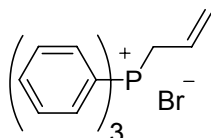
Das bedeutet einerseits, dass eine Mindestkonzentration an Additiv in der Bulkphase oder an der Oberfläche notwendig ist. Andererseits sind damit spezielle Anforderungen an die Güte der Verteilung der Additive in der Matrix verbunden. Eine schlechte Verteilung hat einen verminderten Wirkungsgrad bei der antistatischen Ausrüstung zur Folge.

Insbesondere von polymergebundenen Additiven wurden Vorteile hinsichtlich des Wirkungsgrades erwartet, da das Polymerrückgrat jeweils eine definierte Anordnung, d.h. räumliche Nähe leitfähiger Gruppen ermöglicht.

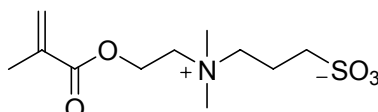
## 2.3 Ergebnisse

### 2.3.1 Voruntersuchungen und Lösungsansatz

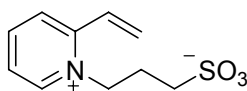
In Vorversuchen wurden zahlreiche kommerziell verfügbare Substanzen hinsichtlich ihrer antistatischen Wirksamkeit getestet, insbesondere Moleküle mit ionischen Gruppen (Abb. 130).



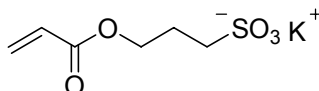
Allyltriphenylphosphoniumbromid (A 1)



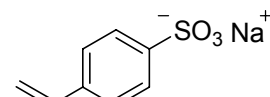
N-(3-Sulfopropyl)-N-methacryloxyethyl-N,N-dimethylammoniumbetain (A 2)



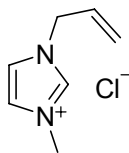
1-(3-Sulfopropyl)-2-vinylpyridiniumbetain (A 3)



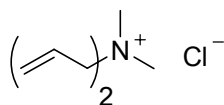
(3-Sulfopropyl)-acrylat Kaliumsalz (A 4)



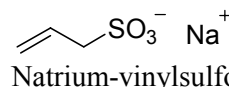
4-Vinylbenzolsulfon-säure Natriumsalz (A 5)



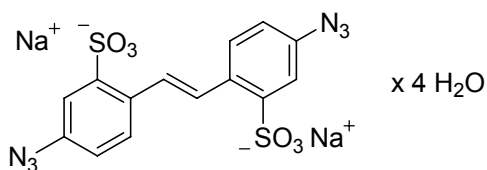
1-Allyl-3-methylimidazoliumchlorid (A 6)



Diallyldimethylammoniumchlorid (A 7)



Natrium-vinylsulfonat-Lösung (A 9)



4,4'-Diazido-stilben-2,2'-disulfonsäure  
Dinatriumsalz  
Tetrahydrat (A 8)

Abb. 130: Screening kommerzieller niedermolekularer Substanzen (Auswahl)



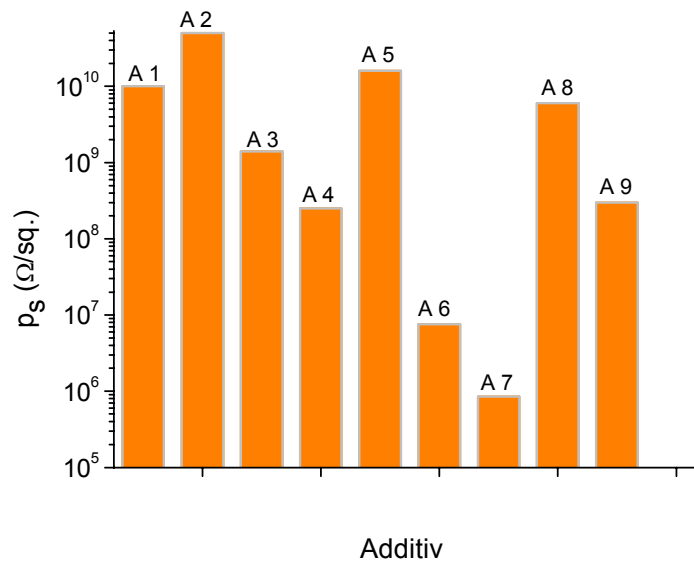


Abb. 131: Spezifischer Oberflächenwiderstand eines Substrates mit  $p_s > +12 \Omega/\square$  nach Oberflächenapplikation der Additive A 1 – A 9

Wie Abb. 131 zeigt, senken insbesondere die Additive A 4, A 6, A 7 und A 9 den Oberflächenwiderstand des Substrates deutlich ab. Neben niedermolekularen Verbindungen (Elektrolyten) sind dabei polymere Substanzen getestet worden.

Im Ergebnis dieses Screenings wurde die besondere Eignung von Polyelektrolyten als Antistatikadditive bestätigt, wobei hinsichtlich der Wirksamkeit deutlich zwischen starken und schwachen Elektrolyten unterschieden werden muss.

Tab. 36: Spezifischer Oberflächenwiderstand starker (gelb) und schwacher Polyelektrolyte in Abhängigkeit von der Konditionierung

Additiv	Polyelektrolyt *)	ps (Ω/□)	
		Normalklima	Trockenklima
1	Natrium-Polystyrolsulfonat	2,1E+6	E+7
2	Polydiallyldimethylammoniumchlorid	2,8E+6	E+7
3	Polyallylaminhydrochlorid	5,0E+6	E+7
4	Polyacrylsäure	8,5E+9	E+10
5	Polyethylenimin	8,9E+9	E+10

\*) Applikation durch Rakeln auf die Substratoberfläche, Konzentration jeweils 20 g/m<sup>2</sup>

Wie Tab. 36 zeigt, wird mit starken Polyelektrolyten ein deutlich besserer antistatischer Effekt erzielt. Diese Unterschiede in der antistatischen Wirkung der verschiedenen Polyelektrolyte sind auf den Dissoziationsgrad von Makroionen und Gegenionen zurückzuführen. Während sich starke Polyelektrolyte durch permanente Ladungen auszeichnen, ist der Dissoziationsgrad schwacher Polyelektrolyte stark pH-abhängig.

Aus Tab. 36 ist ferner zu entnehmen, dass im Gegensatz zu schwachen Polyelektrolyten starke Polyelektrolyte auch nach der Konditionierung im Trockenklima noch ausreichend gute Ableitfähigkeit erzielen. Damit sind starke Polyelektrolyte in ihrer Wirksamkeit von der Feuchtigkeit wesentlich unabhängiger als schwache Polyelektrolyte, was im Sinne der Anwendung erwünscht ist.

Die Synthesearbeiten zur Entwicklung neuer Antistatikadditive wurden deshalb auf starke Polyelektrolyte auf Basis von UP-Harzen fokussiert. Dabei wurden folgende Strategien verfolgt:

- Polymeranaloge Reaktionen an Komponenten der SMC-2 Rezeptur (Harz, Thermoplast)
- Polymeranaloge Reaktion an UP-Harzen analog SMC-2 Rezeptur mit höherer Funktionalität (höhere Endgruppenkonzentration)
- Polymeraufbaureaktionen unter Verwendung antistatisch wirksamer Monomere

Alternativ zu den genannten Synthesestrategien wurden ausgewählte Versuche zur Wirkung von Leitruß, Carbon black und Carbon Nanotubes (CNT) realisiert. Diese Additive lassen sich momentan lediglich physikalisch in die Bulkphase einmischen. Ferner wurden einige Versuche zur antistatischen Ausrüstung eines kommerziellen Primerlackes durchgeführt.

### **2.3.2 Synthese neuartiger polymerer Antistatik-Additive für SMC 2 und deren Testung in Laborversuchen**

#### Chemische Modifizierung von Komponenten der SMC-Rezeptur

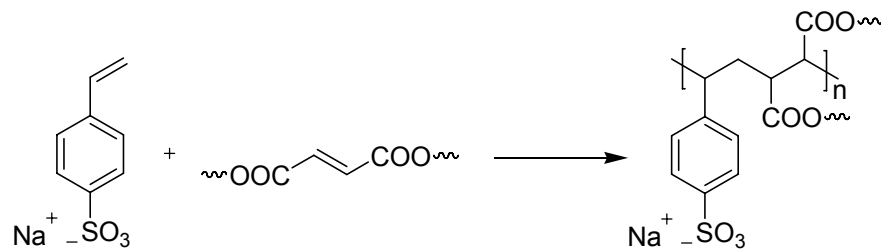
Eine Möglichkeit das SMC-Bulk-Material antistatisch auszurüsten, ist die Funktionalisierung von Komponenten der SMC-Rezeptur. Durch chemische Reaktionen lassen sich antistatisch wirkende ionische Gruppen einbauen. Vorteil dieser Bulkmodifizierung gegenüber einer physikalischen Mischung ist die feste Fixierung des Antistatikadditivs in das Polymernetzwerk,

wodurch die ionischen Gruppen gleichmäßig verteilt vorliegen und Phasenseparationsprozesse vermieden werden. Ferner führt dieser Ansatz auch zur Verhinderung von Migrationsprozessen kleiner Partikel, so dass die Permanenz der antistatischen Eigenschaften gewährleistet ist. Allerdings muss beachtet werden, dass eine derartige Modifizierung weder die Vernetzungsreaktion während der SMC-Herstellung noch die mechanischen oder optischen Eigenschaften des gepressten Bauteils negativ beeinflusst.

In schwindungsarm eingestellten Rezepturen kann die Modifizierung mit leitfähigen Gruppen dabei vorzugsweise am Harz, der Vinylkomponente (Härter), den Glasfasern oder ggf. dem Thermoplasten erfolgen.

Neben einer Funktionalisierung von Komponenten der SMC-Rezeptur können auch Rezepturkomponenten gegen solche, die über ionische Gruppen verfügen, ausgetauscht werden.

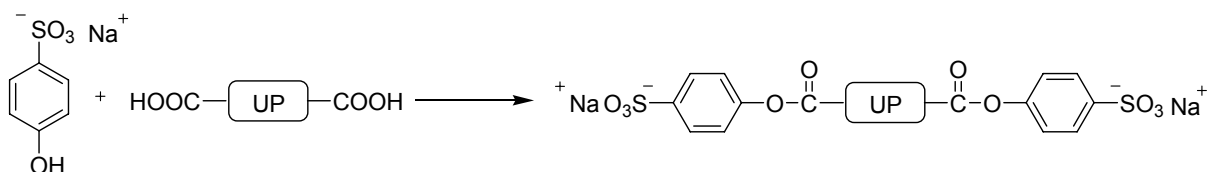
So ist der Austausch des bisher in der SMC-Rezeptur verwendeten Styrols durch Styrol-4-sulfonsäure Natriumsalz denkbar (siehe Gleichung 3).



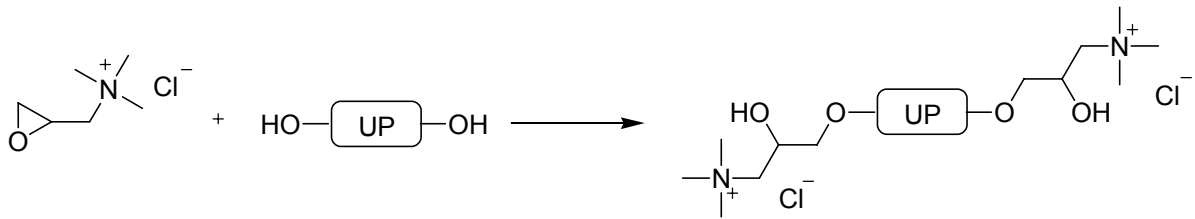
Gleichung 3: Verwendung von Styrol-4-sulfonsäure Natriumsalz in der Vernetzungsreaktion

*a) Antistatikfunktionalisierung des UP-Harzes der SMC 2 Rezeptur*

Möglichkeiten für eine direkte Modifizierung des Harzes durch Endgruppenfunktionalisierung sind in Gleichung 4 bis Gleichung 6 dargestellt. Die Synthesen zu diesen Polyelektrolyten wurden erfolgreich durchgeführt.



Gleichung 4: Synthese eines anionischen Polyelektrolyten durch Endgruppenfunktionalisierung (KS-11)



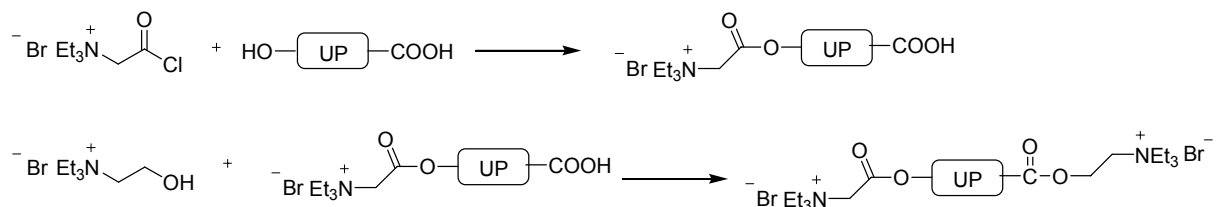
Gleichung 5: Synthese eines kationischen Polyelektrolyten durch Endgruppenfunktionalisierung (KS-14)

Tab. 37: Spezifischer Oberflächenwiderstand der endgruppenfunktionalisierten UP-Harze im Vergleich zum Ausgangsharz

Polyelektrolyt	ps ( $\Omega/\square$ ) Normalklima
Unmodifiziertes Harz	$3 \cdot 10^{13}$
KS-11	$1 \cdot 10^{11}$
KS-14	$7 \cdot 10^{11}$

Die erhaltenen Polyelektrolyte KS-11 und KS-14 wurden auf die SMC-Oberfläche appliziert. Im Trockenklima ergab sich dabei ein Oberflächenwiderstand von  $>E+12 \Omega/\square$ . Nach Konditionierung unter Normalklima wurde eine geringe Absenkung dieses Wertes erhalten (Tab. 37). Die antistatischen Eigenschaften dieser beiden Polyelektrolyte sind allerdings nicht ausreichend, um eine Pulverlackierung des SMC-Materials zu realisieren.

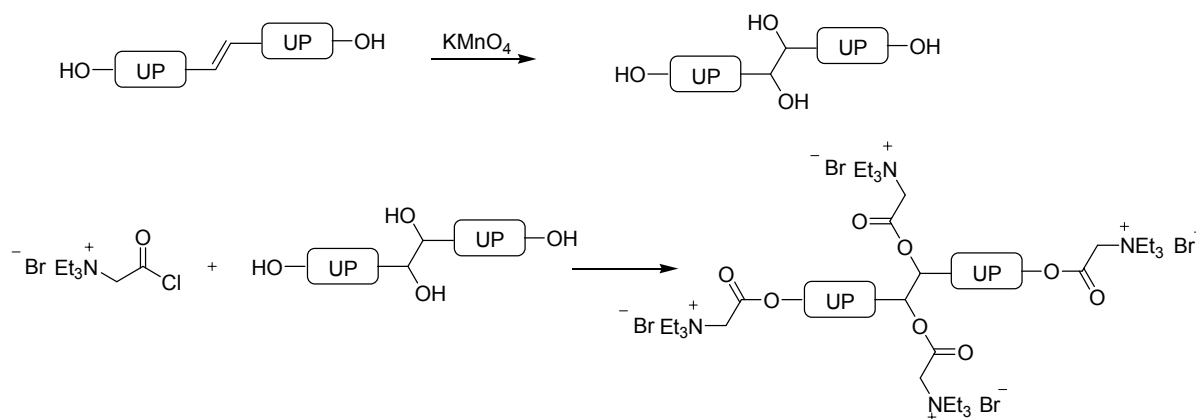
Am UP-Harz der SMC 2 Rezeptur (ohne Reaktivverdünner Styrol) wurden deshalb weitere Modifizierungsreaktionen durchgeführt. Ziel war dabei eine Erhöhung der Anzahl der eingeführten ionischen Gruppen, da die Wirksamkeit von Leitfähigkeitsadditiven entsprechend der Perkolations-theorie wesentlich vom Abstand der leitfähigen Gruppen untereinander abhängt. Daher wurden sowohl an die Säure- als auch an die Hydroxyendgruppen durch Veresterungsreaktionen leitfähige quarternäre Ammoniumsalze geknüpft (Gleichung 6).



Gleichung 6: Veresterung der Hydroxy- und Säureendgruppen (KS-32 + KS-42)

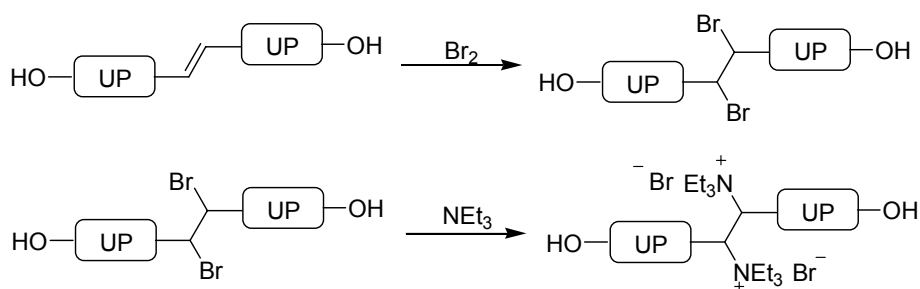
Weitere Versuche zur antistatischen Ausrüstung des UP-Harzes beruhen auf Reaktionen an den vorhandenen Doppelbindungen, um so die Abstände zwischen den verankerten ionischen Gruppen im Vergleich zur Endgruppenmodifizierung zu verringern und gleichzeitig eine größere Anzahl einführen zu können. Auch auf diese Weise wird ein dichteres Netzwerk aus leitfähigen Gruppen aufgebaut.

Realisiert wurde das durch eine teilweise Dihydroxylierung der vorhandenen Doppelbindungen mit anschließender Veresterung der entstandenen Hydroxygruppen und der Endgruppen (Gleichung 7).



Gleichung 7: Zweistufige Modifizierung der Doppelbindungen im UP-Harz (KS-41)

Als alternativer Weg wurde ein Teil der Doppelbindungen bromiert und in einem zweiten Reaktionsschritt mit Triethylamin zu einem quarternären Ammoniumsalz umgesetzt (Gleichung 8).



Gleichung 8: Bromierung der Doppelbindungen, Quarternisierung (KS-44)

In Tab. 38 sind die erhaltenen Oberflächenwiderstände der modifizierten UP-Harze zusammengestellt.

Tab. 38: Ergebnisse zur Applikation der Syntheseprodukte als Primer

Polyelektrolyt	$p_s$ ( $\Omega/\square$ ) Normalklima*	$p_s$ ( $\Omega/\square$ ) Trockenklima*
unmodifiziertes Harz	$5 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{10}$
KS-32	$9 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^9$
KS-42	$4 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^7$
KS-41	$6 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^9$
KS-44	$9 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^9$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

Alle Syntheseprodukte weisen noch reaktive Doppelbindungen auf, die dann im Pressprozess zur reaktiven Kopplung mit der Harzkomponente führen. Auf diese Weise sollte eine gleichmäßige und permanente Verteilung des Antistatikadditivs in der Matrix gewährleistet sein.

Mit Hilfe der vorstehend realisierten Modifizierungen am UP-Harz der SMC 2 Rezeptur konnten die Oberflächenwiderstände der reinen Substanzen in allen Fällen signifikant gesenkt werden. Besonders vorteilhaft war dabei die Veresterung beider Endgruppen (KS-42), da hier im Normalklima ein Wert von  $4 \cdot 10^5 \Omega/\square$  erreicht werden konnte.

