

# **Mechanische Schlüsseleigenschaften von Epoxidharz-Matrixwerkstoffen für Verbundanwendungen**

**Diplomarbeit**

von

**Christian Bandion**

erstellt

**am Polymer Competence Center Leoben**

eingereicht

**am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe  
an der Montanuniversität Leoben**



Betreuung: Dipl.-Ing. Dr. Gerald Pilz  
Dipl.-Ing. Markus Wolfahrt  
Begutachtung: O. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Reinhold W. Lang

Leoben, März 2007

**DIPLOMARBEIT**  
für Herrn cand.Ing. Christian Bandion

Thema: ***Schlüsseigenschaften von Epoxidharz-Matrixwerkstoffen für Verbundanwendungen***

Aufgabenstellung:

Das mechanische Eigenschaftsprofil von Verbundwerkstoffen wird von den Eigenschaften der eingesetzten Matrixwerkstoffe maßgebend mitbestimmt, wobei insbesondere im Bereich der Hochleistungsfaser-Verbundwerkstoffe vorrangig Epoxidharzsysteme zum Einsatz kommen. Entscheidende Kriterien für die maximale Einsatzdauer sind unter anderem die Druckfestigkeit und die Schadenstoleranz der Verbundwerkstoffe, die wesentlich von den Eigenschaften des Matrixwerkstoffes abhängig sind. Zudem kann im praktischen Anwendungsfall der Feuchtigkeitseinfluss das mechanische Eigenschaftsprofil von Faser-Verbundbauteilen deutlich verändern.

Ziel dieser Diplomarbeit ist es, unterschiedliche Epoxidharz-Matrixwerkstoffe unter Verwendung einer effizienten Prüfmethodik hinsichtlich der anwendungsrelevanten Beanspruchungsbedingungen zu charakterisieren. Konkret sind von insgesamt 4 Standard-Epoxidharzformulierungen die für die Anwendung maßgebenden thermo-mechanischen und bruchmechanischen Schlüsseigenschaften für den ausgehärteten Zustand zu bestimmen, wobei zusätzlich der Feuchtigkeitseinfluss sowie etwaige Nachhärtungseffekte auf das mechanische Eigenschaftsprofil zu untersuchen sind.

Die Schlüsseigenschaften, Elastizitätsmodul als Funktion der Temperatur und Glasübergangstemperatur  $T_g$  sowie die bruchmechanischen Kennwerte Risszähigkeit  $K_{IC}$  und kritische Energiefreisetzungsrate  $G_{IC}$ , sind für den Trocken- und Feuchtzustand der Werkstoffe sowie für 2 Aushärtungszustände (ohne und mit Nachhärtung) in übersichtlicher Form darzustellen und zu diskutieren.

Leoben, Feb. 2006

(O.Univ.-Prof. Dr. R.W. Lang)

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Diplomarbeit von mir selbst verfasst wurde und dass ich dabei keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe.

Leoben, März 2007

Christian Bandion

---

## DANKSAGUNG

Zunächst möchte ich Herrn **o. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Reinhold W. Lang** nicht nur für das Zustandekommen, sondern auch für die Begutachtung und Korrektur dieser Diplomarbeit am Polymer Competence Center Leoben (PCCL) danken.

Besonders möchte ich mich bei **Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pilz** für die Betreuung dieser Arbeit, die guten wissenschaftlichen Ratschläge und Gespräche bedanken, die mir während meiner Diplomandentätigkeit am PCCL zu Gute kamen und sowohl meinen persönlichen Horizont als auch meine Kenntnisse über das wissenschaftliche Arbeiten erweiterten.

Mein Dank gilt auch Herrn **Dipl.-Ing. Markus Wolfahrt** dafür, dass er mich bei der Literatursuche und mit guten Ratschlägen unterstützt hat und somit für das Gelingen dieser Diplomarbeit beitrug.

Weiters möchte ich Herrn **Dipl.-Ing. Rene Eugen** von der Firma ISOVOLTA AG (Werndorf, A) für die Bereitstellung der Materialien danken.

Mein Dank gilt auch Frau **Ing. Tamara Reiter** für die Produktion und Fertigung der Harzplatten und Herrn **Jürgen Föttinger** für die Prüfkörperherstellung.

Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn **Edgar Flagg** für die anregenden Gespräche während unserer gemeinsamen Tätigkeit am PCCL bedanken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meinen Eltern, **Johann und Johanna Bandion**. Sie haben den von mir gewählten Bildungsweg ermöglicht und mir den nötigen Rückhalt gegeben.

Die vorliegende Forschungsarbeit wurde als Teil des Projektes 1.9 an der Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL) im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms **K<sub>plus</sub>** des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben, der Johannes Kepler Universität Linz, der Technischen Universität Graz, der Johanneum Research Forschungs GmbH und der Upper Austrian Research GmbH durchgeführt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

*Zwei Dinge allein aber ohne ein drittes wohl zusammenzufügen ist unmöglich, denn nur ein vermittelndes Band kann zwischen beiden die Vereinigung bilden. Von allen Bändern ist aber dasjenige das schönste, welches zugleich sich selbst und die durch dasselbe verbundenen Gegenstände möglichst zu einem macht.*

**Platon aus „Timaeus“**

Gewidmet meinen Eltern

## KURZFASSUNG

Epoxidharze nehmen aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften als Matrixharze für Hochleistungsverbundwerkstoffe einen wichtigen Stellenwert am Weltmarkt ein, wobei wesentliche Werkstoffeigenschaften wie Druckfestigkeit und Schadens-toleranz maßgeblich von den Eigenschaften des Matrixwerkstoffes mitbestimmt werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es die mechanischen Eigenschaften von vier unterschiedlichen Epoxidharzsystemen, die als Matrixharze für Hochleistungsverbundwerkstoffe verwendet werden, auf Reinharzebene effizient zu charakterisieren. Dabei handelt es sich bei dem ersten Materialsystem (firmenseitige Werkstoffbezeichnung: Isobond BIMA II) um eine vorab gemischte lösungsmittel-freie reaktive Reinharzformulierung mit Elastomermodifizierung. Bei den übrigen Materialsystemen handelte es sich dagegen um Harz/Härter und Beschleuniger Systeme, die bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und Härtingszyklen ausgehärtet wurden. Für die Werkstoffcharakterisierung wurde eine Prüfmethodik auf Basis aussagekräftiger Schlüsselkennwerte verwendet, um einerseits thermo-mechanische Eigenschaften wie Elastizitätsmodul und Glasübergangstemperatur und andererseits bruchmechanische Kennwerte wie Bruchzähigkeit und Energie-freisetzungsrates von unterschiedlichen Epoxidharztypen zu bestimmen. Darüber hinaus wurden auch anwendungs- und produktionsrelevante Einflussfaktoren wie Feuchtigkeitseinfluss und Nachhärtungseffekte auf das Werkstoffverhalten der Epoxidharze untersucht. Für ein umfassendes Verständnis der Werkstoff-eigenschaften wurden ergänzend dazu monotone Zugversuche durchgeführt sowie das Feuchteaufnahme- und Feuchteabgabeverhalten charakterisiert.

Für die untersuchten Werkstoffe kann ein sehr unterschiedliches Feuchte-aufnahme- und -abgabeverhalten festgestellt werden. Es ergeben sich dabei für Isobond BIMA II deutlich höhere Werte für den Feuchtegehalt nach erfolgter Auslagerung (~ 10 m-%) und Rücktrocknung (~ 1,7 m-%) als bei den übrigen Materialien. Epolack 1069 hingegen weist den geringsten Wassergehalt (~ 3 m-%) und vollständige Rücktrocknung auf.

Die Ergebnisse der Werkstoffcharakterisierung zeigen keinerlei signifikante Unter-schiede zwischen den beiden Werkstoffzuständen ohne und mit Nachhärtung

(WZ1 und WZ2), sodass nach ingenieurmäßiger Betrachtung für den WZ1, mit Ausnahme von Epolack 1069, ein vollständig ausgehärteter Zustand angenommen werden kann.

Hinsichtlich des thermo-mechanischen Werkstoffverhaltens wurde für alle Materialien, im Trockenzustand, ein ähnliches  $E'$ -Modulniveau (gilt auch unter Torsionsbelastung) festgestellt wobei die  $E'$ -Werte bei  $-60\text{ °C}$  von ca. 5000 MPa bis 5600 MPa und bei  $23\text{ °C}$  von ca. 3200 MPa bis 3500 MPa reichen. Die Werte liegen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den monotonen Zugversuchen. Der Feuchtzustand der Werkstoffe führt bei  $23\text{ °C}$  zu einem E-Modulabfall im Zugversuch der für Isobond BIMA II überaus deutlich ausfällt ( $\sim 60\%$  geringer gegenüber Trockenzustand). Entsprechende Modulabfälle konnten aufgrund von Trocknungseffekten während der Aufheizphase in der DMA nicht festgestellt werden, dagegen kommt es aufgrund des Antiplastifizierungseffektes zu einer Erhöhung der  $E'$ -Modulwerte im Temperaturbereich unter  $-10\text{ °C}$ . Deutliche werkstoffspezifische Unterschiede konnten für die Glasübergangstemperaturen festgestellt werden.

Die bruchmechanischen Kennwerte liegen für den Trockenzustand in einem Wertebereich von 0,8 bis 1,9  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  für  $K_{IC}$  und von 0,22 bis 1,04  $\text{kJ}/\text{m}^2$  für  $G_{IC}$ . Verglichen mit Ergebnissen für Standardepoxidharze aus der Literatur (Lang, 2001) befinden sich die vorliegenden bruchmechanischen Kennwerte auf einem geringfügig höheren Niveau. Die entsprechenden Werte für den Feuchtzustand liegen mit Ausnahme des Werkstoffs Isobond BIMA II nicht signifikant höher.

---

## ABSTRACT

Epoxy resins are of great significance on the international market because of their various properties as polymeric matrices for advanced composite materials. Significant critical material properties such as compression strength and damage tolerance are determined by the properties of the matrix material.

The objective of this diploma thesis was to characterise the mechanical properties of four different epoxy formulations which were used as polymeric matrices for advanced composite materials on the neat resin level. The first material system was a solvent free neat resin formulation with elastomer modification mixed in advance. The other materials need on various resin/hardener and catalyst systems which were prepared with different mixing ratios and cured at different curing cycles. For the material characterisation a test methodology based on significant key requirements was used to determine the thermo-mechanical properties such as the young's modulus and the glass transition temperature and the fracture-mechanical requirements like the fracture toughness and the strain energy release rate for the relevant epoxy resins. Furthermore, application- and production-relevant factors which affect the material behavior of epoxy resins like moisture effect and re-hardening effects were examined. For a total understanding of the material properties monotone tension tests were made out as well as the characterisation of the moisture absorption and -desorption behavior.

For the investigated materials a very different moisture absorption and -desorption behavior was established. Isobond BIMA II showed higher values in the moisture content after outsourcing (~ 10 m-%) and desorption (~ 1,7 m-%) than the other materials. Epolack 1069, on the other hand, indicated the lowest moisture content (~ 3 m-%) and complete redrying.

The results of the material characterisation show no significant differences between the two material conditions without and with postcuring (WZ1 and WZ2) at all. According to the engineer's observation of WZ1, with exclusion of Epolack 1069, a complete cured state can be assumed.

With regard to the thermo-mechanical material behavior of all materials a similar E'-modul level (also under torsion load) was observed at dry condition whereas

the  $E'$ -values at  $-60\text{ °C}$  range from about 5000 MPa to 5600 MPa and at  $23\text{ °C}$  from about 3200 MPa to 3500 MPa. The values are in good agreement with the results from the monotone tension test. The wet condition of the materials caused a decrease of the E-modul at  $23\text{ °C}$  in the tension tests. For Isobond BIMA II this decrease of the E-modul was pronounced ( $\sim 60\%$  less than at dry condition). Similar results for the modulus could not established in the DMA experiment, as a result of the drying effects during the heat up phase. However, below  $-10\text{ °C}$  the antiplasticizing effect led to an increase of the  $E'$ -modul values. Explicite material-specific differences could be established for the glass transition temperature.

The fracture-mechanical values for the dry condition range from 0,8 to 1,9  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  for  $K_{IC}$  and 0,22 to 1,04  $\text{kJ}/\text{m}^2$  for  $G_{IC}$ . The results were marginally higher than the values of standard epoxy resin according to Lang (2001). The corresponding values for the wet condition were not significantly higher with exception of Isobond BIMA II.

# INHALTSVERZEICHNIS

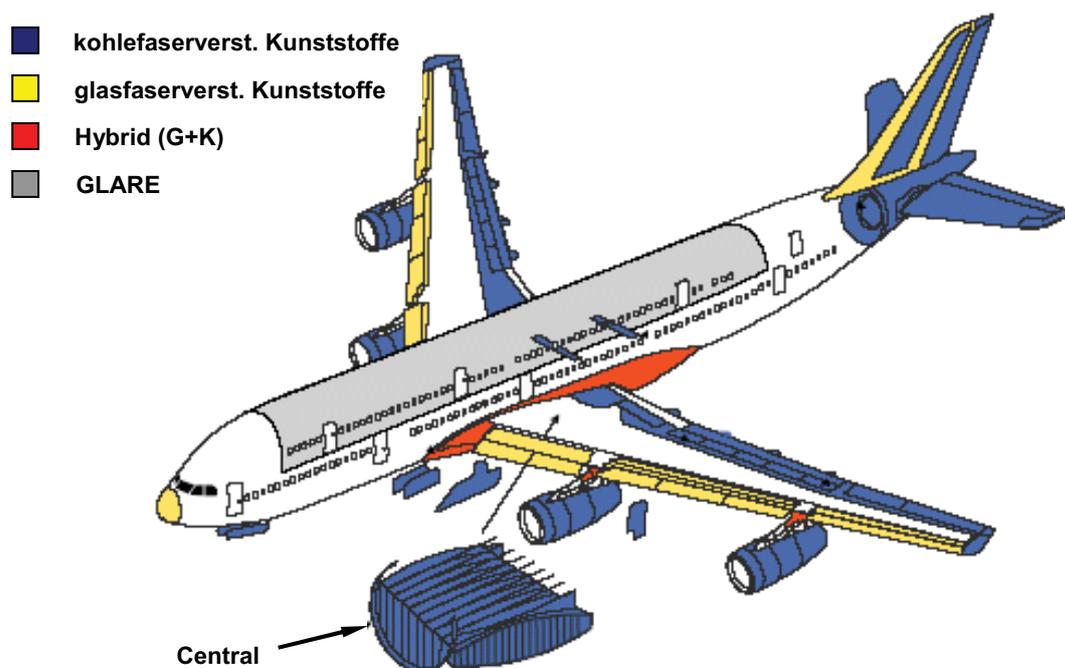
<b>DANKSAGUNG</b> .....	<b>I</b>
<b>KURZFASSUNG</b> .....	<b>III</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>V</b>
<b>1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2 GRUNDLAGEN</b> .....	<b>5</b>
2.1 Epoxidharze .....	5
2.2 Thermo-mechanische Eigenschaften von duromeren Werkstoffen.....	9
2.3 Bruchmechanische Eigenschaften von duromeren Werkstoffen.....	14
2.4 Feuchtigkeitseinfluss auf die mechanischen Eigenschaften duromerer Werkstoffe.....	16
<b>3 EXPERIMENTELLES</b> .....	<b>19</b>
3.1 Werkstoffe, Werkstoffzustände und Nomenklatur .....	19
3.2 Harzplattenherstellung .....	21
3.3 Prüfprogramm .....	24
3.3.1 Monotoner Zugversuch .....	25
3.3.2 Dynamisch-mechanische-Analyse (DMA).....	26
3.3.3 Bruchmechanische Untersuchung .....	28
<b>4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>30</b>
4.1 Feuchteaufnahme- und Feuchteabgabeverhalten.....	30
4.2 Zug-Dehnungsverhalten.....	37
4.3 Thermo-mechanische Eigenschaften.....	42
4.3.1 Dynamisch-mechanische Analyse unter Torsionsbelastung.....	43
4.3.2 Dynamisch-mechanische Analyse unter Dreipunktbiegung .....	49
4.4 Bruchmechanischen Eigenschaften.....	55
<b>5 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG</b> .....	<b>63</b>

<b>6 LITERATUR .....</b>	<b>66</b>
<b>ANHANG A .....</b>	<b>71</b>
<b>ANHANG B .....</b>	<b>75</b>
<b>ANHANG C .....</b>	<b>86</b>
<b>ANHANG D .....</b>	<b>94</b>

## 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Verbundwerkstoffe, insbesondere Faserverbundwerkstoffe mit Polymermatrix haben in vielen Industriebereichen die klassischen Konstruktionswerkstoffe Stahl und Aluminium ergänzt oder mitunter auch verdrängt. Die Gründe für diese Entwicklung sind die steigenden Anforderungen an die Funktions- und Leistungsfähigkeit moderner Industrieerzeugnisse, die oft an die Grenzen des Potentials konventioneller Werkstoffe führen (Michaeli und Wegener, 1990; Flemming et al., 1995; Scharr, 1992; Lücke, 1997).

Der Hauptgrund für das Vordringen von Hochleistungsverbunden mit Polymermatrix ist ohne Zweifel ihr außergewöhnliches mechanisches Eigenschaftsprofil, das sich durch hohe Festigkeit bei gleichzeitig niedriger Dichte auszeichnet. Dies bedeutet zum Beispiel für die Luftfahrt eine höhere Nutzlast oder einen geringeren Treibstoffverbrauch welcher sich in höhere Kostendeckungsgrade bzw. niedrigen Betriebskosten niederschlägt. Am Beispiel des Airbus A380 (Abb. 1.1) kann man sehr deutlich jene Bereiche (farblich gekennzeichnet) welche aus Verbundwerkstoffen bestehen erkennen. Dabei handelt es sich in diesem Beispiel um einen Anteil von ca. 25 % (Lang, 2005) der in Zukunft jedoch noch zunehmen wird.



**Abb. 1.1:** Anteil an Faserverbundbauteilen im Airbus A380 (Ladstätter, 2006).

Daneben weisen Hochleistungsverbunde noch eine Reihe weiterer Vorzüge auf wie, sehr gute Korrosionsbeständigkeit, gutes Dämpfungsverhalten, hohe Formstabilität und schließlich die Möglichkeit, komplexe Teile, die beim Einsatz von Metallen aus einer Vielzahl von Komponenten aufgebaut werden müssen, in einem Stück oder zumindest aus wenigen Einzelteilen zu fertigen. Dies wird erreicht durch das methodische Zusammenführen von mindestens zweier verschiedener Komponenten um einen Werkstoff zu erhalten, der in Summe den Eigenschaftsprofilen der einzelnen Komponenten überlegen ist. Möglich wird dies durch die Materialkombination von Fasern (Verstärkungsmittel) und einer verbindenden Komponente aus Kunststoff (Matrix) (Lang et al., 1986a; Hauptert, 1997; Lang, 2001; Wörndle, 1996; Bellmann et al., 2003).

Der Aufbau von Faserverbundsystemen ist durch die Vielzahl an Möglichkeiten verschiedene Komponenten in eine Matrix einzubringen und der sich daraus ergebenden Wechselwirkungen sehr komplex. Durch die Wechselwirkung der einzelnen Komponenten miteinander entstehen multifunktionelle Eigenschaften welche dem Maßschneiden von Verbundwerkstoffen kaum Grenzen setzen. Jedoch erst durch das Einbetten der Fasern in eine Matrix entsteht ein technisch nutzbarer Werkstoff mit hoher Festigkeit (Wörndle, 1996; Flemming et al., 1995).

Je nach Eigenschafts- und Kostenprofil kommen für Hochleistungsverbunde Glas-, Kohlenstoff- oder Aramidfasern als Verstärkungskomponenten zur Anwendung. Als Matrixsysteme kommen vor allem Polymerwerkstoffe, welche sich in thermoplastische und duroplastische Matrixwerkstoffe einteilen lassen zum Einsatz (Wörndle, 1996; Janda, 1990).

Die durch Additionsreaktion aushärtenden Epoxidharze nehmen als Matrixharze für Hochleistungsverbundwerkstoffe einen wichtigen Stellenwert am Weltmarkt ein. Sie sind aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften in unterschiedlichen Anwendungsbereichen einsetzbar. So erstreckt sich die Anwendung von Haushaltsgeräten bis Großanlagen, von Industrietextilien bis Satelliten und von Innenlackierungen bis zum Korrosionsschutz im Bauwesen und Automobilbau. Auch der Sport- und Freizeitsektor wurde durch den Einsatz kohle- und glasfaserverstärkter Epoxidharze revolutioniert. Epoxidharze sind auch die für die Anwendung in der Elektrotechnik und Elektronik am häufigsten verwendeten

Polymere. Sie werden beispielsweise als Isolatoren für Stromübertragungsleitungen oder den Bau von Turbinen und Schaltgeräten eingesetzt. (Lang et al., 1986a; Wörndle, 1996; Flemming et al., 1995; Janda, 1990; Bittmann, 2002; Lengsfeld, 2001; APME, 1995).

Die Entwicklung und Qualifikation neuer Werkstoffe für Hochleistungsverbundanwendungen ist sehr zeit- und kostenintensiv. Es ist daher von großem Interesse ein effizientes polymerwissenschaftlich fundiertes Prüfkonzept für die Entwicklung und Optimierung neuer Hochleistungsverbundwerkstoffe mit Polymermatrix für spezifische Anforderungen zu entwickeln. Wesentlichstes Element dieses Prüfkonzeptes ist es, die erforderlichen Anwendungseigenschaften der Faserverbundwerkstoffe auf wenige charakteristische Kennwerte („Schlüsselkennwerte“) zu reduzieren, die auf Ebene der unverstärkten Matrixmaterialien bestimmt werden können. Dabei bilden Prüfkonzepte, die u.a. auf Arbeiten von Prof. Lang zurückgehen eine grundlegende Basis (Lang, 2000; Lang, 2005).

Bei den „Schlüsseleigenschaften“ handelt es sich dabei sowohl um thermo-mechanische als auch um bruchmechanische Eigenschaften derartiger Verbundwerkstoffe die von den Matrixharzeigenschaften, welche wiederum u. a. vom Aushärtegrad als auch vom Feuchteanteil der Matrix abhängig sind, mitbestimmt werden. Generell besitzt die Matrix sowohl eine kraftübertragende (d.h. Einleitung der Kräfte in die Fasern) als auch eine krafttragende Funktion (auftreten von Querkzug- und Schubspannungen bei Mehrschichtverbunde) und übernimmt beim Bruch einen erheblichen Anteil an der Energieaufnahme. Sie verbessert ebenfalls auch die Empfindlichkeit gegen bereits vorhandene Schäden (Lang et al., 1986a; Flemming et al., 1995; Lang et al., 1987a; Lang, 2000; Lang et al., 1986b; Lang et al., 1987b; Lang et al., 1988).

Die für die Verbundwerkstoffe anwendungsrelevanten Matrixeigenschaften („Schlüsseleigenschaften“), welche aus E-Modul und Glasübergangstemperatur einerseits und den bruchmechanischen Kennwerten ( $K_{IC}$  und  $G_{IC}$ ) andererseits bestehen, lassen sich durch lediglich zwei Prüfmethode bestimmen. Als erste Methode der Charakterisierung ist die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) zu nennen, anhand welcher der dynamische  $E'$ -Modul in Abhängigkeit von der Temperatur  $E'(T)$  und die Glasübergangstemperatur  $T_g$  ermittelt werden. Die

zweite Methode beinhaltet die bruchmechanische Analyse, basierend auf der Ermittlung der Risszähigkeit  $K_{IC}$  und der Energiefreisetzungsrate  $G_{IC}$  (Lang et al., 1986b; Lang et al., 1987b; Lang et al., 1988).

Diese Kennwerte bilden die für die Charakterisierung der Matrix wichtigen Schlüsselkennwerte und geben so wichtige Eigenschaften des Matrixsystems vergleichbar wieder, wobei für derartige Untersuchungen generell ein definierter Aushärtungszustand sowie Feuchtegehalt der Werkstoffe zu beachten ist, da diese einen maßgebenden Einflussfaktor für die Werkstoffeigenschaften darstellen.

Ziel dieser Arbeit ist es die für die Verbundwerkstoffeigenschaften maßgebenden Schlüsseleigenschaften von vier bereits bestehenden kommerziellen Epoxidharzformulierungen, der Firma ISOVOLTA AG (Werndorf, A), auf Reinharzeben zu bestimmen. Die Kennwerte werden mit den oben beschriebenen Prüfmethoden für definierte Einflussfaktoren, wie Nachhärtungseffekte und Feuchtigkeitseinfluss welche auf das Eigenschaftsprofil der Reinharze Einfluss nehmen, ermittelt. Dies geschieht durch Ermittlung und Vergleich der Eigenschaften der Harze mit und ohne Nachhärtung als auch durch eine definierte Feuchteconditionierung. Ergänzend erfolgt die Untersuchung möglicher irreversibler Eigenschaftsveränderungen aufgrund absorbiertes Feuchte durch Prüfung rückgetrockneter Harzprüfkörper. Dieser ermittelte Datensatz charakteristischer Werkstoffeigenschaften auf Reinharzebene ist einerseits Ausgangspunkt für eine systematische Weiterentwicklung und Optimierung der verwendeten Harzformulierungen und andererseits Grundlage für die Beurteilung des Eigenschaftsprofils der entsprechenden Faserverbundwerkstoffe insbesondere hinsichtlich kritischer Eigenschaften wie Druckfestigkeit und Schadenstoleranz die wesentlich von der Polymermatrix mit beeinflusst werden.

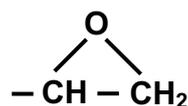
Zusätzlich erfolgt die Charakterisierung der Werkstoffkennwerte durch den monotonen Zugversuch. Die ermittelten Ergebnisse sind für die Berechnung der kritischen Energiefreisetzungsrate  $G_{IC}$  erforderlich.

## 2 GRUNDLAGEN

### 2.1 Epoxidharze

Epoxidharze gehören zu der Gruppe der Duromere die sich bei Betrachtung ihrer molekularen Struktur (Ordnungszustand) durch ihre engmaschige Vernetzung zu anderen Werkstoffgruppen unterscheiden. Aufgrund der hohen Vernetzungsdichte und der dreidimensionalen chemischen Verknüpfung der Makromoleküle sind Duromere unlöslich, nicht schmelzbar, weisen eine hohe Chemikalien- und Wärmeformbeständigkeit, Oberflächenhärte und mechanischen Festigkeit sowie geringe Kriechneigung auf (Lang, 2001; Wörndle, 1996; Flemming et al., 1995).

Bei den Epoxidharzen handelt es sich meist um oligomere Moleküle, die eine oder mehrere sehr reaktionsfähige endständige Epoxidgruppen (s. Abb. 2.1) enthalten. Die mit Abstand am häufigsten verwendeten Matrixharze für Hochleistungsverbundwerkstoffe sind die Epoxidharze (meist Bisphenol A), die unter Umsetzung mit geeigneten polyfunktionellen Härtern wie Aminen, Phenolen oder Säuren in einer Additionsreaktion aushärten. Vom Reaktionsmechanismus her handelt es sich dabei um eine Stufenreaktion, bei der keine niedermolekularen Verbindungen abgespalten werden und so - zumindest teilweise - eine drucklose Härtung möglich ist. Solche Additionsharze weisen meist bessere mechanische und thermische Eigenschaften auf als durch Polymerisation gehärtete. Die Härter wirken hierbei nicht als Katalysator sondern als Reaktionspartner. Deshalb kommt es auf die Einhaltung der genauen Mengenverhältnisse zwischen Harz und Härter an. Zu beachten ist bei EP-Harzen, dass sie Feuchtigkeit aufnehmen und sich dadurch ihre mechanischen Eigenschaften verändern (Michaeli und Wegener, 1990; Wörndle, 1996; Janda, 1990; Ehrenstein und Bittmann, 1997).

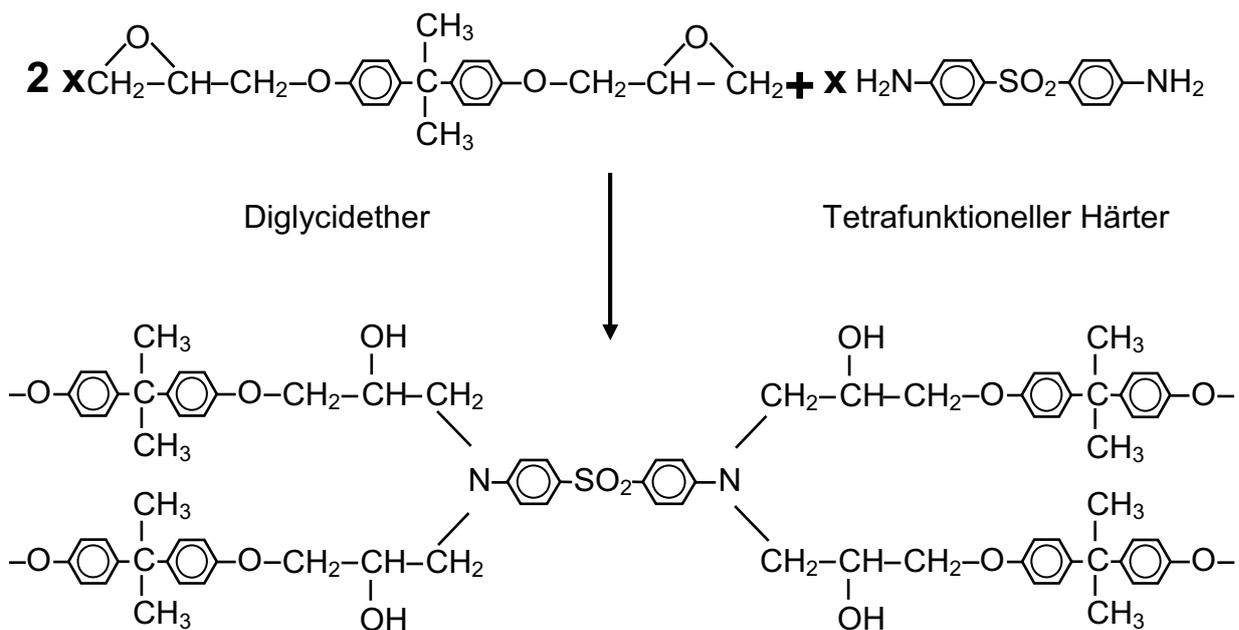


**Abb. 2.1:** Epoxidgruppe (Flemming et al., 2001)

Die Vielfalt der Herstellungsverfahren für EP-Harze beruht auf der hohen Variationsbreite der Ausgangssubstanzen sowie der hohen Reaktionsfähigkeit. Diese endständigen Gruppen reagieren mit wasserstoffspendenden Substanzen

der polyfunktionellen Härter additiv unter Verschiebung des Wasserstoffs zur Ethylenoxidgruppe, so dass eine neue OH-Gruppe im Additionsprodukt entsteht die zu weiteren EP-Reaktionen genutzt werden kann. Die meisten handelsüblichen EP-Harze sind nahezu ausschließlich Umsetzungsprodukte von Bisphenol A (Diphenylolpropan) und Epichlorhydrin, wobei höherfunktionelle Epoxide für Hochtemperaturanwendungen meist Aminophenole, aromatischen Diamine oder Polyphenole erhalten (Lang et al., 1986a; Ehrenstein und Bittmann, 1997; Dominghaus, 1998; Ebeling et al., 1988).

Ein typisches Beispiel für die Härtung von Epoxiden mit Aminen ist in Abb. 2.2 wiedergegeben. Die Reaktion verläuft über die Addition der NH-Gruppe des Härter an die Epoxidgruppen. Im Verlauf der Härtung werden alle Aminoprotonen nacheinander alkyliert und man erhält nach vollständiger Reaktion im Idealfall ein tetrafunktionelles Netzwerk (Lang et al., 1986a).



**Abb. 2.2:** Chemismus eines amingehärteten Epoxidharzes (Lang et al., 1986a) Härtungsverlauf und Verarbeitungsverhalten werden im Wesentlichen durch die Auswahl und Struktur der Komponenten bestimmt. Um eine optimale Aushärtung der Epoxidharze zu gewährleisten können neben den verschiedenen Härtern auch noch andere Zusatzstoffe (Beschleuniger) zugegeben werden. Diese Beschleuniger, die meist auf Basis von Imidazolen und tertiären Aminen bestehen,

bewirken bei den verschiedenen Härtungsmechanismen eine Reduktion der Härtungszeiten (Lang et al., 1986a; Ehrenstein und Bittmann, 1997).

Für manche Anwendungen ist die Viskosität des reinen Harz/Härtergemisches für eine Verarbeitung bei Raumtemperatur zu hoch. Zur besseren Verarbeitbarkeit oder Handhabung kann der Reaktionsharzmasse Lösungsmittel zugegeben werden, was zu einer Verminderung der Viskosität führt. Dabei kommen organische Lösungsmittel, die während der Verarbeitung aus der Epoxidharzmasse entweichen, zur Anwendung (Flemming et al., 1995; Jahn, 1969; Ehrenstein und Bittmann, 1997).

Bei den verwendeten Epoxidharzen handelt es sich um „Warmhärtende“ Systeme die bei höheren Temperaturen aushärten, dabei kommen als Härter aromatische Amine und Säureanhydride in Frage. Die warmgehärteten Epoxidharze zeichnen sich dabei, bei Vergleich mit anderen Systemen (z. B. Kalthärtende), durch bessere mechanische, thermischen, chemische und elektrische Eigenschaften aus. Bei der Verarbeitung der EP-Harzmassen ist es sehr wichtig den Viskositätsverlauf, die exotherme Spitztemperatur und die Härtungszeit genau zu beobachten, da es ansonsten zu thermischen Schädigung oder unvollständigen Aushärtung des Materials kommen kann (Wörndle, 1996; Ebeling et al., 1988).

In dieser Arbeit kommen vorwiegend Bisphenol A Epoxidharze auf Epichlorhydrinbasis (M06), Bisphenol A und Bisphenol F Harzmischungen (M05 und M07) als auch ein bereits abgemischtes lösungsmittelfreies und Elastomermodifiziertes Einkomponentenmaterial (M01) zu Anwendung. Im Gegensatz zu Bisphenol A, welches aus Phenol und Aceton gewonnen wird, entsteht das Bisphenol F durch Kondensation von Phenol und Formaldehyd. Dabei entsteht ein Gemisch von Isomeren und höhermolekularen Kondensationsprodukten (Flemming et al., 1995).

Für die Warmhärtung der Epoxidharzformulierungen M05, M06 und M07 werden aromatische Polyamine verwendet. Diese, mit aromatischen Polyaminen gehärteten Epoxidharze, zeigen gegenüber mit aliphatischen Polyaminen gehärteten Harze in jeder Hinsicht beträchtlich verbesserte Eigenschaften. Es kommt durch den Einbau aromatischer Ringsysteme zu einer Versteifung des

makromolekularen Netzwerkes und dadurch bedingt zu einer Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit (Jahn, 1969).

Der Einsatz von Beschleunigern dient zur Regulierung und Abstimmung der Aushärtungsgeschwindigkeit und -zeit. Dabei kommt es zu einer Vernetzung über Etherbrücken die eine gute chemische und thermische Beständigkeit, jedoch nur eine geringe Flexibilität mit sich bringt (Flemming et al., 1995; Jahn, 1969).

Bestimmte Eigenschaftsanforderungen können durch Beimischung von Modifizierungsmittel realisiert werden. Es tritt, je nach Molekülgröße und Menge der zugesetzten Verbindung, eine so genannte „Weichmachung“ bzw. Flexibilisierung mit gleichzeitiger Herabsetzung des Erweichungspunktes des Formstoffes ein. Der E-Modul von Duromeren ist von der Vernetzungsdichte bzw. vom Vernetzungsgrad und der Beweglichkeit der Netzketten zwischen den Vernetzungsstellen abhängig. Diese Beweglichkeit kann aber durch Einbau von längeren, beweglichen Haupt- und Seitenketten mit flexiblen Strukturelementen (innere Weichmacher) infolge Verminderung der Vernetzungsdichte erhöht werden, wodurch es zu einem Absinken des Moduls, Anstieg der Schlagzähigkeit und Verschiebung des Erweichungsgebietes zu tieferen Temperaturen kommt (Jahn, 1969).

Die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Formteile werden maßgeblich vom Verlauf des Härtungszustandes beeinflusst (Lang, 2001; Wörndle, 1996; Flemming et al., 1995; Janda, 1990; Ehrenstein und Bittmann, 1997). Bei nicht voll ausgehärteten Werkstoffen führt eine anschließende Nachhärtung zu einer fortschreitenden Vernetzungsreaktion welche sich in einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur bemerkbar macht. Des weiteren erhöht sich das Plateau des Speichermodulverlaufs im Temperaturbereich oberhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) und das Peakmaximum des Verlustfaktors (im Glasübergang) liegt bei niedrigeren Absolutwerten (Ehrenstein et al., 2003).

Eine eventuelle Nachhärtung bereits ausgehärteter Epoxidharzwerkstoffe beeinflusst die Eigenschaften jedoch nur unwesentlich. Jedoch kann es durch extrem lange Nachhärtungszeiten oder bei zu hohen Nachhärtungstemperaturen, infolge beginnender Abbauvorgänge, bereits zu einem gewissen Eigenschafts-abfall kommen (Jahn, 1969; Vanlandingham et al., 1999).

Bestimmte Eigenschaften werden in überaus vielfältiger Weise durch die Art der Harze, der Härter und der Harz-Härter-Kombinationen beeinflusst, so dass es sehr schwierig ist, ein allgemein gültiges Eigenschaftsbild zu beschreiben. Generell können folgende Aussagen gemacht werden (Ebeling et al., 1988):

- Je nach Füll- bzw. Verstärkungsstoffen liegt ein sehr hohes mechanisches Eigenschaftsniveau vor,
- Die thermischen Eigenschaften sind gut, hängen aber stark vom Härtingssystem ab,
- Die elektrischen Eigenschaften sind sehr gut,
- Geringe Härtingsschwindung,
- Die Chemikalien- und Witterungsbeständigkeit hängt ebenfalls sehr vom Härtingssystem ab,
- Die Wasseraufnahme ist abhängig von der Härtermenge.

Der Gehalt an absorbierten Wasser beläuft sich dabei für das reine Epoxidharz nach Angaben der Literatur auf 3 bis 10 m-% (Buehler und Seferis, 1999).

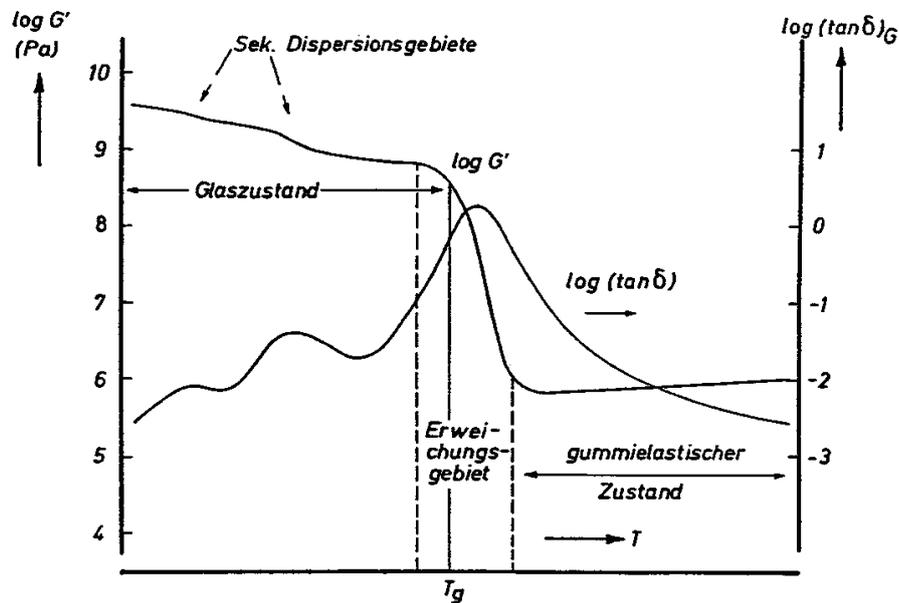
Der Verbund Matrix/Verstärkungsfaser ist bei EP-Harzen wegen des guten Haftvermögens stabil, was einen positiven Einfluss auf die Chemikalien- und Wasserbeständigkeit und damit auch auf das Alterungs- und Langzeitverhalten unter Medieneinfluss hat (Ebeling et al., 1988).

## 2.2 Thermo-mechanische Eigenschaften von duromeren Werkstoffen

Das Werkstoffverhalten der Kunststoffe ist durch die Viskoelastizität, d.h. durch eine ausgeprägte Zeit- bzw. Frequenzabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften gekennzeichnet (Schwarzl, 1990; Grellmann und Seidler, 1998).

Die Erfassung relevanter thermo-mechanischer Kennwertfunktionen wie Speichermodul ( $E'(T)$ ), Schubmodul ( $G'(T)$ ) und mechanischer Verlustfaktor ( $\tan \delta(T)$ ) (s. Abb. 2.3) erfolgt grundsätzlich mit nicht-resonanten dynamisch-mechanischen Analysemethoden. Mit Hilfe solcher Methoden können ausgedehnte Temperaturbereiche messtechnisch abgedeckt werden. Dabei kommen

primär Messungen unter 3-Punkt-Biegebelastung sowie unter dynamischer Torsionsbelastung für Materialien mit hohen Materialsteifigkeiten in Frage (Ehrenstein et al., 2003; Ehrenstein und Bittmann, 1997).



**Abb. 2.3:** Schematischer Verlauf des Schubmoduls  $G'$  und der Dämpfung als Funktion der Temperatur für ein vernetztes Polymer (Schwarzl, 1990).

Eine aufgebrachte mechanische Beanspruchung (Spannung oder Deformation) hat ein entsprechendes werkstoffabhängiges Antwortsignal, Deformation bzw. Spannung, zur Folge. Dieses dient unter Berücksichtigung der Amplitude und Phasenverschiebung zur Berechnung der viskoelastischen Kenngrößen. Der daraus ermittelte komplexe Moduls  $E^*$  ist maßgebend für die Prüfkörpersteifigkeit und wird als Quotient zwischen Spannungs- und Verformungsamplitude bestimmt. Der Betrag des komplexen Moduls lautet:

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \tag{2.1}$$

Für den komplexen Modul  $E^*$  besteht ein Zusammenhang zwischen Speichermodul  $E'$  (Realteil), Verlustmodul  $E''$  (Imaginärteil) und Verlustfaktor  $\tan \delta$  wie folgt:

$$\begin{aligned} |E^*| &= \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2} \\ E'(\omega) &= |E^*| \cdot \cos \delta \\ E''(\omega) &= |E^*| \cdot \sin \delta \\ \tan \delta &= \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \end{aligned} \tag{2.2}$$

Der Speichermodul  $E'$ , maßgebend für die Steifigkeit eines viskoelastischen Körpers, ist proportional zur maximalen elastisch gespeicherten Arbeit während einer Belastungsperiode. Der Verlustmodul  $E''$  entspricht der dissipierten Arbeit während einer Belastungsperiode, die vom Material in Form von z.B. Wärme aufgenommen wird. Er kennzeichnet die bei einer Schwingung nicht mehr wieder gewinnbare, umgewandelte Schwingungsenergie. Der Verlustfaktor  $\tan \delta$  kennzeichnet das Verhältnis zwischen Verlust- und Speichermodul. Dieser wird als ein Maß für die Energieverluste bei einer Schwingung in Bezug auf die wieder gewinnbare Energie benutzt. Der Verlustfaktor charakterisiert die mechanische Dämpfung oder innere Reibung eines viskoelastischen Systems (Ehrenstein, 1999; Ehrenstein und Bittmann, 1997).

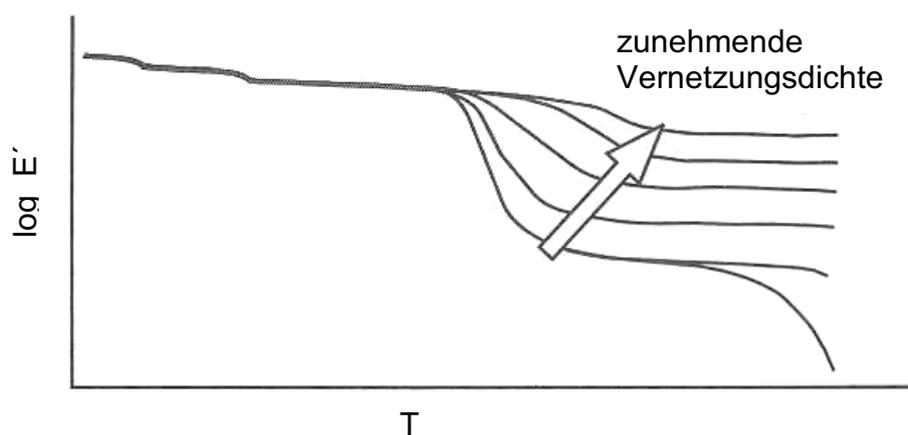
Im Fall der Torsion ist die Bezeichnung „Schubmodul“ nur bedingt richtig, da aufgrund des rechteckigen Probenquerschnittes kein eindeutig ausgebildeter Schubspannungszustand erreicht wird und neben dem Schub in der Torsionsebene die äußere Phase auf Zug und die innere auf Druck belastet wird. Es scheint daher der Begriff „Torsionsmodul“ für angebrachter (Ehrenstein und Bittmann, 1997).

Die viskoelastischen Eigenschaften eines Materials werden ausreichend durch den temperaturabhängigen Verlauf des Speichermoduls und des Verlustfaktors charakterisiert. Auch die Glasübergangstemperatur  $T_g$ , als charakteristischer Werkstoffkennwert kann aus den beiden Kurvenverläufen ermittelt werden (Ehrenstein und Bittmann, 1997).

Das viskoelastische Verhalten kann aufgrund des diskontinuierlichen Verlaufes des Speichermoduls  $E'$  oder  $G'$  in vier charakteristische Bereiche unterteilt werden. Unterhalb der Glasübergangstemperatur liegt das Material im Glaszustand oder energieelastischen Zustand vor welcher, unabhängig vom Ver-

netzungsgrad, durch hohe Modulwerte gekennzeichnet ist. Dieser hohe Modul im energieelastischen Zustand ist bis zur Erweichung relativ temperaturunabhängig. Ursache für die hohen Werte bei niederen Temperaturen ist die Unbeweglichkeit der Moleküle (eingefrorene mikrobrown'sche Bewegungen), diese können den schwingend einwirkenden Belastungen nicht mehr folgen und bleiben daher steif. Bei etwas höheren Temperaturen, jedoch noch im energieelastischen Zustand, treten sekundäre Dispersionsgebiete ( $\beta$ -Relaxation) auf. In diesen Gebieten werden Seitengruppen oder kurze Teile der Hauptkette beweglich und können Konformationsänderungen ausführen die sich in einem Abfall des Moduls (Dispersionsstufe im Modulverlauf) und ein lokales Maximum des mechanischen Verlustfaktors ( $\tan \delta$ ), aufgrund molekularer Reibungsprozesse, äußern. Je ausgeprägter dieser Übergang ist desto schlagzäher ist der Werkstoff. Ist jedoch die Dispersionsstufe kaum sichtbar verhält sich das Material eher spröder (Schwarzl, 1990; Ehrenstein et al., 2003; Jahn, 1969; Michaeli et al., 1992; Grellmann und Seidler, 1998).

Ein höherer Vernetzungsgrad führt zu einer Verlängerung des energieelastischen Zustandes und somit zu einer Verlagerung des Erweichungsbereiches in Richtung höherer Temperaturen (s. Abb. 2.4) (Jahn, 1969; Grellmann und Seidler, 1998; Schwarzl, 1990).



