

Charakterisierung von Epoxidharz- formulierungen für Verbundwerkstoffe

Einfluss von Aushärtegrad und Aushärteweg

CHARACTERIZATION OF EPOXY RESIN FORMULATIONS FOR COMPOSITES

Influence of curing degree and curing method

Markus Wolfahrt

Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der montanistischen Wissenschaften



Montanuniversität Leoben
Februar 2009

Gutachter: O. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold W. Lang
Ao. Univ.-Prof. Dr.phil. Johannes K. Fink

ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, Februar 2009

(Markus Wolfahrt)

Die vorliegende Dissertation wurde im K_{plus}-Projekt „Optimization of resin formulations for advanced polymer matrix composites for commercial applications - A systematic approach“ (Projekt-Nr.: I-1.9) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms K_{plus} des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung des Instituts für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben (Leoben, A) und der ISOVOLTA AG (Werndorf, A) sowie der FACC AG (Ried im Innkreis, A) erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

DANKSAGUNG

Zunächst gilt mein Dank meinem Betreuer Herrn O. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Reinhold W. Lang für seinen persönlichen Einsatz im Zusammenhang mit der Gründung und dem Ausbau der Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL). Damit schuf er die Voraussetzung dafür, dass ich mein bereits während der Diplomarbeit unter seiner Anleitung erworbenes Wissen auf dem Gebiet der polymeren Faserverbundwerkstoffe im Rahmen des dieser Dissertation zugrunde liegenden Forschungsprojektes erweitern und vertiefen konnte. Seine fachliche Kompetenz und die aus zahlreichen Diskussionen entstanden konstruktiven Hinweise trugen darüber hinaus wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Bedanken möchte ich mich auch für die Begutachtung der vorliegenden Dissertation. Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. phil. Johannes Fink danke ich für das entgegengebrachte Interesse an meiner Arbeit sowie für seine Bereitschaft zur Übernahme der Zweitbegutachtung.

Bei Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pilz möchte ich mich nicht nur für die unzähligen Fachdiskussionen und die daraus entstandenen Anregungen und Ideen bedanken, sondern auch dafür, dass ich von seiner Erfahrung und Kompetenz in der Abfassung wissenschaftlicher Texte profitieren konnte. Darüber hinaus danke ich ihm für die wertvollen Hinweise im Zusammenhang mit der kritischen Durchsicht der schriftlichen Erstfassung der Arbeit.

Wesentliche Beiträge zu dieser Dissertation leisteten auch Dipl.-Ing. Andreas Schwarz, Dipl.-Ing. Edgar P. Flaggel, Dipl.-Ing. Christian Bandion und Robert Karpf, die einen Teil der in dieser Arbeit verwendeten Daten im Rahmen ihrer von mir mitbetreuten Studien- und Diplomarbeiten generiert haben.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben sowie der Polymer Competence Center Leoben GmbH sei an dieser Stelle für die menschlich kollegiale Arbeitsatmosphäre gedankt. Insbesondere Frau Michaela Ersl und Frau Serafine Janisch leisteten hierzu einen wesentlichen Beitrag. Außerdem gilt mein Dank Herrn Jürgen Föttinger für die Herstellung zahlreicher für die Versuche benötigten Prüfkörper sowie Herrn „Kollega“ Walter Rath für die Erstellung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. Großer Dank gebührt Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pinter und Dipl.-Ing. Dr. mont. Zoltan Major, die mir stets alle im Rahmen der

bruchmechanischen Versuche auftretenden Fragen beantworteten sowie den Herren Dipl.-Ing. Dr.mont. Gernot Oreski und Dipl.-Ing. Jörg Fischer, die mir bei der Durchführung der infrarot-spektroskopischen Versuche bzw. bei der Aufbereitung der entsprechenden Messdaten behilflich waren.

Ganz besonders danken möchte ich aber meinen Bürokolleginnen Dipl.-Ing. Dr.mont. Barbara-Annette Zahnt und Dipl.-Ing. Dr.mont. Katharina Resch für die zahlreichen beruflichen Diskussionen und die daraus entstanden Anregungen für diese Arbeit. Auch danke ich „meinen Damen“ für ihre Freundschaft und den wertvollen Gedankenaustausch nicht nur zu beruflichen Themen. Insbesondere Katharina hat viel über die Eisenbahn erfahren, während ich nun die Fachausdrücke im Golfsport beherrsche.

Der Firma ISOVOLTA AG (Werndorf, A) danke ich für die zur Verfügung gestellten lösungsmittelfreien Einzelkomponenten der untersuchten Epoxidharzformulierungen. Dipl.-Ing. Dr.techn. Albert K. Plessing, Dipl.-Ing. Werner Krumlacher und Dipl.-Ing. René Eugen haben mir in zahlreichen Diskussion stets alle aufgetretenen werkstoff-spezifischen Fragen rasch und unbürokratisch beantwortet. Weiters danke ich der Firma FACC AG, und hier insbesondere Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Billinger sowie Frau Dipl.-Ing. Elisabeth Ladstädter nicht nur für die zur Verfügung gestellten Epoxidharzsysteme sondern vor allem für die vielen konstruktiven fachlichen Gespräche.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern, Edda und Hermann, für die Ermöglichung meines Lebens- und Bildungsweges aber auch für die permanente Unterstützung und den Rückhalt in den letzten 34 Jahren bedanken. Danken möchte ich auch meiner Schwester Manuela und meinem Bruder Stefan für die gut gemeinten „Ermahnungen“ in den letzten Monaten. Zu guter Letzt danke ich von ganzem Herzen meiner Verlobten Martina sowie unseren Kindern Tobias und Patrick für ihre Liebe sowie insbesondere für ihren Beistand und die entgegengebrachte Nachsicht während der schriftlichen Abfassung der vorliegenden Dissertation.

KURZFASSUNG

Aufgrund ihres herausragenden mechanischen Eigenschaftsprofils, das sich durch hohe Festigkeit und Steifigkeit bei gleichzeitig niedriger Dichte auszeichnet, werden polymere Hochleistungs-Faserverbundwerkstoffe als Konstruktionsmaterialien in Leichtbauanwendungen, insbesondere in Primär- und Sekundärstrukturen von Passagierflugzeugen, erfolgreich eingesetzt. Entscheidende Kriterien in Hinblick auf die ingenieurmäßige Auslegung und den zuverlässigen Einsatz von Faserverbundbauteilen sind dabei unter anderem die Druckfestigkeit sowie die Schadenstoleranz und das Ermüdungsverhalten, wobei diese Kenngrößen wesentlich von den Eigenschaften des Matrixharzes mitbestimmt werden. Die Analyse unterschiedlicher Einflussfaktoren, wie die Zusammensetzung von Einsatzstoffen und Harzformulierungen, Verarbeitungs- und Aushärtungsbedingungen sowie Aushärtungsgrade und Feuchtigkeitsgehalte auf die mechanischen Eigenschaften gehärteter Reinharze ist daher von grundlegender Bedeutung.

Dementsprechend lag eine Hauptzielsetzung dieser Dissertation zunächst in der systematischen und umfassenden Aufklärung der Zusammenhänge zwischen dem Aushärtegrad (Umsatz) sowie dem Aushärteweg und der für Hochleistungsverbundwerkstoffe wesentlichen Matrixeigenschaften (Reinharz-Schlüsseleigenschaften) Speichermodul in Abhängigkeit von der Temperatur, Glasübergangstemperatur und kritischer Energiefreisetzungsrates kommerziell verfügbarer Epoxidharz-Matrixsysteme im Trocken- und Feuchtzustand. Neben thermo-kalorimetrischen Basisuntersuchungen zur Beurteilung des Aushärtungsverhaltens und des Aushärtegrades mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie bildeten die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) unter 3-Punkt-Biege- und unter Torsionsbelastung sowie bruchmechanische Untersuchungen das zentrale Element der prüfmethodischen Umsetzung. Während die dynamisch-mechanischen Versuche zur Erfassung der thermo-mechanischen Speichermodulverläufe $E_f'(T)$ bzw. $G_{to}'(T)$, die als Basis für die Ermittlung der Speichermodulwerte $E_f'(23)$ bei einer Prüftemperatur von 23 °C bzw. $G_{to}'(30)$ bei einer Prüftemperatur von 30 °C und der entsprechenden Glasübergangstemperaturen T_g^f und T_g^{to} (Onsetwerte), durchgeführt wurden, waren die bruchmechanische Versuche auf die experimentelle Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrates G_{IC} auf Basis der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM) ausgerichtet. Ein weiteres Ziel

bestand darin, durch eine analoge Werkstoffcharakterisierung die Übertragbarkeit der an Reinharzen („Reinharzebene“) ermittelten Ergebnisse auf die Faser-Verbundwerkstoffe („Laminebene“) in Abhängigkeit vom Aushärtegrad sowie vom Feuchtegehalt zu überprüfen.

Für die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Reinharz-Schlüsseleigenschaften wurden zwei nicht stöchiometrische Epoxidharzsysteme (mit Harzüberschuss), ausgewählt. Durch die entsprechende Wahl der Härtungsparameter hinsichtlich Temperatur und Zeit war es möglich, die erforderlichen Kennwerte über einen ausgedehnten Aushärtegradbereich von ca. 70 bis 100 % sowohl im trockenen als auch im feuchten Werkstoffzustand zu quantifizieren. Im Trockenzustand war für die Epoxidharze ein kontinuierlicher Anstieg der Glasübergangstemperaturen ausgehend von ca. 80 °C auf ca. 215 °C festzustellen. Im Gegensatz dazu führte die Zunahme des Aushärtegrades im zugrunde gelegten Umsatzbereich zu einem Abfall der Speichermodulwerte, der für $E_f'(23)$ ca. 680 MPa und für $G_{to}'(30)$ ca. 300 MPa betrug. Die umsatzabhängigen Verläufe der kritischen Energiefreisetzungsrates beider Werkstoffe wiesen hingegen einen Anstieg der Werte bis zu einem Aushärtegrad von etwa 83 % bzw. 85 % auf, dem sich bis zur vollständigen Härtung ein Plateau mit mittleren Werten von 0,15 kJ/m² bzw. 0,13 kJ/m² anschließt. Im Feuchtzustand zeigten beide Werkstoffe erwartungsgemäß eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur in Richtung niedrigerer Temperaturen, sowie eine Abminderung des $E_f'(23)$ - und $G_{to}'(30)$ -Modulniveaus und eine teilweise deutliche Anhebung des G_{IC} -Plateaus.

Der Einfluss des Aushärteweges auf die Reinharz-Schlüsseleigenschaften wurde an den bereits oben erwähnten Harzsystemen sowie an einer nicht stöchiometrischen Epoxidharzformulierung (mit Härterüberschuss) untersucht. Für die Versuche standen getrocknete Prüfkörper zur Verfügung, die durch zweistufige Härtung (Vorhärtung und abschließende Härtung) und einstufige Härtung (Direkthärtung ohne Vorhärtung) hergestellt wurden. Thermo-kalorimetrische Untersuchungen ergaben, dass die gewählten Härtungswege zum jeweils gleichen Aushärtezustand (vollständige Härtung) führen. Für die zwei nicht stöchiometrischen Epoxidharzsysteme (mit Harzüberschuss) war keine Änderung der Schlüsseleigenschaften durch den Härtungsweg festzustellen. Andererseits zeigte die vergleichende Gegenüberstellung der Ergebnisse aus der dynamisch-mechanischen Analyse unter 3-Punkt-Biege- und Tor-

sionsbelastung sowie den bruchmechanischen Versuchen für die einstufige Härtung des Epoxidharzsystems mit Härterüberschuss höhere Werte für die Speichermoduln und die kritische Energiefreisetzungsrates in Bezug auf die entsprechenden Kennwerte der zweistufigen Härtung. Demnach lagen der Speichermodul $E_f'(23)$ mit 3480 MPa (zweistufige Härtung: 2980 MPa) auf einem deutlich höheren und der Speichermodul $G_{10}'(30)$ mit 890 MPa (zweistufige Härtung: 830 MPa) auf einem geringfügig höheren Niveau. Für die kritische Energiefreisetzungsrates wurde ein Anstieg der Werte von 0,74 kJ/m² (zweistufige Härtung) auf 1,16 kJ/m² (einstufige Härtung) ermittelt. Der Einfluss des Aushärteweges auf die Schlüsseleigenschaften ist vermutlich mit der nicht ausreichenden Auflösung des aminischen Härter bei der ersten Stufe der zweistufigen Aushärtung und einer anderen Netzwerkbildung in der Härtungsstufe 2 zurückzuführen.

Aus analogen Untersuchungen an Laminatprüfkörpern konnte eine gute Übertragbarkeit der umsatzabhängigen Verläufe der Reinharz-Schlüsseleigenschaften auf die in dieser Arbeit untersuchten Kohlenstofffaserverbundwerkstoffe mit quasi-unidirektionaler Faseranordnung sowohl für den trockenen als auch für den feuchten Werkstoffzustand festgestellt werden. Die verwendete Prüf- und Auswertemethodik an gehärteten Reinharzen ist demnach grundsätzlich geeignet eine effiziente Werkstoffcharakterisierung von Harzformulierungen für Hochleistungs-Verbundanwendungen unter Nutzung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen (Reinharz - Laminebene) für unterschiedliche Werkstoffzustände (Trocken- und Feuchtzustand) durchzuführen. Darüber hinaus bieten die Untersuchungen an Reinharzen wesentliche Vorteile die sich vor allem in einem deutlich verringerten Aufwand für die Prüfkörperherstellung und die Prüfdurchführung darstellen.

ABSTRACT

As a result of their high specific strength and stiffness, advanced polymer-matrix composites have been successfully applied as construction materials for lightweight structures, in particular for primary and secondary structures in commercial transport aircrafts. However, for the composite behaviour under compressive loads and under impact and fatigue loading conditions, the properties of the polymer matrix are of significant importance. Hence, the analysis of different influential factors such as raw material constituents and resin formulations, the processing and cure conditions as well as the curing degrees and moisture contents on the mechanical properties of cured neat resins is necessary.

The main objective of this work was, first to clarify the complexities of the degree of cure and the curing path on the key neat resin properties for advanced polymer matrix composites. These include storage modulus as a function of temperature, glass transition temperature and fracture energy using commercial epoxy resin formulations both in dry and wet conditions. In addition to the thermo-calorimetric measurements for assessment of curing behaviour and the degree of cure via differential scanning calorimetry, the dynamic mechanical analysis under 3-point bending and torsion loading of the specimens as well as fracture mechanical tests are used to form the main element of the test methodical execution. While the dynamic mechanical tests were carried out to determine the thermo-mechanical storage moduli as a function of temperature, $E_f'(T)$ and $G_{to}'(T)$, and specifically of the storage modulus values, $E_f'(23)$ at 23 °C and $G_{to}'(30)$ at 30 °C, the fracture mechanical tests were performed to obtain the fracture energy, G_{IC} . Second, an analogous test program was carried out to evaluate the applicability and limitations of the results of the characteristic neat resin properties on specimens made of fibre reinforced composites, again depending on the degree of cure and the moisture content.

To characterise the influence of the curing degree on key neat resin properties, two non-stoichiometric (resin rich) epoxy systems were chosen. By having applied the appropriate curing parameters regarding temperature and time, it was possible to quantify the material properties (dry and wet material state) for a curing range from 70 to 100 %. For the dry material state it was found that the glass transition temperatures of the two epoxy resins increased continuously from about 80 °C to about

215 °C. On the other hand, the increase of the degree of cure over the same curing range, led to a decrease of the storage modulus values, which were about 680 MPa for $E_f'(23)$ and about 300 MPa for $G_{t_0}'(30)$. The fracture energy of both materials, however, showed a value increase up to a curing degree of about 83 % and 85 %, respectively. At higher curing degrees, the fracture energy values levelled off at 0.15 kJ/m² and 0.13 kJ/m². As expected, in the wet material state both materials showed a decrease in the glass transition temperature as well as a decrease of the $E_f'(23)$ - and $G_{t_0}'(30)$ -modulus values. Simultaneously the G_{IC} -plateau increased for the wet material state. The influence of the curing path on the key neat resin properties was investigated on the above mentioned epoxy systems as well as with a non-stoichiometric (hardener rich) epoxy resin formulation. Dry test specimens, cured in a two-step process (with pre-curing) and in a single-step process (without pre-curing) were used for the investigations. Thermo-calorimetric tests showed that the applied curing methods led to the same curing condition (complete cured state). No effect of the curing path on neat resin properties was found for the resin rich epoxy formulations. On the other hand, the comparison of the results of the dynamic mechanical analysis under 3-point bending and torsion loading as well as of the fracture mechanical tests indicated higher values for the one-step cure procedure of the hardener rich epoxy resin system both for the storage modulus and the fracture energy values. Thus, a considerably higher level was determined for the storage modulus $E_f'(23)$ of 3480 MPa (two-step curing: 2980 MPa) and a marginally higher level for the storage modulus $G_{t_0}'(30)$ of 890 MPa (two-step curing: 830 MPa). For the fracture energy an increase of the values was found from 0.74 kJ/m² (two-step curing) to 1.16 kJ/m² (one-step curing).

From analogous tests on laminate test specimens made of carbon fibre-reinforced composites with quasi-unidirectional lay-up, a good correlation between the key neat resin and laminate properties was established for the dry as well as for the wet material state. Hence the developed test methodology is basically suitable for carrying out an effective material characterisation of neat resin formulations for high performance composite applications applying structure-property relations (neat resin level vs. laminate level) for different material conditions (dry and wet material state). Moreover the tests on neat resins offer considerable advantages in terms of a lower effort for specimen preparation and testing.

INHALTSVERZEICHNIS

Erklärung	I
Danksagung	III
Kurzfassung	V
Abstract	VIII
1 Einleitung und Zielsetzungen	1
1.1 Einleitung und Zielsetzungen	1
1.2 Methodik und Prüfprogramm	3
1.3 Aufbau der Arbeit	5
Literatur	7
2 Allgemeine polymerphysikalische und mechanische Grundlagen	10
2.1 Molekularer Aufbau von Epoxidharzen	10
2.2 Bestimmung des Aushärtegrades	12
2.3 Thermo-mechanisches Werkstoffverhalten von Epoxidharzen und Epoxidharzmatrix-Faserverbundwerkstoffen	14
2.4 Mechanische Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen	17
2.5 Bruchmechanische Methoden zur Charakterisierung von Epoxidharzen und Epoxidharzmatrix-Faserverbundwerkstoffen	18
2.6 Einfluss der Feuchte auf das Eigenschaftsprofil von Epoxidharzmatrix- Faserverbundwerkstoffen	20
Literatur	21
3 Einfluss des Aushärtegrades auf wesentliche Werkstoff- eigenschaften von Epoxidharz-Matrix-Werkstoffen	26
3.1 Einleitung	26
3.2 Hintergrund	27
3.3 Experimentelles	30
3.3.1 Werkstoffauswahl, Prüfkörperherstellung und -konditionierung	30
3.3.2 Prüfprogramm	34
3.3.3 Versuchsdurchführung	36

3.3.3.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	36
3.3.3.2	Dynamisch-mechanische Analyse	37
3.3.3.3	Monotone Zugversuche	37
3.3.3.4	Bruchmechanische Untersuchungen	38
3.4	Ergebnisse und Diskussion	39
3.4.1	Thermo-kalorimetrische Charakterisierung des Aushärtezustandes.....	39
3.4.2	Feuchtaufnahmeverhalten	42
3.4.3	Thermo-mechanische Eigenschaften	44
3.4.4	Mechanische Eigenschaften unter Zugbeanspruchung.....	53
3.4.5	Bruchmechanische Eigenschaften.....	55
3.4.6	Einfluss des Aushärtegrades auf die Reinharz-Schlüsseigenschaften	60
3.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	64
	Literatur	67
4	Einfluss des Aushärteweges auf wesentliche Werkstoff- eigenschaften von Epoxidharz-Matrix-Werkstoffen	71
4.1	Einleitung.....	71
4.2	Experimentelles	72
4.2.1	Werkstoffauswahl, Prüfkörperherstellung und -konditionierung.....	72
4.2.2	Prüfprogramm.....	73
4.2.3	Versuchsdurchführung.....	75
4.2.3.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	75
4.2.3.2	Infrarot-Spektroskopie	75
4.2.3.3	Dynamisch-mechanische Analyse	76
4.3	Ergebnisse und Diskussion	76
4.3.1	Physikalische und infrarot-spektroskopische Eigenschaften	76
4.3.2	Thermo-mechanische Eigenschaften	80
4.3.3	Bruchmechanische Eigenschaften.....	85
4.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	88
	Literatur	90
5	Übertragbarkeit der wesentlichen Werkstoffeigenschaften von der Matrixebene auf die Laminebene	91
5.1	Einleitung.....	91
5.2	Experimentelles	92

5.2.1	Werkstoffauswahl, Prüfkörperherstellung und -konditionierung	92
5.2.2	Prüfprogramm.....	96
5.2.3	Versuchsdurchführung.....	97
5.2.3.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	98
5.2.3.2	Dynamisch-mechanische Analyse	98
5.2.3.3	Bruchmechanische Untersuchungen	98
5.2.3.4	Monotone Zug- und Druckversuche.....	99
5.2.3.5	Bestimmung des Aushärtegrades und des Faservolumengehalts.....	99
5.3	Ergebnisse und Diskussion	101
5.3.1	Aushärtegrad und Faservolumengehalt.....	101
5.3.2	Feuchtaufnahmeverhalten	103
5.3.3	Thermo-mechanische Eigenschaften	105
5.3.4	Bruchmechanische Eigenschaften.....	111
5.3.5	Einfluss des Matrixharzes auf die Zug- und Druckfestigkeit von UD-Laminaten.....	114
5.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	116
	Literatur	119
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	121
6.1	Zusammenfassung	121
6.2	Ausblick	125
	Anhang.....	127
	Anhang 1 Tabellarische Zusammenstellung der Kennwerte aus Kapitel 3	127
	Anhang 2 Tabellarische Zusammenstellung der Kennwerte aus Kapitel 5	132

1 EINLEITUNG

1.1 Einleitung und Zielsetzungen

Polymere Hochleistungs-Faserverbundwerkstoffe haben sich seit Beginn ihrer Entwicklung Ende der Vierzigerjahre des 20. Jahrhunderts weltweit als Konstruktionswerkstoff für höchste Beanspruchungen in einer Vielzahl technischer Anwendungen erfolgreich etabliert und dabei die klassischen Materialien wie Stahl und Aluminium ergänzt oder mitunter auch verdrängt [Lang et al., 1986; Flemming et al., 1995; Lücke, 1997; Schemme et al., 1997]. Vor allem in der Luftfahrtindustrie, die von Anfang eine Pionierrolle in der Entwicklung und Anwendung dieser Werkstoffe übernahm, führte beispielsweise der Mehrbedarf an Großraumpassagierflugzeugen einerseits und die stetigen Forderung das Strukturgewicht zu verringern und damit die Betriebskosten und die ökologische Verträglichkeit zu verbessern andererseits, in den letzten Jahren zu einer signifikanten Zunahme von Bauteilen aus Hochleistungsverbunden [McMullen, 1984; Marsh, 2004; Soutis, 2005]. Während heutzutage je nach Flugzeugtyp 20 Gewichtsprozent eines modernen Verkehrsflugzeugen aus polymeren Hochleistungsverbundwerkstoffen, vorwiegend aus Kohlenstofffasern mit Epoxidharzmatrix, bestehen, soll dieser Anteil bis zum Jahr 2011 auf bis zu 52 Prozent erhöhen werden (s. Abb. 1.1).

Grund für das Vordringen dieser Werkstoffe ist zweifelsohne ihr herausragendes mechanisches Eigenschaftsprofil, das sich durch hohe Festigkeit und Steifigkeit von Faserverbundbauteilen bei entsprechend niedriger Dichte auszeichnet [Lang et al., 1986]. Daneben weisen Hochleistungsverbunde noch eine Reihe weiterer Vorzüge, wie gute Korrosionsbeständigkeit, gutes Dämpfungsverhalten sowie hohe Formstabilität auf. Die Realisierung dieser besonderen Werkstoffeigenschaften ist dabei im Wesentlichen im Zusammenwirken von quasi-endlosen hochfesten und hochsteifen Verstärkungsfasern mit mechanisch hoch belastbaren Polymeren als Matrixwerkstoff, sowie der für die Haftung zwischen Faser und Matrix vorhandenen Grenzfläche („Interface“) bzw. Grenzschicht („Interphase“) begründet [Lang et al., 1986; Delmonte et al., 1988; Heym und Lang, 1989; Miracle und Donaldson, 2001; Pilz, 2001; Zahnt, 2003; Bansemir, 2007].

Ausschlaggebend für den weiterhin erfolgreichen Einsatz dieser Werkstoffe unter

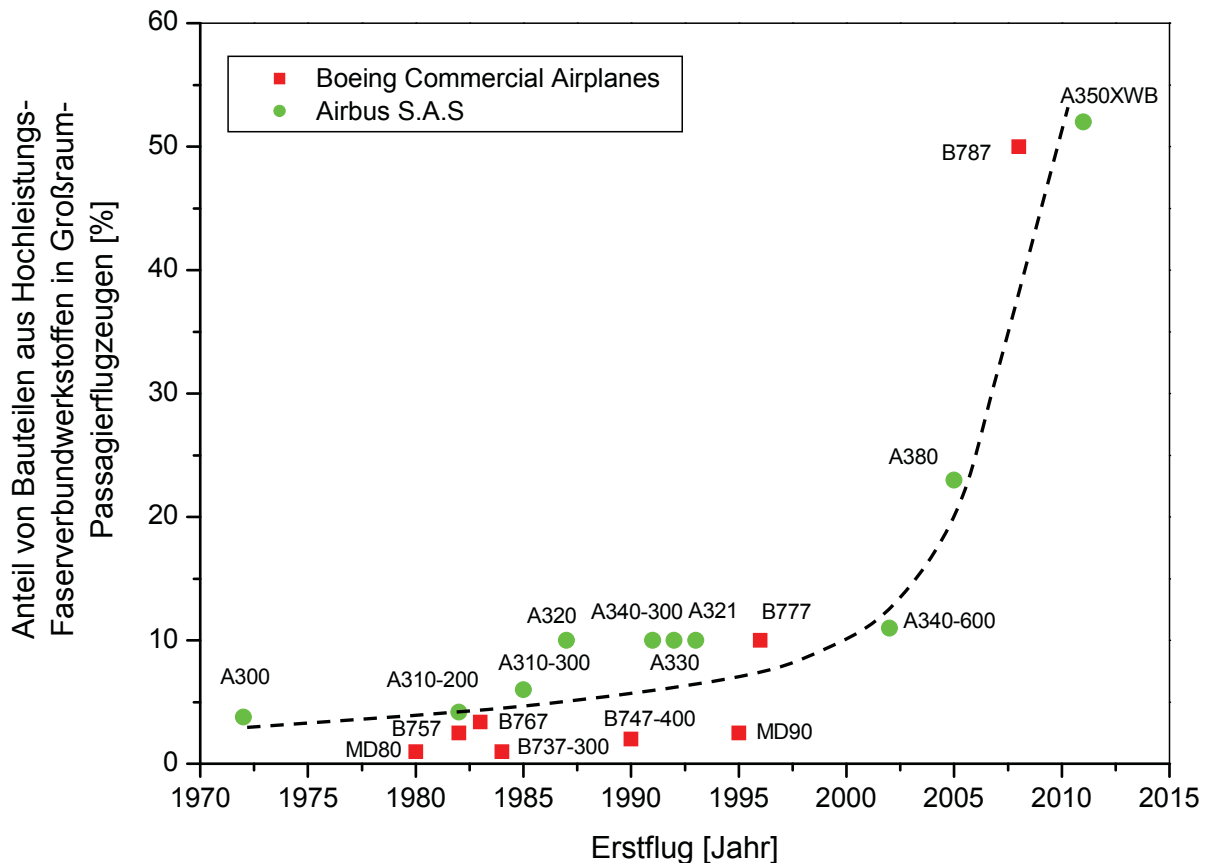


Abb. 1.1: Chronologie über den Einsatz von Bauteilen aus Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen in Großraum-Passagierflugzeugen der Firmen Boeing Commercial Airplanes (Seattle, USA) und Airbus S.A.S. (Toulouse, F); [Datenquellen: Berg, 1983; Räckers, 2000; de Witt und Sauer, 2001; Chambers, 2003; Brandt et al., 2004; Borchard-Tuch, 2006; Kleineberg et al., 2007; Marsh, 2007; Roth, 2007].

anderem in Hinblick auf die durch die hohen sicherheitsbedingten Anforderungen an Gebrauchstüchtigkeit und Lebensdauer in der Regel zeit- und kostenintensiven Entwicklungs- und Qualifikationsprogramme, ist die Gewährleistung einer anwendungsrelevanten und effizienten Nachweisführung zur Eignung neuer polymerer Hochleistungs-Faserverbundwerkstoffe [Lang et al., 1989; Lang et al., 1990a; Schneider und Lang, 1990]. In diesem Zusammenhang erscheint vor allem durch die Tatsache, dass die mechanischen Eigenschaften und die thermischen Einsatzgrenzen derartiger Verbundwerkstoffe von den Eigenschaften des Matrixharzes maßgeblich mitbestimmt werden, eine Werkstoffcharakterisierung auf Basis werkstoffkundlicher Zusammenhänge im Sinne von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen als durchaus realisierbar. Voraussetzung dafür ist zum einem die Auswahl und Festlegung der auslegungskritischen Lamineigenschaften und zum anderen die Quantifizierung der für

die Korrelation zwischen Laminat- und Reinharzeigenschaften erforderlichen Zielkenngrößen auf der Ebene des unverstärkten Matrixharzes. Dies ist insbesondere in Hinblick auf die systematische Analyse unterschiedlicher Einflussfaktoren, wie Zusammensetzung von Harzformulierungen, Verarbeitungs- und Aushärtungsbedingungen (Aushärteweg) sowie Aushärtungsgrade und Feuchtigkeitsgehalte von grundlegender Bedeutung [Lang et al., 1987; Altstädt und Lang, 1988; Lang et al., 1990b]. Während die Auswirkungen verschiedener Einsatzstoffe und der Stöchiometrie auf das mechanische Eigenschaftsprofil polymerer Matrixharze in der Literatur bereits eingehend untersucht wurde [Gupta et al., 1985; Skourlis und McCullough, 1996; Vanlandingham et al., 1999), ist es Ziel der vorliegenden Arbeit, den Einfluss von Aushärtegrad und Aushärteweg auf die physikalischen und technischen Eigenschaften von Reinharzen am Beispiel kommerzieller nicht stöchiometrischer Epoxidharzformulierungen, die bei der Prepregherstellung bzw. im Resin Transfer Moulding (RTM) Prozess eingesetzt werden, zu erfassen und zu diskutieren. Mit der entsprechenden prüftechnischen Methodikentwicklung soll damit eine wesentliche Grundlage zur effizienten Charakterisierung und Entwicklung von duromeren Matrices unter Nutzung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für unterschiedliche Werkstoffzustände (Trocken- und Feuchtzustand) geschaffen werden, was weitere deutliche Verbesserungen im Eigenschaftsprofil von Hochleistungsverbundwerkstoffen erwarten lässt.

1.2 Methodik und Prüfprogramm

Methodischer Ausgangspunkt ist ein umfassendes und zugleich effizientes, polymerwissenschaftlich fundiertes Prüfkonzept („polymer science based development tool“), dass auf der Ermittlung wesentlicher Werkstoffeigenschaften in Form von anwendungsrelevanten „Schlüsselkennwerten“ basiert und zu dem eine effiziente Werkstoffcharakterisierung innerhalb eines überschaubaren Prüfzeitraumes sowie mit einer geringen Menge an Einsatzstoffe unter Verwendung von standardisierten Prüfkörpern ermöglicht [Lang et al., 1986; Lang et al., 1987; Altstädt und Lang, 1988; Lang et al., 1988; Lang et al., 1990a; Lang et al., 1990b]. Ausgehend von den Hauptkriterien im Flugzeugbau wie Steifigkeit und Festigkeit sowie Langzeit- und Ermüdungsverhalten, die hauptsächlich durch die Eigenschaften der verstärkenden Faser bestimmt werden, wird in dieser Methode aufgezeigt, dass die für Hochleistungsver-

bundwerkstoffe auslegungskritischen Laminateneigenschaften wie Druckbeanspruchung unter Heiß/ Feucht-Bedingungen sowie Impactverhalten und Schadenstoleranz wesentlich vom Matrixmaterial mitbestimmt werden. Die entsprechenden Matrixeigenschaften („Reinharz-Schlüsseleigenschaften“) sind demnach der Speichermodul in Abhängigkeit von der Temperatur $E'(T)$ bzw. $G'(T)$ als bestimmende Größe für die Druckfestigkeit, der Beginn des Glasübergangsbereichs charakterisiert über $T_{g,onset}$ als Maß für die obere Einsatztemperaturgrenze¹ des Faserverbundwerkstoffes und die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} als Kriterium für Schadenstoleranz und Ermüdung. Die für die Bestimmung dieser Kennwerte verwendete dynamisch-mechanische Analyse sowie bruchmechanische Methoden bilden somit den Schwerpunkt der Untersuchungen um die Abhängigkeit der Reinharz-Schlüsseleigenschaften vom Aushärtegrad (Umsatz) und Aushärteweg im trockenen und feuchten Werkstoffzustand zu zeigen. Darüber hinaus ist dieses Konzept der Werkstoffcharakterisierung an Reinharzen („Reinharzebene“) auch hinsichtlich seiner Übertragbarkeit auf die Faser-Verbundwerkstoffe („Laminatenebene“) zu untersuchen. Analoge Untersuchungen an Laminaten in Abhängigkeit vom Aushärtungsgrad sowie vom Feuchtegehalt sollen dies zeigen.

Entsprechend dem beschriebenen methodischen Ansatz wurde ein Prüfprogramm definiert, das neben den primären Charakterisierungsmethoden für eine effiziente Bestimmung thermo-mechanischer und bruchmechanischer Kennwerte, die dynamische Differenzkalorimetrie zur Bestimmung des Aushärtungsgrades α_{DDK} und der Glasübergangstemperatur $T_{g,Mittelpunkt}$ vorsieht. Darüber hinaus waren je nach Aufgabenstellung in den einzelnen Kapiteln weitere ergänzende physikalische und mechanische Prüfungen vorgesehen. Dazu zählen die Bestimmung des Feuchteanteils und der Werkstoffdichte, Zug- und Druckversuche zur Erfassung mechanischer Basiswerte sowie die Infrarot(IR)-Spektroskopie zur Charakterisierung des molekularen Aufbaus der Harzwerkstoffe. Eine Gesamtübersicht des resultierenden Prüfprogramms ist mit Angaben zu den ermittelten Kenngrößen auf Reinharz- und Laminatenebene sowie zu den jeweiligen Werkstoffzuständen in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

¹ Die Einsatztemperaturgrenzen sind jener Temperaturbereich in dem die durch die Belastung vorgegebenen minimalen Eigenschaftswerte für das Bauteil garantiert werden können.

Tabelle 1.1: Prüfprogramm zur Bestimmung wesentlichen Werkstoffeigenschaften an duromeren Matrixharzen und Faser-Verbundwerkstoffen in Abhängigkeit vom Aushärtegrad und Aushärteweg mit Angabe der jeweiligen Werkstoffzustände (T - Trockenzustand, F - Feuchtzustand).

Prüfmethoden	Kennwerte	Werkstoffe und Werkstoffzustand
Primäre Charakterisierungsmethoden		
Dynamisch-mechanische Analyse	– Speichermodul $E'(T)$ bzw. $G'(T)$ – Glasübergangstemp. $T_{g,onset}$	Reinharz (T, F) Laminat (T, F)
Bruchmechanische Untersuchungen	– Kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC}	Reinharz (T, F) Laminat (T)
Ergänzende physikalische und mechanische Prüfungen		
Feuchteaufnahmeverhalten	– Feuchtegehalt als Funktion des Aushärtegrades	Reinharz Laminat
Dynamische Differenzkalorimetrie	– Glasübergangstemp. $T_{g,Mittelpunkt}$ – Aushärtegrad α_{DDK}	Reinharz (T) Laminat (T)
Infrarot (IR)-Spektroskopie	– Morphologie	Reinharz (T)
Monotone Zugversuche	– Elastizitätsmodul E_t – Zugfestigkeit σ_M – Bruchdehnung ε_B	Reinharz (T)
	– Zugfestigkeit σ_{T11}	Laminat (T)
Monotone Druckversuche	– Druckfestigkeit σ_{c11}	Laminat (T)

1.3 Aufbau der Arbeit

Dem oben angeführten methodischen Ansatz entsprechend ist diese Dissertation in folgende sechs Kapitel gegliedert:

Kapitel 1: Einleitung und Zielsetzungen

Kapitel 2: Allgemeine polymerphysikalische und mechanische Grundlagen

- Kapitel 3: Einfluss des Aushärtegrades auf wesentliche Werkstoffeigenschaften von Epoxidharz-Matrixwerkstoffen
- Kapitel 4: Einfluss des Aushärteweges auf wesentliche Werkstoffeigenschaften von Epoxidharz-Matrixwerkstoffen
- Kapitel 5: Übertragbarkeit der wesentlichen Werkstoffeigenschaften von der Matrixebene auf die Laminebene
- Kapitel 6: Zusammenfassung und Ausblick

Kapitel 1, das als Einführung in diese Arbeit gedacht ist, beinhaltet die zugrunde liegende Problemstellung und die daraus abgeleiteten Zielsetzungen sowie den methodischen Ansatz. Anschließend werden in Kapitel 2 zunächst die werkstofflichen Grundlagen der in dieser Arbeit untersuchten Epoxidharzsysteme hinsichtlich ihrer molekularen Struktur, soweit sie für das Verständnis der in den nachfolgenden Kapiteln geführten Diskussionen erforderlich sind, dargestellt. Weitere Schwerpunkte der Ausführungen in Kapitel 2 bilden die grundlegende Beschreibung der Aushärtegradbestimmung mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie ebenso wie die Feuchteaufnahme und deren Einfluss auf das mechanische Eigenschaftsprofil von Reinharzen und Laminaten. Abschließend werden die wesentlichen Aspekte der thermo-mechanischen, bruchmechanischen und mechanischen Eigenschaften dieser Werkstoffe dargelegt.

Die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Aushärtegrad und Reinharz-Schlüsseleigenschaften unter Berücksichtigung der für die praktische Anwendung relevanten Werkstoffzustände steht in Kapitel 3 im Mittelpunkt des Interesses. Dabei wird auch der Einfluss des Aushärtegrades auf das Feuchteaufnahmeverhalten sowie wesentliche Zugeigenschaften, wie Elastizitätsmodul E_t , Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ε_B , miteinbezogen. Letztere sollen einerseits zu einem umfassenden Verständnis des Werkstoffverhaltens beitragen und andererseits eine Absicherung der aus den thermo-mechanischen Untersuchungen erhaltenen Modulwerte mit den vergleichbaren Ergebnissen der monotonen Zugversuchen ermöglichen. Inwieweit der Aushärteweg die Reinharz-Schlüsseleigenschaften beeinflusst, wird in Kapitel 4 für den vollständig ausgehärteten und trockenen Werkstoffzustand gezeigt. Darüber wird die physikalisch-morphologische Charakterisierung der resultierenden Härtungszu-

stände unter Verwendung der dynamischen Differenzkalorimetrie sowie der IR-Spektroskopie beschrieben.

In Kapitel 5 wird die Übertragbarkeit der an Reinharzen ermittelten wesentlichen Werkstoffeigenschaften auf entsprechende kohlenstofffaserverstärkte Epoxidharz-Prepreg-Lamine in Abhängigkeit vom Aushärtegrad sowie für den trockenen und feuchtgelagerten Werkstoffzustand untersucht. Weiters werden die umsatzabhängigen Zusammenhänge zwischen der Matrixbruchdehnung und der Zugfestigkeit einerseits sowie dem Matrix-Elastizitätsmodul und der Druckfestigkeit andererseits beschrieben. Abschließend werden im Kapitel 6 die wichtigsten Erkenntnisse und Schlussfolgerungen dieser Dissertation zusammengefasst sowie ein Ausblick auf weitere Arbeiten gegeben. Eine tabellarische Auflistung aller Einzelwerte aus Kapitel 3 und Kapitel 5 der untersuchten Werkstoffe im Trocken- und Feuchtzustand ist im Anhang zusammengestellt.

Literatur

- Altstädt, V., Lang, R. W. (1988). In Proc. „9th International Conference of the Society for the Advancement of Materials and Processing Engineering European Chapter: New Generation Materials and Processes“, (Saporiti, F., Merati, W., Peroni, L., ed.), pp. 395-398, Grafiche F.B.M., Milano, I.
- Bansemir, H. (2007). In „Themenheft Forschung“ (Universität Stuttgart, Hrsg.), Vol. 3, pp. 22-31, Universität Stuttgart, Stuttgart, D.
- Berg, H.-D. (1983). In Proc. „22. Internationale Chemiefasertagung“, (Batzner, H. und Albrecht, W., ed.), pp. 369-390, Österreichisches Chemiefaserinstitut, Wien, A.
- Brandt, J., Drechsler, K., Schmidtke, K. (2004). *Kunststoffe* **10**, 290.
- Borchard-Tuch, C. (2006). *Chemie unserer Zeit* **40**, 407.
- Chambers, J.R. (2003) „Concept to Reality: Contributions of the NASA Langley Research Center to U.S. Civil Aircraft of the 1990s“, NASA S-2003-4529, NASA History Office, Washington.
- Delmonte, J., Hoggatt, J.T., May, C.A. (1988). In „Epoxy Resins - Chemistry and Technology“, (May, C.A., ed.), Vol. 2, pp. 885-928, Marcel Dekker, New York.
- de Witt, F., Sauer, J. (2001). *adhäsion KLEBEN&DICHTEN* **7-8**, 10.
- Flemming, M., Ziegmann, G., Roth, S. (1995). „Faserverbundbauweisen - Faser und Matrices“, Springer, Berlin.
- Gupta, V.B., Drzal, L.T., Lee, C.Y-C., Rich, M.J. (1985). *Polymer Engineering and Science* **25**, 812.

- Heym, M., Lang, R.W. (1989). In „Neue Werkstoffe“, (Weber, A., ed.), pp. 76-94, VDI Verlag, Düsseldorf.
- Kleineberg, M., Herbeck, L., Ströhlein, T., Podkorytov, M. (2007). In Proc. „1st CFK-Valley State Convention 2007: New Construction Methods, Processes and Technologies“, pp. 38-45, CFK-Valley State e.V, Stade, D.
- Lang, R.W., Stutz, H., Heym, M., Nissen, D. (1986). Die Angewandte Makromolekulare Chemie **145/146**, 267.
- Lang, R.W., Tesch, H., Schornick, G. (1987). In Proc. „8th International Conference of the Society for the Advancement of Materials and Processing Engineering European Chapter: Looking Ahead for Materials and Processes, (de Bossu, J., Briens, G., Lissac, P.,ed.), pp. 109-121, Elsevier, Amsterdam, NL.
- Lang, R.W., Tesch, H., Hermann G.H. (1988). In Proc. „9th International Conference of the Society for the Advancement of Materials and Processing Engineering European Chapter: New Generation Materials and Processes“, (Saporiti, F., Merati, W., Peroni, L., ed), pp. 371-384, Grafiche F.B.M., Milano, I.
- Lang, R.W., Möck, C., Robert, A. (1989). In Proc. „9. Leobener Kunststoffkolloquium: Forschungs- und Entwicklungstendenzen zur Qualitätsverbesserung von Formmassen und Finalprodukten aus Kunststoffen“, (Knappe, W., ed.), pp. 131-145, Montanuniversität Leoben, Leoben, A.
- Lang, R.W., Herrmann, G., Schneider, K. (1990a) In Proc. „35th International SAMPE Symposium and Exhibition: Advanced Materials: The challenge for the next decade“, (Janicki, G., ed.), pp. 111-125, SAMPE, Anaheim, CA.
- Lang, R.W., Tesch, H., Robert, A., Neu, A., Schneider, K. (1990b). In Proc. „11th International European Chapter Conference SAMPE: Plastics-Metals-Ceramics“, (Hornfeld, H.L., ed.), pp. 111-125, SAMPE, Basel, CH.
- Lücke, A. (1997). Kunststoffe **3**, 279.
- Marsh, G. (2004). Reinforced Plastics **48**, 22.
- Marsh, G. (2007). Reinforced Plastics **51**, 26.
- McMullen, P. (1984). Composites **15**, 222.
- Miracle, D.B., Donaldson, S.L. (2001). In „ASM Handbook - Composites“, (Miracle, D.B. und Donaldson, S.L.,ed.), Vol. 21, pp. 3-17, ASM International, Ohio.
- Pilz, G. (2001). „Viskoelastische Eigenschaften polymerer Werkstoffe für Rohranwendungen“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- Räckers, B. (2000). In Proc. „16. Leobener Kunststoffkolloquium“, (Lang, R. W. und Pinter, G., Hrsg.), pp. IV2-IV11, Institut für Werkstoffkunde und –prüfung der Kunststoffe, Leoben, A.
- Roth, Y.C. (2007). In Proc. „SETEC 02/07 SAMPE Europe Technical Conference“, (Erath, M.A., ed.), pp. 198-204, SAMPE Europe, Madrid, ESP.
- Schemme, M., Avondet, M.A., Ehrenstein, G.W. (1997). Materialprüfung **39**, 59.

Schneider, K., Lang, R.W. (1990). In Proc. „11th International European Chapter Conference SAMPE: Plastics-Metals-Ceramics“, (Hornfeld, H.L., ed.), pp. 381-394, SAMPE, Basel, CH.

Skourlis, T.P., McCullough, R.L. (1996). Journal of Applied Polymer Science **62**, 481.

Soutis, C. (2005). Materials Science and Engineering A **412**, 171.

Vanlandingham, M.R., Eduljee, R.F., Gillespie jr., J.W. (1999). Journal of Applied Polymer Science **71**, 699.

Zahnt, B.-A. (2003). „Ermüdungsverhalten von diskontinuierlich glasfaserverstärkten Kunststoffen“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

2 ALLGEMEINE POLYMERPHYSIKALISCHE UND MECHANISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Molekularer Aufbau von Epoxidharzen

Im Folgenden werden nur jene Aspekte des chemischen Aufbaus von Epoxidharzen (EP-Harzen) beschrieben, die als Grundlage für das Verständnis der nachfolgenden Kapiteln von Bedeutung sind. Sie stellen einen Auszug der umfassenden Literatur zu dieser Thematik dar [Dokuzovic, 1980; Morgan, 1985; Mika und Bauer, 1988; Lohse, 1988; Tanaka und Bauer, 1988; Strehmel, 2000; Nogueira et al., 2001; Varma und Gupta; 2001]. Grundsätzlich versteht man unter Epoxidharze organische Substanzen, die zwei oder mehrere meist endständige Epoxidgruppen im Molekül enthalten und die durch Umsetzung mit aminischen oder phenolischen Comonomeren (Härter), aber auch durch Reaktion untereinander sowie mit den im Harz vorhandenen Hydroxylgruppen vernetzbar sind. Dabei bestimmt die Reaktivität des Harz/Härter-Systems die Reaktionsgeschwindigkeit des Härtungsprozesses, was wiederum unterschiedliche Härtungsverläufe zur Folge hat. Die im konkreten Fall der Hochleistungsverbunde heute technisch in Verwendung stehenden EP-Harze basieren vorwiegend auf Diglycidylethern des Bisphenol A, die mit geeigneten Härtern, wie zum Beispiel Diaminodiphenylsulfon (DDS) oder Dicyandiamid (DDA), in Anwesenheit eines Beschleunigers thermisch gehärtet werden.

Was den Chemismus bei einer typischen Härtung von Epoxid/Amin-Harzen anbetrifft, reagieren in einem ersten Schritt primäre Aminogruppen des Härterers mit den Epoxidgruppen unter Bildung eines Additionsprodukts mit einer sekundären Hydroxylgruppe sowie einer sekundären Aminogruppe (Abb. 2.1a). Letztere reagiert in einem Folgeschritt mit weiteren Epoxidgruppen unter Ausbildung einer tertiären Aminstruktur (Abb. 2.1b). Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten nicht stöchiometrischen aminischen Epoxidharzformulierungen mit Harzüberschuss laufen zusätzlich zu den beschriebenen Epoxid/Amin-Reaktionen in Gegenwart eines Beschleunigers so genannte Veretherungsreaktion der gebildeten sekundären Hydroxylgruppen mit dem Epoxidüberschuss ab (Abb. 2.1c), die im Fall eines Härterüberschusses nicht zu beobachten sind. Aufgrund der geringen Reaktivität der Hydroxylgruppen ist diese Reaktion jedoch in der Regel erst im hohen Umsatzbereich wirksam.

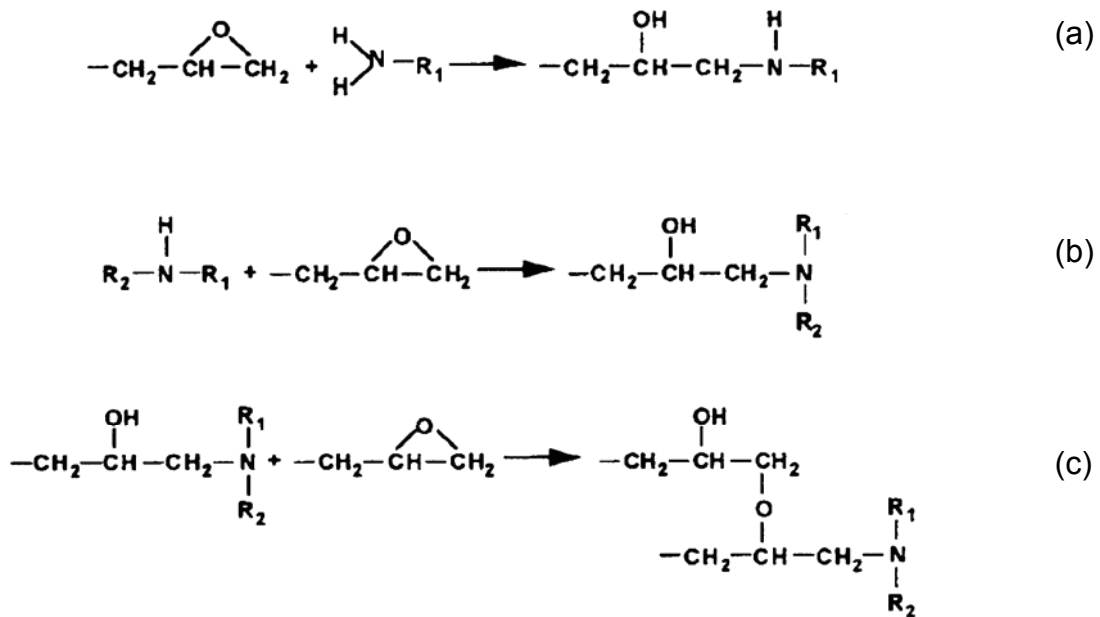


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Chemismus eines nicht stöchiometrischen aminischen Epoxidharzes (Erläuterung siehe Text) [Vanlandingham et al., 1999].

Für die Werkstoffanalyse und Strukturaufklärung wird in der Kunststofftechnik vornehmlich die Infrarot(IR)-Spektroskopie eingesetzt, die im Allgemeinen auf der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie beruht. Durch die Zufuhr infraroter, elektromagnetischer Strahlung kommt es infolge der Energieaufnahme zu Molekülschwingungen bzw. Rotationsbewegungen, wobei die Schwingungsbewegungen mehrerer Atome ein für das Makromolekül charakteristisches Absorptionsverhalten verursachen. Polymere bzw. deren Molekülbestandteile können dadurch in der Regel durch ihre Absorptionsbanden innerhalb eines Wellenzahlbereichs von 4000 bis 650 cm^{-1} anhand von Vergleichsspektren eindeutig identifiziert werden. Im Fall der Epoxidharze bietet sich die Methode der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) an, mit der auch die meist nicht strahlungsdurchlässigen Proben untersucht werden können. Grundsätzlich basiert diese Methode der Reflexionsspektroskopie auf physikalischen Effekten bei der Strahlungsreflexion an der Grenzfläche zweier optisch verschieden dichter Medien. Demnach wird die elektromagnetische Strahlung, sobald der Einfallswinkel den Grenzwinkel der Totalreflexion übersteigt, einerseits in das dichtere Medium (ATR-Kristall) zurückreflektiert und andererseits teilweise in das optisch dünnere Medium (Probe) geleitet. Dabei ist das IR-Spektrum neben den ex-

perimentellen Faktoren wie z.B. Brechungsindices und Einfallswinkel der Strahlung auch von werkstoffbedingten Einflussgrößen abhängig. [Urban, 1996; Böcker, 1997; Günzler und Heise, 1996; Schmidt, 2000; Wallner, 2000; Hesse et al., 2002].

2.2 Bestimmung des Aushärtegrades

Zur Beurteilung des Aushärtungszustandes von unverstärkten und faserverstärkten Kunststoffen sind in der Literatur zahlreiche Verfahren angeführt und beschrieben, wobei im Regelfall die dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) zur Anwendung kommt. Bei diesem thermoanalytischen Messverfahren wird in einer definierten Atmosphäre ein mit einer Probe befüllter Tiegel sowie ein Referenztiegel linear aufgeheizt und die Differenz der spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Üblicherweise besteht die somit aufgenommene DDK-Messkurve, wie in Abb. 2.2 dargestellt, aus einer Auftragung des Wärmeflusses, häufig einwaagenbezogen, über der Temperatur. Damit ist es möglich die ausschließlich matrixdominierten Eigenschaften Glasübergangstemperatur und exotherme Vernetzungsenthalpie zu bestimmen [Fava, 1968; Hadad, 1988; Richardson, 1994].

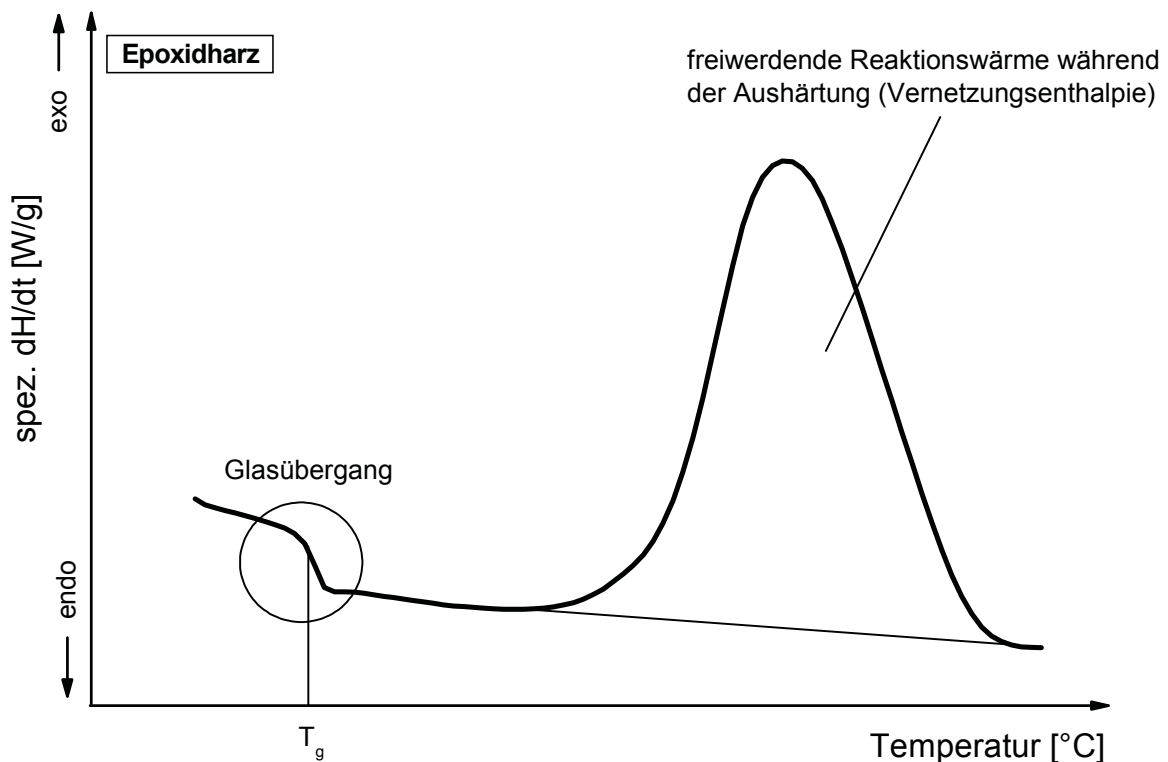


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der DDK-Messkurve eines Epoxidharzes mit Glasübergang und Vernetzungsenthalpie.

