

Dynamisch mechanische Analyse von Epoxidharzen

Masterarbeit

von

Peter Guttmann, BSc

erstellt am

Polymer Competence Center Leoben

eingereicht am

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



Betreuung: Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pilz

Begutachtung: Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter

Leoben, November 2009



MASTERARBEIT
für Herrn Peter Guttmann, BSc

Thema: Dynamisch mechanische Analyse von Epoxidharzen

Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) zählt zu den wichtigsten Methoden zur Bestimmung thermo-mechanischer Eigenschaften von Kunst- und Verbundwerkstoffen. Ingenieurtechnisch grundlegende Kennwertfunktionen wie der komplexe Elastizitäts- bzw. Schubmodul $E^*(T)$, $G^*(T)$ und der mechanische Verlustfaktor $\tan \delta(T)$ sind als Funktion der Temperatur bestimmbar. Für die Erfassung dieser charakteristischen Kennwertfunktionen über einen ausgedehnten Temperaturbereich bieten sich vor allem DMA-Methoden unter erzwungener Schwingung an, die je nach Beanspruchungsform in entsprechenden Normen standardisiert sind. Qualität und Aussagekraft der Ergebnisse sind jedoch vor allem aufgrund der sensiblen Messmethodik in der DMA in hohem Maße abhängig von der Beanspruchungsform, Prüfkörperpräparation und entsprechender experimenteller Abstimmung.

Ziel der Masterarbeit ist es, das thermo-mechanische Werkstoffverhalten am Beispiel eines Standard-Epoxidharzes für Prepreg-Anwendungen unter Verwendung verschiedener Beanspruchungsformen in der DMA zu charakterisieren. Durchzuführen sind vergleichende DMA-Experimente unter dynamischer Zug-, Biege-, Scher- und Torsionsbeanspruchung, die hinsichtlich Effizienz in der Durchführbarkeit und Aussagekraft zu diskutieren sind. Insbesondere ist zu untersuchen, inwieweit eine spezielle Einspannvorrichtung für härtbare Epoxidharzformulierungen geeignet ist, das thermo-mechanische Werkstoffverhalten des Epoxidharzes sowohl im Aushärtungsprozess als auch im ausgehärteten Zustand zu charakterisieren. Alle Ergebnisse sind übersichtlich in schriftlicher Form darzustellen und zu diskutieren.

Juli, 2008

(Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pilz)

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Leoben, November 2009

DANKSAGUNG

Die vorliegende Masterarbeit wurde im K_{plus}-Projekt „Characterization of polymers and polymer matrix composites with advanced dynamic mechanical analysis methods“ (Projekt-Nr.: II-S.2) an der **Polymer Competence Center Leoben GmbH** im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms K_{plus} des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung des **Instituts für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe** erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

Zunächst möchte ich mich bei **Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter**, dem Vorstand des Institutes „Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe“ für die Ermöglichung und die Begutachtung der vorliegenden Arbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinem direkten Betreuer **Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pilz**. Durch seine Unterstützung sowohl in wissenschaftlicher Hinsicht als auch bei der Verfassung habe ich während der Erstellung dieser Arbeit sehr viel gelernt.

Weiters möchte ich mich bei meinen Kollegen der Polymer Competence Center Leoben GmbH bedanken. Bei **Jürgen Föttinger** für die sorgfältige Herstellung der notwendigen Prüfkörper. Bei **Florian Röper**, der mich bei der Ausführung der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche tatkräftig unterstützte. Bei **Gilbert Knapp** für die einfache und interessante Zusammenarbeit. Vor Allem möchte ich mich bei den **Mitarbeitern der PCCL GmbH** für das erfrischende und unkomplizierte Arbeitsklima bedanken.

Mein Dank gilt auch meinen Eltern – **Hannelore und Josef Guttmann** - für die Ermöglichung meiner Ausbildung und jegliche Unterstützung während meiner Studienjahre.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Freundin **Silvia Zimmer** bedanken, die mir in der Zeit der Erstellung dieser Masterarbeit sehr viel Geduld entgegenbrachte und mir in jeder Situation einen starken Rückhalt bot.

*One of the tragedies of life
is the murder of a beautiful theory
by a gang of brutal facts.*

Benjamin Franklin

Gewidmet meinen Großeltern

KURZFASSUNG

Epoxidharze sind auf Grund ihrer ausgezeichneten mechanischen und thermischen Eigenschaften die am meisten eingesetzten Matrixharze in Hochleistungs-Faserverbundwerkstoffen. Für die Erfassung thermo-mechanischer Kennwertfunktionen werden primär dynamisch-mechanische Analysemethoden (DMA) verwendet, wobei die Prüfanordnung auf den zu untersuchenden Werkstoff abzustimmen ist.

Ziel der vorliegenden Masterarbeit ist es, für ein ausgewähltes Epoxidharzsystem verschiedene DMA-Prüfmethoden hinsichtlich Aussagekraft und Reproduzierbarkeit in der Erfassung thermo-mechanischer Kennwertfunktionen zu untersuchen. Primär sind dabei die dynamischen Belastungsformen Zug, Biegung und Torsion zu verwenden um den entsprechenden Modul sowie den mech. Verlustfaktor in Abhängigkeit der Temperatur für das ausgehärtete Epoxidharz zu erfassen. Weiters sind die Möglichkeiten der DMA zur dynamisch-mechanischen Charakterisierung sowohl des Härtingsprozesses als auch der thermo-mechanischen Eigenschaften im ausgehärteten Zustand in einem Messdurchgang zu untersuchen.

Der Vergleich der verwendeten DMA-Prüfmethoden zeigt, dass experimentell bedingt, unter Zug- und Torsionsbeanspruchung die am besten reproduzierbaren Ergebnisfunktionen zu erzielen sind. Die Modulwerte im Glaszustand weisen bei einer Temperatur von 23 °C eine Standardabweichung von ca. 24 MPa mit einem entsprechenden Modul von 1190 MPa auf und die Glasübergangstemperaturen am Maximum des mech. Verlustfaktorverlaufes liegen im Mittel bei 129 °C bei einer Standardabweichung von ca. 0,6 °C. Ähnlich kleine Streubreiten konnten bei Tief und Hochtemperaturen erfasst werden. Die Stabilität dieser DMA-Methoden ist vor allem durch die starren Einspannbedingungen begründet. Eine negative Beeinflussung der resultierenden Einspanneffekte ist im Rahmen der Untersuchung nicht erkennbar. Merklich instabilere Ergebnisse mit Standardabweichungen des E-Moduls wurden für die DMA unter Biegebeanspruchung festgestellt, wobei die Streubreite bei Tieftemperaturen bis auf 205 MPa bei einem entsprechenden Modul von bedingt durch die freie Einspannung des Prüfkörpers in der 3-Punkt-Biegevorrichtung ansteigt.

Für die Untersuchung sowohl des Härtingsverlaufs als auch des ausgehärteten Epoxidharzes wurde eine Methode unter dynamischer Torsionsbelastung entwickelt, die sowohl die thermo-mechanische Charakterisierung des Härtingsfortschrittes als auch die Erfassung der thermo-mechanischen Kennwertfunktionen im gehärteten Zustand innerhalb einer Messung ermöglicht. Die resultierenden Verläufe für den Schubmodul und den mech. Verlustfaktor konnten in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Ergebnissen unter Verwendung von Standardprüfkörpern bestimmt werden.

ABSTRACT

Epoxy resins are due to their excellent mechanical and thermal properties the most used matrix resins in high performance fiber-reinforced composites. In order to measure thermo-mechanical properties, dynamic mechanical analysis (DMA) is an important test method, but has to be adjusted for the specific material.

The present master thesis intends to examine various dynamic mechanical testing methods concerning significance and reproducibility for the determination of the thermo-mechanical properties for a selected epoxy resin. Tensile, bending and torsional loadings are used for the determination of the dynamic storage modulus and the mechanical loss factor as function of temperature for the cured state of the resin. Moreover, the possibility of dynamic mechanical characterization of the curing process as well as the properties of the cured state in a single measuring run is examined.

Comparing the different DMA techniques it turned out, that the best reproducible measurements are those under tensile and torsional loading. The statistical spread of moduli in the glassy state at a temperature of 23 °C is found to be around 24 MPa with the corresponding shear modulus of 1190 MPa, the glass transition temperature (at maximum of the loss factor), with a mean value of 129 °C, shows a standard deviation of 0,6 °C. At lower as well as at higher temperatures an equal low statistical spread can be found. The stability of these DMA methods is based on the fixed clamping of the specimen. A negative influence of the effects related to the fixed clamping was not obvious. Less stable results with a standard deviation of the flexural modulus of around 40 MPa at 23 °C with a corresponding mean value of 2640 MPa are found for the dynamic bending mode. Furthermore the statistical spread at low temperatures (-60 °C) increases up to 205 MPa at a mean value of 3800, due to instable clamping conditions in the 3-point bending clamping assembly. Therefore also the standard deviation of the glass transition temperature of 2,1 °C was increased.

For the combined dynamic mechanical characterization of the curing process and the cured state of the epoxy resin a DMA testing procedure based on torsional loading was developed. With this testing method it is possible to determine thermo-mechanical properties during the curing process as well as the characteristic temperature dependent property functions of the cured state in a single measurement. The resulting functions of shear modulus and loss factor are corresponding very well to the results gained from standardized test specimen.

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung und Zielsetzung	8
2 GRUNDLAGEN	10
2.1 Allgemeine Eigenschaften von Epoxidharzen.....	10
2.1.1 Chemischer Aufbau und anwendungsrelevante Eigenschaften.....	10
2.1.2 Härungsverhalten	12
2.1.3 Thermo-mechanische Eigenschaften von Duromeren.....	14
2.2 Grundprinzipien der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA).....	17
2.3 Beanspruchungsformen in der Dynamisch-Mechanischen Analyse	21
2.3.1 DMA unter Torsionsbeanspruchung	22
2.3.2 DMA unter 3-Punkt-Biege-Beanspruchung.....	24
2.3.3 DMA unter Zug-Beanspruchung	25
2.3.4 DMA unter Schubbeanspruchung.....	26
3 EXPERIMENTELLES	27
3.1 Werkstoff und Prüfkörpervorbereitung.....	27
3.2 Prüfgeräte	32
3.2.1 DMA-Gerät mit vertikal oszillierender Anregung.....	32
3.2.2 DMA-Gerät mit torsional oszillierender Anregung.....	34
3.3 Dynamische Biegebeanspruchung	35
3.4 Dynamische Zugbeanspruchung	37
3.5 Dynamische Torsionsbeanspruchung.....	38
3.6 Dynamische Scherbeanspruchung (Flüssigprobenhalter).....	39
3.7 Dynamische Torsionsbeanspruchung (Platte-Platte-Anordnung).....	41
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	42
4.1 Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Zugbeanspruchung...	42
4.2 Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Biegebeanspruchung	45

4.3 Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Torsionsbeanspruchung.....	47
4.4 Thermo-mechanische Eigenschaften im Härungsprozess unter dynamischer Torsionsbeanspruchung.....	48
4.5 Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Schubbeanspruchung unter Verwendung eines Flüssigprobenhalters	55
4.6 Vergleich der unterschiedlichen dynamischen Versuche.....	57
5 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	60
6 LITERATUR.....	62

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Epoxidharzsysteme besitzen auf Grund ihrer ausgezeichneten mechanischen und thermischen Eigenschaften einen hohen Stellenwert im Faserverbundbau. Durch den sehr geringen Schwund beim Härten und die außerordentliche Haftung auf fast allen Materialien sind Epoxidharzsysteme in der heutigen Zeit die am meisten verwendeten Matrixharze in Hochleistungsfaser-Verbundwerkstoffen, die in Luft- und Raumfahrt und auch in Hochleistungssportgeräten zum Einsatz kommen. In diesen Bereichen sind eine hohe Maßhaltigkeit sowie eine Gewährleistung gleichbleibender Eigenschaftswerte vorauszusetzen. Um die hohe Maßhaltigkeit und die ausgezeichneten mechanischen und thermischen Eigenschaften garantieren zu können, bedarf es einer präzisen und aussagekräftigen Charakterisierung (Franck, 2006; Ehrenstein, Bittmann, 1997).

Die dynamisch mechanische Analyse (DMA) zählt zu den aussagekräftigsten Methoden, um thermo-mechanische Eigenschaften von Kunst- und Verbundwerkstoffen darstellen zu können. Mit Hilfe der DMA können der komplexe Elastizitätsmodul $E^*(T)$ bzw. Schubmodul $G^*(T)$ und der mechanische Verlustfaktor $\tan \delta(T)$ über einen ausgedehnten Temperaturbereich veranschaulicht werden. Sie gibt Auskunft über den Aufbau und über die Struktur und stellt thermo-mechanische Übergangsbereiche von Polymeren detailliert dar. Versuche während des Aushärtvorganges von Harzsystemen geben Aufschluss über Aushärtezeiten und mögliche Verarbeitungsparameter der Systeme. Die dynamisch mechanische Analyse liefert so wertvolle Informationen für Kunststoffverarbeiter, -anwender und -entwickler (METTLER TOLEDO, 2002; Ehrenstein, 2006;).

Um diese grundlegenden Kennwertfunktionen dem Anwendungsgebiet der Werkstoffe gerecht erfassen zu können kann die DMA unter verschiedenen Beanspruchungsformen durchgeführt werden. Qualität, Aussagekraft und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sind jedoch trotz Normung (DIN EN ISO 6721 und entsprechende Unterkapitel) abhängig von vielen Parametern. Aspekte wie Prüfkörpergeometrie, Verzug und Oberflächenbeschaffenheit der Prüfkörper beeinflussen die erwarteten Kennwertverläufe in gleichem Maße wie die Einspannbedingungen während der unterschiedlichen Beanspruchungsformen, die gewählten dynamischen Amplituden oder die Beanspruchungsform selbst (Ehrenstein, 2006).

Aufgabe dieser Arbeit ist es, Epoxidharzsysteme mit Hilfe geeigneter DMA-Methoden genau und aussagekräftig thermo-mechanisch charakterisieren zu können. Dabei sind zwei Schwerpunkte gesetzt worden:

Ein Ziel dieser Arbeit war das thermo-mechanische Werkstoffverhalten eines vollständig ausgehärteten Standard-Prepreg-Harzes unter verschiedenen Beanspruchungsformen thermo-mechanisch zu untersuchen und hinsichtlich Aussagekraft und Reproduzierbarkeit der verwendeten DMA-Prüfmethoden zu diskutieren. Durchgeführt wurden Versuche unter dynamischer Zug-, 3-Punkt-Biege und Torsionsbeanspruchung.

Das zweite Ziel dieser Masterarbeit stellt die kombinierte thermo-mechanische Charakterisierung des Aushärteverhaltens und des ausgehärteten Zustandes des Epoxidharzsystems dar. Insbesondere ist die Durchführbarkeit solcher Versuche anhand zweier unterschiedlicher Einspannvorrichtungen (Scherbeanspruchung bei vertikaler Probenausrichtung und Torsionsbeanspruchung bei horizontaler Probenausrichtung) zu untersuchen. Auf die Prüfkörperpräparation, die Prüfkörper einspannung und die dynamisch-mechanischen Prüfparameter ist dabei besonders Wert gelegt. Die Beurteilung der Resultate geschah hinsichtlich Durchführbarkeit, Aussagekraft und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

2 GRUNDLAGEN

2.1 Allgemeine Eigenschaften von Epoxidharzen

2.1.1 Chemischer Aufbau und anwendungsrelevante Eigenschaften

Bei Epoxidharzen (EP-Harze) handelt es sich allgemein gesehen um duroplastische Werkstoffe. Sie bestehen aus Makromolekülen, die bei Einwirkung von Wärme, Druck und/oder chemischen Reagenzien zunächst verformbar sind, durch Vernetzungsreaktionen aber anschließend irreversibel vernetzt („ausgehärtet“) werden und im Gegensatz zu den Thermoplasten nicht wieder aufgeschmolzen und erneut verformt werden können (Lohse, 1988).

Durch die hohe Variationsbreite der Ausgangssubstanzen erreicht man ein breites Spektrum an Einstellungsmöglichkeiten der Werkstoffeigenschaften. Die Verarbeitungseigenschaften können ebenfalls über die Formulierung des Epoxidharzsystems variiert werden. Epoxidharzsysteme werden seit Ende der 1930er Jahre entwickelt und fortwährend verbessert, was sie heutzutage zu den am meisten eingesetzten Matrixharzen für moderne Verbundwerkstoffe (Ehrenstein, Bittmann, 1997; Lang, Stutz, Heym, Nissen, 1986).

Die Schlüsseleigenschaften hierfür sind die exzellente Haftung des Harzes an der Faser und die hohe Festigkeit. EP-Harze zeichnen sich vor allem durch eine hohe Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit und eine geringe Schwindung in der Aushärtephase im Vergleich zu anderen Matrixharzen aus, was in einer hohen Maßhaltigkeit resultiert, welche vor allem in der Raum- und Luftfahrtindustrie gefordert wird (Ehrenstein, Bittmann, 1997).

Die Eigenschaften der Endprodukte werden in sogenannten Formulierungen den Bedürfnissen der Technik angepasst. Dies umfasst nicht nur die Kombination der primären Formulierungskomponenten Harz, Härter und Beschleuniger, sondern auch die zielgerichtete Zugabe oder Einarbeitung von Hilfsstoffen, wie Füllstoffe, Verstärkungsmaterialien, Flammschutzmittel, Flexibilisatoren, Pigmenten und anderen, wodurch die Einsatzmöglichkeiten derartiger Systeme wesentlich ausgedehnt werden können. Gute Haftung und geringe Schwindung begründen sehr gute mechanische und dynamisch-mechanische Eigenschaften aber auch hohe Härte und Abriebfestigkeit der EP-Formstoffe. Für Hochleistungsverbundwerkstoffe

werden EP-Harze häufig mit Kohlenstofffasern oder Aramidfasern verstärkt. Sie sind chemisch sehr gut beständig, besitzen eine geringe Brennbarkeit und gute Temperaturstandfestigkeit. Die Volumenschwindung von EP-Harzen liegt mit ca. 2,5 % verglichen mit anderen Harzsystemen im niedrigen Bereich und hat so eine sehr gute Maßhaltigkeit zur Folge. Nachteil der Epoxidharze ist u.a. der vergleichsweise hohe Preis (Schürmann, 2007).

Die Herstellung der Epoxidharze wird durch Umsetzung von H-aktiven Verbindungen wie Aminen, Phenolen, Alkoholen oder Carbonsäuren mit Epichlorhydrin und nachfolgender Dehydrochlorierung realisiert. Die meisten Epoxide basieren auf Bisphenol A. Höherfunktionelle Epoxide für Hochtemperaturanwendungen werden aus Aminophenolen, aromatischen Diaminen oder Polyphenolen erhalten. Sie werden in der Regel durch Umsetzung mit geeigneten polyfunktionellen Härtern wie Aminen, Phenolen, Säuren, Säureanhydriden oder Dicyandiamid gehärtet. Die ionische Polymerisation der Epoxidgruppen ist zwar möglich, technisch aber nur von untergeordneter Bedeutung. In Hochleistungsverbundwerkstoffen werden als Härter meist Diamindiphenylsulfon (DDS) oder Dicyanamid (DICY) eingesetzt. Aliphatische oder cycloaliphatische Diamine verwendet man wegen ihrer hohen Reaktivität mehr in kalthärtenden Systemen für Coatings, z.T. auch in Wickelharzen. Der Chemismus einer Epoxidhärtung mittels Aminen ist in Abb.2.1 dargestellt.

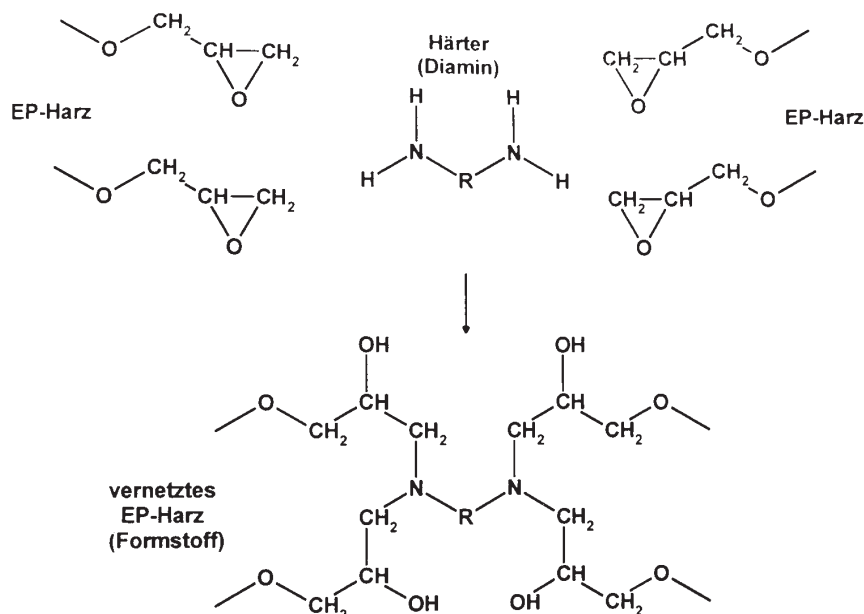


Abb. 2.1: Härtung von Epoxiden mittels Aminen (Ehrenstein, Bittmann, 1997)

Im Vergleich mit z.B. UP-Harzen besitzen EP-Harze nur wenige funktionelle Gruppen. Die Polyadditionsreaktion startet gleichzeitig an vielen einzelnen „Keimen“, wodurch die Molmasse nur langsam steigt. So wird der Gelpunkt erst bei einem Umsatz von ca. 60-70% erreicht. Die durch Härtungsschwindung entstehenden Spannungen können dadurch größtenteils schon im Flüssigzustand abgebaut werden, wodurch die Faser-Matrix-Haftung verbessert wird. Die Reaktion muss im stöchiometrischen Verhältnis erfolgen, damit weder ein Härter oder Beschleunigerüberschuss noch ein Mangel entsteht, was entweder einen Weichmachereffekt und/oder Quellung durch die überschüssigen niedermolekularen Härter- und Beschleunigerteile oder unvollständige Härtung durch einen Mangel an Härterteilen nach sich ziehen würde (Ehrenstein, Bittmann, 1997; Franck, 2006; Schürmann, 2007).

Nicht modifizierte Epoxidharze sind meistens hart und spröde. In Verbindung mit Fasern ist diese Sprödigkeit zwar kaum bemerkbar, eine gewisse Zähigkeit und damit bessere Energieaufnahme wird aber meist gefordert. Eine Zähigkeitserhöhung kann einerseits mit Weichmachern, die aus der PVC-Verarbeitung bekannt sind, oder durch Elastomermodifizierung erfolgen (Eyerer et al, 2008). Das in dieser Arbeit abgehandelte Epoxidharzsystem ist mit Elastomer flexibilisiert.

2.1.2 Härtungsverhalten

Duroplaste und somit auch Epoxidharze erhalten ihre endgültigen Werkstoffeigenschaften erst durch Härtung, der Reaktion mehrerer Komponenten zu einem 3-dimensionalen Netzwerk. Aus einem TTT-Diagramm (Time Temperature Transition Diagramm) kann man wichtige Aussagen über die Verarbeitbarkeit und Härtungsverhalten von Harzsystemen ableiten. Außerdem gibt das TTT-Diagramm Auskunft über den Vernetzungsgrad, der maßgeblich die mechanischen und thermischen Eigenschaften bestimmt. In diesem Diagramm wird die Härtungstemperatur über die Zeit aufgetragen. In welchen Zuständen sich das Harzsystem jeweils befindet kann in dieser Form übersichtlich dargestellt werden. Während des Aushärtevorganges durchläuft das Epoxidharz drei charakteristische morphologische Zustände: flüssig, gelartig (gummielastischer Zustand) und fest (glasartiger Zustand). Ein typisches TTT-Diagramm ist in Abb. 2.2 veranschaulicht, in dem die morphologischen Phasen, die ein Harz durchläuft grafisch abgegrenzt

werden. Eine isotherme Härtung kann an einer horizontalen Linie angenommen und die dazugehörigen Zeiten und Phasen des Harzsystems so einfach bestimmt werden. Reale Härtungsreaktionen laufen in den wenigsten Anwendungsfällen jedoch isotherm ab, da während der Reaktion Wärme frei wird (Wacker et al, 2007, Ehrenstein, 2003).

