

**Einfluss der Grenzflächen nanoskaliger Matrixadditive auf das
Schlagzähigkeitsverhalten von Faserverbunden**

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde

eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von: Maximilian Jux

aus (Geburtsort): Potsdam

eingereicht am: 30.07.2020

mündliche Prüfung am: 12.10.2020

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael Sinapius
Prof. Dr.-Ing. Gerhard Ziegmann

„Eine der Lektionen, die ich in den verschiedenen Phasen meiner Karriere gelernt habe, ist, dass Wissenschaft nicht alleine gemacht wird. Fortschritte werden erst durch Gespräche und den Austausch mit anderen erzielt.“

Carol W. Greider (US-amerikanische Molekularbiologin)

Vorwort

Diese Arbeit geht aus meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des DFG-Projektes *Wirkprinzipien nanoskaliger Matrixadditive für den Faserverbundleichtbau* am Institut für Adaptronik und Funktionsintegration der Technischen Universität Braunschweig hervor. Einen Großteil meiner Zeit verbrachte ich dabei in den Laboren am Institut für Faserverbundleichtbau und Adaptronik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) in Braunschweig. Während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter hatte ich die großartige Möglichkeit mit vielen geschätzten Kollegen und Kolleginnen an spannenden Forschungsthemen zusammenzuarbeiten und genoss dabei stets ein sehr angenehmes Arbeitsklima. Ihnen gilt mein ausdrücklicher Dank, denn ohne ihr Mitwirken wäre die Realisierung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Michael Sinapius für die Übernahme des Erstgutachtens, sowie für die wertvolle wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit als Doktorvater und die vertrauensvolle Gewährung großzügiger Freiräume. Weiterhin möchte ich Prof. Dr.-Ing. Gerhard Ziegmann für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie Prof. Dr.-Ing. Carsten Schilde für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes meinen herzlichen Dank aussprechen. Für viele wertvolle Diskussionen und Anregungen, sowie seine stete Hilfsbereitschaft und sein Interesse an meiner Arbeit danke ich vielmals Dr. rer. nat. Thorsten Mahrholz. Überdies bedanke ich mich bei Konstantin Schmidt, Gezim Bajrami, Andreas Schröder, Manuel Buggisch und Leon Braun für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Planung und Realisierung bezüglich der Fertigung von Prüfplatten und Probekörpern. Für die fachliche und experimentelle Unterstützung in den Prüflaboren des DLR danke ich insbesondere Carmen Westphal, Marcus Kubicka, Jonathan Stanke, Wibke Exner und Monika von Monkiewitsch. Weiterhin bedanke ich mich bei Peter Pfeiffer (ehemals IFW TU Braunschweig) und Louise Niemeyer (iPAT TU Braunschweig) für die stets kompetente Anfertigung von REM-Bildern. Zudem möchte ich meinen Dank an Franziska Selzam, Jean Pascal Hagemeier, Philip Cragg, Tom Rothe und Phillip Freytag richten, die im Rahmen von studentischen Arbeiten und Praktika einen wesentlichen Teil der praktischen Arbeiten geleistet haben. Weiterhin bedanke ich mich herzlich bei allen Mitgliedern der Forschergruppe FOR2021 für die außerordentliche, interdisziplinäre Zusammenarbeit. Insbesondere die zahlreichen Projekttreffen mit ihren unermüdlichen und äußerst fruchtbaren Diskussionsrunden werden mir immer in positiver Erinnerung bleiben. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Förderung der Forschergruppe bedanken, die es uns erst ermöglichte so viele spannende Jahre miteinander zu verbringen und intensive Forschung zu betreiben.

Letztlich möchte ich mich auch bei meiner Familie und meinen engsten Freunden bedanken die mich stets in meinen Vorhaben unterstützt und bekräftigt haben. Ihnen widme ich diese Arbeit.

Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die mechanischen Eigenschaften von duroplastischen, faserverstärkten Nanokompositen. Als Ausgangsmaterialien werden Epoxidharz, Böhmitpartikel und Kohlenstofffasern verwendet. Weiterhin werden die Böhmitpartikel mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen eingesetzt, um gezielt die Partikel-Matrix-Grenzfläche zu beeinflussen. Bei den verwendeten Oberflächenmodifikationen handelt es sich um kurz- und langkettige Karbonsäuren, sowie um Taurin und APTES. Für die Verarbeitung der in Pulverform vorliegenden Böhmitpartikel werden diese in dem flüssigen Epoxidharz dispergiert. Die Dispergierung erfolgt in einem zweistufigen Prozess mittels Knetzwerk und Dreiwalze. Mit Hilfe dieses Prozesses können Suspensionen mit homogenen Partikelverteilungen und nahezu identischen Partikelgrößen hergestellt werden. In systematischen Reihenuntersuchungen werden in Abhängigkeit der Oberflächenmodifikation der Böhmitpartikel und des Füllstoffgehaltes Biege-, Zug- und Risseigenschaften von 2-Phasen-Kompositen (Partikel/Matrix), sowie Riss- und Schlagzähigkeitsverhalten von 3-Phasen-Kompositen (Faser/Partikel/Matrix) untersucht.

Neben den mechanischen Eigenschaften der Komposite sind auch die rheologischen Eigenschaften der aushärtenden Kompositgemische insbesondere hinsichtlich deren Prozessierbarkeit von großem Interesse. Die verwendeten Oberflächenmodifikationen besitzen einen starken Einfluss auf Initialviskosität und Topfzeit. Beispielsweise können durch eine Modifikation der Böhmitpartikel mit nicht-reaktiven Karbonsäuren und APTES sowohl Initialviskosität als auch Topfzeit deutlich verbessert werden, was darauf hindeutet, dass die Partikel-Matrix-Interaktion aufgrund dieser Oberflächenmodifikationen herabgesetzt wird. Durch eine Modifikation der Partikeloberfläche der Böhmitpartikel ist es demnach möglich, die Prozessierbarkeit der aushärtenden Kompositgemische gezielt zu beeinflussen.

Der Einfluss der verwendeten Oberflächenmodifikationen auf die untersuchten mechanischen Eigenschaften der 2-Phasen- und der 3-Phasen-Komposite ist nur sehr gering. Für den Großteil der Ergebnisse überschneiden sich die Standardabweichungen nahezu komplett. Weiterhin ist festzuhalten, dass die untersuchten Oberflächenmodifikationen eine Verschlechterung nahezu aller untersuchten mechanischen Eigenschaften bewirken. Am deutlichsten ist der Einfluss der Oberflächenmodifikation auf Biege- und Zugmodul der 2-Phasen-Komposite. Insbesondere die langkettigen Karbonsäuren und APTES führen zu einem Absinken von Biege- und Zugmodul. Demnach geht eine verbesserte Prozessierbarkeit der aushärtenden Kompositgemische mit einer leicht verschlechterten mechanischen Performance der 2-Phasen- und der 3-Phasen-Komposite einher.

Abstract

This thesis deals with the effect of particle-matrix-interfaces on the mechanical properties of thermosetting nanocomposites. The starting materials are epoxy resin, boehmite particles and carbon fibers. Furthermore, the boehmite particles are used with various surface modifications to specifically affect the particle-matrix-interfaces. The surface modifications used are short- and long-chained carboxyl acids as well as taurine and APTES. The processing of the powdery boehmite is realized by dispersing boehmite in the resin component of the epoxy matrix system. The dispersing is realized in a two-step process via kneader and three-roll-mill. Due to this procedure, suspensions with homogeneous particle size distributions and nearly identical particle sizes can be prepared. Depending on the surface modification of the boehmite particles and the filler content a systematic screening of bending, tensile and fracture properties for 2-phase-composites (particle/matrix) as well as fracture and impact properties for 3-phase-composites (fiber/particle/matrix) is realized.

Next to the mechanical properties of the cured composites the rheological properties of the particle modified resins are of great interest especially concerning their processability. The surface modifications used possess a strong effect on initial viscosity and pot life. For instance, due to modifying the boehmite particles with non-reactive carboxyl acids and APTES the initial viscosity and pot life is significantly improved. This leads to the conclusion that the aforementioned surface modifications reduce particle-matrix-interactions. Thus, by modifying the particle surface of the boehmite particles it is possible to specifically affect the processing of the particle modified resins.

The effect of surface modification on the examined mechanical properties of the 2-phase- and 3-phase-composites is only marginal. For the majority of the test results the standard deviations are nearly completely overlapping. Furthermore, it has to be pointed out that the examined surface modifications lead to a degradation of nearly all examined mechanical properties. This is most evident for the bending and tensile modulus of the 2-phase-composites. Especially the long-chained carboxyl acids and APTES lead to a degradation of bending and tensile modulus. Thus, an improved processability of the particle modified resins is accompanied by a slight degradation of the mechanical performance of the 2-phase- and 3-phase-composites.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xiii
Abkürzungsverzeichnis	xv
1 Einleitung	1
2 Ziel der Arbeit und Forschungshypothesen	3
3 Schlagbelastung von Faserverbunden	5
3.1 Welche Schäden entstehen durch Schlagbelastungen?	5
3.1.1 Matrixrisse	6
3.1.2 Delamination	6
3.1.3 Faserbrüche und Perforation	7
3.2 Welche Wirkung besitzt die Faser auf das Schlagzähigkeitsverhalten? . .	7
3.3 Welche Wirkung besitzt die Matrix auf das Schlagzähigkeitsverhalten? . .	8
3.3.1 Partikelgrößeneffekte auf das Eigenschaftsprofil der Matrix	9
3.3.2 Partikelvolumeneffekte auf das Eigenschaftsprofil der Matrix . .	14
3.3.3 Partikel-Matrix-Grenzflächeneffekte auf das Eigenschaftsprofil der Matrix	17
4 Einsatz von Nanopartikeln in Kompositwerkstoffen	19
4.1 Oberflächenmodifizierung von Nanopartikeln	20
4.2 Partikelinduzierte Schädigungsmechanismen	21
4.2.1 Partikel-Matrix-Ablösung	23
4.2.2 Rissablenkung	23
4.2.3 Crack-Pinning	24
5 Methodik zur Untersuchung des Einflusses der Partikel-Matrix- Grenzflä- che auf die mechanischen Eigenschaften von Kompositwerkstoffen	25
5.1 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus Kapitel 3	25
5.2 Zwischenfazit bezüglich der Forschungshypothesen	27
5.3 Definition von Arbeitshypothesen	27
5.4 Definition der Ausgangsmaterialien zur experimentelle Validierung der Forschungshypothesen	28
5.4.1 Matrix	29
5.4.2 Böhmit	30
5.4.3 Oberflächenbelegung der Böhmitpartikel	33

5.4.4	Fasermaterial	35
5.5	Statistische Absicherung und Auswertung der Messergebnisse	36
5.5.1	Korrelationskoeffizient nach Bravais-Pearson	37
6	Herstellung der 2-Phasen- und 3-Phasen-Komposite	39
6.1	Herstellung und Charakterisierung der Suspensionen	40
6.1.1	Dispergierung mit dem Knetter	40
6.1.2	Agglomeratgrößen der vordispergierten Suspensionen	41
6.1.3	Dispergierung mit der Dreiwalze	44
6.1.4	Agglomeratgrößen der nachdispergierten Suspensionen	45
6.1.5	Füllstoffgehalte der nachdispergierten Suspensionen	49
6.2	Verdünnung der Suspensionen zu aushärtenden Kompositgemischen	50
6.2.1	Prozessierbarkeit der Kompositgemische	51
6.3	Formgebung der 2-Phasen- und 3-Phasen-Komposite	58
6.4	Faservolumengehalte der 3-Phasen-Komposite	59
7	Wirkung der Partikel-Matrix-Grenzfläche im 2-Phasen-Komposit	61
7.1	Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die Biegeeigenschaften der 2-Phasen-Komposite	61
7.2	Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die Zugeigenschaften der 2-Phasen-Komposite	64
7.3	Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die Risszähigkeiten der 2-Phasen-Komposite	68
7.4	Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die partikelinduzierten Schädigungsmechanismen der 2-Phasen-Komposite	71
7.5	Zusammenfassung der Ergebnisse und Fazit bezüglich der Forschungshypothesen	80
8	Wirkung der Partikel-Matrix-Grenzfläche im 3-Phasen-Komposit	85
8.1	Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die interlaminare Risszähigkeit der 3-Phasen-Komposite	85
8.2	Partikelinduzierte Schädigungsmechanismen in 3-Phasen-Kompositen	88
8.3	Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf das Schlagzähigkeitsverhalten der 3-Phasen-Komposite	89
8.3.1	Schadensflächen nach Schlagbelastung	90
8.3.2	Restdruckfestigkeiten nach Schlagbelastung	93
8.4	Zusammenfassung der Ergebnisse und Fazit bezüglich der Forschungshypothesen	95
9	Zusammenfassung, Fazit und Ausblick	97
9.1	Fazit	101
9.2	Ausblick	102
	Literaturverzeichnis	105

Anhang		121
A.1	Tabellarische Zusammenfassung ermittelter mechanischer Kennwerte . . .	121
A.1.1	Einfluss der Agglomeratgröße auf mechanische Eigenschaften der untersuchten 2-Phasen-Komposite	122
A.1.2	Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation der Böh- mitpartikel auf die Biegeeigenschaften der untersuchten 2-Phasen- Komposite	123
A.1.3	Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation der Böh- mitpartikel auf die Zugeigenschaften der untersuchten 2-Phasen- Komposite	124
A.1.4	Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation der Böh- mitpartikel auf die Risseigenschaften der untersuchten 2-Phasen- Komposite	125
A.1.5	Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation der Böh- mitpartikel auf die interlaminare Risszähigkeit Mode I der unter- suchten 3-Phasen-Komposite	126
A.1.6	Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation der Böh- mitpartikel auf das Schlagzähigkeitsverhalten der untersuchten 3- Phasen-Komposite	127
A.2	Analysezertifikate der Böhmitpartikel	129
A.3	Lebenslauf	136

Abbildungsverzeichnis

1.1	C-Scans von Schadensflächen nach einer 30 J Schlagbelastung	1
3.1	Einfluss der Agglomeratgröße auf den Elastizitätsmodul von Böhmit/- Epoxidkompositen	11
3.2	Einfluss der Agglomeratgröße auf Festigkeit und Bruchdehnung von Böhmit/Epoxidkompositen	12
3.3	Einfluss der Agglomeratgröße auf den kritischen Spannungsintensitäts- faktor K_{IC} von Böhmit/Epoxidkompositen	13
3.4	REM Bilder von Rissflächen der Böhmit/Epoxidkomposite	14
3.5	Einfluss des Füllstoffgehalts auf den Elastizitätsmodul von Böhmit/- Epoxidkompositen	15
3.6	Einfluss des Füllstoffgehalts auf Festigkeit und Bruchdehnung von Böhmit/Epoxidkompositen	16
3.7	Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Risszähigkeit von Böhmit/Epoxid- kompositen	17
4.1	Schema: partikelinduzierte Schädigungsmechanismen	22
5.1	Strukturformel eines Epoxidmoleküls	30
5.2	Ausschnitt der kristallinen Struktur von Böhmit und Anbindung der Dop- pelschichten über Wasserstoffbrückenbindungen	31
5.3	Massenverlust der Böhmitpartikel in Abhängigkeit der Oberflächenmodi- fikation	34
6.1	Prozesskette zur Herstellung von 2-Phasen- und 3-Phasen-Kompositen	39
6.2	Färbung der Böhmit/Harzsuspensionen	41
6.3	Partikelgrößenverteilung der vordispersierten Suspensionen	42
6.4	REM-Aufnahmen von ausgehärteten 2-Phasen-Kompositen	44
6.5	Bild der Dreiwalze während der Dispergierung einer Böhmit/ Epoxid- Suspension	45
6.6	Partikelgrößenverteilung der nachdispersierten Suspensionen	46
6.7	REM-Aufnahmen von ausgehärteten 2-Phasen-Kompositen	48
6.8	Füllstoffgehalte der nachdispersierten Suspensionen	49
6.9	Schema: Rheologiemessung	52
6.10	Viskositäten der aushärtenden Kompositgemische	54
6.11	Initialviskositäten der Kompositgemische in Abhängigkeit des Füllstoff- gehaltes und der Oberflächenmodifikation	56
6.12	Topfzeiten der Kompositgemische in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation	57

6.13	Schema: Formgebungsprozess der 3-Phasen-Komposite im Autoklav . . .	59
6.14	Faservolumenanteile der 3-Phasen-Komposite	60
7.1	Biegemoduln der 2-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation	63
7.2	Biegefestigkeiten der 2-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation	64
7.3	Zugmoduln der 2-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation	66
7.4	Zugfestigkeiten der 2-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation	67
7.5	Bruchdehnungen unter Zuglast der 2-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation	68
7.6	Versuchsaufbau und Probekörper zur Ermittlung der Risszähigkeit von 2-Phasen-Kompositen	69
7.7	Kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} der 2-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation	70
7.8	REM-Aufnahme einer Rissfläche von einem Prüfkörper ohne Böhmit . .	72
7.9	REM-Aufnahme einer Rissfläche von einem Prüfkörper mit 10 Gew% unmodifiziertem Böhmit	73
7.10	REM-Aufnahme einer Rissfläche von einem Prüfkörper mit 10 Gew% Essigsäure-modifiziertem Böhmit	74
7.11	REM-Aufnahme einer Rissfläche von einem Prüfkörper mit 10 Gew% Milchsäure-modifiziertem Böhmit	75
7.12	REM-Aufnahme einer Rissfläche von einem Prüfkörper mit 10 Gew% Stearinsäure-modifiziertem Böhmit	76
7.13	REM-Aufnahme einer Rissfläche von einem Prüfkörper mit 10 Gew% 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit	77
7.14	REM-Aufnahme einer Rissfläche von einem Prüfkörper mit 10 Gew% Taurin-modifiziertem Böhmit	78
7.15	REM-Aufnahme einer Rissfläche von einem Prüfkörper mit 10 Gew% APTES-modifiziertem Böhmit	79
7.16	Prozentuale Änderung mechanischer Kennwerte der partikelgefüllten 2-Phasen-Komposite bezogen auf das ungefüllte Epoxidharzsystem bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew%	83
8.1	Interlaminare Energiefreisetzungsraten der 3-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation	87
8.2	REM-Aufnahmen von einem Prüfkörper mit 10 Gew% unmodifiziertem Böhmit	89
8.3	Schadensflächen der 3-Phasen-Komposite für die Füllstoffgehalte 5, 10 und 15 Gew% in Abhängigkeit der Schlagenergie und der Oberflächenmodifikation	92

8.4 Restdruckfestigkeit der 3-Phasen-Komposite für die Füllstoffgehalte 5, 10 und 15 Gew% in Abhängigkeit der Schlagenergie und der Oberflächenmodifikation 94

Tabellenverzeichnis

5.1	Eigenschaften des verwendeten Epoxidharzsystems	30
5.2	Stukturformeln der verwendeten Oberflächenmodifikationen	33
5.3	Oberflächenbelegung δ der verwendeten Partikel und zur Berechnung der Oberflächenbelegung benötigte Kennwerte	35
5.4	Eigenschaften des verwendeten Faserhalbzeugs	36
5.5	Prüfmatrix für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche . .	37
6.1	Prozessparameter für die Vordispersgierung mit dem Knetter	41
6.2	Aus den Verteilungssummen ermittelte Partikelgrößen x_i der vordisper- gierten Suspensionen	43
6.3	Prozessparameter für die Nachdispersgierung	45
6.4	Partikelgrößen x_i der nachdispersgierten Suspensionen ermittelt aus den Verteilungssummen	47
6.5	Prozessparameter für die Verdünnung der Suspensionen mit dem Zentri- fugalmischer	50
9.1	Minimale und maximale prozentuale Änderung der mittleren mechani- schen Eigenschaften der 2-Phasen-Komposite bezogen auf die 2-Phasen- Komposite mit unmodifiziertem Böhmit	100
A.1	Zusammenfassung mechanischer Kennwerte der untersuchten 2-Phasen- Komposite mit unmodifiziertem Böhmit in Abhängigkeit der Agglome- ratgröße	122
A.2	Zusammenfassung der Biegeeigenschaften der 2-Phasen-Komposite in Ab- hängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation	123
A.3	Zusammenfassung der Zugeigenschaften der 2-Phasen-Komposite in Ab- hängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation	124
A.4	Zusammenfassung der Risseigenschaften der 2-Phasen-Komposite in Ab- hängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation	125
A.5	Interlaminare Energiefreisetzungsrates G_{IC} der 3-Phasen-Komposite in Ab- hängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation	126
A.6	Schadensflächen schlagbeanspruchter 3-Phasen-Komposite in Abhängig- keit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation	127
A.7	Restdruckfestigkeiten (CAI) schlagbeanspruchter 3-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation . . .	128

Abkürzungsverzeichnis

APTES	3-Aminopropyl-triethoxy-silan
BET	entspricht den Anfangsbuchstaben von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode)
CAI	Compression after Impact
DGEBA	Bisphenol-A-diglycidylether
DLVO	entspricht den Anfangsbuchstaben von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (DLVO-Theorie)
DAC	dual asymmetric centrifugation
DSC	dynamische Differenzkalometrie
E_{Ten}	Zugmodul
ETD	Everhart-Thornley-Detektor
FVK	Faserverstärkter Komposit
FVNK	Faserverstärkter Nanokomposit
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
G_{1C}	kritische Energiefreisetzungsrate bzw. interlaminare Risszähigkeitsenergie
K_{1C}	kritischer Spannungsintensitätsfaktor
K	Suspension mit unmodifiziertem Böhmit
KE	Suspension mit Essigsäure-modifiziertem Böhmit
KM	Suspension mit Milchsäure-modifiziertem Böhmit
KS	Suspension mit Stearinsäure-modifiziertem Böhmit
KSOH	Suspension mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit
KT	Suspension mit Taurin-modifiziertem Böhmit
M	molare Masse
n	Stoffmenge
N_A	Avogadro-Konstante
NH ₂ -Gruppe	Aminogruppe
NP	Nanopartikel
OH-Gruppe	Hydroxylgruppe

OM	Oberflächenmodifikation
PMMA	Polymethylmethacrylat
REM	Rasterelektronenmikroskop
S_A	spezifische Oberfläche eines Partikels
TGA	thermogravimetrische Analyse
x_i	mittlere Partikelgröße (ermittelt aus Summenverteilung)
δ	Oberflächenbelegung
Δm	Masse der Oberflächenmodifikation
ε_{Ten}	Zugdehnung
$\varepsilon_{Ten_ultimate}$	maximale Zugdehnung
$\sigma_{Ten_ultimate}$	maximale Zugfestigkeit

1 Einleitung

Dort wo im Einsatz einphasige Materialien an ihre Grenzen stoßen, können Komposite durch die Kombination der Eigenschaften ihrer einzelnen Komponenten diese Grenzen überwinden. So kann durch eine Faserverstärkung die Leistungsfähigkeit von Polymerwerkstoffen um ein Vielfaches gesteigert werden. Faserverstärkte Komposite (FVK) besitzen hervorragende mechanischen Eigenschaften in Richtung der Faserorientierung und aufgrund ihrer polymeren Matrixkomponente meist eine hohe chemische Resistenz. Die kombinierten Eigenschaften aus Faser und Matrix, insbesondere die hohen Steifigkeiten und die hohen Festigkeiten, ermöglichen ein breites Anwendungsspektrum und verleihen eine hohe Attraktivität als Konstruktionswerkstoff.

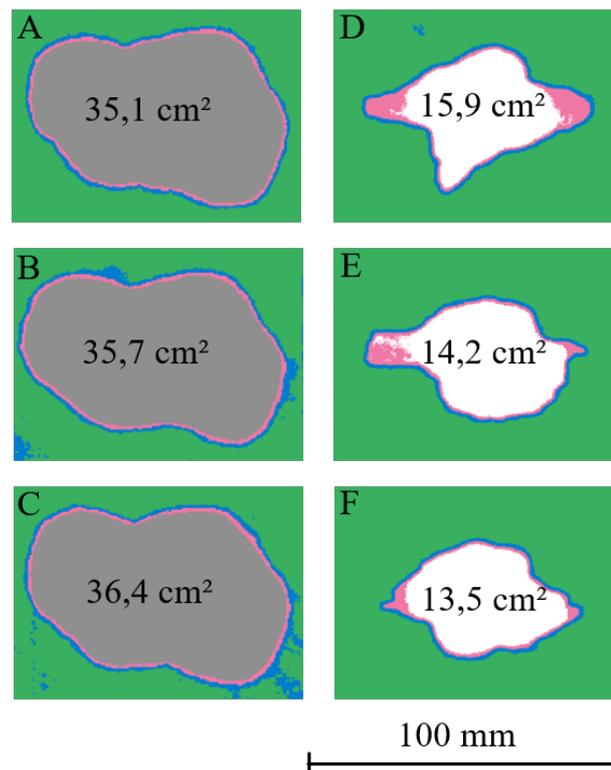


Abbildung 1.1: C-Scans von Schadensflächen nach einer 30 J Schlagbelastung (links (A, B und C) FVK ohne Partikel, rechts (D, E und F) FVK mit 5 Gew% Böhmitpartikeln)

Doch insbesondere senkrecht zur Faserorientierung sind FVK empfindlich gegen Schäden. Ein typischer Schaden ist das Auftreten von Matrixrissen, die infolge von Schlagbe-

lastungen zu Delaminationen führen können. Delaminationsschäden sind von außen nicht sichtbar und stellen daher ein großes Gefahrenpotential für Faserverbundstrukturen dar. Im Vergleich zur Matrix besitzt die Faser des FVK einen geringeren Einfluss auf die Resistenz gegen Schlagbelastung. Demnach ist eine Modifikation der Matrix ein effektiver Ansatz, um die Schlagresistenz zu erhöhen. Ein Weg zur Verstärkung der Matrix ist der Einsatz von Nanopartikeln. Durch Nanopartikel können gleichzeitig Steifigkeit und Risszähigkeit der Matrix deutlich gesteigert werden, ohne dass Bruchfestigkeit und -dehnung signifikant herabgesetzt werden. Wie Abbildung 1.1 zeigt, kann die durch Schlagbelastung verursachte Delaminationsfläche durch eine Modifikation der Matrix mit Nanopartikeln bereits bei niedrigen Füllstoffgehalten deutlich reduziert werden.

Dieses Phänomen ist eng verbunden mit Partikel-Matrix-Interaktionen und deren Einfluss auf partikelinduzierte Schädigungsmechanismen. Diese können entscheidend beeinflusst werden, indem die Oberflächen der Nanopartikel mit verschiedenen Molekülen versehen werden. Die Oberfläche eines Partikels kann unter anderem mit Carbonsäuren, Silanen oder einzelnen funktionalen Gruppen modifiziert werden. Solche Oberflächenmodifikationen (OM) werden eingesetzt, um die Partikel zu stabilisieren und aktiv die Partikel-Matrix-Interaktion zu beeinflussen.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Klärung des Einflusses von Oberflächenmodifikationen nanoskaliger keramischer Matrixadditive auf die matrixdominierten Eigenschaften von FVK. Im Vordergrund steht die Untersuchung der Resistenz gegen Schlagbelastung. Dies erfordert eine ausführliche Charakterisierung von Matriceigenschaften in Abhängigkeit des Füllstoffes, insbesondere bezüglich dessen Oberflächenmodifikation.

2 Ziel der Arbeit und Forschungshypothesen

Bei der Bewertung der Schadensbeständigkeit von Faserverbundstrukturen ist die Charakterisierung der Eigenschaften nach einer Schlagbelastung von fundamentaler Bedeutung. Schlagbelastungen können schwerwiegende innere Schäden in der Struktur verursachen, ohne dabei äußere Spuren zu hinterlassen und sind innerhalb des Lebenszyklus eines FVK-Bauteils häufig nicht zu vermeiden [1, 2]. Dabei sind Masse und Geschwindigkeit des aufprallenden Objektes für die resultierende Schlagenergie entscheidend, von der wiederum das Ausmaß der Schädigung abhängt. Häufige Schäden infolge einer Schlagbelastung sind Matrixrisse, Faserbrüche und Delaminationen [3].

Das Ausmaß des Schadens wird mit Hilfe der Schadensfläche charakterisiert und konventionell über der Schlagenergie aufgetragen. Die Schadensfläche ist demnach ein Maß für die Schlagresistenz. Durch sie ist ebenfalls der verbleibende, tragende Querschnitt nach Schlagbelastung eines FVK-Bauteils definiert und hat somit auch direkten Einfluss auf die Schadenstoleranz. Diese kann durch die Bestimmung der verbleibenden Festigkeit beispielsweise in einem Druckversuch charakterisiert werden. Die Restdruckfestigkeit, oder auch der Compression after Impact (CAI) Wert, wird über der Schadensfläche oder der Schlagenergie aufgetragen und ist in der Luftfahrt ein gängiger Kennwert [4, 5].

Die Schlagbelastung erfolgt in der Regel nicht in Faserrichtung und ist dadurch stark matrixdominiert [3]. Bei den infolge eines Aufpralls entstehenden Schäden handelt es sich primär um Rissvorgänge in der Matrix und der Faser-Matrix-Grenzfläche. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Schadensresistenz und die Schadenstoleranz gegen Schlagbelastung signifikant durch eine Erhöhung der Risseigenschaften der Matrix gesteigert werden kann. Dies setzt eine möglichst hohe Absorption der Rissenergie durch die Matrix voraus.

Ein vielversprechender Ansatz ist die Risszähigkeit der Matrix zu erhöhen. Eine Möglichkeit dies zu realisieren ist die Matrix mit nanoskaligen Additiven zu modifizieren, da durch die Additive induzierte energiedissipative Mechanismen die Risszähigkeit der Matrix effektiv erhöhen. Zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten [6–13] belegen dieses Phänomen. Die in diesen Arbeiten untersuchten primären Einflussfaktoren sind insbesondere der Füllstoffgehalt und die Partikelgröße. Da die Höhe der absorbierten Rissenergie davon abhängig ist, ob und in welchem Maß energiedissipative Mechanismen auftreten, ist auch die Frage nach der Interaktion zwischen Partikel und Matrix von grundlegender Wichtigkeit. Diese bestimmt unter anderem die Anbindungsstärke zwischen Partikel und Matrix. Im Rahmen dieser Arbeit soll mit Hilfe von nanoskaligen Matrixadditiven das mechani-

sche Verhalten von kohlenstofffaserverstärkten Kompositen (CFK) nach Schlagbelastung verbessert werden. Es ergeben sich die folgenden Forschungshypothesen:

Basishypothese: Die Interaktion zwischen Partikel und Matrix hat einen signifikanten Einfluss auf das Schlagzähigkeitsverhalten von Faserverbunden, der außerhalb der üblichen Standardabweichungen (CAI-Kennwert) liegt.

Hypothese 1: Durch eine Beeinflussung der Partikel-Matrix-Interaktion mittels Oberflächenmodifikation der Partikel können die mechanischen Eigenschaften der Matrix verbessert werden.

Hypothese 2: Insbesondere die Eigenschaften Reaktivität und Kettenlänge bestimmen das Ausmaß der Wirkung der Oberflächenmodifikation auf die mechanischen Eigenschaften der Matrix, beispielsweise indem die Oberflächenmodifikationen den Vernetzungsgrad der Matrix im unmittelbaren Umfeld der Partikel beeinflussen.

Hypothese 3: Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Matrix äußert sich durch eine erhöhte Schlagresistenz im Faserverbund.

3 Schlagbelastung von Faserverbunden

Schlagbelastungen sind meist transversale Beanspruchungen. Somit wird das Schlagzähigkeitsverhalten von Faserverbunden stark von der Matrix beeinflusst. Daher sind hervorragende mechanischen Eigenschaften der Matrix, wie hohe Steifigkeiten, Festigkeiten und Risszähigkeiten essentiell für ein gutes Schlagzähigkeitsverhalten. Im Rahmen einer Modifikation der Matrix mit Nanopartikeln zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sind die Partikel-Matrix-Grenzflächen von signifikanter Bedeutung, da diese aufgrund der großen spezifischen Oberfläche von Nanopartikeln einen hohen Anteil der Matrix ausmachen. Ein gezielter Eingriff in die Eigenschaften der Partikel-Matrix-Grenzfläche durch eine Modifikation der Partikeloberflächen sollte in Form einer Änderung der mechanischen Eigenschaften der Matrix sichtbar werden und somit auch das Schlagzähigkeitsverhalten von Faserverbunden beeinflussen.

Von großer Bedeutung bei der Charakterisierung der Schlagresistenz von FVK ist die Frage nach den möglichen Schäden infolge einer Schlagbelastung. Das Ausmaß des Schadens hängt von der kinetischen Energie des Projektils ab. Jedoch entsteht bei gleicher kinetischer Energie nicht immer ein gleiches Schadensbild. Ein Projektil mit großer Masse und geringer Geschwindigkeit kann die gleiche kinetische Energie wie ein Projektil mit kleiner Masse und hoher Geschwindigkeit besitzen. Der resultierende Schaden ist in beiden Fällen jedoch unterschiedlich. Klassische Beispiele sind kleine Fremdkörper, mit geringen Massen, die während des Startes oder der Landung eines Flugzeuges mit hoher Geschwindigkeit auf die FVK-Struktur geschleudert werden, oder große schwere Werkzeuge die während des Fertigungsprozesses auf die FVK-Struktur fallen [3, 14]. Im Rahmen experimenteller Untersuchungen wird eine Schlagbelastung mit kleiner Masse und hoher Geschwindigkeit mit Hilfe einer Druckluftkanone erzeugt, wohingegen eine Schlagbelastung mit hoher Masse und niedriger Geschwindigkeit mit einer Fallbolzenanlage realisiert wird. In der Literatur gibt es zahlreiche Beispiele in denen die Testverfahren für Schlaglasten mit hoher [15–17] und niedriger [18–21] Geschwindigkeit beschrieben werden.

3.1 Welche Schäden entstehen durch Schlagbelastungen?

Schlagbelastungen sind hoch konzentrierte Belastungen, die zu mehrachsigen Spannungsverteilungen führen. Die dabei entstehenden Schäden sind stark von Geschwindigkeit und Masse des aufschlagenden Objektes abhängig. Je nach Art der Schlagbelastungen und den Eigenschaften des Materials können verschiedene Schäden entstehen. Die primären Schadensarten sind Matrixrisse, Delaminationen und Faserbrüche. Schlagbelastungen mit hoher Geschwindigkeit können zusätzlich zu einer Perforation der FVK-Struktur führen.

Insbesondere Delaminationen werden als kritisch angesehen, da diese von außen nicht sichtbaren Schäden (sogenannte "non visible damages") zu schweren Degradationen der strukturellen Eigenschaften, insbesondere der Steifigkeit und der Festigkeit führen können [3, 22].

3.1.1 Matrixrisse

Wie bereits erwähnt, können Matrixrisse infolge einer Schlagbelastung entstehen. Nach Abrate [3] und Curson et al. [23] besitzen diese bei niedrigen Schlagenergien nur geringe Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften eines Faserverbundes. Da Matrixrisse jedoch zur Initiierung von Delaminationen führen, gehören Matrixrisse zu den Hauptversagensarten bei Schlagbelastung. Richardson und Wisheart [24] begründen das Auftreten von Matrixrissen mit Eigenschaftsunterschieden zwischen Faser und Matrix. Für einen 0/90/0-Faserverbund entstehen Matrixrisse primär in den äußeren Faserlagen [25]. In der dem Schlagkörper zugewandten äußeren Faserlage entstehen sogenannte Scherrisse beim Schlagkontakt an den Rändern des Schlagkörpers aufgrund von hohen transversalen Scherbeanspruchungen. Scherrisse verlaufen in einem ungefähren Winkel von 45° zur Faserlage [25, 26]. Die transversalen Scherbeanspruchungen sind dabei abhängig von der Kontaktkraft und der Kontaktfläche. In der dem Schlagkörper abgewandten äußeren Faserlage bilden sich Matrixrisse, die auch als Biegerisse bezeichnet werden und senkrecht zur Faserlage verlaufen [25]. Sie sind annähernd zur Mittelachse des Schlagkörpers lokalisiert und entstehen durch hohe Zug- und Biegebeanspruchungen, welche in einem engen Zusammenhang mit der Biegeverformung während der Schlagbelastung stehen [27, 28]. Cantwell und Morton [29] ergänzen, dass die Art des Matrixrisses von der Geometrie des Probekörpers abhängig ist. Aufgrund hoher Biegeverformungen während der Schlagbelastung treten in langen dünnen Probekörpern primär Biegerisse auf, wohingegen kurze dicke Probekörper eine höhere Steifigkeit besitzen und aufgrund von höheren Kontaktkräften Scherrisse begünstigen.

3.1.2 Delamination

In einem Faserverbund wird von Delaminationen gesprochen, wenn zwei benachbarte Faserlagen sich voneinander ablösen. Dabei ist die Faserorientierung ein entscheidendes Kriterium. Delaminationen sind Risse die in matrixreichen Bereichen des Faserverbundes zwischen Faserlagen mit unterschiedlicher Faserorientierung entstehen [3, 14, 30, 31]. Nach Abrate und Liu [3, 32] besitzen die delaminierten Flächen eine längliche bis erdnussförmige Kontur, deren Hauptrichtung durch die Faserorientierung der unteren Faserlage bestimmt wird. Die Materialeigenschaften eines Faserverbundes sind nicht nur von den Eigenschaften der einzelnen Lagen abhängig, sondern auch vom Lagenaufbau. Auf dieser Grundlage erklärt Liu [32], dass die Ursache für Delaminationen auf Eigenschaftsdiskrepanzen zwischen den Faserlagen beruht. Als primäre Eigenschaft der einzelnen Faserlagen, die letztlich zu einer Delamination führt, wird der Unterschied in der Biegesteifigkeit genannt. Je größer der Unterschied ist, desto größer wird die Delaminationsfläche sein. Demnach wäre der ungünstigste Fall eine 0/90-Faserorientierung. Liu et al. [33] ergänzen, dass durch Scherrisse induzierte Delaminationen instabil sind, wohinge-

gen durch Biegerisse induzierte Delaminationen stabil und proportional zur Schlagenergie wachsen. Auf der Grundlage ihrer Untersuchungen schlussfolgern Chang et al. [34], dass die Initiierung einer Delamination dem interlaminaren Rissvorgang Mode I entspricht und durch hohe out-of plane Normalspannungen und interlaminare Scherspannungen in der Faser-Matrix-Grenzfläche entstehen. Die Delaminationsfläche ist ein häufig genutzter Kennwert zur Beurteilung des Schlagzähigkeitsverhaltens eines Faserverbundes. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass die Delaminationsfläche mit steigender Schlagenergie linear ansteigt. Gemessen wird die Fläche mit Hilfe von bildgebenden Ultraschallverfahren. Neben der Delaminationsfläche wird die Restdruckfestigkeit nach einer Schlagbelastung ausgewertet, um die mechanischen Eigenschaften eines geschädigten Faserverbundes zu charakterisieren.