Letztere ist durch die Bildung chemischer Bindungen zwischen den Molekülen der Einsatzstoffe, wodurch Wärme freigesetzt wird, begründet. Für weitere Grundlagen und verschiedene probenbedingte sowie prüf- und auswertungsrelevante Aspekte der DDK, sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen [Wunderlich, 1997; Ehrenstein und Bittmann, 1997; Ehrenstein et al., 2003; Höhne et al., 2004; Frick und Stern, 2006].

Um den Aushärtegrad über die Methode der DDK zu ermitteln, werden folgende grundlegende Annahmen getroffen [Dokuzovic, 1980; Morgan, 1997; Prime, 1997]:

- die Art der ablaufenden Vernetzungsreaktion bleibt völlig unabhängig von den Härtingsmodalitäten immer gleich, und
- bei der Ausbildung einer gewissen Anzahl von Vernetzungsstellen wird immer die gleiche Energie freigesetzt.

Dadurch ist die Fläche unter dem exothermen Peak der Vernetzungsenthalpie in der DDK-Messkurve zur Menge der reagierenden Molekülgruppen direkt proportional. Demzufolge kann der Aushärtegrad (Umsatz) α_{DDK} grundsätzlich aus dem Verhältnis von freiwerdender Restreaktionsenthalpie ΔH_r eines teilweise vernetzten Harzformstoffes zur Gesamtreaktionsenthalpie ΔH_T einer unvernetzten Flüssigharz Mischung gleicher Zusammensetzung, entsprechend Glg. 2.1, berechnet werden [Prime, 1981; Barton, 1985; Ehrenstein et al., 1998]:

$$\alpha_{DDK} = \left(1 - \frac{\Delta H_r}{\Delta H_T}\right) \cdot 100 \text{ in \%} \quad (2.1)$$

Hierzu ist anzumerken, dass für endlosfaserverstärkte Verbundwerkstoffe mit duromerer Matrix zunächst der tatsächlich vorhandene reaktionsfähige Reinharzanteil bestimmt werden muss, um quantitative Angaben über den Aushärtegrad zu ermöglichen.

Ausgehend vom ungehärteten Zustand wird die Fläche unter dem exothermen Peak mit zunehmendem Aushärtegrad sukzessive kleiner, da sich nur mehr wenige Bindungen bilden und in Folge dessen die freiwerdenden Restreaktionsenthalpien geringer werden (s. Abb. 2.3). Im Bereich der hohen Aushärtegrade führt die Bildung

weiterer Netzwerkbindungen zwar nicht mehr zu eindeutig detektierbaren Restreaktionsenthalpien, jedoch werden ganze Netzwerkbereiche in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt. Dadurch wird die Netzwerkdicke stark angehoben, so dass sich die Glasübergangstemperatur als direkte Größe für die Erfassung der Segmentbeweglichkeit weiterhin erhöht. Aus diesem Grund stellt die Glasübergangstemperatur für die Charakterisierung des Aushärtezustandes im Bereich hoher Umsätze die maßgebende Kenngröße dar. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Glasübergangstemperatur und dem über die Restreaktionsenthalpie definierten Aushärtegrad wurde in der einschlägigen Literatur für eine Vielzahl von Harzformulierungen nachgewiesen [Riccardi et al., 1984; Stutz et al., 1990; Pascault und Williams, 1990; Wisanrakkit und Gillham, 1990; Simon und Gillham, 1992; Min et al., 1993].

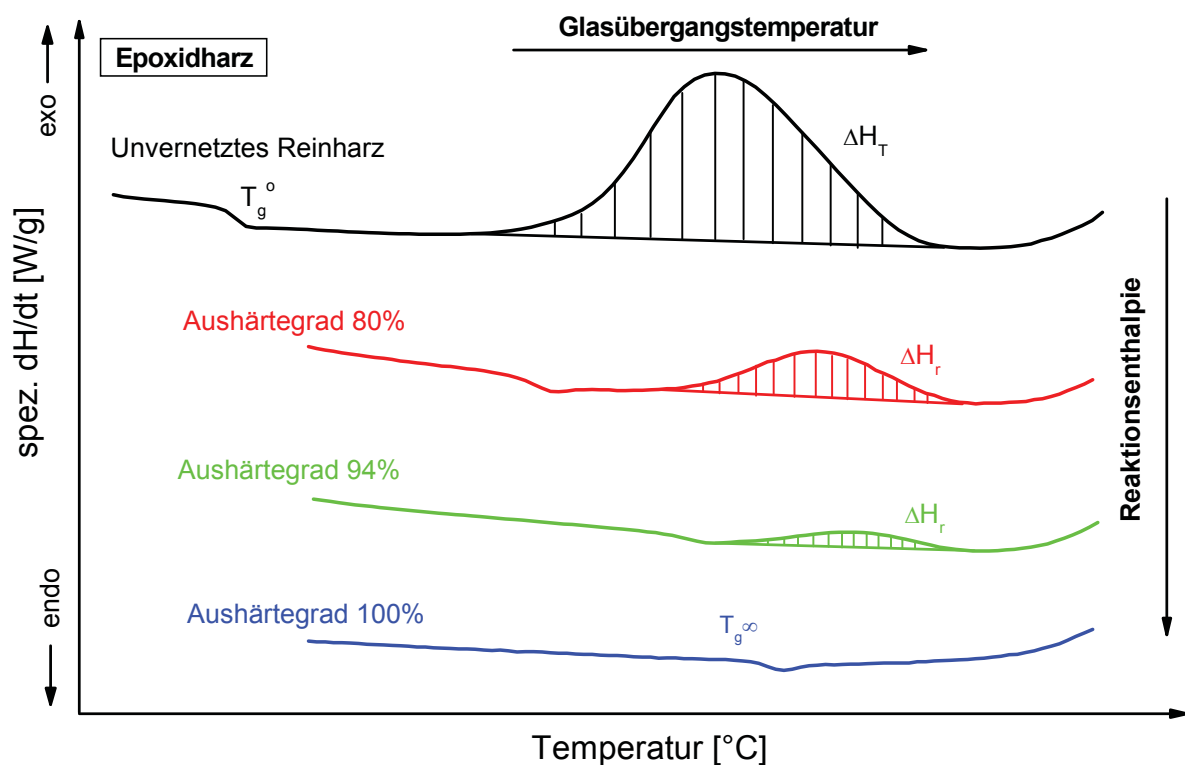


Abb. 2.3: Schematische Darstellung von Wärmeflusskurven aus DDK Versuchen für unterschiedliche Aushärtungszustände eines Epoxidharzes.

2.3 Thermo-mechanisches Werkstoffverhalten von Epoxidharzen und Epoxidharzmatrix-Faserverbundwerkstoffen

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften polymerer Werkstoffe und somit auch von Epoxidharzen zeigen im Allgemeinen eine ausgeprägte Temperaturab-

hängigkeit. Insbesondere der Elastizitätsmodul des Matrixharzes als wesentliche Kenngröße für die Druckfestigkeit von Hochleistungsfaserverbunden nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich ab, wobei bedingt durch den starken Abfall im Bereich des Glasübergangs und der damit verbundenen Verringerung der Laminatdruckfestigkeit die Glasübergangstemperatur in Hinblick auf die maximale Einsatztemperatur des Hochleistungsfaserverbundes von Bedeutung ist [Lang et al., 1986]. In diesem Zusammenhang bietet sich der temperaturabhängige Verlauf des dynamischen Elastizitätsmoduls (Speichermoduls) an, welcher mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) bestimmbar ist, um das thermo-mechanische Werkstoffverhalten zu charakterisieren. Bei Betrachtung der in Abb. 2.4 gezeigten schematischen Darstellung der Kennwertfunktion ist zunächst der energieelastische Zustandsbereich bei Temperaturen unterhalb des Glasübergangsbereichs, charakterisiert durch die Glasübergangstemperatur, erkennbar. In diesem Temperaturbereich führen die Atome nur geringe Wärmeschwingungen um ihre Ruhelage aus, wobei Umlagerungen von Molekülketten eher selten sind. Mit ansteigender Temperatur, nimmt auch die Beweglichkeit von Molekülabschnitten zu, wobei insbesondere im Bereich des Glasübergangs genügend freies Volumen vorhanden ist, um Umlagerungen oder Rotationsbewegungen längerer Molekülkettensegmente um die C-C-Bindungen (mikrobrownschen Bewegungen) zu ermöglichen. Oberhalb des Glasübergangs, im entropieelastischen Zustandsbereich, finden Segmentbeweglichkeiten der Moleküle infolge der Wärmebewegung ununterbrochen und gleichzeitig statt, Vernetzungen bzw. Verschlaufungen werden dabei allerdings nicht gelöst. [Ehrenstein, 1978; Schwarzl, 1990].

Generell werden die thermo-mechanischen Eigenschaften von Reinharzen durch die in Abhängigkeit der vorhandenen funktionellen Gruppen zwischen den Komponenten erreichbaren Netzwerkdichte, dem molekulare Aufbau des Netzwerkes und dem Aushärtegrad beeinflusst. Niedrig ausgehärtete Harze weisen gegenüber dem vollständig ausgehärteten Werkstoffzustand geringere T_g -Werte auf, wobei mit zunehmendem Aushärtegrad eigenschaftsverändernde Nachhärtungsprozesse wie eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur sowie ein nachträglicher Modulanstieg im entropieelastischen Bereich beobachtet werden können [Schwarzl, 1990; Venditti und Gillham, 1995; Pilz, 2001]. Das thermo-mechanische Verhalten von kohlenstofffaserverstärkten EP-Harzen ist zudem von der Faserorientierung, dem Faservolumengehalt

sowie den Fasereigenschaften abhängig. Im Vergleich zum Reinharz führt die Faser-
verstärkung zu einem Modulanstieg; auch kann diese eine Verschiebung der Glas-
übergangstemperatur hin zu höheren Temperaturen bewirken [Barker und Vangerko,
1983; Scheme et al., 1997].

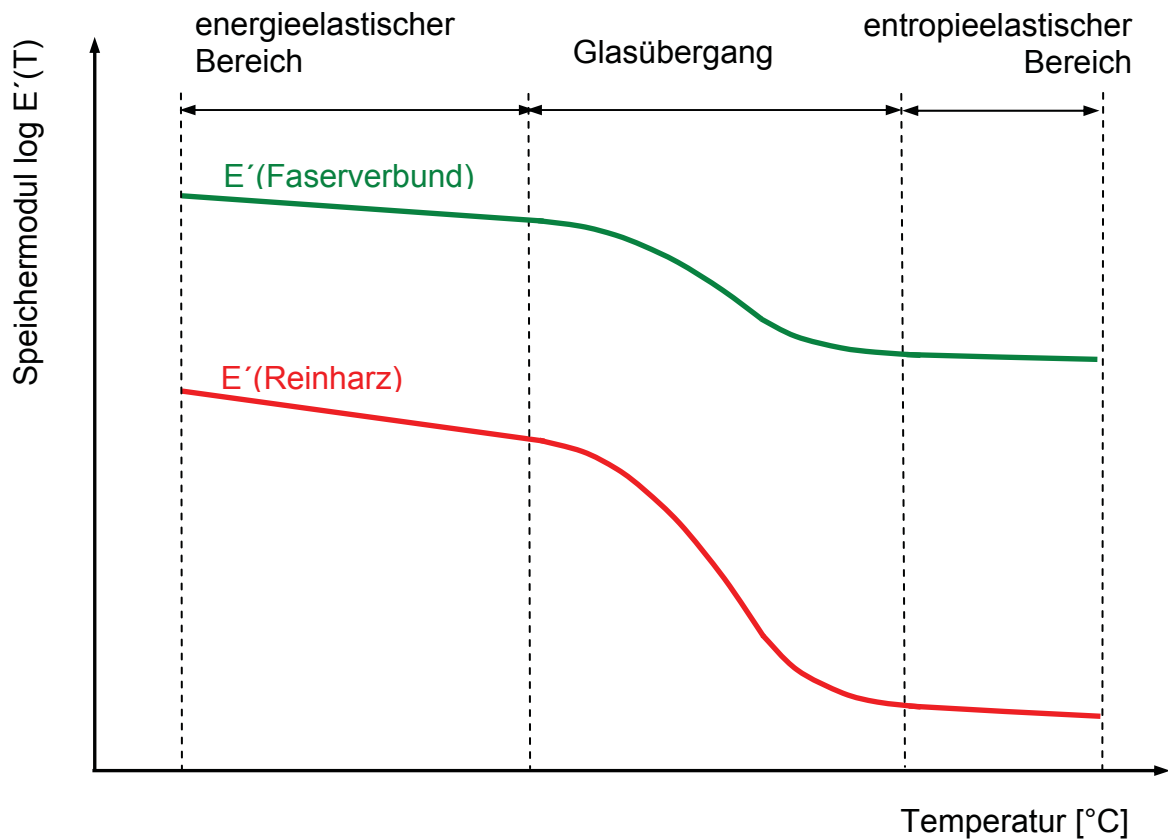


Abb. 2.4: Schematischer Verlauf des Speichermoduls $E'(T)$ in Abhängigkeit der Temperatur für Reinharze und Faserverbundwerkstoffe.

In Bezug auf die prüftechnisch möglichst effiziente Erfassung des dynamischen Elastizitätsmoduls über einen weiten Temperaturbereich kommen grundsätzlich nicht-resonante dynamisch-mechanische Analysemethoden zur Anwendung. Dabei wird der Prüfkörper einer geringen, sinusförmigen Belastung unterworfen und die werkstoffabhängige Antwort auf die ausgesetzte Spannung oder Deformation aus der Deformationsamplitude und der Phasenverschiebung zwischen der Spannungs- und Dehnungskurve erfasst, die als Grundlage für die Berechnung des Speichermoduls dienen [Gallagher, 1997; Wunderlich, 1997; Ehrenstein et al., 2003]. Was die Auswertung der Glasübergangstemperatur aus den temperaturabhängigen Kurvenverläufen anbetrifft, bieten sich grundsätzlich eine Reihe unterschiedlicher, zum Teil ge-

normter Auswertungsmethoden an, wobei sich je nach gewählter Prüf- und Auswertungsmethode signifikante Unterschiede in den ermittelten Glasübergangstemperaturen ergeben können [Bittmann und Ehrenstein, 1997]. Eine zusammenfassende Übersicht über bestehende Auswertungsmethoden zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur ist in Schwarz [2003] enthalten, wobei in dieser Arbeit die Auswertung auf Basis der Tangentenmethode vorgeschlagen wird, die einem $T_{g, \text{Onset}}$ -Wert entspricht. Diese Vorgehensweise erscheint insofern sinnvoll, als dadurch der in technisch-ingenieurmäßiger Hinsicht relevante Wert der Glasübergangstemperatur bestimmt wird, der den Beginn des signifikanten Modulabfalls kennzeichnet.

2.4 Mechanische Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen

Das mechanische Verhalten von polymeren Hochleistungsverbundwerkstoffen unter Zug- und Druckbelastung wird im Allgemeinen von den Eigenschaften der Faser und der Matrix als auch von der Faser-Matrix Haftung beeinflusst [Lang et al. 1986; Schulte, 1992]. Neben diesen sich auf die Einsatzstoffe beziehenden Aspekten spielt aber gleichzeitig die Belastungsrichtung relativ zur Faserorientierung eine ganz wesentliche Rolle. Die im Pressverfahren mit nahezu unidirektionalem (UD) Lagenaufbau hergestellten Lamine, die den Untersuchungen dieser Arbeit zugrunde lagen, sind dadurch gekennzeichnet, dass die von der Matrix umhüllten Fasern parallel und in eine Richtung ausgerichtet sind. Dadurch weisen derartige Lamine in Faserrichtung die höchsten, aber gleichzeitig quer dazu die niedrigsten Festigkeiten und Steifigkeiten auf. Dieses anisotrope Werkstoffverhalten ist somit charakteristisch für diese Art der Faserverbundbauweise [Lang et al. 1986; Nissen et al., 1986].

Bei Belastung eines UD-Laminats in Faserrichtung kann der Elastizitätsmodul $E_{//}$ folgendermaßen über die Mischungsregel berechnet werden:

$$E_{//} = E_F \cdot \varphi_F + E_M \cdot \varphi_M \quad (2.2)$$

wobei φ der Volumenanteil und E der Elastizitätsmodul ist und die Indices F und M für Faser bzw. Matrix stehen.

Unter Berücksichtigung typischer E-Modulwerte von Fasern und Matrices sowie für in technischen Anwendungen häufig eingesetzten Faservolumenanteilen in einem Be-

reich von 50 bis 60 % ist aus obiger Gleichung gut erkennbar, dass der Einfluss der Matrix auf $E_{//}$ vernachlässigbar klein ist. Somit ist $E_{//}$ ausschließlich vom Produkt aus Fasermodul und Faservolumenanteil abhängig [Lang et al., 1986; Smith, 2001].

Analog zur Steifigkeit kann theoretisch auch die Zugfestigkeit von UD-Faserverbunden über die Mischungsregel beschrieben werden, da der Beitrag der Matrix deutlich kleiner als Eins ist. Demzufolge sollte diese, unabhängig vom Matrixsystem, durch die Faserzugfestigkeit und den Faservolumengehalt festgelegt sein. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass die Zugfestigkeit in Faserrichtung von der Bruchdehnung des Matrixharzes synergetisch beeinflusst wird, wobei die Hauptaufgabe der Polymermatrix vermutlich darin liegt die durch Einzelfilamentversagen entstehenden Spannungsspitzen bestmöglich abzubauen. Demzufolge ist die Zugfestigkeit keine ausschließlich von der Faser dominierte Eigenschaft und kann durch gezieltes Ausnutzen der Faser-Matrix-Wechselwirkung beeinflusst werden [Williams und Rhodes, 1982; Lang et al. 1986].

Was die Druckfestigkeit betrifft, ist eine quantitative Vorherbestimmung aus den Eigenschaften der Einzelkomponenten aufgrund verschiedener Einflussfaktoren, wie zum Beispiel Rissbildung parallel zur Faser durch Querkontraktionseffekte, Mikroausknicken von Fasern, lokale Matrixanreicherungen, Porenbildung, problematisch. Wie in Schulte [1992] beschrieben, weichen die nach [Puck, 1963; Hahn und Williams, 1986] berechneten Laminatdruckfestigkeiten sehr deutlich von den Versuchsergebnissen ab. Letztere zeigen allerdings in guter Übereinstimmung mit den auf theoretischen Modellen basierenden Werten einen signifikanten Anstieg der Laminatdruckfestigkeit mit zunehmendem Matrixmodul. Da die wesentliche Aufgabe der Matrix bei auf Druck in Faserrichtung belasteten UD-Verbunden vorwiegend darin besteht die Faser gegen Ausknicken zu stützen, ist daher davon auszugehen, dass die Stützwirkung umso stärker ausgeprägt ist, je höher der Elastizitätsmodul der Matrix selbst ist [Agarwal und Broutman, 1980; Hull, 1981; Lang et al. 1986].

2.5 Bruchmechanische Methoden zur Charakterisierung von Epoxidharzen und Epoxidharzmatrix-Faserverbundwerkstoffen

Die Charakterisierung des Schädigungsverhaltens unter Schlagbeanspruchung ist für die Gestaltung eines Bauteils aus polymeren Hochleistungsverbundwerkstoffen von

besonderem Interesse. Aus diesem Grund haben Druckversuche nach Schlagbeanspruchung („compression after impact tests“) zur Bewertung der Schadenstoleranz weitverbreitete Anwendung gefunden. Die hierbei auftretenden Schädigungsmechanismen verursachen vorwiegend Delaminationen zwischen den Lagen, wodurch die Druckfestigkeit des Faserverbundwerkstoffes deutlich verringert wird. Deshalb werden für die Beschreibung des Delaminationswachstumswiderstandes häufig bruchmechanische Methoden eingesetzt, die darauf beruhen, dass reale Werkstoffe bzw. Bauteile beispielsweise Inhomogenitäten oder Mikrorisse enthalten. In Verbindung mit äußeren mechanischen Belastungen können diese Defekte die Bildung und das Wachstum von Hauptrissen bewirken und zum Versagen des Prüfkörpers oder des Bauteiles führen [Baker et al., 1985; Lang et al., 1986; de Freitas und Reis, 1998; Pagano und Schöppner, 2001; Balika, 2003; Zahnt, 2003].

Aus der Vielzahl von verschiedenen bruchmechanischen Ansätzen wird in der Regel die linear-elastische Bruchmechanik (LEBM) genutzt, um das Risswachstum in faserverstärkten und unverstärkten Epoxidharzen zu beschreiben. Dies ist insofern zulässig, als bei diesen Werkstoffen die vor der Risspitze ausgebildete plastische Zone im Vergleich zu den signifikanten Geometrieabmessungen im Allgemeinen klein bleibt, wodurch eine wesentliche Forderung für die Anwendung der LEBM erfüllt ist. Da die Grundlagen sowie wesentliche Aspekte der LEBM in der Literatur [Hahn, 1976; Heckel, 1983; Hertzberg, 1983; Lang, 1984; Williams, 1989; Anderson, 1991; Novotny, 1997; Ramsteiner et al., 1998] ausführlich dargestellt sind, wird an dieser Stelle auf eine umfassende Betrachtung und Darstellung verzichtet.

Bezugnehmend auf die Arbeit von Cvitkovich [1995] wird in der gegenständlichen Dissertation die energetische Betrachtungsweise als ein Ansatz der LEBM gewählt, um das Risswachstumsverhalten von UD-Verbunden unter reiner Zugbelastung (Modus I) zu charakterisieren. Die in diesen Versuchen bestimmte kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} entspricht dabei dem beim Delaminationswachstum für die Schaffung neuer Bruchflächeneinheiten aufgewendeten Energiebeitrag. In analoger Weise kann die LEBM auch für die Bestimmung von G_{IC} -Werten der polymeren Matrix in Reinharzform angewandt werden, wobei sich dabei die aufzuwendende Energie auf die Schaffung neuer Rissflächen bezieht [Lang et al., 1986].

2.6 Einfluss der Feuchte auf das Eigenschaftsprofil von Epoxidharzmatrix-Faserverbundwerkstoffen

Für die Feuchtigkeitsaufnahme der in dieser Arbeit untersuchten Faserverbunde ist neben der Umgebungsfeuchte und -temperatur insbesondere der polymere Werkstoffanteil in Form des Epoxidharzes als Matrixwerkstoff maßgebend. In Bezug auf die Feuchteaufnahme in das Polymer selbst, sind der freie Volumenanteil im Glaszustand sowie die ausgeprägte Polymer-Wasser-Affinität als Folge der polaren Hydroxylgruppen im Netzwerk von Bedeutung (s Abschnitt 2.1). Je nach chemischer Zusammensetzung des Harzes und in Abhängigkeit der jeweiligen Konditionierungen liegen die in der Literatur angegebenen massenbezogenen Feuchtegehalte für die vorliegenden Faserverbundwerkstoffe in einem Bereich von 0,5 bis 2 m% [Cai and Weitsman, 1994; Pomies et al., 1995; Soutis und Turkmen, 1997; Smith, 2001], während die entsprechenden Werte des Harzes von 2 bis 10 m% [Kaelble et al., 1988; Pascault et al., 2002; Schwarz, 2003; Wolfahrt et al., 2006; Bandion, 2007] reichen.

Hinsichtlich des Einflusses der Feuchte auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften dieser Werkstoffe, wurden bereits zahlreiche Untersuchungen [Ziegmann, 1984; Gädke, 1988; Ilcewicz et al., 1991; Pomies et al., 1995; Soutis und Turkmen, 1997] veröffentlicht, wobei das hygroskopische Verhalten des polymeren Matrixharzes vor allem eine signifikante Änderung der matrixdominierten Eigenschaften des Laminats bewirkt. Beispielsweise steigen zwar mit zunehmendem Feuchtegehalt einerseits die Werte der kritischen Energiefreisetzungsrate an, andererseits führt die aufgenommene Feuchte jedoch zu niedrigeren Druckfestigkeiten, was sich auch in einem Abfall des Speichermoduls des Reinharzes widerspiegelt. Weiters verschiebt sich die Glasübergangtemperatur im Vergleich zum trockenen Werkstoffzustand im Mittel um 50 bis 70 K hin zu niedrigen Temperaturen, wodurch auch die obere Einsatztemperaturgrenze herabgesetzt wird.

Zurückzuführen sind diese Eigenschaftsveränderungen im Allgemeinen auf Weichmachereffekte im Epoxidharz durch das Wasser, eine Schädigung der Faser-Matrix Grenzfläche und Quellungsvorgänge, die zu Eigenspannungen sowie zur Ablösung der Matrix von den Fasern führen [Walter und Ashbee, 1982; Weitsman, 1991; Buehler und Seferis, 2000]. Im Gegensatz dazu werden die faserdominierten Eigenschaften, wie zum Beispiel der Elastizitätsmodul bei Zugbelastung in Faserrichtung, nur

geringfügig durch die Feuchte beeinflusst, da die Kohlenstofffasern selbst keine Feuchtigkeit aufnehmen [Niederstadt, 1997; Smith, 2001].

Literatur

Abschnitt 2.1

Böcker, J. (1997). „Spektroskopie“, Vogel, Würzburg.

Dokuzovic, L. (1980). „Das Aushärtungsverhalten von Epoxidharzen, Möglichkeiten und Grenzen thermoanalytischer Messungen“, Dissertation, Institut für chemische Technologie organischer Stoffe, Technische Universität Wien, A.

Günzler, H., Heise, M. (1996). „IR-Spektroskopie“, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim.

Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B. (2002). In „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 6. Aufl., Thieme, Stuttgart.

Lohse, F. (1988). In „Kunststoff Handbuch; 10 - Duroplaste“, (Woebcken, W., Hrsg.), pp. 103-123, 2. Aufl., Hanser, München.

Mika, T.F., Bauer, R.S. (1988). In „Epoxy Resins - Chemistry and Technology“, (May, C. A., ed.), pp. 465-550, Marcel Dekker, New York.

Morgan, R.J. (1985). In „Advances in Polymer Science“, (Dušek, K., ed.), 72, pp. 1-44, Springer, Berlin.

Nogueira, P. Ramirez, C., Torres, A., Abad, M.J., Cano, J., Lopez, J., Lopez-Bueno, I., Barral, L. (2001). *Journal of Applied Polymer Science* **80**, 71.

Schmidt, W. (2000). In „Optische Spektroskopie“, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim.

Strehmel, V. (2000). „Bildung und Struktur vernetzter temperaturstabiler polymerer Materialien“, Habilitationsschrift, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D.

Tanaka, Y., Bauer, R.S. (1988). In „Epoxy Resins - Chemistry and Technology“, (May, C.A., ed.), pp. 285-464, Marcel Dekker, New York.

Urban, M.W. (1996). In „Attenuated Total Reflectance Spectroscopy of Polymers“, American Chemical Society, Washington.

Vanlandingham, M.R., Eduljee, R.F., Gillespie jr., J.W. (1999). *Journal of Applied Polymer Science* **71**, 699.

Varma, I.K., Gupta, V.B. (2001). In „Polymer Matrix Composites“, (Talreja, R., Manson, J.-A.E, ed.), pp. 1-56, Vol.1, Elsevier, Amsterdam.

Wallner, G.M. (2000) „Kunststoffe für transparente Wärmedämmung - Polymerphysikalische Einflüsse und Modellbildung“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Abschnitt 2.2

Barton, J.M. (1985). In „Advances in Polymer Science“, (Dušek, K., ed.), 72, pp.112-154, Springer, Berlin.

- Dokuzovic, L. (1980). „Das Aushärtungsverhalten von Epoxidharzen, Möglichkeiten und Grenzen thermoanalytischer Messungen“, Dissertation, Institut für chemische Technologie organischer Stoffe, Technische Universität Wien, A.
- Ehrenstein, G.W., Bittmann, E. (1997). *Materialprüfung* **39**, 4.
- Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P. (1998). „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, 1. Aufl., Hanser, München.
- Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P. (2003). „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, 2. Aufl., Hanser, München.
- Fava, R.A. (1968). *Polymer* **9**, 137.
- Frick, A., Stern, C. (2006). „DSC-Prüfung in der Anwendung“, Hanser, München.
- Hadad, D.K. (1988). In „Epoxy Resins - Chemistry and Technology“, (May, C.A, ed.), pp. 1089-1173, Marcel Dekker, New York.
- Höhne, G.W.H., Hemminger, W.F., Flammersheim, H.J. (2004). „Differential Scanning Calorimetry“, Springer, Heidelberg.
- Min, B.-G., Hodgkin, J.H., Stachurski, Z.H. (1993). *Journal of Applied Polymer Science* **48**, 1303.
- Morgan, R.J. (1997). In „Thermal Characterization of Polymeric Materials“, (Turi, E.A., ed.), Vol. 2, pp. 206-472, Academic Press, San Diego.
- Pascault, J.P., Williams, R.J.J. (1990). *Journal of Applied Polymer Science* **28**, 85.
- Prime, R.B. (1981). In „Thermal Characterization of Polymeric Materials“, (Turi, E.A., ed.), Vol. 1, pp. 435-563, Academic Press, San Diego.
- Prime, R.B. (1997). In „Thermal Characterization of Polymeric Materials“, (Turi, E.A., ed.), Vol. 2, pp. 1380-1744, Academic Press, San Diego.
- Riccardi, C.C., Adabbo, H.E., Williams, R.J.J. (1984). *Journal of Applied Polymer Science*, **29**, 2480.
- Richardson, M.J. (1994). In „Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers“, (Mathot, V.B.F, ed.), pp. 189-206, Hanser, München.
- Simon, S.L., Gillham, J.K. (1992). *Journal of Applied Polymer Science* **46**, 1245.
- Stutz, H., Illers, K.-H., Mertes, J. (1990). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **28**, 1483.
- Wisnarakit, G., Gillham, J.K. (1990). *Journal of Applied Polymer Science* **41**, 2885.
- Wunderlich, B. (1997). In „Thermal Characterization of Polymeric Materials“, (Turi, E.A., ed.), Vol. 1, pp. 206-472, Academic Press, San Diego.

Abschnitt 2.3

- Barker, A.J., Vangerko, H. (1983). *Composites* **14**, 141.
- Bittmann, E., Ehrenstein, G.W. (1997). *Materialprüfung* **39**, 150.
- Ehrenstein, G.W. (1978). „Polymer-Werkstoffe: Struktur und mechanisches Verhalten“, Hanser, München.

Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P. (2003). „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, 2. Aufl., Hanser, München.

Gallagher, P.K. (1997). In „Thermal Characterization of Polymeric Materials“, (Turi, E.A., ed.), Vol. 1, pp. 2-192, Academic Press, San Diego.

Lang, R.W., Stutz, H., Heym, M., Nissen, D. (1986). Die Angewandte Makromolekulare Chemie **145/146**, 267.

Pilz, G. (2001). „Viskoelastische Eigenschaften polymerer Werkstoffe für Rohranwendungen“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Schemme, M., Avondet, M.A., Ehrenstein, G.W. (1997). Materialprüfung **39**, 59.

Schwarz, A. (2003). „Feuchtigkeitseinfluss auf die thermo-mechanischen Eigenschaften eines Epoxidharz-Matrixwerkstoffes für Verbundanwendungen“, Bachelorarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Schwarzl, F.R. (1990). „Polymermechanik“, Springer, Berlin.

Venditti, R.A., Gillham, J.K. (1995). Journal of Applied Polymer Science **56**, 1687.

Wunderlich, B. (1997). In „Thermal Characterization of Polymeric Materials“, (Turi, E.A., ed.), Vol. 1, pp. 206-472, Academic Press, San Diego.

Abschnitt 2.4

Agarwal, B.D., Broutman, L.J. (1980). „Analysis and Performance of Fiber Composites“, John Wiley & Sons, New York.

Hahn, H.T., Williams, J.G. (1986). ASTM STP **893**, 115.

Hull, D. (1981). „An Introduction to Composite Materials“, Cambridge University Press, Cambridge.

Lang, R.W., Stutz, H., Heym, M., Nissen, D. (1986). Die Angewandte Makromolekulare Chemie **145/146**, 267.

Nissen, D., Lang, R.W., Heym, M. (1986). In Proc. „25. Internationale Chemiefasertagung: Chemiefaserverstärkte Kunststoff-Composites“, (Albrecht, W., Blumber, H., Hinterhofer, O., Lohse, F., Hrsg.), pp. 38-55, Österreichisches Chemiefaserinstitut, Wien, A.

Puck, A. (1963). Kunststoffe **53**, 722.

Schulte, K. (1992). „Faserverbundwerkstoffe mit Polymermatrix - Aufbau und mechanische Eigenschaften“, Forschungsbericht, Institut für Werkstoff-Forschung, Deutsche Forschungsanstalt für Luft-und Raumfahrt, Köln, D.

Smith, P.A. (2001). In „Polymer Matrix Composites“, (Talreja, R., Manson, J.-A.E., ed.), pp. 107-150, Vol.1, Elsevier, Amsterdam.

Williams, J.G., Rhodes, M.D. (1982). ASTM STP **787**, 450.

Abschnitt 2.5

Anderson, T.L. (1991). „Fracture Mechanics - Fundamental and Applications“, CRC Press Inc., Boston.

Balika, W. (2003). „Rissausbreitung in Kunststoff-Rohranwendungen unter statischer und zyklischer Belastung - Vergleich kommerzieller Rohrwerkstoffklassen und Einfluss der Werkstoffmikrostruktur“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Baker, A.A., Jones, R., Callinan, R.J., (1985). *Composite Structures* **4**, 15.

Cvitkovich, M-K., (1995). „Polymer matrix effects on interlaminar crack growth in advanced composites under monotonic and fatigue mixed-mode I/II loading conditions“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Freitas de, M., Reis, L. (1998). *Composite Structures* **42**, 365.

Hahn, H.G. (1976). „Bruchmechanik - Einführung in die theoretischen Grundlagen“, B.G. Teubner, Stuttgart.

Heckel, K. (1983). „Einführung in die technische Anwendung der Bruchmechanik“, 2. Aufl., Hanser, München.

Hertzberg, R.W. (1983). „Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials“, 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York.

Lang, R.W., Stutz, H., Heym, M., Nissen, D. (1986). *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **145/146**, 267.

Lang, R.W. (1984). „Applicability of Linear Elastic Fracture Mechanics to Fatigue in Polymers and Short-Fiber Composites“, Dissertation, Lehigh University, USA.

Novotny, M.M. (1997). „Ermüdungsrissausbreitung in technischen Thermoplasten - Einfluss der Temperatur und der Kurzfaserverstärkung“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A

Pagano, N.J., Schoeppner, G.A. (2001). In „Polymer Matrix Composites“, (Talreja, R., Månson, J.-A.E, ed.), pp. 433-528, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam.

Ramsteiner, F., Schuster, W., Forster, S. (1998). In „Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen“, (Grellmann, W., Seidler, S., Hrsg.), pp. 35-54, Springer, Berlin.

Williams, J.G. (1989). In „Composite Materials Series, 6“, (Friedrich, K., ed.), pp. 3-38, Elsevier, Amsterdam.

Zahnt, B.-A. (2003). „Ermüdungsverhalten von diskontinuierlich glasfaserverstärkten Kunststoffen“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Abschnitt 2.6

Bandion, C. (2007). „Mechanische Schlüsseleigenschaften von Epoxidharz-Matrixwerkstoffen für Verbundanwendungen“, Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Buehler, F.U., Seferis, J.C. (2000). *Composites: Part A* **31**, 741.

- Cai, L.W., Weitsman, Y. (1994). *Journal of Composite Materials* **28**, 130.
- Gädke, M. (1988). „Hygrothermomechanisches Verhalten kohlenstofffaserverstärkter Epoxidharze“, VDI-Bericht Nr. 136, VDI-Verlag, Düsseldorf.
- Ilcewicz, L.B., Dost, E.F., McCool, J.W., Grande, D.H. (1991). In „Composite Materials: Fatigue and Fracture“, ASTM STP 1110, Third Volume“, (O’Brien, T.K., ed.), pp. 30-55, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Kaelble, D.H., Moacanin, J., Gupta, A. (1988). In „Epoxy Resins - Chemistry and Technology“, (May, C.A., ed.), pp. 603-652, Marcel Dekker, New York.
- Niederstadt, G. (1997). „Umwelteinflüsse auf faserverstärkte Polymere“, 2. Aufl., Expert, Renningen-Malmsheim.
- Pascault, J-P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams, R.J.J. (2002). „Thermosetting Polymers“, Marcel Dekker, New York.
- Pomies, F., Carlsson, L.A., Gillespie, J.W. (1995). In „Composite Materials: Fatigue and Fracture“, ASTM STP 1230, (Martin, R.H., ed.), pp. 283-299, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Schwarz, A. (2003). „Feuchtigkeitseinfluss auf die thermo-mechanischen Eigenschaften eines Epoxidharz-Matrixwerkstoffes für Verbundanwendungen“, Bachelorarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- Smith, P.A. (2001). In „Polymer Matrix Composites“, (Talreja, R., Manson, J.-A.E., ed.), pp. 107-150, Vol.1, Elsevier, Amsterdam.
- Soutis, C., Turkmen, D. (1997). *Journal of Composite Materials* **31**, 832.
- Walter, E., Ashbee, K.H.G. (1982). *Composites* **13**, 365.
- Weitsman, Y. (1991). In „Fatigue of Composite Materials“, (Reifsnider, K.L., ed.), pp. 385-429, Elsevier, Amsterdam.
- Wolfahrt, M., Pilz, G., Lang, R.W., Eugen, R., Krumlacher, W., Plessing, A.K. (2006). „Influence of the curing degree on key resin properties of high T_g epoxy resins for composites“ in Proc. „27th International Conference SAMPE Europe: Last Advancements of Applied Composite Technology“, (SAMPE Europe Business Office, ed.), pp. 314-319, SAMPE Europe, Paris, F.
- Ziegmann, G. (1984). *Kunststoffe* **74**, 12.

3 EINFLUSS DES AUSHÄRTEGRADES AUF WESENTLICHE WERKSTOFFEIGENSCHAFTEN VON EPOXIDHARZ-MATRIX-WERKSTOFFEN

3.1 Einleitung

Für die ingenieurmäßige Dimensionierung von Bauteilen aus Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen ist grundsätzlich eine umfassende Kenntnis über das Materialverhalten des eingesetzten Epoxidharz-Matrixwerkstoffes erforderlich [Lang et al., 1988; Flemming et al., 1995]. Da diese Reaktionsharze erst während der Härtung, meist durch die Zufuhr von Wärme, unter Ausbildung von Netzwerkstrukturen entstehen, wird das für die praktische Anwendung relevante Eigenschaftsprofil im Allgemeinen vom Aushärtegrad (Umsatz) beeinflusst [Barton, 1985; Boogh und Mezzenga, 2001; Varma und Gupta, 2001]. Untersuchungen zum Einfluss des Aushärtegrades auf die wesentlichen Matrixeigenschaften (Reinharz-Schlüsseleigenschaften) Speichermodul in Abhängigkeit von der Temperatur $E'(T)$, Glasübergangstemperatur T_g und kritischer Energiefreisetzungsrate G_{IC} des unverstärkten Matrixwerkstoffes und die Erstellung funktionaler Kurvenverläufe (s. Abb. 3.1) sind daher in Hinblick auf eine anwendungsorientierte Werkstoffcharakterisierung von grundlegender Bedeutung [Lang et al., 1987; Lang et al., 1990a]. In diesem Zusammenhang soll im Rahmen dieses Kapitels daher auch die Frage nach einem möglichen minimalen Aushärtegrad α_{DDK}^{\min} in Bezug auf ein für das Bauteil erforderliches Eigenschaftsniveau (gelb hinterlegter Bereich in Abb. 3.1), unter besonderer Berücksichtigung des feuchten Werkstoffzustandes, aufgegriffen werden.

Hauptziel der im Folgenden unter Verwendung von Normprüfkörpern durchgeführten Untersuchungen war es daher, die Abhängigkeit aller Reinharz-Schlüsseleigenschaften vom Aushärtegrad am Beispiel von zwei nicht stöchiometrischen Epoxidharzformulierungen, die als Prepreg-Harze sowie als Reaktionsharz für das Resin Transfer Moulding (RTM) Verfahren Anwendung finden, aufzuklären. Die prüftechnisch effiziente Umsetzung erfolgt dabei anhand der in Kapitel 1 vorgestellten Prüfmethodik (s. auch Lang et al., 1986 und Lang et al., 1990b). Da neben der Werkstoffzusammensetzung und dem Aushärtegrad auch der Feuchtigkeitsgehalt für die oben definierten spezifischen physikalischen und mechanischen Eigenschaften der EP-Harze

bestimmend ist, wurden die Versuche im trockenen und feuchtgelagerten Werkstoffzustand durchgeführt. Auf dieser Basis sollte schließlich die direkte Gegenüberstellung der für die beiden Werkstoffzustände ermittelten Ergebnisse einen Beitrag zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Aushärtegrad und Werkstoffeigenschaften ermöglichen, der nicht zuletzt eine wichtige Voraussetzung für die Optimierung von Aushärtezyklen für Verbundbauteile nach technischen und ökonomischen Kriterien darstellt.

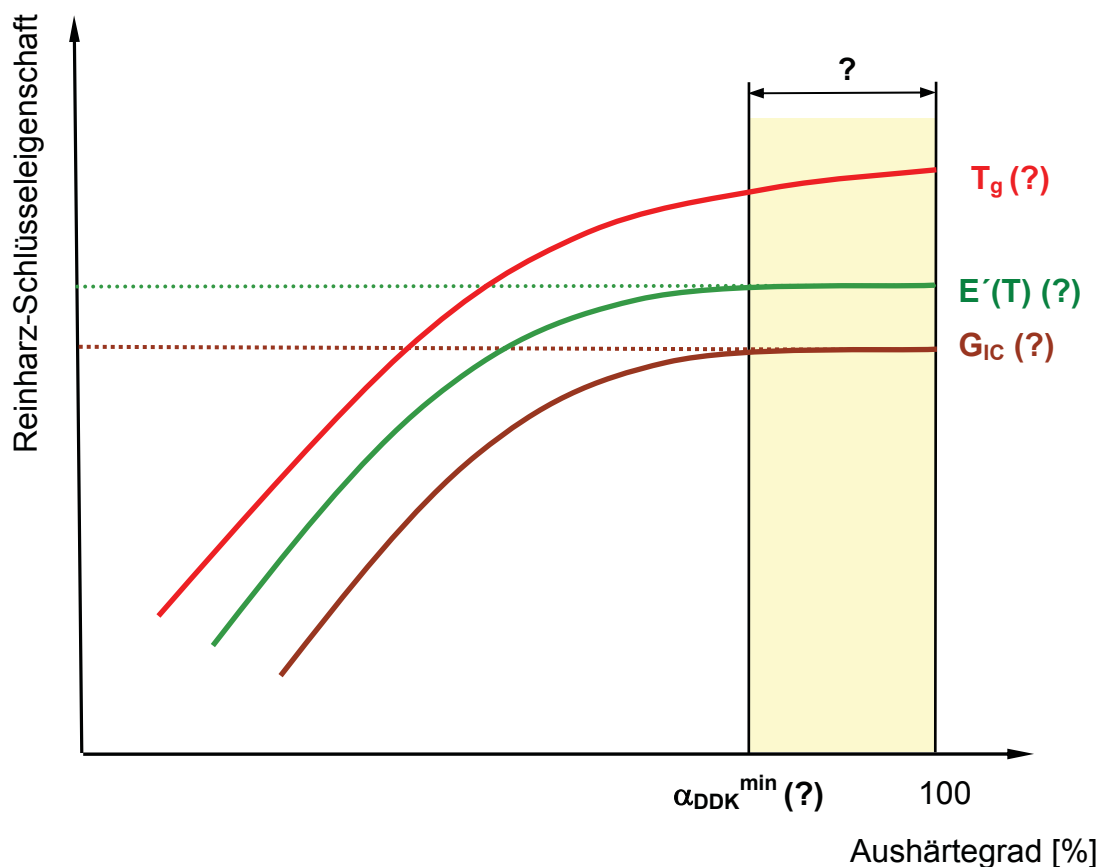


Abb. 3.1: Schematische Darstellung von möglichen umsatzabhängigen Verläufen der Reinharz-Schlüsseigenschaften Speichermodul bei vorgegebener Temperatur $E'(T)$, Glasübergangstemperatur T_g und kritischer Energiefreisetzungsrate G_{IC} des unverstärkten Matrixwerkstoffes mit eingezeichneter unterer Aushärtegrenze α_{DDK}^{min} für die Gewährleistung eines anwendungsrelevanten Eigenschaftsniveaus.

3.2 Hintergrund

Obwohl generell anerkannt wird, dass die physikalischen und technischen Matrixeigenschaften stark vom Härtingumsatz bzw. Aushärtegrad der Matrix beeinflusst

werden, gibt es bis dato kaum Untersuchungen zur Abhängigkeit aller drei Reinharz-Schlüsseigenschaften für ein spezifisches Epoxidharzsystem. Die in diesem Zusammenhang in der Literatur beschriebenen und in Abb. 3.2 als Funktion des Aushärtegrades schematisch dargestellten Kennwertverläufe basieren größtenteils auf stöchiometrischen Formulierungen eines difunktionalen Epoxidbasisharz (Diglycidylether des Bisphenol A, DGEBA) mit einem tetrafunktionalen aromatischen Aminhärter (Diaminodiphenylsulfon, DDS). Ebenso in dieser Abbildung enthalten sind die in der Literatur nur vereinzelt zu findenden umsatzabhängigen Verläufe der Glasübergangstemperatur und des Moduls für das nicht stöchiometrische Harz-Härter-Verhältnis (Epoxidüberschuss) des eben genannten Harzsystems, was insbesondere im Hinblick auf einen qualitativen Vergleich mit dem im Rahmen dieses Kapitels zu bestimmenden Einfluss des Aushärtegrades auf die Glasübergangstemperatur T_g , den Speichermodul bei vorgegebener Temperatur $E'(T)$ sowie die kritische Energiefreisetzungsrates G_{IC} für die einleitend erwähnten Epoxidharzmatrixwerkstoffe von Bedeutung ist.

Charakteristisch für die dargestellten Kurvenverläufe der Glasübergangstemperatur ist der in der Regel von der Stöchiometrie unabhängige exponentielle Anstieg der Werte mit zunehmendem Aushärtegrad bis hin zur vollständigen Härtung des Harzes [Wisnarakit und Gillham, 1990a; Simon und Gillham, 1992; Min et al., 1993a; Wang und Gillham, 1993]. Allerdings zeigen die Ergebnisse von White et al. [2002] einen gegenläufigen Zusammenhang zwischen T_g und α_{DDK} für das betrachtete difunktionale Epoxidharzsystem mit Harzüberschuss. Dazu ist anzumerken, dass die Autoren die verschiedenen Härtungszustände nicht wie sonst üblich durch die Abfolge isothermer Temperaturstufen, sondern durch die Variation des Härteranteils bei konstantem Epoxidgehalt generierten, wobei der Härtungsprozess selbst immer bei gleichen Aushärtebedingungen erfolgte.

Für die stöchiometrische Harz/Härter-Mischung konnten Venditti und Gillham [Venditti und Gillham, 1995] eine Abnahme des unter Torsionsbelastung ermittelten Speichermoduls bei Raumtemperatur $E'(23)$ mit steigendem Aushärtegrad im zugrunde gelegten Umsatzbereich von 60 bis 100 % feststellen. Begründet wird dies insofern, als die mit ansteigendem Aushärtegrad zunehmende Vernetzungsdichte bei der Abkühlung des Harzes nach der Härtung unter T_g zu einem höheren Anteil an freien Vo-

lumen im Glaszustand des Werkstoffes führt. In guter Übereinstimmung damit stehen die Ergebnisse von White et al. [2002], die im Fall des Harzüberschusses ebenfalls einen abfallenden Verlauf von $E'(23)$ unter Zugbelastung im untersuchten Aushärtegradbereich von ca. 50 bis 100 % bestimmten.

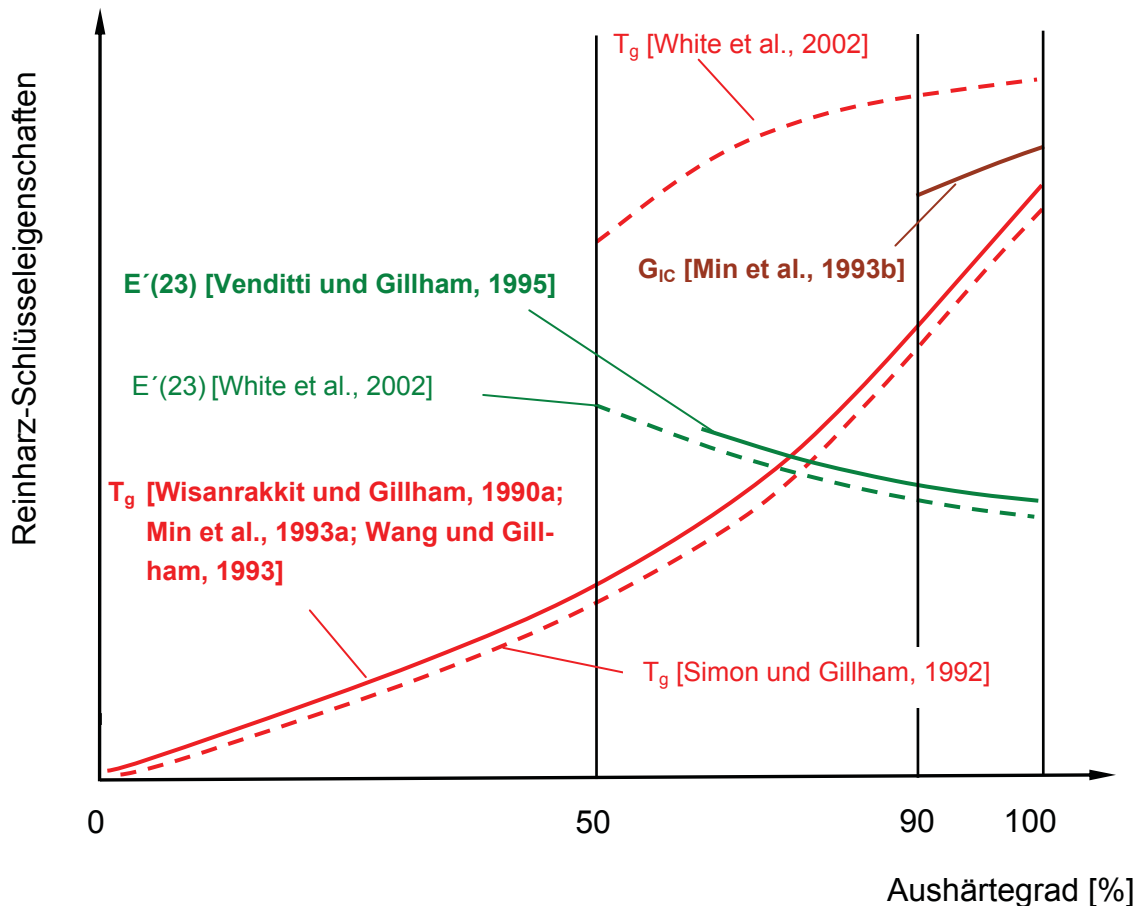


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Einflusses des Aushärtegrades auf die Glasübergangstemperatur T_g , den Speichermodul bei Raumtemperatur $E'(23)$ sowie die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} für das stöchiometrische (volle Linien) und nicht stöchiometrische Verhältnis mit Harzüberschuss (strichlierte Linien) eines difunktionalen Epoxidharzes und eines tetrafunktionalen aminischen Härterers unter Bezugnahme auf existierende Literatur.

Einen weiteren interessanten Aspekt eröffnen die theoretischen Überlegungen von [Venditti et al., 1995], die Antiplastifizierungseffekte als mögliche Ursache für die Abnahme des Moduls nennen. Es wird vermutet, dass das für die Beweglichkeit der Kettensegmente und der Moleküle erforderliche freie Volumen im niedrigen Aushärtezustand durch nicht reagierende molekulare Substanzen reduziert wird, wobei sich diese mit fortschreitender Netzwerkbildung verringern und somit mehr freies Volumen

mit zunehmendem Aushärtegrad existiert. Während somit eine eindeutige Klärung über die Vorgänge die zum Anstieg des freien Volumens mit zunehmendem Aushärtegrad führen noch aussteht, wird dessen Anstieg in der Regel über die entsprechende Abnahme der Dichte des Epoxidharzes definiert.

Was den Einfluss des Aushärtegrades auf die kritische Energiefreisetzungsrate an betrifft, zeigen die Untersuchungen von Min und Autoren [Min et al. 1993b] an bruchmechanischen Prüfkörpern von Typ „Compact Tension“ (CT) der stöchiometrischen Harzformulierung, ausgehend von einem Aushärtegrad von ca. 90 %, eine nahezu lineare Zunahme der Werte bis zur vollständigen Härtung des Harzes. Entsprechende bruchmechanische Daten für nicht stöchiometrische Harz/Härterformulierungen mit Epoxidüberschuss einerseits, sowie für einen zum Modul vergleichbaren Umsatzbereich andererseits, sind dem Verfasser gegenwärtig allerdings nicht bekannt.

3.3 Experimentelles

3.3.1 Werkstoffauswahl, Prüfkörperherstellung und -konditionierung

Für die gegenständlichen Untersuchungen waren zwei kommerziell verfügbare, nicht stöchiometrische Epoxidharzformulierungen mit Harzüberschuss vorgesehen, die im Rahmen eines übergeordneten Forschungsprojektes (Projekttitle: „Optimization of resin formulations for advanced polymer matrix composites for commercial applications - A systematic approach“) der Polymer Competence Center Leoben GmbH (Leoben, A) von den Firmen Isovolta AG (Werndorf/A) und FACC AG (Ried im Innkreis/A) zur Verfügung gestellt wurden. Die in diesem Forschungsprojekt festgelegte Nomenklatur wurde in Bezug auf die Werkstoffbezeichnungen in diese Arbeit übernommen. Bei den Formulierungen handelt es sich zum einem um ein lösungsmittelfreies Epoxidharz (Kurzbezeichnung M06) auf Bisphenol-A Basis mit aromatischem Aminhärter sowie einem entsprechendem Beschleuniger, und zum anderen um ein bereits mit Härter und Beschleuniger vermisches Einkomponenten-Epoxidharzsystem. Für Letzteres, das laut Datenblatt wiederum einen Härter auf Basis aromatischer Amine enthält, wird in dieser Arbeit ausschließlich M09 als Kurzbezeichnung verwendet. Die Herstellung einer reaktiven Reinharzmischung mit den vorhandenen Einzelkomponenten war somit ausschließlich für M06 erforderlich. Da es sich bei sämtlichen im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Harzsystemen um kommerzielle Formulier-

rungen handelt, können über die bereits gemachten Aussagen keine weiteren Details zur Formulierung in diese Arbeit aufgenommen werden.

Demnach wurde zunächst das Basisharz im Umluftofen (UT 5042E, Fa. Heraeus, Wien, A) für eine Stunde auf 110 °C vorgewärmt und anschließend der pulverförmige Härter bei einer Temperatur von 80 °C mit einem Dispersionsrührer bis zur Homogenisierung eingemischt. In weiterer Folge wurde der ebenfalls pulverförmige Beschleuniger in das Harz/Härter-Gemisch bei 80 °C für ca. eine Stunde eingerührt. Aufgrund der durch den Rührvorgang in die Flüssigharzmischung eingebrachte Luft und der damit verbundenen Blasenbildung, war schließlich eine Entgasung im Vakuumtrockenschrank (VD 23, Fa. Binder, Tuttlingen, D) bei einer Temperatur von 80 °C für eine Stunde vorgesehen. Im Gegensatz zu M06 war für M09 eine Entgasung der reaktiven Reinharzmischung nicht erforderlich.