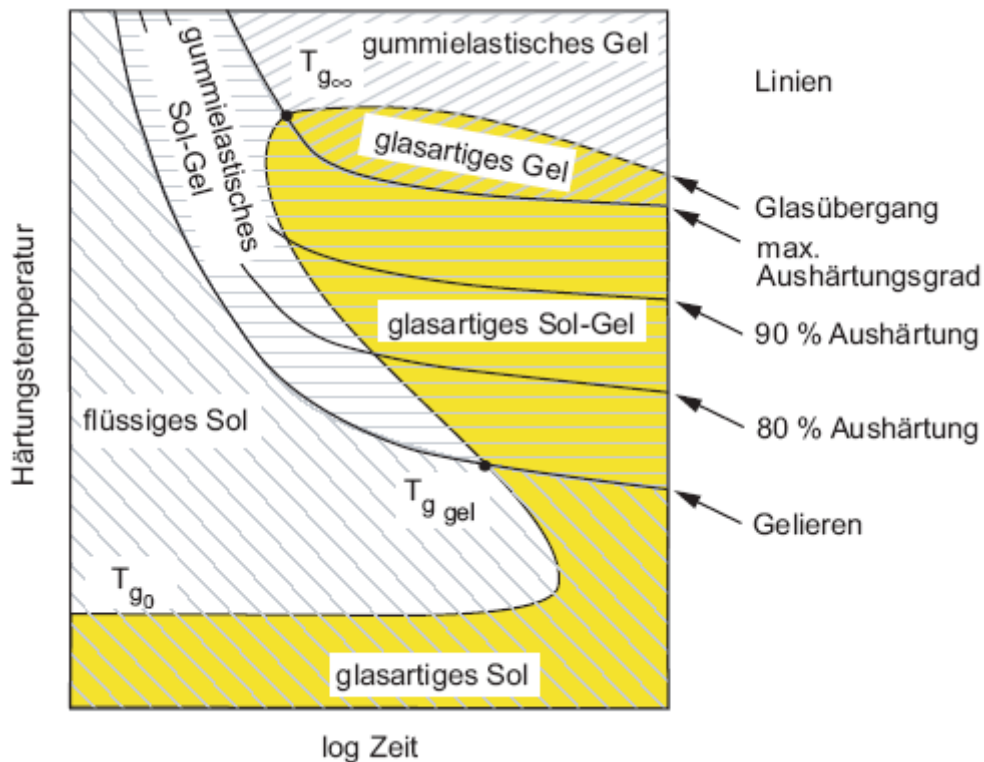


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des TTT-Diagramms (Wacker et al, 2007).

Als Sol wird im Diagramm das vollständig in Lösungsmittel lösliche, nur wenig ausgehärtetes Produkt, als Sol-Gel die Mischung aus unlöslichen und löslichen Anteilen und als Gel die vollständig unlösliche Form des Harzsystems bezeichnet. Die eingezeichneten Temperaturen T_{G0} , T_{GGel} und $T_{G\infty}$ entsprechen den jeweiligen Glasübergangstemperaturen des Harzes in bestimmten Zustandsformen. T_{G0} bezeichnet hier den Glasübergang des unvernetzten Harzes, oberhalb dieser Temperatur ist das Harz flüssig. Wenn man die Aushärtetemperatur nun jedoch unter T_{GGel} wählt härtet das System nur minimal aus. Ab Temperaturen über T_{GGel} kann eine weitergehende Härtung des Harzsystems erfolgen. In diesem Bereich ist das Harz in einem gelartigen Zustand vorhanden und ist nicht mehr fließfähig, die Vernetzung ist schon so weit fortgeschritten, dass keine weitere verformbare Verarbeitung möglich ist (Wacker et al, 2007).

Eine Vitrifikation bzw. Verglasung findet während der Reaktion statt, wenn die Glasübergangstemperatur des aktuellen Härtingzustands die Härtingtemperatur überschreitet. Dabei geht die Aushärtingreaktion von chemisch kontrollierten in eine diffusionskontrollierte Reaktion über (Wenzel, 2005).

$T_{G\infty}$ beschreibt die maximal mögliche Glasübergangstemperatur, und das Harzsystem ist in diesem Fall vollständig ausgehärtet. In dieser Zone des glasartigen Gels sind keine löslichen noch reaktionsfähigen Komponenten mehr vorhanden. Bei der Härting bei sehr hohen Temperaturen tritt auch thermische Schädigung des Materials auf. Dies ist im TTT-Diagramm am Abfall der Linie für $T_{G\infty}$ für längere Zeiten erkennbar und durch thermischen und thermooxidativen Abbau begründet (Wacker et al, 2007).

Die Gellinie gibt die Zeit für eine zugewiesene Temperatur an, ab der das Harz durch eine weiträumige Vernetzung nicht mehr fließfähig ist. Epoxidharze gelieren aufgrund ihres Polyadditionsmechanismus oft erst bei hohen Aushärtinggraden (über 50%). Die Glasübergangslinie beschreibt jene Zeit bei einer gewissen Aushärtingtemperatur, ab der das Harzsystem in den festen Glaszustand übergeht. Ab diesem Zeitpunkt erfolgt keine bzw. nur mehr eine eingeschränkte Weiterhärtung. (Wacker et al, 2007, Ehrenstein, 2003).

2.1.3 Thermo-mechanische Eigenschaften von Duromeren

Kunststoffe weisen viskoelastisches Werkstoffverhalten auf. Die mechanischen und thermo-mechanischen Eigenschaften zeigen daher eine ausgeprägte Zeit-, Frequenz und Temperaturabhängigkeit. Die Darstellung dieser mechanischen Kennwertfunktionen über die Temperatur ist für eine umfassende Charakterisierung somit aus ingenieurtechnischer Sicht von ausgesprochener Bedeutung (Ehrenstein, 2003; Hellerich et al., 2004).

Als thermo-mechanische Kennwertfunktionen werden in dieser Arbeit der Speichermodul $E'(T)$ bzw. $G'(T)$ und der mechanische Verlustfaktor $\tan \delta(T)$ für verschiedene Belastungsfälle (Zug, 3-Punkt-Biegung, Scherung und Torsion) untersucht (s. auch Abschnitt 2.2.2). Weiters wird insbesondere die Lage der Glasübergangstemperatur T_G bestimmt. In Abb. 2.3 sind die thermo-mechanischen Kennwertfunktionen für duroplastische Kunststoffe dargestellt. Bei Temperaturen weit unterhalb der Glasübergangstemperatur liegt der Werkstoff im Glaszustand vor,

wobei die mikrobrownschen Bewegungen erstarrt sind. Hohe Speichermodul- aber niedrige Verlustmodul- und mech. Verlustfaktorwerte sind die Folge. Bei etwas höheren Temperaturen treten Nebendispersionsgebiete auf. In diesen sekundären Dispersionsgebieten werden Seitenketten oder kurze Teile der Hauptkette beweglich und können Konformationsänderungen ausführen. Je höher die Temperatur steigt, desto größer kann im Allgemeinen der Teil der Kette angenommen werden, der beweglich wird. In der Schubmodul-Temperaturkurve äußern sich solche Gebiete als flache Dispersionsstufen. Der mechanische Verlustfaktor durchläuft hier ein lokales Maximum. Im Glasübergangsbereich findet man ein Gebiet von 30 bis 60 °C, indem die mikrobrownschen Bewegungen auftauen. Einzelne Makromolekülsegmente können Platzwechsel ausführen. Größere Teile der Hauptkette sind jetzt beweglich. Der Speichermodul fällt in diesem Bereich um bis zu 3 Dekaden ab, der mechanische Verlustfaktor durchläuft hier ein absolutes Maximum. Im Anschluss an den Glasübergangsbereich – oder auch Haupterweichungsgebiet genannt – liegt das Duromer im entropieelastischen Zustand vor. Die mikrobrownsche Beweglichkeit ist in diesem Gebiet voll entwickelt (Schwarzl, 1990; Ehrenstein, 2003; Lang, 2001).

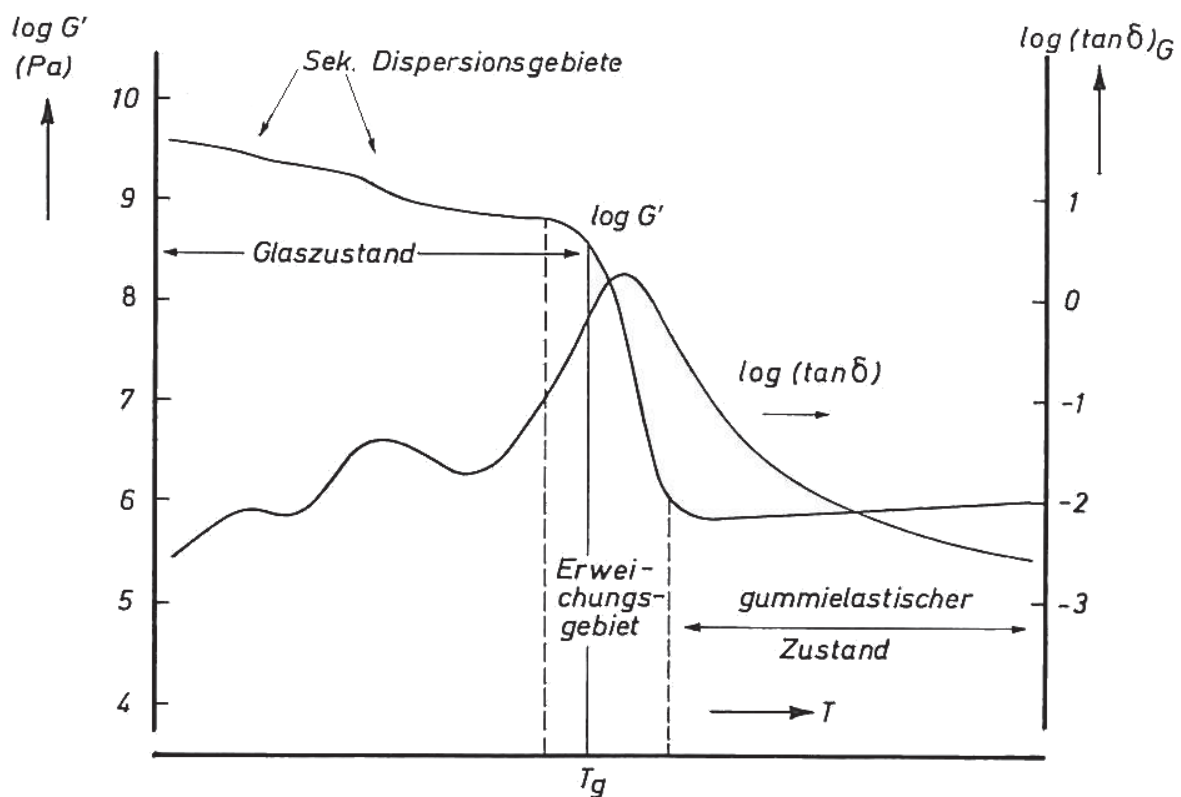


Abb. 2.3: Schematischer Kennwertverlauf des temperaturabhängigen Schubmoduls $G'(T)$ sowie der Verlauf des mech. Verlustfaktors $\tan \delta(T)$ für ein vernetztes Polymer (Schwarzl, 1990).

Duromere und damit auch Epoxidharze zeigen eine eindeutige Abhängigkeit der thermo-mechanischen Kennwertverläufe vom Vernetzungsgrad (s. schematische Darstellung in Abb. 2.4). Mit steigendem Vernetzungsgrad steigt das Modulniveau oberhalb des Haupterweichungsbereiches bei gleichzeitigem Anstieg der Glasübergangstemperatur T_G . Eine Aussage über den absoluten Vernetzungsgrad kann ohne zusätzlicher Analysemethoden nicht getroffen werden. Es kann nur ein relatives Abweichen vom Idealzustand, dem 100%-ig ausgehärtetem Harzsystem, gezeigt werden (Grellmann, Seidler, 1998; Bandion, 2007).

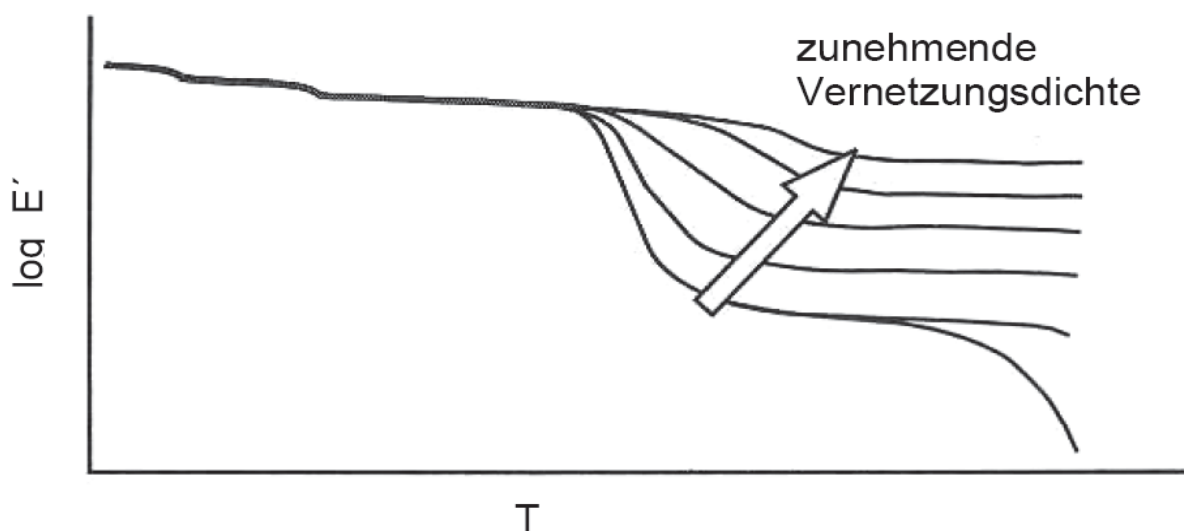


Abb. 2.4: Einfluss des Vernetzungsgrades auf den Verlauf des dynamischen E' -Moduls in Abhängigkeit von der Temperatur für Duropaste, schematisch (Grellmann, Seidler, 1998).

Bei Temperaturen unterhalb von T_G befindet sich das Polymer im Glaszustand. Hier können Nebendispersionsgebiete (auch als sekundäre Dispersionsgebiete bezeichnet) vorhanden sein, in denen Seitengruppen oder kurze Teile der Hauptkette beweglich werden und Konformationsänderungen ausführen können. Im Haupterweichungsgebiet (T_G) wird die mikrobrownsche Molekülbewegung mit der Hauptkettenbeweglichkeit zwischen den kovalenten Netzwerkpunkten der Duromere zunehmend wirksam. Während der dynamische Speichermodul in diesem Bereich um mehrere Dekaden abfällt durchläuft $\tan \delta(T)$ als Quotient von E'' und E' ein Maximum. Das Ausmaß der Erweichung hängt vor allem auch vom Vernetzungsgrad des duromeren Kunststoffes ab.

2.2 Grundprinzipien der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA)

Die dynamisch mechanische Analyse stellt die wichtigste Charakterisierungsmethode von Kunststoffen hinsichtlich thermo-mechanischer Kennwertfunktionen dar. Zudem können aus der DMA Erkenntnisse über physikalische und chemische Alterungsvorgänge, Vernetzungsgrade, Aushärtungsgrade und Härungsverhalten unter anderem von Duromeren gewonnen werden. Als Mehrpunktmessverfahren gibt es umfangreiche Auskunft über die gewünschten Charakterisierungsmerkmale. Gemeinhin werden dynamisch mechanische Versuche im nicht-resonanten Bereich bei erzwungener Schwingung durchgeführt. Messungen bei freier gedämpfter Schwingung werden auf Grund schlechterer Reproduzierbarkeit und mangelnder Automatisierung nur mehr selten durchgeführt (Eyerer et al., 2008; Cheng, Wunderlich, 1988; Karpf, 2008).

Bei der Durchführung dynamisch mechanischer Versuche wird zunächst die problemspezifische Belastung und die dazu notwendige Einspannvorrichtung gewählt, der Prüfkörper hinsichtlich passender Geometrie und Planparallelität vorbereitet und danach in der Halterung fixiert. Die Auswahl der Messparameter (Temperatur und Belastung) erfolgt nach Gesichtspunkten der gewünschten Ergebnisse und Anwendungsgebieten. Die Amplituden Belastungsamplituden (Kraft und Weg) werden unabhängig der Beanspruchungsart immer im linear viskoelastischen Bereich des Werkstoffes durchgeführt. Dieser Bereich der viskoelastischen Linearität wird durch einen „Wegamplitudenscan“ ermittelt. Dabei wird bei konstanter Temperatur der Prüfkörper mit einer steigenden Wegauslenkung belastet. Solange sich das Material noch linear viskoelastisch verhält zeigt der Modul ein gleiches Niveau. Sobald das Material in den nicht-linear viskoelastischen Bereich kommt beginnen die Modulwerte zu sinken. Im linear viskoelastischen Bereich zeigt der Speichermodul eine material-charakteristische Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz. Sobald die Linearität nicht mehr erfüllt wird zeigt der Werkstoff auch eine signifikante Abhängigkeit von der Höhe der mechanischen Beanspruchung selbst. Die Wegamplitude für die Durchführung des dynamischen Versuchs wird im linear-viskoelastischen Bereich – im Bereich konstanter Modulwerte – gewählt. In Abb. 2.5 ist dieser Effekt in einem schematischen Verlauf aufgezeigt (Ehrenstein, 2003; Karpf, 2008).

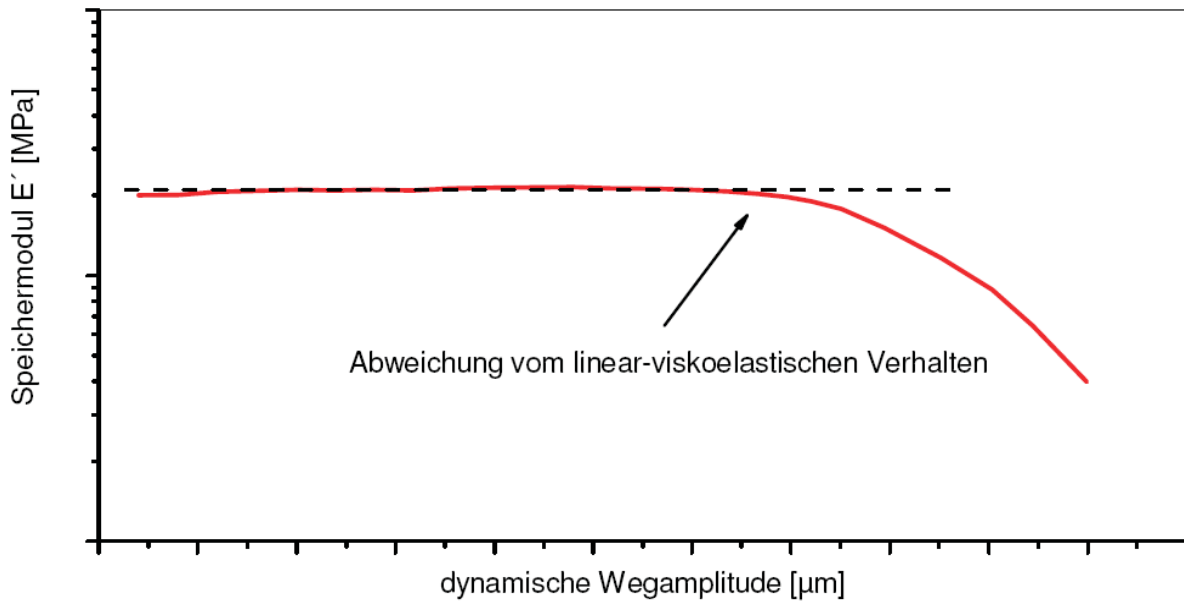


Abb. 2.5: Schematischer Verlauf eines „Wegamplitudenscans“ mit klar erkennbarem Abweichen des Werkstoffes vom linear-viskoelastischen Materialverhalten (Karpf, 2008).

Zur Ermittlung der ingenieurtechnisch aussagekräftigen thermo-mechanischen Kennwertfunktionen verwendet man die dynamisch mechanische Analyse (DMA) meist in Form der erzwungenen Schwingung im nicht-resonanten Bereich mit einer vorgegebenen Amplitude (Spannungs- oder Verformungsamplitude). Dynamisch mechanische Analyseverfahren liefern Informationen über den Verlauf dynamisch-mechanischer Eigenschaften unter geringer meist sinusförmiger dynamischer Belastung als Funktion der Temperatur, Zeit und/oder der Frequenz und geben genaue Auskunft über die Temperaturlagen der thermo-mechanischen Relaxationsbereiche wie die Glasübergangstemperatur T_G oder die Temperatur am Nebendispersionsgebiet T_N . Wenn die Deformation ε einen sinusförmigen Verlauf beschreibt, so gilt dies auch für die zugehörige Spannung σ . Bei ideal elastischem Werkstoffverhalten befinden sich Spannung und Deformation in Phase. Auf Grund der viskoelastischen Eigenschaften der Polymere ist die Deformation gegenüber der Spannung jedoch verschoben. Diese verzögerte Antwort ist in Abb. 2.6 dargestellt. Die Phasenverschiebung und Amplitude dieses Antwortsignals führen zur Berechnung des komplexen Moduls M^* wie in Glg. 2.1 ersichtlich. (Schwarzl, 1990; Retting 1991; Ehrenstein, 2003; Ehrenstein, Bittmann, 1997; Leps, 1992).

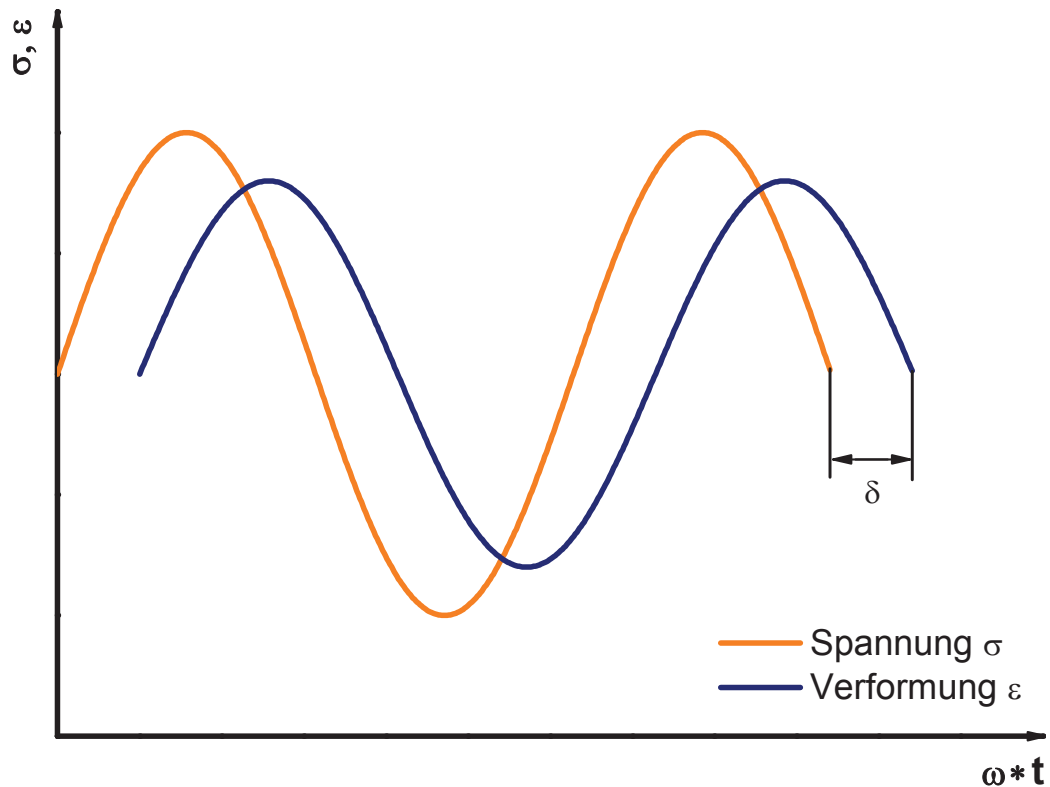


Abb. 2.6: Aufgebrachte Kraftamplitude mit entsprechender phasenverschobener Auslenkung

Im linear viskoelastischen Bereich hat die Spannungsantwort dieselbe Frequenz ($\omega = 2\pi \cdot f$) wie die Deformationsanregung. Aus den dynamischen Versuchen ermittelt man die Amplituden der Verformung und der Spannung sowie die Zeitverschiebung zwischen Verformung und Spannung. Aus den so gewonnenen Messgrößen lässt sich der komplexe Modul E^* laut Glg. 2.1, über den Zusammenhang aus Glg. 2.2 der Speichermodul E' (Glg. 2.3) und der Verlustmodul E'' (Glg. 2.4) berechnen. Der mechanische Verlustfaktor $\tan \delta(T)$ ergibt sich dann aus dem Quotienten von Verlustmodul zu Speichermodul (Glg. 2.5) (Ehrenstein, 2003; Schmiedel, 1992).