**Abb. 2.4:** Einfluss der Vernetzungsdichte auf die Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls (schematisch) (Grellmann und Seidler, 1998).

Im Glasübergangsbereich erfolgt innerhalb eines engen Temperaturbereiches ein Abfall des Speichermoduls welcher abhängig von der Vernetzungsdichte ist. Dieser Erweichungsbereich, auch als  $\alpha$ -Relaxation bezeichnet, kennzeichnet den

Übergang von einem hartelastischen hin zu einem gummi- oder entropieelastischen Zustand. Bei zunehmender Temperatur tauen die mikrobrown'schen Bewegungen auf und die Molekülabschnitte werden leicht beweglich so dass sie den Belastungen mühelos folgen können. Die Veränderungen im mechanischen Verhalten beim Durchlaufen des Erweichungsgebietes sind enorm. Der Modul sinkt dabei überaus deutlich über mehrere Dekaden (nach Jahn (1969) bis zu drei Dekaden) im Vergleich zum Ausgangswert ab. Der Verlustfaktor durchläuft dabei ein Maximum (mit Maximalwerten). Ein signifikanter Einfluss auf die Glasübergangstemperatur und somit auch auf den Erweichungsbereich ergibt sich in Gebieten sehr niedriger Molekulargewichte, bzw. für sehr hohe Vernetzungsgrade (s. Abb. 2.4) (Schwarzl, 1990; Grellmann und Seidler, 1998).

Nach durchlaufen des Glasübergangsbereiches dominiert Entropieelastizität das mechanische Verhalten im Bereich des gummielastischen Plateaus. Die mikrobrown'sche Bewegung ist voll entwickelt und Gestaltänderungen der Moleküle finden unter dem Einfluss der Wärmebewegung ununterbrochen und gleichzeitig statt. Die mechanische Dämpfung ( $\tan \delta$ ) durchläuft im Gummiplateau ein Minimum (Schwarzl, 1990; Grellmann und Seidler, 1998; Ehrenstein et al., 2003; Michaeli et al., 1992). Der Einfluss des Vernetzungsgrades auf den Modul- und  $\tan \delta$ -Verlauf ist sehr ausgeprägt (s. Abb. 2.4). Ein Ansteigen der Vernetzungsdichte bewirkt einen geringeren Steifigkeitsverlust nach durchlaufen des Erweichungsgebietes was zu höheren Werten des Gummielastischen Zustandes führt. Dies wird durch die eingeschränkte Beweglichkeit der Makromoleküle durch die Vielzahl von Vernetzungsstellen zwischen den einzelnen Molekülketten hervorgerufen (Schwarzl, 1990; Grellmann und Seidler, 1998; Michaeli et al., 1992).

Für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur werden grundsätzlich unterschiedliche zum Teil genormte Auswertungsmethoden verwendet, wobei je nach gewählter Prüf- und Auswertungsmethode signifikante Unterschiede (bis zu 30 °C) in den ermittelten Glasübergangstemperaturen resultieren können (Ehrenstein und Bittmann, 1997).

### 2.3 Bruchmechanische Eigenschaften von duromeren Werkstoffen

Da Duroplaste eher ein sprödes Bruchverhalten aufweisen, sind die Methoden der Bruchmechanik sehr gut auf diesen Werkstofftyp anzuwenden. Die Vernetzungsdichte spielt dabei eine sehr wichtige Rolle, so bewirkt eine Zunahme von Vernetzungsstellen eine Abnahme der Zähigkeit und demzufolge auch kleinere Werte der kritischen Energiefreisetzungsrates  $G_{IC}$  (Retting und Laun, 1991; Retting, 1991; Lang, 2002).

Die linear elastische Bruchmechanik kann zur Charakterisierung von Rissinitiierungs- und Risswachstumsvorgängen dann eingesetzt werden, wenn die sich im untersuchten Material vor der Rissspitze ausbildende plastische Zone klein im Vergleich zu signifikanten Geometrieabmessungen bleibt (Hahn, 1976; Kanninen und Popelar, 1985; Broek, 1987; Anderson, 1995). Als Parameter für die Beschreibung der Belastungssituation an der Rissspitze dient entweder der Spannungsintensitätsfaktor  $K$  oder die Energiefreisetzungsrates  $G$ . Da alle Untersuchungen bei Rissöffnung unter reiner Zugbelastung (Modus I) durchgeführt wurden, wird nur diese Rissöffnungsart behandelt.

Der Spannungsintensitätsfaktor  $K$  beschreibt das Spannungsfeld vor der Rissspitze eines elastisch verformten Körpers. Da sich die Form der Spannungsverteilung vor der Rissspitze unabhängig von der Lasthöhe immer gleich ausbildet, genügt es, die Intensität der Verteilung zu charakterisieren, bei weitgehend linear-elastischer Verformung bis zum Bruch (Anderson, 1995; Kausch, 1987). Der kritische Spannungsintensitätsfaktor  $K_{IC}$  ist unter der Bedingung des ebenen Dehnungszustandes (EDZ) durch den Beginn der instabilen Ausbreitung eines zunächst ruhenden Risses beim Erreichen eines kritischen Wertes definiert. Dieser  $K_{IC}$ -Wert, auch als Riss- oder Bruchzähigkeit bezeichnet, ist eine Materialkonstante und unabhängig von der Probengröße und -geometrie (Schmiedel, 1992; Anderson, 1995; Retting und Laun, 1991).

Ausgangspunkt für die energetische Betrachtungsweise ist die verrichtete Arbeit, welche als elastische Energie im Material gespeichert wird. Erreicht die aufgebrachte Kraft dabei einen kritischen Wert, welcher zum Bruch führt, so ist auch noch Energie zur Bildung einer neuen Rissoberfläche im Material notwendig (Blumenauer und Pusch, 1987; Pascault et al., 2002). Die Energiefreisetzungsrates

G definiert sich als die Änderungsrate der potentiellen Energie mit der Bruchfläche. Überschreitet G einen kritischen Wert  $G_{IC}$  (kritische Energiefreisetzungsrates) so breitet sich der Riss aus (Crawford, 1987; Pascault et al., 2002).

Beide Betrachtungsweisen - die über die Energie und über die Kraft - sind im linearem Fall gleichwertig und ihre kritischen Werte ineinander umrechenbar, da Elastizitätsmodul, Bruchspannung und Bruchenergie im linearen Fall nicht unabhängig voneinander sind. Es ist jedoch empfehlenswert diese Querkorrelation nur im linearen Fall zu verwenden, denn schon durch geringe Nichtlinearitäten können große Ungenauigkeiten entstehen (Hahn, 1976; Grellmann und Seidler, 1998; Pascault et al., 2002).

Die Bestimmung der kritischen Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  und der kritischen Energiefreisetzungsrates  $G_{IC}$  kann unter Verwendung der Maximalkraft  $F_{max}$  der Kraft-/Deformationskurve erfolgen. Diese wird bei der Belastung eines Prüfkörpers mit Anfangsriss bis zum Bruch aufgezeichnet. Für die Auswertung wurden folgende Gleichungen verwendet:

$$K_{IC} = \frac{F_{max}}{B \cdot \sqrt{W}} \cdot f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (2.3)$$

$$G_{IC} = \frac{(1 - \mu^2)}{E_t} \cdot K_{IC}^2 \quad (2.4)$$

wobei

$K_{IC}$ .....kritische Risszähigkeit [MPa\*m<sup>1/2</sup>]

$G_{IC}$ ..... kritische Energiefreisetzungsrates [kJ/m<sup>2</sup>]

a.....Anfangsrisslänge [m]

W.....Prüfkörperbreite [m]

$\mu$ .....Querkontraktionszahl [-]

B.....Prüfkörperdicke [m]

$E_t$ .....Zugmodul [MPa]

$f\left(\frac{a}{W}\right)$ ...Korrekturfunktion [-]

bedeuten.

Bei der Berechnung der kritischen Bruchzähigkeit wird die Endlichkeit des Prüfkörpers durch einen Korrekturfaktor ( $f$ ) berücksichtigt, welcher den Geometriefaktor ( $W$ ) und die Risslänge ( $a$ ) in einer Funktion  $f(a/W)$  vereinigt.

#### **2.4 Feuchtigkeitseinfluss auf die mechanischen Eigenschaften duromerer Werkstoffe**

Das vergleichsweise stark ausgeprägte Feuchteaufnahmevermögen von Epoxidharzen und die damit verbundene Änderung des mechanischen Eigenschaftsprofils ist für den praktischen Einsatz von Verbundwerkstoffen von Bedeutung (Wörndle, 1996).

Die Auswahl eines Epoxidharzes für die Herstellung von Verbundwerkstoffen spielt daher eine signifikante Rolle für das Feuchteaufnahmeverhalten des sich daraus ergebenden Bauteils. Im allgemeinen absorbieren Harztypen mit geringer Verzweigungsdichte größere Mengen Wasser als jene Systeme mit einer hohen Dichte. Ebenfalls spielt die Wasser-Affinität des Harzes und das Vorhandensein von molekülgroßen Hohlräumen, die durch die polymere Struktur, der Morphologie und der Quervernetzungsdichte des Harzes beeinflusst werden eine wichtige Rolle (Nogueira et al., 2001; Buehler und Seferis et al., 1999).

Die Polymer-Wasser-Affinität ergibt sich aus der Präsenz von Stellen mit stark polaren Hydroxylgruppen, welche bei der Reaktion der Epoxidringöffnung entstehen und entlang der Polymerkette zu finden sind. Diese polaren Hydroxylgruppen besitzen eine gewisse räumliche Freiheit und können so Wasserstoffbrückenbindungen mit nahe liegenden gleichen Segmenten oder polaren Wassermolekülen eingehen. Letzteres führt zu einem Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen in der Polymerkette und als Folge zu einer Veränderung der molekularen Struktur, entsprechend der momentanen Feuchte. Dies resultiert in einer Verschiebung des Glasüberganges zu niederen Temperaturen und zu einer Veränderung der Abmessungen (Vanlandingham et al. (1999)).

Die Diffusion von Feuchtigkeit in das Material wird durch die thermische Bewegung, sowie durch Fremdstoffe (organische Salze) die durch die unterschiedlichen Herstellungsverfahren eingebracht werden, beeinflusst. Es

genügen oft schon Spuren von hygroskopischen Fremdstoffen um einen erkennbaren Unterschied in der Feuchteaufnahme zu erkennen (Colombini et al., 2002; Buehler und Seferis, 1999; De´Nève und Shanahan, 1993).

Nach Colombini et al. (2002) werden für EP-Harzsysteme folgende Wasser-sorptionsmechanismen als möglich erachtet:

- Hauptauflösung von Wasser im polymeren Netzwerk. Wassermoleküle werden physikalisch innerhalb des Harzmoleküles eingebunden.
- Feuchteaufnahme an der Materialoberfläche durch so genannte Netzwerk-hohlräume, die den hohen Anteil des freien Volumens des Glaszustandes definieren. Wassermoleküle binden sich nicht innerhalb der Harzmoleküle an, sondern werden lediglich physikalisch an der inneren Oberfläche der Hohlräume und Mikrokavitäten im Netzwerk angelagert, solange bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde.
- Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den hydrophilen Gruppen des Polymers, wie Hydroxyl- oder Amingruppen und der Wassermoleküle.

Das in einem Epoxidverbund existierende H<sub>2</sub>O kann in zwei Arten unterteilt werden. Zum Ersten in das „freie“ ungebundene Wasser, welches die Mikro-hohlräume des Netzwerkes füllen und Zweitens das „gebundene“ Wasser welches in fester Wechselwirkung mit den polaren Segmenten des Polymers steht (Colombini et al., 2002; Zhou und Lucas, 1998a; Zhou und Lucas, 1998b).

Der Feuchteinfluss auf den Werkstoff ist in Abhängigkeit des jeweiligen Temperaturmessbereiches zu betrachten. Dieser äußert sich in einer erhöhten Segmentbeweglichkeit, vergleichbar mit einem „Weichmachereffekt“ und führt zu einer Verringerung der Glasübergangstemperatur. Andererseits lässt sich im Nieder- und Tieftemperaturbereich ein Ansteigen des Speichermodulwertes beobachten, der aufgrund einer eingeschränkten Beweglichkeit kurzer Ketten-segmente entsteht (Antiplastifiziereffekt). Bei feuchten Proben liegt der Modul im Tieftemperaturbereich durch den Antiplastifiziereffekt höher, doch fällt dieser im Gegensatz zu trockenen Proben ab. Ab einer Temperatur um 100 °C sinkt der Modul verstärkt ab, was auf das Austreten des Wassers (Desorption) zurückgeführt werden kann. Dieser Effekt überlagert den Glasübergang, dessen

scheinbarer Anfang nicht eindeutig ausgewertet werden kann. Die meisten wissenschaftlichen Erkenntnisse über den Wassereinfluss wurden im Bereich des Glasüberganges (Erweichungsbereich) gewonnen. In diesem Temperaturbereich lassen sich zunehmend Umlagerungen oder Rotationsbewegungen der Kettensegmente, so genannte Weichmacher- bzw. Plastifiziereffekte, beobachten. Der Speichermodul- und mechanische Dämpfungsverlauf ( $\tan \delta$ ) sowie der Glasübergang verschieben sich hin zu niederen Temperaturbereichen, die Bruchdehnung und Schlagzähigkeit nehmen jedoch zu (Ehrenstein et al., 2003; Ehrenstein und Bittmann, 1997; Ehrenstein, 1999; Baschek et al., 1998).

Durch die Weichmacherwirkung des Wassers kommt es im Falle des elastomermodifizierten Materials zu einem duktilen Verhalten. Das System zeigt ein ausgeprägtes nichtlineares Verhalten der Kraft-/Dehnungskurve, welches durch die Zugabe von Elastomeren verstärkt wird und zusätzlich den Ursprungs-Modul reduziert. Dabei sind für modifizierte Systeme folgende Versagensphänomene verantwortlich (Flemming et al., 1995):

- Bildung von Mikrorissen CRAZING
- Bildung von Hohlräumen um die eingelagerten Elastomerpartikel VOIDING
- Bildung von Scherbändern und -zonen SHEARBANDING

Die Literatur kommt laut Flemming et al. (1995) zu unterschiedlichen Ansichten über die Verantwortlichkeit der Versagensphänomene für das Zähigkeitsverhalten. So werden einerseits „voiding“ und „shearbanding“ und andererseits „crazing“ als Risszähigkeitsmechanismen angesehen.

Für die Auswertung der nichtlinearen Kraft-/Dehnungskurve des duktilen Werkstoffes können verschiedene Kraftwerte bestimmt werden, im Gegensatz zu einem spröden Bruchverhalten wo nur ein genau definierter Wert ermittelt werden kann. Um eine Vergleichbarkeit der Materialien dennoch gewährleisten zu können erfolgt die Berechnung der „scheinbaren Bruchzähigkeit“  $K_{IC \text{ apparent}}$  (nach Glg. 2.3) und der „scheinbaren Energiefreisetzungsrates“  $G_{IC \text{ apparent}}$  (nach Glg. 2.4) anhand der maximalen Kraft  $F_{\text{max}}$ .

### 3 EXPERIMENTELLES

#### 3.1 Werkstoffe, Werkstoffzustände und Nomenklatur

Die systematische Werkstoffcharakterisierung wurde an 4 bereits im Einsatz befindlichen Epoxidharzformulierungen der Fa. ISOVOLTA, Österreich durchgeführt. Die einzelnen Reinharztypen mit Angaben zur projektbezogenen und firmeninternen Bezeichnung, Lieferform sowie die in dieser Diplomarbeit verwendeten Kurzbezeichnungen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

**Tabelle 3.1:** Untersuchte EP-Standardharze Angaben zur projektbezogenen und firmeninternen Bezeichnung, Lieferzustand sowie der in der Diplomarbeit verwendeten Kurzbezeichnung.

Kurz-bez.	Firmeninterne Bezeichnung	Lieferform
<b>M01</b>	Isobond BIMA II	Reaktive Reinharzformulierung
<b>M05</b>	Epomid FN	Einzelkomponenten: Harz, Härter und Beschleuniger
<b>M06</b>	Epolack 1069	Einzelkomponenten: Harz, Härter und Beschleuniger
<b>M07</b>	Epomid FT	Einzelkomponenten: Harz, Härter und Beschleuniger

Dabei handelt es sich bei dem Werkstoff M01 (Isobond BIMA II) um eine elastomermodifizierte lösungsmittelfreie Epoxidharzformulierung, die als vorab gemischte reaktive Reinharzformulierung zur Verfügung gestellt wurde. Die restlichen Werkstoffe M05 (Epomid FN), M06 (Epolack 1069) und M07 (Epomid FT) liegen im Gegensatz dazu nicht im abgemischten Zustand, sondern als Einzelkomponenten vor. Diese werden im Unterschied zu M01 erst direkt vor der Plattenherstellung in den einzelnen Mengenverhältnissen abgemischt. Bei M05 und M07 handelt es sich jeweils um ein Bisphenol A - Bisphenol F Epoxidharzgemisch welches mit einem entsprechenden Diamidhärter (mit Antitackmittel) und Beschleuniger aushärtet, wobei sich die beiden Materialien durch ihre Mischungsverhältnisse unterscheiden. Der Werkstoff M06 wird durch die Aushärtung eines Bisphenol A Epoxidgrundharzes durch Zugabe eines speziellen aromatischen Diaminhärter und eines Beschleunigers hergestellt und unterscheidet sich so von den beiden vorherigen Harzformulierungen.

Die bereitgestellten Harzformulierungen wurden im ausgehärteten Zustand (1. Härtungsstufe) sowie im nachgehärteten Zustand untersucht. Weiters wurden die Werkstoffe bei definierten Konditionierungszuständen (Trocken-, Feucht- und rückgetrockneter Zustand) geprüft. Im Folgenden sind die untersuchten Werkstoff- und Konditionierungszustände mit Angaben der Kurzbezeichnung in Klammern aufgelistet:

- **Werkstoffzustand 1 (WZ1):** Härtung wie unter Abschnitt 3.2 beschrieben. Anschließend erfolgt die Trocknung im Wärmeschrank bei 70 °C für 24 Stunden und darauf die Lagerung in einem Exsikkator bei 23 °C bis Prüfbeginn.
- **Werkstoffzustand 2 (WZ2):** Bei Probekörpern die für den Werkstoffzustand WZ2 konditioniert wurden erfolgte vor dem Trocknen der Proben eine isotherme Nachhärtung wie folgt:
  - M01: 130 °C / 60 min
  - M05: 160 °C / 60 min
  - M06: 220 °C / 60 min
  - M07: 160 °C / 60 min
- **Trockenzustand (T):** Für den Trockenzustand (T) wurden die Probekörper im Wärmeschrank bei 70 °C für 24 Stunden getrocknet und anschließend in einem Exsikkator bei 23 °C bis zur Prüfung gelagert.
- **Feuchtzustand (F):** Für den Feuchtzustand (F) wurden die Prüfkörper nach einer 24stündiger Vortrocknung bei 70 °C in einem Behälter mit destilliertem Wasser bei 70 °C über einen Zeitraum von 10 Tagen ausgelagert.
- **Rückgetrockneter Zustand (R):** Die Rücktrocknung (R) der feuchten Probekörper erfolgte im Vakuumtrockenschrank bei 70 °C bis Gewichtskonstanz.

Für die Charakterisierung des Feuchteaufnahme- und Feuchteabgabeverhaltens wurden DMA-Prüfkörper (s. Abschnitt 3.3.2) verwendet. Die Parameter für die Feuchtauslagerung sind an Literaturangaben (Lang et al., 1987a; Lang et al.,

1988) orientiert. Die Probekörper wurden in einem verschließbaren Glasbehälter, gefüllt mit einer definierten Mindestmenge an destilliertem Wasser (Angaben nach ISO 62:1999 (E)), in einem Wärmeschrank konditioniert. Mit der Bestimmung des Trockengewichtes unmittelbar vor Beginn der Auslagerung sowie der Feuchtgewichte während der Wasserlagerung konnte das Feuchteaufnahmeverhalten für die Werkstoffzustände WZ1 und WZ2 der untersuchten Epoxidharze entsprechend Gleichung 3.1 ermittelt werden. Die zeitlichen Abstände und die Durchführung der Gewichtsmessung während der Konditionierung erfolgten in Anlehnung an die ISO 62:199 (E).

Für die Berechnung der relativen Feuchte wird die Formel 3.1 angewandt:

$$F_{rel} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

wobei

$F_{rel}$  .....relativen, prozentualen Feuchteanteil im Werkstoff, [m-%]

$m_1$  .....Gewicht des Trockenzustandes, [g]

$m_2$  .....Gewicht nach der Konditionierung (Feuchtgewicht), [g]

bedeuten.

Für die Bestimmung des Feuchteabgabeverhaltens wurde die abgegebene Feuchtemenge der untersuchten Epoxidharze nach Rücktrocknung im Vakuum-trockenschrank durch Rückwägen der Prüfkörper zu definierten Zeiten gemessen. Die entsprechenden relativen Feuchteanteile wurden ebenfalls nach Gleichung 3.1 berechnet.

### 3.2 Harzplattenherstellung

Die zur Verfügung gestellten Epoxidharzsysteme wurden entweder in Form einer lösungsmittelfreien Harzmischung (M01) oder als Einzelkomponenten bestehend aus Harz, Härter und Beschleuniger (M05, M06, M07) geliefert. Die Einzelkomponenten der Harzformulierungen M05, M06 und M07 wurden am Institut für Chemie der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben abgemischt. Eine Ausnahme bildet der Epoxidharzwerkstoffe Isobond BIMA II (M01) welcher schon als reaktive Harzmischung geliefert wurde. Die jeweils für die verschiedenen

Harztypen abgestimmte Methodik zur Fertigung homogener Harzmischungen wurde in Bezug auf Rührzeit und Rührtemperatur so abgestimmt, dass einerseits eine ausreichend niedrige Harzviskosität (Reinharze bei 60 °C bis 80 °C gerührt) für die Erstellung einer homogenen Mischung vorlag und andererseits es zu keiner frühzeitigen Aushärtung des Harzes kommen konnte (s. Tabelle 3.2).

**Tabelle 3.2:** Auflistung der einzelnen Verfahrensschritte bei der Herstellung von reaktiven Harzformulierungen aus den bereitgestellten Komponenten.

Werkstoff	Verfahrensschritte
<b>M05</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Rühren des Basisharzes (45 min bei 90°C)</li> <li>2. Einrühren des Härters (60 min bei 90°C)</li> <li>3. Einrühren des Beschleunigers (45 min bei 90°C)</li> <li>4. Entgasen im Vakuumtrockenschrank (30 min bei 80°C)</li> </ol>
<b>M06</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Rühren des Basisharzes und des Härters (45 min bei 100°C)</li> <li>2. Einrühren des Beschleunigers (90 min bei 100°C)</li> <li>3. Entgasen im Vakuumtrockenschrank (30 min bei 100°C)</li> </ol>
<b>M07</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Rühren des Basisharzes (45 min bei 90°C)</li> <li>2. Einrühren des Härters (60 min bei 90°C)</li> <li>3. Einrühren des Beschleunigers (45 min bei 90°C)</li> </ol>

Um die durch den Rührvorgang in die Harzformulierungen eingebrachte Luft zu entfernen und eine nachträgliche Blasenbildung in den Harzplatten zu vermeiden, wurden die Harzformulierungen M05, M06 und M07 nachträglich in einem Vakuumschrank (VD 23, Fa. Binder, Tuttlingen, D) bei einer Temperatur von 80 °C bzw. 100 °C (s. Tabelle 3.2) entgast.

Nach Durchführung der für die einzelnen Werkstoffe spezifischen Arbeitsschritte wurden die flüssigen Harzformulierungen entweder mittels eines aus silikonbeschichtetem Trägerpapier gefertigten Trichters (M01) in plattenförmige Aluminiumformen gefüllt oder jene Harze mit höherer Viskosität wie M05, M06 und M07 direkt auf eine Hälfte der Form gegossen. Anschließend wurde die Deckplatte aufgesetzt und die Form in einem Plattenabstand von 4 mm

verschraubt. Zusätzlich diente ein O-Ring bestehend aus Nitril-Butadien-Rubber (NBR) mit einer Dicke von 4 mm als seitliche Begrenzung (s. Abb. 3.1). Der gesamte Füllvorgang erfolgte bei einer Temperatur des Harzes sowie der Form von 80 °C. Zur besseren Entformbarkeit der ausgehärteten Harzplatten wurde silikonbeschichtetes Trennpapier verwendet.

**Tabelle 3.3:** Temperaturprogramme zur Aushärtung der bereitgestellten Harzformulierungen.

Werkstoffe	Isotherme Haltestufen: Temperatur / Dauer
M01	Stufe 1: 110 °C / 45 min Stufe 2: 130 °C / 30 min
M05	Stufe 1: 90 °C / 150 min Stufe 2: 100 °C / 30 min Stufe 3: 130 °C / 30 min
M06	Stufe 1: 150 °C / 100 min Stufe 2: 160 °C / 80 min Stufe 3: 200 °C / 30 min
M07	Stufe 1: 90 °C / 130 min Stufe 2: 100 °C / 30 min Stufe 3: 130 °C / 60 min



**Abb. 3.1:** Offene Aluminiumform mit Distanzschrauben und gehärteter Harzplatte inklusive O-Ring.

Die gefüllten Aluminiumformen mit den Abmessungen 250 x 250 x 4 mm wurden anschließend in den auf 60 °C vorgeheizten Umluftofen (UT 5042 E, Fa. Heraeus, Wien, A) eingebracht und die Temperatur im Ofen auf die jeweilige Starttemperatur der Härtung erhöht. Der Härtungsprozess selbst erfolgte für jede Harzformulierung in unterschiedlichen isothermen Stufen (s. Tabelle 3.3).

### 3.3 Prüfprogramm

Für die Ermittlung der Schlüsseigenschaften der einzelnen Epoxidharztypen, wurde zunächst das in Tabelle 3.4 zusammengefasste Prüfprogramm ausgearbeitet.

**Tabelle. 3.4:** Prüfprogramm zur Bestimmung der Schlüsseigenschaften von Epoxidharzwerkstoffen.

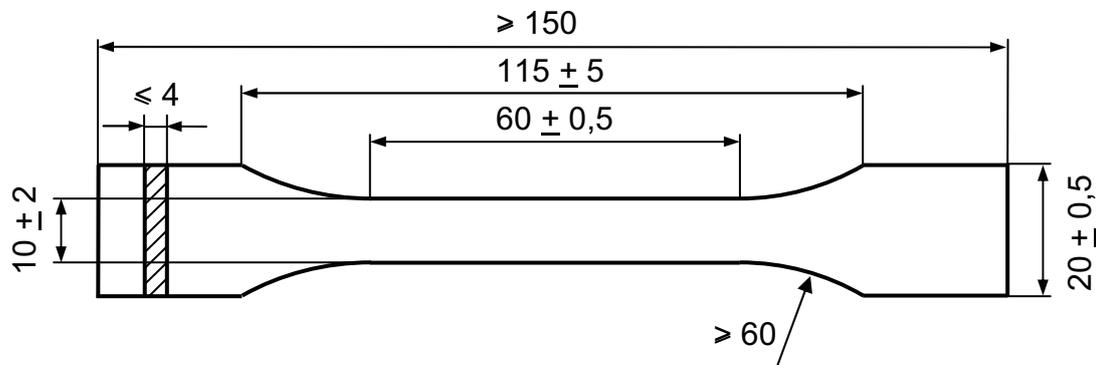
Untersuchungen	Wesentliche Kenngrößen	Prüfparameter	Werkstoffzustände
<b>1. MONOTONE ZUGVERSUCH H</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>E-Modul <math>E_t</math></li> <li>Querkontraktionszahl <math>\mu</math></li> <li>Zugfestigkeit <math>\sigma_M</math></li> <li>Bruchdehnung <math>\varepsilon_B</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><u>Temperatur:</u> 23 °C</li> <li><u>Geschw.:</u> 1 mm/min</li> </ul>	WZ1, WZ2, T, F
<b>2. Dynamisch-mechanische Untersuchung (DMA)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>dyn. Speichermodul <math>E'(T)</math></li> <li>dyn. Schubmodul <math>G'(T)</math></li> <li>mech. Verlustfaktor <math>\tan \delta(T)</math></li> <li>Glasübergangstemp. <math>T_g</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><u>Frequenz:</u> 1 Hz</li> <li><u>Heizrate:</u> 2 K/min</li> <li><u>Temp. Bereich:</u> -60 bis 220 °C bzw. 280 °C</li> </ul>	WZ1, WZ2, T, F, R
<b>3. Bruchm. Untersuchung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>kritischer Spannungsintensitätsfaktor <math>K_{IC}</math></li> <li>kritische Energiefreisetzungsrate <math>G_{IC}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><u>Temperatur:</u> 23 °C</li> <li><u>Geschw.:</u> 5 mm/min</li> </ul>	WZ1, WZ2, T, F

Die Fertigung der sämtlicher Standardprüfkörper erfolgte in zwei Schritten, wobei zunächst die Außenkonturen der Probekörper mit einer Kreissäge (KSW7, Fa. Bäumler, Böbingen, D) aus der Harzplatte herausgeschnitten wurden und an-

schließlich die Feinbearbeitung mit einer Universalfräsmaschine (FP3, Deckel, Bielefeld, D) durchgeführt wurde.

### 3.3.1 Monotoner Zugversuch

Die Zugversuche wurden auf einer Zug/Druck-Universalprüfmaschine vom Typ INSTRON 4505 (Fa. INSTRON LIMITED; High Wycombe, UK) unter Normklima (23 °C, 50 % rel. Feuchte) durchgeführt. Die Bestimmung der Zugeigenschaften erfolgte nach ISO 527-2 (Plastics - Determination of tensile properties) unter Verwendung von Schulterstäben des Typs 1B (s. Abb. 3.2) die aus den gehärteten Reinharzplatten herausgefräst wurden.



**Abb. 3.2:** Abmessungen eines Schulterstabes (Angaben in mm).

Die Messung der Längsdehnung erfolgte mittels eines Extensometers der Fa. INSTRON (Typ: 2620-603, Messlänge: 50 mm, Messbereich: 25 mm). Um ein sattes und rutschfreies Aufliegen sicherzustellen wurde die Fixierung des Extensometers an der Probe mittels Gummibänder vorgenommen. Innerhalb der Messlänge des Längsdehnungsaufnehmers sorgte ein quer dazu auf die Probe geklemmter Dehnungsaufnehmer der Fa. INSTRON (Typ: 2640-007, Messlänge: 12,5 mm, Messbereich: 1 mm) für die simultane Messung der Querdehnung. Mit Hilfe der Dehnungswerte wurde die Querkontraktionszahl  $\mu$ , welche durch das negative Verhältnis der Querdehnung in Breitenrichtung  $\varepsilon_q$  zur Längsdehnung  $\varepsilon$  definiert ist, bestimmt.

Die Prüfgeschwindigkeit zur Bestimmung der angeführten Zugkennwerte betrug 1 mm/min und 5 mm/min für den Werkstoff M01 im Feuchtzustand aufgrund des duktilen Werkstoffverhaltens. Um die Vergleichbarkeit der Modul- und Querkontraktionswerte zu gewährleisten wurde der Werkstoff M01 im Feuchtzustand

bis zu einem Längsdehnungsbereich von 0,25 % mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min geprüft, anschließend erfolgte die Umschaltung auf 5 mm/min.

Folgende Zugeigenschaften wurden ermittelt:

$E_t$ .....Elastizitätsmodul aus dem monotonen Zugversuch [MPa]

$\mu$ .....Querkontraktionszahl [-]

$\sigma_M$ .....Zugfestigkeit [MPa]

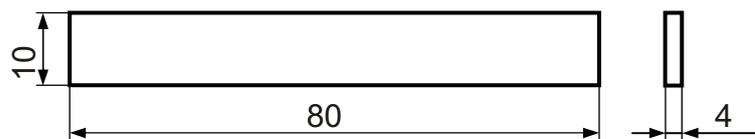
$\varepsilon_B$ .....Bruchdehnung [%]

### 3.3.2 Dynamisch-mechanische-Analyse (DMA)

Für die Bestimmung der temperaturabhängigen Verläufe von E-Modul und Schubmodul wurden DMA-Untersuchungen unter Biege- als auch Torsionsbelastung durchgeführt. Dabei kommen nicht-resonante Methoden der DMA zum Einsatz, die in Anlehnung an die betreffenden Teile der Prüfnorm ISO 6721 (Plastics - Determination of dynamic mechanical properties) durchgeführt wurden:

- Teil 5: Biegeschwingung
- Teil 7: Torsionsschwingung

Für beide Prüfmethoden wurden stabförmige Prüfkörper mit den Abmessungen Breite: 10 mm, Dicke: 4 mm und Länge: 80 mm (Biegung) bzw. 60 mm (Torsion) verwendet (s. Abb. 3.3).



**Abb. 3.3:** Abmessungen eines DMA-Prüfkörpers (Angaben in mm).

Folgende thermo-mechanischen Kennwerte bzw. Kennwertfunktionen wurden ermittelt:

$E'(T)$ ,  $G'(T)$ ..... dynamischer  $E'$ -Modul (Speichermodul) bzw.  $G'$ -Modul (Schubmodul) in Abhängigkeit von der Temperatur unter DMA-Biegebelastung [MPa]

$\tan \delta(T)$ .....mechanischer Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur

Daraus ermittelt werden die Kennwerte (Schlüsselkennwerte):

$E'_{-60^\circ\text{C}}$  ..... dyn.  $E'$ -Modul aus DMA unter Biegebelastung bei  $-60^\circ\text{C}$  [MPa]

$E'_{23^\circ\text{C}}$  ..... dyn.  $E'$ -Modul aus DMA unter Biegebelastung bei  $23^\circ\text{C}$  [MPa]

$G'_{-60^\circ\text{C}}$  ..... dyn.  $G'$ -Modul aus DMA unter Torsionsbelastung bei  $-60^\circ\text{C}$  [MPa]

$G'_{23^\circ\text{C}}$  ..... dyn.  $G'$ -Modul aus DMA unter Torsionsbelastung bei  $23^\circ\text{C}$  [MPa]

$T_{g,B}$  ..... Glasübergangstemperatur aus DMA unter Biegebelastung [ $^\circ\text{C}$ ]

$T_{g,T}$  ..... Glasübergangstemperatur aus DMA unter Torsionsbelastung [ $^\circ\text{C}$ ]

Die Glasübergangstemperaturen ( $T_{g,B}$  und  $T_{g,T}$ ) wurden als Onsetwerte des  $E'$ - bzw.  $G'$ -Modulabfalles im Haupterweichungsbereich bestimmt (s. Studienarbeit Schwarz, 2003)

Die DMA-Messungen unter 3-Punkt-Biegebelastung wurden unter folgenden Prüfbedingungen durchgeführt:

- Prüfgerät: DMA861<sup>e</sup> (Fa. Mettler-Toledo Ges.m.b.H., Schwerzenbach, CH)
- Prüffrequenz: 1 Hz
- Temperaturbereich:  $-60$  bis  $220^\circ\text{C}$  bzw.  $280^\circ\text{C}$
- Aufheizrate: 2 K/min

Die weiteren Prüfparameter wurden unter Berücksichtigung folgender Randbedingungen ausgewählt:

- Messung im linear-viskoelastischen Bereich
- konstante Einspannverhältnisse über die gesamte Versuchsdauer
- stabile und reproduzierbare Messung über gesamten Temperaturbereich

Durch die Wahl der dynamischen Wegamplitude von  $50\ \mu\text{m}$  und einer dyn. Kraftamplitude von 2 N wurden die Versuche vom Start bis zu Erweichungstemperatur bei einer konstanten Vorspannkraft von 6 N gesteuert.

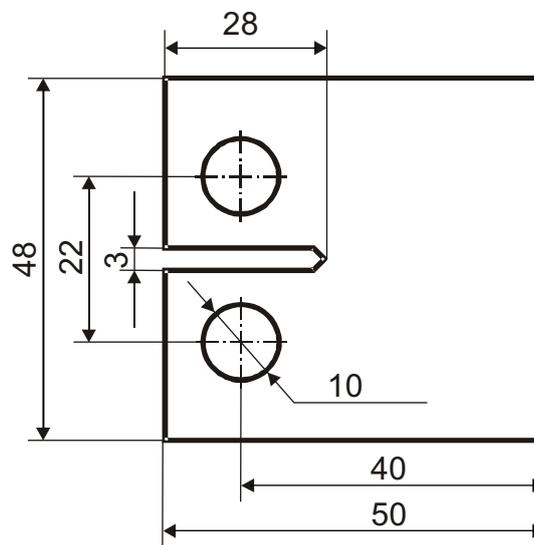
Die DMA-Messungen unter Torsionsbelastung wurden unter folgenden Prüfbedingungen durchgeführt:

- Prüfgerät: RDA700 (Fa. Rheometrics, Piscataway, USA)
- Prüffrequenz: 1 Hz

- Temperaturbereich: -70 bis 200 °C bzw. 250 °C
- Aufheizrate: 2 K/min
- Auslenkung:  $5 \cdot 10^{-4}$  rad

### 3.3.3 Bruchmechanische Untersuchung

Die bruchmechanischen Untersuchungen wurden auf einer servohydraulischen Prüfmaschine vom Typ MTS 831 (Fa. MTS Systems Corporation, Minneapolis, USA) unter Verwendung von Kompaktzugprüfkörpern (CT-Prüfkörper s. Abb. 3.5) mit vertikaler Krafteinleitung durchgeführt. Die Prüfungsgeschwindigkeit betrug 5 mm/min wobei die Prüfungen zu je 5 Einzelmessungen im Normklima (23 °C, 50 % rel. Feuchte) durchgeführt wurden.



**Abb. 3.5:** Abmessungen eines CT-Prüfkörpers (Angaben in mm).

Die Bestimmung der kritischen Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  und der kritischen Energiefreisetzungsrate  $G_{IC}$  erfolgte in Anlehnung an die Norm ASTM E399-90 (Standard Test Method for Plane Strain Fracture Toughness of Metallic Materials), unter Verwendung der Maximalkraft  $F_{max}$  der Kraft-Deformationskurve. Folgende Gleichungen (3.2 und 3.3) wurden für die Auswertung herangezogen.

$$K_{IC} = \frac{F_{max}}{B\sqrt{W}} f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (3.2)$$

Die Berechnung der kritischen Energiefreisetzungsrate  $G_{IC}$  erfordert zusätzlich zu den Ergebnissen der bruchmechanischen Untersuchung noch Daten aus dem

monotonen Zugversuch. Bei diesen Werten handelt es sich um den E-Modulwert ( $E_t$ ) und die Querkontraktionszahl ( $\mu$ ) der verschiedenen Reinharzformulierungen.

$$G_{IC} = \frac{(1 - \mu^2) K_{IC}^2}{E_t} \quad (3.3)$$

wobei

$K_{IC}$ .....kritische Risszähigkeit [ $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ]

$G_{IC}$ ..... kritische Energiefreisetzungsrate [ $\text{kJ}/\text{m}^2$ ]

$a$ .....Anfangsrisslänge [m]

$W$ .....Prüfkörperbreite [m]

$\mu$ .....Querkontraktionszahl [-]

$B$ .....Prüfkörperdicke [m]

$E_t$ .....Zugmodul [MPa]

$f\left(\frac{a}{W}\right)$ ..Korrekturfunktion [-]

bedeuten.

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Werkstoffcharakterisierung für die untersuchten Epoxidharztypen M01, M05, M06 und M07 dargestellt. Es sind dies einerseits Ergebnisse der Basischarakterisierung der Werkstoffe, die das Feuchteaufnahme- und Feuchteabgabeverhalten sowie die Zugeigenschaften der untersuchten Epoxidharze zeigen. In weiterer Folge werden die Schlüsseleigenschaften der Werkstoffe wie dyn. Speicher- bzw. dyn. Schubmodul ( $E'$ - bzw.  $G'$ -Modul), Glasübergangstemperatur ( $T_{g,B}$  bzw.  $T_{g,T}$  aus der dynamisch-mechanischen Analyse unter Biege- bzw. Torsionsbelastung) und kritischer Spannungsintensitätsfaktor bzw. kritische Energiefreisetzungsrate ( $K_{IC}$  bzw.  $G_{IC}$ ) sowie die ergänzenden Ergebnisse aus den monotonen Zugversuchen dargestellt. Eine zusammenfassende Darstellung der Schlüsselkennwerte der untersuchten Werkstoffe ist im Anhang A in Form von Werkstoffkenndatenblättern aufgeführt.

### 4.1 Feuchteaufnahme- und Feuchteabgabeverhalten

Als Grundlage für die nachfolgende Diskussion des Feuchteinflusses auf die Harzeigenschaften wurden zunächst die Ergebnisse aus den Untersuchungen zum Feuchteaufnahme- und -abgabeverhalten dargestellt. Die Untersuchung des Feuchteaufnahmeverhaltens der einzelnen Epoxidharzformulierungen M01, M05, M06 und M07 wurde wie im Abschnitt 3.1 beschrieben für beide Werkstoffzustände WZ1 und WZ2 durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse der Feuchteauslagerung sind in der Tabelle 4.1 vergleichend gegenübergestellt.

Demnach ergibt sich eine folgende Reihung der Materialien für beide Werkstoffzustände (M01 mit dem höchsten Feuchtegehalt):

$$\mathbf{M01 > M07 > M05 > M06}$$

Die Abbildungen der Wasseraufnahmefähigkeit der einzelnen Materialien (s. Abb. 4.1 und 4.2) zeigen lediglich den gewichtsmäßigen Anteil aus dem Verlauf des aufgenommenen Wassers nach 10 Tagen.

Bei Betrachtung der Feuchteaufnahmekurven der untersuchten Epoxidwerkstoffe erkennt man eine deutliche Zunahme der relativen Feuchtegehalte in den ersten

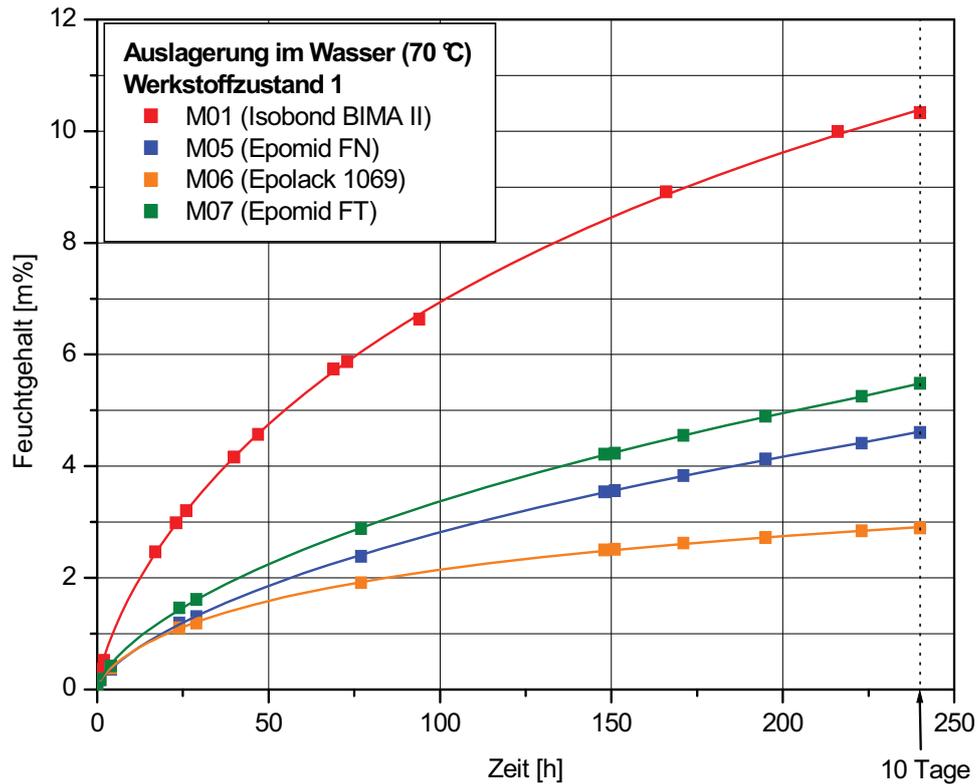
**Tabelle 4.1:** Eingestellter Feuchtegehalt der einzelnen Werkstofftypen nach 10 Tagen Auslagerungszeit im Wasser bei 70 °C.

Werkstoffe	Feuchtegehalt nach 10 Tagen bei 70 °C [m-%]	
	WZ1	WZ2
<b>M01</b>	10,33	10,26
<b>M05</b>	4,60	4,72
<b>M06</b>	2,89	3,12
<b>M07</b>	5,48	5,06

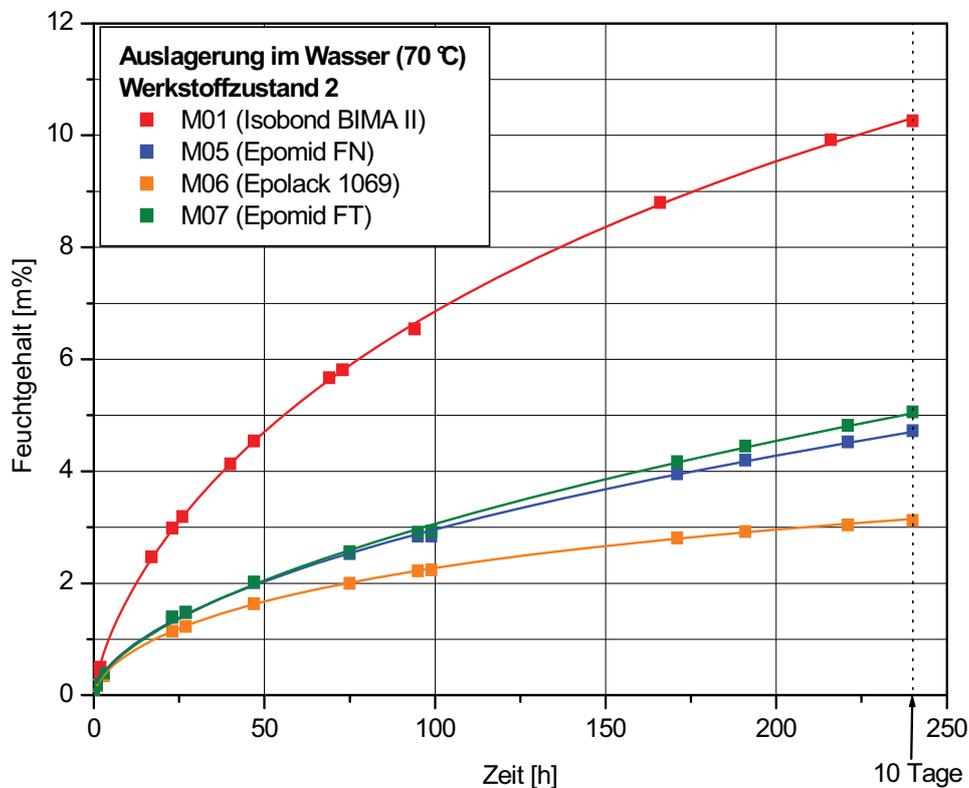
24 Std., bei geringer Streuung der Einzelmesswerte. Die Werte liegen nach dem ersten Tag in einem Bereich von ca. 1 m-% (M06) und 3 m-% (M01), wobei man keine wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Werkstoffzuständen WZ1 und WZ2 feststellen kann. Mit zunehmender Auslagerungszeit nimmt die Wasseraufnahme allmählich ab und strebt einem Sättigungswert zu, dessen Größe von der Harzzusammensetzung und der dadurch bedingten unterschiedlichen Netzwerkstruktur abhängig ist.