Da die für sämtliche Untersuchungen erforderlichen Prüfkörper aus gehärteten Reinharzplatten mit den Abmessungen 200 x 200 x 4 mm³ entnommen werden sollten, war eine geeignete Gießform zu entwickeln, die es einerseits ermöglicht, durch eine ausreichende Wärmeleitfähigkeit die speziell beim Härtungsprozess entstehende Wärme (Reaktionsexothermie der Vernetzungsreaktion) effektiv abzuführen, um eine thermische Schädigung des Harzes durch Überhitzung zu vermeiden. Andererseits stellten die Homogenität (gleichmäßige Härtung über die gesamte Platte) und eine gute Entformbarkeit der gehärteten Reinharzplatten sowie ein geringer Verschleiß der Gießform wesentliche Forderungen dar. In diesem Zusammenhang haben sich Aluminiumgießformen für eine reproduzierbare und kontrollierte Herstellung der geforderten Reinharzplatten als besonders geeignet erwiesen [Flaggl, 2004]. Diese bestehen grundsätzlich aus zwei planparallelen und oberflächenbehandelten Aluminiumformplatten, die einseitig an den Plattenkanten mit einem O-Ring aus Nitril-Butadien-Rubber (NBR) umschlossen sind. Der vorgegebene annähernd konstante Plattenabstand von 4 mm konnte über Distanzscheiben gewährleistet werden. Zur Sicherstellung einer guten Entformbarkeit der gehärteten Reinharzplatten, wurden verschiedene Trennmittel in Vorversuchen untersucht, wobei mit silikonbeschichtetem Trägerpapier die beste Trennwirkung erzielt werden konnte.

Für die Reinharzplattenherstellung wurden die flüssigen Harzmischungen entweder im Fall von M09 durch einen Trichter aus silikonbeschichtetem Trägerpapier zwi-

schen die Aluminiumplatten gefüllt oder aufgrund der höheren Viskosität von M06 direkt auf eine Hälfte der entwickelten Aluminiumformen gegossen, die anschließend mit der Deckplatte verschlossen wurde. Dazu ist anzumerken, dass die Temperatur der Harze sowie der Gießform generell 80 °C betrug. In weiterer Folge wurde der gesamte Aufbau in den auf 60 °C vortemperierten Umluftofen (UT 5042E, Fa. Heraeus, Wien, A) eingebracht und die Temperatur im Ofen in einem ersten Schritt nach einer Haltezeit von 30 Minuten auf die jeweilige Starttemperatur der Vorhärtung (s. Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2) erhöht. In Hinblick auf die zu realisierenden unterschiedlichen Aushärtegrade wurden aus diesen vorgehärteten Reinharzplatten zunächst sämtliche Prüfkörper für die mechanischen, thermo-mechanischen und bruchmechanischen Untersuchungen herausgefräst und anschließend entsprechend den ebenfalls in Tabelle 3.1 bzw. Tabelle 3.2 dargestellten Härtingsbedingungen isotherm nachgehärtet. Lediglich für das Härtingsprogramm 1 des Werkstoffes M06 konnte die Prüfkörperentnahme aufgrund der durch den niedrigen Aushärtezustand der Reinharzplatten begründeten Sprödigkeit erst im Anschluss an die Nachhärtung erfolgen.

Was die Prüfkörperabmessungen anbetrifft, waren für die thermo-mechanische Analyse unter 3-Punkt-Biegebelastung stabförmige Prüfkörper mit den Abmessungen 80 x 10 x 4 mm³ vorgesehenen, die für die dynamisch-mechanische Analyse unter Torsionsbelastung auf eine Länge von 60 mm gekürzt wurden. Während die bruchmechanischen Versuche an „Compact Tension“ (CT)-Prüfkörper (s. Abb. 3.3) durchgeführt wurden, waren Schulterstäbe (Probekörpertyp 1B) nach ISO 527-2 [ISO 527-2, 1996] zur Durchführung der monotonen Zugversuche vorgesehen.

Um zu Versuchsbeginn einen definierten Trockenzustand zu gewährleisten, wurden die Prüfkörper im Wärmeschrank bei 70 °C für 24 Stunden gelagert. Von dieser Vorgehensweise ausgenommen, waren allerdings Prüfkörper die entsprechend dem jeweiligen werkstoffspezifischen Härtingsprogramm 1 hergestellt wurden, da eine Auslagerung bei 70 °C zu einer deutlichen Nachhärtung führte. Deshalb erfolgte die Trocknung dieser Prüfkörper bei einer Temperatur von 50 °C über einen Zeitraum von 24 Stunden. Anschließend wurden sämtliche Prüfkörper bis zum Beginn der Messungen im Exsikator aufbewahrt. Für den Feuchtzustand wurden die getrockneten Prüfkörper über einen Zeitraum von 10 Tagen in destilliertem Wasser bei 70 °C gelagert und der Feuchteanteil c , über die Massenänderung von wassergelagerten

Tabelle 3.1: Härtingsprogramme für M06 mit Angabe der Härtingsparameter (Temperatur/Zeit) zur Generierung unterschiedlicher Aushärtegrade.

Härtingsprogramm	Vorhärtung (Temperatur/Zeit)	Nachhärtung (Temperatur/Zeit)
1	85 °C / 24 h	105 °C / 3 h
2	105 °C / 24 h	--
3	105 °C / 24 h	120 °C / 1 h
4	105 °C / 24 h	140 °C / 1 h
5	105 °C / 24 h	140 °C / 2 h
6	105 °C / 24 h	140 °C / 3 h
7	105 °C / 24 h	170 °C / 1 h
8	105 °C / 24 h	170 °C / 2 h
9	180 °C / 3 h	--

Tabelle 3.2: Härtingsprogramme für M09 mit Angabe der Härtingsparameter (Temperatur/Zeit) zur Generierung unterschiedlicher Aushärtegrade.

Härtingsprogramm	Vorhärtung (Temperatur/Zeit)	Nachhärtung (Temperatur/Zeit)
1	75 °C / 48 h	--
2	90 °C / 48 h	--
3	90 °C / 48 h	120 °C / 1,5 h
4	90 °C / 48 h	140 °C / 1 h
5	90 °C / 48 h	140 °C / 2,5 h
6	90 °C / 48 h	170 °C / 1 h
7	90 °C / 48 h	170 °C / 2 h
8	90 °C / 48 h	180 °C / 2 h
9	90 °C / 48 h	200 °C / 5 h

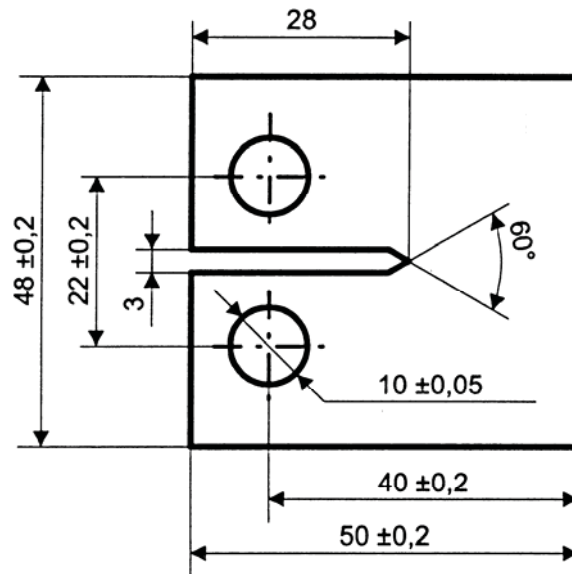


Abb. 3.3: Abmessungen der für die bruchmechanischen Versuche verwendeten CT-Prüfkörper (alle Maße in mm).

Prüfkörpern m_2 relativ zum Trockenzustand vor der Wasserlagerung m_1 mit einer Laborwaage vom Typ AG 204 (Fa. Mettler-Toledo AG, Schwerzenbach, CH) nach Gl. 3.1 bestimmt.

$$c = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \text{ in m\%} \quad (3.1)$$

Im Anschluss wurde aus den Einzelwerten für jede Prüfserie, die sich aus drei Prüfkörpern je Aushärtegrad und Werkstoff zusammensetzten, der Mittelwert berechnet. Sämtliche Versuche zur Ermittlung der Feuchtaufnahme der untersuchten Reinharze erfolgten in Anlehnung an ISO 62 [ISO 62, 1999] unter Verwendung von stabförmigen Prüfkörpern mit den Abmessungen 80 x 10 x 4 mm³. Anzumerken ist, dass eine Feuchtlagerung sowohl für M06 als auch für M09 (Härtungsprogramm 1) aufgrund der bereits erwähnten Nachhärtungseffekte bei einer Temperatur von 70 °C nicht durchgeführt werden konnte.

3.3.2 Prüfprogramm

Die Auswahl der in Tabelle 3.3 zusammengefassten Prüfmethode mit Angabe der zu bestimmenden Werkstoffkennwerte sowie den festgelegten Prüfparameter erfolgte entsprechend den in Abschnitt 3.1 dargelegten Zielsetzungen. Zunächst waren demzufolge einige physikalische Untersuchungen wie die dynamische Differenz-

Tabelle 3.3: Prüfprogramm zur Charakterisierung der Abhängigkeit wesentlicher Werkstoffeigenschaften vom Aushärtegrad für Epoxidharz-Matrixwerkstoffe (T - Trockenzustand, F - Feuchtzustand)

Untersuchungen	Wesentliche Kenngrößen	Prüfparameter	Werkstoffzustand
Dyn. Differenzkalorimetrie	– Aushärtegrad α_{DDK} – Glasübergangstemp. T_{mg}	– In Luft, Aufheizrate: 10 K/min – In Luft, Aufheizrate: 10 K/min	T
Feuchteaufnahmeverhalten	– Feuchtegehalt als Funktion des Aushärtegrades	– Wasserlagerung bei 70 °C	-
Dyn.-mech. Analyse (3-Punkt-Biegung)	– Speichermodul $E_f'(23)$ – Glasübergangstemp. T_g^f	– Prüffrequenz: 1 Hz – Prüftemperatur: 10 °C bis 275 °C – Aufheizrate: 2 K/min	T, F
Dyn.-mech. Analyse (Torsion)	– Speichermodul $G_{to}'(30)$ – Glasübergangstemp. T_g^{to}	– Prüffrequenz: 1 Hz – Prüftemperatur: 23 °C bis 275 °C – Aufheizrate: 2 K/min	T, F
Bruchmech. Untersuchungen	– Kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC}	– Prüftemperatur: 23 °C – Prüfungsgeschwindigkeit: 5 mm/min	T, F
Monotone Zugversuche	– Elastizitätsmodul $E_t(23)$ – Zugfestigkeit σ_M – Bruchdehnung ε_B	– Prüftemperatur: 23 °C – Prüfungsgeschwindigkeit: 1 mm/min	T

kalorimetrie für die Bestimmung des Aushärtegrades α_{DDK} und der Glasübergangstemperatur T_{mg} (Mittelpunktstemperatur¹) sowie die Charakterisierung des Feuchteaufnahmeverhaltens nach 10-tägiger Lagerung in destilliertem Wasser bei 70 °C vorgesehen. Den Schwerpunkt des Prüfprogramms in Bezug auf den Einfluss des Aushärtegrades auf die Reinharz-Schlüsseleigenschaften bildeten einerseits die dy-

¹ Definiert als Schnittpunkt der Winkelhalbierenden mit der Messkurve, wobei die Winkelhalbierende durch den Schnittpunkt der Basislinie vor und nach dem Glasübergangsbereich gezogen wird [Mettler-Toledo, 1997].

namisch-mechanischen Versuche unter 3-Punkt-Biege- und Torsionsbelastung zur Ermittlung des Speichermoduls $E_f'(23)$ bei einer Prüftemperatur von 23 °C, des Speichermoduls $G_{to}'(30)$ bei einer Prüftemperatur von 30 °C sowie der entsprechenden Glasübergangstemperaturen T_g^f und T_g^{to} (Onsetwert des E' -bzw. G' -Modulabfalls). Andererseits waren die bruchmechanischen Untersuchungen für die prüftechnische Erfassung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} ausgerichtet. Insbesondere zur Überprüfung und Absicherung der Modulwerte aus den thermo-mechanischen Untersuchungen sowie für ein umfassendes Verständnis des Werkstoffverhaltens wurden weiters monotone Zugversuche für die Erfassung der mechanischen Kennwerte Elastizitätsmodul $E_t(23)$, Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ε_B bei Raumtemperatur in das Prüfprogramm aufgenommen. Da die Feuchte einen wesentlichen Beanspruchungsfaktor darstellt, wurden die entsprechenden Versuche mit Ausnahme der Werkstoffprüfung unter Zugbeanspruchung im Trocken- und Feuchtzustand der Werkstoffe durchgeführt.

3.3.3 Versuchsdurchführung

3.3.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Zur Charakterisierung des Aushärtezustandes der Prüfkörper sowohl über das Verhältnis von freiwerdender Reaktionsenthalpie zur Gesamtreaktionsenthalpie einer frisch angesetzten Reaktionsmasse als auch insbesondere im hohen Umsatzbereich über die Glasübergangstemperatur (vgl. Kapitel 2, Abschnitt 2.2) wurden Untersuchungen mit einem dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimeter DSC 821^e der Fa. Mettler-Toledo AG (Schwerzenbach, CH) mit Intra Cooler EK90/MT (Fa. Haake GmbH., Horgen, CH) in Anlehnung an ISO 11357-2 und ISO 11357-5 [ISO 11357-2, 1999; ISO 11357-5, 1999] durchgeführt. Die Messungen erfolgten ausnahmslos in Luftatmosphäre mit verschlossenem Standard-Aluminiumtiegel (40 μ l), wobei der Tiegeldeckel durch 3 Nadelstiche perforiert war, um eine ausreichende Zufuhr des Umgebungsmediums zu ermöglichen. Als Referenztiegel wurde immer ein leerer, verschlossener und wiederum perforierter 40 μ l-Tiegel verwendet. Für die Bestimmung der Gesamtreaktionsenthalpie ΔH_T des unvernetzten Werkstoffzustandes, wurden dynamische Versuche von 0 °C (M06) bzw. 25 °C (M09) bis unmittelbar vor den Beginn der thermischen Oxidation mit einer Aufheizrate von 10 K/min gefahren. Um einen möglichst guten Wärmeübergang zwischen der flüssigen Probe und dem

Tiegelboden während der Messung zu gewährleisten, betrug die Masse der unvernetzten Flüssigharzmischungen 15 bis 20 mg. Hingegen wurden für die Ermittlung der freiwerdenden Restreaktionsenthalpie ΔH_r annähernd würfelförmige Proben entsprechend den Empfehlungen in [Ehrenstein und Bittmann, 1997] mit einer Masse von ca. 10 mg aus den gehärteten Reinharzplatten entnommen und dynamisch von Raumtemperatur bis zur Zersetzung mit 10 K/min aufgeheizt. Bei diesen Versuchen wurde auch die Glasübergangstemperatur T_{mg} bestimmt. Die Messdatenerfassung sowie die Auswertung der Kurven erfolgten generell über die Auswertesoftware (STARe Software V 8.10) des Prüfgerätes.

3.3.3.2 Dynamisch-mechanische Analyse

Die dynamisch-mechanischen Untersuchungen unter 3-Punkt-Biegebelastung wurden mit einem Prüfgerät vom Typ Mettler-Toledo DMA861^e (Fa. Mettler-Toledo Ges.m.b.H., Schwerzenbach, CH) entsprechend ISO 6721-5 [ISO 6721-5, 1996] mit einer Prüffrequenz von 1 Hz im Temperaturbereich von 10 °C bis 275 °C durchgeführt. Um die Austrocknung der feuchtgelagerten Prüfkörper während der Messung bis zum Glasübergangsbereich möglichst gering zu halten wurde eine Aufheizrate von 2 K/min gewählt [Schwarz, 2003]. Weiters war durch die im Rahmen von Vorversuchen festgelegten Werte für die dynamische Wegamplitude (60 μm) sowie der konstanten Vorspannkraft (2 N) gewährleistet, dass die Versuche im linear-viskoelastischen Bereich mit konstanten Einspannverhältnissen über den festgelegten Temperaturbereich erfolgten. Demgegenüber wurden für die Versuche zur dynamisch-mechanischen Analyse unter Torsionsbelastung nach ISO 6721-7 [ISO 6721-7, 1996] ein Gerät vom Typ Rheometrics RDA 700 (Fa. Rheometrics, Piscataway, USA) herangezogen. Die Prüfungen wurden im Temperaturbereich von 23 °C bis 275 °C bei einer Aufheizrate von 2 K/min und einer Frequenz von 1 Hz durchgeführt, wobei die im Vergleich zur 3-Punkt-Biegebelastung höhere Starttemperatur der Messungen prüfgerätebedingt war. Der Drehwinkel betrug $5 \cdot 10^{-4}$ rad. Die Datenreduktion erfolgte bei beiden Belastungsarten anhand der gemessenen thermo-mechanischen Kennwertfunktionen Speichermodul $E_f'(T)$ bzw. $G_{10}'(T)$ in Abhängigkeit der Temperatur.

3.3.3.3 Monotone Zugversuche

Die Zugversuche zur Charakterisierung der Zugeigenschaften Elastizitätsmodul

$E_t(23)$, Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ε_B wurden unter Verwendung von Schulterstäben (Probekörper Typ 1B) nach ISO 527-2 [ISO 527-2, 1996] durchgeführt. Für die Untersuchungen bei einer Prüftemperatur von 23 °C sowie einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min stand eine Zug/Druck Universalprüfmaschine (Typ 4505: Fa. Instron, High Wycombe, UK) zur Verfügung. Zur Messung der Längsdehnung wurde generell ein Ansetzextensiomter vom Typ 2620-603 der Fa. Instron (High Wycombe, UK) mit einer Messlänge von 50 mm genutzt, dessen Fixierung auf dem Prüfkörper mit Hilfe von Gummibändern erfolgte. Dadurch war ein sattes und rutschfreies Aufliegen der Schneiden des Extensiomters auf der Probe sichergestellt. Die Dehnungsmessung über das Extensiomter erfolgte prinzipiell bis zum Prüfkörperversagen. Aufgrund des stark ausgeprägten spröden Werkstoffcharakters der Reinharzharzplatten mit einem Aushärtegrad kleiner 80 %, war es nicht möglich die erforderlichen Prüfkörper durch Fräsen herzustellen, weshalb sich die Zugversuche auf den Umsatzbereich von 80 bis 100 % beschränken.

3.3.3.4 Bruchmechanische Untersuchungen

Die bruchmechanischen Versuche zur Ermittlung der kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} erfolgten in Anlehnung an ASTM D 5045 [ASTM D 5045, 1993] auf einer servohydraulischen Prüfmaschine vom Typ MTS Material Test System 831 (Fa. MTS Systems Corporation, Minneapolis, USA) mit vertikaler Kraffteinleitung im Normklima (23 °C, 50 % rel. Feuchte). Die Prüfgeschwindigkeit (Querhauptgeschwindigkeit) für die Prüfungen, die sich je Harzformulierung und Härtingsprogramm aus fünf Einzelmessungen zusammensetzten, war mit 5 mm/min festgelegt. Vor dem Start der entsprechenden Versuche wurde ein scharfer Anriss von ca. 2 mm mit Hilfe einer handelsüblichen Rasierklinge im Kerbgrund der Prüfkörper eingebracht. In Bezug auf die Arbeiten von [Pinter, 1999 und Balika, 2003] war für jeden Prüfkörper eine neue Klinge heranzuziehen. Die anschließende Berechnung der G_{IC} -Werte wurde gemäß Gleichung 3.2 durchgeführt.

$$G_{IC} = \frac{U}{B \cdot W \cdot \phi} \quad (3.2)$$

wobei W die Prüfkörperweite ($W = 40$ mm), B die Prüfkörperdicke ($B = 4$ mm) und U die Rissinitiierungsenergie bedeuten. Letztere ergibt sich aus der Fläche unterhalb

der Kraft-Deformationskurve, wie in Abb. 3.4 schematisch gezeigt. Der prüfkörper-spezifische Energiekalibrierfaktor ϕ wurde für den CT-Prüfkörper in Abhängigkeit von der Risslänge a mit $\alpha=a/W$ nach Gleichung 3.3 berechnet.

$$\phi = \frac{(1.9118 + 19.118\alpha - 2.5122\alpha^2 - 23.226\alpha^3 + 20.54\alpha^4)}{(19.118 - 5.0244\alpha - 69.678\alpha^2 + 82.16\alpha^3) \cdot (1-\alpha)^4} + 2 \cdot \frac{(1.9118 + 19.118\alpha) \cdot (1-\alpha)}{-2.5122\alpha^2 - 23.226\alpha^3 + 20.54\alpha^4} \quad (3.3)$$

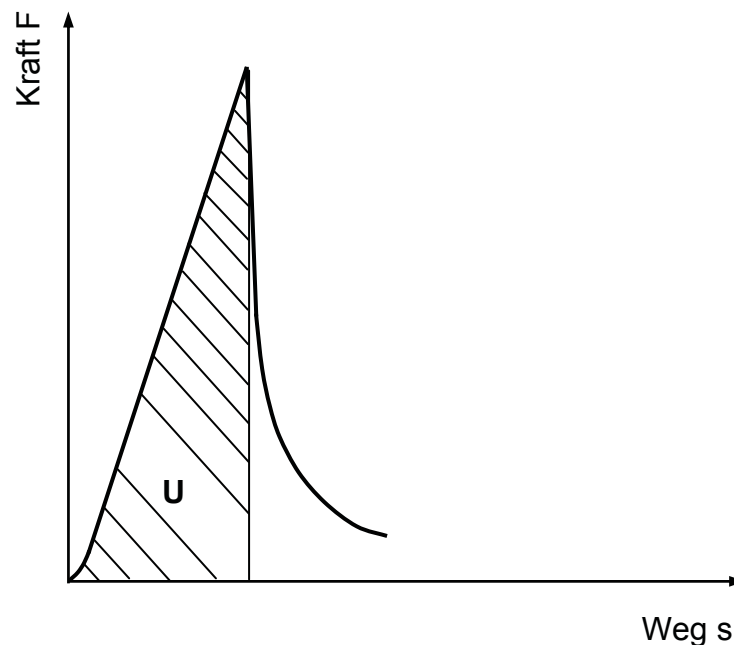


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des Kraft/Deformations (F/s)-Verhalten zur Bestimmung der Rissinitiationsenergie.

3.4 Ergebnisse und Diskussion

3.4.1 Thermo-kalorimetrische Charakterisierung des Aushärtezustandes

Vorweg ist anzumerken, dass die Reaktion der überschüssigen Epoxidmoleküle mit sekundären Hydroxylgruppen (s. Kapitel 2, Abschnitt 2.1) bei der Bestimmung des Aushärtegrades, wie in [Simon und Gillham, 1992] gezeigt, nicht berücksichtigt wurde. Die Gründe hierfür sind zum einem, dass diese Reaktion erst bei hohen Aushärtegraden auftritt [Simon und Gillham, 1992] und zum anderen, dass dem Verfasser keine ausreichenden Informationen über die Epoxid-Amine-Verhältnisse der für die

Untersuchungen ausgewählten Harzformulierungen vorlagen. Daher erfolgte die Ermittlung des Aushärtegrades zunächst über das Verhältnis von freiwerdender Reaktionsenthalpie ΔH_r zur Gesamtreaktionsenthalpie ΔH_T , wobei im Fall der gegenständlich untersuchten EP-Harze eine messmethodisch zuverlässige Bestimmung von ΔH_r bis zu normalisierten Werten von größer gleich 15 J/g möglich war. Entsprechend den in Vorversuchen bestimmten Werten der Gesamtreaktionsenthalpie von 352 J/g für M06 und 593 J/g für M09 entspricht dies Aushärtegraden von kleiner gleich 94 %. Weiters wurde im Rahmen der differenzkalorimetrischen Versuche auch die den Aushärtegraden zugeordneten Glasübergangstemperaturen T_{mg} erfasst. In Hinblick auf die Quantifizierung des Aushärtegrades im Bereich von 94 bis 100 % konnten dadurch unter Verwendung der entsprechenden Wertepaare T_{mg}/α_{DDK} sowie nach Kenntnis von T_{mg}^∞ für die vollständige Härtung ($\alpha_{DDK}=100\%$) die umsatzabhängigen Verläufe der Glasübergangstemperatur von M06 und M09 erstellt werden (s. Abb. 3.5). Die darin eingezeichneten Kurven wurde nach [Pascault und Williams, 1990] berechnet. Deutlich zeigt sich ein nichtlinearer Anstieg der Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Aushärtegrad, was nach [Cizmecioglu et al., 1986; Wisanrakkit und Gillham, 1990b; Wang und Gillham, 1993] in der Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Vernetzungsdichte und der mittleren Molmasse zwischen den Vernetzungsstellen begründet ist. Darüber hinaus trifft der aus der einschlägigen Literatur bekannte eindeutige Zusammenhang zwischen der Glasübergangstemperatur und dem Aushärtegrad auch für M06 und M09 zu, weshalb mit Hilfe der über die DDK-Messungen bestimmten T_{mg} -Werten die entsprechenden Aushärtegrade im Bereich $94\% \leq \alpha_{DDK} \leq 100\%$ aus dem werkstoffspezifischen Kurvenverlauf (vgl. grünes Quadrat für M06 und grünes Dreieck für M09 in Abb. 3.5) ermittelt werden konnten.

Zusammenfassend kann daher festgehalten werden, dass mit den unterschiedlichen Härtungsbedingungen hinsichtlich Zeit und Temperatur Aushärtegrade von 72 bis 100 % erreicht wurden. Während deren Bestimmung im Bereich von 72 bis 94 % über die freiwerdende Reaktionsenthalpie erfolgte, wurde ab einem Aushärtegrad von größer 94 % die Glasübergangstemperatur als Kenngröße für die Charakterisierung der hohen Aushärtegrade herangezogen. Die einzelnen Zahlenwerte dazu sind für beide Epoxidharzformulierungen samt Angaben zu den Härtungsparametern (Zeit und Temperatur) in Tabelle 3.4 und 3.5 enthalten.

Tabelle 3.4: Aushärtegrade α_{DDK} und Glasübergangstemperaturen T_{mg} für den Trockenzustand von M06 mit Angabe der Härtingsprogramme.

Härtungsprogramm	Vorhärtung (Temperatur/Zeit)	Nachhärtung (Temperatur/Zeit)	α_{DDK} [%]	T_{mg} [°C]
1	85 °C / 24 h	105 °C / 3 h	72	82
2	105 °C / 24 h	--	80	114
3	105 °C / 24 h	120 °C / 1 h	83	120
4	105 °C / 24 h	140 °C / 1 h	86	135
5	105 °C / 24 h	140 °C / 2 h	89	143
6	105 °C / 24 h	140 °C / 3 h	91	150
7	105 °C / 24 h	170 °C / 1 h	94	170
8	105 °C / 24 h	170 °C / 2 h	97	183
9	180 °C / 3 h	--	100	198

Tabelle 3.5: Aushärtegrade α_{DDK} und Glasübergangstemperaturen T_{mg} für den Trockenzustand von M09 mit Angabe der Härtingsprogramme.

Härtungsprogramm	Vorhärtung (Temperatur/Zeit)	Nachhärtung (Temperatur/Zeit)	α_{DDK} [%]	T_{mg} [°C]
1	75 °C / 48 h	--	75	82
2	90 °C / 48 h	--	80	108
3	90 °C / 48 h	120 °C / 1,5 h	83	124
4	90 °C / 48 h	140 °C / 1 h	85	136
5	90 °C / 48 h	140 °C / 2,5 h	88	148
6	90 °C / 48 h	170 °C / 1 h	91	157
7	90 °C / 48 h	170 °C / 2 h	94	180
8	90 °C / 48 h	180 °C / 2 h	97	194
9	90 °C / 48 h	200 °C / 5 h	100	216

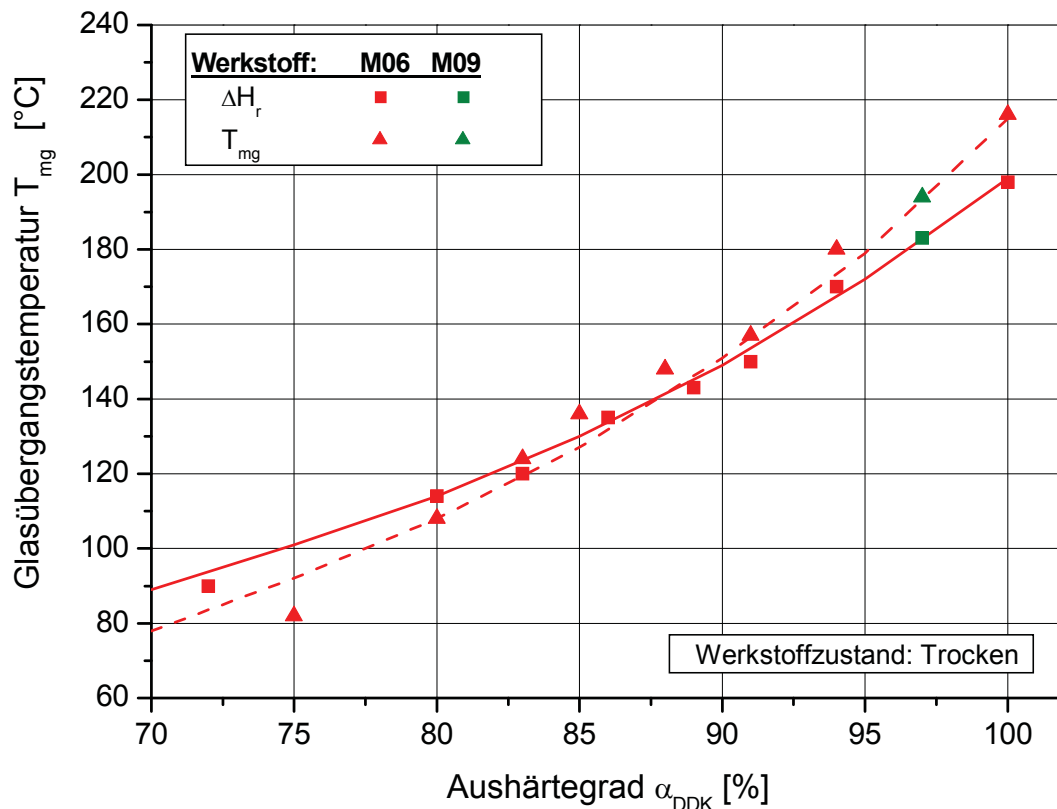


Abb. 3.5: Glasübergangstemperatur T_{mg} (Mittelpunktstemperatur) von M06 und M09 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} im Trockenzustand; Darstellung der ermittelten Werte (Punkte) und der nach [Pascault und Williams, 1990] berechneten Werte (Linien).

3.4.2 Feuchteaufnahmeverhalten

Eine wichtige Voraussetzung für die eingehende Diskussion über den Feuchteinfluss auf die Reinharz-Schlüsseleigenschaften, ist die Kenntnis des Feuchteaufnahmeverhaltens in Abhängigkeit vom Aushärtegrad. In Abb. 3.6 ist die Feuchteaufnahme nach Wasserlagerung (70 °C / 10 Tage) für die verschiedenen Aushärtezustände der Reinharze M06 und M09 dargestellt. Interessanterweise nimmt der Feuchtegehalt im untersuchten Umsatzbereich mit steigendem Aushärtegrad für den Werkstoff M06 geringfügig von ca. 2,6 m% (α_{DDK} : 80 %) auf ca. 2,9 m% (α_{DDK} : 100 %) und für den Werkstoff M09 etwas deutlicher von ca. 3,3 m% (α_{DDK} : 80 %) auf ca. 3,9 m% (α_{DDK} : 100 %) zu.

Dieses auf den ersten Blick eher unerwartete Ergebnis konnte durch Literaturvergleiche belegt und die Plausibilität somit nachgewiesen werden. Einerseits wird die Feuchteaufnahme von Epoxidharzen vom Anteil des freien Volumens, das wiederum

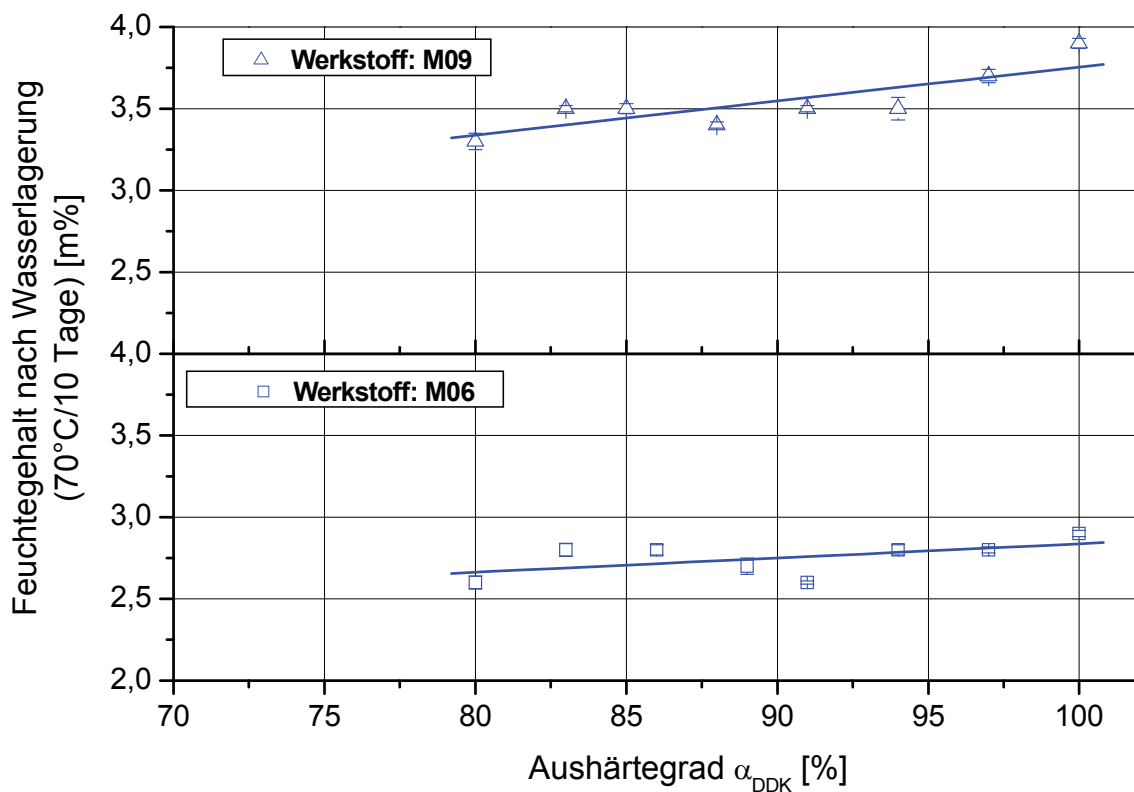


Abb. 3.6: Feuchteaufnahmeverhalten von M06 und M09 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} nach 10-tägiger Lagerung in destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 70 °C.

im engen Zusammenhang mit der Morphologie und der Vernetzungsdichte des Harzes steht, beeinflusst. Wie ursprünglich von [Shimazaki, 1968] über die Charakterisierung des spezifischen Volumens von stöchiometrischen und nichtstöchiometrischen Epoxidharzformulierungen gezeigt und später von anderen Autoren bestätigt [Gillham, 1979; Enns und Gillham, 1983; Gupta et al., 1985] nimmt der Anteil des freien Volumens im Glaszustand mit höherem Aushärtegrad zu. Andererseits ist die ausgeprägte Wasser-Affinität grundsätzlich im Vorhandensein polaren Hydroxylgruppen begründet, deren Anzahl mit fortschreitender Netzwerkbildung bzw. Aushärtegrad zunimmt [Adamson, 1980; Moy und Karasz, 1980; Diamant et al., 1981; Soles et al., 1998]. Diese funktionellen Gruppen bilden sich, im Fall der nichtstöchiometrischen Epoxidharze mit Harzüberschuss, zunächst durch die ringöffnende Reaktion der Epoxidgruppen mit primären und sekundären Aminen und darüber hinaus mit ansteigendem Aushärtegrad vorwiegend im hohen Umsatzbereich, als Folge der Veretherungsreaktion (vgl. dazu Kapitel 2, Abschnitt 2.1). Die tendenzielle Zunahme des Feuchtegehalts mit steigendem Aushärtegrad kann somit über freie Volumeneffekte

fekte in Kombination mit einer stärkeren Polymer/Wasser-Affinität durch die Bildung starker hydrophiler Zentren erklärt werden.

3.4.3 Thermo-mechanische Eigenschaften

Die mit der dynamisch mechanischen Analyse unter 3-Punkt-Biegebelastung für die unterschiedlichen Aushärtegrade im trocken und feuchtgelagerten Zustand der untersuchten Reinharze im Temperaturbereich von 10 bis 275 °C aufgenommenen Verläufe des Speichermoduls bildeten die Basis für die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen T_g^f und der Speichermodulwerte $E_f'(23)$ für 23 °C. Exemplarisch sind die mittleren Speichermodulverläufe aus zwei Messungen für den Trocken- und Feuchtzustand von M06 in Abb. 3.7 und von M09 in Abb. 3.8 anhand des zweitniedrigsten (α_{DDK} : 80 %) und des höchsten Aushärtegrades (α_{DDK} : 100 %) dargestellt. Während die Kurven der vollständig ausgehärteten Prüfkörper unabhängig vom Epoxidharzsystem und Werkstoffzustand im energieelastischen Bereich verglichen mit den entsprechenden Kennwertfunktionen für α_{DDK} von 80 % auf einem niedrigeren $E_f'(T)$ -Modulniveau liegen, ist der für beide Reinharze charakteristische Modulanstieg mit zunehmender Erwärmung über den Glasübergangsbereich hinaus aus polymerphysikalischer Sicht auf Nachvernetzungsprozesse im niedrig ausgehärteten Ausgangszustand zurückzuführen. Weiters führt der hohe Aushärtungszustand erwartungsgemäß zu einer Verlagerung des Erweichungsbereiches hin zu höheren Temperaturen. Hingegen deutet der insbesondere im Kurvenverlauf für den zweitniedrigsten Aushärtegrad von M09 erkennbare ähnliche Beginn des Glasübergangsbereichs im Trocken- und Feuchtzustand auf eine Nachhärtung während der Feuchteauslagerung hin (ansteigen der Beweglichkeit von Molekülketten durch die Annäherung der Glasübergangstemperatur an die Auslagerungstemperatur). Zu dem kommt es bis zu Ende des Glasübergangsbereiches aufgrund der fortschreitenden Austrocknung der Prüfkörper mit steigender Prüftemperatur zu einer deutlichen Verbreiterung des Abstandes zwischen den temperaturabhängigen Speichermodulverläufen für den Trocken- und Feuchtzustand. Schließlich ist noch anzumerken, dass offensichtlich in den Versuchen keine auf den Feuchtegehalt zurückzuführende Antiplastifizierungseffekte festgestellt wurden, wie in anderen Untersuchungen allerdings bei Temperaturen unter Raumtemperatur dokumentiert ist [Bandion, 2007].

In Abb. 3.9 ist die Abhängigkeit der ausnahmslos als Onsettemperaturen bestimmten

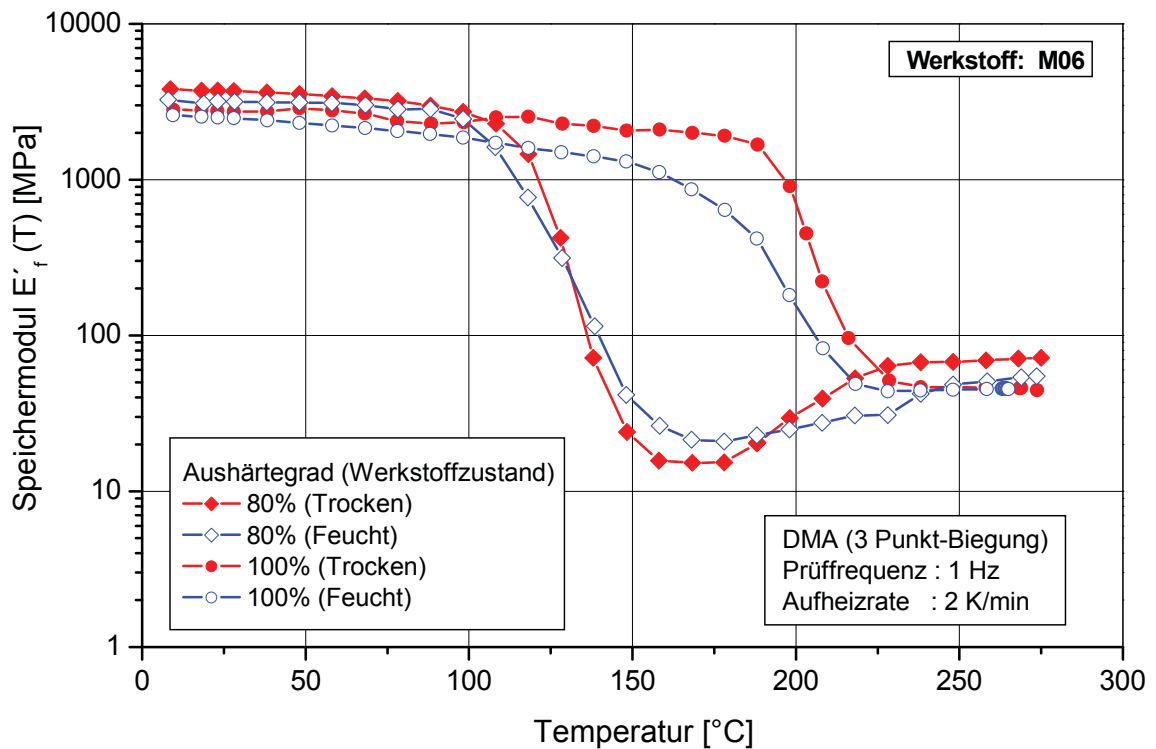


Abb. 3.7: Dynamischer Speichermodul $E'_f(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei Aushärtegrade (80 und 100 %) von M06 im Trocken- und Feuchtzustand (Mittelkurven aus 2 Messungen).

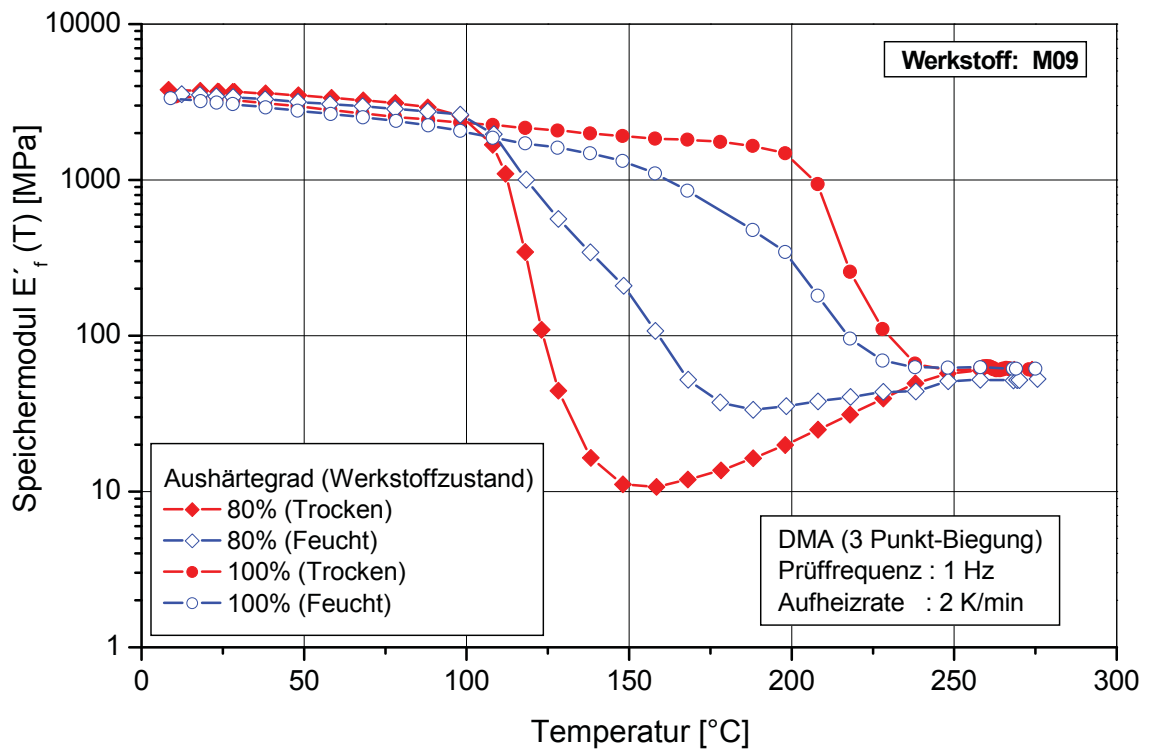


Abb. 3.8: Dynamischer Speichermodul $E'_f(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei Aushärtegrade (80 und 100 %) von M09 im Trocken- und Feuchtzustand (Mittelkurven aus 2 Messungen).

Glasübergangstemperaturen der untersuchten Epoxidharze im trockenen und feuchten Werkstoffzustand vom Aushärtegrad dargestellt. Wie erwartet steigt die Glasübergangstemperatur im Trockenzustand mit zunehmendem Aushärtegrad kontinuierlich von ca. 80 °C (α_{DDK} : 72 %) auf 200 °C (α_{DDK} : 100 %) für M06 und von ca. 80 °C (α_{DDK} : 75 %) auf 215 °C (α_{DDK} : 100 %) für M09 an. Damit stimmen diese Ergebnisse gut mit den in der dynamischen Differenzkalorimetrie ermittelten T_{mg} -Werten überein. Der Einfluss der Feuchte macht sich hingegen durch eine Verschiebung von T_g^f hin zu niedrigeren Temperaturen im zugrunde gelegten Umsatzbereich bemerkbar, was in erster Linie auf eine höhere Kettensegmentbeweglichkeit durch die absorbierten Wassermoleküle („Weichmacherwirkung“) zurückgeführt werden kann [Zhou und Lucas, 1999; Ehrenstein et al., 2003]. Weiters ist ein geringerer Anstieg der Werte mit zunehmendem Aushärtegrad zu beobachten. Konkret wurden Glasübergangstemperaturen in einem Bereich von ca. 100 °C (α_{DDK} : 80 %) bis 140 °C (α_{DDK} : 100 %) für M06 und von ca. 100 °C (α_{DDK} : 80 %) bis 150 °C (α_{DDK} : 100 %) für M09 bestimmt.

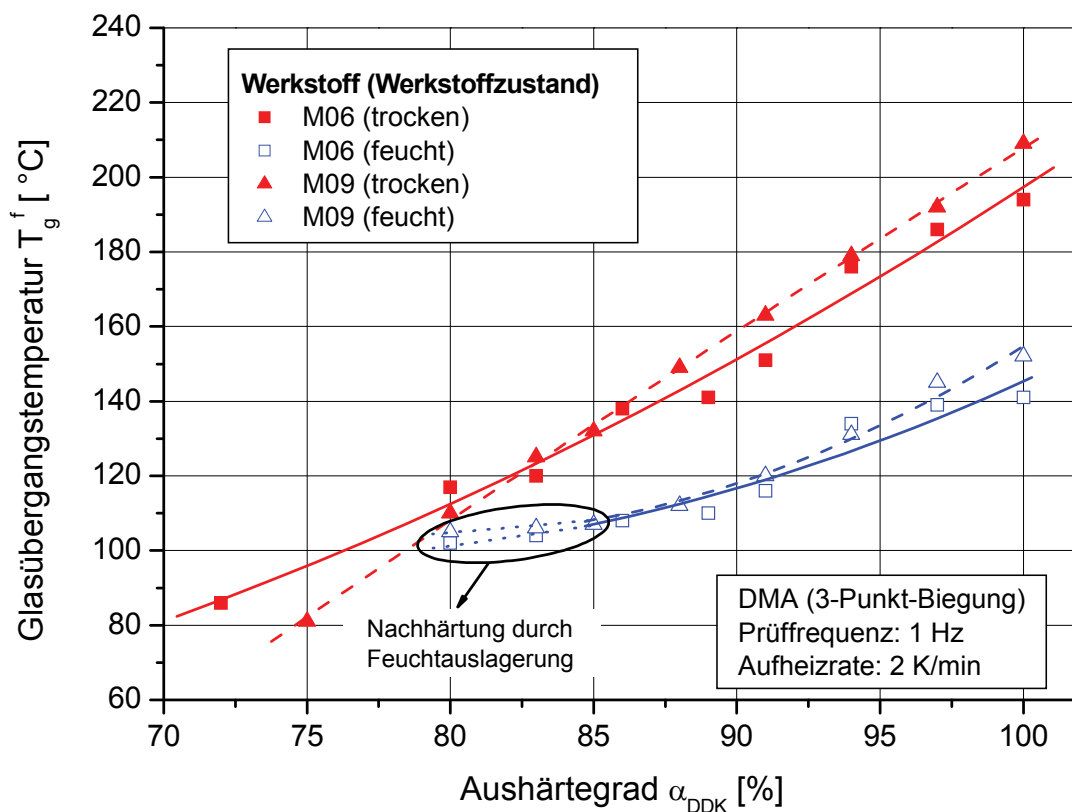


Abb. 3.9: Glasübergangstemperaturen T_g^f (Onsetwerte) von M06 und M09 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} im Trocken - und Feuchtzustand.

Auch für den Speichermodul $E_f'(23)$ bei einer Prüftemperatur von 23 °C konnte eine deutlich ausgeprägte Abhängigkeit vom Aushärtegrad ermittelt werden, die sich im Gegensatz zu den eben dargelegten umsatzabhängigen Verläufen der Glasübergangstemperaturen, in einem abfallenden Verlauf der $E_f'(23)$ -Werte mit zunehmendem Aushärtegrad für die in Abschnitt 3.3.1 definierten Werkstoffzustände der Epoxidharze darstellt. Unter Berücksichtigung der zum Teil erheblichen Streuungen die auf werkstoffbedingte Einflüsse zurückzuführen sein dürften, da die Reinharzplatten mit Einsatzstoffen aus unterschiedlichen Chargen gefertigt wurden, nehmen die Speichermodulwerte für M06, wie in Abb. 3.10 gezeigt, im Trockenzustand von ca. 3600 MPa (α_{DDK} : 72 %) auf ca. 2900 MPa (α_{DDK} : 100 %) und im Feuchtzustand von ca. 3100 MPa (α_{DDK} : 80 %) auf ca. 2500 MPa (α_{DDK} : 100 %) ab.

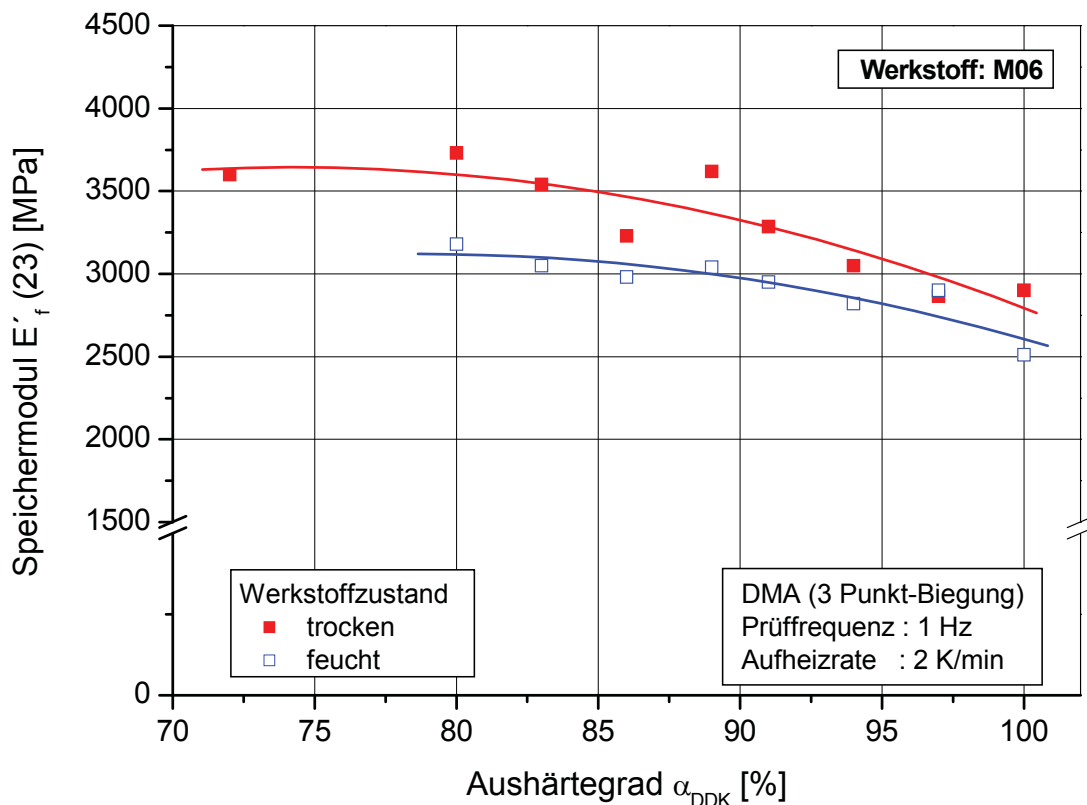


Abb. 3.10: Speichermodul $E_f'(23)$ bei einer Prüftemperatur von 23 °C von M06 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} im Trocken- und Feuchtzustand.

Ein ähnliches Verhalten mit vergleichbaren Werten wurde auch für den Werkstoff M09 (s. Abb. 3.11) festgestellt. Die demnach für beide Formulierungen durchwegs geringeren $E_f'(23)$ -Werte des feuchten Werkstoffzustandes sind im Allgemeinen auf eine erhöhte Segmentbeweglichkeit infolge des umsatzabhängigen Feuchtegehalts

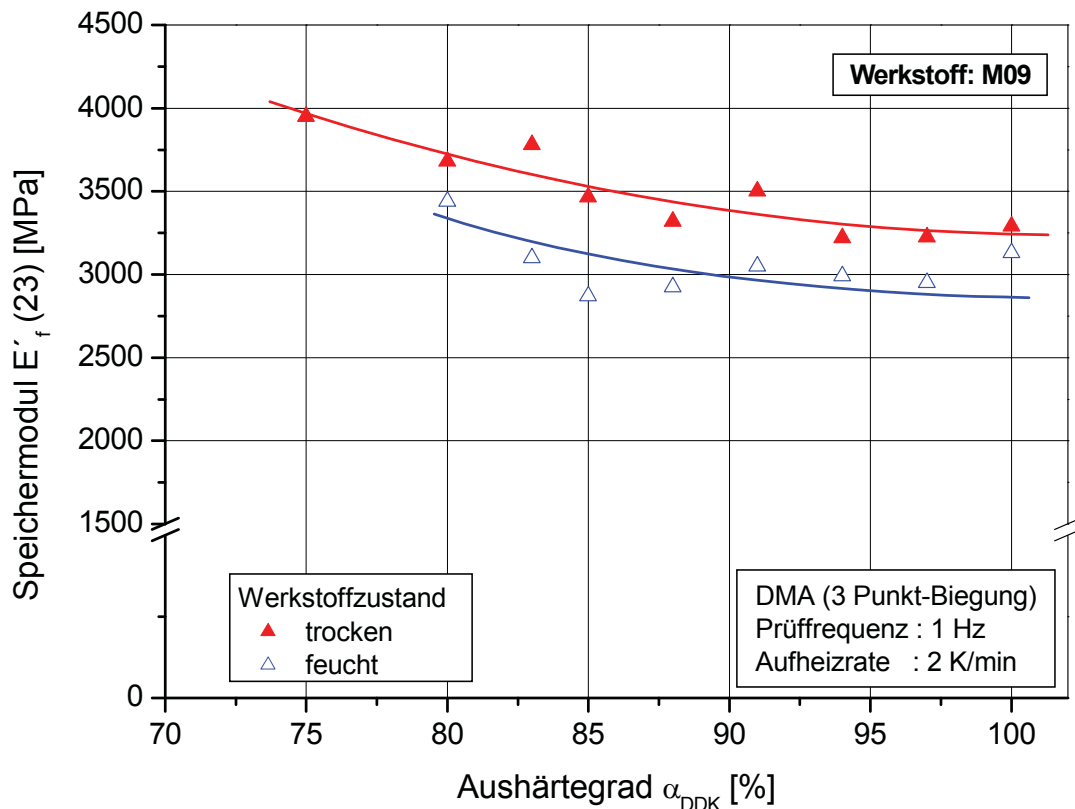


Abb. 3.11: Speichermodul $E'_f(23)$ bei einer Prüftemperatur von 23 °C von M09 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} im Trocken- und Feuchtzustand.

im Epoxidharznetzwerk zurückzuführen [Baschek et al., 1999; Ehrenstein et al., 2003]. Ein Zusammenhang zwischen dem Abfall des Moduls und der Abnahme der Werkstoffdichte wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, konnte auch für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Epoxidharzsysteme festgestellt werden. In Abb. 3.12 sind die in Anlehnung an EN ISO 1183-1 [EN ISO 1183-1, 2004] anhand von Prüfkörpern mit den Abmessungen 10x10x4 mm³ nach dem Auftriebsverfahren bei Raumtemperatur bestimmten umsatzabhängigen Dichtewerte $\rho(23)$ sowohl von M06 als auch von M09 gezeigt. Verglichen mit den von 1,222 g/cm³ auf 1,216 g/cm³ abfallenden Werten für M06, ist für M09, mit einem geringfügigeren Abfall der Dichte von 1,288 g/cm³ auf 1,284 g/cm³, grundsätzlich ein auf höherem Niveau liegender Wertebereich festzustellen. Hierzu ist anzumerken, dass die im Datenblatt für den 100%-igen Aushärtegrad von M09 angegebene Werkstoffdichte durch das Ergebnis der Messungen an den gehärteten Reinharzplatten bestätigt wird, während hingegen der aktuell gemessene $\rho(23)$ -Wert von M06 im Bezug zum entsprechenden Datenblattkennwert des Prepregs von 1,16 g/cm³ etwas höher liegt.