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \quad (\text{Glg. 2.1})$$

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2} \quad (\text{Glg. 2.2})$$

$$E'(\omega) = |E^*| \cdot \cos \delta \quad (\text{Glg. 2.3})$$

$$E''(\omega) = |E^*| \cdot \sin \delta \quad (\text{Glg. 2.4})$$

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (\text{Glg. 2.5})$$

Der Realteil $E'(T)$ des komplexen Moduls $E^*(T)$, als Speichermodul bezeichnet, ist ein Maß für die bei schwingender Belastung speicherbare Energie, die bei Belastungsende wiedergewonnen wird. Der Imaginärteil $E''(T)$ – der Verlustmodul – beschreibt die in Wärme umgewandelte oder verlorene Energie. Der mechanische Verlustfaktor $\tan \delta(T)$ ist ein Relativmaß für die Energieverluste (aus E'') im Vergleich zu der gespeicherten Energie (aus E') während einer Schwingung. Je größer dieser Wert wird, desto weniger Energie wird im Werkstoff gespeichert, und umso mehr Energie wird durch z.B. Wärme dissipiert (Schmiedel, 1992; Ehrenstein, 2003; Knapp, 2009).

Während zur Diskussion der Modulwerte Punktwerte aus der temperaturabhängigen Kennwertkurve verglichen werden können folgt die Auswertung der Glasübergangstemperatur einer spezifischen Auswertemethodik. Einerseits kann die Angabe der Glasübergangstemperatur durch die Bestimmung der Onset Temperatur ($T_{G \text{ onset}}$) am Abfall des dynamischen Speichermoduls oder andererseits für das Maximum des mechanischen Verlustfaktors ($T_{G \text{ tan } \delta}$) erfolgen. Abb. 2.7 zeigt die beiden unterschiedlichen Methoden der Auswertung im Vergleich. $T_{G \text{ tan } \delta}$ kann eindeutig am lokalen Maximum des Kurvenverlaufs des mechanischen Verlustfaktors bestimmt werden.

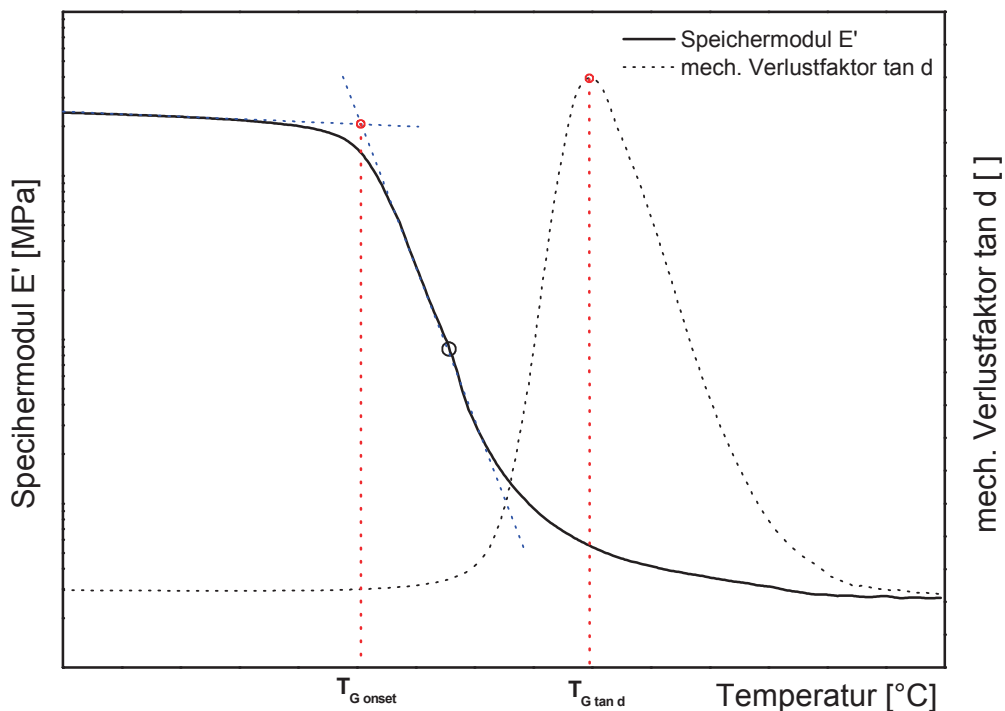


Abb. 2.7: Auswertemethoden der Glasübergangstemperaturen als Maximum des mechanischen Verlustfaktors $T_{G \text{ tan } \delta}$ im Vergleich zur Onset-Temperatur $T_{G \text{ onset}}$ aus der Stufenauswertung (Guttman, 2009)

Die Auswertung der Onset Temperatur folgt einer an die genormte DSC - Stufenauswertung (DIN EN ISO 11357-1) angelehnten Auswertemethodik. Vor dem stufenförmigen Modulabfall in logarithmischer Darstellung wird an die Basislinie eine Tangente angelegt. Die Wendetangente im Stufenabfall schneidet diese Tangente in der extrapolierten Anfangstemperatur $T_{G\ onset}$ (Ehrenstein 2003, Flaggli 2005, Schwarz 2003, Guttman 2008).

2.3 Beanspruchungsformen in der Dynamisch-Mechanischen Analyse

Dynamisch mechanische Versuche können für unterschiedliche Belastungsformen durchgeführt werden. Die thermo-mechanischen Kennwertverläufe werden vor allem im Zug-, 3-Punkt-Biege-, Torsion-, Druck und Schermodus ermittelt. Die Messmethoden und die Ermittlung des komplexen Moduls $E^*(T)$ folgen prinzipiell den Grundlagen nach DIN EN ISO 6721-1 (Determination of dynamic mechanical properties – General principles), sowie den Vorgaben in den entsprechenden Teilen der Norm für die unterschiedlichen Belastungsmodi (Ehrenstein, 2003; Karpf, 2008).

Messungen in Zug-, Druck- und 3-Punkt-Biegeanordnung verlangen eine Vorspannung – einen sogenannten Offset. Der Prüfkörper wird einer mindestens der Kraftamplitude entsprechenden Vorspannung unterworfen um eine durchgehende Belastung des Prüfkörpers während des gesamten Deformationszyklus gewährleisten zu können. In Abb. 2.8 ist ein Kraftverlauf mit und ohne Vorspannung dargestellt (Karpf, 2008). Bei üblichen Messapparaturen kann die Auslenkung über die Deformation (μm , % oder rad) oder Kraft bzw. Drehmoment vorgegeben werden. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben werden DMA-Versuche immer im Bereich linear-viskoelastischen Materialverhaltens durchgeführt (Ehrenstein, 2003).

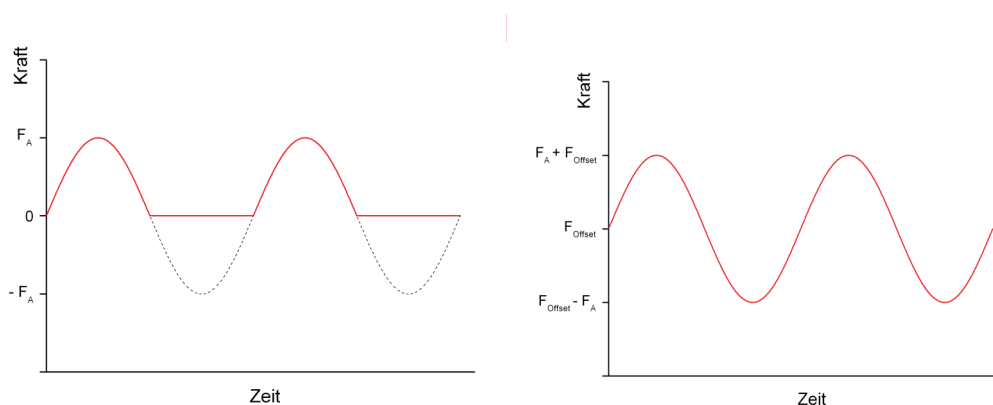


Abb. 2.8: Kraftverlauf des Prüfkörpers ohne Offset (links) und mit Offset (rechts)

Es gibt grundsätzlich unterschiedliche Bauformen dynamisch-mechanischer Analysatoren. Eine Bauform für torsionale Belastung eignet sich für feste Prüfkörper sowie für weiche, pastenartige Materialien unter Verwendung eines Aufbaus ähnlich eines Platte-Platte-Rheometers. Mit DMA-Geräten in vertikaler Bauform und axialer Anregung sind je nach Einspannvorrichtung dynamische Biege-, Zug, Druck- oder Scherversuche durchzuführen. Um einen Prüfkörper hinsichtlich ihrer Geometrie für die jeweilige Beanspruchung optimieren zu können ist es hilfreich, den Geometrieinfluss in der Art eines Form- bzw. Geometriefaktors darzustellen. Mit Hilfe des Geometriefaktors und des zu erwartenden Moduls kann abgeschätzt werden, ob die gewünschte Deformation im Steifigkeitsbereich des Prüfgerätes liegt oder ob die vorgegebene Kraft zu einer messbaren Auslenkung der Probe führt. Der Geometriefaktor ergibt sich aus dem Modul, der Kraft bzw. Drehmoment und der Auslenkung sowie den geometrischen Abmessungen Durchmesser, Länge, Breite Höhe, und Querschnittsfläche des Prüfkörpers. Im Folgenden werden übliche Anordnungen (Torsion, Biegung, Zug und Scherung) zur Durchführung dynamisch mechanischer Versuche, typische Prüfkörpergeometrien und die für die jeweilige Beanspruchungsart zugehörigen Geometriefaktoren beschrieben (Ehrenstein, 2003; Eyerer et al, 2008).

2.3.1 DMA unter Torsionsbeanspruchung

Bei der DMA unter Torsionsbelastung handelt es sich um einen Torsionsschwingversuch mit erzwungener Schwingung. Die Durchführung unterliegt den Vorgaben der Norm: DIN EN ISO 6721-1 (Determination of dynamic mechanical properties – general principles) sowie dem zu Torsion gehörigen Teil der Norm DIN EN ISO 6721-7 (Determination of dynamic mechanical properties – Torsional vibration – Non-resonance method) oder dem Teil bezüglich Platte-Platte Rheometer (DIN EN ISO 6721-10: Determination of dynamic mechanical properties – complex shear viscosity using a parallel – plate oscillatory rheometer). Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Arten des Torsionsschwingversuchs. Bei einer wird ein fester Prüfkörper beidseitig fest eingespannt und mit einer definierten Auslenkung und Frequenz in eine sinusförmige Schwingung versetzt. Die zweite Art torsionale Versuche durchzuführen ist ähnlich einem Platte/Platte Rheometer aufgebaut. Die meist flüssigen oder pastenartigen Prüfkörper werden zwischen zwei planparallele Platten eingebracht und einer torsionalen Belastung unterworfen. Die Belastung erfolgt bei den unterschiedlichen Bauformen auf die gleiche Weise über eine

Antriebswelle, welche die Prüfkörper mit einem schwingenden Drehmoment beaufschlagt. Ersichtlich sind beide Arten der DMA unter Torsion in Abb. 2.9 als schematische Darstellung inklusive Geometriefaktor. Massive Proben werden meist in rechteckigem Format eingesetzt. Die Spannung steigt bei Rechteckproben nach außen hin linear an. Rundproben oder Rohrproben weisen einen annähernd gleichmäßigen Spannungsverlauf über den Querschnitt auf, werden aber auf Grund aufwendiger Herstellung und labiler Einspannverhältnisse selten verwendet. Flüssige Kunststoffe und weiche kompakte Proben – auch Schmelzen oder Reaktionsharze – werden im Platte/Platte Modus zwischen zwei Platten (Abstand 1 bis 2 mm) eingespannt und belastet (Ehrenstein, 2003; Saechtling et al, 2001; Eyerer et al, 2008).

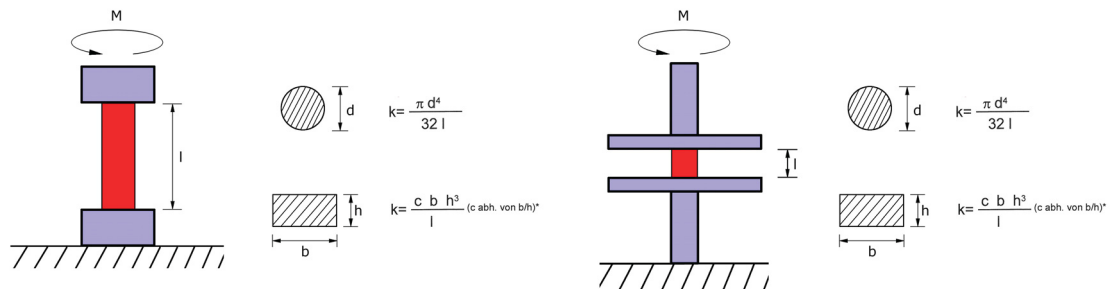


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der 2 Arten von Torsionsversuchen: feste Einspannung für steife Prüfkörper (links), Platte – Platte – Bauweise für weniger steife und flüssige Prüfkörper (rechts).

Im Torsionsmodus können Materialien mit sehr hohem Schubmodul (auch Faserverbundwerkstoffe) bis hin zu Werkstoffen mit ausgesprochen niedrigem Modul (Elastomere und auch nicht-ausgehärtete Harzformulierungen) gemessen werden. So können sowohl ausgehärtete Harze und Verbundwerkstoffe aber auch Reaktionsharze unter torsionaler Schwingungsdeformation in fester und „flüssiger“ Phase charakterisiert. (Ehrenstein, 2003; Eyerer et al, 2008).

Die Probengeometrien haben auch im Torsionsmodus Einfluss auf das Messergebnis. Dünne Flachproben ermöglichen ein schnelleres Durchwärmen der Probe. Negative Auswirkung zeigt der dünne Querschnitt, da er zu Verwindungen neigt. Durch Zugbelastung im äußeren und Druck im mittleren Bereich des Prüfkörpers wird ein höherer Modul vorgetäuscht. Das Verhältnis von Probenbreite zu Probendicke ist zwar immer auf die jeweilige Situation und das eingesetzte

Prüfarrangement abzustimmen, es hat sich aber ein Verhältnis von 3:1 und für steife Lamine bis 10:1 für günstig erwiesen. (Ehrenstein, 2003; Guttman 2008).

In diesem Modus können die mechanischen Kennwertverläufe abhängig von der Temperatur ermittelt werden. Die über den Querschnitt ungleichmäßige Belastung wird durch den Begriff „Torsionsmodul“ gekennzeichnet, da es sich um keinen eindeutigen Schubmodul handelt und, wie oben beschrieben, zu einem etwas höheren Modul führt als unter reiner Scherbelastung. Bei Rundproben kann man jedoch einwandfrei von „Schubkennwerten“ reden. Neben diesen klassischen Ergebnissen in der DMA kann man mittels Platte/Platte - Versuchen auch genaue Auskünfte über das Härungsverhalten von Reaktionsharzen geben (Ehrenstein, 2003; Holst, 2001).

2.3.2 DMA unter 3-Punkt-Biege-Beanspruchung

Die DMA im Biegemodus umfasst – abhängig von den Einspannbedingungen - eine umfangreiche Charakterisierung über einen weiten Messbereich. Frei aufliegend und ein- oder zweiseitig geklemmt kommen 3-Punkt-Biege- und Single- oder Dualcantilever - Einspannvorrichtungen zum Einsatz (Ehrenstein, 2003; METTLER TOLEDO, 2002).

Im 3-Punkt-Biegeversuch (Abb. 2.10) wird der Prüfkörper frei liegend auf zwei Schneiden platziert und mittig über eine Finne von unten belastet (10). Finne und Auflager werden leicht abgerundet ausgeführt um Spannungskonzentrationen und Kerbeffekte zu vermeiden. In diesem Belastungsmodus sind eine symmetrische Positionierung und Ausrichtung des Prüfkörpers von größter Wichtigkeit. Die Fixierung erfolgt über eine statische Vorspannung, welche die Messung am wenigsten beeinflusst. Die Einspanneffekte werden durch die freie Auflage des Prüfkörpers minimiert.

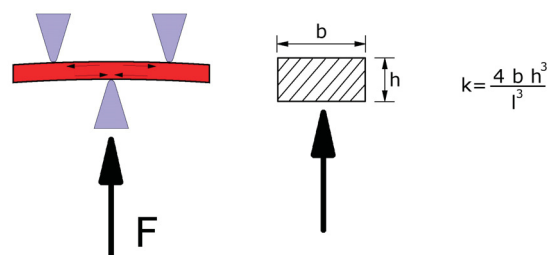


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der DMA im 3-Punkt-Biegemodus mit Angabe des Geometriefaktors für die entsprechende Belastungsform

Dieser Messaufbau eignet sich am besten für „steife“ Proben wie Verbundwerkstoffe, Metalle und Legierungen. Aber auch spröde Kunststoffe wie Reaktionsharze, liefern gute Ergebnisse unter 3-Punkt-Biegebelastung (METTLER TOLEDO, 2002; Ehrenstein, 2003; Karpf, 2009; Guttmann, 2009).

Bevorzugt werden Prüfkörper mit Rechteckquerschnitt eingesetzt. Sie haben den Vorteil gegenüber anderen Geometrien eine durchgehende Auflage über die gesamte Breite gewährleisten zu können. Die Abmessungen des Prüfkörpers und die Seitenverhältnisse sind laut Norm DIN EN ISO 6721-5 (Determination of dynamic mechanical properties – Flexural vibration – Non –resonance method) zu wählen. Der Auflagerabstand ist abhängig von den in der Mitte des Prüfkörpers herrschenden Schubspannungen. Je kleiner das Verhältnis von Auflagerabstand zu Prüfkörperdicke ausfällt umso größere Schubspannungen treten in der Mitte der Probe auf. (Ehrenstein, 2003; METTLER TOLEDO, 2002).

2.3.3 DMA unter Zug-Beanspruchung

Im dynamischen Zugversuch erfolgt die Belastung unter einer fixen Klemmung. Der Prüfkörper wird einerseits am Rahmen andererseits an der schwingenden Antriebswelle fixiert. Eine grafische Darstellung mit Angabe zum Geometriefaktor liegt in Abb. 2.11 vor. Da durch die feste Einspannung ein Ausknicken (buckling) des Prüfkörpers bei dynamischer Anregung auftreten würde wird auch in diesem Belastungsmodus eine statische Vorkraft aufgebracht um eben jenes zu vermeiden (siehe auch Abb. 2.8).

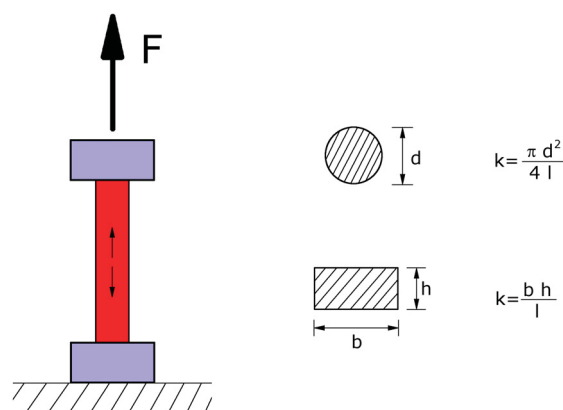


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der DMA unter Zugbelastung mit Angabe des Geometriefaktors für die entsprechende Belastungsform

Die DMA unter Zugbeanspruchung eignet sich vor allem für dünne Proben wie Folien, dünne Stäbe oder Fasern. Die Durchführung des Versuchs folgt wiederum den Vorgaben der Norm DIN EN ISO 6721-1 (Determination of dynamic mechanical properties – general principles)sowie den entsprechenden Teilen dieser Norm – DIN EN ISO 6721-4 (Determination of dynamic mechanical properties – Tensile vibration – Non-resonance method). Die Geometrievorgaben und Einspannlänge sind ebenfalls dieser Norm zu entnehmen. Wird der Prüfkörperquerschnitt klein gewählt wird der Einfluss von Inhomogenitäten größer, es ist jedoch generell eine bessere Durchwärmung der Prüfkörper zu erreichen (METTLER TOLEDO, 2002; Ehrenstein, 2003; Guttman, 2009; Karpf, 2009).

2.3.4 DMA unter Schubbeanspruchung

Wie oben beschrieben wird auch in einem Torsionsversuch der Schubmodul ermittelt. Im Gegensatz zu diesem Messaufbau wird im Schermodus ein „echter“ Schubmodul aufgezeichnet. Für die Durchführung des Versuchs werden scheibchenförmige Prüfkörper zwischen zwei feststehende Platten und den mit der Antriebswelle verbundenen, schwingenden Teil eingebracht. Die Scherung erfolgt durch Oszillation der mittleren Scheibe. Abb. 2.12 zeigt den schematischen Aufbau und die Berechnung des Geometriefaktors eines DMA-Versuchs unter Scherbelastung. Für die Vorgaben zur Durchführung des Versuchs sowie der Auswahl der geeigneten Prüfkörpergeometrien sei auf die Norm DIN EN ISO 6721-1 und den zu Scherung gehörigen Teil DIN EN ISO 6721-6 (Determination of dynamic mechanical properties – shear vibration – Non-resonance method) hingewiesen. Die Prüfkörpergeometrie ist so zu wählen, dass die Steifigkeit deutlich unter jener des Messaufbaus liegt. Durch die limitierte Steifigkeit des Gerätes und dem zu erwartenden Schubmodul des Werkstoffes sind zumeist kleine Prüfkörperabmessungen vorgegeben. Gute Ergebnisse in diesem Modus liefern Werkstoffe mit niedrigen Modulwerten wie Pasten zähe Flüssigkeiten und Elastomere. So ist es möglich Mithilfe dieser Belastungsart auch das Aushärteverhalten von Reaktionsharzen zu charakterisieren. Auf Grund des hohen Moduls im ausgehärteten Zustand erweist sich die Ermittlung des Moduls in dieser Phase als äußerst schwierig. Die erforderlichen kleinen Kontaktflächen und großen Spaltweiten lassen sich bei der Prüfkörpervorbereitung schwer realisieren. Je breiter der Spalt gewählt wird, desto leichter fließt das Reaktionsharz während der Messung, besonders vor dem Gelpunkt, aus dem Probenhalter. Gelierzeiten und

Aushärtezeiten lassen sich in diesem Modus jedoch gut und reproduzierbar ermitteln. Der Zusammenhang zwischen Schubmodul G und Elastizitätsmodul E ist in folgender Glg. 2.1 mit μ als Querkontraktionszahl definiert (Schwarzl, 1990).

$$G = \frac{E}{2 \cdot (1 + \mu)} \quad (\text{Glg. 2.5})$$

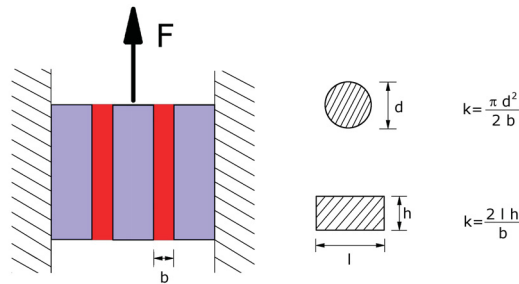


Abb. 2.12: Schematische Darstellung der DMA unter Schubbelastung mit Angabe des Geometriefaktors für die entsprechende Belastungsform

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Werkstoff und Prüfkörpervorbereitung

Die dynamisch mechanische Charakterisierung erfolgte exemplarisch an einem Epoxidharzsystem, das standardmäßig für die Prepregverarbeitung (dazu siehe auch Schürmann, 2007, Rösler et al, 2008) verwendet wird und zur Verbesserung der Impacteigenschaften einen Elastomeranteil von 0,8 m-% enthält. Bei dem Harz handelt es sich um ein hochviskos-flüssiges Bisphenol-A Basisharz. Als Härter fand ein pulverförmiger Dicyandiamid-Härter Verwendung. Basisharz, Härter und Beschleuniger wurden mit Hilfe eines Vakuum-Dispergiersystems der VMA-Getzmann GmbH (Reichshof, D) zu einer homogenen Harzmischung abgemischt. Dazu wurde zunächst das Basisharz auf 70 °C aufgeheizt, und in das niedrig-viskose Basisharz Härter und Beschleuniger im vorgeschriebenen stöchiometrischen Verhältnis bei niedriger Drehzahl eingemischt. Nach vollständigem Einrühren wird ein Vakuum angelegt, um das System entgasen zu können und bei höheren Drehzahlen bis 4000 Umin⁻¹ fertig zu mischen.

