

Mechanische Eigenschaften von Epoxidharz-Faserverbundwerkstoffen in Abhängigkeit vom Aushärtungsgrad

MASTERARBEIT

von

Robert Karpf

erstellt an der

Polymer Competence Center Leoben GmbH

eingereicht am

Lehrstuhl für

Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
an der Montanuniversität Leoben



Betreuung: Dipl.-Ing. Dr. Gerald Pilz

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

Leoben, Mai 2012

MASTERARBEIT

für Herrn Robert Karpf, BSc

Thema: Mechanische Eigenschaften von Epoxidharz-Faserverbundwerkstoffen in Abhängigkeit vom Aushärtungsgrad

Aufgabenstellung:

Die Wirtschaftlichkeit der Herstellung von Strukturbauteile aus faserverstärkten Verbundwerkstoffen mit duromeren Matrixharzen wird vor allem durch die Prozessparameter v.a. Härtingszeiten und Temperaturen maßgebend bestimmt. Für eine entsprechende Optimierung der Härtingsbedingungen, die oftmals mit einer Reduzierung des Aushärtungsgrades der Duromer-Matrix einhergeht, sind immer auch die für die Anwendung erforderlichen Werkstoffeigenschaften sicherzustellen.

Ziel der Masterarbeit ist es, unter Verwendung eines Standard-Hochleistungsverbundwerkstoffes (UD-kohlenstofffaserverstärktes Epoxidharz), die Abhängigkeit maßgebender thermo-mechanischer und bruchmechanischer Schlüsseigenschaften vom Aushärtungsgrad des Werkstoffes zu charakterisieren. Für eine nähere Untersuchung der Bedeutung der Polymermatrix für die Verbundwerkstoffeigenschaften sind entsprechende Prüfungen sowohl auf Reinharz- als auch auf Laminalebene durchzuführen. Darüber hinaus ist der Einfluss der Feuchteaufnahme auf die Werkstoffeigenschaften zu untersuchen.

Alle Ergebnisse der Untersuchungen sind in schriftlicher Form darzulegen und eingehend zu diskutieren.

Leoben, 2012-05-11

(Dr. G. 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.

Leoben, Juni 2012

Robert Jochen Karpf

DANKSAGUNG

Zu Beginn möchte ich dem Vorstand des Lehrstuhles für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe (WPK) an der Montanuniversität Leoben, Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pinter für Durchsicht und Begutachtung meiner Masterarbeit danken.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei meinem Betreuer Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pilz, der stets ein offenes Ohr für meine Anliegen hatte, außerordentlich viel Geduld mit mir hatte, und mir beim wissenschaftlichen Arbeiten immer mit einem konstruktiven Wort zur Seite stand.

Weiters möchte ich mich bei Dipl.-Ing. Dr. mont. Markus Wolfahrt für die wertvollen Informationen über Epoxidharze, bei Jürgen Föttinger für die Prüfkörperherstellung und Werner Lindner für seine Hilfestellungen vor allem bei den oftmals notwendigen Umbauten an den Prüfmaschinen bedanken.

Danke auch an Dipl.-Ing. Herwig Thiel. Er war mir mit seinem Wissen über die Instron Prüfmaschinen mehrmals eine Hilfe.

Der Firma Isovolta AG (Werndorf, A) danke ich für die zur Verfügung gestellten Laminatplatten.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern Ingrid und Ewald für ihr Vertrauen und die Ermöglichung meines Bildungsweges bedanken. Sie ließen mich stets meinen eigenen Weg gehen, unterstützen mich seit meiner Kindheit bei meiner kostspieligen Leidenschaft, dem Mountainbiken, waren bei zwei schweren Verletzungen an meiner Seite, und bewiesen eine unendliche Geduld mit mir.

Die vorliegende Masterarbeit wurde im COMET-Projekt „Optimization of Resin Formulations for Advanced Polymer Matrix Composites for Commercial Applications“ (Projekt-Nr.: 1.09) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben und der ISOVOLTA AG und der Fischer Advanced Composite Components AG (FACC AG) erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

KURZFASSUNG

Hochleistungsverbundwerkstoffe haben sich in den letzten Jahrzehnten einen festen Platz als Konstruktionswerkstoffe in höchst beanspruchten Anwendungsbereichen erobert. Die Wirtschaftlichkeit der Herstellung von derartigen faserverstärkten Verbundwerkstoffen wird vor allem durch die Optimierung der Härtingsbedingungen der duromeren Matrix beeinflusst, wobei gleichzeitig die erforderlichen mechanischen Eigenschaften sicherzustellen sind.

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung thermo-mechanischer und bruchmechanischer Schlüsseleigenschaften eines unidirektionalen kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzes in Abhängigkeit vom Aushärtungsgrad, wobei der untersuchte Aushärtungsbereich von 80 bis 95 % Umsatz reichte. Das Prüfprogramm bestand aus dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) und bruchmechanischen Untersuchungen sowohl auf Reinharz- als auch auf Laminebene im trockenen und feuchten Werkstoffzustand. Ergänzend wurde die Druckfestigkeit am Laminat untersucht.

Das Reinharz zeigte analog zum Laminat eine tendenzielle Zunahme des Sättigungsfeuchtegehalts von ca. 2,6 auf 2,8 m-% mit steigendem Aushärtungsgrad, wobei die Sättigungsfeuchtegehalte des Laminates rund 60% unter den entsprechenden Werten des Reinharzes lagen. Hinsichtlich des thermo-mechanischen Werkstoffverhaltens konnte für beide Werkstoffe (Laminat und Reinharz) eine Verschiebung der Glasübergangstemperaturen von ca. 115 °C auf 170 °C mit zunehmendem Aushärtungsgrad festgestellt werden. Weiters wurde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen auf Reinharzebene ein gradueller Abfall der E-Modulwerte des Laminats im Glaszustand sowohl für den Trocken- als auch für den Feuchtzustand mit zunehmendem Aushärtungsgrad ermittelt. Parallel dazu zeigte sich im Rahmen der bruchmechanischen Untersuchungen zumindest ein tendenzieller umsatzabhängiger Anstieg der Risszähigkeiten auf Reinharz- und Laminebene. Diese Eigenschaftsänderungen mit zunehmendem Aushärtungsgrad sind möglicherweise auf eine tendenziell zunehmende molekulare Beweglichkeit im freien Volumen der Epoxidharzmatrix bei Verbrauch niedermolekularer Formulierungsbestandteile zurückzuführen. Die Gegenüberstellung der Laminatdruckfestigkeit mit dem aus der DMA ermittelten Reinharzmodul im Trockenzustand zeigte einen signifikanten Einfluss der Matrixsteifigkeit, wobei sowohl die E-Modulwerte des Reinharzes als auch der Druckfestigkeiten des Laminates mit steigendem Aushärtungsgrad abfallen.

ABSTRACT

Within the last decades advanced composite materials gained increasing importance for high performance structural applications. The efficient and economic production of such composite parts is mainly influenced by the processing time and the corresponding curing optimization of the thermoset matrix material.

The objective of this master thesis was to characterize thermo-mechanical and fracture mechanical properties of an unidirectional carbon-fiber-reinforced epoxy resin as a function of curing degree. The test program included dynamic mechanical analysis (DMA) and fracture mechanics tests on both neat resin and laminate level in dry and wet material conditions. In addition, the compressive strength was determined for the corresponding laminates. Both, neat resins and the laminates showed a trend in increasing the moisture content from approx. 2.6 to 2.8 m-% with increasing curing degree. The moisture content of the laminates in saturated state was about 60 % lower compared to the neat resin. With regard to the thermo-mechanical properties of both materials (neat resin and laminate) a shift of the glass transition temperatures from approx. 115 °C to 170 °C with increasing degree of cure had been observed. In good accordance with the results on the neat resin level a gradual decrease of the laminate storage modulus values in the glassy state was found in dry and wet conditions with an increasing degree of cure. Regarding the fracture mechanical behavior for both the laminate as well as for the neat resin at least a trend towards higher values for the critical energy release rate G_{IC} with increasing curing degree could be determined. These property changes with increasing curing degree may be the result of a trend for a higher molecular mobility within the free volume of the epoxy matrix with the loss of the resin's low molecular weight components. The comparison of the laminate's compressive behavior with the neat resin's storage modulus showed a significant influence of the matrix stiffness on the compressive strength of the composite, both decreasing with increasing curing degree.

INHALTSVERZEICHNIS

AUFGABENBLATT	II
DANKSAGUNG	IV
KURZFASSUNG.....	V
ABSTRACT.....	VI
INHALTSVERZEICHNIS.....	VII
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	1
2 GRUNDLAGEN	3
2.1 Aufbau und mechanische Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen	3
2.2 Thermo-mechanische Eigenschaften auf Reinharz- und Laminebene.....	9
2.3 Bruchmechanische Eigenschaften auf Reinharz- und Laminebene	11
2.4 Feuchteaufnahmeverhalten von faserverstärkten Epoxidharzen	14
3 EXPERIMENTELLES	16
3.1 Werkstoffe, Werkstoffzustände und Nomenklatur	16
3.2 Herstellung der Reinharzplatten	18
3.3 Prüfprogramm	19
3.4 Differential-Thermokalorimetrie (DSC).....	21
3.5 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA).....	27
3.6 Bruchmechanische Untersuchungen.....	29
3.6.1 Prüfmethode für Reinharze.....	29
3.6.2 Prüfmethode für Laminatwerkstoffe	31
3.7 Monotoner Druckversuch	33
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	36
4.1 Feuchteaufnahmeverhalten.....	36
4.2 Thermo-mechanische Eigenschaften	37
4.3 Bruchmechanische Eigenschaften	43
4.4 Druckfestigkeit auf Laminebene	47
5 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	49
6 LITERATUR.....	52
7 ANHANG	57

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Hochleistungsverbundwerkstoffe haben sich aufgrund ihres hohen spezifischen Eigenschaftspotentials in den letzten Jahrzehnten einen festen Platz als Konstruktionswerkstoffe in höchst beanspruchten Anwendungsbereichen erobert. Sie vereinen die Vorteile hoher Steifigkeit und hoher Festigkeit bei gleichzeitig geringer Dichte, hervorragende Eigenschaften, die neben Korrosionsbeständigkeit, hoher Formstabilität sowie sehr gutem Dämpfungsverhalten für die rasche Verbreitung dieser Werkstoffe beigetragen haben (Lang et al., 1986, Lücke 1997, Schürmann 2005). Anwendungsgebiete für Hochleistungsverbundwerkstoffe finden sich beispielsweise in der Luft- und Raumfahrt, in der Automobilindustrie oder im Sportartikelbereich.

Trotz ihrer hervorragenden Eigenschaften blieb der Großserieneinsatz von Verbundwerkstoffen bislang beschränkt. Dies liegt unter anderem daran, dass die zur Verfügung stehenden Fertigungsverfahren in erster Linie nur für kleine bis mittlere Stückzahlen geeignet sind, was sich in weiterer Folge in hochpreisigen Bauteilen auswirkt. Die Voraussetzung für eine kostengünstige Serienfertigung liegt in der Optimierung des Verarbeitungsprozesses. Vor allem die Prozessparameter Härtingszeit und Temperatur sind hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit bei der Herstellung von Strukturbauteilen von faserverstärkten Verbundwerkstoffen mit duromeren Matrixharzen maßgebend. Nachdem Optimierungen der Härtingsbedingungen oftmals mit einer Reduzierung des Aushärtungsgrades der Polymermatrix einhergehen, sind die Aushärtungszeiten ein zentrales Thema bei der Verarbeitung von Laminatwerkstoffen, wobei gleichzeitig das erforderliche Eigenschaftsniveau der Faserverbundwerkstoffe zu gewährleisten ist. Die Kenntnis wie sich die Eigenschaften mit abnehmendem Aushärtungsgrad verändern bzw. ab wann etwaige Zulassungsgrenzen unterschritten werden, ist von wesentlicher Bedeutung. In diesem Zusammenhang stellt beispielsweise die Glasübergangstemperatur, von deren Lage die thermischen Einsatzgrenzen bestimmt werden, einen maßgebenden Schlüsselkennwert dar, der mit zunehmendem Aushärtungsgrad des Laminatwerkstoffs kontinuierlich ansteigt.

Die Verwendung eines effizienten polymerwissenschaftlich fundierten Prüfkonzepts für die zeit- und kostenintensive Charakterisierung und Optimierung neuer Hochleistungsverbundwerkstoffe mit einer Polymermatrix für spezifische Anwendungen ist hinsichtlich sicherheitsrelevanter Anforderungen ein wichtiger Faktor für den weiteren

Erfolg dieser Werkstoffe. Viele einflussbestimmende Eigenschaften der Faserverbundwerkstoffe wie Druckfestigkeit, Ermüdungsverhalten und Schadenstoleranz sind in hohem Maße auch von den Polymermatrix- Eigenschaften abhängig. Wesentliches Element einer effizienten Werkstoffcharakterisierung ist es, die erforderlichen Anwendungseigenschaften der Faserverbundwerkstoffe auf wenige charakteristische Kennwerte („Schlüsselkennwerte“) zu reduzieren und durch Korrelation mit entsprechenden Reinarzeigenschaften den Einfluss der Polymermatrix auf das Verhalten des Gesamtverbundes zu charakterisieren (Lang, 2000; Lang, 2005).

Diese sogenannten „Schlüsseleigenschaften“ (s. Abb. 1.1) sind in erster Linie sowohl matrixdominierte thermo-mechanische als auch bruchmechanische Eigenschaften der Faserverbundwerkstoffe.

Anwendungs- Eigenschaften (Laminatenebene)	Duromer-Matrix Eigenschaften (Harzebene)	Prüfmethodik
Druckfestigkeit	Modulwerte $E'(T)$ Glasübergangstemperatur T_g	Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)
Interlaminares Risswachstum Schadenstoleranz	Risszähigkeit K_{IC} Energiefreisetzungsrate G_{IC}	monotone Bruchmechanische Untersuchungen (monotone Zugbelastung)

Abb. 1.1: Maßgebende Anwendungseigenschaften („Schlüsseleigenschaften“) und entsprechende Prüfmethodik

Ziel der Masterarbeit war es die Abhängigkeit dieser Schlüsseleigenschaften vom Aushärtungsgrad sowie vom Feuchtegehalt der Matrix und in weiterer Folge die entsprechenden Auswirkungen auf das Laminatverhalten zu untersuchen. Unter Verwendung eines Standard-Hochleistungsverbundwerkstoffes (UD-kohlenstofffaserverstärktes Epoxidharz) galt es, die Abhängigkeit von Glasübergangstemperatur, Elastizitätsmodul und Risszähigkeiten vom Härungsgrad im Umsatzbereich von 80 bis 95 % zu charakterisieren. Darüber hinaus war der Einfluss von Feuchteaufnahme auf

die Werkstoffeigenschaften zu untersuchen, wobei die Untersuchungen sowohl im Trocken- als auch im Sättigungsfeuchtzustand der Werkstoffe durchgeführt wurden. Für eine nähere Untersuchung der Bedeutung der Polymermatrix für die Verbundwerkstoffeigenschaften waren entsprechende Prüfungen sowohl auf Reinharz- als auch auf Laminalebene durchzuführen, wobei ergänzend die Druckfestigkeit des Laminates bestimmt wurde.

2 GRUNDLAGEN

2.1 Aufbau und mechanische Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen

Der Begriff Faserverbundwerkstoffe umfasst eine Werkstoffklasse, der das Wirkprinzip der Verbundkonstruktion zugrunde liegt: „Verschiedene Materialien in einer Weise zu kombinieren, dass sich Synergieeffekte und verbesserte Eigenschaften ergeben, die die Einzelkomponenten für sich nicht erzielen können.“ Verstärkende Fasern übernehmen die auftretenden mechanischen Belastungen, während die Matrix als Bettungsmasse die Fasern in der vorgegeben Position fixiert, sie bei Druckbeanspruchung stützt und stabilisiert, und auch vor Umwelteinflüssen und Schäden beim Hantieren schützt. Die Grenzschicht zwischen den beiden Komponenten muss dabei eine ausreichende Verbindung sicherstellen, um die angreifenden Kräfte wirksam von der Matrix in die Fasern zu übertragen (Schürmann 2005, Ehrenstein 2006).

Unter Hochleistungs-Faserverbundwerkstoffen versteht man üblicherweise zumeist Verbunde aus hochfesten Endlos-Fasern und einem Kunststoff als Matrix. Diese Werkstoffe weisen dabei ein ausgeprägtes anisotropes Werkstoffverhalten auf. Je nachdem, ob die Belastung in Faserrichtung, senkrecht zur Faserrichtung oder in einem beliebigen Winkel erfolgt, ergibt sich eine unterschiedliche Verstärkungswirkung. Unidirektionale (UD)-Schichten besitzen den höchsten Grad an Anisotropie, da sie in Faserrichtung die höchsten und quer dazu die niedrigsten Festigkeiten und Steifigkeiten aufweisen. Zur Verdeutlichung der Anisotropie sind die Spannungs- und Dehnungsverläufe unter Längs- und Querbeanspruchung schematisch in Abb. 2.1 dargestellt (Lang et al, 1986). Zusätzlich veranschaulicht ist die Schubbeanspruchung τ_{xy} , die auftritt wenn die äußere Belastung von der parallelen oder senkrechten

Faserrichtung abweicht. Die höchsten erreichbaren Eigenschaften treten mit Unidirektional-Verstärkung (UD) auf, wobei schon bei geringen Winkelabweichungen von der 0°-Ausrichtung in der Faserausrichtung und/oder Beanspruchung signifikante Einbußen in den mechanischen Eigenschaften resultieren (Abb. 2.2).

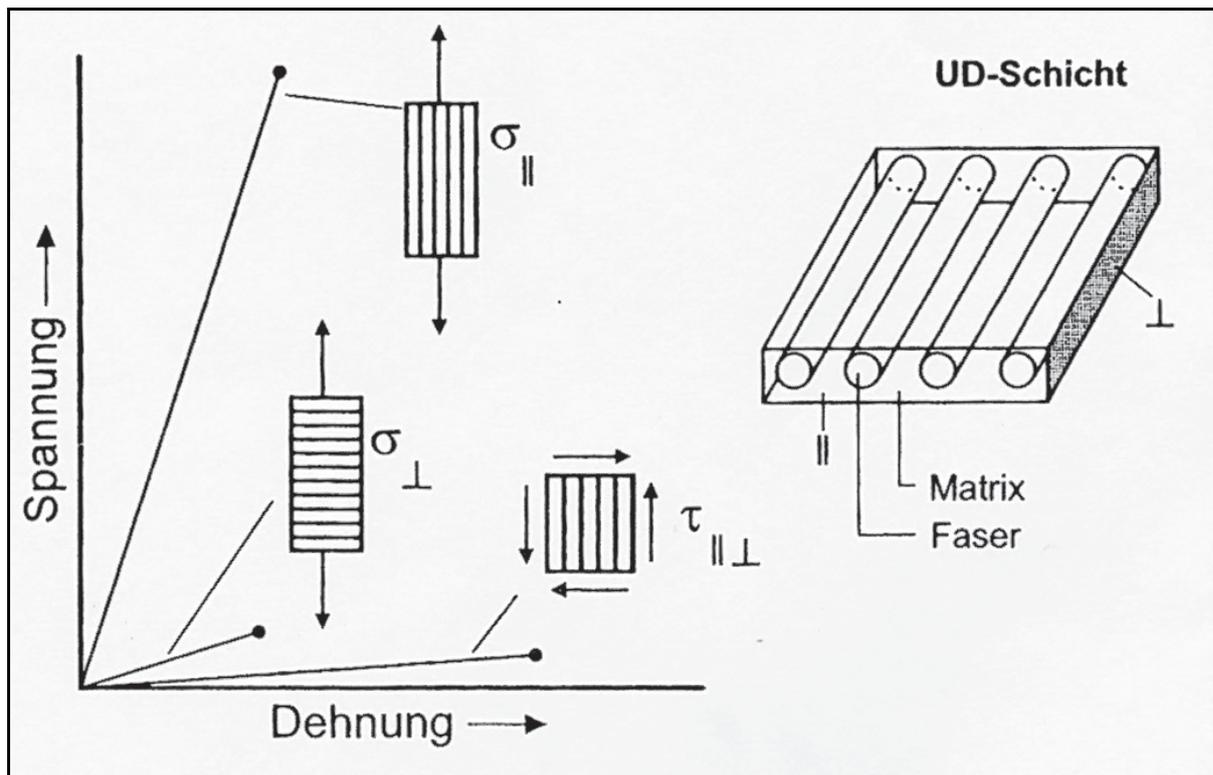


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Spannungs-Dehnungsverhaltens von UD-Laminaten unter Längsbeanspruchung, Querbeanspruchung und Schubbeanspruchung (Lang, 1986).

Die wichtigste Klasse der Faserverbundwerkstoffe sind ohne Zweifel die kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharze, die als sogenannte Hochleistungs-Verbundwerkstoffe herausragende mechanische Eigenschaften bei vergleichsweise geringem spezifischem Gewicht aufweisen. Diese Verbunde können in ihren Eigenschaften über eine breite Variation der Einsatzstoffe Matrixharz, Endlosfaserverstärkung und Haftvermittler entsprechend ihres späteren Anwendungsprofils eingestellt werden.

Kohlenstofffasern sind unter den Verstärkungsfasern wohl diejenigen mit den herausragendsten Eigenschaften. Sie sind sehr leicht, verfügen über hohe Festigkeiten und extrem hohe Elastizitätsmodulwerte bis weit über 500.000 MPa bis zu Temperaturen

von 2500 °C, sind außerordentlich korrosionsbeständig, elektrisch leitend, gelten als dauerschwingfest und zeigen auch eine hervorragende Biokompatibilität mit menschlichem Gewebe und Knochen (Schürmann, 2005). Je nach Herstellverfahren (Donnet et al., 1998) gibt es verschiedene Kohlenstofffasertypen wobei die mechanisch relevanten Eigenschaften Festigkeit und Steifigkeit über weite Bereiche eingestellt werden können.

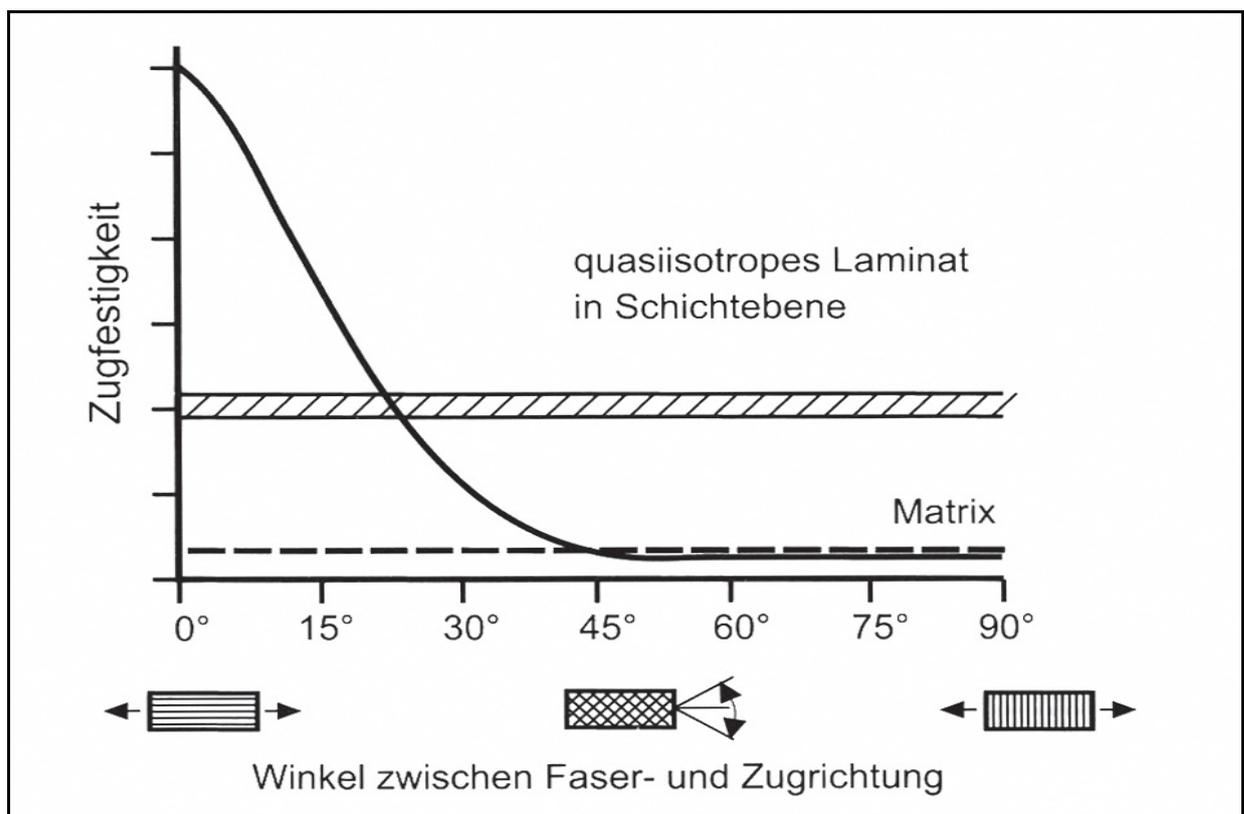


Abb 2.2: Abhängigkeit der Zugfestigkeit von Winkelverbunden von der Faserorientierung im Vergleich zur Festigkeit quasiisotroper Laminats und zur Matrixfestigkeit (Lang 1986).

Die Hauptparameter für eine Unterscheidung der Kohlenstofffasern sind die Orientierung der Ausgangsfaser und die Höhe der Endglühtemperatur beim Herstellen. In Schutzgasatmosphäre und bei Temperaturen zwischen 1200-1500 °C entstehen hochfeste Fasern mit Zugfestigkeiten bis zu 4500 MPa bei Modulwerten von 245.000 MPa, oberhalb von 2.000 °C Hochmodulfasern mit geringeren Zugfestigkeiten um 2.500 MPa bei Modulwerten bis zu 400.000 MPa und bei Temperaturen bis

3.000 °C Ultrahochmodulfasern mit bis zu 800.000 MPa, allerdings mit geringeren Zugfestigkeiten von rund 2.000 MPa. Mit dem Elastizitätsmodul steigt auch die Dichte. Neben den mechanischen Eigenschaften wird auch die Oberflächenaktivität und damit die spätere Haftung im Verbund durch diese Parameter beeinflusst (Moser, 1992).