3.1.3 Faserbrüche und Perforation

Faserbrüche treten im Vergleich zu Matrixrissen und Delaminationen erst bei höheren Schlagenergien auf. Sie entstehen auf der schlagbelasteten Seite aufgrund von hohen lokalen Scherbeanspruchungen und Einkerbungen, sowie auf der nicht-schlagbelasteten Seite aufgrund von hohen Biegebeanspruchungen [24]. Wenn Faserbrüche ein kritisches Maß überschreiten und der Schlagkörper die Faserverbundstruktur komplett durchdringt, spricht man von Perforation. Die Perforation von Faserverbundstrukturen ist vor allem für ballistische Untersuchungen von Interesse und wird daher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

3.2 Welche Wirkung besitzt die Faser auf das Schlagzähigkeitsverhalten?

Die mechanischen Eigenschaften von Carbonfaserverbunden können je nach Konfiguration des eingesetzten Faserhalbzeugs variieren. Neben den Eigenschaften der Faser, kann beispielsweise auch eine Oberflächenbehandlung der Faser, sowie die Faserorientierung oder der Lagenaufbau das Schlagzähigkeitsverhalten des Faserverbundes beeinflussen. Sohi et al. [35] interpretieren auf der Grundlage ihrer Versuche mit Carbonfaserverbunden, dass Fasern mit einer höheren Bruchdehnung im Vergleich zu Fasern mit einer niedrigeren Bruchdehnung eine erhöhte Resistenz gegen Schlagschäden besitzen. Weitere Arbeiten [36–38] sind im Einklang mit denen von Sohi et al. [35] und zeigen ebenfalls, dass eine Erhöhung der Bruchdehnung der Faser zu einer Erhöhung der Schlagresistenz führt. Ergänzend zeigen die Arbeiten von Cartié und Irving [39], dass Fasern mit einer geringeren Bruchdehnung zu Faserbrüchen neigen wohingegen Fasern mit höherer Bruchdehnung mehr Energie absorbieren und zu Delaminationen führen. Im Gegensatz zu den zuvor erwähnten Arbeiten zeigt sich dies jedoch nicht in den Ergebnissen der mechanischen Kennwerte, indiziert dadurch, dass der Fasertyp nur einen geringen Einfluss auf die Restdruckfestigkeit nach Schlagbelastung besitzt.

Weiterhin kann durch eine Oberflächenmodifikation der Fasern die Adhäsion zwischen Faser und Matrix beeinflusst werden. Die Arbeiten von Kessler und Bledzki [40, 41] mit

Epoxid/Glasfaserverbunden zeigen anhand der Auswertung der Schadensflächen nach einer 10 J Schlagbelastung, dass mit steigender Faser-Matrix-Adhäsion auch die Resistenz gegen Delaminationen zunimmt. Rogers et al. [42] erzielen ähnliche Resultate und zeigen anhand von Versuchen mit Epoxid/Carbonfaserkompositen, dass aufgrund einer erhöhten Faser-Matrix-Adhäsion mehr Schlagenergie notwendig ist, um Delaminationen zu initiieren.

Die experimentellen Arbeiten von Abrate [3] mit Carbonfaserverbunden deuten darauf hin, dass der Lagenaufbau ebenfalls einen Einfluss auf das Schlagzähigkeitsverhalten besitzt. Diese zeigen, dass Delaminationen im Faserverbund primär an den Interfaces zwischen Lagen mit unterschiedlicher Faserorientierung auftreten. Zudem zeigen die Arbeiten von Hong und Liu [16, 32], dass der Winkel zwischen den Faserlagen mitbestimmend für das Schadensausmaß ist. Bei gleich bleibender Schlagenergie führt ein größerer Winkel zwischen den Faserlagen zu einer Erhöhung der Delaminationsfläche. Erklärt wird dies damit, dass sich mit der Faserorientierung auch die Biegesteifigkeit der Faserlage ändert und durch den Unterschied der Biegesteifigkeiten der einzelnen Faserlagen ein Delaminieren begünstigt wird. Die Arbeit von Dost [43] ergänzt die zuvor aufgeführten Arbeiten um die Erkenntnis, dass auch die Anzahl der Interfaces einen signifikanten Einfluss auf die Restdruckfestigkeit nach Schlagbelastung besitzt.

3.3 Welche Wirkung besitzt die Matrix auf das Schlagzähigkeitsverhalten?

Die Eigenschaft eines faserverstärkten Kompositmaterials Schlagbelastungen zu widerstehen, ist abhängig von der Eigenschaft die Schlagenergie absorbieren und umwandeln zu können. Nach Dorey [44] entstehen keine Schäden, wenn die Schlagenergie in elastische Verformungsenergie umgewandelt wird. Weiterhin wird erwähnt, dass hohe Steifigkeiten der Matrix einen hohen Widerstand gegen ein Ausknicken der Fasern und ein Schadenswachstum bei Druckbelastung bewirken. Auf älteren Arbeiten [45] beruhend, legt Dorey fest, dass Scher- und Biegebruch von der interlaminaren Scherfestigkeit bzw. von der Biegefestigkeit und dem Elastizitätsmodul des Komposits abhängen und daher mitbestimmend für den Widerstand gegen Delaminationen sind.

Evans und Masters ergänzen [46], dass die Eigenschaft der Matrix plastische Verformungen zu ertragen, ebenfalls von signifikanter Bedeutung bei der Beschreibung des Schlagzähigkeitsverhaltens ist. Dies sei von fundamentaler Wichtigkeit, wenn es darum geht, nach der Initiierung eines Schadens dessen Ausbreitung durch Energiedissipation zu stoppen. Auf der Grundlage dieser Überlegung konstatieren Evans und Masters, dass die Matrix von faserverstärkten Kompositen verbessert werden muss, um deren Widerstand und Toleranz gegen Schlagbelastung zu verbessern. Zur Abschätzung des Schlagzähigkeitsverhaltens schlagen Evans und Masters vor, die Fläche unter der Kurve im Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Matrix zu verwenden, welche nach Evans und Masters [46] der notwendigen Energie um ein Versagen auszulösen entspricht und proportional zur Restdruckfestigkeit nach Schlagbelastung ist. Eine gute Schlagzähigkeit besit-

zen demnach diejenigen Matrixwerkstoffe, die eine hohe Festigkeit und einen ausgeprägten plastischen Bereich im Spannungs-Dehnungs-Diagramm besitzen. Mit experimentellen Ergebnissen untermauern die Autoren ihre Überlegungen anhand von Versuchen mit epoxidbasierten Matrixwerkstoffen.

Die experimentellen Arbeiten von Williams und Rhodes [47] konzentrieren sich ebenso auf den Einfluss der Matrix auf die Schlagzähigkeit von Carbonfaserverbunden. Zunächst stellen die Autoren fest, dass ein Zusammenhang zwischen Faservolumengehalt und Delaminationsfläche nach Schlagbelastung besteht. Aufgrund eines geringeren Faservolumengehaltes steigt der Anteil der Matrix, welche die Fähigkeit besitzt im Gegensatz zur Faser große plastische Verformungen aufzunehmen und so die Schlagenergie zu dissipieren. Analog zu den zuvor erwähnten Arbeiten stellen Williams und Rhodes fest, dass eine hohe Resistenz gegen Delamination nach Schlagbelastungen mit hohen Bruchfestigkeiten und Bruchdehnungen der Matrix einhergeht. Weiterhin muss die Matrix für eine hohe Druckfestigkeit nach Schlagbelastung einen hohen Elastizitätsmodul besitzen, um ein Ausknicken der Fasern zu verhindern. Auf der Grundlage ihrer Ergebnisse schlagen Williams und Rhodes vor, Matrixwerkstoffe zu verwenden, die folgende Eigenschaften besitzen: einen Elastizitätsmodul oberhalb von 3.1 GPa, eine Festigkeit höher als 69 MPa und eine Bruchdehnung von mindestens 4 % [47]. Experimentelle Ergebnisse aus weiteren Arbeiten, wie beispielsweise die von Hirschbuehler [48] und Sohi et al. [35] sind im Einklang mit den zuvor erwähnten Arbeiten.

Da es sich bei den Schäden infolge von Schlagbelastungen zu einem großen Teil um Delaminationen und somit auch um Rissvorgänge in der Matrix handelt, sollte die Risszähigkeit der Matrix ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf das Schlagzähigkeitsverhalten besitzen. Die experimentellen Arbeiten von Davies und Moore [49] bestätigen diese Annahme. Die Ergebnisse zeigen, dass eine steigende Risszähigkeit (kritische Energiefreisetzungsrate) zu einem Anstieg der Restdruckfestigkeit nach Schlagbelastung führt. Auch Cartié und Irving [39] können mit ihren Ergebnissen zeigen, dass Matrixwerkstoffe mit einer verbesserten Risszähigkeit zu höheren Restdruckfestigkeiten nach Schlagbelastung führen. Eine Änderung der Risszähigkeit des Matrixwerkstoffes ist allerdings ebenfalls mit einer Änderung anderer mechanischer Eigenschaften verknüpft, die ebenfalls einen Einfluss auf das Schlagzähigkeitsverhalten besitzen, wie die zuvor aufgeführten Arbeiten belegen [35, 44–48].

Da die Verwendung von partikulären Matrixadditiven ebenfalls einen starken Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Matrix besitzt und diese wiederum signifikant das Schlagzähigkeitsverhalten beeinflusst, werden in den folgenden Unterkapiteln Effekte von anorganischen Partikeln auf die Matrixeigenschaften aufgeführt.

3.3.1 Partikelgrößeneffekte auf das Eigenschaftsprofil der Matrix

Im Folgenden werden zum größten Teil Partikel/Matrixkomposite betrachtet, mit Partikeln die eine größere Steifigkeit besitzen als die Matrix. Bei der Untersuchung des mechanischen Eigenschaftsprofils von Nanokompositen ist die Frage nach der Partikel-

bzw. Agglomeratgrößenverteilung von großer Bedeutung. Bereits seit 40 Jahren ist diese Thematik Gegenstand der Forschung. Die Arbeit von Radford zeigt den Größeneffekt im Mikrometerbereich (1 bis 12 μm) eines Epoxid/Aluminiumtrihydratsystems. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass in dem untersuchten Größenbereich der Zugmodul unabhängig von der Partikelgröße ist. Viele ähnliche Arbeiten [50–55] beschäftigen sich ebenfalls mit dem Partikelgrößeneffekt. Zumeist wird der Größeneffekt jedoch lediglich im Mikrometerbereich betrachtet. Die Autoren schließen anhand ihrer experimentellen Ergebnisse darauf, dass die Partikelgröße keinen bzw. nur einen verschwindend geringen Einfluss auf den Elastizitätsmodul besitzt. Andererseits existiert in der Theorie ein Grenzwert, bei dem der Partikelgrößeneffekt signifikant an Bedeutung zunimmt [56]. Anhand ihrer numerischen Ergebnisse für einen Komposit mit sphärischen Partikeln, die einen 40 mal höheren Elastizitätsmodul als die Matrix besitzen, definieren Ji et al. [56], dass dieser Grenzwert bei 100 nm liegt. Unterhalb dieses Grenzwertes nimmt der Elastizitätsmodul beachtlich zu, was der starken Zunahme des Interphasenvolumens zugeschrieben wird. Dieser Grenzwert kann jedoch nicht als allgemeingültig angesehen werden, da er von der Art der Partikel und der Matrix, sowie den Partikel-Matrix-Interaktionen abhängig ist. Tatsächlich zeigen auch experimentelle Arbeiten, dass in diesem Größenbereich der Elastizitätsmodul zunimmt. Von Mischra et al. [57] wird anhand eines Kalziumkarbonat/Polypropylenkomposits mit Partikelgrößen von 21 und 39 nm demonstriert, dass für diese Komposite kleinere Partikel einen höheren Elastizitätsmodul hervorrufen. Die Ergebnisse von Douce et al. [58] indizieren überdies, dass sich für Siliziumoxid/Polysiloxankomposite mit Partikelgrößen von 15 und 35 nm der elastizitätsmodulsteigernde Effekt mit zunehmenden Partikelgehalt vergrößert.

Bei der Interpretation der Ergebnisse ist jedoch Vorsicht geboten, da nicht in allen Veröffentlichungen klar hervorgeht, ob es sich bei den untersuchten Systemen um Größeneffekte der Primärpartikel oder der Agglomerate handelt. Häufig handelt es sich bei den angegebenen Größen um Herstellerangaben, die mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigt werden. Jedoch können die meisten mikroskopischen Verfahren lediglich lokal die Oberfläche charakterisieren, ohne dabei die realen Partikelgrößen oder Größenverteilungen abzubilden. Die in dieser Arbeit verwendeten Böhmitpartikel besitzen nach Herstellerangaben eine Primärpartikelgröße von 14 nm und neigen stark zur Agglomeration. Bei gemessenen Größen oberhalb der Primärpartikelgröße kann davon ausgegangen, dass es sich um Agglomerate handelt. Die Messmethode zur Ermittlung der Partikel-/Agglomeratgrößen folgt einer Methode beschrieben von Nolte et al. [59], welche das Prinzip der dynamischen Lichtstreuung ausnutzt. Bei den im Rahmen der eigenen Arbeiten angegebenen Größen handelt es sich um Mittelwerte x_{50} einer Partikelgrößenverteilung, ermittelt mit der zuvor erwähnten Methode. In Abbildung 3.1 ist der Agglomeratgrößeneffekt dieser Partikel auf den Elastizitätsmodul der untersuchten Böhmit/Epoxidkomposite dargestellt. Die prozentuale Änderung des Elastizitätsmoduls im Vergleich zum ungefüllten Epoxidharzsystem, ermittelt im Zug- und Dreipunktbiegeversuch, ist aufgetragen über der Agglomeratgröße (100-400nm) für einen konstanten Partikelgehalt von 10 Gewichtsprozent. Die Streuung der Ergebnisse in den Zugversuchen ist geringer als die in den Dreipunktbiegeversuchen. Dies resultiert aus den verschiedenen Messmethoden und Belastungszuständen. Die Ergebnisse beider Versuche zeigen den-

noch, dass der Elastizitätsmodul mit sinkender Agglomeratgröße leicht ansteigt. Die entscheidenden, den Elastizitätsmodul eines Komposits bestimmenden Eigenschaften sind die Volumenanteile und Steifigkeiten der einzelnen Komponenten. Aufgrund der Annahme, dass die Steifigkeit der Agglomerate durch eine Reduktion der Agglomeratgröße zunimmt, kann dies als Grund für die Erhöhung des Elastizitätsmoduls angesehen werden. Weiterhin nimmt die Anzahl von kleineren Agglomeraten und Primärpartikeln mit sinkender Agglomeratgröße zu, was zu einer gleichmäßigeren Verteilung führt.

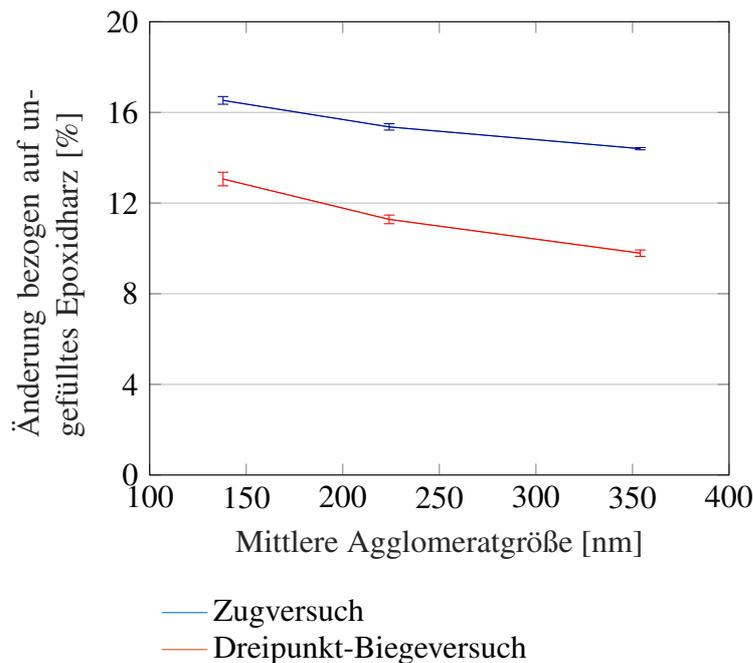


Abbildung 3.1: Einfluss der Agglomeratgröße auf den Elastizitätsmodul von Böhmit/Epoxidkompositen bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% [60]

Einen wesentlich größeren Einfluss hat die Partikel- bzw. Agglomeratgröße auf die Festigkeit und Bruchdehnung. Experimentelle Ergebnisse aus zahlreiche Veröffentlichungen [51, 55, 61–65] verdeutlichen, dass für Komposite mit sinkender Partikelgröße im mikroskaligen Größenbereich die Festigkeit zunimmt. Doch auch für nanoskalige Partikel existierende Arbeiten [66, 67] zeigen, dass mit sinkender Partikelgröße die Festigkeit signifikant zunimmt. Für ein konstantes Partikelvolumen steigt die spezifische Oberfläche der Partikel mit abnehmender Partikelgröße stark an. Das deutet darauf hin, dass die Festigkeit mit steigender spezifischer Oberfläche ebenfalls zunimmt. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass die Spannungsübertragung über die Partikel-Matrix-Grenzflächen ebenfalls mit abnehmender Partikelgröße aufgrund der erhöhten, zur Verfügung stehenden Grenzfläche zunehmen sollte. Ergebnisse aus eigenen Versuchen belegen zudem, dass für Böhmit/Epoxidkomposite neben der Festigkeit auch die Bruchdehnung signifikant mit abnehmender Agglomeratgröße zunimmt, siehe Abbildung 3.2. Dieses Phänomen deutet darauf hin, dass ein Anstieg der Agglomeratgröße zu einer Versprödung führt. Im Vergleich zu kleinen Agglomeraten und Primärpartikeln fungieren größere Agglomerate eher als Fehlstellen, da sie aufgrund ihrer geringeren Festigkeit früher versagen. Sie führen zu-

dem zu größeren Schadenszonen die letztendlich dazu führen, dass es früher zu einem Versagen kommt. Es ist zu erwarten, dass eine Korrelation zwischen der Agglomeratgröße und den Spannungskonzentrationen im Nahbereich der Agglomerate besteht. Explizit ist damit die Kerbwirkung gemeint, die mit steigender Agglomeratgröße ebenfalls zunehmen sollte. Der Zusammenhang zwischen Agglomeratgröße und Festigkeit sowie Bruchdehnung ist in dem untersuchten Größenbereich von 100-400 nm nichtlinear. Weiterhin sei erwähnt, dass die Streuung der Ergebnisse für die Festigkeit und die Bruchdehnung mit sinkender Agglomeratgröße abnimmt. Daraus lässt sich schließen, dass sich mit abnehmender Agglomeratgröße auch eine homogenere Partikelgrößenverteilung einstellt.

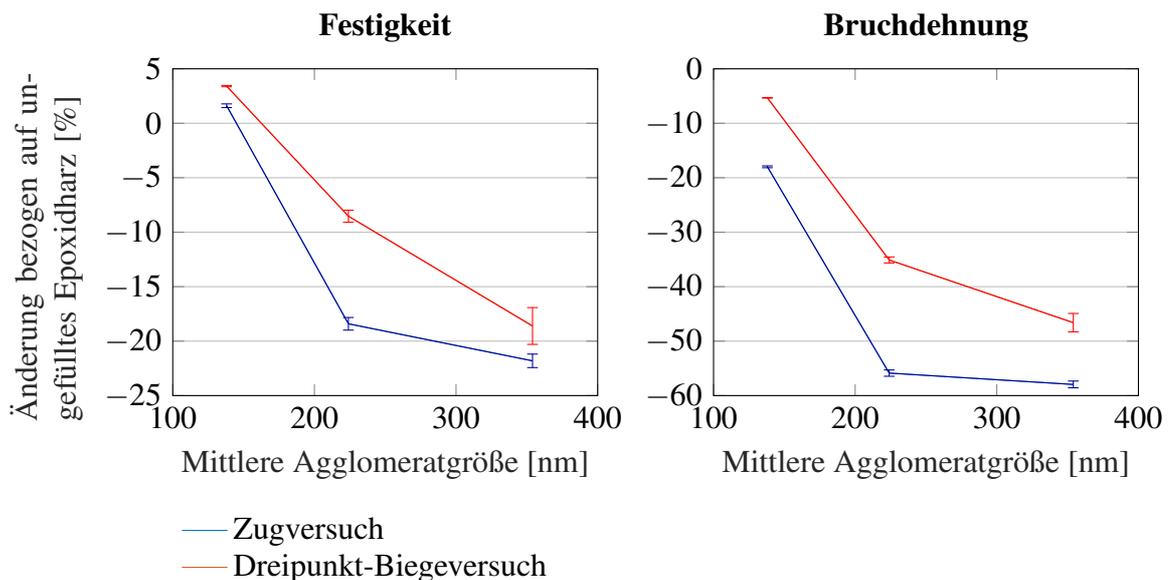


Abbildung 3.2: Einfluss der Agglomeratgröße auf die Festigkeit und Bruchdehnung von Böhmit/Epoxidkompositen bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% [60]

Auch das Rissverhalten von Kompositen ist ein wichtiger Aspekt bei der Betrachtung der mechanischen Eigenschaften. Insbesondere die partikelinduzierten Rissmechanismen sind essentiell, wenn es darum geht, ein Verständnis für das Rissverhalten zu erlangen. Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen On-Plane-Mechanismen wie beispielsweise die Krümmung bzw. Erweiterung der Rissfront und Off-Plane-Mechanismen wie beispielsweise das Ablösen der Partikel von der Matrix. Welche Rissmechanismen das Rissverhalten aktiv beeinflussen, ist unter anderem auch von der Partikelgröße abhängig. Im Folgenden werden experimentelle Arbeiten aufgeführt, die demonstrieren, dass je nach untersuchtem Größenbereich die Risszähigkeit in Abhängigkeit der Partikelgröße zu- oder abnehmen kann. Aus der Zusammenarbeit von Lange und Radford [68] geht hervor, dass für Aluminiumtrihydrat/Epoxidkomposite im mikroskaligen Größenbereich (1-12 μm) die Risszähigkeit mit zunehmender Partikelgröße ansteigt. Der verantwortliche Rissmechanismus ist laut den Autoren Crack Pinning. Als Erklärungsansatz wird genannt, dass die Partikelgröße die Krümmung der Rissfront beeinflusst, was durch große Partikel effektiver geschieht. Auch die Arbeiten von Nakamura und Yamaguchi [55, 63] zeigen, dass in dem untersuchten Größenbereich (2-47 μm) für Siliziumoxid/Epoxidkomposite die Riss-

zähigkeit mit steigender Partikelgröße zunimmt. Die Autoren versuchen ihre Ergebnisse mit der Rauigkeit der Rissoberfläche zu korrelieren und erklären, dass Rissablenkung der verantwortliche Rissmechanismus ist. In der Arbeit von Kothmann et al. [69] erzielen ebenfalls die Komposite mit den größeren Partikel eine höhere Risszähigkeit. Erklärt wird dies damit, dass die größeren Partikel (8 μm) eher zur effektiven Energiedissipation beitragen als die kleineren Partikel (400 nm). Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse von Singh et al. [54] einen signifikanten Anstieg der Risszähigkeit mit abnehmender Partikelgröße für Aluminium/Polyesterkomposite. Betrachtet man Böhmit/Epoxidkomposite, siehe Abbildung 3.3, steigt die Risszähigkeit (kritischer Spannungsintensitätsfaktor) mit abnehmender Agglomeratgröße. Wie auch bei der Festigkeit und Bruchdehnung wird die Streuung der Ergebnisse mit abnehmender Agglomeratgröße kleiner und deutet damit auf eine homogenere Verteilung hin. Der Anstieg der Risszähigkeit spiegelt sich ebenfalls in der Rissoberfläche wieder, siehe Abbildung 3.4. Die Bilder zeigen einen deutlichen Anstieg der Oberflächenrauigkeit und Anzahl der Poren mit sinkender Agglomeratgröße. Poren werden unter anderem von ablösenden Partikeln erzeugt und sind daher Indikatoren für ein Ablösen der Partikel von der Matrix. Ein Erklärungsansatz für den Anstieg der Porenanzahl mit sinkender Agglomeratgröße ist, dass kleinere Agglomerate mit höherer Wahrscheinlichkeit einem Ablösen unterliegen als größere Agglomerate, da größere Agglomerate aufgrund ihrer geringeren Festigkeit eher dazu neigen sollten zu brechen.

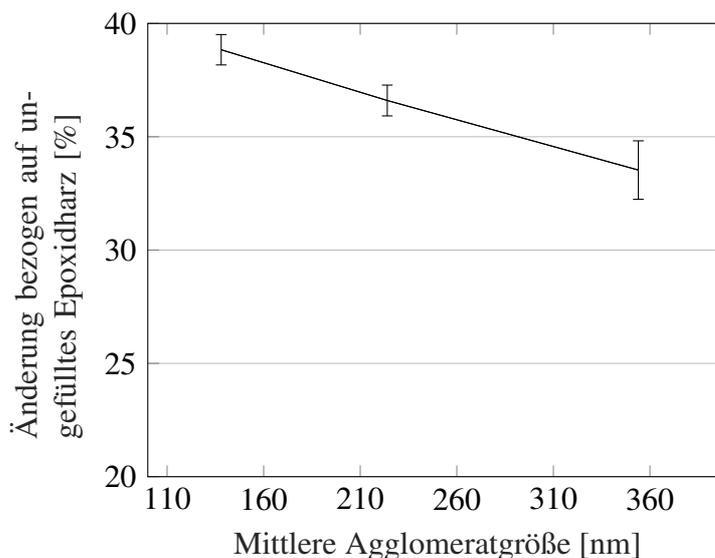


Abbildung 3.3: Einfluss der Agglomeratgröße auf den kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} von Böhmit/Epoxidkompositen bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% [60]

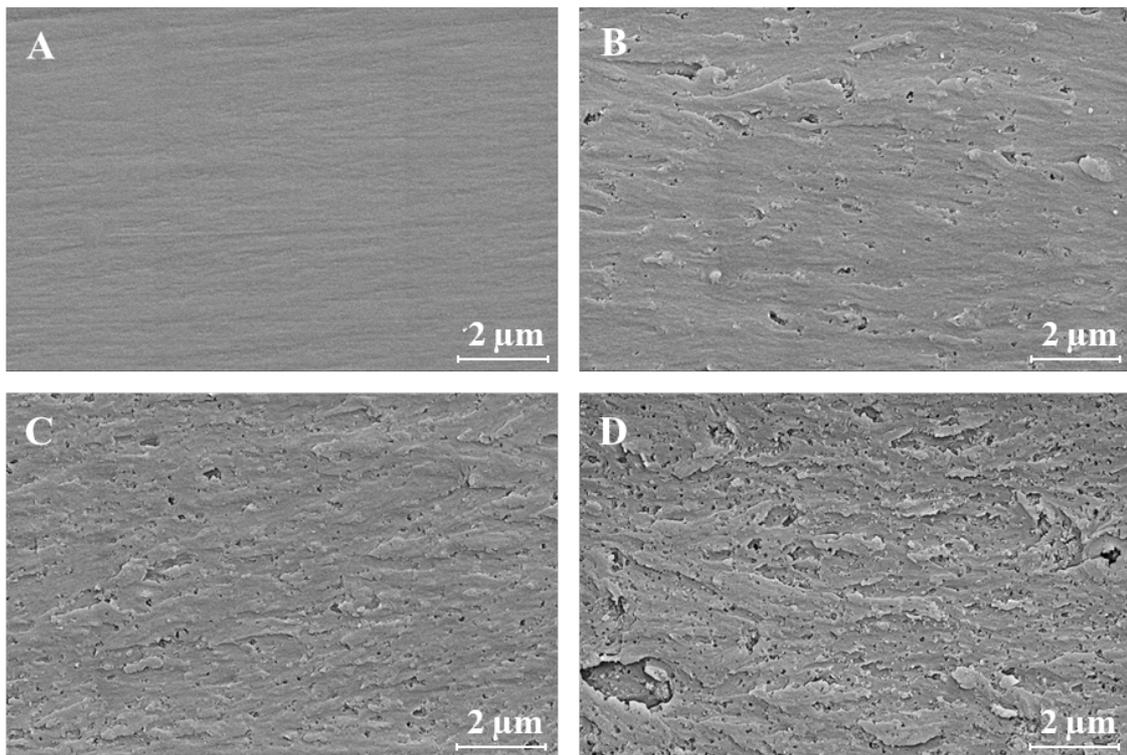


Abbildung 3.4: REM Bilder von Rissflächen der Böhmit/Epoxidkomposite. **A** ungefülltes Epoxid, Böhmit/Epoxidkomposite mit einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% und einer Partikelgröße von **B** 354 nm, **C** 224 nm, **D** 138 nm [60]

3.3.2 Partikelvolumeneffekte auf das Eigenschaftsprofil der Matrix

Einfache Mischungsregeln implizieren, dass ein Hinzufügen von anorganischen Additiven zu einer Polymermatrix unweigerlich zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls führt, da anorganische Additive eine wesentlich höhere Steifigkeit besitzen als die Polymermatrix. Zudem besteht ein enger Zusammenhang zwischen Partikelvolumen und Elastizitätsmodul. Der Elastizitätsmodul steigt nahezu linear mit zunehmenden Partikelvolumen an. Diesen Zusammenhang bestätigen ebenfalls zahlreiche experimentelle Arbeiten [57, 58, 70–75]. Eigene Ergebnisse aus Versuchen mit Böhmit/Epoxidkompositen, siehe Abbildung 3.5, zeigen ebenfalls einen linearen Zusammenhang zwischen Partikelgehalt und Elastizitätsmodul, indiziert durch einem Korrelationskoeffizienten von 0,9998.

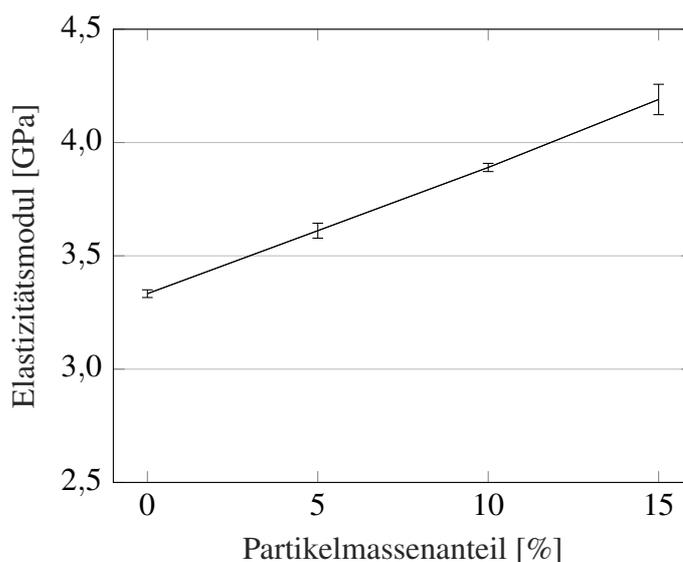


Abbildung 3.5: Einfluss des Partikelgehalts auf den Elastizitätsmodul von Böhmit/Epoxidkompositen bei einer mittleren Agglomeratgröße von 100 nm und einer Primärpartikelgröße von 14 nm

Das Partikelvolumen beeinflusst zudem die Festigkeit und Bruchdehnung von Kompositmaterialien. Wie sich das Partikelvolumen auswirkt, hängt stark von der Partikelgröße und der Partikel-Matrix-Interaktion ab. Zhu et al. [70] beschreiben, dass Festigkeit und Bruchdehnung für die untersuchten Siliziumoxid/Polyimidkomposite bis zu einem Partikelmassenanteil von 10 % ansteigen und dann mit weiter zunehmendem Partikelmassenanteil wieder sinken. Der Anstieg wird damit erklärt, dass zwischen den Matrixmolekülen und den Partikeln eine starke Grenzflächeninteraktion besteht, die eine physikalische Vernetzung von Matrix und Partikel ermöglicht. Die Abnahme der Eigenschaften wird der zunehmenden Agglomerationsneigung mit steigendem Partikelgehalt zugeschrieben. Auch nach Pukanszky et al. [67] steigt die Festigkeit von Kalziumkarbonat/Polypropylenkompositen mit steigendem Partikelvolumen, jedoch nur, wenn die Partikelgröße unterhalb von 10 nm liegt. Aus den Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die Festigkeit mit steigendem Partikelgehalt nur zunimmt, wenn die Partikel eine hohe spezifische Oberfläche und eine starke Anbindung an die Matrix besitzen. Bei der Bruchdehnung verhält es sich anders. Größtenteils wird davon berichtet, dass die Bruchdehnung mit zunehmendem Partikelgehalt abnimmt [76–78]. Als Grund dafür wird eine durch die Partikel eingeschränkte Beweglichkeit der Polymerketten genannt. Eigene Versuche, siehe Abbildung 3.6, zeigen, dass die Festigkeit von Böhmit/Epoxidkompositen für eine mittlere Agglomeratgröße von 100 nm marginal mit zunehmendem Partikelgehalt ansteigt. Gegenüber dem ungefüllten Epoxid kann jedoch eine Steigerung von circa 4 MPa verzeichnet werden. Im Gegensatz dazu sinkt jedoch die Bruchdehnung der Böhmit/Epoxidkomposite mit zunehmendem Partikelgehalt leicht ab. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den Ergebnissen von Chen et al. [79] und untermauern den zuvor beschriebenen Zusammenhang zwischen Partikelvolumen und Festigkeit/Bruchdehnung.

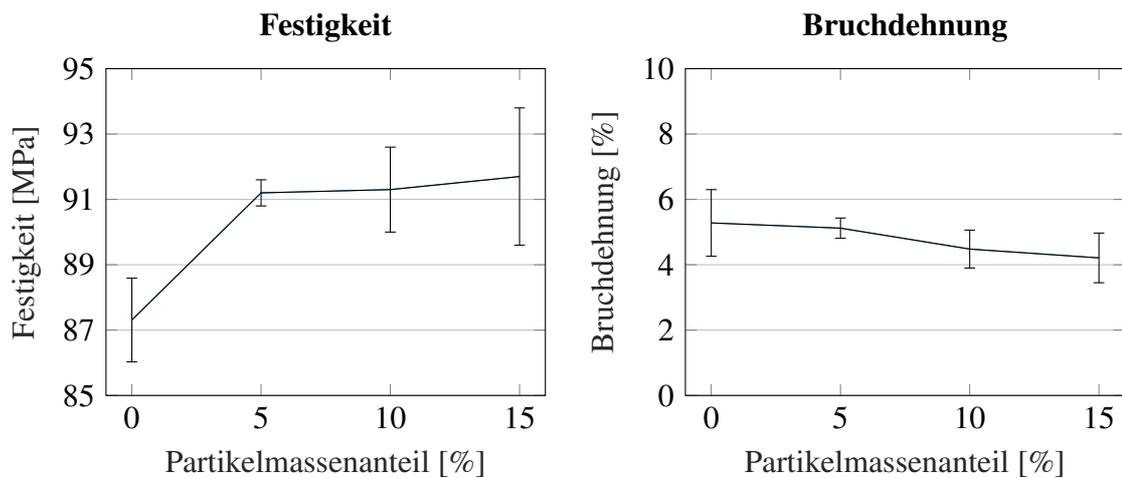


Abbildung 3.6: Einfluss des Füllstoffgehalts auf Festigkeit und Bruchdehnung von Böhmit/Epoxidkompositen bei einer mittleren Agglomeratgröße von 100 nm und einer Primärpartikelgröße von 14 nm

Bezüglich des Rissverhaltens stellen Moloney et al. [80] fest, dass zwischen dem Partikelvolumen und der Risszähigkeit von Epoxidharzen, verstärkt mit aluminium- und siliziumbasierten Partikeln, ein linearer Zusammenhang besteht. Es wird erwähnt, dass partikelinduzierte Schädigungsmechanismen den Anstieg der Risszähigkeit verursachen, jedoch wird der Grund für die Zunahme der Risszähigkeit mit zunehmenden Partikelgehalt nicht diskutiert. In der Arbeit von Kinloch et al. [81] wird ebenfalls das Rissverhalten von Epoxidkompositen untersucht. Zur Verstärkung der Matrix werden unter anderem Glaspartikel verwendet. Auch die Risszähigkeit der von Kinloch et al. geprüften Komposite nimmt mit steigendem Partikelgehalt zu. Der Anstieg der Risszähigkeit mit zunehmenden Partikelgehalt wird mit der ebenfalls zunehmenden Steifigkeit der Komposite in Zusammenhang gebracht. Es existieren viele weitere experimentelle Arbeiten [6, 10, 12, 82, 83], die zeigen, dass die Risszähigkeit von 2-Phasen-Kompositen mit steigendem Partikelgehalt zunimmt. Eigene Versuche, siehe Abbildung 3.7, mit Böhmit/Epoxidkompositen zeigen, dass die Risszähigkeit nahezu linear mit zunehmenden Partikelgehalt ansteigt und bestätigen somit die Ergebnisse aus der Literatur. Ein Erklärungsansatz für die Zunahme der Risszähigkeit mit steigendem Partikelgehalt ist, dass mit steigendem Gehalt auch die Anzahl der Partikel zunimmt, die partikelinduzierte Schädigungsmechanismen auslösen können und dadurch auch die insgesamt freigesetzte Rissenergie erhöhen. Wie bereits von Kinloch et al. [81] erwähnt, kann zudem davon ausgegangen werden, dass der Einfluss des Partikelgehaltes auf die Steifigkeit der Komposite ebenfalls Einfluss auf deren Risszähigkeit nimmt.

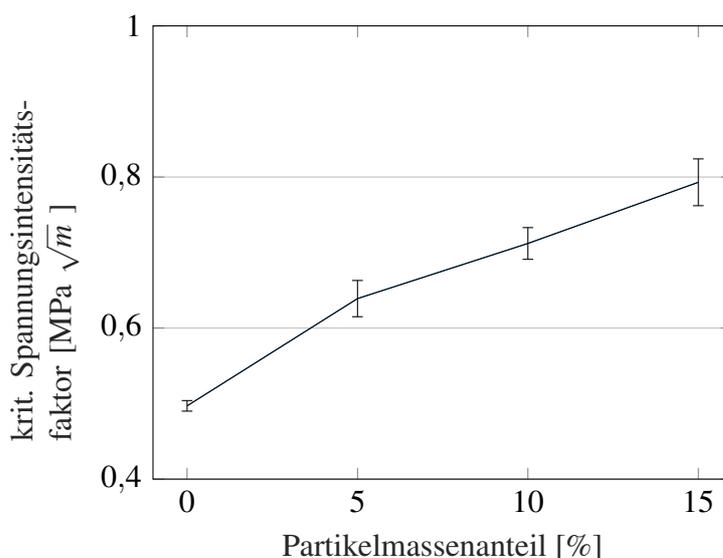


Abbildung 3.7: Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Risszähigkeit von Böhmit/Epoxidkompositen bei einer mittleren Agglomeratgröße von 100 nm und einer Primärpartikelgröße von 14 nm

3.3.3 Partikel-Matrix-Grenzflächeneffekte auf das Eigenschaftsprofil der Matrix

Die Modifikation von Partikeloberflächen ist eine gängige Methode, um die Partikel-Matrix-Grenzfläche zu beeinflussen. Häufig ist das Ziel mit einer Oberflächenmodifikation die Adhäsion zwischen Partikel und Matrix zu beeinflussen [58, 71, 84, 85]. Auf der Grundlage der Versuche mit Glas/Polystyrenkompositen ist nach Dekkers et al. [71] der Elastizitätsmodul unabhängig von der Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion. Erklärt werden die Ergebnisse damit, dass im Messbereich nur geringe Dehnungen auftreten, die nicht ausreichen, um einen Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion auf den Elastizitätsmodul hervorzurufen. Diese Aussage wird untermauert durch die Versuche von Dibenedetto und Wambach [84] mit Glas/Epoxidkompositen, sowie durch die Versuche von Sahu et al. [85] mit Glas/Epoxid- und Glas/Polyesterkompositen. Im Gegensatz dazu zeigen die Versuche von Wang et al. [86] mit Bariumsulfat/Polypropylenkompositen, dass eine Modifikation der Grenzfläche durchaus einen Effekt auf den Elastizitätsmodul hat. Die von Wang et al. [86] verwendeten Partikelsysteme sind zum einen unbehandeltes Bariumsulfat und zum anderen Bariumsulfat vorbehandelt mit Stearinsäure bzw. Silan. Im Vergleich zu dem System mit unbehandeltem Bariumsulfat zeigen die Ergebnisse von Wang et al. [86] aus Zugversuchen, dass der Elastizitätsmodul durch eine Behandlung mit Silan erhöht werden kann, wohingegen eine Behandlung mit Stearinsäure zu einer Reduktion des Elastizitätsmoduls führt. Dieses Phänomen wird auf den Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion und die kristalline Struktur der Polypropylenmatrix zurückgeführt.