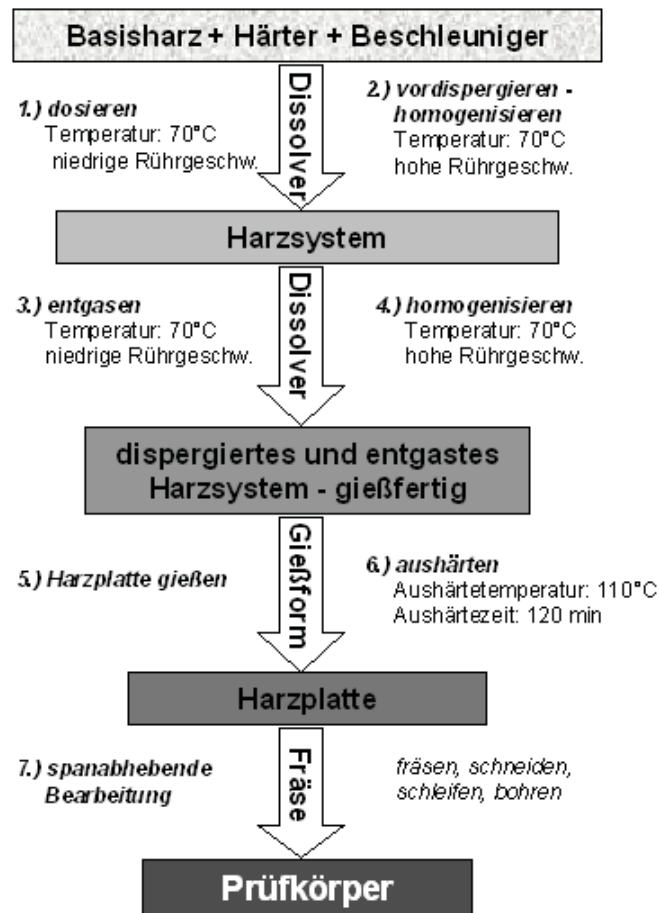


Abb. 3.1: Flussdiagramm – von den einzelnen Harzkomponenten über das Dispergieren und Aushärten zum einsatzfähigen Prüfkörper

Im Anschluss daran wurden die Harzformulierungen in Plattenform ausgehärtet. Im Flussdiagramm in Abb. 3.1 ist der Verfahrensablauf von der Harzformulierung bis zur Prüfkörperfertigung aus den gehärteten Platten dargestellt. Das so hergestellte noch unvernetzte Harz wurde zur Charakterisierung des Härungsverhalten in der DMA unter Torsions- und Scherbeanspruchung verwendet.

Für die Herstellung gehärteter Harzplatten wurde das im Dispergierschritt erzeugte reaktive Harzsystem in eine schräggehende aus 2 Stahlplatten bestehende Form gegossen, was eine eigenspannungsarme Aushärtung begünstigte. Zur einfacheren Entformbarkeit wurde die Form mit silikonbeschichtetem Trennpapier ausgelegt. Den Abstandhalter zwischen den Platten bildete ein O-Ring ($\varnothing=4\text{mm}$) aus NBR (siehe auch Abb. 3.2). Anschließend wurde das Harz unter den vom Hersteller empfohlenen Bedingungen in einem Umluft-Wärmeschrank ausgehärtet. Im vorliegenden Fall lag die Aushärtetemperatur bei $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, welche isotherm 120 Minuten lang bis zur vollständigen Aushärtung gehalten wurde. Die produzierten Platten waren 4 mm dick und wiesen Außenabmaße von 200 x 200 mm auf.

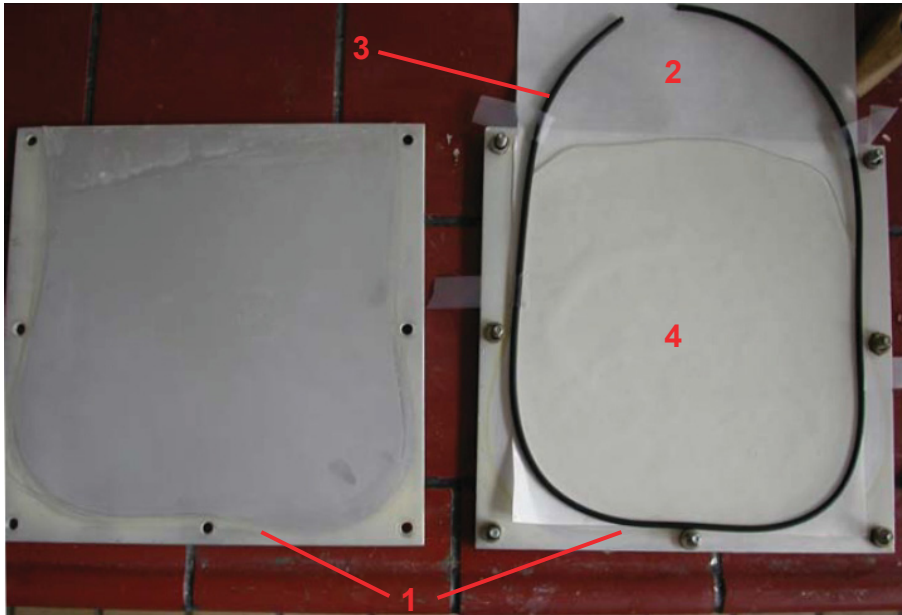


Abb. 3.2: Geöffnete Stahlform (1) mit silikonbeschichtetem Trennpapier (2) , O-Ring (3) und ausgehärteter Epoxidharzplatte (4) (Bandion, 2007).

Die Prüfkörper für den 3-Punkt-Biege-, Torsions- und Zugmodus wurden mit Hartmetallwerkzeugen aus den oben beschriebenen Harzplatten gefräst. Die 3-Punkt-Biege-Prüfkörper wurden wie in Abb. 3.3 ersichtlich aus den Platten gefräst und entsprachen den Abmessungen in Tabelle 3.1. Die Prüfkörper für den Torsionsversuch wurden auf die gleiche Weise hergestellt, mit dem Unterschied kleinerer Abmessungen. Die Entnahme der Zugprüfkörper erfolgte wie in Abb. 3.3 ebenfalls spanabhebend. Sie wiesen somit entsprechend der Plattendicke ca. 4 mm Breite auf.

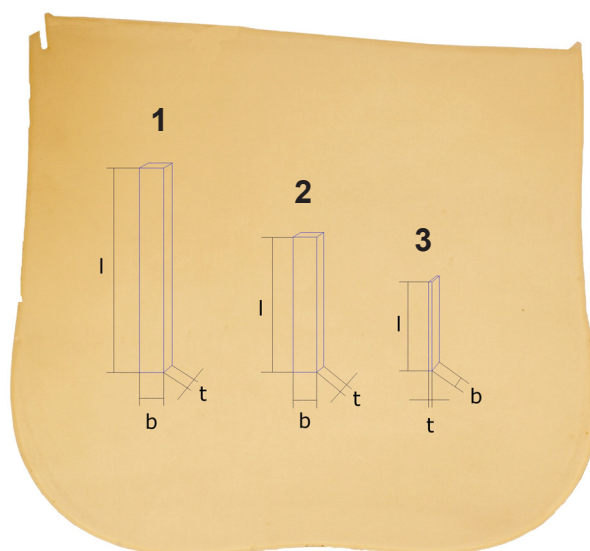


Abb. 3.3: Entnahmeweise der Prüfkörper aus der fertigen Harzplatte für 3-Punkt-Biege- (1), Torsions- (2) und Zugversuche (3).

Die jeweiligen Geometrien der verwendeten Prüfkörper sind Tabelle 3.1 zu entnehmen, in Abb. 3.4 sieht man die zur Prüfung gefertigten Prüfkörper für die DMA-Prüfmethoden 3-Punkt-Biegung, Torsion Zug und Scherung unter Verwendung einer Platte-Platte-Schervorrichtung.

Tabelle 3.1: Die jeweiligen Geometrien der verwendeten Prüfkörper unterschiedlicher Beanspruchungsformen

Beanspruchungsform	Länge	Breite	Dicke
Zug	30 mm	4 mm	2 mm
3-Punkt-Biegung	80 mm	10 mm	3 mm
Torsion	50 mm	10 mm	3 mm

Die Prüfkörperherstellung für die vertikalen Scherversuche verlangte eine filigranere Vorgehensweise als die spanabhebende Herstellung der anderen Prüfkörper. Ziel war es geometrisch definierte und gut reproduzierbare Prüfkörper herstellen zu können, um somit auch reproduzierbare und exakte Messergebnisse zu erhalten. Im vertikalen Scherversuch kommen 2 deckungsgleiche kreisrunde plättchenförmige Prüfkörper zum Einsatz, welche vor Beginn der Messung im unvernetzten Zustand vorliegen.

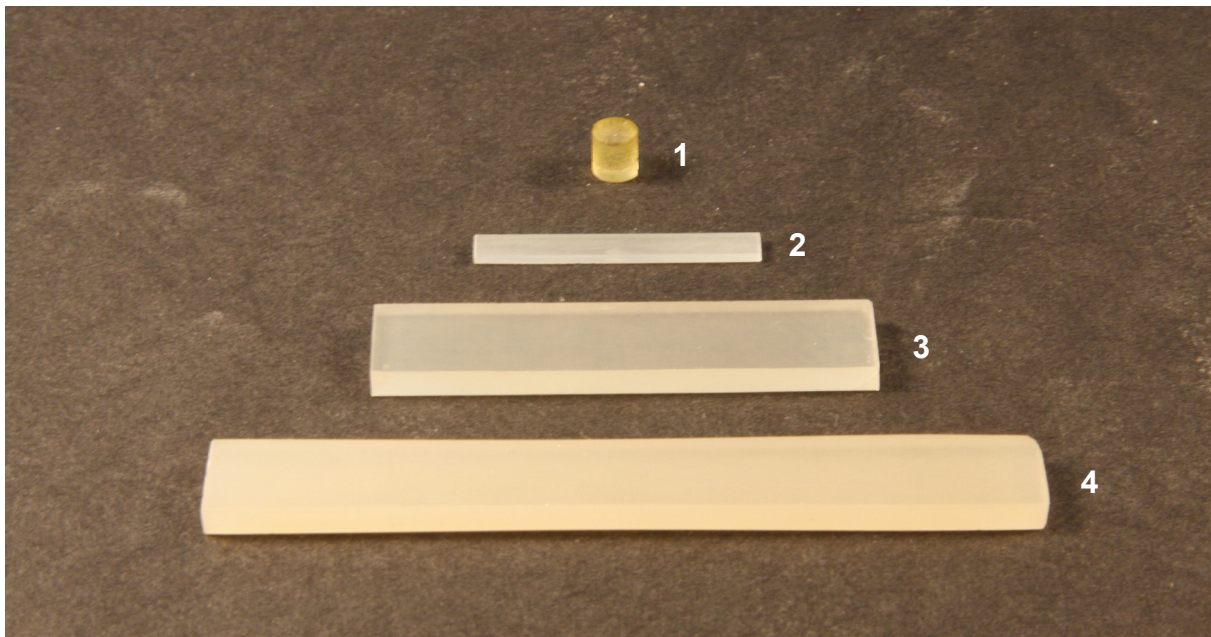


Abb. 3.4: Prüffertige Prüfkörper für torsionale Scherung unter Verwendung einer Platte-Platte-Torsionsvorrichtung (1) sowie für Zug- (2), Torsions- (3) und 3-Punkt-Biege-(4)Beanspruchung

Einen limitierender Faktor für die Geometrie der Prüfkörper stellte die sehr geringe Viskosität des Harzsystems am Gelpunkt dar. Bei zu großem Abstand zwischen den Einspannplatten fließt das Harz am Gelpunkt aus der Einspannvorrichtung. Durch diese sehr geringen Dicke von ca. 0,3 mm ergibt sich bei gleich bleibendem Durchmesser eine sehr hohe Prüfkörpersteifigkeit im ausgehärteten Zustand. Durch die Steifigkeit des Einspannungssystems wird auch der Prüfkörperdurchmesser auf sehr kleine Durchmesser begrenzt. So weisen die Prüfkörper für diesen Modus Dicken von ca. 0,3 mm und Durchmesser von ca. 2 mm auf.

Für die Einbringung dieser sehr kleinen Harzmengen im unvernetzten Zustand wurde eine Schablone mit der den gewünschten Prüfkörpergeometrien kongruenten Aussparung auf eine Hälfte der Einspannvorrichtung geklebt. Bei Raumtemperatur werden in diese Schablone entsprechend geringe Mengen des EP-Harzes eingebracht und mittels Spatel eine homogene „Platte“ ohne Lufteinschlüsse erzeugt. Um eine ebene Prüfkörperoberfläche zu erhalten wird die Einspannvorrichtung samt „Rohprobe“ bei 90 °C im Umluftofen für ca. eine Minute erwärmt. In Abb. 3.5 ist eine solche „Rohprobe“ auf der Einspannvorrichtung zusehen. Anschließend wird der Prüfkörper inklusive Einspannvorrichtung mittels handelsüblichem, auf Tetrafluorethan basierendem Kühlmittel abgekühlt um ein Ablösen der Schablone zu erleichtern. Analog dazu wird ein zweiter Prüfkörper auf der andere Hälfte der Einspannvorrichtung erzeugt. Zuletzt wird der Flüssigprobenhalter wieder zusammengebaut und die Spaltmaße kontrolliert. Schlussendlich sind zwei Prüfkörper symmetrisch und planparallel eingespannt (siehe auch Abb. 3.11) (Knapp, 2009).

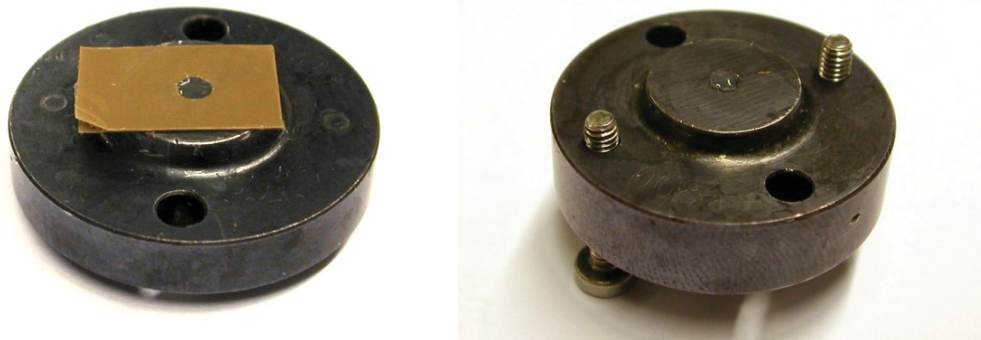


Abb. 3.5: Prüfkörper für vertikale Scherversuche: Prüfkörper mit Schablone (links) und Harzprüfkörper nach entfernter Schablone (rechts) (Knapp, 2009).

Ähnlich den Versuchen unter vertikaler Scherbeanspruchung erforderte auch die torsionale Scherung eine empfindliche Probenvorbereitung. Das vorbereitete EP-Harzsystem wird im unvernetzten Zustand in ein ca. 5 mm langes, dünnwandiges (0,1 mm) Polypropylenröhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm gefüllt. Um Lufteinschlüsse zu vermeiden und die Homogenität des Prüfkörpers gewährleisten zu können wird die Harzmasse unter Zuhilfenahme eines Stahlstiftes verdichtet. Der so hergestellte Prüfkörper wird samt PP-Röhrchen zwischen zwei planparallele Platten gespannt. Solange das Harzsystem unvernetzt vorliegt stützt das Röhrchen den Prüfkörper und verhindert ein Ausfließen aus der Einspannvorrichtung. Der Einfluss dieses Röhrchens wird bei einer Wanddicke von $< 0,1$ mm und keiner festen Verbindung zu den Aufspannplatten vernachlässigt und ist auch in den Ergebnissen nicht erkennbar.

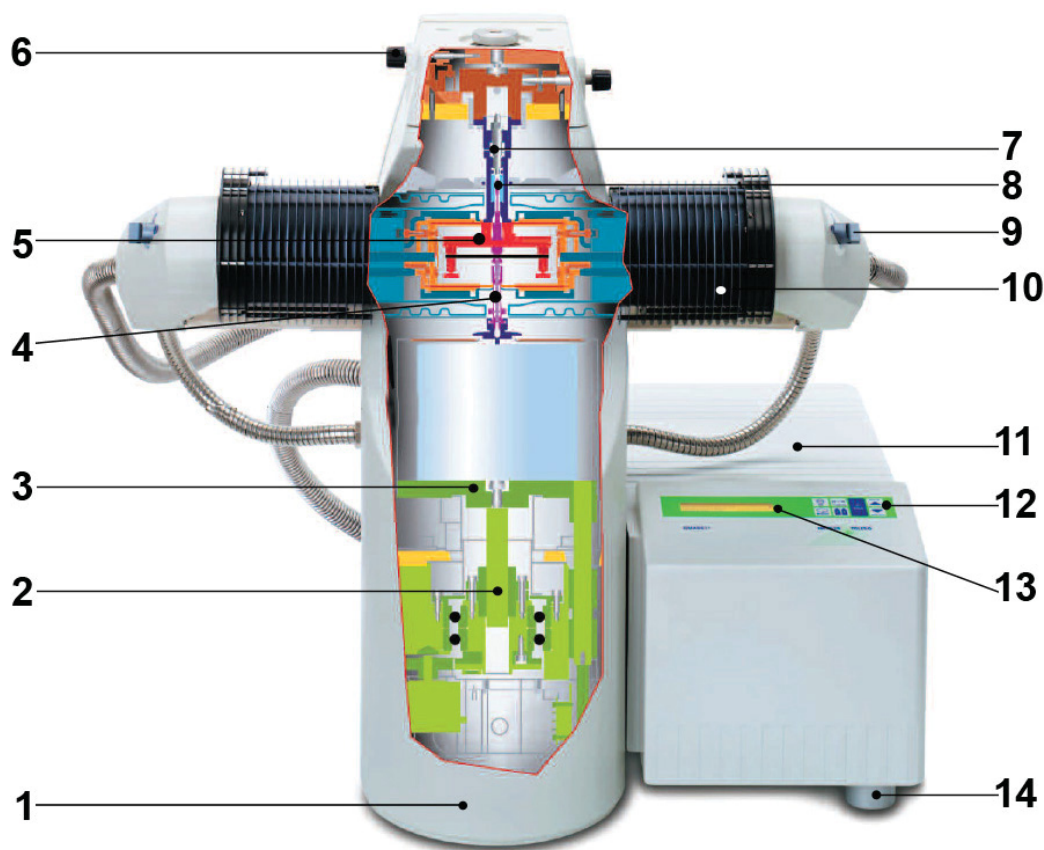
3.2 Prüfgeräte

Die Untersuchungen zur dynamisch mechanischen Analyse wurden an zwei unterschiedlichen Geräten durchgeführt. Die Charakterisierungen unter 3-Punkt-Biege-, Zug- und vertikaler Scherbeanspruchung wurden mit einem Gerät in vertikaler Bauweise vom Typ DMA/SDTA 861^e der Fa. Mettler-Toledo AG (Schwerzenbach, CH) durchgeführt. Die Versuche unter Torsionsbeanspruchung für feste Materialien und torsionaler Scherung zur Charakterisierung des Aushärteverhaltens wurden an einem horizontal ausgerichteten Gerät vom Typ RDA 700 der Fa. Rheometrics (Piscataway, USA) umgesetzt. Die Ermittlung des Aushärtegrades der Scher-Prüfkörper wurde mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) an einem Gerät vom Typ DSC 822e der Fa. Mettler-Toledo AG (Schwerzenbach, CH) durchgeführt.

3.2.1 DMA-Gerät mit vertikal oszillierender Anregung

Das DMA-Gerät DMA/SDTA 861^e der Fa. Mettler-Toledo AG (Schwerzenbach, CH) weist einen vertikal orientierten Schwingungserreger auf. Auf diese Weise können Kennwerte für 3-Punkt-Biegung, Zug und vertikale Scherung ermittelt werden. In Abb. 3.6 wird der Aufbau des verwendeten Gerätes mit Angaben zu den Grundkomponenten dargestellt. Die Kraftmessung erfolgt mittels Piezokristalls in einem Messbereich von 1 mN bis 40 N. Das Gerät kann entweder kraft- oder

wegeregelt betrieben werden, wobei die Experimente in dieser Arbeit ausschließlich wegkontrolliert durchgeführt worden sind. Die Wegmessung wird über einen LVDT-Sensor realisiert, der Hersteller gibt eine Auflösung im Nanometerbereich an. Das DMA-Gerät verfügt standardmäßig über 3 unterschiedliche Thermoelemente zur Temperaturmessung und -regelung. Der Ofen besteht aus zwei Hälften, welche je an einem ausfahrbaren Arm der DMA/SDTA 861^e montiert ist und je ein Heiz- bzw. ein Kühlelement enthält. Die Temperatureaufnahme zur Darstellung der thermo-mechanischen Kennwertverläufe erfolgt über ein in Prüfkörpernähe platzierte Thermoelement (METTLER TOLEDO, 2002).



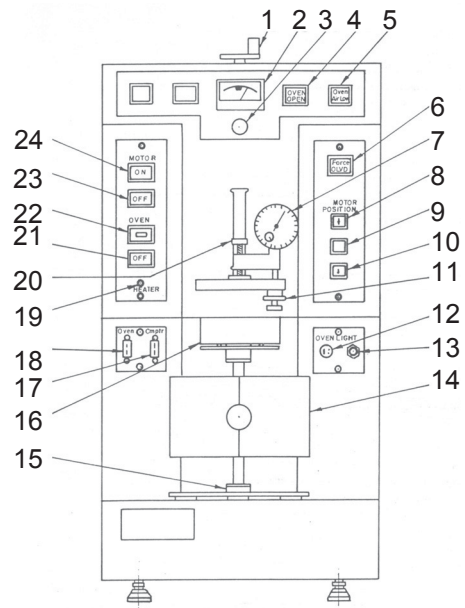
1	Stativ – massive Gerätebasis	8	Induktiver Wegaufnehmer
2	Schwingungserreger für die Aufbringung einer sinusförmigen Schwingung	9	Schnellkühlung – Umschaltventil für Direkt-Stickstoffstrom auf den Prüfkörper
3	Z-Tisch - höhenverstellbarer Tisch zur Positionierung der Einspannung	10	Ofen inkl. Ofenisolation – kleinräumiger, symmetrisch aufgebauter Ofen mit keramischem Innengehäuse
4	Anregerstange – Verbindung zur Einspannvorrichtung	11	Modulgehäuse – Abdeckung für Elektronik
5	Einspannvorrichtung (z.b. 3-Punkt-Biege-Vorrichtung)	12	Tastatur zur direkten Dateneingabe
6	Raumwinkelverstellung für die räumliche Justierung der Einspannvorrichtung	13	Flüssigkristallanzeige – Anzeige des Gerätestatus
7	Piezoelektrischer Kraftaufnehmer	14	Schraubfuß zur horizontalen Ausrichtung des Gerätes

Abb. 3.6: DMA/SDTA 861e der Fa. Mettler-Toledo AG (Schwerzenbach, CH) mit Auflistung der Grundkomponenten (METTLER TOLEDO, 2002, Guttman 2009).

Die in dieser Bauform eingesetzten Einspannvorrichtungen kamen als Zug-, 3-Punkt-Biege- und vertikaler Schereinsatz zum Einsatz. Die genaue Beschreibung der unterschiedlichen Vorrichtungen und deren Besonderheiten werden gemeinsam mit den jeweiligen Beanspruchungsbedingungen, Prüfanordnungen und Prüfparametern in den nachfolgenden Abschnitten 3.3, 3.4 und 3.6 eingehend erklärt und dargestellt.

3.2.2 DMA-Gerät mit torsional oszillierender Anregung

Der dynamisch mechanische Analysator vom Typ RDA-700 der Fa. Rheometrics (Piscataway, USA) besitzt einen torsionalen Schwingungserreger. So können Versuche zur Ermittlung von Kennwerten unter Torsionsbelastung von festen Prüfkörpern und Versuche unter torsionaler Scherung zur Charakterisierung des Aushärteverhaltens härtungsfähiger Harzwerkstoffe durchgeführt werden. In Abb. 3.7 ist das DMA-Gerät in torsionaler Bauform der Fa. Rheometrics mit schematischer Beschreibung der Grundkomponenten dargestellt. Die Kraft- und Wegmessung erfolgt über einen im oberen Teil verbauten Kraft- bzw. Wegaufnehmer (16). Um der thermischen Ausdehnung der eingesetzten Werkstoffen entgegenwirken zu können ist es möglich die Prüfkörper einer statischen Zug- bzw. Drucklast zu unterwerfen. Die Versuche können ähnlich der vertikalen Bauweise sowohl über eine konstante Weg- als auch mittels konstanter Kraftamplitude gesteuert werden. Der Hersteller gibt ein Auflösevermögen von 1 mrad ($=0,057^\circ$) an. Das verwendete Gerät verfügt standardmäßig über 2 Thermoelemente in der Temperierkammer (14) die zur Temperaturregelung und zur Temperaturmessung in Prüfkörpernähe herangezogen werden. Zur Temperaturmessung unter torsionaler Scherung für die Untersuchung des Aushärteverhaltens wird ein Thermoelement im oberen Teil der Schereinspannvorrichtung bis in die obere Scherplatte geführt. Für die Darstellung der thermo-mechanischen Kennwertverläufe in diesem Belastungsmodus wird die prüfkörpernahe Temperatur der oberen Scherplatte herangezogen. Die Temperierung im Prüfraum kann entweder über beheizbare Druckluft zur Temperierung über 50 °C Prüftemperatur erfolgen oder mittels Stickstoffkühlung zur Realisierung von Tieftemperaturmessungen durchgeführt werden.