Durch Festlegung der Auslagerungszeit von 10 Tagen wird dieser Sättigungswert jedoch nicht erreicht wie in den Abb. 4.1 und 4.2 festzustellen ist da die Feuchtekurven noch im Steigen begriffen sind. Dies gilt für beide Werkstoffzustände gleichermaßen. Dennoch erkennt man deutliche Unterschiede in den Feuchtegehalten zwischen den einzelnen Materialtypen am Ende der Auslagerung. So liegt das lösungsmittelfreie Epoxidharzsystem M01 bei beiden Werkstoffzuständen mit ca. 10 m-% über den anderen Harzmaterialien, wie etwa M05 oder M07 diese liegen bei ca. 5 m-% oder M06 welches mit ca. 3 m-% den deutlich geringsten Feuchtegehalt aufweist.

Der unterschiedliche Anstieg im Kurvenverlauf des Feuchteaufnahmeverhaltens resultiert aus den verschiedenen Feuchte-Transportprozessen in den Werkstoff. So erfolgt nach Gupta et al. (1985) zu Beginn der Auslagerung der Feuchte-transport im überwiegenden Teil in das „freie Volumen“, welches in Form von Fehlstellen, Hohlräumen und Mikrokavitäten vorliegt. Dies zeigt sich durch den



**Abb. 4.1:** Feuchteaufnahmeverhalten für M01, M05, M06 und M07 (WZ1) bei Auslagerung im destilliertem Wasser bei 70 °C.



**Abb. 4.2:** Feuchteaufnahmeverhalten für M01, M05, M06 und M07 (WZ2) bei Auslagerung im destilliertem Wasser bei 70 °C.

starken Anstieg des Feuchtegehalts in den ersten paar Tagen. Durch Bildung von Bindungen bei fortdauernder Auslagerung zwischen Wassermolekülen und dem Netzwerk, im Bereich um das freie Volumen, kommt es zu einer weiteren jedoch abgeschwächteren Form der Feuchteaufnahme welcher sich in einem Abfall des Kurvenanstieges äußert. Dabei wird nach Gupta et al. (1985) auch Wasser in Bereichen mit enger Vernetzung aufgenommen.

Für die erhöhte Feuchteaufnahme und dem unterschiedlichen Feuchteanstiegsverhalten der Werkstoffe kommen mehrere Faktoren in Betracht. So zeigen Epoxidharze mit einer geringen Vernetzungs- und Verzweigungsdichte ein höheres Wasserabsorptionsverhalten als hoch Verzweigte und Vernetzte. Eine zusätzliche Ursache stellt die erhöhte Polymerbeweglichkeit bei erhöhter Temperatur (Auslagerungstemperatur von 70 °C) im Verhältnis zur Glasübergangstemperatur dar. Ebenfalls führt ein geringer Gehalt an Lösungsmittel oder die Verwendung von Modifikationsmaterialien (Elastomere) zu einer erleichterten und zunehmenden Feuchteabsorption (Buehler und Seferis, 1999). Das Zusammenspiel aller dieser Einflüsse kann als Ursache für den erhöhten Wassergehalt von M01 im Vergleich mit den anderen Materialien angesehen werden.

Die Werkstoffe M05, M06 und M07 zeigen annähernd gleiches Absorptionsverhalten zu Beginn der Auslagerung, am Ende stellen sich jedoch unterschiedliche Wassergehalte der Materialien ein. Auffällig zeigt sich dabei die geringe Differenz zwischen den beiden Epoxidsystemen M05 und M07. Die Ursache für die Unterschiede im Absorptionsverhalten und den Feuchtegehalten am Ende der Auslagerung zwischen den Materialien lässt auf Veränderungen der molekularen Struktur des Netzwerkes, durch unterschiedlich eingesetzte Härter oder Härtingsbedingungen, schließen. Nach Jahn (1969) erfolgt durch den Einbau von aromatischen Ringsystemen eine Versteifung des makromolekularen Netzwerkes und demzufolge auch eine höhere Vernetzungsdichte, ebenfalls nimmt die Stärke der zwischenmolekularen Bindungskräfte zu. Aufgrund des stabileren Netzwerkes und den dadurch bedingten kleineren Hohlräumen kommt es zu einem Abfall der Wasserdiffusion ins Material.

Der geringfügige Unterschied zwischen den beiden Epomid-Materialien M05 und M07, welche aus den gleichen Komponenten bestehen, kommt vermutlich wegen dem veränderten Mischungsverhältnis zwischen Harz, Härter und Beschleuniger zustande, wobei M07 den höheren Anteil an Härter und Beschleuniger aufweist. Ebenfalls besteht eine Differenz bei der Herstellung (M05 enthält einen zusätzlichen Entgasungsschritt 30 min bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank) und der Aushärtung (s. Tabelle 3.2 und 3.3 Abschnitt 3.2 Harzplattenherstellung). Das Zusammenspiel all dieser Faktoren nimmt Einfluss auf die Mikrostruktur, und somit auf das Absorptionsverhalten der beiden Epoxidmaterialien.

Nach Jahn (1969) kann die Art des verwendeten Härters und die Menge, aufgrund der Ausbildung freier funktioneller Gruppen durch katalytische Vernetzungsmechanismen, eine erhöhte Wasseraufnahme zur Folge haben. Es besteht also eine Abhängigkeit des maximalen Feuchtegehalts vom verwendeten Epoxid/Härter-Verhältnis (De'Néve et al., 1993).

Die Änderung der Härtingszeit scheint keinen wesentlichen Einfluss auf die Feuchteaufnahme zu besitzen. Eine Verlängerung der Aushärtezeit führt laut Literatur (Jahn, 1969) nur zu unwesentlichen Eigenschaftsänderungen und kann, bei extrem langen Zeiten, sogar zu einem Eigenschaftsabfall führen. Bei Vergleich der beiden Werkstoffzustände WZ1 und WZ2 aller geprüften Materialtypen sind lediglich geringfügige Unterschiede auszumachen. Diese bewegen sich in im Bereich von 0,07 m-% (M01) und 0,42 m-% (M07), wobei für die Werkstoffe M01 und M07 die höheren Feuchtegehalte für den Werkstoffzustand WZ1 gelten. Eine Nachhärtung bereits ausgehärteter Proben besitzt keinen signifikanten Einfluss auf die Mikrostruktur und beeinflusst die Feuchtediffusion und Sorptionskurve nur unwesentlich bis gar nicht (Jahn, 1969; Vanlandingham et al., 1999).

Die Untersuchung des Feuchteabgabeverhaltens der einzelnen Materialien M01, M05, M06 und M07 wurde wie im Abschnitt 3.1 beschrieben durchgeführt. Die Rücktrocknungszeiten und annähernd stabilen Restfeuchtegehalte der einzelnen Materialien sind in der Tabelle 4.2 aufgelistet.

Ähnlich dem Feuchteaufnahmeverhalten der einzelnen Werkstoffe treten auch Unterschiede in den Ergebnissen der Feuchteabgabewerte auf. Nach einer Auslagerungszeit von 1000 Std. bei 70 °C im Vakuumtrockenschrank stellt sich ein

verbleibender Restfeuchtegehalt ein. Es ergibt sich für die beiden Werkstoffzustände gleichermaßen folgende Reihung der Materialien (M01 mit dem höchsten Restfeuchtegehalt):

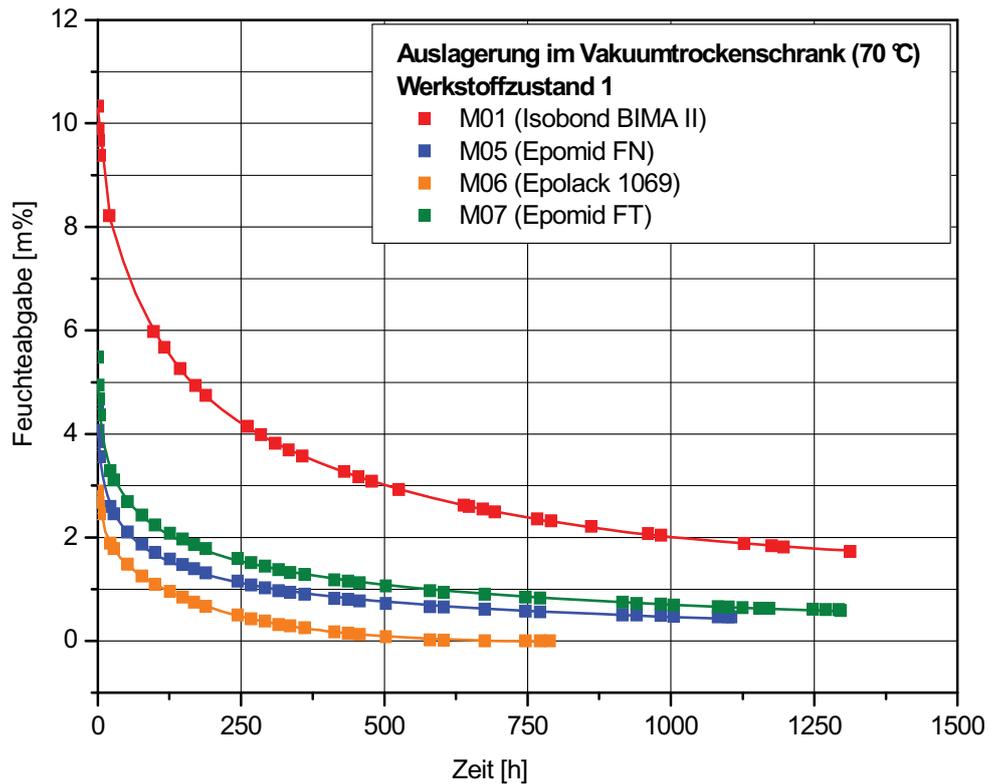
$$\mathbf{M01 > M07 > M05 > M06}$$

**Tabelle 4.2:** Restfeuchtegehalt der einzelnen Werkstofftypen bei einer Auslagerungstemperatur im Vakuumtrockenschrank von 70 °C und Auslagerungszeiten von 790 bis 1300 h.

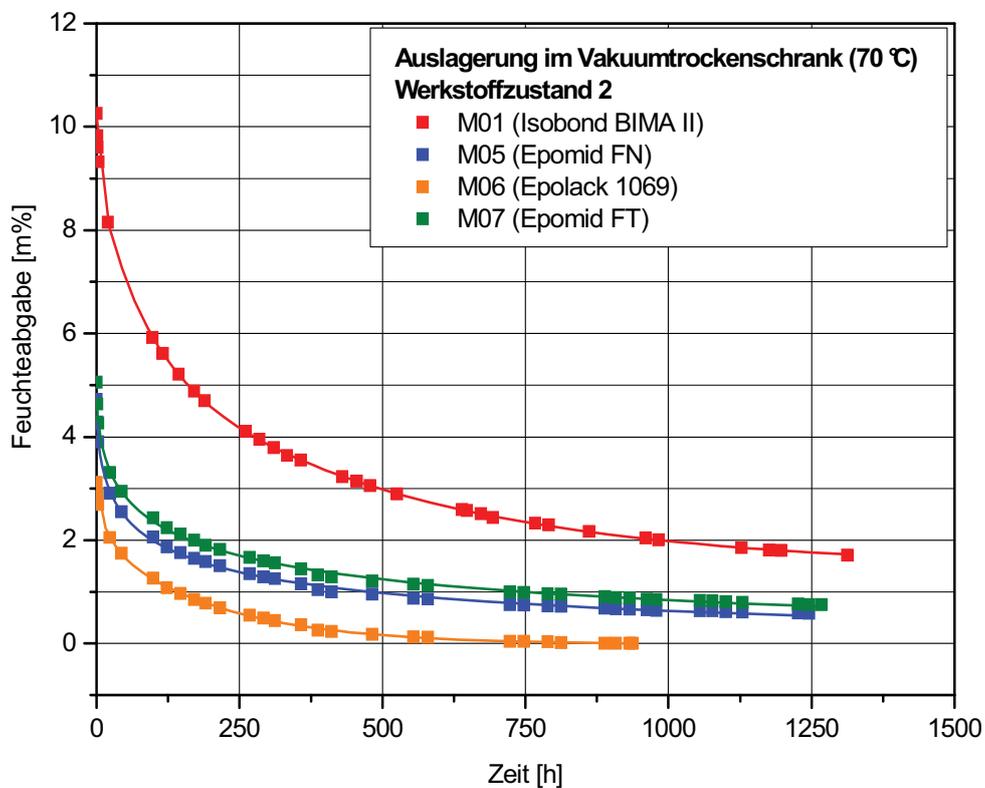
Werkstoffe	WZ1		WZ2	
	Zeit [h]	Restfeuchte [m-%]	Zeit [h]	Restfeuchte [m-%]
<b>M01</b>	1313	1,73	1313	1,71
<b>M05</b>	1105	0,46	1246	0,58
<b>M06</b>	789	0,00	937	0,00
<b>M07</b>	1296	0,59	1267	0,75

In den Abb. 4.3 und 4.4 ist zu erkennen, dass nach begonnener Auslagerung im Vakuumtrockenschrank bei 70 °C eine vergleichsweise rasche Absenkung der Feuchtwerte bei allen vier Epoxidharztypen stattfindet. Die größte Feuchteabgabe findet in den ersten 24 Std. statt und beträgt im Mittel 2 m-% mit der Ausnahme von M06 welches einen Abfall von 1 m-% zeigt. Dieser Vorgang lässt sich dadurch erklären, dass zuerst oberflächennahe Feuchte an die Umgebung abgegeben wird. Dabei diffundiert die Feuchte einfach aus dem freien Volumen (Fehlstellen, Hohlräume,..), wobei bei einem höheren Anteil an freiem Volumen die Desorption rascher vor sich geht. Bei weiterer Auslagerungsdauer kommt es zur Abgabe des tiefer liegenden Feuchteanteils welcher sich durch ein Abflachen der Feuchteabgabekurve bemerkbar macht.

Bei längeren Rücktrocknungszeiten und beginnender Ausbildung eines Plateaus wird nur mehr ein geringer Feuchtegehalt desorpiert. Dabei handelt es sich nach Gupta et al. (1985) um jenes Wasser welches durch eine schwache Wasserstoffbrückenbindung an Hydroxyl und unreaktierten Amin- und Epoxidgruppen gebunden ist.



**Abb. 4.3:** Feuchteabgabeverhalten für M01, M05, M06 und M07 (WZ1) im Vakuumtrockenschrank bei einer Temperatur von 70 °C.



**Abb. 4.4:** Feuchteabgabeverhalten für M01, M05, M06 und M07 (WZ2) im Vakuumtrockenschrank bei einer Temperatur von 70 °C.

Der sich nach erfolgter Auslagerung eingestellte Restfeuchtegehalt bildet den Anteil an gebundenem Wasser welches mittels starker Bindungskräfte (Wasserstoffbrückenbindung), zwischen Polymerkette und Wassermolekül, gebunden ist (Vanlandingham et al., 1999).

Innerhalb einer Rücktrocknungszeit von 1000 Std. konnte für M05, M06 und M07 eine annähernde Gewichtskonstanz erreicht werden, wobei sich für M05 und M07 ein Restfeuchtegehalt von ca. 0,7 m-% einstellt und nur für M06 eine vollständige Rücktrocknung erreicht werden konnte. Der gewichtskonstante Zustand konnte für M01 auch nach einer Lagerungszeit von über 1300 Std. nicht erreicht werden, wobei der Restfeuchtegehalt nach dieser Zeit ca. 1,7 m-% beträgt.

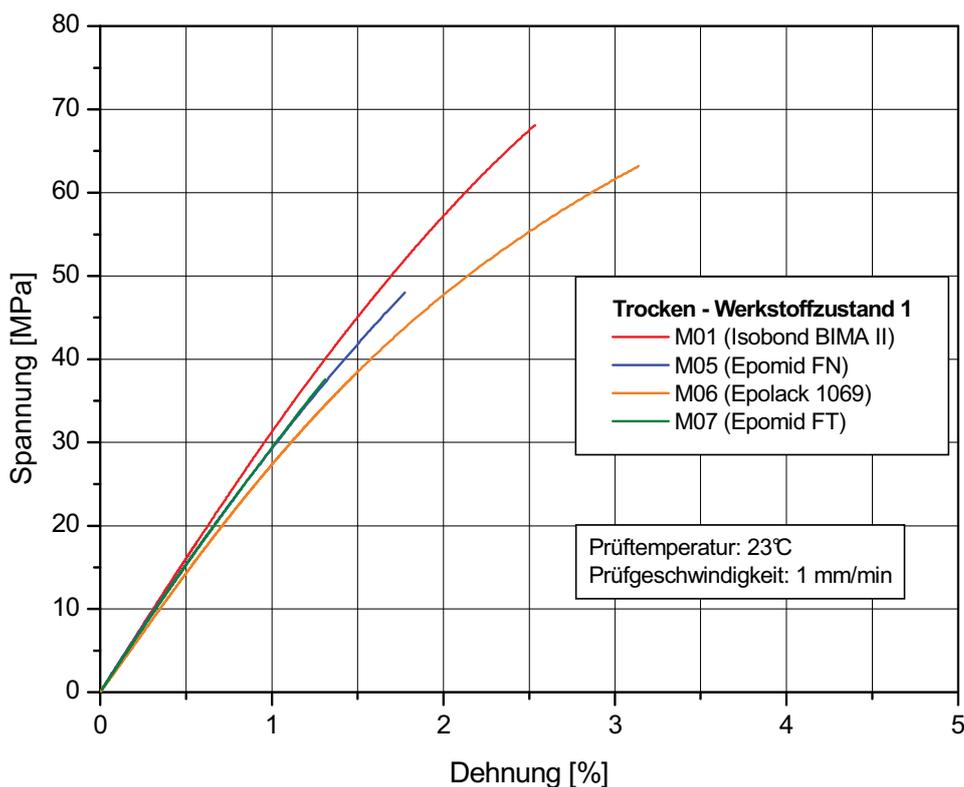
Die Gegenüberstellung der beiden Werkstoffzustände WZ1 und WZ2 der Feuchteabgabekurven lassen keine signifikanten Unterschiede erkennen. Dies lässt darauf schließen dass eine Nachhärtung nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Feuchteaufnahme als auch -abgabe der vier ausgehärteten Epoxidharztypen besitzt.

#### 4.2 Zug-Dehnungsverhalten

Die in den monotonen Zugversuchen ermittelten und für die Beurteilung des Werkstoffverhaltens wesentlichen Zugeigenschaften wie E-Modul  $E_t$ , Querkontraktionszahl  $\mu$ , Zugfestigkeit  $\sigma_M$  und Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  wurden wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben bestimmt. Die Ergebnisse aller Einzelversuche sowie die entsprechende Gegenüberstellung der mittleren Spannungs-/Dehnungsverläufe der einzelnen Epoxidharztypen für den Werkstoffzustand WZ2 im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F) sind im Anhang B in den Abb. B-1 bis B-18 in Diagrammform dargestellt.

Die Darstellung der mittleren Spannungs-/Dehnungskurven (s. Abb. 4.5) der untersuchten Materialien zeigt ein ähnliches E-Modulniveau im Trockenzustand unter WZ1 von 2910 MPa (M06) bis 3240 MPa (M01). Die Querkontraktionszahl  $\mu$  bewegt sich dabei in einem Bereich von 0,36 bis 0,40 (s. auch Tabelle 4.3).

Deutliche Differenzen ergeben sich jedoch bei Betrachtung der Zugeigenschaften ( $\sigma_M$  und  $\varepsilon_B$ ) der Materialien (s. Tabelle 4.3) mit deutlich höheren Bruchwerten für M01 und M06. Der hohe Kennwert von M06 ist auf eine mögliche höhere Ver-



**Abb. 4.5:** Mittlere Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ1 der Epoxidharztypen M01, M05, M06 und M07 im Trockenzustand.

**Tabelle 4.3:** Ergebnisse der Zugversuche für die Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 für die Werkstoffzustände WZ1 und WZ2 sowie für den Trocken- (T) und Feuchtzustand (F) mit Angaben zum E-Modul  $E_t$ , zur Querkontraktionszahl  $\mu$ , zur Zugfestigkeit  $\sigma_M$  und zur Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  (Standardabweichungen in Klammer).

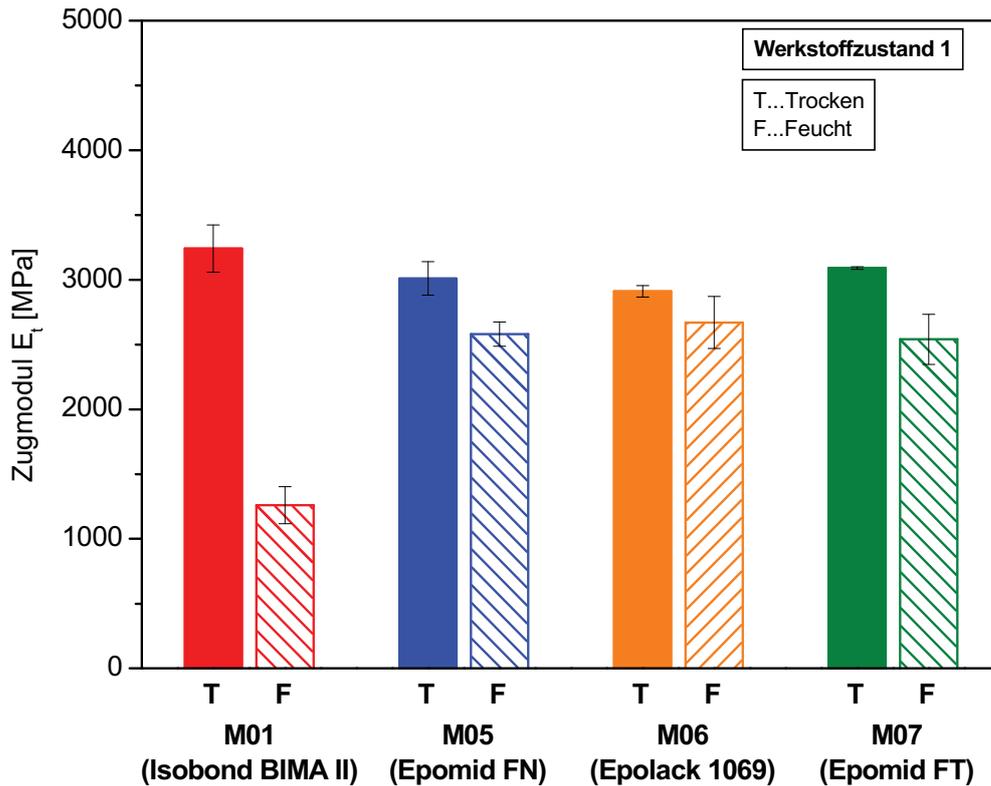
Werkstoffe		$E_t$ [MPa]		$\mu$ [-]		$\sigma_M$ [MPa]		$\varepsilon_B$ [%]	
		T	F	T	F	T	F	T	F
M01	WZ 1	3240 (183)	66,8 (4,2)	27,1 (1,5)	2,5 (0,2)	66,8 (4,2)	2,5 (0,2)	2,5 (0,2)	21,2 (3,9)
	WZ 2	3110 (135)	66,0 (3,5)	24,5 (0,9)	2,4 (0,2)	66,0 (3,5)	2,4 (0,2)	2,4 (0,2)	26,8 (6,2)
M05	WZ 1	3010 (130)	47,1 (5,6)	38,6 (3,8)	1,8 (0,2)	47,1 (5,6)	1,8 (0,2)	1,8 (0,2)	2,2 (0,9)
	WZ 2	3140 (117)	48,0 (7,3)	33,5 (2,4)	1,8 (0,3)	48,0 (7,3)	1,8 (0,3)	1,8 (0,3)	1,8 (0,2)

## Fortsetzung von Tabelle 4.3

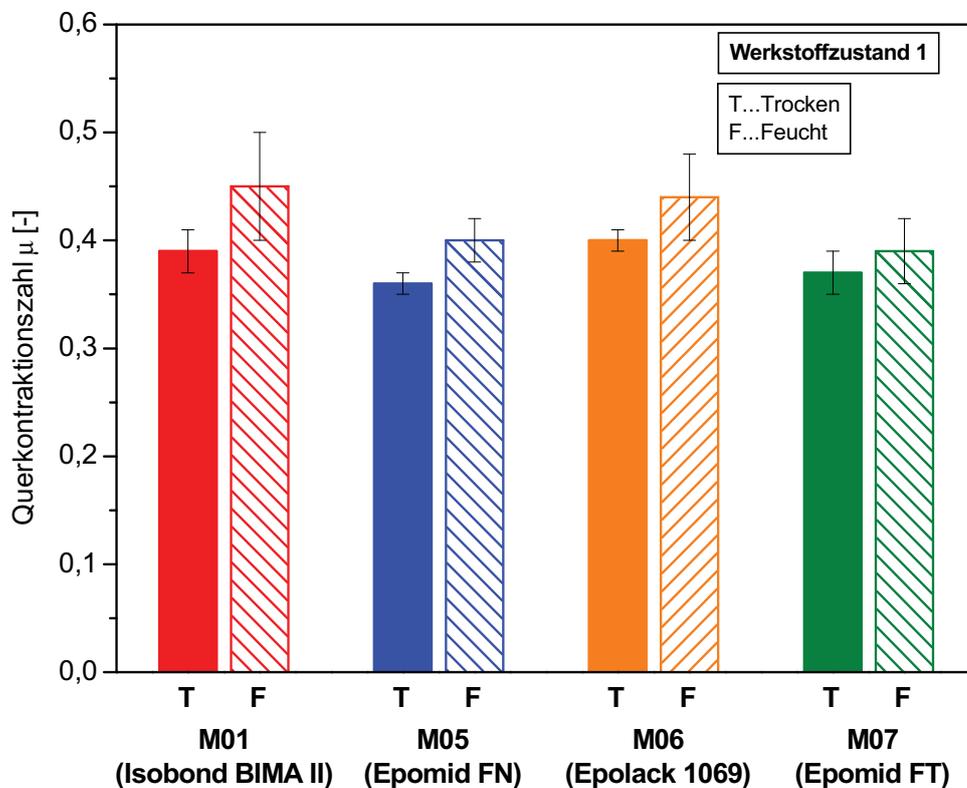
<b>M06</b>	<b>WZ 1</b>	2910 (44)	63,2 (7,1)	53,8 (8,7)	3,2 (0,6)	63,2 (7,1)	3,2 (0,6)	3,2 (0,6)	2,7 (0,8)
	<b>WZ 2</b>	2830 (130)	60,4 (11,8)	54,8 (6,8)	2,9 (1,0)	60,4 (11,8)	2,9 (1,0)	2,9 (1,0)	2,9 (0,7)
<b>M07</b>	<b>WZ 1</b>	3090 (10)	37,5 (6,3)	36,5 (2,6)	1,3 (0,2)	37,5 (6,3)	36,5 (2,6)	1,3 (0,2)	1,8 (0,1)
	<b>WZ 2</b>	3040 (121)	40,5 (6,9)	40,4 (1,8)	1,5 (0,3)	40,5 (6,9)	40,4 (1,8)	1,5 (0,3)	1,6 (0,1)

netzungsdichte aufgrund des eingesetzten Härters und stärkeren zwischenmolekularen Bindungskräfte gegenüber M05 und M07 zurückzuführen. Die höhere Zugfestigkeit von M01 wird aufgrund der Elastomermodifikation des Werkstoffes, durch die erhöhte Energieaufnahme durch das Ausreißen der umgebenden Matrix, erreicht. Die Bruchdehnung der vier untersuchten Epoxidharztypen liegen in einem Wertebereich von 1,3 % (M07) und 3,2 % (M06). Hinsichtlich der zum Teil erhöhten Standardabweichungen der Messergebnisse und der sich ergebenden Bruchwerte muss jedoch eingeschränkt angemerkt werden, dass aufgrund der verwendeten berührenden Dehnungsmessung der Bruch der Probekörper vereinzelt an der Schneide des Dehnungsaufnehmers aufgetreten ist.

In den Abbildungen Abb. 4.6 und 4.7 sind der Zugmodul und die Querkontraktionszahl der untersuchten Epoxidharzformulierungen für den Trocken- (T) und Feuchtzustand (F) für den Werkstoffzustand WZ1 gegenübergestellt. Die entsprechende Gegenüberstellung der Kennwerte für den Werkstoffzustand WZ2 sind im Anhang B unter Abbildung Abb. B-19 und B-20 abgebildet. Aufgrund des unterschiedlichen Feuchtegehalts der einzelnen Materialien kommt es zu einer mehr oder weniger deutlichen Abnahme der Zugmodulwerte ( $E_t$ ). Die Werkstoffe M06, M05 und M07 mit Feuchtegehalten von ca. 3 bis 5 m-% weisen einen Zugmodulabfall von ca. 240 MPa (M06) und 550 MPa (M07) auf. Den höchsten gemessenen Modulabfall bei dem höchsten Feuchtegehalt von ca. 10 m-% zeigt jedoch M01 mit 1580 MPa. Dieser Abfall kann auf den Weichmachereffekt des Wassers zurückgeführt werden. Bei Betrachtung der ermittelten Querkontraktionszahlen für die beiden Zustände Feucht und Trocken ist kein signifikanter



**Abb. 4.6:** Zugmodul  $E_t$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (WZ1) im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F) bei 23 °C.



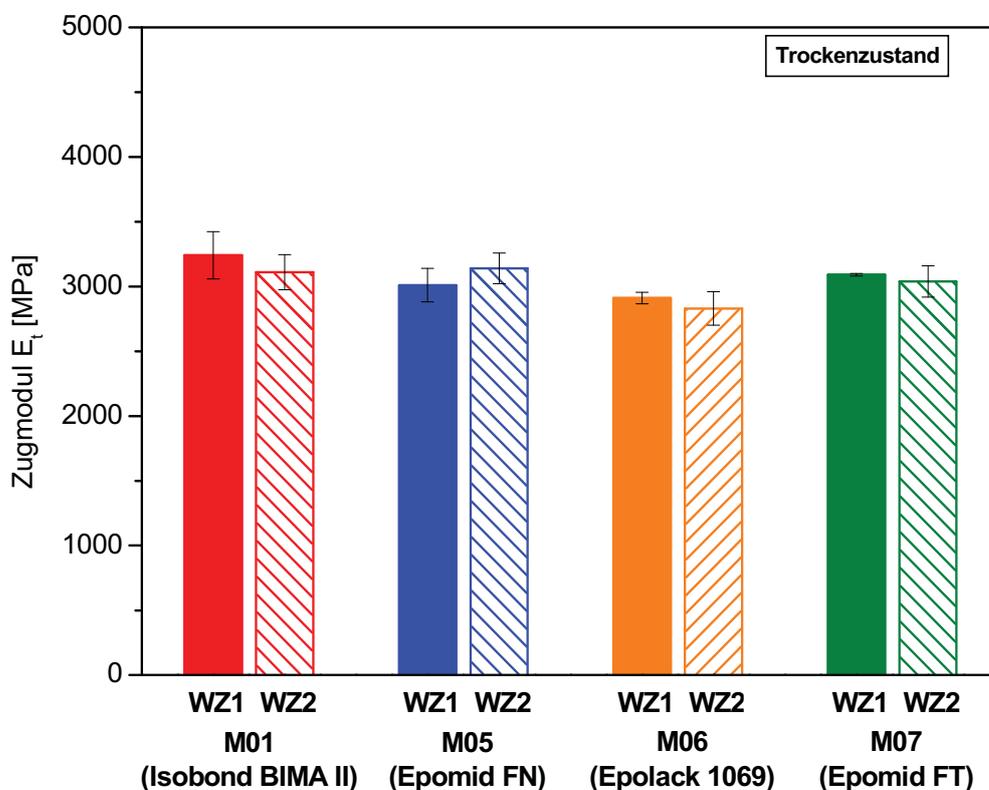
**Abb. 4.7:** Querkontraktionszahl  $\mu$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (WZ1) im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F) bei 23 °C.

werkstoffspezifischer Unterschied zu erkennen. Die Größenordnung der Werte des Feuchtzustandes liegen im Bereich von 0,38 bis 0,45, also geringfügig höher.

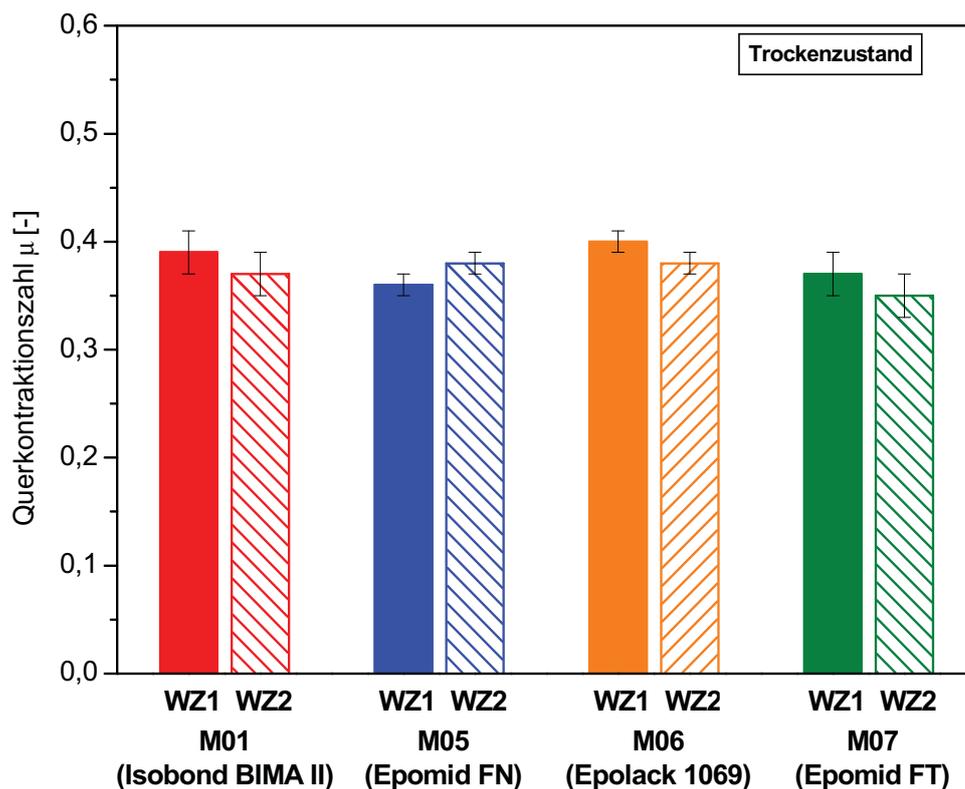
Deutlicher unterscheiden sich die Werkstoffe in den ultimativen Zugeigenschaften wobei, mit Ausnahme von M01, auch im Feuchtzustand durchwegs sprödes Bruchverhalten festgestellt wurde. Dabei zeigt M01 einen Abfall der Zugfestigkeit von ca. 40 MPa gegenüber den Materialien M05 und M06 welcher bei ca. 10 MPa liegt. Der Werkstoff M07 weist im Gegensatz dazu die geringste Differenz zwischen den beiden Konditionierungszuständen auf.

Die Bruchdehnungswerte nehmen ohne große werkstoffspezifischen und feuchtebedingten Unterschiede einen Wertebereich von ca. 1,8 m-% (M07) bis 2,7 m-% (M06) an. Eine Ausnahme bildet jedoch der Werkstoff M01 welcher bedingt durch das duktile Verhalten aufgrund des absorbierten Feuchtegehalts ein Ansteigen des Bruchdehnungswertes auf ca. 21 % zur Folge hat.

Generell kann bei Betrachtung der Abbildungen Abb. 4.8 und 4.9 (für den Feuchtzustand im Anhang B unter Abb. B-21 und B-22) unter Berücksichtigung



**Abb. 4.8:** Zugmodul  $E_t$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (Trockenzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2 bei 23 °C.



**Abb. 4.9:** Querkontraktionszahl  $\mu$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (Trockenzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2 bei 23 °C.

der Standardabweichung kein signifikanter und systematischer Unterschied in den Zugkennwerten der beiden Werkstoffzustände WZ1 und WZ2 für die untersuchten Werkstoffe festgestellt werden. Dies zeigt, dass eine Nachhärtung der geprüften Materialien zu keinen wesentlichen Verbesserungen oder Änderungen des Zug-Dehnungsverhaltens führt.

### 4.3 Thermo-mechanische Eigenschaften

Die dynamisch-mechanischen Untersuchungen wurden unter Torsions- als auch 3-Punkt-Biegebelastung, wie im Abschnitt 3.3.2 beschrieben, für die vier untersuchten Epoxidharzformulierungen M01, M05, M06 und M07 durchgeführt. Während für die DMA unter Torsionsbelastung ausschließlich der Feucht- und Trockenzustand der Werkstoffe untersucht wurde, wurden die DMA-Messungen unter Biegebelastung für alle Werkstoffzustände (Trocken (T), Feucht (F) und Rückgetrocknet (R)) durchgeführt.

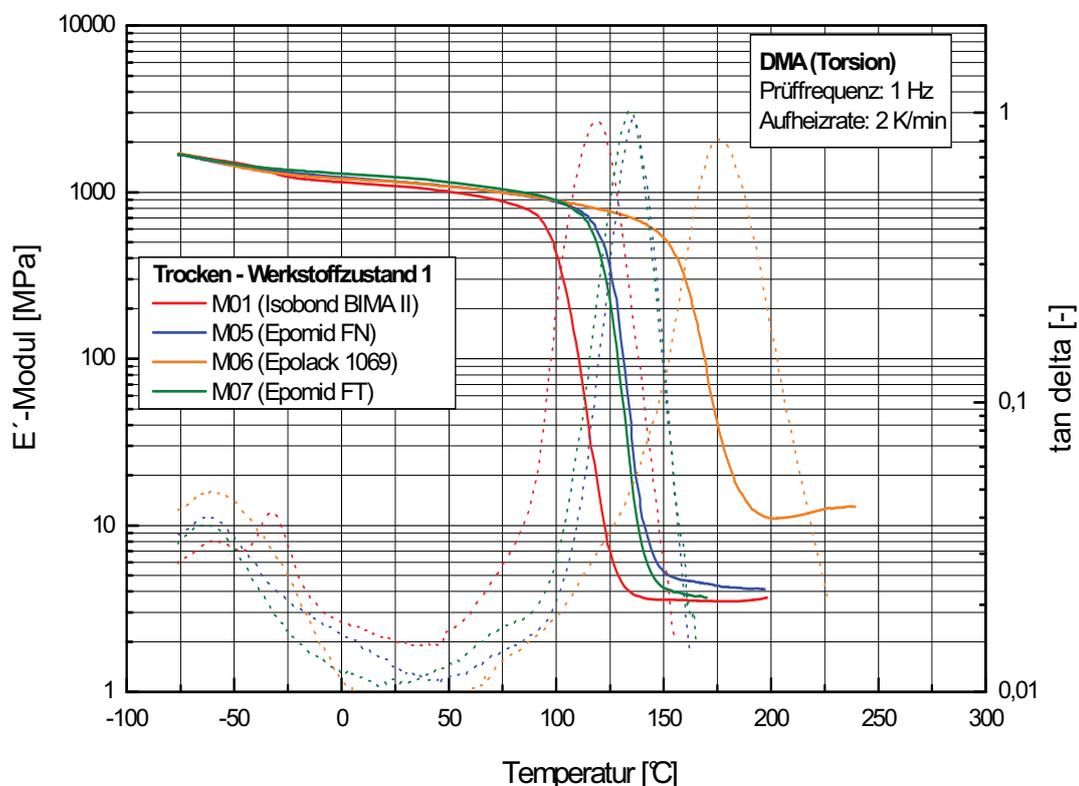
Zur Quantifizierung der thermomechanischen Eigenschaften werden die dynamischen Elastizitätsmodulwerte  $G'_{(-60)}$ ,  $G'_{(23)}$ ,  $E'_{(-60)}$  und  $E'_{(23)}$  bei den Prüftemperaturen von -60 °C und 23 °C sowie die  $G_{\text{la}}$  Übergangstemperaturen

$T_{g,B}$  (unter 3-Punkt-Biegebelastung) und  $T_{g,T}$  (unter Torsionsbelastung) der einzelnen Materialien bestimmt. Die ermittelten temperaturabhängigen Schlüsselkennwerte aus der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) der verschiedenen untersuchten Epoxidharzsysteme sind in Tabellenform für die entsprechenden Werkstoff- und Konditionierungszustände der jeweiligen Belastungsarten (Torsion oder Dreipunktbiegung) übersichtlich am Ende dieses Abschnittes dargestellt.

#### 4.3.1 Dynamisch-mechanische Analyse unter Torsionsbelastung

In der Abb. 4.10 sind die mittleren Verläufe der thermo-mechanischen Kennwertfunktionen, wie der temperaturabhängige Torsionsmodul  $G'(T)$  und der Verlustfaktors  $\tan \delta$ , für den Trockenzustand der untersuchten Epoxidharze M01, M05, M06 und M07 dargestellt.

Die vier unterschiedlichen Werkstoffe (Trockenzustand) zeigen im Glaszustand einen annähernd gleichen Kurvenverlauf mit geringfügigen Unterschieden im Torsionsmodulverlauf. Das  $\beta$ -Relaxationsgebiet liegt für alle Materialien, mit



**Abb. 4.10:** Dynamischer Modul-  $G'(T)$  und Verlustfaktorverlauf  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 im Trockenzustand.

Ausnahme von M01, im Trockenzustand bei ca.  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nach Ehrenstein et al. (2003) bietet die Elastomermodifizierung des Epoxidgrundharzes eine Erklärung dahingehend, dass es zu einer Überlagerung der Relaxationsgebiete von Harzkomponente als auch von der Elastomerkomponente kommt und so der Übergangsbereich für M01 mit ca.  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei höheren Temperaturen liegt (Doppelpeak).

Das Nebendispersionsgebiet steht im Zusammenhang mit molekularen Bewegungen kurzer Abschnitte in der Polymerkette (s. Abschnitt 2.2) und ist unabhängig von der Vernetzungsdichte und Kettenflexibilität. Nach Halary (1999) kommt es jedoch mit steigender Vernetzungsdichte zu einer Verbreiterung des  $\beta$ -Überganges zu höheren Temperaturen und einer Anhebung des  $\tan\delta$ -Verlaufes. Durch die Zunahme der molekularen Beweglichkeit in diesem Relaxationsbereich kommt es zu einer Abnahme des  $G'_{(T)}$ -Moduls. Der Abfall des Moduls liegt für die untersuchten Materialien in einem Bereich von ca.  $320\text{ MPa}$  (M07) und  $450\text{ MPa}$  (M06).

Das Modulniveau vor dem Hauptrelaxationsgebiet der untersuchten Epoxidharze unterscheidet sich geringfügig und nimmt aufgrund der Temperaturzunahme weiter ab. Diese Abnahme kann mit der zunehmenden Beweglichkeit der Moleküle bei steigender Temperatur und die dadurch bedingte Abnahme der zwischenmolekularen Kräfte erklärt werden. Der temperaturabhängige Torsionsmodul ( $G'_{(T)}$ ) bewegt sich dabei in einem Größenordnungsbereich zwischen  $1360\text{ MPa}$  (M07) und  $790\text{ MPa}$  (M06). Große Differenzen kann man jedoch bei der Lage des Erweichungsgebietes und folglich auch bei der Glasübergangstemperatur  $T_{g,T}$ , welche durch den Vernetzungsgrad und der Stärke der zwischenmolekularen Bindungskräfte des Materials beeinflusst werden, feststellen. So weist der Werkstoff M06 im Vergleich mit den restlichen Epoxidmaterialien, einen Glaszustandsbereich bei deutlich höheren Temperaturen auf.

Nach Flemming et al. (1995) sowie Jahn (1969) führen aromatische Strukturen, abhängig von den verwendeten Härtertypen, sowie eine höhere Vernetzungsdichte bei aushärtenden Systemen zu einer hohen Glasübergangstemperatur und dadurch bedingt zu einer Verlängerung des energieelastischen Zustandes.

Durch Einbau des Härters in das Makromolekül während der Vernetzung ist dieser maßgebend an der Struktur des Formstoffes und am Vernetzungsmechanismus beteiligt. Durch eine höhere Funktionalität des Härters und einer stärkeren Beteiligung der reaktionsfähigen Gruppen des Epoxidgrundharzes, während des Härtungsvorganges, kann eine dichtere Vernetzung erreicht werden.

Im Gegensatz dazu steht der Werkstoff M01 mit einem kurzen energieelastischen Bereich und einem bei tieferen Temperaturen beginnenden Erweichungsbereichs. Eine Ursache dafür liegt eventuell in der Beimischung von Elastomerkomponenten zum Epoxidgrundharz. Dies hat eine Abnahme der Vernetzungsdichte und „Weichmachung“ des Formstoffes zur Folge aufgrund dessen es zu einer Verlagerung des  $T_g$ -Wertes zu tieferen Temperaturen kommen kann.

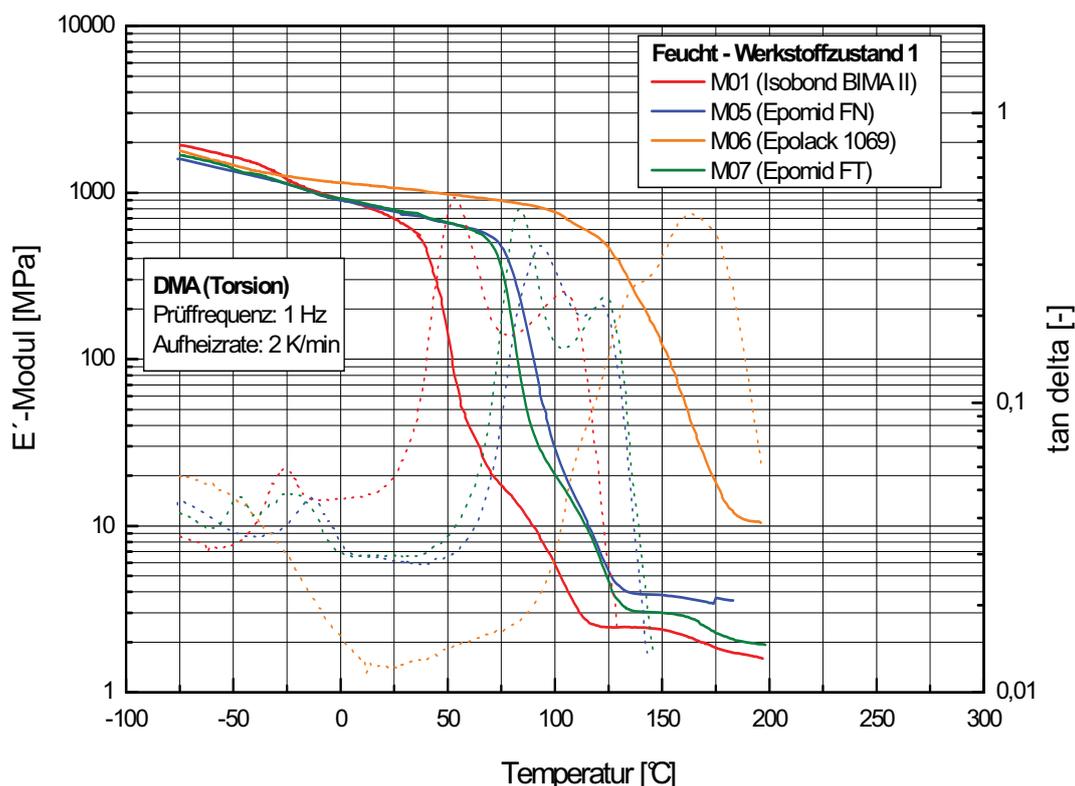
Die beiden Epomid-Materialien M05 und M07 zeigen einen annähernd gleich langen energieelastischen Zustandsbereich mit geringfügigen Abweichungen des  $G'_{(T)}$ -Modulverlaufs voneinander. Ebenfalls liegen die Temperaturbereiche des Erweichungsgebietes nahe beieinander. Dies kann auf eine eventuelle, jedoch geringe Zunahme der Vernetzungsdichte von M05 gegenüber M07, aufgrund der unterschiedlichen Härtungszyklen und Harz/Härtermischungen, zurückgeführt werden.