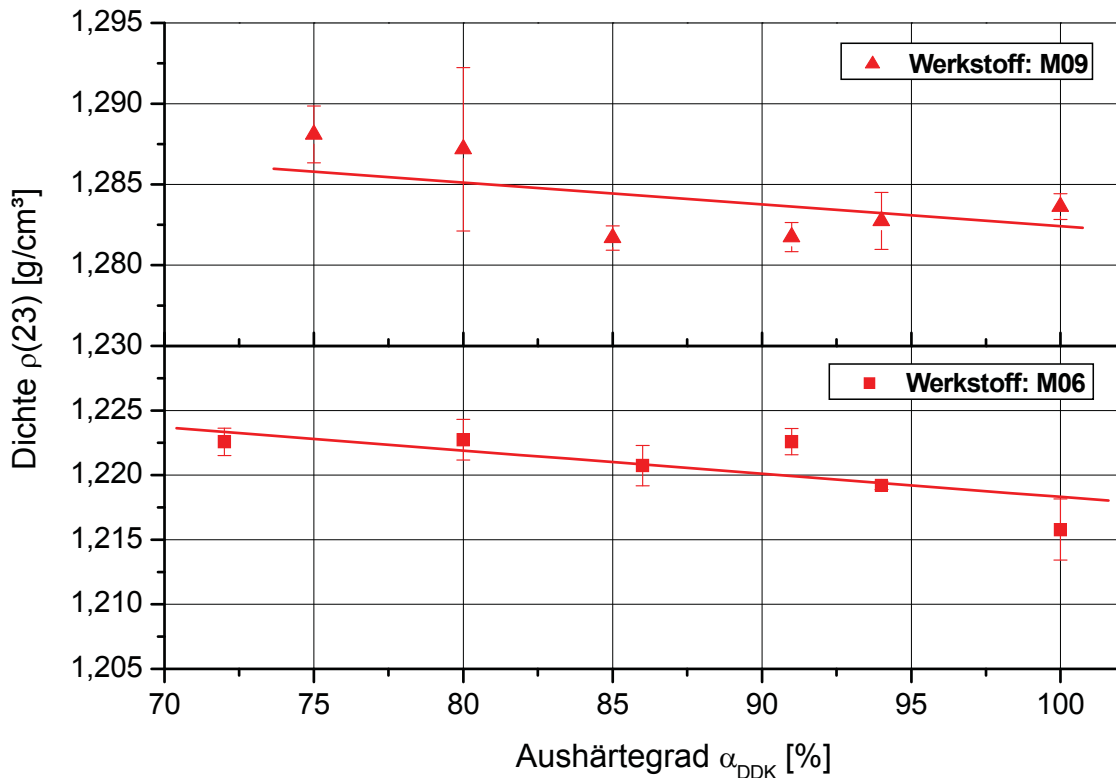


Abb. 3.12: Dichte $\rho(23)$ bei einer Temperatur von 23 °C von M06 und M09 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} im Trockenzustand.

Analog zur dynamisch mechanischen Analyse unter 3-Punkt-Biegebelastung wurden die Glasübergangstemperaturen T_g^{to} und die Speichermodulwerte $G_{to}'(30)$ bei einer Temperatur von 30 °C aus den temperaturabhängigen Verläufen des Speichermoduls für die unterschiedlichen Aushärtegrade im trockenen und feuchtgelagerten Zustand ermittelt. Exemplarisch sind die mittleren Speichermodulverläufe aus zwei Messungen für den Trocken- und Feuchtzustand von M06 in Abb. 3.13 und von M09 in Abb. 3.14 anhand des zweitniedrigsten (α_{DDK} : 80 %) und des höchsten Aushärtegrades (α_{DDK} : 100 %) dargestellt. Trotz unterschiedlicher Deformationsmodi wurden die unter 3-Punkt-Biegebelastung ermittelten Speichermodulverläufe durch die Ergebnisse der Messungen unter Torsionsbelastung weitgehend bestätigt.

Bei Betrachtung der in Abb. 3.15 dargestellten Umsatzabhängigkeit der Glasübergangstemperatur ist bezüglich deren Verlauf eine gute Übereinstimmung mit den bisher diskutierten Ergebnissen aus der dynamischen Differenzkalorimetrie sowie den dynamisch-mechanischen Untersuchungen unter 3-Punkt-Biegebelastung der untersuchten Epoxidharze im Trocken- und Feuchtzustand festzustellen. Konkret nehmen die T_g^{to} -Werte im trockenen Werkstoffzustand mit ansteigendem Aushärtegrad

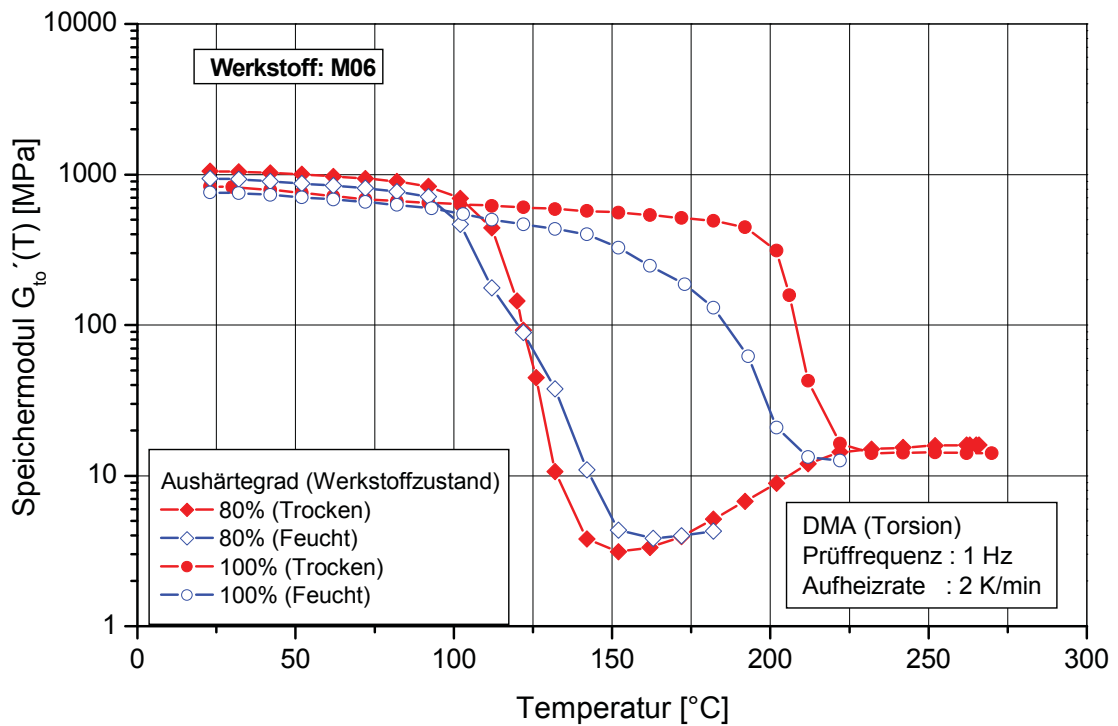


Abb. 3.13: Dynamischer Speichermodul $G'_{to}(30)$ in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei Aushärtegrade (80 und 100 %) von M06 im Trocken- und Feuchtzustand (Mittelkurven aus 2 Messungen).

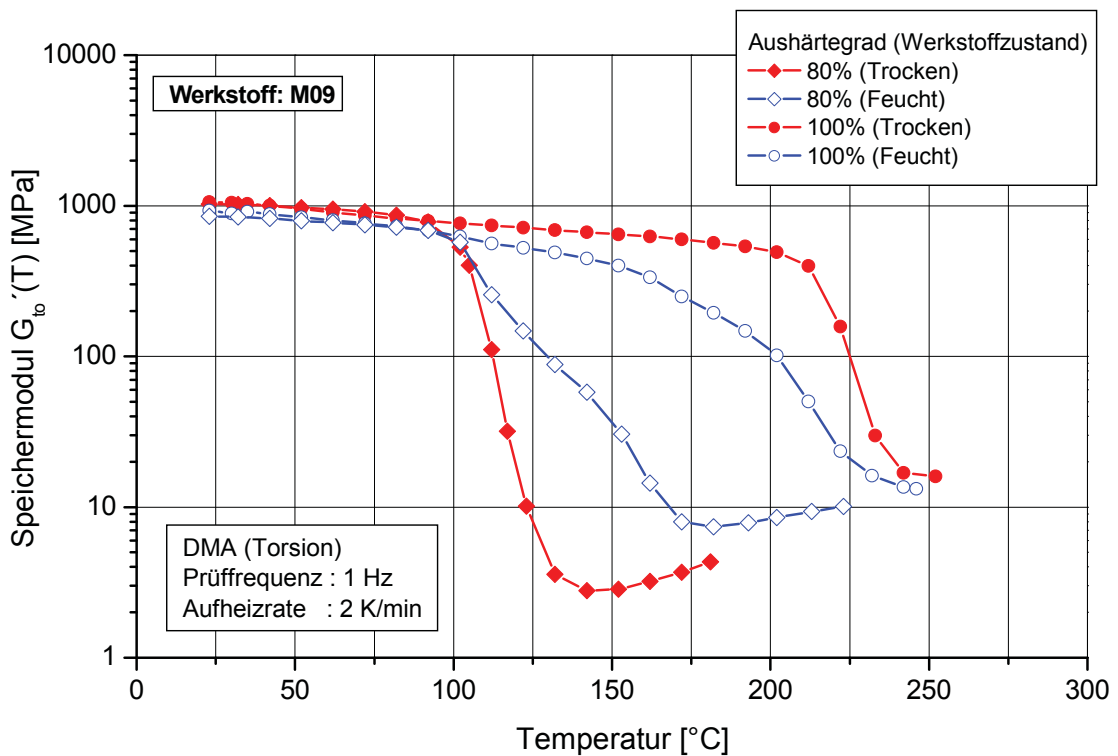


Abb. 3.14: Dynamischer Speichermodul $G'_{to}(30)$ in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei Aushärtegrade (80 und 100 %) von M09 im Trocken- und Feuchtzustand (Mittelkurven aus 2 Messungen).

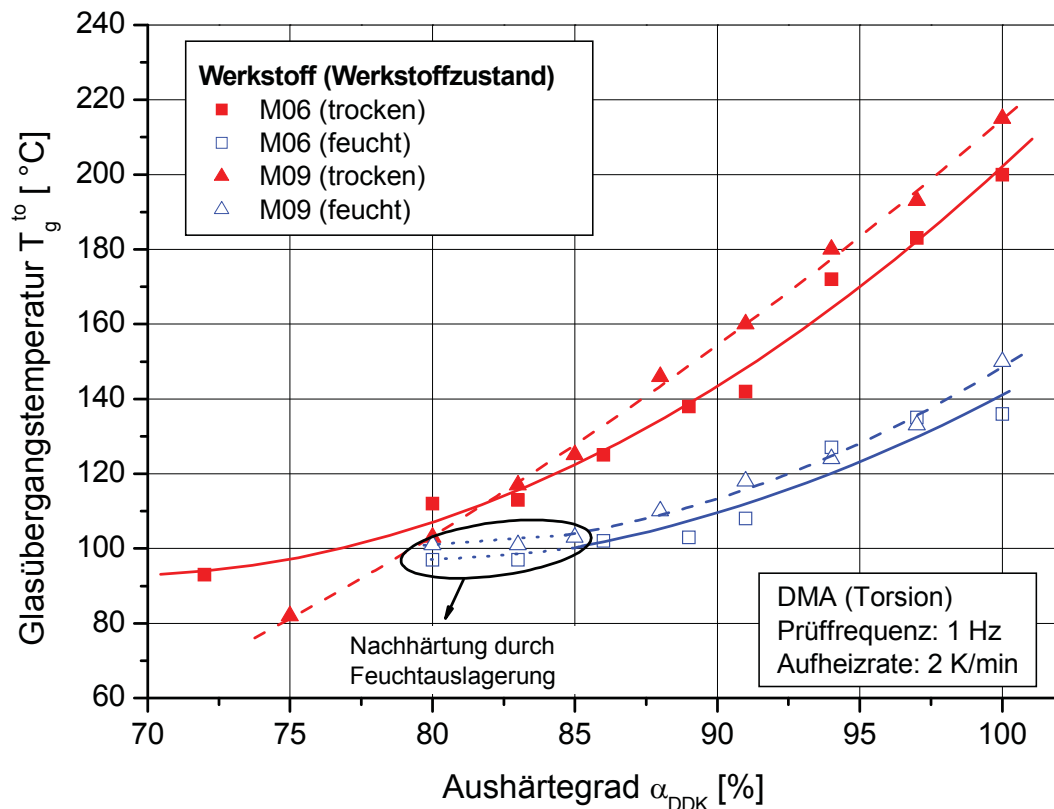


Abb. 3.15: Glasübergangstemperaturen T_g^{to} (Onsetwerte) von M06 und M09 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} im Trocken - und Feuchtzustand.

kontinuierlich von ca. 90 °C (α_{DDK} : 72 %) auf 200 °C (α_{DDK} : 100 %) für M06 und von ca. 80 °C (α_{DDK} : 75 %) bis 215 °C (α_{DDK} : 100 %) für M09 zu. Der umsatzabhängige Feuchtegehalt macht sich wiederum in einer Verschiebung der Glasübergangstemperaturen hin zu niedrigeren Temperaturen bemerkbar, wobei letztere von ca. 100 °C (α_{DDK} : 80 %) bis ca. 140 °C (α_{DDK} : 100 %) für M06 und von ca. 100 °C (α_{DDK} : 80 %) bis ca. 150 °C (α_{DDK} : 100 %) für M09 reichen.

Im Vergleich zu der bereits im Rahmen der dynamisch-mechanischen Analyse unter 3-Punkt-Biegelastung festgestellten Abhängigkeit des Speichermoduls $E_f'(23)$ vom Aushärtegrad kann ein entsprechendes Verhalten auch für die unter Torsionsbelastung bestimmten Modulwerte $G_{to}'(30)$ der untersuchten Konditionierungszustände der Harze M06 und M09 beobachtet werden (s. Abb. 3.16 und 3.17). Demnach fallen im zugrunde gelegten Aushärtegradbereich die $G_{to}'(30)$ -Werte im Trockenzustand von ca. 1120 MPa (α_{DDK} : 72 %) auf ca. 800 MPa (α_{DDK} : 100 %) für den Werkstoff M06 und von ca. 1180 MPa (α_{DDK} : 75 %) auf ca. 1050 MPa (α_{DDK} : 100 %) für den Werkstoff M09 nahezu linear ab. Die im Vergleich dazu auf einem um ca. 13 bis

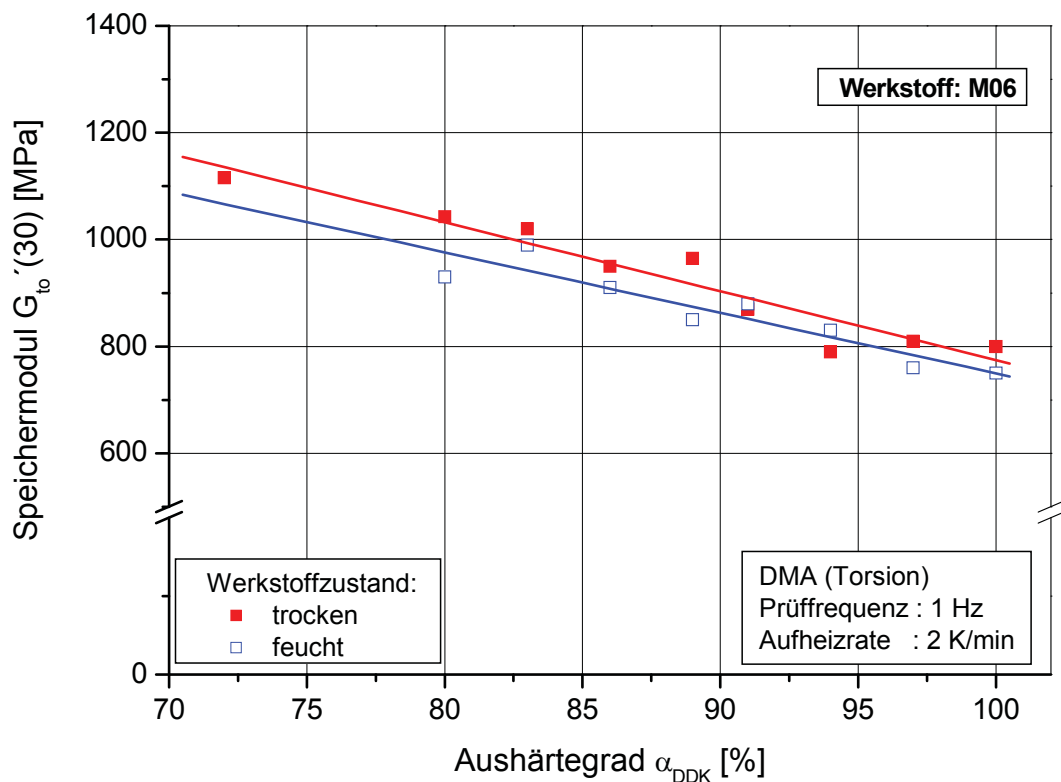


Abb. 3.16: Speichermodul $G'_{t_0}(30)$ bei einer Temperatur von 30 °C von M06 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} im Trocken- und Feuchtzustand.

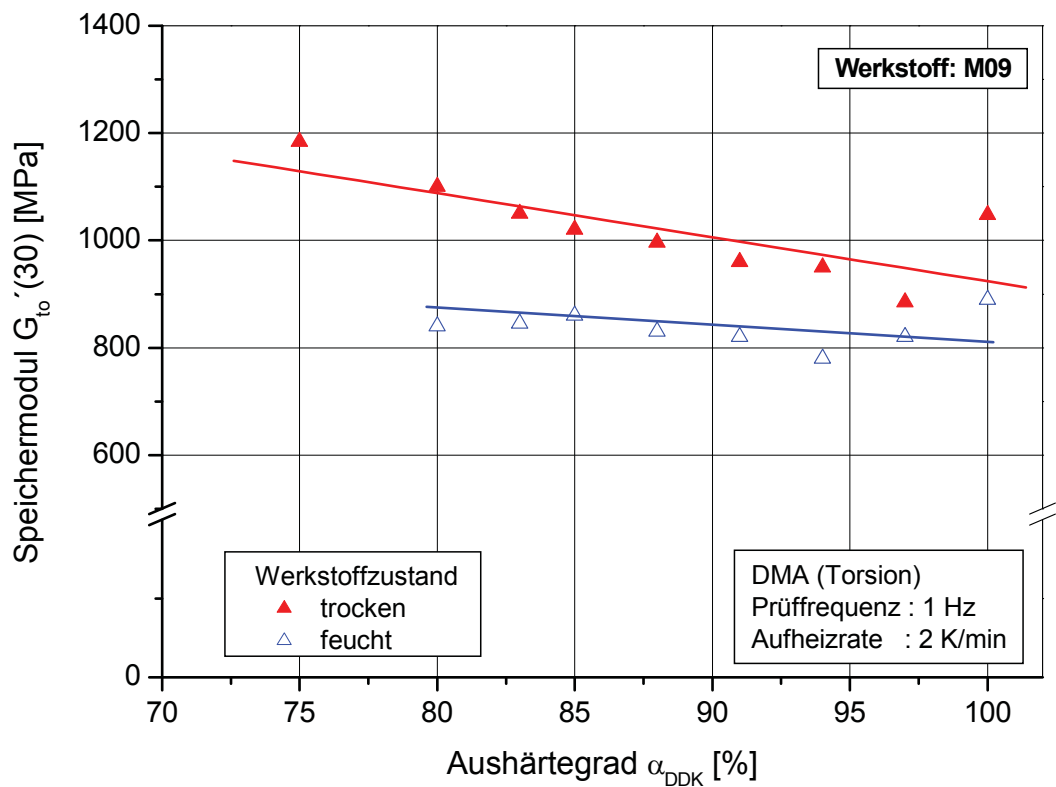


Abb. 3.17: Speichermodul $G'_{t_0}(30)$ bei einer Temperatur von 30 °C von M09 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} im Trocken- und Feuchtzustand.

30 % niedrigerem Niveau liegenden Modulwerte für den Feuchtzustand sind, wie bereits bei den oben diskutierten Ergebnissen für die dynamisch-mechanische Analyse unter 3-Punkt-Biegebelastung erwähnt, in der erhöhten Segmentbeweglichkeit infolge des umsatzabhängigen Feuchtegehalts im Netzwerk begründet. Bezüglich der geringfügig höheren Werte der vollständig ausgehärteten Prüfkörper im trocken und feuchtgelagerten Zustand von M09 ist anzumerken, dass diese auf werkstoffbedingte Einflüsse zurückgeführt werden können, da die Reinharzplatten aus denen die Prüfkörper entnommen wurden mit Einsatzstoffen aus einer anderen Charge gefertigt wurden.

3.4.4 Mechanische Eigenschaften unter Zugbeanspruchung

Im Sinne einer umfassenden Charakterisierung der untersuchten Reinharzwerkstoffe sind monotone Zugversuche von ingenieurmäßiger Bedeutung, um neben der Bewertung der Umsatzabhängigkeit der Reinharz-Schlüsseleigenschaften für den Trocken- und Feuchtzustand auch Aussagen über die Abhängigkeit von ausgewählten Zugeigenschaften wie Elastizitätsmodul $E_t(23)$, Zugfestigkeit σ_M sowie Bruchdehnung ε_B vom Aushärtegrad treffen zu können. In diesem Zusammenhang wurde das Spannungs-Dehnungsverhalten ausschließlich für den Trockenzustand der untersuchten Werkstoffe im zugrunde gelegten Aushärtegradbereich prüftechnisch erfasst und die entsprechenden Kenngrößen aus den mittleren Spannungs-Dehnungs-Kurven ermittelt. In Abb. 3.18 sind exemplarisch die mittleren Spannungs-Dehnungs-Kurven aus fünf Einzelmessungen anhand von zwei Aushärtegraden (80 und 100 %) der Epoxidharzformulierungen M06 und M09 gegenübergestellt. Beide Harzsysteme zeigen generell ein sprödes Spannungs-Dehnungs-Verhalten, wobei für den vollständig ausgehärteten Werkstoffzustand sowohl höhere Zugfestigkeit als auch Bruchdehnungen sowie geringere Steifigkeiten (Modulwerte) festzustellen sind.

Für die untersuchten Werkstoffe gibt Abb. 3.19 einen Überblick über den Einfluss des Aushärtegrades auf den Elastizitätsmodul, der sich primär in einem Abfall der Werte von ca. 3730 MPa auf ca. 2995 MPa für M06 und von ca. 3960 MPa bis ca. 3340 MPa für M09 mit steigendem Aushärtegrad darstellt. Bestätigt werden diese Ergebnisse durch die mittels dynamisch-mechanischer Analyse unter 3-Punkt-Biegebelastung ermittelten Speichermodulwerte $E_f'(23)$ bei einer Prüftemperatur von 23 °C, welche ebenfalls einen abfallenden Verlauf mit zunehmendem Aushärtegrad

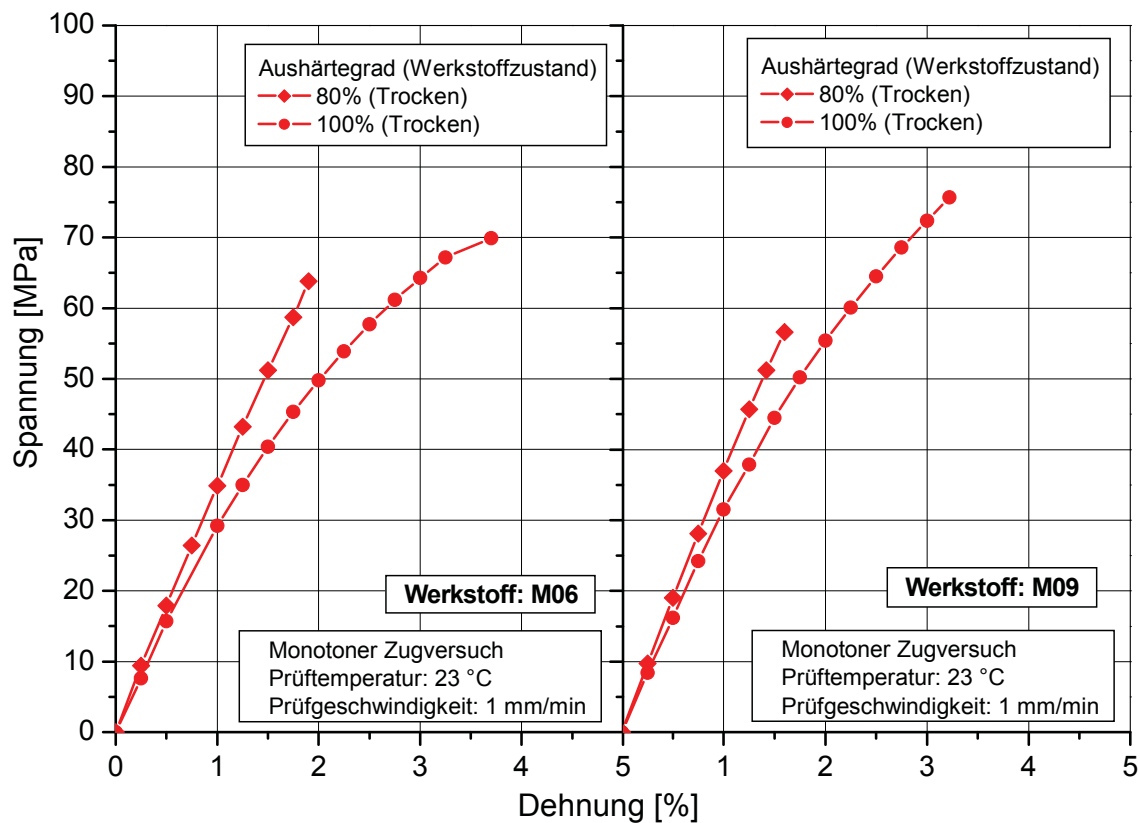


Abb. 3.18: Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Epoxidharzmatrixwerkstoffe M06 und M09 bei der Prüftemperatur von 23 °C (Mittelkurven aus 5 Einzelmessungen).

aufweisen und in Hinblick auf eine vergleichende Gegenüberstellung in Abb. 3.19 enthalten sind. Auch für die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung war ein Einfluss des Aushärtegrades festzustellen, der sich im Gegensatz zu den eben dargelegten umsatzabhängigen Verläufen von E_t zunächst in einem tendenziellen Anstieg von σ_M bis zu einem Aushärtegrad von ca. 83 % (M06) bzw. ca. 88 % (M09) äußert, während die entsprechenden Werte der Bruchdehnung bei beiden Epoxidharzformulierungen bis zu einem Aushärtegrad von 91 % kontinuierlich zunehmen (s. Abb. 3.20 und Abb. 3.21). Darüber hinaus bleiben diese Zugeigenschaften allerdings unter Berücksichtigung der messmethodischen und werkstoffbedingten Streuungen bis zum vollständigen Härtungszustand weitgehend unabhängig vom Aushärtegrad und liegen mit Werten von 77 MPa (M06) bzw. 80 MPa (M09) für die Zugfestigkeit und 3,3 % (M06) bzw. 2,9 % (M09) für die Bruchdehnung auf einem ähnlichen Niveau.

Laut Min et al. [1993b] nimmt im Fall von stöchiometrischen bifunktionellen Epoxidharzen auf Bisphenol-A Basis mit aromatischem Aminhärter sowohl die Zugfestigkeit

als auch die Bruchdehnung bis zur vollkommenen Epoxid/Amin-Reaktion (α_{DDK} : 100%) stetig zu. Da dem Verfasser zum Zeitpunkt der Abfassung dieser Arbeit keine Daten für Epoxidharzsysteme die hinsichtlich der Formulierungen annähernd M06 bzw. M09 entsprechen bekannt sind, kann nur vermutet werden, dass der zunächst festgestellte Anstieg von Zugfestigkeit und Bruchdehnung auf die vollkommene Umsetzung des aminschen Härterers zurückzuführen ist. Die in weiterer Folge stattfindende Reaktion der überschüssigen Epoxidgruppen mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen bewirkt zwar eine Erhöhung des Aushärtegrades, hat aber kaum Auswirkungen auf die umsatzabhängigen Verläufe dieser Zugeigenschaften.

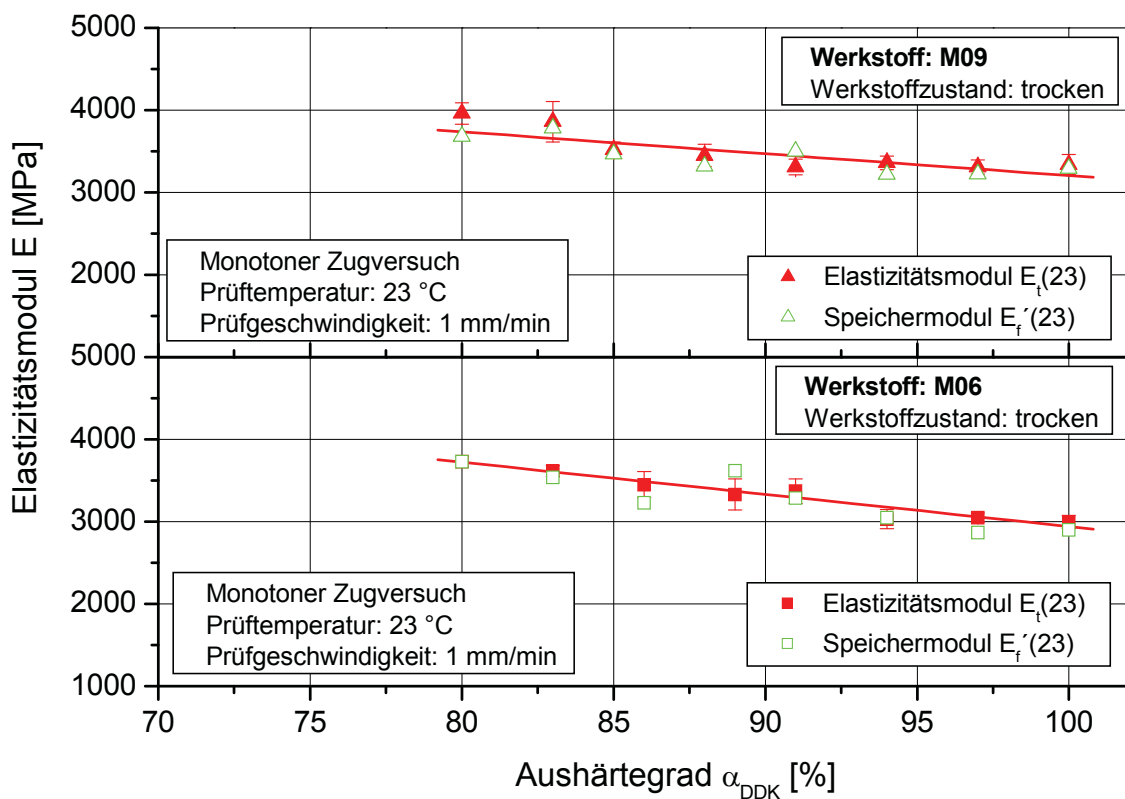


Abb. 3.19: Elastizitätsmodul $E_t(23)$ von M06 und M09 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} verglichen mit den in der dynamisch-mechanischen Analyse unter 3-Punkt-Biegebelastung bestimmten Speichermodulwerten $E_f'(23)$ bei einer Prüftemperatur von 23 °C im Trockenzustand der Werkstoffe.

3.4.5 Bruchmechanische Eigenschaften

Neben den thermo-mechanischen Eigenschaften sind es vor allem auch die bruchmechanischen Eigenschaften, die als Schlüsselkennwerte ein zentrales Element der Werkstoffcharakterisierung auf Reinharzebene darstellen. Die systematische Darstellung der Kraft/Weg-Kurven stellt in diesem Zusammenhang eine wichtige Vor-

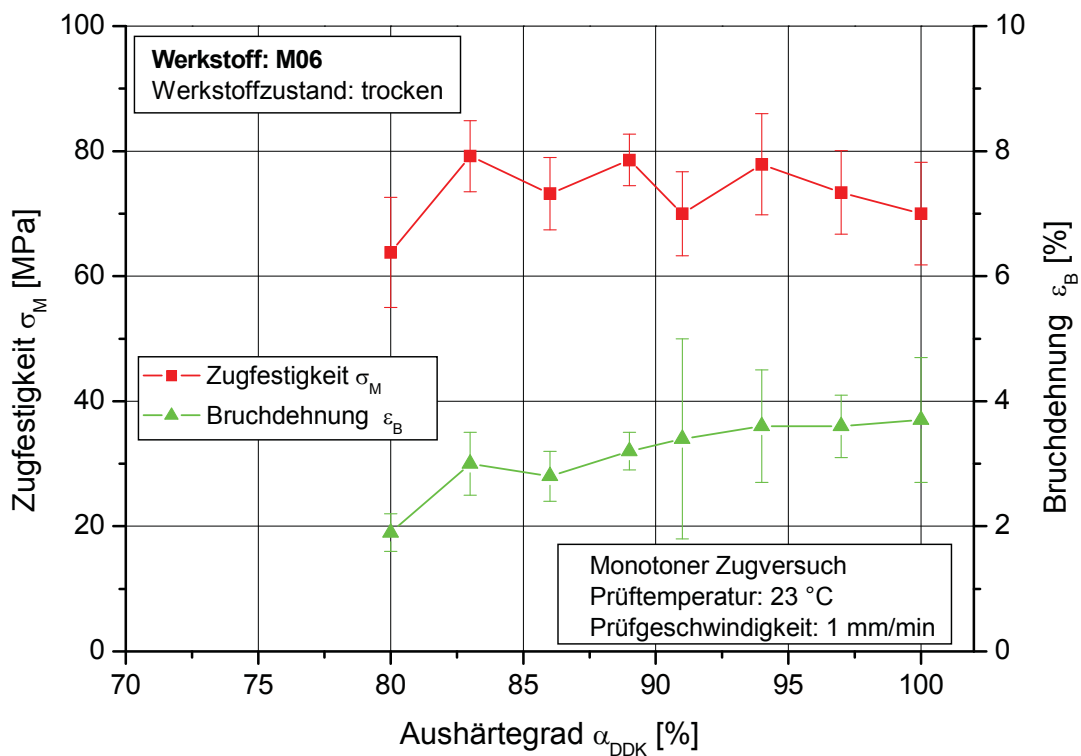


Abb. 3.20: Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ϵ_B von M06 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} im Trockenzustand bei einer Prüftemperatur von 23 °C und einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min.

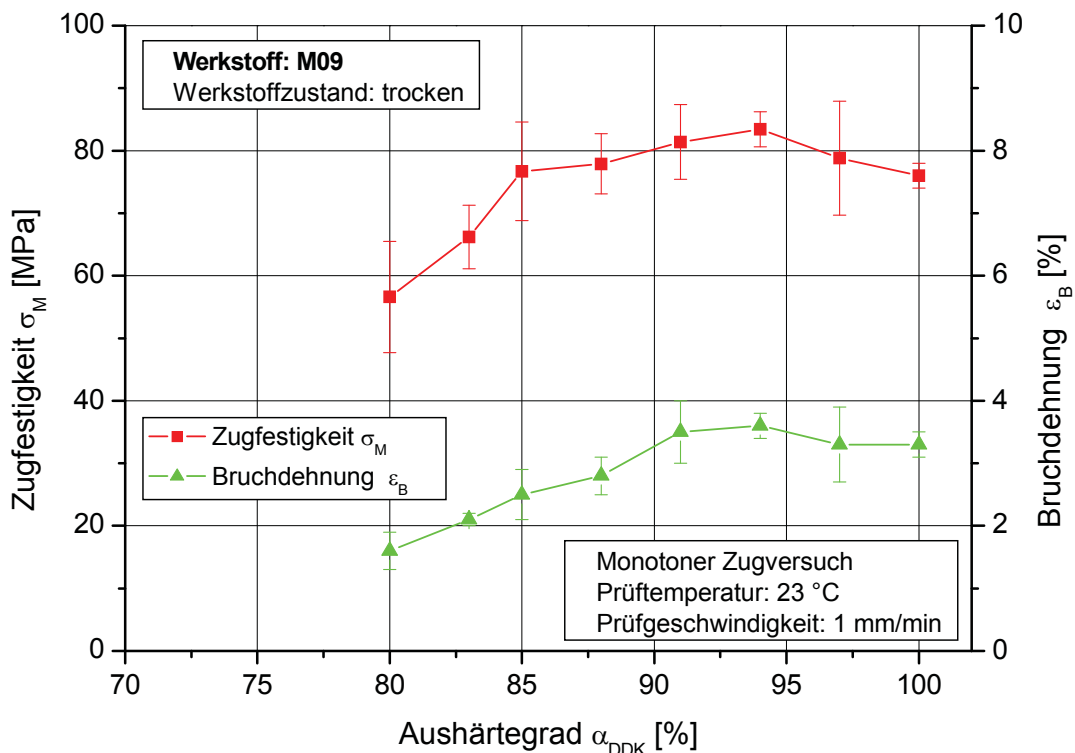


Abb. 3.21: Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ϵ_B von M09 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} im Trockenzustand bei einer Prüftemperatur von 23 °C und einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min.

aussetzung für eine eingehende Diskussion über den Einfluss des Aushärtegrades auf die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Matrixharze dar. In den Abb. 3.22 für M06 bzw. in Abb. 3.23 für M09 sind demnach die auf je fünf Einzelmessungen basierenden mittleren Kraft/Kolbenweg-Kurven am Beispiel des zweitniedrigsten (α_{DDK} : 80 %) und des höchsten Aushärtegrades (α_{DDK} : 100 %) im Trocken- und Feuchtzustand der Werkstoffe dargestellt. Diese weisen grundsätzlich auf einen Einfluss des Aushärtegrades und der Werkstoffkonditionierung hin, was im Folgenden anhand der umsatzabhängigen Verläufe von G_{IC} eingehend diskutiert wird. Auffällig ist jedoch, dass ausschließlich für die vollständig ausgehärteten und feuchtgelagerten Prüfkörper sowohl von M06 als auch von M09 deutliche Haltepunkte (Risswachstum mit stick/slip-Mechanismus) zu erkennen sind, was in erster Linie auf ein vergleichsweise ausgeprägteres zähelastisches Werkstoffverhalten infolge des umsatzabhängigen Feuchtegehaltes hindeutet.

Einen grundlegenden Überblick über den Einfluss des Aushärtegrades auf die kritische Energiefreisetzungsrate sowohl für den trockenen als auch für den feuchten Zustand der untersuchten Epoxidharze M06 und M09 geben Abb. 3.24 bzw. 3.25. Deutlich erkennbar ist ein kontinuierlicher Anstieg der G_{IC} -Werte im Trockenzustand bis zu einem Umsatz von ca. 83 % (M06) bzw. ca. 85 % (M09) sowie das sich mit zunehmendem Aushärtegrad bis zur vollständigen Härtung unter Berücksichtigung von werkstoffbedingten Schwankungen und messmethodischen Streuungen für beide Epoxidharzformulierungen ausbildende Plateau, wobei als entsprechende Mittelwerte ca. 0,15 kJ/m² für M06 und ca. 0,13 kJ/m² für M09 angegeben werden können. Da die kritische Energiefreisetzungsrate für stöchiometrischen Epoxidharzformulierungen mit zunehmendem Aushärtegrad bis zum vollkommenen Ablauf der Epoxid-Amin-Reaktion, was dem vollständigen Härtungszustand entspricht, nahezu linear ansteigt und entsprechende Daten zur Umsatzabhängigkeit der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten nicht stöchiometrischen Epoxidharzformulierungen gegenwärtig noch nicht vorliegen, kann nur vermutet werden, dass das zunächst festgestellte Ansteigen der Werte im Trockenzustand auf die vollkommene Umsetzung des aminischen Härter zurückzuführen ist. Für ein nicht stöchiometrisches trifunktionelles Epoxidharzsystem mit aromatischem Aminhärter wird auch von Varley et al. [2000] anhand von NIR Untersuchungen Ähnliches berichtet. Die in weiterer Folge stattfindende Reaktion der überschüssigen Epoxidgruppen mit hydroxylgruppenhaltigen Ver-

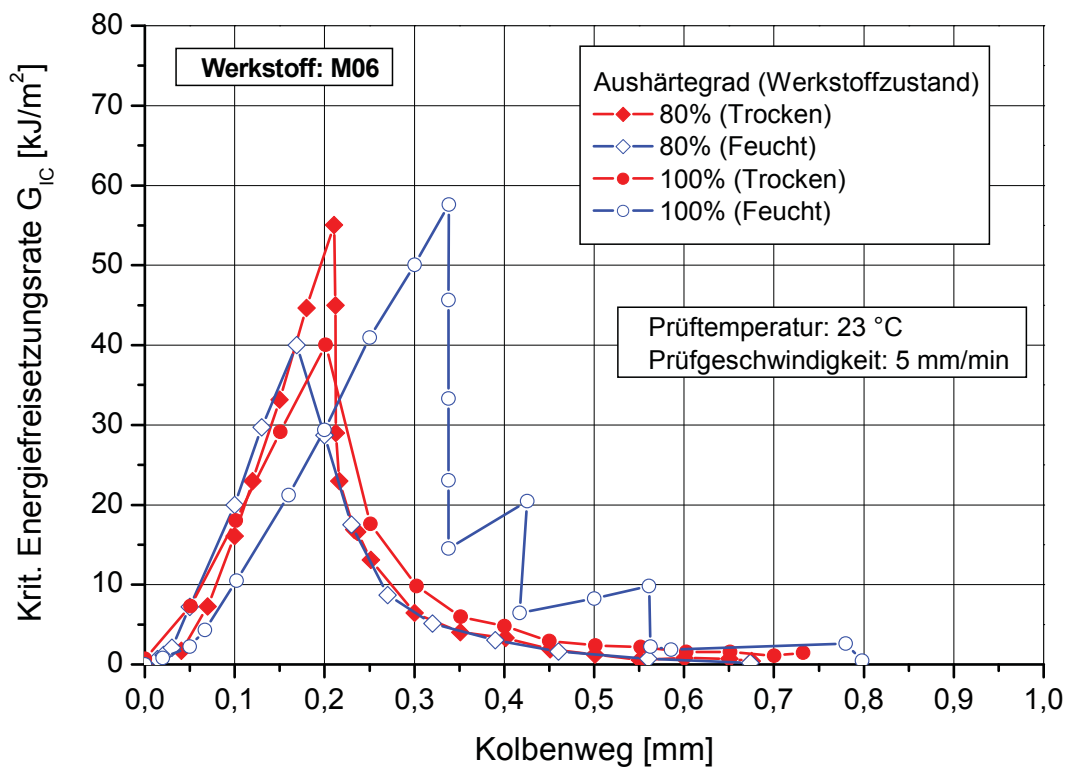


Abb. 3.22: Kraft-Kolbenweg-Kurven von M06 für einen Aushärtegrad von 80 % und 100 % im Trocken- und Feuchtzustand (Mittelkurven aus 5 Messungen).

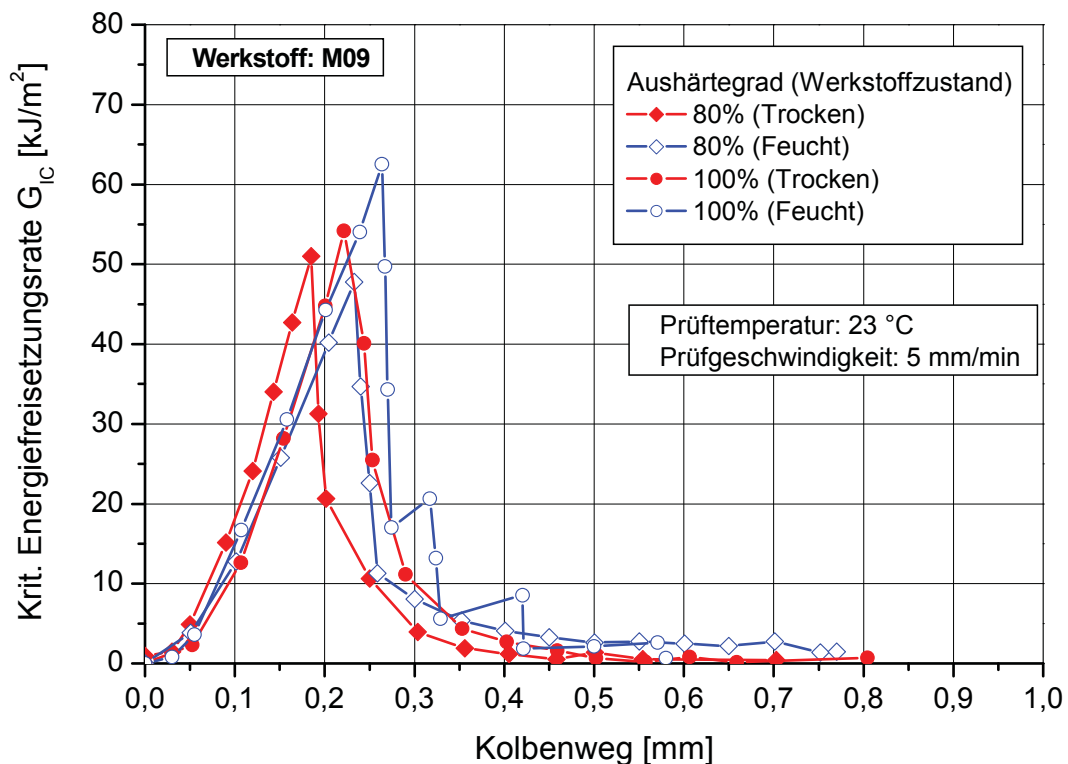


Abb. 3.23: Kraft-Kolbenweg-Kurven von M09 für einen Aushärtegrad von 80% und 100% im Trocken- und Feuchtzustand (Mittelkurven aus 5 Messungen).

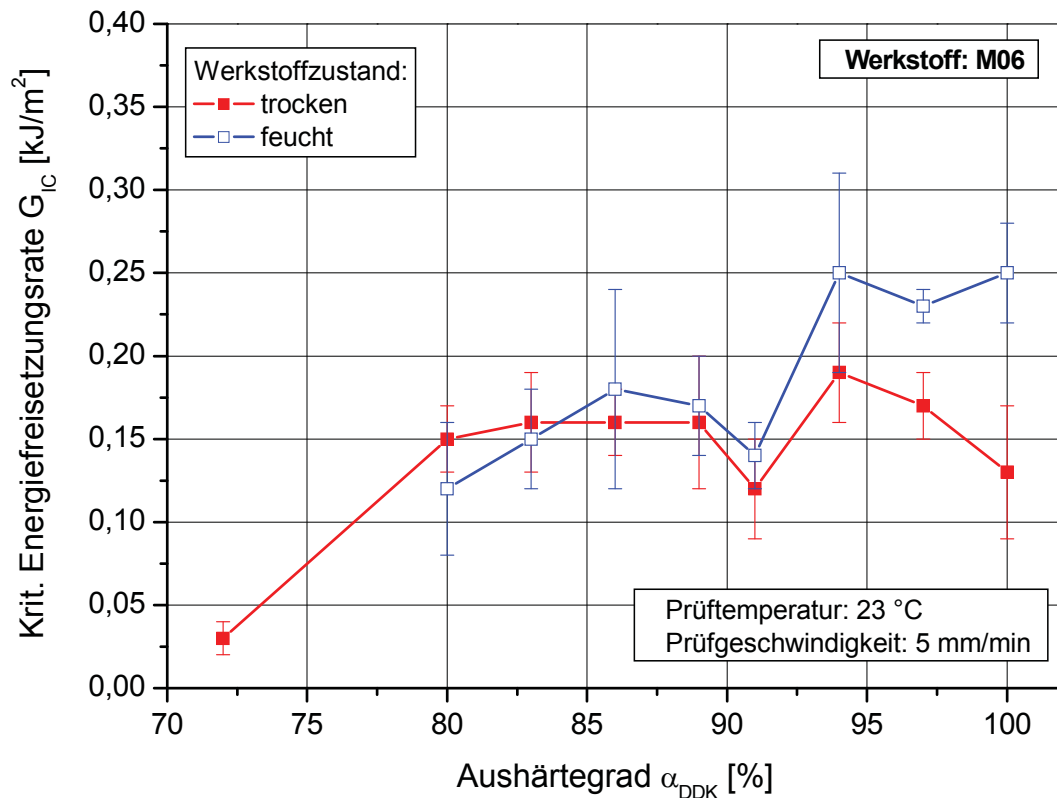


Abb. 3.24: Kritische Energiefreisetzungsr. G_{IC} von M06 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} im Trocken- und Feuchtzustand (Prüftemperatur: 23 °C).

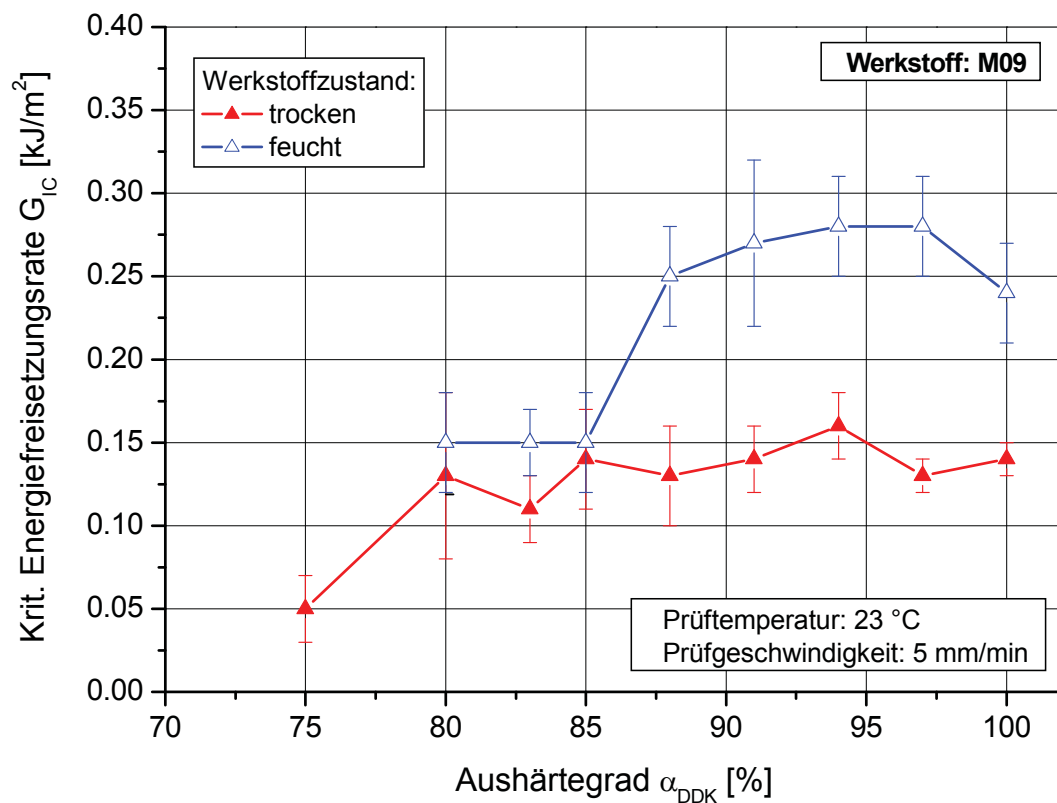


Abb. 3.25: Kritische Energiefreisetzungsr. G_{IC} von M09 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} im Trocken- und Feuchtzustand (Prüftemperatur: 23 °C).

bindungen führt zwar zu einer Erhöhung des Aushärtegrades, hat aber keinen signifikanten Einfluss auf die kritische Energiefreisetzungsrate.

Demgegenüber sind die G_{IC} -Werte im feuchten Werkstoffzustand aufgrund des zäheren Werkstoffverhaltens durch die „Weichmacherwirkung“ des Wassers in Kombination mit der deutlich größeren plastischen Zone vor der Rissspitze [Pascault et al., 2002] und dem Abstumpfen der Rissspitze während der Belastung erwartungsgemäß zu höheren Werten verschoben (s. Abb. 3.24 und Abb. 3.25). Während im Fall von M06 zunächst ein tendenzieller Anstieg der G_{IC} -Werte bis zu einem Aushärtegrad von 94 % sowie ein anschließendes näherungsweise umsatzunabhängiges Plateau von $0,25 \text{ kJ/m}^2$ zu beobachten ist, lässt der umsatzabhängige Verlauf für M09 ein ähnliches Verhalten erkennen. Dieser weist im Vergleich zu M06 bereits ein Plateau ab einem Aushärtegrad von größer 91 % mit einem geringfügig höheren Mittelwert für G_{IC} von $0,28 \text{ kJ/m}^2$ auf. Grund hierfür ist vermutlich das in Relation zu M06 ausgeprägtere umsatzabhängige Feuchteaufnahmeverhalten des Harzes (s. Abschnitt 3.4.2).

3.4.6 Einfluss der Aushärtegrades auf die Reinharz-Schlüsseleigenschaften

In diesem Teil der Arbeit sollen die Reinharz-Schlüsseleigenschaften Glasübergangstemperatur T_g^f (Onsetwert), Speichermodul $E_f'(23)$ sowie kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} der Epoxidharze M06 und M09 im Trocken- und Feuchtzustand im jeweiligen werkstoffspezifischen untersuchten Aushärtegradbereich gegenübergestellt werden, um somit einen qualitativen Vergleich mit den in Abb. 3.2 dargestellten Verläufen der nicht stöchiometrischen Harzformulierung zu ermöglichen. Außerdem soll durch diese Form der Darstellung versucht werden, jenen anwendungsrelevanten Bereich durch die Angabe eines minimalen Aushärtegrades α_{DDK}^{\min} (nahezu konstantes Eigenschaftsniveau) abzugrenzen, der in Hinblick auf die maximale Einsatztemperatur der Matrixharze von Bedeutung ist. Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf Daten die im Rahmen der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Untersuchungen generiert wurden.