1	Manuelle Spaltverstellung	13	Schalter Ofenlicht
2	Kraftmesser	14	Temperierkammer
3	Kraft Nullen	15	Servomotor
4	Anzeige „Ofen offen“	16	Moment-/Wegaufnehmer
5	Anzeige „Spülgasdurchfluss gering“	17	Stecker Thermoelement - Computer
6	Kraft Überlast	18	Stecker Thermoelement - Ofen
7	Spaltanzeige	19	Anzeige Ofen in Betrieb
8	Motorposition Auf	20	Hard - End
9	Motorposition Schnellfahrmodus	21	Schalter „Ofen Aus“
10	Motorposition Ab	22	Schalter „Ofen Ein“
11	Nullpunktbestimmung	23	Schalter „Motor Aus“
12	Stecker Ofenlicht	24	Schalter „Motor Ein“

Abb. 3.7: Rheometrics Dynamic Analyzer RDA-700 der Fa. Rheometrics (Piscataway, USA) (links) und schematische Darstellung der einzelnen Komponenten des Prüfgerätes (rechts) (Rheometrics, 1990).

Die in dieser Bauform eingesetzten Einspannvorrichtungen (Torsion und dynamische Scherung (Platte-Platte-Anordnung)) werden in den Abschnitten 3.5 und 3.7 im Detail beschrieben.

3.3 Dynamische Biegebeanspruchung

Unter 3-Punkt-Biegebelastung (s. Abb. 3.8) wird der Prüfkörper (5) von unten von der Finne (1) gegen die oben liegenden Auflager (2) gegen Versetzung fixiert. Die Finne ist direkt mit dem Schwingungserreger verbunden und leitet die sinusförmige Verformung auf den Prüfkörper ein, während die Auflager unbeweglich mit dem Kraftaufnehmer des Gerätes gekoppelt sind.

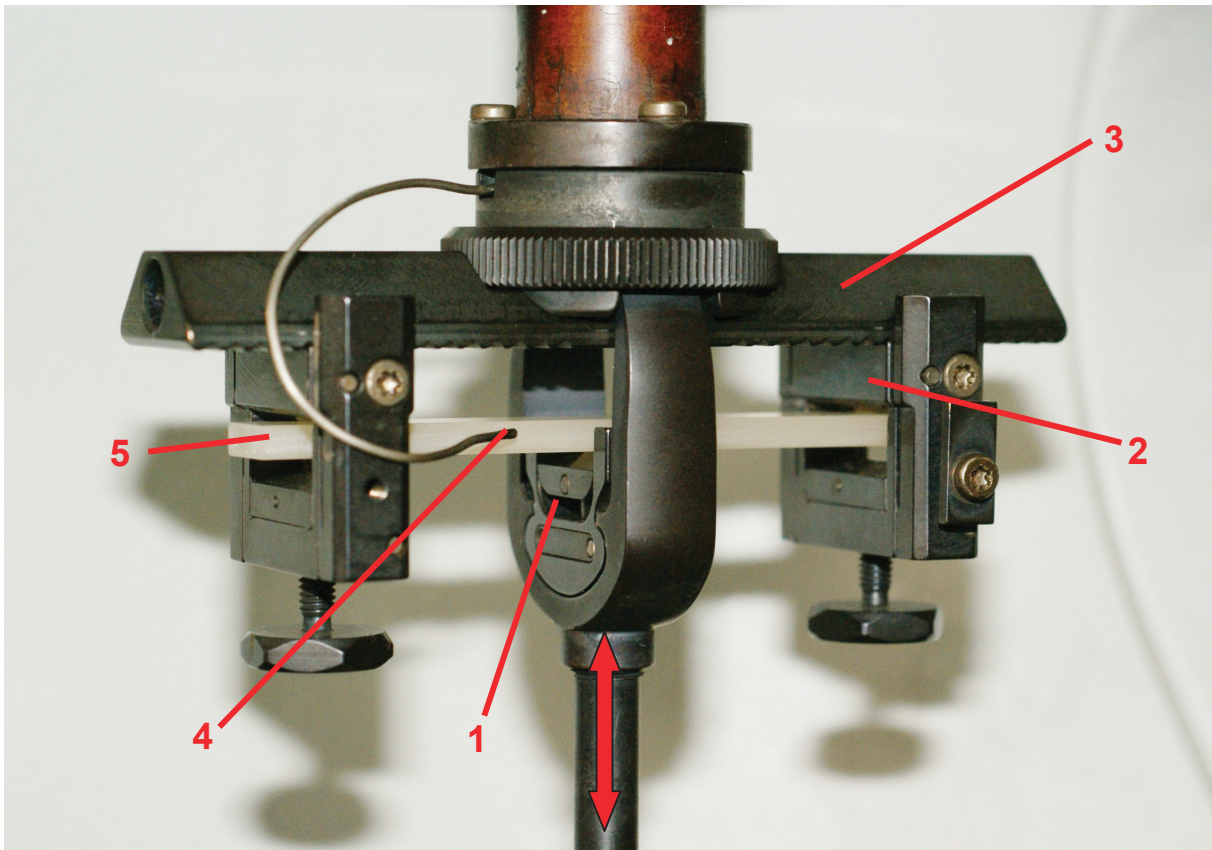


Abb. 3.8: Eingesetzte 3-Punkt-Biege-Einspannvorrichtung mit Darstellung der Belastungs- und Einspannverhältnisse

Der Auflagerabstand lässt sich über die verschiebbaren Auflager von 30 mm bis 90 mm variabel einstellen. Nach DIN EN ISO 6721-5 wurde ein Auflagerabstand von 65 mm gewählt. Diese Einspannlänge stellt bei einer Prüfkörperlänge von 80 mm einen Kompromiss zwischen vertretbaren Schubeinflüssen und Gefahr des Durchhängens des Prüfkörpers oberhalb T_G dar. Die Temperaturmessung erfolgt über ein pT 100 – Thermoelement (4), welches in beweglicher Ausführung als Draht in einem Abstand von 2 mm neben dem Prüfkörper zur Anwendung kommt (Guttmann, 2009; Karpf, 2009). Die Prüfparameter wurden so gewählt, dass das Materialverhalten während des gesamten Versuchs den linear viskoelastischen Bereich nicht verlässt. Die Versuche wurden in diesem Sinn wegkontrolliert bei 30 μm durchgeführt, das dynamische Kraftlimit von 40 N wurde während der gesamten Messung nicht erreicht.

Prüfkörpergeometrie: $l = 80 \text{ mm}$, $b = 10 \text{ mm}$, $d = 3 \text{ mm}$

Einspannlänge: $l_0 = 65 \text{ mm}$

Prüffrequenz: 1 Hz

Dynamisches Weglimit:	30 μm
Dynamisches Kraftlimit:	40 N
Vorspannung:	$1,5 \cdot F_A$ (=150 % Auto-Offset)
Prüf Temperaturbereich:	von -80 bis 220 °C bei einer Heizrate von 2K/min

3.4 Dynamische Zugbeanspruchung

Bei Zugbelastung (Abb. 3.9) wird der Prüfkörper (5) an beiden Enden in den mechanischen Klemmböcken (1) eingespannt und über den beweglichen unteren Teil (2) der Einspannvorrichtung sinusförmig belastet. Der obere Teil (3) ist wiederum unbeweglich am Kraftaufnehmer fixiert. Auch die Temperaturmessung erfolgt analog zur 3-Punkt-Biegung mittels selbigem Thermoelement (4). Als Ort der Temperaturmessung wurde eine zentrale Position mit einem Abstand zum Prüfkörper von 2 mm gewählt. Die freie Einspannlänge ist mit 19,5 mm gerätespezifisch festgelegt.

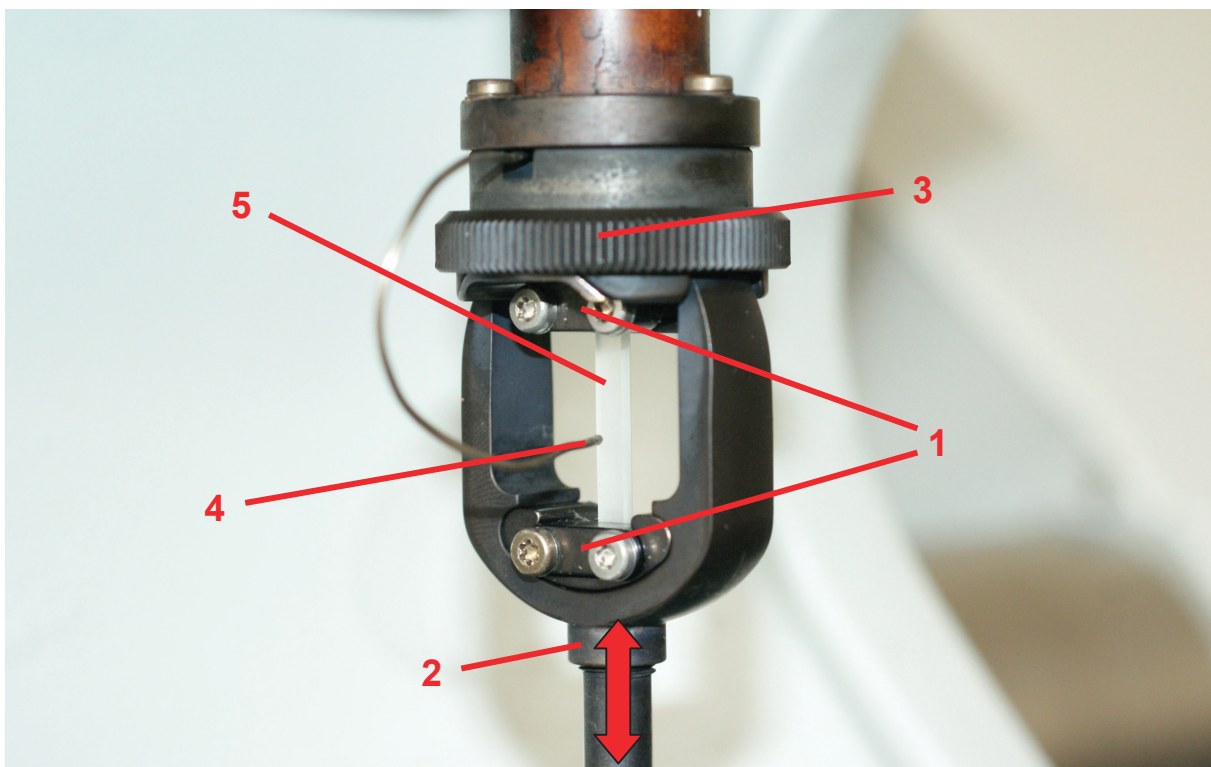


Abb. 3.9: Eingesetzte Zug-Einspannvorrichtung mit Darstellung der Belastungs- und Einspannverhältnisse

Prüfkörpergeometrie:	$l = 30 \text{ mm}$, $b = 4 \text{ mm}$, $d = 2 \text{ mm}$
freie Einspannlänge:	$l_0 = 19,5 \text{ mm}$
Prüffrequenz:	1 Hz
Dynamisches Weglimit:	20 μm
Dynamisches Kraftlimit:	40 N
Vorspannung:	$1,5 \cdot F_A$ (=150% Auto-Offset)
Prüftemperaturbereich:	von -80 bis 220 °C bei einer Heizrate von 2K/min

3.5 Dynamische Torsionsbeanspruchung

Die Torsionsversuche für feste Prüfkörper wurden an einem torsional oszillierenden Gerät vom Typ RDA-700 der Fa. Rheometrics (Piscataway, USA) (siehe Abschnitt 3.2.2) durchgeführt. Der Prüfkörper wird dabei an beiden Seiten von Einsätzen gehalten und mittels mechanischer Spannbacken in der unteren und oberen Aufnahme der Einspannvorrichtung verspannt. Die untere Aufnahme ist fix mit dem Oszillator verbunden und leitet die dynamische Verformung in den quaderförmigen Prüfkörper ein. Die obere Aufnahme ist an den Momentaufnehmer gekoppelt, der das über den Prüfkörper übertragene Moment und die zugehörige Phasenverschiebung aufzeichnet. Diese Aufnahme kann mittels Motor höhenverstellt werden, womit die freie Einspannlänge des Prüfkörpers eingestellt werden kann. Während der Messung wird der Prüfkörper einer konstanten geringen Zugbelastung unterworfen wodurch der thermischen Ausdehnung des Materials entgegengewirkt wird. Die Steuerung dieser statischen Zuglast wird über die Software eingestellt und über die motorisch justierbare obere Aufnahme durchgeführt. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Thermoelement in der rechten Ofenhälfte in einem Abstand von ca. 2 cm vom Prüfkörper. Die dynamisch mechanische Analyse wurde durchgehend im linear viskoelastischen Bereich des Werkstoffverhalten durchgeführt. Die Messungen erfolgten wiederum durchgehend weggesteuert, wobei zwar ein maximal zulässiges Drehmoment als Gerätesicherung definiert aber während den Messungen nie erreicht wurde.

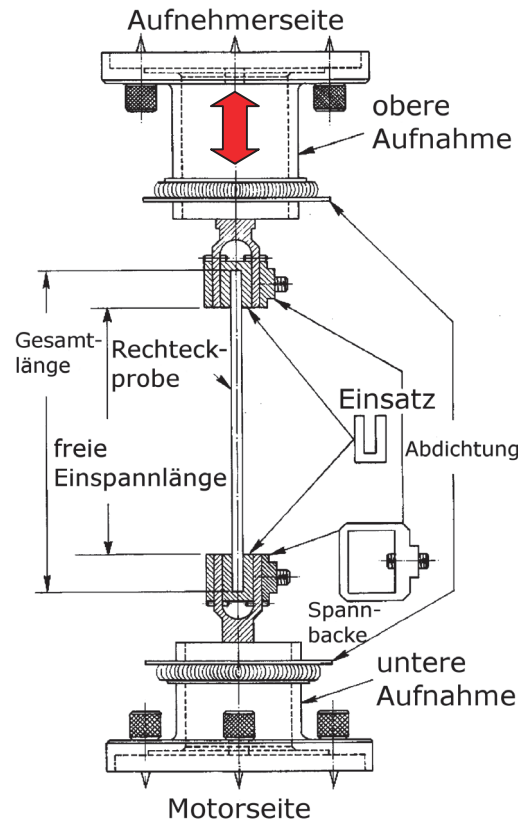


Abb. 3.10: Eingesetzte Torsions-Einspannvorrichtung mit Darstellung der Belastungs- und Einspannverhältnisse (links) sowie schematischer Darstellung der Einzelkomponenten (rechts) (Eyerer et al, 2008).

Prüfkörpergeometrie: $l = 50 \text{ mm}$, $b = 10 \text{ mm}$, $d = 3 \text{ mm}$

Einspannlänge: $l_0 = 65 \text{ mm}$

Prüffrequenz: 1 Hz

Deformationsamplitude: $0,1\%$ ($=0,36^\circ$)

statische Zugkraft: 50 g

Prüftemperaturbereich: von -80 bis $220 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Heizrate von 2 K/min

3.6 Dynamische Scherbeanspruchung (Flüssigprobenhalter)

Während der Scherbelastung in vertikaler Ausführung werden zwei unausgehärtete Proben (4) symmetrisch zwischen drei planparallel ausgerichteten Platten eingespannt. Die beiden äußeren Platten (1) sind unbeweglich, die mittlere (2) ist fest mit dem Oszillator verbunden und dient zur dynamischen Anregung der Prüfkörper. Bei dieser Belastungsweise erfolgt die Temperaturmessung über das in der Einspannvorrichtung verankerte Thermoelement (3). Die Temperatur wird über einen

dünnen Steg zwischen Einspannvorrichtung und Prüfkörper aufgenommen. Diese Art der Temperaturmessung zeichnet sich durch eine sehr hohe Genauigkeit im Vergleich zu den anderen Messaufbauten aus. Auf Grund der verfügbaren Flächen der parallelen Platten ist der Prüfkörperdurchmesser auf 10 mm limitiert. Da die ausgehärtete Harzprobe jedoch unter Scherung eine hohe Steifigkeit aufweist müssen weit kleinere Durchmesser gewählt werden. Bei größeren Durchmessern übersteigt die Prüfkörpersteifigkeit die Steifigkeit des Prüfsystems und die Messungen liefern somit keine aussagekräftigen Ergebnisse. Zur umfassenderen Erklärung der Methodik der Prüfkörperherstellung und Optimierung der Einspannbedingungen im vertikalen Schermodus sei auf die Bachelorarbeit „Charakterisierung des Härungsverhaltens von Epoxidharzen in der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA)“ (Knapp, 2009) verwiesen.

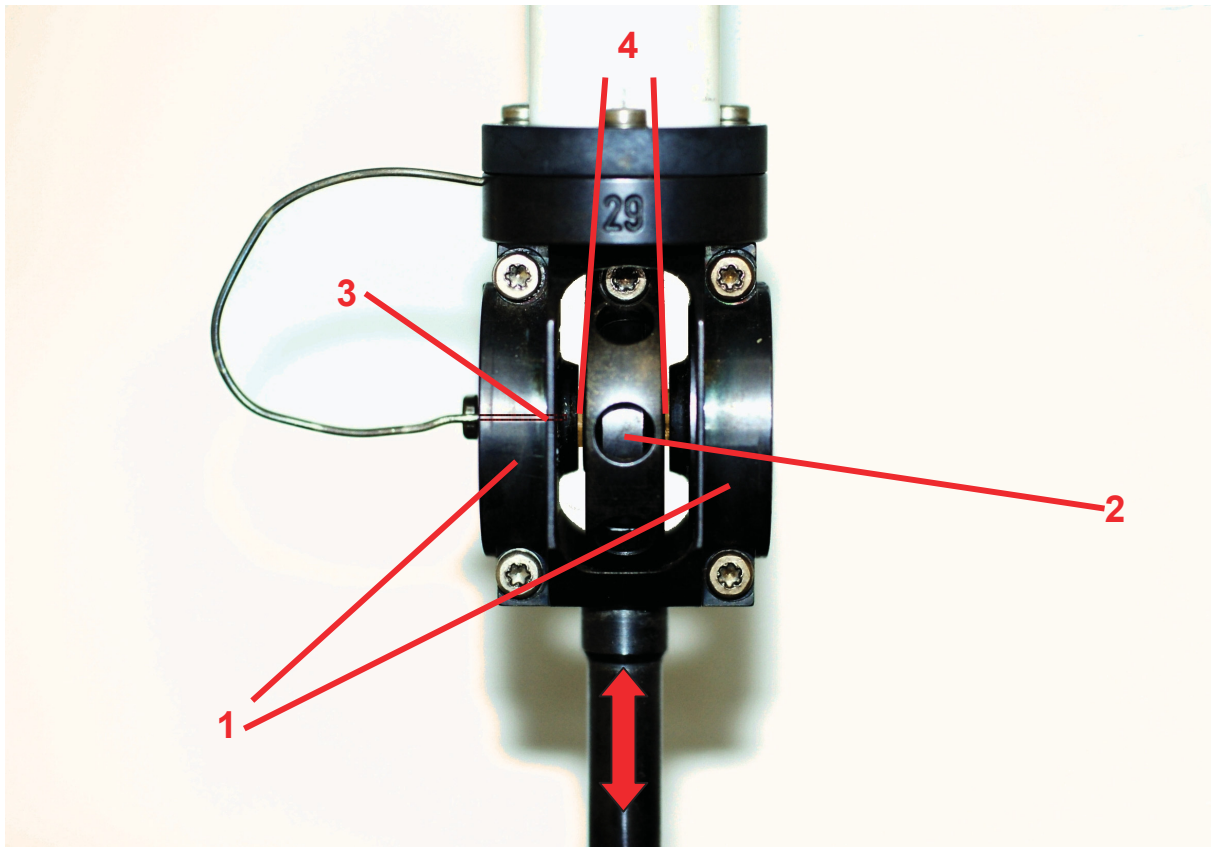


Abb. 3.11: Eingesetzte Einspannvorrichtung im vertikalen Schermodus mit Darstellung der Belastungs- und Einspannverhältnisse

Prüfkörpergeometrie: $\varnothing = 2 \text{ mm}$, $t = 0,3 \text{ mm}$

Prüffrequenz: 1 Hz

dynamisches Weglimit: $0,1 \text{ }\mu\text{m}$

dynamisches Kraftlimit: 40 N

Prüf temperaturprogramme:

-20 °C bis Aushärtungstemperatur bei 10 K/min mit anschließendem isothermen Segment bei Aushärtetemperatur für 120 min

Aushärtetemperaturen: 80, 105 °C

3.7 Dynamische Torsionsbeanspruchung (Platte-Platte-Anordnung)

Die Ermittlung von Kennwertkurven unter torsionaler Scherbelastung erfolgt wie in Abschnitt 3.5 beschrieben. Um Auskunft über das Aushärteverhalten des Epoxidharzsystems im torsionalen Schermodus zu erhalten muss ein Prüfkörper im unausgehärteten Zustand zwischen zwei oszillierenden Platten eingespannt werden. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben wird das Harzsystem hergestellt. Dieses Harz wird während eines isothermen Segments bei unterschiedlichen Aushärtetemperaturen dynamisch belastet.

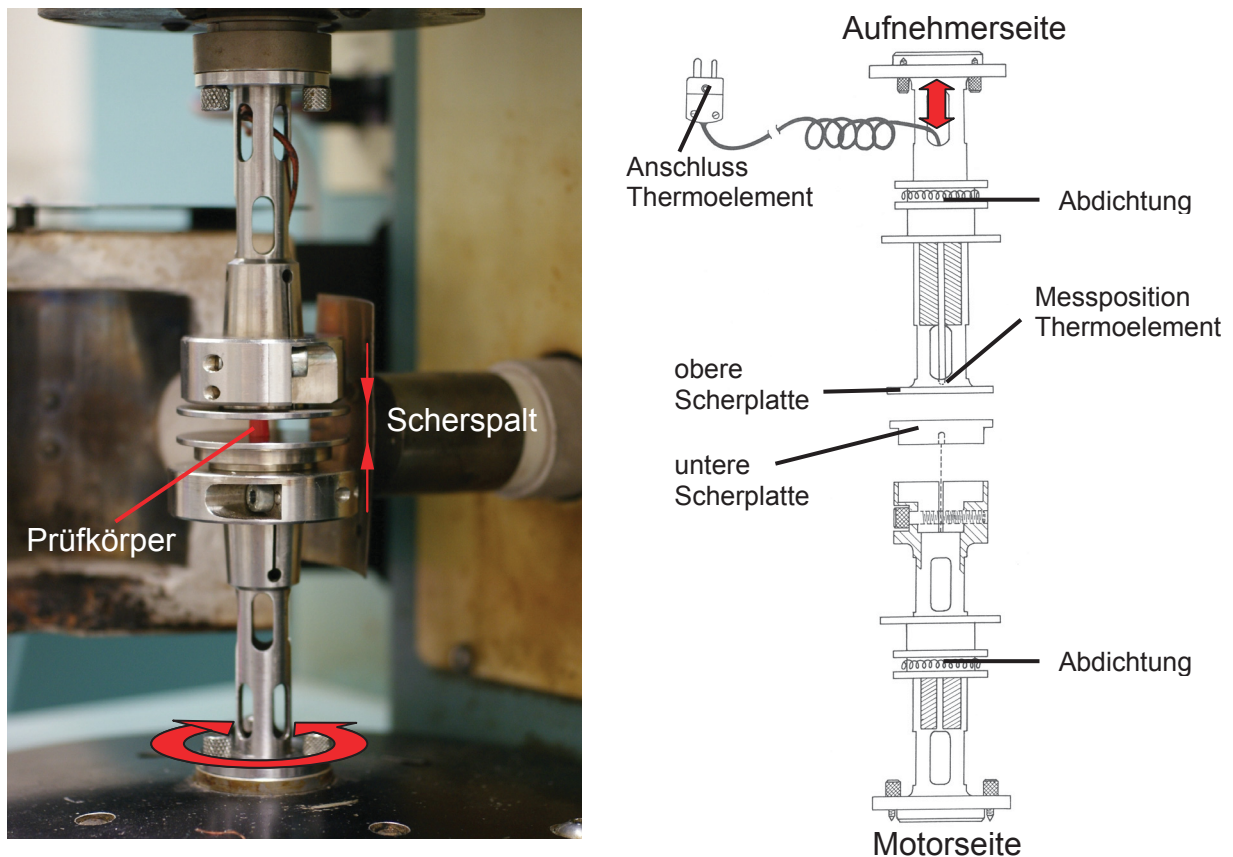


Abb. 3.12: Eingesetzte Schereinspannvorrichtung in torsionaler Ausführung mit Darstellung der Belastungs- und Einspannungsverhältnisse (links) sowie schematische Darstellung der Einzelkomponenten (rechts) (Rheometrics, 1990)

Der Aufbau ähnelt dem eines Platte-Platte-Rheometers, wobei eine Platte am Momentaufnehmer unbeweglich montiert, die zweite Platte mit dem Schwingungserreger verbunden ist und die sinusförmige Oszillation in den Prüfkörper einbringt. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Thermoelement, das durch die hohle Einspannvorrichtung geführt und in der oberen Scherplatte versenkt wird. Die gemessene Temperatur entspricht somit jener Temperatur, die in 1 mm Entfernung vom Prüfkörper in dieser Platte vorherrscht.