Im Erweichungsbereich, auch als  $\alpha$ -Relaxationsgebiet bezeichnet, kommt es aufgrund des Auftauens der mikrobrown'sche Bewegungen zu höheren Beweglichkeiten von Molekülabschnitten welche einen deutlichen Abfall des Torsionsmodulverlaufs zur Folge haben. Dieser bewegt sich für die untersuchten Materialien im Trockenzustand, bei unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen, in einem Bereich von ca. 750 MPa (M06) und 900 MPa (M07).

Der anschließende gummileastische Bereich nach dem  $\alpha$ -Relaxationsgebietes zeigt verschiedene  $G'_{(T)}$ -Niveaus für die einzelnen Materialien. Dieser Bereich ist stark von der Vernetzungsdichte des Materials abhängig und weist umso höhere Modulwerte auf je stärker der Epoxidharzformstoff vernetzt ist. Bedingt durch die Vielzahl von Vernetzungsstellen ist die Beweglichkeit der Makromoleküle untereinander sehr stark eingeschränkt, daher nimmt auch die Steifigkeit im Erweichungsbereich vergleichsweise wenig ab. Der  $G'_{(T)}$ -Verlauf von M06 liegt im entropieelastischen Zustand mit 11 MPa merklich über den restlichen Epoxidharz-

werkstoffen, wohingegen M01 mit 4 MPa das geringste Plateau aufweist. Die beiden Epomid-Materialien liegen annähernd bei gleichen Werten wobei M05 bei ca. 5 MPa und M07 bei ca. 4 MPa liegt.

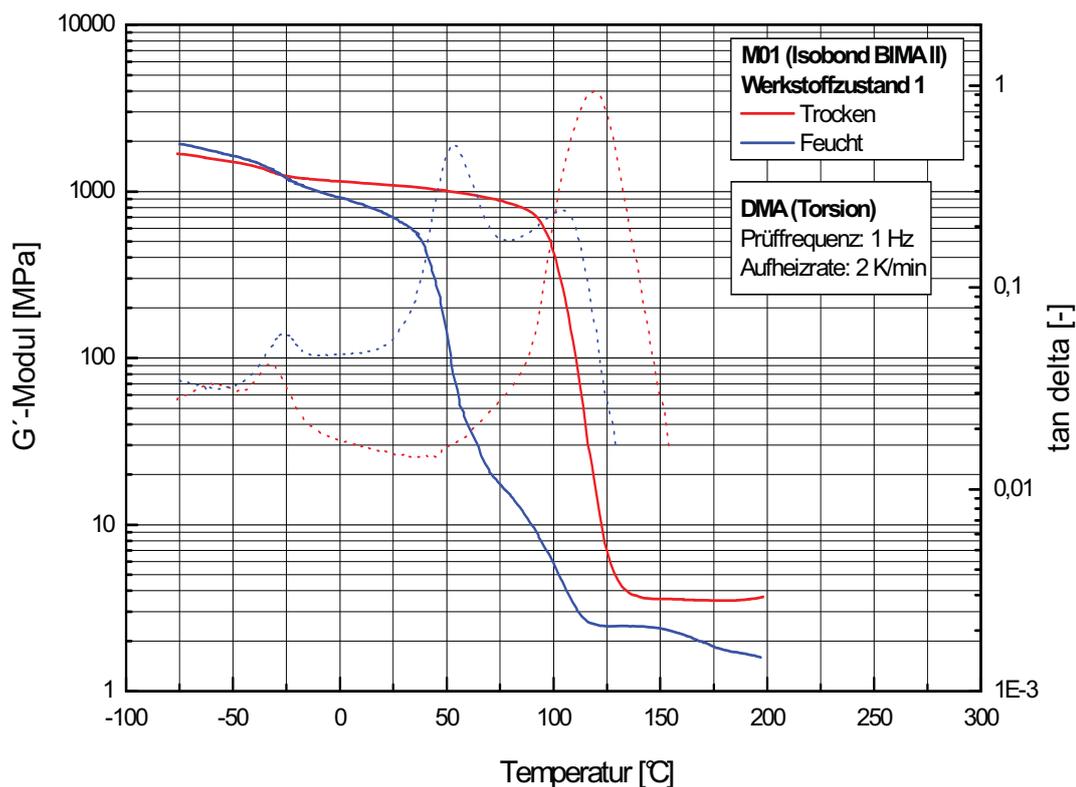
In der Abb. 4.11 sind die mittleren Torsionsmodulverläufe der untersuchten Epoxidharzformulierungen für den feuchten Konditionierungszustand gegenüber-



**Abb. 4.11:** Dynamischer Modul-  $G'(T)$  und Verlustfaktorverlauf  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 im Feuchtzustand.

gestellt. Wie bereits in Abschnitt 2.4 erklärt, beeinflusst eine Feuchtaufnahme die thermo-mechanischen Kennwertfunktionen der Epoxidharze in mehrerer Hinsicht.

Zum Ersten - wie in der Abb. 4.12 für M01 anschaulich zu erkennen ist - erhöht sich, mit Ausnahme von M05, im Tieftemperaturbereich das  $G'(T)$ -Modulniveau deutlich gegenüber den trocken konditionierten Proben. Die entsprechenden Gegenüberstellungen für die übrigen Epoxidharzwerkstoffe sind im Anhang C unter Abb. C-1 bis C-3 vergleichend dargestellt. Dieser Effekt auch als sogenannter „Antiplastifiziereffekt“ bezeichnet ist bis zum Erreichen des Nebenrelaxationsgebietes wirksam und für die höheren Modulwerte der Werkstoffe



**Abb. 4.12:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $G'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M01 (WZ1) im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F).

verantwortlich wie sehr schön in der tabellarischen Gegenüberstellung der dyn. E-Modulwerte bei  $-60\text{ °C}$  ( $G'_{(-60)}$ ) in Tabelle 4.4 festgestellt werden kann. Wahrscheinliche Ursache für dieses Verhalten liegt in der Hinderung der Ketten-

**Tabelle 4.4:** Ergebnisse der DMA unter Torsionsbelastung für M01, M05, M06 und M07 (WZ1) mit Angaben zu den dyn. E-Modulwerten  $G'_{(-60)}$  und  $G'_{(23)}$  bei den Temperaturen  $-60$  und  $23\text{ °C}$  sowie zur Glasübergangstemp.  $T_{g,T}$  für den Trocken- (T) und Feuchtzustand (F).

Werkstoff	$G'_{(-60)}$ [MPa]		$G'_{(23)}$ [MPa]		$T_{g,T}$ [°C]	
	T	F	T	F	T	F
<b>M01</b>	1570	1760	1100	720	96	39
<b>M05</b>	1530	1440	1160	780	121	76
<b>M06</b>	1540	1570	1160	1070	154	115
<b>M07</b>	1560	1530	1240	800	116	72

beweglichkeit durch das absorbierte Wasser im Tieftemperaturbereich. Dieser Antiplastifiziereffekt ist jedoch nur für den Werkstoff M01 sehr gut sichtbar, welcher auch gleichzeitig den höchsten absorbierten Feuchtegehalt aufweist.

Zweitens beeinflusst die absorbierte Feuchte das  $\beta$ -Relaxationsgebiet, welches sich durch die Zunahme der molekularen Beweglichkeit kleinster Einheiten des Netzwerkes äußert und so das Ausmaß des Nebendispersionsgebietes verstärkt. Dabei kommt es zu einem deutlich höheren  $G'_{(T)}$ -Modulabfall der in einem Bereich von ca. 630 MPa (M06) und 1010 MPa (M01) liegt. Es zeigt sich bei Berücksichtigung des absorbierten Wassergehaltes und Vergleich mit dem Trockenzustand, dass mit steigendem Feuchteanteil auch der Modulabfall zunimmt. Dies kann sehr deutlich anhand der dyn. E-Modulwerte bei 23 °C ( $G'_{(23)}$ ) beobachtet werden (s. Tabelle 4.4). Dabei kommt es zu einem Abfall der Schlüsselkennwerte zwischen den beiden Konditionierungszuständen der geprüften Werkstoffe, mit Ausnahme von M06, von ca. 400 MPa. Der Modulabfall für M06 beträgt im Gegensatz dazu ca. 90 MPa und kann vermutlich auf die höheren zwischenmolekularen Bindungskräfte und dadurch bedingte stabilere Netzwerkstruktur des Materials zurückgeführt werden.

Nach dem Durchlaufen des Nebenrelaxationsgebietes sinkt der  $G'_{(T)}$ -Modulverlauf für die feuchten Materialien um ca. 220 MPa (M01) und 390 MPa (M06) wobei der Glaszustandbereich, gleich wie im Trockenzustand, für das Material M06 über einen wesentlich längeren Temperaturbereich verläuft als für M01 (s. Abb. 4.11). Gegenüber den trockenen Proben liegt dieses Niveau im Glaszustand deutlich tiefer und fällt auch, über den jeweiligen Temperaturbereich betrachtet, vergleichsweise kurz aus.

Drittens kommt es aufgrund des Feuchteinflusses zu einer Verschiebung des Glasübergangsbereiches und des Peaks des Verlustfaktors hin zu tieferen Temperaturen, dabei wirkt das absorbierte Wasser wie ein Weichmacher. Die  $T_{g,T}(\text{Onset})$ -Werte (Onset des  $G'$ -Modulverlaufes) sind in der Tabelle 4.4 dargestellt. Es lässt sich auch hier ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Feuchtegehalt und dem  $T_{g,T}$ -Abfall des jeweiligen Werkstoffes erkennen. Durch das aufbrechen von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten, durch die absorbierten Wassermoleküle, wird die Kettenbeweglichkeit im Glas-

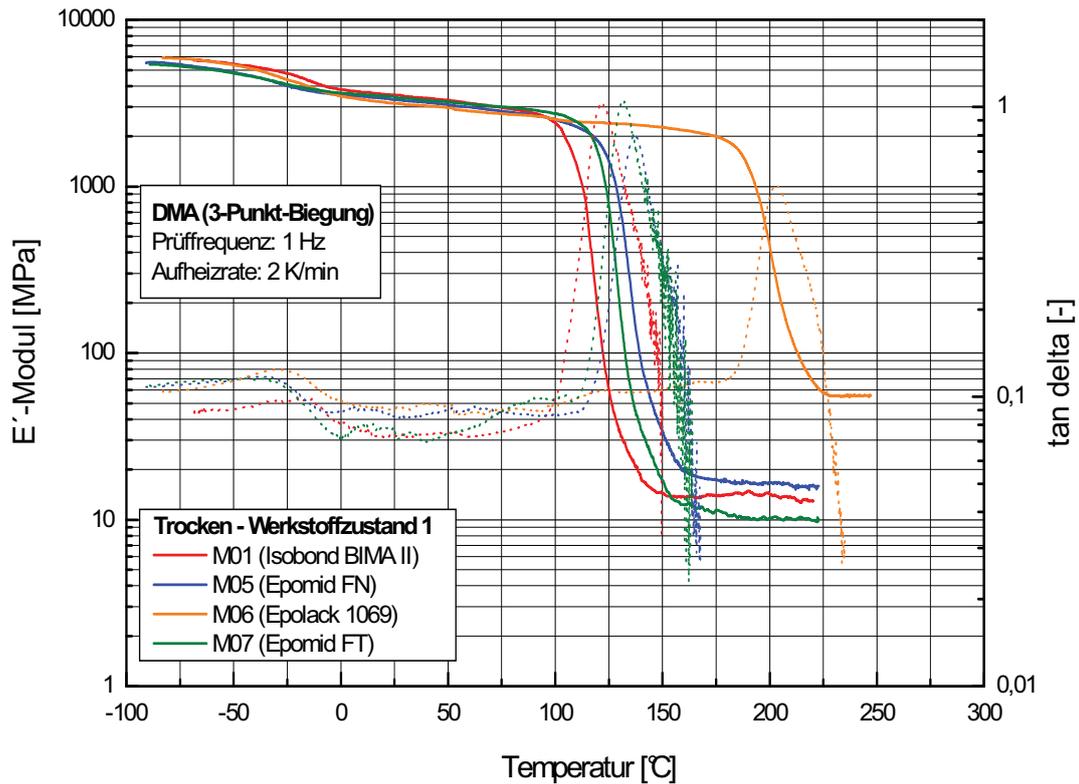
übergang gesteigert. Folglich verschiebt sich der Glasübergang mit steigendem Feuchtegehalt zu immer niedrigeren Temperaturen. M01 mit ~10 m-% Wasseranteil weist dabei einen Abfall der Glasübergangstemperatur von rund 57 °C, gegenüber M06 mit ~3 m-% und einem Abfall von 39 °C, auf. Im Fall von M01 kann dieser Effekt auch laut Buehler und Seferis (1999) auf das lösungsmittelfreie System zurückgeführt werden.

Im Glasübergangsbereich ist der  $G'$ -Modulabfall der feuchten Werkstoffe von einem gegenläufigen Effekt überlagert, der durch die zunehmende Austrocknung der Prüfkörper bei erhöhter Temperatur hervorgerufen wird und einen flacheren Kurvenabfall zur Folge hat. Bei Vergleich des  $\tan \delta$ -Verlaufes von feuchten und trockenen Proben kann man stark unterschiedliche Kurvenformen im Erweichungsbereich beobachten. So bildet sich zusätzlich, infolge des absorbierten Wassers welches nicht chemisch an das Polymernetzwerk gebunden ist, ein zweiter jedoch dem Maxima recht nahe liegender Peak aus.

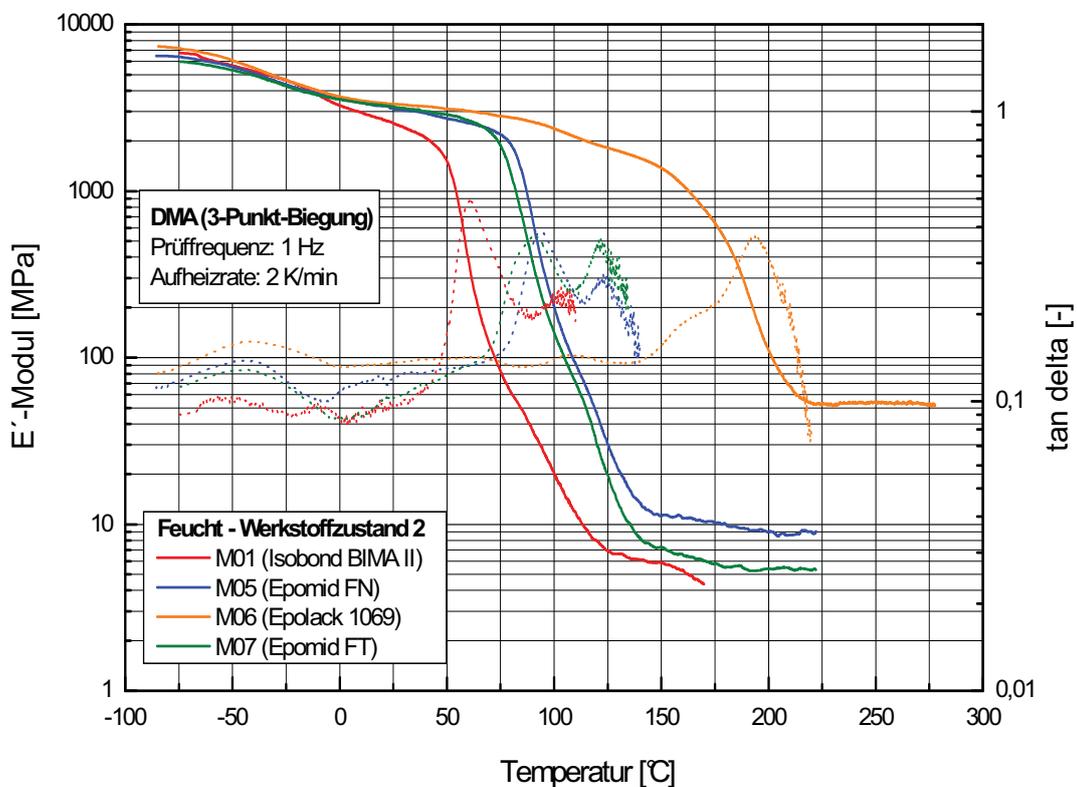
Im Gummielastischen Bereich beobachtet man ebenfalls einen sichtbaren Abfall des  $G'_{(T)}$ -Verlaufes gegenüber dem trockenen Zustand. Es bildet sich dabei kein klar sichtbares Plateau aus, sondern die Kurve fällt kontinuierlich weiter ab.

#### 4.3.2 Dynamisch-mechanische Analyse unter Dreipunktbiegung

Die untersuchten Werkstoffe unterscheiden sich in ihrem thermo-mechanischen Verhalten im Trocken- und Feuchtzustand bei Vergleich der beiden Belastungsarten (Torsion und 3-Punkt-Biegung) nur geringfügig. Die Modulverläufe der untersuchten Werkstoffe für den Trocken- (T) und Feuchtzustand (F) aus der DMA unter Dreipunktbiegebelastung sind in den Abbildungen Abb. 4.13 und 4.14 dargestellt. Dabei sind die gleichen Annahmen und Erkenntnisse die bereits im vorherigen Abschnitt 4.2.1 für die Trocken- und Feuchtkonditionierten Werkstoffe behandelt wurden auch hier gültig. Durch geringfügige Änderung der Aushärtungsbedingungen der Epoxidharzwerkstoffe ergeben sich, bis auf M06 (Epolack 1069), keine wesentlichen Unterschiede im thermo-mechanischen Verhalten. Für das Material M06 erkennt man jedoch deutliche Differenzen welche die Glasübergangstemperatur und den Temperaturbereich des Glaszustandes betreffen. So weist der Werkstoff unter 3-Punkt-Biegebelastung eine wesentlich höhere



**Abb. 4.13:** Dynamischer Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlauf  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M01, M05, M06 und M07 im Trockenzustand.



**Abb. 4.14:** Dynamischer Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlauf  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M01, M05, M06 und M07 im Feuchtzustand.

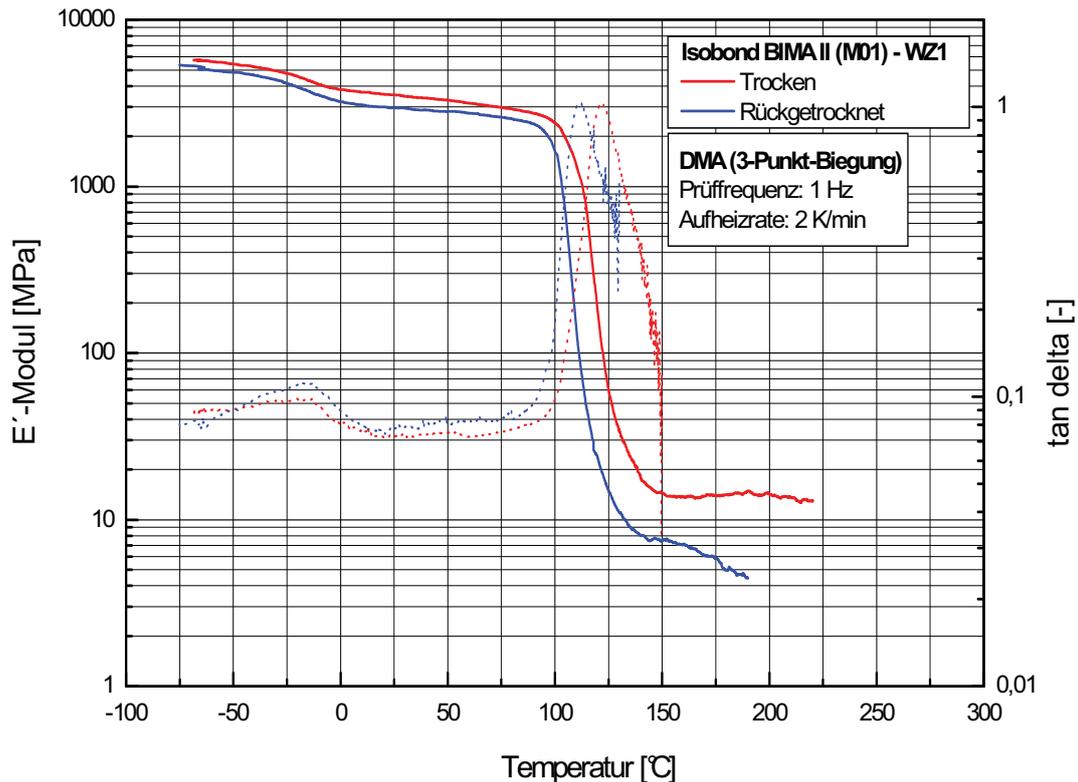
Glasübergangstemperatur ( $T_{g,B}$ ) auf als unter Torsionsbelastung. Dies ist auf eine mögliche höhere Vernetzungsdichte, stabileren zwischenmolekularen Bindungskräften und dadurch bedingten höheren Kettensteifigkeit zurückzuführen.

Der  $\beta$ -Übergang ist unter 3-Punkt-Biegebelastung deutlicher im  $E'_{(T)}$ -Modulverlauf zu erkennen als unter Torsionsbelastung. Der Abfall bewegt sich dabei in einem Größenordnungsbereich für die trockenen Materialien von 1140 MPa (M07) und 1870 MPa (M06) und für die feuchten Werkstoffe von 2730 MPa (M07) und 3300 MPa (M06).

Um irreversible Effekte der Feuchte auf die thermo-mechanischen Eigenschaften des Harzes charakterisieren zu können wurden feuchtgelagerte Proben einer Rücktrocknung, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, unterzogen und in der DMA geprüft. Die dyn.  $E'$ -Modulverläufe der trockenen und rückgetrockneten Proben sind im Diagramm Abb. 4.15 gegenübergestellt, wobei zur besseren Übersicht nur der Werkstoff M01 dargestellt ist. Die übrigen Epoxidharze sind im Anhang C in den Abb. C-4 bis C-6 abgebildet. Man erkennt deutliche Einflüsse im Bereich des Glasübergangs und des gummielastischen Bereiches, mit Ausnahme von M06 (Anhang C Abb. C-5). Dies kann eventuell auf den Weichmachereffekt der vorhanden Restfeuchte zurückgeführt werden, welche in den Materialien M01, M05 und M07 enthalten ist, wobei der Werkstoff M01 mit ca. 2 m-% den höchsten Wert besitzt.

Eine zusätzliche Erklärung für den Abfall des  $E'_{(T)}$ -Verlaufs bietet auch die Möglichkeit von eventuell entstandenen Schädigungen des molekularen Netzwerkes, aufgrund der Wasserlagerung, die nach der Rücktrocknung und Desorption im Werkstoff vorhanden sind. Laut Vanlandingham et al. (1998) bilden sich Mikrorisse an internen Defekten und Fehlstellen aus, welche während der Rücktrocknung anwachsen können und so zu einem Abfall des  $E'_{(T)}$ -Verlaufs beitragen.

Die beiden Epomid-Materialien (s. Anhang C Abb. C-4 und C-6) weisen ein annähernd gleiches Verhalten wie M01 auf mit dem Unterschied, dass im energieelastischem Bereich der  $E'_{(T)}$ -Modul gegenüber den ermittelten Werten im Trockenzustand ansteigt. Dieser Effekt ist ebenfalls für M06 sichtbar und könnte,



**Abb. 4.15:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M01 (WZ1) im Trocken- (T) und Rückgetrockneten Zustand (R).

da der  $E'(T)$ -Anstieg in einem Temperaturbereich um 70 °C liegt, mit der Rücktrocknung der Materialien in Verbindung stehen, welche über einen längeren Zeitraum bei derselben Temperatur durchgeführt wurde. Durch die Wärmelagerung über eine länger Zeit, auch als Tempern bekannt, kommt es zu einem Abbau von inneren Spannungen und einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften.

Die entsprechenden Schlüsselkennwerte der dynamisch-mechanischen Analyse unter 3-Punkt-Biegebelastung, wie  $E'_{(-60)}$ ,  $E'_{(23)}$  und  $T_{g,B}$  sind in der Tabelle 4.5 für den Trocken- (T) und Rückgetrockneten Zustand (R) vergleichend gegenübergestellt. Die vorher beschriebenen und in den Abbildungen (Abb. 4.15 sowie im Anhang C unter den Abb. C-4 bis C-6) gut sichtbaren Unterschiede zwischen den beiden Konditionierungszuständen finden sich in den ermittelten Kennwerten wieder.

Die Nachhärtung der untersuchten Werkstoffe führt mit Ausnahme von M05 und M07 zu keiner signifikanten Beeinflussung der temperaturabhängigen  $E'$ -Modul-

**Tabelle 4.5:** Ergebnisse der DMA unter Dreipunktbiegung für M01, M05, M06 und M07 (WZ1) mit Angaben zu den dyn. E-Modulwerten  $E'_{(-60)}$  und  $E'_{(23)}$  bei den Temperaturen -60 und 23 °C sowie zur Glasübergangstemp.  $T_{g,B}$  für den Trocken- (T) und Rückgetrockneten Zustand (R).

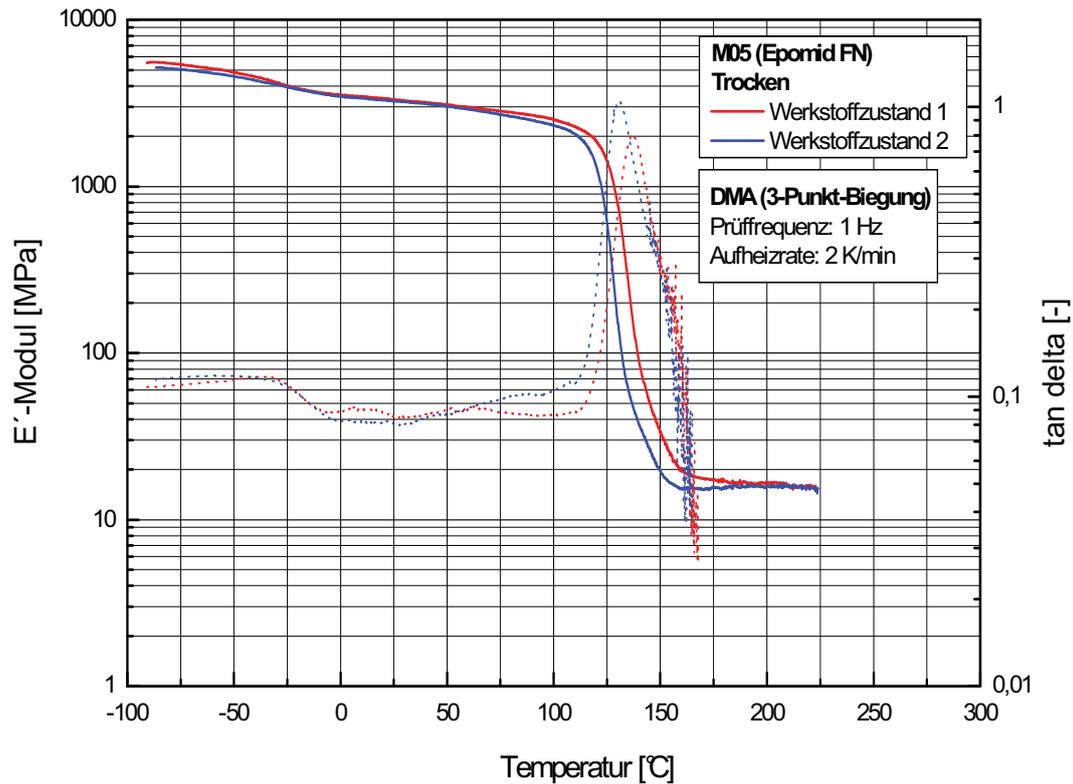
Werkstoff	$E'_{(-60)}$ [MPa]		$E'_{(23)}$ [MPa]		$T_{g,B}$ [°C]	
	T	R	T	R	T	R
<b>M01</b>	5620	5000	3550	3020	104	100
<b>M05</b>	5100	5200	3350	3670	124	115
<b>M06</b>	5600	5710	3170	3370	187	189
<b>M07</b>	5020	5040	3480	3710	118	110

verläufe im Trockenzustand (s. Abb. 4.16 und 4.17). Wobei bei beiden Epomid-Werkstoffen der Glasübergang zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird. Die entsprechenden Diagramme für die Epoxidharzmaterialien M01 und M06 sind im Anhang C in den Abb. C-7 und C-12 dargestellt.

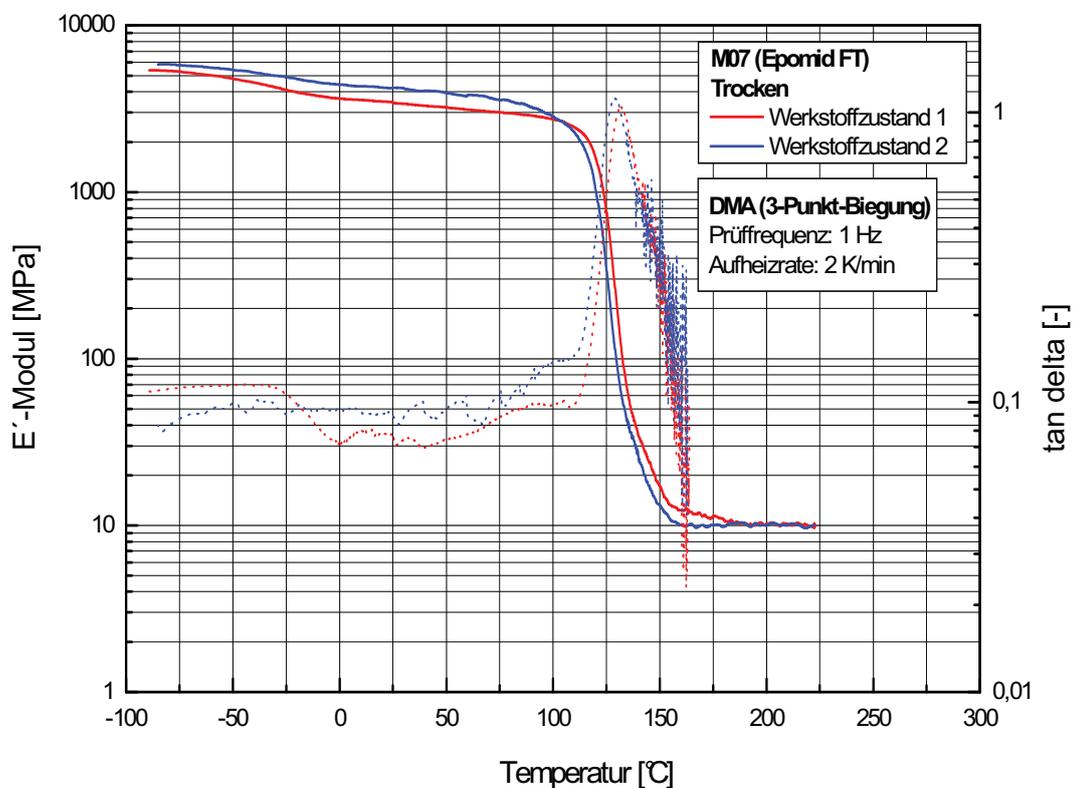
Der  $E'$ -Modulverlauf für M07 im Glaszustand weist eine Abnahme der Kettenbeweglichkeit, vermutlich durch die Ausbildung stärkerer zwischenmolekularer Bindungskräfte der Ketten, hin. Die Schlüsselkennwerte weichen dabei zwischen den beiden Werkstoffzuständen um 550 MPa ( $E'_{(-60)}$ ) und 730 MPa ( $E'_{(23)}$ ) ab (s. Tabelle 4.6).

Die ermittelten Werte für die Glasübergangstemperatur ( $T_{g,B}$ ) zeigen jedoch bei Vergleich der beiden Werkstoffzustände (s. Tabelle 4.6) nur eine geringfügige Differenz die sich in einem Bereich von 2 °C (M07) und 5 °C (M05) bewegt.

Die entsprechenden Gegenüberstellungen für den rückgetrockneten Zustand sind im Anhang C unter den Abb. C-13 bis C-16 dargestellt. Bei Betrachtung des  $E'$ -Modulverlaufes von M01 erkennt man auffällige Abweichungen zwischen den beiden Werkstoffzuständen im Glaszustand. Dies könnte ein Hinweis auf die stabilere Mikrostruktur des Systems durch die Nachhärtung sein, wodurch Schädigungen aufgrund der Feuchte nur im geringen Ausmaß stattfinden. Ansonsten ergeben sich keine wesentlichen Einflüsse auf den Modulverlauf der



**Abb. 4.16:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M05 (Trockenzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2.



**Abb. 4.17:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M07 (Trockenzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2.

**Tabelle 4.6:** Ergebnisse der DMA unter Dreipunktbiegung für M01, M05, M06 und M07 mit Angaben zu den dyn. E-Modulwerten  $E'(-60)$  und  $E'(23)$  bei den Temperaturen -60 und 23 °C sowie zur Glasübergangstemp.  $T_{g,B}$  für die Werkstoffzustände WZ1 und WZ2, für den Trocken- (T), Feucht- (F) sowie den rückgetrockneten Zustand (R).

Werkstoff		$E'(-60)$ [MPa]			$E'(23)$ [MPa]			$T_{g,B}$ [°C]		
		T	F	R	T	F	R	T	F	R
M01	WZ 1	5620	6110	5000	3550	2730	3020	104	48	100
	WZ 2	5610	6080	6090	3480	2620	3870	105	50	96
M05	WZ 1	5100	5990	5200	3350	3020	3670	124	82	115
	WZ 2	4780	5950	5080	3270	3260	3600	119	81	114
M06	WZ 1	5600	6300	5710	3170	3050	3370	187	162	189
	WZ 2	5530	6640	5960	3180	3350	3570	186	171	189
M07	WZ 1	5020	5860	5040	3480	3130	3710	118	73	110
	WZ 2	5570	5660	5370	4210	3240	3940	116	73	111

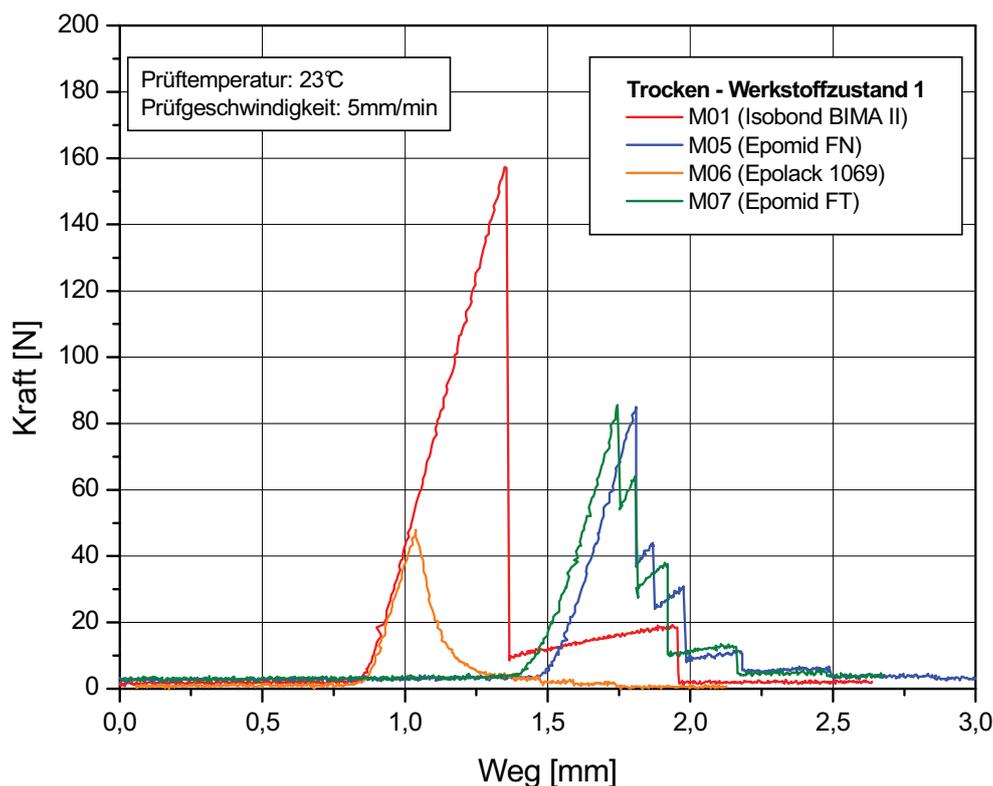
Epoxidharze.

Für einen Vergleich der  $E'$ -Modulwerte bei den Prüftemperaturen -60 und 23 °C können für die geprüften Epoxidharztypen Mittelwerte von WZ1 und WZ2 verwendet werden, mit Ausnahme der Werkstoffe M01 im rückgetrockneten- (R) und M07 im Trockenzustand (T) wo der Werkstoffzustand WZ2 maßgebend ist.

#### 4.4 Bruchmechanischen Eigenschaften

Die bruchmechanischen Untersuchungen wurden, wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, für die Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (Werkstoffzustände WZ1 und WZ2) im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F) durchgeführt. Die Kenngrößen für die Charakterisierung der bruchmechanischen Eigenschaften, die kritische Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  und die kritische Energiefreisetzungsrate  $G_{IC}$ , wurden für die entsprechenden geprüften Konditionierungs- und Werkstoffzustände der einzelnen Epoxidharztypen bestimmt. Die mittleren Kraft-/Deformationsverläufe der

jeweiligen Epoxidwerkstoffe sind in Abb. 4.18 für den trockenen Werkstoffzustand WZ1 gegenübergestellt. Die entsprechenden Darstellungen der mittleren Verläufe für den Werkstoffzustand WZ2 im trockenen und feuchten Konditionierungszustand und ergänzend dazu die Verläufe der Einzelmessungen beider Werkstoffzustände sind im Anhang D von Abb. D-1 bis D-18 dargestellt.



**Abb. 4.18:** Mittlere Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ1 der Epoxidharztypen M01, M05, M06 und M07 im Trockenzustand.

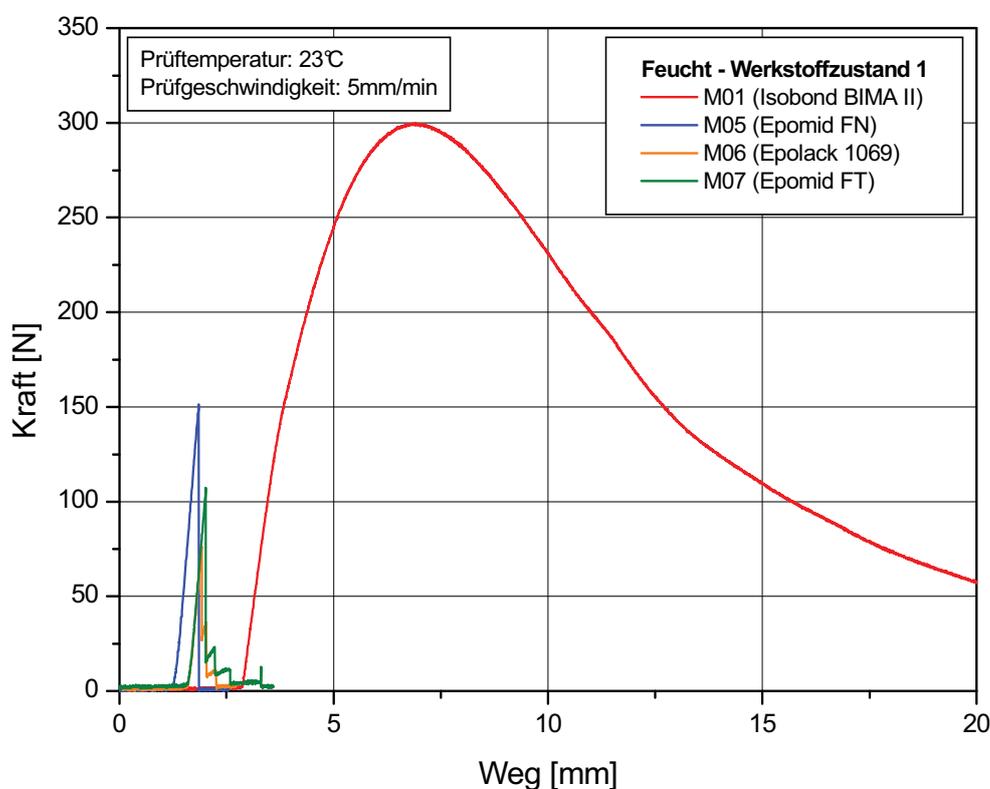
Bei Vergleich der Kraft-/Deformationskurven der untersuchten Werkstoffe erkennt man ein deutlich höheres Kraftmaximum von M01 gegenüber den anderen Materialien. Dieses Ergebnis ist vermutlich auf die Elastomermodifikation der Harzmischung zurückzuführen, welche starken Einfluss auf das Risszähigkeitsverhalten des Werkstoffes ausübt.

Mit zunehmender Verformung des Probekörpers werden die ersten Elastomerpartikel aus der umgebenden Matrix ausgerissen wodurch viel Energie aufgenommen wird. Durch eine steigende Anzahl an Elastomerteilchen kommt es zu einer Erhöhung der benötigten Energie (Flemming et al., 1995).

Im Gegensatz dazu weist die Epoxidharzformulierung M06 ein vergleichsweise

niedriges Kraftmaximum auf. Die Ursache für das spröde Verhalten liegt nach Jahn (1969) an der Stabilisierung des makromolekularen Netzwerkes durch den Einbau aromatischer Ringsysteme und einer hohen Vernetzungsdichte. Die beiden Epomid-Werkstoffe M05 und M07 zeigen annähernd gleiches Verhalten und liegen mit dem Kraftmaximum zwischen dem duktilen Epoxidmaterial M01 und dem spröden Material M06.

In der Abb. 4.19 sind die mittleren Kraft-/Deformationsverläufe der untersuchten Epoxidharzformulierungen für den feuchten Werkstoffzustand WZ1 gegenüber-



**Abb. 4.19:** Mittlere Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ1 der Epoxidharztypen M01, M05, M06 und M07 im Feuchtzustand.

gestellt. Zur besseren Übersicht und um die Materialien vergleichen zu können wurde die Skalierung des Diagramms den hohen Werten von M01 angepasst. Auffällig erscheint bei der Betrachtung der Abbildung der Epoxidharzwerkstoff M01 (Isobond BIMA II) der durch eine deutliche Zunahme der Maximalkraft hervorsticht. Man erkennt ebenfalls eine Änderung des Kraft-/Deformationsverlaufes von sprödem Verhalten, im Trockenzustand, zu einem duktilen Verhalten im Feuchtzustand. Die übrigen Materialien (M05, M06 und M07) weisen auch im Feuchtzustand durchwegs sprödes Verhalten auf. Der Wassergehalt macht sich

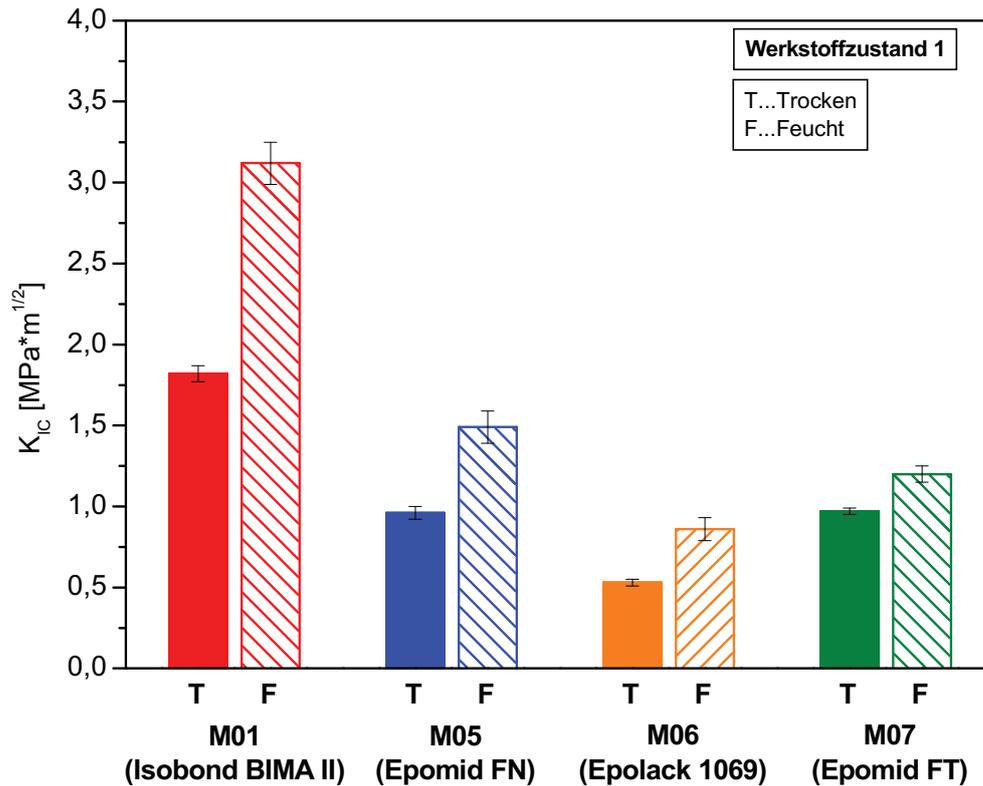
lediglich in einem Anstieg der Maximalkraft bemerkbar. Die Kraft-/Dehnungsverläufe zeigen sonst keine signifikanten Veränderungen auf.

Um einen besseren Eindruck über den Einfluss der Feuchte auf die bruchmechanischen Schlüsselkennwerte zu bekommen sind die kritische Bruchzähigkeit und die kritische Energiefreisetzungsrate der vier Epoxidharzformulierungen für den Werkstoffzustand WZ1 im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F) graphisch in den Abb. 4.20 und 4.21 gegenübergestellt. Die entsprechende Darstellung für den Werkstoffzustand WZ2 ist im Anhang D unter der Abb. D-19 und D-20 abgebildet. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

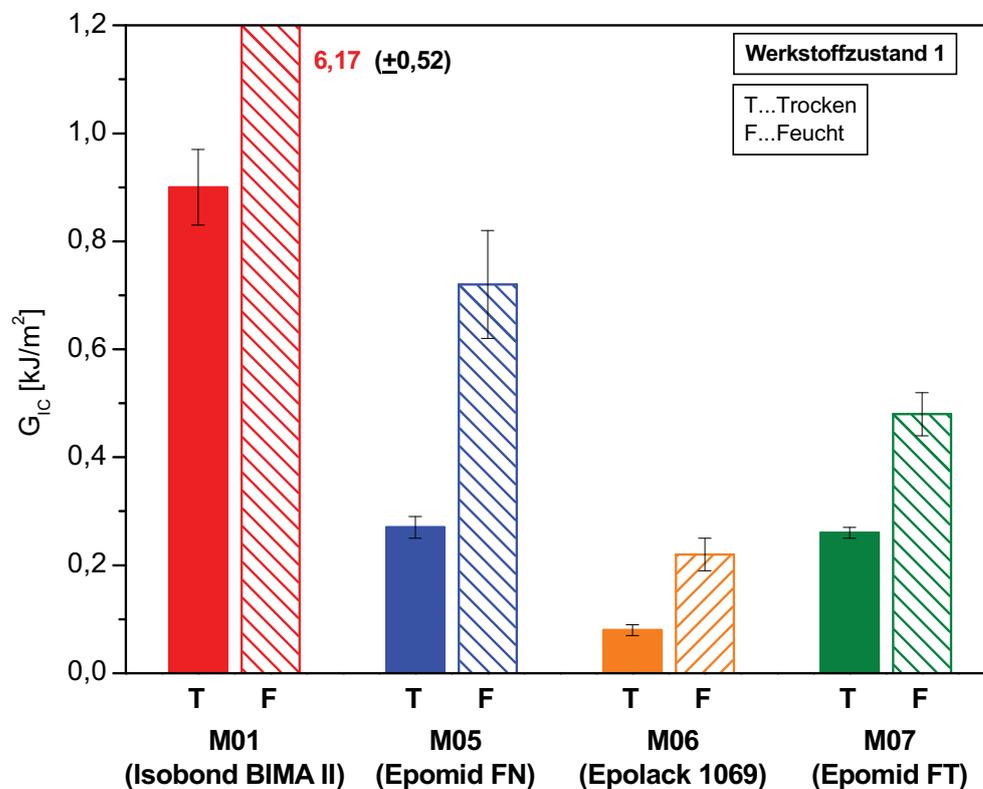
**Tabelle 4.7:** Bruchmechanische Eigenschaften der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (WZ1 und WZ2) im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F) mit Angaben zur Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  und zur kritischen Energiefreisetzungsrate  $G_{IC}$  (Standardabweichungen in Klammer).