Die Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion sollte zudem die Spannungsübertragung zwischen Partikel und Matrix beeinflussen und demnach einen signifikanten Einfluss auf die Festigkeit von Partikel/Matrixkompositen besitzen. Eine starke Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion sollte eine effektive Spannungsübertragung zwischen Partikel und Matrix begünstigen und folglich eine Steigerung der Kompositfestigkeit bewirken. Umgekehrt sollte eine niedrige Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion zu einer Reduktion der Kompositfestigkeit führen. Diese These wird durch zahlreiche experimentelle Arbeiten mit Mikro- und Nanokompositen fundiert [61, 86–90]. Die Arbeiten von Buggy et al. [61] zeigen, dass die Festigkeit von Kaolin/Nylonkompositen durch eine Steigerung der Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion zunimmt, umgesetzt durch eine Oberflächenmodifikation der Kaolinpartikel mit einem Aminosilan. Thio et al. [89] verwenden im Rahmen ihrer Arbeit Glas/Polypropylenkomposite, oberflächenmodifiziert mit verschiedenen Silanen, um gezielt die Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion zu beeinflussen. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls eine Zunahme der Kompositfestigkeit mit steigender Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion. Rong et al. [87] und Wu et al. [90] beobachten in Versuchen mit Siliziumdioxid/Polypropylenkompositen ebenfalls einen Anstieg der Kompositfestigkeit, hervorgerufen durch eine Erhöhung der Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion.

Die Wirkung der Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion auf das Rissverhalten von Partikel/Matrixkompositen ist nach bestehenden Forschungsergebnissen abhängig von der verwendeten Matrix. Ergebnisse aus experimentellen Versuchen mit thermoplastischen Matrixwerkstoffen zeigen, dass oberflächenmodifizierte Partikel mit einer erhöhten Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion zu einer erhöhten Risszähigkeit der Partikel/Matrixkomposite führen [91–93]. Im Gegensatz dazu, deuten Ergebnisse aus anderen experimentellen Arbeiten darauf hin, dass die Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion in duroplastischen Matrixsystemen keinen signifikanten Einfluss auf die Risszähigkeit besitzt. Spanoudakis et al. [94] halten auf der Grundlage ihrer Versuchsergebnisse mit Glas/Epoxidkompositen fest, dass die Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion nur einen geringen Effekt auf den kritischen Spannungsintensitätsfaktor besitzt. Weiterhin wird festgehalten, dass eine schlechte Grenzflächenadhäsion die Steifigkeit der Partikel/Matrixkomposite herabsetzt und dadurch zu gesteigerten Rissenergien, jedoch ebenfalls zu einer starken Senkung der Bruchfestigkeit führt.

4 Einsatz von Nanopartikeln in Kompositwerkstoffen

Infolge des starken Anstieges der Partikeloberfläche mit abnehmender Partikelgröße, ist der Effekt von Nanopartikeln in Kompositwerkstoffen stark von ihrer Dimension abhängig [76, 95, 96], da die Oberfläche der Nanopartikel maßgeblich das Ausmaß der Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix bestimmt. Die Grenzfläche wiederum nimmt Einfluss auf rheologische und disperse Eigenschaften, sowie die Aushärtung von nanopartikulären Suspensionen.

Aufgrund ihrer Größe (1 bis 100 nm) werden Nanopartikel größtenteils in dispergierter Form verarbeitet. Eine Herausforderung bei der Herstellung von nanopartikulären Suspensionen und Kompositwerkstoffen ist Agglomeration. Dieser Vorgang kann einen starken Einfluss auf die Größenverteilung haben. Eine entscheidende Rolle spielt dabei die Wahrscheinlichkeit, dass die Partikel miteinander kollidieren. Je mehr Partikel vorhanden sind, desto größer wird die Wahrscheinlichkeit einer Kollision. Die Voraussetzung einer Agglomeration ist, dass die Partikel aneinander haften bleiben. In einer Suspension wird die Wahrscheinlichkeit, dass Partikel aneinander haften bleiben, mit Hilfe der DLVO-Theorie (benannt nach Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) als die Überlagerung aus anziehenden und abstoßenden Kräften der einzelnen Partikel beschrieben. Anziehende Kräfte sind Van-der-Waals-Kräfte, die jedoch nur eine geringe Reichweite besitzen [97]. Abstoßende Kräfte sind zum einen die Born'sche Abstoßung, die besagt, dass sich die Elektronenhüllen der beteiligten Atome nicht durchdringen und zum anderen das elektrostatische Potential des Partikels [97, 98]. Das sich einstellende Überlagerungspotential ist demnach abhängig von dem Abstand der Partikel zueinander und bestimmt die Wahrscheinlichkeit eines Aneinanderhaftens. Die DLVO-Theorie beschreibt demnach die Stabilität kolloidaler Systeme. Wie bereits erwähnt, steigt mit abnehmender Partikelgröße deren Oberfläche und somit auch die Anzahl oberflächennaher Atome. Diese haben wiederum mit steigender Anzahl einen erhöhten Einfluss auf Ober- und Grenzflächeneigenschaften. Aufgrund dessen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass mit sinkender Partikelgröße kollidierende Partikel miteinander Verbindungen eingehen und Agglomerate bilden [95, 99].

Wenn Nanopartikel funktionale Gruppen an ihrer Oberfläche besitzen, die in der Lage sind mit der Matrix zu reagieren, können diese bei der Reaktion während der Aushärtung der Matrix mitwirken und Aktivierungsenergie, Reaktionsgeschwindigkeit und Netzwerkdichte der Matrix beeinflussen [76, 100–102]. Parameswaranpillai et al. [103] untersuchen in ihrer Arbeit die Wirkung von Titandioxidpartikeln auf das Aushärteverhalten eines Epoxid/Aminsystems. Anhand von Messungen mit dem Fourier-Transformations-

Infrarotspektrometer (FTIR) und numerischer Betrachtungen stellen sie fest, dass die Partikel eine Reaktionsbeschleunigung bewirken. Sie erklären dies mit der hohen Wärmeleitfähigkeit und der großen spezifischen Oberfläche der Partikel. Mit Hilfe von Messungen mittels dynamischer Differenzkalometrie (DSC) stellen Parameswaranpillai et al. [103] zudem fest, dass die Partikel wie Katalysatoren wirken, indem die Partikel die Aktivierungsenergie herabsetzen. Sie erklären dies mit dem geringeren Reaktionsvolumen und der durch die Partikel-Matrix-Interaktionen verursachten Reduzierung der Netzwerkdicke der Matrix. Durch die Auswertung des rheologischen Verhaltens können Parameswaranpillai et al. [103] ihre Ergebnisse bestätigen, indem sie zeigen, dass der Anstieg der Viskosität mit zunehmendem Partikelgehalt steiler wird. Auch Bittmann et al. [100] kommen basierend auf ihren Versuchen mit Titandioxid/Epoxidkompositen zu dem Schluss, dass die Partikel als Katalysatoren fungieren und eine Reaktionsbeschleunigung bewirken.

Weitere Untersuchungen mit anorganischen Nanopartikeln, wie beispielsweise Aluminiumoxidpartikel [76, 101, 102], bestätigen diese Ergebnisse und benennen die Hydroxylgruppen an den Oberflächen der Partikel als Grund für die Partikel-Matrix-Interaktionen und der daraus resultierenden Beeinflussung des Reaktionsverhaltens der Matrix. Anhand der aufgeführten Ergebnisse ist davon auszugehen, dass auch Boehmit einen katalytischen Effekt hervorruft. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit vor allem bezüglich der Herstellung der Böhmit/Epoxidkomposite von großer Bedeutung und wird anhand des rheologischen Verhaltens untersucht.

4.1 Oberflächenmodifizierung von Nanopartikeln

Es gibt mehrere Möglichkeiten Partikel mit Oberflächenmodifikationen (OM) zu versehen. In der Arbeit von Plueddemann et al. [104] wird das Konzept von adhäsionsverbessernden Stoffen auf Siliziumbasis vorgestellt, die in der Lage sind, organische Polymere oder Moleküle an anorganische Stoffe zu binden. In einem zweistufigen Modifikationsverfahren wird Silizium über eine funktionale Gruppe an der Partikeloberfläche verankert. Im Anschluss wird eine entsprechende OM an das Silizium gekoppelt. Eine weitere Möglichkeit basiert darauf, dass synthetische Polymerketten mit der Partikeloberfläche verknüpft werden. Zwei Methoden sind bekannt, um dies zu realisieren. Zum einen werden die synthetischen Polymerketten mit Hilfe einer funktionalen Gruppe an deren Kettenende an die Partikeloberfläche angebunden, zum anderen werden initialisierende Gruppen auf der Partikeloberfläche benutzt, um Polymerketten an diesen wachsen zu lassen [105–107]. Oberflächenmodifikationen können auch während des Herstellungsprozesses aus dem Dispergiermittel adsorbiert oder während der Synthese der Nanopartikel mit deren Oberfläche verknüpft werden. Es gibt viele verschiedene funktionale Gruppen, die eine bestimmte Affinität zu einer entsprechenden anorganischen Oberfläche besitzen. Anzustreben sind möglichst große Bindungskräfte zwischen Partikel und OM, damit diese in einem Wasch- oder Dispergierprozess nicht vom Partikel abgelöst werden.

Als OM werden häufig Säuren oder Silane eingesetzt [58, 71, 85, 86, 92, 108], die endständige funktionale Gruppen besitzen können, welche mit der Matrix reagieren, um beispielsweise eine starke Anbindung der Partikel an die Matrix zu erzeugen. Häufig werden OM genutzt, um ein Agglomerieren der Partikel zu verhindern [102, 109, 110]. Die in Form von Molekülen eingesetzten OM können die elektrostatische Abstoßung der Partikel verstärken, wodurch der Widerstand der Partikel gegen Agglomeration erhöht wird. Eine Agglomeration kann ebenfalls verhindert werden, indem die Oberflächenmodifikation den Partikel räumlich von einem anderen Partikel abschirmt und so die Reaktion mit diesem verhindert. Dieser Mechanismus wird auch als sterische Hinderung bezeichnet. Auch ein durch die OM erzeugter hydrophober Charakter kann die Bildung einer stabilen kolloidalen Dispersion begünstigen.

Ergebnisse aus mehreren Arbeiten [102, 109, 110] zeigen, dass mit Hilfe dieser Ansätze die Qualität und die Stabilität von verschiedenen Dispersionen verbessert werden kann. Tang et al. [109] gelingt es im Rahmen ihrer Arbeit das Agglomerationsverhalten und die Stabilität von Zinkoxidpartikeln in Wasser mit Hilfe von Polymethylmethacrylat (PMMA) zu verbessern. Truong et al. [110] steigern die Dispergierbarkeit mit dem gleichen Ansatz, indem sie Aluminiumoxidpartikel mit Silanen modifizieren. Untersuchungen von Rong et al. [102] zeigen, dass die Dispergierbarkeit und Stabilität von Aluminiumoxidpartikeln auch in Lösungsmitteln durch den Einsatz von OM verbessert werden kann.

4.2 Partikelinduzierte Schädigungsmechanismen

Wie bereits in Abschnitt 3.1 beschrieben, stellt die Delamination infolge einer Schlagbelastung ein sehr bedeutendes Versagen im FVK dar. Da es sich bei Delaminationen um eine durch Matrixrisse initiierte Schadensform handelt und das Rissverhalten der Matrix maßgeblich durch das Hinzufügen von Partikeln verändert wird, ist die Frage nach partikelinduzierten Schädigungsmechanismen von großer Wichtigkeit. Partikelinduzierte Schädigungsmechanismen können durch Energiedissipation der Rissenergie zu einer erhöhten Risszähigkeit der Matrix führen.

Im Allgemeinen wird zwischen Mechanismen unterschieden, die in der Rissebene oder transversal zur Rissebene wirksam sind. Dabei sind sowohl die mechanischen Eigenschaften der Partikel, als auch die Partikel-Matrix-Grenzflächeneigenschaften von fundamentaler Bedeutung. Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung partikelinduzierter Schädigungsmechanismen. Eine hohe Duktilität, wie sie beispielsweise Gummipartikel besitzen, kann Partikelbrückenbildung (1) begünstigen, bei der Partikel spannungsübertragende Brücken zwischen den Rissflanken bilden. Durch elastische und plastische Verformung der brückenbildenden Partikel wird Energie dissipiert. Aufgrund der mechanischen Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Böhmitpartikel kann jedoch ausgeschlossen werden, dass dieser Mechanismus einen großen Einfluss auf das Rissverhalten der untersuchten Böhmit/Epoxidkomposite besitzt. Fest in die Matrix eingebundene, große Partikel oder Agglomerate mit einer niedrigen Festigkeit können von der Rissfront durchtrennt werden (2). In der Literatur wird diese Möglichkeit nicht als risszähigkeits-

steigernder Mechanismus aufgeführt, da es theoretisch nur zu einer Partikeldurchtrennung kommen sollte, wenn die Risszähigkeit der Partikel geringer ist als die Risszähigkeit der Matrix und dies insgesamt zu einer Verschlechterung der Risseigenschaften führen würde. Bei einer niedrigen Partikel-Matrix-Adhäsion ist es möglich, dass Partikel von der Matrix ablösen (3 und 7). Dieser Mechanismus wird in Abschnitt 4.2.1 näher aufgeführt. Hochfeste Partikel mit einer starken Adhäsion zur Matrix sind in der Lage den Riss von seiner ursprünglichen Ausbreitungsrichtung abzulenken (4). Dieser Prozess kann sich mehrmals wiederholen und zu einer komplexen Verzweigung des Risses führen. Rissablenkung wird in Abschnitt 4.2.2 ausführlich beschrieben. Weiterhin können hochfeste, stark angebundene Partikel ein sogenanntes Crack-Pinning (6) auslösen, siehe Abschnitt 4.2.3. Resultierend aus unterschiedlichen Wärmeausdehnungen von Partikel und Matrix entstehen Spannungen an den Partikeln, die Risse in der Matrix verursachen können (5). Diese Mikrorisse beginnen ab einer kritischen Größe zu wachsen und können sich zu großen Rissen zusammenschließen. Nach Wetzels [76] ist aufgrund ihrer Dimensionen jedoch nicht zu erwarten, dass Nanopartikel kritische Mikrorisse erzeugen und somit eine Verschlechterung des Rissverhaltens bewirken.

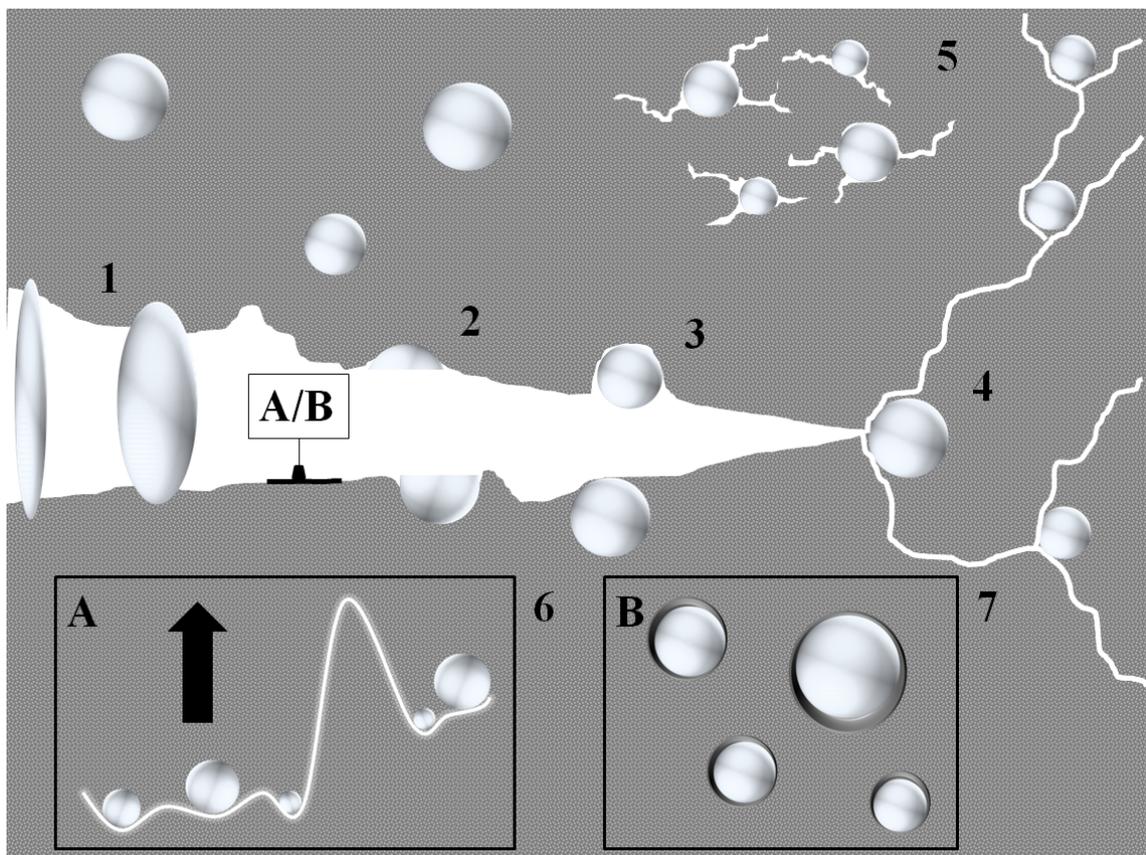


Abbildung 4.1: Schema: partikelinduzierte Schädigungsmechanismen. 1 Partikelbrückenbildung, 2 Partikeldurchtrennung, 3 und 7 Partikelablösung, 4 Rissablenkung, 5 Mikrorissbildung, 6 Crack-Pinning

4.2.1 Partikel-Matrix-Ablösung

Für Mikropartikelsysteme ist bekannt, dass die Partikel während des Rissvorganges dazu neigen von der Matrix abzulösen [111–113]. Als Beweis für diesen Mechanismus werden häufig Mikrographen herangezogen [82, 112], auf denen zu sehen ist, dass um die Partikel herum Hohlräume entstanden sind. Kinloch und Taylor [112] nennen als Grund für das Ablösen der Partikel von der Matrix mehrachsige Zugspannungen, die während des Rissfortschritts an der Rissfront wirken. Der Anstieg der Risszähigkeit resultiert aus Dissipationsenergie, die beim Ablösen der Partikel von der Matrix entsteht und durch plastische Verformung der Matrix, welche aufgrund der entstanden Hohlräume ermöglicht wird. Johnson et al. [82] können im Rahmen ihrer Untersuchungen mit Siliziumdioxid/Epoxidkompositen auch Partikel-Matrix-Ablösungen bei 20 nm großen Partikeln nachweisen. Sie finden ebenfalls Hohlräume ohne Partikel und erklären dies damit, dass die Partikel entweder in der gegenüberliegenden Rissoberfläche verblieben oder komplett herausgefallen sind. Mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen ermitteln Johnson et al. [82] einen mittleren Durchmesser der entstanden Hohlräume und berechnen mit diesem eine Rissenergie. Johnson et al. [82] stellen fest, dass zwischen dem Durchmesser der Hohlräume und der berechneten Rissenergie eine Korrelation besteht. Diese Ergebnisse veranlassen Johnson et al. [82] die Annahme zu treffen, dass die Risszähigkeitssteigerung für ihr Materialsystem hauptsächlich durch Partikel-Matrix-Ablösungen verursacht wird.

4.2.2 Rissablenkung

Von Rissablenkung wird gesprochen, wenn die Rissfront von ihrer ursprünglichen Ausbreitungsrichtung abgelenkt wird [114, 115]. Dies geschieht, wenn die Rissfront auf ein hartes Hindernis trifft. Neben der Ablenkung von seiner Ausbreitungsrichtung kann der Riss sich auch verdrehen und verschieben, sowie aufteilen und verzweigen [12, 82]. Eine Erhöhung der Risszähigkeit entsteht dabei durch eine Vergrößerung der Bruchfläche [114–116]. Eine Möglichkeit den Mechanismus der Rissablenkung auszuwerten ist, die Risszähigkeit mit der Rauigkeit der Bruchfläche zu korrelieren. Die Untersuchungen von Arakawa und Takahashi [117] zeigen, dass die Oberflächenrauigkeit von Bruchflächen am besten mit einem Wert, berechnet aus dem Produkt der Rissgeschwindigkeit und dem Risswachstumswiderstand, korreliert. Auch in den Untersuchungen von Johnson et al. [82] mit Siliziumoxid/Epoxidkompositen werden Oberflächenrauigkeiten gemessen und mit einem Risszähigkeitskennwert verglichen. Sie finden jedoch keinen linearen Zusammenhang zwischen den Kennwerten und schließen daraus, dass der Anstieg der Risszähigkeit nicht allein durch Rissablenkung verursacht wird. Faber und Evans [114, 115, 118] hingegen verwenden ein Modell, in welchem die Rissablenkung durch ein lokales Risswachstum unter Mixed-Mode I und II Bedingungen beschrieben wird und die Geometrie der Partikel und den Partikelvolumengehalt einbezieht. Dieses Modell ergibt jedoch zu kleine Werte für die Risszähigkeit, was ebenfalls ein Indiz dafür ist, dass neben der Rissablenkung weitere Mechanismen zur Risszähigkeitssteigerung beitragen. Zudem ist das Modell nach Evans [118] nur für Partikel gültig, die eine größere Dimension besitzen

als die plastische Zone vor der Riss Spitze. Es ist fraglich, ob Nanopartikel aufgrund ihrer geringen Dimensionen dazu in der Lage sind Risse abzulenken.

4.2.3 Crack-Pinning

Bereits 1971 berichten Lange und Radford [68] von einer signifikanten Steigerung der Rissenergie durch das Einbringen harter, anorganischer Partikel in die Matrix. Sie schreiben dies dem Crack-Pinning-Mechanismus zu, der im Jahr 1970 von Lange [119] eingeführt wird. Anhand elektronenmikroskopischer Untersuchungen beschreibt Lange den Anstieg der Risszähigkeit als Folge von Interaktionen zwischen der Rissfront und den Partikeln. Auf seinen Mikrographen zeigt sich dies durch fähnchenförmige Strukturen auf der rissfrontabgewandten Seite der Partikel. Diese Beobachtung führt Lange zu der Annahme, dass die Rissfront zwischen den Partikeln gebogen wird, während sie noch an den Kontaktstellen zu den Partikeln festgehalten (pinned) wird. Durch die Biegung der Rissfront wird diese verlängert und die Rissfläche vergrößert, was zu einer erhöhten Absorption der Rissenergie führt. Der Anstieg der Risszähigkeit hängt dabei vom Partikelabstand ab [94, 120], welcher wiederum von der Partikelgröße und dem Partikelgehalt abhängig ist. Lange und Radford [68] merken diesbezüglich an, dass ein zu geringer Abstand zwischen den Partikeln für eine effektive Interaktion zwischen Rissfront und Partikel kontraproduktiv wäre. Evans [118] erweitert die Untersuchungen von Lange [119] und hält fest, dass für ein effektives Crack-Pinning die Partikel möglichst bruchfest sein sollten. Weiterhin sollte der Unterschied der Wärmeausdehnung zwischen Partikel und Matrix möglichst gering sein, um hohe Spannungskonzentrationen an den Partikeln und ein dadurch bedingtes vorzeitiges Versagen zu vermeiden. Die Untersuchungen von Green et al. [116] zeigen zudem, dass Partikel mit einer schlechten Anbindung zur Matrix die Rissfront nicht effektiv erweitern können. Die aufgeführten Arbeiten verwenden Partikel-Matrix-Systeme, in denen die Partikel wesentlich größer sind als die plastische Zone an der Riss Spitze. Im Gegensatz dazu verwenden Johnson et al. [82] Nanopartikel mit einer mittleren Größe von 20 nm und zweifeln daher an, dass Nanopartikel aufgrund ihrer geringen Dimensionen ein Crack-Pinning verursachen können. Sie nehmen auf der Grundlage ihrer Versuche an, dass der Anstieg der Risszähigkeit für ihr System durch ein Ablösen der Partikel von der Matrix verursacht wird.

5 Methodik zur Untersuchung des Einflusses der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die mechanischen Eigenschaften von Kompositwerkstoffen

In diesem Kapitel werden zunächst die Erkenntnisse aus Kapitel 3 zusammengefasst und bezüglich der aufgestellten Forschungshypothesen diskutiert. Anschließend werden auf dieser Grundlage Arbeitshypothesen, sowie die Ausgangsmaterialien für die experimentellen Untersuchungen definiert.

5.1 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus Kapitel 3

Im Rahmen der Literaturrecherche tritt hervor, dass in schlagbelasteten Faserverbundstrukturen insbesondere Delaminationen von großer Bedeutung sind [1–3, 14, 30, 31]. Delaminationen werden durch Matrixrisse oder Faser-Matrix-Ablösungen initiiert, welche wiederum durch hohe Zug- und Biegebeanspruchungen, sowie hohe Scherbeanspruchungen infolge einer Schlagbelastung entstehen [24, 27, 28]. Die Beanspruchungen stehen in einem engen Zusammenhang mit den Kontaktbedingungen zwischen Schlagkörper und Faserverbundstruktur, sowie der Biegeverformung der Faserverbundstruktur während der Schlagbelastung. Delaminationen sind interlaminare Schäden und entstehen primär in matrixreichen Bereichen zwischen Faserlagen mit unterschiedlichen Faserorientierungen. In der Literatur wird als primäre Ursache für das Entstehen von Delaminationen der Unterschied der Biegesteifigkeiten benachbarter Faserlagen, verursacht durch die unterschiedlichen Faserorientierungen, genannt [16, 32]. Je größer der Winkel zwischen den Faserlagen ist, desto größer ist die Delaminationsfläche.

Der Einfluss der Faser auf das Schlagzähigkeitsverhalten wird im Vergleich zur Matrix als gering eingeschätzt. Fasern mit erhöhter Bruchdehnung führen eher zu Delaminationen, wohingegen Fasern mit einer niedrigen Bruchdehnung Faserbrüche begünstigen. Da Delaminationen zu einer höheren Energiedissipation führen als Faserbrüche, steigt die Schlagresistenz mit zunehmender Bruchdehnung der Faser [35–38]. Die Schlagresistenz steigt ebenfalls mit einer Erhöhung der Faser-Matrix-Adhäsion [40–42]. Doch auch eine schlechte Faser-Matrix-Haftung kann Vorteile bringen. So besitzen Aramidfasern eine schlechte Faser-Matrix-Haftung, ermöglichen dadurch jedoch einen Splitterschutz. Es

existieren auch Untersuchungen, die zeigen, dass der Fasertyp keinen signifikanten Effekt auf den CAI-Kennwert besitzt [39].

Die Matrix hingegen besitzt einen großen Einfluss auf den CAI-Kennwert. Mit zunehmender Steifigkeit der Matrix erhöht sich der Widerstand gegen ein Ausknicken der Fasern und ein Schadenswachstum bei Druckbelastung [44, 76, 121]. Weiterhin besitzen Faserverbunde eine hohe Schlagzähigkeit, wenn die Matrix eine hohe Festigkeit und ein ausgeprägtes plastisches Verhalten besitzt [46]. Eine plastische Verformung der Matrix führt zu einer Dissipation der Rissenergie und infolge dessen zu einer Reduzierung der Ausbreitung von Delaminationen [35, 47, 48]. Darüber hinaus wird ein Anstieg der Risszähigkeit der Matrix mit erhöhten CAI-Kennwerten in Verbindung gebracht [39]. Die Risszähigkeit der Matrix ist jedoch mit anderen mechanischen Eigenschaften verknüpft, die ebenfalls den CAI-Kennwert beeinflussen [35, 44–48]. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Eigenschaften der Matrix, die zu einem gutem Schlagzähigkeitsverhalten führen, eine hohe Steifigkeit, Festigkeit, Bruchdehnung und Risszähigkeit sind. Diese Eigenschaften können durch den Einsatz von Nanopartikeln beeinflusst werden. Der Grad der Beeinflussung ist dabei abhängig von der Partikelgröße, dem Füllstoffgehalt und der Partikel-Matrix-Interaktion.

Der Einfluss der Partikelgröße auf die Steifigkeit der Matrix wird in der Literatur als gering eingeschätzt [50–55, 65]. Auf der Nanoebene wird jedoch eine zunehmende Steifigkeit mit sinkender Partikelgröße beobachtet [56, 57, 60]. Einen weitaus größeren Einfluss hat die Partikelgröße auf die Festigkeit und die Bruchdehnung. Diese Eigenschaften verbessern sich signifikant mit abnehmender Partikelgröße [51, 55, 61–67]. Der Einfluss der Partikelgröße auf die Risszähigkeit ist in der Literatur nicht einheitlich beschrieben. Für mikroskalige Partikel wird häufig mit einem Anstieg der Partikelgröße ein Anstieg der Risszähigkeit beobachtet [55, 63, 68, 69]. Es existieren jedoch ebenfalls Untersuchungen die zeigen, dass die Risszähigkeit mit abnehmender Partikelgröße zunimmt [54, 60].

Im Gegensatz zur Partikelgröße ist der Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Steifigkeit der Matrix deutlich größer. Die Steifigkeit steigt nahezu linear mit zunehmenden Füllstoffgehalt an [57, 58, 70–75]. Die Festigkeit nimmt ebenfalls mit steigendem Füllstoffgehalt zu, wenn die Partikel eine hohe spezifische Oberfläche und eine starke Anbindung an die Matrix besitzen [67, 70, 79]. Die Bruchdehnung der Matrix hingegen nimmt mit zunehmenden Füllstoffgehalt ab [76–79]. Die Degradation der Bruchdehnung ist zudem von der Partikelgröße abhängig. Größere Partikel führen zu einer höheren Abnahme der Bruchdehnung als kleinere Partikel. Analog zur Steifigkeit nimmt die Risszähigkeit mit zunehmenden Füllstoffgehalt linear zu [6, 10, 12, 80–83]. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Risszähigkeit und die Steifigkeit dabei in einem engen Zusammenhang stehen.

Bezüglich der Partikel-Matrix-Interaktion wird größtenteils davon berichtet, dass diese nur einen geringen Einfluss auf die Steifigkeit der Matrix besitzt [71, 84, 85]. Es existieren jedoch ebenfalls Ergebnisse die zeigen, dass mit zunehmender Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion sowohl Steifigkeit als auch Festigkeit von thermoplastischen Po-

lymeren zunehmen [61, 86–90]. Im Gegensatz dazu besitzt die Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion in duroplastischen Matrixsystemen nur einen geringen Einfluss auf die Risszähigkeit [80, 94].

5.2 Zwischenfazit bezüglich der Forschungshypothesen

Aus der Zusammenfassung im vorangegangenen Abschnitt kristallisiert sich heraus, dass insbesondere die Matrix das Schlagzähigkeitsverhalten von Faserverbunden dominiert. Die wichtigsten Eigenschaften der Matrix für ein effektives Schlagzähigkeitsverhalten sind Steifigkeit, Festigkeit, Bruchdehnung und Risszähigkeit. Der Einfluss von partikelförmigen Additiven auf diese Eigenschaften ist bezüglich der Einflussparameter Partikelgröße und Füllstoffgehalt bereits gut untersucht. Im Vergleich dazu existieren nur wenige Arbeiten, die den Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche adressieren. Die existierenden Arbeiten indizieren jedoch, dass durch eine gesteigerte Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion sowohl Steifigkeit als auch Festigkeit der Matrix verbessert werden [61, 86–90]. Dies ist im Einklang mit **Hypothese 1**, die besagt, dass die mechanischen Eigenschaften der Matrix durch eine Beeinflussung der Partikel-Matrix-Grenzfläche verbessert werden können. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Partikel-Matrix-Interaktion mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen beeinflusst werden, die sich hinsichtlich ihrer Reaktivität und Kettenlänge unterscheiden. **Hypothese 2** beinhaltet, dass Reaktivität und Kettenlänge die Wirkung der Oberflächenmodifikation auf die mechanischen Eigenschaften der Matrix bestimmen. Da die veröffentlichten Arbeiten jedoch nicht explizit die Kettenlänge adressieren, wird **Hypothese 2** nur teilweise bekräftigt. Zum einen liegt die Vermutung nahe, dass Partikel mit Oberflächenmodifikationen, die eine erhöhte Reaktivität und somit eine bessere Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion besitzen, zu erhöhten mechanischen Kennwerten der Matrix führen. Zum anderen ist unklar, wie sich die Kettenlänge der Oberflächenmodifikation auf das mechanische Verhalten der Matrix auswirkt. Da die Steifigkeit und die Festigkeit der Matrix ebenfalls die Schlagzähigkeit von Faserverbunden beeinflussen, ist das ein Indiz dafür, dass auch **Hypothese 3** (verbesserte mechanische Kennwerte der Matrix äußern sich in einer erhöhten Schlagresistenz des Faserverbundes) gültig ist.

5.3 Definition von Arbeitshypothesen

Zur experimentellen Validierung der Forschungshypothesen sind die durchzuführenden Untersuchungen in zwei Hauptabschnitte zu unterteilen. Diese umfassen zum einen Untersuchungen an 2-Phasen-Kompositen (Partikel/Matrix) und zum anderen Untersuchungen an 3-Phasen-Kompositen (Partikel/Matrix/Faser). An 2-Phasen-Kompositen sind Untersuchungen durchzuführen, mit deren Hilfe die Eignung der Matrix bewertet werden kann, eine Verbesserung des Schlagzähigkeitsverhaltens in Faserverbunden herbeizuführen. Auf der Grundlage der in Abschnitt 5.1 zusammengefassten Erkenntnisse eignen sich dafür Versuche zur Ermittlung der Biege-, Zug- und Risseigenschaften (Validierung von **Hypothese 1** und **Hypothese 2**). Zur Validierung von **Hypothese 3** sind Untersuchungen an 3-Phasen-Kompositen durchzuführen, welche die Risseigenschaften der Matrix im Faserverbund und dessen Schlagzähigkeit bewerten.

Es ergeben sich folgende Arbeitshypothesen:

Arbeitshypothese 1:

Geeignete Verfahren um den Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die Steifigkeit, Festigkeit und Bruchdehnung des 2-Phasen-Komposites zu bewerten, sind der Biegeversuch nach DIN EN ISO 178 und der Zugversuch nach DIN EN ISO 527.

Arbeitshypothese 2:

Zur Überprüfung des Einflusses der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die Risseigenschaften von 2-Phasen-Kompositen eignen sich Versuche zur Ermittlung der Risszähigkeit nach ISO 13586 und ergänzende elektronenmikroskopische Untersuchungen.

Arbeitshypothese 3:

Der Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf das Schlagzähigkeitsverhalten von 3-Phasen-Kompositen lässt sich mit Versuchen zur Ermittlung der interlaminaren Risszähigkeit (beispielsweise nach AITM 1-0005) und der Restdruckfestigkeit, sowie der Delaminationsfläche nach Schlagbelastung (beispielsweise nach AITM 1-0010) bewerten.

5.4 Definition der Ausgangsmaterialien zur experimentelle Validierung der Forschungshypothesen

Zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen sind 2-Phasen- und 3-Phasen-Komposite herzustellen. Ein Ansatz für die Herstellung von Faserverbunden mit nanoskaligen Matrixadditiven ist, die Partikel in die Matrix einzubringen und in Infusionsprozessen zu verwenden. Da die Einbringung der Partikel in die Matrix viel Zeit in Anspruch nehmen kann, empfiehlt es sich, Mehrkomponenten-Harzsysteme zu verwenden und die Partikel in eine der Komponenten zu dispergieren, um eine Aushärtung der Matrix während der Einbringung der Partikel zu verhindern. Für eine homogene Faserimprägnierung sollten Infusionsharze eine möglichst geringe Viskosität besitzen. Jedoch zeigen mehrere Arbeiten [76, 108, 121–123], dass durch die Einbringung von Partikeln ein Anstieg der Matrixviskosität zu erwarten ist. Durch einen Anstieg der Viskosität nimmt die Fließgeschwindigkeit ab und dementsprechend die Infusionszeit zu. Daher sollte das Matrixsystem eine möglichst hohe Topfzeit besitzen.

Da der Fokus der Arbeit auf der Untersuchung des Einflusses der Partikel-Matrix-Grenzfläche liegt, steht bei der Auswahl der Partikel im Vordergrund, dass diese eine Eignung zur Oberflächenmodifizierung besitzen. Weiterhin sollten die Partikel eine geringe Größe und somit eine hohe spezifische Oberfläche besitzen, um eine möglichst hohe Partikel-Matrix Interaktion bewirken zu können. Um einen steifigkeits- und festigkeitssteigernden Effekt hervorzurufen, sollten die Partikel zudem eine höhere Steifigkeit besitzen als die Matrix.

Die Herstellung der Faserverbunde sollte mit einem unidirektionalen Fasergelege erfolgen. So ist es möglich Lagenaufbauten nach den Vorgaben der Prüfnormen zu realisieren.

Zudem haben unidirektionale Faserhalbzeuge im Vergleich zu multiaxialen Faserhalbzeugen geringere Faserwelligkeiten. Dadurch kann der Einfluss der Faserwelligkeit auf die Prüfergebnisse minimiert werden.

Anforderung an die Ausgangsmaterialien:

- Matrixsystem
 - Mehrkomponenten-System
 - niedrige Viskosität
 - hohe Topfzeit
- Partikel
 - Eignung zur Oberflächenmodifizierung
 - hohe spezifische Oberfläche
 - höhere Steifigkeit als die verwendete Matrix
- Faser
 - unidirektionales Faserhalbzeug
 - geringe Faserwelligkeit

5.4.1 Matrix

Die an das Matrixsystem gestellten Anforderungen erfüllen beispielsweise epoxidbasierte Harzsysteme. Epoxidharzsysteme zeichnen sich durch eine hohe chemische Beständigkeit, eine hohe Temperaturbeständigkeit, sowie eine hohe Steifigkeit und Festigkeit aus [124, 125]. Im Allgemeinen entstehen Epoxidharze durch Polyaddition von Bisphenol A und Epichlorhydrin [126]. Das Reaktionsprodukt wird als Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) bezeichnet und besitzt die in Abbildung 5.1 dargestellte Molekülstruktur. Die Aushärtung der Harze wird über eine Vernetzung der Epoxidmoleküle mit beispielsweise Anhydriden oder Aminen (Härtermoleküle) erreicht. Unter Anknüpfung der Härtermoleküle an die Oxiranringe der Epoxidmoleküle entstehen Knoten [124, 127], die durch mehrfache Bildung dazu führen, dass ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. Aufgrund der Hydroxylgruppen des Böhmits und der funktionalen Gruppen der Oberflächenmodifikationen ist es möglich, dass die Böhmitpartikel an die Hydroxylgruppen oder die Oxiranringe der Epoxidmoleküle anbinden. Versuche von Exner et al. [108] mit Böhmit/Epoxidkompositen bestätigen diese Annahme und zeigen zudem, dass durch die Partikel die Netzwerkdichte der Matrix beeinflusst wird. Sie erklären dies damit, dass die Partikel eine sterische Hinderung bewirken und so die Netzwerkdichte herabsetzen.