Die polymeren Additive KS-32 und KS-42 wurden anschließend jeweils unter Variation der Konzentration in das Matrixharz eingemischt und anschließend mittels Rakel (300  $\mu\text{m}$ ) auf eine SMC-Platte appliziert ( $\geq 10^{12} \Omega/\square$ ). Die Härtung wurde unter Zusatz von TBPEHC B im Vakuumtrockenschrank bei 55 °C über 48 h vorgenommen.

Die erhaltenen Oberflächenwiderstände nach der Klimatisierung unter Normal- bzw. Trockenklima sind in Tab. 39 für KS-32 bzw. Tab. 40 für KS-42 aufgelistet sowie in Abb. 132 graphisch veranschaulicht.

Tab. 39: Anteilige Einarbeitung von KS-32 in das SMC 2-Harz

Additivkonzentration (Gew. %)	Spez. Oberflächenwiderstand ( $\Omega/\square$ ) Normalklima*	Spez. Oberflächenwiderstand ( $\Omega/\square$ ) Trockenklima*
5	$1 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^{10}$
10	$7 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^{10}$
15	$6 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^{10}$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

Für Additiv KS-32 ist ersichtlich, dass es nicht für eine Integration in die Bulkphase geeignet ist, da ein Additivzusatz von mehr als 15 % benötigt wird, um den Widerstand in den angestrebten Bereich abzusenken.

Abb. 132 zeigt, dass unter Trockenklimabedingungen mindestens 20% Additivzusatz KS-42 notwendig sind, um den Oberflächenwiderstand unter  $10^9 \Omega/\square$  abzusenken. Bei Normalklima werden dagegen nur 5% benötigt. Beim Vergleich der Werte unter den verschiedenen Konditionierungsbedingungen ist deutlich erkennbar, dass die Differenz zwischen Trocken- und Normalklima mit steigender Additivkonzentration zunimmt.

Tab. 40: Anteilige Einarbeitung von KS-42 in das SMC 2-Harz

Additivkonzentration (Gew. %)	Oberflächenwiderstand ( $\Omega/\square$ ) Normalklima*	Oberflächenwiderstand ( $\Omega/\square$ ) Trockenklima*
5	$3 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^9$
10	$8 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^9$
15	$3 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^9$
20	$1 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^8$
25	$7 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^8$
30	$3 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^8$

(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

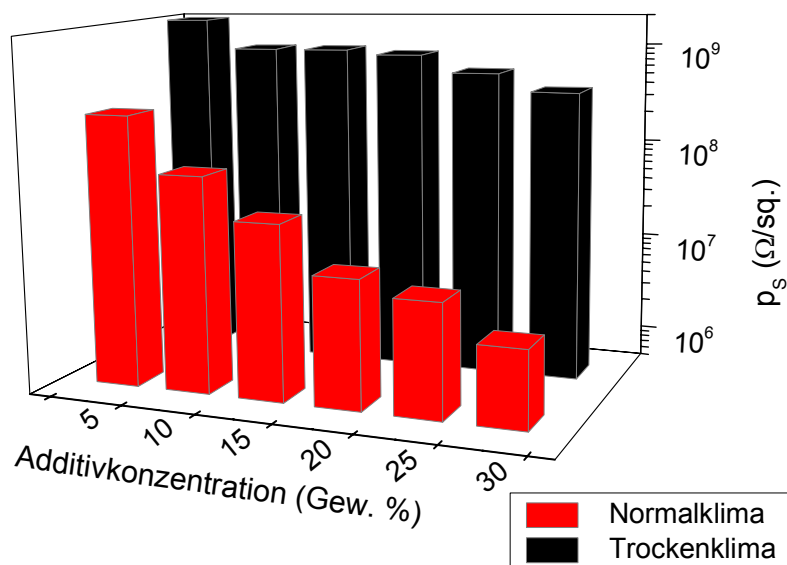


Abb. 132: Spezifischer Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit von der Additivkonzentration KS-42 bei unterschiedlichen Konditionierungsbedingungen

KS-42 ist also hinsichtlich der Fähigkeit den Oberflächenwiderstand in den benötigten Bereich abzusenken geeignet, vor allem weil nur geringe Zusätze von ca. 5% ausreichend sind. Ein weiterer Pluspunkt des Additivs ist die homogene Verteilung im UP-Harz der SMC 2 Rezeptur auch noch nach mindestens 24 h.

#### *b) Untersuchungen zur Modifizierung des Thermoplastbestandteils der SMC 2 Rezeptur*

Eine weitere Variante SMC antistatisch auszurüsten, ist die Modifizierung des verwendeten Thermoplastbestandteiles der SMC 2 Rezeptur.

Um den Thermoplasten auf seine Eignung in Bezug auf die Endgruppenmodifizierung einschätzen zu können, wurden die Säure- und die Hydroxylzahl mittels potentiometrischer Titration bestimmt. Die erhaltenen Kennzahlen sind in Tab. 41 im Vergleich zum UP-Harz der SMC 2 Rezeptur dargestellt. Aufgrund der um ein Vielfaches niedrigeren Kennzahlen im Vergleich zum UP-Harz wurde eingeschätzt, dass eine Modifizierung der Endgruppen des Thermoplasten nicht sinnvoll ist.

Tab. 41: Kennzahlen der Komponenten der SMC 2 Rezeptur

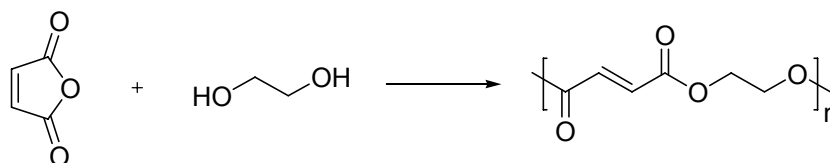
Komponente der SMC 2 Rezeptur	Säurezahl (mg/g)	Hydroxylzahl (mg/g)
UP-Harz	25	49
Thermoplast	10	6

### Polymeranaloge Reaktion an UP-Harzen mit höherer Funktionalität

#### *a) Polykondensation eines höherfunktionalisierten UP-Harzes*

Mit dem Ziel die Anzahl der vorhandenen Endgruppen im UP-Harz zu erhöhen, wurde analog zum UP-Harz der SMC 2 Rezeptur im Labor ein neues Harz durch Schmelzpolykondensation synthetisiert. Die unter Argonatmosphäre durchgeführte Synthese bei 190 °C hatte eine Reaktionszeit von 2.5 h.



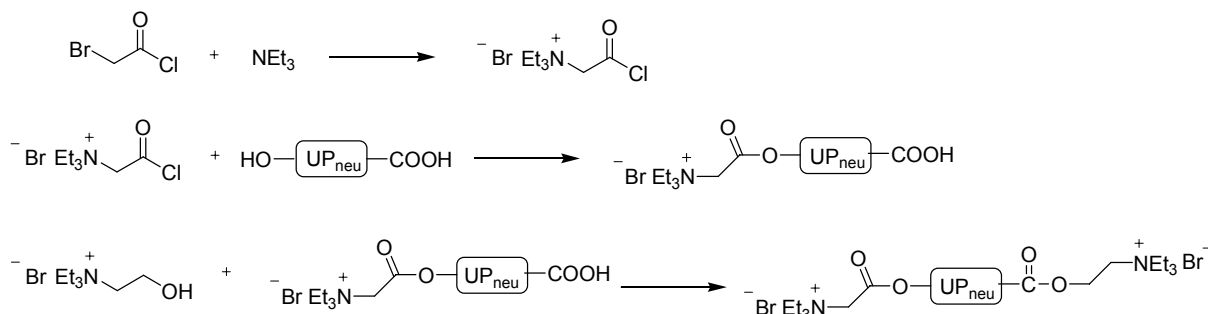


Gleichung 9: Polykondensation von Maleinsäureanhydrid und Ethylenglycol in Schmelze (KS-45)

Das erhaltene UP-Harz (KS-45) hat mit einer Säurezahl von 100 mg/g und einer Hydroxyszahl von 209 mg/g Kennzahlen, die etwa um das Vierfache höher sind als für das Standardharz der SMC 2 Rezeptur.

### b) Reaktionen am höherfunktionalisierten UP-Harz

Analog zur Modifizierung des UP-Harzes der SMC 2 Rezeptur wurden auch am neusynthetisierten UP-Harz an den beiden Endgruppen potentiell leitfähige Gruppen durch Veresterungsreaktionen verankert. Die ermittelten Oberflächenwiderstände sind in Tab. 42 zusammengestellt.



Gleichung 10: Veresterung der Hydroxy- und Säureendgruppen (KS-46 + KS-47)

Tab. 42: Oberflächenwiderstand nach Applikation der Syntheseprodukte

Polyelektrolyt	Spez. Oberflächenwiderstand ( $\Omega/\square$ ) Normalklima*	Spez. Oberflächenwiderstand ( $\Omega/\square$ ) Trockenklima*
KS-45	$4 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^9$
KS-46	$3 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^9$
KS-47	$1 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^7$

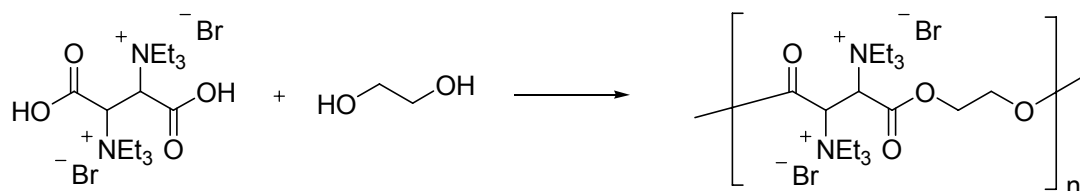
(\*Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

Mit Hilfe der realisierten Modifizierung am neusynthetisierten UP-Harz konnten die Oberflächenwiderstände ebenfalls abgesenkt werden. Überraschend war, dass der Oberflächenwiderstand für das Additiv KS-47 im Vergleich zu KS-42 etwas höher ist, obwohl davon auszugehen war, dass KS-47 mehr ionische Gruppen aufweist. Die Gründe dafür sind noch unklar, vermutlich ist das Polykondensationsprodukt KS-45 auf Grund der geringeren Molmasse unter den Synthesebedingungen nicht genauso stabil.

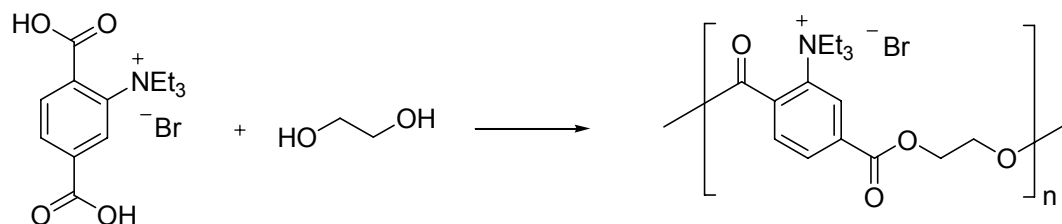
### Polymeraufbaureaktionen unter Verwendung antistatisch wirksamer Monomere

Als dritte Synthesestrategie wurden unabhängig vom UP-Harz der SMC-2 Rezeptur ableitfähige UP-Harze durch Polymeraufbaureaktionen unter Verwendung von Monomeren mit bereits enthaltenen ionischen Funktionalitäten hergestellt.

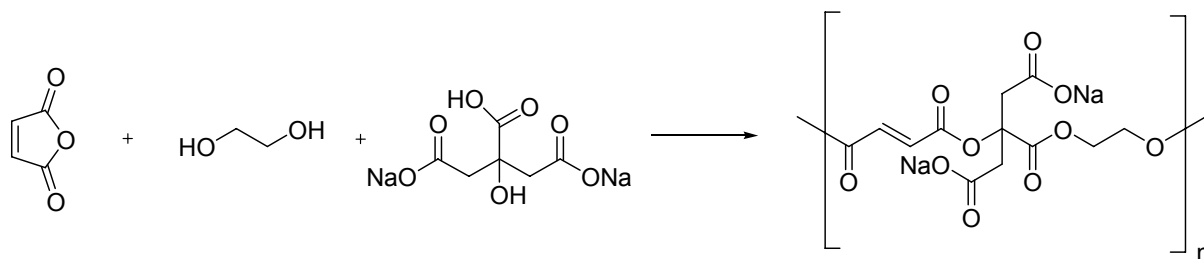
Einerseits wurde die Säurekomponente (Maleinsäureanhydrid) durch andere Dicarbonsäuren (KS-59 und KS-67) und andererseits die Diolkomponente (Ethylenglycol) durch andere Dialkohole bzw. Ester (KS-98, KS-104, KS-105) ersetzt. Ebenso kam ein Monomer zum Einsatz, welches sowohl eine Säure- als auch eine Hydroxyfunktionalität trägt (KS-86). In den Additiven KS-59 und KS-67 sind keine mit dem UP-Harz vernetzbaren Doppelbindungen enthalten. Diese Additive sind jedoch nur physikalisch in die SMC-Matrix einmischbar.



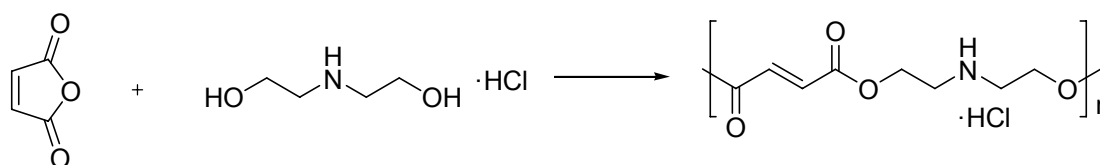
Gleichung 11: Synthese eines Polykondensates aus Ethylenglycol und einem aliphatischen quarternären Ammoniumsalz (KS-59)



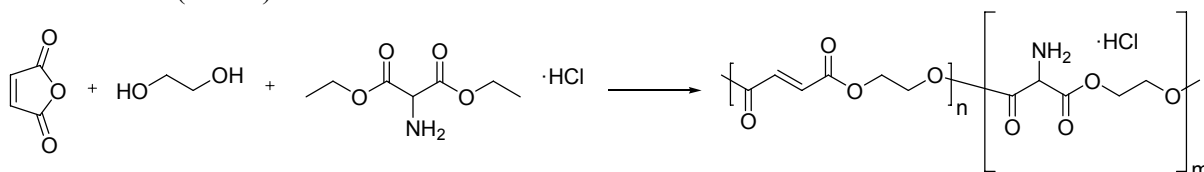
Gleichung 12: Synthese eines Polykondensates aus Ethylenglycol und einem aromatischen quarternären Ammoniumsalz (KS-67)



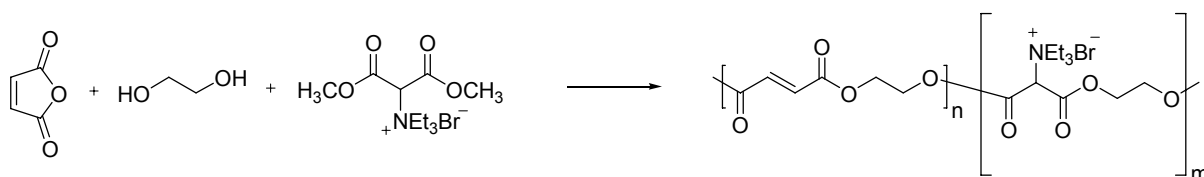
Gleichung 13: Synthese eines Polykondensates aus Ethylenglycol, Maleinsäureanhydrid und einem Salz der Zitronensäure (KS-86)



Gleichung 14: Synthese eines Polykondensates aus Maleinsäureanhydrid und einem aliphatischen Diol (KS-98)



Gleichung 15: Synthese eines Polykondensates aus Maleinsäureanhydrid und einem Ester mit einer Salzfunktionalität (KS-104)



Gleichung 16: Synthese eines Polykondensates aus Maleinsäureanhydrid und einem Ester der ein quaternäres Ammoniumsalz trägt (KS-105)

Tab. 43: Ergebnisse der Applikation der Polykondensationsprodukte

Polyelektrolyt	Oberflächenwiderstand ( $\Omega/\square$ ) Normalklima*	Oberflächenwiderstand ( $\Omega/\square$ ) Trockenklima*
KS-59	$2 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^7$
KS-67	$3 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^9$
KS-86	$4 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^8$
KS-98	$1 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^8$
KS-104	$3 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^9$
KS-105	$1 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^8$

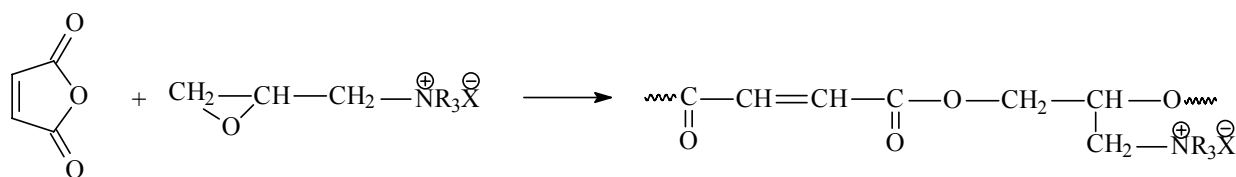
(\* Normalklima: 23 °C/50% Luftfeuchte, Trockenklima: 20 °C/35% Luftfeuchte)

Durch die Applikation der Syntheseprodukte auf die Substratoberfläche ( $p_s > 10^{12} \Omega/\square$ ) wurde der spezifische Oberflächenwiderstand erfolgreich abgesenkt (Tab. 43).

Weitere kationische Polyelektrolyte sind aus Säureanhydriden und Glycidyltrimethylammoniumchlorid durch Lösungskondensation hergestellt worden.

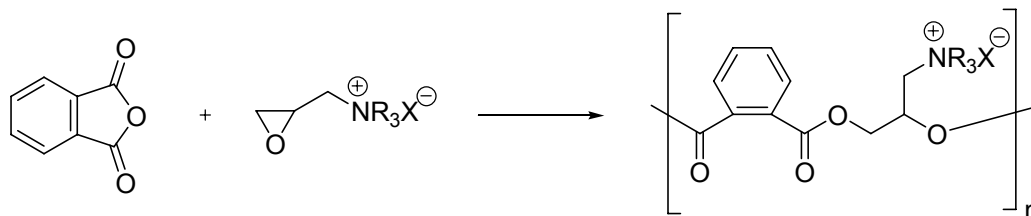
Es wurden sowohl Additive hergestellt, die aufgrund vorhandener reaktiver Doppelbindungen bei der SMC-Herstellung reaktiv in das polymere Netzwerk integriert werden, als auch Additive, die lediglich physikalisch eingemischt werden können.

Zur ersten Variante zeigt Gleichung 17 exemplarisch die Synthese des Additivs UP 9 unter Verwendung von Maleinsäureanhydrid als potenzielle Verknüpfungseinheit.



Gleichung 17: Synthese von Additiv UP 9 aus Maleinsäureanhydrid und Glycidyltrimethylammoniumchlorid

Das analoge Additiv UP 5 unter Verwendung von Phthalsäureanhydrid kann lediglich physikalisch eingemischt werden, da Kopplungsmöglichkeiten zur Matrix fehlen (Gleichung 18).



Gleichung 18: Synthese von Additiv UP 5 aus Phthalsäureanhydrid und Glycidyltrimethylammoniumchlorid

Auch diese Additive sind in Vorversuchen hinsichtlich ihrer antistatischen Wirkung getestet worden. Hierfür wurden die polymeren Additive jeweils mit unterschiedlichen Konzentrationen in das SMC 2-Harz eingemischt und homogenisiert. Nach Zusatz von Härter (TBPEHC B) erfolgte jeweils die Applikation der Proben durch Rakeln auf eine Platte.

Die Aushärtung wurde im Vakuumtrockenschrank bei 55°C/ 48 h realisiert. Nach Klimatisierung unter Normal- bzw. Trockenklimabedingungen wurde der Oberflächenwiderstand bei einer Messspannung von 100 V bestimmt.