Werkstoffe		$K_{IC}$ [MPa*m <sup>1/2</sup> ]		$G_{IC}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	
		T	F	T	F
M01	WZ 1	1,82 (0,05)	3,12 (0,13)	0,90 (0,07)	6,17 (0,52)
	WZ 2	1,94 (0,03)	3,30 (0,34)	1,04 (0,03)	7,35 (1,57)
M05	WZ 1	0,96 (0,04)	1,49 (0,10)	0,27 (0,02)	0,72 (0,10)
	WZ 2	1,25 (0,05)	1,38 (0,07)	0,43 (0,04)	0,76 (0,07)
M06	WZ 1	0,53 (0,02)	0,86 (0,07)	0,08 (0,01)	0,22 (0,03)
	WZ 2	0,84 (0,05)	0,90 (0,05)	0,22 (0,03)	0,27 (0,03)
M07	WZ 1	0,97 (0,02)	1,20 (0,05)	0,26 (0,01)	0,48 (0,04)
	WZ 2	1,21 (0,03)	1,18 (0,06)	0,42 (0,02)	0,41 (0,04)

Eine mögliche Ursache für das höhere Niveau der bruchmechanischen Kennwerte feuchtgelagerter Proben stellt der Weichmachereffekt des Wassers dar. Zusätzlich zu dem Plastifiziereffekt kommt es zu einem Abstumpfen der Risspitze während der Feuchtauslagerung und dadurch bedingt zu einer Erhöhung der  $K_{IC}$ - und  $G_{IC}$ -



**Abb. 4.20:** Krit. Bruchzähigkeiten  $K_{IC}$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (WZ1) im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F) bei 23 °C.



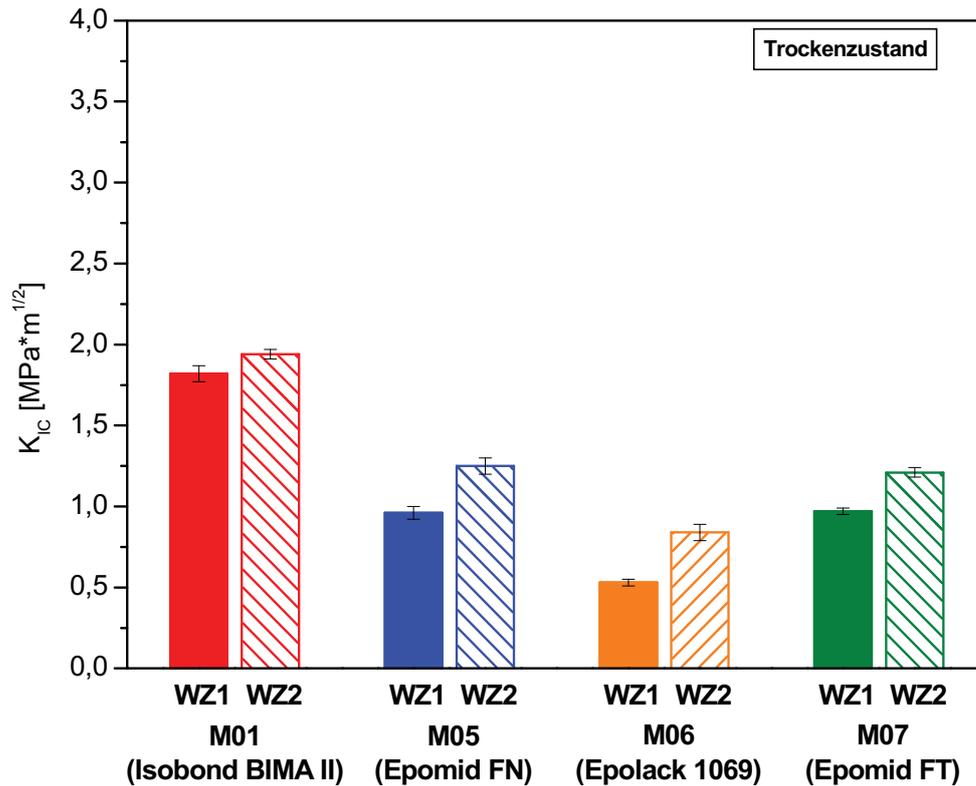
**Abb. 4.21:** Krit. Energiefreisetzungsraten  $G_{IC}$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (WZ1) im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F) bei 23 °C.

Werte. Durch das Abstumpfen der Rissspitze kommt es zu einer Erhöhung des Rissradius welche eine Reduzierung der Spannungskonzentration an der Rissspitze mit sich bringt.

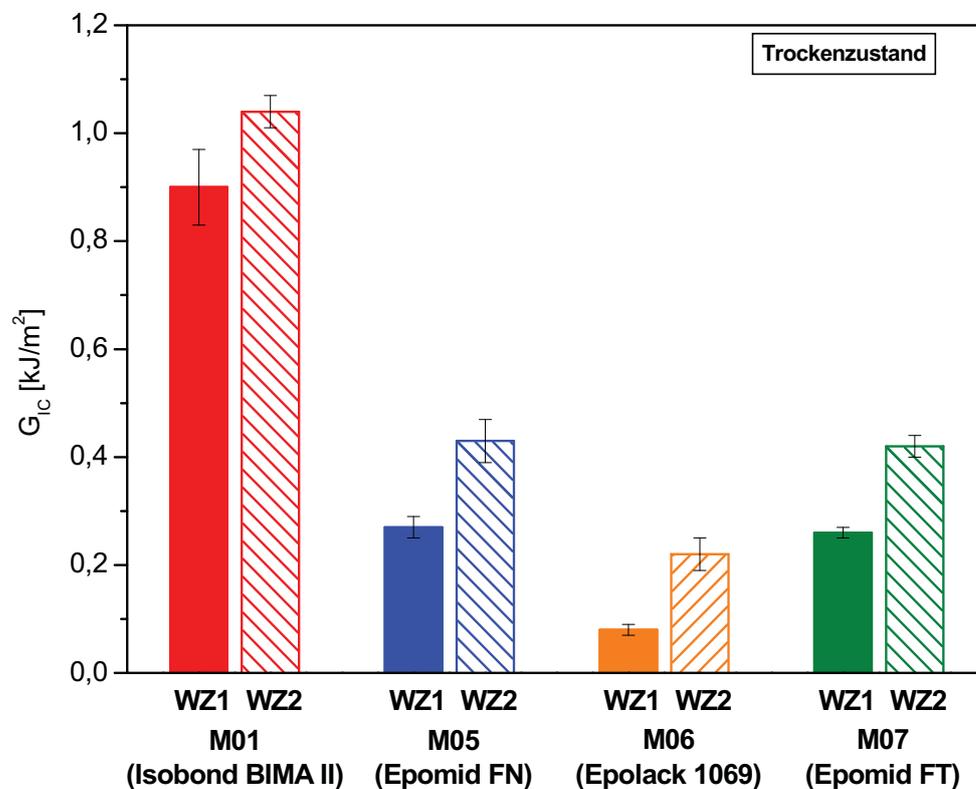
Bei vergleichender Betrachtung mit den Ergebnissen des monotonen Zugversuches erkennt man recht deutlich den Feuchteinfluss auf die Bruchdehnung des Werkstoffes M01 der sich ebenfalls in den bruchmechanischen Kennwerten ( $K_{IC}$  und  $G_{IC}$ ) niederschlägt. Bei der Auswertung der Kraft-/Deformationskurve (s. Abb. 4.19) des Feuchtzustandes von M01 (Isobond BIMA II) ist die Auswertung unter Verwendung der Maximalkraft aufgrund des breiten Peaks problematisch. Da jedoch der Epoxidharztyp im Trockenzustand einen eher spröden Charakter zeigt erfolgt für eine bessere Vergleichbarkeit der Werte die Berechnung nach der „scheinbare Bruchzähigkeit“  $K_{IC \text{ apparent}}$  und im Anschluss nach der „scheinbare Energiefreisetzungsrate“  $G_{IC \text{ apparent}}$  ebenfalls mit der maximalen Kraft  $F_{\max}$ .

Auch die restlichen Materialien zeigen einen deutlichen feuchtebedingten Anstieg der bruchmechanischen Kennzahlen der sich, mit Ausnahme von M01, in einem Bereich für  $K_{IC}$  von  $0,23 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (M07) und  $0,54 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (M05) und für  $G_{IC}$  in einem Bereich von  $0,14 \text{ kJ/m}^2$  (M06) und  $0,45 \text{ kJ/m}^2$  (M05) liegt. Dabei steigen die Werte für die kritische Energiefreisetzungsrate um einen Faktor  $>2$  gegenüber den Trockenzustand an. Dies deutet auf einen wesentlichen Einfluss der absorbierten Feuchtigkeit auf die bruchmechanischen Eigenschaften der Materialien hin.

Die Nachhärtung der Werkstoffe führt zu keiner wesentlichen Veränderung der bruchmechanischen Eigenschaften für den Trockenzustand der untersuchten Materialien, wie aus den Abb. 4.22 und 4.23 zu erkennen ist. Jedoch kann ein gewisser Anstieg der Schlüsselkennwerte für den Werkstoffzustand WZ2 verzeichnet werden der auf eine eventuelle geringfügige Nachvernetzung hindeutet. Laut Min et al. (1993) besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Bruchzähigkeit und der Vernetzungsdichte. Dabei liegen die geringfügigen Unterschiede in einem Wertebereich für die kritische Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  von  $0,12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (M01) und  $0,31 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (M06) und für die kritische Energiefreisetzungsrate  $G_{IC}$  von  $0,14 \text{ kJ/m}^2$  (M01 und M06) und  $0,16 \text{ kJ/m}^2$  (M05 und M07).



**Abb. 4.22:** Krit. Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (Trockenzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2 bei 23 °C.



**Abb. 4.23:** Krit. Energiefreisetzungsrate  $G_{IC}$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (Trockenzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2 bei 23 °C.

Auch für den Feuchtzustand erkennt man kaum Veränderungen im bruchmechanischen Verhalten der Materialien (s. Anhang D Abb. D-21 und D-22) zwischen WZ1 und WZ2. Die Unterschiede liegen dabei in einem Wertebereich für  $K_{IC}$  von  $0,02 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (M07) und  $0,18 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (M01) für  $G_{IC}$  von  $0,04 \text{ kJ/m}^2$  (M05) und  $1,18 \text{ kJ/m}^2$  (M01).

## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Charakterisierung des Eigenschaftsprofils von Matrixharzen auf Reinharzebene für Faserverbundanwendungen anhand der Bestimmung anwendungsrelevanter Schlüsseleigenschaften. Dabei handelt es sich einerseits um Modulwerte (Elastizitäts- bzw. Schubmodul ( $E'_{(T)}$ ) bzw.  $G'_{(T)}$ ) und Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) und andererseits um bruchmechanische Kennwerte wie die kritische Bruchzähigkeit ( $K_{IC}$ ) und kritische Energiefreisetzungsrate ( $G_{IC}$ ). Ergänzend zu der Basischarakterisierung erfolgte eine zusätzliche Untersuchung der Harzsysteme zur Absicherung der Ergebnisse. Ebenfalls wurden die Auswirkungen der absorbierten Feuchte, irreversible Effekte der Feuchte nach der Rücktrocknung und Nachhärtungseffekte auf die Schlüssellennwerte der Werkstoffe untersucht. Hiefür wurden für die systematische Werkstoffcharakterisierung vier unterschiedliche, im Einsatz befindliche, Epoxidharzformulierungen der Firma ISOVOLTA GmbH (Werndorf, A) herangezogen.

Die bereitgestellten Harzformulierungen wurden daraufhin im ausgehärteten Zustand, nach optimierten Härtungszyklus untersucht. Um einen möglichst vollständig ausgehärteten Werkstoffzustand sicherzustellen und eventuelle Nachhärtungseffekte festzustellen, wurden Reinharzplatten für zwei Werkstoffzustände ohne und mit Nachhärtung (WZ1 und WZ2) hergestellt. Weiters erfolgte die Werkstoffcharakterisierung bei definierter Trocken- und Feuchtkonditionierung der Reinharze. Um Informationen über das Rücktrocknungsverhalten der Werkstoffe zu erhalten, wurden die feuchten Werkstoffe im Vakuumtrockenschrank bis Gewichtskonstanz bei 70 °C gelagert.

Die untersuchten Werkstoffe zeigten deutliche Unterschiede im Feuchteaufnahmeverhalten mit Feuchtegehalten von ~10 m-% (M01), ~4,9 m-% (M05 und M07) und ~3 m-% (M06). Analog dazu verhielt es sich auch mit dem Feuchteabgabeverhalten der Materialien mit Werten von ~1,7 m-% (M01), ~0,6 m-% (M05 und M07) und vollständiger Rücktrocknung bei M06.

Zu den Ergebnissen der Werkstoffcharakterisierung kann generell gesagt werden, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Werkstoffzustand WZ1 und WZ2 feststellbar waren, sodass auch für den WZ1 in ingenieurmäßiger

Betrachtung bereits ein vollständig ausgehärteter Zustand vorliegt. Lediglich für M06 wurden die Ergebnisse des WZ2 als Basis für die Werkstoff-Schlüsselkennwerte verwendet da zum Teil Nachhärtungseffekte festgestellt werden konnten.

Hinsichtlich des thermo-mechanischen Werkstoffverhaltens (DMA-Dreipunktbiegung) wurde für alle untersuchten Werkstoffe im Glaszustand ein ähnliches Modulniveau festgestellt, wobei die  $E'$ -Modulwerte für den Trockenzustand bei  $-60\text{ °C}$  von ca. 5000 MPa bis 5600 MPa und bei  $23\text{ °C}$  von ca. 3200 MPa bis 3500 MPa reichen. Das gleiche Verhalten zeigen auch die Ergebnisse der Dynamisch-mechanischen Analyse unter Torsionsbelastung und aus dem monotonen Zugversuch, diese liegen jedoch aufgrund der unterschiedlichen Beanspruchungsformen bei etwas niederen Werten. Der Feuchtzustand der Werkstoffe führt bei Raumtemperatur zu einem Modulabfall der stark vom Feuchtegehalt des jeweiligen Werkstoffes abhängt und im Falle von M01 im Zugversuch bis zu 60 % betragen kann. Im Gegensatz dazu kommt es bei  $-60\text{ °C}$  zu einer Erhöhung der Modulwerte, was auf den Antiplastifiziereffekt des Wassers zurückgeführt werden kann.

Deutliche werkstoffspezifische Unterschiede konnten auch für die Glasübergangstemperaturen  $T_{g,B}$  (DMA unter Dreipunktbiegebelastung) festgestellt werden, die für den Trockenzustand von  $105\text{ °C}$  (M01) bis  $186\text{ °C}$  (M06) und für den Feuchtzustand von  $49\text{ °C}$  (M01) bis  $171\text{ °C}$  (M06) reichen. Die höheren Werte für  $T_{g,B}$  gegenüber  $T_{g,T}$  können jedoch auf die unterschiedlichen Aushärteverfahren und -temperaturen aufgrund der Optimierung der Aushärtungsbedingungen zurückgeführt werden. Ebenso zeigen sich werkstoffspezifische Unterschiede der Modulwerte im gummielastischen Bereich des thermo-mechanischen Werkstoffverhaltens die aufgrund unterschiedlicher Vernetzungsgrade zustande kommen.

Die Rücktrocknung der Werkstoffe führt, mit Ausnahme von M01 zu keinen wesentlichen Auffälligkeiten im thermo-mechanischen Werkstoffverhalten. Die Reduktion der Kennwerte weist dabei auf feuchtebedingte Schädigungen im molekularen Netzwerkes des Materials hin.

Die für die untersuchten Werkstoffe ermittelten bruchmechanischen Kennwerte liegen für den Trockenzustand in einem Wertebereich von  $0,8$  bis  $1,9\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  für

$K_{IC}$  und von 0,22 bis 1,04 kJ/m<sup>2</sup> für  $G_{IC}$ . Die entsprechenden Werte für den Feuchtzustand liegen für die Werkstoffe M05, M06 und M07 nur geringfügig, für M01 jedoch deutlich höher. Dabei zeigen die Materialien durchwegs quasisprödes Verhalten mit Ausnahme von M01 welches im Feuchtzustand aufgrund des hohen Feuchtegehaltes und des dadurch bedingten Weichmachereffektes ein ausgeprägtes duktileres Verhalten aufweist.

Das unterschiedliche Werkstoffverhalten der einzelnen Epoxidharzformulierungen kann auf die verschiedenen Harzkomponenten und Aushärtebedingungen und die sich dadurch ausgebildete Netzwerkstruktur zurückgeführt werden. So weist der lösungsmittelfreie, elastomermodifizierte Werkstoff (M01) ein deutlich besseres bruchmechanisches Verhalten mit hohen Modulwerten bei einer geringeren thermischen Einsatzgrenze und erhöhten Wasseraufnahme auf.

Bei den beiden Epoxidharz Materialien (M05 und M07) kommt es durch Aushärtung eines Epoxidgrundharzgemisches (aus Bisphenol A und Bisphenol F bestehend) mittels Einsatz eines aromatischen Härter zur einer Zunahme der thermischen Stabilität bei gleich hohen Modulwerten. Ebenfalls kommt es zu einer Reduzierung des absorbierten Wassergehaltes und Feuchteinflusses auf die Kennwerte. Geringfügige Unterschiede zwischen den beiden Epoxidharztypen sind auf ein unterschiedliches Mischungsverhältnis der Einzelkomponenten und Aushärtungszeiten zurückzuführen.

Die höchste thermische Beständigkeit und niedrigste Feuchteabsorption weist jedoch der Werkstoff M06 auf. Dieses Verhalten ist auf die Verringerung der Beweglichkeit des makromolekularen Netzwerkes aufgrund des Einbaus aromatischer Ringsysteme, eines höheren Vernetzungsgrades und starken zwischenmolekularen Bindungskräften zurückzuführen. Demzufolge kommt es auch zu einem spröden Werkstoffverhalten und niedrigen bruchmechanischen Kennwerten.

## 6 LITERATUR

*Anderson, T. L.* (1995). „Fracture Mechanics – Fundamentals and Applications“ 2<sup>th</sup> ed., CRC Press, Boca Raton, USA.

*APME.* (1995). “The role of epoxy resins“, Association of plastics manufacturers in Europe, Brüssel, B.

*Baschek, G., Hartwig, G., Zahradnik, F.* (1998). “Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures“, Elsevier Science Publisher B.V, D.

*Bellmann, C., Plonka, R., Synytska, A., Caspari, A., Schinner, R., Grundke, K.* (2003). In Proc. “Verbundwerkstoffe“, (Degischer, H.-P., Hrsg.), 446, WILEY-VCH, Weinheim, D.

*Bittmann, E.* (2002). *Kunststoffe* 92, **11**, pp. 123.

*Blumenauer, H., Pusch, G.* (1987). “Technische Bruchmechanik“, VEB, Leipzig, D.

*Broek, D.* (1986). „Elementary Engineering Fracture Mechanics“, 4<sup>th</sup> ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NL.

*Buehler, F. B., Seferis, J. C.* (1999). “Effect of reinforcement and solvent content on moisture absorption in epoxy composite materials“, Elsevier Science Publisher B.V, USA.

*Colombini, C., Martinez-Vega, J. J., Merle, G.* (2002). “Dynamic mechanical investigations of the effects of water sorption and physical ageing on an epoxy resin system“, Elsevier Science Publisher B.V, F.

*Crawford, R. J.* (1987). “Plastic engineering“, 2<sup>nd</sup> ed., Pergamon Press.

*De´Nève, B., Shanahan, M. E. R.* (1993). Butterworth-Heinemann Ltd. **24**, pp. 5099 - 5105.

*Domininghaus, H.* (1998). “Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, Springer, Berlin, D.

*Ebeling, F. W., Schirber, H., Huberth, H., Schlör, N.* (1988). "Kunststoffkunde", Vogel, Würzburg, D.

*Ehrenstein, G. W.* (1999). "Polymer-Werkstoffe", Hanser, München, D.

*Ehrenstein, G. W., Bittmann E.* (1997). "Duroplaste – Aushärtung – Prüfung – Eigenschaften", Hanser, München, D.

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

*Flemming, M., Ziegmann, G., Roth, S.* (1995). "Faserverbundbauweisen", Springer, Berlin, D.

*Grellmann, W., Seidler, S.* (1998). „Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen“, Springer, Berlin, D.

*Gupta, V. B., Drzal, L. T., Rich, M. J.* (1985). Journal of Applied Polymer Science **30**, pp. 4467 - 4493.

*Hahn, H. G.* (1976). „Bruchmechanik“, B.G. Teubner, Stuttgart, D.

*Halary, J. L.* (1999). High Performance Polymers **12**, pp. 141 - 153.

*Hauptert, F.* (1997). "Thermoplast-Wickeltechnik: Einfluss der faserverstärkten Verbundwerkstoffe", Dissertation, Institut für Verbundwerkstoffe, Universität Kaiserslautern, D.

*Jahn, H.* (1969). "Epoxidharze", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, D.

*Janda, R.* (1990). "Kunststoffverbundsysteme", VCH, Weinheim, D.

*Kanninnen, F. H., Popelar, C. H.* (1985). „Advanced Fracture Mechanics“, Oxford University Press Inc., New York, USA.

*Kausch, H. H.* (1987). "Polymer Fracture", Springer Verlag, Berlin, D.

*Ladstätter, E.* (2006). Persönliche Mitteilung

*Lang, R. W., Stutz, H., Heym, M., Nissen, D.* (1986a). "Polymere Hochleistungs-Faserverbundwerkstoffe", BASF AG, Ludwigshafen, D.

*Lang, R. W., Heym, M., Tesch, H., Stutz, H.* (1986b). "High Tech – the Way into the Nineties" (Ed.: Brunsch, K., Gölden, H.D., Herkert, C.M.), Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, pp. 261 - 272.

*Lang, R. W., Tesch, H., Schornick, G.* (1987a). "125°C-curable epoxies - a systematic approach to new resin formulations for composites", Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, NL.

*Lang, R. W., Tesch, H., Schornick, G.* (1987b). "Looking Ahead for Materials and Processes" (Ed.: de Bossu, J., Briens, G., Lissac, P.), Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, pp. 109 - 121.

*Lang, R. W., Tesch, H., Herrmann, G. H.* (1988). "New Generation Materials and Processes" (Ed.: Saporiti, F., Merati, W., Peroni, L.), Grafiche F.B.M., Mailand, pp. 371 - 384.

*Lang, R. W.* (2000). "Systematische Entwicklung von Duroplast-Matrices für Verbundwerkstoffe", Präsentation am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Leoben, A.

*Lang, R. W.* (2001). "Physik und Werkstoffkunde der Kunststoffe", Vorlesungsskriptum, Institut für Werkstoffkunde und -prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

*Lang, R. W.* (2002). "Bruchmechanik", Vorlesungsskriptum, Institut für Werkstoffkunde und -prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

*Lang, R. W.* (2005). „Faserverbundwerkstoffe – Composites: Entwicklungstrends gestern - heute - morgen“, Präsentation am Polymer Competence Center Leoben GmbH, Leoben, A.

*Lengsfeld, H.* (2001). *Kunststoffe* 91, **11**, pp. 97.

*Lücke, A.* (1997). *Kunststoffe* **3**, pp. 279.

*Michaeli, W., Wegener, M.* (1990). "Einführung in die Technologie der Faser-verbundwerkstoffe", Hanser, München, D.

*Michaeli, W., Greif, H., Kaufmann, H., Vossebürger, F. J.* (1992). „Technologie der Kunststoffe“, Hanser, München, D.

*Min, B.-G., Hodgins, J. H., Stachurski, Z. H.* (1993). Journal of Applied Polymer Science **48**; pp. 1303 - 1312.

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

*Pascault, J. P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams, R. J. J.* (2002). "Thermosetting Polymers", Marcel Dekker Inc., Basel, CH.

*Retting, W., Laun, H. M.* (1991). „Kunststoff-Physik, Hanser, München, D.

*Retting, W.* (1991). „Mechanik der Kunststoffe“, Hanser, München, D.

*Saechtling, H.* (1998). "Kunststoff - Taschenbuch", 27. Auflage, Hanser, München, D.

*Scharr, G.* (1992). Kunststoffe 82, **12**, pp. 1307.

*Schmiedel, H.* (1992). "Handbuch der Kunststoffprüfung", Hanser, München, D.

*Schwarz, A.* (2003). „Feuchtigkeitseinfluss auf die thermo-mechanischen Eigenschaften eines Epoxidharz-Matrixwerkstoffes für Verbundanwendungen“, Polymer Competence Center Leoben, A.

*Schwarzl, F. R.* (1990). „Polymermechanik, Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren“, Springer, Berlin, D.

*Vanlandingham, M. R., Eduljee, R. F., Gillespie, J. W.* (1999). Journal of Applied Polymer Science **78**, pp. 787-798.

*Wörndle, R.* (1996). "Verbundwerkstoffe I und II", Vorlesungsskriptum, Institut für Konstruieren in Kunst- und Verbundwerkstoffen, Montanuniversität Leoben, A.

*Zhou, J., Lucas, J. P.* (1998a). "Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy", Elsevier Science Publisher B.V, USA.

*Zhou, J., Lucas, J. P.* (1998b). "Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature", Elsevier Science Publisher B.V, USA.

## ANHANG A

### Schlüsselkennwerte für den Werkstoff

#### M01 (Isobond BIMA II)

Feuchteaufnahme- und Feuchteabgabeverhalten	
Feuchtegehalt [m-%] <sup>1)</sup>	10,26
Restfeuchtegehalt [m-%] <sup>2)</sup>	1,71

Zugeigenschaften		
	Trocken	Feucht <sup>1)</sup>
E-Modul $E_t$ [MPa]	3140	1180
Querkontraktionszahl $\mu$ [-]	0,37	0,46
Zugfestigkeit $\sigma_M$ [MPa]	66,0	24,6
Bruchdehnung $\varepsilon_B$ [%]	4,0	26,9

Dynamisch-mechanische Eigenschaften			
	Trocken	Feucht <sup>1)</sup>	Rückgetrocknet <sup>2)</sup>
Dyn. E-Modul bei -60 °C $E'(-60)$ [MPa]	5610	6080	6090
Dyn. E-Modul bei 23 °C $E'(23)$ [MPa]	2480	2620	3870
Glasübergangstemperatur $T_G$ [°C] <sup>3)</sup>	105	50	96

Bruchmechanische Eigenschaften		
	Trocken	Feucht <sup>1)</sup>
Kritische Risszähigkeit $K_{IC}$ [MPa*m <sup>1/2</sup> ]	1,9	3,3
Kritische Energiefreisetzungsrate $G_{IC}$ [MPa*m <sup>1/2</sup> ]	1,04	7,35

<sup>1)</sup> Feuchtegehalt nach Lagerung in destilliertem Wasser (10 Tage/70 °C)

<sup>2)</sup> Feuchtegehalt nach Rücktrocknung im Vakuumtrockenschrank (55 Tage/70°C)

<sup>3)</sup> Glasübergangstemperatur aus der DMA unter 3-Punkt-Biegebelastung als Onset-Wert des E-Modulabfalls im Glasübergang

## Schlüsselkennwerte für den Werkstoff

### M05 (Epomid FN)

#### Feuchteaufnahme- und Feuchteabgabeverhalten

Feuchtegehalt [m-%] <sup>1)</sup>	4,72
Restfeuchtegehalt [m-%] <sup>2)</sup>	0,58

#### Zugeigenschaften

	Trocken	Feucht <sup>1)</sup>
E-Modul $E_t$ [MPa]	3140	2160
Querkontraktionszahl $\mu$ [-]	0,38	0,38
Zugfestigkeit $\sigma_M$ [MPa]	48,0	33,4
Bruchdehnung $\varepsilon_B$ [%]	1,9	1,8

#### Dynamisch-mechanische Eigenschaften

	Trocken	Feucht <sup>1)</sup>	Rückgetrocknet <sup>2)</sup>
Dyn. E-Modul bei -60 °C $E'(-60)$ [MPa]	4780	5950	5080
Dyn. E-Modul bei 23 °C $E'(23)$ [MPa]	3270	3260	3600
Glasübergangstemperatur $T_G$ [°C] <sup>3)</sup>	119	81	114

#### Bruchmechanische Eigenschaften

	Trocken	Feucht <sup>1)</sup>
Kritische Risszähigkeit $K_{IC}$ [MPa*m <sup>1/2</sup> ]	1,2	1,4
Kritische Energiefreisetzungsrate $G_{IC}$ [MPa*m <sup>1/2</sup> ]	0,43	0,76

<sup>1)</sup> Feuchtegehalt nach Lagerung in destilliertem Wasser (10 Tage/70 °C)

<sup>2)</sup> Feuchtegehalt nach Rücktrocknung im Vakuumtrockenschrank (52 Tage/70°C)

<sup>3)</sup> Glasübergangstemperatur aus der DMA unter 3-Punkt-Biegebelastung als Onset-Wert des E-Modulabfalls im Glasübergang

## Schlüsselkennwerte für den Werkstoff

### M06 (Epolack 1069)

#### Feuchteaufnahme- und Feuchteabgabeverhalten

Feuchtegehalt [m-%] <sup>1)</sup>	3,12
Restfeuchtegehalt [m-%] <sup>2)</sup>	0,00

#### Zugeigenschaften

	Trocken	Feucht <sup>1)</sup>
E-Modul $E_t$ [MPa]	2830	2550
Querkontraktionszahl $\mu$ [-]	0,38	0,39
Zugfestigkeit $\sigma_M$ [MPa]	60,4	54,9
Bruchdehnung $\varepsilon_B$ [%]	3,2	3,6

#### Dynamisch-mechanische Eigenschaften

	Trocken	Feucht <sup>1)</sup>	Rückgetrocknet <sup>2)</sup>
Dyn. E-Modul bei -60 °C $E'(-60)$ [MPa]	5530	6640	5960
Dyn. E-Modul bei 23 °C $E'(23)$ [MPa]	3180	3350	3570
Glasübergangstemperatur $T_G$ [°C] <sup>3)</sup>	186	171	189

#### Bruchmechanische Eigenschaften

	Trocken	Feucht <sup>1)</sup>
Kritische Risszähigkeit $K_{IC}$ [MPa*m <sup>1/2</sup> ]	0,8	0,9
Kritische Energiefreisetzungsrate $G_{IC}$ [MPa*m <sup>1/2</sup> ]	0,22	0,27

<sup>1)</sup> Feuchtegehalt nach Lagerung in destilliertem Wasser (10 Tage/70 °C)

<sup>2)</sup> Feuchtegehalt nach Rücktrocknung im Vakuumtrockenschrank (39 Tage/70°C)

<sup>3)</sup> Glasübergangstemperatur aus der DMA unter 3-Punkt-Biegebelastung als Onset-Wert des E-Modulabfalls im Glasübergang

## Schlüsselkennwerte für den Werkstoff

### M07 (Epomid FT)

#### Feuchteaufnahme- und Feuchteabgabeverhalten

Feuchtegehalt [m-%] <sup>1)</sup>	5,06
Restfeuchtegehalt [m-%] <sup>2)</sup>	0,75

#### Zugeigenschaften

	Trocken	Feucht <sup>1)</sup>
E-Modul $E_t$ [MPa]	3040	2880
Querkontraktionszahl $\mu$ [-]	0,35	0,40
Zugfestigkeit $\sigma_M$ [MPa]	40,5	40,5
Bruchdehnung $\varepsilon_B$ [%]	1,6	1,6

#### Dynamisch-mechanische Eigenschaften

	Trocken	Feucht <sup>1)</sup>	Rückgetrocknet <sup>2)</sup>
Dyn. E-Modul bei -60 °C $E'(-60)$ [MPa]	5570	5660	5370
Dyn. E-Modul bei 23 °C $E'(23)$ [MPa]	4210	3240	3940
Glasübergangstemperatur $T_G$ [°C] <sup>3)</sup>	116	73	111

#### Bruchmechanische Eigenschaften

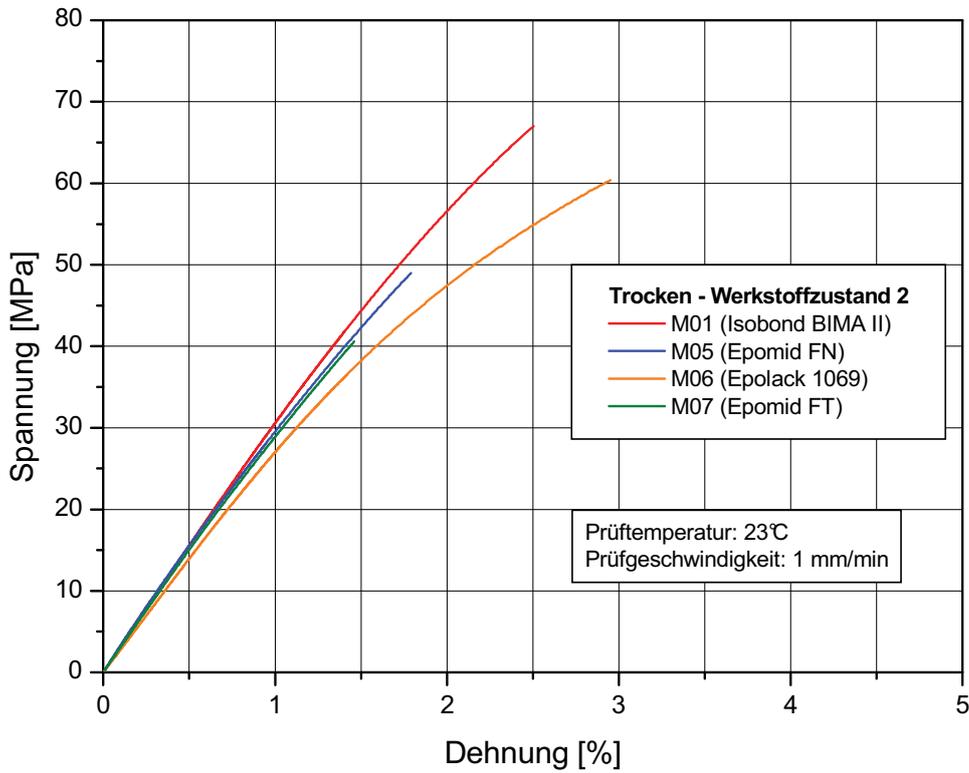
	Trocken	Feucht <sup>1)</sup>
Kritische Risszähigkeit $K_{IC}$ [MPa*m <sup>1/2</sup> ]	1,2	1,2
Kritische Energiefreisetzungsrate $G_{IC}$ [MPa*m <sup>1/2</sup> ]	0,42	0,41

<sup>1)</sup> Feuchtegehalt nach Lagerung in destilliertem Wasser (10 Tage/70 °C)

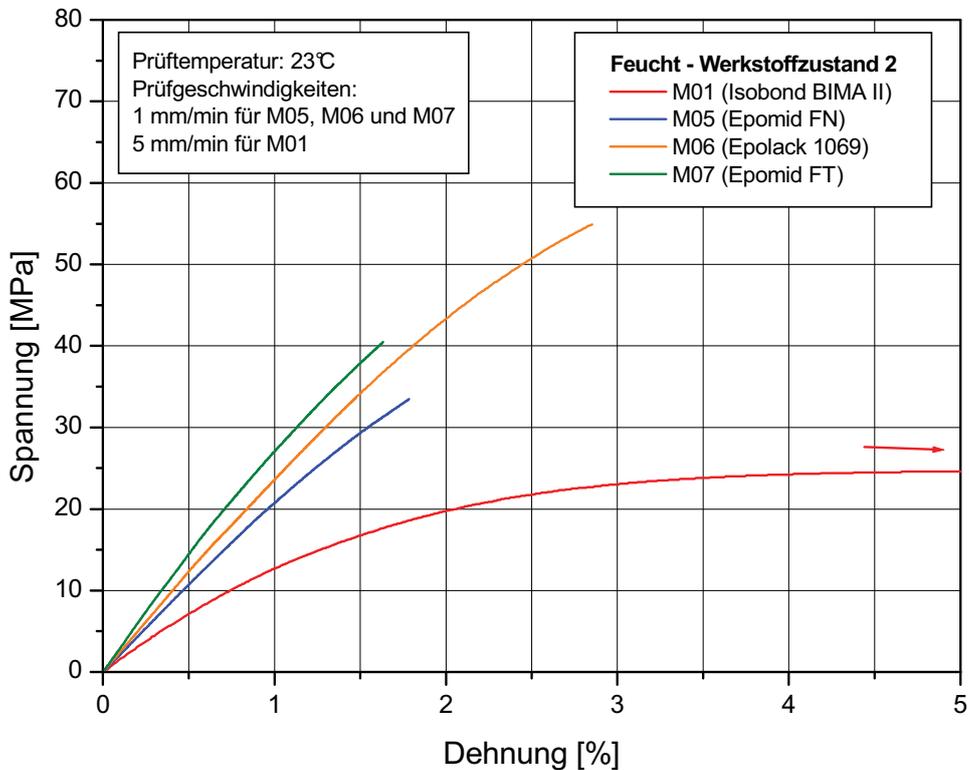
<sup>2)</sup> Feuchtegehalt nach Rücktrocknung im Vakuumtrockenschrank (53 Tage/70°C)

<sup>3)</sup> Glasübergangstemperatur aus der DMA unter 3-Punkt-Biegebelastung als Onset-Wert des E-Modulabfalls im Glasübergang

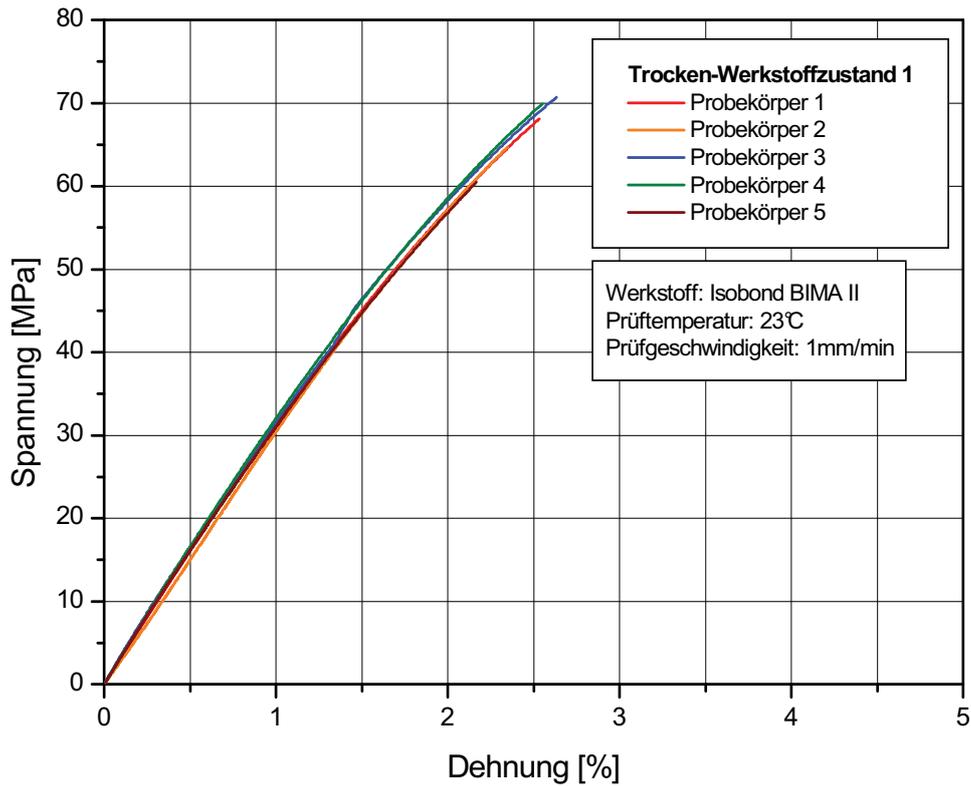
**ANHANG B**



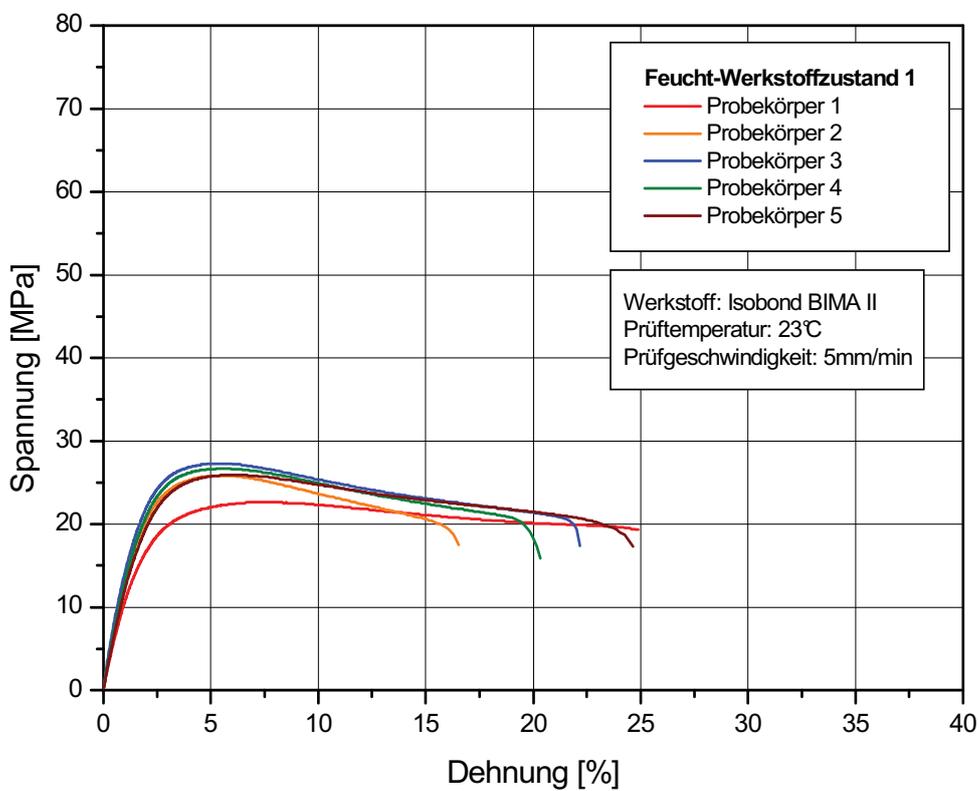
**Abb. B-1:** Mittlere Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ2 der Epoxidharztypen M01, M05, M06 und M07 im Trockenzustand.



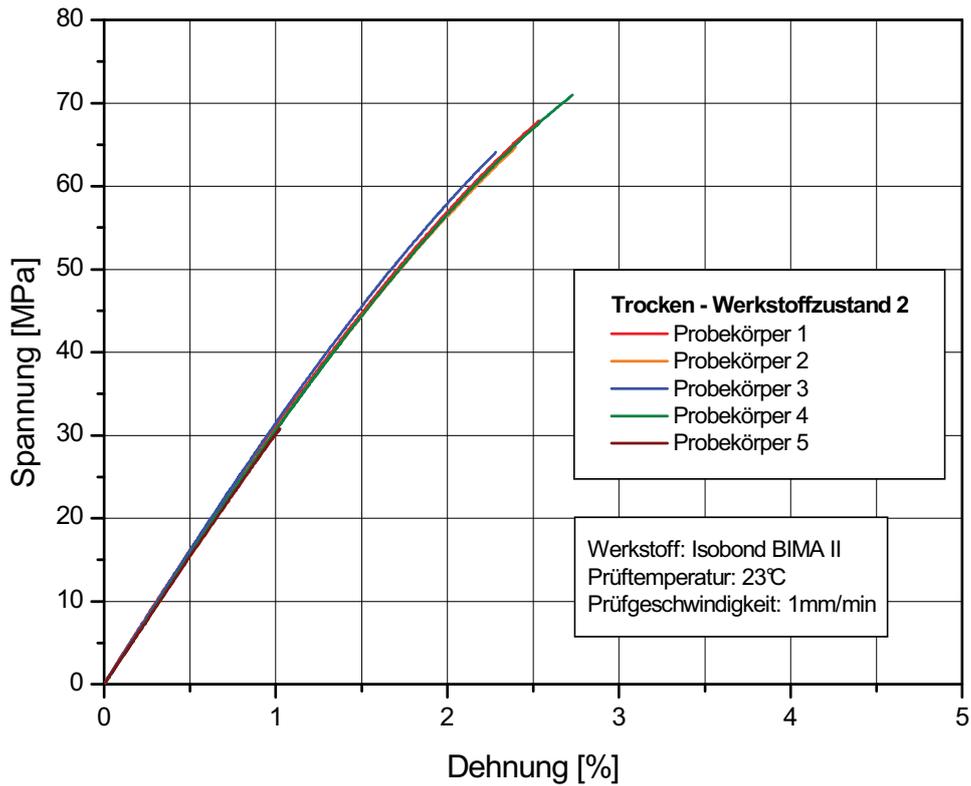
**Abb. B-2:** Mittlere Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ2 der Epoxidharztypen M01, M05, M06 und M07 im Feuchtzustand.



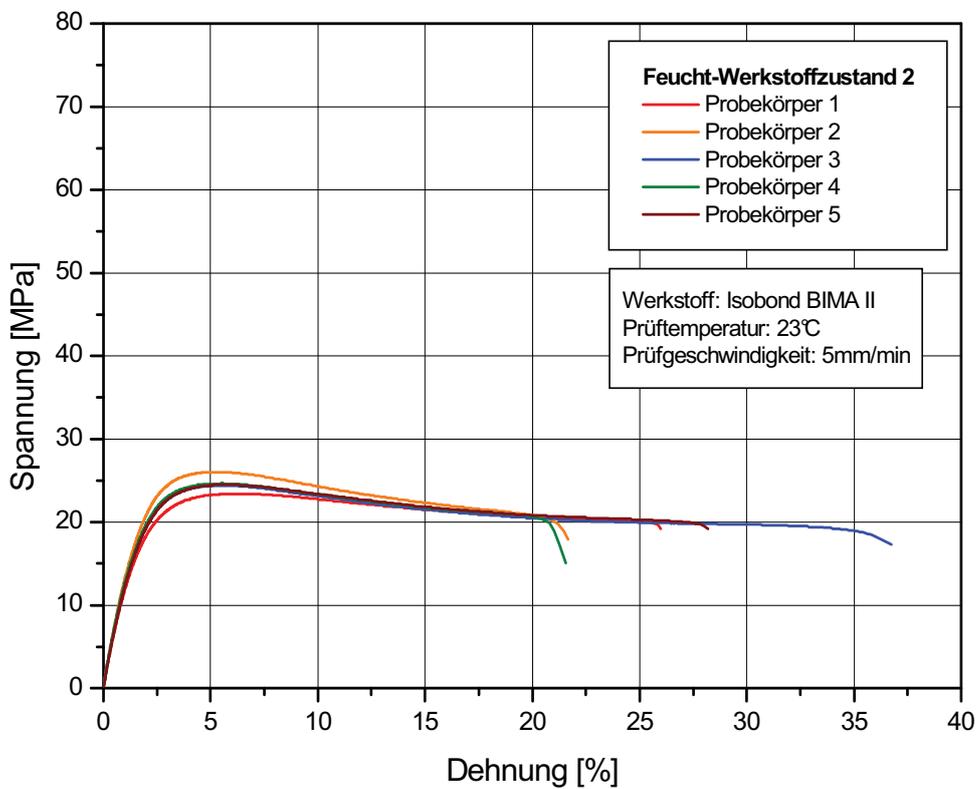
**Abb. B-3:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Isobond BIMA II im Trockenzustand.