In einem Faserverbundwerkstoff werden beinahe sämtliche Eigenschaften wie Dichte, Steifigkeits- und Festigkeitswerte, Schlagzähigkeiten und bruchmechanische Kennwerte entscheidend vom verwendeten Matrixsystem beeinflusst, daher ist besonderes Augenmerk auf die Auswahl einer geeigneten Matrix zu legen. In Hochleistungsverbunden kommen als Matrixsysteme in der Regel Duroplaste in Form von niedermolekularen Reaktionsharzen zum Einsatz. Sie sind niedrigviskos, leicht zu verarbeiten und erhalten ihre Grundeigenschaften meist durch eine thermisch initiierte chemische Härtingsreaktion, wobei Harz und Härter räumlich engmaschig zu hochmolekularen Stoffen vernetzen. Duroplaste zählen morphologisch zu den amorphen Kunststoffen (Ehrenstein und Bittmann, 1997).

In modernen Hochleistungsverbundwerkstoffen mit Kohlenstofffaserverstärkung werden fast ausschließlich Epoxid (EP)-Harze als Matrixmaterial eingesetzt. Die meisten handelsüblichen Harzsysteme basieren auf Epoxiden wie Bisphenol A, die mit geeigneten Härtern wie polyfunktionellen Aminen, Phenolen, Säureanhydriden usw. durch Polyaddition aushärten (Abb. 2.3). Die Vernetzungsreaktion verläuft meist stark exotherm (Ehrenstein 2006).

Epoxidharze zeichnen sich durch eine mit 2-5% vergleichsweise niedrige Volumenschwindung aus, wodurch sehr maßgenaue Teile gefertigt werden können. Aufgrund dieser geringen Schwindungseigenheiten und mit der hervorragenden Faser-Matrix-Haftung werden sehr gute Ermüdungsfestigkeiten erreicht. Sie besitzen eine relativ hohe Wärmeformbeständigkeit mit typischen HDT-Werten (Heat Distortion Temperature) von 115 °C und zeigen vor allem bei dynamischer Beanspruchung sehr gute mechanische Eigenschaften, wobei letztere durch die tendenziell hohe Feuchtigkeitsaufnahme von bis zu 10 % allerdings negativ beeinflusst werden. Weiters sind deutlich höhere Kosten im Gegensatz zu anderen Reaktionsharzen und die Gefahr der Hautsensibilisierung und gelegentliche allergische Reaktionen vor allem durch EP-Flüssigharze als Nachteile zu nennen (Schürmann, 2005).

Epoxidharze als Vertreter der Duroplaste zeigen wie Kunststoffe im Allgemeinen ein viskoelastisches Werkstoffverhalten, d.h. deren mechanische Eigenschaften sind in hohem Maße zeit- und temperaturabhängig. Die Temperatureinsatzgrenzen der Epoxidharzsysteme, die kurzfristig 250 °C erreichen können, bestimmen auch den Einsatztemperaturbereich der entsprechenden Verbundwerkstoffe.

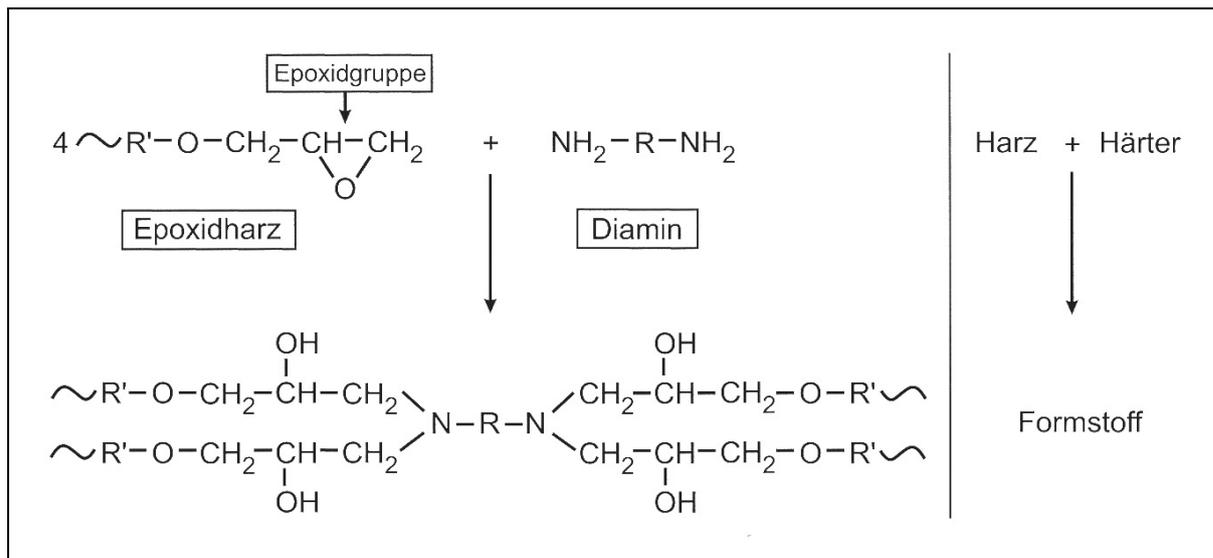


Abb. 2.3: Polyadditionsreaktion zwischen Epoxidharz und einem Diamin als Härter (Ehrenstein 2006).

Hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit bei der Herstellung von faserverstärkten Strukturbauteilen wird zur Prozessoptimierung häufig der Aushärtungsgrad reduziert, wobei der Kenntnis über dessen Einfluss auf die performance-kritischen Eigenschaften besondere Bedeutung zukommt. Die Glasübergangstemperaturen und damit in weiterer Folge die thermischen Einsatzgrenzen hängen entscheidend vom Aushärtungsgrad der Matrix ab. Die Abhängigkeit der Speichermodulwerte vom Aushärtungsgrad beeinflusst die mechanische Belastbarkeit, insbesondere die Druckfestigkeit des Laminats wird entscheidend von der Steifigkeit der Matrix bestimmt. Mit Hinblick auf die Druckfestigkeit als performance-kritische Eigenschaft von Laminaten besteht die wesentliche Aufgabe der Matrix darin, die Fasern gegen Ausknicken abzustützen. In qualitativer Übereinstimmung mit theoretischen Modellen zeigen experimentelle Untersuchungen, dass die Stützwirkung umso besser ist je höher die Steifigkeit der Matrix ist (Agarwal und Broutman, 1980; Lang et al., 1986). Aufgrund der starken Ab-

nahme des Elastizitätsmoduls und somit auch der Stützwirkung der Matrix im Glasübergangsbereich ergibt sich die Forderung nach einer Glasübergangstemperatur, die oberhalb der maximalen Einsatztemperatur liegen muss. Die generelle Abhängigkeit der Druckfestigkeit von UD- Laminaten vom E-Modul des entsprechenden Matrixwerkstoffes ist in Abb. 2.4 dargestellt (Lang et al. 1986).

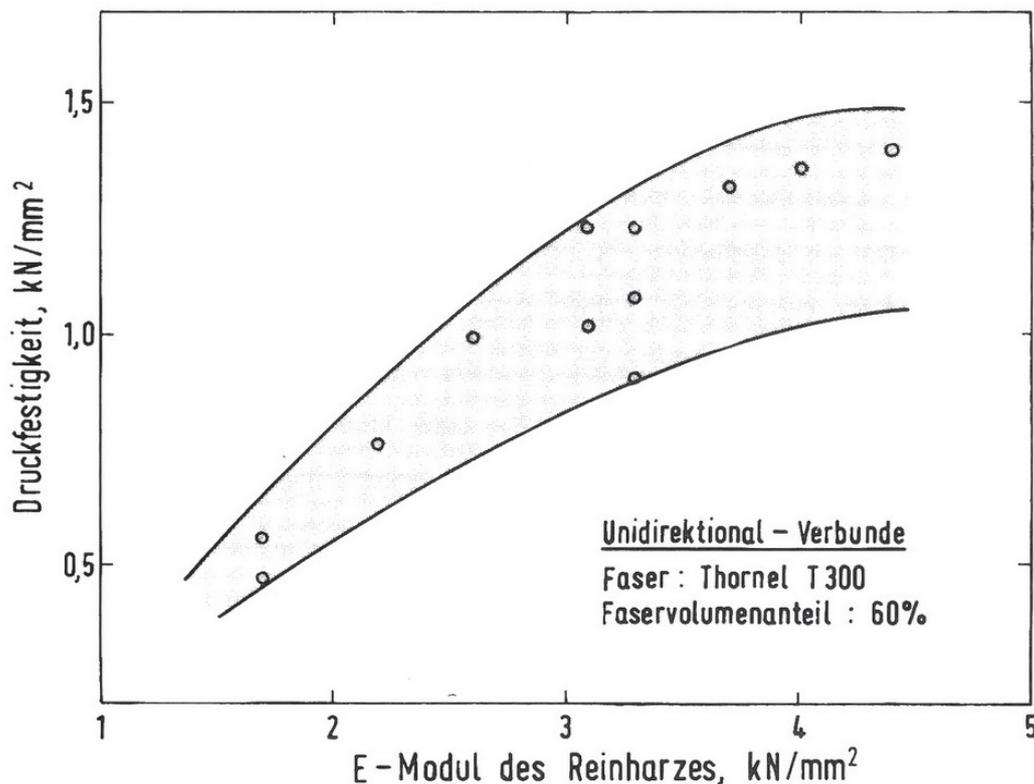


Abb. 2.4: Einfluss des Matrix-Elastizitätsmoduls auf die Druckfestigkeit von UD-Laminaten (Lang et al., 1986).

Neben den unmittelbaren Faser- und Matrixeigenschaften kommt der Grenzfläche besondere Bedeutung zu. Verbundwerkstoffe können ihr Eigenschaftsprofil nur dann optimal ausnutzen, wenn die auftretenden Kräfte unter der Voraussetzung einer guten Faser/Matrix - Haftung in die Fasern eingeleitet werden können. Zahlreiche Untersuchungen dokumentieren die Einflüsse der Grenzschicht auf wesentliche Eigenschaften von Faserverbunden wie Steifigkeiten, Festigkeiten und Zähigkeiten (Shih, 1987; Afaghi-Khatibi et al., 2001; Zhou, et al., 1993).

2.2 Thermo-mechanische Eigenschaften auf Reinharz- und Laminatenebene

Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) wird zur Bestimmung thermo-mechanischer Kennwertfunktionen, insbesondere des Elastizitätsmoduls sowie des mechanischen Verlustfaktors in Abhängigkeit von der Temperatur verwendet und stellt eine grundlegende Methode zur mechanischen Basischarakterisierung von Werkstoffen dar. Einsatzrelevante Werkstoffeigenschaften wie Speichermodulverläufe (E' -Modul) im Einsatztemperaturbereich sowie die Lage der Glasübergangstemperatur T_g sind mit DMA-Untersuchungen bestimmbar. Zudem können Informationen über physikalische und chemische Alterungsvorgänge, Vernetzungsdichte, Härtingsgrade von Duromeren, etc. gewonnen werden (Wunderlich und Cheng, 1988). Das Messprinzip der DMA besteht im Wesentlichen aus einer periodischen, meist sinusförmigen Belastung eines Prüfkörpers innerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches, wobei in der Regel mit erzwungenen Schwingungen außerhalb der Resonanz (nicht-resonant) gearbeitet wird (Ehrenstein, 2003).

Das thermo-mechanische Verhalten von Polymeren lässt sich durch den temperaturabhängigen E' -Modulverlauf (mech. Speicheranteil des komplexen dynamischen E^* -Moduls) darstellen (s. Abb. 2.5). Bei Temperaturen unterhalb des Glasübergangsbereiches befindet sich der Werkstoff im Glaszustand und liegt als harter, spröd-elastischer Körper vor. Bei Erreichen der Glasübergangstemperatur werden längere Abschnitte der Molekülketten zwischen den permanenten Vernetzungspunkten beweglich, und der Kunststoff geht vom energieelastischen in den entropieelastischen Zustand über. Das Durchlaufen des Glasübergangs führt zu enormen Änderungen der mechanischen Eigenschaften. Die Speichermodulwerte fallen signifikant ab. Darüber hinaus sind die thermo-mechanischen Eigenschaften von faserverstärkten Epoxidharzen von Parametern wie Fasereigenschaften und Faserorientierung abhängig. Die unidirektionale Verstärkung mit Kohlenstofffasern führt zu einem massiven Anstieg der dynamischen Modulwerte und kann auch eine tendenzielle Erhöhung der Glasübergangstemperaturen bewirken. Diese Verschiebung zu höheren Werten hin ist auf die geringere Mobilität der Polymerketten durch die Anwesenheit der Fasern zurückzuführen (Scheme et al., 1997; George et al., 1996).

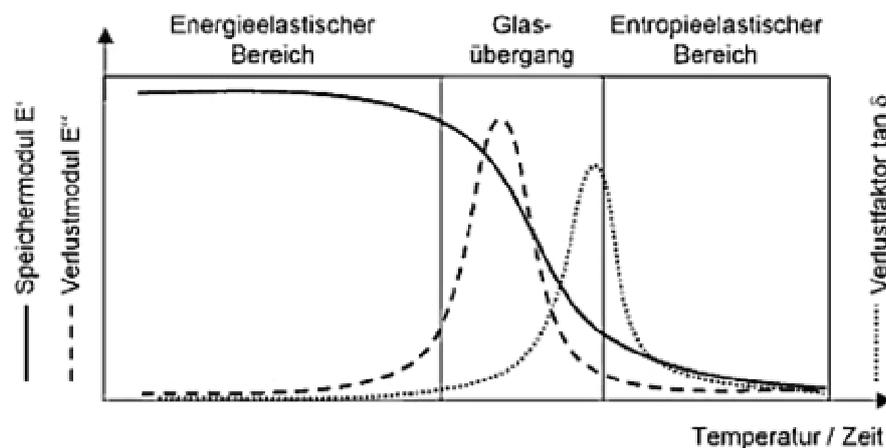


Abb. 2.5: Schematischer Verlauf des Speichermoduls E' , des Verlustmoduls E'' und des mechanischen Verlustfaktors ($\tan \delta$), alle in logarithmischer Auftragung bei einer Frequenz von 1 Hz, als Funktion der Temperatur für ein vernetztes Polymer (Montes de Oca, 2003).

Kohlenstofffaserverstärkte Epoxidharze erreichen im energieelastischen Bereich durchaus Speichermodulwerte von über 10^5 MPa und liegen nach dem Glasübergang 1 - 2 Zehnerpotenzen niedriger, während Reinharze von typischen Speichermodulwerten im Glaszustand von 3.500 MPa auf nur 10 MPa einbrechen können. Typische Glasübergangstemperaturen liegen bei 120 °C, hängen aber erheblich vom Aushärtungsgrad des Epoxidharzes ab (s. Abb. 2.6). Geringer ausgehärtete Harze weisen gegenüber dem vollständig gehärteten Werkstoffzustand niedrigere T_g -Werte auf (Grellmann und Seidler, 1998). Da die Glasübergangstemperatur ein direktes Maß für die Segmentbeweglichkeit in amorphen Polymeren ist, reagiert sie relativ empfindlich auf die geringer werdende Anzahl der Vernetzungsstellen im Polymer vor allem bei höheren Aushärtungsgraden (Ehrenstein, 2006). Der Aushärtungsgrad der duromeren Matrix wirkt sich neben der Glasübergangstemperatur auch auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Lamine aus. Entgegen den Erwartungen wird in der Literatur vor allem bei hohen Aushärtungsgraden >75% von einem Abfall der dynamischen Modulwerte von Epoxidharzen berichtet (Vendetti et al, 1995). Es wird vermutet, dass das für die molekulare Beweglichkeit im Glaszustand erforderliche freie Volumen im niedrigen Aushärtzustand durch nicht reagierende Substanzen teilweise eingenommen wird, wobei sich diese niedermolekularen Bestandteile mit fortschreitender Netzwerkbildung

reduzieren und somit mehr freies Volumen mit zunehmenden Aushärtungsgrad existiert. Eine eindeutige Klärung dieser Vorgänge, die zum Anstieg des freien Volumens mit zunehmendem Aushärtungsgrad und in weiterer Folge zu einer Abnahme des dynamischen Speichermoduls führen, ist noch ausständig. Die Auswirkung hinsichtlich der umsatzabhängigen Speichermodulwerte für faserverstärkte Epoxidharze wurde in der Literatur bis dato ebenfalls sehr wenig untersucht. Nachdem die freien Volumeneffekte ausschließlich in der polymeren Matrix auftreten, lassen sich ähnliche Ergebnisse erwarten, wobei jedoch aufgrund der steifigkeitsgebenden Faserwirkung von einem abgeschwächten Auftreten dieses Effektes auszugehen ist.

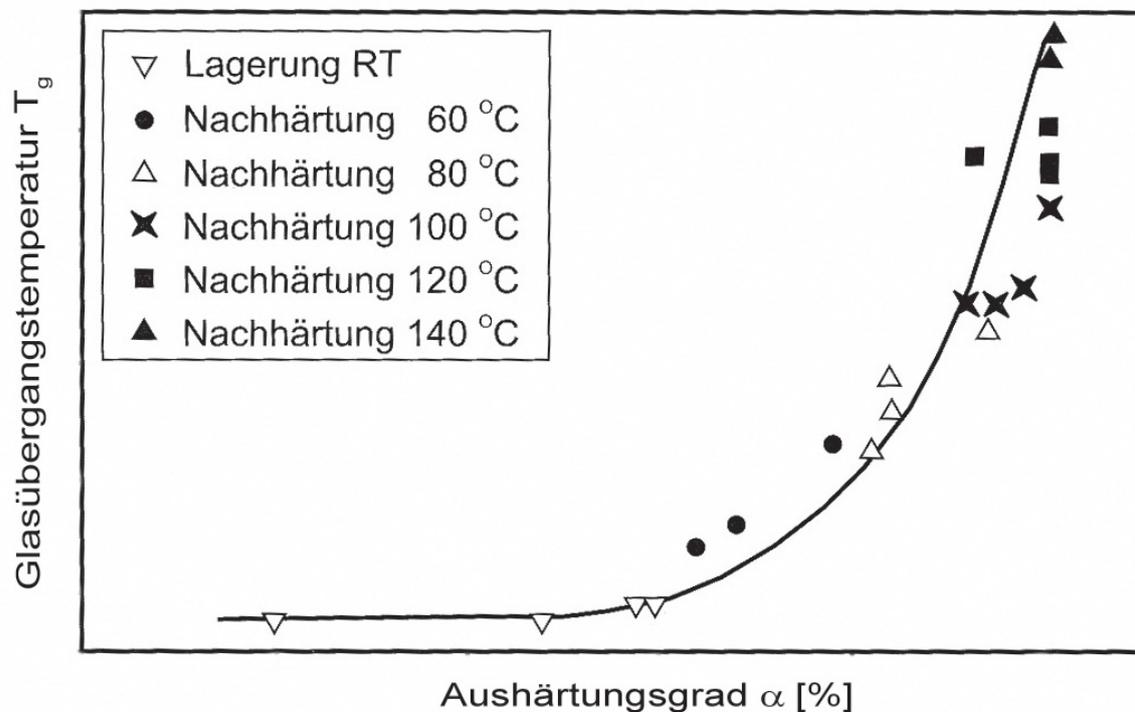


Abb. 2.6: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Aushärtungsgrad für ein Epoxidharz (Ehrenstein, 2006).

2.3 Bruchmechanische Eigenschaften auf Reinharz- und Laminalebene

Neben den thermo-mechanischen Eigenschaften sind es vor allem auch die bruchmechanischen Eigenschaften, die als Schlüsselkennwerte ein zentrales Element der Werkstoffcharakterisierung und -optimierung darstellen. Insbesondere die aus den monotonen bruchmechanischen Untersuchungen hervorgehenden Kennwerte wie

Risszähigkeit K_{IC} und Energiefreisetzungsrate G_{IC} sind im Hinblick auf eine effiziente Werkstoffcharakterisierung maßgebende Schlüsselkennwerte.

Das Bruchverhalten von Epoxidharzen wird vorwiegend durch die Vernetzungsdichte beeinflusst, so bewirkt eine Zunahme der Vernetzungsstellen eine Abnahme der Zähigkeit und demzufolge auch kleinere Werte der kritischen Energiefreisetzungsrate. (Retting und Laun, 1991; Retting, 1991; Lang, 2002). Epoxidharze verfügen trotz ihrer guten mechanischen Eigenschaften über eine relative geringe Bruchzähigkeit. Zur Beschreibung von Rissinitiierungs- und Risswachstumsvorgängen in unverstärkten Epoxidharzen wird in der Regel der Ansatz der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM) genutzt. Nachdem Duroplaste zu sprödem Bruchverhalten tendieren, ist die wesentliche Forderung für die Anwendung der LEBM insofern erfüllt, als bei Epoxidharzen die vor der Rissspitze gebildete plastische Zone im Vergleich zu den Geometrieabmessungen klein bleibt. Für eine ausführliche Darstellung der umfangreichen Aspekte der LEBM sei an dieser Stelle an die Literatur verwiesen. (Hahn, 1976; Hertzberg, 1983; Williams, 1989; Anderson, 1995).

Als Parameter für die Beschreibung der Belastungssituation an der Rissspitze dient primär der Spannungsintensitätsfaktor K . Der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} ist unter der Bedingung des ebenen Dehnungszustandes durch den Beginn der instabilen Ausbreitung eines zunächst ruhenden Risses beim Erreichen eines kritischen Wertes definiert. Dieser K_{IC} -Wert, auch als Riss- oder Bruchzähigkeit bezeichnet, ist eine Materialkonstante und unabhängig von der Prüfkörpergröße und -geometrie (Schmiedel, 1992; Anderson, 1995; Retting und Laun, 1991).

Für die Charakterisierung des Risswachstums wird häufig die energetische Betrachtungsweise als ein Ansatz der LEBM herangezogen. Ausgangspunkt ist dabei die verrichtete Arbeit, die als elastische Energie im Material gespeichert wird. Erreicht die aufgebrachte Kraft dabei einen kritischen Wert (Abb. 2.7), der zum Bruch führt, so ist zur Bildung einer neuen Rissoberfläche im Material weitere Energie notwendig. Die Energiefreisetzungsrate G stellt die vom elastischen Spannungsfeld des Prüfkörpers bereitgestellte Energie dar. Überschreitet G einen kritischen Wert G_{IC} (kritische Energiefreisetzungsrate) so breitet sich der Riss aus (Crawford, 1987; Pascault et al., 2002).

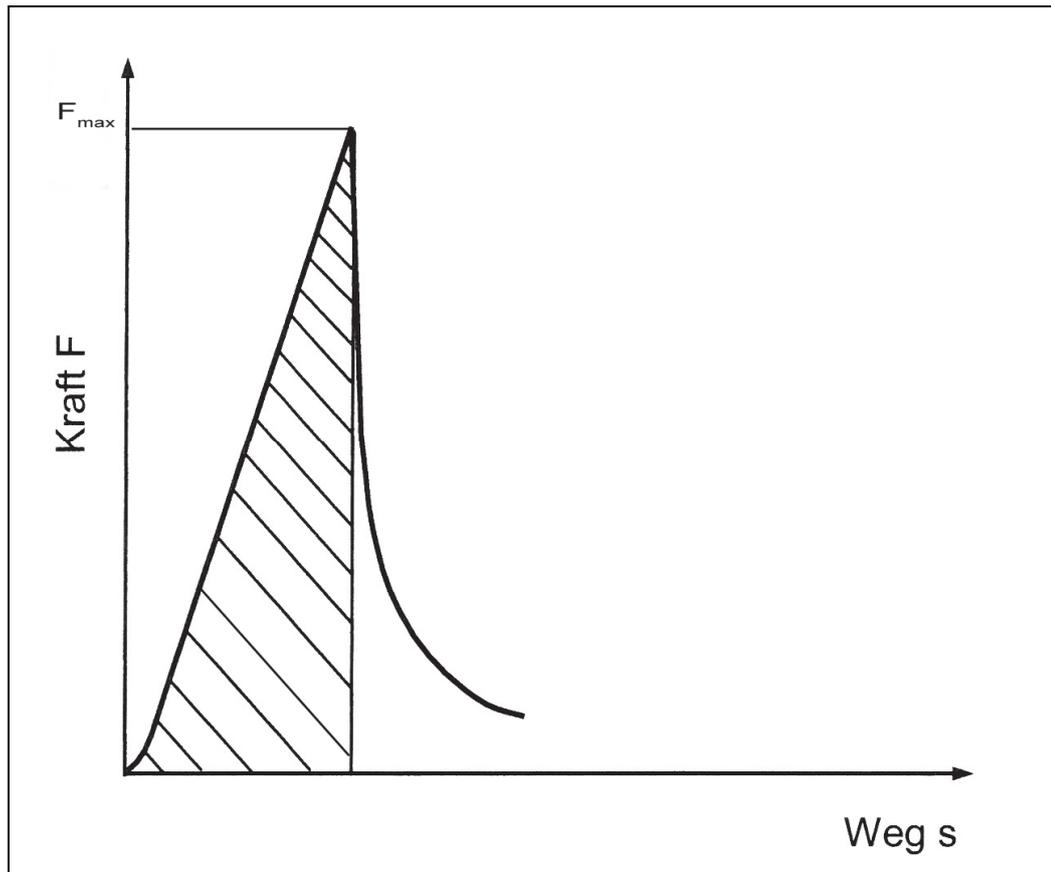


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Kraft/Deformations-Verhalten zur Bestimmung der Rissinitiierungsenergie.

Beide Betrachtungsweisen - die über die Energie und über die Kraft - sind im linearen Fall gleichwertig und ihre kritischen Werte ineinander umrechenbar, da Elastizitätsmodul, Bruchspannung und Bruchenergie im linearen Fall nicht unabhängig voneinander sind (Hahn, 1976; Grellmann und Seidler, 1998; Pascault et al., 2002). Die Auswertemethodik ist in Abschnitt 3.6 näher ausgeführt.