Die Vorversuche führten zu folgenden Ergebnissen:

*a) Testung des Additivs UP 9 als Grundlage zur Bulkausrüstung (SMC 2 - Rezeptur)*

Durch Applikation der reinen Substanz UP 9 auf ein Substrat mit einem Oberflächenwiderstand von  $>E+10 \text{ Ohm}/\square$  gelingt die Absenkung in den Bereich  $E+7 \text{ Ohm}/\square$ . Auch nach Einarbeitung in die Harzmatrix (Harz SMC 2 – Rezeptur) ist die antistatische Wirkung von UP 9 erkennbar. Die Abb. 133 zeigt, dass unter Verwendung des Additivs UP 9 und Additivkonzentrationen von mindestens 10 % die Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes auf Werte  $< E + 9 \text{ Ohm}/\square$  unter Normalklimabedingungen (NK) gelingt. Die ermittelten Widerstände unter Trockenklima sind erwartungsgemäß höher.

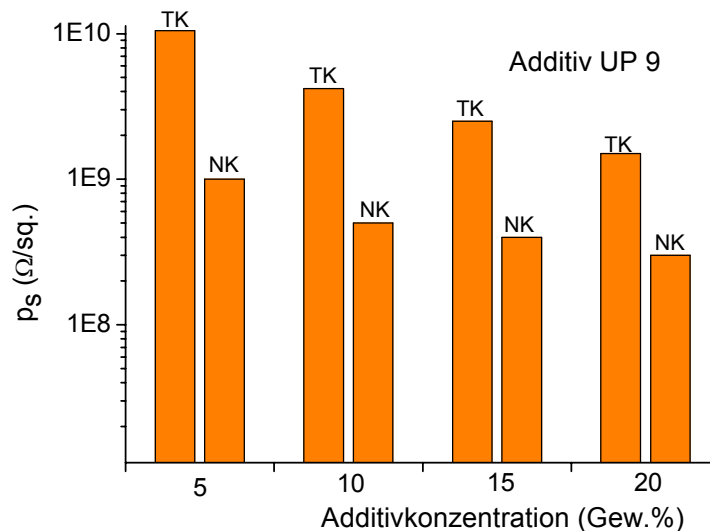


Abb. 133: Spez. Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit von der Additivkonzentration UP 9 im Harz Palapreg P 18-03 V sowie in Abhängigkeit von der Konditionierung (TK-Trockenklima, NK- Normalklima)

Die Versuche mit Additivkonzentrationen von 5, 10, 15 und 20 Gew.% wurden unter Zusatz von jeweils 0,1 Gew.% des bis dahin wirksamsten niedermolekularen Additivs A 6 (1-Allyl-3-methyl-imidazoliumchlorid) zur Austestung möglicher Synergismen wiederholt.

Wie Abb. 133 zeigt, wird durch den Zusatz einer geringen Menge des niedermolekularen Additivs A6 der antistatische Effekt verstärkt. Die verstärkende Wirkung kommt umso mehr zum Tragen, je höher die Konzentration des Additivs UP 9 in der Bulkphase ist. Dieser hier beobachtete Synergieeffekt wird auf Unterschiede in der Verteilung beider Additive in der Matrix

zurückgeführt. Das polymere Additiv UP 9 und das niedermolekulare Additiv A 6 ergänzen sich offensichtlich beim Aufbau des Perkolationsnetzwerkes.

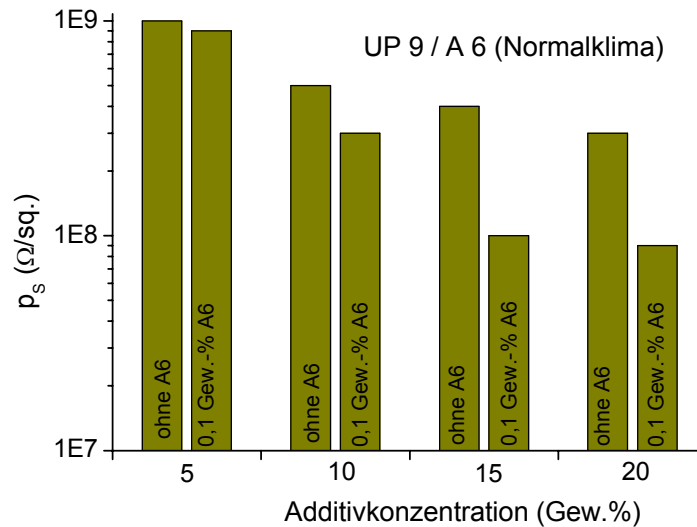


Abb. 134: Spez. Oberflächenwiderstand für UP 9 in Gegenwart von 0,1 Gew. % A 6 nach Konditionierung im Normalklima in Abhängigkeit von der Additivkonzentration

Im Vergleich zur ausschließlichen Verwendung von UP 9 kann durch Zusatz einer geringen Menge des niedermolekularen Additivs A 6 die Perkolationsschwelle in Richtung niedrigerer Additivkonzentrationen verschoben werden. Um die Werkstoffeigenschaften der SMC-Materialien weitestgehend beizubehalten und aus Kostengründen sind derartige Strategien zur Minimierung der Additivmenge von Interesse.

Nachfolgend sind die Werte für die Proben UP 9/ A 6 auch in Abhängigkeit von der Konditionierung zusammengestellt (Abb. 135).

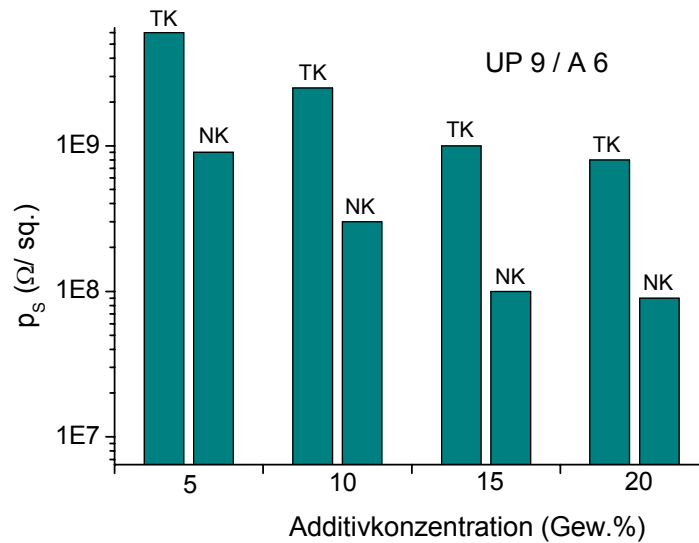


Abb. 135: Spez. Oberflächenwiderstand von UP9 in Gegenwart von 0,1 Gew.% A 6 nach Konditionierung im Normal- und Trockenklima in Abhängigkeit von der Additivkonzentration

*b) Testung des Additives UP 5 zur Bulkausrüstung (SMC 2 – Rezeptur)*

Während bei Applikation der reinen Substanz UP 5 auf ein Substrat mit einem Oberflächenwiderstand von  $> E + 10 \Omega/\square$  die Absenkung auf Werte von  $< E+7 \Omega/\square$  gelingt, ist nach Einarbeitung in das Matrixharz (Harz SMC 2 – Rezeptur) kaum eine signifikante Verbesserung der Ableitfähigkeit festzustellen.

Abb. 136 zeigt die ermittelten Werte nach Konditionierung im Trockenklima (TK) bzw. Normalklima (NK), die weit unter den Anforderungen bleiben ( $E+8 \Omega/\square$  Corona-Verfahren,  $E+9 \Omega/\square$  Tribo).



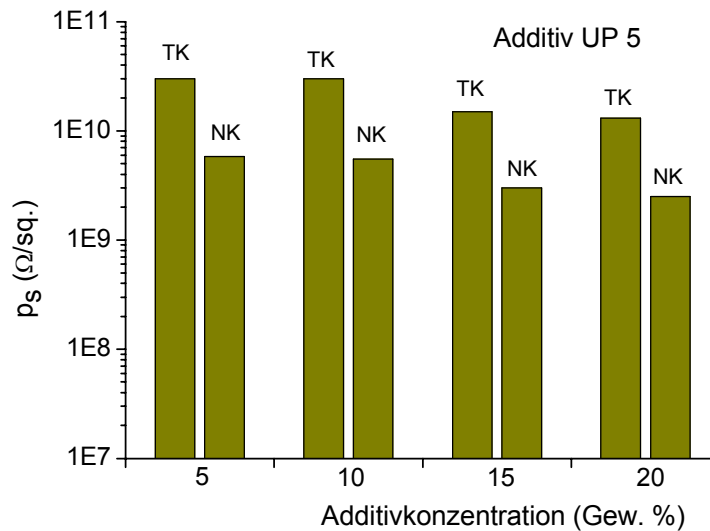


Abb. 136: Spez. Oberflächenwiderstand von UP 5 nach Einmischung in UP-Harz von SMC 2 in Abhängigkeit von der Additivkonzentration Konditionierung (TK-Trockenklima, NK- Normalklima)

Auch durch Zusatz von 0,1 Gew.% des niedermolekularen Additivs A 6 kann keine signifikante Verbesserung der antistatischen Wirkung festgestellt werden. Das gilt auch für höhere Additivkonzentrationen an UP 5 (Abb. 137).

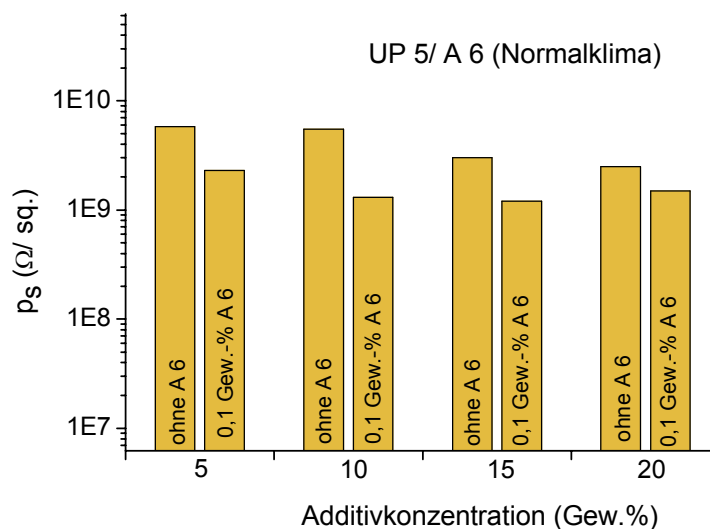


Abb. 137: Spez. Oberflächenwiderstand von UP 5 in Gegenwart von 0,1 Gew.% A6 nach Einmischung in SMC 2-UP-Harz in Abhängigkeit von der Additivkonzentration/ Konditionierung (TK-Trockenklima, NK- Normalklima)

Der Vergleich der mit den Additiven UP 9 und UP 5 erzielten Ergebnisse erlaubt folgende Schlussfolgerungen:

- Im Gegensatz zum Additiv UP 9 sind mit UP 5 kaum antistatische Effekte erzielt worden.
- Synergieeffekte sind im Falle von UP 9 nachweisbar, im Falle von Additiv UP 5 nicht.

Da sich UP 9 und UP 5 lediglich durch die Säureanhydrid-Einheit im Polyelektrolytmolekül unterscheiden, ist es naheliegend, die Art der Einbindung des Additivs in die Bulkphase (chemisch/ physikalisch) als wesentliche Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse zu diskutieren.

Während UP 9 nach Homogenisierung mit dem Harz im Härtungsschritt reaktiv mit der Matrix verknüpft wird und somit ein irreversibles Perkolationsnetz aufgebaut wird, sind im Falle von UP 5 Entmischungsprozesse aufgrund von Unverträglichkeiten zwischen Polymeradditiv und Harz vermutlich die Ursache dafür, dass auch bei höheren Anteilen des Additivs in der Matrix keine ausreichende antistatische Wirkung erzielt wird. Bei Applikation auf die Oberfläche erreicht das Additiv UP 5 dagegen sehr gute antistatische Effekte, was die These der Unverträglichkeit bei physikalischer Einarbeitung in das Harz erhärtet.

Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass die reaktive Verknüpfung der Additive an die Harzkomponente bei der Verwendung polymerer Additive essentiell ist.

### **2.3.3 Physikalische Mischungen mit anorganischen Antistatikadditiven**

Wie bereits erwähnt, ist der Zusatz von leitenden Substanzen, wie z.B. Leitruß, Graphit, Eisenoxid-, Kupfer- oder Aluminiumteilchen, metallisierten Glasfasern oder -kugeln, Edelstahlfasern oder Kohlenstofffasern für die Herstellung von Kunststoffen mit kleinem spezifischen Durchgangswiderstand üblich. In allen Fällen erfolgt dabei eine physikalische Einmischung in die Bulkphase. Die Nutzung solcher Additive zur antistatischen Ausrüstung von SMC-Materialien stellt hohe Anforderungen an die Güte der Verteilung in der rezepturbedingt heterogenen SMC-Matrix, d.h. die Leitfähigkeitsadditive müssen bei der SMC-Herstellung möglichst homogen eingearbeitet werden.

Aus der großen Anzahl an zur Verfügung stehenden Additiven wurden Carbon Nanotubes (CNT) und, als Vergleich mit dem Stand der Technik, der preisgünstige Leitruß Carbon Black, ausgewählt.

Um Aussagen zur antistatischen Wirksamkeit der Leitfähigkeitsadditive in Abhängigkeit von der Additivkonzentration in der SMC-Rezeptur zu erhalten, erfolgten zunächst Untersuchungen an Modellmischungen bestehend aus Harz, Härter, Initiator und Leitfähigkeitsadditiv.

Die hergestellten Dispersionen wurden auf ein Substrat mit einem Oberflächenwiderstand von  $> 10^{12} \Omega/\square$  durch Rakeln appliziert. Nach Härtung der Harzmischungen im Trockenschrank bei  $120\text{ °C}/30\text{ Minuten}$  wurde die Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes ermittelt.

Bei dem verwendeten Carbon Black handelte es sich um feinteilige, hochstrukturierte und gleichzeitig hochporöse Teilchen. Es wurden Masseanteile im Bereich von 1 bis 5 Gew.% in die Polymermodellmischungen eingearbeitet (Tab. 44). Der Leitruß lag in den hergestellten Dispersionen homogen verteilt vor, jedoch ist mit dem Zusatz von Additiv jeweils ein konzentrationsabhängiger Anstieg der Viskosität der vorliegenden Harzlösung verbunden. Es ist zu erkennen, dass die antistatische Wirkung von 1 Gew. % Carbon Black für die antistatische Ausrüstung nicht ausreichend ist. Bei dieser niedrigen Konzentration liegt das Additiv allerdings homogen im Polymer verteilt vor, jedoch sind die Partikel aus Mangel an Teilchen voneinander isoliert. Dies ändert sich ab einer kritischen Konzentration an Carbon Black, die zwischen 1.0 Gew.% und 1.5 Gew.% liegt. Die Teilchendichte des Additivs steigt an, wodurch ein Elektronenfluss möglich wird. Die ermittelte Absenkung des spez. Oberflächenwiderstandes ist nicht proportional zur zugesetzten Menge an leitfähigem Additiv, was aus der Perkolationsstheorie bereits bekannt ist.

Tab. 44: Antistatische Wirkung von Carbon Black in Abhängigkeit von der Konzentration

Carbon Black (Gew.%)	Spez. Oberflächenwiderstand ( $\Omega/\square$ ) Normalklima
1.0	$2 \cdot 10^{12}$
1.5	$3 \cdot 10^5$
2.0	$4 \cdot 10^4$
5.0	$< 10^4$

Carbon Nanotubes (CNT) besitzen sowohl eine hervorragende elektrische Leitfähigkeit, als auch gute mechanische Festigkeit und Steifigkeit. Die Modellmischungen mit unfunktionalisierten CNT's wurden im Konzentrationsbereich von 0.01 Gew.% bis 0.5 Gew.% hergestellt (Tab. 45). Bei diesem kohlenstoffbasierten Leitfähigkeitsadditiv ist die kritische Konzentration für die Leitfähigkeit schon im Bereich von 0.075 Gew.% bis 0.1 Gew.% erreicht.

Tab. 45: Antistatische Wirkung von unfunktionalisierten CNT's in Abhängigkeit von der Konzentration

CNT-Anteil (Gew.%)	Spez. Oberflächenwiderstand ( $\Omega/\square$ ) Normalklima
0.01	$6 \cdot 10^{12}$
0.05	$4 \cdot 10^{11}$
0.075	$5 \cdot 10^{11}$
0.10	$6 \cdot 10^5$
0.50	$3 \cdot 10^4$

Mit Erhöhung der Konzentration an CNT war eine verstärkte Agglomeratbildung zu beobachten. Diese Probleme der Dispergierung resultieren aus starken Van der Waalschen Kräften und Verschlaufungen. Es ist zu erwarten, dass die Neigung zur Agglomeration bei der Verwendung von OH- bzw. COOH-funktionalisierten CNT's abnimmt, da die Anziehung durch Van der Waalsche Kräfte geschwächt wird.

Abb. 138: Agglomeratbildung bei unterschiedlichen Füllgraden an CNT, links:  $\omega = 0.05\%$  rechts:  $\omega = 0.10\%$ 

Die Ergebnisse zeigen, dass die antistatische Ausrüstung bei Einsatz von CNT eine deutlich niedrigere Additivkonzentration erfordert. Auf diese Weise kann angenommen werden, dass keine negative Beeinflussung der anderen SMC-Eigenschaftsparameter auftritt.

Im Vergleich zu Carbon Black ist nur etwa ein Zehntel Additiv notwendig, um den Oberflächenwiderstand in den Zielbereich abzusenken. Die Ursache für diesen Unterschied in der antistatischen Wirksamkeit liegt in der Struktur der beiden Leitfähigkeitadditive begründet.

Für den Transport von Elektronen durch das gesamte betrachtete Bauteil, muss sich ein durchgängiges Füllstoffnetzwerk/ Perkolationsnetz aufbauen können. Carbon Nanotubes haben ein höheres Aspektverhältnis (Länge/Durchmesser) als Leitruß, wodurch schon bei einem geringeren Füllgrad ein Netzwerk im Polymer realisiert werden kann. Allerdings stellt der gegenwärtig noch deutlich höhere Preis der CNT's einen Nachteil dar. Mit der kürzlich publizierten Entwicklung effizienter technischer Synthesen wird für die Zukunft eine deutliche Preisreduktion erwartet.

Die Wirksamkeit dieser Additive wurde anschließend in der realen SMC-Matrix (Bulkphase) geprüft.

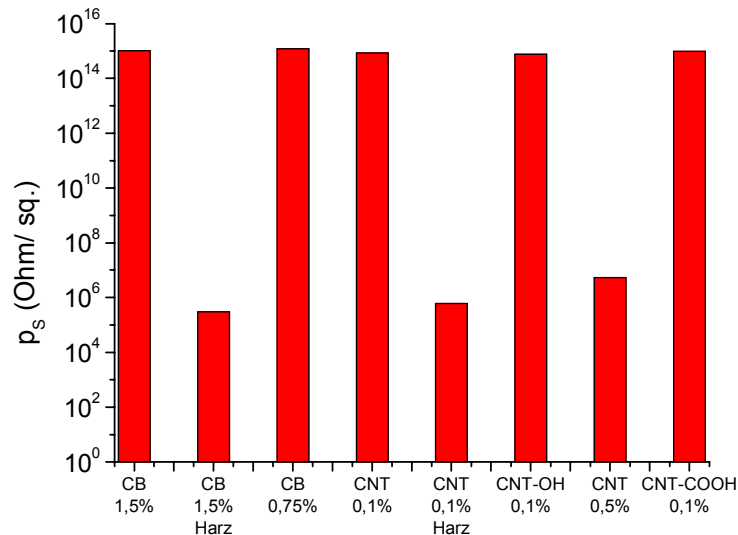


Abb. 139: Vergleich der spezifischen Oberflächenwiderstände von Carbon Black und CNT im SMC-Bulk bzw. nach Einmischung in das Matrixharz

Carbon Black zeigt im Gegensatz zur Harzeinmischung in der kompletten Bulkphase keine Absenkung des Widerstandes bei vergleichbarer Additivmenge von 1,5 Gew.%. Das Einmischen und das Auspressen erweisen sich als nicht zielführend, da die Viskosität des Bulkmaterials sehr stark ansteigt. Dieses bleibt beim Auspressen trotz des Einsatzes von Trennmittel an der Werkzeugwand kleben. Die Verringerung der Menge auf 0,75 Gew.% führt zu einer pressbaren Masse, zeigt jedoch keine Absenkung des spez. Oberflächenwiderstandes in den Zielbereich.