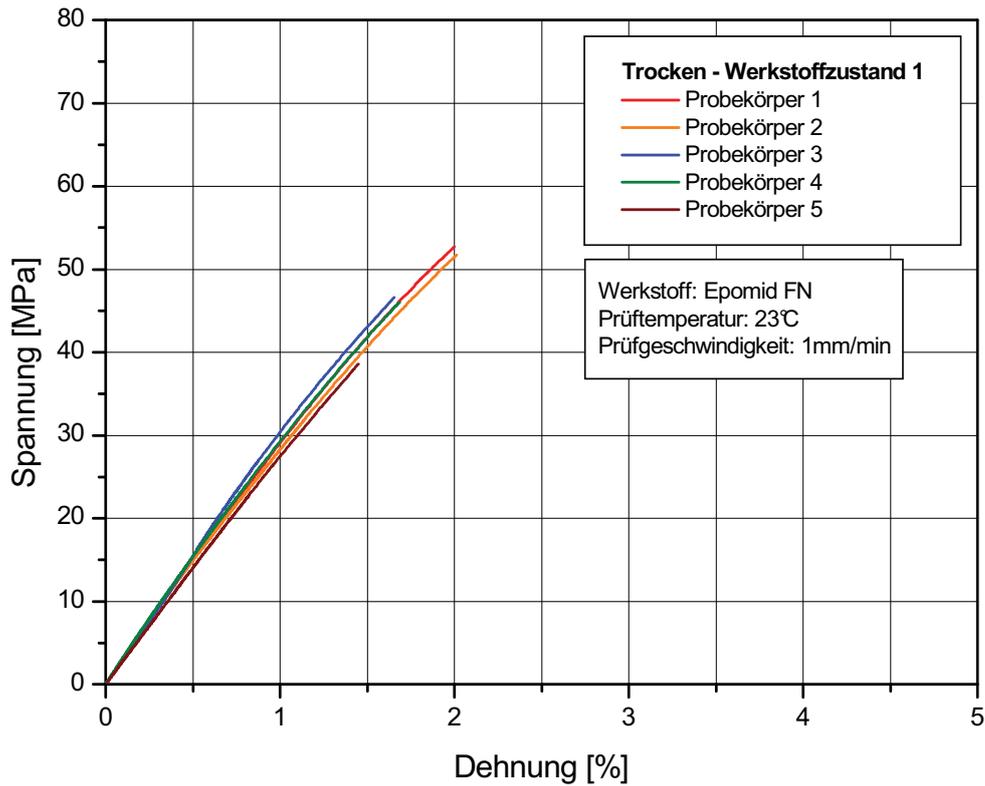
**Abb. B-4:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Isobond BIMA II im Feuchtzustand.



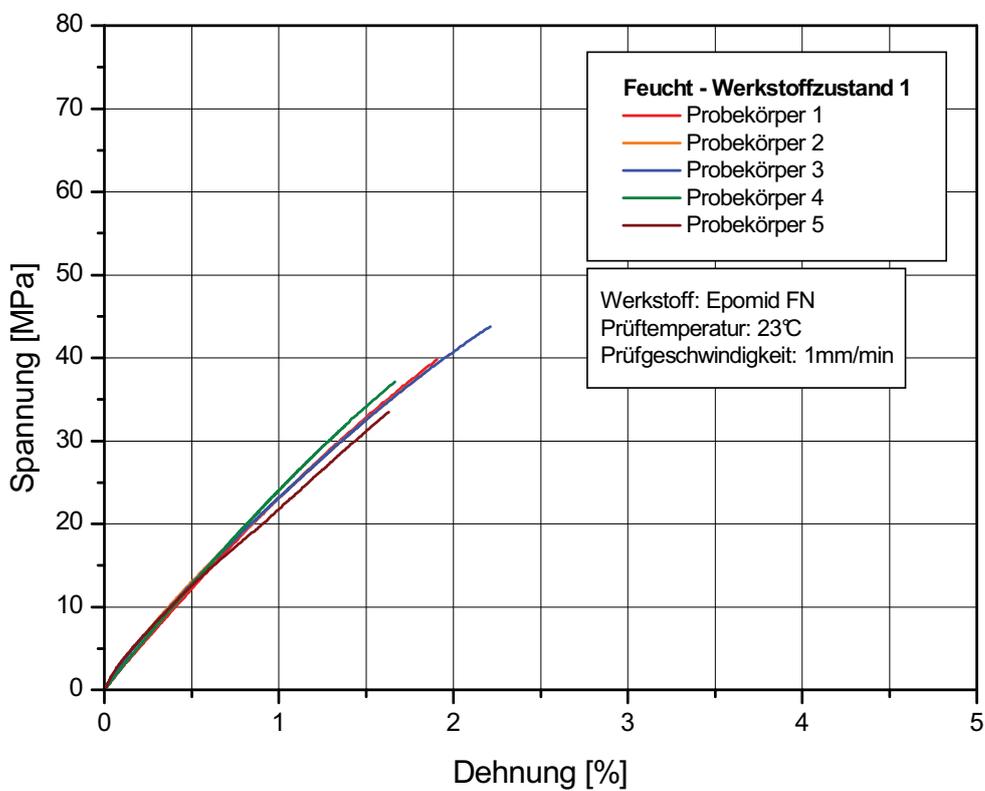
**Abb. B-5:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Isobond BIMA II im Trockenzustand.



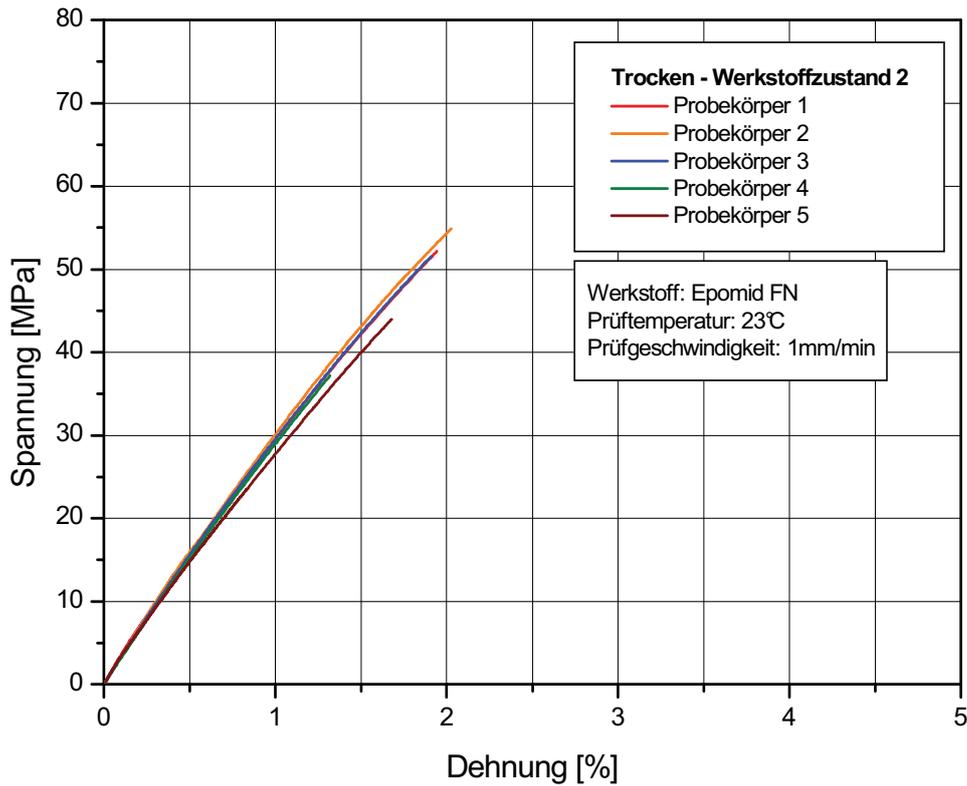
**Abb. B-6:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Isobond BIMA II im Feuchtzustand.



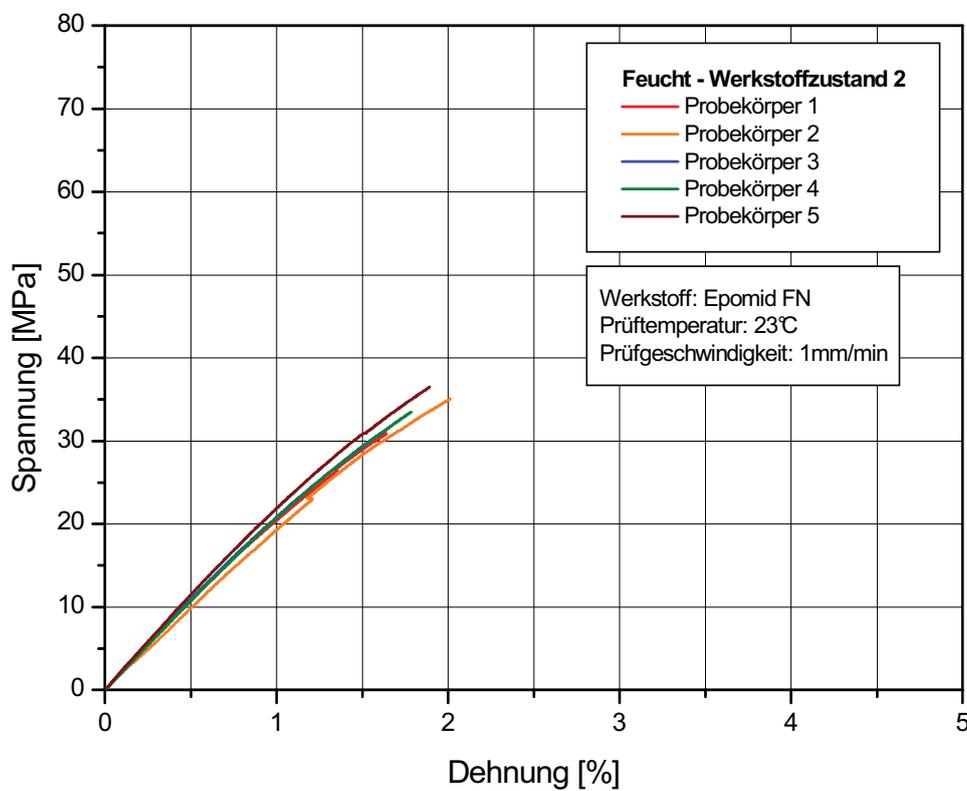
**Abb. B-7:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Epomid FN im Trockenzustand.



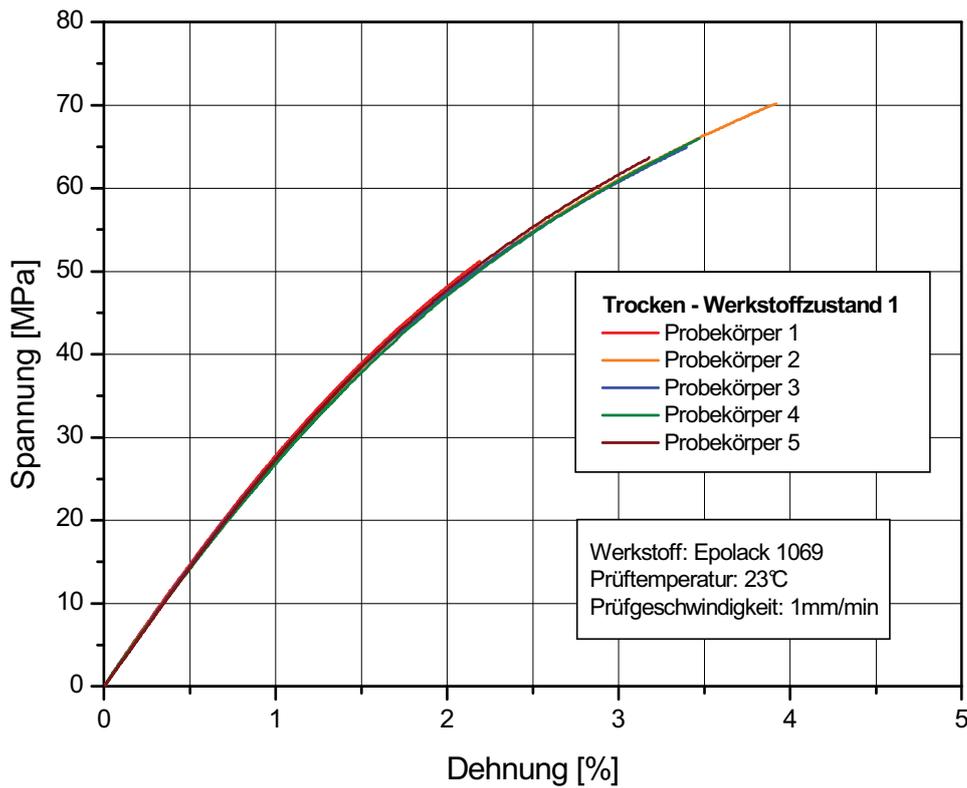
**Abb. B-8:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Epomid FN im Feuchtzustand.



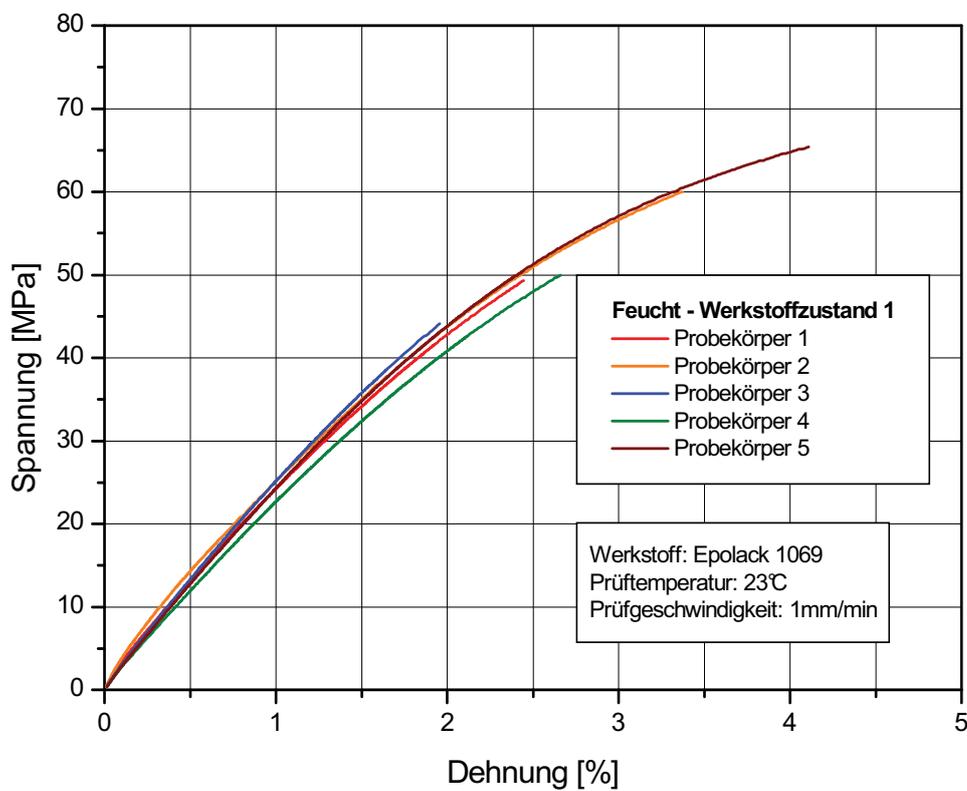
**Abb. B-9:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Epomid FN im Trockenzustand.



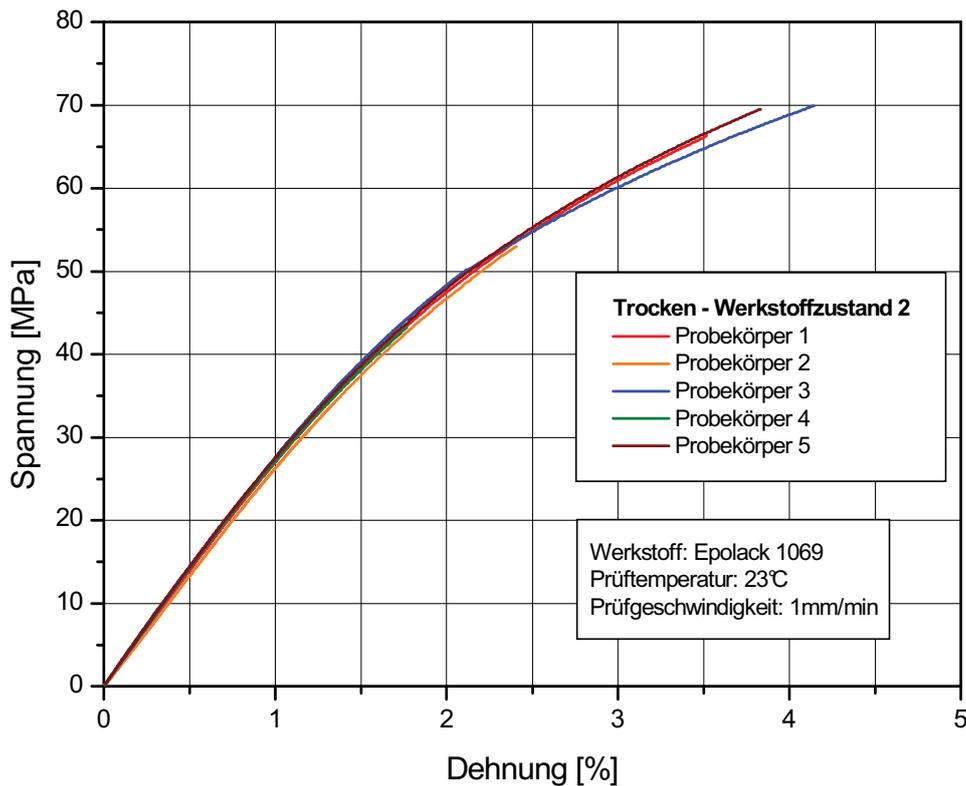
**Abb. B-10:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Epomid FN im Feuchtzustand.



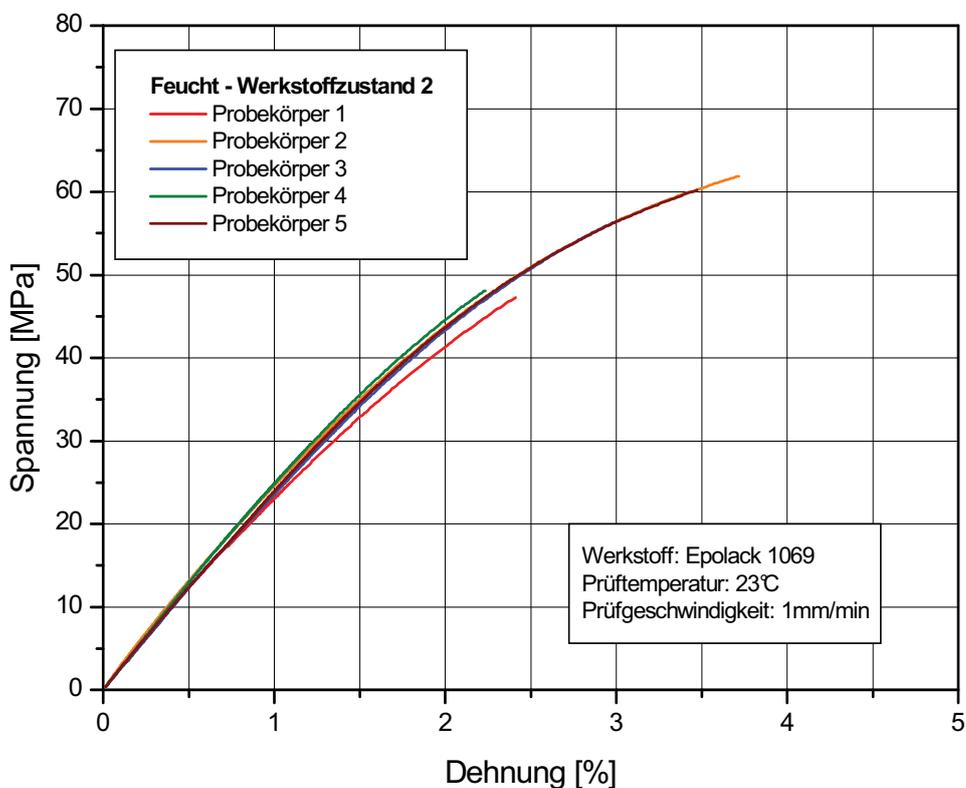
**Abb. B-11:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Epolack 1069 im Trockenzustand.



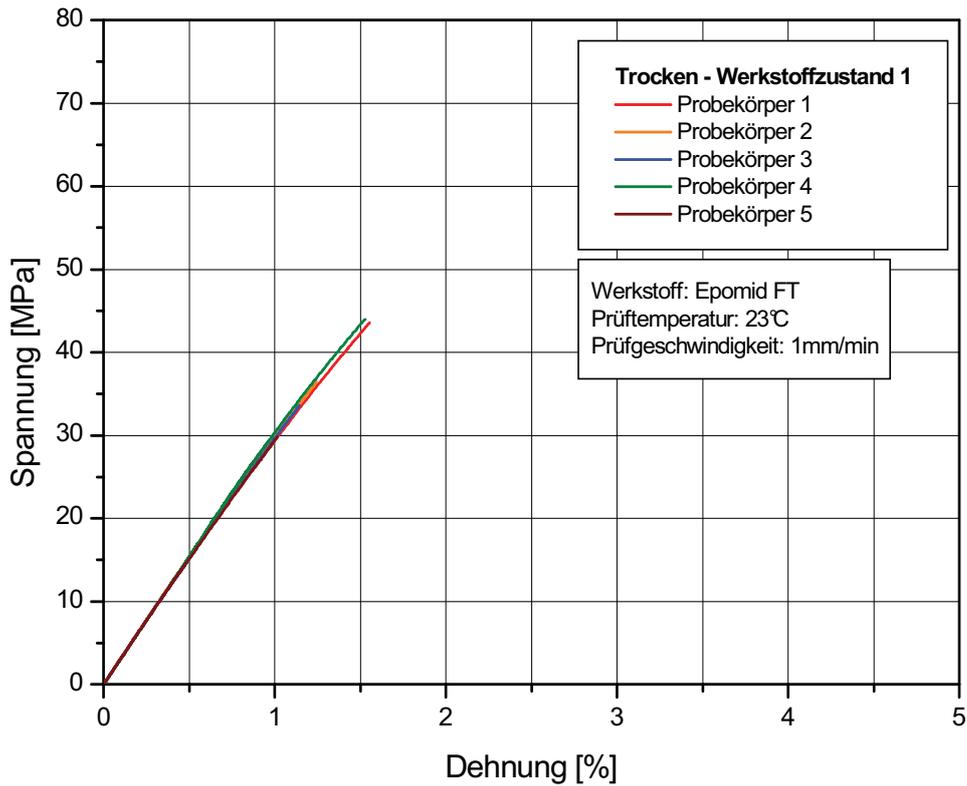
**Abb. B-12:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Epolack 1069 im Feuchtzustand.



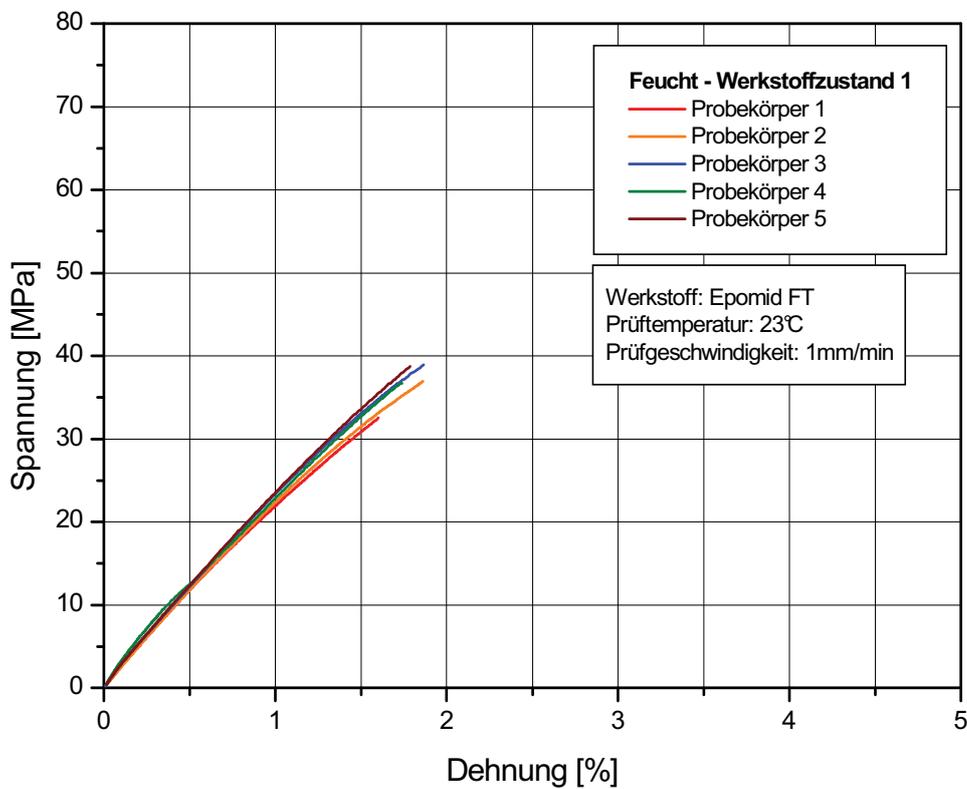
**Abb. B-13:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Epolack 1069 im Trockenzustand.



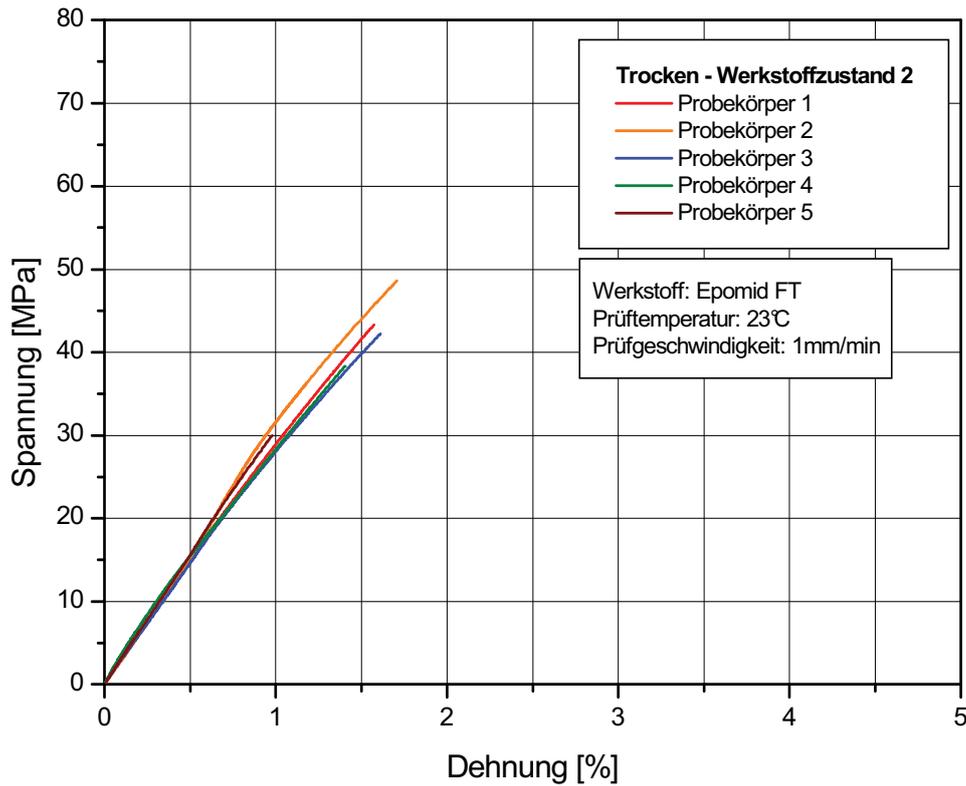
**Abb. B-14:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Epolack 1069 im Feuchtzustand.



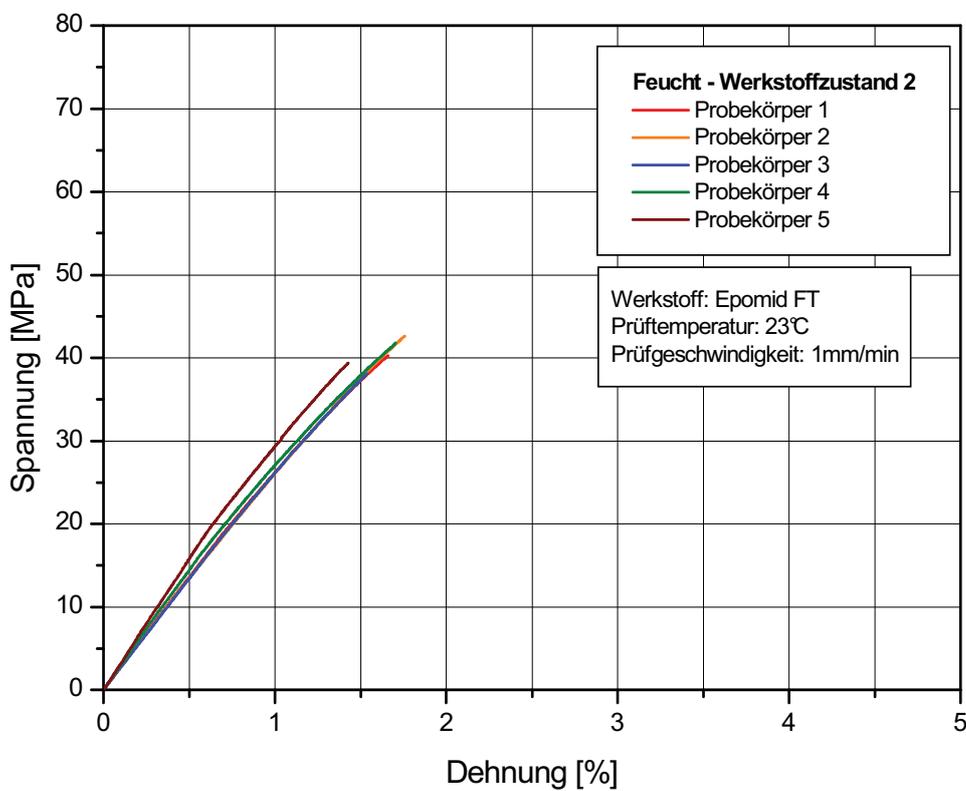
**Abb. B-15:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Epomid FT im Trockenzustand.



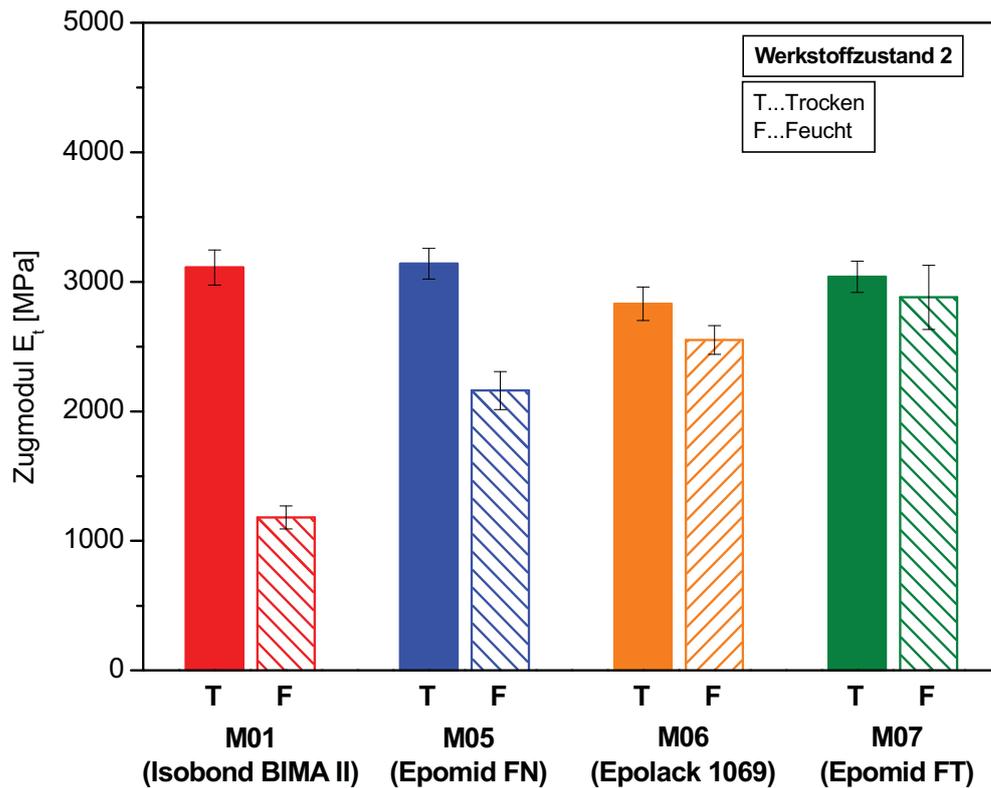
**Abb. B-16:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Epomid FT im Feuchtzustand.



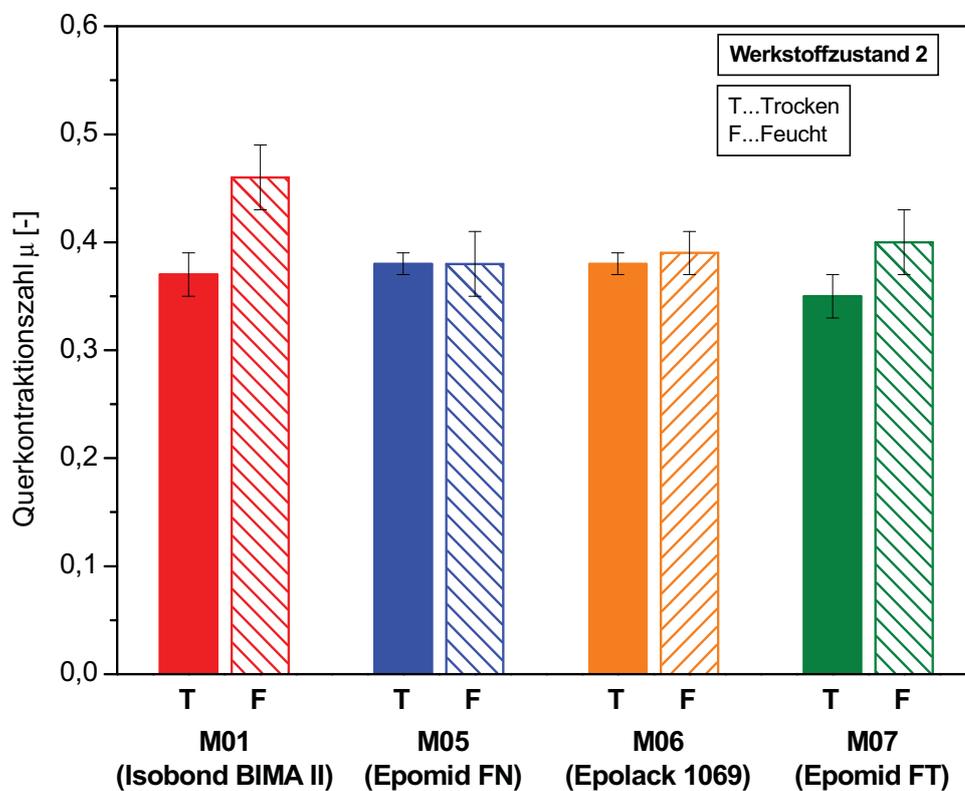
**Abb. B-17:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Epomid FT im Trockenzustand.



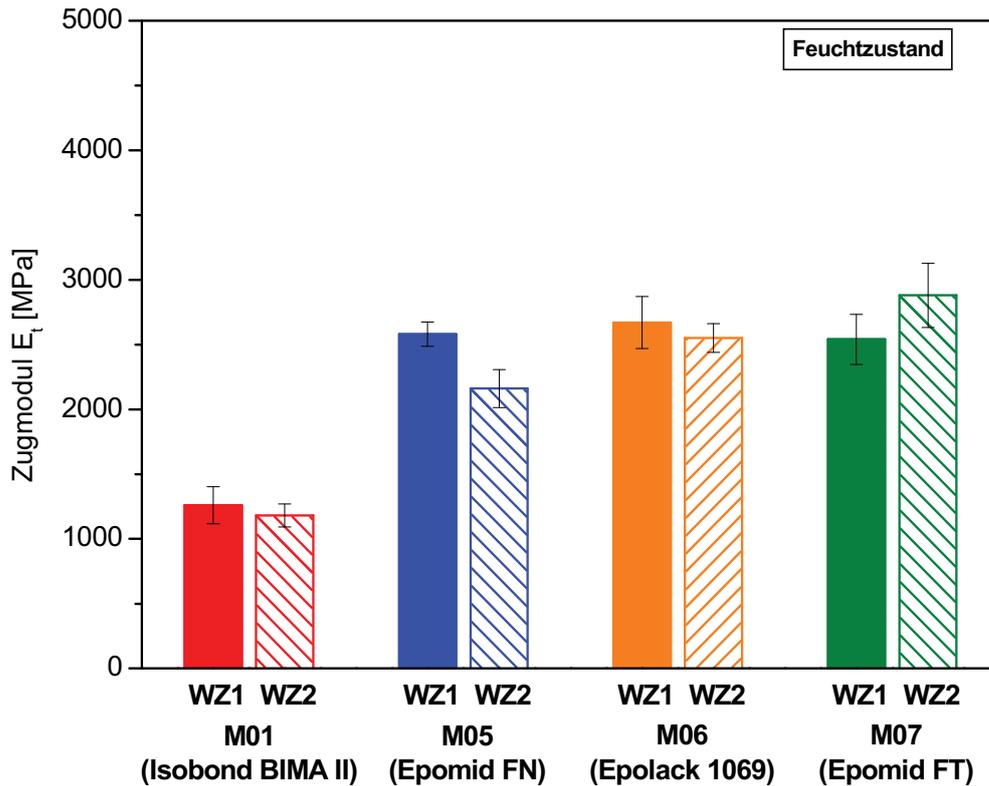
**Abb. B-18:** Spannungs-/Dehnungskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Epomid FT im Feuchtzustand.



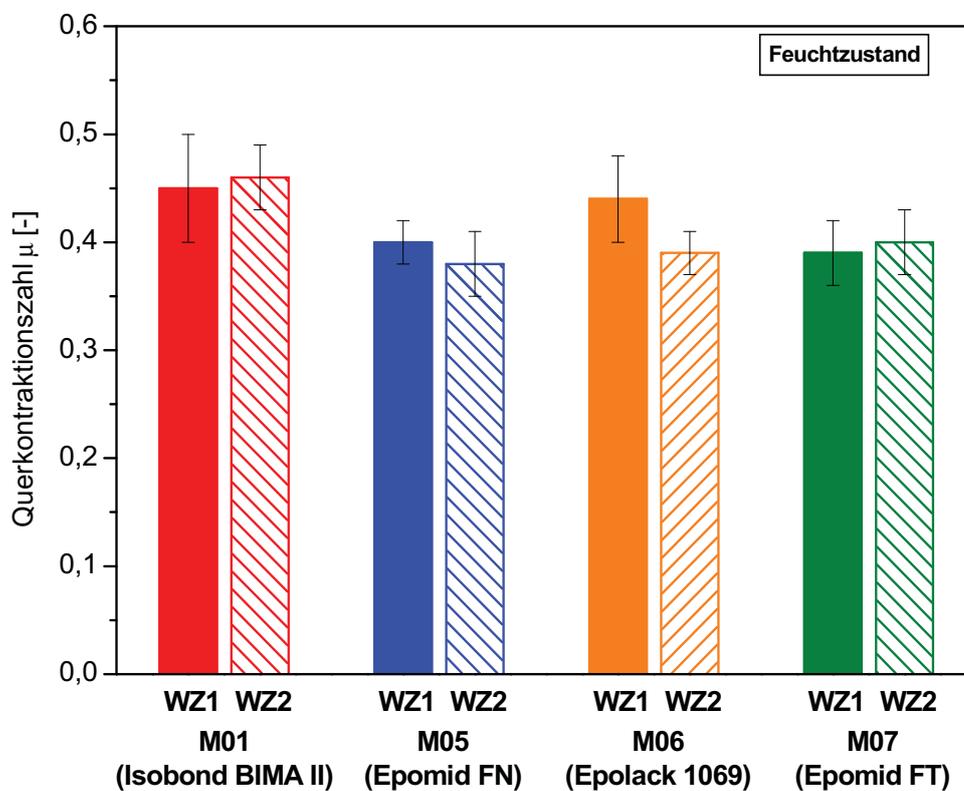
**Abb. B-19:** Zugmodul  $E_t$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (WZ2) im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F) bei 23 °C.



**Abb. B-20:** Querkontraktionszahl  $\mu$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (WZ2) im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F) bei 23 °C.

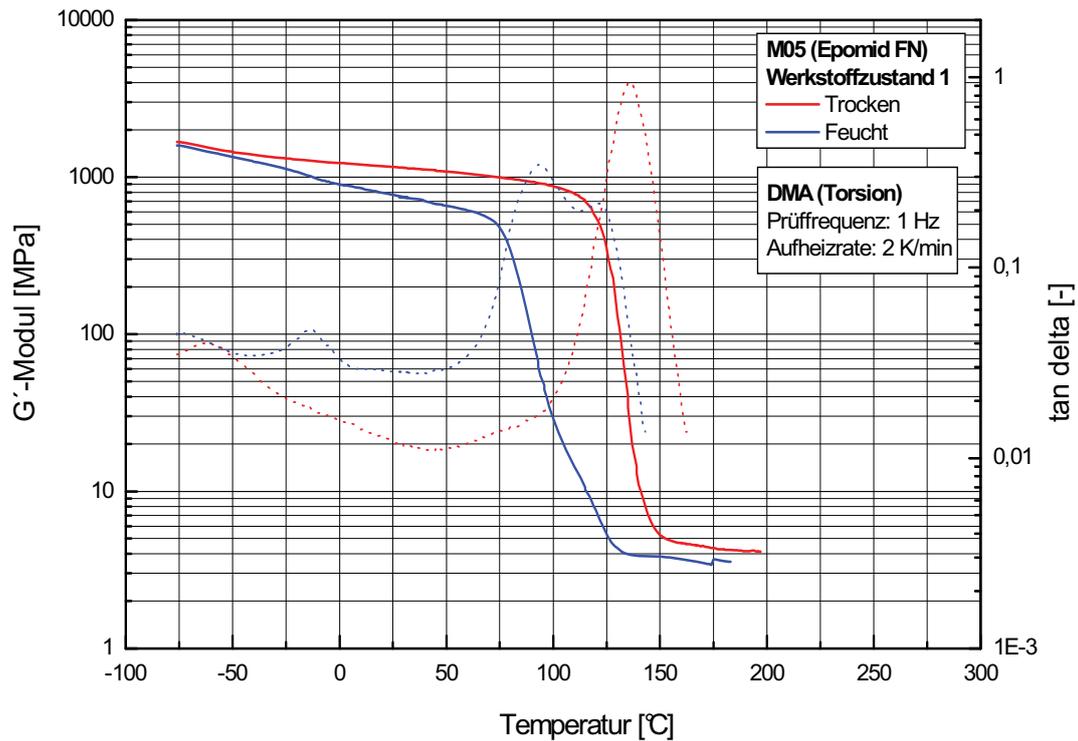


**Abb. B-21:** Zugmodul  $E_t$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (Feuchtzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2 bei 23 °C.

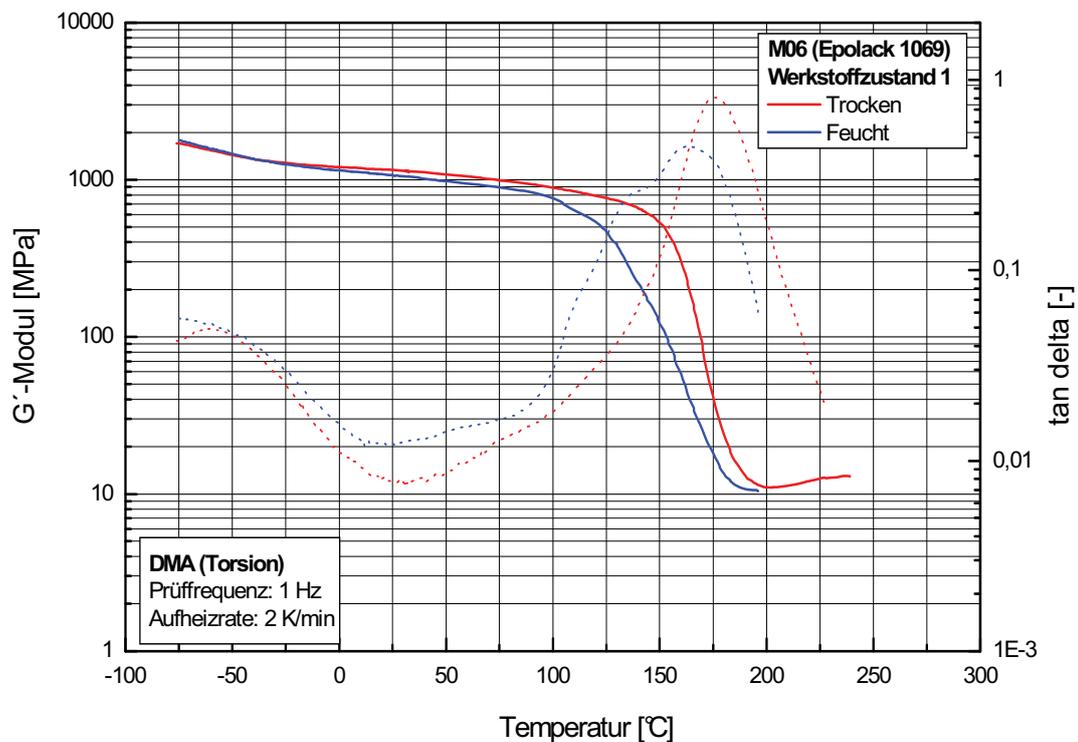


**Abb. B-22:** Querkontraktionszahl  $\mu$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (Feuchtzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2 bei 23 °C.

