ABSTRACT

The fact that long fibre reinforced thermoplastic composites (LFT) have higher tensile strength, modulus and even toughness, compared to short fibre reinforced thermoplastics with the same fibre loading has been well documented in literature. These are the underlying factors that have made LFT materials one of the most rapidly growing sectors of plastics industry. New developments in manufacturing of LFT composites have led to improvements in mechanical properties and price reduction, which has made these materials an attractive choice as a replacement for metals in automobile parts and other similar applications. However, there are still several open scientific questions concerning the material selection leading to the optimal property combinations. The present work is an attempt to clarify some of these questions. The target was to develop tools that can be used to modify, or to "tailor", the properties of LFT composite materials, according to the requirements of automobile and other applications.

The present study consisted of three separate case studies, focusing on the current scientific issues on LFT material systems. The first part of this work was focused on LGF reinforced thermoplastic styrenic resins. The target was to find suitable maleic acid anhydride (MAH) based coupling agents in order to improve the fibre-matrix interfacial strength, and, in this way, to develop an LGF concentrate suitable for thermoplastic styrenic resins. It was shown that the mechanical properties of LGF reinforced "styrenics" were considerably improved when a small amount of MAH functionalised polymer was added to the matrix. This could be explained by the better fibre-matrix adhesion, revealed by scanning electron microscopy of fracture surfaces. A novel LGF concentrate concept showed that one particular base material can be used to produce parts with different mechanical and thermal properties by diluting the fibre content with different types of thermoplastic styrenic resins. Therefore, this concept allows a flexible production of parts, and it can be used in the manufacturing of interior parts for automobile components.

The second material system dealt with so called hybrid composites, consisting of long glass fibre reinforced polypropylene (LGF-PP) and mineral fillers like calcium carbonate and talcum. The aim was to get more information about the fracture behaviour of such hybrid composites under tensile and impact loading, and to observe the influence of the fillers on properties. It was found that, in general, the addition of fillers in LGF-PP, increased stiffness but the strength and fracture toughness were decreased. However, calcium carbonate and talcum fillers resulted in different mechanical properties, when added to LGF-PP: better mechanical properties were achieved by using talcum, compared to calcium carbonate. This phenomenon could be explained by the different nucleation effect of these fillers, which resulted in a different crystalline morphology of polypropylene, and by the particle orientation during the processing when talc was used. Furthermore, the acoustic emission study revealed that the fracture mode of LGF-PP changed when calcium carbonate was added. The characteristic acoustic signals revealed that the addition of filler led to the fibre debonding at an earlier stage of fracture sequence when compared to unfilled LGF-PP.

In the third material system, the target was to develop a novel long glass fibre reinforced composite material based on the blend of polyamide with thermoset resins. In this study a blend of polyamide-66 (PA66) and phenol formaldehyde resin (PFR) was used. The chemical structure of the PA66-PFR resin was analysed by using small molecular weight analogues corresponding to PA66 and PFR components, as well as by carrying out experiments using the macromolecular system. Theoretical calculations and experiments showed that there exists a strong hydrogen bonding between the carboxylic groups of PA66 and the hydroxylic groups of PFR, exceeding even the strength of amide-water hydrogen bonds. This was shown to lead to the miscible blends, when PFR was not crosslinked. It was also found that the morphology of such thermoplastic-thermoset blends can be controlled by altering ratio of blend components (PA66, PFR and crosslinking agent). In the next phase, PA66-PFR blends were reinforced by long glass fibres. The studies showed that the water absorption of the blend samples was considerably decreased, which was also reflected in higher mechanical properties at equilibrium state.

KURZFASSUNG

Wie man aus zahlreichen Untersuchungen und Anwendungsbeispielen entnehmen kann, besitzen langfaserverstärkte Thermoplaste (LFT) eine bessere Zugfestigkeit, Biege- und Schlagzähigkeit im Vergleich zu kurzfaserverstärkten Thermoplasten. Die Vorteile in den mechanischen Eigenschaften haben die LFT zu einem schnellwachsenden Bereich in der Kunststoffindustrie gemacht. Neue Entwicklungen in Bereich der Herstellung von LFT haben für zusätzliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften sowie eine Preisreduzierung der Materialien in den vergangenen Jahren gesorgt, was die LFT zu einer attraktiven Wahl u.a. als Ersatz von Metallen in Automobilteilen macht. Es stellen sich allerdings immer noch einige offene wissenschaftliche Fragen in Bezug auf z.B. die Materialbeschaffenheit, um optimale Eigenschaftskombinationen zu erreichen. Die vorliegende Arbeit versucht, einige dieser Fragen zu beantworten. Ziel war es, Vorgehensweisen zu entwickeln, mit denen man die Eigenschaften von LFT gezielt beeinflussen und so den Anforderungen von Automobilen oder anderen Anwendungen anpassen oder „maßschneidern“ kann.