Für die Durchführung der experimentellen Versuche wird das heißaushärtende Epoxidharzsystem Araldite LY 556 / Aradur 917 / Accelerator DY 070 (Huntsman Corporation) verwendet. Es handelt sich um ein DGEBA-Harz (Araldite LY 556), welches mittels Anhydridmolekülen (Aradur 917) ausgehärtet wird. Die Anhydridmoleküle knüpfen an

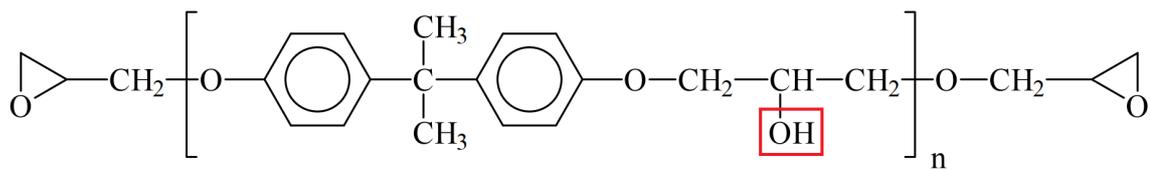


Abbildung 5.1: Strukturformel eines Epoxidmoleküls nach [126]

die geöffneten Epoxidgruppen (Oxiranringe) des DGEBA-Harzes an. Zudem besteht die Möglichkeit, dass die Anhydridmoleküle an die Hydroxylgruppe des Epoxidmoleküls anknüpfen. Die Öffnung der Epoxidgruppen wird bei erhöhten Temperaturen (80°C) durch Imidazolmoleküle (Accelerator DY 070) initiiert. Neben ihrer Funktion als härtende Komponente, wird den Imidazolmolekülen ein katalytischer Effekt zugeschrieben [128–131]. Durch das Anknüpfen der Anhydridmoleküle entstehen an diesen endständige Carboxylgruppen, die wiederum an einen Epoxidring anknüpfen. Durch Wiederholung dieses Prozesses entsteht, wie bereits oben beschrieben, ein dreidimensionales Netzwerk. Relevante Eigenschaften bezüglich der Verarbeitung und der mechanischen Eigenschaften des verwendeten Harzsystems sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die aufgeführten Eigenschaften entsprechen den Herstellerangaben.

Tabelle 5.1: Eigenschaften des verwendeten Epoxidharzsystems (Araldite LY 556 / Araldur 917 / Accelerator DY 070)

Eigenschaft	Einheit	Kennwert
Anfangsviskosität (bei 25°C)	[Pas]	0,6 - 0,9
Anfangsviskosität (bei 60°C)	[Pas]	< 0,075
Topfzeit (bis 1,5 Pas bei 80°C)	[min]	52 - 57
Zugmodul E_{Ten}	[MPa]	3100 - 3300
Zugfestigkeit $\sigma_{Ten_ultimate}$	[MPa]	83 - 93
Zugdehnung ε_{Ten} bei $\sigma_{Ten_ultimate}$	[%]	4,2 - 5,6
Zugdegnung $\varepsilon_{Ten_ultimate}$	[%]	5,0-7,0
Biegefestigkeit $\sigma_{3PB_ultimate}$	[MPa]	125-135
Risszähigkeit K_{1C}	[MPa \sqrt{m}]	0,56 - 0,6
Energiefreisetzungsrate G_{1C}	[J/m ²]	88 - 96

5.4.2 Böhmit

Für die experimentellen Untersuchungen wird partikelförmiges Böhmit eingesetzt (DISPERAL HP 14 von Sasol Germany GmbH). Böhmit ist mineralisches Aluminium und gehört zu der Klasse der Oxide und Hydroxide. Es kann in Pulverform von der Firma Sasol Germany GmbH bezogen werden. An der Oberfläche von Böhmit befinden sich zahl-

reiche Hydroxylgruppen, die eine Anbindung verschiedener Oberflächenmodifikationen ermöglichen. Sasol bietet bereits mit Carbonsäuren, Sulfaten oder Silanen modifizierte Böhmitpartikel mit geringen Primärpartikelgrößen an. Aufgrund der Eigenschaften und der Verfügbarkeit besitzt Böhmit eine hohe Attraktivität für den Einsatz als Matrixadditiv in Hochleistungspolymeren, wie sie zur Herstellung von Faserverbundstrukturen verwendet werden. Das bestätigen auch die Arbeiten von Arlt [121] und Shahid et al. [132], die zeigen, dass die mechanische Performance von Epoxid/Carbonfaserverbunden durch eine Verstärkung der Matrix mit Böhmitpartikeln verbessert werden kann.

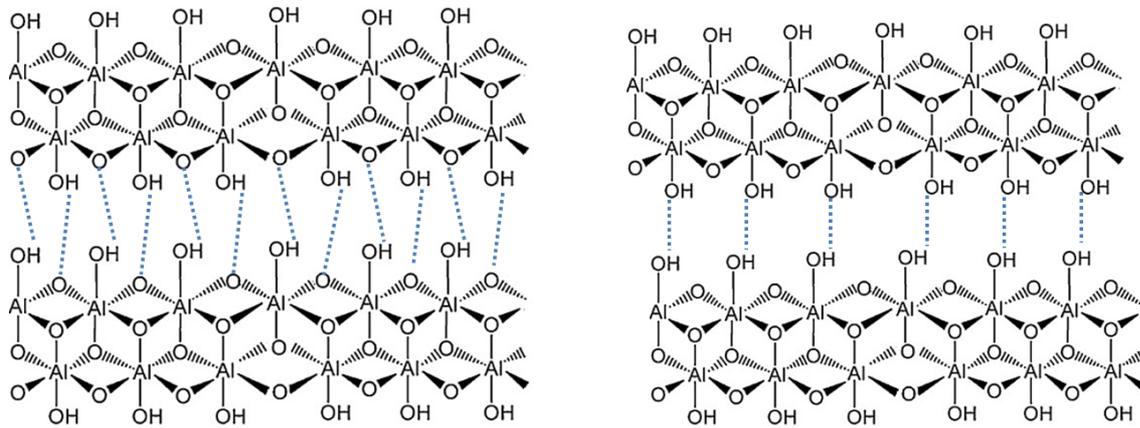


Abbildung 5.2: Ausschnitt der kristallinen Struktur von Böhmit nach [140, 141] und Anbindung der Doppelschichten über Wasserstoffbrückenbindungen. **links** Brückenbildung zwischen Brückensauerstoffen und Hydroxylgruppen benachbarter Doppelschichten, **rechts** Brückenbildung zwischen Hydroxylgruppen benachbarter Doppelschichten

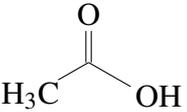
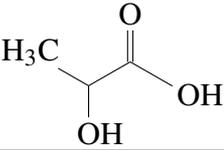
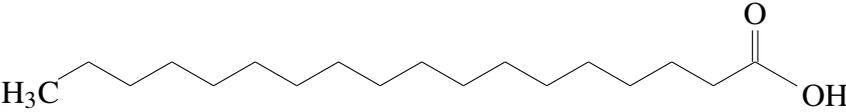
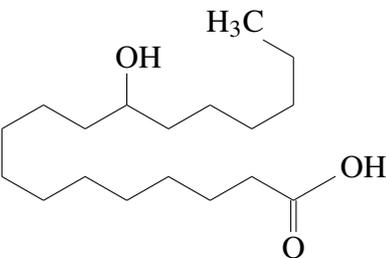
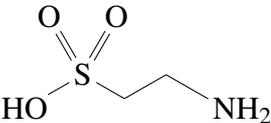
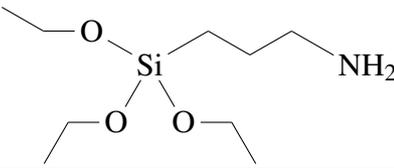
Böhmit wird in mehreren Arbeiten [133–136] als orthorhombisches Kristallsystem beschrieben. Die kristalline Struktur besteht aus einer Doppelschicht von Sauerstoffoktaedern mit einem zentralen Aluminiumatom. Dementsprechend ist jedes Aluminiumatom von 6 Sauerstoffatomen umgeben. Wie man der Summenformel für Böhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$) entnehmen kann, bildet zudem für jedes Aluminiumatom ein zugehöriges Sauerstoffatom mit einem Wasserstoffatom eine Hydroxylgruppe. Nach [136–138] können diese Hydroxylgruppen wiederum über Wasserstoffbrückenbindungen mit benachbarten Doppelschichten zusammenhängende Strukturen bilden. Es gibt zwei denkbare Möglichkeiten wie diese Verbindungen zustande kommen. Zum einen können die Hydroxylgruppen einer Doppelschicht an die Brückensauerstoffe (die Sauerstoffatome, die zwischen den Aluminiumatomen eine Brücke bilden) der benachbarten Doppelschicht anbinden (Abbildung 5.2 links) und zum anderen ist es denkbar, dass sich die Hydroxylgruppen der Doppelschichten miteinander verknüpfen (Abbildung 5.2 rechts). Aufgrund der schwachen Bindungskräfte durch die bestehenden Wasserstoffbrücken neigt Böhmit dazu, kleine Moleküle zwischen den Doppelschichten einzubinden [136]. Dabei handelt es sich größtenteils um Wassermoleküle. Eine Einlagerung von Wassermolekülen führt zu einer Vergrößerung des Abstandes zwischen den Doppelschichten und somit auch zu einer ver-

ringerten Bindungsstärke der Doppelschichten zueinander [136, 139]. Solches Böhmit wird auch als Pseudoböhmit bezeichnet.

Zu den mechanischen Eigenschaften von Böhmit, wie beispielsweise der Steifigkeit, gibt es in der Literatur nur sehr begrenzt Ergebnisse. In Versuchen mittels Nanoindentation ermittelt Streller [142] einen Steifigkeitswert von 120 GPa für einen 1 µm großen Böhmitkristall (APYRAL AOH20 von Nabaltec AG). Mit Hilfe von numerischer Verfahren berechnen Tunega et al. [143] einen Kompressionsmodul von 82 bis 93 GPa für Böhmit, mit dessen Hilfe Fankhänel et al. [136] einen Steifigkeitswert von 138 bis 156 GPa abschätzen. In eigenen Experimenten mit einem Rasterkraftmikroskop messen Fankhänel et al. [136] jedoch einen wesentlich geringeren Steifigkeitswert von ungefähr 10 GPa für Böhmitpartikel (DISPERAL HP 14 von Sasol), wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden. Anhand ihrer experimentellen und numerischen Ergebnisse schließen Fankhänel et al. [136] darauf, dass das mechanische Verhalten der untersuchten Böhmitpartikel von einem Abrutschen schwach aneinander gebundener Doppelschichten dominiert wird.

Weiterhin ist die Partikel-Matrix-Grenzfläche von besonderem Interesse, da sie eine heterogene Übergangszone bildet, die im Vergleich zur Matrix eine abweichende Netzwerkdicke besitzen kann und einen signifikanten Einfluss auf die Verarbeitung und das Eigenschaftsprofil partikelverstärkter Matrices hat, siehe Abschnitte 3.3.3 und 4.1. Die Grenzfläche kann gezielt beeinflusst werden, indem die Partikeloberfläche modifiziert wird. Es kann zudem davon ausgegangen werden, dass die Eigenschaften der Oberflächenmodifikation, wie beispielsweise deren Kettenlänge und chemische Funktionalisierung, einen entscheidenden Einfluss auf die Grenzflächenmorphologie besitzt. Um den Einfluss der Grenzfläche auf das Schlagzähigkeitsverhalten von Faserverbunden zu untersuchen, werden daher Böhmitpartikel mit kurz- und langkettigen Oberflächenmodifikationen eingesetzt. Diese werden mit und ohne zusätzliche chemische Funktionalisierung in Form von Hydroxyl- (OH) und Aminogruppen (NH₂) verwendet. Die zusätzlichen funktionalen Gruppen sollen eine kovalente Anbindung an die Matrix ermöglichen und sollten somit einen Einfluss auf die Partikel-Matrix-Interaktionen besitzen. In Tabelle 5.2 sind die verwendeten Oberflächenmodifikationen aufgeführt. Für die Carbonsäuren erfolgt die Anbindung an die Böhmitpartikel über die Carboxylgruppen, wohingegen Taurin über die Sulfonylgruppe anbinden kann. Im Fall von APTES erfolgt die Anbindung an die Böhmitpartikel über Oxysilangruppen.

Tabelle 5.2: Strukturformeln der verwendeten Oberflächenmodifikationen (OM)

OM	Strukturformel
Essigsäure	
Milchsäure	
Stearinsäure	
12-Hydroxy-stearinsäure	
Taurin	
3-Aminopropyl-triethoxy-silan(APTES)	

5.4.3 Oberflächenbelegung der Böhmitpartikel

Geläufige Methoden zur Ermittlung der Oberflächenbelegung von Partikeln sind die Elementaranalyse und die thermogravimetrische Analyse (TGA) [144–148]. Wie der Name bereits impliziert, werden im Rahmen der Elementaranalyse die Gehalte von Elementen gemessen, die für unmodifizierte Partikel und mit entsprechenden Molekülen modifizierte Partikel vorhanden sind. Mit Hilfe der Differenz der Elementgehalte und zusätzlichen Kennwerten wie der molaren Masse der Oberflächenmodifikation und der spezifischen Oberfläche der Partikel können die Oberflächenbelegungen berechnet werden [146, 147]. Im Gegensatz dazu werden mittels der TGA-Methode die Massenverluste der Partikel gemessen, die durch eine thermische Zersetzung entstehen. Die Differenz des Massenverlustes der unmodifizierten und der modifizierten Partikel sollte der Masse der Oberflächenmodifikationen entsprechen. Mit dieser Massendifferenz kann analog zur Elemen-

taranalyse mit Werten wie der molaren Masse und der spezifischen Oberfläche ein Belegungsgrad berechnet werden [144–148]. Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Ermittlung der Oberflächenbelegung der verwendeten Böhmitpartikel die TGA-Methode verwendet. Dazu werden die Massenverluste in einem Bereich von 150 und 950 °C ausgewertet. Abbildung 5.3 zeigt die gemessenen Massenverluste. Ab einer Temperatur von ungefähr 700 °C verlaufen die Messkurven parallel, sodass davon ausgegangen werden kann, dass zu diesem Zeitpunkt die Oberflächenmodifikationen für alle Systeme vollständig thermisch zersetzt sind. Besonders auffällig ist die Messkurve für das System mit Taurin-modifiziertem Böhmit. Diese Messkurve ist im Vergleich zu der Messkurve für das System mit unmodifiziertem Böhmit nahezu identisch. Daraus lässt sich bereits schließen, dass für das System mit Taurin-modifiziertem Böhmit die Oberflächenbelegung sehr gering ist.

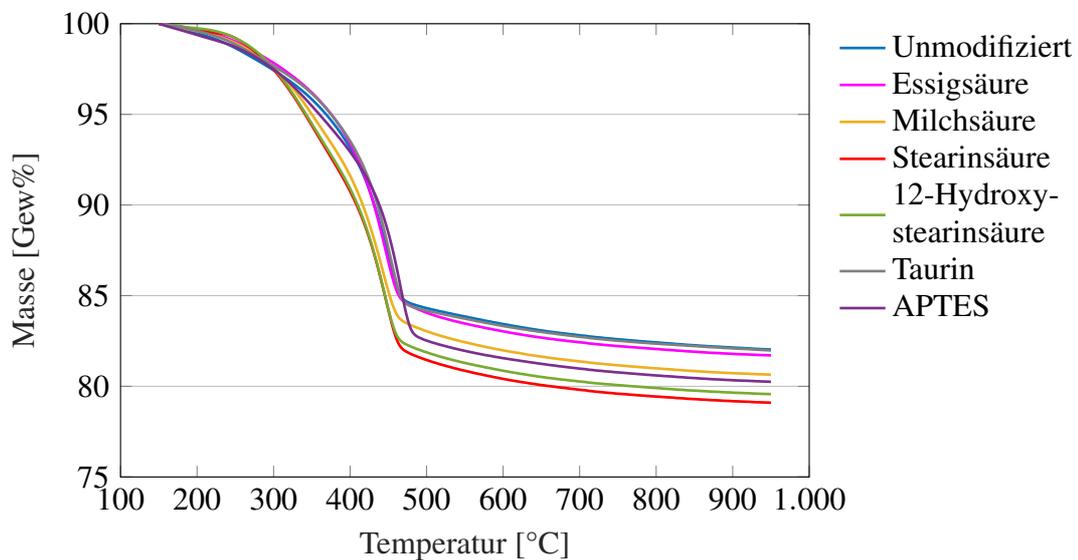


Abbildung 5.3: Massenverlust der Böhmitpartikel in Abhängigkeit der Oberflächenmodifikation (TGA)

Nach Vrancken et al. [149] kann die Oberflächenbelegung δ berechnet werden, indem die Stoffmenge n durch die spezifische Oberfläche S_A des Partikels geteilt und mit der Avogadro-Konstante N_A ($=6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) multipliziert wird. Die spezifische Oberfläche von Partikeln kann mittels der BET-Methode [150] bestimmt werden. Die in Tabelle 5.3 angegebenen Werte für die spezifische Oberfläche stammen aus den Analysezertifikaten des Herstellers (siehe Anhang A.2). Die Stoffmenge errechnet sich aus der Masse der Oberflächenmodifikation Δm (ermittelt mit den TGA-Messungen) geteilt durch die molare Masse M des Modifikatormoleküls. Die molare Masse von APTES entspricht lediglich der C_3 -Kohlenstoffkette und der funktionalen Aminogruppe (siehe Tabelle 5.2), da davon ausgegangen werden kann, dass die Temperaturen während der TGA-Messungen nicht ausreichen, um den Rest des APTES-Moleküls (entspricht Siliziumoxidverbindungen) thermisch zu zersetzen. Für die anderen Oberflächenmodifikationen entsprechen die molaren Massen den in Tabelle 5.2 dargestellten Molekülen. Mit

Hilfe der nachfolgenden Formel erhält man die Oberflächenbelegung δ der verwendeten Partikel in Moleküle/nm².

$$\delta = \frac{n \cdot N_A}{10^{18} \cdot S_A}$$

Mit Ausnahme der Taurin-modifizierten Böhmitpartikel und der APTES-modifizierten Böhmitpartikel besitzen die berechneten Oberflächenbelegungen (siehe Tabelle 5.3) die gleiche Größenordnung. Für die Taurin-modifizierten Böhmitpartikel ist die berechnete Oberflächenbelegung im Vergleich zu den anderen Böhmitpartikeln um mindestens das 13-fache geringer. Im Gegensatz dazu ist die Oberflächenbelegung der APTES-modifizierten Böhmitpartikel im Vergleich zu den anderen Böhmitpartikeln um mindestens das 2,6-fache höher. Die berechneten Werte für die Oberflächenbelegungen sind vergleichbar mit Werten anderer Arbeiten [145, 149, 151]. Auf der Grundlage der in Tabelle 5.3 aufgeführten Ergebnisse kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass insbesondere die Carbonsäure-modifizierten Böhmitpartikel (Essigsäure, Milchsäure, Stearinsäure und 12-Hydroxystearinsäure) hinsichtlich des Einflusses ihrer Oberflächenmodifikationen auf die mechanischen Eigenschaften der Böhmit/Epoxidkomposite eine gute Vergleichbarkeit besitzen.

Tabelle 5.3: Oberflächenbelegung δ der verwendeten Partikel und zur Berechnung der Oberflächenbelegung benötigte Kennwerte (Δm TGA-Massendifferenz, M molare Masse des Modifikatormoleküls, n Stoffmenge, S_A spezifische Oberfläche der Partikel)

Oberflächenmodifikation	Δm [Gew%]	M [g/mol]	n [mol]	S_A [m ² /g]	δ [Moleküle/nm ²]
Essigsäure	0,32	60,05	$5,38 \cdot 10^{-5}$	175	0,185
Milchsäure	1,38	90,08	$15,35 \cdot 10^{-5}$	178	0,519
Stearinsäure	2,93	284,48	$10,31 \cdot 10^{-5}$	168	0,369
12-Hydroxystearinsäure	2,46	300,48	$8,18 \cdot 10^{-5}$	168	0,293
Taurin	0,05	125,14	$4,22 \cdot 10^{-6}$	184	0,014
APTES	1,78	58,10	$30,58 \cdot 10^{-5}$	139	1,325

5.4.4 Fasermaterial

Bisherige Untersuchungen bezüglich des Effekts von nanoskaligen Matrixadditiven auf die mechanischen Eigenschaften von Faserverbunden beziehen sich zu einem großen Teil auf glasfaserverstärkte Komposite. Deutlich weniger Arbeiten adressieren kohlenstofffaserverstärkte Komposite. Zudem werden meist nur Untersuchungen an Faserverbunden mit niedrigen Faservolumengehalten (<30 Vol%) durchgeführt [132, 152, 153]. Da in der

Anwendung vor allem Faserverbunde mit höheren Faservolumengehalten von großem Interesse sind, werden in dieser Arbeit Kohlenstofffasern verwendet und Untersuchungen an Faserverbunden mit einem höheren Faservolumengehalt (60 Vol%) realisiert. Für die Herstellung der Faserverbunde wird das unidirektionale Faserhalbzeug ECC Style 796 (C. Cramer Weberei GmbH u. Co. KG) verwendet. Dieses Halbzeugs besteht aus Kohlenstofffasern vom Typs Tenax-E HTA40 E13 AERO. Weiterhin besitzt das Faserhalbzeug nur einen geringen Anteil an Glasfasern in Schussrichtung, wodurch die Kohlenstofffasern ein Minimum an Welligkeit aufweisen. Relevante Eigenschaften des verwendeten Faserhalbzeugs sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die aufgeführten Eigenschaften entsprechen den Herstellerangaben.

Tabelle 5.4: Eigenschaften des verwendeten Faserhalbzeugs (ECC Style 796)

Eigenschaft	Einheit	Kennwert/Bezeichnung
Feinheit Kette	[tex]	400 ± 20
Feinheit Schuss	[tex]	34 ± 2
Flächengewicht	[g/m ²]	270 ± 10
Dicke	[mm]	0,35 ± 0,05
Bindung		Leinwand
Material Kette		Carbonfaser HTA40
Filamentanzahl HTA40		6000
Filamentdurchmesser HTA40	[µm]	7
Dichte HTA40	[g/cm ³]	1,76
Zugmodul HTA40	[GPa]	238
Zugfestigkeit HTA40	[GPa]	3,95
Bruchdehnung HTA40	[%]	1,70

5.5 Statistische Absicherung und Auswertung der Messergebnisse

Die statistische Absicherung von Messergebnissen erfordert das Testen von mehreren Proben. In Tabelle 5.5 sind Normenbasis und Probenanzahl pro Prüferie für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche aufgeführt. Die aufgeführten Probenanzahlen entsprechen größtenteils den Angaben der jeweiligen Normenbasis. Wenn die Normenbasis keine Angaben zur Probenanzahl enthält oder wenn keine Normenbasis vorhanden ist, sind mindestens 3 Proben zu testen. Bei Abweichungen von den angegebenen Probenanzahlen wird in den entsprechenden Abschnitten dieser Arbeit darauf hingewiesen.

Tabelle 5.5: Prüfmatrix für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche

Versuch	Normenbasis	Probenanzahl pro Prüferie
mechanische Versuche ohne Fasern		
3-Punkt-Biegung	DIN EN ISO 3219	10
Zug	DIN EN ISO 527	7
Risszähigkeit	ISO 13586	10
mechanische Versuche mit Fasern		
interlaminare Risszähigkeit	AITM 1.0005	10
Restdruckfestigkeit nach Schlagbelastung (CAI)	AITM 1.0010	12
thermoanalytische Versuche		
Füllstoffgehalte der Suspensionen (TGA)	DIN 51006	3
Faservolumengehalte der FVKs (TGA)	DIN 51006	3
Rheologie	DIN EN ISO 3219 AITM 3-004	3
Lichtstreuungsversuche		
Partikelgrößenanalyse	-	3

5.5.1 Korrelationskoeffizient nach Bravais-Pearson

Der Korrelationskoeffizient nach Bravais-Pearson beschreibt den linearen Zusammenhang zweier intervallskaliertter Variablen [155]. Ein linearer Zusammenhang zwischen zwei Variablen besteht dann, wenn die Variablen linear miteinander variieren. Zum einen können die Variablen positiv miteinander korrelieren. Das heißt, dass mit zunehmenden Werten der einen Variablen die Werte der zweiten Variablen ebenfalls zunehmen. Zum anderen können die Variablen negativ miteinander korrelieren. Das heißt, dass mit zunehmenden Werten der einen Variablen die Werte der zweiten Variablen abnehmen. Der Korrelationskoeffizient r kann mit der folgenden Formel berechnet werden [155].

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2\right) \left(\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2\right)}}$$

In der Formel entsprechen x_i und y_i den Werten der Variablen, \bar{x} und \bar{y} den Mittelwerten der Variablen und n der Stichprobengröße. Der Korrelationskoeffizient nach Bravais-Pearson kann Werte zwischen -1 und +1 annehmen. Ist der Korrelationskoeffizient negativ, besteht ein negativer linearer Zusammenhang. Ist der Korrelationskoeffizient positiv, besteht ein positiver linearer Zusammenhang. Je näher der Korrelationskoeffizient dem Wert von -1 beziehungsweise +1 ist, desto stärker ist der lineare Zusammenhang zwischen den Variablen. Nimmt der Korrelationskoeffizient einen Wert von 0 an, ist kein Zusammenhang zwischen den Variablen vorhanden. Eine Voraussetzung für die Anwendung des Korrelationskoeffizienten ist, dass der Zusammenhang zwischen den untersuchten Variablen linear ist. Diese Voraussetzung ist im Rahmen dieser Arbeit beispielsweise für den Zusammenhang zwischen Füllstoffgehalt und Elastizitätsmodul erfüllt, siehe Messergebnisse der Voruntersuchungen in Abschnitt 3.3.2. Der Korrelationskoeffizient nach Bravais-Pearson (im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Korrelationskoeffizient bezeichnet) kann für Variablen die in einem linearen Zusammenhang stehen also dafür verwendet werden, den Grad der Linearität zwischen zwei Variablen zu bestimmen.

6 Herstellung der 2-Phasen- und 3-Phasen-Komposite

Der Herstellungsprozess der 2-Phasen- und 3-Phasen-Komposite lässt sich grob in vier Abschnitte unterteilen. Diese beinhalten das Dispergieren der Böhmitpartikel, das Verdünnen der hergestellten Suspensionen, die Formgebung zu Kompositplatten und anschließend deren Zerspanen in entsprechende Probekörper (siehe Abbildung 6.1). In den folgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Herstellungsschritte näher erläutert.

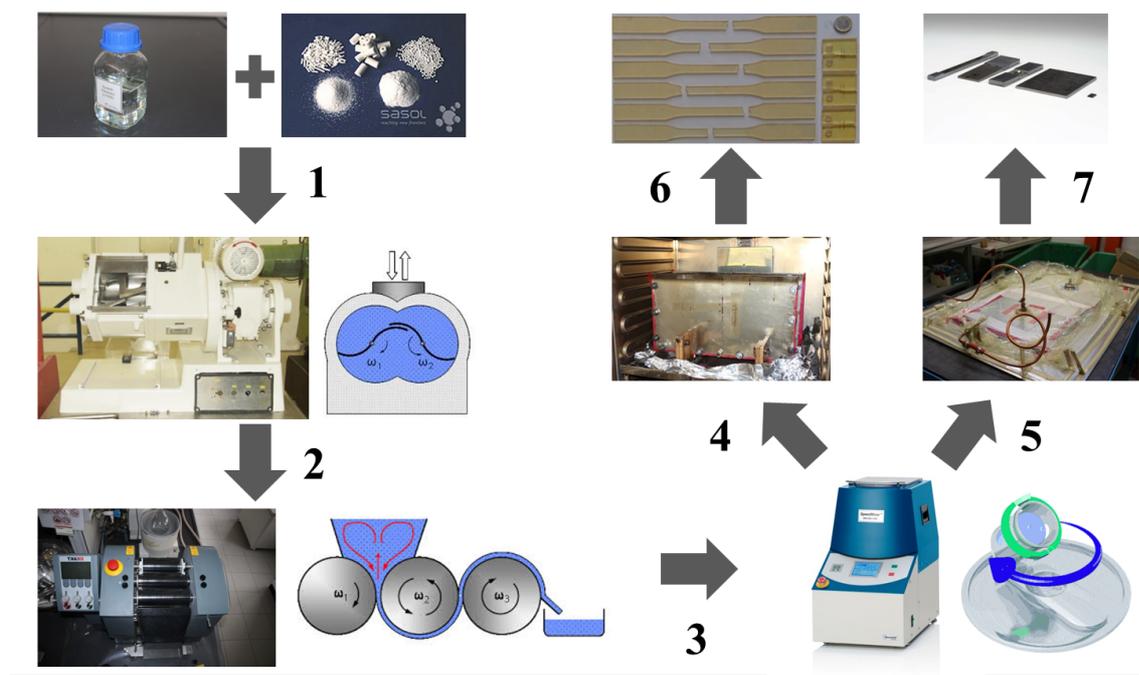


Abbildung 6.1: Prozesskette zur Herstellung von 2-Phasen- und 3-Phasen-Kompositen. **1** erster Dispergierschritt mit einem Knetwerkzeug, **2** zweiter Dispergierschritt mit einem Kalander, **3** Verdünnen der Suspension mit einem Zentrifugalmischer, **4** Formgebung von 2-Phasen-Kompositplatten mittels Gießprozess, **5** Formgebung von 3-Phasen-Kompositplatten mittels Infusionsverfahren, **6** und **7** Zerspanen der Kompositplatten in entsprechende Probekörper

6.1 Herstellung und Charakterisierung der Suspensionen

Das Ziel bei der Dispergierung von Partikeln ist es, diese möglichst fein zu zerkleinern und homogen in einem flüssigen Medium zu verteilen. Um gute Ergebnisse zu erzielen ist es essentiell, Suspensionen mit hohem Füllstoffgehalt (30-40 Gew%) zu verwenden. Dadurch werden die Viskositäten erhöht und die zur Zerkleinerung der Partikel notwendigen Scherkräfte maximiert. Größe, Struktur und Festigkeit der Agglomerate, sowie die Partikel-Matrix-Grenzflächeneigenschaften haben ebenfalls einen starken Einfluss auf den Dispergierprozess [154, 156]. Die Dispergierung der Böhmitpartikel erfolgt in der Harzkomponente des Harzsystems in zwei Herstellungsschritten. Im ersten Schritt werden die Partikel mit Hilfe eines Kneters (Technikumskneter Sela LTK 3 R) vordispergiert. Anschließend erfolgt eine Nachdispergierung mittels Kalander (EXAKT Dreiwalzwerk 80 E). Da davon auszugehen ist, dass die Böhmitpartikel mit dem Harz reagieren, werden die Dispergierprozesse bei möglichst geringen Temperaturen durchgeführt, um eine Reaktionsbeschleunigung durch einen zusätzlichen Wärmeeintrag zu vermeiden. Weiterhin werden die Suspensionen zwischen den Herstellungsschritten bei niedrigen Temperaturen (-25°C) gelagert, um Reagglomerations- und Sedimentationsvorgänge zu unterbinden. Eine Beurteilung der Dispersionsqualität kann durch eine Messung der Partikelgrößenverteilung erfolgen. Diese können mithilfe von dynamischen Lichtstreuungsversuchen (Nanophox von Sympatec, Scheibenzentrifuge DC24000 von CPS Instruments) realisiert werden. Zudem werden die Suspensionen mit einem thermogravimetrischen Analyseverfahren (TGA) hinsichtlich ihres Füllstoffgehaltes untersucht.

6.1.1 Dispergierung mit dem Kneter

Wie in Abbildung 6.1 (Herstellungsschritt 1) zu sehen ist, erfolgt die Dispergierung im Kneter mittels zwei breitschaufliger Knethaken, die ineinander greifen. Die Knethaken rotieren mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und bewirken einen Transport des Mischgutes in horizontaler und vertikaler Richtung. Dadurch wird das Mischgut von den Seitenwänden in die Mitte des Knettroggs bewegt. Zwischen den Knethaken und den Wänden des Knettroggs entstehen hohe Scherkräfte, die dazu führen, dass das Mischgut zerkleinert wird [157]. Nach Reichert und Rühmling hängt das entstehende Schergefälle und somit die Dispergierwirkung von dem Knethaken-Wand-Abstand, der Knethaken-Drehzahl, der Knetzeit und der Füllstoffkonzentration im Mischgut ab [158]. Dispergierverfahren mit Kneter werden am Institut für Partikeltechnik der TU Braunschweig realisiert. Der Knetprozess wird solange durchgeführt, bis sich die Partikelgröße für zwei Stunden nicht mehr ändert. Tabelle 6.1 fasst die Parameter zur Vordispergierung der Böhmitpartikel mit dem Kneter zusammen. Bereits nach der Vordispergierung äußert sich der Einfluss der unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen in Form von unterschiedlichen Färbungen der Suspensionen (siehe Abbildung 6.2). Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass sich die Partikel-Matrix-Interaktionen aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen für die hergestellten Suspensionen unterscheiden.



Abbildung 6.2: Färbung der Böhmit/Harzsuspensionen. **K** unmodifiziertes Böhmit, **KE** Essigsäure-modifiziertes Böhmit, **KM** Milchsäuremodifiziertes Böhmit, **KS** Stearinsäure-modifiziertes Böhmit, **KSOH** 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertes Böhmit, **KT** Taurin-modifiziertes Böhmit

Tabelle 6.1: Prozessparameter für die Vordispersierung mit dem Knetter

Parameter	Einheit	Wert
Prozesszeit	[h]	12-16
Drehzahl	[1/min]	10
Kühltemperatur	[°C]	20
Maximaltemperatur im Knettrog	[°C]	40
Füllstoffgehalt während des Dispergierens	[Gew%]	40
Zeit zum Verdünnen auf einen Füllstoffgehalt von 30 Gew%	[h]	24

6.1.2 Agglomeratgrößen der vordispersierten Suspensionen

Zur Messung der Partikelgrößenverteilungen der Suspensionen nach der Vordispersierung, wird ein Verfahren verwendet, welches ausführlich von Nolte et al. [59] beschrieben ist. Diese Methode basiert auf dynamischer Lichtstreuung und somit auf der Mie-Theorie [159]. Zur Realisierung dieses Messverfahrens werden die Suspensionen in einem Lösungsmittel gelöst. Aufgrund der Interaktion zwischen den Partikeln und den Molekülen des Lösungsmittels werden die Partikel in Bewegung gesetzt (Brownsche Bewegung). Wenn die Probe mit einem Laser bestrahlt wird, entstehen aufgrund der Partikelbewegungen Lichtfluktuationen, die mit einem entsprechenden Sensor detektiert werden können. Da mit abnehmender Partikelgröße die Bewegung der Partikel zunimmt, ist die Lichtfluktuation von der Partikelgröße abhängig. Mit Hilfe der Mie-Theory [159] und der Stokes-

Einstein-Beziehung [160] können aus den erhaltenen Messsignalen die Partikelgrößen berechnet werden [161]. Eine große Herausforderung zur Realisierung dieser Methode ist die Stabilisierung der Partikel im Lösungsmittel, da die Partikel für eine fehlerfreie Messung nicht sedimentieren und agglomerieren dürfen.

Häufig werden für die Bestimmung von Partikelgrößen im Nanometerbereich ebenfalls mikroskopische Verfahren wie Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transelektronenmikroskopie (TEM) oder Atomkraftmikroskopie (AFM) genutzt [162–166]. Diese Methoden vermitteln jedoch nur einen lokalen Eindruck von ausgehärteten Kompositen und fokussieren sich meistens auf die Untersuchung von Primärpartikeln. Untersuchungen hinsichtlich agglomerierter Partikel finden mit diesen Methoden kaum statt. In dieser Arbeit werden mikroskopische Verfahren als Ergänzung verwendet, um Agglomerate im Mikrometerbereich identifizieren zu können, welche von der oben beschriebenen Methode nicht erfasst werden und um einen Eindruck der Partikelverteilung im ausgehärteten Komposit zu erhalten.

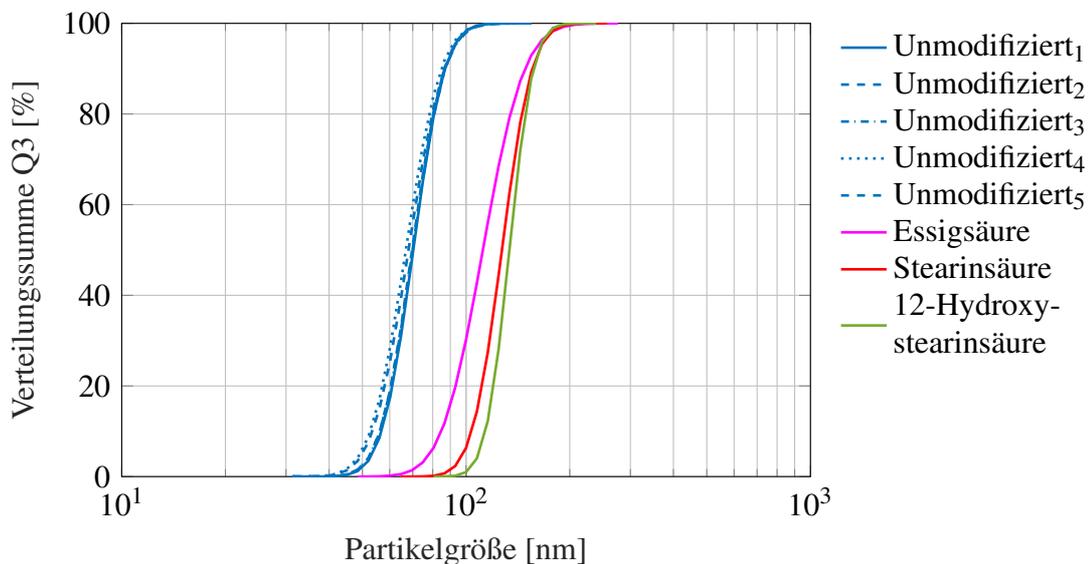


Abbildung 6.3: Partikelgrößenverteilung der vordispersierten Suspensionen

Da es wie bereits erwähnt eine große Herausforderung ist, die Partikel zu stabilisieren und die Methode dies zu realisieren je nach Oberflächenmodifikation abweicht, sind nicht für alle verwendeten Oberflächenmodifikationen Messergebnisse vorhanden. Abbildung 6.3 zeigt die aus den Messungen resultierenden Partikelgrößenverteilungen anhand der Verteilungssummen. Wiederholungsmessungen für die Suspension mit unmodifiziertem Böhmit demonstrieren die hohe Genauigkeit der Messmethode. Für fünf Messungen (unmodifiziert₁₋₅) sind die Kurvenverläufe nahezu identisch und die Abweichung der berechneten Partikelgrößen (siehe Tabelle 6.2) ist kleiner als 2 nm. Da die Messabweichungen dieser Methode sehr gering sind, werden für die restlichen Suspensionen zwecks Aufwandsoptimierung lediglich Einzelmessungen durchgeführt. Bei einer Betrachtung der Kurvenverläufe (Abbildung 6.3) fällt auf, dass bis auf die Suspension mit unmodifiziertem Böhmit, die Messkurven sehr dicht beieinander liegen. Die Kurvenverläufe sind

insbesondere für die Suspensionen mit Stearinsäure und 12-Hydroxystearinsäure modifiziertem Böhmit nahezu identisch. Somit ist die Qualität dieser Suspensionen bezüglich der vorhandenen Partikelgrößenverteilung ebenfalls als nahezu identisch anzusehen. Die Kurven für unmodifiziertes Böhmit sind im Vergleich zu den anderen Kurven zu kleineren Partikelgrößen hin verschoben. Demnach ist die Suspension mit unmodifiziertem Böhmit feiner dispergiert als die Suspensionen mit den oberflächenmodifizierten Böhmiten. Tabelle 6.2 zeigt die aus den Verteilungssummen ermittelten Partikelgrößen x_i der vordispersierten Suspensionen. Der Index i steht für einen prozentualen Wert bezogen auf die Verteilungssumme. Somit beschreibt der Wert x_i die Partikelgröße x für i -Prozent aller gemessenen Partikel. Die x_{50} -Werte der Suspensionen mit oberflächenmodifizierten Böhmiten liegen mit Werten zwischen 112 und 134 nm maximal 20 nm auseinander. Wohingegen der x_{50} -Wert der Suspension mit unmodifiziertem Böhmit um 40 bis 60 nm kleiner ist. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Böhmitpartikel besitzen nach Herstellerangaben eine Primärpartikelgröße von 14 nm. Da die gemessenen Größen jedoch deutlich über 14 nm liegen, ist davon auszugehen, dass es sich nicht um Partikelgrößen sondern um Agglomeratgrößen handelt. An dieser Stelle sei erwähnt, dass nicht für alle verwendeten Böhmitpartikel Größenmessungen vorhanden sind, da es nicht gelungen ist, für alle Oberflächenmodifikationen einen geeigneten Stabilisator zu finden.