Die Einmischung von 0,1 Gew.% bzw. 0,5 Gew.% CNT in die SMC-Bulkphase macht das Auspressen realisierbar. Bei allen 3 CNT-Arten sind jedoch Agglomerate zu beobachten, wo-

bei CNT-COOH verklumpt und dabei größere Agglomerate bildet. Dieses Phänomen ist wahrscheinlich im Herstellungsprozess der carboxyfunktionellen CNT begründet. Bei der Funktionalisierung dieser CNT's und mehrfachen Reinigungsoperationen erfolgen wiederholt Mahlvorgänge in der Kugelmühle, wobei die CNT's jedes Mal kürzer werden und gleichzeitig zusammengesprengt werden. Dadurch ist der anschließende Dispergierungsschritt stark erschwert. Der spez. Oberflächenwiderstand wird bei einer Menge von 0,1 Gew.% für alle CNT's im Bulk nicht ausreichend abgesenkt. Bei der Einmischung von 0,5 Gew.% in das Bulkmaterial ist dann ein starkes Absinken des spez. Oberflächenwiderstandes zu beobachten. Dieser ist hier etwa mit dem Wert aus der Harzeinmischung/ 0,5 Gew.% CNT vergleichbar.

#### 2.3.4 Industrienaher Austestung der Wirksamkeit ausgewählter polymerer Antistatikadditive in der SMC-Bulkphase beim Industriepartner Polytec

Im ersten Schritt erfolgte die Testung der Reaktivität durch Herstellung sog. Reaktivplättchen, die aus der SMC-Bulkphase ohne Glasfaser und Eindickmittel bestehen und an denen nach Auftrag von Leitsilber mittels Folienschablone der spez. Oberflächenwiderstand gemessen wurde.

Nach Additivierung der Reaktivplättchen mit dem Polymeradditiv UP 9 wurden Ergebnisse entsprechend Abb. 140 erhalten, welche die Voruntersuchungen zur antistatischen Wirksamkeit dieses Additivs bestätigen.

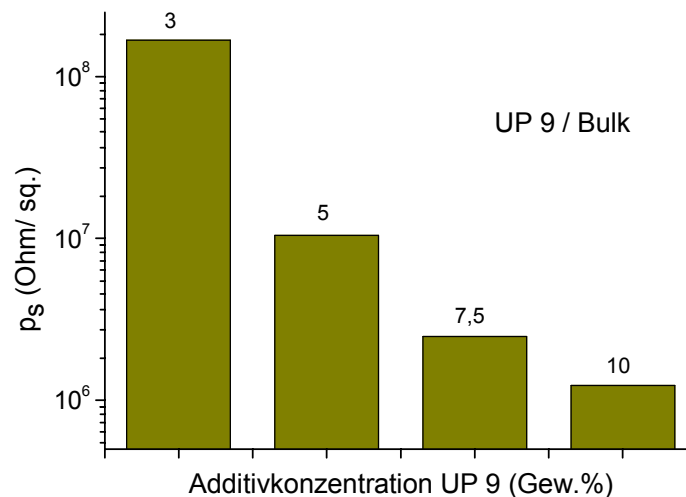


Abb. 140: Spezifischer Widerstand von Reaktivplättchen in Abhängigkeit von der Additivkonzentration UP 9 unter Normalklimabedingungen

Das Additiv UP 9 zeichnet sich insbesondere durch folgende Eigenschaften aus:

- antistatisch wirksam
- hohe Matrixkompatibilität
- permanent durch reaktive Einbindung in die Matrix (Duromernetzwerk)
- thermisch stabil unter Verarbeitungsbedingungen
- farblos
- preiswert

Im Vergleich zu UP 9 wird mit dem lediglich physikalisch einmischbaren Polymeradditiv UP 5 auch in den Versuchen beim Industriepartner der gewünschte antistatische Effekt nicht erzielt. Bei Additivkonzentration von 5 Gew.% UP 5 in der Bulkphase (Reaktivplättchen) wurde ein spez. Oberflächenwiderstand von  $E+11 \Omega/\square$  gemessen.

Ferner bestätigten die Versuche an Reaktivplättchen das Auftreten von Synergieeffekten in Gegenwart von A6 (Abb. 141).

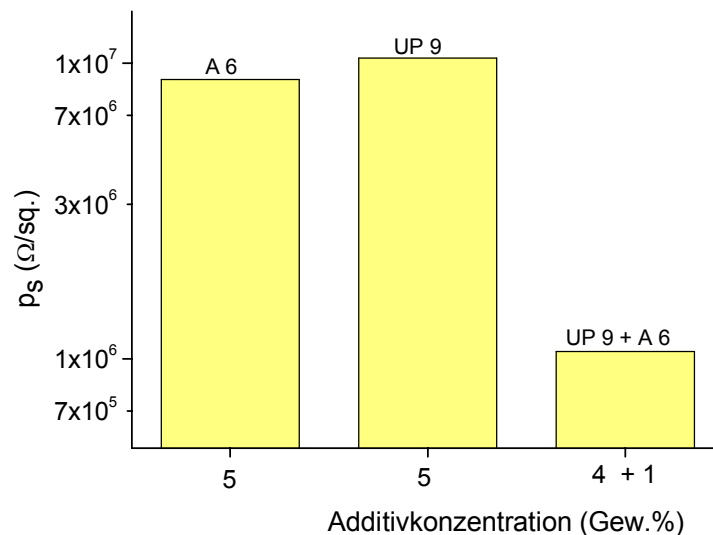


Abb. 141: Vergleich der spez. Oberflächenwiderstände von UP 9, A6 (jew. 5 Gew.%) mit der Syngiemischung (4 Gew.% UP 9 + 1 Gew.% A6) an Reaktivplättchen unter Normalklimabedingungen

Nach den Vorversuchen mit Reaktivplättchen zur Testung der Additive schlossen sich weitere Versuche an, bei denen SMC-Platten insbesondere mit den Additiven A 6 und UP 9 hergestellt wurden. Die SMC-Platten wurden jeweils im Handverfahren unter praxisrelevanten Bedingungen gefertigt und hinsichtlich folgender Aspekte untersucht:

- antistatische Wirksamkeit der Additive (erzielter spez. Oberflächenwiderstand, Pulverlackierbarkeit)
- Einfluss der Additive auf den Herstellungsprozess (Bulk- /Reifephase sowie Aushärtungsprozess)
- Einfluss der Additive auf wichtige Werkstoffeigenschaften

#### a) Antistatische Wirksamkeit

Im Vergleich zur Originalrezeptur ohne Antistatikadditiv ist der jeweilige spezifische Oberflächenwiderstand der modifizierten Rezepturen deutlich niedriger, wie der Abb. 142 zu entnehmen ist.

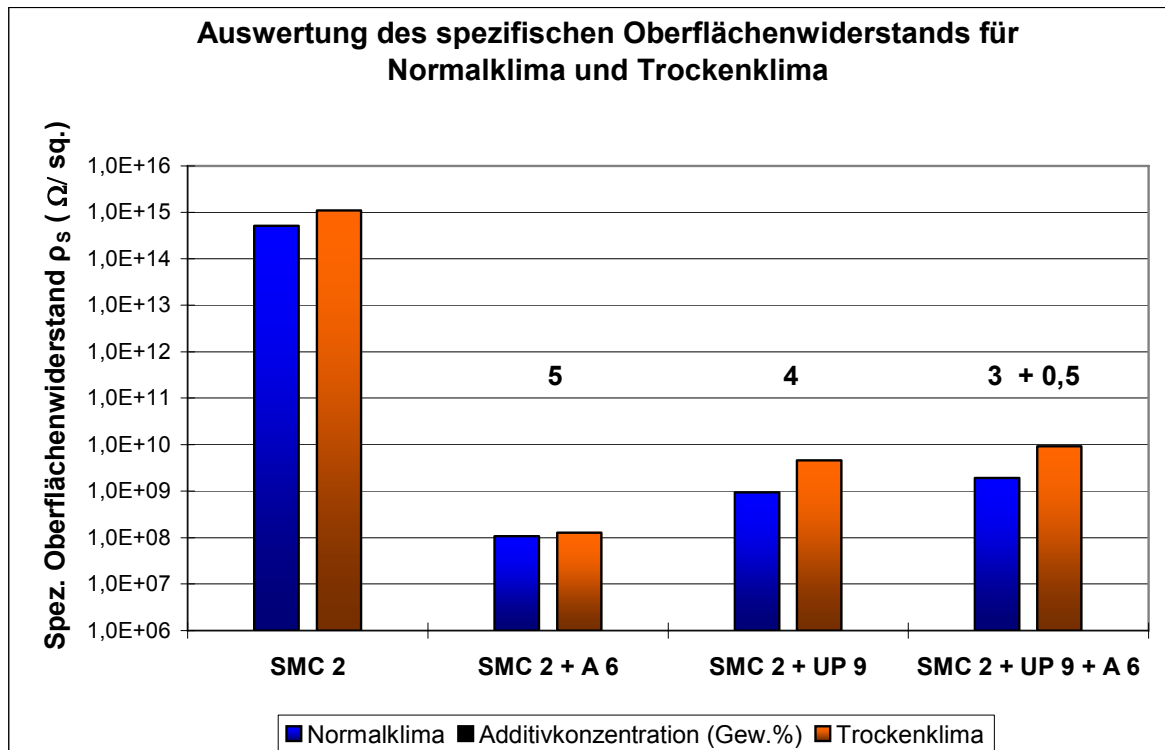


Abb. 142: Mittelwerte des spezifischen Oberflächenwiderstandes nach Konditionierung im Normal- bzw. im Trockenklima

Dabei erreichen alle Platten mit den Additiven A 6 und UP 9 im Normal- und Trockenklima Werte von  $\rho_s < 1,0 \cdot 10^{10} \Omega/\square$ . Die geometrischen Mittelwerte von SMC 2 + A 6 gleichen sich



im Normal- und Trockenklima annähernd. Dies verdeutlicht die hygroskopische Wirkung des Additivs A 6 gegenüber dem Additiv UP 9. Alle Probekörper mit modifizierter Rezeptur erscheinen bei einer Konditionierung im Normal- und Trockenklima pulverlackierbar.

Die Abb. 143 zeigt die Ergebnisse der Pulverlackierung nach dem Koronaverfahren bei Einsatz normalklimatisierter SMC 2-Proben.

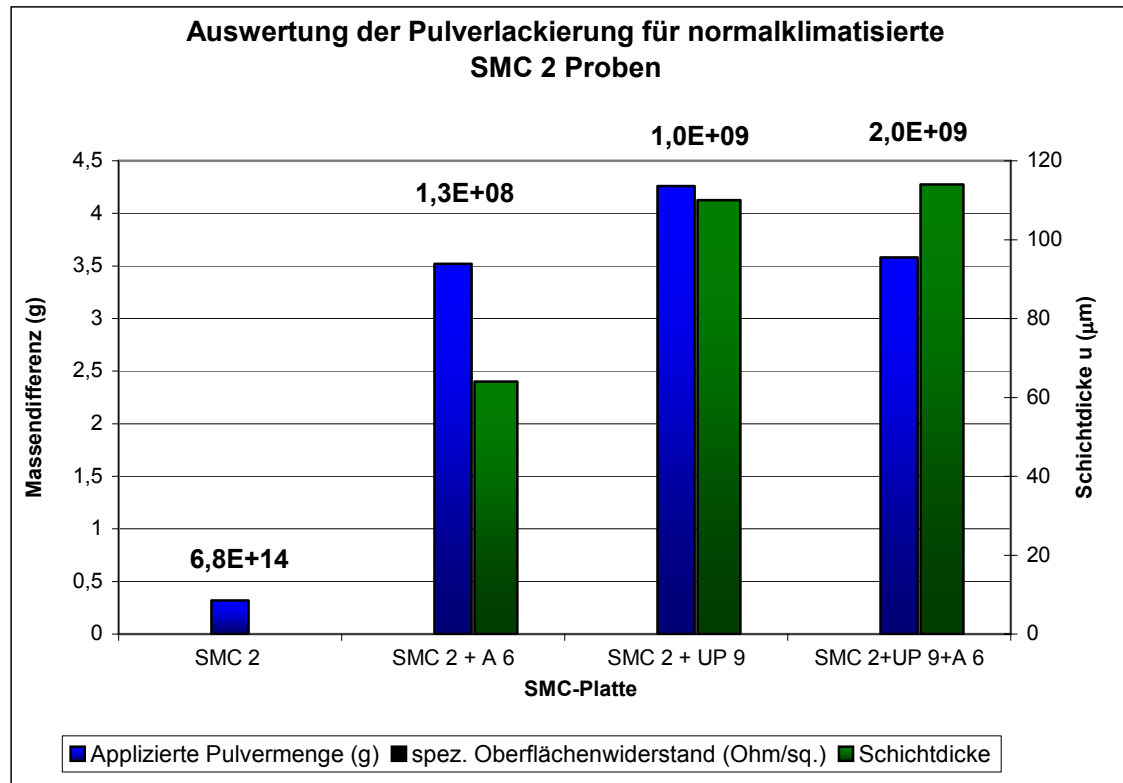


Abb. 143: Auswertung der Pulverlackierung für intrinsisch funktionalisierte SMC 2-Platten (Konditionierung: Normalklima)

Abb. 143 zeigt, dass Platten mit den antistatisch wirksamen Additiven A 6 und UP 9 eine Masseabscheidung von etwa 3,5 g bis 4,3 g Pulverlack und eine messbare Lackschichtdicke besitzen, was bedeutet, dass die Additive in der o.a. Menge eine erfolgreiche Pulverlackierung ermöglichen. Weiterhin ist feststellbar, dass eine Anwendung des Korona-Verfahrens für Substrate mit einem spezifischen Oberflächenwiderstand im Wertebereich  $10^9 \Omega/\square$  erfolgreich ist. Der geringe Massenrückstand auf der SMC 2-Probe ohne Additiv ist auf die Adhäsionskräfte zwischen Pulverpartikeln und der Plattenoberfläche zurückzuführen. Abb. 144 zeigt Ergebnisse für trockenklimatisierte SMC 2-Proben.

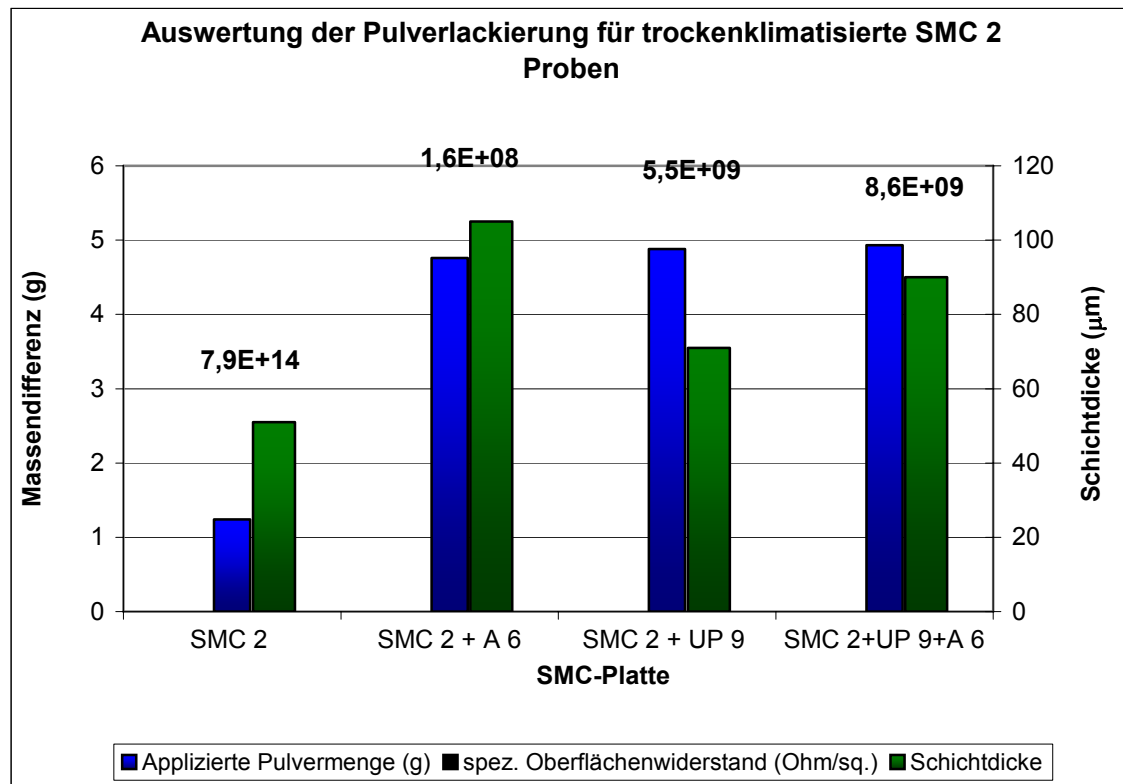


Abb. 144: Auswertung der Pulverlackierung für intrinsisch funktionalisierte SMC 2-Platten (Trockenklima)

Im Trockenklima konditionierte SMC 2-Proben sind ebenfalls pulverlackierbar. Damit ist praktisch nachgewiesen, dass die Additive UP 9 und A 6 den spezifischen Oberflächenwiderstand von SMC 2 ausreichend absenken. Das stark hygroskopische Additiv A 6 ist jedoch für die Erstellung einer SMC-Rezeptur nicht geeignet, da es sowohl die Reaktivität als auch die Viskosität des Materials im Pressprozess wesentlich beeinflusst. Weiterhin wurde in ergänzenden Untersuchungen für diese Rezeptur auch ein negativer Einfluss auf wichtige Werkstoffeigenschaften gefunden.

*b) Einfluss der Additive auf den Herstellungsprozess (Bulk-/ Reifephase sowie Aushärtungsprozess)*

Die Viskosität des SMC-Materials ist in allen Fertigungsphasen entscheidend für ein erfolgreiches Produkt. Sie wird nach der abgeschlossenen Bulkphase (Herstellung der Komponentenmischung) mittels Brookfield-Viskositäts-Analysenmethode bestimmt.

Nach der Reifephase erfolgt eine Sichtprüfung der Qualität der Prepregs. Ferner werden die Prepregs mittels Platte-Platte-Viskosimeter untersucht.