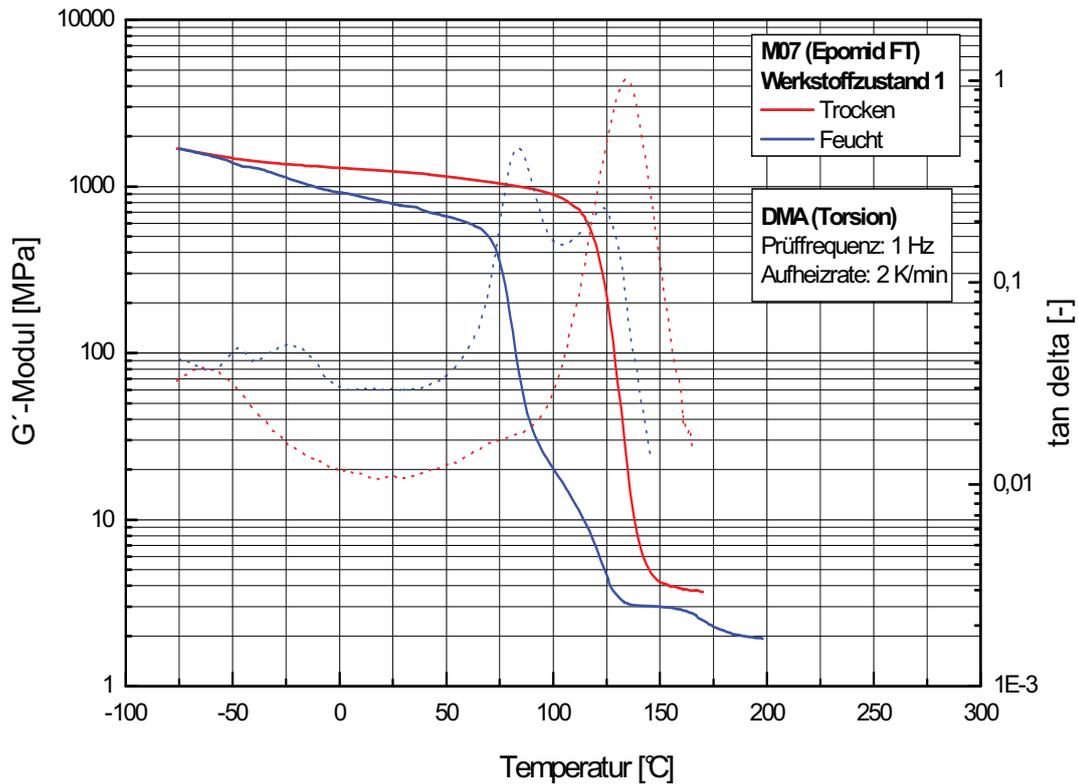
## ANHANG C



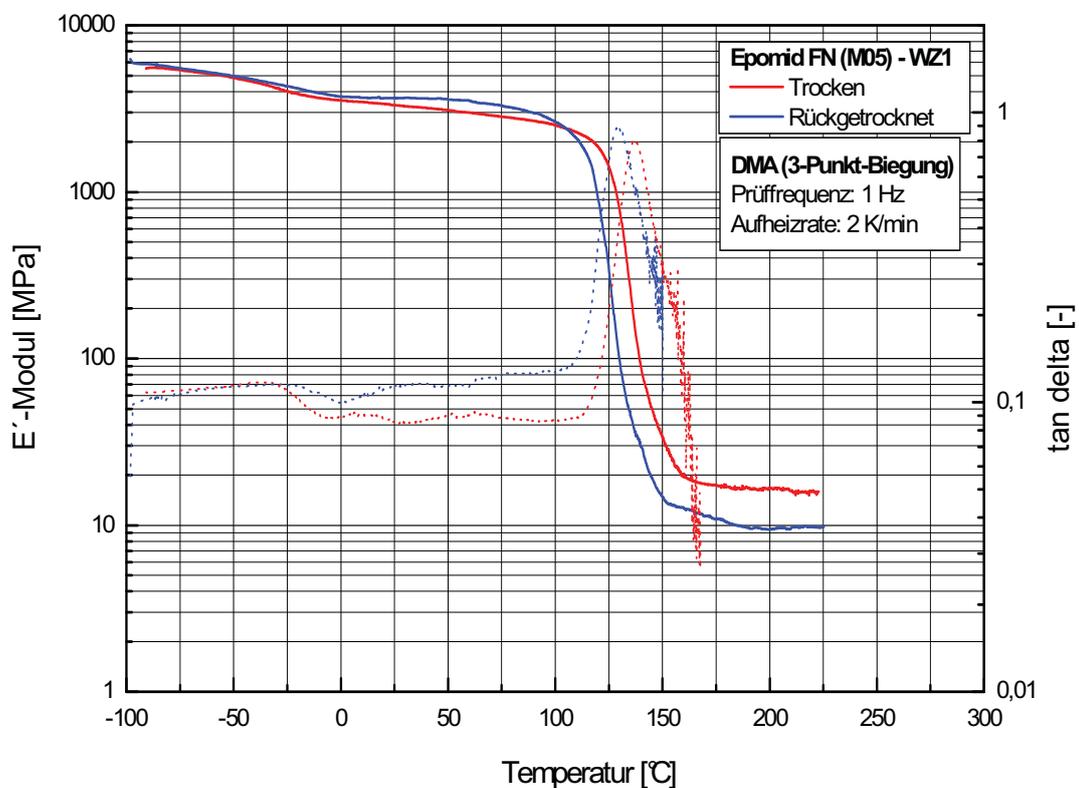
**Abb. C-1:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $G'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M05 (WZ1) im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F).



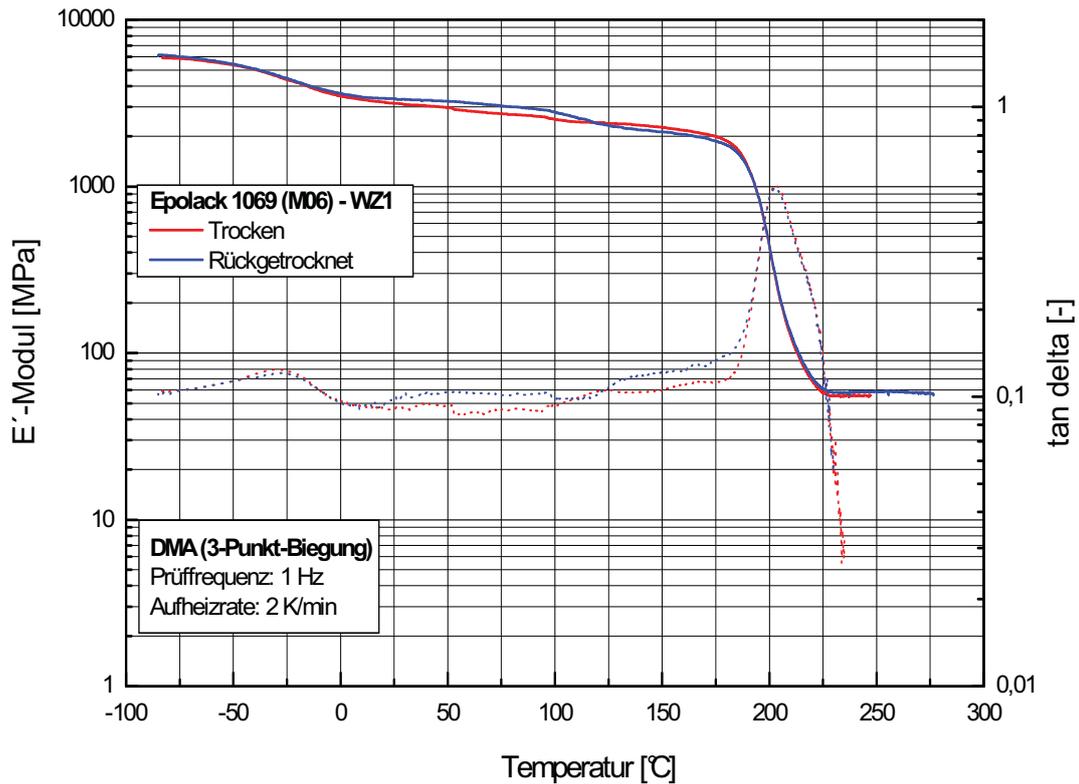
**Abb. C-2:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $G'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M06 (WZ1) im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F).



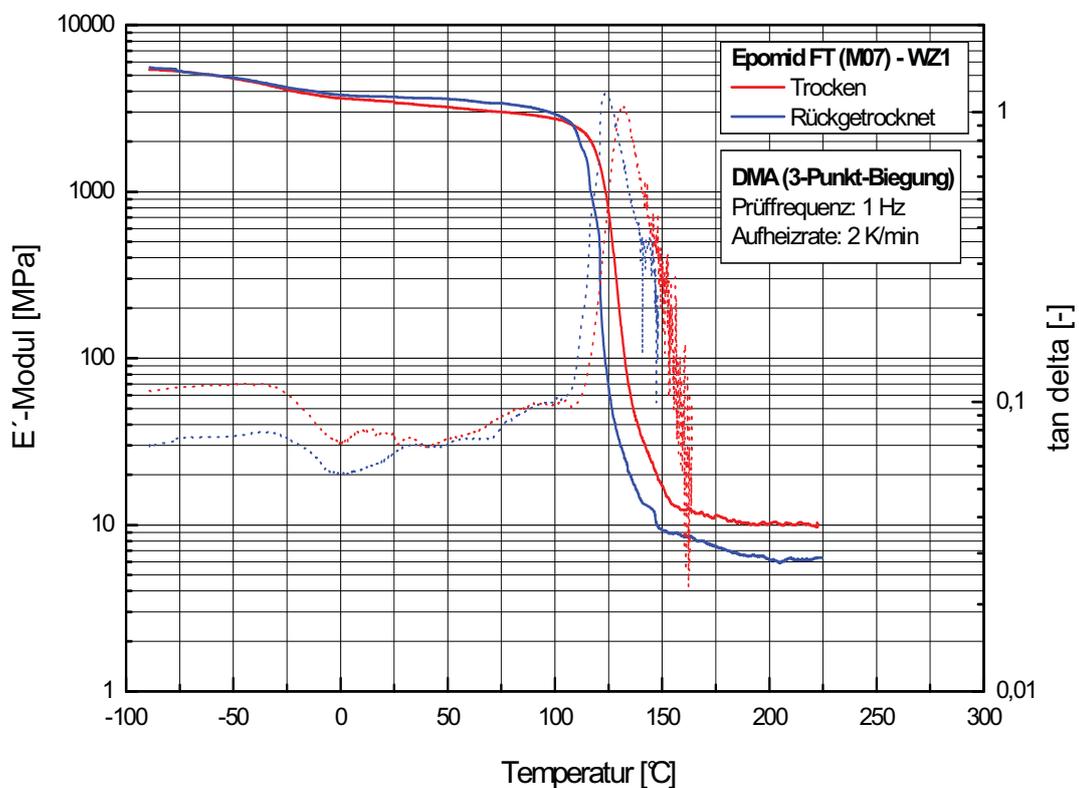
**Abb. C-3:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $G'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M07 (WZ1) im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F).



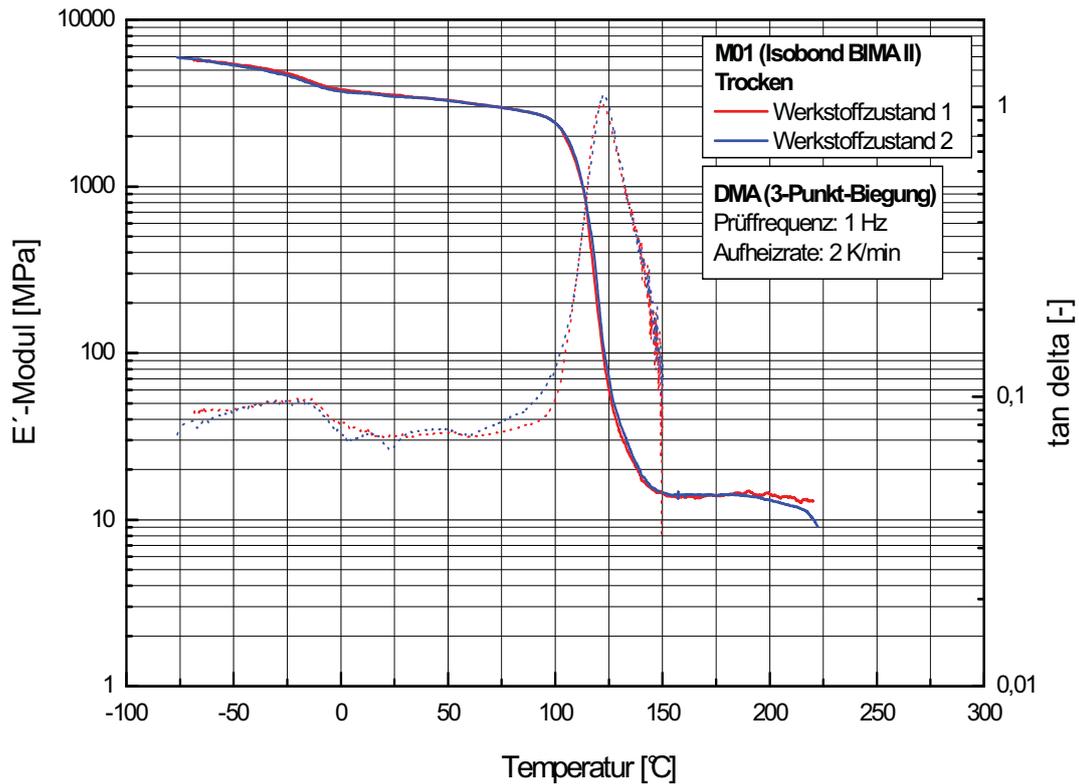
**Abb. C-4:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M05 (WZ1) im Trocken- (T) und Rückgetrockneten Zustand (R).



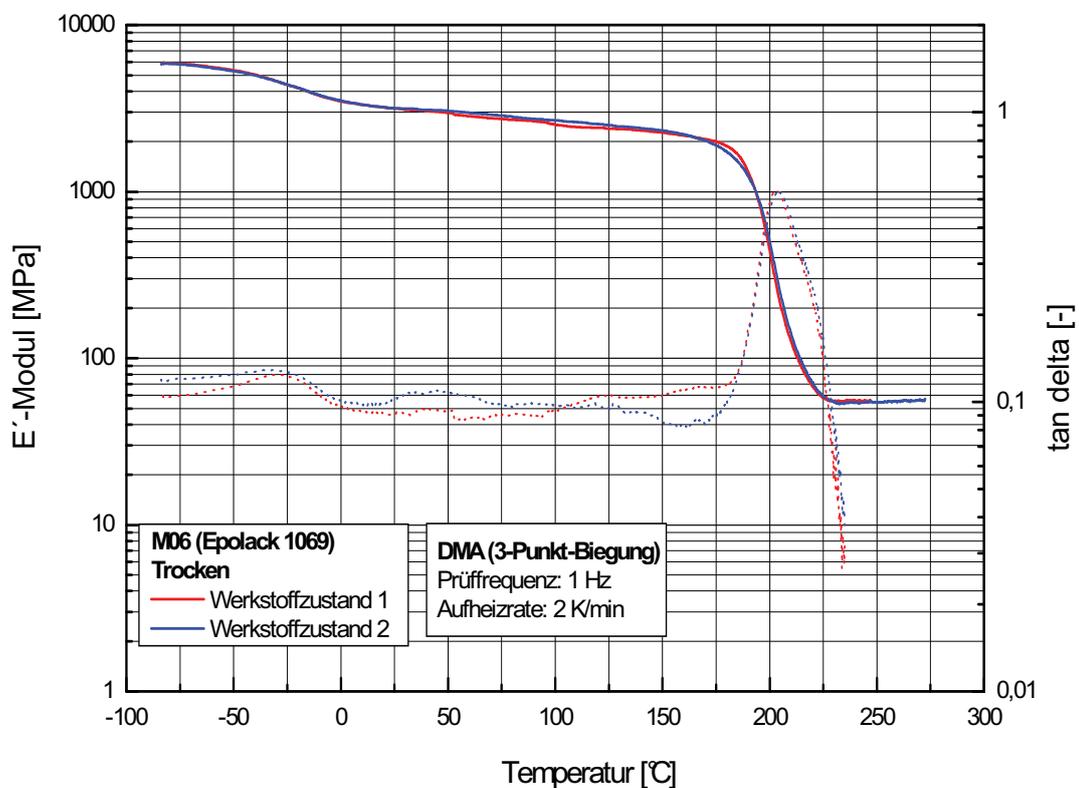
**Abb. C-5:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M06 (WZ1) im Trocken- (T) und Rückgetrockneten Zustand (R).



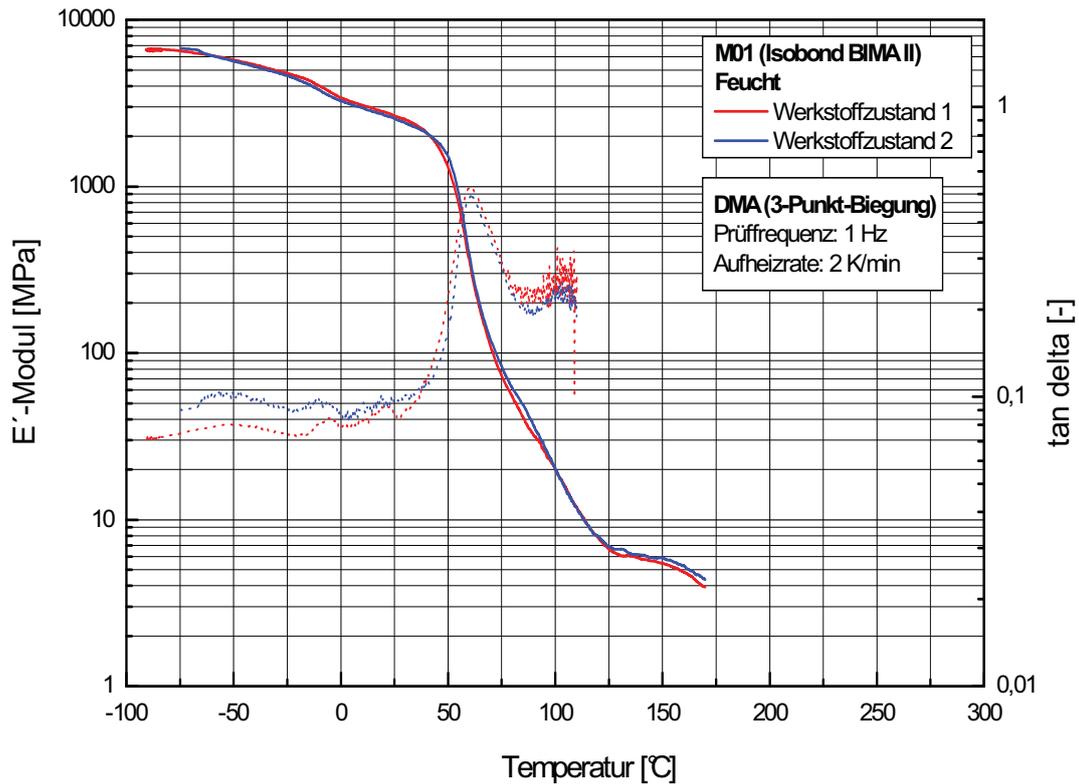
**Abb. C-6:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M07 (WZ1) im Trocken- (T) und Rückgetrockneten Zustand (R).



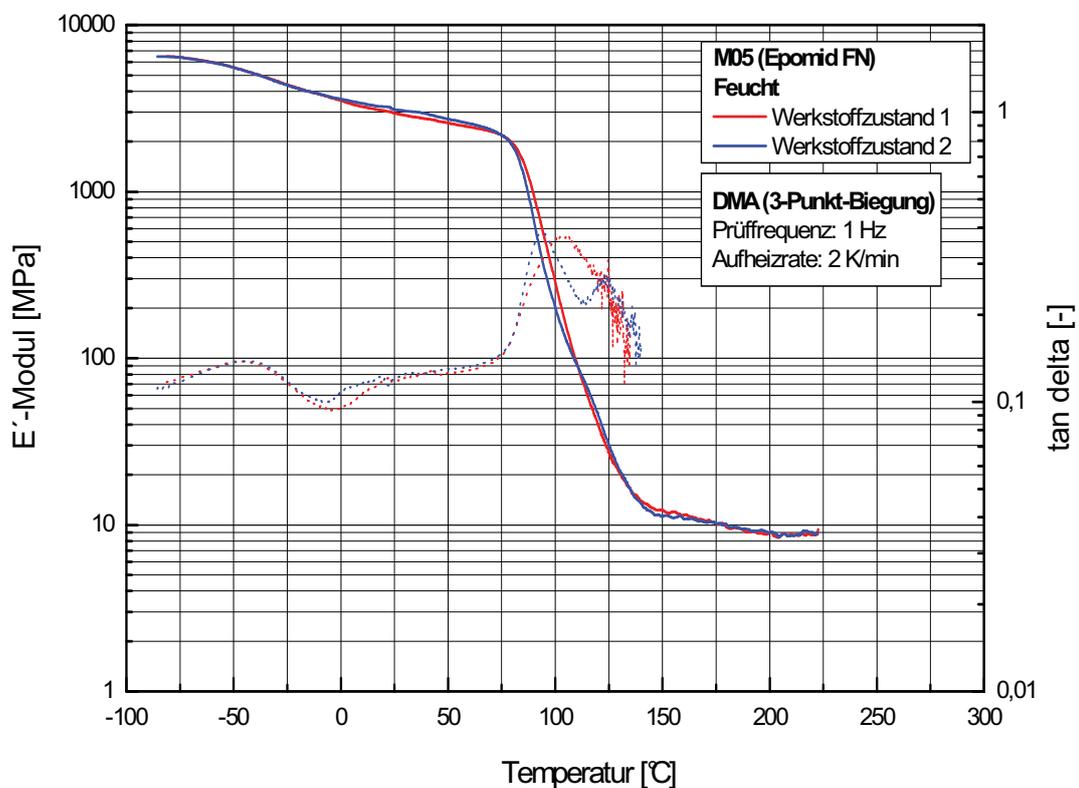
**Abb. C-7:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M01 (Trockenzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2.



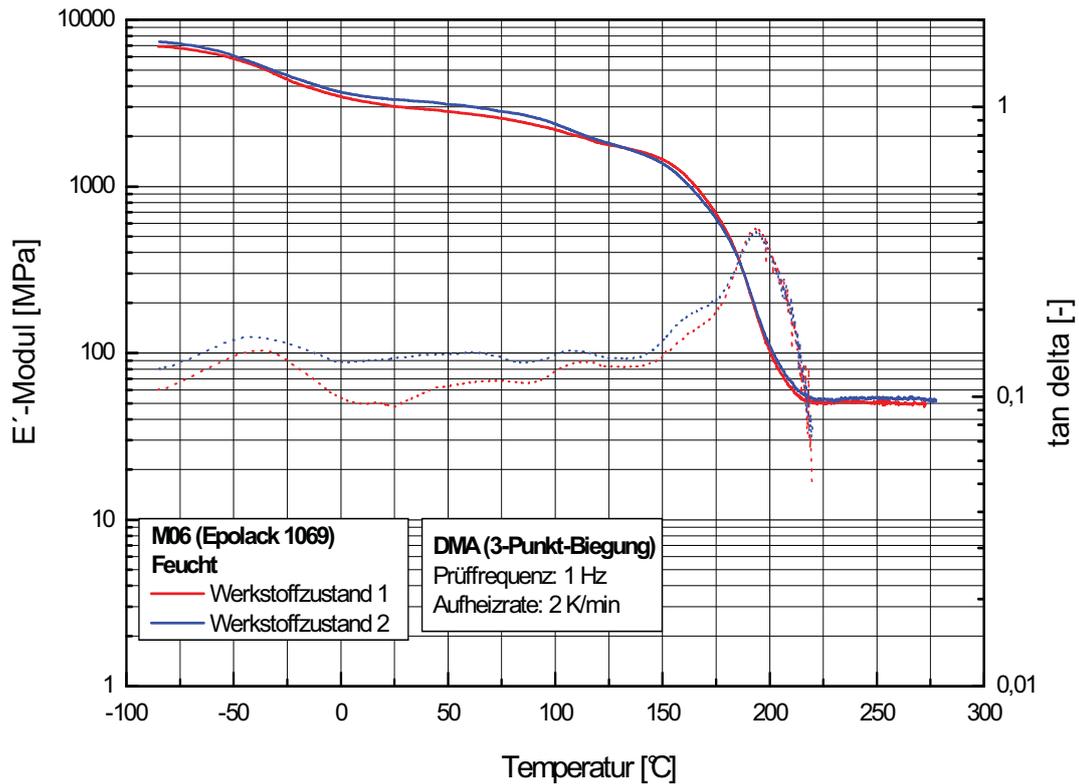
**Abb. C-8:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M06 (Trockenzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2.



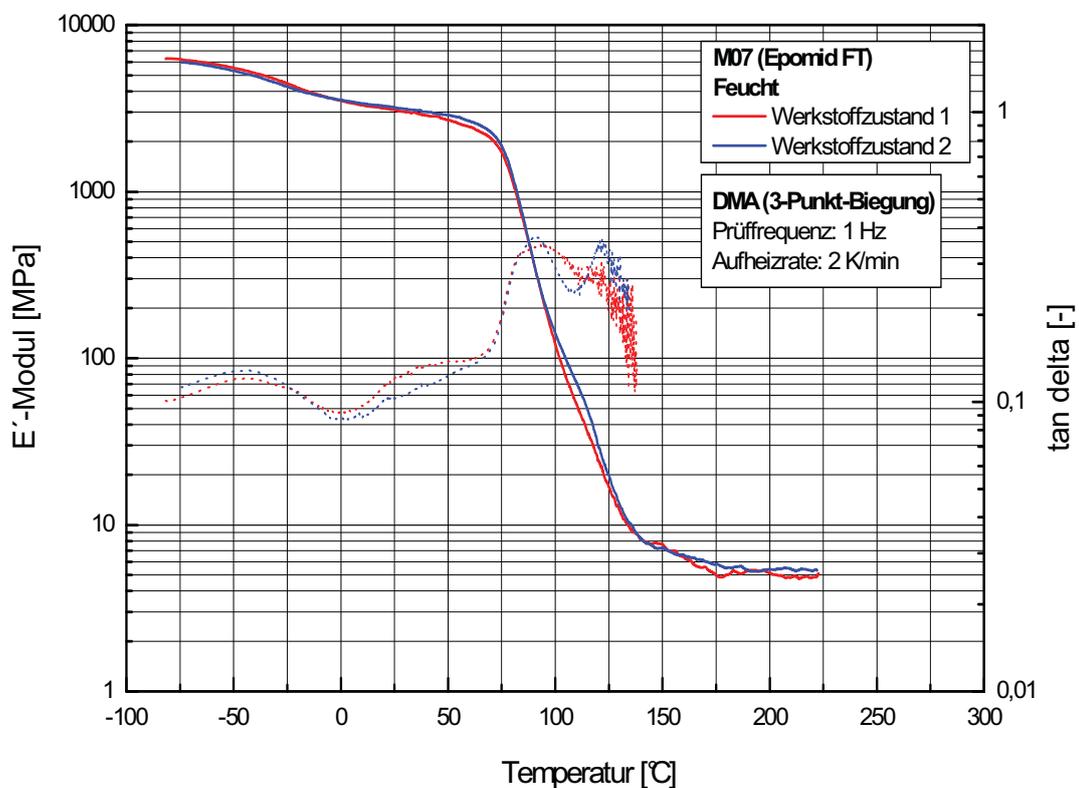
**Abb. C-9:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M01 (Feuchtzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2.



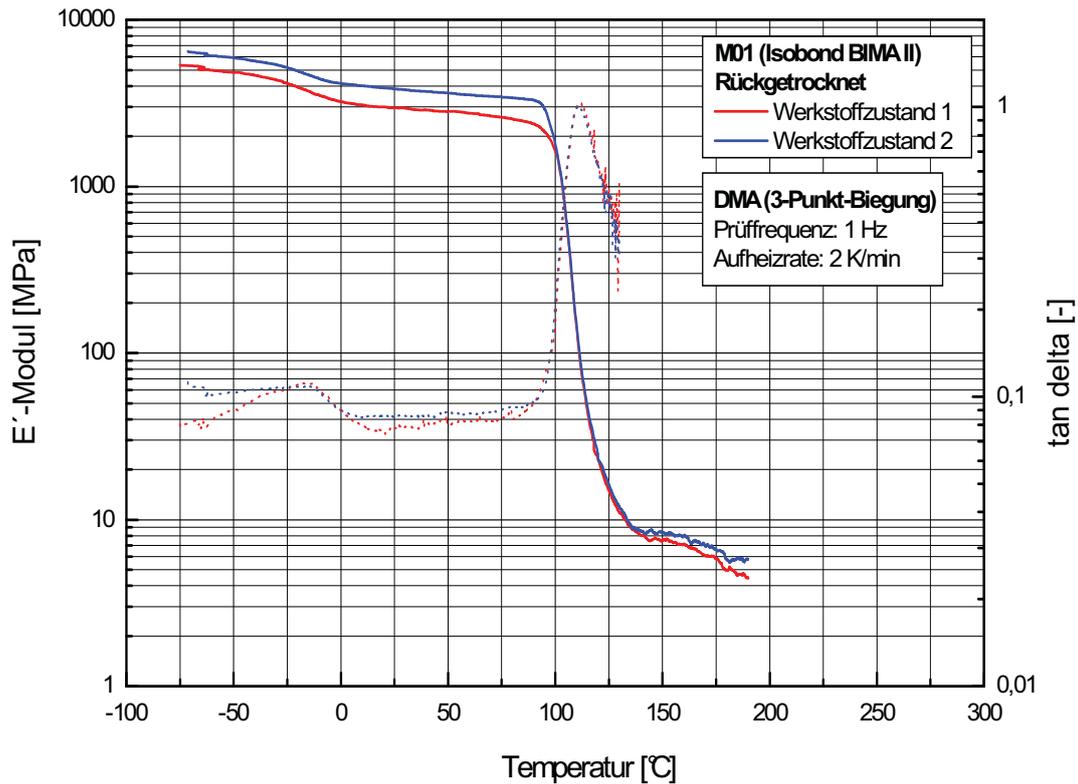
**Abb. C-10:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M05 (Feuchtzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2.



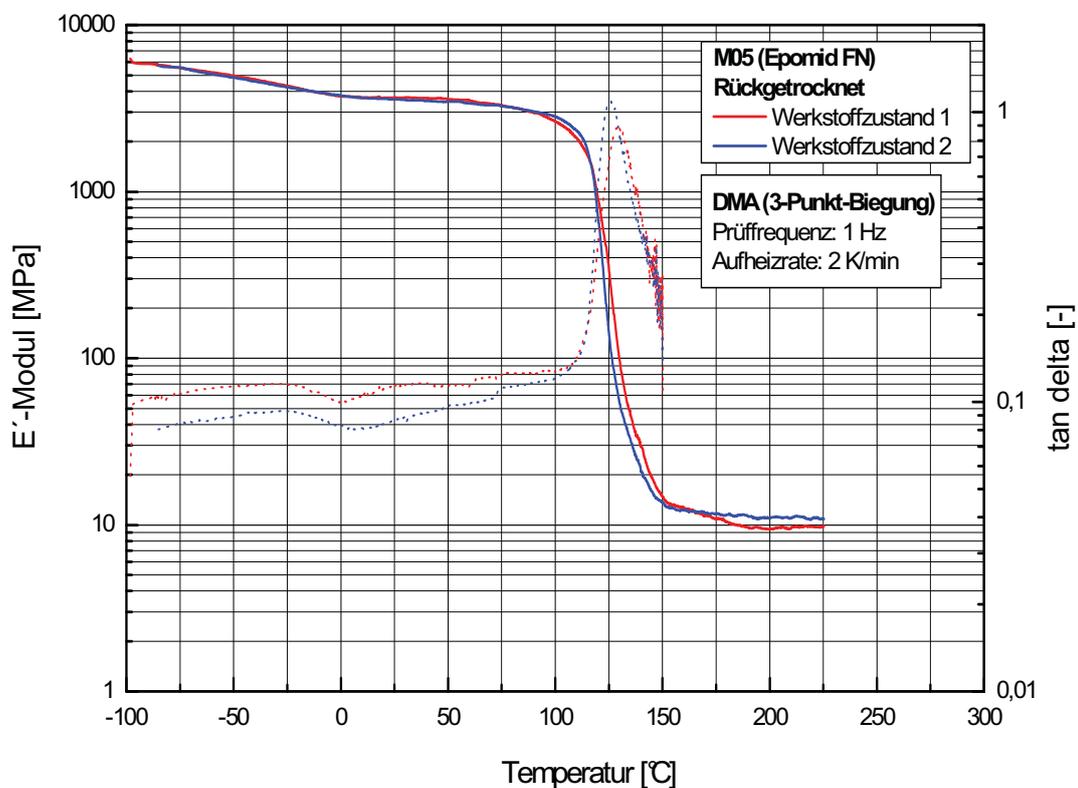
**Abb. C-11:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M06 (Feuchtzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2.



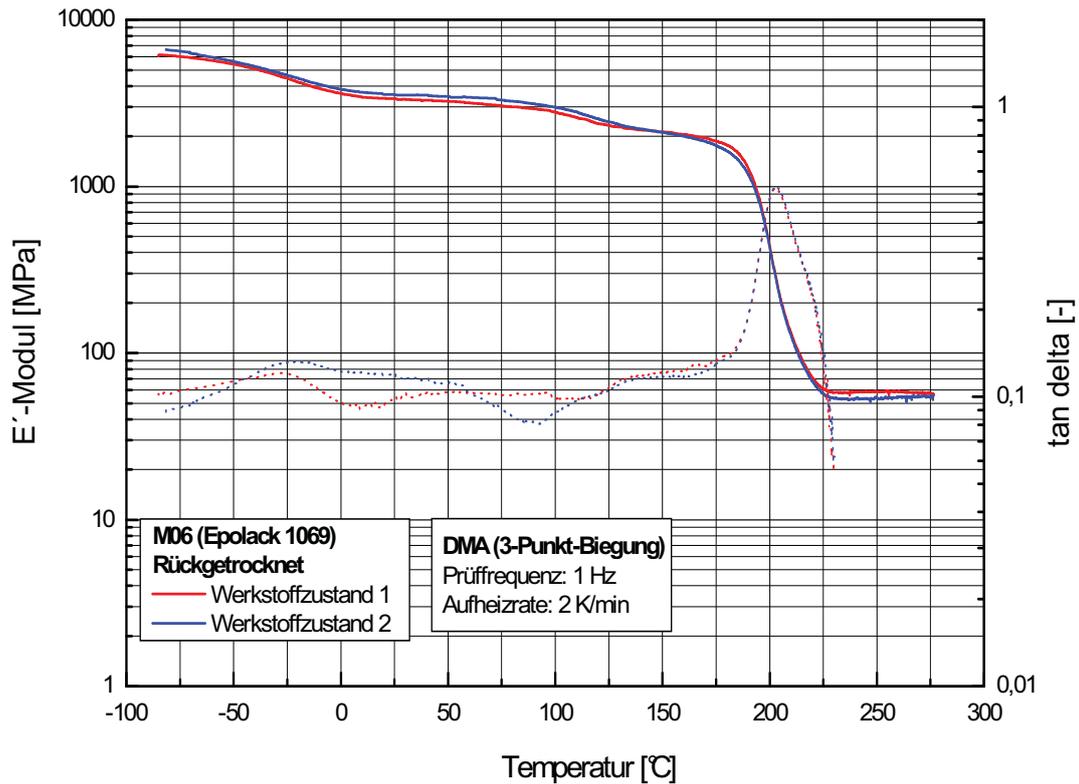
**Abb. C-12:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M07 (Feuchtzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2.



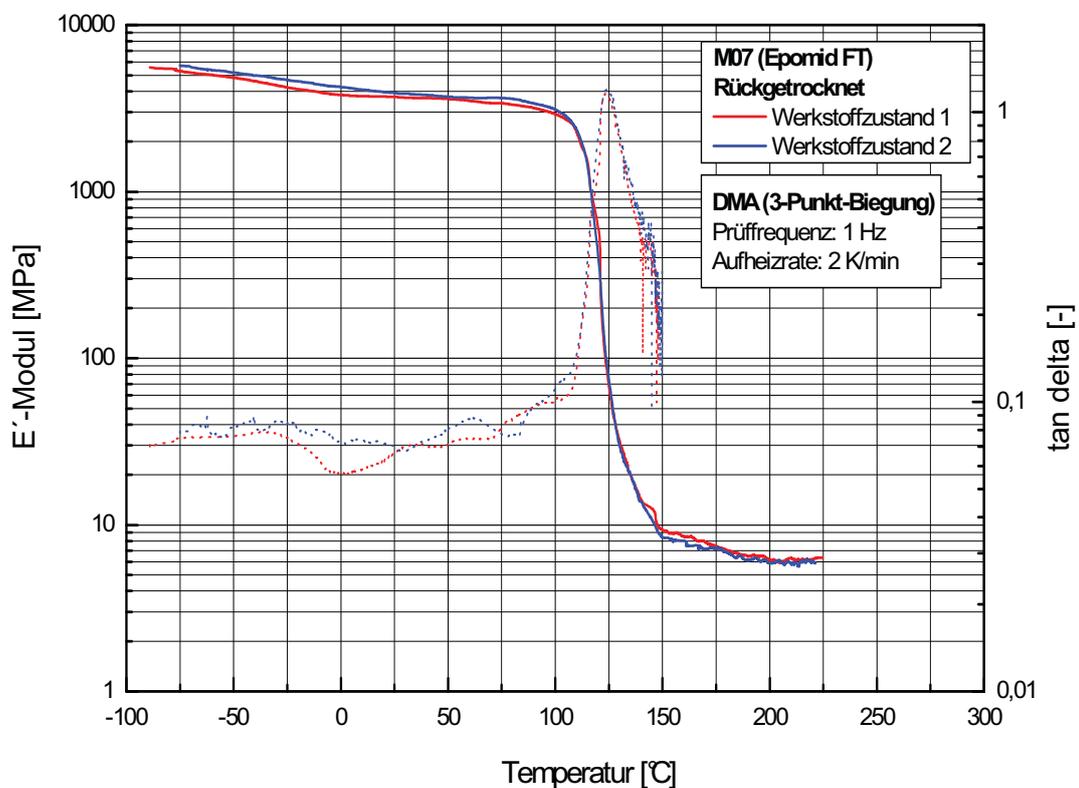
**Abb. C-13:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M01 (Rückgetr. Zustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2.



**Abb. C-14:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M05 (Rückgetr. Zustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2.

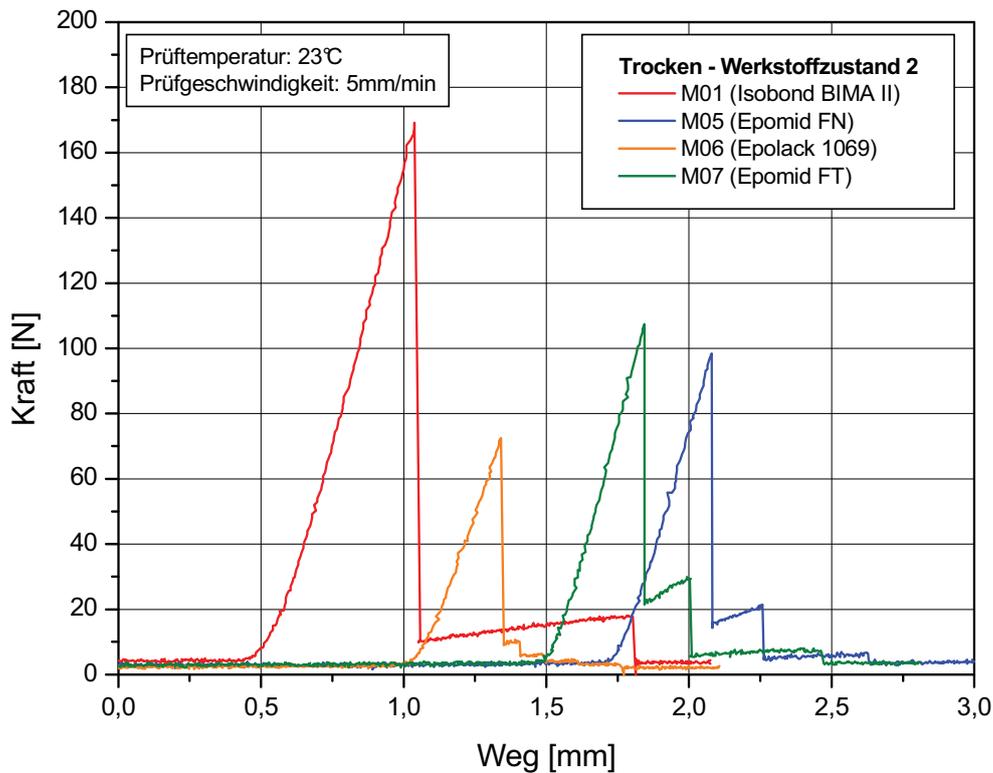


**Abb. C-15:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M06 (Rückgetr. Zustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2.

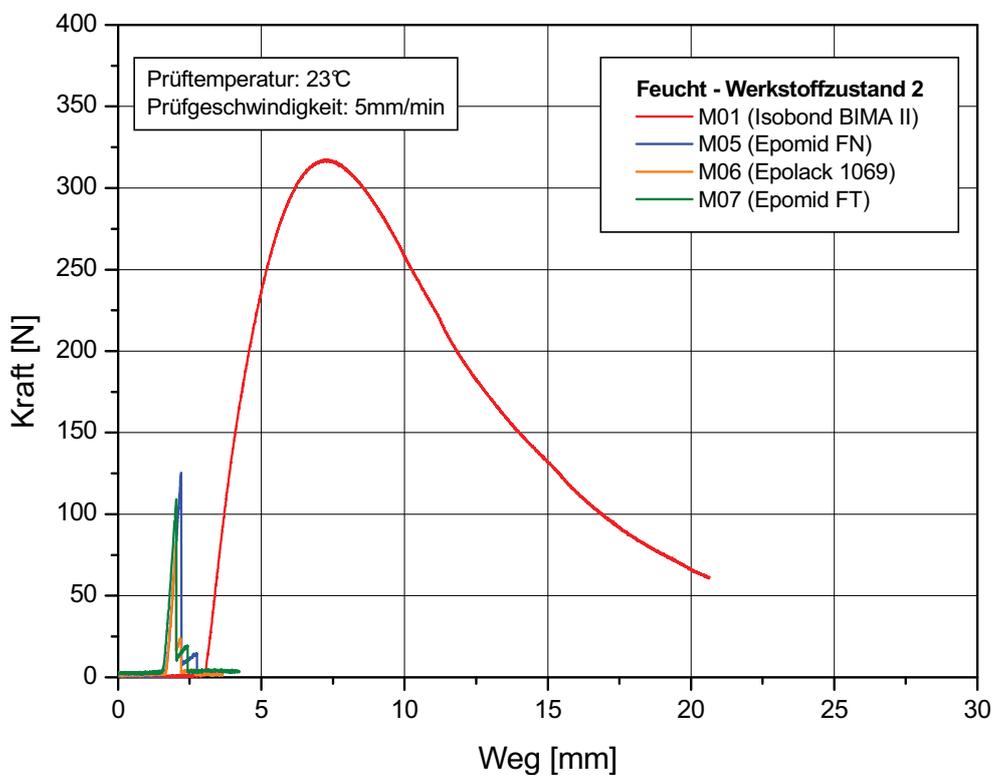


**Abb. C-16:** Gegenüberstellung des Dyn. Modul-  $E'(T)$  und Verlustfaktorverlaufes  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur des Werkstoffes M07 (Rückgetr. Zustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2.

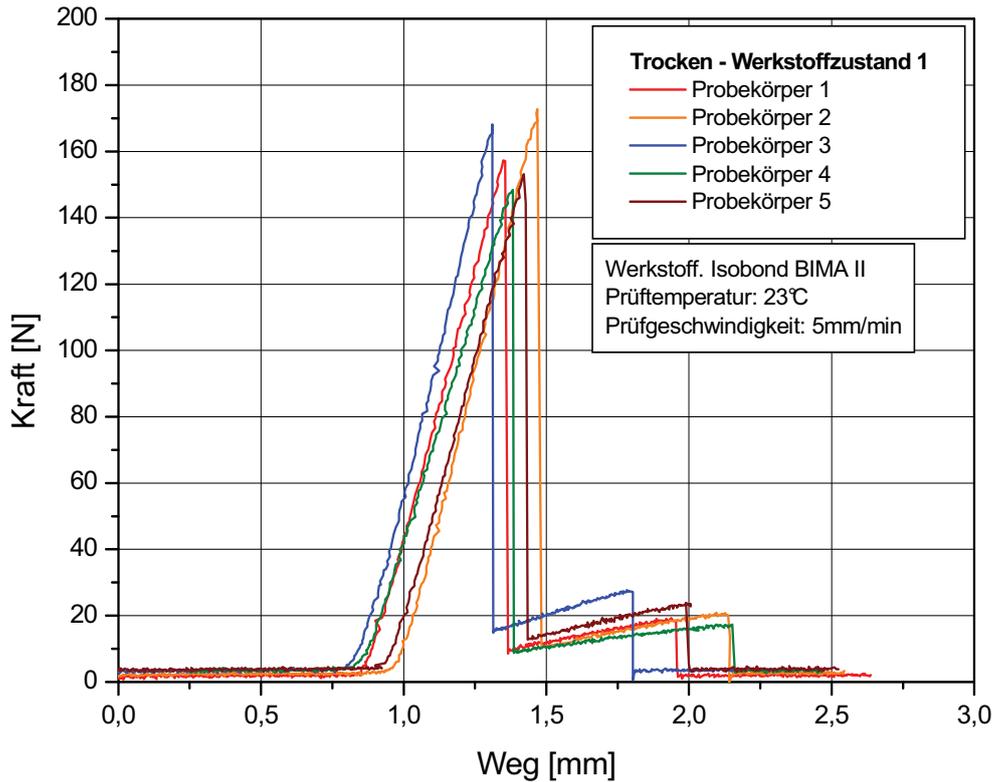
## ANHANG D



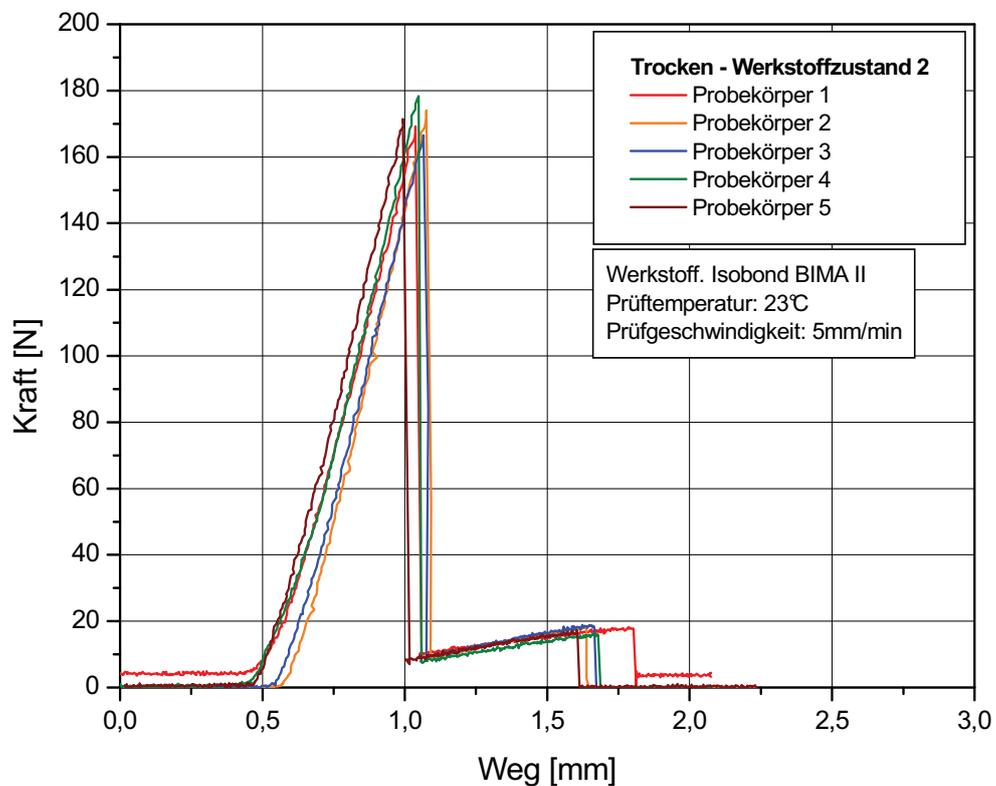
**Abb. D-1:** Mittlere Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ2 der Epoxidharztypen M01, M05, M06 und M07 im Trockenzustand.