Um die Messbarkeit von nicht vollständig ausgehärteten Epoxidharzsystemen untersuchen zu können wird zusätzlich zur vom Hersteller empfohlenen Aushärtetemperatur von 105 °C eine niedrigere Härtungstemperatur von 80 °C gewählt und unter den gleichen Messbedingungen charakterisiert.

Scherspaltbreite: 5 mm

Dynamische Deformation: 0,1% bzw. 0,36°

Dynamisches Kraftlimit: kein Kraftlimit gesetzt

Prüftemperaturprogramme:

- 23 °C bis Aushärtungstemperatur bei 10 K/min mit anschließendem isothermen Segment bei Aushärtetemperatur für 120 bzw. 330 min
- dynamisches Temperatursegment: -80 bis 200 °C bei einer Heizrate von 2 K/min
- Aushärtetemperaturen: 105 und 80 °C

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Zugbeanspruchung

Für die Sicherstellung der Messungen im linear-viskoelastischen Bereich wurden Vorversuche zur Bestimmung der E'-Modulabhängigkeit von der aufgetragenen dynamischen Wegamplitude bei -80 und 23 °C durchgeführt. Daraus ergibt sich eine geeignete Wegamplitude von 20 µm (entspricht einer Dehnung von ca. 0,1 %) innerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches mit ausreichender Stabilität des Messsignals.

Abb. 4.1 zeigt nun die Ergebnisse der thermo-mechanischen Analyse für das Epoxidharzsystem unter Zugbelastung. Dargestellt werden die temperaturabhängigen Kennwertfunktionen - Speichermodul $E'(T)$ und mechanischer Verlustfaktor $\tan \delta(T)$ - für drei Prüfkörper. Als vergleichbare Punktwerte werden die Speichermodulwerte für drei Temperaturen (-80, 23 und 180 °C) und die Glasübergangstemperaturen zweier unterschiedlicher Auswertemethoden (am Onset des E' -Modulabfalles und am Maximum des mech. Verlustfaktors $\tan \delta$ herangezogen. Die Kurven weisen dabei einen sehr stabilen Verlauf auf. Betrachtet man die eng aneinander liegenden Kurven und den Vergleich der Kennwerte (Standardabweichungen und arithmetisches Mittel der Einzelmessungen) in Tabelle 4.1, so ist eine sehr gute Reproduzierbarkeit zu erkennen.

Tabelle 4.1: Vergleich dynamischer E' -Modulwerte bei den Prüftemperaturen -60, 23 und 180 °C für 3 Einzelmessungen in der DMA unter Zugbeanspruchung.

Prüfkörper	$E' (-60^\circ\text{C})$ [MPa]	$E' (23^\circ\text{C})$ [MPa]	$E' (180^\circ\text{C})$ [MPa]	$T_{G, \text{Onset}}$ [°C]	$T_{G, \tan \delta}$ [°C]
PK01	3524	2840	2,94	120,5	133
PK02	3199	2633	3,37	120	133,5
PK03	3260	2647	3,54	120	133,5
Mittelwert	3328	2707	3,28	120	133,5
Standardabw.	173	116	0,31	0,29	0,29

Bei Betrachtung der Kurvenverläufe erkennt man im Bereich von -80 bis -20 °C ein sekundäres Erweichungsgebiet. Dieses ist auf das Haupterweichungsgebiet der Elastomerkomponente des Epoxidharzsystems zurückzuführen. Dieser Relaxationsbereich ist als lokales Maximum im Verlustfaktorverlauf $\tan \delta(T)$ und im Verlauf des Verlustmoduls $E''(T)$ klar zu erkennen. Im Bereich um 120 °C findet sich der Glasübergangsbereich des Harzsystems, mit einem Onset-Wert für die Glasübergangstemperatur von 120 °C. Der Speichermodul fällt in diesem Gebiet um 3 Dekaden von ca. 2800 auf ca. 5 MPa ab. Dieser Übergangsbereich ist auch im Verlauf des mechanischen Verlustfaktors $\tan \delta(T)$ als Maximum bei einem Wert von 133,5 °C zu finden. Das Maximum der $E''(T)$ Kurve ergibt eine Glasübergangstemperatur von 125°C. Ab einer Temperatur von ca. 170 °C ist kein aussagekräftiges Ergebnis mehr zu erhalten, da das Messsignal aufgrund der geringen Prüfkörpersteifigkeit zu verrauschen beginnt.

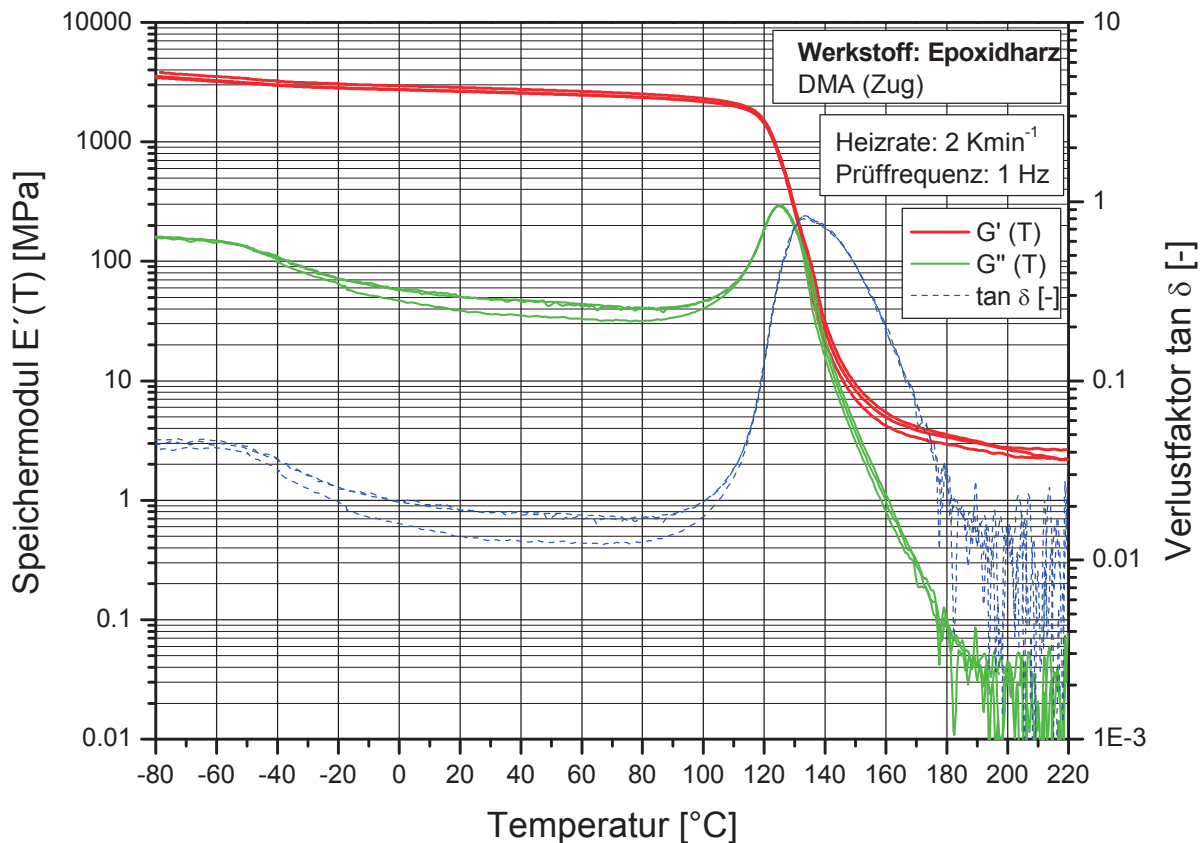


Abb. 4.1: Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Zugbeanspruchung

Im energieelastischen Bereich zeigen die Modulwerte vor der Glasübergangstemperatur erwartungsgemäß eine nur sehr geringe Abhängigkeit von der Temperatur, was sich in logarithmischer Auftragung als annähernd horizontaler Verlauf in diesem Bereich abzeichnet. Im Bereich oberhalb der Glasübergangstemperatur fällt der Speichermodul $E'(T)$ zwar flacher aber weiterhin annähernd linear ab und erreicht kein klar erkennbares Plateau. Als Gründe dafür können sowohl der Einflussbereich des Glasübergangs als auch experimentell bedingte Faktoren durch Veränderung der Prüfkörpergeometrie mit fortschreitender Erweichung vermutet werden.

Generell betrachtet führen Messungen im Zugmodus zu sehr guten Ergebnissen, was Auflösung, Vergleichbarkeit mit anderen Prüfmethode und Reproduzierbarkeit angehen. Erkennbar ist lediglich die Beeinträchtigung des Messsignals bei höheren Temperaturen oberhalb von T_G . Die Darstellung einzelner Übergangsbereiche gelingt mit hoher Auflösung, somit lassen sich die dazugehörigen Übergangstemperaturen sehr genau darstellen und berechnen. Durch die geringen Prüfkörperabmaße wird auch die thermische Trägheit beim Aufheizen gering gehalten, und die Prüfkörpertemperatur kann der Ofentemperatur gut folgen (Guttman, 2009). Bei geeigneter Prüfkörperfertigung mit beherrschbaren Prüfkörpersteifigkeiten im

Glaszustand ist die DMA und Zugbeanspruchung demnach gut geeignet auch Epoxidharzsysteme thermo-mechanisch zu charakterisieren.

4.2 Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Biegebeanspruchung

Für die Sicherstellung der Messungen im linear-viskoelastischen Bereich wurden Vorversuche zur Bestimmung der E' -Modulabhängigkeit von der aufgetragenen dynamischen Wegamplitude bei -80 und 23 °C durchgeführt. Daraus ergibt sich eine geeignete Wegamplitude von 30 μm innerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches mit ausreichender Stabilität des Messsignals.

In Abb. 4.2 sind analog zu Abschnitt 4.1 „Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Zugbeanspruchung“ die thermo-mechanischen Kennwertverläufe für das eingesetzte Epoxidharzsystem unter dynamischer Biegebeanspruchung dargestellt. In Tabelle 4.2 finden sich wiederum die vergleichbaren Punktwerte bei den schon im vorigen Abschnitt verwendeten Temperaturen. Der Speichermodulverlauf $E'(T)$ weist einen durchgehend stabilen Verlauf auf. Der $\tan \delta$ -Verlauf sowie der Verlauf des Verlustmoduls weisen hingegen einige Unstetigkeiten auf. Diese sind im Tieftemperaturbereich durch Instabilitäten des in der 3-Punkt-Biegeanordnung frei aufliegenden Prüfkörpers zu begründen. Das Rauschen oberhalb einer Temperatur von ca. 160 °C ist wiederum auf die zunehmende Erweichung und Deformation des Prüfkörpers zurückzuführen.

Generell ist die Reproduzierbarkeit der Messungen ist auch in diesem Modus hoch und wird anhand des Vergleichs der E' -Modulwerte bei den Prüftemperaturen -60 , 23 und 180 °C (s. Tabelle 4.2) und durch den engen Streubereich der in Abb. 4.2 dargestellten Kurven bestätigt.

Tabelle 4.2: Vergleich dynamischer E' -Modulwerte bei den Prüftemperaturen -60 , 23 und 180 °C für 3 Einzelmessungen in der DMA unter dynamischer Biegebeanspruchung.

Prüfkörper	$E' (-60^\circ\text{C})$ [MPa]	$E' (23^\circ\text{C})$ [MPa]	$E' (180^\circ\text{C})$ [MPa]	$T_{G, \text{Onset}}$ [°C]	$T_{G, \tan \delta}$ [°C]
PK01	3795	2658	20,7	117	129
PK02	4204	2667	24,5	118	130
PK03	3977	2593	21,8	121	133
Mittelwert	3795	2639	22,3	119	131
Standardabw.	205	40	1,99	2,1	2,1

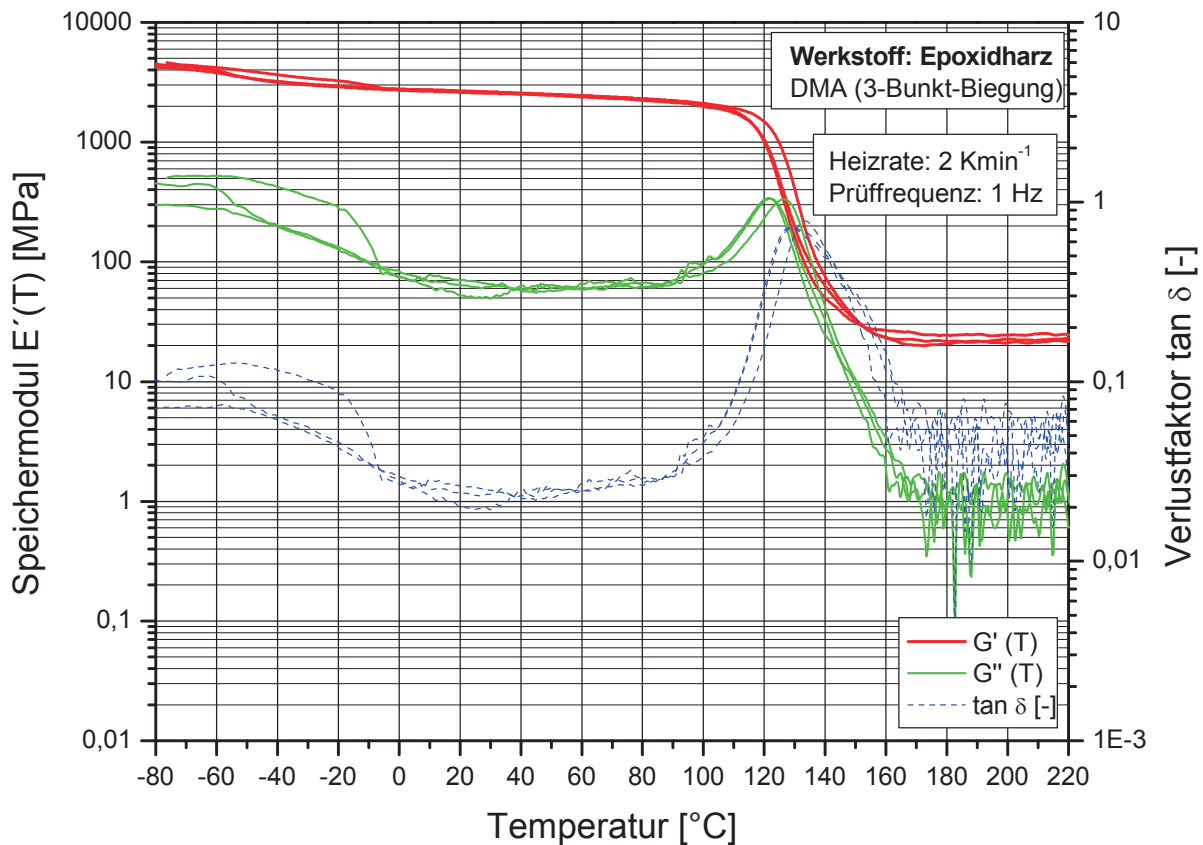


Abb. 4.2: Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Biegebeanspruchung

Im Bereich von -80 bis -20 °C ist auch in diesem Modus ein sekundäres, auf die Elastomerkomponente des Harzsystems zurückzuführendes Neben-erweichungsgebiet zu erkennen. Der Glasübergangsbereich ist durch den wiederum über 3 Dekaden abfallenden Speichermodul $E'(T)$ eindeutig zu erkennen. Die am Onset ausgewertete Glasübergangstemperatur $T_{G, \text{onset}}$ liefert einen Wert von 119 °C, die Auswertung am Maximum des mechanischen Verlustfaktors $\tan \delta(T)$ gibt den Wert 130 °C aus, der Verlustfaktor führt zu einer Temperatur von 123 °C.

Der Speichermodul oberhalb der Glasübergangstemperatur zeigt einen nahezu horizontalen und vergleichsweise stabilen Verlauf, sodass von einem vollständig ausgehärteten Harzzustand ausgegangen werden kann und zumindest der dynamische E-Modul trotz der Deformationen des erweichten Prüfkörpers noch gut messbar ist.

Allgemein betrachtet ist der 3-Punkt-Biegemodus zur thermo-mechanischen Charakterisierung von Epoxidharzsystemen gut geeignet, sofern eine ausreichend gute Prüfkörperqualität mit ebenen und verzugsfreien Prüfkörpern vorliegt und ein Verrutschen vor allem im Tieftemperaturbereich vermieden werden kann.

4.3 Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Torsionsbeanspruchung

Für die Sicherstellung der Messungen im linear-viskoelastischen Bereich wurden Vorversuche zur Bestimmung der G' -Modulabhängigkeit von der aufgetragenen dynamischen Deformationsamplitude bei -80 und 23 °C durchgeführt. Daraus ergibt sich eine geeignete Deformationsamplitude von $0,1\%$ ($=0,36^\circ$) innerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches mit ausreichender Stabilität des Messsignals.

Die thermo-mechanischen Kennwertverläufe unter dynamischer Torsionsbelastung sind in Abb. 4.3 grafisch aufbereitet. Die Einzelwerte für den dynamischen Schubmodul G' bei -80 , 23 und 180 °C werden in Tabelle 4.3 verglichen. Die in Abb. 4.3 dargestellten Kurvenverläufe sind sowohl für den Schubmodul als Speichermodul G' (T) als auch für den mechanischen Verlustfaktor $\tan \delta$ (T) und den Verlustmodul G'' (T) bis zu einer Temperatur von ca. 170 °C sehr stabil und gut reproduzierbar. Der Glasübergangsbereich der Elastomerkomponente ist wiederum als Maximum im Verlustfaktorverlauf $\tan \delta(T)$ bei ca. -60 °C aber auch im Verlustmodulverlauf G'' (T) deutlich erkennbar.

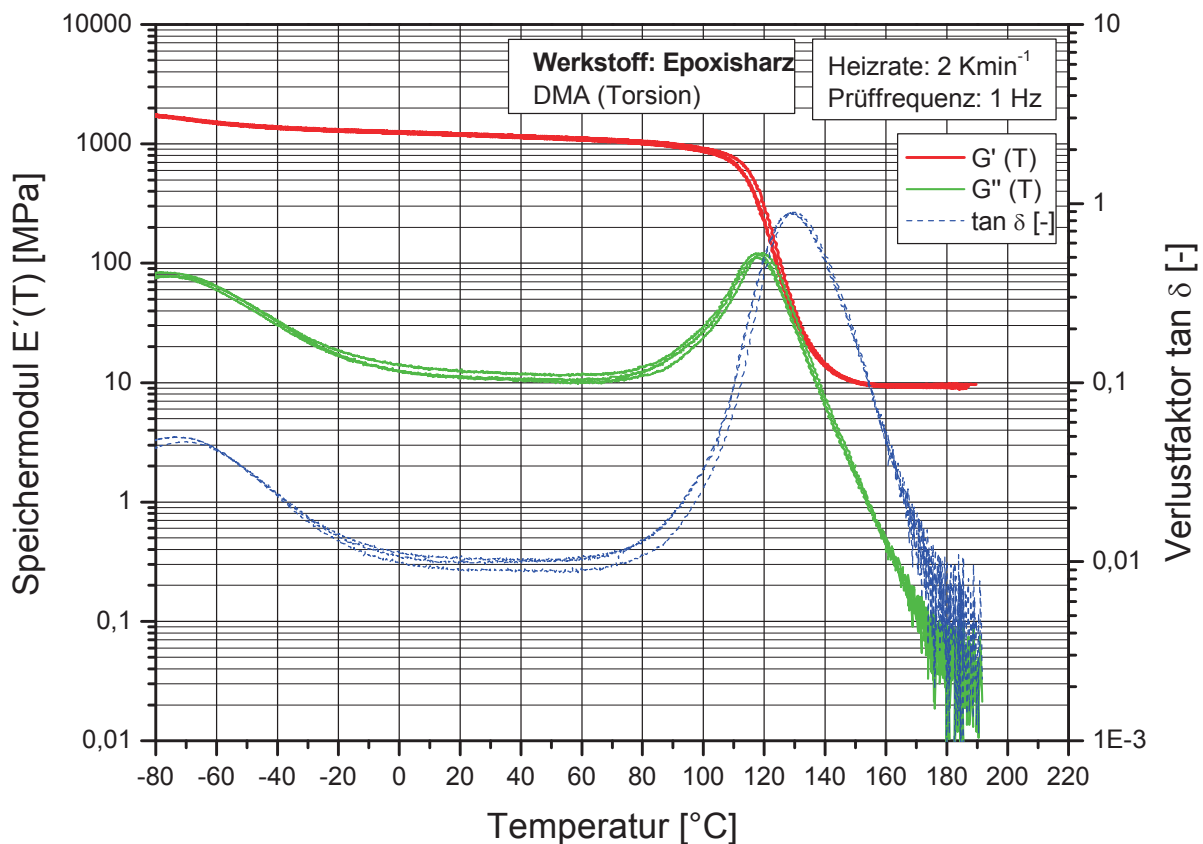


Abb. 4.3: Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Torsionsbeanspruchung

Vor dem Glasübergangsbereich des Epoxidharzes zeigen alle Kurven eine typische schwache Temperaturabhängigkeit. Der Schubmodul fällt am Glasübergang um 2 Dekaden von ca. 1000 auf ca. 10 MPa. Die Auswertung der Glasübergangstemperatur liefert mit der Onsetmethode eine Temperatur von 112 °C, am Maximum des mechanischen Verlustfaktors einen Wert von 129 °C und am Maximum des Verlustmoduls 118 °C. Dieser Übergangsbereich wird unter dynamischer Torsionsbelastung mit sehr hoher Genauigkeit dargestellt, die Standardabweichungen der ermittelten Glasübergangstemperaturen von $\leq 1,5$ °C sind sehr niedrig einzustufen. Das entropieelastische Plateau der G' (T) Kurve nach dem Haupterweichungsgebiet ist stabil und nahezu horizontal ausgebildet. Dadurch kann von einer sehr genauen Ermittlung von Kraft- und Wegamplituden auch bei niedrigen Prüfkörpersteifigkeiten ausgegangen werden.

Tabelle 4.3: Vergleich dynamischer G' -Modulwerte bei den Prüftemperaturen –60, 23 und 180 °C für 3 Einzelmessungen in der DMA unter dynamischer Torsionsbeanspruchung.

Prüfkörper	G' (-60°C) [MPa]	G' (23°C) [MPa]	G' (180°C) [MPa]	$T_{G, \text{Onset}}$ [°C]	$T_{G, \text{tan } \delta}$ [°C]
PK01	1479	1168	9,1	111	129
PK02	1510	1195	9,4	112	129
PK03	1526	1216	9,7	114	130
Mittelwert	1505	1193	9,4	112	129
Standardabw.	24	24	0,31	1,5	0,6

4.4 Thermo-mechanische Eigenschaften im Härtingsprozess unter dynamischer Torsionsbeanspruchung

Zur Charakterisierung des thermodynamischen Werkstoffverhaltens des Epoxidharzsystems während des Aushärtens kam eine Einspannvorrichtung in torsionaler Ausführung zum Einsatz (Abschnitt 3.6). Die Bauweise ist mit der eines Platte-Platte-Rheometers zu vergleichen. Da die Versuche am gleichen Gerät wie die Torsionsversuche für Rechteckproben (Abschnitt 4.3) durchgeführt wurden, wurde die Wegamplitude analog den Versuchen unter torsionaler Belastung mit 0,1% ($=0,36^\circ$) gewählt.