Bereits bei Schlagbeanspruchungen eines Laminats mit relativ geringer Energie treten Schädigungsmechanismen ein, die zu Delaminationen zwischen den Lagen führen und in hohen Druckfestigkeitsverlusten resultieren. Daher sind für die Erfassung des Werkstoffverhaltens hinsichtlich des Delaminationswiderstandes und Schadetoleranzen bruchmechanische Untersuchungen am Laminat erforderlich. Die in solchen Versuchen ermittelte kritische Energiefreisetzungsrates entspricht dabei dem Energiebetrag, der beim Delaminationswachstum je neu geschaffener Bruchflächeneinheit aufgewendet werden muss.

Bereits die Bestimmung der Risszähigkeit des Matrixharzes lässt Rückschlüsse auf die Laminatzähigkeit zu (Abb. 2.8). Wie die Gegenüberstellung der interlaminaren Risszähigkeit (kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC}) mit den Risszähigkeiten der entsprechenden Reinharze zeigt, ergibt sich mit zunehmender Matrixzähigkeit ein Anstieg der Risszähigkeit des Laminats. Aus dem Diagramm geht hervor, dass einerseits unabhängig vom Fasertyp die Risszähigkeit zunimmt und andererseits die Verbesserung der Laminatzähigkeit von den Standardkohlenstofffasern über hochfeste Kohlenstofffasern zu Glasfasern unter anderem auf die steigende Flexibilität der Verstärkungsfasern zurückzuführen ist (Lang et al., 1986).

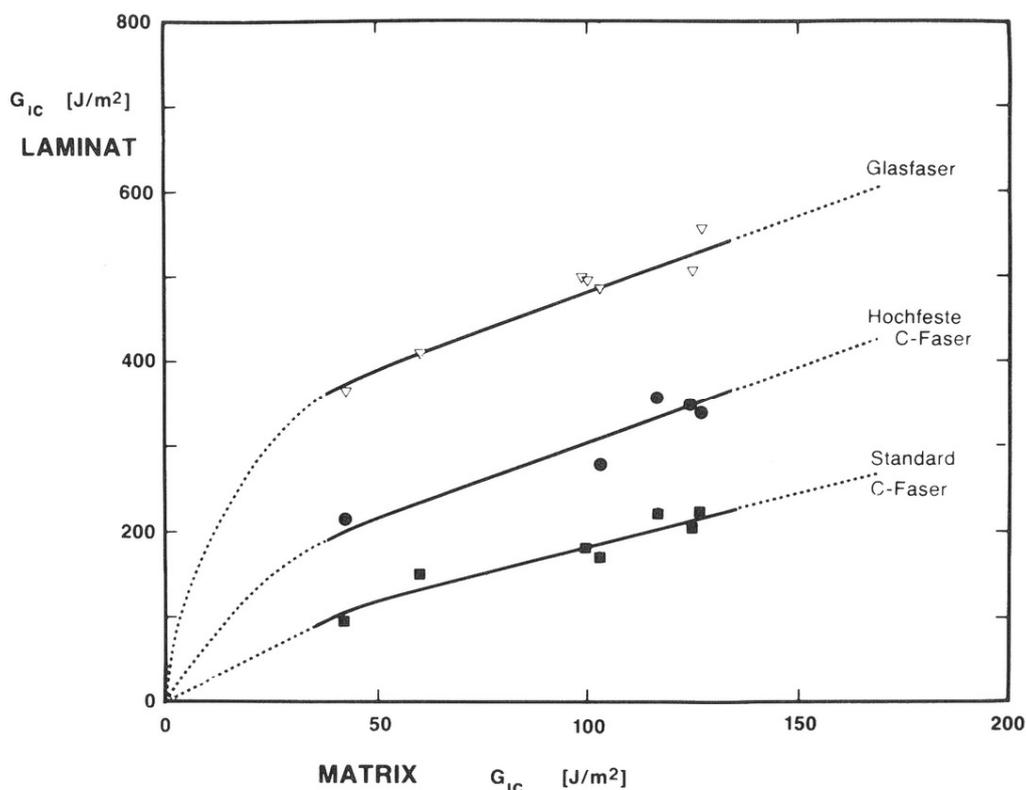


Abb. 2.8: Einfluss der Matrixzähigkeit und des Fasertyps auf die interlaminare Risszähigkeit von UD-Laminaten (Lang et al., 1986).

2.4 Feuchteaufnahmeverhalten von faserverstärkten Epoxidharzen

Für die Anwendungseigenschaften duromerer Matrixwerkstoffe für Verbundwerkstoffanwendungen ist u. a. die Feuchtigkeitsaufnahme ein maßgebender Einflussfaktor für das Eigenschaftsprofil der Harzwerkstoffe. Der Feuchtigkeitsgehalt führt

häufig zu einer signifikanten Veränderung anwendungsrelevanter Werkstoffeigenschaften.

Hinsichtlich der Feuchteaufnahme des Reinharzes selbst ist die Präsenz von stark polaren Hydroxylgruppen, die zu einer ausgeprägten Polymer-Wasser-Affinität führen, von Bedeutung (Nogueira et al., 2001; Buehler und Seferis et al., 1999). Während die massenbezogenen Feuchtegehalte (m-%) für Epoxidharze von 2 m-% bis 10 m-% (Bandion, 2007; Pascault et al., 2002; Kaelble et al., 1988) reichen, liegen die Werte für Faserverbundwerkstoffe mit einem Bereich von 0,5 m % bis 2 m % (Smith, 2001; Pomis et al., 1995; Weitsman, 1994) deutlich darunter. Diese geringeren massenbezogenen Feuchtegehalte sind darauf zurückzuführen, dass Kohlenstofffasern praktisch keine Feuchtigkeit aufnehmen. Folglich werden faserdominierte Eigenschaften wie Zugfestigkeiten und Steifigkeiten nur geringfügig von der Feuchte beeinflusst, wohingegen das hygroskopische Verhalten des Epoxidharzes zu wesentlichen Änderungen der matrixdominierten Eigenschaften wie Glasübergangstemperaturen oder Schlagzähigkeiten des Laminats führt. Die Glasübergangstemperaturen verschieben sich um bis zu 70 °C zu niedrigeren Temperaturen hin (Vanlandingham et al., 1999), ein Umstand, der hinsichtlich der thermischen Einsatzgrenzen beachtet werden muss. Grund für diese Verschiebung ist eine erhöhte Segmentbeweglichkeit im Polymernetzwerk, vergleichbar mit einem Weichmachereffekt. Zwar steigen mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt Bruchdehnungen und Risszähigkeiten (Baschek et al., 1998), jedoch bewirkt die aufgenommene Feuchte einen Abfall des Speichermoduls des Reinharzes und in weiterer Folge deutlich geringere Druckfestigkeiten des Laminats. Schädigungen der Faser-Matrix Grenzfläche und Quellungsvorgänge durch das Wasser führen zu Eigenspannungen und zur Ablösung der Faser von der Matrix (Walter und Ashbee, 1982; Weitsman, 1991; Buehler und Seferis, 2000). Andererseits kann im Glaszustand die eingeschränkte Beweglichkeit der kurzen Kettensegmente durch den Feuchtigkeitsgehalt zu einem höheren Speichermodulniveau führen als im Trockenzustand (Antiplastifizierungseffekt) (Colombini et al., 2002).

Die Bestimmung der thermo-mechanischen und bruchmechanischen Schlüsselkennwerte E' -Modul, Glasübergangstemperatur und Risszähigkeit erfolgte daher im

Rahmen dieser Arbeit sowohl im Trocken- als auch im definierten Feuchtzustand der Werkstoffe.

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Werkstoffe, Werkstoffzustände und Nomenklatur

Das Epoxidharzsystem wurde als Einzelkomponenten eines Bisphenol A Epoxidgrundharzes, eines aromatischen Diaminhärters und eines Beschleunigers zur Verfügung gestellt, demnach war für die Herstellung von reaktiven Reinharzmischungen die Abmischung der gelieferten Einzelkomponenten erforderlich (s. Abschnitt 3.2). Für den Erhalt unterschiedlicher Aushärtungsgrade wurde zunächst in einer Vorhärtungsstufe mit niedrigen Härtungstemperaturen und/oder kurzen Vorhärtungszeiten ein Ausgangshärtungszustand von geringem Umsatz hergestellt. Durch geeignete Nachhärtungsstufen wurden schrittweise 2 höhere Aushärtungsgrade bis zum vollständig ausgehärteten Zustand erreicht. Die Bestimmung der jeweiligen Aushärtungsgrade für die Reinharze erfolgte mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC), und ist unter Abschnitt 3.4 näher ausgeführt. Zur Herstellung der Laminat wurden die Härtungsparameter entsprechend variiert, um vergleichbare Aushärtegrade zum Reinharz zu erhalten. Die Methodik zur Bestimmung der Laminat-Aushärtungsgrade ist ebenfalls in Abschnitt 3.4 dargestellt.

Die Werkstoffcharakterisierung erfolgte an einem Laminat bestehend aus 6 Einzellaugen auf Basis einer Standard-Epoxidharzformulierung für Prepreganwendungen. Die Faserverstärkung bestand aus einem unidirektionalen (Quasi-UD) Gewebe mit dünnen Schussfäden, die lediglich zur Fixierung der Kettfäden verwendet wurden. Der Faservolumenanteil betrug ca. 50 bis 52 %, bei einer Gesamtlaminatdicke von 3 mm. Die Untersuchungen wurden bei drei verschiedenen Aushärtungsgraden jeweils im Feucht- und Trockenzustand durchgeführt. Alle Werkstoffe, sowohl das Reinharz als auch das entsprechende Laminat wurden von der Fa. Isovolta, (Werndorf, A) bereitgestellt. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Werkstoffe auf Reinharz- und Laminatenebene mit Angaben zu den jeweiligen Härtungsparametern sowie zu den resultierenden Aushärtungsgraden.

Mit der Untersuchung des Feuchteinflusses auf die Werkstoffeigenschaften lagen weiters folgende Werkstoffzustände vor:

Trockenzustand (T): Trocknung der Prüfkörper bei 24 h und 70 °C im Wärmeschrank und anschließende Lagerung im Exsikkator bei 23 °C bis zur jeweiligen Prüfung.

Feuchtzustand (F): Wasserlagerung vorgetrockneter Prüfkörper über einen Zeitraum von 10 Tagen in destilliertem Wasser bei 70 °C, sodass näherungsweise ein sättigungsfeuchter Werkstoffzustand erreicht wurde.

Die Prüfkörper wurden in einem verschließbaren Glasbehälter, gefüllt mit einer definierten Mindestmenge an destilliertem Wasser (Angaben nach ISO 62:1999 (E)), in einem Wärmeschrank konditioniert. Mit der Bestimmung des Trockengewichtes unmittelbar vor Beginn der Auslagerung sowie der Feuchtgewichte während der Wasserlagerung konnte das Feuchteaufnahmeverhalten sowohl für das Laminat als auch für das Reinharze ermittelt werden. Die zeitlichen Abstände und die Durchführung der Gewichtsmessung während der Konditionierung erfolgten in Anlehnung an ISO 62:199 (E).

Für die Berechnung der relativen Feuchte wurde folgende Formel angewandt:

$$F_{rel} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%$$

wobei

F_{rel} relativer, prozentualer Feuchteanteil im Werkstoff [m-%]

m_1 Prüfkörpergewicht im Trockenzustandes [g]

m_2 Prüfkörpergewicht nach der Konditionierung (Feuchtgewicht) [g]

bedeuten.

3.2 Herstellung der Reinharzplatten

Das zur Verfügung gestellte Epoxidharzsystem wurde in den Einzelkomponenten Harz, Härter und Beschleuniger geliefert. Die Methodik zur Fertigung homogener Harzmischungen wurde in Bezug auf Rührzeit und Rührtemperatur so abgestimmt, dass einerseits eine ausreichend niedrige Harzviskosität für die Erstellung einer homogenen Mischung vorlag und andererseits es zu keiner frühzeitigen Aushärtung des Harzes kommen konnte. Das Basisharz wurde zusammen mit der Härterkomponente für 45 min bei 100 °C angerührt, anschließend wurde der Beschleuniger hinzugefügt und für weitere 90 min bei 100 °C gerührt. Um die durch den Rührvorgang in die Harzformulierungen eingebrachte Luft zu entfernen und eine nachträgliche Blasenbildung in den Harzplatten zu vermeiden, wurde die Harzformulierungen nachträglich in einem Vakuumschrank (VD 23, Fa. Binder, Tuttlingen, D) bei einer Temperatur von 100 °C entgast.

Nach dem Rührvorgang wurden die flüssigen Harzformulierungen direkt auf eine Hälfte der Form gegossen. Anschließend wurde die Deckplatte aufgesetzt und die Form in einem Plattenabstand von 4 mm verschraubt. Zusätzlich diente ein O-Ring bestehend aus Nitril-Butadien-Rubber (NBR) mit einer Dicke von 4 mm als seitliche Begrenzung (s. Abb. 3.1). Der gesamte Füllvorgang erfolgte bei einer Temperatur des Harzes sowie der Form von 80 °C. Zur besseren Entformbarkeit der ausgehärteten Harzplatten wurde silikonbeschichtetes Trennpapier verwendet.

Die gefüllten Aluminiumformen mit den Abmessungen 250 x 250 x 4 mm wurden anschließend in den auf 60 °C vorgeheizten Umluftofen (UT 5042 E, Fa. Heraeus, Wien, A) eingebracht und die Temperatur im Ofen auf die Starttemperatur der Härtung erhöht. Der Härtungsprozess selbst erfolgte bei einer Temperatur von 105 °C und einer Härtungsdauer von 24 Stunden, wobei die Platten für die Herstellung weiterer Härtungsgrade bei erhöhter Temperatur nachgehärtet wurden (s. Abschnitt 3.4)



Abb. 3.1: Offene Aluminiumform mit Distanzschrauben und gehärteter Harzplatte.

3.3 Prüfprogramm

Die Werkstoffcharakterisierung wurde sowohl auf Reinharz- als auch auf Laminatenebene durchgeführt, auch um den Einfluss der Matrixeigenschaften auf maßgebende Laminateneigenschaften zu zeigen. In Tabelle 3.1 sind die entsprechenden Prüfverfahren mit Angaben zu den Werkstoffkennwerten sowie zu den verwendeten Werkstoffen und den jeweiligen Prüfparametern zusammengefasst. Hinsichtlich der Werkstoffzustände ist anzumerken, dass die Kennwertermittlung durchwegs für 3 unterschiedliche Aushärtungszustände erfolgte.

Tabelle 3.1: Prüfprogramm zur Bestimmung der Schlüsselkennwerte für das Reinharz und das Laminate (T – Trockenzustand, F – Feuchtzustand) und jeweils 3 Aushärtungsgrade

Prüfmethoden	Kennwerte	Prüfparameter	Werkstoffzustand
Reinharzebene			
Feuchteaufnahmeverhalten	Feuchtegehalt m-%	Wasserlagerung bei 70 °C für 10 Tage	-
Differential-Thermokalorimetrie (DSC)	Glasübergangstemp. T_{gDSC} Aushärtungsgrad	In Luft, Heizrate: 10 K/min	T
Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	Speichermodul $E'(T)$ Glasübergangstemp. T_{gDMA}	Prüftemperatur: 10 °C – 275 °C Heizrate: 2 K/min Frequenz: 1 Hz	T, F
Bruchmechan. Untersuchung	kritische Risszähigkeit K_{IC}	Prüftemperatur: 23 °C Prüfgeschwindigkeit: 5 mm/min	T
Laminatenebene			
Feuchteaufnahmeverhalten	Feuchtegehalt m-%	Wasserlagerung bei 70 °C für 10 Tage	-
Differential-Thermokalorimetrie (DSC)	Glasübergangstemp. T_{gDSC}	In Luft, Heizrate: 10 K/min	T
Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	Speichermodul $E'(T)$ Glasübergangstemp. T_{gDMA}	Prüftemperatur: -80 °C – 275 °C Heizrate: 2 K/min Frequenz: 1 Hz	T, F
Bruchmechan. Untersuchung	Kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC}	Prüftemperatur: 23 °C Prüfgeschwindigkeit: 10 mm/min	T

Monotoner Druckversuch	Druckfestigkeit σ_c	Prüftemperatur: 23 °C Prüfgeschwindigkeit: 1 mm/min	T
------------------------	----------------------------	--	---

$E'(T)$ dynamischer Speichermodulverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur (MPa)

$G'(T)$ dynamischer Schubmodulverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur (MPa)

T_{gDMA} Glastemperatur aus d. DMA (Onsetwert des E' -Modulabfalles) (°C)

G_{IC}interlaminare Energiefreisetzungsrate (Mode I) (J/m²)

T_{gDSC} Glasübergangstemperatur aus der DSC (Midpointwert) (°C)

σ_c Druckfestigkeit (MPa)

3.4 Differential-Thermokalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist eine grundlegende Methode zur thermischen Analyse von Kunststoffen u. a. auch zur Bestimmung wichtiger thermischer Werkstoffeigenschaften wie Glasübergangstemperatur T_g und exotherme Reaktionswärme von duromeren Werkstoffen. Letztere gibt Auskunft über den Härtingzustand (Aushärtungsgrad) von Harzwerkstoffen.

Bei diesem thermo-analytischen Messverfahren wird in einer definierten Atmosphäre ein mit einer Probe befüllter Tiegel sowie ein Referenztiegel linear aufgeheizt und die Differenz der spezifischen Wärme in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet. Üblicherweise besteht die somit aufgenommene DSC-Messkurve aus einer Auftragung des Wärmeflusses über der Temperatur (Abb. 3.2). Damit ist es möglich, die ausschließlich matrixdominierten Eigenschaften Glasübergangstemperatur und exotherme Vernetzungsenthalpie zu bestimmen (Fava, 1968; Hadad, 1988; Richardson, 1994). Letztere ist durch die Bildung chemischer Bindungen zwischen den Molekülen der Einsatzstoffe, wodurch Wärme freigesetzt wird, begründet (Wunderlich 1997; Ehrenstein und Bittmann, 1997). Die Fläche unter dem exothermen Peak der Vernetzungsenthalpie in der DSC-Messkurve ist zur Menge der reagierenden Molekülgruppen direkt proportional.

Die DSC-Untersuchungen wurden mit einem Gerät vom Typ Mettler Star^e 821 Differential Scanning Calorimeter DSC mit Intra Cooler (Fa. Mettler-Toledo Ges.m.b.H., Schwerzenbach, CH) in Anlehnung an ISO 11357 in Luftatmosphäre durchgeführt.

Für die Probenaufnahme wurden gelochte Al-Tiegel (40 μ l) verwendet, wobei bei einmaligem Aufheizen der Proben folgendes Temperaturprogramm verwendet wurde: Starttemperatur 25 $^{\circ}$ C, Endtemperatur 330 $^{\circ}$ C, Aufheizrate 20 K/min. Für die Bestimmung der Gesamtreaktionsenthalpie des unvernetzten Reinharzes wurden dynamische Versuche von 0 $^{\circ}$ C bis unmittelbar vor den Beginn der thermischen Oxidation mit einer Heizrate von 10 K/min gefahren.

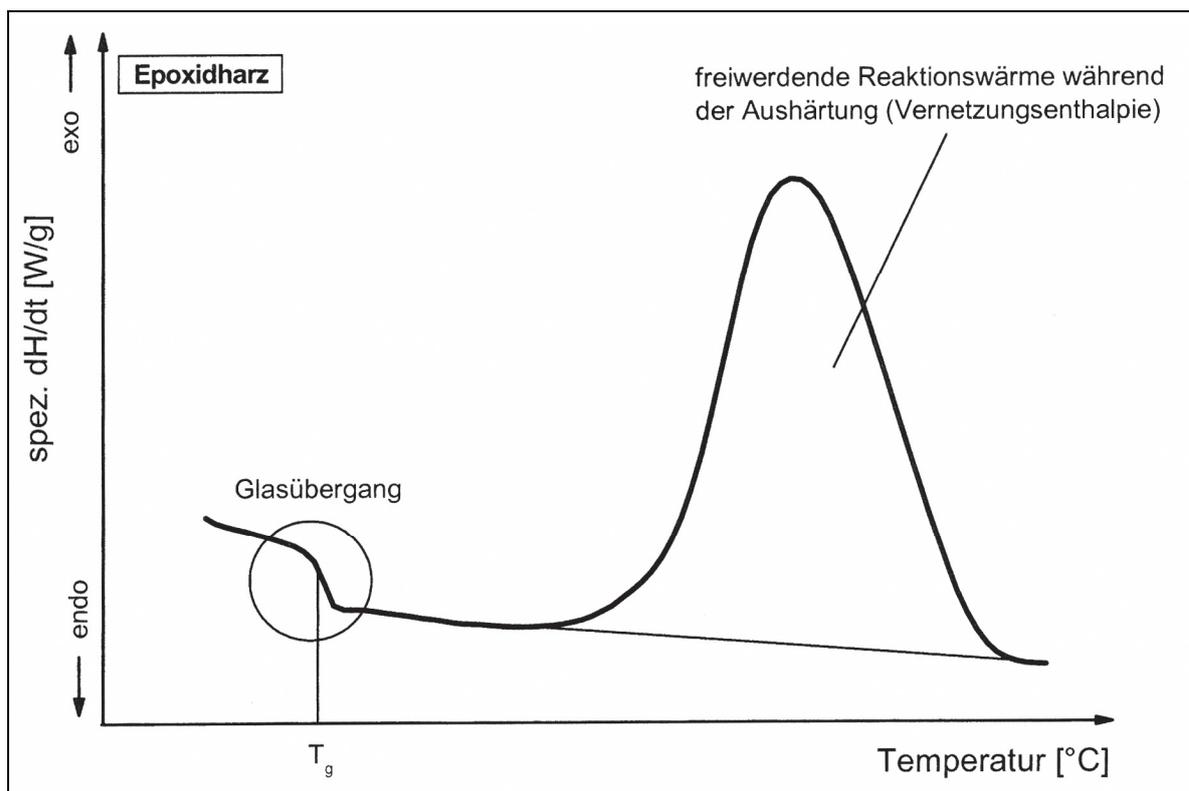


Abb. 3.2: Schematische Darstellung einer DSC-Messkurve eines Epoxidharzes mit Glasübergang und Vernetzungsenthalpie (Wolfahrt 2009).

Für alle untersuchten Werkstoffe (Reinharz und Laminat) wurden DSC-Messungen ausschließlich im Trockenzustand durchgeführt und dabei folgende Kennwerte bestimmt:

- Glasübergangstemperatur:

Die Auswertung der T_{gDSC} -Werte erfolgt mittels der Methode der „Midpoint-Temperatur“ (Abb. 3.3). Sie ist definiert als Schnittpunkt der halben Breite zwischen Onset- und Endpunkt mit der DSC Kurve (Ehrenstein und Bittmann, 1997)

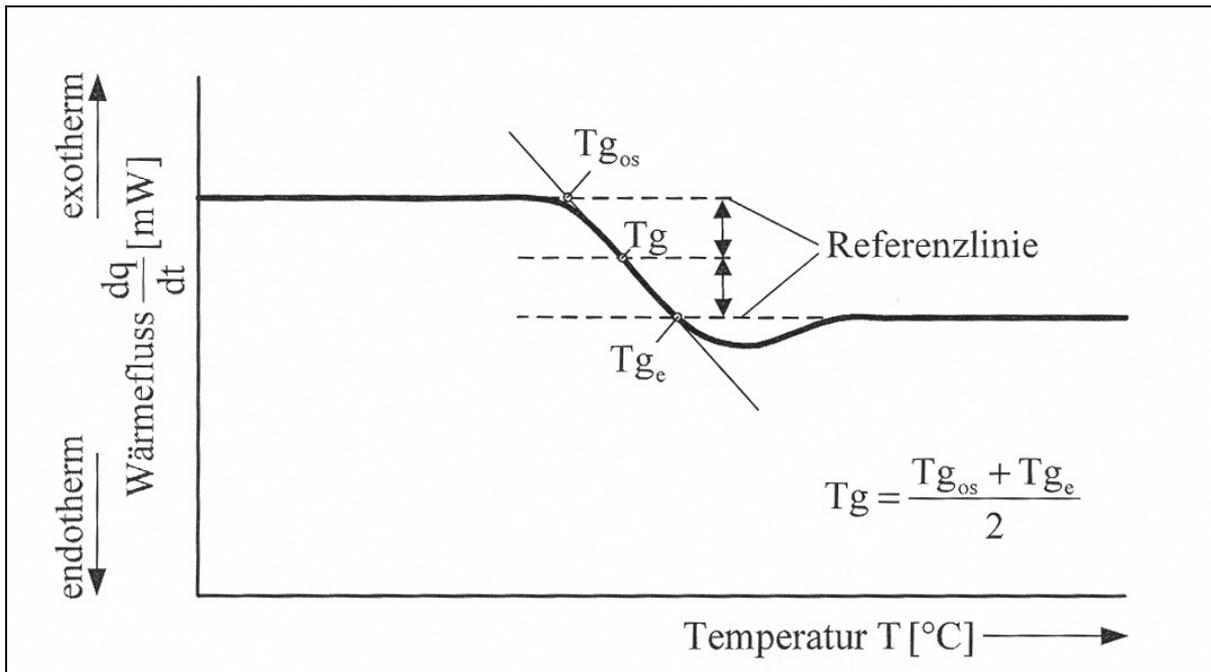


Abb. 3.3: Schematische Darstellung zur Bestimmung der Mittelpunkttemperatur für den Glasübergang (Schürmann, 2005).

- Aushärtungsgrad:

Zur Bestimmung des Aushärtungsgrades (Umsatz) α_{DSC} mittels DSC kann die freiwerdende Reaktionsenthalpie für den zu untersuchenden Werkstoff zur Gesamtreaktionsenthalpie einer entsprechenden unvernetzten Flüssigharzmischung wie folgt ins Verhältnis gesetzt werden (Prime, 1981; Barton, 1985; Ehrenstein et al., 1998):

$$\alpha_{DSC} = \left(1 - \frac{\Delta H_r}{\Delta H_T}\right) \cdot 100\%$$

wobei

α_{DSC} Aushärtungsgrad in Prozent aus der DSC-Messung

ΔH_r Restreaktionsenthalpie (J/g)

ΔH_T Gesamtreaktionsenthalpie (J/g)

bedeuten.