In Abb. 3.26 ist die Abhängigkeit von T_g^f sowie $E_f'(23)$ und G_{IC} für die Bezugstemperatur von $23 \text{ }^\circ\text{C}$ vom Aushärtegrad für den trockenen und feuchten Werkstoffzustand von M06 vergleichend dargestellt. Mit zunehmendem Aushärtegrad steigen zwar die Glasübergangstemperaturen an (s. Abb. 3.26 a), gleichzeitig fallen jedoch die Modul-

werte leicht ab (s. Abb. 3.26 b), was gut mit den Untersuchungen von [Simon und Gillham, 1992 und White et al., 2002] übereinstimmt (Näheres dazu s. Abschnitt 3.2). Die umsatzabhängigen Verläufe der kritischen Energiefreisetzungsrates weisen hingegen ein Plateau im Aushärtegradbereich ab 83 % im Trockenzustand und ab 94 % im Feuchtzustand auf (Abb. 3.26 c). Abbildung 3.27 zeigt, dass dieses charakteristische umsatzabhängige Verhalten der Werkstoffeigenschaften auch für den Trocken- und Feuchtzustand des Epoxidharzes M09 zu beobachten ist, wobei ein entsprechendes G_{IC} -Plateau im Aushärtegradbereich ab etwa 85 % für den Trockenzustand und ab etwa 91 % für den Feuchtzustand des Harzes vorliegt. Aus der Gesamtdar-

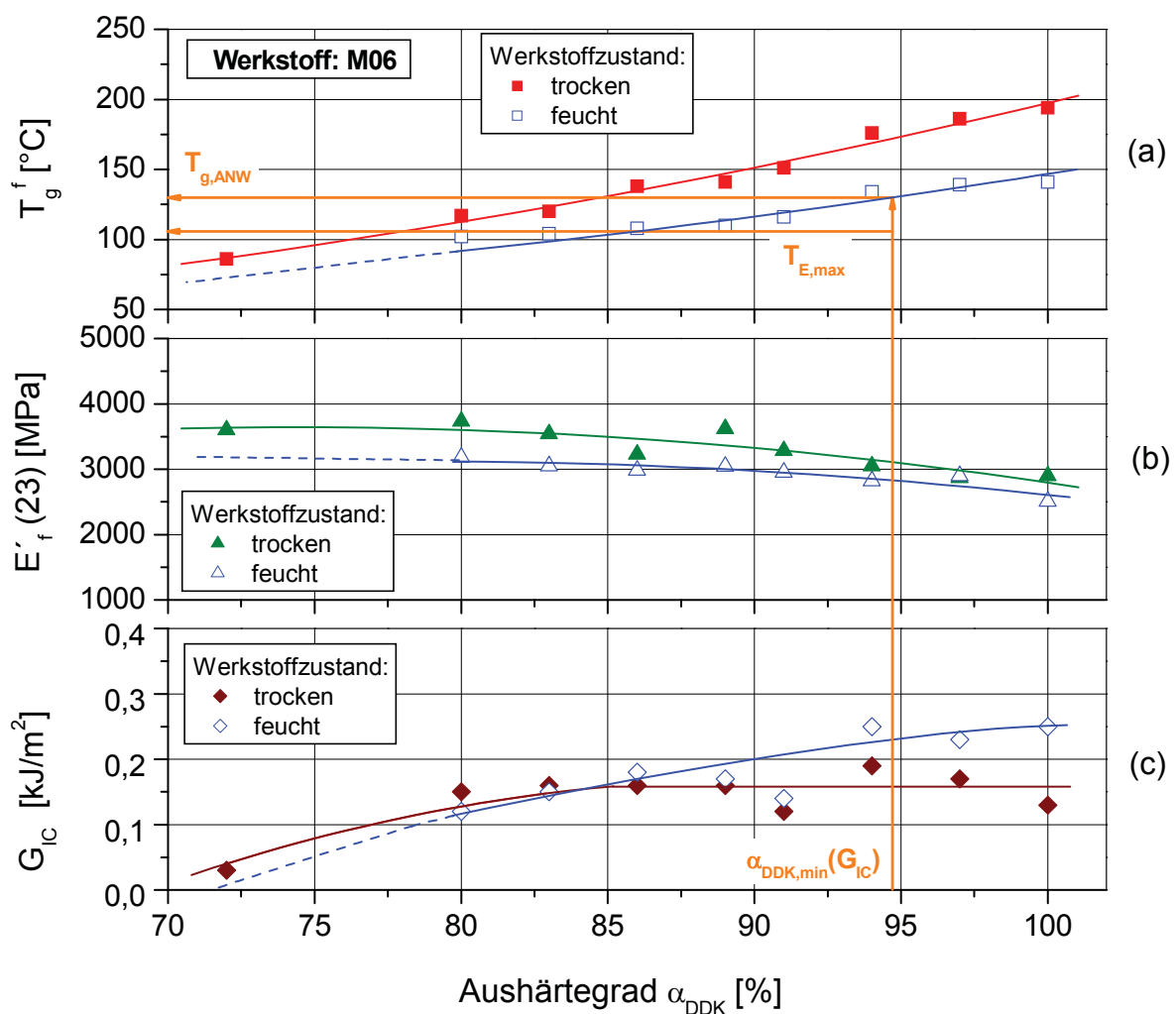


Abb. 3.26: Einfluss des Aushärtegrades auf die Reinharz-Schlüsseigenschaften (a) Glasübergangstemperatur T_g^f , (b) Speichermodul $E_f(23)$ sowie (c) kritische Energiefreisetzungsrates G_{IC} des Epoxidharzes M06 im Trocken- und Feuchtzustand mit Angabe des in Bezug auf die obere Einsatztemperaturgrenze des Harzes für die kritische Energiefreisetzungsrates minimalen Aushärtegrades $\alpha_{DDK}^{min}(G_{IC})$.

sich die maximale Einsatztemperatur für M06 um 10 °C und für M09 um 32 °C. Zur Darstellung der relativen Veränderungen im Zusammenhang mit der Umsatzabhängigkeit der Reinharz-Schlüsseigenschaften der untersuchten Reinharze sind in Abb. 3.28 die in Bezug auf die vollkommene Aushärtung (α_{DDK} : 100 %) normierten Veränderungsquotienten ($T_g^f/T_{g,100}^f$, $E_f'(23)/E_{f,100}'(23)$ und $G_{IC}/G_{IC,100}$) über dem Aushärtegrad sowohl für den trockenen als auch für den feuchten Werkstoffzustand aufgetragen. Anhand dieser normierten Daten ist in Abb. 3.28 a zu erkennen, dass die Glasübergangstemperatur für beide Werkstoffzustände von M06 und M09, bedingt durch die gewählte Temperaturangabe in Kelvin bei der Berechnung des Veränderungsquotienten, mit steigendem Aushärtegrad lediglich einen geringfügigen

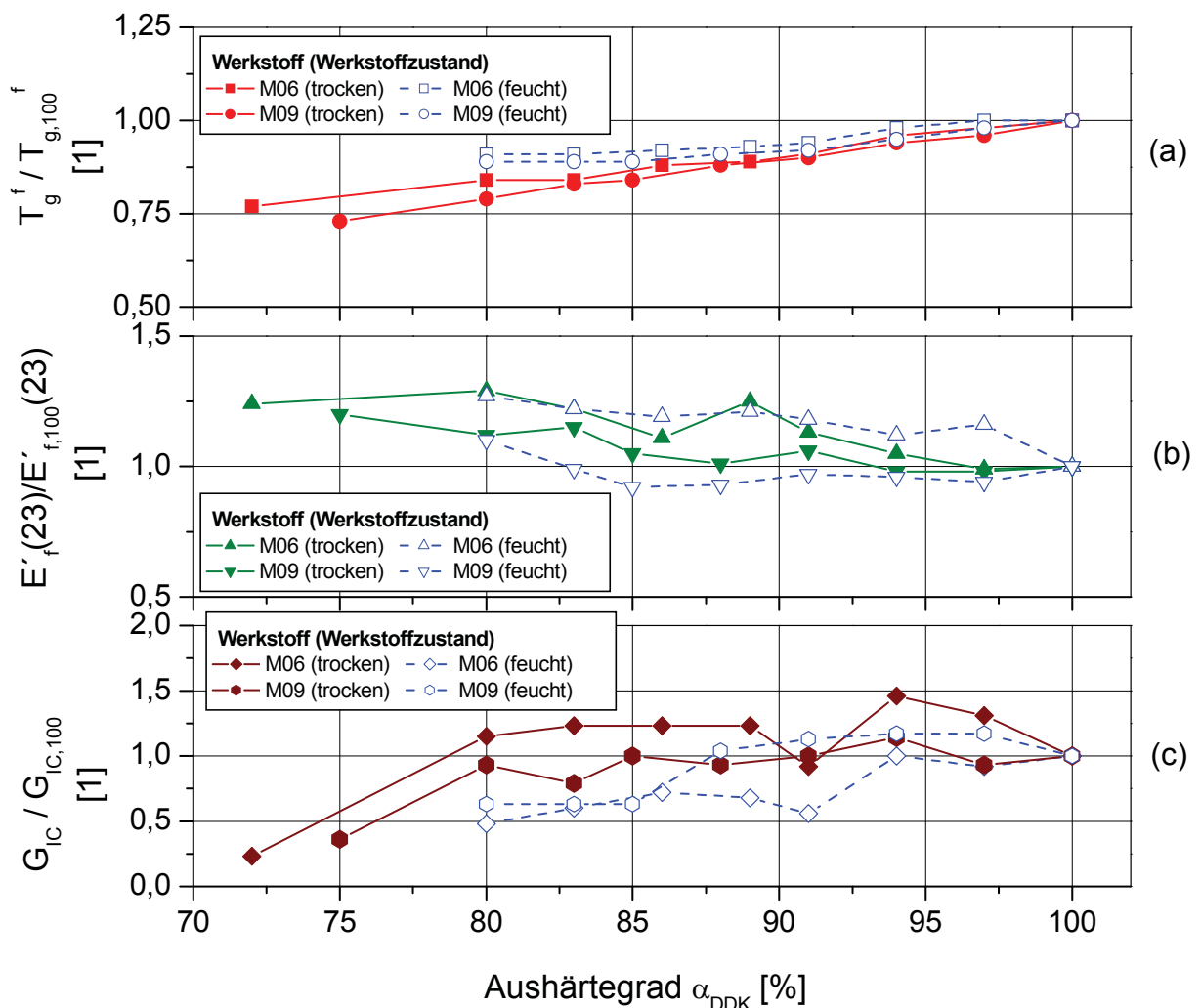


Abb. 3.28: Auf die vollständige Aushärtung bezogene Abhängigkeit der Reinharz-Schlüsseigenschaften (a) Glasübergangstemperatur T_g^f , (b) Speichermodul $E_f'(23)$ sowie (c) kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} der Epoxidharze M06 und M09 im Trocken- und Feuchtzustand.

Anstieg aufweist. Auch die kontinuierliche Abnahme des Speichermoduls bei einer Prüftemperatur von 23 °C mit steigendem Aushärtegrad im Trocken- und Feuchtzustand der untersuchten Reinharze (s. Abb. 3.26 b und 3.27 b) spiegelt sich durch einen tendenziellen Abfall der Veränderungsquotienten mit steigendem Aushärtegrad der charakterisierten Werkstoffzustände (s. Abb. 3.28 b) wider.

Im Gegensatz dazu lässt sich für die kritische Energiefreisetzungsrate im zugrunde gelegten Aushärtegradbereich von ca. 70 bis 100 % auch bei dieser Art der Darstellung ein deutlicher Anstieg des Veränderungsquotienten bis zum Erreichen eines charakteristischen Plateaus (s. Abb. 3.28 c) erkennen, wobei als untere Grenzwerte 83 % (M06) bzw. 85 % (M09) im Trockenzustand und ca. 94 % (M06) bzw. 91 % (M09) im Feuchtzustand angegeben werden können. Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse, insbesondere auch jener im feuchten Zustand, ist daher jedenfalls ein Aushärtegrad von über 90 % empfehlenswert.

3.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ziel der Untersuchungen dieses Kapitels war es, die für Hochleistungsverbundwerkstoffanwendungen maßgeblichen Werkstoffeigenschaften in Form von aussagekräftigen Reinharz-Schlüsselkennwerten in Abhängigkeit des Aushärtegrades (Umsatz) quantitativ zu erfassen. Konkret handelt es sich dabei um den Modul als bestimmende Größe für die Druckfestigkeit, die Glasübergangstemperatur als Maß für die Einsatztemperaturgrenze des Faserverbundwerkstoffes und die kritische Energiefreisetzungsrate als bestimmende Größe für Schadenstoleranz und Ermüdung. Dazu wurden zwei kommerziell verfügbare nicht stöchiometrische aminische Epoxidharzformulierungen mit Harzüberschuss (Kurzbezeichnung M06 und M09) ausgewählt, die sowohl im Trockenzustand als auch in einem definierten Feuchtzustand (Wasserverlagerung der Prüfkörper für 10 Tage bei 70 °C) geprüft wurden. Das im Hinblick auf eine effiziente Werkstoffcharakterisierung angewandte Prüfkonzept hatte im Wesentlichen die dynamisch-mechanische Analyse unter 3-Punkt-Biege- bzw. Torsionsbelastung zur Bestimmung der thermo-mechanischen Speichermodulverläufe $E_f'(T)$ bzw. $G_{to}'(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur sowie die auf bruchmechanischen Methoden basierende Ermittlung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} zum Inhalt. Als ergänzende physikalische und mechanische Untersuchungsmethoden wa-

ren die dynamische Differenzkalorimetrie für die Charakterisierung des Aushärtegrades, sowie monotone Zugversuche für die Erfassung mechanischer Basiskennwerte wie Elastizitätsmodul $E_t(23)$, Zugfestigkeit σ_M und Bruchdehnung ε_B vorgesehen. Letztere waren einerseits für ein umfassendes Verständnis des Werkstoffverhaltens vorgesehen und dienten andererseits insbesondere zur Absicherung der Modulwerte aus den thermo-mechanischen Untersuchungen. Weiters wurde über die Massenänderung von wassergelagerten Prüfkörpern relativ zum Trockenzustand das Feuchteaufnahmeverhalten beider Epoxidharze charakterisiert. Für die Gewährleistung einer guten Reproduzierung der Messergebnisse und um zugleich eine Vergleichbarkeit mit Literaturdaten zu ermöglichen, wurden Normprüfkörper verwendet, die aus gehärteten Reinharzplatten entnommen wurden. Durch die entsprechende Variation der Härungsparameter hinsichtlich Temperatur und Zeit konnte ein Aushärtegradbereich von ca. 70 bis 100 % realisiert werden, wobei die Bestimmung des Aushärtegrades bis zu einem Umsatz von 94 % über das Verhältnis von freiwerdender Reaktionsenthalpie zur Gesamtreaktionsenthalpie und darüber hinaus über die Glasübergangstemperatur erfolgte.

Da die Wasserlagerung bei 70 °C vor allem im niedrigen Umsatzbereich bedingt durch die geringen Glasübergangstemperaturen zu einer deutlichen Nachhärtung führte, war die Erfassung des Feuchteaufnahmeverhalten sowie die Werkstoffcharakterisierung im Feuchtzustand erst ab einem Aushärtegrad von etwa 80 % sinnvoll und möglich. Generell konnte für beide Epoxidharzsysteme eine Umsatzabhängigkeit des Feuchtgehaltes mit einem geringfügigen Anstieg der Werte von ca. 2,6 m% (α_{DDK} : 80 %) auf ca. 2,9 m% (α_{DDK} : 100 %) für M06 und einer deutlicheren Zunahme von ca. 3,3 m% (α_{DDK} : 80 %) auf ca. 3,9 m% (α_{DDK} : 100 %) für M09 festgestellt werden.

Charakteristisch für die aus den Speichermodul-Temperatur-Verläufen nach der Onset-Methode ausgewerteten Glasübergangstemperaturen ist der erwartete signifikante Anstieg der T_g -Werte mit dem Aushärtegrad für beide Werkstoffzustände der in dieser Arbeit untersuchten Epoxidharze. Während diese im Trockenzustand von ca. 80 °C (α_{DDK} : 72 %) auf 200 °C (α_{DDK} : 100 %) für M06 und von ca. 80 °C (α_{DDK} : 75 %) auf 215 °C (α_{DDK} : 100 %) für M09 kontinuierlich ansteigen, verschieben sich die entsprechenden Werte der Glasübergangstemperatur im Feuchtzustand durch die höhe-

re Kettensegmentbeweglichkeit aufgrund des absorbierten Wassers hin zu niedrigeren Temperaturen und liegen zum Beispiel für den vollständig gehärteten Zustand von M06 und M09 gegenüber dem Trockenzustand im Schnitt auf einem um 55 °C niedrigeren Niveau.

Im Vergleich dazu zeigen die aus der dynamisch-mechanischen Analyse unter 3-Punkt-Biege- und Torsionsbelastung sowie dem monotone Zugversuch ermittelten Modulwerte bei Raumtemperatur eine vollkommen gegenläufige Abhängigkeit vom Aushärtegrad. Innerhalb des untersuchten Umsatzbereichs konnte generell ein charakteristischer Modulabfall mit zunehmendem Aushärtegrad für beide Epoxidharze und unabhängig von Werkstoffzustand festgestellt werden. Die aus den temperaturabhängigen Speichermodulverläufen ermittelten $E_f'(23)$ -Werte bei 23 °C fallen beispielsweise für M06 im Trockenzustand von ca. 3600 MPa (α_{DDK} : 72 %) auf ca. 2900 MPa (α_{DDK} : 100 %) und im Feuchtzustand von ca. 3100 MPa (α_{DDK} : 80 %) auf ca. 2500 MPa (α_{DDK} : 100 %) ab. Ein ähnliches Verhalten konnte auch für den Speichermodul $G_{10}'(30)$ bei einer Temperatur von 30 °C (Trockenzustand und Feuchtzustand) und für den Elastizitätsmodul $E_t(23)$ (Trockenzustand) festgestellt werden.

Die bei einer Prüftemperatur von 23 °C ermittelten umsatzabhängigen Verläufe der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} ergeben im Trockenzustand für beide Reinharze ein ähnliches Bild. Nach einem anfänglichen Anstieg der Werte bis zu einem Aushärtegrad von 83 bzw. 85 %, war in weiterer Folge bis zur vollständigen Härtung keine systematische Umsatzabhängigkeit feststellbar. Das sich demzufolge einstellende Plateau liegt im Mittel bei ca. 0,15 kJ/m² für M06 und bei ca. 0,13 kJ/m² für M09. Im Vergleich zum Trockenzustand waren im Feuchtzustand zumindest näherungsweise Plateaus in den umsatzabhängigen Verläufen sichtbar, die sich allerdings für M06 erst im hohen Umsatzbereich (>94 %) und für M09 ab etwa einem Aushärtegrad von größer 91 % mit entsprechenden Werten von 0,25 bzw. 0,28 kJ/m² zeigten. Der Einfluss des Aushärtegrades auf die Zugfestigkeit σ_M macht sich zunächst mit einem tendenziellen Anstieg bis zu einem Aushärtegrad von ca. 83 % (M06) bzw. ca. 88 % (M09) bemerkbar, während die entsprechenden Werte der Bruchdehnung ε_B bei beiden Epoxidharzformulierungen bis zu einem Aushärtegrad von 91% kontinuierlich zunehmen. Im weiteren Umsatzbereich bis zur vollständigen Härtung waren jedoch für beide Zugeigenschaften keine Veränderungen in den jeweili-

gen Verläufen festzustellen. Demnach können entsprechenden Mittelwerte von 77 MPa (M06) bzw. 80 MPa (M09) für σ_M und 3,3 % (M06) bzw. 2,9 % (M09) für ε_B angegeben werden.

Abschließend kann aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen die Abhängigkeit der Werkstoffeigenschaften vom Aushärtegrad wie folgt zusammengefasst werden: Anstieg der Werte mit zunehmendem Umsatz für T_g , Abfall der Werte mit zunehmendem Umsatz für $E_f'(23)$, $G_{to}'(30)$ und $E_t(23)$, Anstieg der Werte bis zu einem bestimmten Umsatz mit anschließendem Übergang in ein vom Aushärtegrad unabhängiges Plateau für G_{IC} , σ_M und ε_B . Zu dem konnte aus der Gesamtdarstellung aller umsatzabhängigen Verläufe der Reinharz-Schlüsseleigenschaften im Trocken- und Feuchtzustand der untersuchten Epoxidharz-Matrixwerkstoffe gezeigt werden, dass für das Erreichen eines nahezu konstanten Eigenschaftsniveaus unter Berücksichtigung der maximalen Einsatztemperatur ein Aushärtegrad von über 90 % anzustreben ist.

Literatur

- Adamson, M.J. (1980). *Journal of Materials Science* **15**, 1736.
- ASTM D 5045 (1993). „Standard Test Methods for Plain-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials“. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.
- Balika, W. (2003). „Rissausbreitung in Kunststoff-Rohranwendungen unter statischer und zyklischer Belastung - Vergleich kommerzieller Rohrwerkstoffklassen und Einfluss der Werkstoffmikrostruktur“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- Bandion, C. (2007). „Mechanische Schlüsseleigenschaften von Epoxidharz-Matrixwerkstoffen für Verbundanwendungen“, Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- Baschek, G., Hartwig, G., Zahradnik, F. (1999). *Polymer* **40**, 3433.
- Barton, J.M. (1985). In „Advances in Polymer Science“, (Dušek, K., ed.), 72, pp.112-154, Springer, Berlin.
- Boogh, L., Mezzenga, R. (2001). In „Polymer Matrix Composites“, (Talreja, R., Manson, J.-A.E, ed.), pp. 671-699, Vol.1, Elsevier, Amsterdam
- Cizmecioglu, M., Gupta, A., Fedors, R.F. (1986). *Journal of Applied Polymer Science* **32**, 6177.

Diamant, Y., Marom, G., Broutman, L.J. (1981). Journal of Applied Polymer Science **26**, 3015.

Ehrenstein, G.W., Bittmann, E. (1997). „Duroplaste: Aushärtung - Prüfung - Eigenschaften“, Hanser, München.

Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P. (2003). „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, 2. Aufl., Hanser, München.

Enns, J.B., Gillham, J.K. (1983). Journal of Applied Polymer Science **28**, 2831.

EN ISO 1183-1 (2004). „Kunststoffe - Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen - Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren“. Europäisches Komitee für Normung, Brüssel, B.

Flaggl, E.P. (2004). „Einfluss der Aushärtebedingungen auf die thermo-mechanischen Eigenschaften eines Epoxidharz-Matrixwerkstoffes für Verbundanwendungen“, Studienarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Flemming, M., Ziegmann, G., Roth, S. (1995). „Faserverbundbauweisen - Faser und Matrices“, Springer, Berlin.

Gillham, J.K. (1979). Polymer Engineering and Science **19**, 676.

Gupta, V.B., Drzal, L.T., Lee, C.Y-C., Rich, M.J. (1985). Polymer Engineering and Science **25**, 812.

ISO 62 (1999). „Plastics - Determination of Water Absorption“. International Organization for Standardization, Genf, CH.

ISO 527-2 (1996). „Plastics - Determination of Tensile Properties - Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics“. International Organization for Standardization, Genf, CH.

ISO 6721-5 (1996). „Plastics - Determination of Dynamic Mechanical Properties - Part 5: Flexural vibrations - Non-resonance Method“. International Organization for Standardization, Genf, CH.

ISO 6721-7 (1996). „Plastics - Determination of Dynamic Mechanical Properties - Part 7: Torsional vibrations - Non-resonance Method“. International Organization for Standardization, Genf, CH.

ISO 11357-2 (1999). „Plastics - Differential Scanning Calorimetry (DSC) - Part 2: Determination of glass transition temperature“. International Organization for Standardization, Genf, CH.

ISO 11357-5 (1999). „Plastics - Differential Scanning Calorimetry (DSC) - Part 5: Determination of characteristic reaction curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion“. International Organization for Standardization, Genf, CH.

Lang, R.W., Stutz, H., Heym, M., Nissen, D. (1986). Die Angewandte Makromolekulare Chemie **145/146**, 267.

Lang, R.W., Tesch, H., Schornick, G. (1987). In Proc. „8th International Conference of the Society for the Advancement of Materials and Processing Engineering European Chapter: Looking Ahead for Materials and Processes, (de Bossu, J., Briens, G., Lissac, P., ed.), pp. 109-121, Elsevier, Amsterdam, NL.

Lang, R.W., Tesch, H., Hermann G.H. (1988). In Proc. „9th International Conference of the Society for the Advancement of Materials and Processing Engineering European Chapter: New Generation Materials and Processes“, (Saporiti, F., Merati, W., Peroni, L., ed), pp. 371-384, Grafiche F.B.M., Milano, I.

Lang, R.W., Tesch, H., Robert, A., Neu, A., Schneider, K. (1990a). In Proc. „11th International European Chapter Conference SAMPE: Plastics-Metals-Ceramics“, (Hornfeld, H.L., ed.), pp. 111-125, SAMPE, Basel, CH.

Lang, R.W., Herrmann, G., Schneider, K. (1990b) In Proc. „35th International SAMPE Symposium and Exhibition: Advanced Materials: The challenge for the next decade“, (Janicki, G., ed.), pp. 111-125, SAMPE, Anaheim, CA.

Mettler-Toledo (1997). „Bedienungsanleitung STAR^e Software, Mettler-Toledo STAR^e Thermoanalysen-System, Version 5.1, Mettler-Toledo, Schwerzenbach, CH.

Min, B.-G., Stachurski, Z.H., Hodgkin, J.H. (1993a). *Polymer* **34**, 4908.

Min, B.-G., Hodgkin, J.H., Stachurski, Z.H. (1993b). *Journal of Applied Polymer Science* **48**, 1303.

Moy, P., Karasz, F.E. (1980). *Polymer Engineering and Science* **20**, 315.

Pascault, J.P., Williams, R.J.J. (1990). *Journal of Applied Polymer Science* **28**, 85.

Pascault, J-P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams, R.J.J. (2002). „Thermosetting Polymers“, Marcel Dekker, New York.

Pinter, G. (1999). „Rißwachstumsverhalten von PE-HD unter statischer Belastung“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Schwarz, A. (2003). „Feuchtigkeitseinfluss auf die thermo-mechanischen Eigenschaften eines Epoxidharz-Matrixwerkstoffes für Verbundwerkstoffanwendungen“, Studienarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Shimazaki, A. (1968). *Journal of Polymer Science: Part C* **23**, 555.

Simon, S.L., Gillham, J.K. (1992). *Journal of Applied Polymer Science* **46**, 1245.

Soles, C.L., Chang, F.T., Bolan, B.A., Hristov, H.A., Gidley, D.W., Yee, A.F. (1998). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **36**, 3035.

Varley, R.J., Hodgkin, J.H, Simon, G.P. (2000). *Journal of Applied Polymer Science* **77**, 237.

Varma, I.K., Gupta, V.B. (2001). In „Polymer Matrix Composites“, (Talreja, R., Månson, J.-A.E, ed.), pp. 1-56, Vol.1, Elsevier, Amsterdam.

Venditti, R.A., Gillham, J.K. (1995). *Journal of Applied Polymer Science* **56**, 1687.

Venditti, R.A., Gillham, J.K., Jean, Y.C., Lou, Y. (1995). *Journal of Applied Polymer Science* **56**, 1207.

Wang, X., Gillham, J.K. (1993). Journal of Applied Polymer Science **47**, 425.

White, S.R., Mather, P.T., Smith, M.J. (2002). Polymer Engineering and Science **42**, 51.

Wisandrakkit, G., Gillham, J.K. (1990a). Journal of Applied Polymer Science **41**, 2885.

Wisandrakkit, G., Gillham, J.K. (1990b). Journal of Coating Technology **62**, 35.

Zhou, J., Lucas, J.P. (1999). Polymer **40**, 5513.

4 EINFLUSS DES AUSHÄRTEWEGES AUF WESENTLICHE WERKSTOFFEIGENSCHAFTEN VON EPOXIDHARZ-MATRIX-WERKSTOFFEN

4.1 Einleitung

In Bezug auf die Sicherstellung der für die industrielle Anwendung erforderlichen Werkstoffeigenschaften kohlenstofffaserverstärkter Hochleistungsverbundwerkstoffe sind zum einen die Aushärtebedingungen hinsichtlich Härtungstemperatur und -zeit entscheidend, um eine Werkstoffschädigung durch kontrollierte Prozessbedingungen zu vermeiden. Zum anderen ist die Wahl des Aushärteweges, also die Festlegung der Härtungsprogramme durch die Zeit- und Temperaturführung für das Erreichen eines bestimmten Aushärtegrades und somit auch für das sich einstellende Eigenschaftsprofil des Matrixharzes von besonderer Bedeutung [Flaggl, 2004].

Hauptzielsetzung dieses Kapitels ist es daher, unter Verwendung von deutlich unterschiedlichen Aushärtewege mit sowohl einstufiger als auch zweistufiger Härtung zu zeigen, inwieweit ein technisch-ingenieurmäßig relevanter Einfluss auf die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten wesentlichen Werkstoffeigenschaften bei vollständiger Aushärtung der Reinharze besteht. Ein entsprechendes Versuchsprogramm wird im Folgenden am Beispiel von drei kommerziell verfügbaren Epoxidharzformulierungen, die sich im chemischen Aufbau sowie in der Stöchiometrie unterscheiden, und als Prepreg-Harze sowie als Reaktionsharz für das Resin Transfer Moulding (RTM) Verfahren Anwendung finden, dargestellt. Die Grundlage dafür bilden, wie bereits in Kapitel 3 dargestellt, thermo-mechanische und bruchmechanische Analysemethoden unter Verwendung von standardisierten Prüfkörpern.

Im Mittelpunkt steht dabei die Bestimmung der Reinharz-Schlüsseleigenschaften Speichermodul in Abhängigkeit der Temperatur, Glasübergangstemperatur sowie kritische Energiefreisetzungsrate des unverstärkten Matrixwerkstoffes. Als wichtige Voraussetzung für die Diskussion zum Einfluss des Aushärteweges auf die Reinharz-Schlüsseleigenschaften wurde darüber hinaus eine physikalisch-morphologische Charakterisierung der resultierenden Härtungszustände unter Verwendung der dynamischen Differenzkalorimetrie und der Infrarotspektroskopie durchgeführt.

4.2 Experimentelles

4.2.1 Werkstoffauswahl, Prüfkörperherstellung und -konditionierung

Für die gegenständlichen Untersuchungen waren drei kommerziell verfügbare Epoxidharzformulierungen vorgesehen, die im Rahmen eines übergeordneten Forschungsprojektes (Projekttitel: „Optimization of resin formulations for advanced polymer matrix composites for commercial applications - A systematic approach“) der Polymer Competence Center Leoben GmbH (Leoben, A) von den Firmen Isovolta AG (Werndorf/A) und FACC AG (Ried im Innkreis/A) zur Verfügung gestellt wurden. Die darin festgelegte Nomenklatur in Bezug auf die Werkstoffbezeichnungen wurde in diese Arbeit übernommen.

Konkret handelt es sich dabei um die in Kapitel 3, Abschnitt 3.3.1, vorgestellten nicht stöchiometrischen Epoxidharzformulierungen M06 und M09 sowie um ein elastomermodifiziertes, lösungsmittelfreies Epoxidharz auf Bisphenol-A Basis mit aromatischem Aminhärter. Die in dieser Arbeit ausschließlich mit M01 bezeichnete Harzformulierung mit Härterüberschuss wurde als ein bereits mit Härter und Beschleuniger in einem geeigneten Verhältnis vermischtes Einkomponenten-System zur Verfügung gestellt. Da es sich bei diesem Harzsystem wiederum um eine kommerzielle Formulierung handelt, können über die bereits gemachten Aussagen keine weiteren Details zur chemischen Formulierung in diese Arbeit aufgenommen werden.

Wie in Kapitel 3, Abschnitt 3.3.1 der vorliegenden Arbeit dargelegt, wurden die für sämtliche Untersuchungen erforderlichen Prüfkörper aus gehärteten Reinharzplatten entnommen, für deren Aushärtung eine geeignete Aluminiumgießform entwickelt wurde, die eine reproduzierbare und kontrollierte Aushärtung ermöglichte. Da die entsprechende werkstoffabhängige Vorgehensweise zur Herstellung von Reinharzplatten für M06 und M09 bereits im vorangegangenen Kapitel ausführlich dargelegt ist, beschränken sich die weiteren Ausführungen in diesem Zusammenhang daher auf M01. Zunächst wurde die flüssige Harzmischung von M01 bei Raumtemperatur für eine Stunde mit einem Propellerrührer aufgerührt und anschließend mit Hilfe eines Trichters aus silikonbeschichtetem Trägerpapier zwischen die Aluminiumplatten gefüllt, wobei die Temperatur des Harzes sowie der Gießform 23 °C betrug. In weiterer Folge wurde der gesamte Aufbau in den auf 60 °C vortemperierten Umluftofen (UT 5042E, Fa. Heraeus, Wien, A) eingebracht und die Temperatur im Ofen, nach

einer Haltezeit von 30 Minuten, auf die jeweilige Starttemperatur der Härtung erhöht. Im Sinne einer systematischen Beurteilung des Einflusses verschiedener Aushärte-
 wege auf die Reinharz-Schlüsseigenschaften, wurden die entsprechenden Härtungsprogramme insofern definiert, dass die angestrebte vollständige Aushärtung ei-
 nerseits mit einstufiger Härtung (Direkthärtung ohne Vorhärtung) und andererseits durch eine zweistufige Härtung (Vorhärtung und abschließende Härtung) erreicht
 werden konnte. Die in Form von isothermen Haltestufen auf die jeweiligen Harzfor-
 mulierungen abgestimmten Härtungsparameter sind in Tabelle 4.1 ersichtlich. Dazu
 ist anzumerken, dass die Wahl geeigneter Härtungsparameter für M06 und M09 an
 den im Kapitel 3 vorgestellten Härtungsbedingungen und im Fall von M01 an bisher
 nicht veröffentlichten Vorversuchen orientiert war.

Tabelle 4.1: Werkstoffbezeichnung und Härtungsprogramme bestehend aus iso-
 thermen Haltestufen zur ein- bzw. zweistufigen Härtung der ausge-
 wählten Epoxidharzformulierungen.

Bezeichnung	Härtungsparameter (Temperatur/Zeit)	
	einstufige Härtung	zweistufige Härtung
M01	100 °C/3 h	55 °C/48 h + 100 °C/3 h
M06	180 °C/3 h	105 °C/24 h + 180 °C/3 h
M09	180 °C/3 h	90 °C/48 h + 180 °C/3 h

Was die Prüfkörperabmessungen anbetrifft, wurden für die thermo-mechanische
 Analyse unter 3-Punkt-Biegebelastung stabförmige Prüfkörper mit den Abmessungen
 80 x 10 x 4 mm³ gefertigt, die für die dynamisch-mechanische Analyse unter Torsi-
 onsbelastung auf eine Länge von 60 mm gekürzt wurden. Die bruchmechanischen
 Versuche wurden an „Compact Tension“ (CT)-Prüfkörper (s. Kapitel 3, Abb. 3.3)
 durchgeführt. Um zu Versuchsbeginn einen definierten Trockenzustand zu gewähr-
 leisten, wurden sämtliche Prüfkörper im Wärmeschrank bei 70 °C für 24 Stunden ge-
 trocknet und bis zum Beginn der Messungen im Exsikator aufbewahrt.

4.2.2 Prüfprogramm

Entsprechend den in Abschnitt 4.1 genannten Zielsetzungen wurde das in Tabelle
 4.2 zusammengefasste Prüfprogramm ausgearbeitet. Den Ausgangspunkt der Un-

tersuchungen zur Charakterisierung der Abhängigkeit wesentlicher Werkstoffeigenschaften vom Aushärteweg bildeten physikalische Untersuchungen wie die dynamische Differenzkalorimetrie sowie die Infrarot (IR)-Spektroskopie. Während letztere Aussagen hinsichtlich der chemische Struktur der untersuchten Werkstoffe ermöglichen sollte, waren die thermo-kalorimetrischen Untersuchungen zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_{mg} (Mittelpunktstemperatur¹) als maßgebende Kenngröße für den Aushärtezustand vorgesehen.

Tabelle 4.2: Prüfprogramm zur Bestimmung der Abhängigkeit der Reinharz-Schlüsseleigenschaften vom Aushärteweg für Epoxidharz-Matrixwerkstoffe.

Untersuchungen	Wesentliche Kenngrößen	Prüfparameter
Dyn. Differenzkalorimetrie	– Glasübergangstemp. T_{mg}	– in Luft, Aufheizrate: 10 K/min
Infrarot (IR)-Spektroskopie	– Morphologie	– Wellenzahlbereich: 4000 bis 650 cm^{-1}
Dyn.-mech. Analyse (3-Punkt Biegung)	– Speichermodul $E_f'(23)$ – Glasübergangstemp. T_g^f	– Prüffrequenz: 1 Hz – Prüftemperatur: 10 °C bis 200 °C bzw. 275 °C – Aufheizrate: 2 K/min
Dyn.-mech. Analyse (Torsion)	– Schubmodul $G_{to}'(30)$ – Glasübergangstemp. T_g^{to}	– Prüffrequenz: 1 Hz – Prüftemperatur: 23 °C bis 180 °C bzw. 275 °C – Aufheizrate: 2 K/min

Das in Bezug auf den Einfluss des Aushärteweges auf die Reinharz-Schlüsseleigenschaften zentrale Element des Prüfprogramms bildeten die Untersuchungen zur Bestimmung des Speichermoduli $E_f'(23)$ und $G_{to}'(30)$ bei einer Prüftemperatur von 23 °C bzw. 30 °C, der Glasübergangstemperaturen T_g^f und T_g^{to} (Onsetwert des

¹ Definiert als Schnittpunkt der Winkelhalbierenden mit der Messkurve, wobei die Winkelhalbierende durch den Schnittpunkt der Basislinie vor und nach dem Glasübergangsbereich gezogen wird [Mettler-Toledo, 1997].

E'-bzw. G'-Modulabfalls) sowie der kritischen Energiefreisetzungsrates G_{IC} . Für die Erfassung dieser Kennwerte im ausschließlich trockenen Werkstoffzustand wurden dynamisch-mechanische Untersuchungen unter 3-Punkt Biege- und Torsionsbelastung im Temperaturbereich von 10 bis 275 °C und zum anderen bruchmechanische Versuche unter Zugbelastung bei einer Prüftemperatur von 23 °C durchgeführt.

4.2.3 Versuchsdurchführung

Sowohl die thermo-kalorimetrischen Untersuchungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie als auch die dynamisch-mechanischen Versuche erfolgten hinsichtlich der messtechnischen Vorgehensweise sowie der verwendeten Prüfgeräte weitgehend entsprechend den im vorangegangenen Kapitel definierten Prüfbedingungen für M06 und M09. Im Folgenden wird daher, mit Ausnahme der IR-Spektroskopie, in erster Linie auf die Besonderheiten im Zusammenhang mit der Prüfung von M01 eingegangen. Bezüglich prüftechnischer Detailangaben zu den bruchmechanischen Versuchen sei auf Kapitel 3, Abschnitt 3.3.3.4 verwiesen.

4.2.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_{mg} wurden annähernd würfelförmige Proben entsprechend den Empfehlungen in [Ehrenstein und Bittmann, 1997] mit einer Masse von ca. 10 mg aus den gehärteten Reinharzplatten entnommen. Die Messungen wurden dynamisch von Raumtemperatur bis zur Zersetzung mit 10 K/min in Luftatmosphäre gefahren, wobei die in Kapitel 3, Abschnitt 3.3.3.1 beschriebenen Proben- und Referenztiegel verwendet wurden.

4.2.3.2 Infrarot-Spektroskopie

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem FT-IR-Spektrometer vom Typ Spectrum One (Perkin Elmer Instruments GmbH; Überlingen, D) am Institut für Chemie der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben (Leoben, A) durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit der Methode der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) im Wellenzahlbereich von 4000 bis 650 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} , wobei die zu untersuchende Probe mit einer konstanten Anpresskraft von 100 N auf den ATR-Kristall (Zink-Selenit-Kristall) gepresst wurde. Um die aufgenommenen Spektren (Mittelwert aus vier Messdurchgängen) besser vergleichen zu können, wurden eine

Korrektur der Basislinie sowie eine Normalisierung auf das Absorptionsband der Phenylschwingung bei 830 cm^{-1} vorgenommen.

4.2.3.3 Dynamisch-mechanische Analyse

Die Charakterisierung des thermo-mechanischen Werkstoffverhaltens von M01 unterscheidet sich zu den an M06 und M09 durchgeführten Untersuchungen ausschließlich im Prüftemperaturbereich. Demnach wurden die thermo-mechanischen Kennwertfunktionen Speichermodul $E_f'(T)$ bzw. $G_{10}'(T)$ unter 3-Punkt Biegebelastung im Temperaturbereich von 10 °C bis 200 °C und von Raumtemperatur bis 200 °C (Torsion) ermittelt.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Physikalische und infrarot-spektroskopische Eigenschaften

Eine erste Beurteilung über den Einfluss des Aushärteweges hinsichtlich der Lage der Glasübergangstemperatur, lassen die mit der dynamischen Differenzkalorimetrie im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zur Zersetzung aufgezeichneten Wärmestromkurven zu. Die entsprechenden Ergebnisse dazu sind samt Angaben der Härtingsbedingungen für die einstufige und zweistufige Härtung der untersuchten Epoxidharzformulierungen in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Während die Epoxidharzformulierungen M01 und M06 durch die Vorhärtung bei niedrigeren Temperaturen etwas höhere Werte aufweisen, ist ein ähnliches Verhalten für M09, mit einer geringfügig höheren Glasübergangstemperatur infolge der Direkthärtung bei 180 °C , nicht festzustellen. Aus technisch-ingenieurmäßiger Sicht sind die vorliegenden (geringfügigen) Unterschiede in den ausgewerteten Glasübergangstemperaturen aufgrund nicht auszuschließender leicht unterschiedlicher Auflagenflächen der Proben im Tiegel trotz sorgfältiger Probenpräparation aus den teilweise spröden Harzen eher von untergeordneter Bedeutung. Daher ist davon auszugehen, dass beide werkstoff-spezifischen Aushärtewege zum jeweils gleichen Aushärtezustand der untersuchten Reinharze führen.

Um den Einfluss des Aushärtungsweges auf die Morphologie der Epoxidharze untersuchen zu können, wurden mit Hilfe der Infrarot(IR)-Spektroskopie im Modus der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) Absorptionsspektren im Wellenzahlbereich

Tabelle 4.3: Werte für die Glasübergangstemperatur (Mittelpunktstemperatur) T_{mg} von M01, M06 und M09 im Trockenzustand samt Angabe der Här-
tungsparameter.

Bezeichnung	Härtungsparameter (Temperatur/Zeit)	T_{mg} [°C]
M01	55 °C/48 h + 100 °C/3 h	114
	100 °C/3 h	110
M06	105 °C/24 h + 180 °C/3 h	202
	180 °C/3 h	198
M09	90 °C/48 h + 180 °C/3 h	204
	180 °C/3 h	207

von 4000 bis 650 cm^{-1} aufgenommen. Die in Abb. 4.1 für die einstufige und zweistufige Härtung von M01 dargestellten IR-Absorptionsspektren zeigen bei etwa 3400 cm^{-1} eine breite $\nu(\text{O-H})$ - Bandenlage die den Hydroxylgruppen zugeordnet werden kann. Während die Banden zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} der asymmetrischen und symmetrischen C-H Valenzschwingung der Methylengruppen entsprechen, ist sowohl die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Bandenlage der Nitrilgruppen bei 2170 cm^{-1} als auch die Bande der C=N Streckschwingung bei 1640 cm^{-1} charakteristisch für den eingesetzten aminischen Härter im Epoxidharz [Lin et al., 1986; Hadad, 1987; De'Néve und Shanahan, 1993]. Im Bereich von etwa 1610 bis 1450 cm^{-1} finden sich die C=C Valenzschwingungen der aromatischen Ringe des Bisphenol-A und bei ca. 1180 cm^{-1} ist die C-N-Schwingungsbande der Amine in den aufgenommenen Spektren erkennbar. Hingegen weisen die Absorptionsbanden bei 1030, 1110 und 1250 cm^{-1} auf Ethergruppen und sekundäre Hydroxylgruppen im Epoxidgrundharz hin. Die charakteristische Bande der C-O Valenzschwingungen der Epoxidgruppe, wenn auch teilweise durch andere Schwingungsbanden überlagert, liegt bei etwa 915 cm^{-1} . Die Banden im Bereich kleiner 890 cm^{-1} resultieren vermutlich aus aromatischen Kombinationschwingungen sowie Deformationsschwingungen von Aminen.

Was die Spektren für beide Härtungswege von M06 betrifft, sind zwar grundsätzlich die oben beschriebenen Schwingungsbanden innerhalb des untersuchten Wellen-

zahlbereichs erkennbar, deren Intensitäten haben sich jedoch im Vergleich zu M01 durch Unterschiede in der Formulierung und der Stöchiometrie zueinander verändert (s. Abb. 4.2). Dabei ist insbesondere die Absorptionsbande der $\nu(\text{SO}_2)$ -Schwingung bei 1143 cm^{-1} von Bedeutung, die charakteristisch für den aromatischen Aminhärter dieses Epoxidharzmatrixwerkstoffes ist [Hadad, 1987; Sabra et al., 1987]. In Bezug zu M06 ähnliche ATR-Spektren mit vergleichbaren Bandenlagen wurden, wie in Abb. 4.3 gezeigt, für die einstufige und zweistufige Härtung von M09 ermittelt. Demzufolge ist von einer annähernd gleichen chemischen Formulierung und Stöchiometrie auszugehen. Obwohl die Absorptionsspektren teilweise Veränderungen in der Intensitäten der Schwingungsbanden der zweistufigen Härtung im Vergleich zur einstufigen Härtung der untersuchten Epoxidharze zeigen, sind diese Unterschiede unter Berücksichtigung der Messwertstreuung nicht signifikant. Die vorliegenden Ergebnisse deuten daher nicht auf morphologische Unterschiede in den resultierenden Härtungszuständen hin.

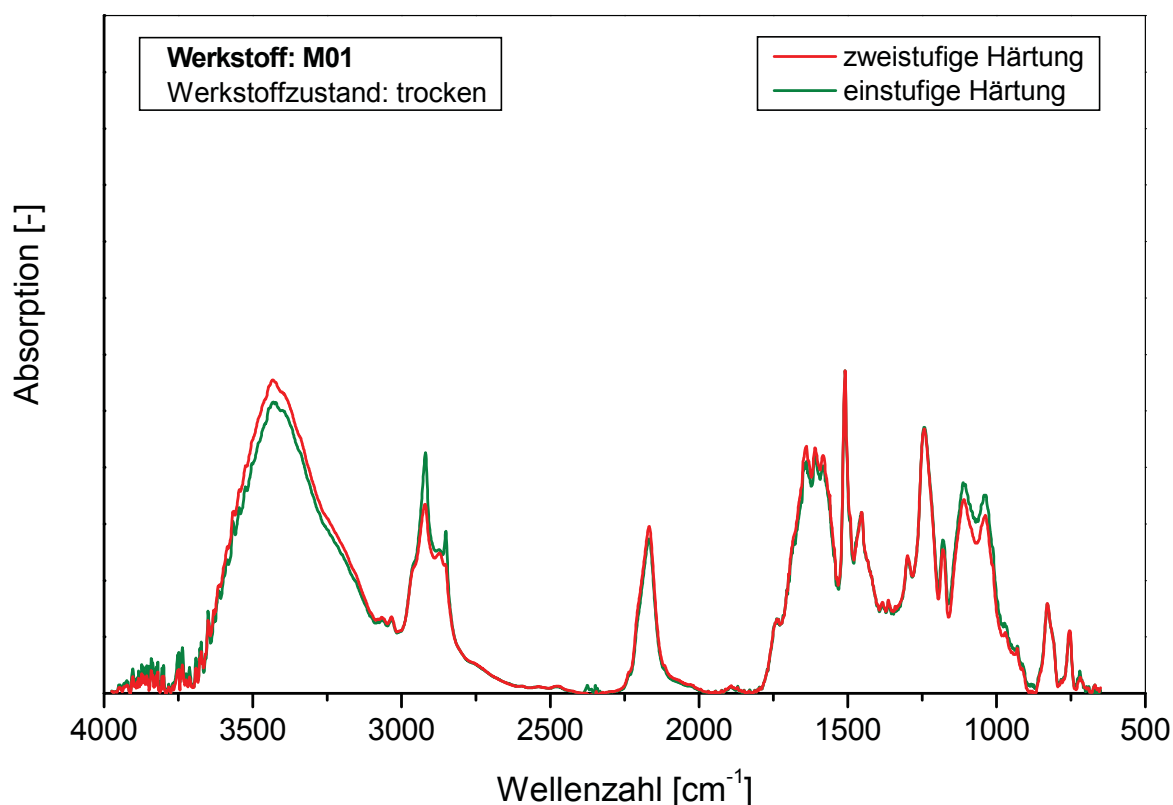


Abb. 4.1: IR-Spektren nach der Methode der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) für die einstufige und zweistufige Härtung von M01 im Trockenzustand.

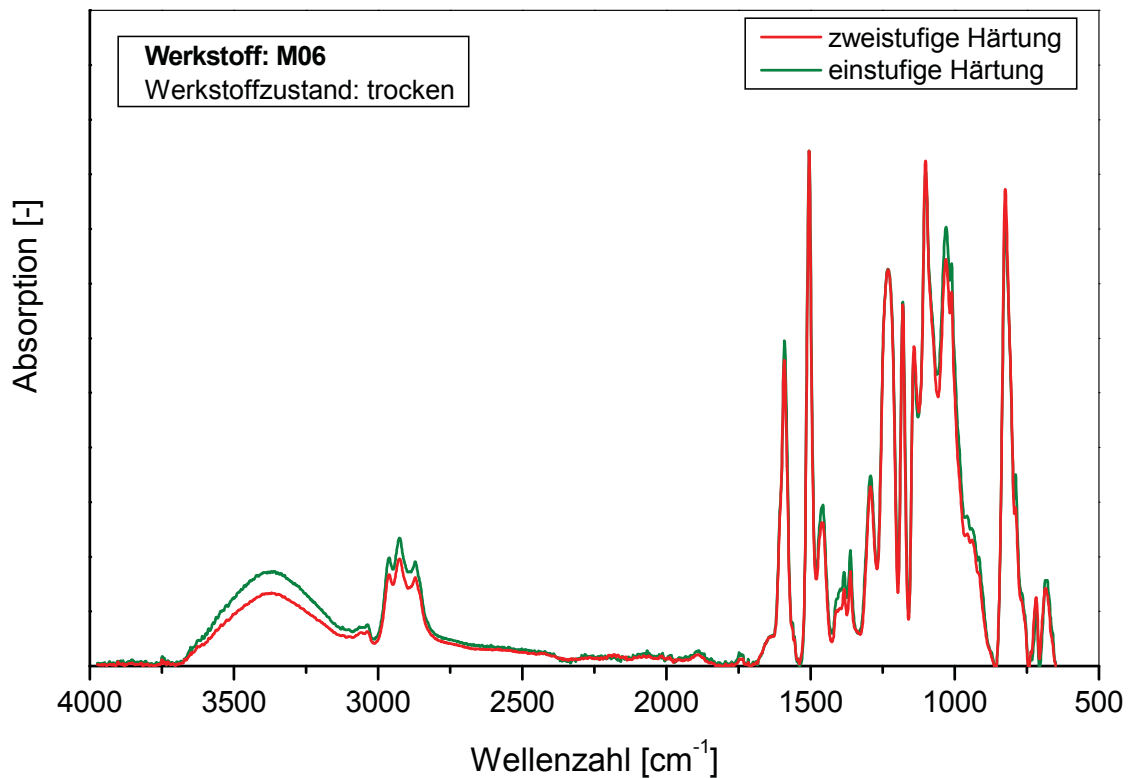


Abb. 4.2: IR-Spektren nach der Methode der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) für die einstufige und zweistufige Härtung von M06 im Trockenzustand.

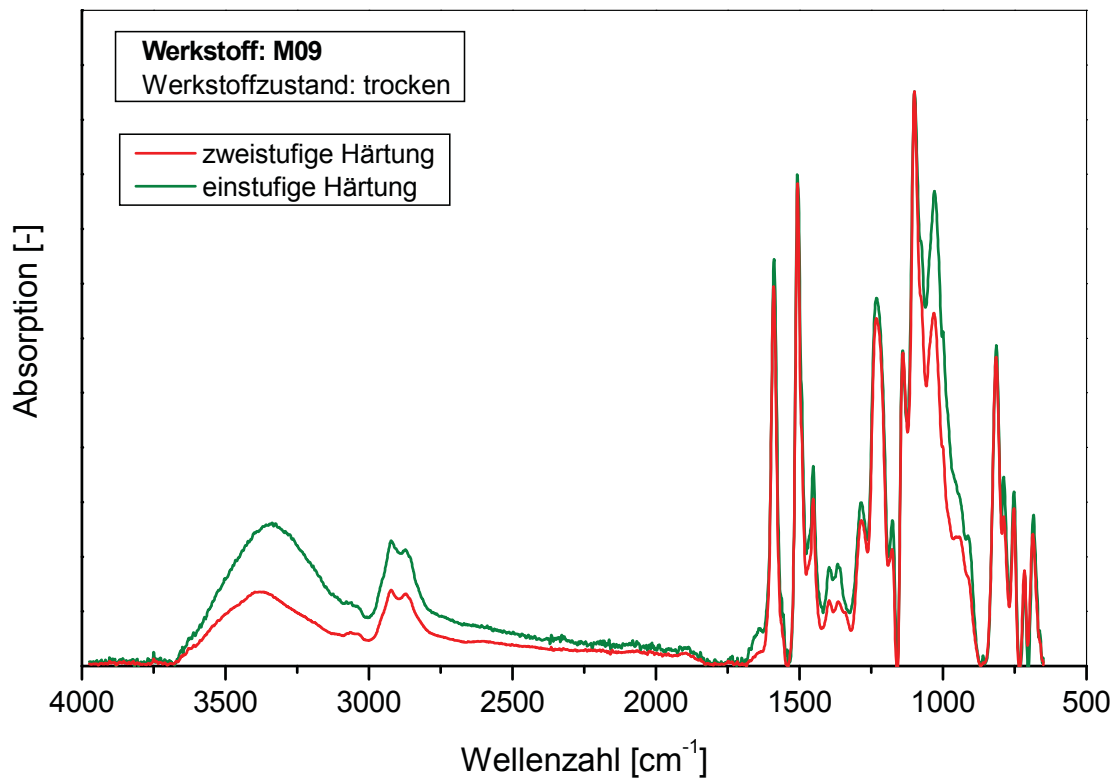


Abb. 4.3: IR-Spektren nach der Methode der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) für die einstufige und zweistufige Härtung von M09 im Trockenzustand.