Tabelle 6.2: Aus den Verteilungssummen ermittelte Partikelgrößen x_i der vordispersierten Suspensionen

Oberflächenmodifikation	x_{10} [nm]	x_{50} [nm]	x_{90} [nm]
Unmodifiziert	$55,0 \pm 1,9$	$69,0 \pm 1,4$	$86,4 \pm 0,79$
Essigsäure	84,6	112,0	148,9
Stearinsäure	103,4	127,2	156,0
12-Hydroxystearinsäure	113,4	133,6	157,7

REM-Untersuchungen an ausgehärteten 2-Phasen-Kompositen, hergestellt mit den vordispersierten Suspensionen, offenbaren, dass neben den Agglomeraten im Nanometerbereich ebenfalls ein hoher Anteil von Agglomeraten im Mikrometerbereich ($>10 \mu\text{m}$) vorhanden ist. Diese Agglomerate werden mit der Lichtstreuungsmessung nicht erfasst, da sie aufgrund ihrer Größe außerhalb des Messbereichs liegen. Anhand von Abbildung 6.4 ist deutlich zu erkennen, dass die Agglomerate (eingekreiste Bereiche auf der rechten Seite der Abbildung) analog zu ihrem nicht-dispergierten Zustand (siehe Abbildung 6.4 links) kugelförmige Geometrien und ähnliche Größenordnungen besitzen. Es kann davon ausgegangen werden, dass während der Vordispersierung nicht alle ursprünglich vorhandenen Agglomerate erfasst und zerkleinert werden. Aufgrund dieser Agglomerate kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Herstellung der faserverstärkten Nanokomposite eine Filtration der großen Agglomerate stattfindet. Zudem ist davon auszugehen, dass die großen Agglomerate einen Einfluss auf das mechanische Verhalten der Nanokomposite besitzen, indem diese insbesondere die Festigkeiten und Bruchdehnungen herabsetzen

(Versprödungseffekt). Daher ist das Ziel der Nachdispergierung, diese großen Agglomerate zu beseitigen und die Größenverteilung der Partikel in den Suspensionen weiter zu homogenisieren.

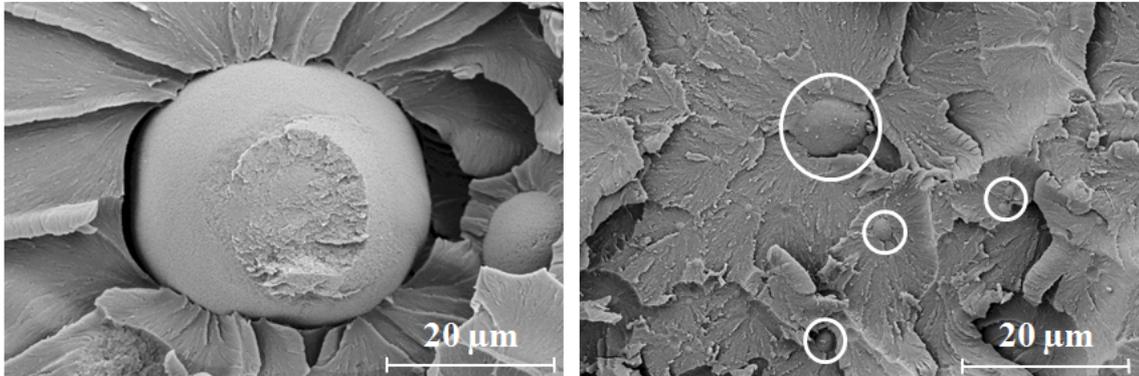


Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen von ausgehärteten 2-Phasen-Kompositen mit unmodifiziertem Böhmit und Füllstoffgehalt von 10 Gew%. **links** mit nicht-dispergierten Partikeln, **rechts** mit vordispergierten Partikeln

6.1.3 Dispergierung mit der Dreiwalze

Der zweite Dispergierschritt, die Nachdispergierung, erfolgt mit Hilfe einer Dreiwalze (siehe Abbildung 6.1 Herstellungsschritt 2). Dreiwalzen eignen sich für die Verarbeitung von Suspensionen mit hoher Viskosität. Sie bestehen aus einer Aufnahme-, Mittel- und Abnahmewalze. Die Position der Mittelwalze ist fest und die Aufnahme- und Abnahmewalze werden während des Betriebs gegen diese gepresst. Das Dispergiertgut wird in den Aufnahmespalt zwischen Aufnahme- und Mittelwalze eingeführt und gelangt über die Mittelwalze in den Abnahmespalt zwischen Mittel- und Abnahmewalze. Das Dispergiertgut wird anschließend mit Hilfe eines Abstreifmessers von der Abnahmewalze abgetragen. Aufgrund von unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten der Walzen (in einem Verhältnis von 9:3:1) entstehen im Aufnahme- und Abnahmespalt hohe Scherkräfte und Dehnströmungen, die zu einer Zerkleinerung des Dispergiertguts führen [157, 167]. Das Schergefälle ist abhängig von den Walzendurchmessern und der Viskosität des Dispergiertguts. Das Belastungsmaximum ist nahe des Spaltminimums lokalisiert und durch eine plötzliche Abnahme der Belastung nach dem Austritt des Dispergiertguts aus dem Spalt wird eine Benetzung der Füllstoffe mit dem flüssigen Medium begünstigt [76]. Der Dispergierprozess wird über die Parameter Spaltweite, Anpresskraft, Drehzahl und Temperatur definiert. Charakteristisch für die Dispergierung der Böhmitpartikel ist, dass die Suspension mit der Anzahl der Durchläufe transparenter wird. Das ist ein Indiz dafür, dass die Agglomeratgröße abnimmt und somit die Verteilung der Partikel homogener wird (siehe Abbildung 6.5). Die verwendete Dreiwalze ermöglicht eine Dispergierung im Spalt- und im Kraftmodus. Im Spaltmodus werden die Spaltweiten und im Kraftmodus die Anpresskräfte zwischen den Walzen eingestellt. Im Spaltmodus werden mit jeder Spalteinstellung so viele Wiederholungen durchgeführt, bis sich die Transparenz der Suspensionen nicht mehr verändert. Im Kraftmodus wird aufgrund des geringen Materialdurchsatzes nur ein

einzelner Durchlauf realisiert. Als Startwert für die Anpresskraft wird der doppelte bis dreifache Kraftwert eingestellt, der bei der kleinsten Spaltweite im Spaltmodus angezeigt wird. Die Prozessparameter zur Herstellung der Suspensionen mit der Dreiwalze sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Tabelle 6.3: Prozessparameter für die Nachdispergierung (bei Raumtemperatur)

Spaltmodus		
min. Spaltweite [μm]	Drehzahl [1/min]	Durchläufe [n]
40	150	5
15	200	5
5	250	5
Kraftmodus		
max. Druckspannung [N/mm ²]	Drehzahl [1/min]	Durchläufe [n]
5-10	160	1
10-20	160	1



Abbildung 6.5: Bild der Dreiwalze während der Dispergierung einer Böhmit/Epoxid-Suspension. **links** nach Beenden des Spaltmodus, **rechts** nach Beenden des Kraftmodus

6.1.4 Agglomeratgrößen der nachdispergierten Suspensionen

Die Größenmessung der nachdispergierten Suspensionen erfolgt mit Hilfe eines Messverfahrens, welches das Sedimentationsverhalten von Partikeln ausnutzt [168, 169]. Auch für diese Methode müssen die Suspensionen in einem Lösungsmittel gelöst werden. Anschließend wird das Lösungsmittel-Partikel-Gemisch in die Mitte eines rotierenden Hohlzylinders injiziert. Der Hohlzylinder ist mit mehreren Flüssigkeitsschichten befüllt, welche unterschiedliche Dichten besitzen. Der Dichtegradient fördert eine Separation von

Partikeln mit unterschiedlichen Größen [170]. Durch die Rotation beginnen die Partikel in Richtung der Hohlzylinderwand zu sedimentieren. Auf dem Weg zur Hohlzylinderwand passieren die Partikel einen Laser, der permanent von einem Detektor erfasst wird. Dabei wird die Lichtintensität des Lasers abgeschwächt. Die Änderung der Lichtintensität ist abhängig von der Partikelgröße. Im Vergleich zu kleinen Partikeln verursachen größere Partikel eine höhere Abschwächung der Lichtintensität. Unter Verwendung der Mie-Theorie [159] und des Stokes-Gesetzes [160] können die so erhaltenen Messsignale mit den Partikelgrößen korreliert werden.

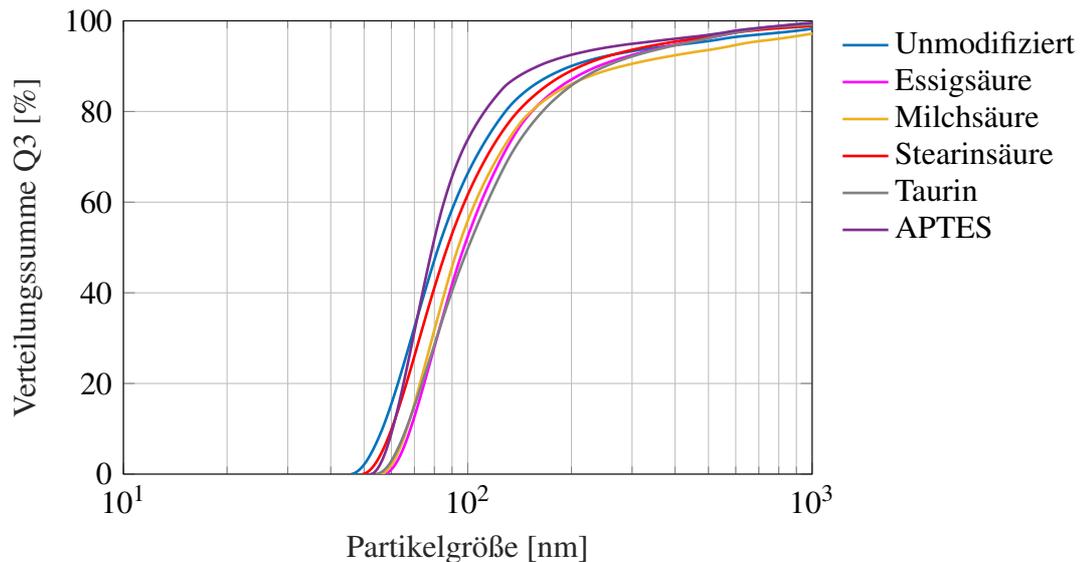


Abbildung 6.6: Partikelgrößenverteilung der nachdispergierten Suspensionen

Da bei dieser Messmethode höhere Standardabweichungen auftreten als bei der in Abschnitt 6.1.2 verwendeten Messmethode, werden zur statistischen Absicherung der Messergebnisse für jede Suspension 3 Messungen durchgeführt. Weiterhin sei erwähnt, dass aufgrund der unterschiedlichen Messmethode die Messergebnisse nur eingeschränkt mit den Messergebnissen aus Abschnitt 6.1.2 vergleichbar sind. Dies führt unter anderem dazu, dass die mittels CPS ermittelten mittleren Partikelgrößen trotz Nachdispergierung höhere Werte annehmen und dass die Verteilungskurven breiter sind. Die CPS-Messungen sollen primär dazu dienen, die Vergleichbarkeit der nachdispergierten Suspensionen zu beurteilen. In Abbildung 6.6 sind die aus diesen Messungen gemittelten Kurvenverläufe anhand der Verteilungssummen dargestellt. Die Kurvenverläufe aller Systeme liegen sehr dicht beieinander. Das gilt auch für die Messkurve der Suspension mit unmodifiziertem Böhmit. Diese weicht nun im Vergleich zu den Messergebnissen der vordispergierten Suspensionen (siehe Abbildung 6.3) nicht mehr von den Messkurven der anderen Suspensionen ab. Tabelle 6.4 zeigt die aus den Verteilungssummen ermittelten, mittleren Partikelgrößen x_i . Die x_{10} -Werte liegen zwischen 57 und 68 nm und besitzen demnach eine maximale Differenz von 11 nm. Durch Standardabweichungen von bis zu 6 nm überschneiden sich die Ergebnisse für die x_{10} -Werte jedoch größtenteils. Die x_{50} -Werte besitzen mit Werten zwischen 79 und 101 nm eine maximale Differenz von 22 nm. Mit Standardabweichungen von bis zu 8 nm überschneiden sich die Ergebnisse für die x_{50} -

Werte ebenfalls zum größten Teil. Auch für die x_{90} -Werte überschneiden sich die Ergebnisse aufgrund der Standardabweichungen fast ausnahmslos. Doch auch nach der Nachdispergierung liegen die gemessenen Größen deutlich über der Primärpartikelgröße von 14 nm, wodurch davon auszugehen ist, dass es sich bei den gemessenen Größen ebenfalls um Agglomeratgrößen handelt. Es kann festgehalten werden, dass infolge der Nachdispergierung mit der Dreiwalze neben den Größenverteilungen auch die mittleren Partikelgrößen nahezu identisch sind. Demnach ist das Ziel erreicht, mittels der Nachdispergierung die Größenverteilung der Partikel der Suspensionen aneinander anzugleichen. Es kann festgehalten werden, dass aufgrund der nahezu identischen Partikelgrößenverteilungen (siehe Abbildung 6.6) und mittleren Partikelgrößen (siehe Tabelle 6.4) der Suspensionen eine gute Vergleichbarkeit gegeben ist.

Tabelle 6.4: Partikelgrößen x_i der nachdispergierten Suspensionen ermittelt aus den Verteilungssummen

Oberflächenmodifikation	x_{10} [nm]	x_{50} [nm]	x_{90} [nm]
Unmodifiziert	56,5 ± 4,4	82,2 ± 5,1	216,8 ± 72,4
Essigsäure	68,3 ± 1,1	97,8 ± 4,0	239,8 ± 33,7
Milchsäure	66,6 ± 2,8	93,9 ± 4,1	281,4 ± 15,6
Stearinsäure	57,3 ± 2,5	87,6 ± 8,1	218,4 ± 56,1
Taurin	66,3 ± 3,2	100,6 ± 2,9	253,3 ± 43,4
APTES	60,5 ± 6,0	79,0 ± 6,1	160,7 ± 25,0

Abbildung 6.7 zeigt REM-Bilder von ausgehärteten, mit den nachdispergierten Suspensionen hergestellten 2-Phasen-Kompositen. In Übereinstimmung mit den Größenmessungen zeigt Abbildung 6.7 A, dass die Partikel zum größten Teil in kleineren Agglomeraten vorliegen (siehe eingekreiste Bereiche). Jedoch können neben diesen kleineren Agglomeraten für alle Systeme weiterhin größere Agglomerate (siehe Abbildung 6.7 B) gefunden werden. Diese sind im Vergleich zu den vordispergierten Suspensionen bedeutend kleiner und besitzen Größen von 1 bis 2 μm . Weiterhin sind diese größeren Agglomerate im Vergleich zu den vordispergierten Suspensionen in deutlich geringerer Anzahl vorhanden. Demnach ist es durch die Nachdispergierung mit der Dreiwalze gelungen, die in den vordispergierten Suspensionen vorhandenen großen Agglomerate ($>10 \mu\text{m}$) zu beseitigen. Da die in den nachdispergierten Suspensionen vorhandenen größeren Agglomerate (1 bis 2 μm) nur in geringer Anzahl vorhanden sind, kann davon ausgegangen werden, dass diese ebenfalls nur einen geringen Einfluss auf das mechanische Verhalten der ausgehärteten Nanokomposite besitzen. Eine Ausnahme bildet das System mit 12-Hydroxystearinsäure (siehe Abbildung 6.7 C und D). Für dieses System sind in den ausgehärteten Kompositen neben den angesprochenen Agglomeraten große Bereiche zu finden, die eine vom Rest des Komposites abweichende Struktur besitzen (siehe Abbildung 6.7 C). In diesen Bereichen ist die plastische Deformation deutlich größer, sodass der Eindruck entsteht,

dass diese Bereiche im Vergleich zu dem restlichen Komposit weicher sind. Bei näherer Betrachtung dieser Bereiche (siehe Detailbild in Abbildung 6.7 D) fällt auf, dass der Füllstoffgehalt in diesen Bereichen im Vergleich zum restlichen Komposit deutlich höher ist. Eine Erklärung dafür ist, dass es sich bei diesen Bereichen um nicht vollständig gemischte Suspension handelt, wodurch aufgrund der fehlenden Härtermoleküle eine geringere Netzwerkdicke entsteht. Eine Ursache dafür könnte eine zu hohe Viskosität der Suspension sein. Um dem entgegenzuwirken, müssten während der Verdünnung der Suspensionen mit Harz und Härter die Mischkräfte bzw. die Mischzeit erhöht werden. Bezüglich der mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Komposite könnte das für das System mit 12-Hydroxystearinsäure bedeuten, dass im Vergleich zu den anderen Systemen aufgrund dieser Bereiche der Elastizitätsmodul und die Festigkeit herabgesetzt werden, wohingegen die Bruchdehnung zunimmt.

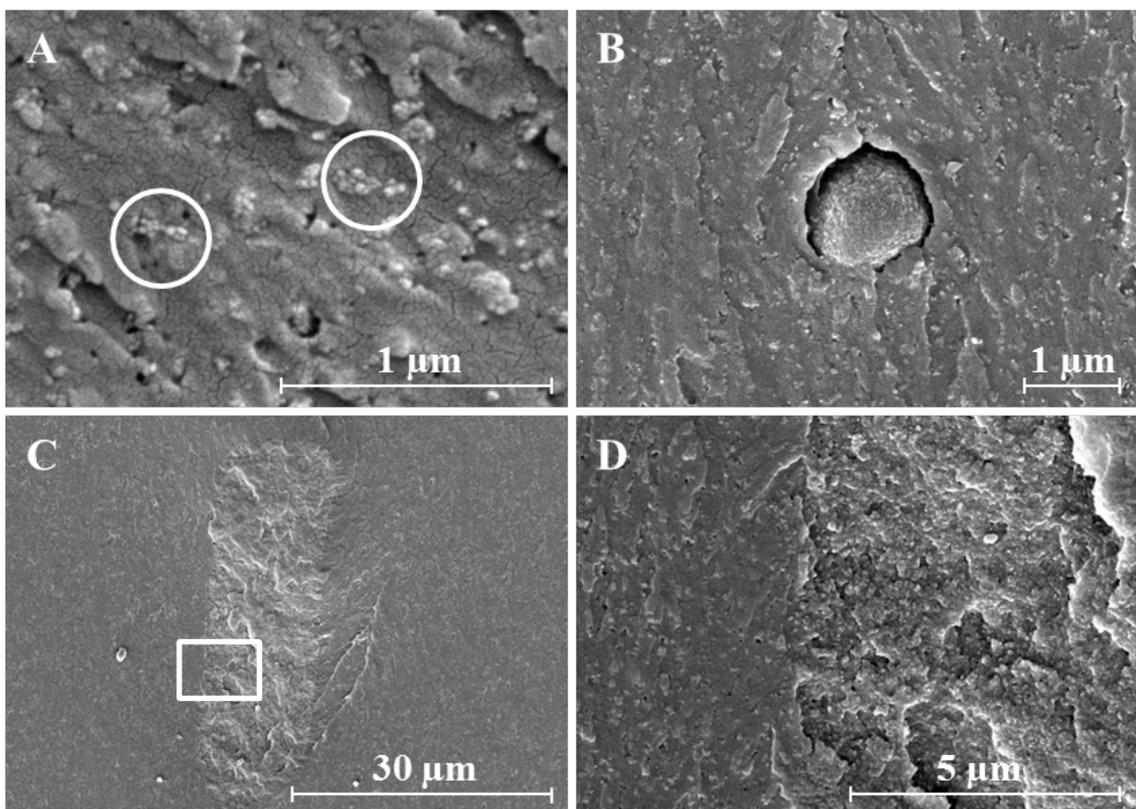


Abbildung 6.7: REM-Aufnahmen von ausgehärteten 2-Phasen-Kompositen (hergestellt mit den nachdispergierten Suspensionen) mit Füllstoffgehalten von 10 Gew%. **A** mit Stearinsäure-modifizierten Böhmitpartikeln, **B** mit Milchsäure-modifizierten Böhmitpartikeln, **C** mit 12-Hydroxystearinsäure-modifizierten Böhmitpartikeln, **D** mit 12-Hydroxystearinsäure-modifizierten Böhmitpartikeln (Detailbild, entspricht dem in C markiertem Bereich)

6.1.5 Füllstoffgehalte der nachdispergierten Suspensionen

Neben der Analyse der Agglomeratgrößen werden die Suspensionen hinsichtlich ihres realen Füllstoffgehaltes mittels thermogravimetrische Analyse (TGA) untersucht. Der theoretische Füllstoffgehalt liegt bei 30 Gew% und errechnet sich aus der abgewogenen Masse der Harzkomponente des Matrixsystems und der Masse der Böhmitpartikel. Die experimentelle Untersuchung erfolgt durch eine Veraschung der Suspensionen. Dabei wird die Harzkomponente der Suspension thermisch zersetzt und der daraus entstehende Massenverlust gemessen. Bezieht man den Massenverlust auf die Ausgangsmasse der Suspension, ergibt sich der Füllstoffgehalt. Da nur die nachdispergierten Suspensionen für die Herstellung der 2-Phasen- und 3-Phasen-Komposite verwendet werden und davon auszugehen ist, dass der Füllstoffgehalt der vordispergierten und nachdispergierten Suspensionen identisch ist, werden die Füllstoffgehalte nur für die nachdispergierten Suspensionen ermittelt. Abbildung 6.8 zeigt die in den TGA-Versuchen ermittelten Füllstoffgehalte. Diese betragen für die nachdispergierten Suspensionen 29 bis 30 Gew%. Demnach besteht eine gute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und dem gemessenen Füllstoffgehalt. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse kann ebenfalls davon ausgegangen werden, dass die theoretischen und realen Füllstoffgehalte der ausgehärteten 2-Phasen- und 3-Phasen-Komposite gleich sind.

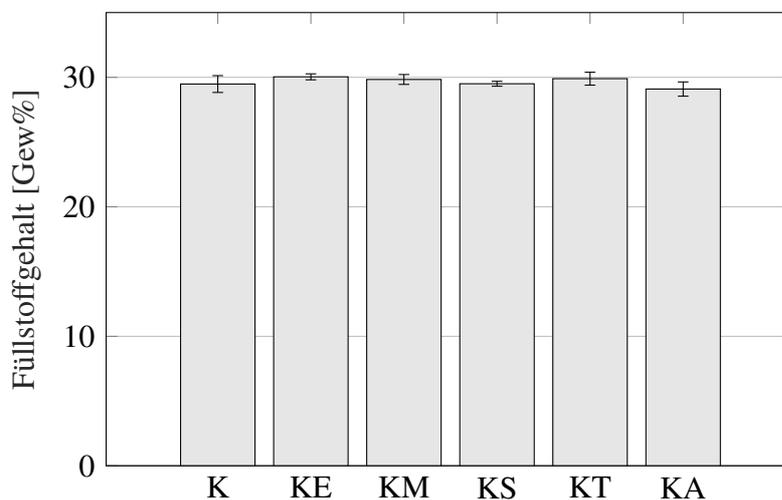


Abbildung 6.8: Füllstoffgehalte der nachdispergierten Suspensionen. **K** unmodifiziertes Böhmit, **KE** Essigsäure-modifiziertes Böhmit, **KM** Milchsäuremodifiziertes Böhmit, **KS** Stearinsäure-modifiziertes Böhmit, **KT** Taurin-modifiziertes Böhmit, **KA** APTES-modifiziertes Böhmit

6.2 Verdünnung der Suspensionen zu aushärtenden Kompositgemischen

Die Herstellung von ausgehärteten Kompositgemischen erfordert eine Verdünnung der Suspensionen mit allen Komponenten des Matrixsystems. Die Komponenten werden in einem Verhältnis von 100:90:1 (Araldite LY 556 : Aradur 917 : Accelerator DY 070) gemischt. Bei der Berechnung der Anteile ist die in der Suspension vorhandene Menge von Araldite LY 556 mit einzubeziehen. Die Mischung der Komponenten erfolgt mit einem Zentrifugalmischer (SpeedMixer DAC 700.2 VAC-P von der Firma Hausschild). Die Arbeiten von Kint et al. [171] und Wang et al. [172] demonstrieren, dass Zentrifugalmischer für die Herstellung von Nanokompositen mit keramischen Füllstoffen geeignet sind. Die Funktionsweise von Zentrifugalmischern beruht auf der Rotation des Mischguts in zwei entgegengesetzten Richtungen. Sie werden daher auch als duale asymmetrische Zentrifugen (DAC) bezeichnet. Das Mischgut befindet sich in einem Becher, der in einer Halterung platziert wird, die auf einer rotierenden Scheibe montiert ist (siehe Abbildung 6.1 Schritt 3). Die Rotationsgeschwindigkeit des Bechers beträgt ein Viertel von der Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe. Weiterhin sind die Rotationsachsen von Becher und Scheibe in einem Winkel von 40° zueinander angeordnet [173, 174]. Durch die abgewinkelte Anordnung der Rotationsachsen entstehen Zentrifugalkräfte in unterschiedlichen Ebenen, die hohe Scherkräfte erzeugen und eine Durchmischung des Becherinhaltes bewirken. Aufgrund der hohen Scherkräfte kann neben der Homogenisierung des Mischguts auch eine Zerkleinerung der Füllstoffe erzielt werden. Daher ist die Wahrscheinlichkeit sehr gering, dass während des Mischprozesses eine Reagglomeration der Böhmitpartikel auftritt.

Tabelle 6.5: Prozessparameter für die Verdünnung der Suspensionen mit dem Zentrifugalmischer

	Drehzahl [1/min]	Zeit [s]	Luftdruck [mbar]	Durchgänge [n]
Suspension + Araldite LY 556	1550	30	1000	2
	1900	30	1000	
Alle Komponenten	900	120	20	1
	1200	120	20	
Alle Komponenten	1800	20	1000	1
	1550	30	1000	
	1900	30	1000	

Die Verdünnung der Suspensionen erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird die Suspension in zwei Durchläufen mit Araldite LY 556 gemischt. Im zweiten Schritt werden die Komponenten Aradur 917 und Accelerator DY 070 hinzugefügt und in zwei weiteren Durchläufen dazugemischt. Dabei wird die Vakuumfunktion des Zentrifugalmischers ge-

nutzt, um Lufteinschlüsse bereits während des Mischprozesses zu eliminieren. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Vakuumpfunktion nicht ausreicht, um sämtliche Lufteinschlüsse im Mischgut zu beseitigen. Daher wird das fertige Kompositgemisch unmittelbar vor der Aushärtung in einer Vakuumlöcke (bei bis zu 2×10^{-1} mbar und Raumtemperatur) evakuiert. Dabei sind aufsteigende Bläschen charakteristisch für das Entweichen der eingeschlossenen Luft. Die benötigte Zeit für eine vollständige Evakuierung hängt stark von der Viskosität der Kompositgemische ab und variiert zwischen 10 und 30 Minuten. Die Beseitigung der eingeschlossenen Luft ist von fundamentaler Bedeutung, da diese einen starken Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Komposite besitzt [175–177] und zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen kann.

Die Prozessparameter zur Verdünnung der Suspensionen mit dem Zentrifugalmischer (siehe Tabelle 6.5) basieren auf Erkenntnissen, erlangt aus Vorversuchen mit dem Ziel ein möglichst homogenes und reproduzierbares Mischergebnis zu realisieren. Da sich das Mischgut während des Prozesses erwärmt, sind die Prozessparameter hinsichtlich der Mischzeit optimiert, um den Wärmeeintrag möglichst gering zu halten. Die eingestellte Drehzahl bezieht sich auf die Rotationsgeschwindigkeit um die Hauptachse des Zentrifugalmischers. Im Anschluss an den Mischprozess wird das Mischgut gefiltert, um Fremdkörper zu eliminieren, die während des Dispergierprozesses in die Suspensionen gelangt sind. Die zu diesem Zweck verwendeten Filter besitzen eine Maschenweite von $130 \mu\text{m}$. Fremdkörper können als große Fehlstellen fungieren und dadurch insbesondere Kennwerte wie die Bruchdehnung und die Bruchfestigkeit herabsetzen, wodurch sie analog zu den Lufteinschlüssen eine Verfälschung von Messergebnissen verursachen können.

6.2.1 Prozessierbarkeit der Kompositgemische

Die Prozessierbarkeit von aushärtenden Kompositgemischen wird primär durch ihre Initialviskosität und ihre Topfzeit definiert. Diese Kennwerte werden mit Hilfe von rheologischen Untersuchungen ermittelt. Dafür wird in dieser Arbeit ein scherratengesteuertes Rotationsviskosimeter (Gemini Advanced Rheometer der Firma Malvern) verwendet. Die Messungen werden mit einer planparallelen Platte-Platte-Anordnung (siehe Abbildung 6.9) bei konstanter Temperatur (80°C) und konstanter Scherrate (40 1/s) durchgeführt. Die Auswahl der Messtemperatur von 80°C liegt darin begründet, dass bei dieser Temperatur die Infusionsversuche zur Herstellung der 3-Phasen-Komposite durchgeführt werden sollen. Die Scherrate von 40 1/s entspricht einem Erfahrungswert, der annähernd den Fließbedingungen während der Infusion entspricht. Somit kann anhand der Messergebnisse die Infusionsfähigkeit der Kompositgemische bewertet werden. Die Plattenradien betragen 20 mm und die Spaltweite beträgt 1 mm . Mit diesen Parametern ist die Wiederholgenauigkeit sehr hoch. Eine Auswertung von drei Messungen mit dem Referenzharzsystem (Araldite LY 556 / Aradur 917 / Accelerator DY 070) zeigt, dass der Mittelwert, der in einem Bereich von 0 bis $1,5 \text{ Pas}$ berechneten mittleren Viskositäten, eine Standardabweichung von $0,7 \%$ besitzt. Um Temperatureinflüsse ausschließen zu können, wird das Viskosimeter zusammen mit den Platten auf die Messtemperatur vorgeheizt. Anschließend werden die jeweiligen Kompositgemische eingefüllt. Nachdem sich die Messtemperatur stabilisiert hat (nach circa 3 Minuten) werden die Messungen gestartet. Anhand der Messergebnis-

se werden diejenigen Kompositgemische ausgewählt, die sich für einen Infusionsprozess eignen. Dabei sollten die Kompositgemische eine Initialviskosität von 0,5 Pas nicht überschreiten und eine möglichst hohe Topfzeit (Zeit bis eine Viskosität von 0,5 Pas erreicht ist) besitzen.

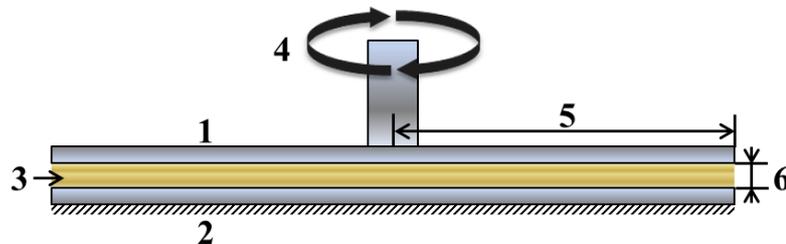


Abbildung 6.9: Schema: Rheologiemessung. 1 rotierende Platte, 2 fixierte Platte, 3 Kompositgemisch, 4 Scherrate (rotierend), 5 Plattenradius, 6 Spaltweite

In Abbildung 6.10 sind die Viskositätsverläufe der untersuchten Kompositgemische über der Zeit für Füllstoffgehalte von 5, 10 und 15 Gew% aufgetragen. Die Initialviskositäten können an den vertikalen Achsen bei einer Zeit von 0 min abgelesen werden. Die Topfzeiten entsprechen den Schnittpunkten der Messkurven mit der Gitterlinie bei 0,5 Pas. Wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Bezeichnung "Referenz" verwendet, adressiert das diejenigen Proben, die ausschließlich aus dem reinen Harzsystem ohne Partikel bestehen. Für einen Füllstoffgehalt von 5 Gew% liegen die Messkurven abgesehen von der Referenz sehr dicht beieinander. Die Initialviskositäten liegen zwischen 0,026 Pas für die Referenz und 0,178 Pas für das Kompositgemisch mit Taurin-modifiziertem Böhmit. Damit besitzt das letztere Kompositgemisch im Vergleich zu den anderen Kompositgemischen eine 2 bis 7 mal höhere Initialviskosität. Die Topfzeiten der Kompositgemische mit einem Füllstoffgehalt von 5 Gew% liegen zwischen 42 und 55 Minuten. Auffällig ist die Messkurve für das Kompositgemisch mit APTES-modifiziertem Böhmit. Der Viskositätsverlauf dieses Kompositgemisches ist der einzige Viskositätsverlauf, der annähernd dem Viskositätsverlauf der Referenz entspricht. Basierend auf den Messergebnissen sind alle Kompositgemische mit einem Füllstoffgehalt von 5 Gew% infusionsfähig.

Bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% wird der Einfluss der Oberflächenmodifikationen deutlicher. Die Messkurven sind bedeutend weiter aufgefächert. Im Vergleich zu den Kompositgemischen mit 5 Gew% sind die Initialviskositäten gestiegen und die Topfzeiten haben sich verkürzt. Die Initialviskositäten liegen zwischen 0,040 Pas für das Kompositgemisch mit APTES-modifiziertem Böhmit und 0,983 Pas für das Kompositgemisch mit Taurin-modifiziertem Böhmit. Im Vergleich zu den Kompositgemischen mit einem Füllstoffgehalt von 5 Gew% steigt die Initialviskosität des Kompositgemisches mit APTES-modifiziertem Böhmit gerade mal um 0,003 Pas, wohingegen für das Kompositgemisch mit Taurin-modifiziertem Böhmit ein 5,5-facher Anstieg zu beobachten ist. Die Topfzeiten der Kompositgemische mit einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% liegen zwischen 20 und 45 Minuten. Insbesondere für die Kompositgemische mit Milchsäure- und 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit haben sich die Topfzeiten verkürzt.

Aufgrund der angestiegenen Initialviskosität und der verkürzten Topfzeit, kann das Kompositgemisch mit Taurin-modifiziertem Böhmit ab einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% als nicht-infusionsfähig betrachtet werden.

Der Anstieg der Initialviskosität und die Abnahme der Topfzeit betreffen vor allem die Kompositgemische mit reaktiven Böhmitpartikeln (unmodifiziert, Milchsäure- und 12-Hydroxystearinsäure-modifiziert). Für diese Kompositgemische ist zudem ein starkes Absinken der Viskosität zu Beginn der Messung zu verzeichnen. Dieses Verhalten ist für die Kompositgemische mit Essig- und Stearinsäure-modifiziertem Böhmit nicht zu beobachten. Zudem sind die Messkurven dieser beiden Kompositgemische nahezu identisch. Ausnahmen bilden die Kompositgemische mit Taurin- und APTES-modifiziertem Böhmit. Taurin und APTES besitzen endständige Aminogruppen, die in der Lage sind, mit dem Harzsystem zu reagieren. Jedoch ist die Initialviskosität des Kompositgemisches mit Taurin-modifiziertem Böhmit um eine Größenordnung höher als die des Kompositgemisches mit APTES-modifiziertem Böhmit. Weiterhin besitzen die Kompositgemische mit Taurin- und APTES-modifiziertem Böhmit die höchsten Topfzeiten.

Für die Kompositgemische mit einem Füllstoffgehalt von 15 Gew% steigen die Initialviskositäten und sinken die Topfzeiten weiter. Bis auf die Kompositgemische mit APTES- und Stearinsäure-modifiziertem Böhmit liegen nun die Initialviskositäten aller anderen Kompositgemische oberhalb von 0,5 Pas. Für die Kompositgemische mit unmodifiziertem, Milchsäure- und 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit liegen die Initialviskositäten nun bei ungefähr 1 Pas. Für das Kompositgemisch mit Taurin-modifiziertem Böhmit liegt die Initialviskosität bereits bei 3,2 Pas. Sogar das Kompositgemisch mit dem nicht-reaktiven Essigsäure-modifizierten Böhmit überschreitet mit einer Initialviskosität von 0,53 Pas den Grenzwert. Aus diesem Grund sind bei einem Füllstoffgehalt von 15 Gew% lediglich die beiden Kompositgemische mit APTES- und Stearinsäure-modifiziertem Böhmit infusionsfähig. Bis auf das Kompositgemisch mit APTES-modifiziertem Böhmit kann nun ein Absinken der Viskosität zu Beginn der Messung bei allen Kompositgemischen beobachtet werden. Bei der Betrachtung der Topfzeiten scheidet das Kompositgemisch mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit aus, da dieses Kompositgemisch den Grenzwert von 0,5 Pas nicht mehr unterschreitet. Für die restlichen Kompositgemische liegt die Topfzeit zwischen 11 Minuten für das Kompositgemisch mit Milchsäure-modifiziertem Böhmit und 41 Minuten für das Kompositgemisch mit APTES-modifiziertem Böhmit. Analog zu den Kompositgemischen mit einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% besitzen die Kompositgemische mit Taurin- und APTES-modifiziertem Böhmit für Füllstoffgehalte von 15 Gew% die höchsten Topfzeiten.