Ausgehend vom ungehärteten Zustand wird die Fläche unter dem exothermen Peak mit zunehmenden Aushärtungsgrad sukzessive kleiner, da sich nur mehr wenige

Bindungen bilden und in Folge dessen die frei werdenden Restreaktionsenthalpien geringer werden (Abb. 3.4). Im Bereich der hohen Aushärtungsgrade führt die Bildung weitere Netzwerkbindungen zwar nicht mehr zu eindeutig detektierbaren Restreaktionsenthalpien, jedoch werden ganze Netzwerkbereiche in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt. Dadurch wird die Netzwerkdichte stark angehoben, sodass sich die Glasübergangstemperatur als direkte Größe für die Erfassung der Segmentbeweglichkeit weiterhin erhöht. Aus diesem Grund stellt die Glasübergangstemperatur für die Charakterisierung des Aushärtezustandes im Bereich hoher Umsätze die maßgebend Kenngröße dar (Riccardi et al., Pascault und Williams, 1990; Wisanrakkit und Gillham, 1990).

Hierzu ist anzumerken, dass sich für das Laminat die Bestimmung des Aushärtegrades problematisch gestaltet. Aufgrund des bedingt durch den Faseranteil von ca. 50 m-% vergleichsweise geringen Anteil des reaktionsfähigen Reinharzes und dessen nicht konkret bestimmbarer Massenanteils für die untersuchten Proben war eine direkte Bestimmung des Aushärtegrades über Reaktionsenthalpien nicht möglich. Aus dem auf Reinharzbasis hergestellten Zusammenhang zwischen T_{gDSC} und Aushärtegrad wurde auch für die Lamine die in der DSC bestimmbare Glasübergangstemperatur zur Ermittlung des Aushärtegrades verwendet (Abb. 3.5). Es zeigt sich in Übereinstimmung mit der Literatur ein deutlicher Anstieg der Glasübergangstemperaturen mit zunehmendem Aushärtegrad für das Reinharz. Dieser Effekt ist auf die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Vernetzungsdichte und der mittleren Molmasse zwischen den Vernetzungsstellen zurückzuführen (Wisanrakkit und Gillham 1990b; Wang und Gillham, 1993). Für die vorliegenden Reinharze wurden die Aushärtegrade mit 80, 90 und 94% bestimmt. Da lediglich 3 Aushärtegrade in einem relativ engen Umsatzbereich zu Verfügung standen wurde der umsatzabhängige Verlauf der Glasübergangstemperaturen T_{gDSC} näherungsweise linear interpoliert (rote Kurve in Abb. 3.5), wobei bei Betrachtung eines vollständigen Umsatzbereichs von einem exponentiellen Anstieg der T_{gDSC} -Werte mit dem Aushärtegrad auszugehen ist (Ehrenstein 2006).

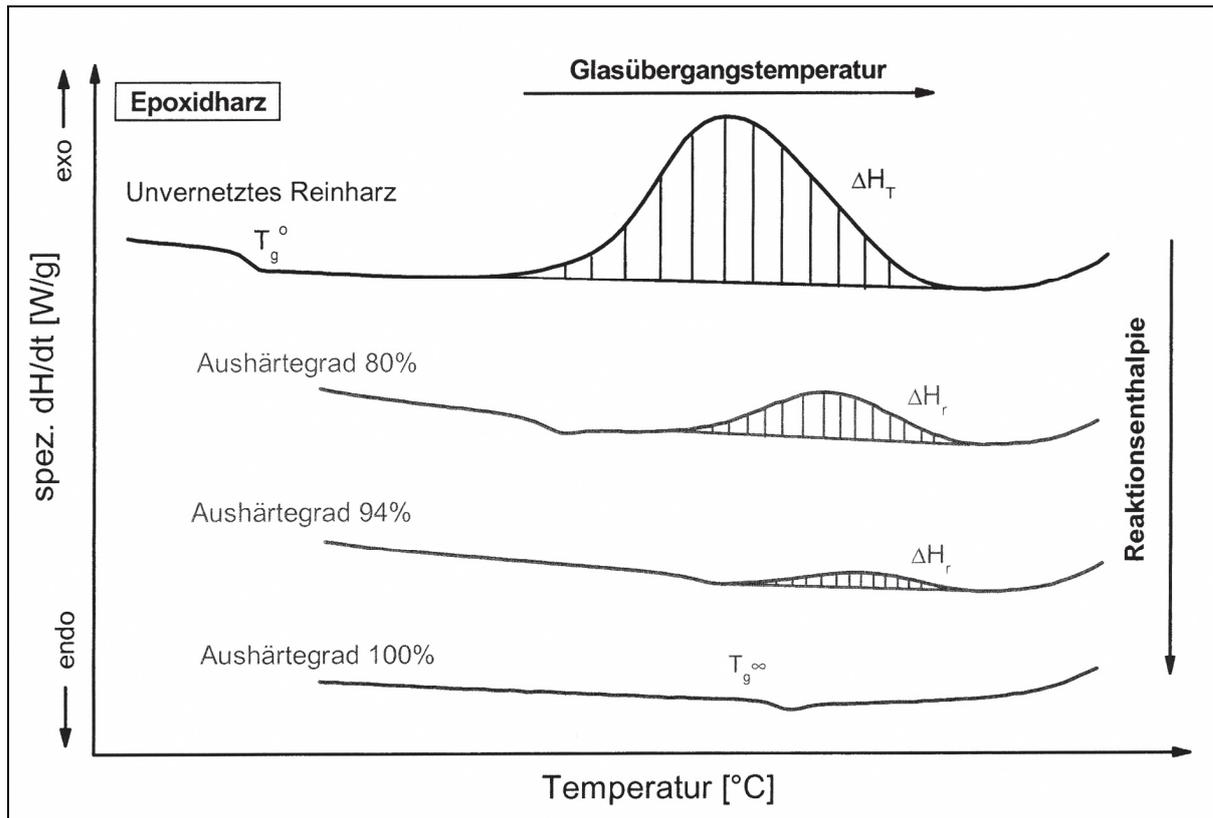


Abb. 3.4.: Schematische Darstellung von Wärmeflusskurven aus DSC-Versuchen für unterschiedlichen Aushärtungsgrade eines Epoxidharzes (Wolfahrt, 2009).

Für die Lamine wurden zunächst die Glasübergangstemperaturen wiederum mittels DSC ermittelt und damit, wie in Abb. 3.5 gezeigt, die entsprechenden Aushärtungsgrade zu ca. 81, 90 und 96 % bestimmt. Es ist jedoch anzumerken, dass die Bestimmung der Aushärtungsgrade für die Laminatwerkstoffe durch die Verwendung von umsatzabhängigen T_{gDSC} -Verläufen auf Reinharzebene mit Unsicherheiten verbunden ist, sodass die angegebenen Aushärtungsgrade generell nur als Richtwerte zu betrachten sind. Im Sinne einer zweckmäßigen Ergebnisdarstellung wurden daher die entsprechenden Aushärtungsgrade der Reinharze und der Lamine auf 80, 90 bzw. 95 % festgelegt.

Die als Midpoint-Temperaturen ermittelten Glasübergangstemperaturen T_{gDSC} für das Reinharz und das Laminat sind mit ergänzenden Angaben zu den Härtparame-tern und den Aushärtungsgraden in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

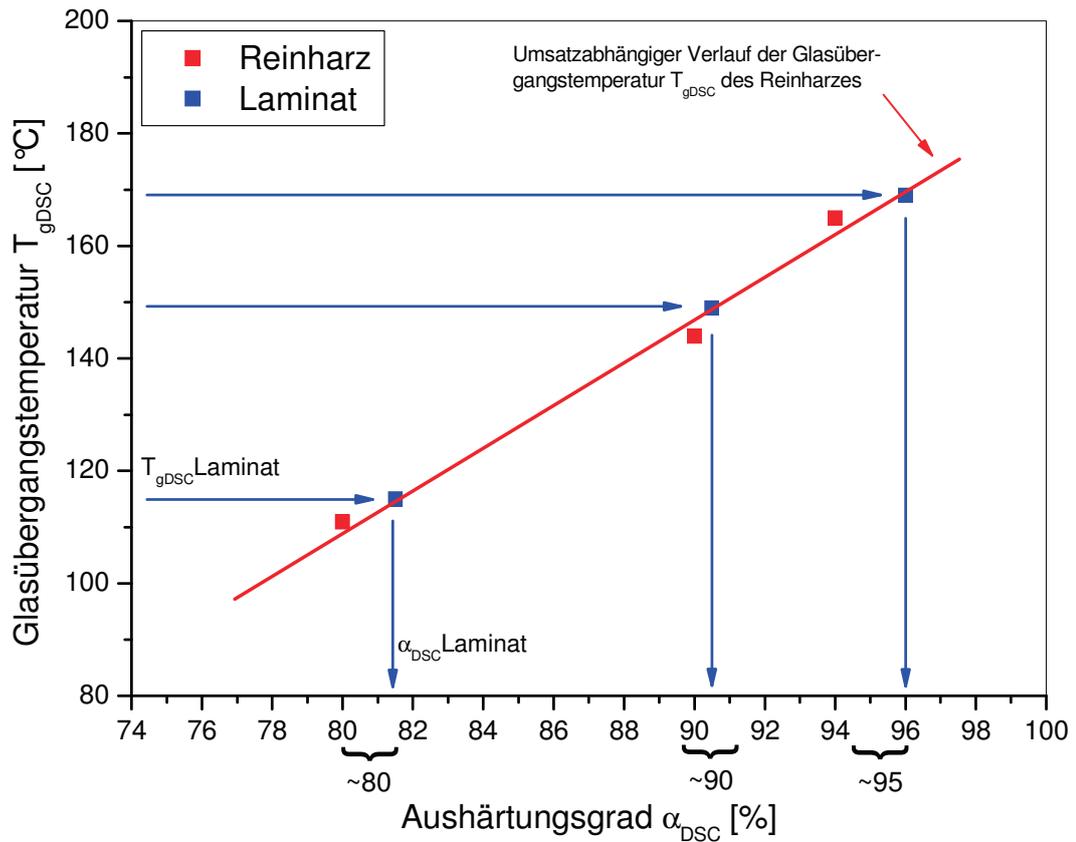


Abb. 3.5: Vorgehensweise zur Bestimmung der Aushärtungsgrade auf Laminatenebene.

Tabelle 3.2: Untersuchte Reinharz- und Laminatwerkstoffe mit Angabe der Här- tungsparemeter, Glasübergangstemperaturen T_{gDSC} sowie der erreichten Aushärtungsgrade α_{DSC} .

Werkstoff	Härtungsparameter (Temperatur / Zeit)	T_{gDSC} (°C)	Aushärtungsgrad α_{DSC} (%)
Reinharz	105 °C / 24 h	109	80
	105 °C / 24 h + 140 °C / 3 h	144	90
	105 °C / 24 h + 170 °C / 1 h	162	94
Laminat	95 °C / 1 h + 140 °C / 1 h	105	81
	95 °C / 1 h + 150 °C / 1 h	149	90
	95 °C / 1 h + 170 °C / 3 h	169	96

3.5 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Für die Prüfungen im Rahmen der dynamisch-mechanischen Analyse der Lamine und der Reinharze wurden nicht-resonante Methoden der 3-Punkt-Biegebelastung verwendet, wobei die Lamine in Anlehnung an pr DIN EN 6032 (Luft- und Raumfahrt, Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe, Prüfverfahren, Bestimmung der Glasübergangstemperatur) und die Reinharze unter Berücksichtigung der entsprechenden Teile der Prüfnorm ISO 6721 (Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften – nicht resonante Methode) gemessen wurden. Als Prüfgerät stand ein Gerät vom Typ DMA861^e (Fa. Mettler-Toledo Ges.m.b.H., Schwerzenbach, CH) zur Verfügung.

Für beide Werkstofftypen (Lamine und Reinharze) wurden stabförmige Prüfkörper mit einer Länge von 80 mm, einer Breite von 10 mm und einer Dicke von 4 mm (Reinharz) bzw. 3 mm (Laminat) verwendet. Die DMA-Messungen unter 3-Punkt-Biegebelastung wurden unter folgenden Prüfbedingungen durchgeführt:

- Prüffrequenz: 1 Hz
- Temperaturbereich: 10 bis 275 °C (Reinharz) bzw. -80 bis 275 °C (Laminat)
- Aufheizrate: 2 K/min

Als Prüfergebnisse wurden primär folgende Kennwerte bzw. Kennwertfunktionen erhalten:

$E'(T)$ dynamischer Speichermodulverlauf (Realteil des komplexen E-Moduls) in Abhängigkeit von der Temperatur (MPa)

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

$T_{g \text{ DMA}}$ Glasübergangstemperatur aus der DMA unter 3-Punkt Biegebelastung (Onsetwert des E' -Modulabfalles) (°C)

$E'(23)$dyn. E' -Modulwerte bei einer Prüftemperatur von 23 °C

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

Im Sinne einer im Hinblick auf die Anwendung aussagekräftigen Auswertungsmethodik wurde im Rahmen dieser Arbeit durchwegs die Glasübergangstemperatur T_g als Onsetwert der E' -Modulabfalls wie folgt ermittelt (Abb. 3.6):

- (1) Bestimmung der Temperaturgrenzen für den Auswertungsbereich mit T_u (20 °C) und T_o (Maximum des Verlustfaktorverlaufes) als untere bzw. obere Temperaturgrenze.
- (2) Bilineare Kurvenanpassung an den E' -Modul-Temperaturverlauf innerhalb des Auswertungsbereiches.
- (3) Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g (Onset) im Schnittpunkt der Regressionsgeraden.

Diese Methode, die in etwa der Vorgehensweise nach der Tangentenmethode (DIN 65 583: Luft- und Raumfahrt - Faserverstärkte Kunststoffe - Bestimmung des Glasübergangs von Faserverbundwerkstoffen unter dynamischer Belastung) entspricht, liefert den in technisch-ingenieurmäßiger Hinsicht relevanten Wert für die Glasübergangstemperatur als Temperaturlage für den Beginn des signifikanten E' -Modulabfalls im Haupterweichungsgebiet.

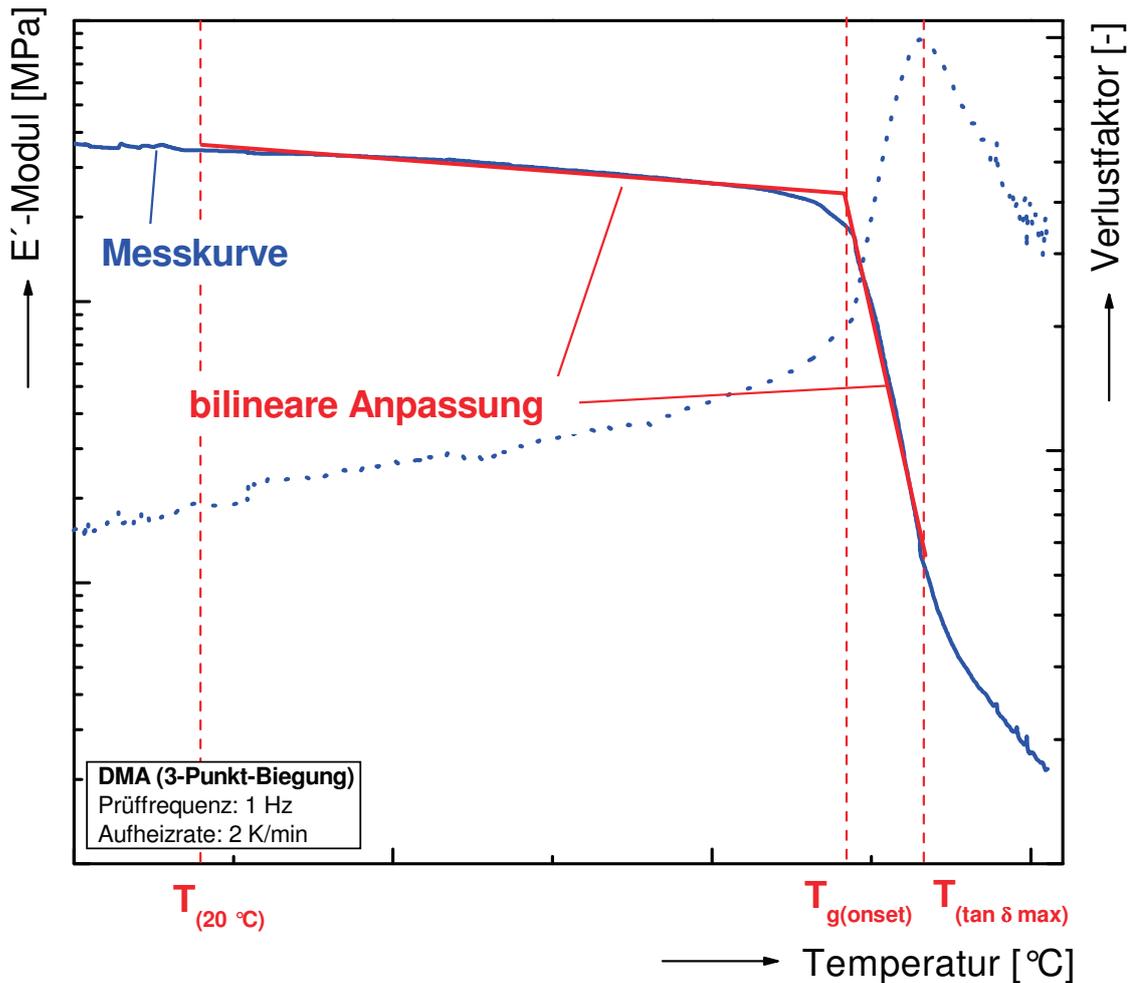


Abb. 3.6: Methode zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur T_g als Onsetwert des E' -Modulabfalles im Glasübergangsbereich.

3.6 Bruchmechanische Untersuchungen

3.6.1 Prüfmethode für Reinharze

Die bruchmechanischen Untersuchungen des Reinharzes wurden auf einer servo-hydraulischen Prüfmaschine vom Typ MTS 831 (Fa. MTS Systems Corporation, Minneapolis, USA) unter Verwendung von Kompaktzugprüfkörpern (engl. „compact tension“ CT, s. Abb. 3.7) mit vertikaler Krafteinleitung durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 5 mm/min wobei die Prüfungen zu je 5 Einzelmessungen im Normklima (23 °C, 50 % rel. Feuchte) durchgeführt wurden.

Vor dem Start der entsprechenden Versuche wurde ein scharfer Anriss von ca. 2 mm mit Hilfe einer handelsüblichen Rasierklinge im Kerbgrund der Prüfkörper eingebracht und mit einem Verschiebemikroskop (20-fache Vergrößerung) mit Fadenkreuz vermessen. Anschließend wurde der CT-Prüfkörper mit konstanter Prüfgeschwindigkeit bis zum Bruch belastet, wobei Kraft und Traversenweg der Prüfmaschine kontinuierlich aufgezeichnet wurden.

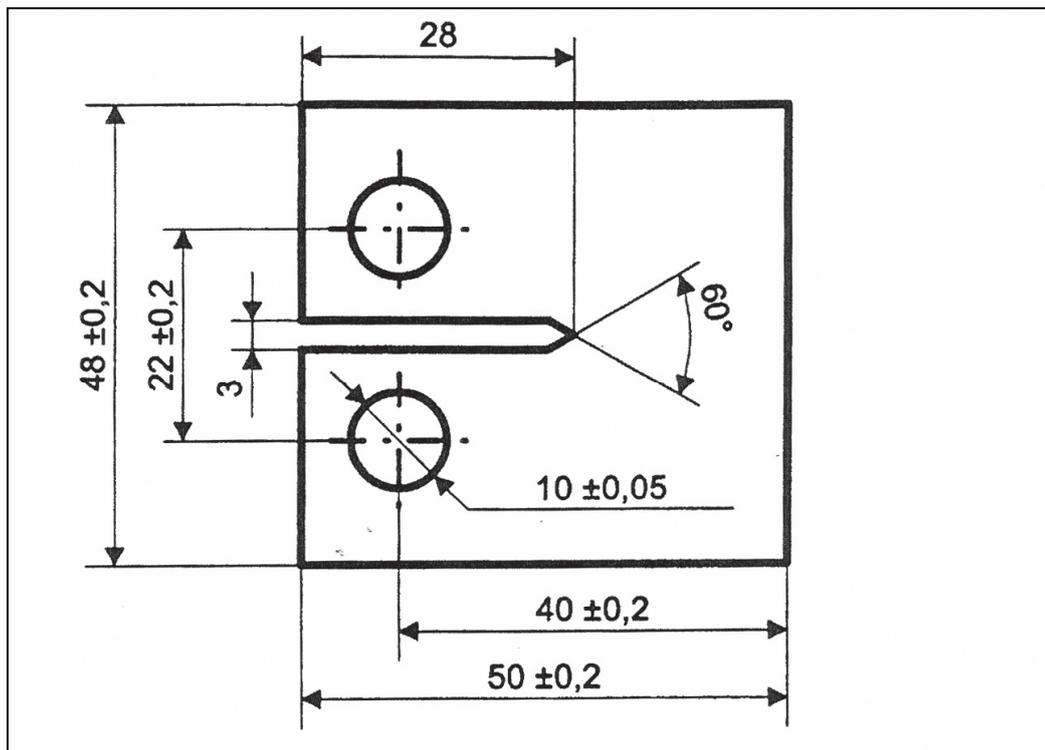


Abb. 3.7: Abmessungen eines CT-Prüfkörpers (Angaben in mm).

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

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

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

wobei

K_{IC}kritische Risszähigkeit (MPa*m^{1/2})

G_{IC}kritische Energiefreisetzungsrate (kJ/m²)

a.....Anfangsriszlänge (m)

B.....Prüfkörperdicke (m)

W.....Prüfkörperbreite (m)

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

μQuerkontraktionszahl (-)

E_tZugmodul (MPa)

bedeuten und die E-Modulwerte sowie die Querkontraktionszahlen für die Berechnung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} aus den monotonen Zugversuchen stammen, die im Rahmen des übergeordneten *Kplus* Forschungsprojektes des PCCL zum Thema „Optimierung von Harzformulierungen als Matrixwerkstoffe für Hochleistungs-Verbundanwendungen“ durchgeführt wurden.

3.6.2 Prüfmethode für Laminatwerkstoffe

Die bruchmechanischen Untersuchungen der Laminatwerkstoffe wurden auf einer servohydraulischen Prüfmaschine vom Typ MTS 858 (Fa. MTS Systems Corporation, Minneapolis, USA) unter Verwendung von Doppelbiegebalken-Prüfkörper (engl. „double-canilever beam“ DCB, s. Abb. 3.8) mit vertikaler Krafteinleitung durchgeführt. Die Prüfungsgeschwindigkeit betrug 10 mm/min. Die Prüfungen zu je 5 Einzelmessungen wurden im Normklima (23 °C, 50 % rel. Feuchte) durchgeführt.

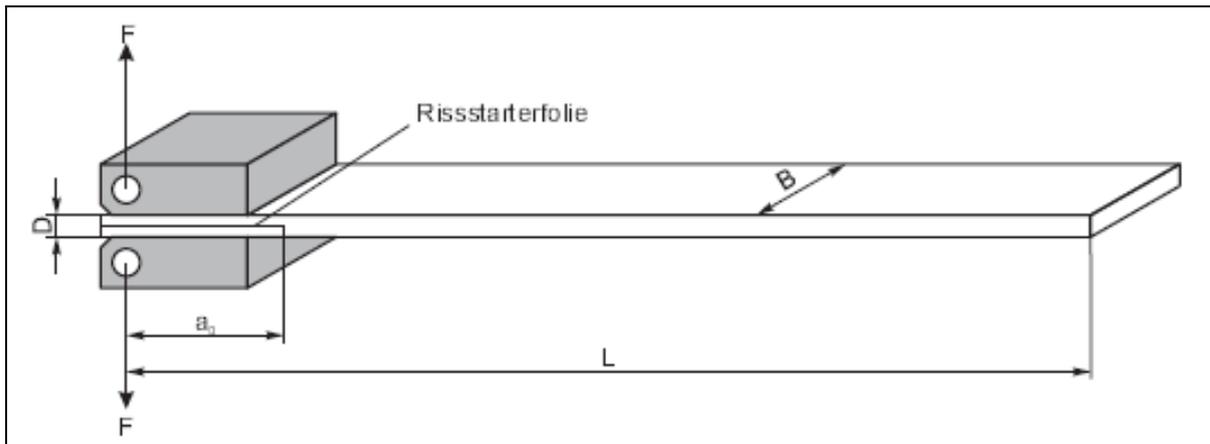


Abb. 3.8: Schematische Darstellung eines DCB Prüfkörpers mit aufgeklebten Metallblöcken zur Krafteinleitung (Painold 2003).

In die DCB-Prüfkörper mit einer Breite von 20 mm und einer Länge von 155 mm wurde zur Erzeugung eines definierten Anfangsrisses eine 25 µm dicke Rissstarterfolie mit einer Länge von 25 mm in die Mittelebene des Laminats eingebracht. Zur Krafteinleitung wurden zwei Metallblöcke auf die Prüfkörper geklebt, wobei ein Klebstoff auf Epoxidharz-Basis mit hohem Schälwiderstand verwendet wurde.

Die Bestimmung der Energiefreisetzungsrate G_{IC} erfolgte in Anlehnung an die Norm pr DIN EN 6033 (Luft- und Raumfahrt, Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe, Prüfverfahren, Bestimmung der interlaminaren Energiefreisetzungsrate Mode I). Dabei wurde zu Vermeidung von Einflüssen durch die eingebrachte Rissstarterfolie der Prüfkörper so weit vorbelastet, bis ein Anriss von etwa 10 mm erreicht ist. Anschließend wurde der Prüfkörper mit gleich bleibender Prüfgeschwindigkeit belastet, wobei Kraft und Traversenweg der Prüfmaschine kontinuierlich aufgezeichnet wurde. Die Auswertung der interlaminaren Energiefreisetzungsrate G_{IC} erfolgte anhand der Rissfortschrittslänge und der Energie aus dem Kraft – Traversenweg – Diagramm (Abb. 3.9) anhand der Flächenmethode nach folgender Gleichung:

$$G_{IC} = \frac{A}{B \cdot a}$$

wobei

G_{IC}kritische Energiefreisetzungsrate (kJ/m^2)

aRissfortschrittslänge (m)

BPrüfkörperdicke (m)

AEnergie zur Erzielung der Rissfortschrittslänge (kJ)

bedeuten.