4.3.2 Thermo-mechanische Eigenschaften

Die in der dynamisch-mechanischen Analyse unter 3-Punkt Biegebelastung ermittelten temperaturabhängigen Speichermodulverläufe von M01 als Funktion der Temperatur sind in Abb. 4.4 für die gewählten Härtingsprogramme dargestellt. Ausgehend von der Starttemperatur der Versuche bei +10 °C liegt der Speichermodulverlauf für die einstufige Härtung bis zum Glasübergang (energieelastische Bereich) im Vergleich zur zweistufigen Härtung auf einem durchwegs höheren Niveau. Ein umgekehrtes Verhalten kann jedoch nach dem Abfall des Speichermoduls im entropieelastischen Bereich beobachtet werden. Ähnliches wird von Lin et al. [1987] für eine Epoxidharzformulierung, die sich verglichen mit M01 insbesondere im Beschleuniger sowie in der Stöchiometrie unterscheidet, beschrieben. Wenn gleich durch die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen nicht eindeutig bestätigt, ist aus der Literatur bekannt, dass die Reaktionsfähigkeit des aminischen Härterers bei entsprechend niedrigen Temperaturen herabgesetzt ist, wodurch die kristalline Härterkomponente nicht vollständig umgesetzt wird. Ein ähnliches Phänomen wurde auch von Galy et al. [1987] gefunden und durch die Bildung so genannter „makroskopischer Vernetzungsstellen“ erklärt. Eine höhere Vernetzungsdichte durch die zweistufige Härtung im Vergleich zur einstufigen Härtung ist auch in Übereinstimmung mit dem Anstieg des entropieelastischen Modulplateaus in Abb. 4.4, obwohl die Glasübergangstemperatur selbst einen derartigen erhöhten Vernetzungsgrad nicht anzeigt. Anzumerken ist in diesem Zusammenhang, dass die dem Basisharz beige-mengten Elastomerpartikel das Aushärtungsverhalten des Epoxidharzes nicht beeinflussen [Chan und Gillham, 1983]. Während für M01 die Wahl der Härtingsparameter demnach entscheidend für das sich einstellende thermo-mechanische Werkstoffverhalten ist, waren im Falle von M06 und M09 keine vergleichbaren signifikanten Unterschiede in den Kennwertfunktionen des Speichermoduls $E'_f(T)$ der einstufigen und zweistufigen Härtung im untersuchten Temperaturbereich festzustellen (vgl. Abb. 4.5 und Abb. 4.6).

Analoge Aussagen bezüglich des Einflusses des Aushärteweges für die sich in der Formulierung unterscheidenden EP-Harze lässt auch die Darstellung der unter Torsionsbelastung ermittelten Speichermodulverläufe in Abhängigkeit von der Temperatur zu (s. Abb. 4.7 bis 4.9). Insbesondere für M01 fällt jedoch auf, dass die Kennwert-

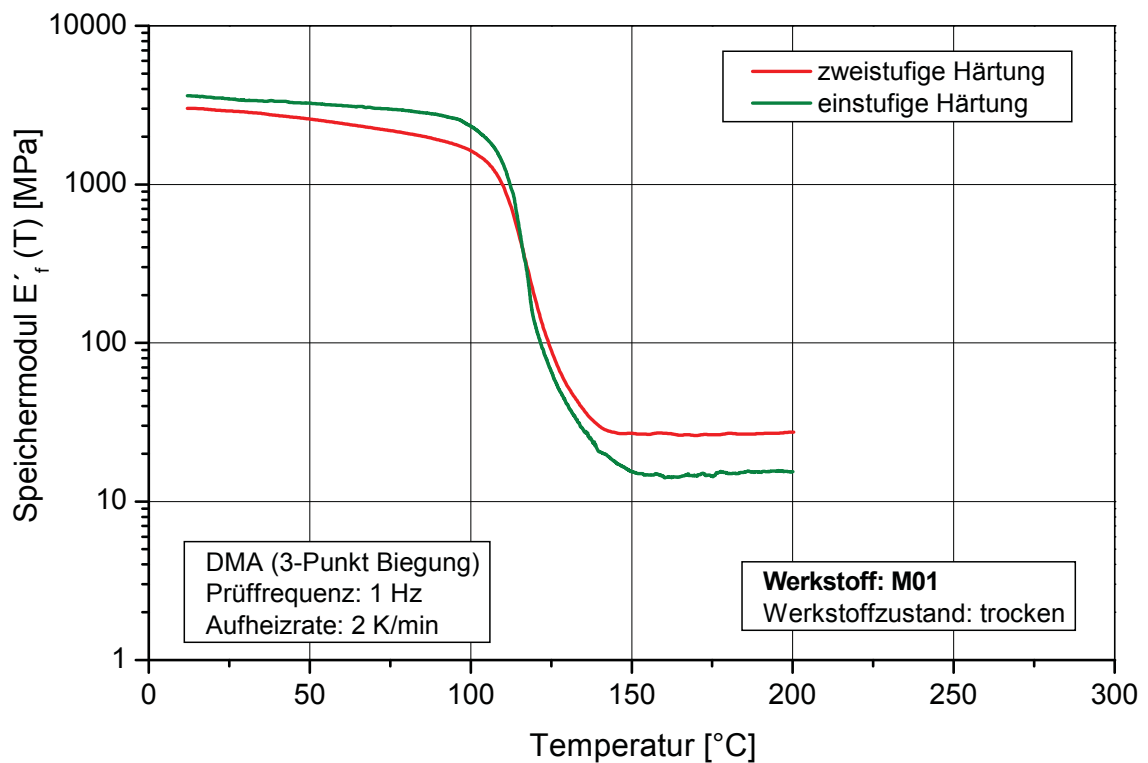


Abb. 4.4: Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls E'_f für die einstufige und zweistufige Härtung von M01 im Trockenzustand.

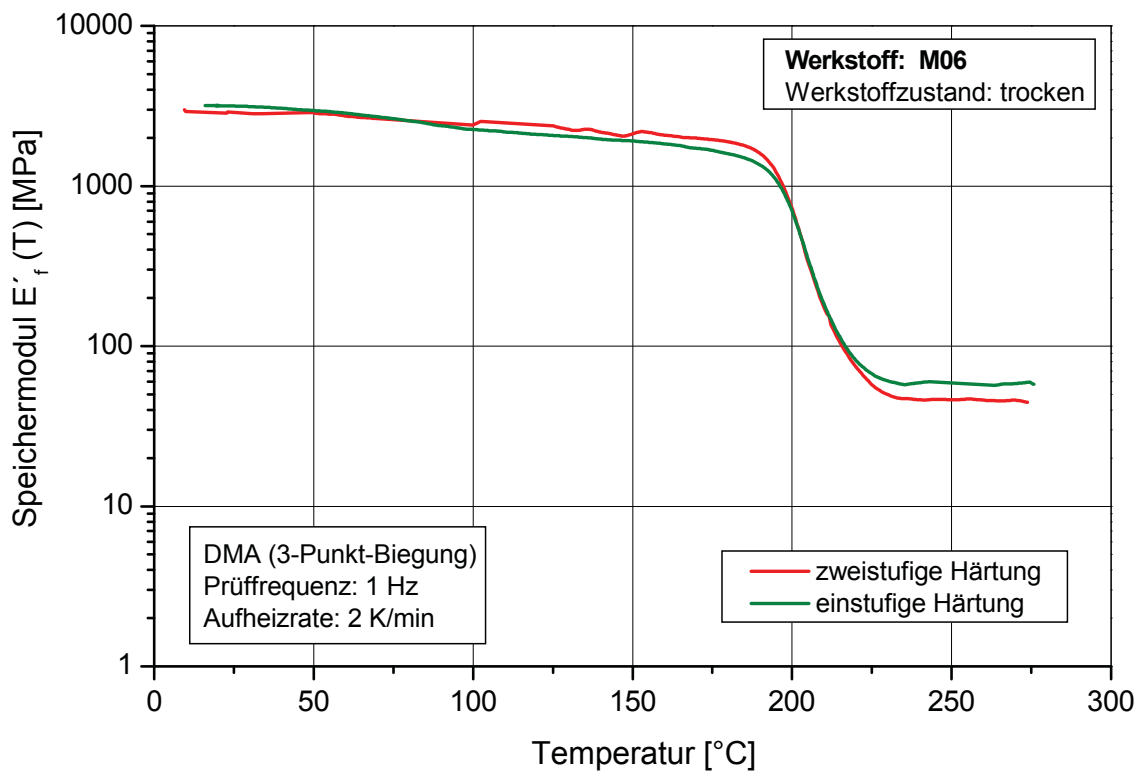


Abb. 4.5: Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls E'_f für die einstufige und zweistufige Härtung von M06 im Trockenzustand.

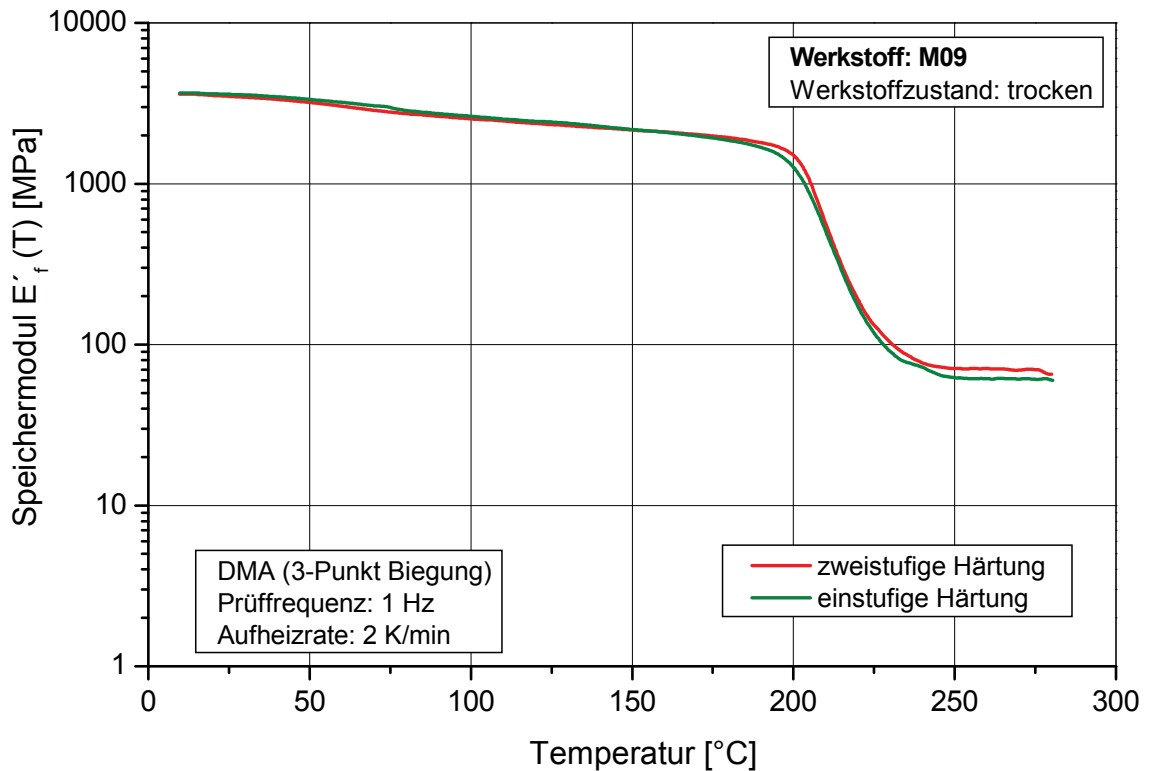


Abb. 4.6: Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls E'_r für die einstufige und zweistufige Härtung von M09 im Trockenzustand.

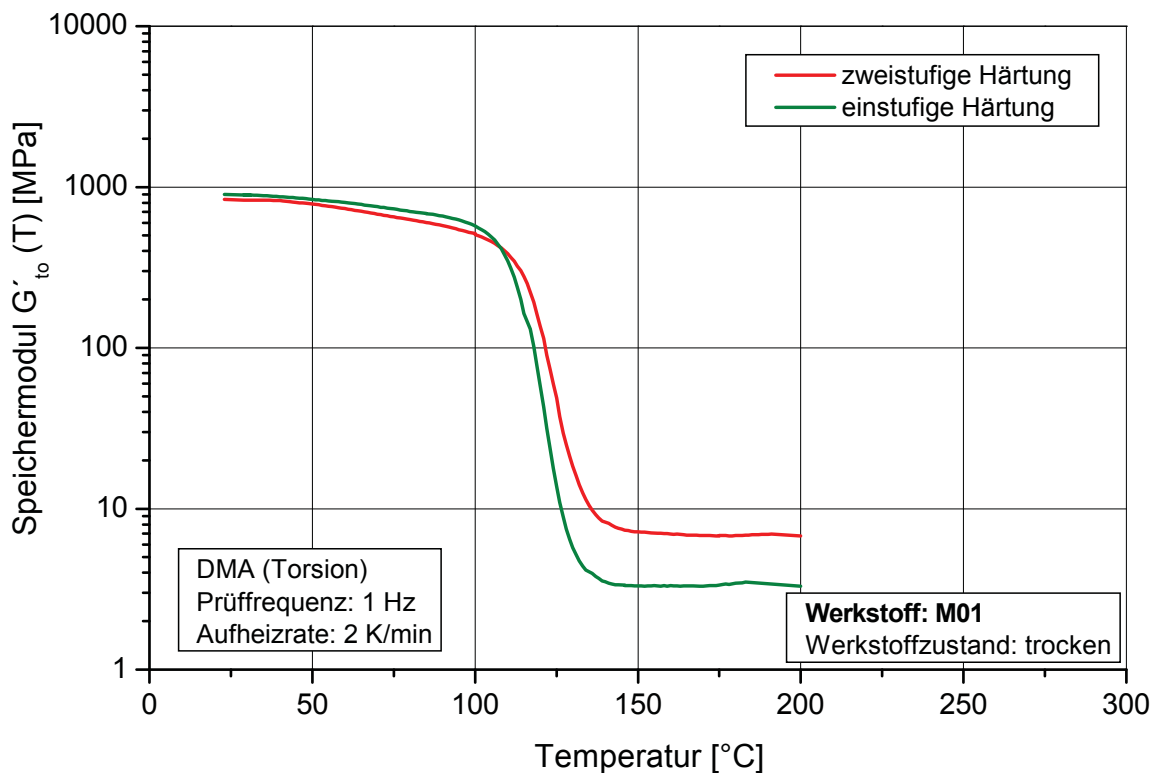


Abb. 4.7: Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls G'_{to} für die einstufige und zweistufige Härtung von M01 im Trockenzustand.

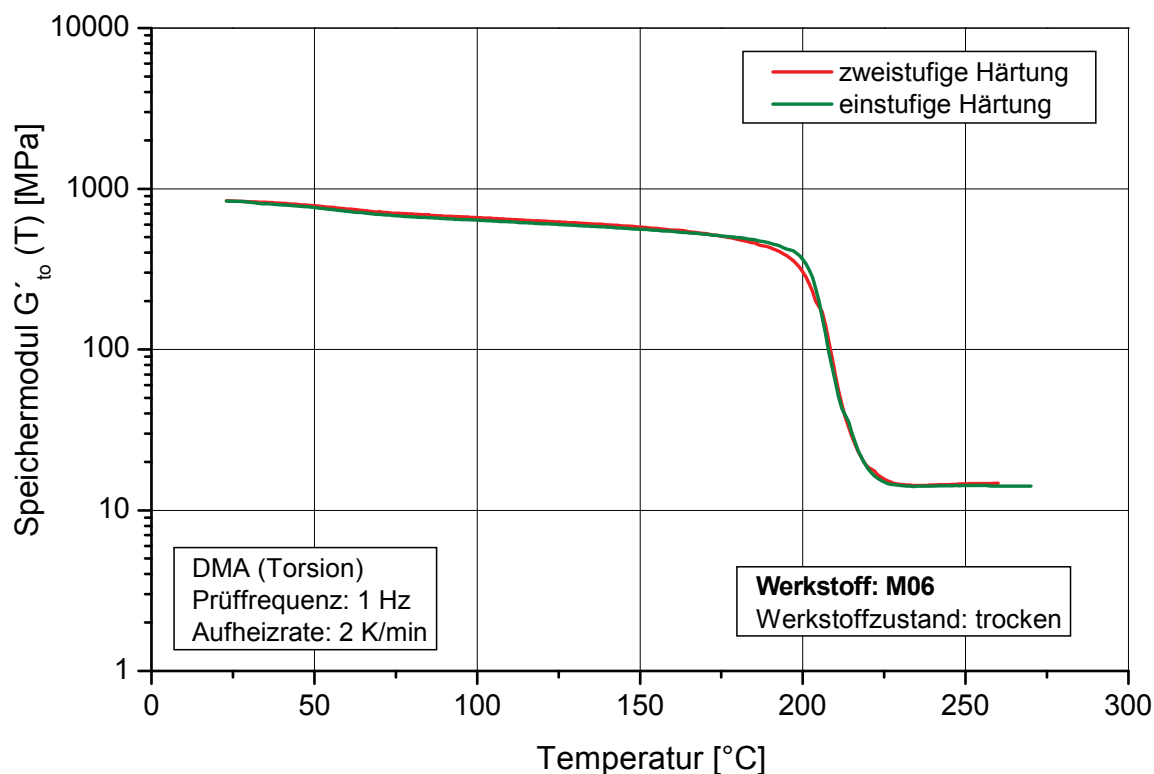


Abb. 4.8: Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls G'_{to} für die einstufige und zweistufige Härtung von M06 im Trockenzustand.

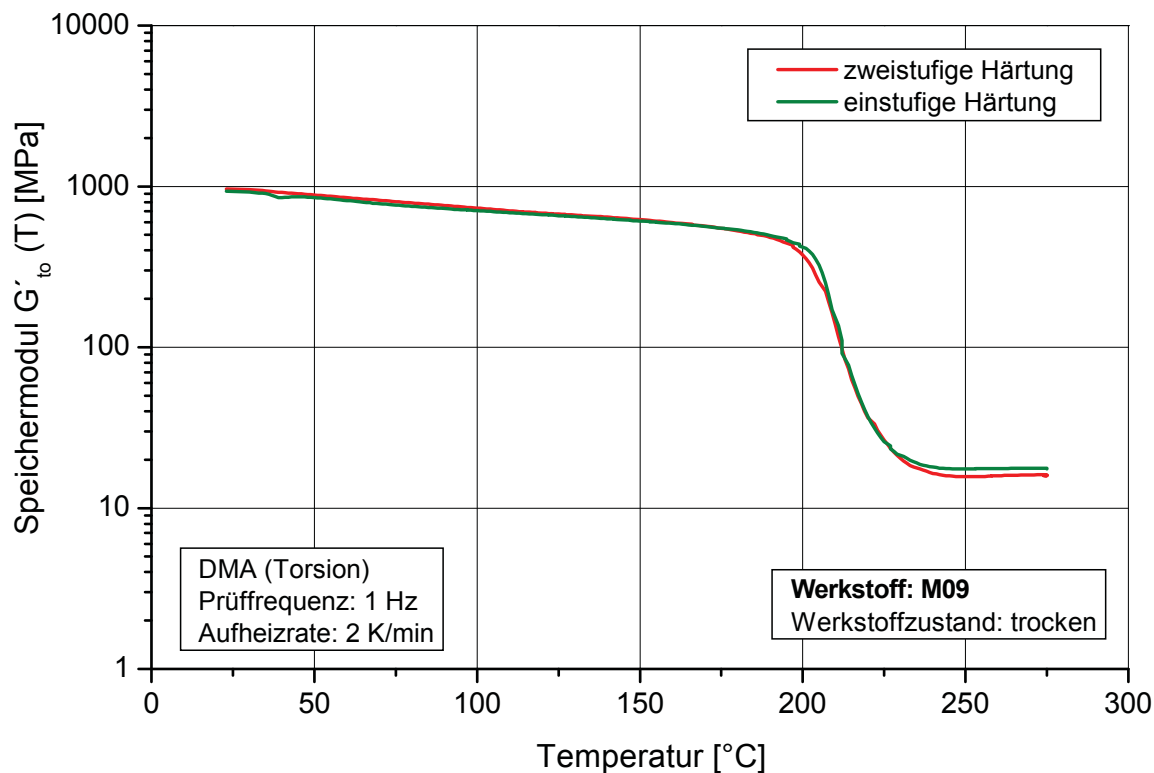


Abb. 4.9: Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls G'_{to} für die einstufige und zweistufige Härtung von M09 im Trockenzustand.

funktionen in energieelastischen Bereich nahezu deckungsgleiche Kurvenverläufe aufweisen, was unter 3-Punkt-Biegebelastung nicht der Fall war und vermutlich prüfmethodisch bedingt ist. Eine Zusammenfassung der aus den charakteristischen Speichermodulverläufen in den dynamisch-mechanischen Untersuchungen unter 3-Punkt-Biege- und Torsionsbelastung für die einstufige und zweistufige Härtung bestimmten werkstoffspezifischen thermo-mechanischen Reinharz-Schlüsseleigenschaften befindet sich in Tabelle 4.4.

In Bezug auf die Abhängigkeit der Speichermoduli $E_f'(23)$ und $G_{to}'(30)$ vom Aushärteweg ist, ausschließlich für M01 eine deutlich Zunahme von 2900 bzw. 830 MPa (zweistufige Härtung) auf 3480 bzw. 890 MPa (einstufige Härtung) festzustellen. Was die Lage der Glasübergangstemperatur von M01 anbetrifft, konnten die durch die Vorhärtung bei niedrigen Temperaturen in der Literatur [Lin et al., 1987; Amdouni et al., 1990] beschrieben höheren Werte, die allerdings mit unterschiedlichen Prüfbedingungen und an Materialien mit anderer Stöchiometrie ermittelt wurden, nur teilweise bestätigt werden. Daten die sich direkt für einen Vergleich mit dem gegenständlich untersuchten Epoxidharzsystem eignen würden, sind dem Verfasser zum Zeitpunkt der Abfassung der Arbeit nicht bekannt. Die vorliegenden Unterschiede in den werkstoffspezifischen Modulwerten und Glasübergangstemperaturen der beiden Aushärtewege von M06 und M09 liegen im Bereich der Messgenauigkeit.

Tabelle 4.4: Werte für den Speichermodul $E_f'(23)$ und $G_{to}'(30)$ bei einer Prüftemperatur von 23 °C bzw. 30 °C sowie der Glasübergangstemperaturen (Onsetwerte) T_g^f und T_g^{to} von M01, M06 und M09 im Trockenzustand samt Angabe der Härtungsparameter.

Bezeichnung	Härtungsparameter (Temperatur/Zeit)	$E_f'(23)$ [MPa]	T_g^f [°C]	$G_{to}'(30)$ [MPa]	T_g^{to} [°C]
M01	55 °C/48 h + 100 °C/3 h	2980	108	830	112
	100 °C/3 h	3480	109	890	110
M06	105 °C/24 h + 180 °C/3 h	3160	194	830	199
	180 °C/3 h	2900	193	825	200
M09	90 °C/48 h + 180 °C/3 h	3510	202	935	203
	180 °C/3 h	3610	200	955	204

4.3.3 Bruchmechanische Eigenschaften

Die Darstellung der Kraft/Weg-Kurven stellt eine wichtige Voraussetzung für eine Diskussion über den Einfluss des Aushärteweges auf die G_{IC} -Werte der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Matrixharze dar. In den Abb. 4.10 bis Abb. 4.12 sind demnach die auf je fünf Einzelmessungen basierenden mittleren Kraft/Kolbenweg-Kurven der zweistufigen und einstufigen Härtung je Epoxidharzformulierung dargestellt. Unabhängig von den Härtungsparametern ist für M01 bedingt durch die Einlagerung der Elastomerpartikel im Epoxidharz ein duktileres Werkstoffverhalten festzustellen [Yee und Pearson, 1986; Pearson und Yee, 1989], während M06 und M09 spröde versagen. Als mögliche Ursache hierfür sind zum einen sterisch gehinderte Molekülgruppen und zum anderen steife Molekülkettensegmente in Verbindung mit einer hohen Vernetzungsdichte anzusehen [Jahn, 1969].

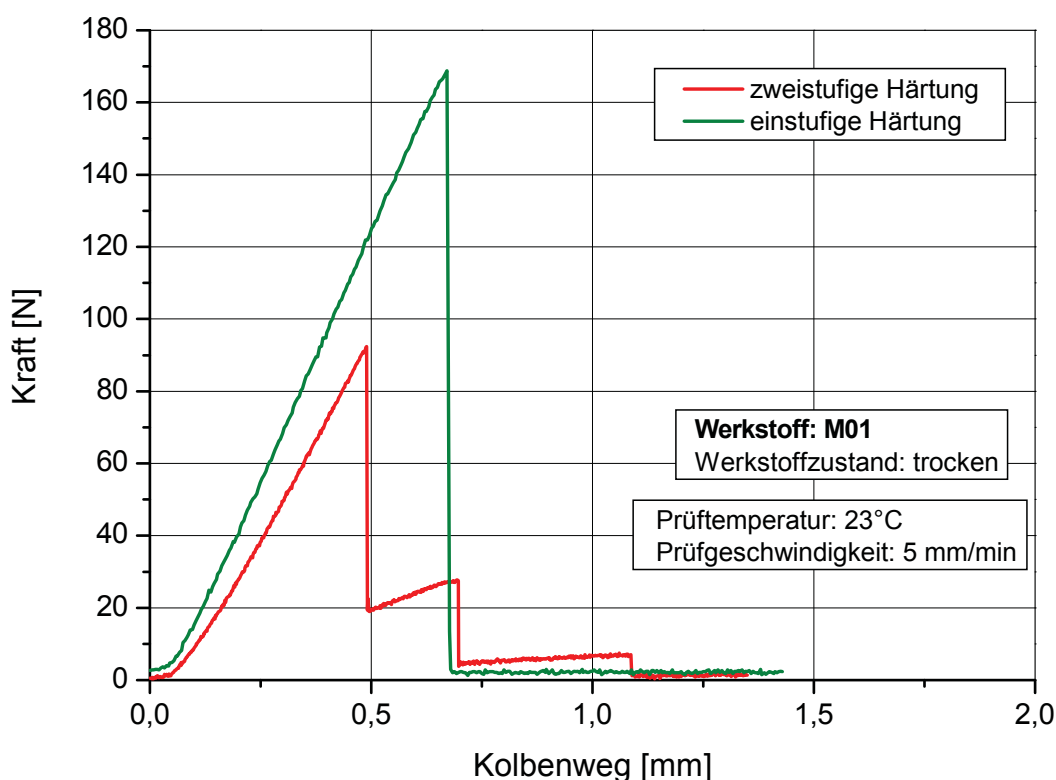


Abb. 4.10: Mittlere Kraft-Kolbenweg-Kurven für die einstufige und zweistufige Härtung von M01 im Trockenzustand.

Im Hinblick auf den Einfluss des Aushärteweges sind signifikante Unterschiede in den Kraft-Kolbenweg-Verläufen für die untersuchten Härtungsparameter ausschließlich für M01 insofern festzustellen, als die Fläche unterhalb der Kraft-Kolbenweg-Kurve, die der Rissinitiierungsenergie entspricht, für die einstufige Härtung im Ver-

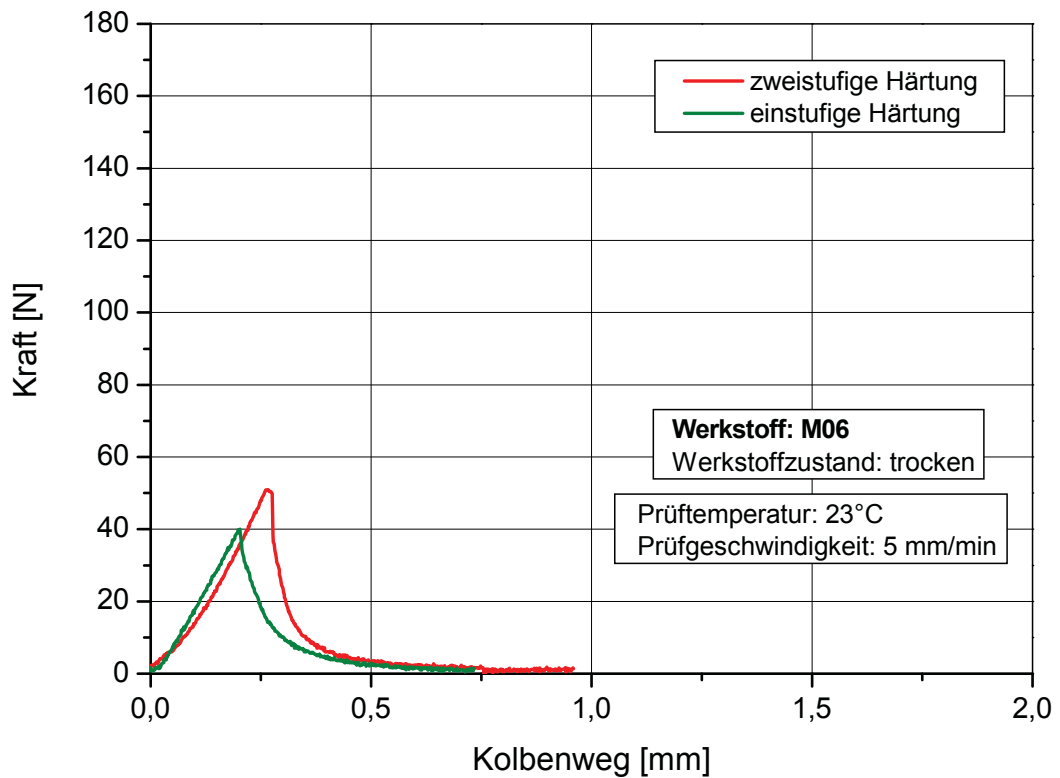


Abb. 4.11: Mittlere Kraft-Kolbenweg-Kurven für die einstufige und zweistufige Härtung von M06 im Trockenzustand.

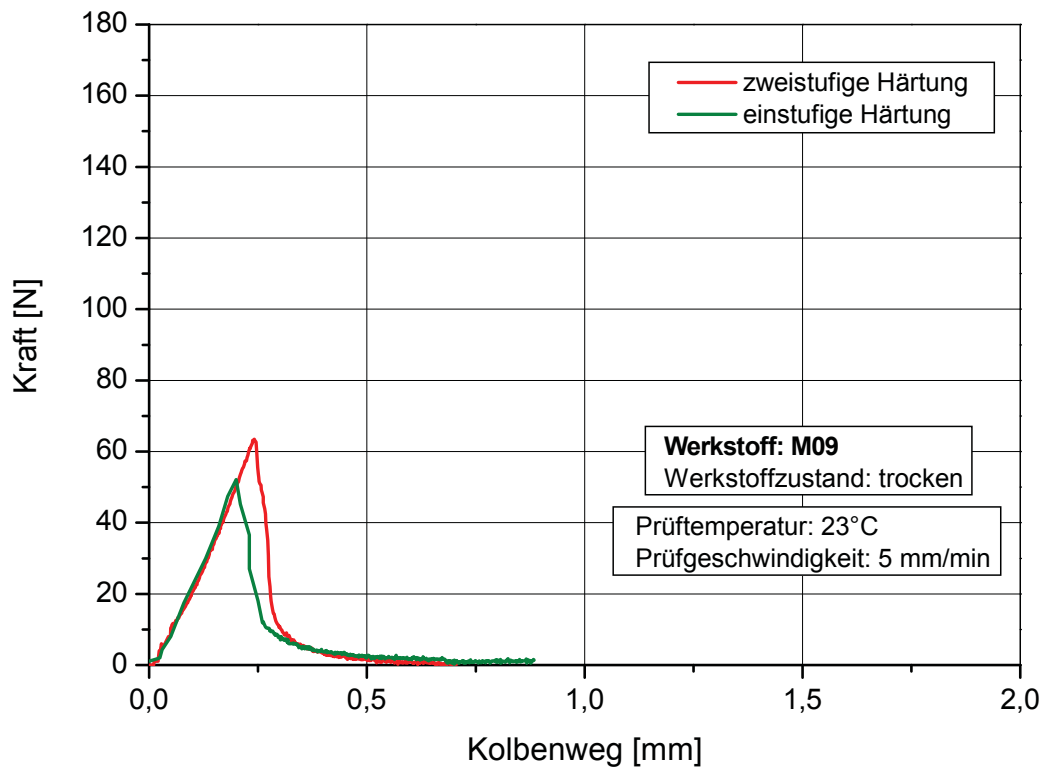


Abb. 4.12: Mittlere Kraft-Kolbenweg-Kurven für die einstufige und zweistufige Härtung von M09 im Trockenzustand.

gleich zur zweistufigen Härtung deutlich geringer ist. Die höhere Rissinitiierungsenergie der einstufigen Härtung induziert zu dem ein durchwachsen des Risses bis zum Prüfkörperende, während für die zweistufige Härtung deutliche Haltepunkte (Risswachstum mit stick/slip-Mechanismus) zu erkennen sind. Im Gegensatz dazu zeigen die entsprechenden Verläufe der Werkstoffe M06 und M09 keine ausgeprägte Abhängigkeit von den gewählten Härtungsparametern. Die aus der Division der Rissinitiierungsenergie durch das Produkt aus Prüfkörperweite, Prüfkörperdicke und Energiekalibrierfaktor (s. Kapitel 3, Abschnitt 3.3.3.4) berechneten Werte der kritischen Energiefreisetzungsrate sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Die grafische Darstellung dieser Daten zeigt Abb. 4.13. Deutlich erkennbar ist, dass sich die in den Kraft/Kolbenweg-Verläufen festgestellte Abhängigkeit vom Aushärteweg erwartungsgemäß in den G_{IC} -Werten widerspiegelt, da für deren Berechnung insbesondere die Rissinitiierungsenergie (Fläche unterhalb der Kraft-Kolbenweg-Kurve) die bestimmende Größe darstellt.

Tabelle 4.5: Werte der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} von M01, M06 und M09 im Trockenzustand bei einer Prüftemperatur von 23 °C samt Angabe der Härtungsparameter.

Bezeichnung	Härtungsparameter (Temperatur/Zeit)	G_{IC} [kJ/m ²]
M01	55 °C/48 h + 100 °C/3 h	0,74 ± 0,02
	100 °C/3 h	1,16 ± 0,07
M06	105 °C/24 h + 180 °C/3 h	0,17 ± 0,02
	180 °C/3 h	0,13 ± 0,02
M09	90 °C/48 h + 180 °C/3 h	0,17 ± 0,02
	180 °C/3 h	0,14 ± 0,01

Konkret lagen die Werte der kritischen Energiefreisetzungsrate für die zweistufige Härtung von M01 im Vergleich zur einstufigen Härtung im Mittel um 36 % niedriger. Dies ist vermutlich auf unterschiedliche Netzwerkstrukturen, bedingt durch den in der zweistufigen Härtung vorhandenen nicht reagierten Härter, zurückzuführen [Amdouni et al., 1990]. Ein ähnliches Verhalten für die weiteren im Rahmen dieses Kapitels un-

tersuchten Epoxidharze war nicht zu beobachten. Obwohl letztere tendenziell geringfügig niedrigere G_{IC} -Werte für die einstufige Härtung aufweisen, liegt eine eindeutige Abhängigkeit vom Aushärteweg nicht vor.

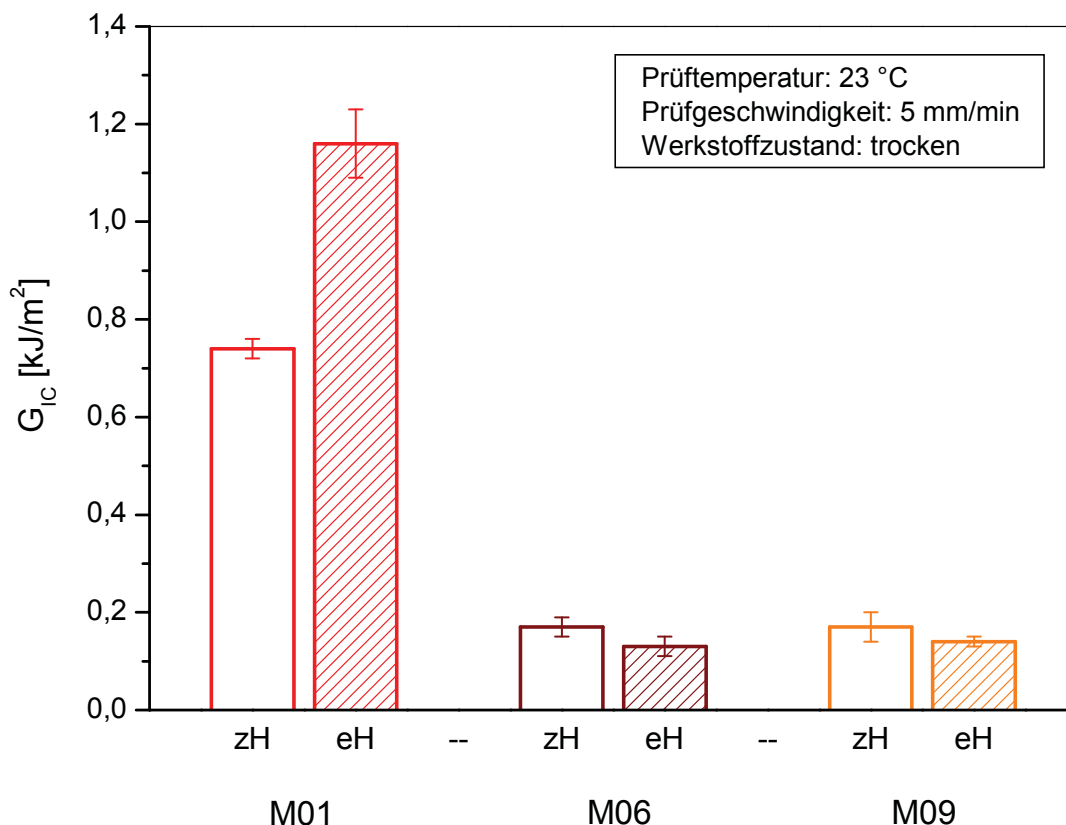


Abb. 4.13: Einfluss des Aushärteweges auf die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} von M01, M06 und M09 im Trockenzustand bei einer Prüftemperatur von 23 °C und einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min (zH - zweistufige Härtung, eH - einstufige Härtung).

4.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieses Kapitels wurde der Einfluss des Aushärteweges - zweistufige (mit Vorhärtung) vs. einstufige Härtung (ohne Vorhärtung) - auf die für Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe maßgeblichen Matrixeigenschaften (Reinharz-Schlüsseleigenschaften) Modul, Glasübergangstemperatur und kritische Energiefreisetzungsrate untersucht. Dazu wurden drei sich im chemischen Aufbau und der Stöchiometrie unterscheidende, kommerziell verfügbare, aminische Epoxidharzformulierungen (Kurzbezeichnung M01, M06 und M09) ausgewählt. Ausgehend von einer physikalisch-morphologischen Basischarakterisierung standen die dynamisch-mechanische Analyse unter 3-Punkt Biege- bzw. Torsionsbelastung zur Bestimmung der thermo-

mechanischen Speichermodulverläufe $E'(T)$ und $G'(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur sowie der auf bruchmechanische Methoden basierenden Ermittlung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} im Mittelpunkt der prüftechnischen Umsetzung. In Hinblick auf eine praxisgerechte Werkstoffcharakterisierung und um zugleich eine Vergleichbarkeit mit Literaturdaten zu ermöglichen, waren für die mechanischen Versuche im Trockenzustand der Werkstoffe Normprüfkörper vorgesehen, die aus gehärteten Reinharzplatten entnommen wurden.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den differenzkalorimetrischen Untersuchungen zeigt keinen signifikanten Einfluss der beiden werkstoffspezifischen Aushärtewege auf die Lage der Glasübergangstemperatur für die untersuchten EP-Harze. Das Spektrum der ermittelten Werte reicht von ca. 112 °C für M01 bis ca. 200 °C für M06 und ca. 205 °C für M09. Die mittels Infrarotspektroskopie nach der Methode der abgeschwächten Totalreflexion im Wellenzahlbereich von 4000 bis 650 cm^{-1} für beide Aushärtungswege der untersuchten Epoxidharze aufgenommenen Absorptionsspektren deuteten ebenfalls nicht auf morphologische Veränderungen in den resultierenden Härtungszuständen hin. Dennoch konnten durch die qualitative Interpretation der aufgenommenen Spektren sowohl Deformations- als auch Streckschwingungen charakteristischer funktioneller Gruppen nachgewiesen werden.

Anhand der temperaturabhängigen Speichermodulverläufe konnte sowohl unter 3-Punktbiege- als auch unter Torsionsbelastung ausschließlich für M01 eine Abhängigkeit vom Härtungsweg festgestellt werden. Demnach nimmt der Speichermodul $E_f'(23)$ bei einer Prüftemperatur von 23 °C von 2980 MPa für die zweistufige Härtung auf 3480 MPa für die einstufige Härtung zu. Dieser auch für den Speichermodul $G_{10}'(30)$ bei einer Prüftemperatur von 30 °C erkennbare Anstieg des Moduls von 830 MPa auf 890 MPa ist vermutlich auf die temperaturabhängige Reaktionsfähigkeit des aminischen Härters zurückzuführen. Entsprechende Ergebnisse für die Glasübergangstemperaturen T_g^f bzw. T_g^{to} (Onsetwerte) die auf einen Einfluss der Härtungswege hindeuten würden, konnte allerdings nicht festgestellt werden. Durch die vergleichende Darstellung der für die untersuchten Härtungswege aus den bruchmechanischen Versuchen nach der Methode der linear-elastischen Bruchmechanik bestimmten kritischen Energiefreisetzungsraten konnte in guter Übereinstimmung mit den thermo-mechanischen Kennwerten wiederum nur für den Werkstoff M01 eine

Zunahme der Werte von 0,74 kJ/m² (zweistufige Härtung) auf 1,16 kJ/m² (einstufige Härtung) ermittelt werden.

Abschließend ist festzuhalten, dass diese Ergebnisse nicht nur aus wissenschaftlicher Sicht, sondern auch praktisch von Bedeutung sind. Sie weisen darauf hin, dass die Wahl des Härterers sowie dessen Anteil (bei Härterüberschuss) eine wesentliche Rolle für die Definition geeigneter Aushärteparameter auch in Bezug auf den Aushärteweg darstellt, wodurch nicht nur die Eigenschaften des Epoxidharzes sondern auch möglicherweise die matrixdominierten Eigenschaften des Faserverbundwerkstoffes entscheidend beeinflusst werden können.

Literatur

- Amdouni, N., Sautereau, H., Gérard, J-F., Pascault, J-P. (1990). *Polymer* **31**, 1245.
- Chan, L.C., Gillham, J.K. (1983). *Polymer Preprint* **48**, 571.
- De´Néve, B., Shanahan, M.E.R. (1993). *Polymer* **34**, 5099.
- Flaggl, E.P. (2004). „Einfluss der Aushärtebedingungen auf die thermo-mechanischen Eigenschaften eines Epoxidharz-Matrixwerkstoffes für Verbundanwendungen“, Studienarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- Galy, J., Gulino, D., Pascault, J.P., Pham, Q.T. (1987). *Die Makromolekulare Chemie* **188**, 7.
- Hadad, D.K. (1988). In „Epoxy Resins - Chemistry and Technology“, (May, C.A., ed.), pp. 1089-1173, Marcel Dekker, New York.
- Jahn, H. (1969). „Epoxidharze“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Lin, Y.G., Sautereau, H., Pascault, J.P. (1986). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **24**, 2171.
- Lin, Y.G., Galy, J., Sautereau, H., Pascault, J-P. (1987). In „Crosslinked Epoxies“, (Sedláček, B. und Kahovec, J., ed.), pp. 147-168, Walter de Gruyter, Berlin.
- Mettler-Toledo (1997). „Bedienungsanleitung STAR^e Software, Mettler-Toledo STAR^e Thermoanalysen-System, Version 5.1, Mettler-Toledo, Schwerzenbach, CH.
- Mijovic, J. (1984). *Polymer Communications* **25**, 271.
- Pearson, R.A., Yee, A.F. (1989). *Journal of Materials Science* **24**, 2571.
- Sabra, A., Lam, T.M., Pascault, J-P., Grenier-Loustalot, M.F., Grenier, P. (1987). *Polymer* **28**, 1030.
- Yee, A.F., Pearson, R.A. (1986). *Journal of Materials Science* **21**, 2462.

5 ÜBERTRAGBARKEIT DER WESENTLICHEN WERKSTOFFEIGENSCHAFTEN VON DER MATRIXEBENE AUF DIE LAMINATEBENE

5.1 Einleitung

Die Kenntnis der wesentlichen Werkstoffeigenschaften („Reinharz-Schlüsseigenschaften“) Speichermodul in Abhängigkeit von der Temperatur, Glasübergangstemperatur sowie kritische Energiefreisetzungsrates von Epoxidharz-Matrixwerkstoffen unter Berücksichtigung anwendungsrelevanter Einflussfaktoren ist von grundlegender Bedeutung für eine werkstoffgerechte Charakterisierung von polymeren Hochleistungsverbundwerkstoffen. Darüber hinaus ist es aus anwendungstechnischer Sicht jedoch entscheidend, die Übertragbarkeit des am Reinharz ermittelten thermomechanischen und bruchmechanischen Werkstoffverhaltens auf die Faserverbundwerkstoffe zu überprüfen, wobei erste Untersuchungen von Lang et al. [1987] eine gute Korrelation zwischen der kritischen Energiefreisetzungsrates des Matrixharzes und der interlaminaeren Risszähigkeit von UD-Verbunden zeigten.

In Kapitel 1 dieser Dissertation wurde ein polymerwissenschaftlich fundiertes Prüfkonzept vorgestellt, das es ermöglicht, die Reinharz-Schlüsseigenschaften effizient und gut reproduzierbar zu bestimmen. Durch die Umsetzung dieser Prüf- und Auswertemethodik unter Verwendung standardisierter Prüfkörper konnten die Zusammenhänge zwischen Aushärtegrad und Reinharz-Schlüsseigenschaften für einen definierten Trocken- und Feuchtzustand umfassend aufgeklärt werden (vgl. Kapitel 3). Ziel des im Folgenden dargestellten übergeordneten Schritts der Werkstoffcharakterisierung war es nun von der Ebene des Reinharzes auf kohlenstofffaserverstärkte Epoxidharz-Prepreg-Lamine („Laminebene“) überzugehen. In diesem Zusammenhang stellt die Festlegung eines Prüfprogramms, welches bereits in entsprechender Weise für die Untersuchungen der Reinharz-Schlüsseigenschaften definiert wurde, die Voraussetzung dar, um auch auf Laminebene die Abhängigkeit der wesentlichen Werkstoffeigenschaften vom Aushärtegrad zu charakterisieren. Durch die Herstellung geeigneter Prüfkörper sowie durch die Einstellung eines definierten trockenen und feuchten Werkstoffzustandes soll der anwendungsorientierten Bestimmung der Werkstoffkennwerte prüftechnisch Rechnung getragen werden. Darüber hinaus bildete die Quantifizierung der umsatzabhängigen Zusammenhänge

zwischen der Matrixbruchdehnung und der Zugfestigkeit einerseits sowie des Matrix-Elastizitätsmoduls und der Druckfestigkeit andererseits einen weiteren Schwerpunkt in der Werkstoffcharakterisierung. Die direkte Gegenüberstellung der für die verschiedenen Werkstoffzustände generierten umsatzabhängigen Kennwertverläufe soll schließlich zur Aufklärung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen (Reinharz auf Laminebene) in einem Umsatzbereich beitragen, der für die industrielle Anwendung von Bedeutung ist.

5.2 Experimentelles

5.2.1 Werkstoffauswahl, Prüfkörperherstellung und -konditionierung

Für die gegenständlichen Untersuchungen wurde ein quasi-unidirektionales (UD) Gewebeprepreg der Firma Isovolta AG (Werndorf/A) ausgewählt, das im Rahmen eines übergeordneten Forschungsprojektes (Projekttitle: „Optimization of resin formulations for advanced polymer matrix composites for commercial applications - A systematic approach“) der Polymer Competence Center Leoben GmbH (Leoben, A) zur Verfügung gestellt wurde. Die in diesem Forschungsprojekt festgelegte Nomenklatur wurde in Bezug auf die Werkstoffbezeichnungen in diese Arbeit übernommen, wobei die Kenndaten zum Aufbau des Gewebes in Tabelle 5.1 enthalten sind. Die Imprägnierung des Gewebes zu einem Prepreg (Kurzbezeichnung L06) erfolgte mit dem Epoxidharz M06 (Harzgehalt: $40 \pm 2,5\%$ (w/w)).

Tabelle 5.1: Aufbau und Konstruktion des gewählten quasi-unidirektionalen (UD) Gewebe.

Konstruktion	Fasertyp	Hersteller	Faserflächen- gewicht [g/m ²]
0° (Kohlenstofffaser)	–Torayca® T700S (12K) ^{*)} –Grafil 34-700WD (12K) ^{*)}	–Toray-Industries (Tokio, JP) –Grafil Inc. (Sac- ramento, USA)	395
90° (Glasfaser)	–EC9 68tex	keine Angaben	25

^{*)} Obwohl ursprünglich beabsichtigt war sämtliche Lamine mit einem Fasertyp herzustellen, wurde für eine Laminatserie anstelle der T700S-Faser die Grafilfaser verwendet.

Hinsichtlich der Herstellung der für die Untersuchungen erforderlichen Prüfkörper, wurden zunächst die bei -15 °C gelagerten Prepregrollen vor der Verarbeitung bei Raumtemperatur für 24 Stunden aufgetaut. Bedingt durch die Oberflächenklebrigkeit des Prepregs konnte die Fixierung der konfektionierten Einzelschichten (Abmessung: 400 x 400 mm²) zueinander unter leichtem Druck mit einer Handwalze erfolgen, wobei die angestrebte Laminatdicke von 3 mm durch die quasi-unidirektionale Orientierung von insgesamt 6 Einzelschichten erreicht wurde. Die Härtung selbst erfolgte unter Verwendung einer elektrisch beheizbaren Hochdruckpresse vom Typ Bürkle Modell LA500 63/63 (Fa. Bürkle GmbH, Freudensstadt, D) nach einem definierten Druck-Temperatur-Profil. Während der aufgebrachte Druck generell 20 bar betrug, wurden die Härtungsbedingungen bezüglich der Härtungstemperatur und -zeit in Hinblick auf einen zur Reinharzenebene vergleichbaren Aushärtegradbereich festgelegt (s. Tabelle 5.2). Dazu ist anzumerken, dass die Vorhärtung bei niedrigen Temperaturen lediglich prozessspezifisch begründet ist. Anschließend wurden im Rahmen der Prüfkörperfertigung nach einem ca. 20 mm breiten Randbeschnitt der Laminatplatten die im Folgenden beschriebenen Prüfkörper nach einem vorgegebenen Entnahmeplan mittels Diamantkreissäge vom Typ FPM 3000 (Fa. Langzauner, Ges.m.b.H, Lambrechten, A) entnommen.

Tabelle 5.2: Härtungsprogramme für L06 mit Angabe der Härtungsparameter (Temperatur/Zeit) zur Generierung unterschiedlicher Aushärtegrade.

Härtungsprogramm	Härtungsparameter	
	Vorhärtung (Temperatur / Zeit)	Nachhärtung (Temperatur / Zeit)
1	95 °C / 1 h	140 °C / 1 h
2		150 °C / 1 h
3		170 °C / 3 h
4		200 °C / 3 h

Für die thermo-mechanische Analyse unter 3-Punkt-Biege-Belastung waren stabförmige Prüfkörper (Länge: 80 mm, Breite: 10 mm) vorgesehen, die für die dynamisch-mechanische Analyse unter Torsionsbelastung auf eine Länge von 60 mm gekürzt wurden. In Anlehnung an pr DIN EN 6033 [pr DIN EN 6033, 1996] wurden für die

bruchmechanischen Versuche so genannte „Double Cantilever Beam“ (DCB) Prüfkörper (s. Abb. 5.1) mit einer Breite von 20 mm und einer Länge von 155 mm verwendet. Im Hinblick auf die Erzeugung eines definierten Anfangsrisses a_0 von 25 mm wurde bereits während der Herstellung der Laminatplatten nach exakt drei Prepreglagen eine 25 μm dicke Folie eingebracht. Zur Kraffteinleitung wurden mit Aceton entfettete Stahlblöcke verwendet, die auf die zuvor mit einem Schleifpapier aufgerauten Prüfkörperoberflächen unter Verwendung eines Zweikomponenten-Klebstoffs auf Epoxidharz-Basis (UHU[®] plus endfest 300) aufgebracht wurden. In Übereinstimmung mit den Datenblattangaben betrug die Aushärtezeit des Klebstoffes 60 Minuten bei einer Temperatur von 70 °C.

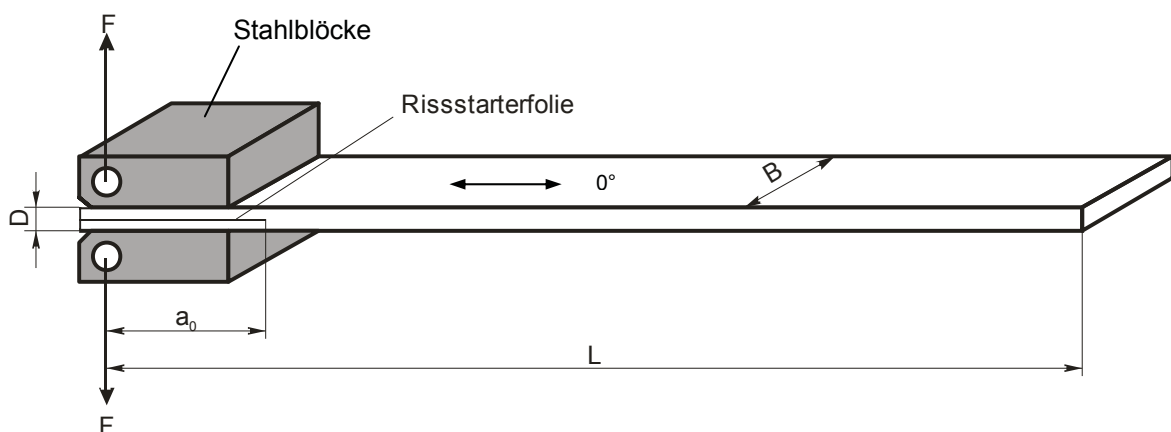


Abb. 5.1: Schematische Darstellung eines „Double Cantilever Beam“ (DCB) Prüfkörpers mit aufgeklebten Stahlblöcken zur Kraffteinleitung (L - Prüfkörperlänge, B - Prüfkörperbreite, D - Prüfkörperdicke, a_0 - Anfangsrisslänge, F - aufgebrachte Kraft) [Painold, 2003].

Für die Zugversuche wurden rechteckige Prüfkörper von 250 mm Länge und 15 mm Breite in Anlehnung an DIN EN 2561 [DIN EN 2561, 1995] gewählt, die zur gleichmäßigen Verteilung der Einspannkräfte mit stumpfen Aufleimern aus Glasfaserprepreg (Airpreg 8150) der Firma Isovolta AG (Werndorf/A) mit einer Dicke von 1,2 mm und einer Länge von 65 mm versehen waren (s. Abb. 5.2). Dafür wurden zunächst die entsprechenden Applikationsoberflächen der Prüfkörper sowie der Aufleimer mit Schleifpapier aufgeraut und mit Isopropanol gereinigt. In weiterer Folge wurden die Aufleimer wiederum unter Verwendung des bereits erwähnten Zweikomponenten-Klebstoffs aufgebracht (Härtungsbedingungen: 70 °C für 60 Minuten). Bedingt durch die Länge der Prüfkörper und der Aufleimer ergab sich eine freie Einspann-

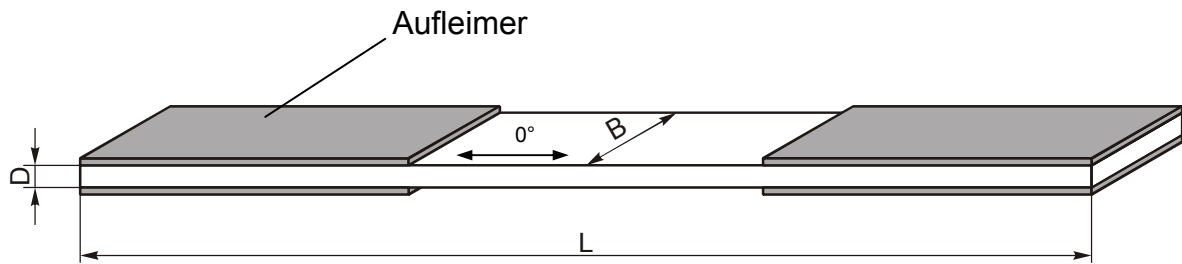


Abb. 5.2: Schematische Darstellung eines Zugprüfkörpers mit aufgeklebten Aufleimern zur Krafteinleitung (L - Prüfkörperlänge, B - Prüfkörperbreite, D - Prüfkörperdicke).

länge von ca. 120 mm. Schließlich wurden für die Druckversuche Prüfkörper vom Typ B1 in Anlehnung an pr DIN EN 2850 [pr DIN EN 2850, 1998] herangezogen, die mit Aufleimern aus L06 und einer Faserorientierung von $\pm 45^\circ$ versehen waren. Letztere wurden wiederum mit Hilfe des bereits für die DCB- und Zugprüfkörper gewählten Zweikomponenten-Klebstoffes auf die mit Schleifpapier aufgerauten und mit Isopropylalkohol gereinigten Applikationsflächen der Prüfkörper aufgebracht. Anzumerken ist, dass hierzu eine spezielle Aluminiumform Anwendung fand, die eine sehr genaue Einstellung der in der Norm festgelegten freien Drucklänge ermöglichte. Für nähere Angaben zum Aufbau sowie den Abmessung dieser Vorrichtung sei auf die Diplomarbeit von Karpf [2008] verwiesen.