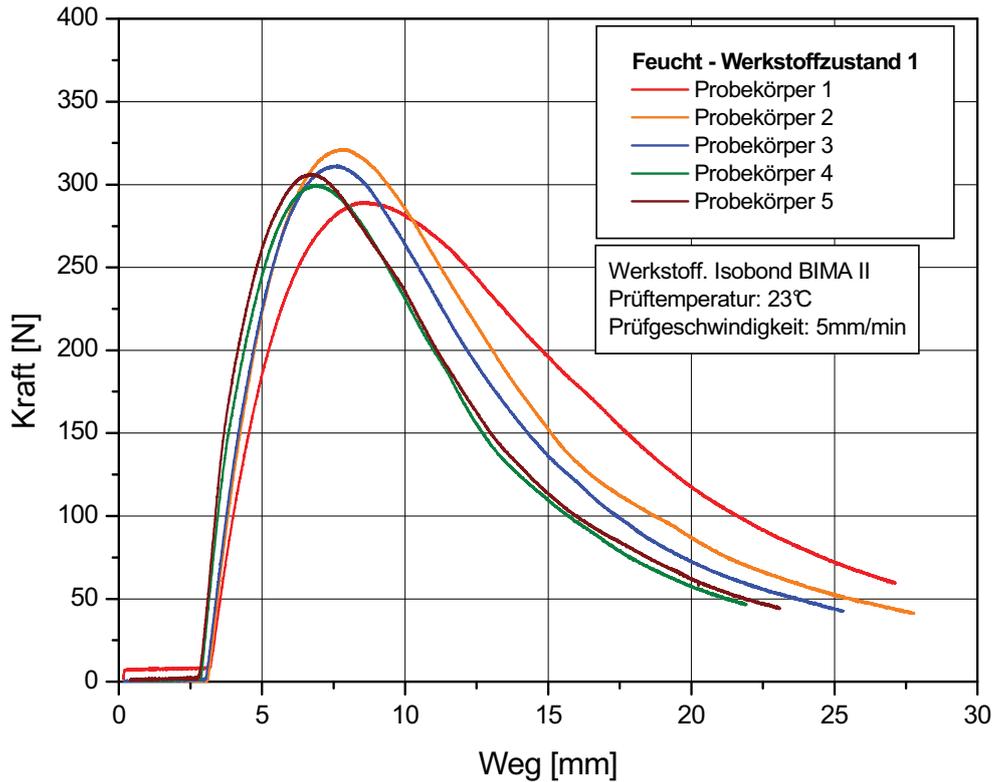
**Abb. D-2:** Mittlere Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ2 der Epoxidharztypen M01, M05, M06 und M07 im Feuchtzustand.



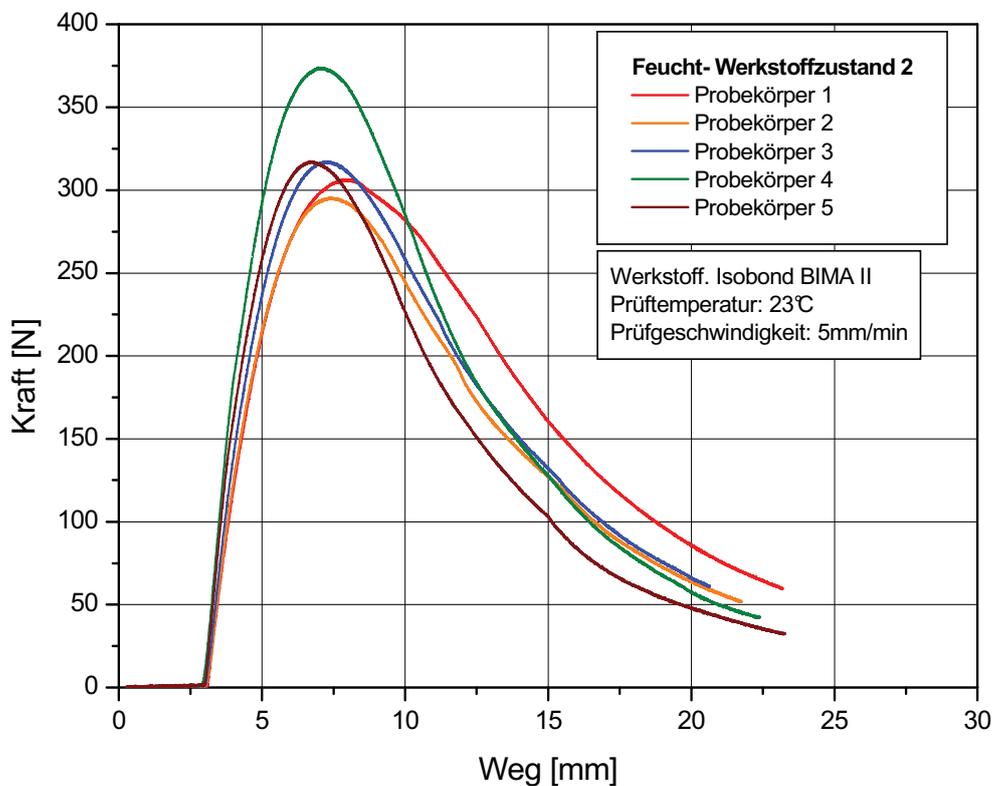
**Abb. D-3:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Isobond BIMA II im Trockenzustand.



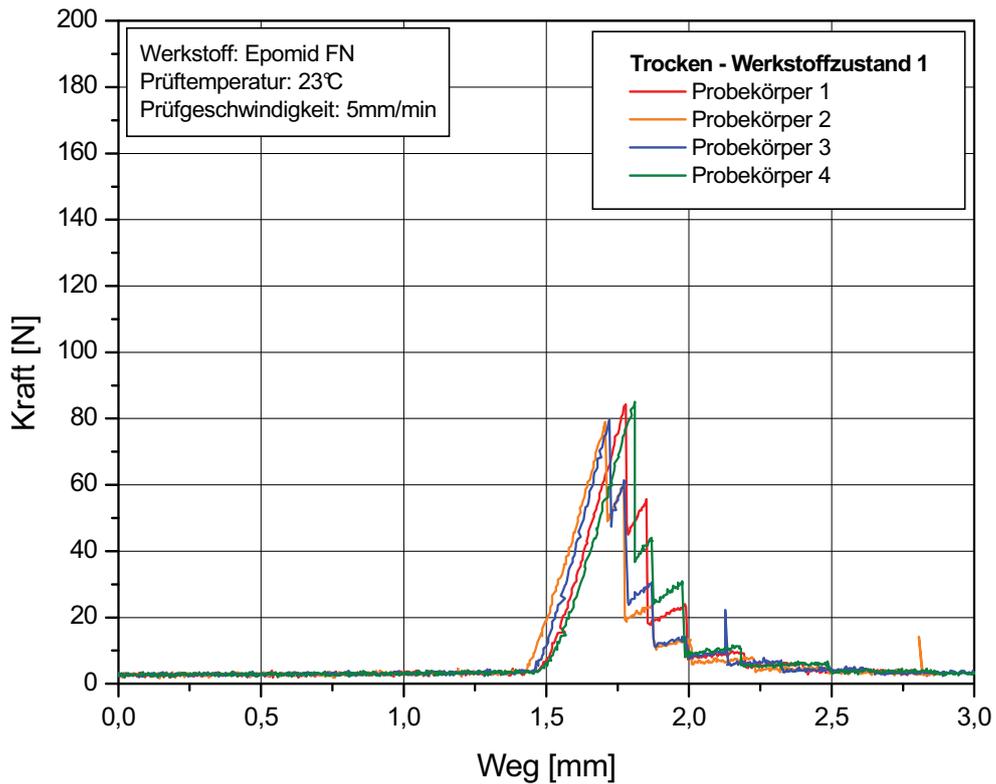
**Abb. D-4:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Isobond BIMA II im Trockenzustand.



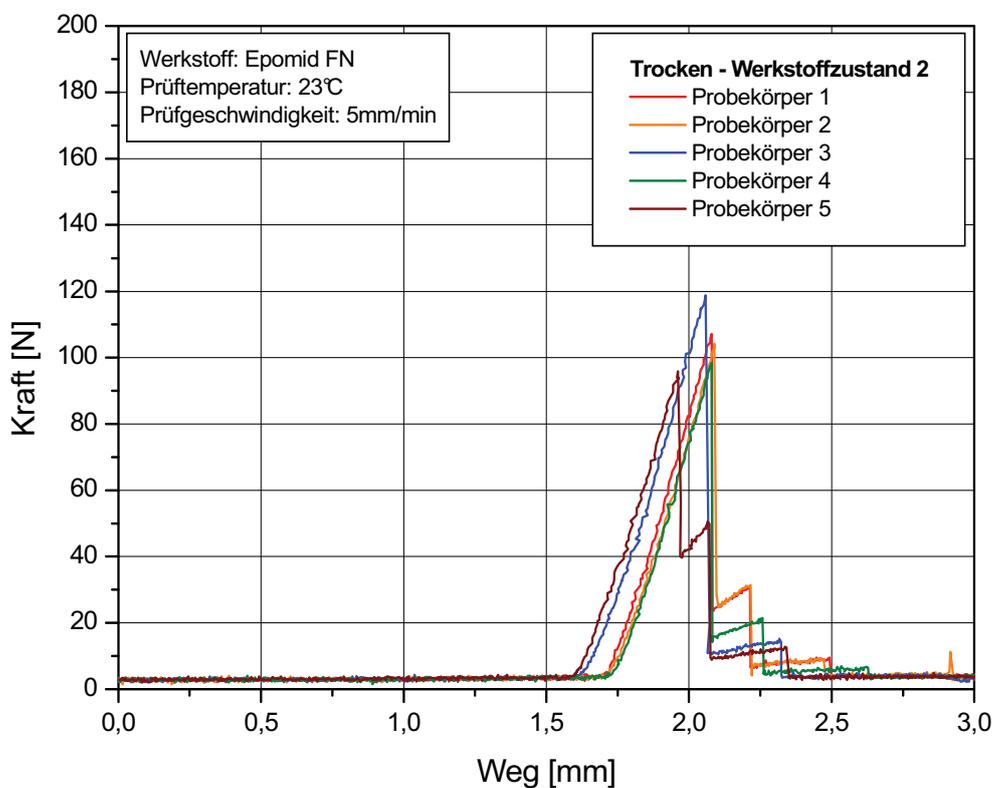
**Abb. D-5:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Isobond BIMA II im Feuchtzustand.



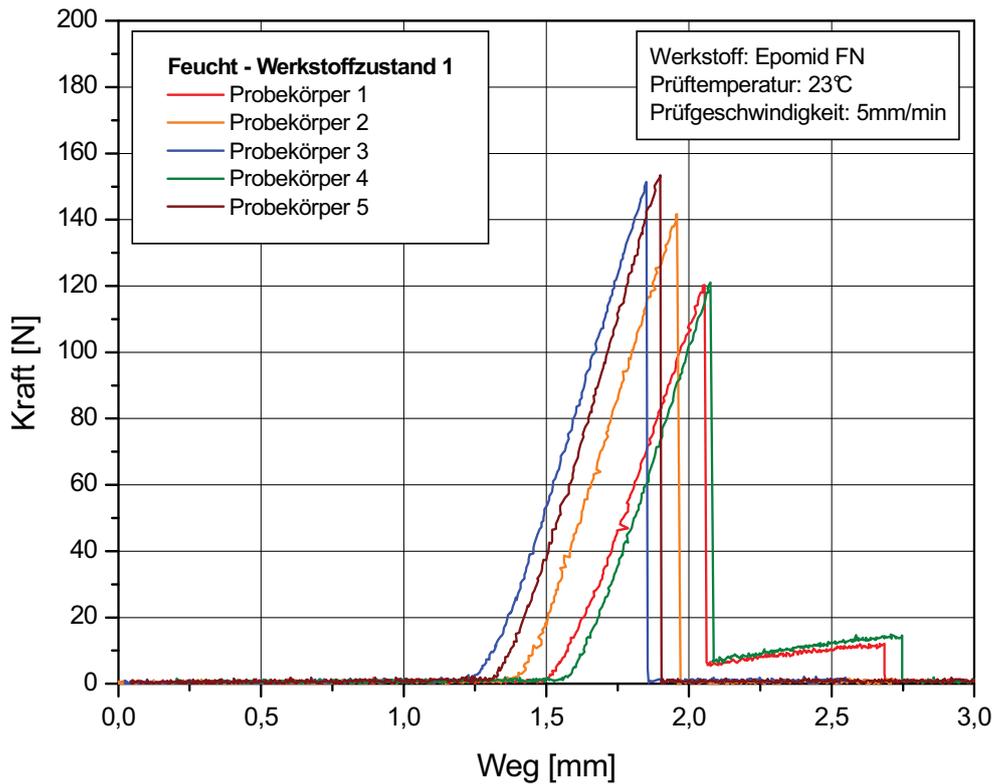
**Abb. D-6:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Isobond BIMA II im Feuchtzustand.



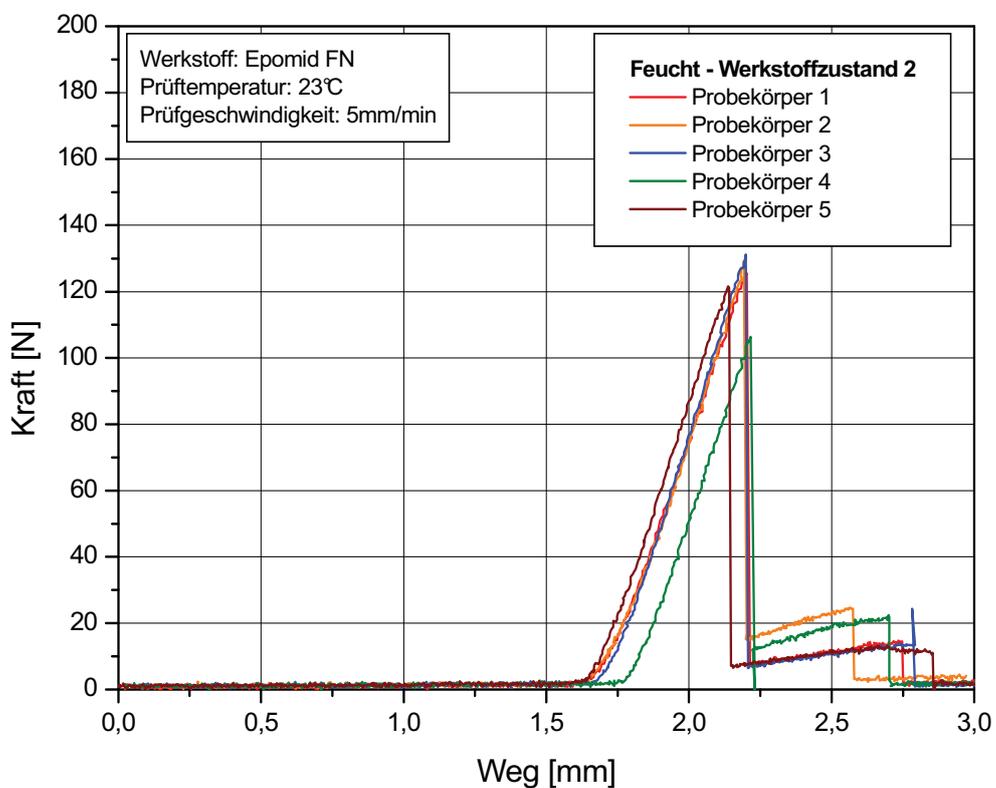
**Abb. D-7:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Epomid FN im Trockenzustand.



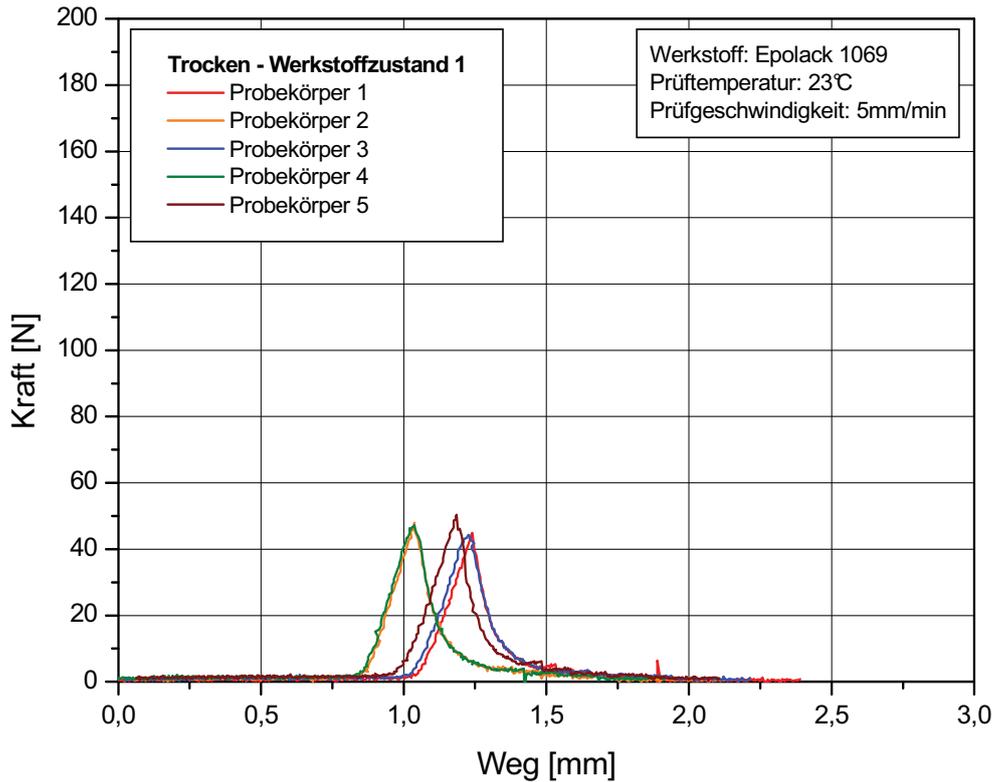
**Abb. D-8:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Epomid FN im Trockenzustand.



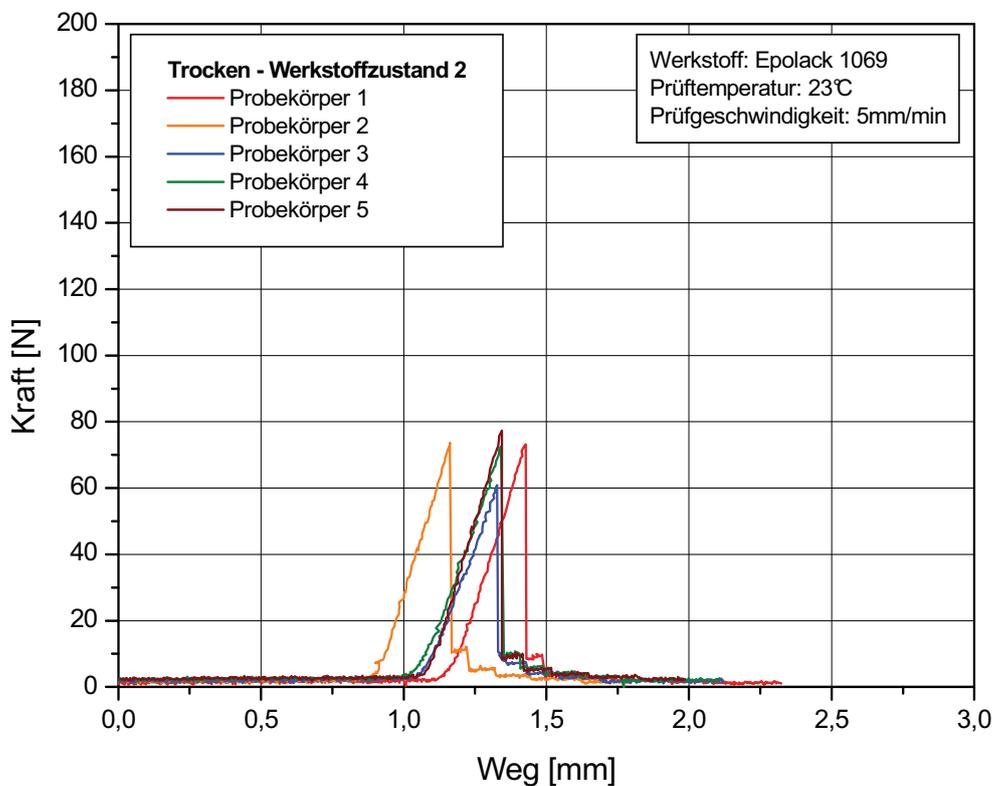
**Abb. D-9:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Epomid FN im Feuchtzustand.



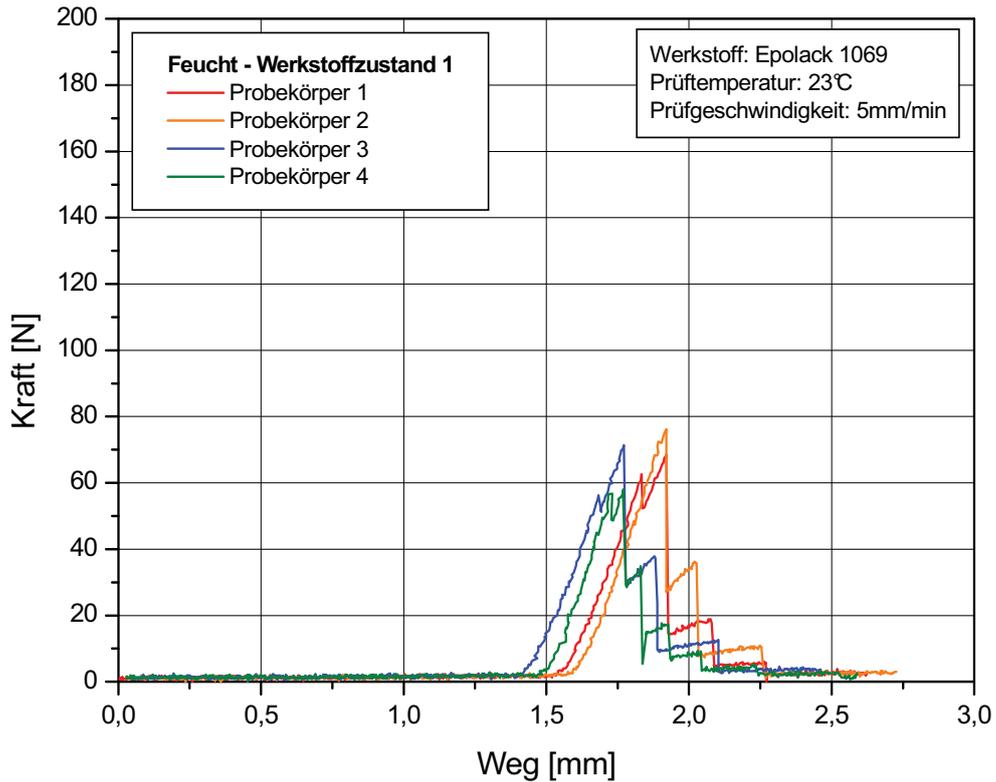
**Abb. D-10:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Epomid FN im Feuchtzustand.



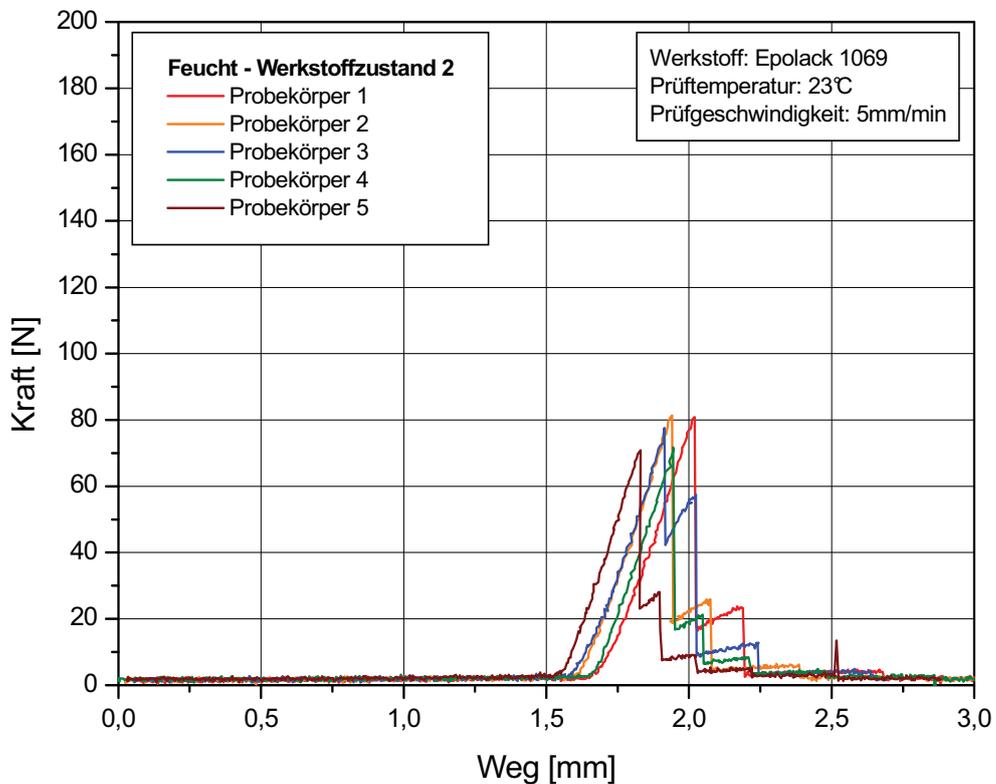
**Abb. D-11:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Epolack 1069 im Trockenzustand.



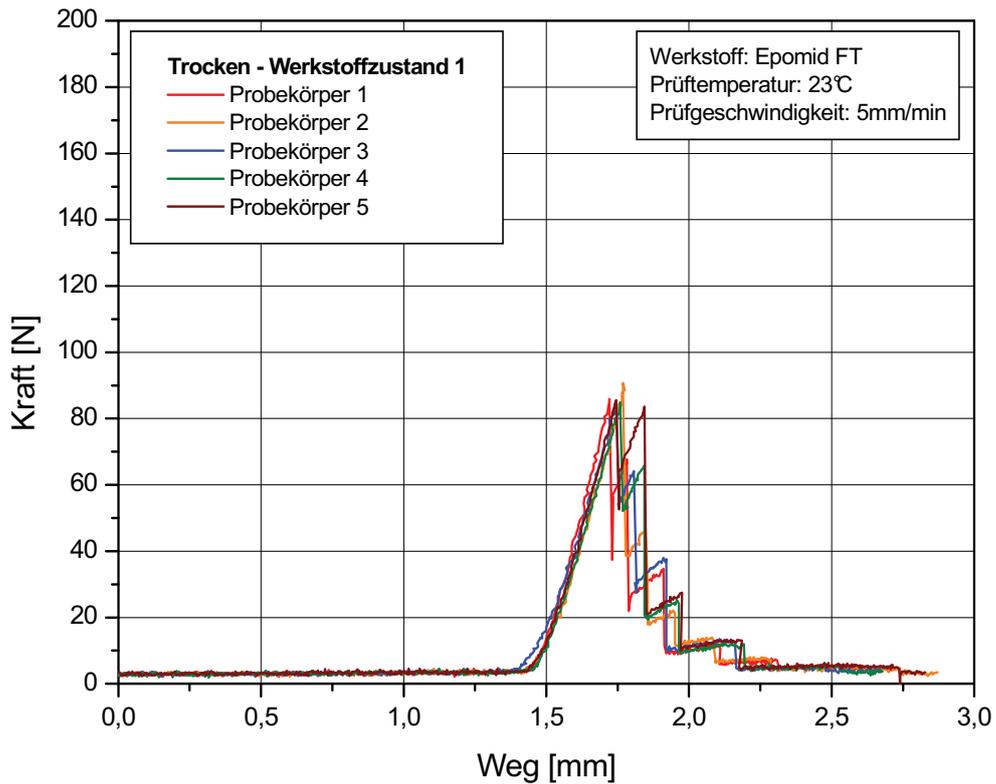
**Abb. D-12:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Epolack 1069 im Trockenzustand.



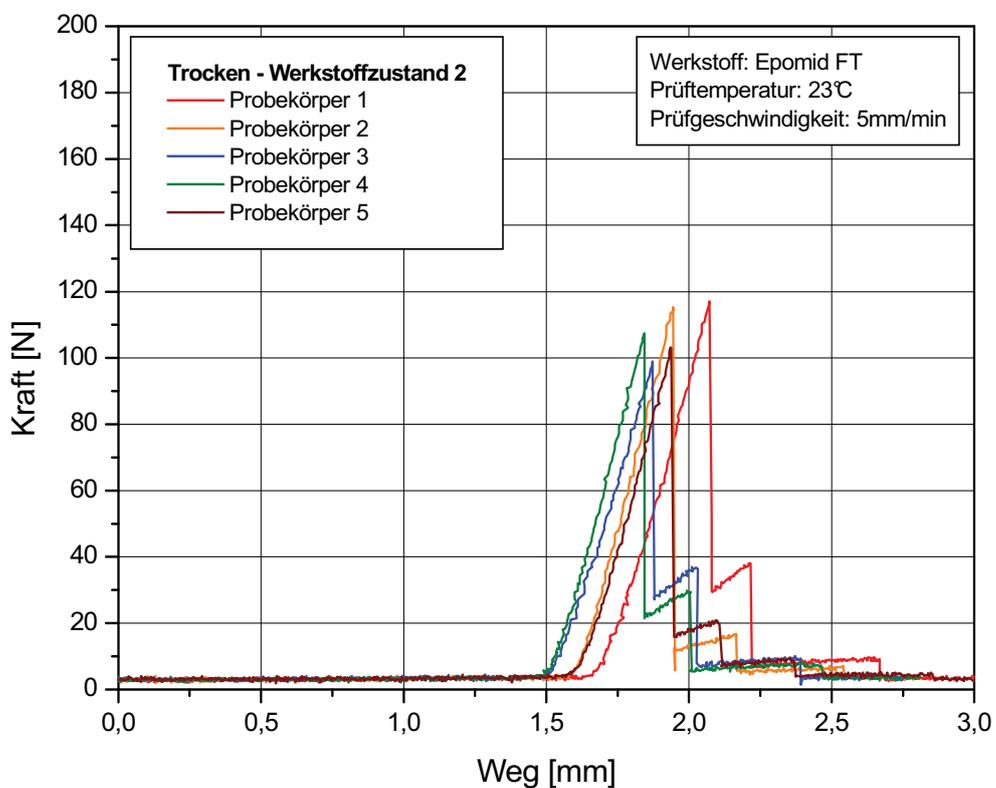
**Abb. D-13:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Epolack 1069 im Feuchtzustand.



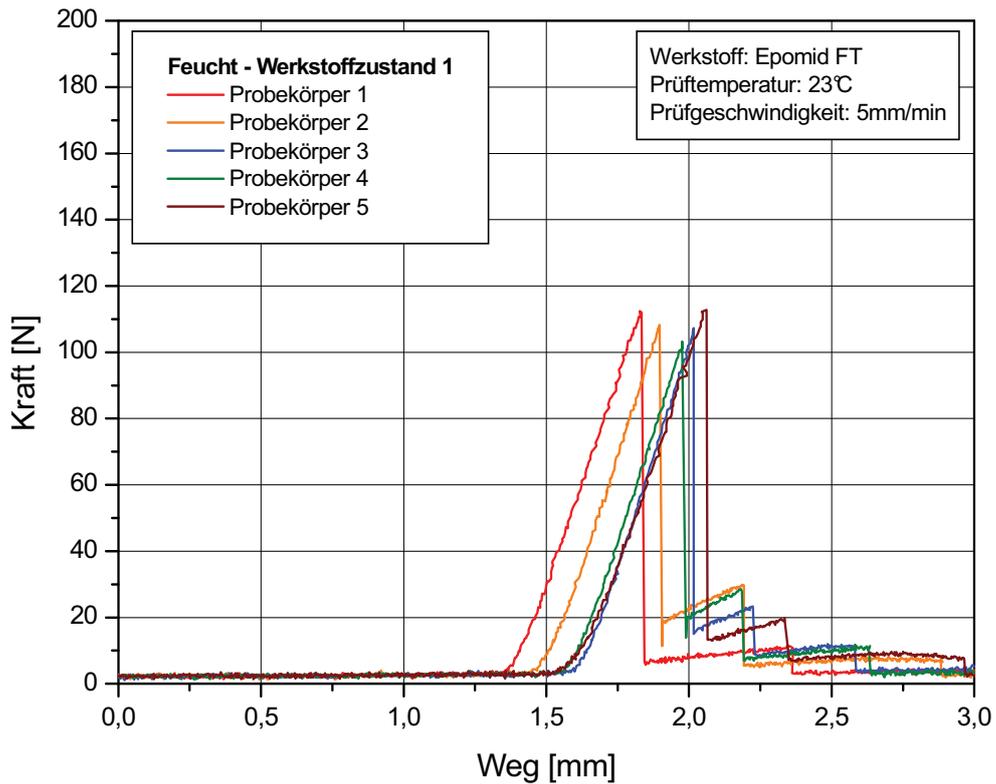
**Abb. D-14:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Epolack 1069 im Feuchtzustand.



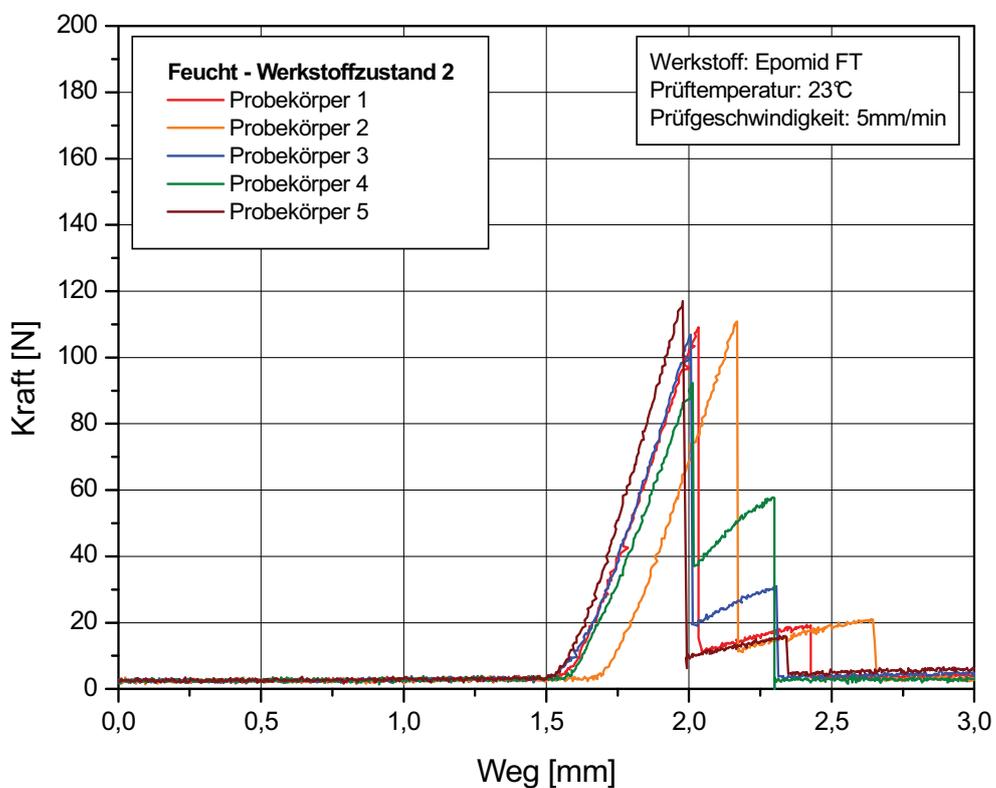
**Abb. D-15:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Epomid FT im Trockenzustand.



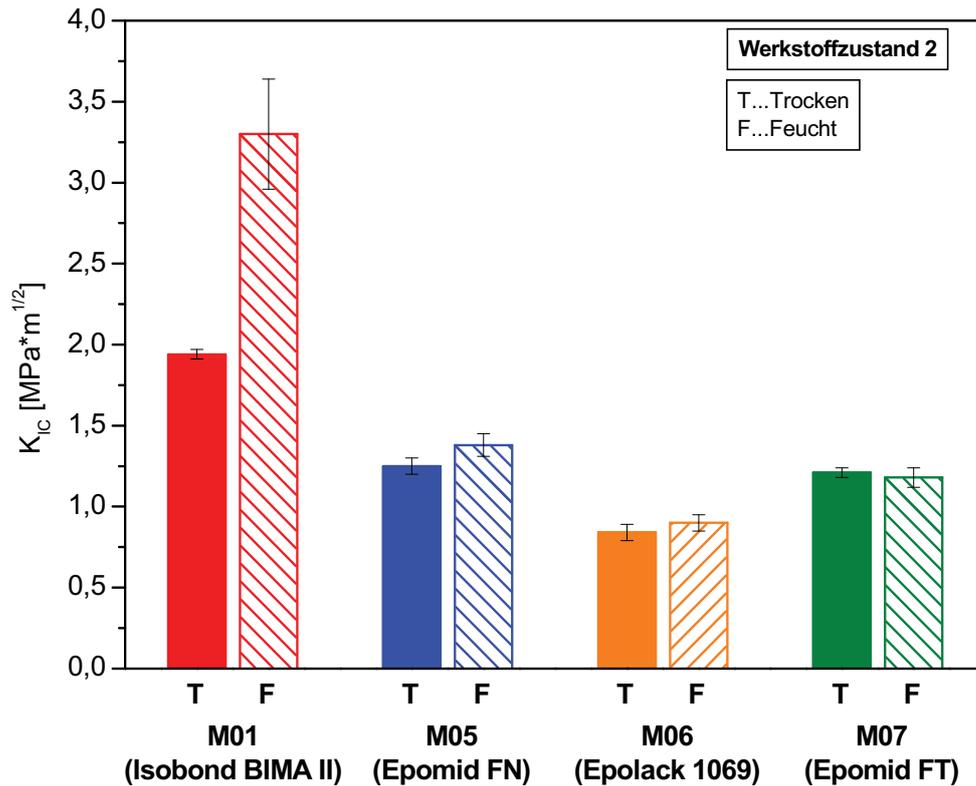
**Abb. D-16:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Epomid FT im Trockenzustand.



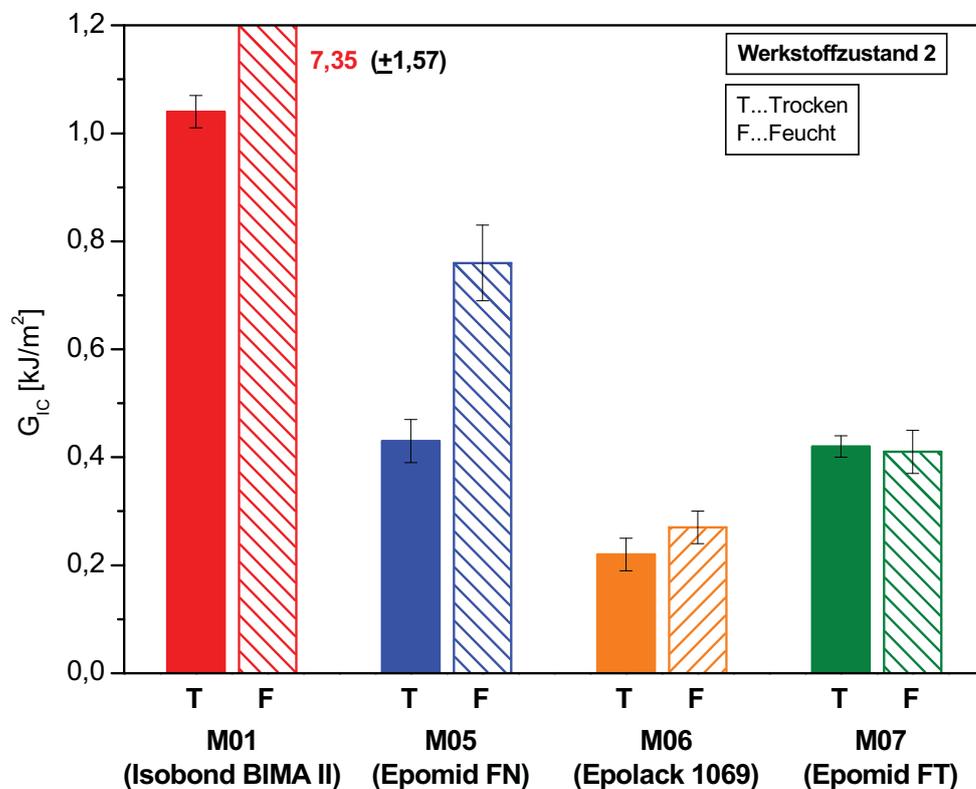
**Abb. D-17:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ1 des Werkstoffes Epomid FT im Feuchtzustand.



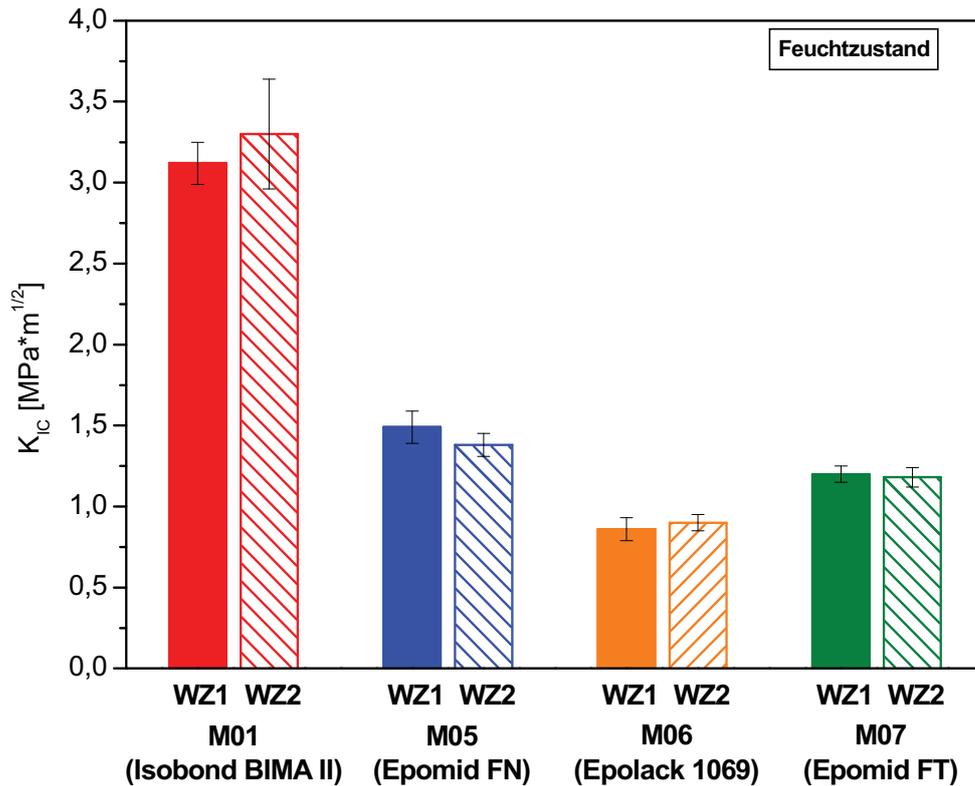
**Abb. D-18:** Kraft-/Deformationskurven für den Werkstoffzustand WZ2 des Werkstoffes Epomid FT im Feuchtzustand.



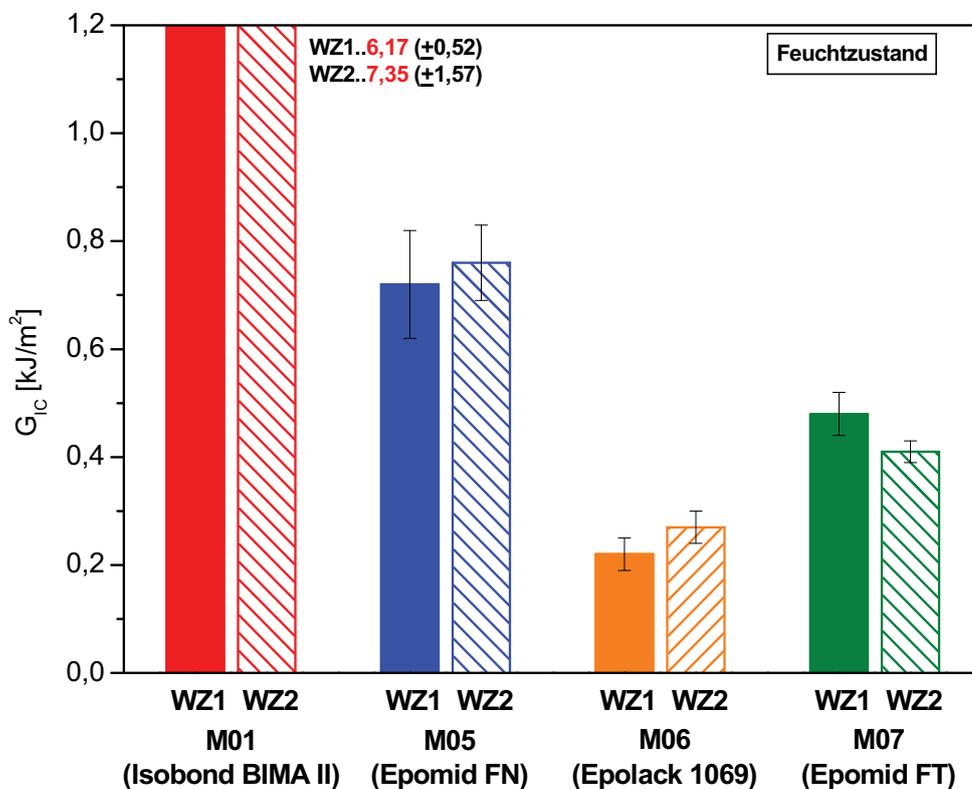
**Abb. D-19:** Krit. Bruchzähigkeiten  $K_{IC}$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (WZ2) im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F) bei 23 °C.



**Abb. D-20:** Krit. Energiefreisetzungsrates  $G_{IC}$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (WZ2) im Trocken- (T) und Feuchtzustand (F) bei 23 °C.



**Abb. D-21:** Krit. Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (Feuchtzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2 bei 23 °C.



**Abb. D-22:** Krit. Energiefreisetzungsrates  $G_{IC}$  der Werkstoffe M01, M05, M06 und M07 (Feuchtzustand) für den Werkstoffzustand WZ1 und WZ2 bei 23 °C.