In Abb. 4.4 ist der Aushärtefortschritt für das verwendete Epoxidharzsystem mittels thermomechanischen Kennwertverläufen ($G'(t)$, $G''(t)$ und $\tan \delta(t)$) während des Vernetzungsvorganges für das verwendete Epoxidharzsystem bei einer vom Hersteller empfohlenen Aushärtetemperatur von 105 °C dargestellt. Nach einem kurzzeitigen experimentell bedingten Modulanstieg wird die Viskosität des Harzes beim Aufheizen auf die Aushärtetemperatur von 105 °C signifikant verringert, sodass mit dem verwendeten DMA-Gerät kein stabiles Messsignal erreicht werden kann. Nach einer Temperierzeit von ca. 17 Minuten überwiegt die Vernetzungsreaktion und der Schubmodul $G'(t)$ steigt kontinuierlich an. Am Schnittpunkt des Speichermoduls $G'(t)$ mit dem Verlustmodul $G''(t)$ nach einer Temperierzeit von 20,8 min findet man den Gelpunkt. Nach weiterer Härtezeit erreicht das Harzsystem den Vitrifikationspunkt, an dem die Aushärtereaktion von einer chemisch kontrollierten in eine diffusionskontrollierte Reaktion übergeht (Wenzel, 2005). Gemessen am Maximum des Verlustfaktors $\tan \delta(t)$ ergibt sich für das verwendete Harz eine Härtingszeit bis zum Vitrifikationspunkt von $t_{\text{vitr.}} = 34,5\text{ min}$.

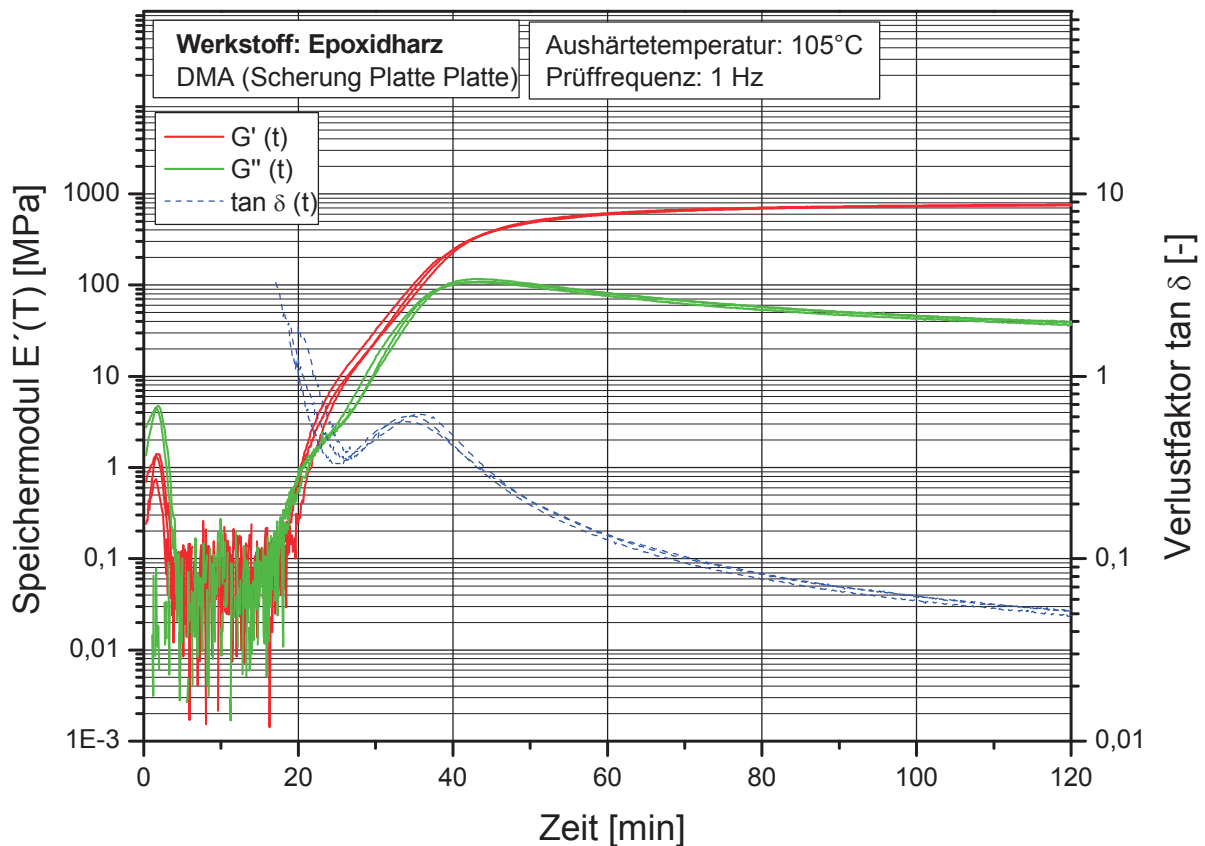


Abb. 4.4: Aushärtekurven bei einer isothermen Aushärtetemperatur von 105 °C für drei Messdurchgänge unter dynamischer Torsionsbeanspruchung bei Verwendung einer Platte-Platte Einspannvorrichtung

Der Speichermodul steigt weiter, bis nach einer Aushärtezeit von 120 Minuten ein Speichermodul $G'(t)$ von 758 MPa erreicht wird. In Tabelle 4.4 sind die Kennwerte für den Gelpunkt t_{Gel} , Vitrifikationspunkt $t_{vitr.}$ und den G' -Modul nach 120 Minuten Aushärtezeit G'_{120} als Mittelwerte inklusive entsprechender Standardabweichungen dargestellt.

Tabelle 4.4: Aushärtungsrelevante Kennwerte während des Aushärtevorganges bei einer Aushärtetemperatur von 105 °C unter dynamischer Torsionsbeanspruchung

Prüfkörper	$G'_{120 \text{ min}}$ [MPa]	t_{Gel} [min]	$t_{vitr.}$ [min]
PK01	756	20,0	33,9
PK02	765	21,8	35,4
PK03	753	20,6	34,2
Mittelwert	758	20,8	34,5
Standardabw.	6,29	0,91	0,82

In Abb. 4.5 ist der Härtingsfortschritt für das verwendete Epoxidharzsystem bei einer Aushärtetemperatur von 80 °C dargestellt. Hier ist der Ansteigens des $G'(t)$ -Verlaufs erst nach ca. 80 Minuten zu erkennen. Nach 108 Minuten findet man den Gelpunkt des Epoxidharzes, gemessen am Schnittpunkt der $G'(t)$ -Kurve mit der $G''(t)$ -Kurve. Das charakteristische Maximum des mech. Verlustfaktors während des Härtingsprozesses ist vergleichsweise breit und weniger deutlich ausgeprägt, wobei generell die deutlich verlangsamte Vernetzungsreaktion bei geringerer Temperatur festzustellen ist. Nach einer Gesamttemperierzeit von 330 Minuten erreicht $G'(t)$ einen Wert von $G'_{330} = 559$ MPa. Demnach liegt verglichen mit dem entsprechenden Wert für die Härtingstemperatur 105 °C von 758 MPa ein unterhärteter Zustand vor. In Tabelle 4.5 sind die Kennwerte für den Gelpunkt t_{Gel} , und den E-Modul nach 330 Minuten Aushärtezeit $G'_{330 \text{ min}}$ als Mittelwerte inklusive entsprechender Standardabweichungen dargestellt. Generell ist auch für die Härtingstemperatur von 80 °C der Härtingvorgang des Epoxidharzes mit der verwendeten DMA-Methode unter Torsionsbeanspruchung aussagekräftig und gut reproduzierbar zu bestimmen.

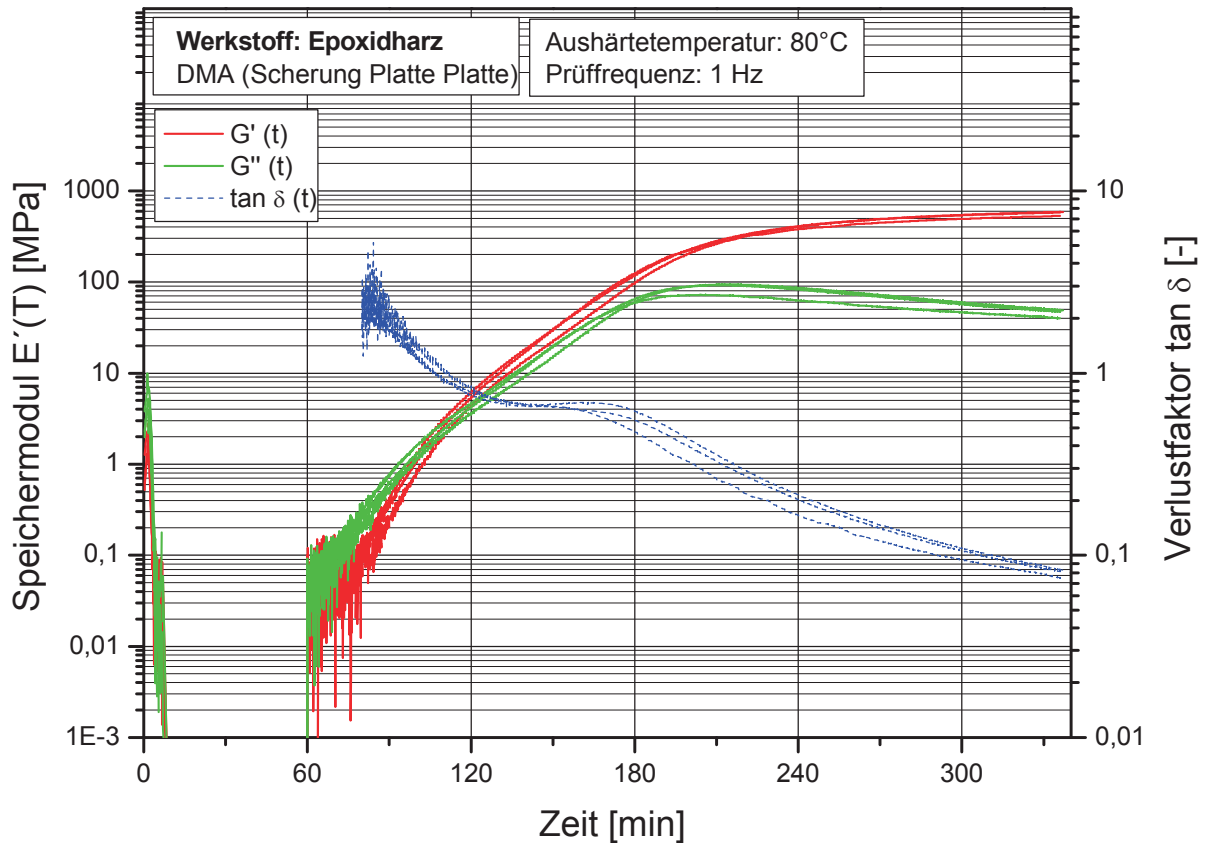


Abb. 4.5: Aushärtekurven bei einer isothermen Aushärtetemperatur von 80 °C für drei Messdurchgänge unter dynamischer Torsionsbeanspruchung bei Verwendung einer Platte-Platte Einspannvorrichtung

Darüber hinaus erlaubt die verwendete DMA-Prüfmethode unter Verwendung einer Platte-Platte-Anordnung eine Bestimmung der thermo-mechanischen Kennwertfunktionen für den ausgehärteten Harzzustand im Anschluss an die Charakterisierung des Härungsverhaltens ohne Wechsel des Prüfkörpers.

Tabelle 4.5: Aushärtungsrelevante Kennwerte während des Aushärtevorganges bei einer Aushärtetemperatur von 80°C unter dynamischer Schubbeanspruchung (Platte-Platte-Schervorrichtung)

Prüfkörper	$G'_{330 \text{ min}}$ [MPa]	t_{Gel} [min]	$t_{\text{vitr.}}$ [min]
PK01	522	107	-
PK02	582	110	-
PK03	573	107	-
Mittelwert	559	108	-
Standardabw.	32,36	1,73	-

In Abb. 4.6 sind die temperaturabhängigen Kennwertfunktionen Speichermodul $G'(T)$, Verlustmodul $G''(T)$ und mechanischer Verlustfaktor $\tan \delta(T)$ bei Einsatz einer Torsionsvorrichtung unter Verwendung der bei 105 °C ausgehärteten Prüfkörper aus den vorangegangenen Aushärteversuchen für 3 Einzelmessungen dargestellt. Die entsprechenden Kennwerte $G'(T)$ -Werte für drei Temperaturen (-60, 23 und 180 °C) und die Glasübergangstemperatur zweier unterschiedlicher Auswertemethoden (am Onset des G' -Abfalls und am Maximum des mech. Verlustfaktors $\tan \delta$) sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Beginnend bei Tieftemperaturen kann das Hauptweichungsgebiet der Elastomerkomponente im Bereich von -80 bis -20 °C gefunden werden. Der Verlustfaktorverlauf $\tan \delta(T)$ zeigt ein erkennbares Übergangsgebiet in diesem Bereich. Bei einer Prüfkörpertemperatur von 0 °C findet sich ein weiteres lokales Maximum im Verlustfaktorverlauf. Dieses ist auf ein Vereisungsproblem zurückzuführen, wobei der Prüfkörper unter 0 °C durch die Luftfeuchtigkeit eine dünne Eisschicht ansetzt, die am Gefrierpunkt auftaut und das Maximum im $\tan \delta(T)$ -Verlauf hervorruft.

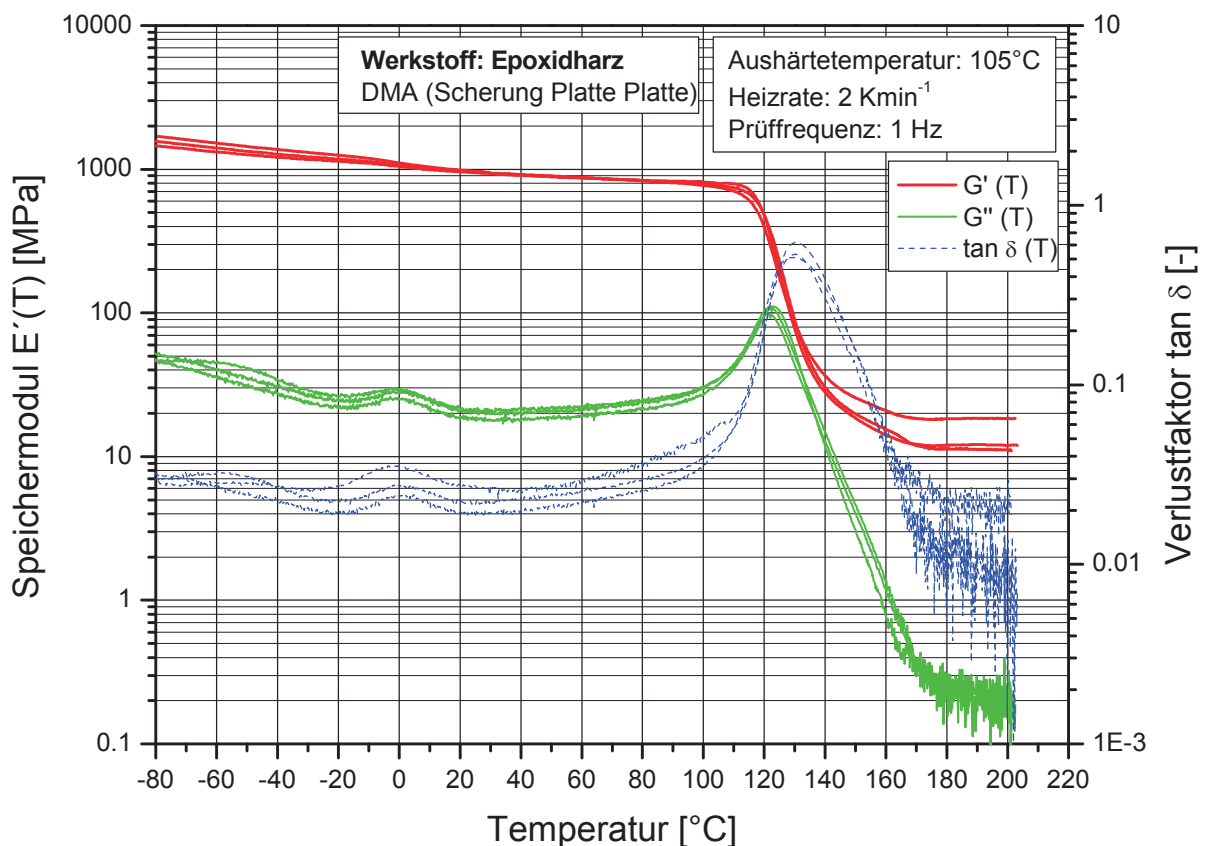


Abb. 4.6: Thermo-mechanische Kennwertverläufe bei dynamischer Scherbeanspruchung unter Verwendung einer Platte-Platte Schervorrichtung für bei 105 °C ausgehärtete Prüfkörper.

Im Glasübergangsbereich fällt der Speichermodul um 2 Dekaden von ca. 800 auf 10 MPa ab. Die Glasübergangstemperatur beträgt für den Onset-Wert des G'-Modulabfalles 118 °C und für das Maximum des Verlustfaktorverlaufes 130 °C. Während ab einer Temperatur von ca. 170 °C der Verlustmodul- sowie der Verlustfaktorverlauf nur mehr eingeschränkt messbar sind, ist der G'-Modulverlauf vergleichsweise stabil mit einem Plateauwert ab 180 °C von ca. 14 MPa.

Generell betrachtet liefert die Messmethode unter Torsionsbeanspruchung in einer Platte-Platte-Einspannvorrichtung sehr gute Ergebnisse, was Auflösung, Vergleichbarkeit mit anderen Prüfmethode und Reproduzierbarkeit angehen. Auf Grund der kleinen Prüfkörperdimensionen und damit geringen thermischen Trägheit ist auch eine gute Durchwärmung des Prüfkörpers gewährleistet (Guttman, 2009).

Tabelle 4.6: Vergleich dynamischer G'-Modulwerte bei den Prüftemperaturen -60, 23 und 180 °C für 3 Einzelmessungen in der DMA unter dynamischer Torsionsbeanspruchung bei einer Aushärtetemperatur von 105 °C.

Prüfkörper	G' (-60°C) [MPa]	G' (23°C) [MPa]	G' (180°C) [MPa]	T _{G, Onset} [°C]	T _{G, tan δ} [°C]
PK01	1401	961	11,3	119	131
PK02	1520	977	12,0	118	130
PK03	1320	951	18,3	116	128
Mittelwert	1414	963	13,9	118	130
Standardabw.	101	13	3,85	1,2	1,1

Im Folgenden wird analog die thermo-mechanische Charakterisierung der bei 80 °C ausgehärteten Prüfkörper erläutert. In Abb. 4.7 sind die thermo-mechanischen Verläufe der relevanten Kennwerte bei dynamischer Torsionsbeanspruchung bei Einsatz einer Platte-Platte-Einspannvorrichtung unter Verwendung der bei 80 °C ausgehärteten Prüfkörper ersichtlich. Die Darstellung erfolgt mittels Kurvenverläufen des G'(T), G''(T) und tan δ(T).

Für das bei dieser Temperatur nicht vollständig ausgehärtetes Harzsystem konnte nur eine Messung durchgeführt werden, ein weiterer analoger Versuche misslang. Obwohl eine Aushärtung und die Charakterisierung während des Härtungsvorganges durchführbar ist, löst sich der Prüfkörper beim Abkühlen auf die Starttemperatur von -80 °C von der Einspannvorrichtung. Die auftretenden Abkühlungsspannungen im Werkstoff können offensichtlich bei unterhärteten Harzsystemen nicht aufgenommen

bzw. abgebaut werden und führen in Kombination mit der Torsionsbeanspruchung zu Haftungsproblemen.

Für die zumindest ohne offensichtliches Ablösen des Prüfkörpers durchführbare Messung liegt das Niveau des Schubmoduls $G'(T)$ signifikant niedriger im Vergleich zum vollständig vernetzten Epoxidharz und weist bei Raumtemperatur einen Wert von 562 MPa. Verglichen mit dem Wert des vollständig ausgehärteten Harzsystems von $G'(T=23\text{ °C})=963\text{ MPa}$ ergibt sich eine Differenz von 401 MPa. Der Glasübergangsbereich verschiebt sich auf Grund der unvollständigen Aushärtung zu niedrigeren Temperaturen und ist im Bereich um 90 °C zu finden. Gemessen am Onset des Abfalls der $G'(T)$ -Kurve ergibt sich eine Glasübergangstemperatur von $T_{G, \text{Onset}}=91\text{ °C}$, der Verlustfaktorverlauf liefert am Maximum einen Wert von $T_{G, \text{tan } \delta}=110\text{ °C}$. Betrachtet man den Verlauf des Schubmoduls $G'(T)$ erkennt man einen flacheren Abfall am Glasübergang als es beim vollständig ausgehärteten Epoxidharz der Fall war. Dies deutet auf eine mögliche Nachvernetzung des nichtvollständig ausgehärteten Harzsystems während der Messung hin.

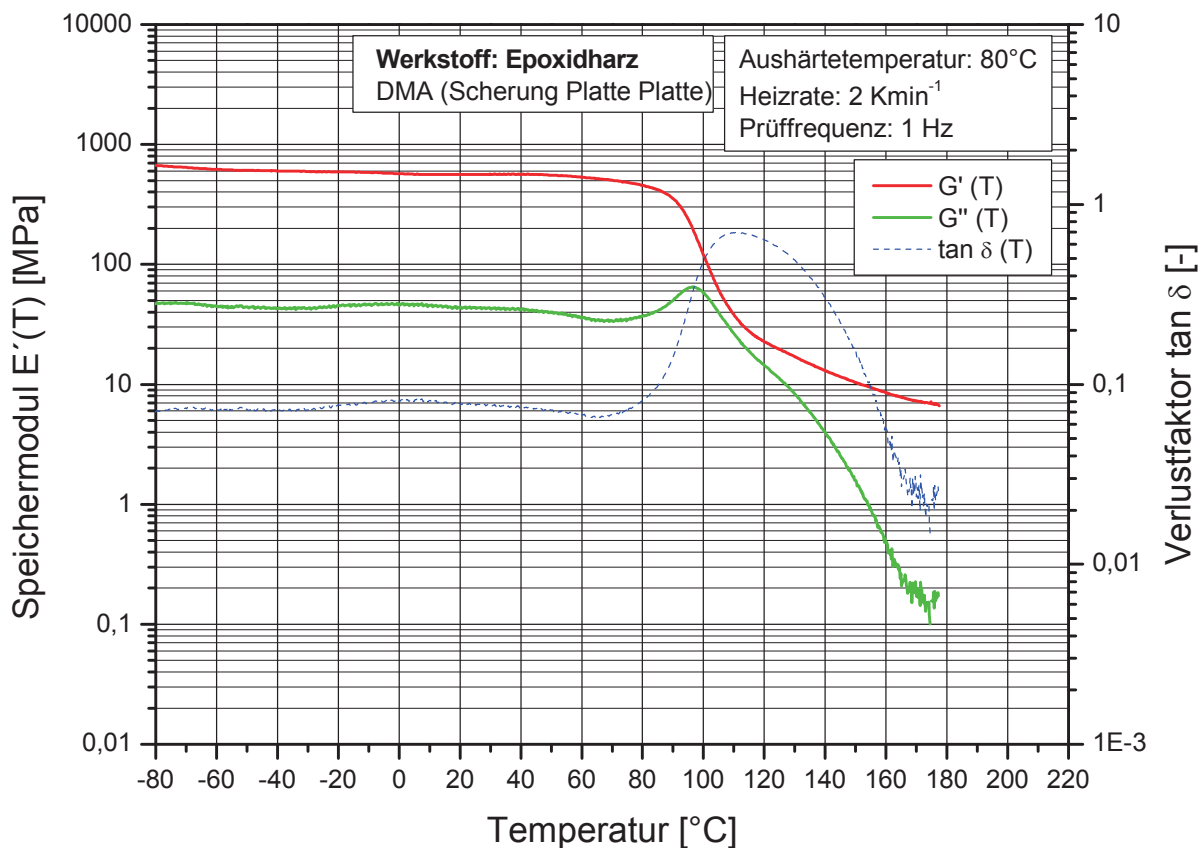


Abb. 4.7: Thermo-mechanische Kennwertverläufe bei dynamischer Torsionsbeanspruchung unter Verwendung einer Platte-Platte Einspannvorrichtung für bei 80 °C ausgehärteten Prüfkörpern.