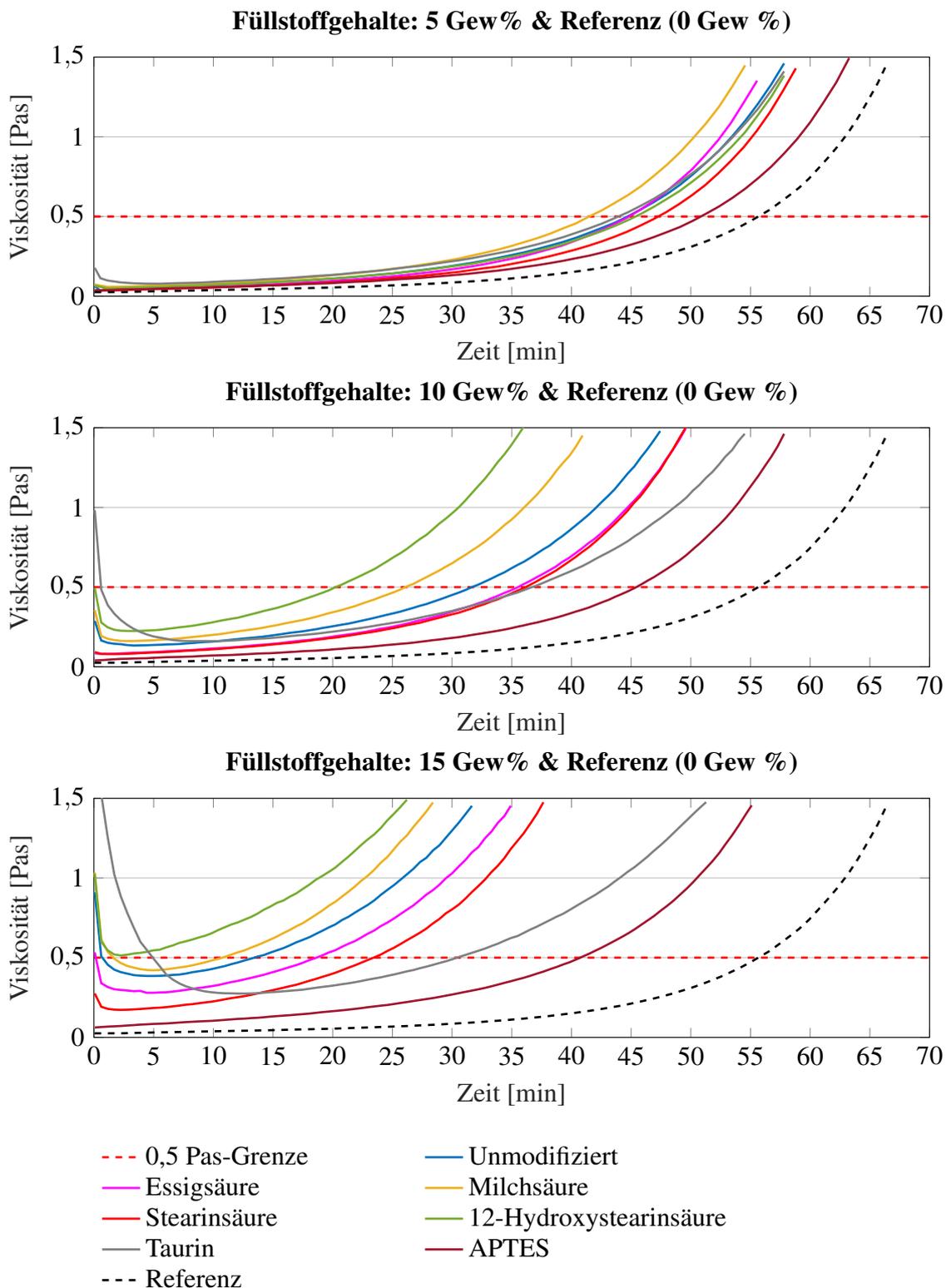


Abbildung 6.10: Viskositäten der aushärtenden Kompositgemische (ermittelt für Füllstoffgehalte von 5, 10 und 15 Gew% im isothermen Messverfahren bei 80°C und einer konstanten Scherrate von 40 1/s)

Generell kann festgehalten werden, dass mit einem steigenden Partikelgehalt für alle Kompositgemische die Initialviskositäten zunehmen und die Topfzeiten verkürzt werden, siehe Abbildung 6.11 und 6.12. Auch in anderen Arbeiten wird von einem solchen Verhalten berichtet [121–123, 178]. Nach Wetzel [76] wäre ein Erklärungsansatz für dieses Verhalten, dass die Partikel die Bewegung der Harzmoleküle behindern und die innere Reibung erhöhen. Diese Effekte wären bei einem höheren Füllstoffgehalt stärker ausgeprägt, da mehr Partikel vorhanden sind, die mit dem Harz interagieren können. Das erklärt jedoch nicht den Einfluss der Oberflächenmodifikationen. Dieser kann für die verwendeten Systeme wie folgt beschrieben werden. Im Vergleich zu den Kompositgemischen mit nicht-reaktiven Carbonsäuren (Essig- und Stearinsäure) besitzen die unmodifizierten Böhmitpartikel und die mit reaktiven Carbonsäuren modifizierten Böhmitpartikel (Milchsäure und 12-Hydroxystearinsäure) eine erhöhte Anzahl an Hydroxylgruppen, die zum einen in der Lage sind mit der Matrix zu reagieren und zum anderen erhöhte Partikel-Partikel-Interaktionen besitzen. In mehreren Arbeiten [100–102] wird davon berichtet, dass auf Grund von Hydroxylgruppen eine Reaktionsbeschleunigung verursacht werden kann, was wiederum zu verkürzten Topfzeiten führen würde. Weitere Arbeiten [154, 179] berichten davon, dass hohe Partikel-Partikel-Anziehungskräfte und eine hohe Kompatibilität zwischen Partikel und Matrix zu einer hohen Viskosität führen. Im Vergleich zu den unmodifizierten Partikeln besitzen die Milchsäure modifizierten Partikel eine höhere Initialviskosität und kürzere Topfzeiten. Für das System mit 12-Hydroxystearinsäure sind die Unterschiede noch höher. Wenn man davon ausgeht, dass sich im Vergleich zu den unmodifizierten Böhmitpartikeln die Anzahl der zur Reaktion mit der Matrix verfügbaren Hydroxylgruppen durch die reaktiven Carbonsäuren nicht verändert, müsste die Ursache der erhöhten Viskositäten für die Systeme mit Milchsäure und 12-Hydroxystearinsäure eine verstärkte Partikel-Partikel-Interaktion sein. Da das System mit 12-Hydroxystearinsäure im Vergleich zu dem System mit Milchsäure ein längererkettiges Molekül ist, kann vermutet werden, dass längere Molekülketten zu stärkeren Partikel-Partikel-Interaktionen führen, indem sich beispielsweise die Molekülketten miteinander verhaken. Denkbar ist auch, dass sich die langen Molekülketten mit den Polymerketten der Matrix verhaken und so den viskositätssteigernden Effekt erhöhen. Eine Voraussetzung dafür scheint zu sein, dass die Moleküle zusätzliche Hydroxylgruppen besitzen, denn für die Systeme mit Essig- und Stearinsäure kann der viskositätssteigernde Effekt aufgrund einer zunehmenden Kettenlänge nicht beobachtet werden. Im Gegenteil wird der viskositätssteigernde Effekt sogar abgeschwächt, wenn die nicht-reaktiven Carbonsäuren länger werden. Die Vermutung liegt nahe, dass sich die nicht-reaktiven Carbonsäuren über die Hydroxylgruppen der Partikel legen und diese somit von ihrer Umgebung abschirmen. Lange Molekülketten würden entsprechend mehr Hydroxylgruppen abschirmen als kurze Molekülketten. Dadurch werden Reaktionen mit der Matrix und Partikel-Partikel-Interaktionen abgeschwächt, wodurch sich die Viskosität im Vergleich zu den Kompositgemischen mit reaktiven Böhmitpartikeln nicht so stark erhöht. Taurin und APTES besitzen freie Aminogruppen, die anscheinend eine geringere Kompatibilität mit der Matrix und somit eine geringere katalytische Wirkung besitzen als die Hydroxylgruppen. Dies wird dadurch impliziert, dass die Kompositgemische mit Taurin- und APTES-modifiziertem Böhmit die höchsten Topfzeiten besitzen. Weiterhin besitzt das Kompositgemisch mit APTES-modifiziertem Böhmit im Vergleich zu den anderen Kompositgemischen die niedrigsten Viskositätswerte

und ist dem Viskositätsverlauf der Referenz von allen Kompositgemischen am ähnlichsten. Dies lässt darauf schließen, dass die APTES-modifizierte Partikel neben einer geringen Partikel-Matrix-Interaktion auch eine geringe Partikel-Partikel-Interaktion besitzen. Im Gegensatz dazu scheinen die Taurin-modifizierte Partikel hohe Partikel-Partikel-Interaktionen zu besitzen, die vermutlich auf die zwei zusätzlichen freien Sauerstoffatome des Taurinmoleküls zurückzuführen sind. So zeigen die Kompositgemische mit Taurin-modifiziertem Böhmit insbesondere für hohe Füllstoffgehalte zu Beginn der Messung eine starke Abnahme der Viskosität. Dies lässt darauf schließen, dass das Kompositgemisch mit Taurin-modifiziertem Böhmit thixotrope Eigenschaften besitzt. In der Literatur [180] werden als Ursache dafür starke Partikel-Partikel-Interaktionen genannt, die dazu führen, dass die Partikel aneinander haften und so die Viskosität erhöhen. Durch Scherbeanspruchung werden die Partikel wieder getrennt und infolge dessen nimmt auch die Viskosität wieder ab. Eine weitere Ursache für thixotropes Verhalten können Bindungen zwischen Partikel und Matrix sein, die durch eine Scherbeanspruchung aufgebrochen werden, wodurch es zu einer Viskositätsabnahme kommt [121]. Auch das Kompositgemisch mit unmodifiziertem Böhmit und die Kompositgemische mit Carbonsäure-modifizierte Böhmiten zeigen bei Füllstoffgehalten ab 10 Gew% thixotropes Verhalten, welches für die reaktiven Böhmitpartikel (Milchsäure- und 12-Hydroxystearinsäure-modifiziert) stärker ausgeprägt ist als für die nicht-reaktiven Böhmitpartikel (Essigsäure- und Stearinsäure-modifiziert). Es sei erwähnt, dass an dieser Stelle keine klare Trennung der Ursachen für das thixotrope Verhalten vorgenommen werden kann. Vielmehr ist davon auszugehen, dass eine Überlagerung der Partikel-Partikel- und der Partikel-Matrix-Interaktionen stattfindet.

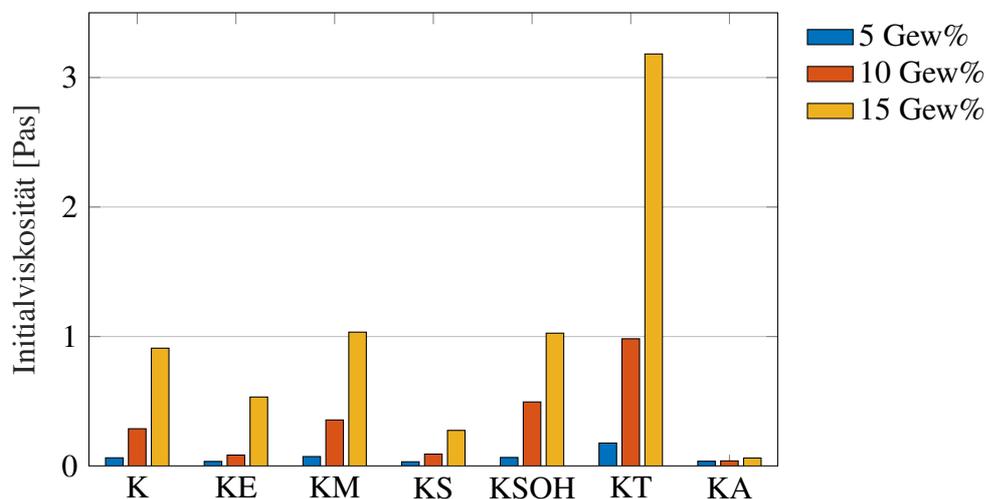


Abbildung 6.11: Initialviskositäten der Kompositgemische in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation. **K** Unmodifiziert, **KE** Essigsäure, **KM** Milchsäure, **KS** Stearinsäure, **KSOH** Hydroxystearinsäure, **KT** Taurin, **KA** APTES

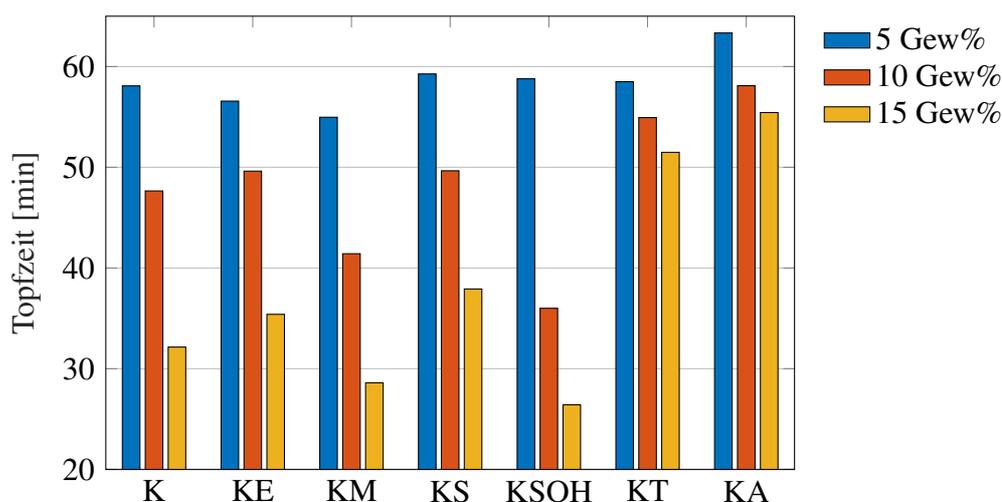


Abbildung 6.12: Topfzeiten der Kompositgemische in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation. **K** Unmodifiziert, **KE** Essigsäure, **KM** Milchsäure, **KS** Stearinsäure, **KSOH** Hydroxystearinsäure, **KT** Taurin, **KA** APTES

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die untersuchten Oberflächenmodifikationen einen stark ausgeprägten Einfluss sowohl auf die Initialviskosität als auch auf die Topfzeit der untersuchten Kompositgemische besitzen (siehe Abbildung 6.11 und 6.12). Werden die unmodifizierten Böhmitpartikel mit nicht-reaktiven Carbonsäuren (Essigsäure und Stearinsäure) modifiziert, sinkt im Vergleich zu diesen die Initialviskosität und die Topfzeit nimmt zu. Vergleicht man die kurzkettige Essigsäuremodifikation mit der langkettigen Stearinsäuremodifikation, kann außerdem festgehalten werden, dass die zuvor beschriebenen Effekte mit zunehmender Kettenlänge stärker ausgeprägt sind. Im Gegensatz zu den nicht-reaktiven Carbonsäuren bewirken die reaktiven Carbonsäuren (Milchsäure und 12-Hydroxystearinsäure) das genaue Gegenteil. Im Vergleich zu den unmodifizierten Böhmitpartikeln steigt die Initialviskosität und die Topfzeit nimmt ab. Auch für die reaktiven Carbonsäuren sind diese Effekte mit zunehmender Kettenlänge der Modifikatoren stärker ausgeprägt. Besitzen die Modifikatoren anstelle der Hydroxylgruppen freie Aminogruppen, wie es für die Taurin- und APTES-Moleküle der Fall ist, erhöht sich die Topfzeit insbesondere bei Füllstoffgehalten ab 10 Gew% signifikant. Vergleicht man zudem die Initialviskositäten der Kompositgemische mit Taurin-modifiziertem Böhmit mit denen der Kompositgemische mit APTES-modifiziertem Böhmit, kann festgehalten werden, dass wenn die Modifikatoren lediglich freie Aminogruppen besitzen, wie es für das APTES-Molekül der Fall ist, die Initialviskositäten sehr gering sind und mit steigendem Füllstoffgehalt nahezu konstant bleiben. Besitzen die Modifikatoren hingegen weitere Funktionalitäten, wie beispielsweise im Fall von Taurin zwei zusätzliche freie Sauerstoffatome, führt dies zu einem starken Anstieg der Initialviskosität. Hinsichtlich der Prozessierbarkeit der Epoxid-Böhmit-Kompositgemische sind daher insbesondere nicht-reaktive Carbonsäuren mit langen Molekülketten und Moleküle mit freien Aminogruppen, die keine weiteren Funktionalitäten besitzen, zur Herstellung von nanopartikelverstärkten Kompositen geeignet.

6.3 Formgebung der 2-Phasen- und 3-Phasen-Komposite

Der Formgebungsprozess der 2-Phasen- und 3-Phasen-Komposite lässt sich in drei Abschnitte einteilen. Zunächst werden die hergestellten Suspensionen mit Hilfe eines Zentrifugalmischers verdünnt (siehe Abschnitt 6.2). Im Anschluss erfolgt die Aushärtung der Kompositgemische. Für die Aushärtung der 2-Phasen-Komposite werden die verdünnten Kompositgemische in eine auf 60°C vorgeheizte Gießform gegossen und anschließend im Ofen für 4 h bei 80°C und 4 h bei 120°C ausgehärtet. Die Größe der Gießform entspricht ungefähr dem A4-Format. Im Rahmen der Herstellung der 3-Phasen Komposite wird zunächst ein Aufbau realisiert, der anschließend in einem Autoklav imprägniert wird (siehe Abbildung 6.13). Der Aufbau erfolgt auf einer Grundplatte aus Stahl. Auf der Grundplatte wird zunächst eine Lage Fließhilfe und anschließend eine Lage Abreißgewebe platziert. Die Fließhilfe ermöglicht eine Imprägnierung in Dickenrichtung des Aufbaus. Auf die beiden unteren Lagen wird dann ein CFK-Lagenpaket gelegt, welches sich je nach Prüfverfahren bezüglich der Anzahl der Faserlagen und der Faserorientierungen unterscheidet. Basierend auf Vorgaben der angestrebten Prüfverfahren werden unidirektionale Lagenaufbauten mit 12 Faserlagen und symmetrische Lagenaufbauten $[90^\circ/-45^\circ/0^\circ/+45^\circ/+45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ]_S$ mit 16 Faserlagen realisiert. Auf das Lagenpaket folgt eine weitere Lage mit Abreißgewebe und eine mindestens 3 mm starke Deckplatte aus Aluminium. Eine Bohrung in der Mitte der Deckplatte ermöglicht den Anschluss des Aufbaus an eine Vakuumpumpe. Dieser erfolgt über ein Kupferrohr, welches aus dem Autoklav herausgeführt wird. Dadurch kann der Aufbau während des gesamten Prozesses evakuiert werden. Anschließend werden an allen vier Seiten des Aufbaus Injektionslinien platziert (Ringanguss). Diese werden über ein weiteres Kupferrohr an einen Harzbehälter angeschlossen. Der Aufbau wird abschließend mit Hilfe eines Vakuumsacks abgedichtet. Die einzelnen Lagen des Aufbaus, sowie die Deckplatte besitzen eine Fläche von ungefähr 400x400 mm².

Nachdem der Autoklav eingerichtet ist, wird dieser auf eine Temperatur von 80°C vorgewärmt und mit einem Druck von 3 bar beaufschlagt. Anschließend wird der ebenfalls auf 80°C vorgeheizte Harzbehälter mit Kompositgemisch gefüllt und mit einem Druck von 3 bar beaufschlagt. Aufgrund des Vakuums, welches im Aufbau vorhanden ist, wird das Kompositgemisch in den Aufbau gezogen. Der Imprägnierprozess wird solange durchgeführt, bis das Kompositgemisch aus der Leitung, die zur Vakuumpumpe führt, austritt. Je nach Prozessierbarkeit des Kompositgemisches wird dafür eine Zeit von 10 bis 30 min benötigt. Tritt das Harz aus, werden sowohl die Harzleitung als auch die Vakuumleitung abgeklemmt und der Aufbau wird analog zu den 2-Phasen-Kompositen für 4 h bei 80°C und 4 h bei 120°C ausgehärtet. Die Aushärtung erfolgt analog zur Infusion bei einem Druck von 3 bar. Im letzten Abschnitt des Formgebungsprozesses werden die ausgehärteten Prüfplatten in entsprechende Prüfkörper gesägt und gefräst.

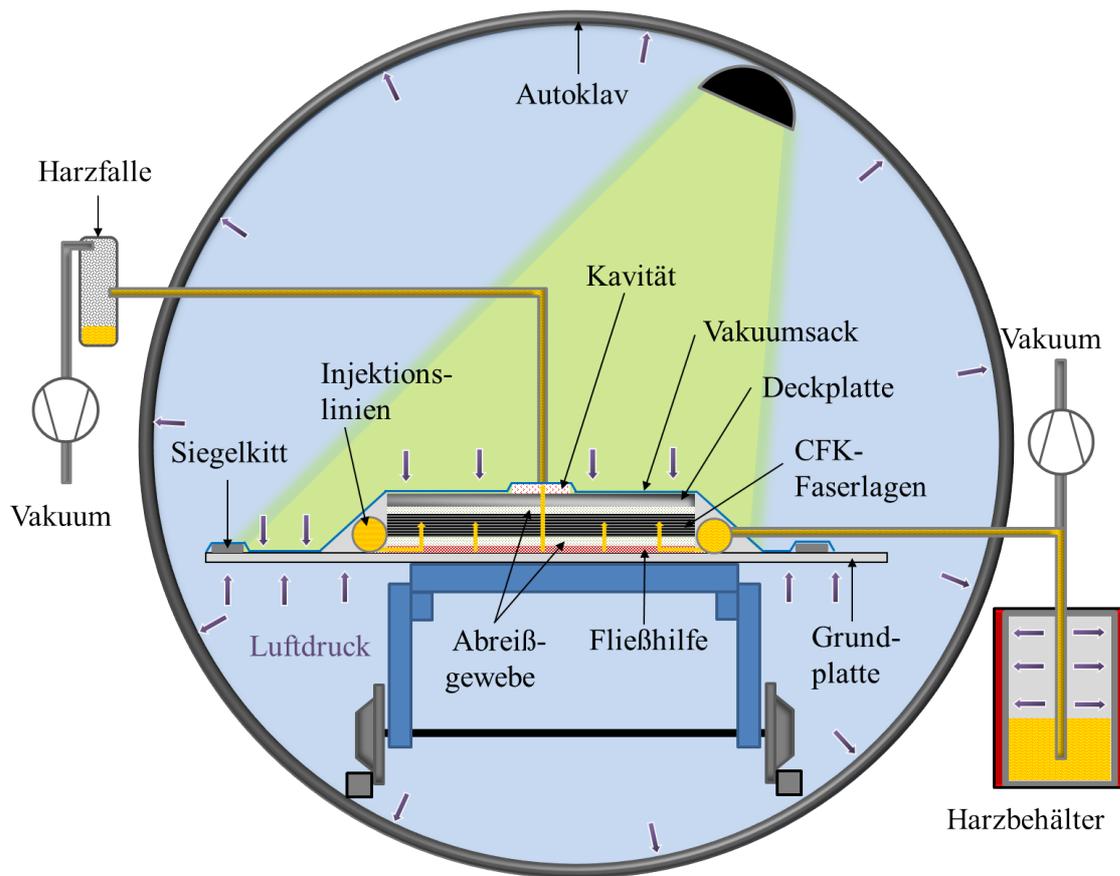


Abbildung 6.13: Schema: Formgebungsprozess der 3-Phasen-Komposite im Autoklav

6.4 Faservolumenanteile der 3-Phasen-Komposite

Mit den ausgewählten Fertigungsparametern werden Faservolumenanteile der 3-Phasen-Komposite von 60 Vol% angestrebt. Die Untersuchung der Faservolumenanteile erfolgt analog zu der Untersuchung der Füllstoffgehalte der Suspensionen mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA). In Veraschungsversuchen wird die Matrix der 3-Phasen-Komposite zersetzt. Anschließend werden die Faserreste gewaschen, um die zurückgebliebenen Partikel zu entfernen. Dann wird der aufgrund der thermisch zersetzten Matrix und der ausgewaschenen Partikel resultierende Massenverlust ermittelt und auf die Ausgangsmasse der 3-Phasen-Komposite bezogen. Mit Hilfe der in vorangegangenen Versuchen ermittelten Dichten der 3-Phasen-Komposite kann dann der Faservolumenanteil berechnet werden. Abbildung 6.4 zeigt die ermittelten Faservolumenanteile. Diese liegen mit Werten zwischen 58 und 61 Vol% sehr dicht beieinander. Daher kann festgehalten werden, dass die hergestellten 3-Phasen-Komposite nahezu den angestrebten Faservolumenanteil von 60 Vol% besitzen.

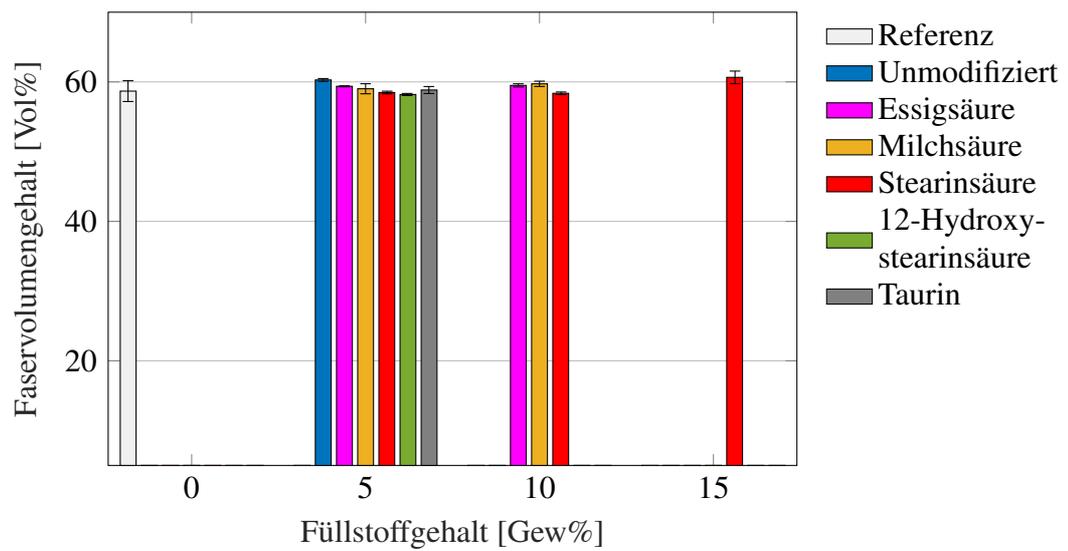


Abbildung 6.14: Faservolumengehalte der 3-Phasen-Komposite

7 Wirkung der Partikel-Matrix-Grenzfläche im 2-Phasen-Komposit

Zur Validierung von **Hypothese 1** und **Hypothese 2** werden in diesem Kapitel die mechanischen Eigenschaften der 2-Phasen-Komposite hinsichtlich des Einflusses der Partikel-Matrix-Grenzflächen untersucht. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, ist es grundlegend wichtig, dass die untersuchten Systeme gleiche Größenverteilungen der Partikel, sowie gleiche Oberflächenbelegungen der Partikel mit Modifikatormolekülen besitzen. Die in Abschnitt 6.1.4 aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die Größenverteilungen der verwendeten Suspensionen sehr dicht beieinander liegen, wodurch die mittleren Partikel- bzw. Agglomeratgrößen nahezu identisch sind. Weiterhin zeigen die Ergebnisse aus Abschnitt 5.4.3, dass die Oberflächenbelegungen der verwendeten Partikel die gleiche Größenordnung besitzen. Auf der Grundlage der in Abschnitt 6.1.4 und Abschnitt 5.4.3 aufgeführten Ergebnisse, kann festgehalten werden, dass für die verwendeten Partikelsysteme eine Vergleichbarkeit gegeben ist. Da nach Abschnitt 5.1 und Abschnitt 5.2 sowohl Steifigkeit, Festigkeit und Bruchdehnung der Matrix unter Biege- und Zuglast, als auch die Risszähigkeit der Matrix entscheidend das Schlagzähigkeitsverhalten von Faserverbunden bestimmen, werden diese Eigenschaften in geeigneten Verfahren ermittelt. Die Versuche werden für Füllstoffgehalte von 5, 10 und 15 Gew% durchgeführt. Für die 2-Phasen-Komposite mit Taurin-modifizierten Partikeln werden maximal Füllstoffgehalte bis 10 Gew% untersucht, da Taurin zu stark erhöhten Initialviskositäten führt und somit die Herstellung von Kompositplatten mit einem Füllstoffgehalt von 15 Gew% nicht gestattet. Untersuchungen mit APTES-modifiziertem Böhmit werden aufgrund der begrenzt zur Verfügung stehenden Menge nur für einen einzigen Füllstoffgehalt (10 Gew%) untersucht. An dieser Stelle sei erwähnt, dass für die 2-Phasen-Probekörper die Kanten angeschliffen werden, um Kerbwirkungseffekte ausschließen zu können. Weiterhin werden alle Versuche bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % durchgeführt.

7.1 Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die Biegeeigenschaften der 2-Phasen-Komposite

Die mechanischen Eigenschaften der 2-Phasen-Komposite unter Biegelast sind von Bedeutung, da davon ausgegangen wird, dass unterschiedliche Biegemoduln der einzelnen Faserlagen in einem Faserverbund Delaminationen verursachen können [16, 32]. Als Ursache der abweichenden Biegemoduln werden die unterschiedlichen Faserorientierungen

der Faserlagen genannt. Da Schlaglasten und die durch diese entstehenden Biegebeanspruchungen senkrecht zur Faser orientiert sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Matrix ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Biegeeigenschaften der Faserlagen besitzt. Wird also der Biegemodul der Matrix erhöht, müsste so der Einfluss der Faserorientierung auf den Biegemodul der Faserlagen abgeschwächt und der Widerstand gegen Delaminationen erhöht werden. Anhand dieser Überlegungen würde der Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf den Biegemodul der Matrix auch den Delaminationswiderstand und somit das Schlagzähigkeitsverhalten von Faserverbunden beeinflussen.

Die Biegeeigenschaften der 2-Phasen-Komposite werden in dieser Arbeit im 3-Punkt-Biegeverfahren ermittelt. Die Prüfungen werden nach der Norm DIN EN ISO 178 mit einer Universalprüfmaschine (Zwick Z005) bei einer Geschwindigkeit von 2 mm/min durchgeführt. Zur Durchführung der Versuche werden Probekörper mit den Abmessungen $80 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ verwendet. Für eine statistische Absicherung werden für jeden Prüfsatz 10 Probekörper geprüft. Die Stützweiten entsprechen nach Norm dem 16-fachen der Dicke der Probekörper. Dadurch kann der Anteil der infolge der Biegelast entstehenden Scherbeanspruchung vernachlässigt werden.

Abbildung 7.1 zeigt den Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation auf den Biegemodul der 2-Phasen-Komposite. Generell kann festgehalten werden, dass der Biegemodul mit steigendem Füllstoffgehalt zunimmt. Der Anstieg des Biegemoduls kann für alle Versuchsreihen als linear beschrieben werden, mit Korrelationskoeffizienten, die zwischen 0,995 und 0,999 liegen. Der Anstieg des Biegemoduls beträgt zwischen 0,288 und 0,963 GPa. Das entspricht bezogen auf die Referenz einem Anstieg von 9 bis 29 Prozent. Verglichen damit ist der Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf den Biegemodul eher gering. Trotzdem können Tendenzen erkannt werden. So führen die langkettigen Oberflächenmodifikationen (Stearin- und 12-Hydroxystearinsäure) zu leicht reduzierten Werten. Für die 2-Phasen-Komposite mit Stearinsäure-modifiziertem Böhmit kann dieses Verhalten vermutlich auf eine im Vergleich zu den 2-Phasen-Kompositen mit reaktiven Böhmitpartikeln geringere Partikel-Matrix-Adhäsion zurückgeführt werden. Für die 2-Phasen-Komposite mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit ist das Verhalten mit den vorhandenen weichen Bereichen (siehe Abschnitt 6.1.4) zu erklären, die aus nicht vollständig gemischter Suspension bestehen und aufgrund dessen eine niedrigere Netzwerkdicke besitzen. Im Vergleich der 2-Phasen-Komposite mit den beiden langkettigen Modifikatoren bei Füllstoffgehalten von 10 und 15 Gew% besitzen die 2-Phasen-Komposite mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit die niedrigeren Werte. Das lässt darauf schließen, dass der Effekt der Stearinsäure auf die Partikel-Matrix-Interaktion schwächer ist als der Effekt von 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit auf die Bildung der weichen Bereiche. Betrachtet man die kurzkettigen Oberflächenmodifikationen, ist bis auf die 2-Phasen-Komposite mit APTES-modifiziertem Böhmit kein eindeutiger Unterschied zu erkennen. Sowohl für die unmodifizierten Böhmitpartikel, als auch für die Böhmitpartikel modifiziert mit kurzkettigen Carbonsäuren (Essig- und Milchsäure) und modifiziert mit Taurin sind die Biegemoduln nahezu identisch. Einzig bei einem Füllstoffgehalt von 15 Gew% zeigen die 2-Phasen-Komposite mit unmodifizierten Böhmitpartikeln im Vergleich zu den anderen 2-Phasen-Kompositen erhöh-

te Werte (im Mittel einen 4,5 % höheren Biegemodul). Die 2-Phasen-Komposite mit APTES-modifiziertem Böhmit hingegen zeigen im Vergleich zu den anderen 2-Phasen-Kompositen deutlich verringerte Biegemoduln mit im Mittel bis zu 8 % niedrigen Werten. Dieser Unterschied liegt deutlich außerhalb der Standardabweichung. Bezieht man die Ergebnisse aus den Viskositätsmessungen mit ein, die zeigen, dass eine APTES-Modifikation ebenfalls zu den niedrigsten Viskositäten führt, kann der niedrigere Biegemodul für die 2-Phasen-Komposite mit APTES-modifiziertem Böhmit mit einer stark reduzierten Partikel-Matrix-Adhäsion in Verbindung gebracht werden. Dieser Effekt wird zusätzlich dadurch verstärkt, dass der Belegungsgrad der Partikel mit Modifikatormolekülen für das System mit APTES im Vergleich zu den anderen Systemen höher ist (siehe Abschnitt 5.4.3).

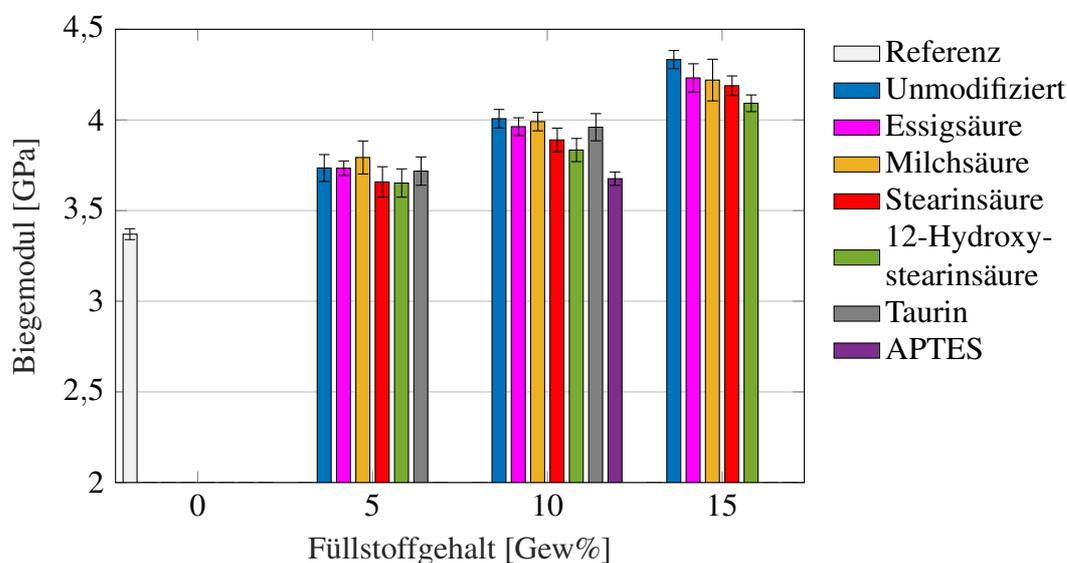


Abbildung 7.1: Biegemoduln der 2-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation

Abbildung 7.2 zeigt den Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation auf die Biegefestigkeit der 2-Phasen-Komposite. Im Allgemeinen zeigen die Ergebnisse, dass die mittleren Biegefestigkeiten im Vergleich zur Referenz für alle Oberflächenmodifikationen um 5 bis 16 MPa ansteigen. Das entspricht einem Anstieg von 4 bis 12 Prozent. Weiterhin nehmen, ausgenommen von den 2-Phasen-Kompositen mit Milchsäure- und 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit, die Biegefestigkeiten mit steigendem Füllstoffgehalt nur marginal zu. Daraus kann geschlossen werden, dass für die untersuchten 2-Phasen-Komposite der Füllstoffgehalt keinen signifikanten Einfluss auf die Biegefestigkeit besitzt. Der Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die Biegefestigkeit ist zum größten Teil verschwindend gering. So beträgt der Unterschied zwischen dem kleinsten gemessenen Wert (141 MPa für die 2-Phasen-Komposite mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew%) und dem höchsten gemessenen Wert (152 MPa für die 2-Phasen-Komposite mit Milchsäure-modifiziertem Böhmit bei einem Füllstoffgehalt von 15 Gew%) nur 11 MPa. Im Vergleich zu den Biegemoduln

duln besitzen erwartungsgemäß die 2-Phasen-Komposite mit 12-Hydroxystearinsäure- und APTES-modifiziertem Böhmit die niedrigsten Festigkeitswerte, wobei für die erst genannten 2-Phasen-Komposite die niedrigeren Werte zu verzeichnen sind. Für die 2-Phasen-Komposite mit APTES-modifiziertem Böhmit können die niedrigen Kennwerte mit der stark reduzierten Partikel-Matrix-Adhäsion erklärt werden. Für die 2-Phasen-Komposite mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit sind die niedrigen Biegefestigkeiten auf die vorhandenen weichen Bereiche (siehe Abschnitt 6.1.4) zurückzuführen. Weiterhin ist die Biegefestigkeit für die 2-Phasen-Komposite mit Milchsäure-modifiziertem Böhmit bei einem Füllstoffgehalt von 5 Gew% auffällig. Diese ist im Vergleich zu den anderen 2-Phasen-Kompositen um 5 bis 7 MPa höher. Da für die 2-Phasen-Komposite mit Milchsäure-modifiziertem Böhmit bei den anderen Füllstoffgehalten diese Auffälligkeit nicht besteht, ist davon auszugehen, dass es sich dabei um ein Messartefakt handelt.

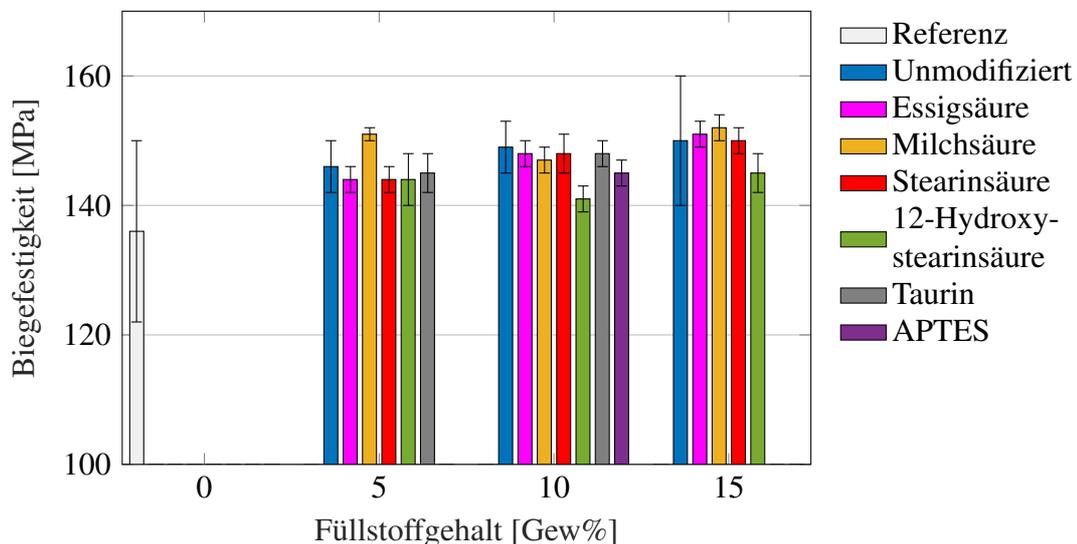


Abbildung 7.2: Biegefestigkeiten der 2-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation

7.2 Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die Zugeigenschaften der 2-Phasen-Komposite

Infolge einer Schlagbelastung entstehen neben Biege- und Scherbeanspruchungen auch Zugbeanspruchungen, durch welche Matrixrisse resultieren, die wiederum Delaminationen initiieren können [24, 27, 28]. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch eine Verbesserung der Zugeigenschaften der Matrix ebenfalls das Schlagzähigkeitsverhalten von Faserverbunden verbessert wird. Zur Beurteilung der Zugeigenschaften sind neben dem Zugmodul insbesondere die Bruchfestigkeit und Bruchdehnung von großem Interesse. Nach Abschnitt 3.3.3 beeinflusst die Partikel-Matrix-Grenzfläche diese Eigenschaften.

Demnach sollte der Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die Zugeigenschaften der Matrix ebenfalls Auswirkungen auf das Delaminationsverhalten des Faserverbundes besitzen.

Die Zugeigenschaften werden im Rahmen dieser Arbeit nach der Norm DIN EN ISO 527 mit einer Universalprüfmaschine (Zwick Z005) bei einer Geschwindigkeit von 1 mm/min bestimmt. Die Probekörper besitzen eine taillierte Form, die im Messbereich einen Querschnitt von $10 \times 2 \text{ mm}^2$ besitzen. Die freie Länge beträgt zu Beginn der Prüfung 108 mm. Zur statistischen Absicherung der Ergebnisse werden für jeden Prüfsatz 7 Probekörper geprüft. Die Messung der Dehnungen erfolgt mit einem mechanischen Wegaufnehmer (MTS 776), der einen Messbereich von 25 mm besitzt.