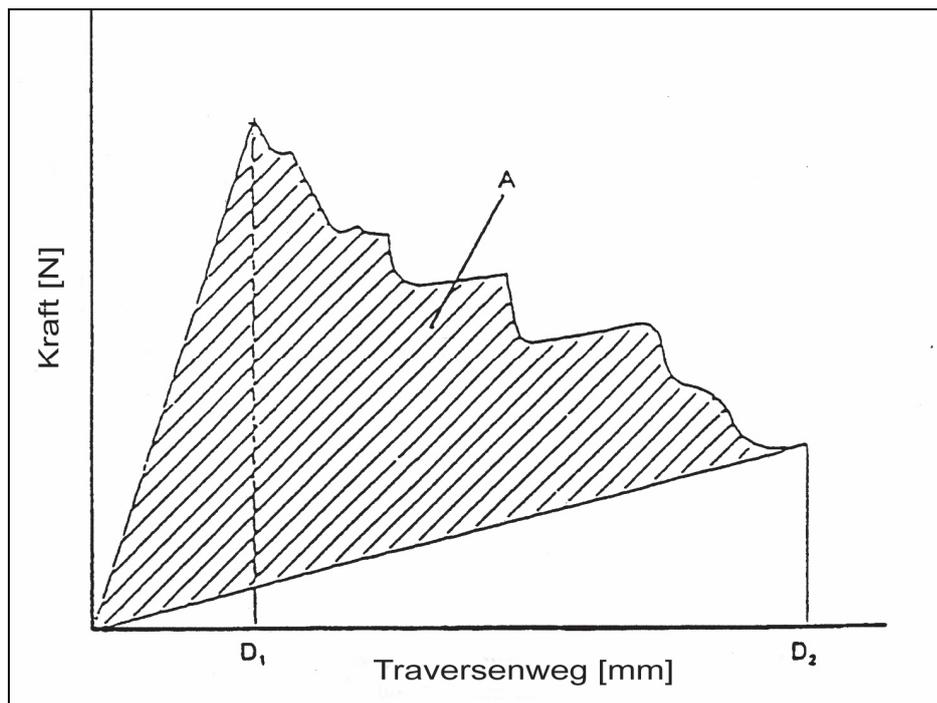


Abb 3.9: Flächenmethode zur Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} des Laminats im DCB-Versuch.

3.7 Monotoner Druckversuch

Die Druckversuche an den UD-Laminaten wurden auf einer servohydraulischen Zug/Druck-Universalprüfmaschine vom Typ INSTRON 4505 (INSTRON LIMITED; High Wycombe, UK) mit einer 100kN Kraftmessdose im Normklima bei 23°C und 50 % relativer Feuchte zu je 5 Einzelmessungen durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 1 mm/min. Die Bestimmung der Druckfestigkeit σ_{c11} erfolgte entsprechend der Prüfnorm DIN EN 2850 (Unidirektionale Kohlenstoff-Duroplast Verbundwerkstoffe, Druckversuch parallel zur Faserrichtung). Für die Prüfung des Prüfkörpertyps B1 zur Bestimmung der Druckfestigkeit wurde eine Stütz- bzw. Spannvorrichtung

verwendet (Abb. 3.10), um ein Ausknicken der Prüfkörper zu verhindern (s. DIN EN 2850, Informativer Anhang C).

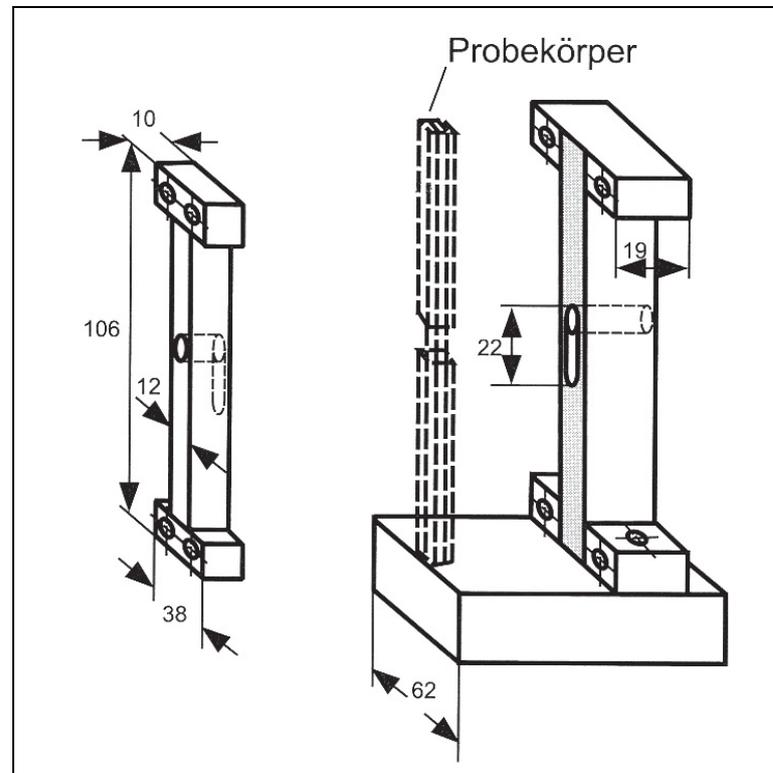


Abb. 3.10: Schematische Darstellung der Stützvorrichtung mit Prüfkörper für Druckversuche.

Bei Druckversuchen an UD-Laminaten ist hinsichtlich der Kräfteinleitung auf völlig plane und parallele Auflageflächen zu achten. Für die Aufleimerapplikation zur Stabilisierung der Druckprüfkörper wurde eine zweiteilige verschraubbare Form angefertigt, die eine Herstellung des Druckprüfkörpers Typ B1 entsprechend der Norm DIN EN 2850 erlaubt (Abb. 3.11). Zunächst wurden die Applikationsflächen der Laminatplatten mit Schleifpapier aufgeraut und mit Isopropylalkohol gereinigt. Weiters wurde die Form mit dem Trennmittel Frekote[®] 700NC behandelt, um ein problemloses Entformen der fertig verklebten Prüfkörper zu ermöglichen. In der Form wurden die Aufleimer mit UHU[®] plus endfest 300, einem Zweikomponenten-Klebstoff auf Epoxidharz-Basis, auf die Prüfkörperplatte geklebt (Abb.3.12). Anschließend wurde die Form verschraubt und für ca. 60 min bei 70 °C in den Wärmeschrank gestellt. Aus der fertigen, mit Aufleimer versehenen Platte wurden die Druckprüfkörper des Typs B1 entsprechend der Norm DIN EN 2850 gefertigt.

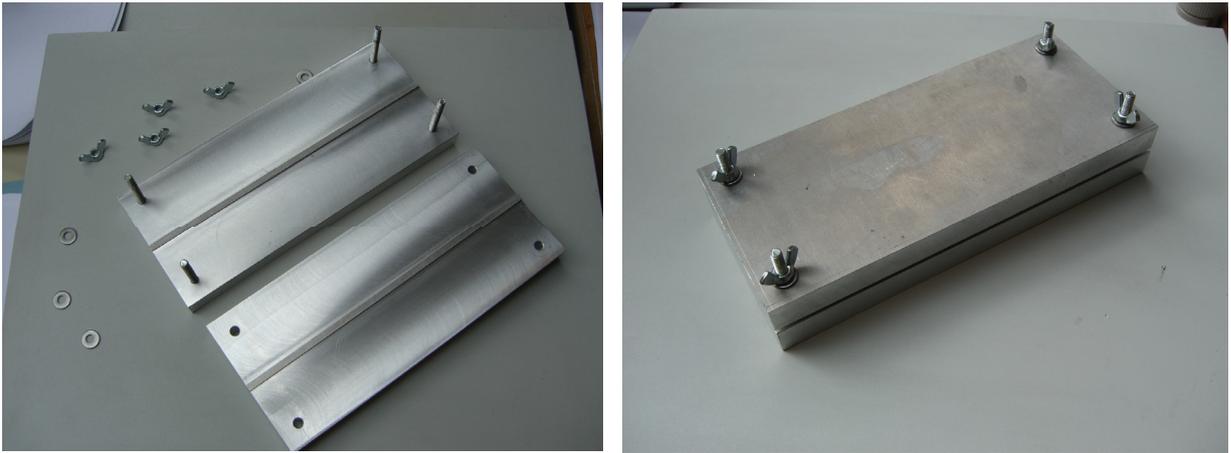


Abb. 3.11: Aluminiumform zur Herstellung der Druckprüfkörper im geöffneten Zustand (links) und im geschlossenen Zustand (rechts).

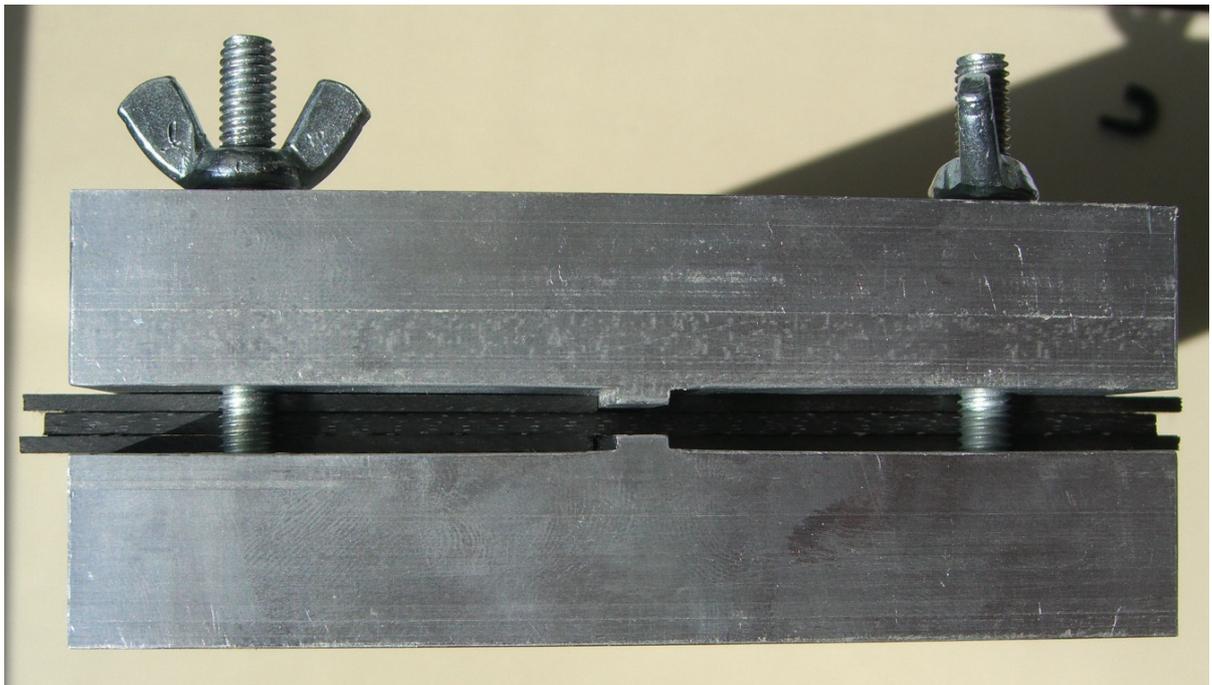


Abb. 3.12: Aluminiumform mit Prüfkörper und den Aufleimern vor der Verspannung.

Die Druckversuche erfolgten ausschließlich im Trockenzustand, da eine Feuchtauslagerung der Prüfkörper zu einem massiven Abfall der Klebefestigkeit an den Aufleimern führte und Messungen mit aussagekräftigen Ergebnissen nicht möglich waren.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Feuchteaufnahmeverhalten

Die Feuchteaufnahme (Sättigungsfeuchtegehalte) nach Wasserlagerung (70 °C / 10 Tage) ist für die verschiedenen Aushärtungszustände des Epoxid-Reinharzes und des Laminats in Abb. 4.1 dargestellt. Der Feuchtegehalt des Reinharzes nimmt im untersuchten Umsatzbereich mit steigendem Umsatz geringfügig von ca. 2,6 m-% ($\alpha 80$ %) auf ca. 2,8 m-% ($\alpha 95$ %) zu. Diese tendenzielle Zunahme des Feuchtegehaltes mit steigendem Aushärtungsgrad wird in der Literatur einerseits mit Nicht-Gleichgewichtszuständen und freien Volumeneffekten bei höheren Umsätzen (Enns und Gilham, 1983, Nogueira et al., 2001). bzw. mit einer stärkern Polymer/Wasser-Affinität durch die Bildung starker hydrophiler Zentren in gehärteten Netzwerken andererseits erklärt (Adamson 1980; Soles et al., 1998).

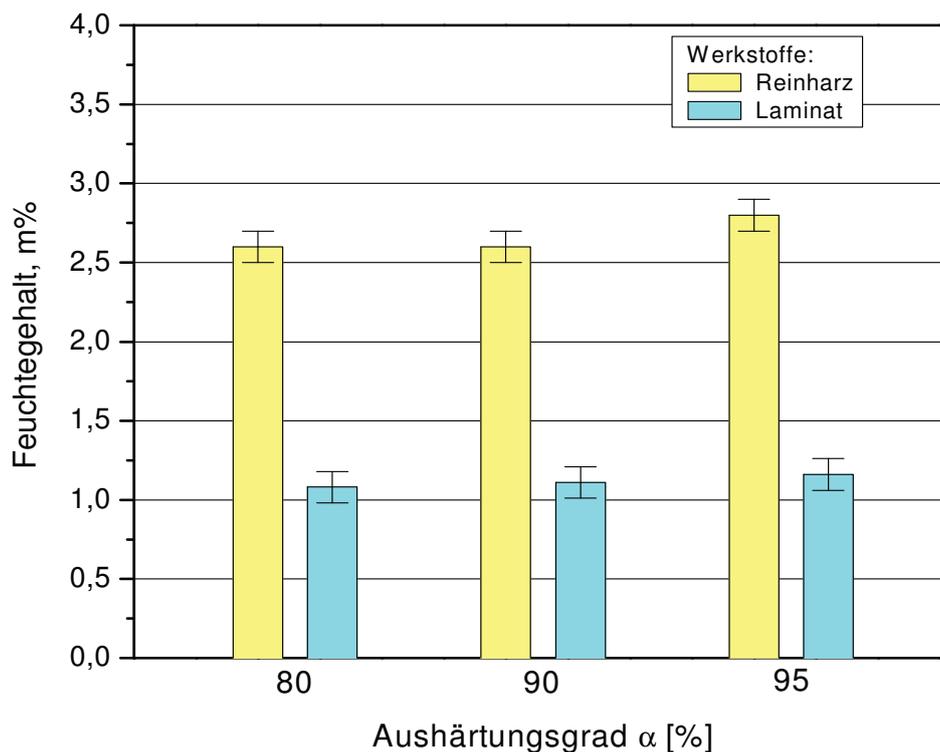


Abb. 4.1: Feuchtegehalte des Reinharzes sowie des entsprechenden Laminatwerkstoffes für unterschiedliche Aushärtungsgrade und nach 10-tägiger Auslagerung in destilliertem Wasser bei 70 °C.

Für das Feuchteaufnahmeverhalten des Laminats ist für die unterschiedlichen Aushärtungsgrade im Bereich von 80 bis 95 % nach 10-tägiger Wasserlagerung der Prüfkörper bei 70 °C ein tendenzieller Anstieg des Feuchtegehalts von ca. 1,1 auf 1,2 m-% mit zunehmendem Aushärtungsgrad festzustellen, wobei die durchschnittli-

che Standardabweichung der Messwerte bei ca. 0,1 m-% liegt. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass Kohlenstofffasern im Allgemeinen ein inertes Verhalten gegenüber Wasser aufweisen, weshalb die Feuchteaufnahme vorwiegend matrixdominiert ist (Ziegmann, 1984; Niederstadt, 1997). Verglichen mit dem Reinharz liegen die Werte des Faserverbundwerkstoffs auf einem deutlich niedrigeren Niveau. Dies ist auf die Werkstoffzusammensetzung und dem damit verbundenen geringeren Matrixanteil im Laminat zurückzuführen, sodass eine deutlich geringere Feuchteaufnahme des Laminatwerkstoffes resultiert. Die Sättigungsfeuchtegehalte sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Sättigungsfeuchtegehalte für das Reinharz und das Laminat für die Aushärtungsgrade von 80 bis 95 % (Standardabweichung in Klammer).

Aushärtungsgrad (%)	Reinharz [m-%]	Laminat [m-%]
80 %	2,6 (0,1)	1,08 (0,1)
90 %	2,6 (0,1)	1,11 (0,1)
95 %	2,8 (0,1)	1,16 (0,1)

4.2 Thermo-mechanische Eigenschaften

In den Abb. 4.2 bis 4.5 sind die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse unter Biegebelastung für das Epoxid-Reinharz und den entsprechenden Laminatwerkstoff im Aushärtungsbereich von 80 bis 95 % in Form der temperaturabhängigen $E'(T)$ - und $\tan \delta$ -Verläufe dargestellt, wobei jeweils auf einer Seite die entsprechenden Diagramme für den Trocken- und Feuchtzustand der Reinharze und Lamine gegenübergestellt sind. Eine Auflistung der resultierenden maßgebenden Werkstoffkennwerte, E-Modulwerte bei der Prüftemperatur 23 °C $E'(23)$, sowie Glasübergangstemperaturen T_{gDMA} , ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst und in Abb. 4.7 und Abb. 4.8 graphisch gegenübergestellt.

Hinsichtlich des E-Modulniveaus im Glaszustand und damit auch der Werte für $E'_{23^\circ\text{C}}$ bei Raumtemperatur ist ein tendenzieller Abfall mit zunehmendem Aushärtungsgrad sowohl der Reinharzformulierungen als auch der UD-Lamine feststellbar, wobei anzumerken ist, dass für die tabellarischen E' -Modulwerte jeweils die Mittelwerte aus 3 Einzelmessungen angegeben sind wohingegen in den entsprechenden Diagrammen jeweils repräsentative Kurvenverläufe dargestellt sind. Dieser Abfall kann insofern begründet werden, als die mit ansteigendem Aushärtungsgrad zunehmende Vernetzungsdichte bei der Abkühlung des Harzes nach der Härtung unter T_g zu einem höheren Anteil an freiem Volumen im Glaszustand des Werkstoffes führt (Venditti und Gilham, 1995). Bei beiden Werkstoffen macht sich bei einem Aushärtungsgrad von 80 % eine Nachvernetzung nach Durchlaufen des Glasübergangs in einem deutlichen Anstieg des Speichermoduls bemerkbar.

Tabelle 4.2: E' -Modulwerte bei 23 °C und Glastemperaturen T_g aus DMA Messungen an Epoxidharzen und entsprechenden Laminatwerkstoffen im Umsatzbereich von 80 bis 95 %

Aushärtungsgrad (%) / Werkstoffzustand	Laminat		Reinharz	
	$E'_{23^\circ\text{C}}$ (MPa)	$T_{g \text{ DMA}}$ (°C)	$E'_{23^\circ\text{C}}$ (MPa)	$T_{g \text{ DMA}}$ (°C)
80 % trocken	82000	115	3730	117
80 % feucht	81100	100	3180	97
90 % trocken	76900	145	3285	142
90 % feucht	69000	120	2950	108
95 % trocken	76800	164	3050	172
95 % feucht	75300	128	2850	127

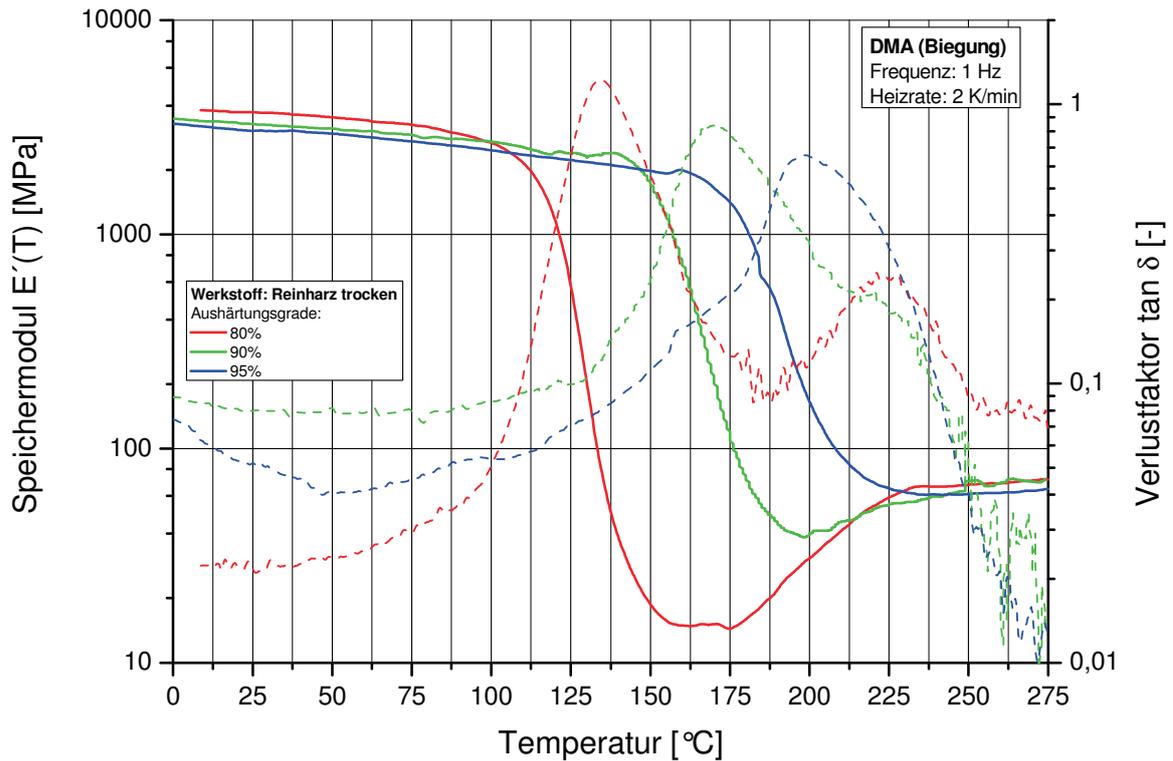


Abb. 4.2: Temperaturabhängige Verläufe des E' -Moduls und den mechanischen Verlustfaktors $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur für das Epoxid-Reinharz (Aushärtungsgrade zwischen 80 und 95 %) im Trockenzustand.

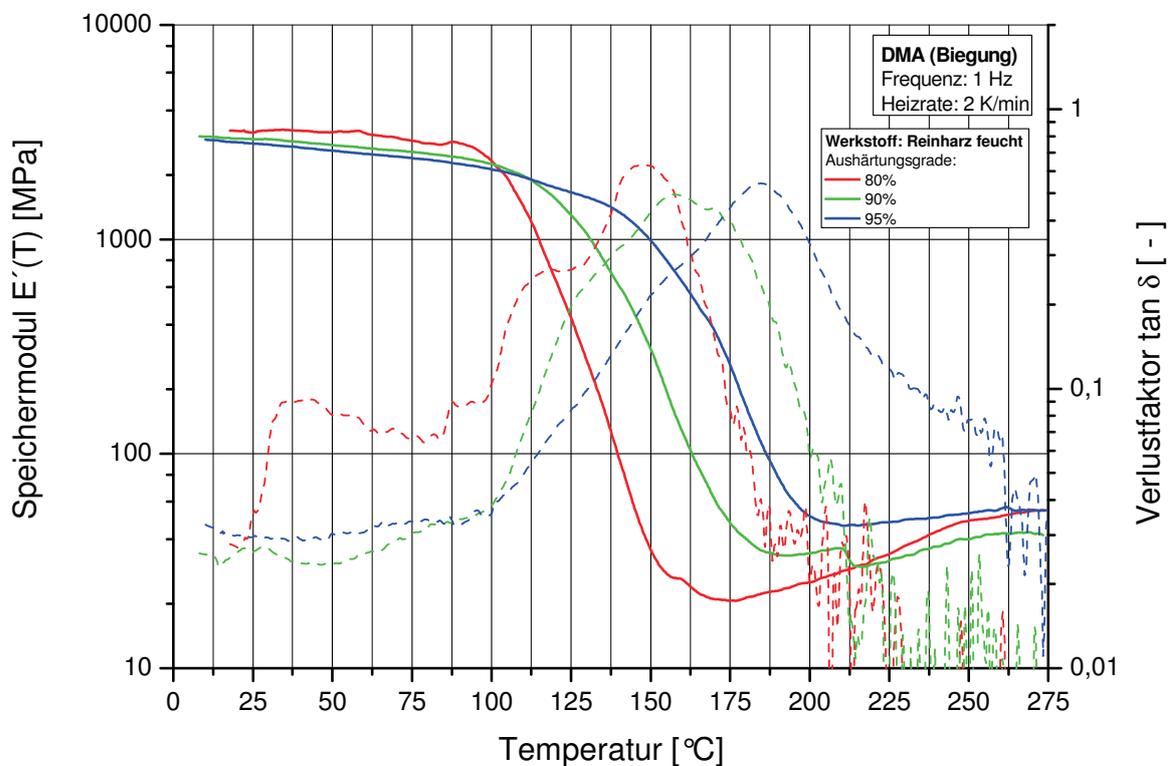


Abb. 4.3: Temperaturabhängige Verläufe des E' -Moduls und den mechanischen Verlustfaktors $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur für das Epoxid-Reinharz (Aushärtungsgrade zwischen 80 und 95 %) im Feuchtzustand.