Eine Charakterisierung eines nicht vollständig vernetzten Harzsystem ist anhand der verwendeten Methode nur bedingt möglich. Während eine Untersuchung des Härtingsfortschritts zufriedenstellend durchführbar und eine Aufnahme der Aushärtekurve gut reproduzierbar und genau zu erfassen ist, kann eine anschließende thermo-mechanische Charakterisierung des unvollständig ausgehärteten Zustandes nur ansatzweise realisiert werden. Auf Grund von härtingsbedingten Spannungen und zusätzlicher Torsionsbelastung kommt es zu Haftungsproblemen im Tieftemperaturbereich (siehe auch Wenzel, 2005).

4.5 Thermo-mechanische Eigenschaften bei dynamischer Schubbeanspruchung unter Verwendung eines Flüssigprobenhalters

Für die Charakterisierung des Härtingsverhaltens des Epoxidharzes wurden auch die Möglichkeiten mit Verwendung eines speziellen Flüssigprobenhalters in vertikaler Ausrichtung untersucht (s. auch Bachelorarbeit Knapp, 2009).

In Abb. 4.8 ist der Härtingsfortschritt für das verwendete Epoxidharzsystem mittels thermo-mechanischen Kennwertverläufen ($G'(t)$, $G''(t)$ und $\tan \delta(t)$) während der Vernetzung unter Scherbeanspruchung bei Verwendung eines Flüssigprobenhalters und einer Aushärtetemperatur von 105 °C dargestellt. Die entsprechenden charakteristischen Kennwerte für den Härtingsprozess sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Beginnend bei -20 °C liegt das unausgehärtete Harzsystem in glasartigem Zustand vor. Bei der Erwärmung auf die Aushärtetemperatur von 105 °C fällt die Viskosität des Harzes zunächst signifikant ab, sodass erst nach einer Temperierzeit von ca. 25 Minuten die fortschreitende Vernetzung ein stabiles Messsignal ermöglicht. Am Schnittpunkt des Speichermoduls $G'(t)$ mit dem Verlustmodul $G''(t)$ findet man den Gelpunkt nach einer Temperierzeit von $t_{\text{Gel}} = 27,71$ min. Nach längerer Aushärtezeit erreicht das Harzsystem den Vitrifikationspunkt. Die Vernetzungsreaktion wechselt von chemisch zu diffusionskontrolliert (Wenzel, 2005; Wacker, 2007) Gemessen am Maximum des mech. Verlustfaktors ergibt sich eine Härtezeit bis zum Vitrifikationspunkt von $t_{\text{vitr.}} = 40,7$ min.

Der Speichermodulverlauf $G'(t)$ steigt weiter bis zu einem stabilen Niveau an und erreicht nach 120 Minuten Aushärtezeit einen Wert von $G'_{120 \text{ min}} = 643$ MPa. Dieser Wert liegt geringfügig unter den aus anderen Belastungsmodi ermittelten Werten.

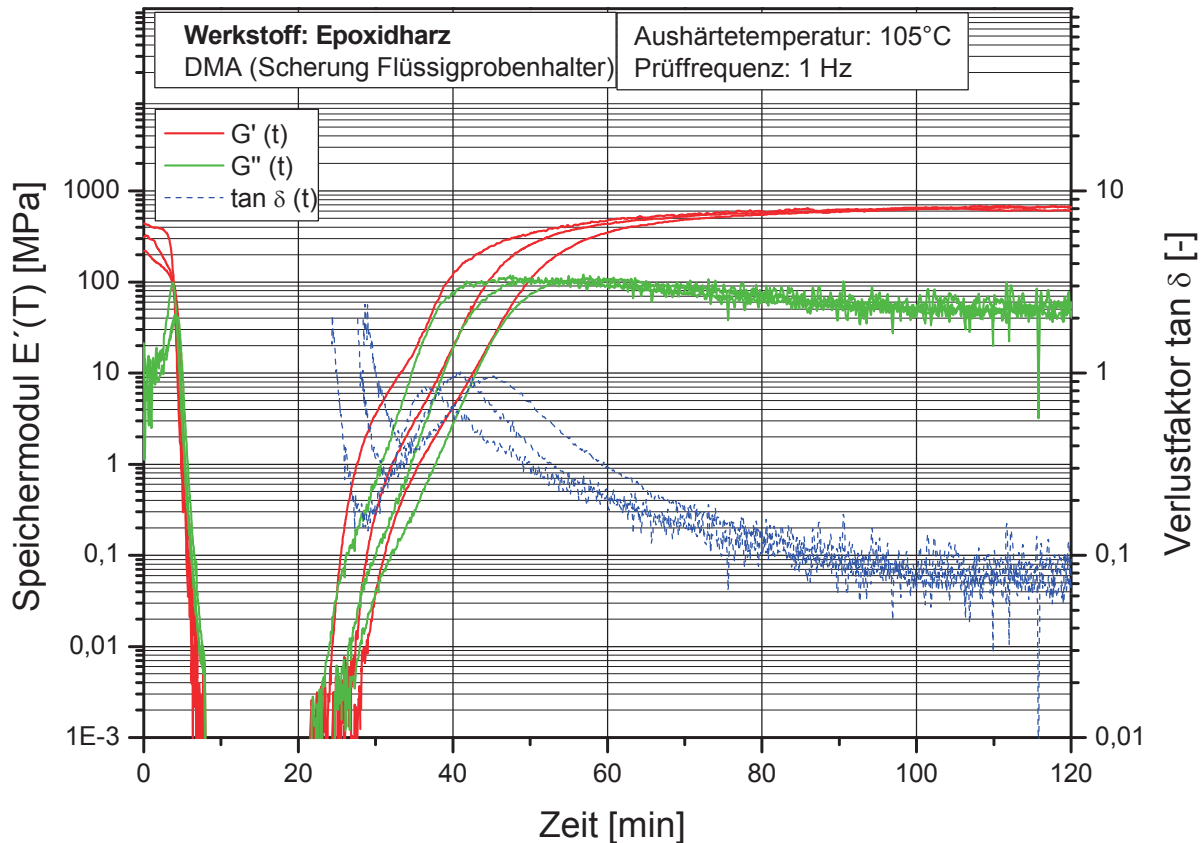


Abb. 4.8: Aushärtekurven bei einer isothermen Aushärtetemperatur von 105 °C für drei Messdurchgänge unter dynamischer Scherbeanspruchung bei Verwendung eines Flüssigprobenhalters (Knapp, 2009).

Während eine Untersuchung des Härtingsfortschritts durchführbar und eine Aufnahme der Aushärtekurve gut reproduzierbar messbar ist, kann eine anschließende thermo-mechanische Charakterisierung des ausgehärteten Zustandes nicht realisiert werden. Sobald der Prüfkörper auf Tieftemperatur gekühlt wird löst sich dieser von der Einspannvorrichtung, die Momenteinleitung bricht ab und die für eine Messung notwendige Deformation kann nicht mehr in den Prüfkörper eingebracht werden (Knapp, 2009).

Tabelle 4.7: Aushärtungsrelevante Kennwerte während des Aushärtevorganges bei einer Aushärtetemperatur von 105 °C unter dynamischer Schubbeanspruchung (Flüssigprobenhalter) (Knapp, 2009).

Prüfkörper	G'_{120} [MPa]	t_{Gel} [min]	$t_{vitr.}$ [min]
PK01	668	25,0	44,8
PK02	661	28,1	40,5
PK03	601	30,0	36,8
Mittelwert	643	27,7	40,7
Standardabw.	36,8	2,5	4,0

4.6 Vergleich der unterschiedlichen dynamischen Versuche

In diesem Abschnitt werden die thermo-mechanischen Kennwertverläufe unter Zug-, 3-Punkt-Biege- und Torsionsbelastung vergleichend dargestellt. Abb. 4.9 zeigt repräsentative Speichermodulverläufe $G'(T)$ für diese Beanspruchungsmodi. Im Bereich zwischen -80 und -20 °C ist im Biegeversuch der Glasübergangsbereich der Elastomerkomponente ersichtlich, während die Versuche unter Zug- und Torsion keinen deutlich erkennbaren Stufenabfall in diesem Bereich aufweisen. Im Bereich vor dem Glasübergangsbereich des Epoxidharzsystems weisen Zug- und Biegemodus einen ähnlichen Verlauf auf, während im Torsionsmodus ein Schubmodul gemessen wird und ein nach Glg. 4.1 und einer Querkontraktionszahl von $\mu = 0,42$ entsprechend niedrigerer Verlauf deutlich wird. Unter Zugbelastung ergibt sich eine Glasübergangstemperatur gemessen am Onset des Modulabfalls von 120 °C, der Biegeversuch liefert eine Temperatur von 119 °C und aus dem Torsionsversuch folgt eine niedrigere Glasübergangstemperatur von 112 °C.

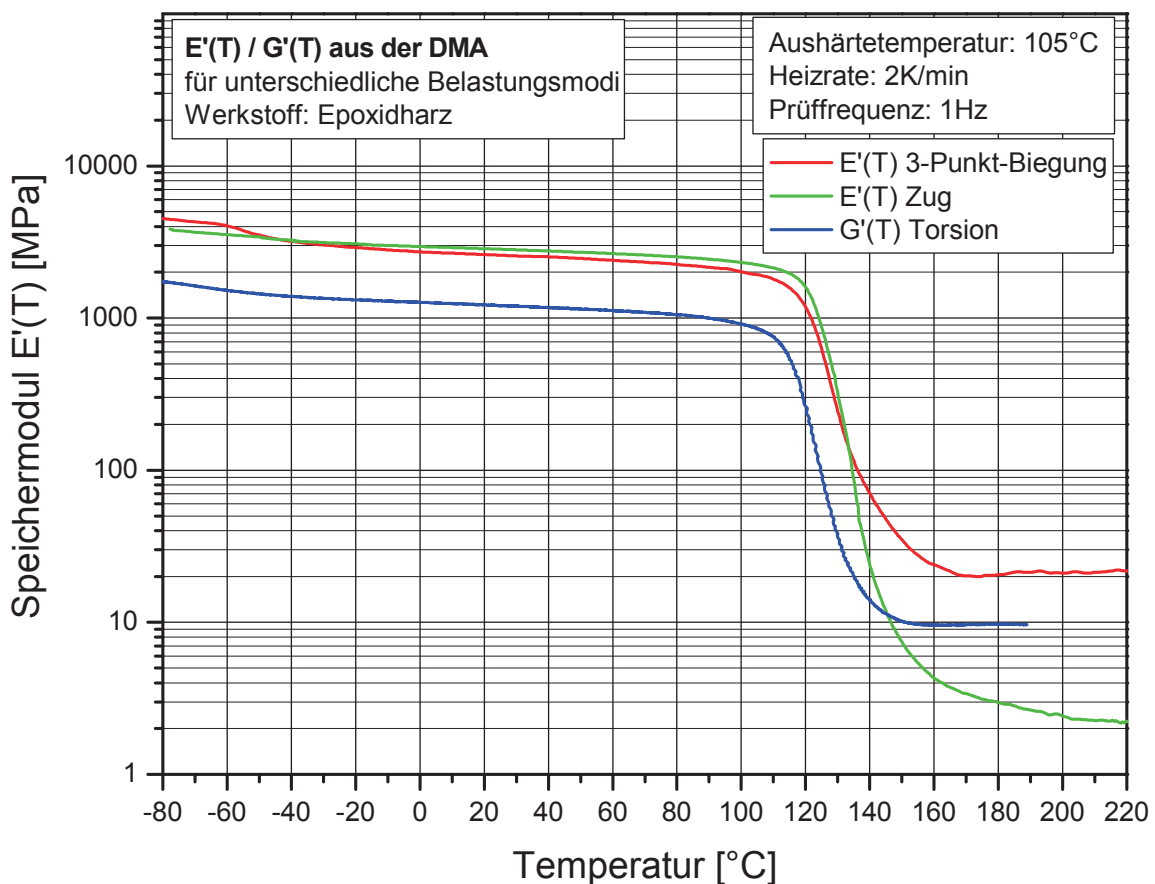


Abb. 4.9: Speichermodulverlauf $G'(T)$ unter unterschiedlichen Belastungsarten für ein bei 105 °C ausgehärtetes Harzsystem.

Der Unterschied in der Glasübergangsermittlung kann durch die unterschiedliche Temperaturmessung in den verschiedenen Prüfgeräten erklärt werden (siehe auch Abschnitte 3.3 bis 3.5). Nach dem Glasübergangsbereich, im entropieelastischen Bereich zeigen sich in den Verläufen Unterschiede. Während sich unter dynamischer Biege- und Torsionsbelastung ein konstanter Modul von ca. 20 MPa bzw. 10 MPa einstellt, fällt im Zugmodus der Modul zwar flacher aber weiterhin annähernd linear ab. Sowohl ein Einfluss des Glasübergangs als auch experimentell bedingte Faktoren durch Veränderung der Prüfkörpergeometrie mit fortschreitender Erweichung werden als Gründe dafür vermutet.

In der anschließenden Abb. 4.10 ist der Speichermodul-Verlauf unter Schubsbeanspruchung aus den Platte-Platte-Scherversuchen im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem Torsionsmodus und aus den Zugversuchen dargestellt. Die Zugmodulwerte $E'(T)$ aus dem Zugversuch wurden nach Glg. 4.1 auf den Schubmodul $G'(T)$ mit einer Querkontraktionszahl von $\mu = 0,42$ für das verwendete Epoxidharzsystem umgerechnet.

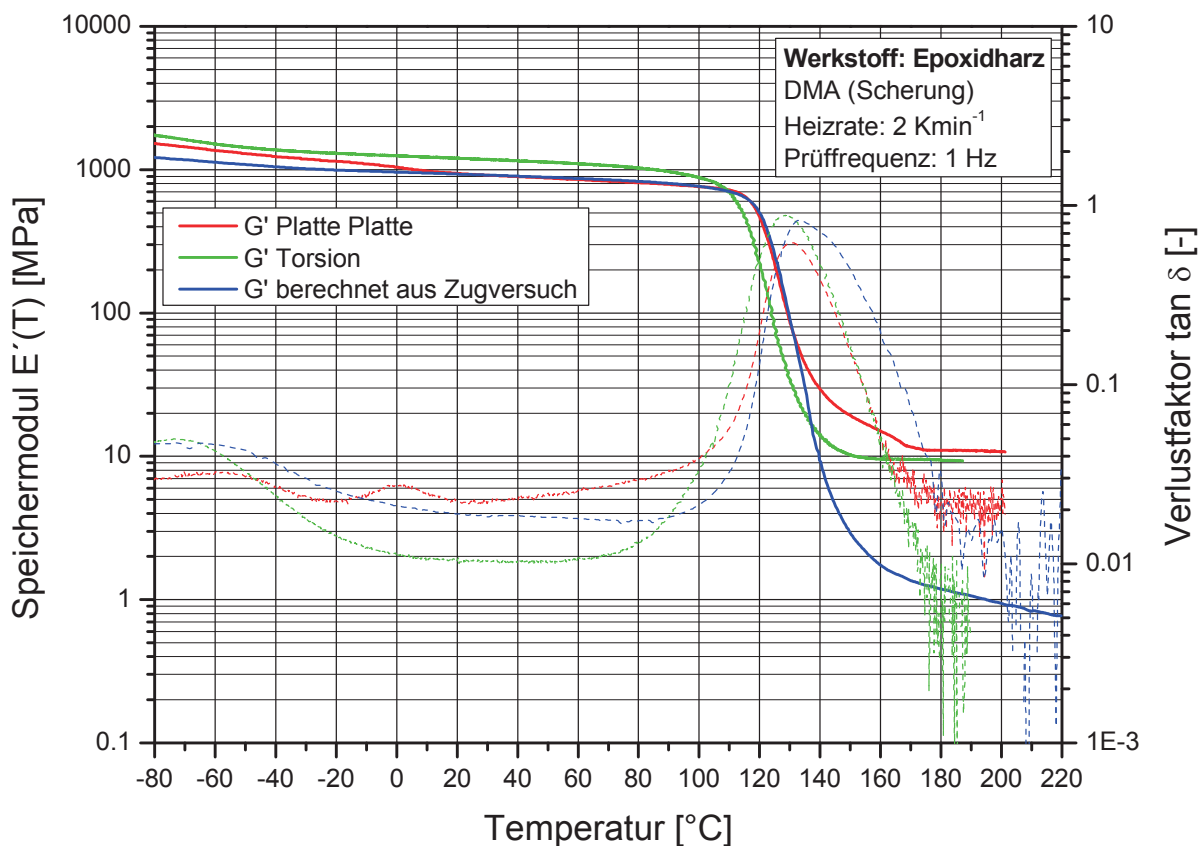


Abb. 4.10: Thermo-mechanische Kennwertverläufe $G'(T)$ und $\tan \delta(T)$ unter Schubbeanspruchung bei Verwendung einer Platte-Platte-Schervorrichtung im Vergleich mit den Ergebnissen aus dynamischen Torsion- und Zugversuchen.

Im Vergleich mit den aus dem dynamischen Zugversuch berechneten theoretischen Modulwerten weisen die Schubmodulwerte aus den Platte-Platte-Scherversuchen bis 0 °C einen höheren Modul, bedingt durch die Vereisung des Prüfkörpers auf. Dannach stimmen die Werte bis zum Glasübergangsbereich sehr gut mit den theoretischen Werten überein. Nach dem Glasübergangsbereich liefern die Zugversuche ein deutlich niedrigeres Modulniveau, was vermutlich auf eine veränderte Querkontraktionszahl im entropieelastischen Bereich des verwendeten Epoxidharzsystems zurückzuführen ist. Die Glasübergangstemperatur stimmt mit 118 °C unter torsionaler Scherung verglichen mit 119 °C unter Zugbelastung gut überein.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das thermo-mechanische Werkstoffverhalten eines Standard-Epoxidharzes unter verschiedenen dynamischen Beanspruchungsformen mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) zu untersuchen und hinsichtlich Aussagekraft und Reproduzierbarkeit der verwendeten DMA-Prüfmethoden zu bewerten. Zu untersuchen waren sowohl das Aushärtungsverhalten als auch die thermo-mechanischen Eigenschaften im ausgehärteten Zustand des Epoxidharzes.

Für den ausgehärteten Zustand zeigt der Vergleich der verwendeten Prüfmethoden, dass experimentell bedingt unter Zug- und Torsionsbeanspruchung die am besten reproduzierbaren Ergebnisfunktionen in Form der Verläufe für den dynamischen Speichermodul $E'(T)$ bzw. $G'(T)$ sowie den mechanischen Verlustfaktor $\tan \delta(T)$ zu erzielen sind. Während unter Torsionsbelastung durchgehend sehr niedrige Standardabweichungen für die ermittelten Modulwerte von max. 24 MPa im untersuchten Temperaturbereich von -80 bis 200 °C zu finden sind, zeigen die Ergebnisse unter 3-Punkt-Biegebeanspruchung lediglich im Bereich der Raumtemperatur eine ähnliche Streubreite von ca. 40 MPa. Im Tieftemperaturbereich betragen die Standardabweichungen hingegen bis zu 205 MPa bei einem zugehörigen Modul von 3795 MPa bei -60 °C, vor allem bedingt durch die vergleichsweise instabile Prüfkörperpositionierung und stärkere Beeinflussung durch Fehler in der Prüfkörperherstellung in der 3-Punkt-Biegevorrichtung.

Bezüglich der Glasübergangstemperatur konnte generell eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse aus den verschiedenen DMA-Prüfmethoden gefunden werden. Während im dynamischen Zugversuch eine Glasübergangstemperatur als Maximum des mech. Verlustfaktors von 133 °C bei einer Standardabweichung von $0,3$ °C bestimmt wurde, lag der entsprechende Wert für die dynamischen Torsionsversuche bei 129 °C mit einer Standardabweichung von $0,6$ °C.

Für die Charakterisierung des Aushärtungsverhaltens des Epoxidharzes konnte insbesondere unter Verwendung einer Platte-Platte-Schervorrichtung im dynamischen Torsionsmodus ein aussagekräftiges und gut reproduzierbares Ergebnis erzielt werden. Die thermo-mechanische Charakterisierung des Härtingsfortschrittes sowie die Bestimmung der entsprechenden Kenngrößen wie Gelpunkt und Härtingsdauer sind mit der entwickelten DMA-Methode gut

durchführbar. Weiters bietet diese Methode die Möglichkeit, das gehärtete Epoxidharz ohne Prüfkörperwechsel in einem Messdurchgang thermo-mechanisch zu charakterisieren. Konkret wurden die DMA-Messungen im Temperaturbereich von -80 bis 200 °C fortgesetzt, wobei die resultierenden Kennwertverläufe für den dyn. Schubmodul $G'(T)$ sowie für den mechanischen Verlustfaktor $\tan \delta(T)$ eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen entsprechender Standardmessungen unter Torsionsbeanspruchung ergaben.

6 LITERATUR

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

Cheng, S., Wunderlich, B. (1988), „Thermal analysis of thermoplastic polymers“, *Thermochimica Acta*, Volume 134, Pages 161-166

Ehrenstein, G.W.; Bittmann, E. (1997). „DUROPLASTE: Aushärtung – Prüfung – Eigenschaften“, Hanser, München, D.

Ehrenstein, G.W. (2006). „Faserverbund-Kunststoffe“, Hanser, München, D.

Ehrenstein, G.W. (2003). „Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen“, 2. Auflage, Hanser, München, D.

Eyerer, P.; Elsner, P., Hirth, T., (2008), „Polymer Engineering: Technologien und Praxis“, Springer, Berlin, D

Flaggl E., (2005), „Einfluss der Aushärtungsbedingungen auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften eines Epoxidharz - Matrixwerkstoffes für die Verbundanwendungen“, Studienarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Franck, A. (2006). „Kunststoff – Kompendium“, Vogel Verlag und Druck, Würzburg, D

Hellerich W., Harsch G., Haenle S. (2004). „Werkstoff-Führer Kunststoffe, Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte“, 9.Auflage, Hanser, München, D.

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

Guttmann, P., (2009), „Optimierung der Temperaturmessung in der dynamisch mechanischen Analyse“, Bachelorarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Holst, M. (2001), "Reaktionsschwindung von Epoxidharz-Systemen", Dissertation, Deutsches Kunststoff-Institut, Technische Universität Darmstadt, D.

Karpf, R. (2008), „Optimierung der dynamisch-mechanischen Analysemethoden (DMA) für ungesättigte Polyesterharze“, Bachelorarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Knapp, G. (2009) „Charakterisierung des Härungsverhaltens von Epoxidharzen in der dynamisch mechanischen Analyse (DMA)“, Bachelorarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Lang, R.W.; Stutz, H., Heym, M.; Nissen, D. (1986). „Die Angewandte Makromolekulare Chemie“, 145/16, p. 267-321.

Lang, R. W. (2001), „Physik und Werkstoffkunde der Kunststoffe“, Vorlesungs-Skriptum, Institut für Werkstoffkunde und -prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Leps, G. (1992) in „Handbuch der Kunststoffe“ (Schmiedel, H., Hrsg), 53-80, Hanser, München, D.

Lohse, F. (1988) in „Kunststoff Handbuch 10 Duroplaste“, (Wobken, W., Hrsg), 103-123, Hanser, München, D.

METTLER TOLEDO (2002), „STAR^e.System DMA/SDTA861^e Bedienungsanleitung“, CH.

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

Rheometrics, Inc. (1990), „operational manual“, Piscataway, NJ, USA

Rösler, J., Harders, H., Bäker, M. (2008), „Mechanisches Verhalten der Werkstoffe“ 3. Auflage, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, D.

Saechtling, H.; Baur, E.; Brinkmann, S.; Osswald, T.A.; Schmachtenberg, E.; Pabst F. (2001), „Saechtling Kunststoff-Taschenbuch“, 28. Ausgabe, Hanser, München, D.

Schmiedel H. (1992) „Handbuch der Kunststoffprüfung“, Hanser, München, D.

Schürmann, H. (2007). „Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden“, Springer, Berlin Heidelberg, D.

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

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

Wacker, M., Trawiel, P., Ehrenstein, G. W. (2007). "Härtung von Reaktionsharzen - Time-Temperature-Transition-Diagramm", Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen-Tennenlohe, D.

Wenzel, Mirko (2005). „Spannungsbildung und Relaxationsverhalten bei der Aushärtung von Epoxidharzen“, Dissertation, Deutsches Kunststoff-Institut, technische Universität Darmstadt, D.

Wohlfahrt, M.; Pilz, G.; Lang, R.W. (2005). „Einfluss des Aushärtegrades auf wesentliche Werkstoffeigenschaften eines Epoxidharz – Matrixwerkstoffes“, 15. Symposium: Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, (Gemeinschaftsausschuss Verbundwerkstoffe, Hrsg.), pp. 199-204, Kassel, D.