In Abbildung 7.3 ist der Einfluss des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation auf den Zugmodul der 2-Phasen-Komposite dargestellt. Der Zugmodul steigt für alle untersuchten Partikelsysteme mit zunehmendem Füllstoffgehalt nahezu linear an. Dies wird durch Korrelationskoeffizienten mit Werten zwischen 0,992 und 1,000 impliziert. Der Zugmodul steigt im Vergleich zur Referenz um 0,217 bis 0,857 GPa an. Das entspricht einem Anstieg von 7 bis 26 Prozent. Demnach ist im Vergleich zum Biegemodul der Anstieg des Zugmoduls um bis zu 3 Prozent niedriger. Weiterhin ist analog zum Biegemodul der Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf den Zugmodul im Vergleich zum Einfluss des Füllstoffgehaltes wesentlich geringer. Dennoch können ebenfalls für den Zugmodul Tendenzen bezüglich des Einflusses der Oberflächenmodifikation erkannt werden. Auch unter Zuglast führen die langkettigen Oberflächenmodifikationen (Stearin- und 12-Hydroxystearinsäure) zu leicht reduzierten Werten. Analog zum Biegemodul kann dies für die 2-Phasen-Komposite mit Stearinsäure-modifiziertem Böhmit durch eine im Vergleich zu den mit reaktiven Böhmitpartikeln modifizierten 2-Phasen-Kompositen geringere Partikel-Matrix-Adhäsion und für die 2-Phasen-Komposite mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit mit den vorhanden weichen Bereichen (siehe Abschnitt 6.1.4) begründet werden. Im Vergleich des Zugmoduls der 2-Phasen-Komposite modifiziert mit langkettigen Oberflächenmodifikationen bei Füllstoffgehalten von 10 und 15 Gew% besitzen die 2-Phasen-Komposite mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit die niedrigeren Werte, was auch hier darauf schließen lässt, dass der Effekt der Stearinsäure auf die Partikel-Matrix-Interaktion schwächer ist als der Effekt von 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit auf die Bildung der weichen Bereiche. Für die 2-Phasen-Komposite mit Böhmitpartikeln modifiziert mit den kurzkettingen Oberflächenmodifikationen Essigsäure, Milchsäure und Taurin ist kein wesentlicher Unterschied im Zugmodul zu erkennen. Die Werte sind für diese 2-Phasen-Komposite nahezu identisch. Nur für die 2-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit ist bei Füllstoffgehalten von 10 und 15 Gew% ein erhöhter Wert zu erkennen (mit einem im Mittel 4 bis 6 % höheren Zugmodul im Vergleich zu den anderen 2-Phasen-Kompositen). Das kurzkettinge APTES-Molekül hingegen führt zu einem deutlich reduzierten Zugmodul, der noch geringer ist als der Zugmodul der 2-Phasen-Komposite mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit und deutlich außerhalb der Standardabweichung der anderen 2-Phasen-Komposite liegt. Im Vergleich zu den anderen 2-Phasen-Kompositen ist der Zugmodul der 2-Phasen-Komposite mit APTES-modifiziertem Böhmit bis zu 7 % niedriger

und kann analog zu den Biegemodulergebnissen mit einer durch das APTES verursachten stark reduzierten Partikel-Matrix-Adhäsion erklärt werden.

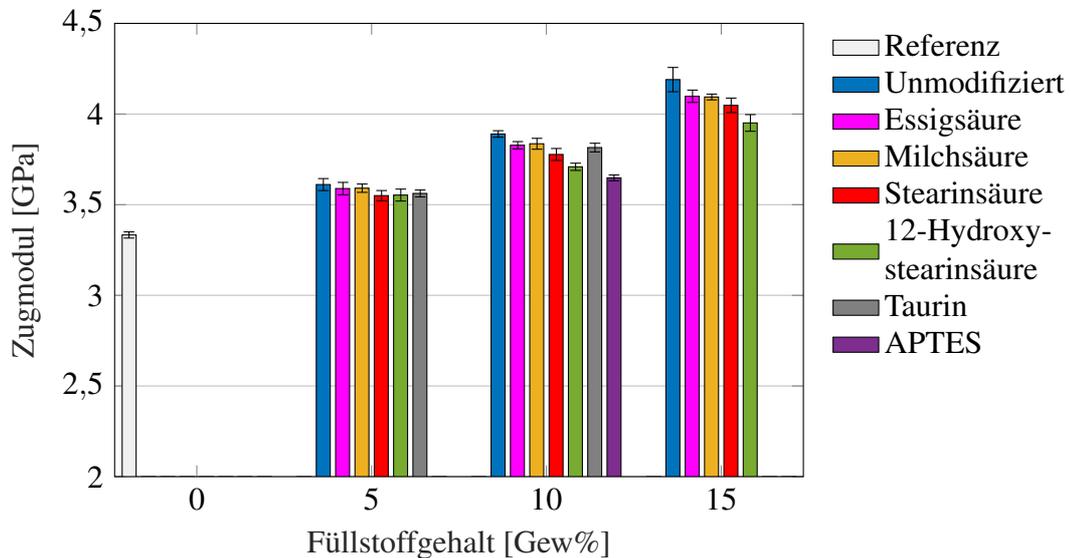


Abbildung 7.3: Zugmoduln der 2-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation

Abbildung 7.4 zeigt den Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation auf die Zugfestigkeit der 2-Phasen-Komposite. Für die 2-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem und Taurin-modifiziertem Böhmit steigt die Zugfestigkeit im Vergleich zur Referenz um 1 bis 4 Prozent an. Für fast alle anderen 2-Phasen-Komposite entspricht die Zugfestigkeit nahezu der Zugfestigkeit der Referenz. Eine Ausnahme bilden die 2-Phasen-Komposite mit APTES-modifiziertem Böhmit. Für diese 2-Phasen-Komposite ist die Zugfestigkeit bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% im Vergleich zur Referenz um 1,3 Prozent geringer. Weiterhin ist zu erkennen, dass für die untersuchten 2-Phasen-Komposite der Füllstoffgehalt keinen signifikanten Einfluss auf die Zugfestigkeit besitzt. Mit variierendem Füllstoffgehalt ist die Änderung der Zugfestigkeit für alle 2-Phasen-Komposite nicht größer als 1 MPa. Der Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die Zugfestigkeit ist analog zum Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die Biegefestigkeit sehr gering. Die Differenz zwischen dem größten Wert (91,7 MPa für die 2-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit bei einem Füllstoffgehalt von 15 Gew%) und dem kleinsten Wert (86 MPa für die 2-Phasen-Komposite mit APTES-modifiziertem Böhmit bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew%) beträgt lediglich 5,7 MPa. Die 2-Phasen-Komposite mit den langkettigen Oberflächenmodifikationen (Stearinsäure und 12-Hydroxystearinsäure) und die 2-Phasen-Komposite mit APTES besitzen im Vergleich zu den anderen 2-Phasen-Komposite die niedrigeren Zugfestigkeiten, was analog zu den Zugmoduln im Fall von Stearinsäure und APTES auf die geringere Partikel-Matrix-Adhäsion und im Fall von 12-Hydroxystearinsäure auf die vorhandenen weichen Bereiche zurückgeführt werden kann. Doch im Gegensatz zu den Zugmoduln ist der Unterschied zwischen diesen Systemen verschwindend gering. Eine weitere Auffälligkeit bilden die 2-Phasen-Komposite

mit Essigsäure-modifiziertem Böhmit. Bei Füllstoffgehalten von 10 und 15 Gew% zeigen diese 2-Phasen-Komposite analog zu den 2-Phasen-Kompositen mit den langkettigen Oberflächenmodifikationen und APTES-modifiziertem Böhmit eine im Mittel leicht reduzierte Zugfestigkeit. Da Essigsäure ein nicht-reaktives Molekül ist und im Vergleich zu unmodifiziertem Böhmit zu einer reduzierten Partikel-Matrix-Interaktion führen sollte, können die leicht reduzierten Zugfestigkeiten mit diesem Umstand erklärt werden.

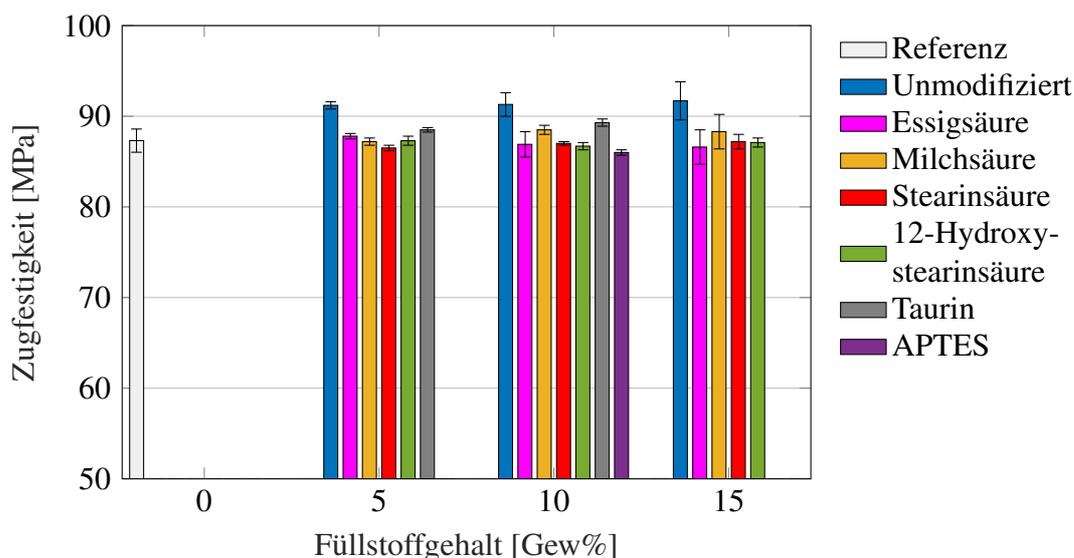


Abbildung 7.4: Zugfestigkeiten der 2-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation

In Abbildung 7.5 ist der Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation auf die Bruchdehnung unter Zuglast der 2-Phasen-Komposite dargestellt. Generell ist festzuhalten, dass die Standardabweichungen zum Teil sehr hoch sind (bis zu 30 % für die 2-Phasen-Komposite mit Milchsäure-modifiziertem Böhmit bei einem Füllstoffgehalt von 5 Gew%), wodurch starke Überlappungen der Ergebnisse entstehen. Das erschwert die Auswertung der Ergebnisse erheblich, insbesondere hinsichtlich des Einflusses der Oberflächenmodifikation. Betrachtet man ausschließlich die Mittelwerte, kann festgehalten werden, dass durch das Hinzufügen von Böhmitpartikeln die Bruchdehnung im Vergleich zur Referenz um 3 bis 25 Prozent herabgesetzt wird. Für die meisten 2-Phasen-Komposite nimmt die Bruchdehnung zudem mit steigendem Füllstoffgehalt ab, was auf eine Versprödung durch die Böhmitpartikel hindeutet. Eine Ausnahme bilden die 2-Phasen-Komposite mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit. Für diese 2-Phasen-Komposite nimmt die Bruchdehnung mit steigendem Füllstoffgehalt zu. Dies kann mit den vorhandenen weichen Bereichen erklärt werden (siehe Abschnitt 6.1.4). Mit zunehmendem Füllstoffgehalt wird der Anteil dieser Bereiche höher, wodurch ebenfalls die Bruchdehnung zunimmt. Betreffend des Einflusses der Oberflächenmodifikationen können keine verlässlichen Aussagen getroffen werden. Beispielsweise sind die mittleren Bruchdehnungen bei einem Füllstoffgehalt von 5 Gew% für die 2-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem und Essigsäure-modifiziertem Böhmit am höchsten. Diese 2-Phasen-

Komposite besitzen wiederum bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% die niedrigsten mittleren Bruchdehnungen. Da sich, wie bereits oben erwähnt, die Standardabweichungen der Ergebnisse zudem sehr stark überlappen, kann daraus geschlossen werden, dass für die untersuchten 2-Phasen-Komposite die Oberflächenmodifikation keinen signifikanten Einfluss auf die Bruchdehnung unter Zuglast besitzen.

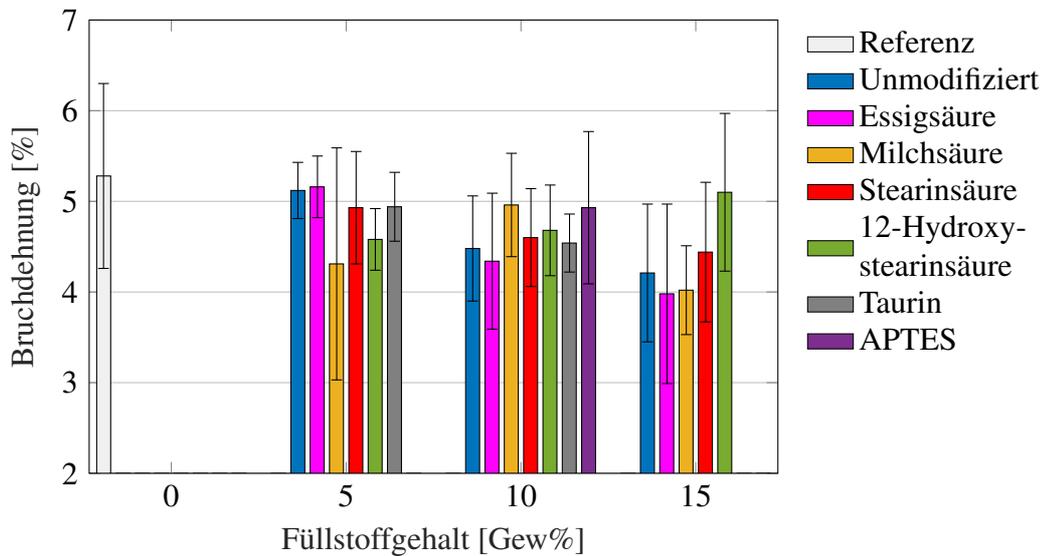


Abbildung 7.5: Bruchdehnungen unter Zuglast der 2-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation

7.3 Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die Risszähigkeiten der 2-Phasen-Komposite

Im Rahmen der Bewertung des Schlagzähigkeitsverhaltens von Faserverbunden ist die Untersuchung der Risszähigkeit der Matrix von großer Bedeutung. Durch Schlaglasten entstehen Matrixrisse, die wiederum Delaminationen initiieren können. Auch bei der Delamination selbst handelt es sich um eine spezielle Form des Matrixrisses. Durch eine Verbesserung der Risszähigkeit der Matrix kann demnach der Widerstand gegen Delaminationen erhöht und die Ausbreitung der Delamination abgeschwächt werden. Wenn die Partikel-Matrix-Grenzfläche einen Einfluss auf die Risszähigkeit der Matrix besitzt, kann davon ausgegangen werden, dass sich dies auch auf das Schlagzähigkeitsverhalten auswirkt.

Die Risseigenschaften der 2-Phasen-Komposite werden in dieser Arbeit nach der Norm ISO 13586 mit Kompaktprüfkörpern (CT-Prüfkörper) ermittelt, siehe Abbildung 7.6. In die gekerbten Prüfkörper werden mit Hilfe einer Klinge Risse eingeschlagen. Dazu stehen je Prüfsatz 10 Prüfkörper zur Verfügung. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten müssen die eingeschlagenen Risse eine ähnliche Länge besitzen. Zur

Auswertung werden lediglich diejenigen Proben verwendet, deren Risslänge in einem Bereich zwischen 16 und 19 mm liegt. Die Prüfungen werden mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min mit einer Universalprüfmaschine (Zwick Z005) durchgeführt. Der Weg wird mithilfe eines mechanischen Wegaufnehmers aufgezeichnet. Abbildung 7.6 zeigt den Versuchsaufbau zur Ermittlung der Risszähigkeit.

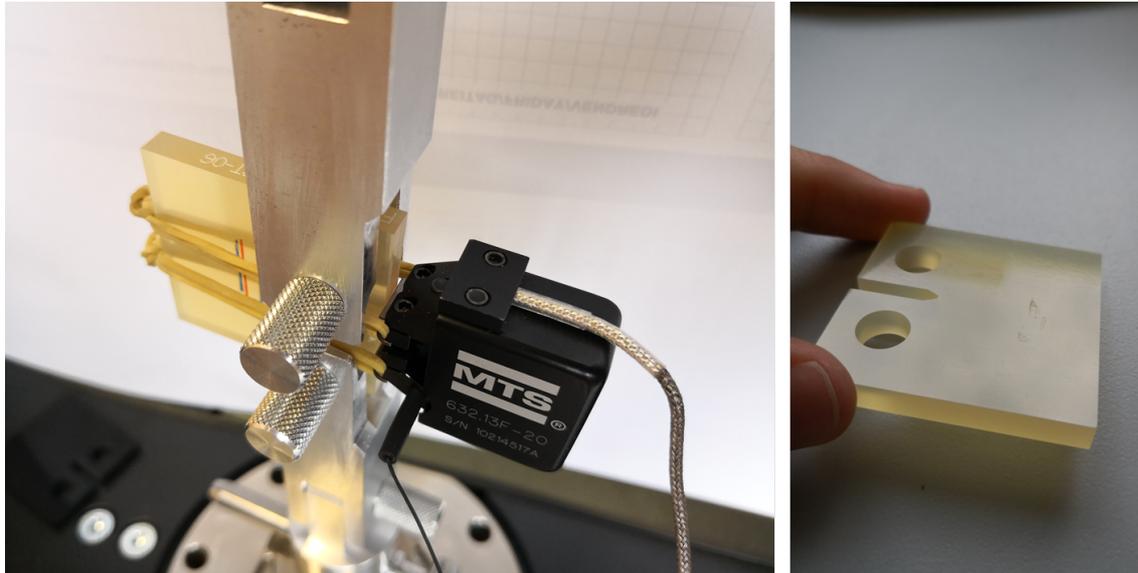


Abbildung 7.6: Versuchsaufbau und Probekörper zur Ermittlung der Risszähigkeit von 2-Phasen-Kompositen. **links** Versuchsaufbau nach ISO 13586, **rechts** CT-Prüfkörper

Die Risszähigkeit eines Materials wird konventionell mit dem kritischen Spannungsintensitätsfaktor und der kritischen Energiefreisetzungsrate beschrieben. Der kritische Spannungsintensitätsfaktor beschreibt einen Wert, bei dem der Riss unter Last beginnt zu wachsen. Mit Hilfe des Elastizitätsmoduls des Materials (ermittelt im Zugversuch) kann der kritische Spannungsintensitätsfaktor in die kritische Energiefreisetzungsrate umgerechnet werden. Abbildung 7.7 zeigt den Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation auf die kritische Energiefreisetzungsrate. Grundsätzlich nimmt die kritische Energiefreisetzungsrate für alle untersuchten 2-Phasen-Komposite mit steigendem Füllstoffgehalt nahezu linear zu. Dies wird für die jeweiligen Versuchsreihen durch Korrelationskoeffizienten mit Werten zwischen 0,983 und 1,000 impliziert. Im Vergleich zur Referenz steigt die kritische Energiefreisetzungsrate um 47 bis 142 J/m² an. Das entspricht einem Anstieg von 43 bis 130 Prozent. Im Vergleich zu dem Anstieg des Biege- und des Zugmoduls ist der Anstieg der kritischen Energiefreisetzungsrate um mehr als das Vierfache größer. Im Gegensatz dazu ist der Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die kritische Energiefreisetzungsrate wesentlich geringer. Bei einem Füllstoffgehalt von 5 Gew% sind die Mittelwerte annähernd auf dem selben Niveau. Zudem überschneiden sich die Standardabweichungen nahezu komplett. Das trifft auch für beinahe alle 2-Phasen-Komposite bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% zu. Einzig die 2-Phasen-Komposite mit APTES-modifiziertem Böhmit zeigen bei einem Füllstoffgehalt von 10

Gew% im Vergleich zu den anderen 2-Phasen-Kompositen eine im Mittel 10 bis 16 Prozent höhere kritische Energiefreisetzungsrates. Nach [94] ist dies auf eine reduzierte Steifigkeit zurückzuführen, die durch eine geringere Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion verursacht wird und ebenfalls mit einer verringerten Festigkeit einhergeht. Für die 2-Phasen-Komposite mit APTES-modifiziertem Böhmit trifft das zu. Jedoch sollte nach diesem Erklärungsansatz eine ähnliche Tendenz für die 2-Phasen-Komposite mit den nicht-reaktiven Carbonsäure-modifizierten Böhmiten (Essigsäure und Stearinsäure) zu erkennen sein. Doch insbesondere für die 2-Phasen-Komposite mit Stearinsäure-modifiziertem Böhmit sind neben den 2-Phasen-Kompositen mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit die mittleren kritischen Energiefreisetzungsrates am niedrigsten, was am deutlichsten bei einem Füllstoffgehalt von 15 Gew% zu erkennen ist. Es ist jedoch erneut festzuhalten, dass sich auch für diesen Füllstoffgehalt die Standardabweichungen aller 2-Phasen-Komposite stark überlappen. Weiterhin sticht bei einem Füllstoffgehalt von 15 Gew% das Ergebnis für die 2-Phasen-Komposite mit Milchsäure-modifiziertem Böhmit heraus, welches im Mittel eine im Vergleich zu den anderen 2-Phasen-Kompositen 24 bis 35 Prozent höhere kritische Energiefreisetzungsrates besitzt. Da die 2-Phasen-Komposite mit Milchsäure-modifiziertem Böhmit bei diesem Füllstoffgehalt sowohl in den Biegeversuchen als auch in den Zugversuchen jedoch keine Auffälligkeiten gezeigt haben, die mit einem solchen Unterschied korrelieren würden, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um ein Messartefakt handelt.

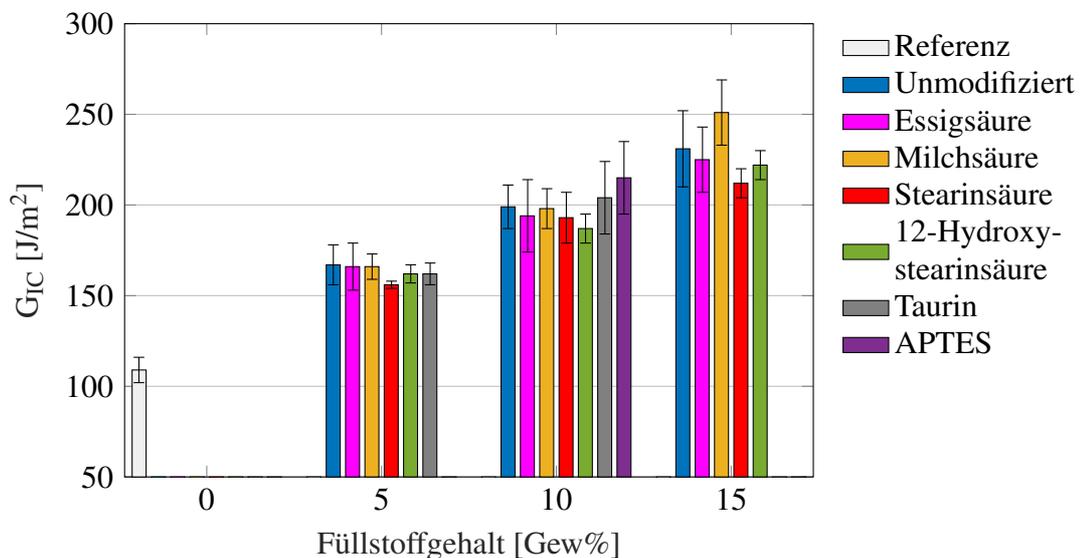


Abbildung 7.7: Kritische Energiefreisetzungsrates G_{IC} der 2-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass für die untersuchten 2-Phasen-Komposite die Oberflächenmodifikation keinen signifikanten Einfluss auf die Risszähigkeit besitzt. Dennoch werden im folgenden Abschnitt Ergebnisse aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen aufgeführt, welche den Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die wirkenden partikelinduzierten Schädigungsmechanismen zeigen sollen.

7.4 Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die partikelinduzierten Schädigungsmechanismen der 2-Phasen-Komposite

Die Untersuchung der Rissflächen erfolgt mit einem Rasterelektronenmikroskop mit Prüfkörpern aus den Versuchen zur Ermittlung der Risszähigkeit (siehe Abschnitt 7.3). Um eine Vergleichbarkeit der Rissflächen zu gewährleisten, wird für jedes untersuchte System ein Prüfkörper mit einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% verwendet. Die Mikrofotografien entstehen mittels des sogenannten Sekundärelektronenkontrastes. Dabei tritt der von dem REM erzeugte primäre Elektronenstrahl mit den Atomen des Untersuchungsobjektes in Wechselwirkung. Die aufgrund dessen vom Untersuchungsobjekt emittierten Sekundärelektronen werden mit einem Everhart-Thornley-Detektor (ETD) erfasst. Dem Detektor zugewandte Flächen erscheinen heller (Topographiekontrast [181–183]). Demnach erscheinen Materialerhöhungen als helle Bereiche, wohingegen dunkle Bereiche den vorhandenen Materialvertiefungen zuzuordnen sind. Dabei ist vor allem die Form der Materialvertiefungen bestimmend für die partikelinduzierten Schädigungsmechanismen. So können beispielsweise runde Materialvertiefungen für Hohlraumbildung stehen, die durch ein Ablösen der Partikel von der Matrix verursacht werden, wohingegen rillenförmige Materialvertiefungen auf Mikrorisse hindeuten können. Weiterhin ist der Kontrast materialabhängig. Generell erscheinen Materialien mit einer höheren Dichte heller als Materialien mit einer niedrigeren Dichte (Materialkontrast [181–183]). Da die Böhmitpartikel im Vergleich zur Matrix eine nahezu doppelt so hohe Dichte besitzen, sollten diese im Vergleich zur Matrix heller erscheinen.

Wie bereits in Abschnitt 4.2 erwähnt, sollte sich die Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die partikelinduzierten Schädigungsmechanismen auswirken. Eine schwache Grenzflächenadhäsion zwischen Partikel und Matrix begünstigt ein Ablösen der Partikel von der Matrix während des Rissvorganges. Wie bereits erwähnt, sind runde Materialvertiefungen in der Rissoberfläche Indikatoren für diesen Mechanismus. Im Gegensatz dazu sollte eine starke Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion dazu führen, dass Risse abgelenkt oder festgehalten (Crack-Pinning) werden. Eine Voraussetzung dafür ist, dass die Partikel eine hohe Steifigkeit besitzen. Typische Indikatoren für Crack-Pinning sind gebogene Linienstrukturen und fähnchenähnliche Strukturen hinter den Partikeln. Wenn Partikel mit einer starken Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion eine geringe Steifigkeit besitzen, führt dies eher zu einem Durchtrennen der Partikel. Das gilt auch für Agglomerate mit geringer Festigkeit. Jedoch lässt sich anhand von REM-Untersuchungen nur sehr schwer bestimmen, ob durchtrennte Agglomerate vorliegen, da es fraglich ist, ob sich große durchtrennte Agglomerate optisch von kleineren nicht-durchtrennten Agglomeraten unterscheiden.

In Abbildung 7.8 ist die Rissfläche der Referenz ohne Böhmitpartikel dargestellt. Der Pfeil in der linken unteren Ecke der Abbildung zeigt die Rissrichtung an (dies wird in den folgenden Abbildungen übernommen). Die Rissfläche erscheint sehr eben. Ausgenommen der flachen Rillen in Rissrichtung sind keine markanten Materialerhöhungen oder -vertiefungen sichtbar. Aufgrund des fehlenden Topographiekontrastes kann davon aus-

gegangen werden, dass während des Rissvorganges nahezu keine plastische Deformation der Rissfläche stattfindet. Die glatte Oberfläche ist ein Indikator für Sprödbbruchverhalten. Der Riss breitet sich schnell aus und das Polymer absorbiert nur wenig Rissenergie.

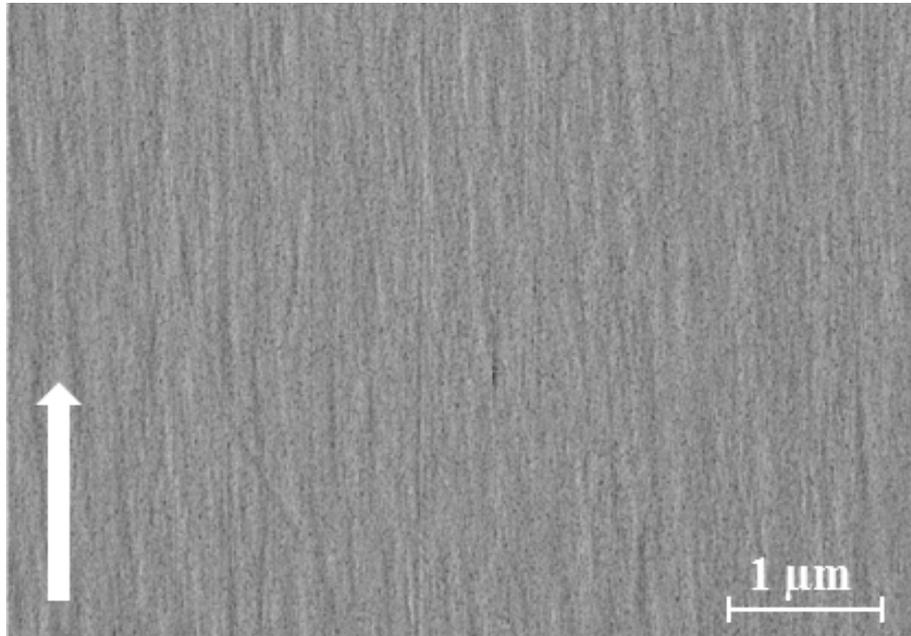


Abbildung 7.8: REM-Aufnahme einer Rissfläche von einem Prüfkörper ohne Böhmit (Referenz)

Abbildung 7.9 zeigt die Rissfläche eines 2-Phasen-Komposites mit 10 Gew% unmodifiziertem Böhmit. Es ist zu sehen, dass einige Böhmitpartikel vereinzelt (A) vorliegen, jedoch auch ein großer Anteil der Partikel agglomeriert (B) sind. In der Nähe solcher Agglomerate ist häufig plastisch deformierte Matrix zu erkennen, die sich in Form von Materialerhöhungen äußert (B). Zudem sind häufig deutliche Bruchkanten (C) sichtbar, die ebenfalls als charakteristische Struktur einer plastisch deformierten Matrix gelten. Weiterhin sind runde Materialvertiefungen (D) vorhanden, die auf ein Ablösen der Partikel von der Matrix hindeuten. Wesentlich seltener können auch Furchen (E) erkannt werden, bei denen es sich um Mikrorisse handeln könnte. Ebenfalls selten und grundsätzlich nicht in der Nähe vereinzelter Partikeln sind fähnchenähnliche Strukturen (F) sichtbar, welche darauf hinweisen, dass ein Crack-Pinning stattgefunden hat. Die charakteristischen gebogenen Linienstrukturen (siehe Abschnitt 4.2), die ein Indikator für ein Ausbeulen der Rissfront sind, können jedoch nicht beobachtet werden. Grundsätzlich ist es fraglich ob die vereinzelt Partikel mit ihrer Primärpartikelgröße von 14 nm eine Rissfront festhalten (pinnen) können. Vielmehr ist davon auszugehen, dass ein Crack-Pinning nur von größeren Agglomeraten ausgelöst wird, die zum einen eine ausreichend hohe Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion besitzen und zum anderen eine Festigkeit besitzen, die hoch genug ist um einem Riss zu widerstehen. Im Vergleich zur Referenz ist die Rissfläche deutlich unebener, was darauf hindeutet, dass aufgrund der vorhandenen Partikel deutlich mehr Rissenergie absorbiert wird. Dies ist wiederum auf die oben beschriebenen partikelindu-

zierten Schädigungsmechanismen zurückzuführen und äußert sich in Form einer erhöhten Risszähigkeit (siehe Abbildung 7.7).

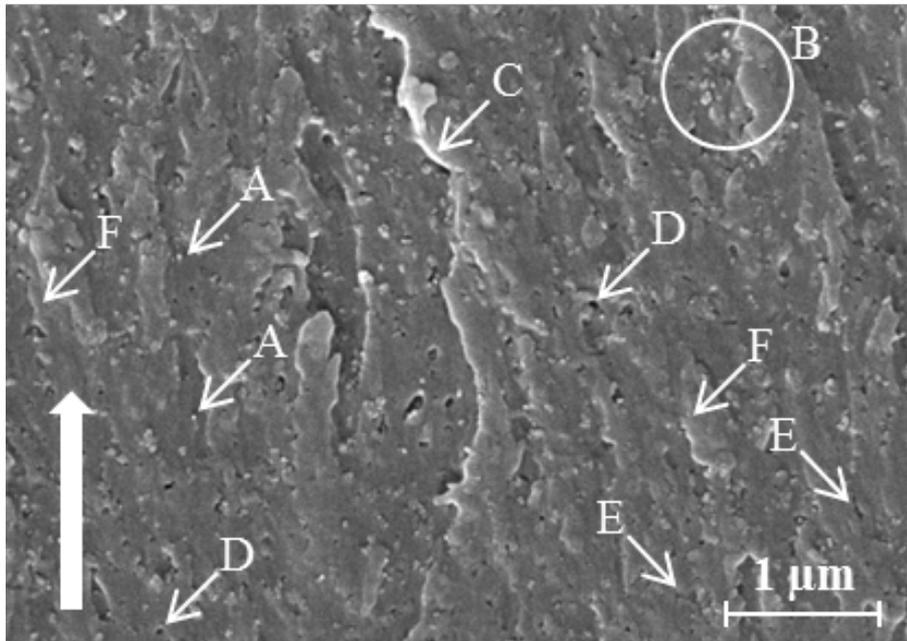


Abbildung 7.9: REM-Aufnahme einer Rissfläche von einem Prüfkörper mit 10 Gew% unmodifiziertem Böhmit

In Abbildung 7.10 ist die Rissfläche eines 2-Phasen-Komposites mit 10 Gew% Essigsäure-modifiziertem Böhmit dargestellt. Auch für diesen können vereinzelt Böhmitpartikel (A) und Agglomerate (B) erkannt werden. Analog zu dem 2-Phasen-Komposit mit unmodifiziertem Böhmit befindet sich in der Nähe von Agglomeraten häufig plastisch deformierte Matrix und es sind ebenfalls Bruchkanten (C) sichtbar. Insgesamt ähnelt die Rissfläche sehr der Rissfläche des 2-Phasen-Komposites mit unmodifiziertem Böhmit. Bei näherer Betrachtung fällt jedoch auf, dass für den 2-Phasen-Komposit mit Essigsäure eine höhere Anzahl an runden Materialvertiefungen (D) vorhanden ist, die auf ein Ablösen der Partikel von der Matrix hinweisen. Zudem sind im Gegensatz zu dem 2-Phasen-Komposit mit unmodifiziertem Böhmit häufiger vereinzelte Partikel und Agglomerate in Materialvertiefungen zu finden (E). Dies und die im Vergleich zur Rissfläche des 2-Phasen-Komposites mit unmodifiziertem Böhmit häufiger vorhandenen Materialvertiefungen deuten darauf hin, dass die Essigsäure-modifizierten Böhmitpartikel aufgrund einer geringeren Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion stärker dazu neigen, von der Matrix abzulösen. Da die Essigsäure ein nicht-reaktives Molekül ist, entspricht dies den Erwartungen, dass Essigsäure die Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion abgeschwächt. Indikatoren für Crack-Pinning sind für den 2-Phasen-Komposit mit Essigsäure-modifiziertem Böhmit nicht sichtbar. Vermutlich ist die Grenzflächenadhäsion zu niedrig, sodass durch den Rissvorgang die Partikel und Agglomerate eher von der Matrix ablösen als den Riss festzuhalten. Weiterhin sind vereinzelt feine linienförmige Materialvertiefungen (F) sicht-

bar, welche auf vorhandene Mikrorisse hindeuten.

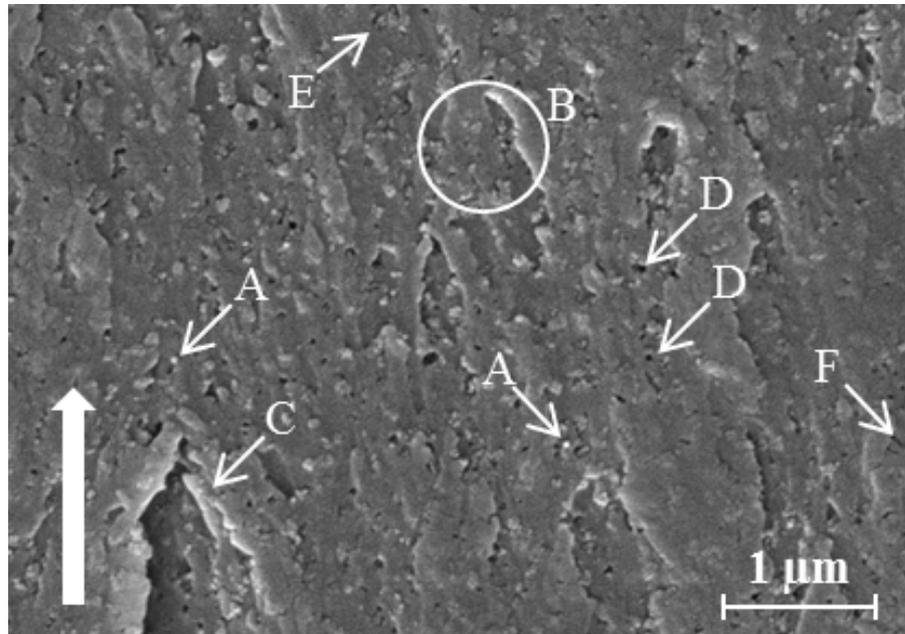


Abbildung 7.10: REM-Aufnahme einer Rissfläche von einem Prüfkörper mit 10 Gew% Essigsäure-modifiziertem Böhmit

Abbildung 7.11 zeigt die Rissfläche eines 2-Phasen-Komposites mit 10 Gew% Milchsäure-modifiziertem Böhmit. Für diesen 2-Phasen-Komposit können ebenfalls vereinzelte Partikel (A) und Agglomerate (B) gefunden werden. Analog zu den 2-Phasen-Kompositen mit Essigsäure-modifiziertem und unmodifiziertem Böhmit sind plastisch deformierte Matrixbereiche und Bruchkanten (C) vorhanden. Diese sind im Vergleich zu den zuvor beschriebenen 2-Phasen-Kompositen jedoch weniger markant. Zudem sind wesentlich seltener runde Materialvertiefungen (D) und nahezu keine losen Partikel bzw. Agglomerate in Materialvertiefungen zu erkennen. Das deutet darauf hin, dass für den 2-Phasen-Komposit mit Milchsäure-modifizierten Böhmitpartikeln eine erhöhte Grenzflächenadhäsion zwischen Partikel und Matrix vorhanden ist. Da das reaktive Milchsäure-Molekül in der Lage sein sollte mit der Matrix zu interagieren, erklärt das die im Vergleich zu dem 2-Phasen-Komposit mit Essigsäure-modifizierten Böhmitpartikeln geringere Anzahl an Materialvertiefungen. Da im Vergleich zu dem 2-Phasen-Komposit mit unmodifiziertem Böhmit ebenfalls weniger Materialvertiefungen vorhanden sind, scheinen die Milchsäure-modifizierten Partikel noch stärker mit der Matrix zu interagieren als die unmodifizierten Partikel. Dies korreliert mit den Viskositätsmessungen, die ebenfalls gezeigt haben, dass die Milchsäure-modifizierten Böhmitpartikel eine höhere Reaktivität besitzen (erkennbar an der im Vergleich zu dem Kompositgemisch mit unmodifiziertem Böhmit höheren Initialviskosität und kürzeren Topfzeit). Generell besitzt die Rissfläche des 2-Phasen-Komposites mit Milchsäure-modifiziertem Böhmit Ähnlichkeit mit den zuvor beschriebenen Rissflächen. Sie erscheint jedoch aufgrund der weniger markanten Bruchkanten und plastisch deformierten Matrixbereiche, sowie aufgrund der geringeren Anzahl

an Materialvertiefungen ebener. Weiterhin können ebenfalls fähnchenähnliche Strukturen (E) gefunden werden, die darauf hindeuten, dass ein Festhalten der Rissfront stattgefunden hat. Doch analog zu dem 2-Phasen-Komposit mit unmodifiziertem Böhmit können auch für den 2-Phasen-Komposit mit Milchsäure-modifiziertem Böhmit nicht die charakteristischen, gebogenen Linien gefunden werden, die auf ein Ausbeulen der Rissfront hindeuten.