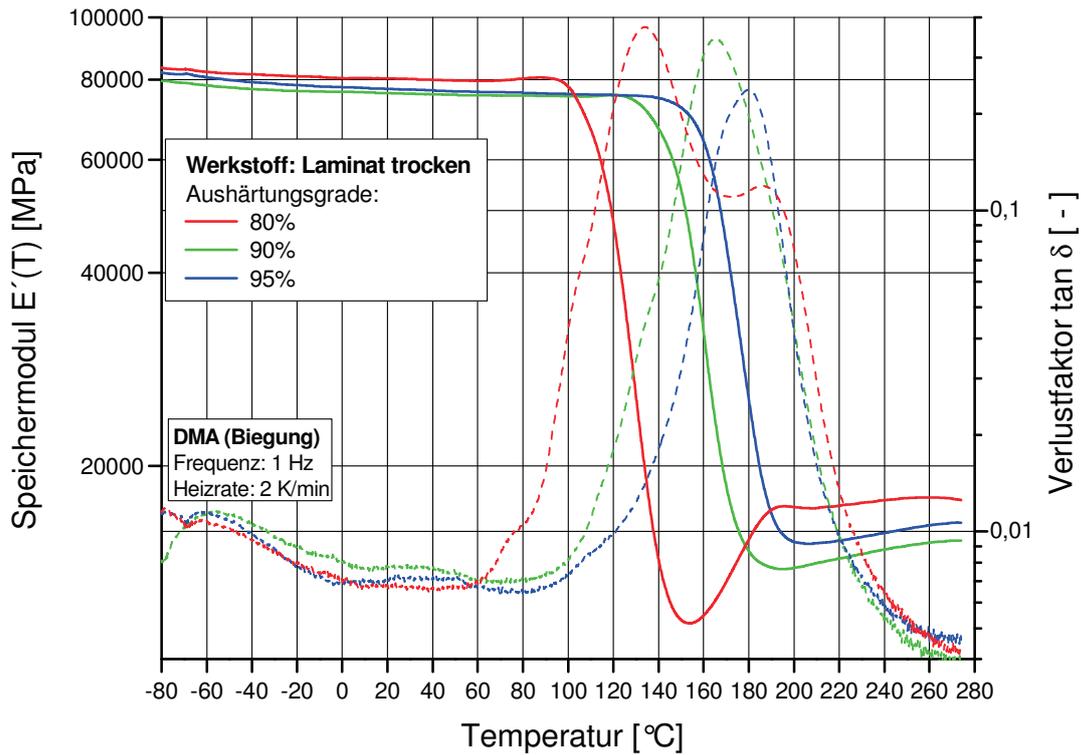


Abb. 4.4: Temperaturabhängige Verläufe des E' -Moduls und den mechanischen Verlustfaktors $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur für das Laminat (Aushärtungsgrade zwischen 80 und 95 %) im Trockenzustand.

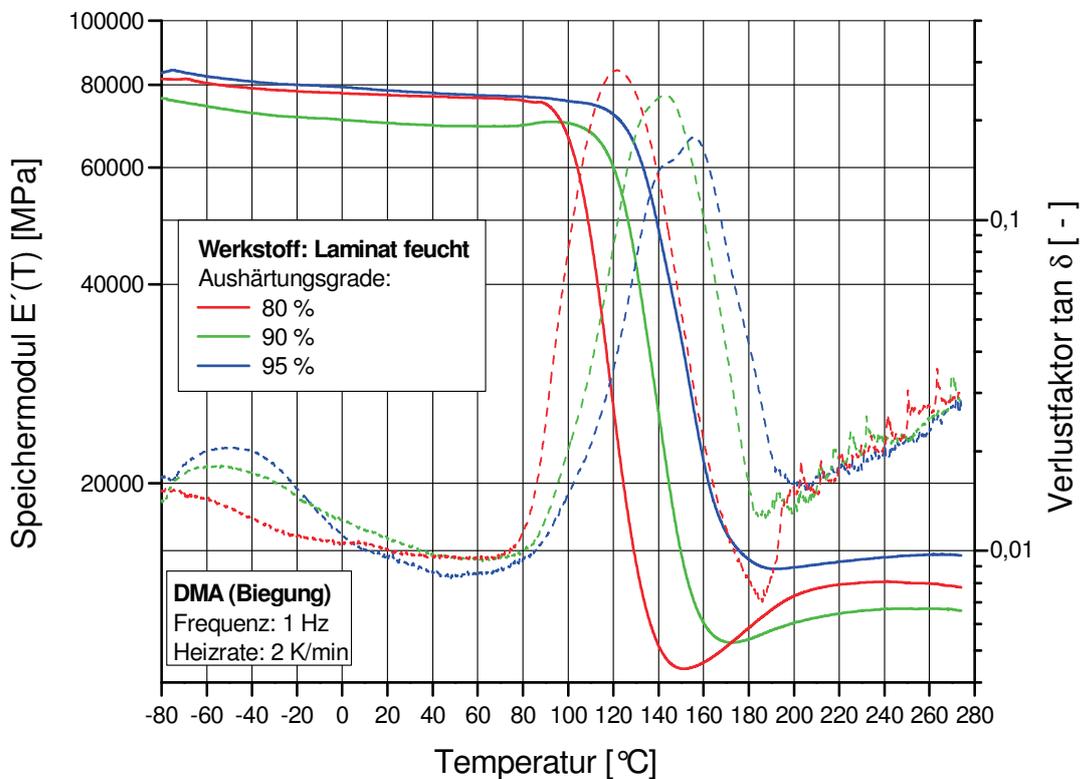


Abb. 4.5: Temperaturabhängige Verläufe des E' -Moduls und den mechanischen Verlustfaktors $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur für das Laminat (Aushärtungsgrade zwischen 80 und 95 %) im Feuchtzustand.

Der Einfluss des Feuchtegehaltes auf die thermo-mechanischen Eigenschaften des Laminats ist in Abb.4.6 in einem direkten Vergleich der $E'(T)$ -Modulverläufe für den Trocken- und Feuchtzustand exemplarisch für den nahezu vollständig ausgehärteten Zustand (Aushärtungsgrad 95 %) dargestellt. Im Glaszustand sind die $E'(T)$ -Modulwerte für den Feuchtzustand höher als jene für den Trockenzustand. Dieses Phänomen ist vermutlich auf den „Antiplastifizierungseffekt“ zurückzuführen, der aufgrund der eingeschränkten molekularen Beweglichkeit sekundärer Bewegungsmechanismen durch den Feuchtegehalt im Epoxidharz entsteht. Die $E'(T)$ -Modulkurven für den Feuchtzustand verlaufen im Glasübergangsbereich flacher als jene für den Trockenzustand („Trocknungseffekt“), bedingt durch die kontinuierliche Zunahme der Prüftemperatur innerhalb der Versuchsdauer, wodurch der Feuchtegehalt wahrscheinlich nicht aufrecht gehalten werden konnte.

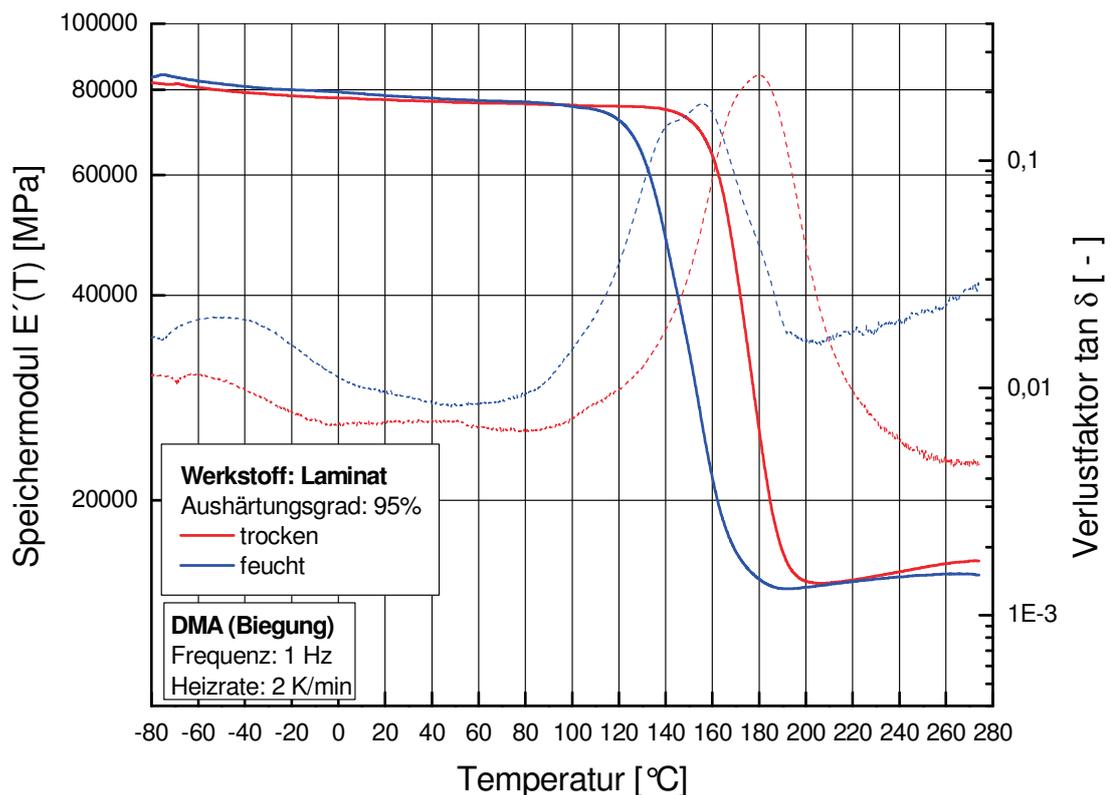


Abb. 4.6: Temperaturabhängige E' -Modulverläufe $E'(T)$ für das Laminat (Aushärtungsgrad 95 %) im Trocken- und Feuchtzustand.

Die Abhängigkeit der resultierenden Schlüsseigenschaften E'-Modul und Glasstemperatur vom Aushärtungsgrad ist in den Abb. 4.7 und 4.8 nochmals für das Reinharz und den entsprechenden Laminatwerkstoff im Trocken- und Feuchtzustand dargestellt. In guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Reinharzes zeigt sich auch für das Laminat ein kontinuierlicher Anstieg der Glasübergangstemperaturen mit steigendem Aushärtungsgrad α , von ca. 115 °C (α : 80 %) auf ca. 165 °C (α : 95%) für den Trockenzustand der Werkstoffe. Für den Feuchtzustand ist prinzipiell ein niedrigeres Niveau der T_g -Werte feststellbar, wobei auch hier ein entsprechender T_g -Anstieg von ca. 100 °C (α : 80 %) auf ca. 128 °C (α : 95%) vorliegt. Tendenziell höhere Glasübergangstemperaturen für das Laminat sind unter anderem auf die sinkende Hauptkettenbeweglichkeit zwischen den Vernetzungspunkten des Matrixharzes durch den Einfluss des Fasergehaltes zurückzuführen. (George et al., 1996; Schemme et al., 1997; Ehrenstein et al., 2003). Die Verschiebung der Glasübergangstemperaturen zu deutlich niedrigeren Werten im feuchtgelagerten Werkstoffzustand ist vorwiegend durch eine erhöhte Kettenbeweglichkeit in der Matrix aufgrund der absorbierten Wassermoleküle („Weichmachereffekt“) erklärbar (Zhou und Lucas, 1999). Die T_{gDMA} -Werte im Trockenzustand zeigen eine gute Übereinstimmung mit den mittels DSC bestimmten Glasübergangstemperaturen T_{gDSC} (s. Tabelle 3.2)

Hinsichtlich der Speichermodulverläufe ist zu erkennen, dass die versteifende Wirkung der Kohlenstofffasern im Laminat unabhängig vom Werkstoffzustand zu einem deutlich höheren Wertenniveau in Bezug auf das Reinharz führt. Sowohl für den Trockenzustand als auch für den Feuchtzustand kann auch auf Laminebene ein tendenzieller Abfall der $E'(T)$ -Werte im Glaszustand mit zunehmendem Aushärtungsgrad festgestellt werden. Während für das Laminat bei einem Aushärtegrad von 80 %- E-Modulwerte von 82000 / 81100 MPa (trocken / feucht) bestimmt wurden, liegen die entsprechenden Werte für einen Umsatz von 95 % um ca. 7 % niedriger. Für das Reinharz betragen die entsprechenden Werte 3700 / 3000 MPa (α 80 %; trocken / feucht) und 3200 / 2900 MPa (α 95 %; trocken / feucht).

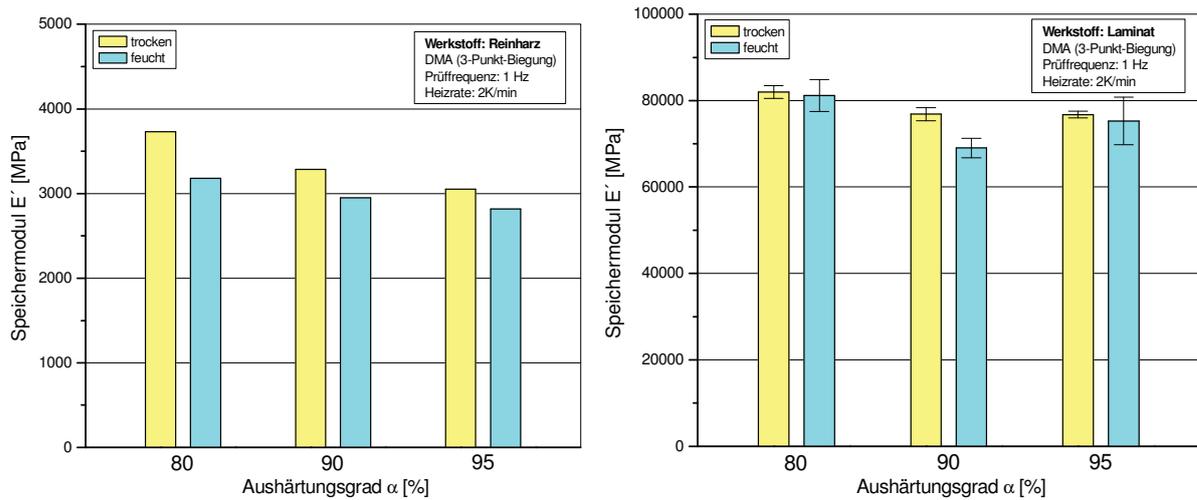


Abb. 4.7: Vergleichende Gegenüberstellung der Speichermodulwerte bei 23 °C ($E'_{23^\circ\text{C}}$) in Abhängigkeit vom Aushärtungsgrad für das Reinharz (links) und den entsprechenden Laminatwerkstoff (rechts) im Trocken- und Feuchtzustand.

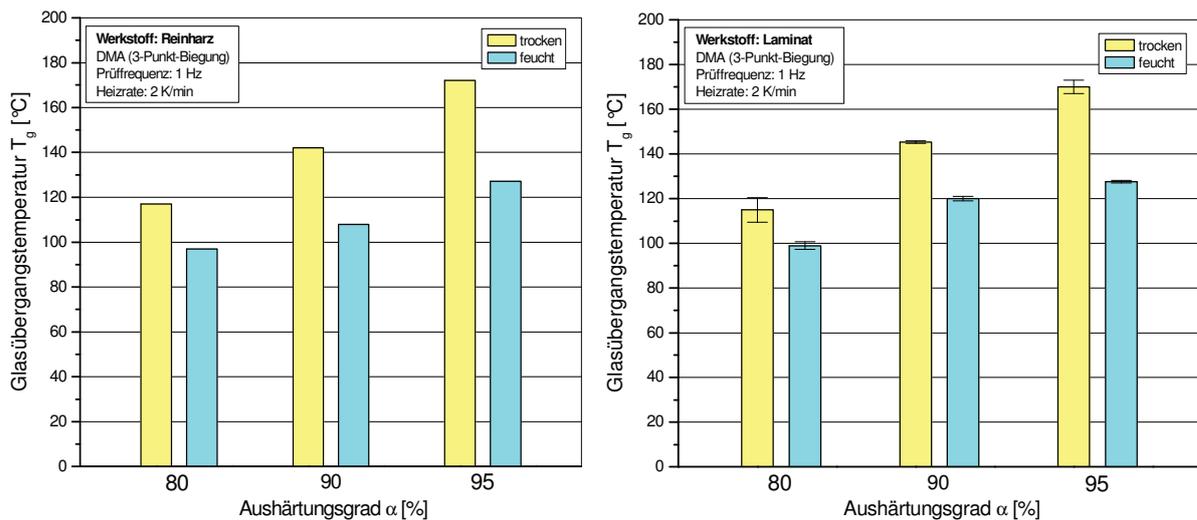


Abb 4.8: Vergleichende Gegenüberstellung der Glasübergangstemperaturen aus der DMA $T_{g_{\text{DMA}}}$ in Abhängigkeit vom Aushärtungsgrad für das Reinharz (links) und den entsprechenden Laminatwerkstoff (rechts) im Trocken- und Feuchtzustand.

4.3 Bruchmechanische Eigenschaften

Die in den bruchmechanischen Untersuchungen unter monotoner Zugbelastung für das Epoxid-Reinharz erhaltenen Ergebnisse sind in Form von repräsentativen Kraft-Weg Kurven in Abb. 4.9 und Abb. 4.10 für den Trocken- und Feuchtzustand dargestellt, wobei Prüfkörper mit annähernd gleichen Anrisslängen herangezogen wurden, um aussagekräftige Kurven gegenüberzustellen. Die Reinharzschlüsselkennwerte

K_{IC} und G_{IC} sind zusammen mit den bruchmechanischen Ergebnissen des Laminats in Abhängigkeit vom Aushärtungsgrad in Tabelle 4.3 aufgelistet. und in Abb. 4.12 graphisch gegenübergestellt.

Im Rahmen der Untersuchungen im Aushärtebereich von 80 % bis 95 % ist für das Reinharz im Trockenzustand keine systematische Umsatzabhängigkeit der K_{IC} - und G_{IC} -Werte feststellbar, wobei die K_{IC} -Werte bei ca. $0,6 \text{ MPa m}^{0.5}$ liegen. Der Anstieg der entsprechenden G_{IC} -Werte bei von ca. 120 auf ca. 150 J/m^2 deutet auf einen zumindest tendenziellen Einfluss der Aushärtungsgrades auf die Risszähigkeit hin. Demgegenüber ist für den Feuchtzustand ein deutlicher Anstieg der K_{IC} -Werte von 0,60 auf ca. $0,68 \text{ MPa m}^{0.5}$ bzw. der G_{IC} -Werte 150 auf ca. 250 J/m^2 feststellbar. Auffällig ist, dass für die fast vollständig ausgehärteten und feuchtgelagerten Reinharz-Prüfkörper deutlich Haltepunkte im Risswachstum zu erkennen sind, was in erster Linie auf ein vergleichsweise ausgeprägtes zähelastisches Werkstoffverhalten infolge des umsatzabhängigen Feuchtegehalts hindeutet.

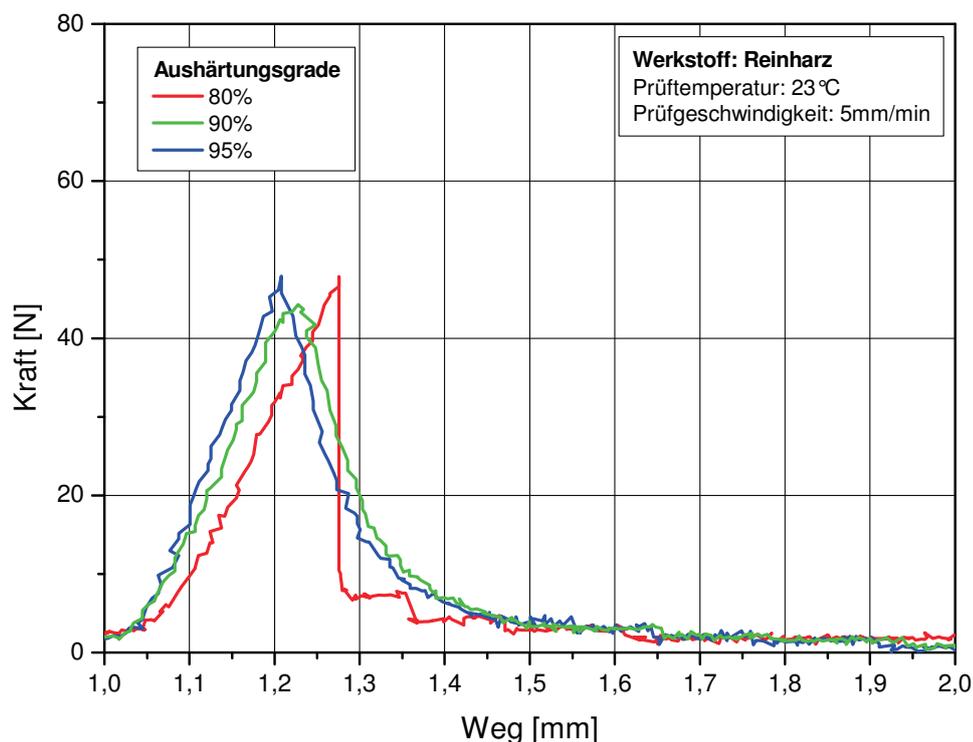


Abb. 4.9: Repräsentative Kraft-Weg Kurven für das Reinharz im Trockenzustand, vergleichend für die untersuchten Aushärtungsgrade.

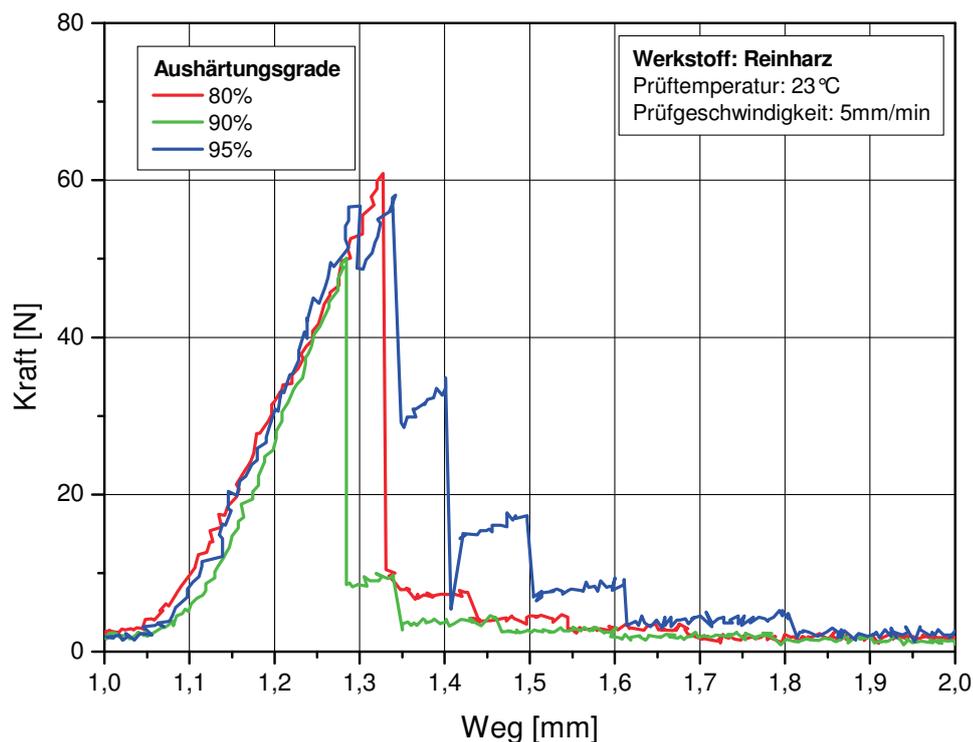


Abb. 4.10: Repräsentative Kraft-Weg Kurven für das Reinharz im Feuchtzustand, vergleichend für die untersuchten Aushärtungsgrade.

Die Ergebnisse der bruchmechanischen Untersuchungen für den Laminatwerkstoff im Trockenzustand sind in Form von repräsentativen Kraft-Weg Kurven für die Aushärtungsgrade von 80 bis 95 % in Abb. 4.11 zusammengefasst. Der Vergleich der G_{IC} -Werte zeigt für den Aushärtungsgrad 80 % mit 130 J/m^2 den geringsten Wert. Die Werte für die Aushärtungsgrade 90 und 95 % liegen mit 305 bzw. 245 J/m^2 deutlich höher, wobei der Maximalwert bei 90 % Umsatz nicht überbewertet werden darf. So ist die Auswertung der Kraft-Weg-Signale für hohe Aushärtungsgrade mit den ausgeprägten Riss-Stopp-Effekten grundsätzlich problematisch, zudem weist die Kurve für 95 % Umsatz die höchste Maximalkraft auf. Der insbesondere im hohen Aushärtegradbereich ab 90 % auf einem höheren Niveau liegende Wertebereich des Laminates entspricht weitgehend vergleichbaren Angaben in der Literatur und ist auf die Wechselwirkung zwischen Faser und Matrix resultierende größere Rissfläche im Laminat zurückzuführen (Lang et al., 1986a; Sela und Ishai, 1989; Madhukar und Drzal, 1992; Wolfrum, 1999). Zudem ist vermutlich auch ein Einfluss der Faser/Matrix – Grenzfläche mit zusätzlichen Versagensmechanismen (Fibre-Pull-Out und Faserbiegung) in Betracht zu ziehen (Lang et al., 1986b; Smith, 2001).