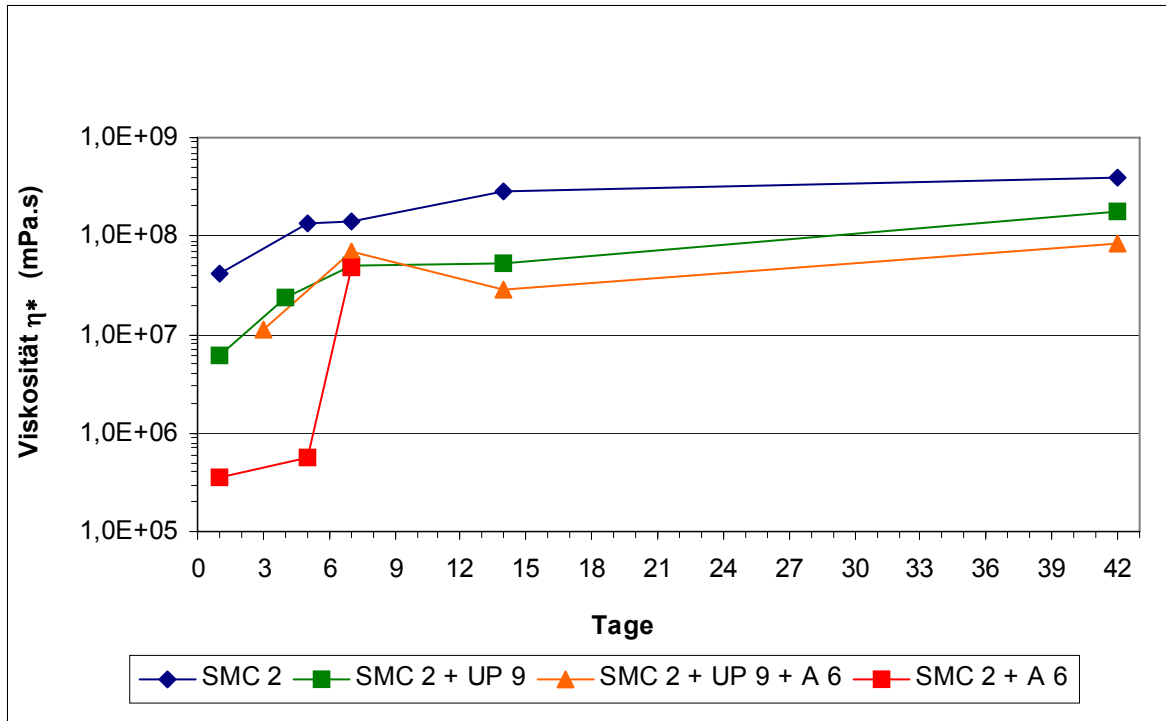


Abb. 145: Brookfield-Viskositäts-Messung an SMC 2 und modifizierten Varianten

Abb. 145 zeigt die Viskosität zu verschiedenen diskreten Zeitpunkten bis zu 42 Tagen. Der Trend zeigt für das SMC 2 über den gesamten Zeitraum allgemein eine höhere Viskosität gegenüber den modifizierten Varianten. Als Ursache für die niedrigere Viskosität der modifizierten Varianten sind die hygroscopischen Eigenschaften der Additive anzusehen. Der Verlauf der Trendlinie für die modifizierten Varianten SMC 2 + UP 9 und SMC 2 + UP 9 + A 6 entspricht in etwa dem der Originalrezeptur SMC 2. Damit ist von einem gleichen Eindickungsverhalten bei niedrigerer Viskosität auszugehen. Das Additiv UP 9 wird schon in der Reifephase durch endständige Carboxylgruppen in das Polymernetzwerk integriert. Auf diese Weise wird eine Migration/ Phasenseparation der antistatisch wirksamen Polymere in der Reifephase und auch im Pressprozess verhindert. Ferner wirkt dies der Verringerung der Viskosität durch die Bindung von Wasser entgegen. Die Variante SMC 2 + A 6 zeigt dagegen ein völlig abweichendes Verhalten. Die Messung zeigt zu Beginn die geringste Viskosität, welche sich nach fünf Tagen geringfügig erhöht. Nach sieben Tagen folgt ein sprunghafter Anstieg, wobei eine inhomogene Eindickung zu beobachten war. Eine Messung nach 14 und 42 Tagen war

nicht mehr möglich da die Probe teilweise bzw. völlig ausgehärtet vorlag. Der sprunghafte Anstieg der Viskosität ist ein Hinweis darauf, dass sich das Additiv beschleunigend auf den Aushärtungsprozess auswirkt. Diese Vermutung wurde durch DSC-Messungen bestätigt.

Abb. 146 zeigt das Viskositätsverhalten während der Aushärtung für SMC 2 sowie die modifizierten Varianten.

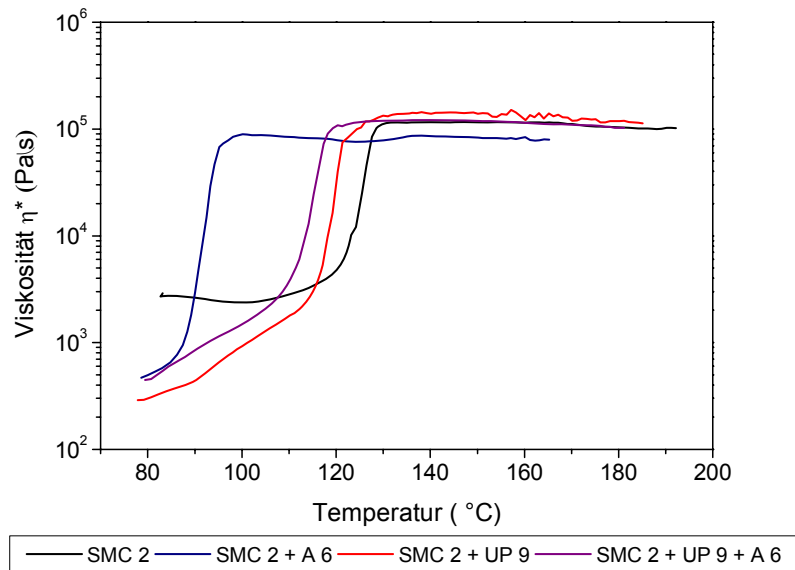


Abb. 146: Dynamische Viskositätsuntersuchung der Prepreg-Aushärtung im Platte-Platte-Viskosimeter

Die schwarze Kurve zeigt den Verlauf der Viskosität der Originalrezeptur SMC 2 unter dynamischen Temperaturbedingungen. Die Messung startet bei 80 °C. Ab dieser Temperatur steigt der Anteil der aus dem Initiator gebildeten Radikalen rapide an und der Inhibitor wird aufgebraucht. Darauf startet der Aushärtungsprozess mit dem Anstieg der Viskosität ab etwa 100 °C. Im viskoelastischen Bereich der Kurve steigt die Viskosität zunächst von 100 °C bis etwa 120 °C leicht an. Folgend erhöht sich die Viskosität rapide bis zum Übergang in den elastischen Bereich des Graphen bei etwa 132 °C. Damit ist die Aushärtung abgeschlossen. Der Startwert der Viskosität für Rezepturen mit hygroskopischen Additiven ist im Vergleich zu SMC 2 niedriger, was auf die Einlagerung von Wasser zurückzuführen ist. Die Viskosität des mit A 6 modifizierten SMC 2 steigt bereits ab 85 °C stark an. Der Übergang vom viskoelastischen in den elastischen Bereich der Kurve vollzieht sich vorzeitig bei 100 °C. Dies bestätigt die beschleunigende Wirkung des Additivs A 6 auf den Aushärtungsprozess. Die Viskosität des mit UP 9 bzw. UP 9 + A 6 modifizierten SMC 2 steigt schon zu Beginn an. Ein sprunghafter Anstieg vollzieht sich für SMC 2 + UP 9 + A 6 ab etwa 110 °C und für SMC 2 +

UP 9 ab etwa 115 °C. Der Übergang vom viskoelastischen in den elastischen Bereich des Graphen vollzieht sich für SMC 2 + UP 9 + A 6 bei etwa 120 °C und für SMC 2 + UP 9 bei etwa 130 °C. Die Viskosität am Ende des Aushärtungsprozesses ist für SMC 2, SMC 2 + UP 9 und SMC 2 + UP 9 + A 6 annähernd gleich groß. Im Gegensatz dazu ist die Viskosität für SMC 2 + A 6 gegen Ende des Aushärtungsprozesses geringfügig niedriger. Beim Übergang vom viskoelastischen in den elastischen Bereich ist die Temperatur für SMC 2 mit 132 °C und SMC 2 + UP 9 mit 130 °C annähernd gleich. Hingegen weisen SMC 2 + UP 9 + A 6 mit 120 °C und SMC 2 + A 6 mit 100 °C geringere Werte auf.

Aus der Viskositätsuntersuchung lassen sich zusammengefasst folgende Erkenntnisse ableiten:

- Die Modifizierung der SMC 2 Rezeptur mit den hygroskopischen Additiven UP 9, A 6 und UP 9 + A 6 senkt die Viskosität beim Anmischen des Bulks sowie bei der Reifephase des Prepregs.
- Weiterhin zeigt sich die reaktionsbeschleunigende Wirkung des Additivs A 6 bereits nach einer Reifephase von 4 Tagen in Randzonen des Prepregs und bei der dynamischen Viskositätsuntersuchung mit dem Platte-Platte-Viskosimeter.
- Für eine industrielle Anwendung muss die modifizierte SMC 2 Rezeptur angepasst werden.

DSC-Untersuchungen an den Materialien ergaben die in Abb. 147 dargestellten Ergebnisse.

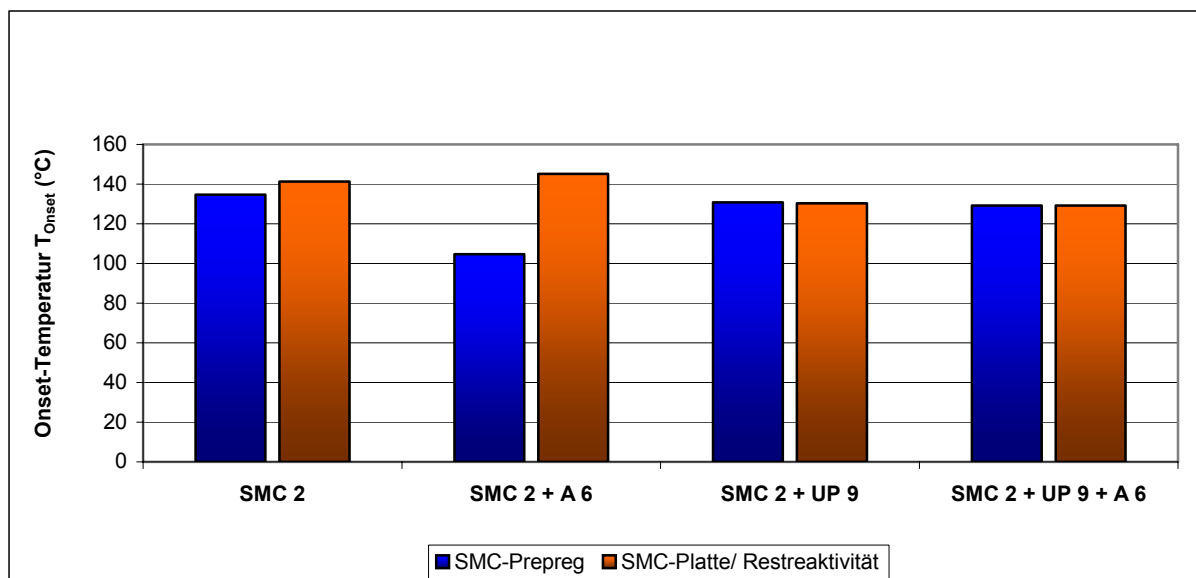


Abb. 147: Vergleich der Onsettemperatur verschiedener Rezepturen für die DSC-Messung am SMC-Prepreg und der SMC-Platte

Abb. 147 zeigt, dass im Vergleich zur Originalrezeptur SMC 2 die mit UP 9 und UP 9 + A 6 modifizierten Rezepturen keinen wesentlichen Unterschied der Onsettemperatur für den SMC-Bulk zeigen, die exotherme Reaktion startet bei etwa 132 °C. Im Gegensatz dazu beginnt die Härtungsreaktion der Rezeptur SMC 2+A6 bei etwa 105 °C. Das Additiv A 6 wirkt damit beschleunigend auf die gesamte Aushärtung.

Die Onsettemperatur des Reaktionspeaks nach dem Pressen der Platten liegt für die Modifikation mit UP 9 und UP 9 + A 6 bei etwa 130 °C. Im Gegensatz dazu liegt die Onsettemperatur der SMC 2-Rezeptur um 10 K höher bei etwa 140 °C. Eine Nachvernetzung der SMC-Platte mit dem Additiv A 6 setzt bei 145 °C ein und ist im Vergleich zur Onsettemperatur des Bulks SMC 2 + A 6 stark erhöht.

### c) Einfluss der Additive auf wichtige Werkstoffeigenschaften

Wie zu erwarten war, wirkt sich die beschleunigende Wirkung des Additivs A6 negativ auf die Festigkeit von SMC 2 aus.

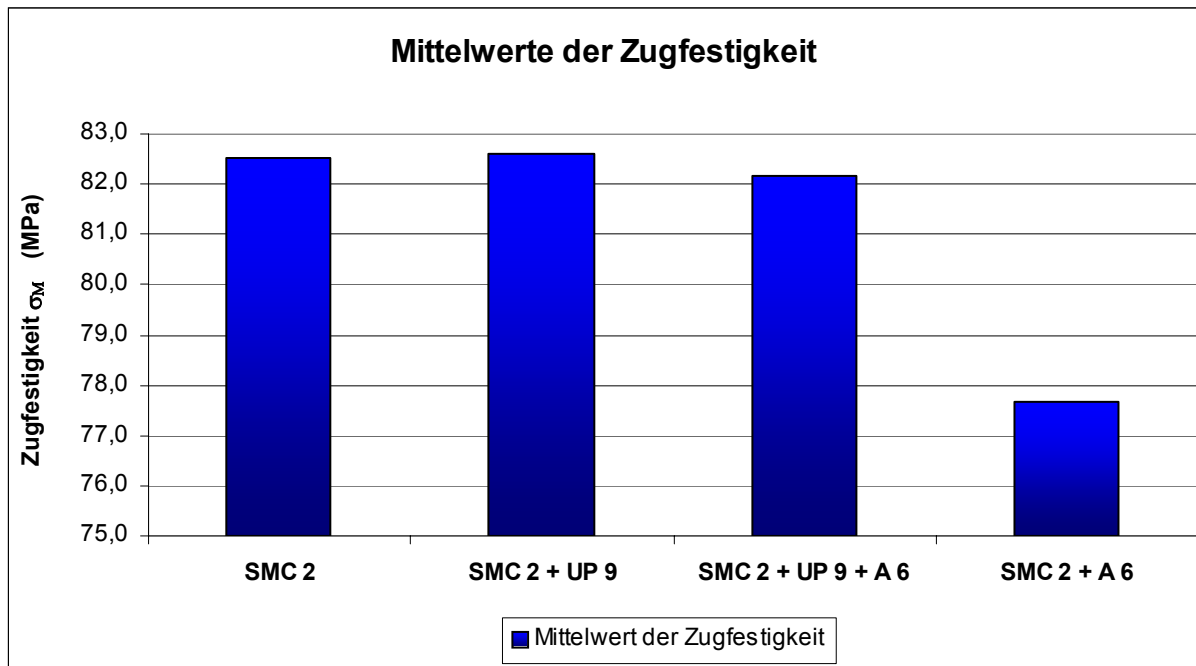


Abb. 148: Vergleich der mittleren Zugfestigkeit verschiedener SMC 2-Varianten

Die Mittelwerte der Varianten SMC 2, SMC 2 + UP 9 und SMC 2 + UP 9 + A 6 gleichen sich annähernd. Im Gegensatz dazu weist der Mittelwert des SMC 2 + A 6 mit 77,7 MPa eine deut-

lich geringere Festigkeit auf, was auf die erhöhte Einlagerung von Wasser hinweist. Dadurch entstehen beim Aushärten im Werkzeug Fehlstellen in Form von Poren. Diese Fehlstellen im Werkstoff sind schließlich die Ursache für das vergleichsweise frühzeitige Versagen im Zugversuch (Abb. 148).

Die Ergebnisse der ersten Untersuchungen an SMC-Platten zeigten, dass das Additiv A 6 aufgrund der stark hygroscopischen Wirkung für eine Verwendung als Antistatikadditiv in SMC nicht geeignet ist. Dagegen konnten mit UP 9 vergleichsweise gute Resultate erhalten werden, so dass sich die weiteren Versuche zur Überführung eines geeigneten Additivs in die Praxis ausschließlich auf UP 9 beschränkten. Im Fokus stand hierbei vor allem die weitere Verringerung der Additivmenge an UP 9 sowie eine Überprüfung des resultierenden Werkstoffverhaltens.

Dazu wurden SMC-Platten im SMC-Handverfahren, unter annähernd gleichen Bedingungen der maschinellen Produktion, mit Additivkonzentrationen UP 9 zwischen 1 bis 4 Gew.% gefertigt. Abb. 149 zeigt die Ergebnisse der Widerstandsmessungen an den gefertigten SMC-Platten nach Konditionierung im Normal- bzw. Trockenklima.

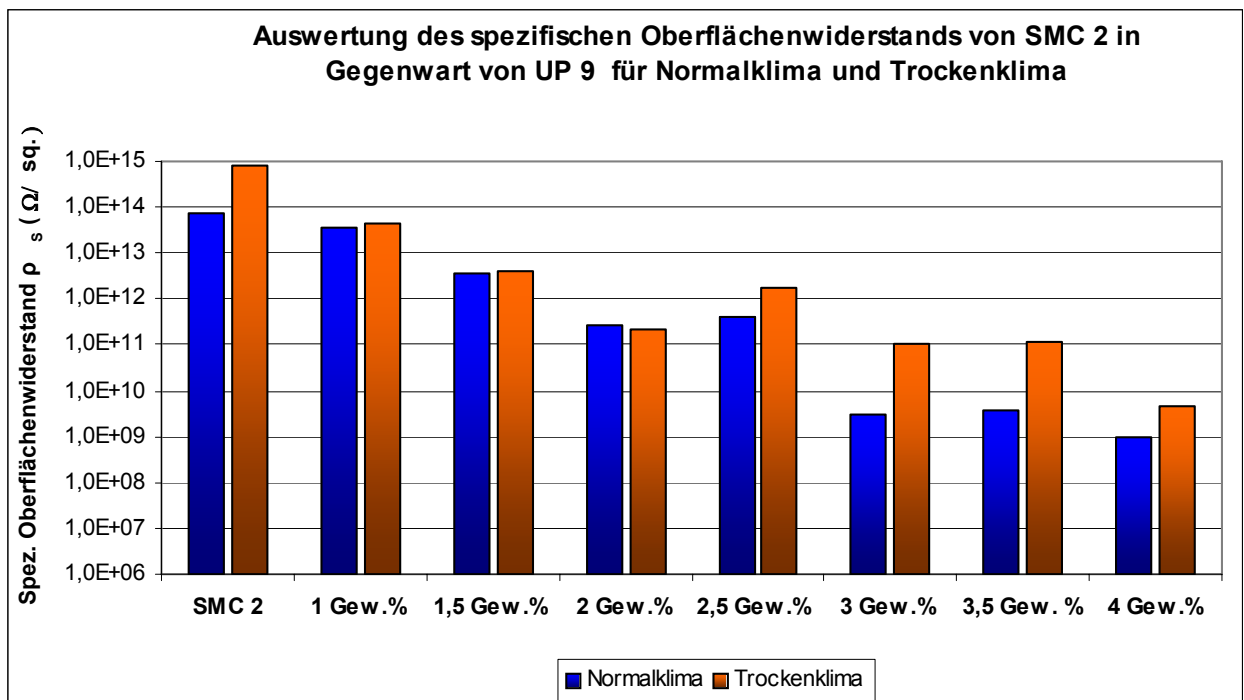


Abb. 149: Spezifischer Oberflächenwiderstand für die einzelnen Materialvarianten nach Konditionierung im Normal- und Trockenklima

Für normalklimatisierte Proben zeigt sich eine Perkolationsschwelle zwischen 2,5 Gew.% und 3,0 Gew.% UP 9. Oberhalb 3,0 Gew.% UP 9 sinkt der spezifische Oberflächenwiderstand nur noch schwach.