Um zu Versuchsbeginn einen definierten Trockenzustand zu gewährleisten, wurden sämtliche Prüfkörper im Wärmeschrank bei 70°C für 24 Stunden getrocknet, anschließend im Exsikator auf Raumtemperatur gebracht und bis zum Beginn der jeweiligen Messungen darin aufbewahrt. Für den Feuchtezustand wurden die getrockneten Prüfkörper über einen Zeitraum von 10 Tagen in destilliertem Wasser bei 70°C gelagert und der Feuchtegehalt c , über die Massenänderung von wassergelagerten Prüfkörpern m_2 relativ zum Trockenzustand vor der Wasserlagerung m_1 mit einer Laborwaage vom Typ AG 204 (Fa. Mettler-Toledo AG, Schwerzenbach, CH) nach Gl. 5.1 bestimmt.

$$c = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \text{ in m\%} \quad (5.1)$$

Im Anschluss wurde aus den Einzelwerten von drei Prüfkörpern je Härtingspro-

gramm (s. Tabelle 5.2) der Mittelwert berechnet. Sämtliche Versuche zur Ermittlung der Feuchteaufnahme in Anlehnung an ISO 62 [ISO 62, 1999] wurden anhand von stabförmigen Prüfkörpern mit den Abmessungen $80 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ durchgeführt.

5.2.2 Prüfprogramm

Um eine gute Vergleichbarkeit mit den bereits vorliegenden umfangreichen Daten des Reinharzes zu gewährleisten, war es zweckmäßig die Versuche auf Laminebene am Prüfprogramm zu orientieren, dass für den Epoxidharz-Matrixwerkstoffe M06 definiert wurde. In Tabelle 5.3 sind die entsprechenden Prüfverfahren mit Angaben zu den bestimmenden Werkstoffkennwerten sowie den festgelegten Prüfparametern zusammengefasst. Darin sind zunächst die dynamische Differenzkalorimetrie für die Charakterisierung des Aushärtzustandes über die Glasübergangstemperatur T_{mg} (Mittelpunktstemperatur¹) sowie die Bestimmung des Feuchteaufnahmeverhaltens nach 10-tägiger Lagerung in destilliertem Wasser bei 70 °C enthalten. Die dynamisch-mechanische Analyse und bruchmechanischen Untersuchungen bildeten den Schwerpunkt des Prüfprogramms für die Erfassung der wesentlichen Werkstoffeigenschaften. Während die dynamisch-mechanischen Versuche unter 3-Punkt-Biege- und Torsionsbelastung zur Ermittlung des Speichermoduls $E_f'(23)$ bei einer Prüftemperatur von 23 °C , des Speichermoduls $G_{to}'(30)$ bei einer Prüftemperatur von 30 °C und der jeweiligen Glasübergangstemperaturen T_g^f und T_g^{to} (Onsetwert des E' - bzw. G' -Modulabfalls) vorgesehen waren, wurden die bruchmechanischen Untersuchungen für die Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrates G_{IC} durchgeführt. Weiters wurden monotone Zug- und Druckversuche in das Prüfprogramm aufgenommen, um die Zugfestigkeit σ_{T11} sowie die Druckfestigkeit σ_{c11} zu bestimmen. Mit Ausnahme der thermo-mechanischen Werkstoffcharakterisierung die sowohl mit trockenen als auch mit feuchten Prüfkörpern durchgeführt wurde, wurden die weiteren Kennwerte ausschließlich im Trockenzustand des Laminats ermittelt.

¹ Definiert als Schnittpunkt der Winkelhalbierenden mit der Messkurve, wobei die Winkelhalbierende durch den Schnittpunkt der Basislinie vor und nach dem Glasübergangsbereich gezogen wird [Mettler-Toledo, 1997].

Tabelle 5.3: Prüfprogramm zur Bestimmung wesentlicher Werkstoffeigenschaften von L06 (T - Trockenzustand, F - Feuchtzustand).

Untersuchungen	Wesentliche Kenngrößen	Prüfparameter	Werkstoffzustand
Dyn. Differenzkalorimetrie	– Glasübergangstemp. T_{mg}	– In Luft, Aufheizrate: 10 K/min	T
Feuchteaufnahmeverhalten	– Feuchtegehalt als Funktion des Aushärtegrades	– Wasserlagerung bei 70 °C	-
Dyn.-mech. Analyse (3-Punkt Biegung)	– Speichermodul $E_f'(23)$ – Glasübergangstemp. T_g^f	– Prüffrequenz: 1 Hz – Prüftemperatur: 10 °C bis 275 °C – Aufheizrate: 2 K/min	T, F
Dyn.-mech. Analyse (Torsion)	– Speichermodul $G_{to}'(30)$ – Glasübergangstemp. T_g^{to}	– Prüffrequenz: 1 Hz – Prüftemperatur: 23 °C bis 275 °C – Aufheizrate: 2 K/min	T, F
Bruchmech. Untersuchungen	– Kritische Energiefreisetzungsrates G_{IC}	– Prüftemperatur: 23 °C – Prüfgeschwindigkeit: 10 mm/min	T
Monotone Zugversuche	– Zugfestigkeit σ_{T11}	– Prüftemperatur: 23 °C – Prüfgeschwindigkeit: 2 mm/min	T
Monotone Druckversuche	– Druckfestigkeit σ_{c11}	– Prüftemperatur: 23 °C – Prüfgeschwindigkeit: 1 mm/min	T

5.2.3 Versuchsdurchführung

Sowohl für die Untersuchungen zur Bestimmung des Aushärtegrades mittels dynamischer Differenzkalorimetrie als auch teilweise für jene zur Erfassung der wesentlichen Werkstoffeigenschaften in Abhängigkeit vom Aushärtegrad wurden weitgehend die Prüf- und Messeinrichtungen verwendet, die bereits für die Versuche auf Resinharzebene herangezogen wurden. Deshalb sei für nähere Angaben zu den verwen-

deten Prüfgeräten auf Kapitel 3, Abschnitt 3.3.3 dieser Arbeit verwiesen. Im Folgenden wird daher insbesondere auf die prüfmethodischen Besonderheiten im Zusammenhang mit den Untersuchungen an L06 eingegangen.

5.2.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Zur Charakterisierung des Aushärtzustandes der Lamine wurde die Glasübergangstemperatur T_{mg} in Anlehnung an pr EN 6041 [pr EN 6041, 1996] bestimmt. Die ausnahmslos in Luftatmosphäre im Temperaturbereich von 25 bis 320 °C bei einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführten Messungen erfolgten mit verschlossenen Standard-Aluminiumtiegel (40 µl), wobei der Tiegeldeckel für die ausreichende Zufuhr des Umgebungsmediums durch 3 Nadelstiche perforiert war. Als Referenztiegel wurde ein leerer, verschlossener und wiederum perforierter Standard-Aluminiumtiegel verwendet. Entsprechend den Angaben im Normentwurf wurden annähernd würfelförmige Proben mit einer Masse von etwa 20-23 mg aus den Laminatplatten entnommen, was einem reaktiven Harzanteil von ca. 8-10 mg entspricht.

5.2.3.2 Dynamisch-mechanische Analyse

Für die dynamisch-mechanischen Untersuchungen in Anlehnung an pr DIN EN 6032 [pr DIN EN 6032, 1996] wurde generell eine Aufheizrate von 2 K/min und eine Prüffrequenz von 1 Hz gewählt. Durch die im Rahmen von Vorversuchen festgelegten Werte für die dynamische Amplitude ($A_D=30 \mu\text{m}$) sowie der konstanten Vorspannkraft ($F_{\text{offset}}=20 \text{ N}$) war gewährleistet, dass die Versuche unter 3-Punkt-Biege-Belastung im linear-viskoelastischen Bereich mit konstanten Einspannverhältnissen über den festgelegten Temperaturbereich von 10 °C bis 275 °C erfolgten. Demgegenüber wurden die Versuche unter Torsionsbelastung im Temperaturbereich von 23 °C bis 275 °C durchgeführt, wobei der Drehwinkel 5×10^{-4} rad betrug. Anzumerken ist, dass die unterschiedlichen Starttemperaturen der Messungen prüfgerätebedingt waren. Die Datenreduktion erfolgte anhand der aufgezeichneten thermo-mechanischen Kennwertfunktionen Speichermodul $E_f'(T)$ bzw. $G_{10}'(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

5.2.3.3 Bruchmechanische Untersuchungen

Die bruchmechanischen Versuche zur Ermittlung der kritischen Energiefreisetzungsrates G_{IC} erfolgten in Anlehnung pr DIN EN 6033 [pr DIN EN 6033, 1996] auf einer servo-hydraulischen Prüfmaschine vom Typ MTS Material Test System 858 (Fa.

MTS Systems Corporation, Minneapolis, USA) mit vertikaler Kraffteinleitung. Für die im Normklima (23 °C, 50 % rel. Feuchte) durchgeführten Prüfungen, die sich je Härungsprogramm aus fünf Einzelmessungen zusammensetzten, betrug die Prüfgeschwindigkeit (Querhauptgeschwindigkeit) 10 mm/min bis eine Gesamtrisslänge von etwa 100 mm erreicht wurde. Um Aufschluss über die unterschiedlichen Werkstoffstrukturen sowie die Faser/Matrix-Anbindung zu erhalten wurde jeweils eine Bruchfläche rasterelektronenmikroskopisch mit einem Gerät vom Typ DSM 962 (Fa. Zeiss, Oberkochen, D) unter Verwendung einer Wolframkathode sowie einer Beschleunigungsspannung von 3 kV untersucht. Zur Ableitung des Elektronenstroms wurde zuvor eine 20-30 µm dicke Goldschicht mit einem Sputtergerät vom Typ BAL-TEC SCD 005 (Fa. Bal-Tec AG, Balzers, FL) aufgebracht.

5.2.3.4 Monotone Zug- und Druckversuche

Die Zugversuche zur Bestimmung der Zugfestigkeit σ_{T11} wurden in Anlehnung an DIN EN 2561 [DIN EN 2561, 1995] mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min durchgeführt. Für die Untersuchungen im Normklima stand eine servo-hydraulische Prüfmaschine vom Typ MTS Material Test System 810 (Fa. MTS Systems Corporation, Minneapolis, USA) zur Verfügung. Die Messung der Druckfestigkeit σ_{c11} erfolgte in Anlehnung an pr DIN EN 2850 [pr DIN EN 2850, 1998] auf einer Zug/Druck-Universalprüfmaschine vom Typ INSTRON 4505 (INSTRON LIMITED; High Wycombe, UK), wobei die Prüfgeschwindigkeit 1 mm/min betrug. Entsprechend den Angaben in der Prüfnorm wurde eine Stütz- bzw. Spannvorrichtung verwendet, um ein Ausknicken der Prüfkörper während der im Normklima durchgeführten Versuche zu vermeiden. Für beide Untersuchungsmethoden waren generell fünf Prüfkörper je Aushärtegrad vorgesehen.

5.2.4 Bestimmung des Aushärtegrades und des Faservolumengehalts

Die Bestimmung des Aushärtegrades der nach unterschiedlichen Härungsbedingungen hergestellten Laminatplatten (s. Tabelle 5.2) erfolgte unter Verwendung des auf Reinharzebene erstellten und auf DDK-Messungen basierenden umsatzabhängigen Verlaufs der Glasübergangstemperatur T_{mg} . Dazu wurden zunächst die jeweiligen T_{mg} -Werte der Lamine wiederum mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie ermittelt und damit, wie in Abb. 5.3 gezeigt, die entsprechenden Aushärte-

grade bestimmt. Diese Methode umgeht somit die exakte Bestimmung des tatsächlich vorhanden reaktionsfähigen polymeren Anteils in den Proben, beispielsweise mit Hilfe der Thermogravimetrie, die eine wichtige Voraussetzung für quantitative Aussagen über den Aushärtegrad über das Verhältnis von freiwerdender Reaktionsenthalpie zur Gesamtreaktionsenthalpie (vgl. Kapitel 2, Abschnitt 2.2) darstellt. Da der Faservolumengehalt in den untersuchten Proben vom entsprechenden Wert der Laminatplatten jedoch abweichen kann, wodurch der Harzanteil somit ebenfalls nicht ident ist, sind die nach beiden Methoden bestimmten Aushärtegrade grundsätzlich nur als Richtwerte anzusehen.

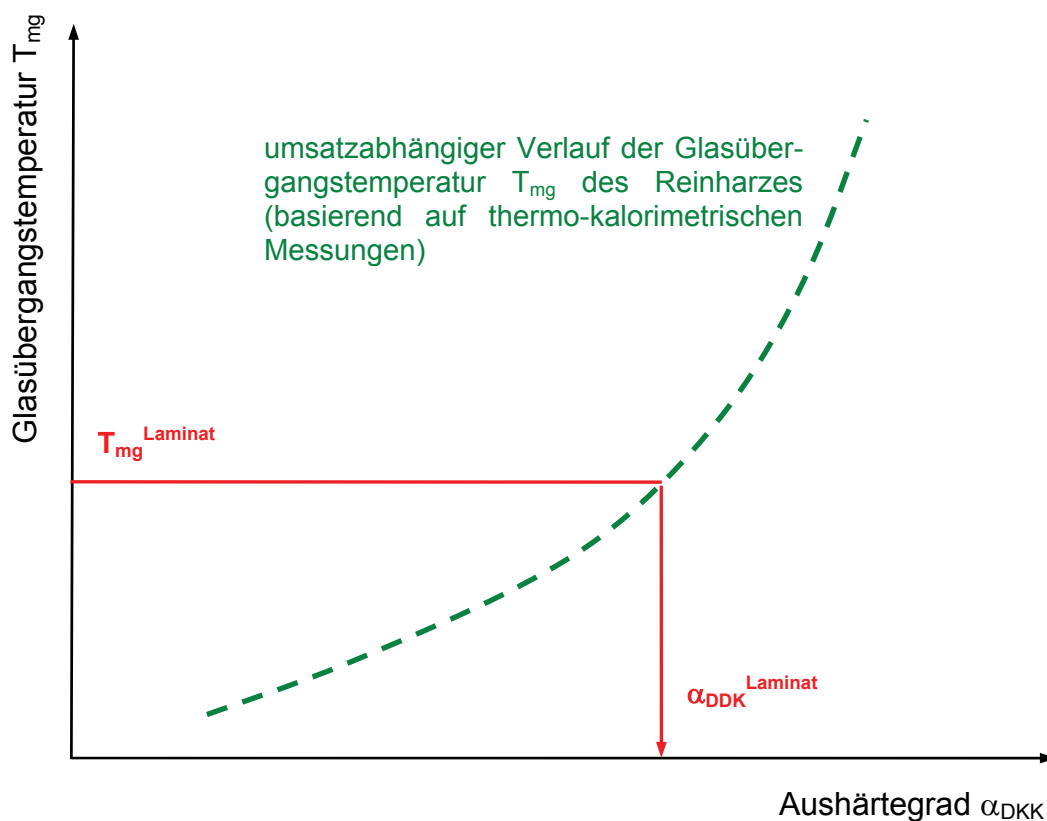


Abb. 5.3: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Bestimmung des Aushärtegrades (Umsatz) auf Laminebene.

Ein wichtige Voraussetzung für eine aussagekräftige Interpretation der im Rahmen dieser Dissertation zu bestimmenden faserdominierten Eigenschaften wie Festigkeit und Steifigkeit in Abhängigkeit vom Aushärtegrad ist darüber hinaus die Kenntnis des aktuellen Faservolumengehalts der gepressten Laminatplatten. Letzterer wurde zunehmend auf die Arbeiten von Painold [2003] und Felber [2004], entsprechend dem in [MIL-HDBK-17-1E, 1997] angeführten Berechnungsansatz bestimmt. Im All-

gemeinen wird der Faservolumengehalt einer Laminatplatte φ_F vom Quotienten aus der äquivalenten Dicke einer kompakten Faserschicht t_f und der Laminatdicke einer einzelnen gehärteten Gewebeschicht CPT („cured ply thickness“) bestimmt. Folglich gilt:

$$\varphi_F = \frac{t_f}{CPT} \quad (5.2)$$

Während sich der CPT-Wert aus der Prüfkörperdicke dividiert durch die Lagenanzahl errechnet, bezeichnet t_f jene Schichtdicke die theoretisch entstehen würde, wenn die Fasern ohne Lufteinschlüsse zwischen den einzelnen Filamenten angeordnet wären. Für FAW („fiber area weight“) als Faserflächengewicht und ρ_f als Dichte der Fasern kann demnach für die Berechnung von t_f folgende Beziehung angegeben werden:

$$t_f = \frac{FAW}{\rho_f} \quad (5.3)$$

Durch Einsetzen von Gl. 5.3 in Gl. 5.2 erhält man schließlich für den Faservolumengehalt folgenden Zusammenhang:

$$\varphi_F = \frac{FAW}{\rho_F \cdot CPT} \quad (5.4)$$

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Aushärtegrad und Faservolumengehalt

Vorraussetzung für eine umfassende Darstellung der im Rahmen dieses Kapitels untersuchten Werkstoffkennwerte in einem zur Reinharzebene analogen Umsatzbereich, war zunächst die Bestimmung des Aushärtegrades für die nach unterschiedlichen Härtingsbedingungen hergestellten Laminatplatten entsprechend der in Abschnitt 5.2.4 beschriebenen Vorgehensweise. Die Ergebnisse dazu sind samt Angaben zu den entsprechenden Glasübergangstemperaturen und den Härtingsparamete-

tern in Tabelle 5.4 aufgelistet, wobei wie erwartet ein deutlicher Anstieg der Glasübergangstemperatur T_{mg} mit steigendem Aushärtegrad erkennbar ist. Ein dem Aushärtegrad von 100 % entsprechender Wert für T_{mg} konnte im Vergleich zum unverstärkten Reinharz jedoch nicht erreicht werden, was vermutlich auf die behinderte molekulare Beweglichkeit der reaktiven Gruppen durch die Faserverstärkung in Kombination mit der höheren Viskosität bei fortschreitender Vernetzungsreaktion zurückzuführen ist [Mijović, 1986; Grenier-Loustalot und Grenier, 1992].

Tabelle 5.4: Werte für die Glasübergangstemperatur T_{mg} und den Aushärtegrad α_{DDK} der für die Prüfkörperentnahme vorgesehenen Laminatplatten mit Angabe der Härtingsprogramme.

Härtungsprogramm	Vorhärtung (Temperatur/Zeit)	Nachhärtung (Temperatur/Zeit)	T_{mg} [°C]	α_{DDK} [%]
1	95 °C / 1 h	140 °C / 1 h	115	80
2		150 °C / 1 h	149	90
3		170 °C / 3 h	169	94
4		200 °C / 3 h	178	96

Zusätzlich zum Aushärtegrad ist neben den Einsatzstoffen der Faservolumengehalt maßgebend für die in dieser Arbeit zu bestimmenden faserdominierten Eigenschaften. In Tabelle 5.5 sind die rechnerisch ermittelten Faservolumenanteile der im Pressverfahren hergestellten Laminatplatten mit Angaben zum Laminataufbau samt Lagenanzahl, zur Laminatdicke sowie zum Aushärtegrad angeführt. Dazu ist anzumerken, dass die Berechnungen unter Zugrundelegung eines Faserflächengewichts von 420 g/m² und einer Faserdichte (Kohlenstofffaser) von 1,76 g/cm³ erfolgten, da durch den geringen Glasfaseranteil im verwendeten quasi-unidirektionalen Gewebeprepreg von ca. 6 Gewichtsprozent nur geringfügige Änderungen im Faservolumengehalt zu erwarten waren. Die Bestimmung der Laminatdicke erfolgte durch Mittelwertbildung aus sechs Einzelmessungen.

Der mit dem Pressvorgang verbundene Verarbeitungseinfluss auf den Faservolumengehalt mit Werten von 48 bis 57 % ist deutlich erkennbar. In Hinblick auf die vergleichbare Darstellung der Speichermodulwerte als auch der Zug- und Druckfestigkeiten in Abhängigkeit vom Aushärtegrad wurden die Messergebnisse auf einen ein-

Tabelle 5.5: Aushärtegrad, Laminataufbau mit Lagenanzahl, Laminatdicke und Faservolumengehalt der für die Prüfkörperentnahme vorgesehenen Laminatplatten. (φ_F - Faservolumengehalt).

Platten-Nr.	Aushärtegrad [%]	Laminataufbau (Lagenanzahl)	Laminatdicke [mm]	φ_F (berechnet) [%]
1	80	Quasi UD (6)	2,97 ± 0,01	48 ± 0
2*	80	Quasi UD (6)	2,99 ± 0,01	48 ± 0
3	90	Quasi UD (6)	2,99 ± 0,04	48 ± 1
4*	90	Quasi UD (6)	2,64 ± 0,02	54 ± 0
5	94	Quasi UD (6)	2,97 ± 0,02	48 ± 0
6*	94	Quasi UD (6)	2,80 ± 0,02	51 ± 0
7	96	Quasi UD (6)	2,53 ± 0,03	57 ± 1
8*	96	Quasi UD (6)	2,76 ± 0,03	52 ± 0

* Laminatplatten mit eingelegter Folie; Entnahme der für die bruchmechanischen Versuche benötigten DCB-Prüfkörper (s. Abschnitt 5.2.1).

heitlichen (selbst definierten) Faservolumengehalt $\varphi_{F,n}$ von 52 % normalisiert. Die Grundlage dafür bildete die aus der Literatur bekannte und in Gl. 5.5 angegebene Beziehung [MIL-HDBK-17-1E, 1997]:

$$\text{normalisierter Wert} = \text{gemessener Wert} \cdot \frac{\varphi_{F,n}}{\varphi_F} \quad (5.5)$$

5.3.2 Feuchteaufnahmeverhalten

Analog zur Reinharzebene stellt die Kenntnis des umsatzabhängigen Feuchteaufnahmeverhaltens von L06 eine wichtige Voraussetzung für die Diskussion zum Feuchteinfluss auf die wesentlichen Werkstoffeigenschaften dar. Anzumerken ist in diesem Zusammenhang dass die im Faserverbundwerkstoff vorhandenen Kohlenstofffasern im Allgemeinen ein inertes Verhalten gegenüber Wasser aufweisen, weshalb die Feuchteaufnahme vorwiegend matrixdominiert ist [Ziegmann, 1984; Niederstadt, 1997]. Bei Betrachtung des in Abb. 5.4 dargestellten Feuchtegehalts als Funk-

tion des Aushärtegrades von L06 kann, in guter Übereinstimmung mit den ebenfalls in dieser Abbildung enthaltenen Daten für M06, zumindest zunächst ein leichter Anstieg der Werte mit zunehmenden Aushärtegrad festgestellt werden.

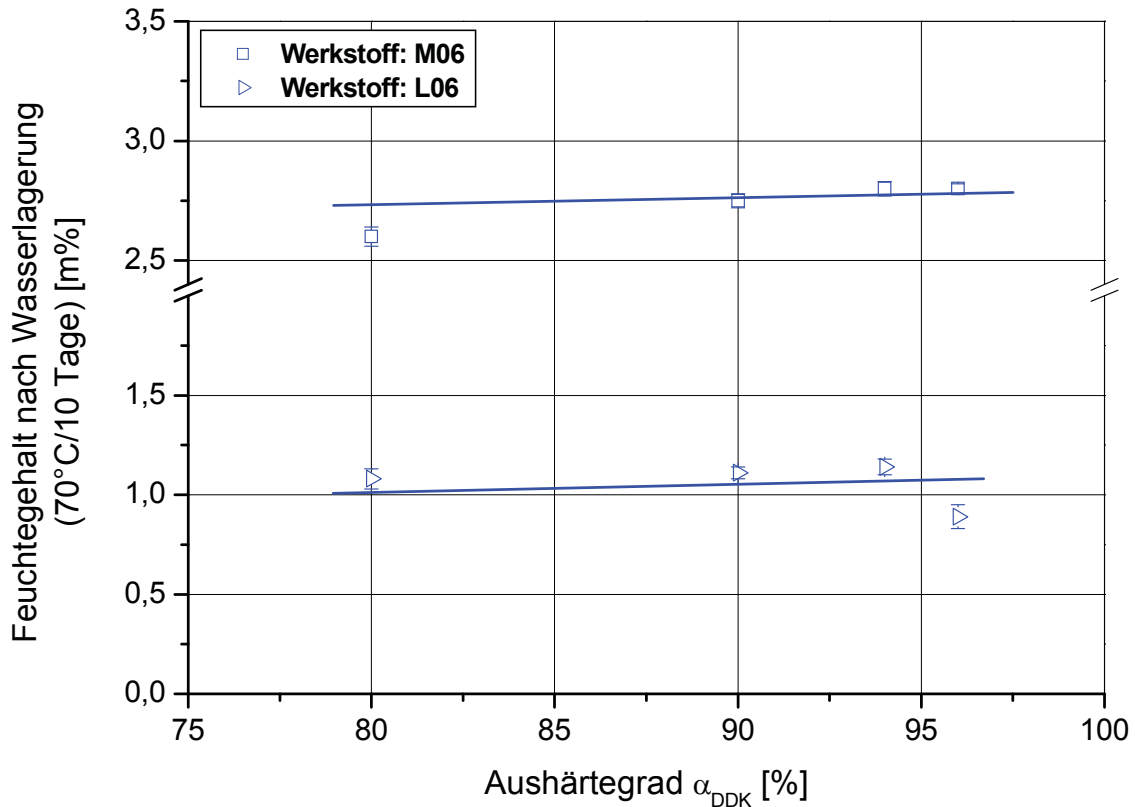


Abb. 5.4: Vergleich des Feuchteaufnahmeverhaltens von M06 und L06 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} nach 10-tägiger Auslagerung in destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 70 °C.

Konkret zeigt sich im untersuchten Umsatzbereich eine geringfügige Zunahme des nach 10-tägiger Wasserlagerung der Prüfkörper bei 70 °C bestimmten Feuchtegehalts von ca. 1,1 auf 1,2 m% bis zu einem Aushärtegrad von 94 %, während ein merklich geringerer Feuchtegehalt von ca. 0,9 m% für den höchsten Aushärtegrad von 96 % ermittelt wurde. Zurückzuführen ist dies auf den vergleichsweise hohen Faservolumengehalt (niedrigerer Harzanteil) der für die Untersuchungen herangezogenen Prüfkörper (vgl. Tabelle 5.5). Verglichen mit dem Reinharz liegenden die Werte des Faserverbundwerkstoffs damit auf einem deutlich niedrigeren Niveau. Grund hierfür ist die Werkstoffzusammensetzung und der damit verbundene niedrigere polymere Matrixanteil im Laminat, welcher sich in der quantitativen Bestimmung des Feuchtegehalts besonders stark auswirkt.

5.3.3 Thermo-mechanische Eigenschaften

Die mit der dynamisch mechanischen Analyse unter 3-Punkt Biegebelastung für die unterschiedlichen Aushärtegrade von L06 im Trocken- und Feuchtzustand aufgenommenen temperaturabhängigen Verläufe des Speichermoduls bildeten die Basis für die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen T_g^f und der Speichermodulwerte $E_f'(23)$ für eine Prüftemperatur von 23 °C. Exemplarisch sind die mittleren Speichermodulverläufe aus zwei Messungen des Faserverbundwerkstoffes sowie für das Reinharz im Trocken- und Feuchtzustand für einen Aushärtegrad (α_{DDK} : 94 %) in Abb. 5.5 dargestellt. Wie zu erkennen ist, führt die versteifende Wirkung des Kohlenstofffaseranteils von L06 in Bezug auf M06, unabhängig vom Werkstoffzustand, zu einem deutlich höher liegenden Speichermodulniveau. Darüber hinaus ist der geringere Temperatureinfluss auf den Speichermodulverlauf insbesondere im Glasübergangsbereich mit einem zum unverstärkten Zustand signifikant schwächeren Abfall der Modulwerte charakteristisch für das thermo-mechanische Verhalten des kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffes.

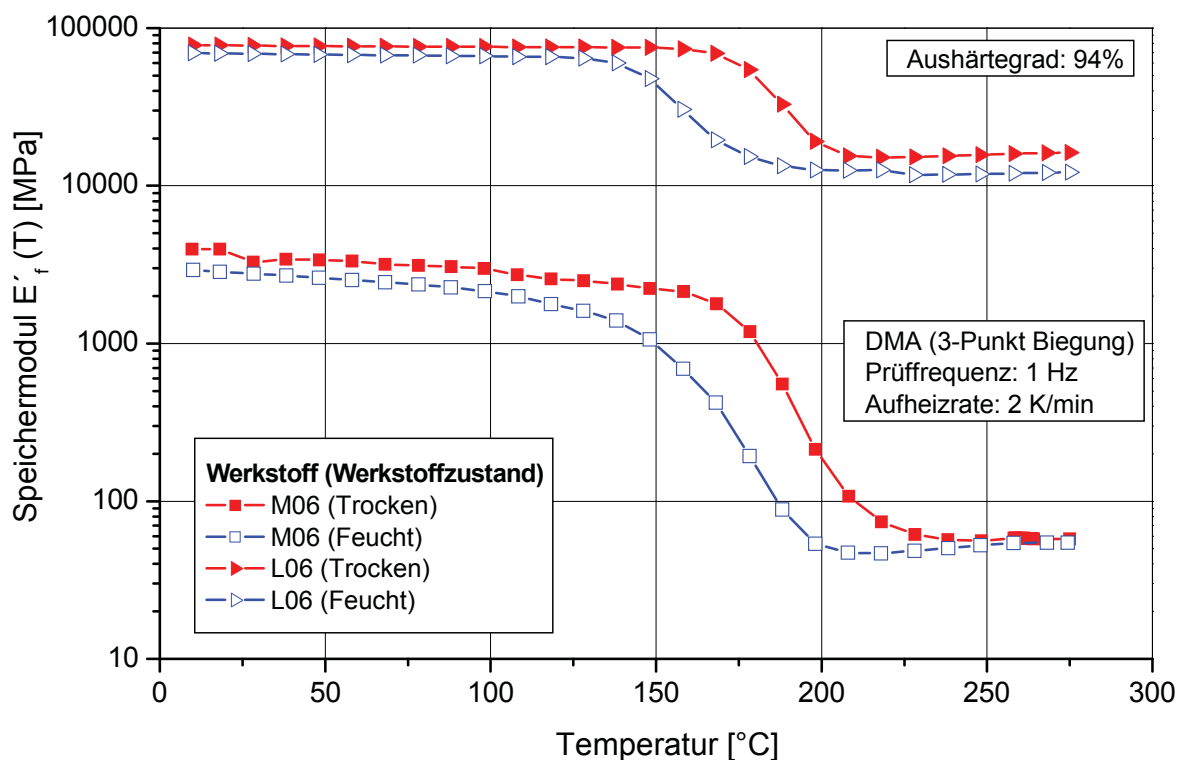


Abb. 5.5: Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls $E_f'(T)$ für den trockenen und feuchten Zustand von M06 und L06 für einen Aushärtegrad von 94 % im Temperaturbereich von 10 bis 275 °C.

Um Aussagen zur Übertragbarkeit der thermo-mechanischen Schlüsselkennwerte Glasübergangstemperatur T_g^f und Speichermodul $E_f'(23)$ ableiten zu können, werden diese im Folgenden für das Reinharz und das Laminat im untersuchten Aushärtegrad von 80 bis 96 % vergleichend gegenübergestellt. Die aus den temperaturabhängigen Speichermodulverläufen ermittelten Werte für T_g^f sind sowohl für den Trocken- als auch für den Feuchtzustand beider Werkstoffe in Abb. 5.6 dargestellt. In guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Reinharzes zeigt sich zwar auch für das Laminat ein kontinuierlicher Anstieg der Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Aushärtegrad, allerdings liegen diese für L06 fast durchwegs auf einem höheren Niveau, die im Trockenzustand von 125 °C (α_{DDK} : 80 %) bis 172 °C (α_{DDK} : 94 %) und im Feuchtzustand entsprechend von ca. 114 °C bis ca. 140 °C reichen, und damit den Einfluss der Faserorientierung im Prüfkörper auf die Glasübergangstemperatur widerspiegeln [Schemme et al., 1997; Ehrenstein et al., 2003].

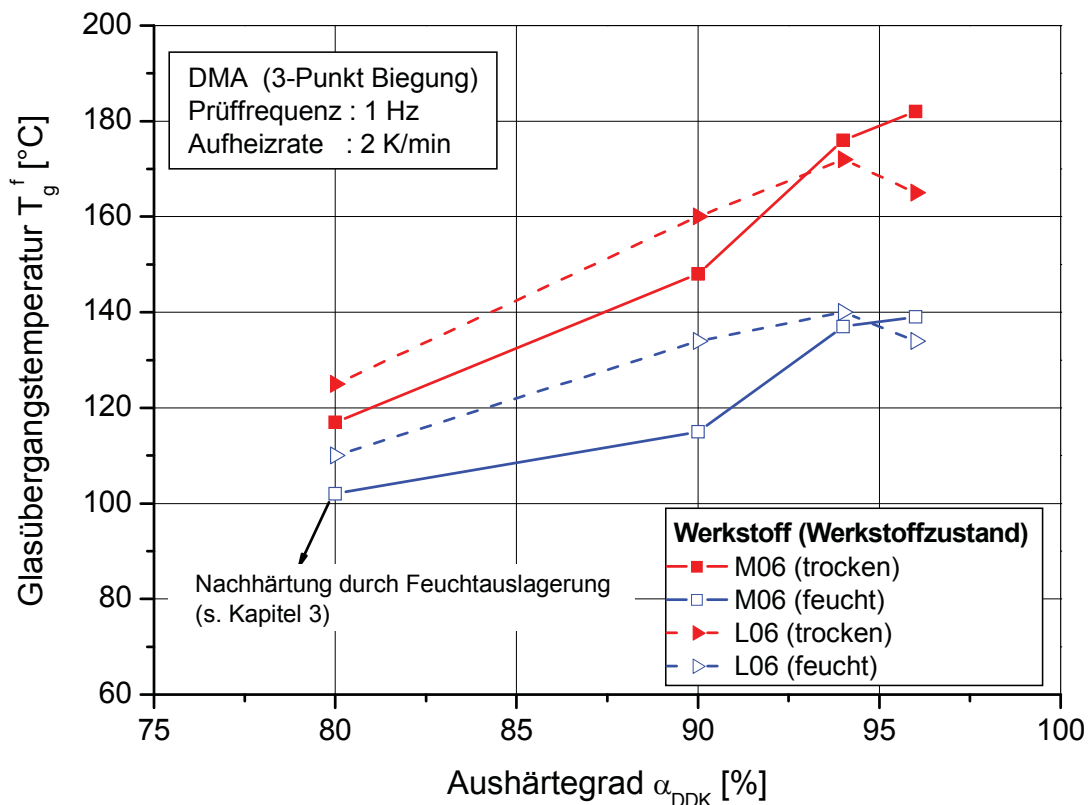


Abb. 5.6: Glasübergangstemperatur T_g^f von M06 und L06 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} für den Trocken- und Feuchtzustand.

In diesem Zusammenhang ist jedoch anzumerken, dass insbesondere im feuchten Werkstoffzustand der Anstieg der Werte ab einem Aushärtegrad von 90 % deutlich

gering ist. Bedingt durch die kontinuierliche Zunahme der Prüftemperatur innerhalb der Versuchsdauer war der zuvor eingestellte Feuchtegehalt wahrscheinlich nicht aufrecht zu erhalten, weshalb die zunehmende Austrocknung der Prüfkörper mit Fortdauer der Versuche daher in der Beurteilung der Glasübergangstemperaturen berücksichtigt werden muss. Weiters ist anzumerken, dass sich der für den höchsten Aushärtegrad von 96 % herstellungsbedingte Faservolumengehalt der Prüfkörper von 57 % generell in Form eines geringfügigen Abfalls der Glasübergangstemperatur bemerkbar macht. Was die Verschiebung der Glasübergangstemperaturen im feuchtgelagerten Werkstoffzustand hin zu niedrigeren Temperaturen anbetrifft, ist dies aus polymerphysikalischer Sicht vorwiegend in einer höheren Kettenbeweglichkeit, bedingt durch die absorbierten Wassermoleküle („Weichmacherwirkung“), im Matrixharz erklärbar [Zhou und Lucas, 1999].

Auch für den Speichermodul $E_f'(23)$ von L06 konnte, ebenso wie für bereits in Kapitel 3, Abschnitt 3.4.3 für M06 gezeigt, sowohl für den trockenen als auch für den feuchten Werkstoffzustand eine Abhängigkeit vom Aushärtegrad festgestellt werden, die sich in einem tendenziellen Abfall der $E_f'(23)$ -Werte mit zunehmendem Aushärtegrad darstellt (s. Abb. 5.7). Während der Modul für die trockenen Prüfkörper ausgehend vom niedrigsten Aushärtegrad von 87 auf 84 GPa geringfügig abnimmt, fallen parallel dazu die entsprechenden Werte der feuchtgelagerten Prüfkörper von 84 auf 80 GPa ab. Hinsichtlich des Modulniveaus zeigen sich erwartungsgemäß unabhängig vom Konditionierungszustand deutliche Unterschiede im thermo-mechanischen Werkstoffverhalten der Reinharz- und Laminatprüfkörper, wie am Beispiel für α_{DDK} von 96 % mit 84 GPa (Feucht: 80 GPa) für L06 und mit 3,0 GPa (Feucht: 2,8 GPa) für M06 deutlich erkennbar ist. Grund für diese Verschiebung der Laminat-Speichermodulwerte zu einem verglichen mit den Speichermoduln des Reinharzes höheren $E_f'(23)$ -Niveau ist in erster Linie die bereits oben erwähnte versteifende Wirkung der im quasi unidirektionalen Lagenaufbau begründete Faserorientierung [Ehrenstein et al., 2003].

Analog zur dynamisch mechanischen Analyse unter 3-Punkt-Biegelastung sind die mittleren Speichermodulverläufe aus zwei Messungen des Faserverbundwerkstoffes sowie für das Reinharz im Trocken- und Feuchtzustand unter Torsionsbelastung am Beispiel des 94 %-igen Aushärtegrades in Abb. 5.8 dargestellt. Trotz des unter-

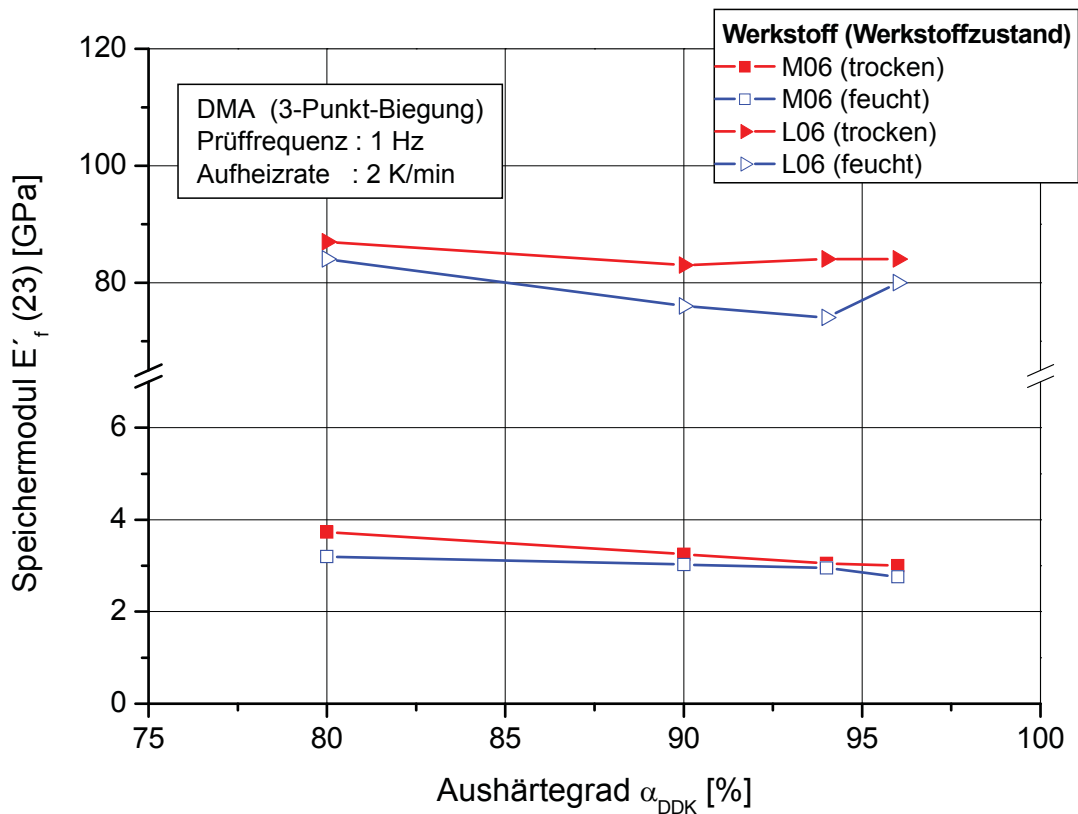


Abb. 5.7: Speichermodul $E'_f(23)$ bei einer Prüftemperatur von 23 °C von M06 und L06 (normalisierte Werte) als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} für den Trocken- und Feuchtzustand.

schiedlichen Deformationsmodus treffen die für die 3-Punkt-Biegebelastung gemachten Aussagen hinsichtlich der Lagen der entsprechenden Speichermodulkurven auch hier zu. Aufgrund messtechnischer Unsicherheiten in der Temperaturführung des eingesetzten Prüfgerätes und der damit verbunden eingeschränkten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, wurde von einer Bestimmung der entsprechenden thermo-mechanischen Kennwerte für den Aushärtegrad von 96 % abgesehen. Daher wird im Folgenden die Abhängigkeit von der Glasübergangstemperatur T_g^{to} und des Speichermoduls $G_{to}'(30)$ bei einer Temperatur von 30 °C vom Aushärtegrad nur im Bereich von 80 bis 94 % für den Trocken- und Feuchtzustand von L06 und M06 vergleichend dargestellt.

Wie Abb. 5.9 zu entnehmen ist, nimmt die Glasübergangstemperatur für beide Werkstoffzustände von L06 in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des unverstärkten Matrixharzes mit zunehmendem Aushärtegrad kontinuierlich zu, wobei sowohl im Trocken- als auch im Feuchtzustand durchwegs geringere Werte des Lami-

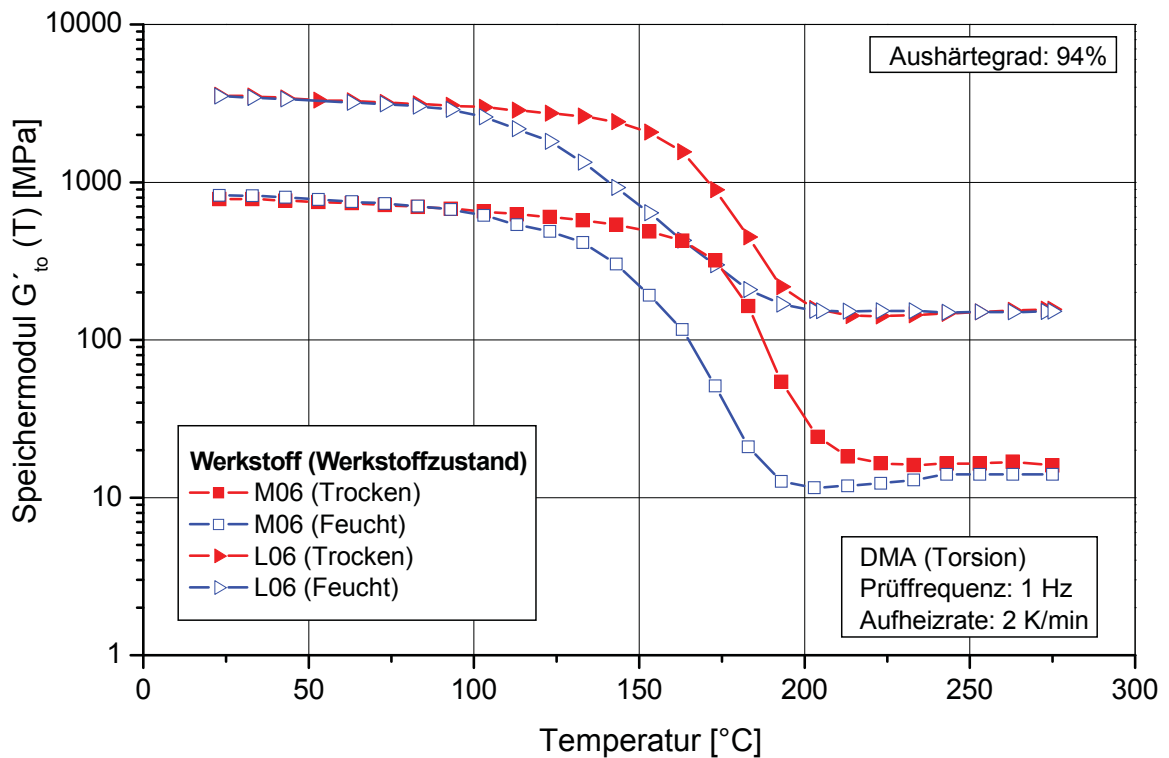


Abb. 5.8: Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls $G'_{to}(T)$ für den trockenen und feuchten Werkstoffzustand von M06 und L06 für einen Aushärtegrad von 94 % im Temperaturbereich von 23 bis 275 °C.

nats gegenüber dem Reinharz zu beobachten sind, die überwiegend in der Faserorientierung im Prüfkörper in Kombination mit der Belastungsart begründet sein dürften. Konkret zeigt sich im untersuchten Aushärtegradbereich eine Zunahme der T_g^{to} -Werte von 104 auf 162 °C im Trockenzustand, während die „Weichmacherwirkung“ des Wassers im Matrixharz eine Verschiebung der entsprechenden Temperaturen im Feuchtzustand auf 92 bis 114 °C bewirkt. Letztere liegen damit auch deutlich unterhalb den entsprechenden Ergebnissen für die dynamisch-mechanischen Analyse unter 3-Punkt-Biegebelastung. Der Einfluss der Belastungsart auf die Lage der Glasübergangstemperatur ist somit klar erkennbar.

Für den Speichermodul $G'_{to}(30)$ gibt Abb. 5.10 einen Überblick über dessen Abhängigkeit vom Aushärtegrad sowohl für den Trocken- als auch für den Feuchtzustand der untersuchten Werkstoffe. Im Gegensatz zum Reinharz, das eine tendenzielle Abnahme der Werte im untersuchten Aushärtegradbereich aufweist, liegt eine eindeutige Umsatzabhängigkeit für das Laminat nicht vor. Dennoch waren bedingt durch die versteifende Wirkung der quasi-unidirektional angeordneten Fasern generell

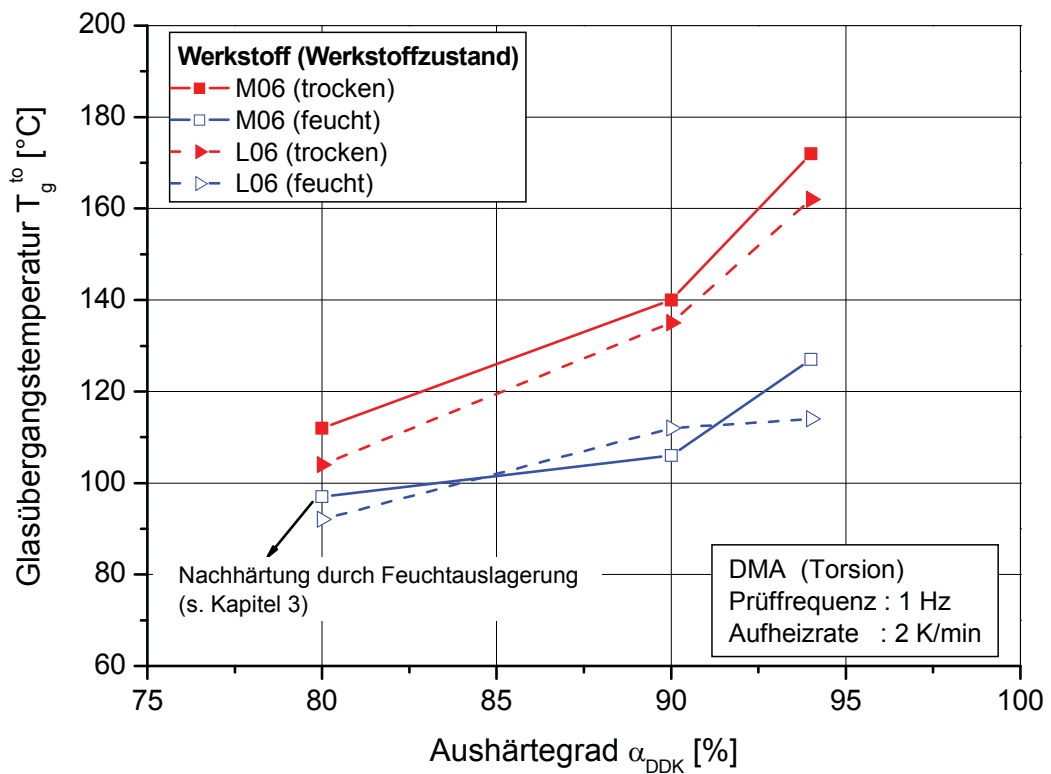


Abb. 5.9: Glasübergangstemperatur T_g^{to} von M06 und L06 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} für den Trocken- und Feuchtzustand.

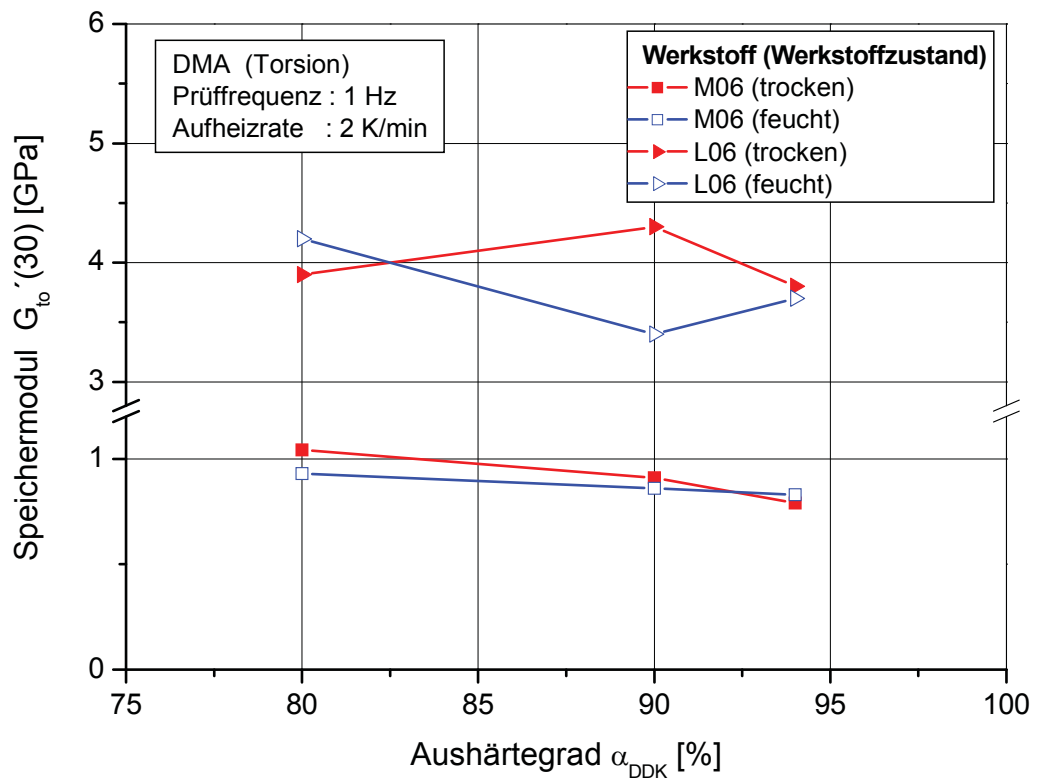


Abb. 5.10: Speichermodul $G'_to(30)$ bei einer Prüftemperatur von 30 °C von M06 und L06 (normalisierte Werte) als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} für den Trocken- und Feuchtzustand.

höhere Speichermodulwerte festzustellen. Letztere liegen verglichen mit den bereits oben diskutierten Ergebnissen für die dynamisch-mechanische Analyse unter 3-Punkt-Biegebelastung im Schnitt um den Faktor 20 auf einem deutlich niedrigeren Modulniveau, was im Allgemeinen auf den unterschiedlichen Belastungsmodus zurückzuführen ist [Ehrenstein et al., 2003].

5.3.4 Bruchmechanische Eigenschaften

Vorweg ist nochmals anzumerken, dass für die Laminatplatten zur Entnahme der bruchmechanischen Prüfkörper, die entsprechend dem Härtingsprogramm 4 (Aushärtegrad 96 %, s. Tabelle 5.4) hergestellt wurden, nicht die bei den sonstigen Laminatplatten verwendete Kohlenstofffaser (C-Faser) vom Typ Torayca® T700S 12K (Toray-Industries, Tokio, JP) sondern eine äquivalente Kohlenstofffaser vom Typ Grafil 34-700WD 12K (Grafil Inc.; Sacramento, USA) herangezogen wurde.

In Abb. 5.11 ist die im Rahmen der bruchmechanischen Werkstoffcharakterisierung auf Laminebene unter Verwendung von „Double Cantilever Beam“ (DCB) Prüfkörpern ermittelte Abhängigkeit der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} vom Aushärtegrad für den trockenen Werkstoffzustand dargestellt. Deutlich erkennbar ist der zunächst signifikante Anstieg der G_{IC} -Werte von $0,13 \text{ kJ/m}^2$ auf $0,30 \text{ kJ/m}^2$ bis zu einem Aushärtegrad von 90 %, an den sich dann bis zum höchsten Aushärtegrad (α_{DDK} : 96 %) unter Berücksichtigung der Streuungen ein Plateau mit entsprechendem Wert von $0,27 \text{ kJ/m}^2$ anschloss. Im Vergleich dazu war ein ähnliches Verhalten für die ebenfalls in Abb. 5.11 dargestellten G_{IC} -Werte des Reinharzes (M06) nicht festzustellen. Unter Berücksichtigung der Streuung der Versuchsergebnisse bleibt die kritische Energiefreisetzungsrate im untersuchten Umsatzbereich mit einem Mittelwert von $0,16 \text{ kJ/m}^2$ annähernd konstant. Der somit insbesondere im hohen Aushärtegradbereich (größer 90 %) auf einem höher Niveau liegende Wertebereich des Faserverbundes entspricht weitgehend vergleichbaren Angaben in der Literatur und ist einerseits auf die durch die Wechselwirkung zwischen Faser und Matrix resultierende größere Rissfläche im Laminat zurückzuführen [Lang et al., 1986a; Sela und Ishai, 1989; Madhukar und Drzal, 1992; Wolfrum, 1999]. Zu dem ist vermutlich auch ein Einfluss der Faser/Matrix-Grenzfläche mit zusätzlichen Versagensmechanismen (insbesondere Faser-Pull-Out und Faserbiegung) in Betracht zu ziehen [Lang et al., 1986b; Smith, 2001].