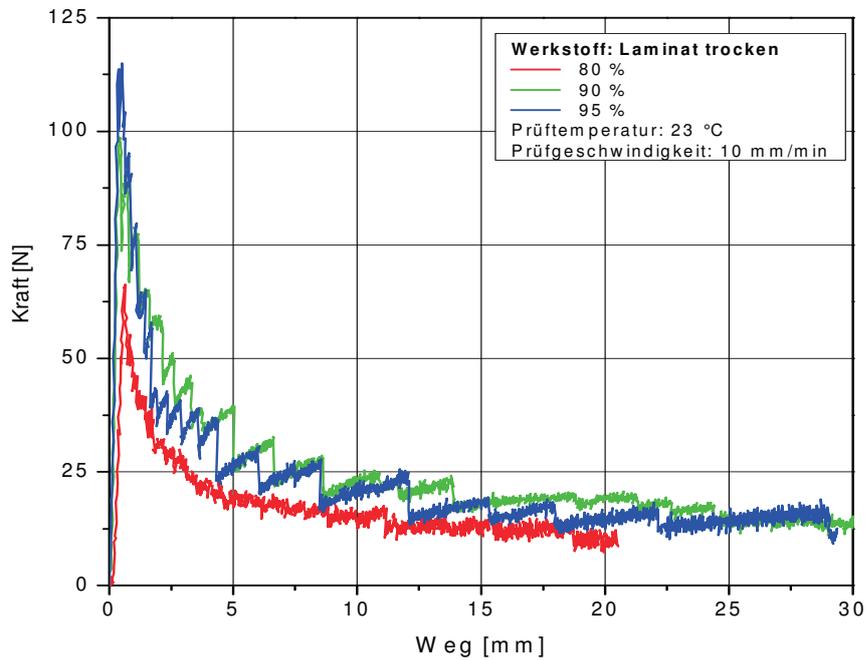


Abb. 4.11: Ergebnisse der bruchmechanischen Untersuchungen für das Laminat im Umsatzbereich von 80 bis 95 %.

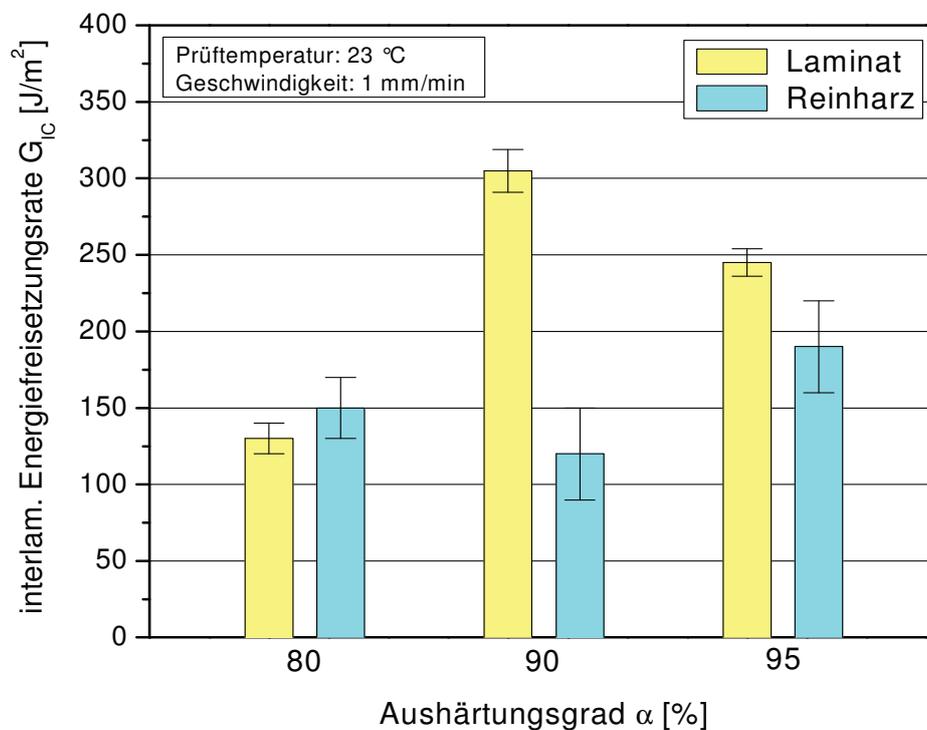


Abb. 4.12: Vergleichende Darstellung der G_{IC} -Werte für das Reinharz und den Laminatwerkstoff für die Aushärtungsgrade von 80 bis 95 %.

Tabelle 4.3: Bruchmechanischen Kennwerte für das Reinharz und das Laminat für die Aushärtungsgrade von 80 bis 95 %.

Aushärtungsgrad (%)/ Werkstoffzustand	Reinharz		Laminat
	K_{IC} (MPa*m ^{0.5})	G_{IC} (J/m ²)	G_{IC} (J/m ²)
80 % trocken	0,67	150	130
80 % feucht	0,60	120	-
90 % trocken	0,60	120	305
90 % feucht	0,63	140	-
95 % trocken	0,67	190	245
95 % feucht	0,68	250	-

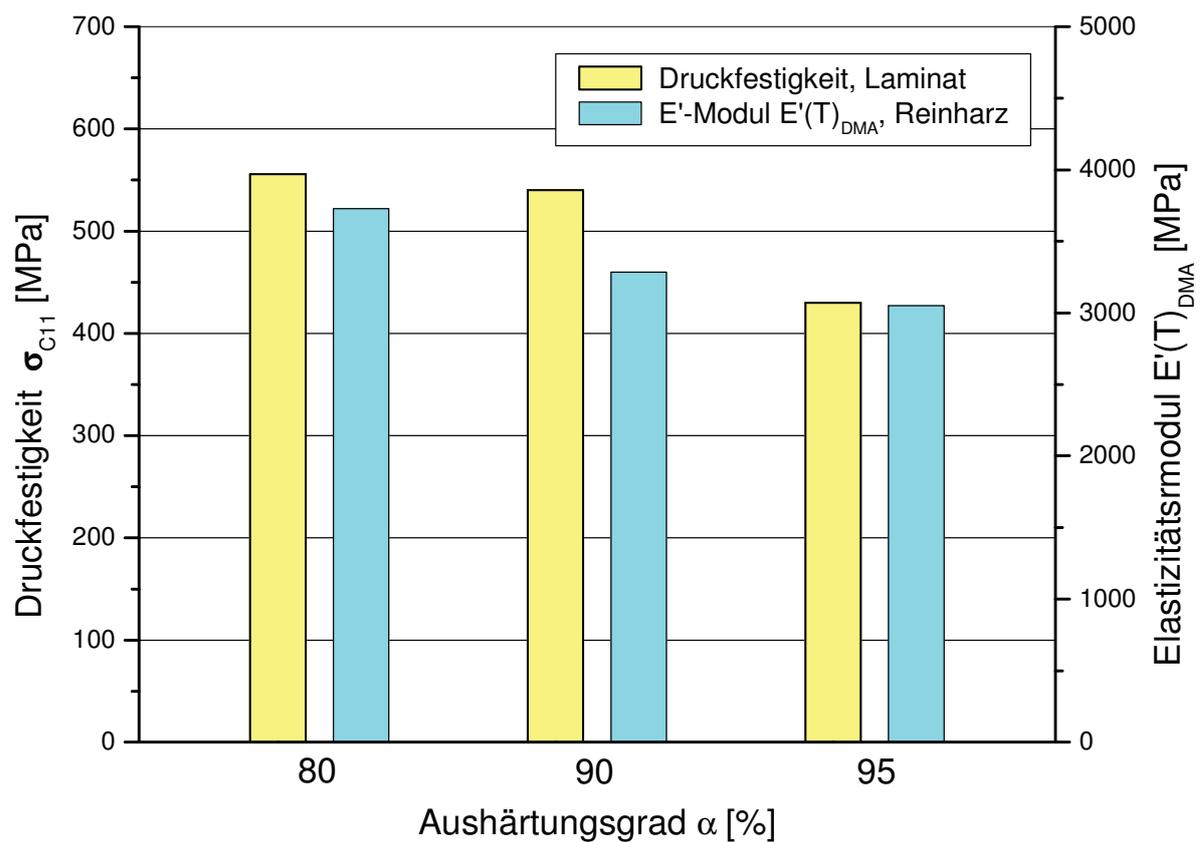
4.4 Druckfestigkeit auf Laminebene

Die Druckfestigkeiten σ_{c11} aus den Druckversuchen an den Laminaten sind für die unterschiedlichen Aushärtungsgrade in Abb. 4.13 zusammen mit den E' -Modulwerten des Matrixwerkstoffs aus der DMA bei 23 °C grafisch dargestellt. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst, wobei anzumerken ist, dass die Druckversuche nur im trockenen Zustand durchgeführt wurden.

Die Gegenüberstellung zeigt in guter Übereinstimmung mit dem Modell der Faserstützwirkung durch die Matrix bei Druckbelastung eine Abnahme der Laminatdruckfestigkeit mit steigendem Aushärtungsgrad bedingt durch die Reduzierung der E -Modulwerte. Im untersuchten Aushärtungsbereich nehmen die Druckfestigkeitswerte σ_{c11} von ca. 560 MPa (80 %) auf ca. 430 MPa (95%) ab, während die $E'(T)$ -Werte aus der dynamisch-mechanischen Analyse von 3700 MPa auf 3000 MPa fallen. Dieser Einfluss des Elastizitätsmodul auf die Druckfestigkeit eines UD-Laminats mit hochfesten Kohlenstofffasern stimmt weitgehend mit den Ergebnissen aus der Literatur überein (Lee und Springer, 1988; Tang und Springer, 1988).

Tabelle 4.4: Druckfestigkeiten für das Laminate und Speichermodulwerte für das Reinharz für die Aushärtungsgrade von 80 bis 95 %

Aushärtungsgrad (%) / Werkstoffzustand	Reinharz $E'_{23^{\circ}\text{C}}$ [MPa]	Laminat σ_{C11} [MPa]
80 % trocken	3730	556
80 % feucht	3180	-
90 % trocken	3285	540
90 % feucht	2950	-
95 % trocken	3050	430
95 % feucht	2850	-

**Abb. 4.13:** Gegenüberstellung der E' -Modulwerte des Matrixharzes mit den Druckfestigkeiten des Laminates σ_{C11} für unterschiedliche Aushärtungsgrade.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Ziel der vorliegenden Masterarbeit war die Charakterisierung maßgebender thermo-mechanischer und bruchmechanischer Eigenschaften eines quasi-unidirektionalen kohlenstofffaserverstärktem Epoxidharzes (Fasergehalt ca. 50 %) in Abhängigkeit vom Aushärtungsgrad. Im Sinne einer systematischen Untersuchung der Bedeutung der Polymermatrix für die Verbundwerkstoffeigenschaften wurde ein analoges Prüfprogramm sowohl auf Reinharz- als auch auf Laminebene durchgeführt. Folgende Untersuchungsmethoden wurden für verschiedene Aushärtungsgrade der Reinharze und Lamine im Umsatzbereich von 80 bis 95 % verwendet:

- DSC zur Bestimmung des Aushärtungsgrades
- Bestimmung des Sättigungsfeuchtegehaltes nach 10 tägiger Wasserlagerung bei 70 °C
- DMA zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g sowie des E-Moduls als Funktion der Temperatur
- Bestimmung der Risszähigkeiten in monotonen, bruchmechanischen Versuchen
- Bestimmung der Druckfestigkeit auf Laminebene

Das Epoxid-Reinharz zeigte nach 10-tägiger Wasserlagerung eine tendenzielle Zunahme des Feuchtegehalts in Abhängigkeit vom Aushärtungsgrad im untersuchten Bereich von ca. 2,6 auf 2,8 m-%. Zurückzuführen ist dieser Effekt vermutlich auf Nicht-Gleichgewichtszustände und freie Volumeneffekte bei höheren Umsätzen bzw. auf eine stärkere Polymer/Wasser-Affinität durch die Bildung starker hydrophiler Zentren in gehärteten Netzwerken. Analog dazu zeigte auch das Laminat einen höheren Feuchtegehalt mit zunehmendem Aushärtungsgrad, wobei die massenbezogenen Werte der Lamine rund 60% unter den entsprechenden Werten des Reinharzes lagen. Grund für die Verschiebung ist der geringere polymere Matrixanteil im Laminat.

Hinsichtlich der Glasübergangstemperaturen aus der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) des Laminats konnte ein signifikanter Anstieg mit zunehmendem Aushärtungsgrad α von ca. 120 °C (α : 80 %) auf ca. 170 °C (α : 95 %) unabhängig vom Werkstoffzustand (trocken/feucht) festgestellt werden, wobei die T_g -Werte im

Feuchtzustand aufgrund der höheren Kettenbeweglichkeit im Vergleich zum trockenen Werkstoff deutlich zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben sind (ca. ca. 100 °C (α : 80 %) und ca. 130 °C (α : 95 %)) Die entsprechenden Glasübergangstemperaturen des Reinharzes lagen durchwegs auf ähnlichem Niveau.

Der Speichermodulverlauf des Laminats lag in Bezug zum Matrixwerkstoff erwartungsgemäß aufgrund der verstärkenden Wirkung der Kohlenstofffasern auf einem deutlich auf höheren Niveau. In guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen auf Reinharzebene wurde für die Laminatwerkstoffe ein Abfall der Speichermodulwerte im Glaszustand sowohl für den Trocken- als auch für den Feuchtzustand mit zunehmenden Aushärtungsgrad ermittelt. Als mögliche Ursache dafür sind Veränderungen im freien Volumenanteil mit zunehmenden Vernetzungsgrad zu nennen (Vendetti et al., 1995). Im Rahmen der bruchmechanischen Untersuchungen für das Laminat im Trockenzustand konnte ein Anstieg der kritischen Energiefreisetzungsrates G_{IC} von ca. 130 J/m² (80 %) auf 245 J/m² (95%) festgestellt werden. Für das Reinharz liegt im untersuchten Aushärtungsbereich ein Anstieg der G_{IC} -Werte von 150 J/m² (80 %) auf 190 J/m² (95%) vor. Das größere G_{IC} -Werteniveau des Laminats bei Aushärtungsgraden ab 90% ist vermutlich auf eine vergrößerte Rissfläche sowie Faser-Matrix-Ablösungen zurückzuführen (Smith, 2001). Rasterelektronischenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Bruchflächen würden in diesem Zusammenhang nähere Aufschlüsse über die gemessenen G_{IC} -Werte in Abhängigkeit vom Aushärtungsgrad liefern, wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

Die Gegenüberstellung der Laminatdruckfestigkeit mit dem aus der dynamisch-mechanischen Analyse ermittelten Reinharzmodul im Trockenzustand zeigte einen signifikanten Einfluss. Mit einem Abfall der dynamischen E' -Modulwerte des Reinharzes von 3700 MPa auf 3000 MPa und der dadurch verminderten Stützwirkung der Matrix unter Druckbeanspruchung verringerten sich auch die Druckfestigkeiten des Laminats von 560 MPa auf 430 MPa mit steigendem Aushärtungsgrad.

Insgesamt konnte anhand der durchgeführten Untersuchungen eine gute Übertragbarkeit der am Reinharz in Abhängigkeit vom Aushärtungsgrad generierten Schlüsseigenschaften Elastizitätsmodul, Glasübergangstemperatur und Risszähigkeit auf

die entsprechenden Lamineigenschaften sowohl für den Trocken- als auch für den Feuchtzustand gezeigt werden.

Als Ausblick für weiterführende Untersuchungen zum Einfluss des Härtingzustandes der Matrix auf die Verbundwerkstoffeigenschaften wäre eine analoge Werkstoffcharakterisierung auch für weitere Epoxidharztypen durchzuführen. Weiters wären für eine Absicherung der getroffenen Aussagen ergänzende Untersuchungen mit zusätzlichen, feiner abgestuften Aushärtungsgraden, ergänzt mit einer detaillierteren Charakterisierung des bruchmechanischen Verhaltens mittels Rasterelektronenmikroskopie, sinnvoll.

Dennoch liefert die Darstellung der Werkstoffeigenschaften in Abhängigkeit vom Aushärtungsgrad in der vorliegenden Arbeit wichtige, grundlegende Informationen für die Optimierung von Aushärtezyklen bei der Herstellung von faserverstärkten Bauteilen auf Epoxidharzbasis nach technischen und wirtschaftlichen Kriterien.

6 LITERATUR

Adamson, M.J. (1980). *Journal of Materials Science* **15**, 1736.

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

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

B.-G. Min, J.H Hodgkin, Z. H. Stachurski. (1993) *Journal of Applied Polymer Science*, 7, 1303 - 1312.

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

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

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

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

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

Crawford, R. J. (1987). “Plastic engeneering“, 2nd ed., Pergamon Press.

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

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

Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P. (1998). „Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen“, Hanser Verlag, München Wien.

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

Wisnarakkit, G, Gillham, J. K. (1990) *Journal of Applied Polymer Science*, 41, 2885 - 2929.

Gädke, M. (1998). „Hygrothermomechanisches Verhalten kohlenstofffaserverstärkter Epoxidharze“, VDI-Bericht Nr. 136, VDI-Verlag, Düsseldorf.

George, J.; Bhagawan, S. S.; Thomas, S. Thermogravimetric and Dynamic Mechanical Analysis of Pineapple Fibre Reinforced Polyethylene Composites. *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 47, 1996, S. 1121 – 1140

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

Groenewoud, W. M. (2001), “Characterisation of Polymers by Thermal Analysis”

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

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

Heady, R. B.: *Corrosion* 13 (1977) 3, S. 98 (4)

Dietzel, W, Schwalbe, K.-H.: GKSS-Bericht 87/E/46 (5)

Altstädt, V.: Prüfung von Verbundwerkstoffen. In:

Grellmann, W., Seidler, S. (Hrsg.): *Kunststoffprüfung*. Carl Hanser Verlag, München (2011) 2. Auflage S. 570-571, (ISBN 978-3-446-42722-8)

Hodgkinson, J. M. (Ed.): *Mechanical Testing of Advanced Fibre Composites*. Woodhead Publishing Cambridge (2000)

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

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

Enns, J.B., Gillham, J.K. (1983) *Journal of Applied Polymer Science*, 28, 2831 - 2846.

Pang K.P., Gillham, J.K.. (1989) *Journal of Applied Polymer Science* 37, 1969 - 1991.

Kaelble, D.H., Moacanin, J., Gupta, A. (1998). In „Epoxy Resins – Chemistry and Technology“, (May, C.A., ed.), pp. 603-652, Marcel Dekker, New York.

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

Lang, R. W. (2001). „Vorlesungsskriptum zu: Physik und Werkstoffkunde der Kunststoffe“, Institut für Werkstoffkunde und –prüfung der Kunststoffe, Leoben.

Lang, R.W., Heym, M., Tesch, H., Stutz, H. (1986a). In Proc. „7th International Conference of the Society for the Advancement of Materials and Processing

Engineering European Chapter: „High Tech – the Way into the Nineties“, (Brunsch, K., Gölden, H.-D., Herker, C.-M., ed.), pp. 261-271, Elsevier, Amsterdam, NL:

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

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

Lee, S-Y., Springer, G.S. (1988). Journal of Composite Materials **22**, 15.

M. Opalički, J. M. Kenny, L. Nicolais,. (1996) Journal of Applied Polymer Science **61**, 1025 - 1037.

Madhukar, M.S., Drzal, L.T. (1992). Journal of Composite Materials **26**, 936.

Montes de Oca, P. (2007), „Vergleichende Charakterisierung verschiedener Polymere mit Hilfe von dynamisch mechanischer Analyse (DMA) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC)“, GRIN Verlag

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

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

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

Karkanis P.I., Partidge, I.K.. (2000) Journal of Applied Polymer Science, 77, 1419 - 1431.

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

Pomies, F., Carlsson, L.A., Gillespie, J.W. (1995). In „Composite Materials: Fatigue and Fracture“, ASTM STP 1230, (Martin, R.H., ed.), pp. 283-299, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

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

pr DIN EN 6032 (1996). „Luft- und Raumfahrt, Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe, Prüfverfahren, Bestimmung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates Mode I, G_{IC} “, Normentwurf, Deutsches Institut für Normung e.V., Köln, D.

Prime, R.B. (1997) In "Thermal Characterization of Polymeric Materials (E.A. Turi, Hrsg.), 2. Aufl., Academic Press, New York.

- Retting, W., Laun, H. M.* (1991). „Kunststoff-Physik, Hanser, München, D.
- Saechtling, H.* (1998). „Kunststoff-Taschenbuch“, 27. Aufl., Hanser, München, Wien.
- Schemme, M., Avondet, M.C., Ehrenstein, G.W.* (1997). *Materialprüfung* **39**, 59.
- Schmiedel, H.* (1992). „Handbuch der Kunststoffprüfung“, Hanser, München, D
- Schürmann, H* (2005). „Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden“, Springer. Berlin 2005
- Schwarzl, F. R.* (1990). „Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren“, Springer, Berlin (u. a.).
- Sela, N., Ishai, O.* (1989). *Composites* **20**, 423.
- Smith, P.A.* (2001). In „Polymer Matrix Composites“, (Talreja, R., Manson, J.-A.E., ed.), pp.107-150, Vol 1, Elsevier, Amsterdam.
- Soles, C.L., Chang, F.T., Bolan, B.A., Hristov, H.A., Gidley, D.W., Yee, A.F.* (1998). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **36**, 3035.
- Soutis, C., Turkmen, D.* (1997). *Journal of Composite Materials* **31**, 832.
- Stoye, D., Freitag, W.* (1996), „Lackharze – Chemie, Eigenschaften und Anwendungen“, Carl Hanser Verlag München Wien.
- Tang, J., Springer, G.S.* (1988). *Journal of Composite Materials* **22**,2.
- Walter, E., Ashbee, K.H.G.,.* (1982). *Composites* **13**, 365.
- Weitsman, Y.* (1991). In „Fatigue of Composite Materials“, (Reifsnider, K.L., ed.), pp. 385-429, Elsevier, Amsterdam.
- Williams, J.G.* (1989). In „Composite Materials Series, 6“, (Friedrich, K., ed.),pp. 3-38, Elsevier, Amsterdam.
- White, S.R., Mather, P.T., Smith, M.J.* (200“). *Polymer Engineering and Science* **42**, 51
- Wolfrum, J.* (1999). „Einfluß der Verarbeitung auf das Langzeitverhalten duroplastischer Hochleistungsverbundwerkstoffe“, Dissertation, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Universität Erlangen-Nürnberg, D.
- Wang, X. Gillham, J. K.* (1993) *Journal of Applied Polymer Science*, 47, 425 - 446.

Wolfahrt, M. (2009). „Charakterisierung von Epoxidharzformulierungen für Verbundwerkstoffe - Einfluss von Aushärtegrad und Aushärteweg“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben. A

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

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

Donnet, J-B., Wang, T. K., Peng, J.C.M., Rebouillat, S. (1998), *Carbon Fibers*, Macel Dekker Inc. New York

Shih G.C., Ebert L.J.: The effect of the fibre/matrix interface on the flexural fatigue performance of unidirectional fibreglass composites; *Composites Science & Technology*, 1987 **28**, 137-61

Afaghi-Khatibi A., Ye L., Mai, Y-W.: An experimental study of the influence of fibre-matrix interface on fatigue tensile strength of notched composite laminates; *Composites: Part B*, 2001 **32**, 371-77

Zhou L.M., Kim J.K., Mai Y-W.: Micromechanical characterisation of fibre/matrix interface; *Composite Science & Technology* , 1993 **48**, 227-36

George, J.; Bhagawan, S. S.; Thomas, S.: Thermogravimetric and Dynamic Mechanical Analysis of Pineapple Fibre Reinforced Polyethylene Composites. *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 47, 1996, S. 1121 – 1140

7 ANHANG

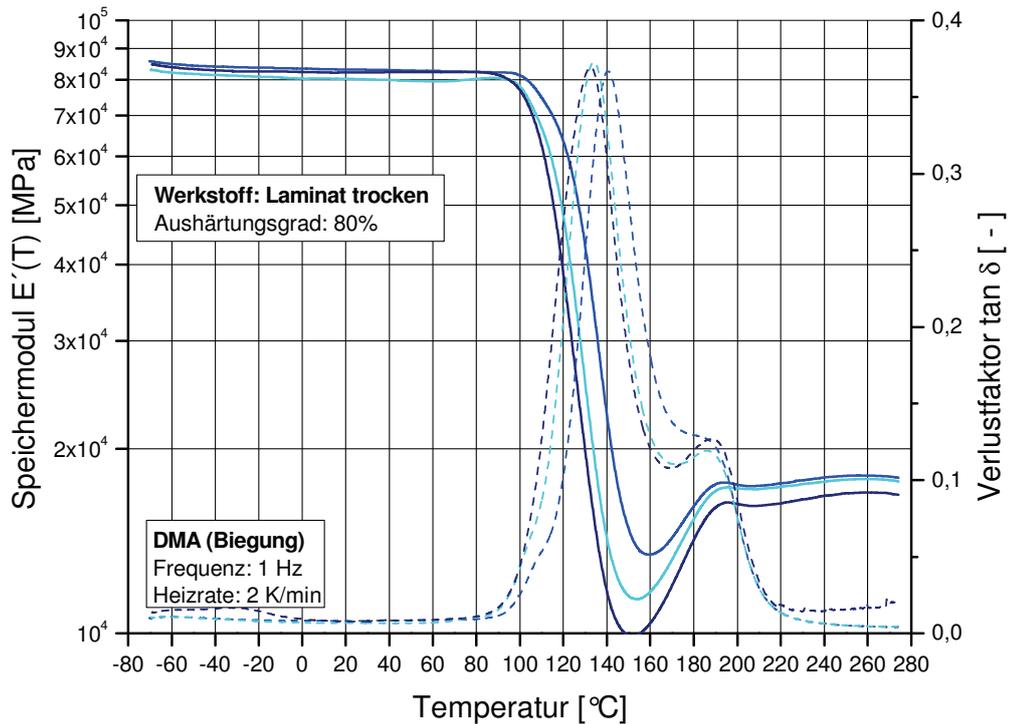


Abb. A-1: Speichermodul und Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur für den Laminatwerkstoff für den Aushärtungsgrad von 80 % im Trockenzustand.