Das Langzeitverhalten von Platten aus der Rezeptur SMC 2 + 4 Gew.% UP 9 hinsichtlich der Permanenz der antistatischen Eigenschaften wurde durch Messung des spezifischen Oberflächenwiderstandes an SMC- Platten 1 Monat sowie 9 Monate nach der Fertigung bestimmt.

Der Vergleich in Abb. 150 zeigt deutlich, dass die Proben einen annähernd gleichen spezifischen Oberflächenwiderstand für beide Konditionierungsvarianten aufweisen. Die antistatische Wirksamkeit hat sich damit nach 9 Monaten Lagerdauer nicht verringert.

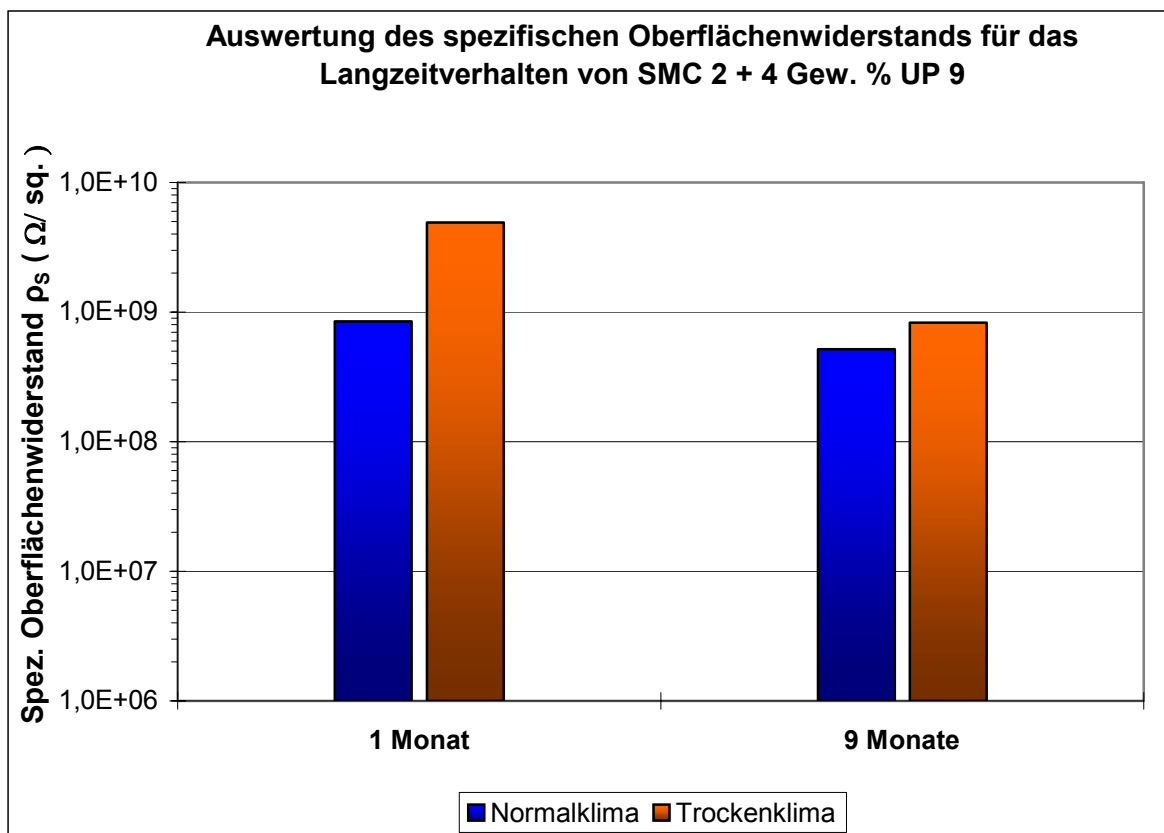


Abb. 150: Langzeitverhalten des Additivs UP 9 in SMC 2 Platten

Zum Einfluss der Additivmenge UP 9 auf den Reife- sowie den Aushärtungsprozess wurden wie bereits in vorangegangenen Untersuchungen Viskositätsmessungen sowie DSC-Analysen durchgeführt.

Die Viskositätsuntersuchung des SMC 2 und der modifizierten Rezepturen erfolgte in allen Fertigungsphasen.



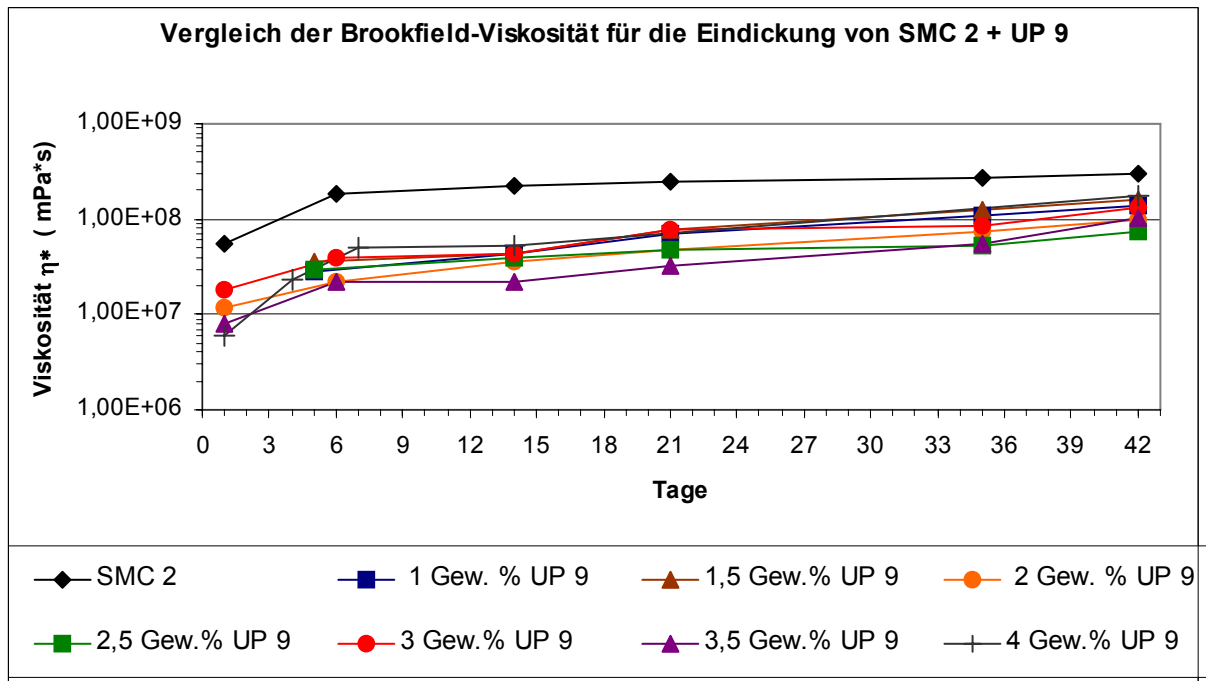


Abb. 151: Brookfield-Viskositäts-Messungen während der Reifephase

Die Messung der Viskosität zu diskreten Zeitpunkten bis zu 42 Tagen nach dem Anmischen zeigt für SMC 2 den erwarteten Eindickungsverlauf. Bereits fünf Tage nach dem Anmischen ist das SMC 2 Prepreg mit einer Viskosität  $\eta > 1 \cdot 10^8$  mPa·s verarbeitbar. Für die Varianten mit dem Additiv UP 9 zeigt sich ein annähernd gleicher Verlauf der Trendlinie bei einem niedrigeren Viskositätsniveau. Dabei ist eine Abhängigkeit des Masseanteils von UP 9 zur Viskosität nicht erkennbar.

Die subjektive Sichtprüfung der Eindickung wird nach der Reifephase vor dem Pressen ausgeführt. Diese erfolgte 4 bis 5 Tage nach der Herstellung der Prepregs. Bei der Feldprüfung wird die Schutzfolie des Prepregs abgezogen, dabei sollen keine oder wenig Reste des Bulks an der Folie anhaften.

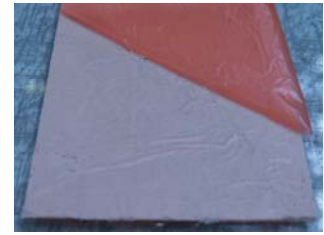
Die Abb. 152 zeigt eine repräsentative Übersicht der Sichtprüfung.



1-SMC 2 (Blindprobe)



2- SMC 2 + 1,0 Gew.-% UP 9

3- SMC 2 +  
1,5 Gew.-% UP 9

4-SMC 2 + 2,0 Gew.-% UP 9



5-SMC 2 + 2,5 Gew.-% UP 9

6-SMC 2 +  
3,0 Gew.-% UP 9

7-SMC 2 + 3,5 Gew.-% UP 9

Abb. 152: Sichtprüfung der SMC-Prepregs vor dem Pressen

Die Blindprobe ohne Additiv zeigt den Normreifenzustand eines SMC 2 Prepregs. Dieser besitzt eine lederartige Konsistenz, die Folie lässt sich ohne Rückstände vom Bulk abziehen. Für die mit UP 9 ausgerüsteten Prepregs werden abhängig von der Additivmenge unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Bis zu einer Einmischmenge von 2 Gew.% UP 9 lässt sich die Folie quasi ohne Rückstände abziehen. Das SMC 2 ist allerdings vergleichsweise weich, d.h. schlecht eingedickt. Ferner sind auf den Prepregs eine Schmierschicht und lokal Feuchtigkeitsansammlungen zu sehen. Deren Zusammensetzung ist ein Gemisch aus Lösemitteln des Prepregs. Ab einer Menge von 2,5 Gew.% UP 9 zeigen sich stärkere Rückstände des Bulks an der Folie, zusätzlich wird eine Delamination des Prepreg beobachtet. Fazit der Sichtprüfung ist, dass sich die Zunahme der Additivmenge nachteilig auf die Eindickungsreaktion auswirkt.

Eine weitere Sichtprüfung erfolgte 39 Tage nach der Herstellung der Prepregs. Dabei sollte analysiert werden, ob eine längere Dauer der Reifephase zu einer verbesserten Eindickung der

funktionalisierten Varianten führt. Die Ergebnisse dieser Prüfung sind in der Tab. 46 dokumentiert.

Tab. 46: Sichtprüfung der Eindickung von funktionalisierten Prepregs nach 39 Tagen

Versuch	Bemerkung
SMC 2 + 1,0 Gew.-% UP 9	Folie gut abziehbar, SMC noch sehr weich
SMC 2 + 1,5 Gew.-% UP 9	Folie gut abziehbar, SMC noch sehr weich
SMC 2 + 2,0 Gew.-% UP 9	Folie gut abziehbar, SMC noch sehr weich
SMC 2 + 2,5 Gew.-% UP 9	Folie schlecht abziehbar, glänzende Schmierschicht, pfützen-ähnlich
SMC 2 + 3,0 Gew.-% UP 9	Folie schlecht abziehbar, glänzende Schmierschicht, pfützen-ähnlich
SMC 2 + 3,5 Gew.-% UP 9	Folie schlecht abziehbar, glänzende Schmierschicht, pfützen-ähnlich

Bis zu einer Additivmenge von 2 Gew.% führt die längere Reifedauer zu einer Verbesserung des Reifezustands. Die Schmierschicht und lokale Flüssigkeitsansammlungen treten nicht auf. Dennoch ist der Reifezustand nicht ausreichend für eine Serienproduktion. Ab 2,5 Gew.% bleibt der Reifezustand gleichbleibend minderwertig. Um eine Serienproduktion zu ermöglichen, muss somit der Wasserhaushalt gesteuert werden.

Die Abb. 153 bis Abb. 154 zeigen ausgewählte Ergebnisse der DSC-Untersuchungen.

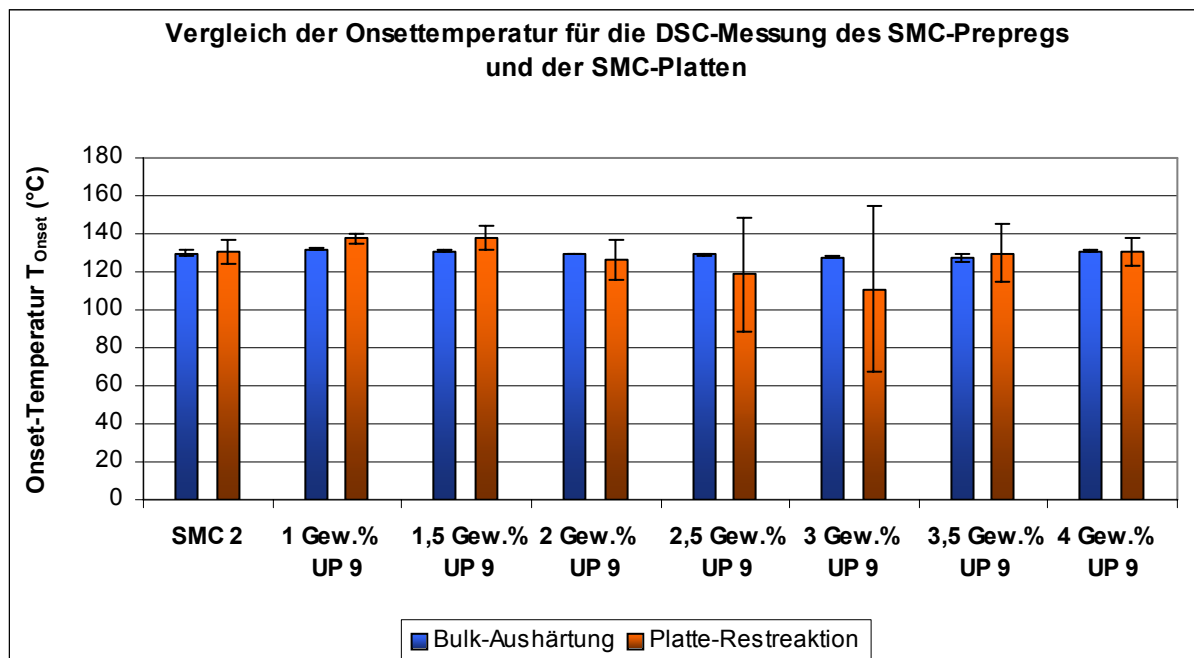


Abb. 153: Vergleich der Onsettemperaturen von Proben mit unterschiedlicher UP 9 Konzentration; DSC-Messung an SMC-Bulk und SMC-Platte

Im Vergleich zur Originalrezeptur SMC 2 zeigen die Proben mit verschiedenen Konzentrationen an UP 9 keinen wesentlichen Unterschied der Onsettemperaturen. Die Onsettemperaturen der Restreaktion in den Pressplatten sind mit denen der Aushärtungsreaktion vergleichbar und weisen nur zum Teil stärkere Abweichungen auf. Diese Abweichungen stehen in Beziehung zu hohen Standardabweichungen und resultieren vermutlich aus der inhomogenen Verteilung reaktiver Komponenten im Werkstoff. Die Abb. 154 zeigt den Vergleich der Lage der Temperatur des Reaktionsmaximums.

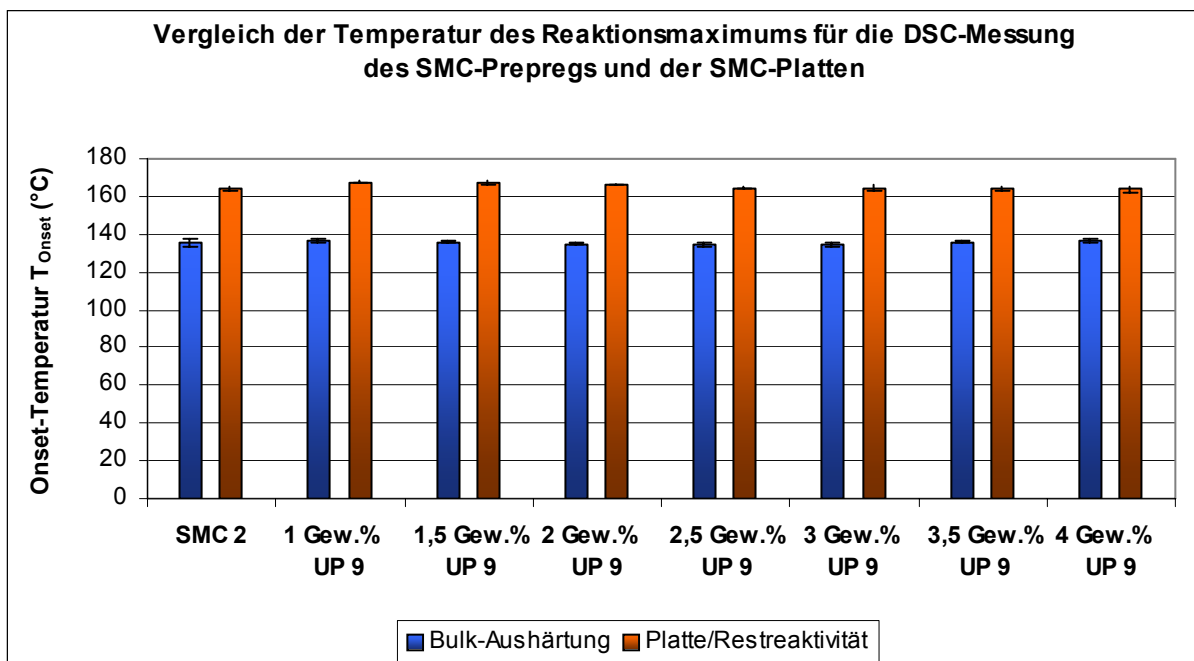


Abb. 154: Vergleich der Temperatur des Reaktionsmaximums von Proben mit unterschiedlicher UP 9 Konzentration; DSC-Messung an SMC-Bulk und SMC-Platte

Abb. 154 zeigt deutlich, dass die Additivmenge UP 9 keinen Einfluss auf die Lage der Temperatur des Reaktionsmaximums und somit auf die Reaktionsgeschwindigkeit besitzt.

Weiterhin wurde der Einfluss der eingesetzten Additivmenge auf wichtige Werkstoffeigenschaften untersucht.

Die Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung der SMC-Probekörper sind den Abb. 155 u. Abb. 156 zu entnehmen.