Die vorliegende Arbeit besteht aus drei Teilen, welche sich auf unterschiedliche Materialsysteme, angepasst an den aktuellen Bedarf und das Interesse der Industrie, konzentrieren.

Der erste Teil der Arbeit richtet sich auf die Eigenschaftsoptimierung von langglasfaserverstärkten (LGF) thermoplastischen Styrolcopolymeren und von Blends aus diesen Materialien. Es wurden passende, auf Maleinsäureanhydride (MAH) basierende Kopplungsmittel gefunden, um die Faser-Matrix-Haftung zu optimieren. Weiterhin wurde ein LGF Konzentrat entwickelt, welches mit verschiedenen thermoplastischen Styrolcopolymeren kompatibel ist und somit als „Verstärkungsadditiv“ eingesetzt werden kann.

Das Konzept für ein neues LGF-Konzentrat auf Basis des kompatiblen Materialsystems konzentriert sich insbesondere darauf, dass ein Basismaterial für die Herstellung von Bauteilen bereit gestellt werden kann, mit dessen Hilfe gezielt verschiedene mechanische und thermomechanischen Eigenschaften durch das Zumischen von verschiedenen Styrolcopoylmeren und Blends verbessert werden können. Dieses Konzept ermöglicht eine sehr flexible Produktion von Bauteilen und wird seine Anwendung bei der Herstellung von Bauteilen u.a. im Interieur von Autos finden.

Das zweite Materialsystem basiert auf sogenannten hybriden Verbundwerkstoffen, welche aus Langglasfasern und mineralischen Füllstoffen wie Kalziumkarbonat und Talkum in einer Polypropylen (PP) - Matrix zusammengesetzt sind. Ziel war es, durch detaillierte bruchmechanische Analysen genaue Informationen über das Bruchverhalten dieser hybriden Verbundwerkstoffe bei Zug- und Schlagbelastung zu bekommen, um dann die Unterschiede zwischen den verschiedenen Füllstoffen in Bezug auf ihre Eigenschaften zu dokumentieren. Es konnte beobachtet werden, dass bei Zugabe der Füllstoffe zum LGF-PP normalerweise die Steifigkeit weiter verbessert wurde, jedoch die Festigkeit und Schlagzähigkeit abnahmen. Weiterhin zeigten die verschiedenen Füllstoffe wie Kalziumkarbonat und Talkum unterschiedliche mechanische Eigenschaften auf, wenn sie zusammen mit LGF Verstärkung eingesetzt wurden: Bei der Zugabe von Talkum wurde u.a. eine deutlich bessere Schlagzähigkeit als bei der Zugabe von Kalziumkarbonat festgestellt. Dieses Phänomen konnte durch das unterschiedliche Nukleierungsverhalten des PPs erklärt werden, welches in einer unterschiedlichen Kristallmorphologie von Polypropylen resultierte. Weiterhin konnte man durch Messungen der akustischen Emmissionen während der Zugbelastung eines bruchmechanischen Versuchskörpers aufzeigen, dass die höhere Bruchzähigkeit von LGF-PP ohne Füllstoffe daraus resultiert, dass Faser-Pullout schon bei geringeren Kräften vorhanden war.

Im dritten Materialsystem war es das Ziel, eine neue Gruppe von langglasfaserverstärkten Thermoplasten zu entwickeln, welche auf einer Mischung aus Polyamid und duroplastischen Kunststoffen oder Harzen basiert. Die Untersuchungen wurden anhand einer Mischung aus Polyamid-66 (PA66) und Phenolformaldehyd-Harz (PFR) durchgeführt. Die chemische Struktur des PA66-PFR Systems wurde mit Modellmaterialien mit ähnlichem chemischen Aufbau untersucht. Theoretische Berechnungen und experimentelle Untersuchungen weisen auf, dass eine starke Wasserstoffverbindung zwischen der Carboxylgruppe von PA66 und der Hydroxylgruppe von PFR vorhanden ist, welche sogar die Stärke von Amid-Wasserstoff-Bindungen übersteigt. Dies konnte mit Mischungen aufgezeigt werden, bei denen PFR nicht chemisch vernetzt wurde. Es wurde weiterhin festgestellt, dass die Morphologie dieser thermoplastischen Blends mit Duroplasten anhand des Verhältnisses der Bestandteile und der Menge der vernetzenden Reaktionspartner kontrolliert werden kann. In einem weiteren Schritt wurden diese PA66-PFR Mischungen mit Langglasfasern verstärkt. Die Versuche ergaben eine Reduzierung der Wasseraufnahme und damit verbundene, bessere mechanische Eigenschaften.