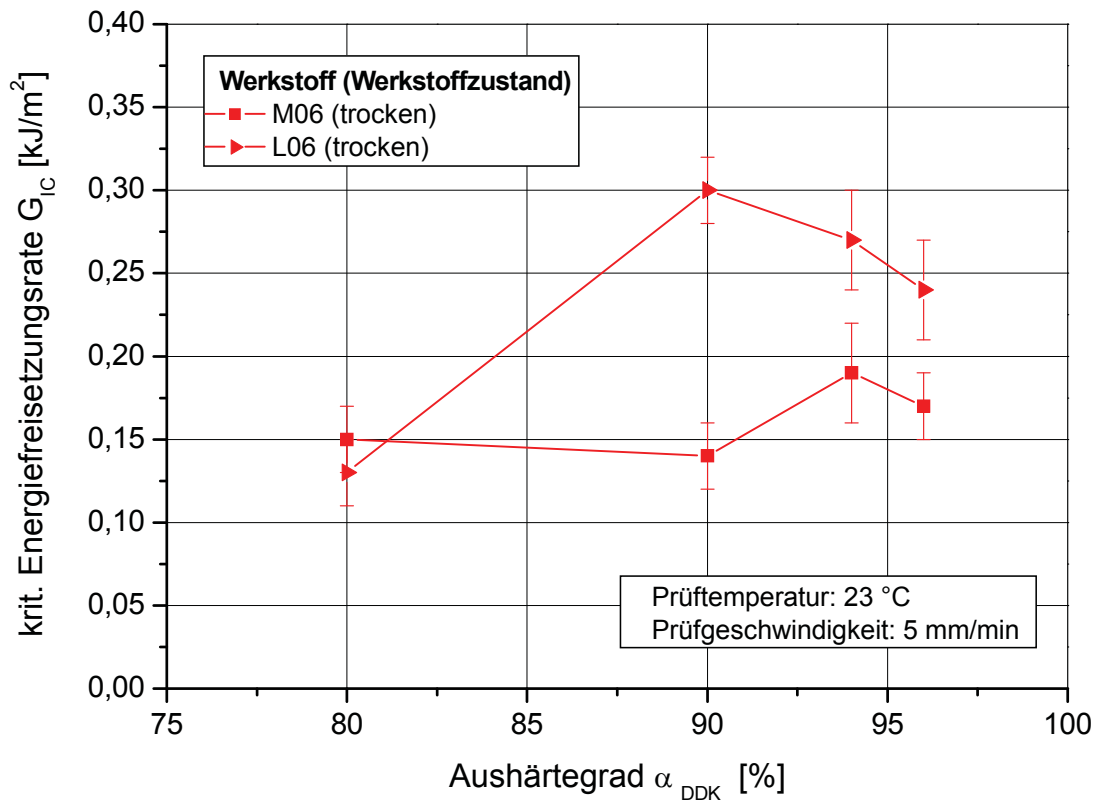


Abb. 5.11: Kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} von M06 und L06 als Funktion des Aushärtegrades α_{DDK} im Trocken- und Feuchtzustand bei einer Prüftemperatur von 23 °C.

Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der unter monotoner Zugbelastung entstandenen Bruchoberflächen von L06 in Abhängigkeit des Aushärtegrades sind in Abb. 5.12 in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Die Übersichtsbilder zeigen sehr gut, dass der Riss in Prüfkörpern mit einem Aushärtegrad von 80 % eine verhältnismäßig glatte Bruchfläche erzeugt, was auf die geringe Lagenhaftung aufgrund des niedrigen Aushärtegrades zurückzuführen ist. Hingegen erscheinen die Bruchflächen mit zunehmendem Aushärtegrad uneben und zerklüftet. Letzteres deutet auf einen höheren Energiebedarf bei der Rissausbreitung hin. Auffällig ist allerdings, dass die Bruchoberflächen von Prüfkörpern der ersten Serie (mit Aushärtegraden von 80, 90 und 94 %) ein sprödes Matrixversagen aufweisen, während die Bruchflächen der Prüfkörper mit dem höchsten Aushärtegrad eher eine plastische Verformung der Matrix (duktils Matrixversagen) zeigen. In den Detailaufnahmen sind weiters die unterschiedlichen Faseroberflächen der eingesetzten Kohlenstofffasern und damit im Zusammenhang stehende Faser/Matrix-Grenzflächenversagensmechanismen zu erkennen. Dabei weisen die Torayca® T700S 12K Kohlen-

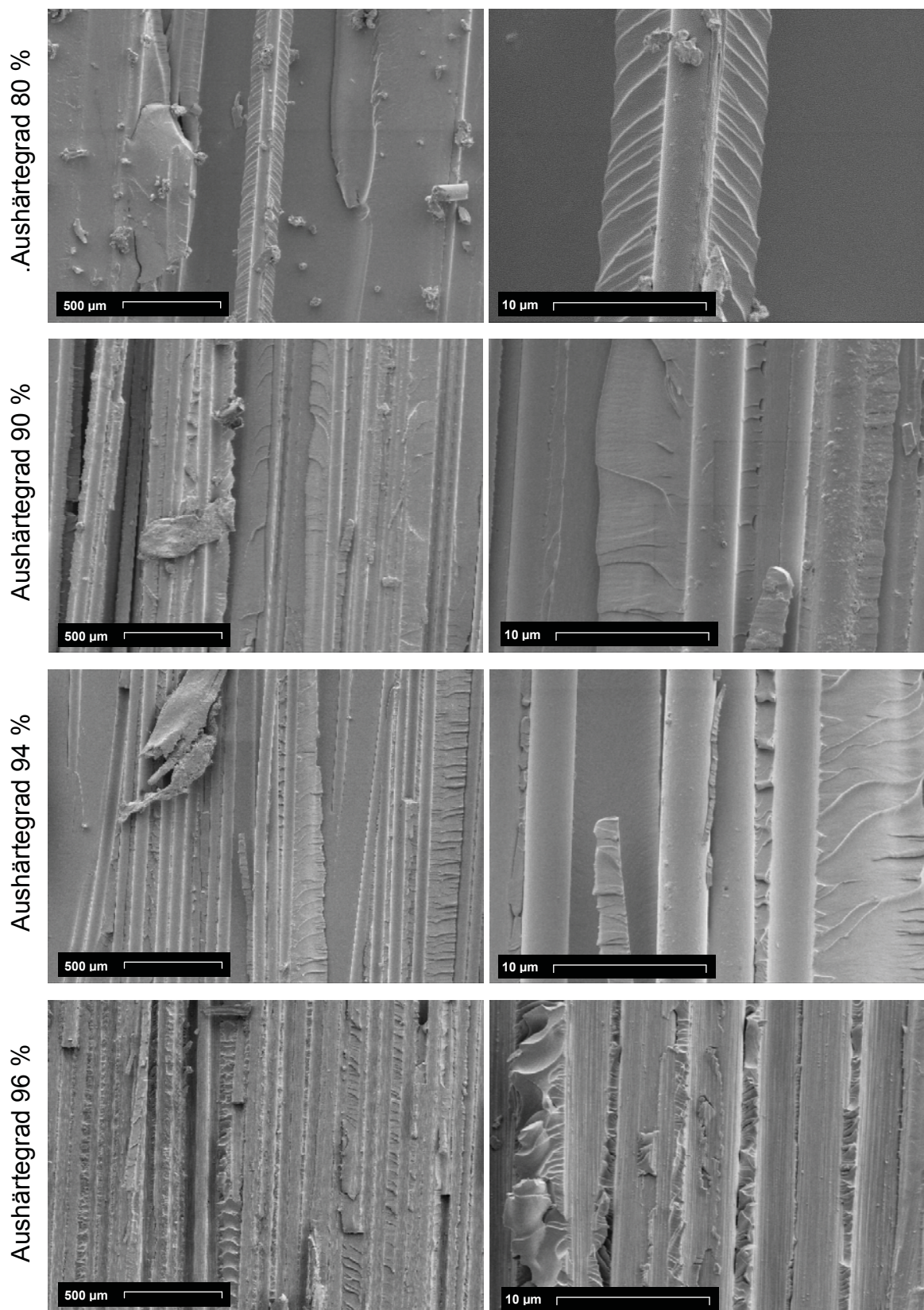


Abb. 5.12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchoberflächen von L06 für verschiedene Aushärtegrade bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen.

stofffasern zum Unterschied der C-Fasern vom Typ Grafil 34-700WD 12K eine verhältnismäßig glattere Oberfläche auf. Dennoch ist in allen Aufnahmen eine relativ gute Faser-Matrix Haftung erkennbar.

5.3.5 Einfluss des Matrixharzes auf die Zug- und Druckfestigkeit von UD-Laminaten

Wie bereits in Kapitel 2, Abschnitt 2.4 erwähnt stellen die Bruchdehnung und der Elastizitätsmodul des Matrixharzes maßgebende Kenngrößen für die Zug- bzw. Druckfestigkeit des Faserverbundes dar [Agarwal und Broutman, 1980; Williams und Rhodes, 1982; Niederstadt, 1983; Fitzer und Jäger, 1985]. Da im Rahmen der mechanischen Untersuchungen auf Reinharzebene ein Einfluss des Aushärtegrades auf diese Zugeigenschaften nachgewiesen werden konnten (vgl. Kapitel 3, Abschnitt 3.4.5), werden im Folgenden die umsatzabhängigen Zusammenhänge zwischen der Zugfestigkeit σ_{T11} und der Matrixbruchdehnung ε_B einerseits sowie der Druckfestigkeit σ_{C11} und des Matrix-Elastizitätsmoduls $E_t(23)$ und andererseits dargelegt und diskutiert.

Wie in Abb. 5.13 dargestellt, lässt sich für die Zugfestigkeit mit zunehmendem Aushärtegrad, im Gegensatz zum deutlichen Anstieg der Matrixbruchdehnung von 1,8 auf 3,6 %, ein Abfall der Werte von 1,6 auf 1,3 GPa feststellen. Damit stehen diese Ergebnisse in Widerspruch zu den Untersuchungen von [Lee und Springer, 1988] an Kohlenstofffaserverbunden, die in einem vergleichbaren Umsatzbereich keine signifikanten Änderungen von σ_{T11} ermittelt haben, sich aber im Fasertyp und im Matrixharz von den in dieser Arbeit verwendeten Laminaten aus quasi-unidirektionalem Gewebeprepreg unterscheiden. Grundsätzlich war eher davon auszugehen, dass mit zunehmender Matrixbruchdehnung auch die Zugfestigkeit des Verbundes ansteigt, da diese in Faserrichtung von der Bruchdehnung des Matrixharzes synergetisch beeinflusst wird [Lang et al., 1986b]. Letztere Autoren zeigen jedoch auch, dass die Korrelation zwischen UD-Laminatzugfestigkeit und Matrixbruchdehnung ein relativ breites Streuband aufweist. Auch könnten die im Vergleich zu den genormten Zugstäben um 2 mm dickeren Prüfkörper sowie die teilweise zu beobachtende Faserorientierung von $\pm 1^\circ$ bei guter Einspannung möglicherweise als Grund für die unerwartete Abnahme von σ_{T11} mit dem Aushärtegrad und damit der Matrixbruchdehnung angesehen werden.

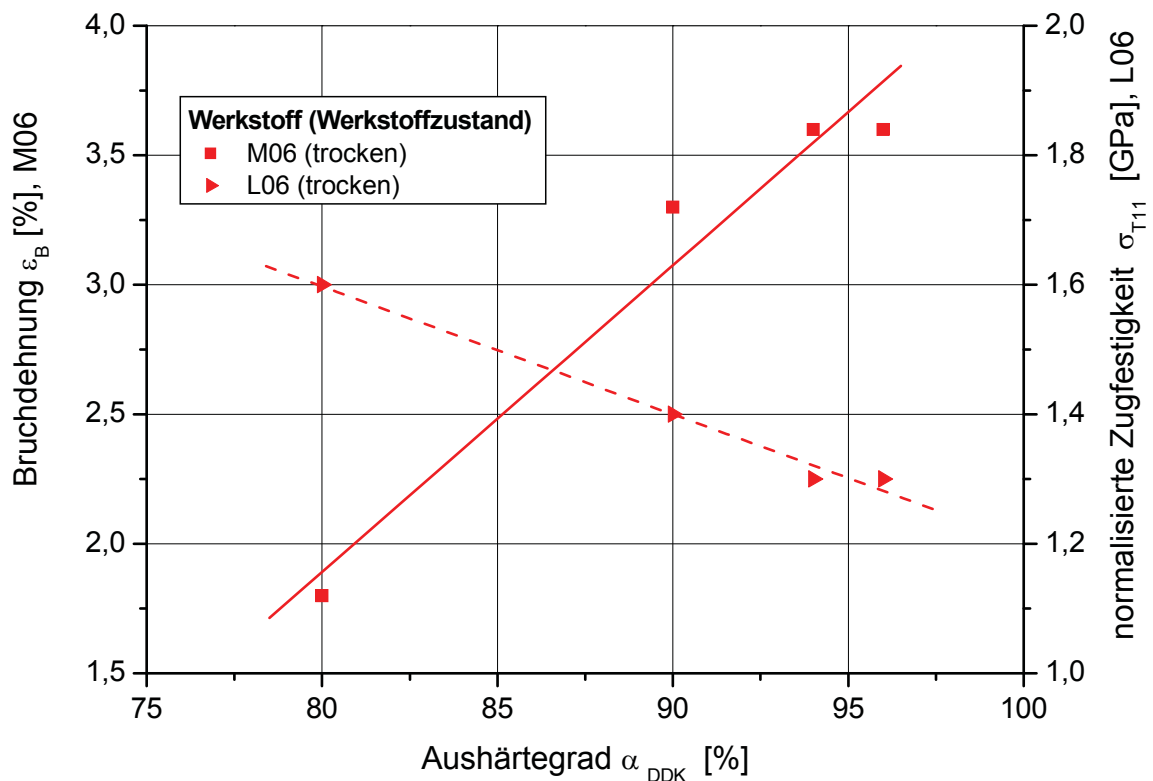


Abb. 5.13: Einfluss des Aushärtegrades auf die Bruchdehnung von M06 und die Zugfestigkeit von L06 (normierte Werte) im trockenen Werkstoffzustand.

Bei Betrachtung der in Abb. 5.14 gezeigten Gegenüberstellung der Daten aus den Reinharz-Zug- bzw. Laminat-Druckversuchen ist in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen nach dem Modell der Faserstützwirkung durch die Matrix bei Druckbeanspruchung eine Abnahme der Laminatdruckfestigkeit mit zunehmendem Aushärtegrad zu erkennen. Demnach fallen die ermittelten $E_t(23)$ -Modulwerte für M06 von 3,8 auf 3,1 GPa und die entsprechenden Druckfestigkeiten für L06 von 0,7 auf 0,4 GPa ab. Dieses Verhalten entspricht damit weitgehend den in [Tang und Springer, 1988; Lee und Springer, 1988] dargestellten Ergebnissen, die einen ähnlichen Einfluss des Moduls auf die Druckfestigkeit eines UD-Verbundes mit hochfester Kohlenstofffaser zeigen. Anzumerken ist jedoch, dass die in der Literatur [Lang et al., 1986b; Lee und Springer, 1988; Soutis et al., 2000] für UD-Epoxidharzverbunde angegebenen umsatzabhängigen σ_{c11} -Werte, die von 1,3 bis 1,6 GPa reichen, deutlich höher sind als die hier dargestellten Ergebnisse. Faserondulationen der Kohlenstofffasern im verwendeten UD-Gelege durch die in der Schussrichtung liegenden Glasfasern sind höchst wahrscheinlich der Grund für diese beträchtlichen Unterschiede in den Druckfestigkeiten.

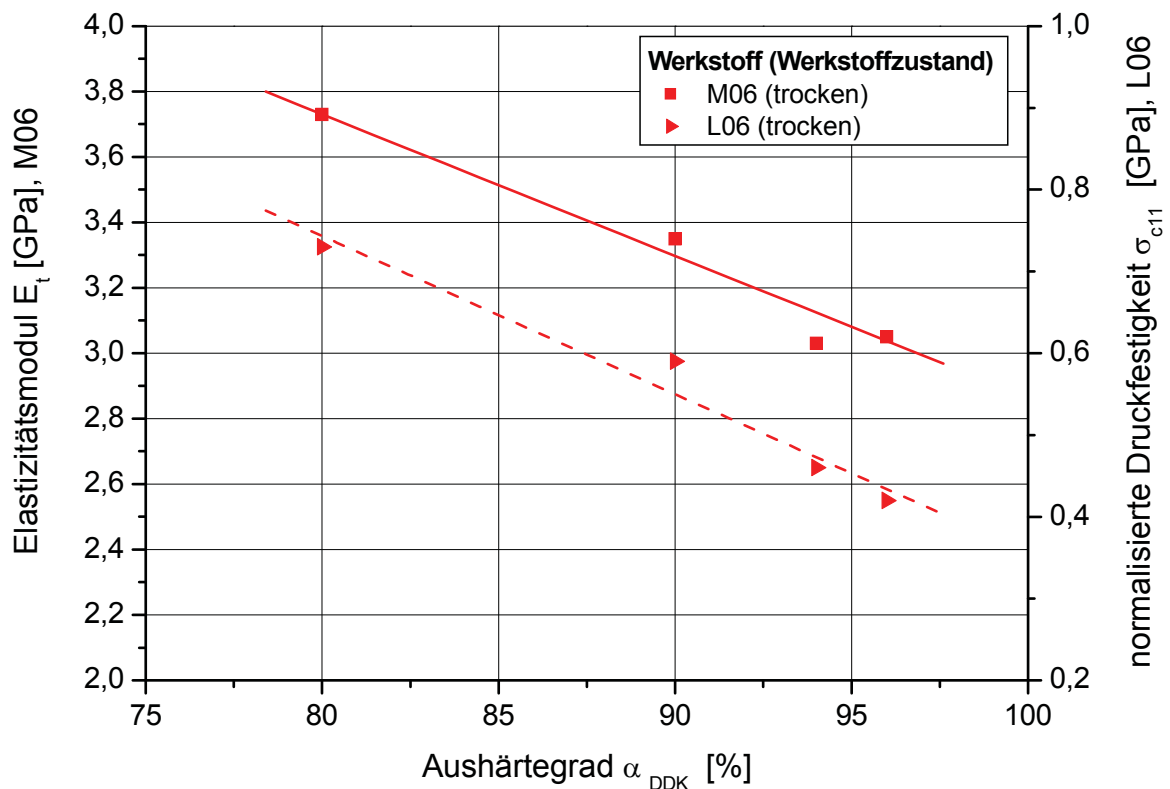


Abb. 5.14: Einfluss des Aushärtegrades auf den Matrix-Elastizitätsmodul von M06 und die Druckfestigkeit von L06 (normalisierte Werte) im trockenen Werkstoffzustand.

5.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Der Schwerpunkt dieses Kapitels lag in der Charakterisierung der wesentlichen Lamineigenschaften basierend auf einem quasi-unidirektionalen (UD) Gewebepreg (Kurzbezeichnung L06) imprägniert mit dem Epoxidharz M06, und bestand ferner darin, die Übertragbarkeit der am Epoxidharz-Matrixwerkstoff („Reinharzebene“) generierten Ergebnisse auf das Laminat („Laminebene“) in Abhängigkeit vom Aushärtegrad sowie für unterschiedliche Werkstoffzustände (Trocken- und Feuchtzustand) systematisch und umfassend zu untersuchen. Um eine bestmögliche Vergleichbarkeit mit den an Normprüfkörpern ermittelten Ergebnissen des Reinharzes zu ermöglichen, wurde ein analoges Prüfprogramm mit der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) sowie bruchmechanischen Versuchen als primäre Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der thermo-mechanischen Speichermodulverläufe $E'(T)$ bzw. $G'(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur sowie der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} festgelegt. Darüber hinaus gaben ergänzende Untersuchungen wie Feuchtegehaltsbestimmung, Differenzkalorimetrie, sowie Zug- und Druckversuche

Aufschluss über ausgewählte weitere physikalische und mechanische Eigenschaften der Lamine von L06.

Durch die entsprechende Variation der Härtungsparameter hinsichtlich Temperatur und Zeit lagen Laminatplatten für die Prüfkörper in einem zum Reinharz nahezu vergleichbaren Aushärtegradbereich von 80 bis 96 % vor. Die Bestimmung des Aushärtegrades selbst erfolgte dabei über die mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK) ermittelten Glasübergangstemperaturen (Mittelpunktstemperatur) unter Verwendung einer auf Reinharzebene erstellten „Kalibrierkurve“. Bezüglich des Feuchteaufnahmeverhaltens wurde nach 10-tägiger Lagerung der Prüfkörper in destilliertem Wasser bei 70 °C in guter Übereinstimmung mit M06 eine tendenzielle Zunahme des Feuchtgehalts mit ansteigendem Aushärtegrad festgestellt. Die ermittelten massenbezogenen Feuchtegehalte von L06 liegen im Schnitt um 1,6 m% unter den entsprechenden Werten des unverstärkten Harzes, wobei diese Verschiebung in erster Linie auf den geringeren polymeren Matrixanteil im Laminat zurückzuführen ist.

Für die aus den Speichermodul-Temperatur-Verläufen der untersuchten Werkstoffzustände von L06 nach der Onset-Methode ausgewerteten Glasübergangstemperaturen T_g^f bzw. T_g^{to} wurde sowohl unter 3-Punkt-Biege- als auch unter Torsionsbelastung der erwartete signifikante Anstieg mit zunehmendem Aushärtegrad festgestellt. Bedingt durch die höhere Kettenbeweglichkeit als Folge des absorbierten Wassers war jedoch eine Verschiebung der Glasübergangstemperaturen im Feuchtzustand des Werkstoffes hin zu niedrigeren Temperaturen zu beobachten. Der quantitative Vergleich mit den entsprechenden Ergebnissen des Reinharzes zeigt unabhängig vom Konditionierungszustand insbesondere im niedrigen Aushärtebereich deutlich höhere T_g^f -Werte für das Laminat, während die entsprechenden Werte für T_g^{to} in etwa gleich sind. Es ist davon auszugehen, dass diese Ergebnisse in erster Linie auf die Faserorientierung und die Belastungsart sowie die Datenreduktion für die Bestimmung der T_g -Onset-Werte zurückzuführen sind. Der für die Prüftemperatur von 23 °C im Trocken- und Feuchtzustand für das Laminat (L06) mit zunehmendem Aushärtegrad ermittelte Speichermodulabfall stimmt gut mit den Ergebnissen für die Matrix (M06) überein. Das in Bezug zum Epoxidharzmatrixwerkstoff erwartungsgemäß signifikant höhere $E_f'(23)$ -Speichermodulniveau ist dabei charakteristisch für das thermomechanische Werkstoffverhalten der Laminatprüfkörper. Im Gegensatz zur

ausgeprägten Umsatzabhängigkeit der für die Prüftemperatur von 30 °C ermittelten Speichermodulwerte $G_{10}'(30)$ des Reinharzes, die sich sowohl im trockenen als auch im feuchten Werkstoffzustand in Form eines Modulabfalls darstellt, war ein Einfluss des Aushärtegrades auf die Modulwerte des Laminats für beide untersuchten Konditionierungszustände im Rahmen der vorliegenden Messergebnisse nicht eindeutig zu erkennen.

Was die Umsatzabhängigkeit der kritischen Energiefreisetzungsrates G_{IC} im Trockenzustand von L06 betrifft, war zunächst ein deutlicher Anstieg der Werte von 0,13 auf 0,30 kJ/m² bis zu einem Aushärtegrad von 90 % erkennbar, dem sich ein geringfügiger Abfall auf 0,24 kJ/m² bis 96 % anschließt. Im Vergleich dazu weist der entsprechende Verlauf des Reinharzes im untersuchten Aushärtegradbereich für den gleichen Werkstoffzustand ein Plateau mit einem Mittelwert von ca. 0,16 kJ/m² auf. Hinsichtlich der auf einem höheren Niveau liegenden G_{IC} -Werte des Laminats kann davon ausgegangen werden, dass diese auf eine größere Rissfläche im Laminat sowie Faser-Matrix-Ablösung und Faser-Pull-Out aufgrund der Wechselwirkung zwischen Faser und Matrix zurückzuführen sind.

Schließlich zeigen die umsatzabhängigen Zusammenhänge zwischen der Matrixbruchdehnung und der Zugfestigkeit des quasi-unidirektionalen Faserverbundes ein vollkommen gegenläufiges Verhalten im Trockenzustand der Werkstoffe. Während vermutlich aufgrund der von der Norm abweichenden Prüfkörperdicke von 3 mm sowie wegen der im Vergleich zu reinen UD-Laminaten weniger optimalen Orientierung der Fasern (Abweichungen von etwa $\pm 1^\circ$) die Zugfestigkeitswerte mit zunehmendem Aushärtegrad abweichen, macht sich der Aushärtegrad mit einem ansteigenden Verlauf der für M06 ermittelten Bruchdehnungen bemerkbar. Demgegenüber zeigt die Gegenüberstellung der Laminatdruckfestigkeit und des Matrixmoduls aus monotonen Zugversuchen in Form von umsatzabhängigen Verläufen für den Trockenzustand von M06 bzw. L06 den erwarteten signifikanten Einfluss des E-Moduls auf unter Druck belastete Faserverbunde mit einem abfallenden Verlauf beider Kennwerte mit steigendem Aushärtegrad.

Insgesamt zeigen die durchgeführten Untersuchungen eine gute Übertragbarkeit der am Reinharz („Reinharzebene“) in Abhängigkeit vom Aushärtegrad generierten Ergebnisse für den Elastizitätsmodul, die Glasübergangstemperatur und die kritische

Energiefreisetzungsrates auf den Faserverbundwerkstoff („Laminat“). Dies gilt sowohl für den trockenen als auch für den feuchten Werkstoffzustand. Derartige Zusammenhänge konnten zwar zwischen dem Matrix-Elastizitätsmodul und der Laminat-Druckfestigkeit, nicht jedoch zwischen der Matrixbruchdehnung und der Laminat-Zugfestigkeit festgestellt werden.

Literatur

- Agarwal, B.D., Broutman, L.J. (1980). „Analysis and Performance of Fiber Composites“, John Wiley & Sons, New York.
- DIN EN 2561 (1995). „Luft- und Raumfahrt, Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe, Unidirektionale Lamine, Zugprüfung parallel zur Faserrichtung“, Deutsches Institut für Normung e.V., Köln, D.
- Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P. (2003). „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, 2. Aufl., Hanser, München.
- Fitzer, E., Jäger, H. (1985). Zeitschrift für Werkstofftechnik **16**, 232.
- Grenier-Loustalot, M-F., Grenier, P. (1992). Polymer **33**, 1187.
- Felber, S. (2004). „Bestimmung der Schadenstoleranz und der Ermüdungseigenschaften von kohlestofffaserverstärkten Epoxidharz-Laminaten“, Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- ISO 62 (1999). „Plastics - Determination of Water Absorption“. International Organization for Standardization, Genf, CH.
- Karpf, R. (2008). „Thermo-mechanische Eigenschaften von Epoxidharzen auf Reinharz- und Faserverbundwerkstoffebene“ (Arbeitstitel), Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- Lang, R.W., Heym, M., Tesch, H., Stutz, H. (1986a). In Proc. „7th International Conference of the Society for the Advancement of Materials and Processing Engineering European Chapter: „High Tech - the way into the Nineties“, (Brunsch, K., Gölden, H.-D., Herker, C.-M., ed.), pp. 261-271, Elsevier, Amsterdam, NL.
- Lang, R.W., Stutz, H., Heym, M., Nissen, D. (1986b). Die Angewandte Makromolekulare Chemie **145/146**, 267.
- Lang, R.W., Tesch, H., Schornick, G. (1987). In Proc. „9th International Conference of the Society for the Advancement of Materials and Processing Engineering European Chapter: Looking Ahead for Materials and Processes, (de Bossu, J., Briens, G., Lissac, P., ed.), pp. 109-121, Elsevier, Amsterdam, NL.
- Lee, S-Y., Springer, G.S. (1988). Journal of Composite Materials **22**, 15.
- Madhukar, M.S., Drzal, L.T. (1992). Journal of Composite Materials **26**, 936.
- Mettler-Toledo (1997). „Bedienungsanleitung STAR^e Software, Mettler-Toledo STAR^e Thermoanalysen-System, Version 5.1, Mettler-Toledo, Schwerzenbach, CH.

MIL-HDBK-17-1E (1997). "Polymer Matrix Composites, Volume 1, Guidelines for Characterization of Structural Materials", US Army Research Laboratory, Department of Defense, Aberdeen Proving Ground, USA.

Mijović, J. (1986). Journal of Applied Polymer Science **31**, 1177.

Niederstadt, G. (1983). Kunststoffberater **11/12**, 25.

Niederstadt, G. (1997). „Umwelteinflüsse auf faserverstärkte Polymere“, 2. Aufl., Expert, Renningen-Malmsheim.

Painold, M. (2003). „Basischarakterisierung und Untersuchung des Ermüdungsverhaltens karbonfaserverstärkter RTM-Lamine“, Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

pr DIN EN 2850 (1998). „Luft- und Raumfahrt, Unidirektionale Lamine aus Kohlenstofffasern und Reaktionsharz, Druckversuch parallel zur Faserrichtung“, Normentwurf, Deutsches Institut für Normung e.V., Köln, D.

pr DIN EN 6032 (1996). „Luft- und Raumfahrt, Faserverstärkte Kunststoffe, Prüfverfahren, Bestimmung der Glasübergangstemperatur“, Normentwurf, Deutsches Institut für Normung e.V., Köln, D.

pr DIN EN 6033 (1996). „Luft- und Raumfahrt, Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe, Prüfverfahren, Bestimmung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates Mode I, G_{IC} “, Normentwurf, Deutsches Institut für Normung e.V., Köln, D.

pr DIN EN 6041 (1996). „Luft- und Raumfahrt, Nichtmetallische Werkstoffe, Prüfverfahren, Analyse von nichtmetallischen Werkstoffen (ungehärtet) mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK)“, Normentwurf, Deutsches Institut für Normung e.V., Köln, D.

Schemme, M., Avondet, M.C., Ehrenstein, G.W. (1997). Materialprüfung **39**, 59.

Sela, N., Ishai, O. (1989). Composites **20**, 423.

Smith, P.A. (2001). In „Polymer Matrix Composites“, (Talreja, R., Manson, J.-A.E., ed.), pp. 107-150, Vol.1, Elsevier, Amsterdam.

Tang, J., Springer, G.S. (1988). Journal of Composite Materials **22**, 2.

Williams, J.G., Rhodes, M.D. (1982). ASTM STP **787**, 450.

Wolfrum, J. (1999). „Einfluß der Verarbeitung auf das Langzeitverhalten duroplastischer Hochleistungsverbundwerkstoffe“, Dissertation, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Universität Erlangen-Nürnberg, D.

Zhou, J., Lucas, J.P. (1999). Polymer **40**, 5513.

Ziegmann, G. (1984). Kunststoffe **74**, 12.

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

6.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es einerseits den Einfluss des Aushärtegrades (Umsatz) sowie des Aushärteweges auf die für Hochleistungsverbundwerkstoffe wesentlichen Matrixeigenschaften (Reinharz-Schlüsseleigenschaften) wie Speichermodul in Abhängigkeit von der Temperatur $E'(T)$ als bestimmende Größe für die Druckfestigkeit, der Beginn des Glasübergangsbereichs charakterisiert über $T_{g,onset}$ als Maß für die Einsatztemperaturgrenze des Faserverbundwerkstoffes und kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} als Kriterium für Schadenstoleranz und Ermüdung von kommerziell verfügbaren Epoxidharz-Matrixsystemen im Trocken- und Feuchtzustand systematisch und umfassend aufzuklären. Andererseits bestand ein weiteres Ziel der vorliegenden Dissertation darin, in einem übergeordneten Schritt der Werkstoffcharakterisierung, die Übertragbarkeit der an Reinharzen („Reinharzebene“) ermittelten Ergebnisse auf die Faser-Verbundwerkstoffe („Laminatenebene“) in Abhängigkeit vom Aushärtegrad sowie vom Feuchtegehalt zu beurteilen.

Die Grundlage für die prüftechnisch und zeitlich effiziente Charakterisierung der Werkstoffe war die Ausarbeitung eines entsprechenden Prüfprogramms, das eine systematische Erfassung der relevanten Werkstoffeigenschaften innerhalb eines überschaubaren Prüfzeitraumes sowie mit einer geringen Menge an Einsatzstoffen unter Verwendung von standardisierten Prüfkörpern ermöglichte. Neben thermokalorimetrischen Basisuntersuchungen zur Beurteilung des Aushärtungsverhaltens und des Aushärtegrades mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie bildeten die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) unter 3-Punkt-Biege- und Torsionsbelastung sowie bruchmechanische Experimente das zentrale Element der prüfmethodischen Umsetzung. Während die dynamisch-mechanischen Versuche zur Erfassung der thermo-mechanischen Speichermodulverläufe $E'(T)$ bzw. $G'_{10}(T)$, die als Basis für die Ermittlung der Speichermodulwerte $E'(23)$ bei einer Prüftemperatur von 23 °C bzw. $G'_{10}(30)$ bei einer Prüftemperatur von 30 °C und der Glasübergangstemperaturen T_g^f und T_g^{10} (Onsetwert des E' -bzw. G' -Modulabfalls), durchgeführt wurden, waren die bruchmechanische Versuche auf die experimentelle Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} ausgerichtet.

Für die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Reinharz-Schlüsseleigenschaften wurden zwei nicht stöchiometrische Epoxidharzsysteme (mit Harzüberschuss), die als Prepreg-Harz (Kurzbezeichnung: M06) bzw. als Reaktionsharz für das Resin Transfer Moulding (RTM) Verfahren (Kurzbezeichnung: M09) Anwendung finden, ausgewählt. Durch die entsprechende Wahl der Härtpungsparameter hinsichtlich Temperatur und Zeit war es möglich, die erforderlichen Kennwerte über einen ausgedehnten Aushärtegradbereich von ca. 70 bis 100 % im Trocken- und Feuchtzustand zu quantifizieren.

Bezüglich des Trockenzustandes der untersuchten Formulierungen konnte der erwartete signifikante Anstieg der Glasübergangstemperatur mit Werten mit zunehmendem Aushärtegrad festgestellt werden, der für T_g^f bzw. T_g^{to} im Bereich von 81 °C bis 209 °C bzw. 82 °C bis 215 °C liegt. Im Gegensatz dazu führte der Anstieg des Aushärtegrades generell zu einem Abfall der $E_f'(23)$ -Werte, wobei den im zugrunde gelegten Umsatzbereich größten Modulabfall von 3600 MPa auf 2900 MPa das Harzsystem M06 aufwies. Weitgehend bestätigt wird diese Abhängigkeit der Modulwerte vom Aushärtegrad durch die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse unter Torsionsbelastung sowie durch die im Rahmen von monotonen Zugversuchen ermittelten Elastizitätsmodulwerte, wenn gleich diese aufgrund der unterschiedlichen Belastungsarten auf einem teilweise niedrigeren Modulniveau liegen. Die umsatzabhängigen Verläufe der kritischen Energiefreisetzungsrate beider Werkstoffe zeigten hingegen einen Anstieg bis zu einem Aushärtegrad von 83 % (M06) bzw. 85 % (M09), an den sich dann bis zur vollständigen Härtung unter Berücksichtigung der Streuungen ein Plateau mit entsprechenden Werten von 0,15 kJ/m² für M06 und 0,13 kJ/m² für M09 anschloss.

Im Sinne einer systematischen Untersuchung des Feuchtigkeitseinflusses auf die Reinharz-Schlüsseleigenschaften wurden Prüfkörper beider Harzsysteme über einen Zeitraum von 10 Tagen in destilliertem Wasser bei 70 °C ausgelagert und das entsprechende Feuchteaufnahmeverhalten über die Massenänderung von wassergelagerten Prüfkörpern relativ zum Trockenzustand vor der Wasserlagerung charakterisiert. Mit einem Feuchtegehalt von 3,3 m % für den niedrigsten und von 3,9 m% für den höchsten Aushärtegrad zeigt M09 im Gegensatz zu M06 mit Werten von 2,6 m% bzw. 2,9 m% ein deutlich ausgeprägteres Feuchteaufnahmeverhalten im zugrunde

gelegten Aushärtegradbereich von 80 bis 100 %. So führten die sich eingestellten umsatzabhängigen Feuchtegehalte im Fall der Glasübergangstemperatur erst bei höheren Aushärtegraden zu einer deutlichen Verschiebung der Werte hin zu niedrigeren Temperaturen, die zum Beispiel für die vollständige Härtung im Mittel 60 K betrug. Gleichzeitig wurde eine Abminderung des $E_f'(23)$ - und $G_{to}'(30)$ -Modulniveaus durch den Feuchtegehalt der Werkstoffe über den gesamten Untersuchungsbereich festgestellt. Für den vollständig ausgehärteten Werkstoffzustand nehmen beispielsweise die $E_f'(23)$ -Werte im Feuchtzustand für beide Harzsysteme auf 90 % des Bezugswertes (trockener Zustand) ab, während die $G_{to}'(30)$ -Werte auf 94 % (M06) bzw. 89 % (M09) des entsprechenden Bezugswertes abfallen. Weiters wiesen die umsatzabhängigen Verläufe für G_{IC} im feuchten Zustand ein deutlich höher liegendes Plateau ab einem Aushärtegrad von 91 % für M06 bzw. 88 % für M09 auf.

Für die Untersuchungen zum Einfluss des Aushärteweges auf die Reinharz-Schlüsseleigenschaften standen getrocknete Prüfkörper zur Verfügung, die mit zweistufiger Härtung (Vorhärtung und abschließende Härtung) und einstufiger Härtung (Direkthärtung ohne Vorhärtung) hergestellt wurden. Anhand der thermo-kalorimetrischen Basischarakterisierung wurde gezeigt, dass die gewählten Härtungswege zum jeweils gleichen Aushärtezustand (vollständige Härtung) der hier untersuchten Epoxidharzsysteme M06 und M09 (beide nicht stöchiometrisch mit Harzüberschuss) sowie M01 (nicht stöchiometrisch mit Härterüberschuss) führen. Während die vergleichende Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den dynamisch-mechanischen und bruchmechanischen Untersuchungen keinen Einfluss des Aushärteweges auf die Reinharz-Schlüsseleigenschaften der untersuchten Werkstoffe M06 und M09 zeigte, war für M01 sehr wohl eine ausgeprägte Abhängigkeit der Kennwerte vom Aushärteweg erkennbar. Demnach nimmt der Speichermodul $E_f'(23)$ für die Prüftemperatur von 23 °C bei gleichem Endaushärtegrad (≈ 100 %) von 2980 MPa für die zweistufige Härtung auf 3480 MPa für die einstufige Härtung zu. Auch für den Speichermodul $G_{to}'(30)$ für die Prüftemperatur von 30 °C lag der Wert für die einstufige Härtung mit 890 MPa (zweistufige Härtung: 830 MPa) auf einem höheren Niveau. Hingegen war ein Einfluss der Härtungswege auf die Glasübergangstemperaturen (Onsetwerte) T_g^f und T_g^{to} nicht zu beobachten. Was die kritische Energiefreisetzungsrate betrifft, wurde ebenfalls eine Zunahme der Werte von 0,74 kJ/m² (zweistufige Härtung) auf 1,16 kJ/m² (einstufige Härtung) festgestellt.

Diese Abhängigkeit der Ergebnisse vom Aushärteweg wurde teilweise durch den Vergleich mit Literaturdaten belegt, was die Plausibilität dieser Ergebnisse unterstützt. Demnach ist die Reaktionsfähigkeit des aminischen Härters bei entsprechend niedrigen Temperaturen (Härtungsstufe 1 bei 55 °C) herabgesetzt, da die kristalline Härterkomponente in M01 nicht vollständig aufgelöst wird. Dadurch liegen bestimmte Anteile des Härters möglicherweise phasensepariert vor, was in der Härtungsstufe 2 zu einer anderen Netzwerkstruktur führt. Obwohl die vorliegenden Daten eine eindeutige Abhängigkeit der dynamischen Speichermodulwerte und der Werte für die kritische Energiefreisetzungsraten zeigen, gaben infrarotspektroskopischen Messungen keine Hinweise auf unterschiedliche Netzwerkstrukturen bzw. morphologische Unterschiede in den resultierenden Härtungszuständen.

In guter Übereinstimmung mit den entsprechenden umsatzabhängigen Verläufen der Reinharz-Schlüsseleigenschaften der unverstärkten Epoxidharzmatrix ergaben die Untersuchungen für den entsprechenden Kohlenstofffaserverbundwerkstoff mit quasi-unidirektionaler Faseranordnung und M06 als Matrixharz (Kurzbezeichnung: L06) innerhalb des untersuchten Aushärtegradbereichs von 80 bis 96 % einen Anstieg der Glasübergangstemperatur und einen Abfall der Speichermoduls im trockenen und feuchten Werkstoffzustand. Auch am Laminat war ein Anstieg der kritischen Energiefreisetzungsraten mit anschließendem Übergang in ein Plateau mit zunehmendem Aushärtegrad zu beobachten, wobei sich die bruchmechanischen Versuche auf den Trockenzustand des Laminats beschränkten. Die zuvor nach 10-tägiger Lagerung in destilliertem Wasser ermittelten massenbezogenen Feuchtegehalte wiesen zwar wiederum eine tendenzielle Zunahme der Werte mit ansteigendem Aushärtegrad auf, bedingt durch den vergleichsweise geringeren polymeren Matrixanteil im Faserverbund lagen diese gegenüber den entsprechenden Werten des Reinharzes jedoch auf einem wesentlich niedrigeren Niveau.

Was den quantitativen Vergleich der wesentlichen Werkstoffeigenschaften von Reinharzen und Laminaten anbetrifft, wurden unabhängig vom Konditionierungszustand bei 3-Punkt-Biegebelastung meist höhere T_g^f -Werte für das Laminat ermittelt, während hingegen die unter Torsionsbelastung bestimmten Glasübergangstemperaturen T_g^{to} im untersuchten Umsatzbereich in etwa bei den entsprechenden Werten des Reinharzes lagen. Auch bezüglich $E_f'(23)$ bzw. $G_{to}'(30)$ ermittelt am Laminat L06 war

eine Abminderung des jeweiligen Speichermodulniveaus durch den umsatzabhängigen Feuchtegehalt ersichtlich. Schließlich wies der Verlauf der kritischen Energiefreisetzungsrate als Funktion des Aushärtegrades unter Berücksichtigung der Messwertstreuungen das oben erwähnte Plateau ab einem Aushärtegrad von etwa 90 % auf, welches in Bezug zum Reinharz mit ca. 0,16 kJ/m² auf einem deutlich höheren Niveau von ca. 0,27 kJ/m² lag.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass unter Berücksichtigung der werkstoffspezifischen Unterschiede zwischen Reinharz- und Laminatprüfkörper die gewählte Methodik, die auf der Bestimmung von anwendungsrelevanten Schlüsselkennwerten auf der Ebene des unverstärkten Matrixharzes (Reinharz) basiert, durchaus geeignet ist, eine effiziente Werkstoffcharakterisierung von Harzformulierungen für Hochleistungs-Verbundanwendungen unter Nutzung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen (Reinharz - Laminebene) für unterschiedliche Werkstoffzustände (Trocken- und Feuchtzustand) durchzuführen. Darüber hinaus bieten die Untersuchungen an Reinharzen wesentliche Vorteile die sich vor allem in einem deutlich verringerten Aufwand für die Prüfkörperherstellung und die Prüfdurchführung darstellen.

6.2 Ausblick

Wenn auch gezeigt werden konnte, dass die in dieser Dissertation angewandte Prüfmethodik die Möglichkeit eröffnet, Epoxidharzformulierungen als Matrixwerkstoff für polymere Hochleistungsverbunde anhand von anwendungsorientierten und aussagekräftigen Reinharz-Schlüsseleigenschaften effizient zu charakterisieren, gibt es dennoch sowohl in werkstofflicher als auch in prüftechnischer Hinsicht einige Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen.

Vorrangig stellt sich die Frage, ob die für die untersuchten Epoxidharze festgestellten umsatzabhängigen Verläufe der Glasübergangstemperatur, des Speichermoduls und der kritischen Energiefreisetzungsrate nur für die untersuchten nicht stöchiometrischen Formulierungen mit Harzüberschuss charakteristisch sind. Aus diesem Grund wäre es wichtig, die Zusammenhänge zwischen dem Aushärtegrad und den Reinharz-Schlüsseleigenschaften von Epoxidharzmatrices sowohl im stöchiometrischen als auch im nicht stöchiometrischen (mit Härterüberschuss) Verhältnis von Harz und Härter aufzuklären. Weiters konnte für einen quasi-unidirektionalen Faserverbund

gezeigt werden, dass die zunächst auf der Reinharzebene ermittelten Ergebnisse durchaus auf die Laminalebene übertragbar sind. Da für das mechanische Verhalten von Hochleistungsverbunden auch multidirektionale Lamine von technischer Bedeutung sind, wären weitere Untersuchungen, beispielsweise mit quasiisotroper Faseranordnung, zur Beurteilung der Übertragbarkeit der Reinharzeigenschaften auf diesen Laminattyp überlegenswert.

Prüftechnische Verbesserungen im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit dargestellten Prüfverfahren wären insbesondere hinsichtlich einer aussagekräftigen Beurteilung morphologischer Veränderungen mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie bzw. sonstiger ergänzender Untersuchungen von Bedeutung. So konnten im Rahmen der Versuche zum Einfluss des Aushärteweges auf die Reinharz-Schlüsseigenschaften aus den vorliegenden Absorptionsspektren keine gesicherten Aussagen über strukturelle Veränderungen durch die jeweiligen werkstoffspezifischen Härtingsprogramme getroffen werden. Hier könnte beispielsweise eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses durch einen großen Einfallswinkel (streifender Einfall des IR-Lichtes) oder durch Mehrfachreflexion die Qualität des aufgenommenen Spektrums entscheidend verbessern.

Schließlich liefert die Darstellung der wesentlichen Werkstoffeigenschaften als Funktion des Aushärtegrades wichtige Informationen im Hinblick auf die Optimierung von Aushärtezyklen für Verbundbauteile nach technischen und ökonomischen Kriterien. In diesem Zusammenhang könnte beispielsweise die dielektrische Analyse (DEA), die auf der Veränderung der dielektrischen Eigenschaften während der Aushärtung eines reaktiven Harzsystems beruht, zur zerstörungsfreien und prozessbegleitenden Kontrolle („Online-Methode“) optimierter Aushärtezyklen unter Verwendung entsprechender Korrelationen von Ergebnissen aus thermo-mechanischen und dielektrischen Versuchen genutzt werden.

ANHANG

Anhang 1: Tabellarische Zusammenstellung der Kennwerte aus Kapitel 3

Tabelle A.1: Werte für den Feuchtegehalt nach 10-tägiger Auslagerung in destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 70 °C für unterschiedliche Aus härtegrade α_{DDK} von M06 und M09.

Werkstoff	α_{DDK} [%]	Feuchtegehalt [m%]
M06	72	--
	80	2,62 ± 0,04
	83	2,78 ± 0,04
	86	2,78 ± 0,03
	89	2,73 ± 0,05
	91	2,54 ± 0,01
	94	2,81 ± 0,03
	97	2,80 ± 0,02
	100	2,87 ± 0,02
M09	75	--
	80	3,32 ± 0,05
	83	3,45 ± 0,02
	85	3,48 ± 0,03
	88	3,35 ± 0,02
	91	3,46 ± 0,02
	94	3,53 ± 0,07
	97	3,66 ± 0,04
	100	3,94 ± 0,03

Tabelle A.2: Werte für die Glasübergangstemperatur T_g^f (Onsetwerte) und den Speichermodul $E_f'(23)$ bei einer Prüftemperatur von 23 °C für unterschiedliche Aushärtegrade α_{DDK} von M06 und M09 im Trocken- und Feuchtzustand.

Werkstoff	α_{DDK} [%]	T_g^f [°C]		$E_f'(23)$ [MPa]	
		trocken	feucht	trocken	feucht
M06	72	86	--	3600	--
	80	117	102	3730	3180
	83	120	104	3540	3050
	86	138	108	3230	2980
	89	141	110	3620	3040
	91	151	118	3285	2950
	94	176	137	3050	2820
	97	186	139	2865	2900
	100	194	141	2900	2510
M09	75	81	--	3950	--
	80	110	105	3680	3440
	83	125	106	3780	3100
	85	132	107	3465	2870
	88	149	112	3320	2925
	91	163	120	3500	3050
	94	179	131	3220	2990
	97	192	145	3225	2950
	100	209	152	3290	3130

Tabelle A.3: Werte für die Glasübergangstemperatur T_g^{to} (Onsetwerte) und den Speichermodul $G_{to}'(30)$ bei einer Prüftemperatur von 30 °C für unterschiedliche Aushärtegrade α_{DDK} von M06 und M09 im Trocken- und Feuchtzustand.

Werkstoff	α_{DDK} [%]	T_g^{to} [°C]		$G_{to}'(30)$ [MPa]	
		trocken	feucht	trocken	feucht
M06	72	93	--	1116	--
	80	112	97	1043	930
	83	113	97	1020	990
	86	125	102	950	910
	89	138	103	965	850
	91	142	108	870	880
	94	172	127	790	830
	97	183	135	810	760
	100	200	136	800	750
M09	75	82	--	1184	--
	80	103	101	1100	840
	83	117	101	1050	845
	85	125	103	1020	860
	88	146	110	996	830
	91	160	118	960	820
	94	180	124	950	780
	97	193	133	885	820
	100	215	150	1048	890

Tabelle A.4: Werte für die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} (Prüf­temperatur 23 °C) für unterschiedliche Aushärtegrade α_{DDK} von M06 und M09 im Trocken- und Feuchtzustand.

Werkstoff	α_{DDK} [%]	G_{IC} [kJ/m ²]	
		trocken	feucht
M06	72	0,03 ± 0,01	--
	80	0,15 ± 0,02	0,12 ± 0,04
	83	0,16 ± 0,03	0,15 ± 0,03
	86	0,16 ± 0,02	0,18 ± 0,06
	89	0,16 ± 0,04	0,17 ± 0,03
	91	0,12 ± 0,03	0,14 ± 0,02
	94	0,19 ± 0,03	0,25 ± 0,06
	97	0,17 ± 0,02	0,23 ± 0,01
	100	0,13 ± 0,04	0,25 ± 0,03
M09	75	0,05 ± 0,02	--
	80	0,13 ± 0,05	0,15 ± 0,03
	83	0,11 ± 0,02	0,15 ± 0,02
	85	0,14 ± 0,03	0,15 ± 0,03
	88	0,13 ± 0,03	0,25 ± 0,03
	91	0,14 ± 0,02	0,27 ± 0,05
	94	0,16 ± 0,02	0,28 ± 0,03
	97	0,13 ± 0,01	0,28 ± 0,03
	100	0,14 ± 0,01	0,24 ± 0,03

Tabelle A.5: Werte für den Elastizitätsmodul $E_t(23)$, die Zugfestigkeit σ_M sowie die Bruchdehnung ε_B für unterschiedliche Aushärtegrade α_{DDK} von M06 und M09 im Trockenzustand bei einer Prüftemperatur 23 °C.

Werkstoff	α_{DDK} [%]	$E_t(23)$ [MPa]	σ_M [MPa]	ε_B [%]
M06	80	3730 ± 66	63,8 ± 8,8	1,9 ± 0,3
	83	3615 ± 66	79,2 ± 5,7	3,0 ± 0,5
	86	3450 ± 161	73,2 ± 5,8	2,8 ± 0,4
	89	3330 ± 189	78,6 ± 4,1	3,2 ± 0,3
	91	3370 ± 149	70,1 ± 6,7	3,4 ± 1,6
	94	3030 ± 118	77,9 ± 8,1	3,6 ± 0,9
	97	3050 ± 53	73,4 ± 6,7	3,6 ± 0,5
	100	2995 ± 81	70,0 ± 8,2	3,7 ± 1,0
M09	80	3960 ± 131	56,6 ± 8,9	1,6 ± 0,3
	83	3860 ± 244	66,2 ± 5,1	2,1 ± 0,1
	85	3520 ± 93	76,7 ± 7,9	2,5 ± 0,4
	88	3450 ± 138	77,9 ± 4,8	2,8 ± 0,3
	91	3310 ± 96	81,4 ± 6,0	3,5 ± 0,5
	94	3360 ± 82	83,4 ± 2,8	3,6 ± 0,2
	97	3310 ± 84	78,8 ± 9,1	3,3 ± 0,6
	100	3340 ± 122	76,0 ± 2,0	3,3 ± 0,2

Anhang 2: Tabellarische Zusammenstellung der Kennwerte aus Kapitel 5

Tabelle A.6: Werte für den Feuchtegehalt nach 10-tägiger Auslagerung in destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 70 °C für unterschiedliche Aushärtegrade α_{DDK} von M06 und L06.

α_{DDK} [%]	Feuchtegehalt [m%]	
	M06	L06
80	2,62 ± 0,04	1,08 ± 0,05
90	2,75 ^{*)}	1,10 ± 0,03
94	2,81 ± 0,03	1,14 ± 0,04
96	2,80 ^{*)}	0,89 ± 0,06

*) Werte wurden dem umsatzabhängigen Feuchteaufnahmeverhalten entnommen.

Tabelle A.7: Werte für die Glasübergangstemperatur T_g^f (Onsetwerte) und den Speichermodul $E_f'(23)$ bei einer Prüftemperatur von 23 °C für unterschiedliche Aushärtegrade α_{DDK} von M06 und L06 im Trocken- und Feuchtzustand; Speichermodulwerte von L06 auf einen Faservolumengehalt von 52 % normalisiert.

α_{DDK} [%]	Werkstoff-zustand	T_g^f [°C]		$E_f'(23)$ [GPa]	
		M06	L06	M06	L06
80	trocken	117	125	3,7	86,7
	feucht	102	114	3,2	83,6
90	trocken	148	160	3,3	82,9
	feucht	114	134	3,0	76,3
94	trocken	176	172	3,1	83,6
	feucht	137	140	2,9	74,4
96	trocken	182	165	3,0	84,4
	feucht	139	134	2,8	80,1

Tabelle A.8: Werte für die Glasübergangstemperatur T_g^{to} (Onsetwerte) und den Speichermodul $G_{to}'(30)$ bei einer Prüftemperatur von 30 °C für unterschiedliche Aushärtegrade α_{DDK} von M06 und M09 im Trocken- und Feuchtzustand; Speichermodulwerte von L06 auf einen Faservolumengehalt von 52 % normalisiert.

Aushärtegrad α_{DDK} [%]	Werkstoff- zustand	T_g^{to} [°C]		$G_{to}'(30)$ [GPa]	
		M06	L06	M06	L06
80	trocken	112	104	1,0	3,9
	feucht	97	92	0,9	4,2
90	trocken	140	135	0,9	4,3
	feucht	106	112	0,9	3,4
94	trocken	172	162	0,8	3,8
	feucht	127	114	0,8	3,7
96	trocken	--	--	--	--
	feucht	--	--	--	--

Tabelle A.9: Werte für die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} (Prüftemperatur 23 °C) für unterschiedliche Aushärtegrade α_{DDK} von M06 und M09 im Trockenzustand.

α_{DDK} [%]	G_{IC} [kJ/m ²]	
	M06	L06
80	0,15 ± 0,02	0,13 ± 0,02
90	0,14 ± 0,02	0,30 ± 0,02
94	0,19 ± 0,03	0,27 ± 0,03
96	0,17 ± 0,02	0,24 ± 0,03

Tabelle A.10: Werte für den Elastizitätsmodul $E_t(23)$ und die Bruchdehnung ε_B von M06 sowie der Zugfestigkeit σ_{T11} und der Druckfestigkeit σ_{c11} von L06 (normalisiert auf einen Faservolumengehalt von 52 %) für unterschiedliche Aushärtegrade α_{DDK} im Trockenzustand der Werkstoffe (Prüf-temperatur 23 °C).

α_{DDK} [%]	Werkstoff-zustand	ε_B [%] M06	$E_t(23)$ [GPa] M06	σ_{T11} [GPa] L06	σ_{c11} [GPa] L06
80	trocken	1,8 ± 0,3	3,7	1,6	0,7
90	trocken	3,3 ± 0,6	3,4	1,4	0,6
94	trocken	3,6 ± 0,9	3,0	1,3	0,5
96	trocken	3,6 ± 0,5	3,1	1,3	0,4