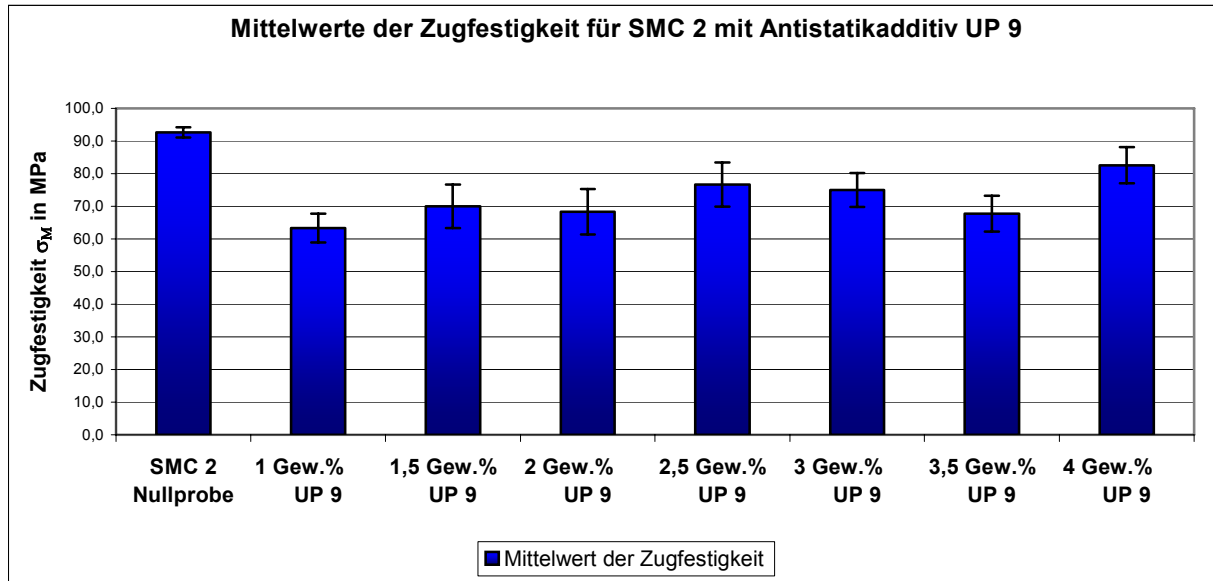


Abb. 155: Vergleich der mittleren Zugfestigkeiten der SMC 2-Varianten

Der Trend zeigt allgemein eine geringere Festigkeit für die mit dem Additiv UP 9 ausgerüsteten Varianten. Im untersuchten Konzentrationsbereich (1 – 4 Gew.% UP 9) ist eine direkte Korrelation von Festigkeit und Anteil UP 9 nicht erkennbar.

Als Ursache für die Abnahme der Zugfestigkeit sind Störungen durch Wasser- und/oder Lösemittelaustritt (1,2,4-Trichlorbenzol) während des SMC-Herstellungsprozesses zu diskutieren, da das Additiv in begrenztem Maße hygroskopisch ist bzw. in 1,2,4 Trichlorbenzol synthetisiert wird. Die Einlagerung von Flüssigkeit im SMC 2 während des Produktionsprozesses führt dann zur Bildung von Fehlstellen beim Aushärten der Prepregs im Werkzeug und damit zu einem früheren Versagen im Zugversuch.

Die Abb. 156 zeigt die Mittelwerte der Dehnung für die unterschiedlichen Materialvarianten.

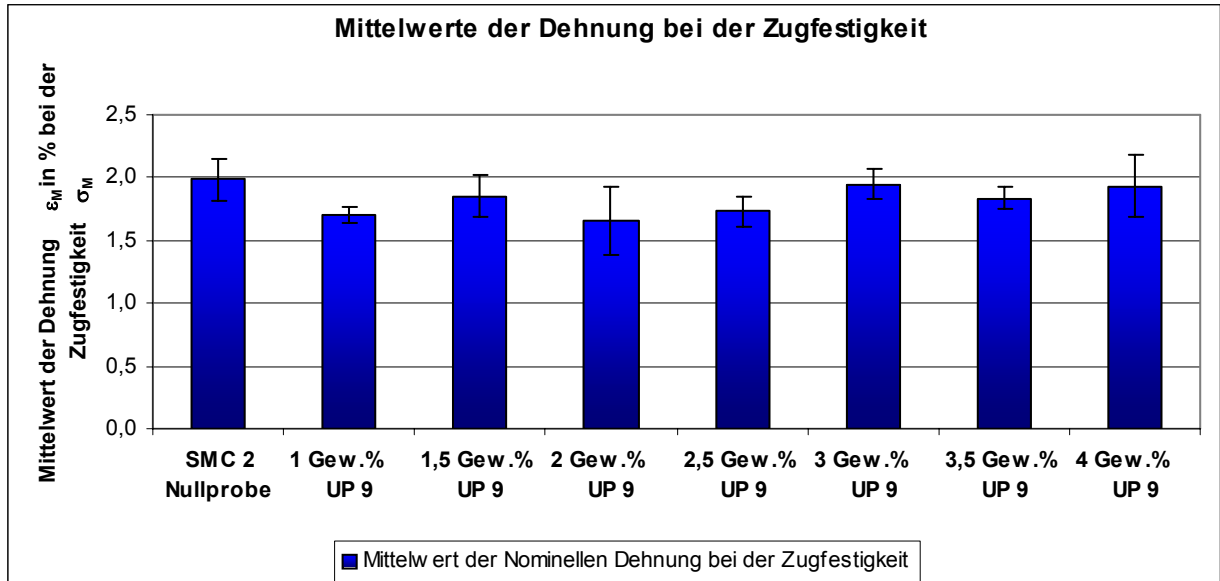


Abb. 156: Vergleich der mittleren Dehnung bei der Zugfestigkeit der SMC 2 Varianten

Die Dehnung für die Varianten mit UP 9 fällt im Vergleich zur SMC 2 Nullprobe z.T. etwas geringer aus. Unter Berücksichtigung der Fehlerintervalle ist eine kontinuierliche Abnahme der Dehnung mit steigendem Additivanteil an UP 9 im untersuchten Konzentrationsbereich (1 – 4 Gew.% UP 9) nicht erkennbar.

Abschließend wurden die intrinsisch modifizierten Probekörper pulverlackiert.

Als Pulverlacke kamen bei diesen Versuchen der farblose Acryllack Interpon 410 CZ003D sowie der melonengelbe Decklack Interpon 610 NE05573-1 der Firma AKZO NOBEL zum Einsatz. Die Lacke wurden im Koronaverfahren mit einer Spannung von 60 kV, einem Förderluftdruck von 2 bar und einem Steuerluftdruck von 0,5 bar verarbeitet. Die Aushärtung erfolgte im Umluftofen bei 140 °C/ 25 min.

Abb. 157 dokumentiert die mit dem Klarlack Interpon erzielten Beschichtungsergebnisse für die normalklimatisierten SMC 2-UP 9 Materialvarianten.

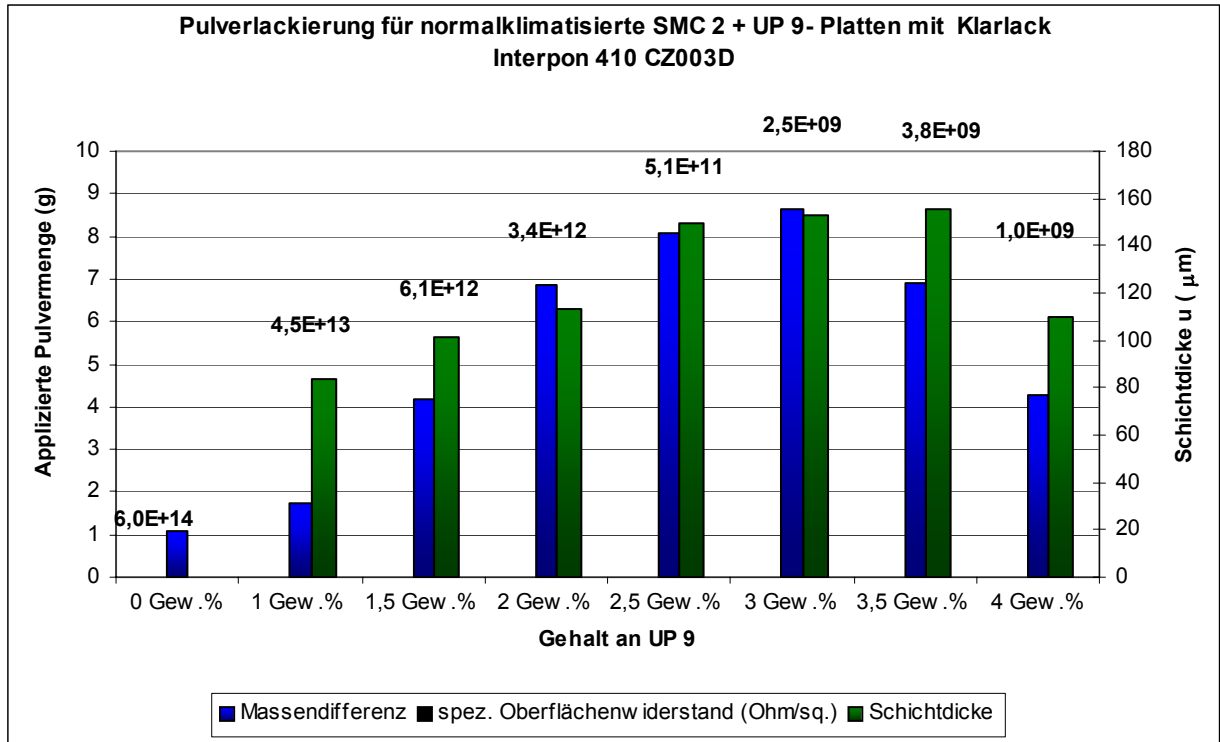


Abb. 157: Beschichtungsergebnisse mit Pulverlack (Klarlack Interpon) für die normalklimatisierten SMC 2-UP 9-Materialvarianten

Die SMC 2-Platte ohne Additiv weist nur partielle Abscheidungen von Pulver mit niedrigen Mengen auf.

Ab 1,5 Gew.% UP 9 ist eine geschlossene Pulverschicht sichtbar, allerdings sollte der Anteil an UP 9 nicht unter 2,5 Gew.% liegen, um eine ausreichende Pulverschichtdicke und damit letztlich Filmschichtdicke zu erzielen.

Abb. 158 zeigt die Ergebnisse für trockenklimatisierte SMC 2-Proben. Diese Proben wurden bei Raumtemperatur von 25 °C und 50 % rel. LF beschichtet.

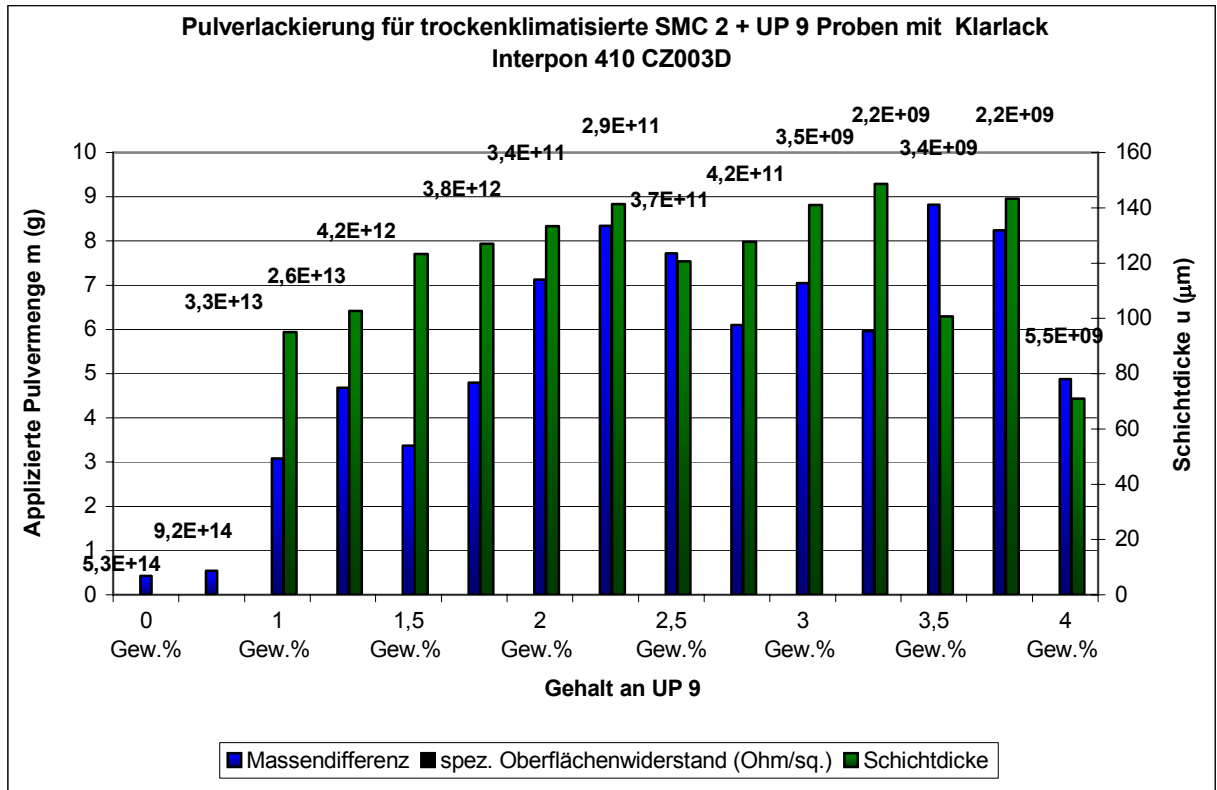


Abb. 158: Beschichtungsergebnisse bei Verwendung von Klarlack Interpon für die trockenklimatisierten SMC 2-UP 9 Materialvarianten

Die im Trockenklima mit dem intrinsischen Additiv UP 9 konditionierten Proben sind ebenfalls pulverlackierbar. Eine geschlossene Lackschicht entsteht bereits bei 1 Gew. % UP 9. Eine annähernd gleichbleibend hohe Pulverapplikationsmenge und Schichtdicke wird ab 2 Gew. % UP 9 beobachtet.

Abb. 159 zeigt die Ergebnisse für normalklimatisierte SMC 2-Proben, die mit dem melonengelben Decklack beschichtet wurden. Die Beschichtung erfolgte bei 24 °C und 53 % rel. Luftfeuchte.



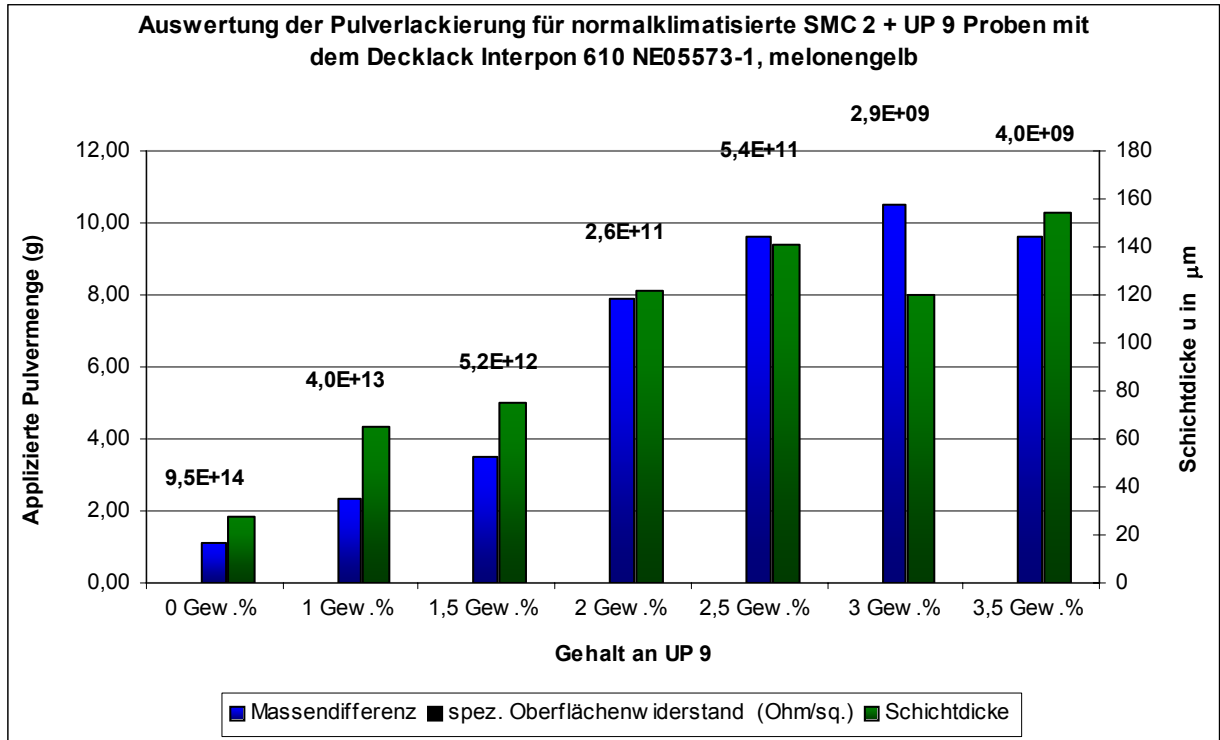


Abb. 159: Beschichtungsergebnisse bei Verwendung von Decklack Interpon (melonengelb) für die normalklimatisierten SMC 2-UP 9 Materialvarianten

Die mit dem intrinsischen Additiv UP 9 ausgerüsteten und im Normklima konditionierten Proben lassen sich auch mit dem melonengelben Decklack pulverlackieren. Eine messbare Schichtdicke erhält man bereits bei der Nullprobe. Eine geschlossene Lackschicht ist ab 1,5 Gew. % UP 9 zu beobachten. Eine annähernd gleichbleibend hohe Massendifferenz und Schichtdicke tritt ab 2,5 Gew. % UP 9 auf.

Die Abb. 160 zeigt die Sichtprüfung der mit dem melonengelben Decklack Interpon 610 NE05573-1 beschichteten SMC 2-Platten, aus der sich die Güte der Lackierung tendenziell beurteilen werden lässt.

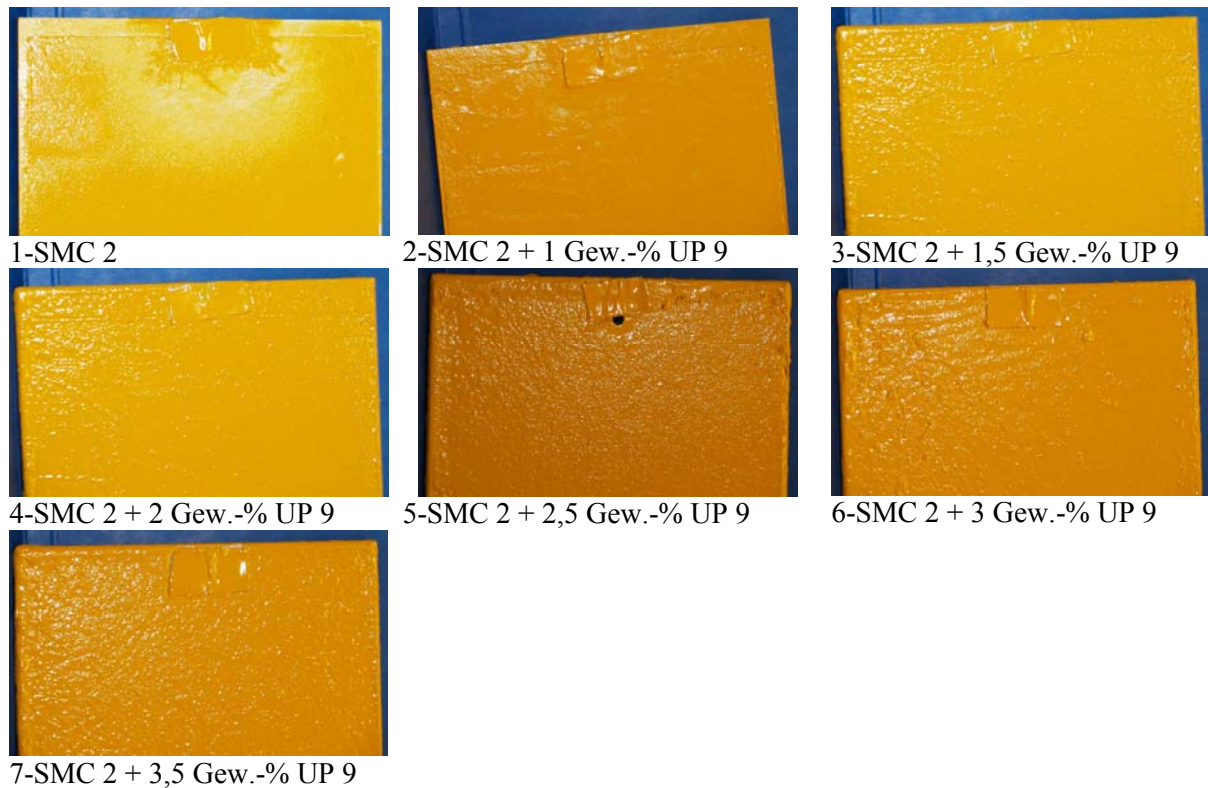


Abb. 160: Sichtprüfung der Beschichtungsergebnisse entsprechend Abb. 159

In der vernetzten Schicht sind mit Steigerung des Gewichtsanteils an Additiv UP 9 zunehmend Bläschen und Kantenausgasungen zu beobachten. Dagegen finden sich auf der beschichteten Oberfläche der Nullprobe SMC 2 im Gegensatz dazu nur wenige Störstellen in Form von Bläschen. Die Zunahme von Ausgasungen resultiert damit entweder vorrangig aus Wasser, das durch das Antistatikadditiv in die Rezeptur eingeschleppt oder oberflächlich auf der Platte absorbiert wurde oder ist durch eine Veränderung der Wasserbilanz in der Reifephase des SMC oder beidem bedingt. Über eine Temperung/ Elektronenstrahlbehandlung der SMC-Platten vor der Konditionierung/ Beschichtung in Zusammenhang mit einer Rezepturanpassung der SMC-Rezeptur sollte diese Problematik beherrschbar sein.