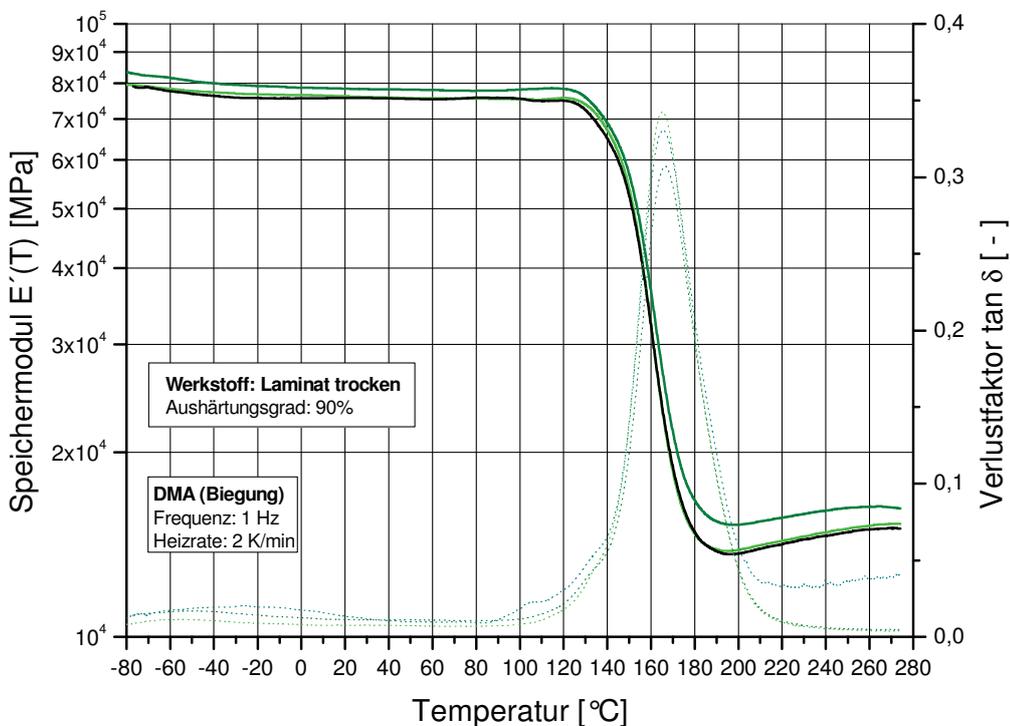


Abb. A-2: Speichermodul und Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur für den Laminatwerkstoff für den Aushärtungsgrad von 90 % im Trockenzustand.

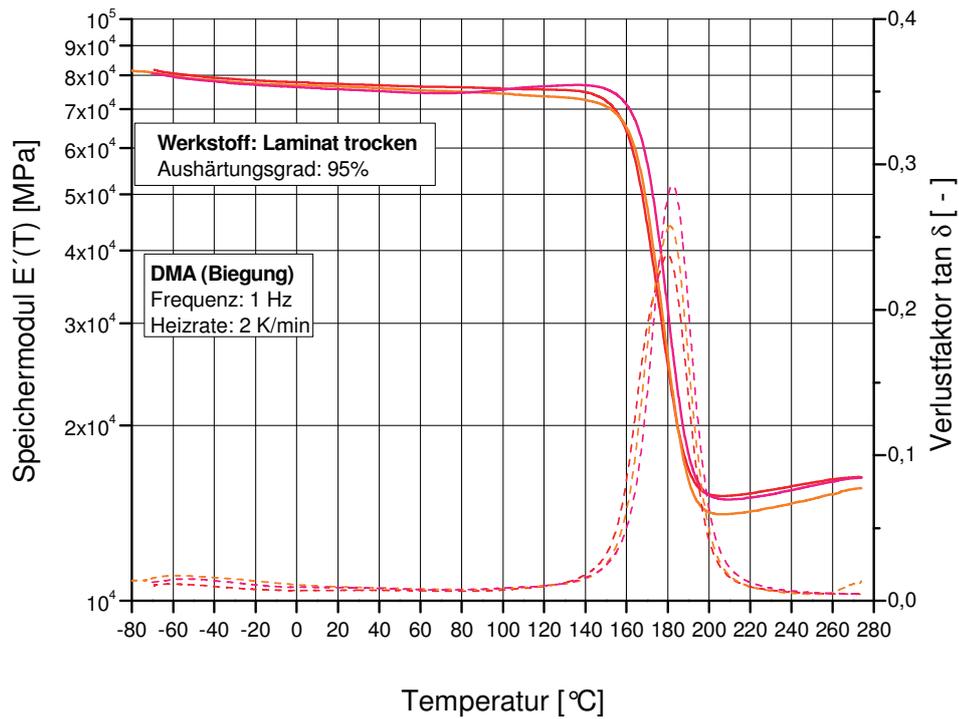


Abb. A-3: Speichermodul und Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur für den Laminatwerkstoff für den Aushärtungsgrad von 95 % im Trockenzustand.

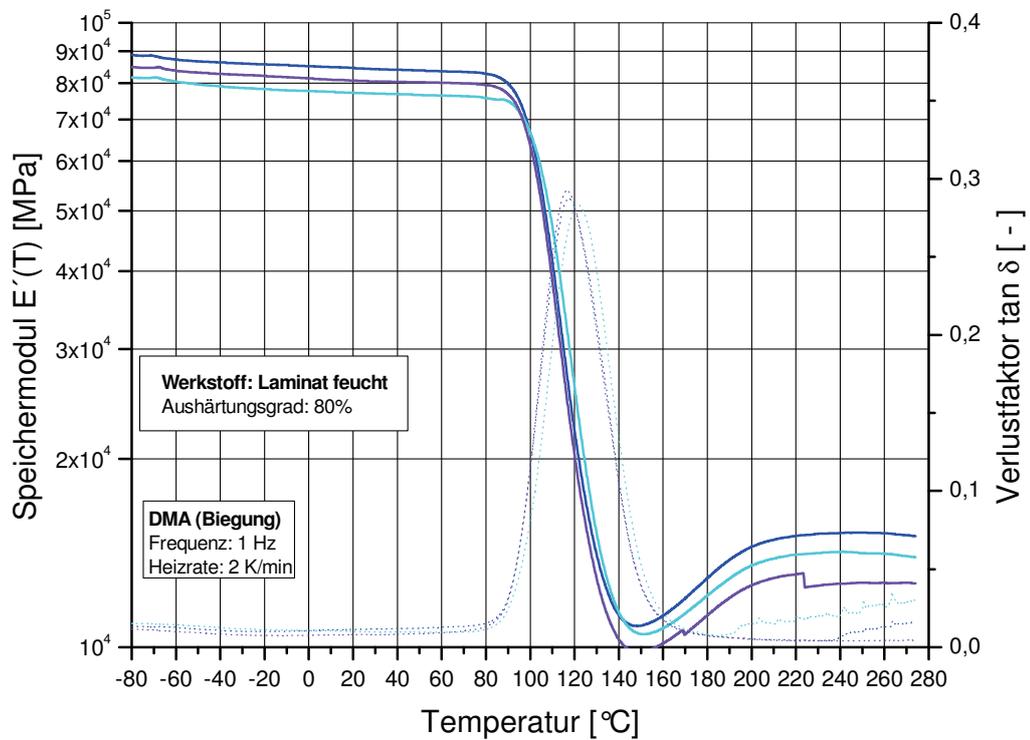


Abb. A-4: Speichermodul und Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur für den Laminatwerkstoff für den Aushärtungsgrad von 80 % im Feuchtzustand.

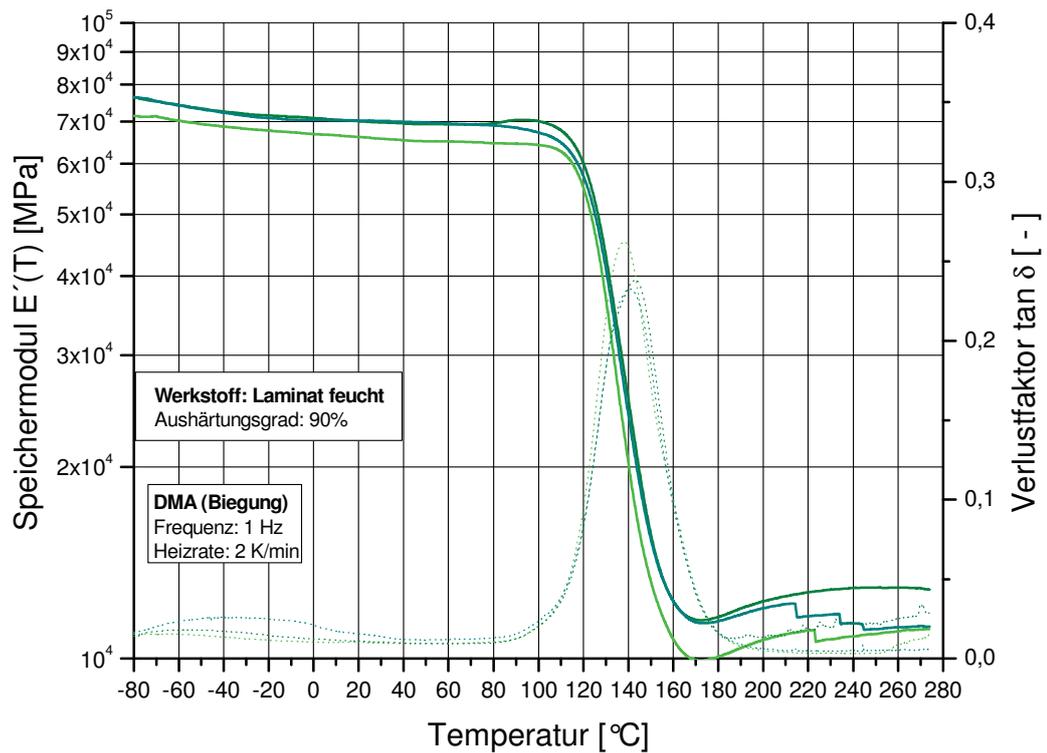


Abb. A-5: Speichermodul und Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur für den Laminatwerkstoff für den Aushärtungsgrad von 90 % im Feuchtzustand.

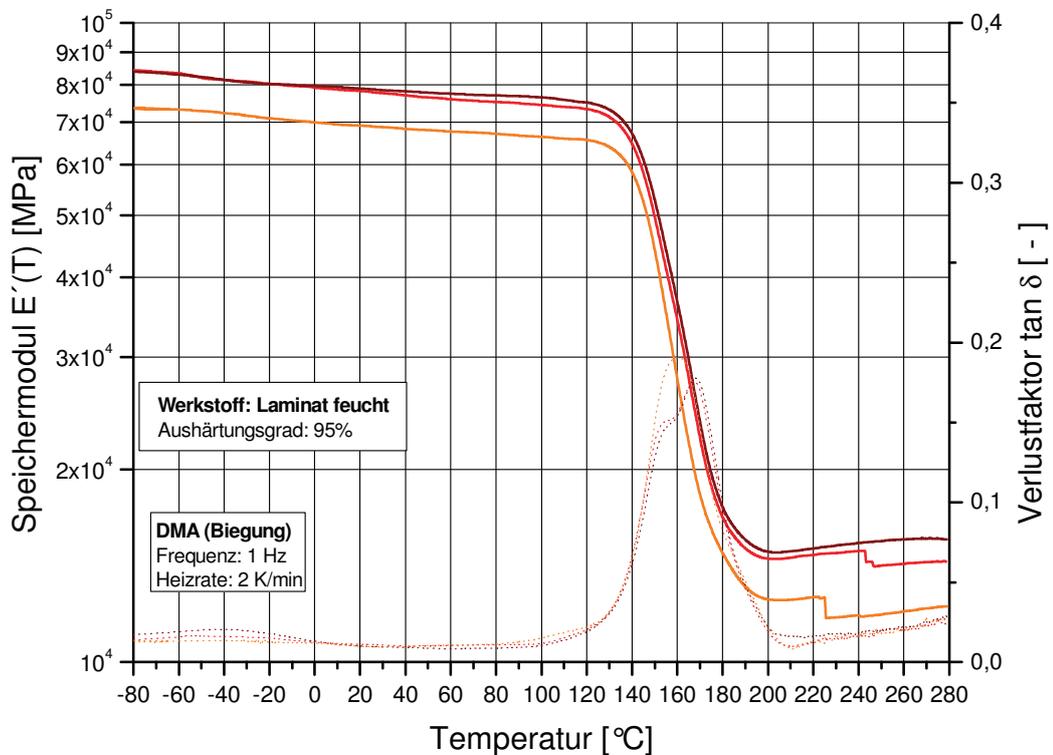


Abb. A-6: Speichermodul und Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur für den Laminatwerkstoff für den Aushärtungsgrad von 95 % im Feuchtzustand.

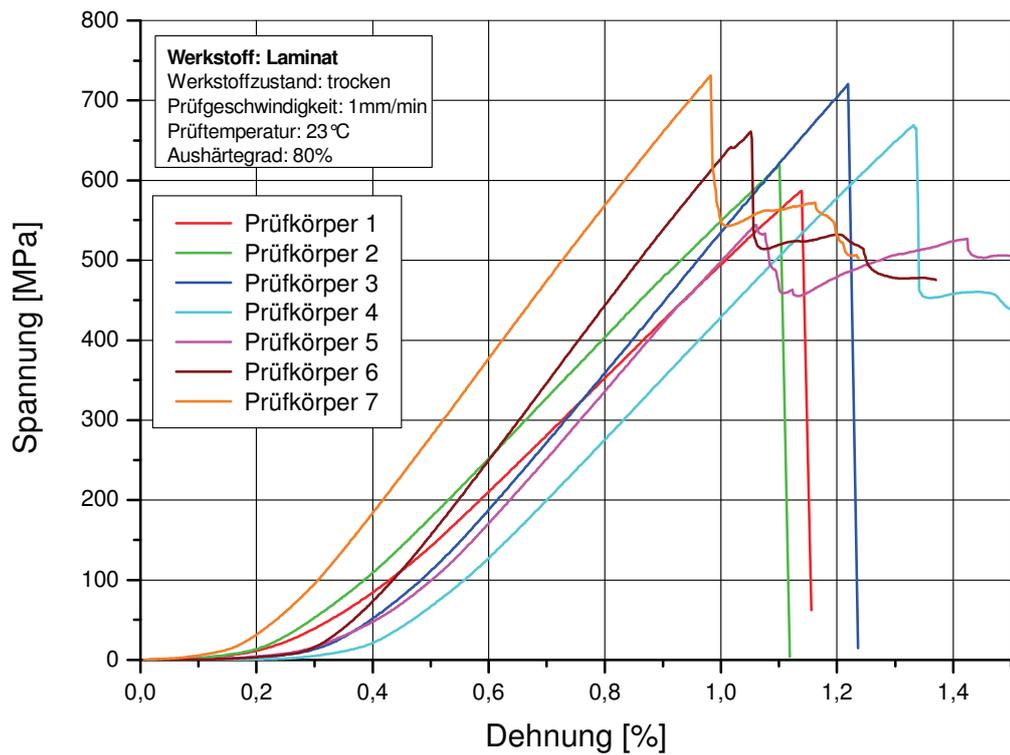


Abb. A-7: Spannungs-Dehnungskurven der Druckversuche am Laminatwerkstoff für den Aushärtungsbereich von 80%.

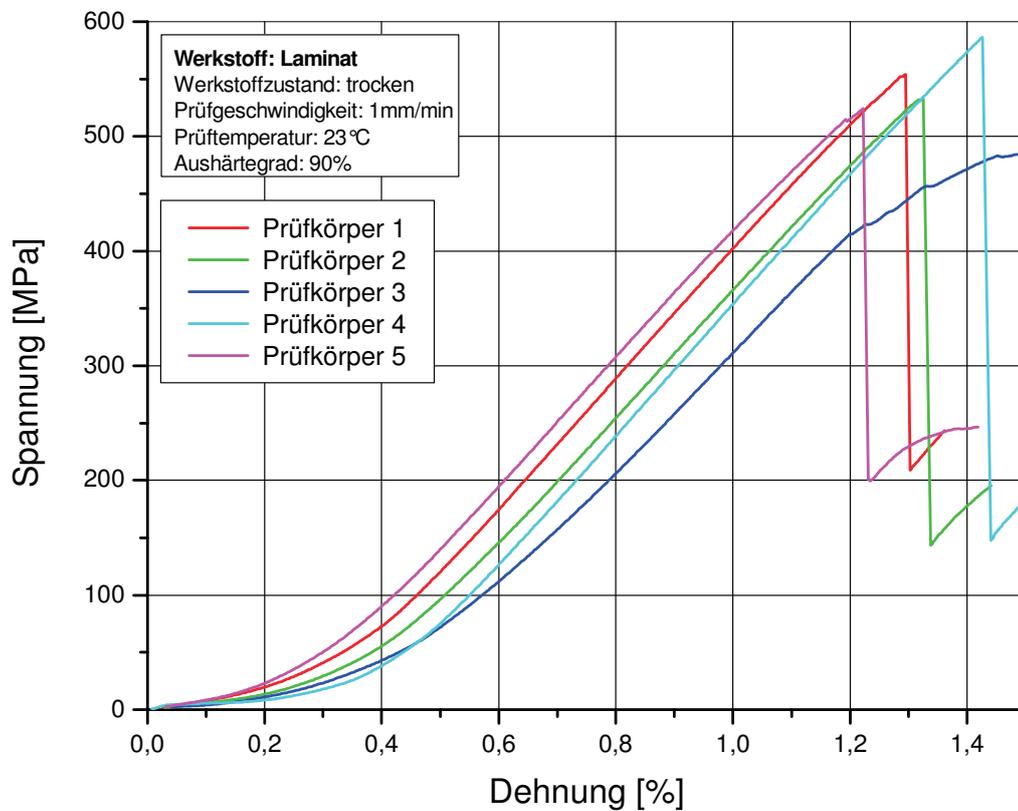


Abb. A-8: Spannungs-Dehnungskurven der Druckversuche am Laminatwerkstoff für den Aushärtungsbereich von 90%.

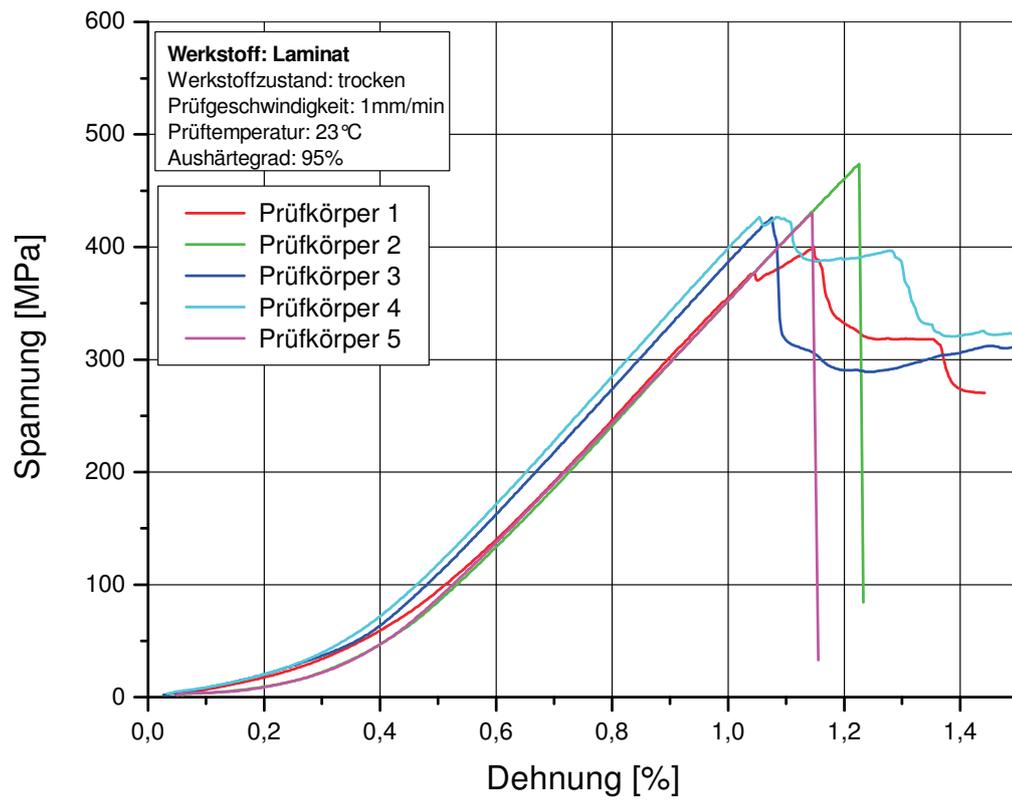


Abb. A-9: Spannungs-Dehnungskurven der Druckversuche am Laminatwerkstoff für den Aushärtungsbereich von 95%.

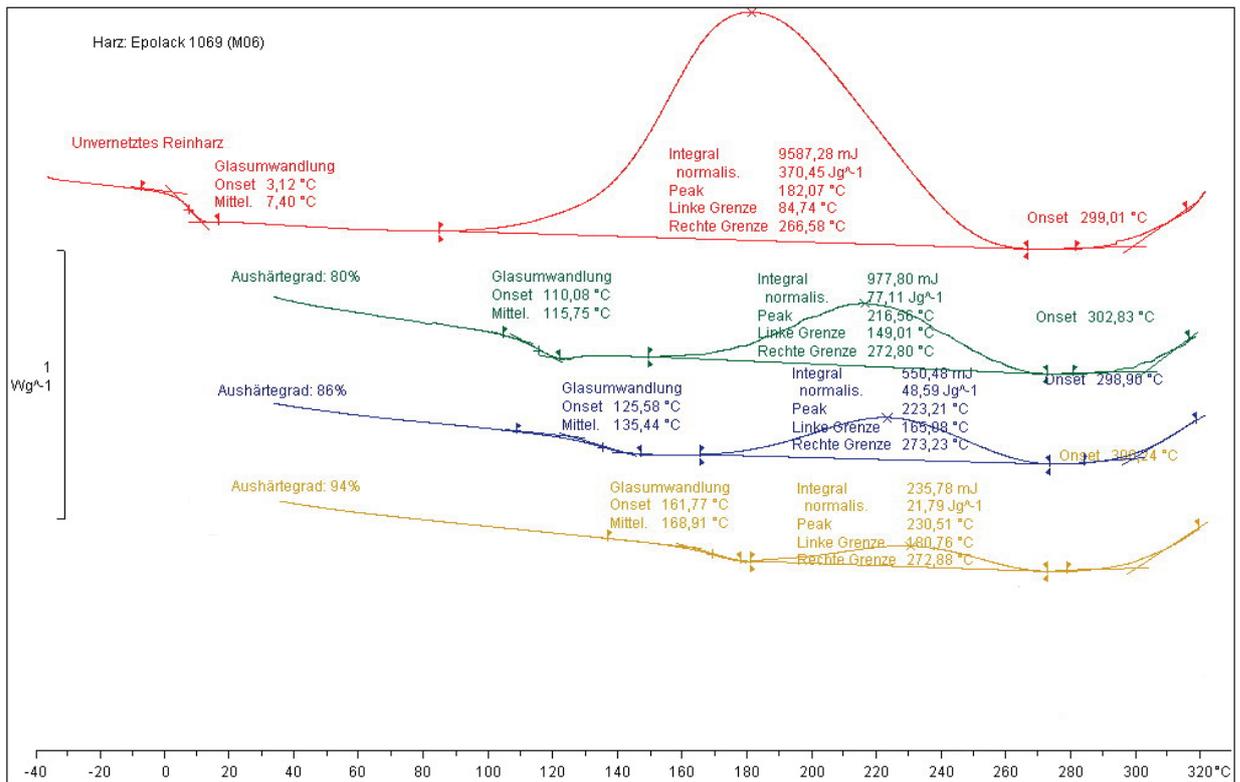


Abb. A-10: Beispielserie von DSC-Kurvenverläufen für unterschiedliche Aushärtungszustände des Epoxid-Reinharzes.

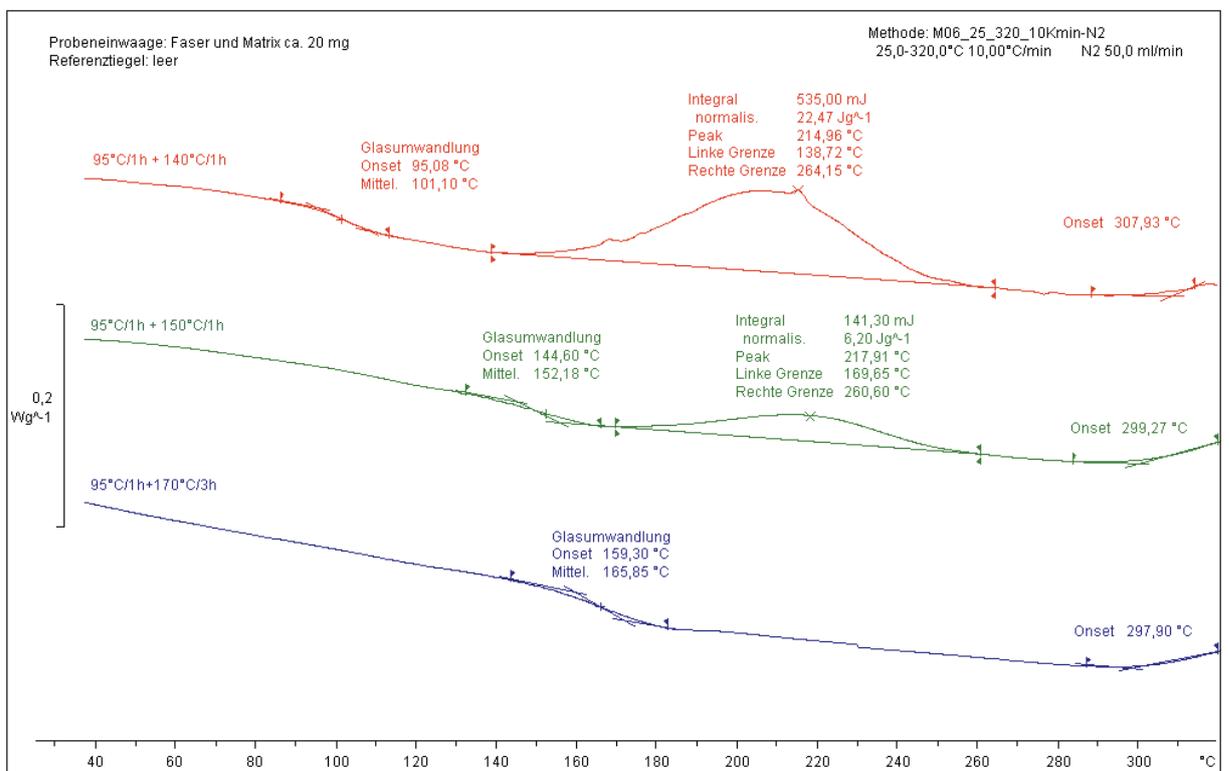


Abb. A-11: Beispielserie von DSC-Kurvenverläufen für unterschiedliche Aushärtungszustände des Laminats.