Aus den Ergebnissen der applizierten Pulvermenge über Massendifferenz und der Schichtdickenmessung pulverlackierter Proben sowie der Sichtprüfung Proben lassen sich folgende Erkenntnisse ableiten:

- Bei spezifischen Oberflächenwiderständen der Substrate von  $\rho_S < 1 \cdot 10^{10} \Omega/\square$  ist die Pulverlackierung sowohl mit pigmentiertem als auch Klarlack erfolgreich.
- Bei der Nutzung von Massendifferenz und Schichtdicke als Maß für die Perkolation wird eine Perkolationsschwelle von  $\rho_S = 1 \cdot 10^{12} \Omega/\square$  bei einem Anteil von 2 Gew.% bis 2,5 Gew.% UP 9 deutlich.
- Zur wirksamen antistatischen Funktionalisierung von SMC 2 Substraten ist ein Anteil von mindestens 2,5 Gew.-% UP 9 empfehlenswert.
- Die in Folge des Herstellungsprozesses und den hydrophilen Eigenschaften im UP 9 enthaltenen Lösemittel/ Wasser verursachen bei der Pulverlackierung eine deutliche Kantenausgasung und Bildung von Bläschen auf der Lackoberfläche, was im Sinne der Anwendung unerwünscht ist und perspektivisch durch entsprechende Maßnahmen (Anpassung Rezeptur, Verarbeitungsbedingungen) weitestgehend ausgeschlossen werden muss.

### 2.3.5 Antistatische Ausrüstung eines Primers

Neben einer intrinsischen Ausrüstung kann die antistatische Ausrüstung über den Auftrag einer Antistatikbeschichtung realisiert werden. Im Rahmen des Projektes wurde ein handelsüblicher Zweikomponenten-Hydro-Sperrprimer, der schon industriell als Grundierung für SMC 2 eingesetzt wird, mit Additiven ausgerüstet, die sich in Vorversuchen als geeignet erwiesen hatten. Als Substrat zur Beschichtung dienten SMC 2-Platten vom Projektpartner Mitras Composites Systems GmbH in Radeburg. Eine Verifizierung der Wirksamkeit der Additive erfolgt durch Perkolationsuntersuchungen sowie die Analyse des Oberflächenwiderstandes. Ferner dient die Gitterschnittanalyse zur Überprüfung der Haftfestigkeit des Primers auf der Oberfläche der SMC 2 Platten.

Zur antistatischen Ausrüstung des Primerlackes wurden Versuche mit den niedermolekularen Additiven A4, A 6 und A 7 durchgeführt (s. Abb. 161).

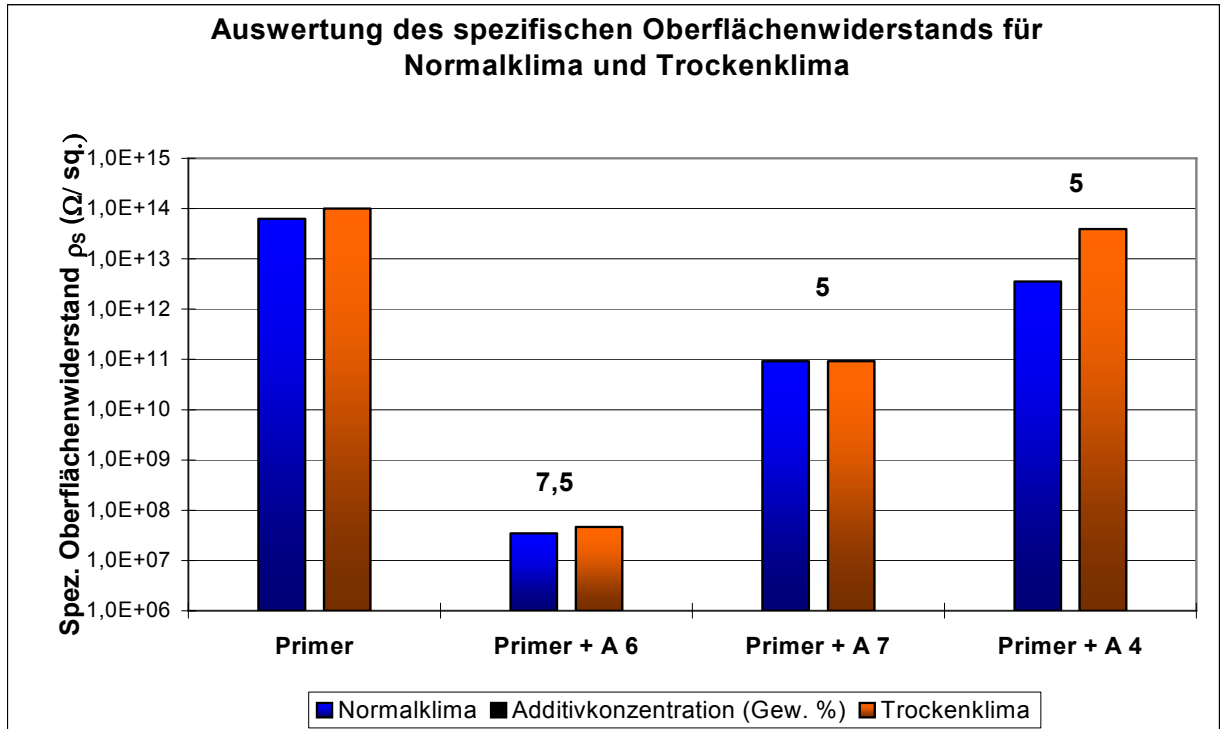


Abb. 161: Mittelwerte des spezifischen Oberflächenwiderstands für Normal- und Trockenklima

Im Vergleich zum nicht funktionalisierten Primer wird der spezifische Oberflächenwiderstand durch alle drei Additive abgesenkt. Jedoch erreicht nur das Additiv A 6 einen Wert im Bereich  $10^7 \Omega$ . Daraus folgt, dass eine weitere Reduzierung der Additivmenge mit A 6 möglich ist. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine erfolgreiche Pulverlackierung nur für Proben mit dem Additiv A 6 wahrscheinlich ist, die anderen Varianten scheiden aus. Wie Gitterschnittanalysen zeigten, beeinflusst das hygroskopische Additiv A 6 jedoch die Haftung des Lacks auf dem Substrat (SMC-Platte). Diese Probleme traten bei Verwendung der Additive A 4 und A 7 nicht auf. Zur Primermodifizierung sind weitere Versuche zu empfehlen.

## Zusammenfassung

Gegenstand der Arbeiten am IPF waren grundlegende Untersuchungen zur Aufklärung der Ursachen für die bis dato mangelhafte Lackierfähigkeit von SMC auf Basis ungesättigter Polyesterharze sowie chemische und technologische Lösungen zu deren Verbesserung.

Auf Basis von industriell hergestellten SMC-Substraten wurde zunächst eine umfangreiche Fehlerdiagnostik durchgeführt und ein Problemkatalog erarbeitet.

Bei den Arbeiten zeigte sich, dass die Harzmatte (Prepreg) unbedingt in die Untersuchungen mit einzubeziehen ist. Als Untersuchungsmethoden für diesen Zweck wurden insbesondere thermische Analysenmethoden sowie nicht-isotherme und isotherme Rheologiemessungen als sinnvoll evaluiert. Die Ergebnisse dieser Methoden wurden generell als Qualitätsmerkmal für alle eingehenden Chargen festgelegt.

Für die Charakterisierung der Lackierbarkeit von SMC-Oberflächen war es notwendig, physikalisch-chemische Methoden, wie die Kontaktwinkelmessungen, mit mikroskopischen und spektroskopischen Methoden zu kombinieren.

Es zeigte sich im Verlauf der Untersuchungen, dass insbesondere Benetzungsuntersuchungen mittels Kontaktwinkelmessungen und die topographische und morphologische Erfassung der Oberflächen mittels MicroGlider<sup>®</sup> wichtige Oberflächenparameter der SMC-Pressplatten/Pressteile lieferten.

Auf diese Weise wurden Zusammenhänge zwischen der Benetzbarkeit von SMC-Oberflächen und den Herstellungsbedingungen aufgezeigt. Daneben konnten mittels dieser Methode deutlich Inhomogenitäten der SMC-Oberfläche sowohl innerhalb einer Prüfplatte als auch von direkt nacheinander unter identischen Bedingungen hergestellten Proben quantifiziert werden. Die Topographie und die Morphologie der SMC-Oberfläche ließ sich mit Hilfe von MicroGlider<sup>®</sup>-Messungen sehr gut charakterisieren und von äußeren Einflüssen (Werkzeugoberfläche) separieren. Diese Untersuchungen ermöglichten eine Optimierung des Pressprozesses, ließen Schlussfolgerungen zur Anlagentechnik zu und flossen gleichzeitig in die Erarbeitung eines Strukturmodells ein.

Das Modell liefert für den Anwender eine Möglichkeit, die Herstellungsbedingungen für seine eigenen Qualitätsansprüche zu optimieren.

Die chemische Zusammensetzung der SMC-Oberflächen wurde mittels spektroskopischer Verfahren, wie XPS, FTIR-ATR und RAMAN, ermittelt. Es zeigte sich, dass insbesondere die FTIR-ATR- und Raman-Spektroskopie einen wichtigen Beitrag in Bezug auf die Anreicherung von SMC-Rezepturkomponenten in der Oberflächenregion und der Erfassung von chemischen Oberflächenheterogenitäten liefert. In Kombination mit Rasterkraftmikroskopie gelang zudem die Aufklärung der Wirkungsweise eines Multifunktionsadditivs.

Im Rahmen des Projektes wurden sieben SMC-Rezepturen unterschiedlicher Anwendungsfelder betrachtet. Dabei zeigte sich, dass Ergebnisse für eine Rezeptur nicht verallgemeinert werden können.

Über analytische Untersuchungen an industriell hergestellten SMC-Reaktometerplatten unterschiedlicher SMC-Rezepturen auf Basis ungesättigter Polyesterharze als auch an konkreten, unter industriellen Bedingungen hergestellten SMC-3D-Bauteilen wurde festgestellt, dass Masseverluste/ Emissionen und Nachvernetzungsreaktionen in Folge unvollständiger Aushärtung Hauptursachen für die Defektanfälligkeit dieser Bauteile im Beschichtungsprozess von SMC sind. Im Rahmen der thermischen Belastung des SMC-Substrats im Beschichtungsprozess konnte zudem nachgewiesen werden, dass sich die Oberflächeneigenschaften der gepressten Teile während der Nachhärtung und auch in Abhängigkeit von Rezepturbestandteilen z.T. drastisch ändern, was dann Auswirkungen auf die Beschichtungseigenschaften des Materials hat.

Eine Elektronenbehandlung mit höherer Strahlungsintensität ermöglicht dabei eine Nachvernetzung, die unter optimalen Bestrahlungsdosen zu einer kompletten Aushärtung (Bulkhärtung) der SMC-Bauteile innerhalb kurzer Zeit führt. Auf diese Weise lässt sich zudem das Ausgasen (Fogging) zumindest drastisch reduzieren oder gar vermeiden.

Weiterhin wurde gezeigt, dass eine Elektronenbehandlung in Luftatmosphäre unter geeigneten Bestrahlungsbedingungen neben der vollständigen Aushärtung des Pressteils parallel zu einer Funktionalisierung der SMC-Oberfläche und damit zu einer Hydrophilierung des Substrates führt, die über Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen wurde. Dies wirkt sich wiederum günstig auf Benetzung, Verlauf und Haftfestigkeit der Beschichtung aus.

Während die Applikation der zur Aushärtung erforderlichen Bestrahlungsdosis in einer Dosis in vielen Fällen zu einer drastischen Verschlechterung der Oberflächentopographie (Erhöhung der Oberflächenrauigkeit) führt, kann mittels Applikation der Gesamtdosis in Zyklen mit niedriger Einzeldosis der Oberflächenzustand nach dem Pressprozess erhalten bleiben oder sogar

eine gewisse weitere Reduktion der Oberflächenrauigkeit realisiert werden, was insbesondere für Class A-Oberflächen entscheidend ist.

Eine Elektronenbehandlung mit reduzierter Strahlungsintensität an Luft führt zur Ausbildung einer Sperrschicht (Randschichthärtung) kombiniert mit einer Hydrophilierung der Oberfläche. Im Gegensatz zur Bulkhärtung wird bei dieser Variante keine Durchhärtung erreicht und damit sind auch die Auswirkungen auf das Foggingverhalten begrenzt.

Sowohl für die Bulk- als auch für die Randschichthärtung sind die erforderliche Strahlungs-dosis und -intensität von der SMC-Rezeptur und den Pressbedingungen abhängig.

In Folge der Entwicklung kompakter Elektronenstrahlanlagen ist zu erwarten, dass dieser Prozessschritt auch mit vernünftigem Aufwand Inline-fähig realisierbar ist.

Die entwickelte Technologie wurde zum Patent angemeldet.

Wie analytische Untersuchungen vor dem Beschichtungsprozess zeigten, haben neben der Oberflächenbeschaffenheit nach dem Pressvorgang die verwendeten Vorbehandlungsmethoden einen entscheidenden Einfluss auf das Beschichtungsergebnis. Insbesondere wurde der Einfluss dieser Methoden auf die Oberflächeneigenschaften (Benetzbarkeit; Oberflächenmorphologie) aufgeklärt. Dazu wurde in Zusammenarbeit mit Wörwag, Polytec und den Instituten ZAFT und IPF ein umfassender Probenplan erstellt mit dem Ziel, die Haftfestigkeit und die Qualität der Lackoberfläche zu verbessern. Diese Matrix umfasste weiterhin die Nutzung der Elektronenstrahltechnologie und die Untersuchung der Wirkung eines Multifunktionsadditivs. Es wurde gefunden, dass die Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung, einschließlich der visuellen Begutachtung der SMC-Oberflächen und der thermischen Analyse, mit den Lackhaftfestigkeitstests korrelieren.

Da SMC-Materialien nicht elektrostatisch ableitend sind, dies aber Voraussetzung für eine elektrostatische Beschichtung, vorzugsweise mit ökologisch vorteilhaften Pulverlacken ist, wurden in weiteren Arbeiten neue Additive zur antistatischen Ausrüstung von SMC synthetisiert, welche die Nachteile etablierter Substanzen überwinden.

Insbesondere die intrinsische Ausrüstung von Class A-SMC 2 mit dem polymerbasierenden Additiv UP 9 machte eine ausreichende Absenkung des spezifischen Oberflächenwiderstandes/ Volumenwiderstandes von SMC möglich. Durch die reaktive Integration dieses Additivs in das Duromer-Netzwerk im Zuge der Vernetzungsreaktion wird eine permanente antistatische Ausrüstung erreicht, was durch Langzeituntersuchungen nachgewiesen wurde. Das Addi-

tiv ist unter Verarbeitungs- und Anwendungsbedingungen stabil, lagerstabil sowie von geringer Eigenfärbung, was insbesondere bei der Applikation heller Farben vorteilhaft gegenüber den etablierten dunklen Additiven wie Ruß oder CNT ist. Der Einfluss von UP 9 auf die Verdickungs- oder Vernetzungsreaktion im SMC-Herstellungsprozess sowie auf wichtige mechanische Materialeigenschaften der SMC-Platten ist zudem gering.

Das Additiv UP 9 und weitere im Rahmen des Projektes entwickelte polymere Additive sind somit grundsätzlich zur antistatischen Ausrüstung von SMC geeignet, was Gegenstand einer weiteren Patentanmeldung war.

Zur Realisierung einer prozesssicheren Pulverlackbeschichtung von antistatisch funktionalisierten SMC-Substraten unter Verwendung der neuen Polymeradditive sind allerdings noch weitere Arbeiten erforderlich, die insbesondere die Anpassung von SMC-Rezeptur und Verarbeitungsbedingungen betreffen.



## Veröffentlichungen

PPS, Februar 2009, Goa/ Indien:

„Influence of processing conditions on coat-ability of sheet molding compounds (SMC)“

Ph.D. Thesis, Technische Universität Dresden, Germany, 2009: Calvimontes, A. “Topographic Characterization of Polymer Materials at Different Length Scales and the Mechanistic Understanding of Wetting Phenomena”

29th FATIPEC CONGRESS, 2008, Ghent – Belgium.

“Modern non-destructive analytical methods for the surface characterization of Sheet Moulding Compounds (SMC)”

V International Conference on Science and Technology of Composite Materials, COMATCOMP 2009, San Sebastian, Spain.

“New advances for the topographic characterisation of Sheet Moulding Compounds”

Materials 2009, 2, 1084-1103:

“Advances for the Topographic Characterisation of SMC Materials”

Materials, under review

“Volumetrical characterisation of Sheet Moulding Compounds topography”

17. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium 21.-22.09. 2009: „Charakterisierung von SMC-Materialien mittels RAMAN- und Rasterkraftmikroskopie, , Tagungsband, ISBN 978-3-9812550-1-0, 123-124.

XXX. Fatipec Congress Genoa, November 2010 (Vortrag angenommen):

“A novel electron pretreatment technology of SMC-molds“

Progress in Organic Coatings (Sonderheft zum Fatipec Congress 2010)

Proceeding zur Publikation aufgefordert

“A novel electron pretreatment technology of SMC-molds“

## Literatur

- [1] Mitteilung der Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe AVG, Frankfurt, 2005
- [2] R. Burns, K. S. Gandhi, A. G. Hankin and B.M. Lynskey: Plast Polym. 43 (1975)
- [3] K. S. Gandhi, R. Burns, Journal of Polym. Science; 14 (1976) 793-811
- [4] R. Burns, B.M. Lynskey and K. S. Gandhi: Research Projects in Reinforced Plastics "Variability in Sheet molding compound", RPG Fourth Conference 1976
- [5] DIN 18820-2, März 1991, Laminate aus textilglasverstärkten ungesättigten Polyester- und Phenacrylatharzen für ungesättigte Bauteile GF-UP u. GF-PHA, Physikalische Kennwerte der Regellamine
- [6] DaimlerChrysler PB VWL 709
- [7] MS nach ( DIN EN ISO 20567-1
- [8] MS mit anschließender Bewitterung nach DBL 5400