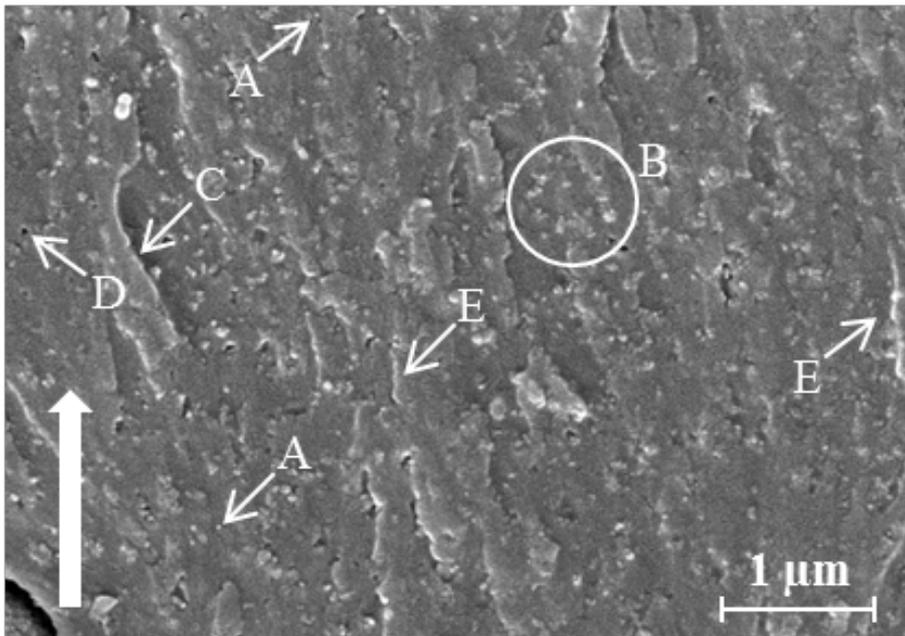


Abbildung 7.11: REM-Aufnahme einer Rissfläche von einem Prüfkörper mit 10 Gew% Milchsäure-modifiziertem Böhmit

In Abbildung 7.12 ist die Rissfläche eines 2-Phasen-Komposites mit 10 Gew% Stearinsäure-modifiziertem Böhmit dargestellt. Analog zu den anderen 2-Phasen-Kompositen sind vereinzelte Partikel (A) und Agglomerate (B) sichtbar. Zudem sind häufig Bereiche plastisch deformierter Matrix und deutliche Bruchkanten (C) zu beobachten. Diese sind jedoch markanter als bei den zuvor betrachteten 2-Phasen-Kompositen, wodurch der Eindruck entsteht, dass die Rissfläche eine größere Unebenheit besitzt. Bezüglich der vorhandenen runden Materialvertiefungen (D) ist der 2-Phasen-Komposit mit Stearinsäure-modifiziertem Böhmit vergleichbar mit dem 2-Phasen-Komposit mit Essigsäure-modifiziertem Böhmit. Im Vergleich zu den 2-Phasen-Kompositen mit unmodifiziertem und Milchsäure-modifiziertem Böhmit sind deutlich mehr runde Materialvertiefungen vorhanden. Es sind ebenfalls häufig vereinzelte Partikel und Agglomerate in Materialvertiefungen vorhanden (E), was darauf hindeutet, dass die Stearinsäure analog zur Essigsäure im Vergleich zu den reaktiven unmodifizierten und Milchsäure-modifizierten Böhmitpartikeln ein Herabsetzen der Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion bewirkt, wodurch die Partikel stärker dazu neigen von der Matrix abzulösen. Da es sich bei der Stearinsäure um ein nicht-reaktives Molekül handelt, ist analog zur Essigsäure zu erwarten, dass es aufgrund der schwächeren Bindung zwischen Partikel und Matrix unwahrscheinlich ist, dass

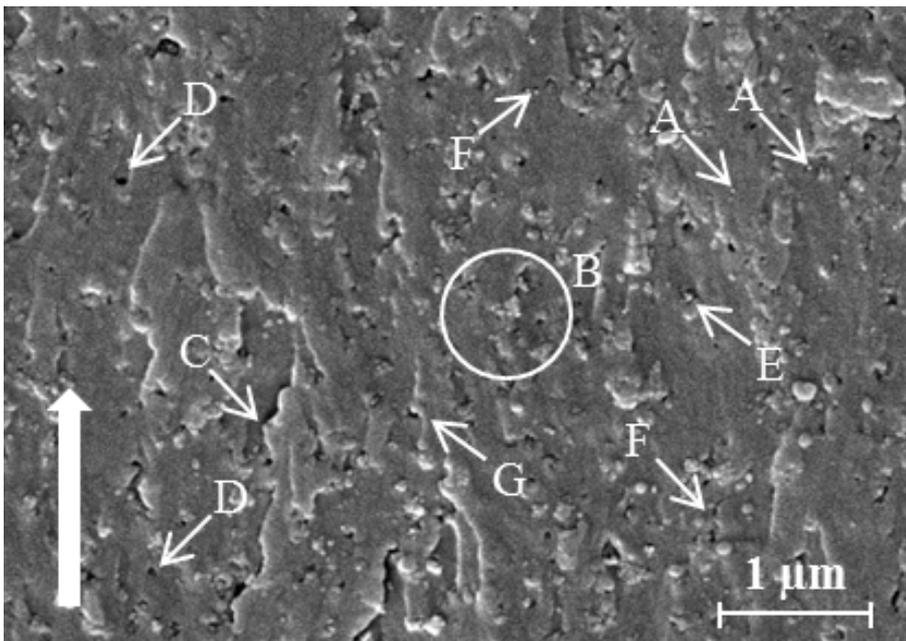


Abbildung 7.13: REM-Aufnahme einer Rissfläche von einem Prüfkörper mit 10 Gew% 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit

Abbildung 7.14 zeigt die Rissfläche eines 2-Phasen-Komposites mit 10 Gew% Taurin-modifiziertem Böhmit. Auch für dieses System ist das Erscheinungsbild der Rissfläche denen der zuvor beschriebenen 2-Phasen-Komposite sehr ähnlich. Es können sowohl vereinzelte Partikel (A) als auch Agglomerate (B) und plastisch deformierte Bereiche der Matrix, sowie deutliche Bruchkanten (C) gefunden werden. Auffällig ist, dass die plastisch deformierten Bereiche der Matrix im Gegensatz zu den anderen 2-Phasen-Kompositen häufig kleinere runde Materialerhöhungen (E) bilden, die vermuten lassen, dass sich in diesen Bereichen Agglomerate unter der Rissoberfläche befinden. Es sind ebenfalls runde Materialvertiefungen (D) und lose Partikel bzw. Agglomerate in Materialvertiefungen (G) zu finden. Betrachtet man deren Häufigkeit, ist der 2-Phasen-Komposit mit Taurin-modifiziertem Böhmit vergleichbar mit dem 2-Phasen-Komposit mit unmodifiziertem Böhmit. Das lässt sich auf den niedrigen Belegungsgrad mit Modifikatormolekülen zurückführen (siehe Abschnitt 5.4.3). Weiterhin können auch für diesen 2-Phasen-Komposit vereinzelt fähnchenähnliche Strukturen (F) gefunden werden, die auf ein Festhalten der Rissfront hindeuten. Jedoch sind ebenfalls für dieses System die für ein Ausbeulen der Rissfront charakteristischen gebogenen Linienstrukturen nicht anzutreffen.

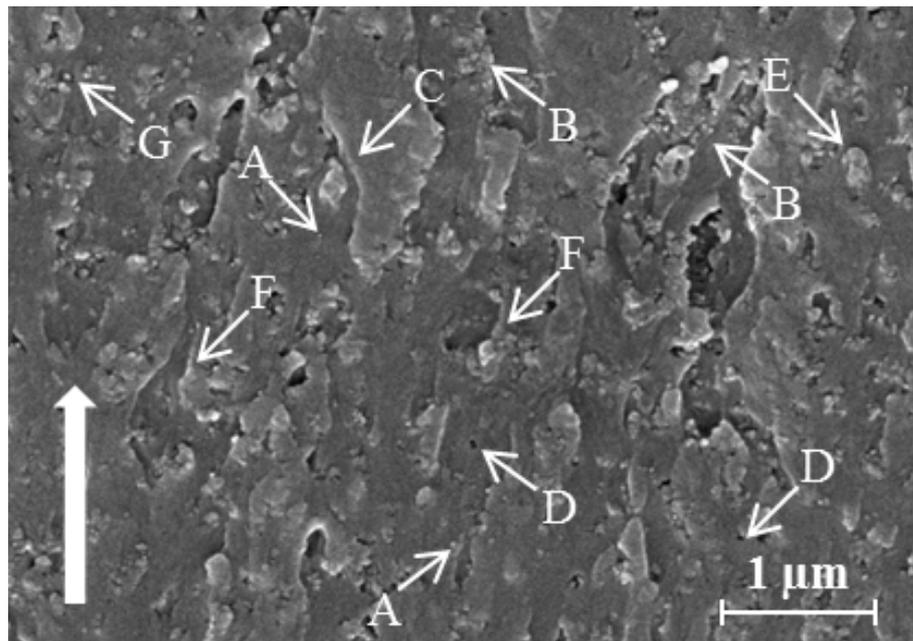


Abbildung 7.14: REM-Aufnahme einer Rissfläche von einem Prüfkörper mit 10 Gew% Taurin-modifiziertem Böhmit

In Abbildung 7.15 ist die Rissfläche eines 2-Phasen-Komposites mit 10 Gew% APTES-modifiziertem Böhmit dargestellt. Zunächst muss festgehalten werden, dass sich das Erscheinungsbild dieser Rissfläche deutlich von dem der anderen 2-Phasen-Komposite abhebt. Es sind zwar ebenfalls vereinzelte Partikel (A) und Agglomerate (B) erkennbar, die Bereiche plastisch deformierter Matrix in Form von Materialerhöhungen und Bruchkanten (C) sind im Vergleich zu den anderen 2-Phasen-Kompositen jedoch weniger markant. Dies vermittelt den Eindruck, dass die Rissfläche für den 2-Phasen-Komposit mit APTES-modifiziertem Böhmit deutlich ebener ist. Zudem erscheint die Mikrofotografie durch den fehlenden Topographiekontrast unscharf. Bei genauer Betrachtung können dennoch eine Vielzahl von runden Materialvertiefungen (D) erkannt werden, die darauf hindeuten, dass auch für den 2-Phasen-Komposit mit APTES-modifiziertem Böhmit ein Ablösen der Partikel von der Matrix stattfindet. Hinsichtlich der Anzahl der von der Matrix abgelösten Partikel ist aufgrund des geringen Topographiekontrasts ein Vergleich mit den anderen Systemen jedoch nicht aussagekräftig. Weiterhin sind keine Indikatoren für Mikrorisse, sowie für ein Ausbeulen und ein Festhalten der Rissfront sichtbar.

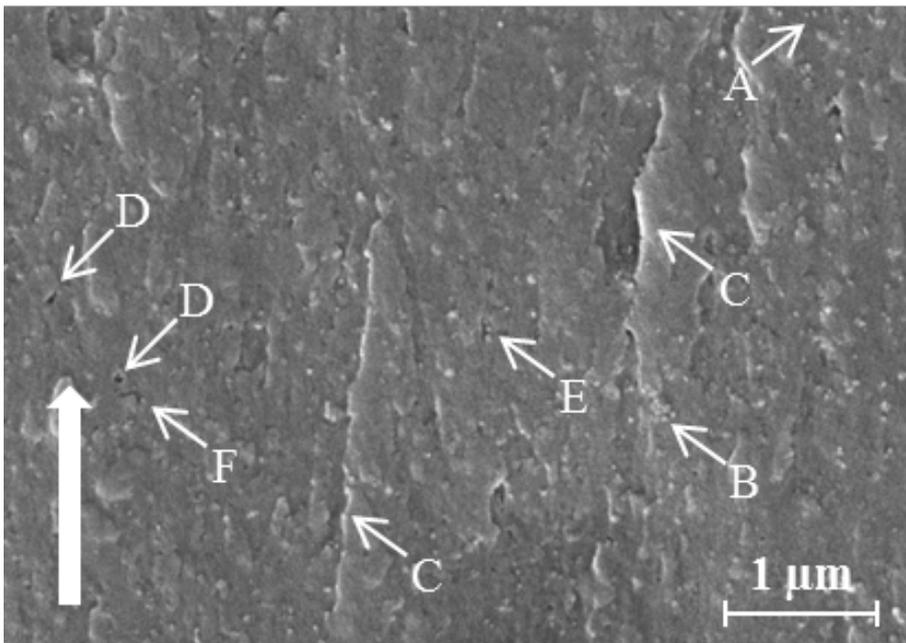


Abbildung 7.15: REM-Aufnahme einer Rissfläche von einem Prüfkörper mit 10 Gew% APTES-modifiziertem Böhmit

Insgesamt sind sich die Rissflächen aller 2-Phasen-Komposite sehr ähnlich. Zusätzlich zu vereinzelt Primärpartikeln sind häufig Agglomerate vorhanden. Weiterhin sind für alle 2-Phasen-Komposite Bereiche plastisch deformierter Matrix zu beobachten, die in Form von deutlichen Materialerhöhungen und Bruchkanten erkennbar sind. Es sind ebenfalls für alle 2-Phasen-Komposite runde Materialvertiefungen vorhanden, deren Konturen und Dimensionen darauf hindeuten, dass an diesen Stellen ein Ablösen von Partikeln bzw. Agglomeraten von der Matrix stattgefunden hat. Dennoch sind leichte Unterschiede erkennbar, die vermutlich aufgrund der variierenden Oberflächenmodifikationen hervorgerufen werden. Im Vergleich zu den 2-Phasen-Kompositen mit reaktiven unmodifiziertem, Milchsäure- und 12-Hydroxystearinsäure-modifizierten Böhmitpartikeln ist für die 2-Phasen-Komposite mit nicht-reaktiven Essigsäure- und Stearinsäure-modifizierten Böhmitpartikeln die Anzahl von abgelösten Partikeln höher. Das erhärtet die Vermutung, dass die nicht-reaktiven Böhmitpartikel eine niedrigere Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion besitzen als die reaktiven Böhmitpartikel, wodurch Partikel und Agglomerate leichter von der Matrix ablösen. Dies wird weiterhin dadurch bekräftigt, dass nur bei den 2-Phasen-Kompositen mit reaktiven Böhmitpartikeln vereinzelt fähnchenähnliche Strukturen zu finden sind, die auf ein Festhalten der Rissfront (Crack-Pinning) hindeuten. Ein Festhalten der Rissfront wird, wie bereits beschrieben, nur von Partikeln oder Agglomeraten ausgelöst, die fest in der Matrix verankert sind und bei einem Riss nicht von der Matrix ablösen. Das impliziert wiederum, dass die reaktiven Böhmitpartikel eine höhere Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion besitzen als die nicht-reaktiven Böhmitpartikel und aufgrund dessen in der Lage sind, ein Festhalten der Rissfront auszulösen.

7.5 Zusammenfassung der Ergebnisse und Fazit bezüglich der Forschungshypothesen

Die Ergebnisse aus den Biegeversuchen zeigen, dass der Biegemodul primär vom Füllstoffgehalt beeinflusst wird. In Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes steigt der Biegemodul im Vergleich zur Referenz um 9 bis 29 Prozent. Im Gegensatz dazu bewirkt die Modifikation der Partikeloberfläche eine wesentlich geringere Änderung des Biegemoduls. Die größte Änderung des Biegemoduls verursacht durch eine Oberflächenmodifikation beträgt 8 Prozent, wenn man die 2-Phasen-Komposite mit APTES-modifiziertem Böhmit bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% mit den 2-Phasen-Kompositen mit unmodifiziertem Böhmit vergleicht. Dabei handelt es sich um einen negativen Effekt, da der Biegemodul aufgrund der APTES-Modifikation herabgesetzt wird. Im Gegensatz dazu besitzen die anderen verwendeten Oberflächenmodifikationen einen deutlich geringeren Effekt auf den Biegemodul. Die Wirkung der APTES-Modifikation ist vermutlich stärker ausgeprägt, da im Vergleich zu den anderen Modifikationen die Oberflächenbelegung der Böhmitpartikel mit APTES deutlich höher ist (siehe Abschnitt 5.4.3). Für die anderen kurz-kettigen Modifikationen (Essig-, Milchsäure und Taurin) sind im Vergleich zu unmodifiziertem Böhmit nahezu keine Änderungen des Biegemoduls sichtbar. Nur die langkettigen Oberflächenmodifikationen (Stearin- und 12-Hydroxystearinsäure) zeigen neben der APTES-Modifikation einen statistisch relevanten Einfluss auf den Biegemodul, der außerhalb der Standardabweichungen liegt. Im Vergleich zu dem System mit unmodifiziertem Böhmit sinkt der Biegemodul bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% für die 2-Phasen-Komposite mit Stearinsäure-modifiziertem Böhmit um circa 3,5 Prozent und für die 2-Phasen-Komposite mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit um circa 5,1 Prozent. Betrachtet man die Biegefestigkeiten der 2-Phasen-Komposite ist festzuhalten, dass diese für alle 2-Phasen-Komposite im Vergleich zur Referenz um 4 bis 12 Prozent ansteigen. Der Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Biegefestigkeit ist minimal und kann aufgrund der sich größtenteils überlappenden Standardabweichungen als nicht-signifikant bezeichnet werden. Gleiches trifft auf den Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf die Biegefestigkeit zu. Einzig die 2-Phasen-Komposite mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit besitzen im Vergleich zu den anderen 2-Phasen-Komposite außerhalb der Standardabweichungen liegende, deutlich reduzierte Biegefestigkeiten.

Im Rahmen der Zugversuche hat sich ebenfalls gezeigt, dass der stärkste Einflussfaktor bezüglich des Zugmoduls der 2-Phasen-Komposite der Füllstoffgehalt ist. Der Zugmodul steigt im Vergleich zur Referenz zwischen 7 und 26 Prozent an. Im Vergleich dazu ist auch für den Zugmodul der Einfluss der Oberflächenmodifikationen wesentlich geringer. Die höchste Differenz im Zugmodul besteht ebenfalls zwischen den 2-Phasen-Kompositen mit unmodifiziertem Böhmit und den 2-Phasen-Kompositen mit APTES-modifiziertem Böhmit bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% und beträgt 6 Prozent. Analog zum Biegemodul handelt es sich dabei um einen negativen Effekt, da der Zugmodul aufgrund der APTES-Modifikation sinkt. Auch für den Zugmodul besitzen die 2-Phasen-Komposite mit den kurz-kettigen Molekülen-modifizierten Böhmitpartikeln

(Essig-, Milchsäure und Taurin) keinen signifikanten Einfluss und lediglich die 2-Phasen-Komposite mit den langkettigen Molekülen-modifizierten Böhmitpartikeln (Stearin- und 12-Hydroxystearinsäure) zeigen neben den 2-Phasen-Kompositen mit APTES-modifiziertem Böhmit eine signifikante Degradation des Zugmoduls, die außerhalb der Standardabweichungen liegt. In den Biegeversuchen hat sich bereits angedeutet, dass die 2-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit im Vergleich zu den anderen 2-Phasen-Kompositen einen leicht höheren Biegemodul besitzen. In den Zugversuchen ist dies noch deutlicher. Für Füllstoffgehalte von 10 und 15 Gew% besitzen die 2-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit im Vergleich zu den 2-Phasen-Kompositen einen im Mittel 4 bis 6 Prozent höheren Zugmodul. Bei der Betrachtung der Zugfestigkeiten fällt auf, dass für nahezu alle 2-Phasen-Komposite die Zugfestigkeiten auf dem Niveau der Referenz liegen. Lediglich für die 2-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem und Taurin-modifiziertem Böhmit erhöht sich die Zugfestigkeit im Vergleich zur Referenz um 1 bis 4 Prozent. Da die Zugfestigkeit mit variierendem Füllstoffgehalt für alle 2-Phasen-Komposite nahezu konstant bleibt, kann der Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Zugfestigkeit als nicht signifikant bezeichnet werden. Der Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die Zugfestigkeit ist mit einer maximalen Differenz von 5,7 MPa ebenfalls als sehr gering einzustufen. Bezüglich der Bruchdehnungen unter Zuglast ist festzuhalten, dass durch die zum Teil sehr hohen Standardabweichungen starke Überlappungen der Ergebnisse entstehen. Betrachtet man nur die Mittelwerte ist zu beobachten, dass die Bruchdehnungen der 2-Phasen-Komposite im Vergleich zur Referenz um 3 bis 25 Prozent abnehmen. Dabei nehmen die Bruchdehnungen der meisten 2-Phasen-Komposite mit steigendem Füllstoffgehalt ab. Es kann von einer Versprödung mit steigendem Füllstoffgehalt gesprochen werden. Aufgrund der hohen Standardabweichungen muss jedoch festgehalten werden, dass bezüglich des Einflusses der Oberflächenmodifikation auf die Bruchdehnung unter Zuglast keine belastbaren Aussagen getroffen werden können.

Die Rissversuche haben gezeigt, dass eine Modifikation der Matrix mit anorganischen Partikeln einen wesentlich stärkeren Einfluss auf die Risseigenschaften als auf die Biege- und Zugeigenschaften der Matrix besitzt. Mit im Vergleich zur Referenz 43 bis 130 Prozent erhöhten kritischen Energiefreisetzungsraten ist der Einfluss der Böhmitpartikel auf die Risszähigkeit um mehr als das Vierfache höher als der Einfluss der Böhmitpartikel auf Biege- und Zugmodul. Der primäre Einflussfaktor ist ebenfalls der Füllstoffgehalt. Mit steigendem Füllstoffgehalt nimmt die Risszähigkeit stark zu. Im Gegensatz dazu ist aufgrund der sich überlappenden Standardabweichungen festzuhalten, dass die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächenmodifikationen keinen signifikanten Einfluss auf die kritische Energiefreisetzungsraten besitzen. Bei einer Betrachtung der Rissoberflächen mit einem Rasterelektronenmikroskop ist jedoch zu beobachten, dass nicht-reaktive Böhmitpartikel bzw. Agglomerate (mit Essig- und Stearinsäure-modifiziertes Böhmit) aufgrund einer reduzierten Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion eher dazu neigen, von der Matrix abzulösen als reaktive Böhmitpartikel (unmodifiziertes Böhmit, mit Milch- und 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertes Böhmit). Im Gegensatz dazu sind für die reaktiven Böhmitpartikel Indikatoren vorhanden, die darauf hindeuten, dass diese größere, fest in der Matrix verankerte Agglomerate bilden, die in der Lage sind die Rissfront festzuhalten.

Insgesamt kristallisiert sich heraus, dass der Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die mechanischen Eigenschaften der 2-Phasen-Komposite nicht sehr groß ist. Eine statistische Relevanz ist lediglich für den Modul der 2-Phasen-Komposite zu erkennen. Die mechanischen Eigenschaften der 2-Phasen-Komposite werden primär durch den Füllstoffgehalt bestimmt. Damit ist **Hypothese 1**, die besagt, dass die mechanischen Eigenschaften der Matrix durch eine Oberflächenmodifikation der Böhmitpartikel verbessert werden können, auch nur für Biege- und Zugmodul bedingt zutreffend. Für die Festigkeit, Bruchdehnung und Risszähigkeit der untersuchten 2-Phasen-Komposite trifft **Hypothese 1** jedoch nicht zu. Da sich insbesondere für die 2-Phasen-Komposite mit den langkettigen Oberflächenmodifikationen und APTES, Unterschiede zu den 2-Phasen-Kompositen mit unmodifiziertem Böhmit zeigen, ist das ein Indikator für die Richtigkeit von **Hypothese 2**. Diese besagt, dass der Effekt der Oberflächenmodifikation vor allem von ihrer Kettenlänge und Reaktivität abhängig ist.

Abbildung 7.16 zeigt eine Zusammenfassung der ermittelten mechanischen Kennwerte für die untersuchten 2-Phasen-Komposite bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew%. Im Vergleich zur ungefüllten Referenz steigen Biege- und Zugmodul um bis zu 18 % an. Die maximalen Biegefestigkeiten steigen um bis zu 10 % an, wohingegen die maximalen Zugfestigkeiten nahezu auf dem Niveau der ungefüllten Referenz bleiben. Die maximalen Zugdehnungen sinken für alle untersuchten 2-Phasen-Komposite um bis zu 18 %. Am deutlichsten ist der Einfluss der Böhmitpartikel auf die Risszähigkeit (G_{IC}), die im Vergleich zur ungefüllten Referenz um bis zu 97 % ansteigt.

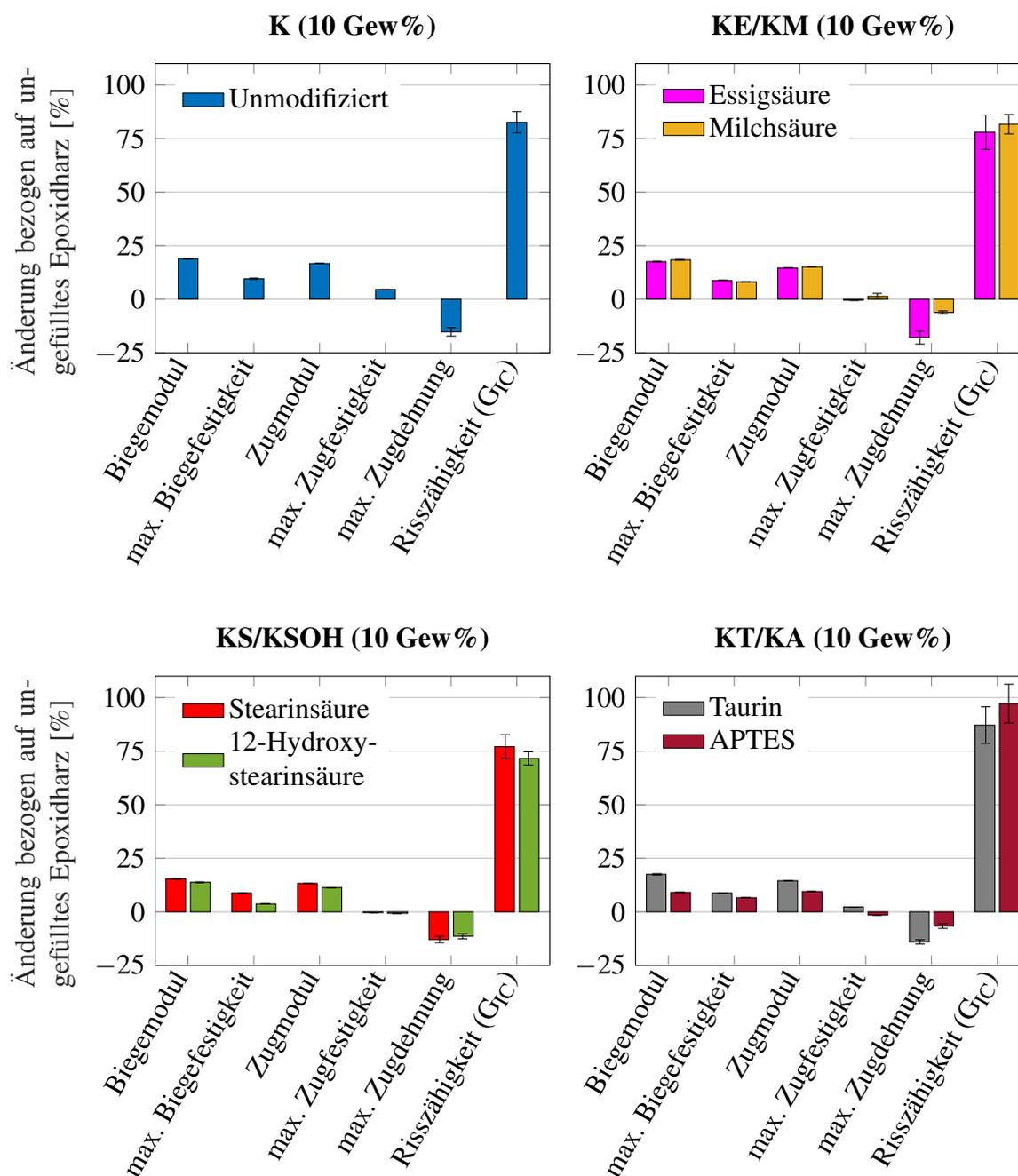


Abbildung 7.16: Prozentuale Änderung mechanischer Kennwerte der partikelgefüllten 2-Phasen-Komposite bezogen auf das ungefüllte Epoxidharzsystem bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% für: K - unmodifiziertes Böhmit, KE - Essigsäure-modifiziertes Böhmit, KM - Milchsäure-modifiziertes Böhmit, KS - Stearinsäure-modifiziertes Böhmit, KSOH - 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertes Böhmit, KT - Taurin-modifiziertes Böhmit und KA - APTES-modifiziertes Böhmit

8 Wirkung der Partikel-Matrix-Grenzfläche im 3-Phasen-Komposit

Um **Hypothese 3** sowie die **Basishypothese** zu validieren, werden in diesem Kapitel die mechanischen Eigenschaften der 3-Phasen-Komposite hinsichtlich des Einflusses der Partikel-Matrix-Grenzfläche untersucht. Neben gleichen Größenverteilungen und Belegungsgraden der Partikel mit Modifikatormolekülen (siehe Abschnitt 6.1.4 und Abschnitt 5.4.3), sollten die untersuchten 3-Phasen-Komposite ebenfalls einen gleichen Faservolumengehalt besitzen, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können. Die in Abschnitt 6.4 aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die Faservolumenanteile für die untersuchten 3-Phasen-Komposite annähernd gleich sind. Aufgrund dessen kann davon ausgegangen werden, dass die untersuchten 3-Phasen-Komposite eine gute Vergleichbarkeit besitzen. Da Delaminationen einen signifikanten Einfluss auf das Schlagzähigkeitsverhalten von Faserverbunden besitzen und eine besondere Form von Matrixrissen infolge von Schlaglasten darstellen, werden neben den Versuchen zur Ermittlung der Restdruckfestigkeiten nach Schlagbelastung die interlaminaren Risszähigkeiten der 3-Phasen-Komposite bestimmt. In Abhängigkeit der Prozessierbarkeit der verwendeten Suspensionen (siehe Abschnitt 6.2.1) werden 3-Phasen-Komposite mit Füllstoffgehalten zwischen 5 und 10 Gew% untersucht. Einzig für die 3-Phasen-Komposite mit Stearinsäure-modifiziertem Böhmit wird aufgrund der guten Prozessierbarkeit auch ein Füllstoffgehalt von 15 Gew% realisiert. Die in diesem Kapitel angegebenen Füllstoffgehalte beziehen sich auf den Matrixanteil der 3-Phasen-Komposite. Analog zu den 2-Phasen-Kompositen werden die Versuche bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % durchgeführt.

8.1 Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die interlaminare Risszähigkeit der 3-Phasen-Komposite

Da es sich bei Delaminationen um Risse zwischen den Faserlagen handelt, kann davon ausgegangen werden, dass die interlaminare Risszähigkeit von Faserverbunden in Bezug auf deren Schlagzähigkeitsverhalten eine große Bedeutung besitzt. Tatsächlich schlussfolgern Chang et al. [34] auf der Grundlage ihrer Untersuchungen sogar, dass die Initiierung einer Delamination dem interlaminaren Rissvorgang Mode I entspricht. Da die Ergebnisse aus Abschnitt 7.3 jedoch gezeigt haben, dass für die untersuchten Systeme die Oberflächenmodifikation der Partikel keinen signifikanten Einfluss auf die Risszähigkeit der Matrix besitzt, muss davon ausgegangen werden, dass die Partikel-Matrix-Grenzfläche

ebenfalls nur einen geringen Einfluss auf die interlaminare Risszähigkeit besitzt.

Die Versuche zur Ermittlung der interlaminaren Risszähigkeit (Mode I) werden im Rahmen dieser Arbeit nach der Airbus-Test-Methode AIM 1.0005 durchgeführt. Das betrifft insbesondere die Probengeometrie, die in der Test-Methode mit den Abmessungen $250 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$ definiert ist. Um eine Probendicke von 3 mm zu erhalten, muss mit dem verwendeten Faserhalbzeug ein Lagenaufbau mit 12 Lagen realisiert werden (unidirektionaler Lagenaufbau). Weiterhin wird bei der Fertigung der Proben eine Trennfolie zwischen die mittleren Faserlagen eingebracht, um einen definierten Startriss zu erhalten. Für eine statistische Absicherung werden je Prüfsatz 10 Probekörper verwendet. Die Versuche zur Ermittlung der interlaminaren Risszähigkeit werden auf einer Unversalprüfmaschine (Z005) bei einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min durchgeführt.

Die interlaminare Risszähigkeit von Faserverbunden wird konventionell anhand der interlaminaren Risszähigkeitsenergie ermittelt. Die Risszähigkeitsenergie bildet das Äquivalent zur kritischen Energiefreisetzungsrate der 2-Phasen-Komposite. Weiterhin besitzt die Risszähigkeitsenergie die gleiche Maßeinheit wie die kritische Energiefreisetzungsrate, wodurch die beiden Kennwerte sehr gut miteinander verglichen werden können. In Abbildung 8.1 ist der Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation auf die interlaminare Risszähigkeitsenergie der 3-Phasen-Komposite dargestellt. Zunächst sei erwähnt, dass aufgrund der schlechten Prozessierbarkeit des Kompositgemisches mit Taurin-modifiziertem Böhmit für die 3-Phasen-Komposite mit Taurin-modifiziertem Böhmit lediglich Ergebnisse für Füllstoffgehalte von 5 Gew% vorhanden sind. Im Gegensatz dazu sind für die 3-Phasen-Komposite mit APTES, aufgrund der begrenzt zur Verfügung stehenden Menge an mit APTES-modifizierten Böhmitpartikeln, lediglich Ergebnisse für einen Füllstoffgehalt von 10 Gew% vorhanden. Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass für alle untersuchten 3-Phasen-Komposite die interlaminare Risszähigkeitsenergie mit zunehmendem Füllstoffgehalt ansteigt. Eine Ausnahme bilden die 3-Phasen-Komposite mit Essigsäure-modifiziertem Böhmit. Für diese 3-Phasen-Komposite bleibt die interlaminare Risszähigkeitsenergie mit steigendem Füllstoffgehalt nahezu konstant. Da es sich bei Essigsäure um ein nicht-reaktives Molekül handelt und im Gegensatz dazu für das ebenfalls nicht-reaktive Stearinsäure-Molekül dieses Verhalten nicht beobachtet werden kann, ist die Oberflächenmodifikation als Grund für die gleichbleibende interlaminare Risszähigkeitsenergie mit zunehmendem Füllstoffgehalt auszuschließen. Vielmehr ist davon auszugehen, dass es sich dabei um ein Messartefakt handelt. Weiterhin zeigen die Ergebnisse für die 3-Phasen-Komposite mit Stearinsäure-modifiziertem Böhmit, dass die Zunahme der interlaminaren Risszähigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt abflacht. Im Gegensatz zu den 2-Phasen-Kompositen kann daher nicht von einem linearen Anstieg der Risszähigkeit mit zunehmendem Füllstoffgehalt gesprochen werden. Im Vergleich zur Referenz steigt die interlaminare Risszähigkeit für die untersuchten Systeme um 21 bis 141 J/m^2 an. Das entspricht einem Anstieg von 6 bis 41 Prozent. Somit ist der prozentuale Anstieg der Risszähigkeit der 3-Phasen-Komposite um mehr als das Dreifache niedriger als der prozentuale Anstieg der Risszähigkeit der 2-Phasen-Komposite (43 bis 130 Prozent). Das lässt sich auf den mehr als das Dreifache höheren Referenzwert der interlaminaren Risszähigkeitsenergie im Vergleich zu dem Referenzwert der kritischen

Energiefreisetzungsraten zurückführen. Betrachtet man die absoluten Werte, ist der Anstieg der interlaminaren Risszähigkeitsenergie der 3-Phasen-Komposite nahezu identisch mit dem Anstieg der kritischen Energiefreisetzungsraten der 2-Phasen-Komposite, der für diese im Vergleich zur Referenz zwischen 47 bis 142 J/m² beträgt. Die verbesserte Risszähigkeit der Matrix lässt sich demnach in einem nahezu identischen Ausmaß auf den Faserverbund übertragen.

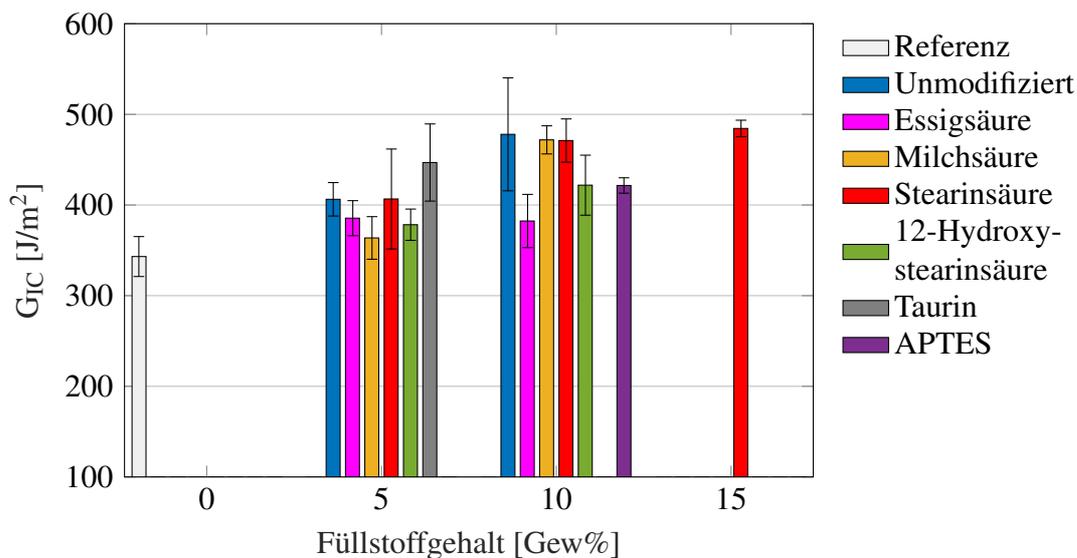


Abbildung 8.1: Interlaminare Energiefreisetzungsraten der 3-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation

Betrachtet man den Einfluss der Oberflächenmodifikation muss zunächst festgehalten werden, dass sich auch für die interlaminare Risszähigkeitsenergie aufgrund der hohen Standardabweichungen die Ergebnisse stark überschneiden. Weiterhin zeichnen sich keine klaren Trends ab. So ist beispielsweise bei einem Füllstoffgehalt von 5 Gew% die interlaminare Risszähigkeitsenergie für die 3-Phasen-Komposite mit Milchsäure-modifiziertem Böhmit am niedrigsten, wohingegen diese bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% mit am höchsten ist. Eine weitere Auffälligkeit besteht darin, dass die mittlere interlaminare Risszähigkeitsenergie für die 3-Phasen-Komposite mit Taurin-modifiziertem Böhmit bei einem Füllstoffgehalt von 5 Gew% im Vergleich zu den anderen 3-Phasen-Komposite um 41 bis 83 J/m² höher ist. Das steht im Widerspruch zu den Ergebnissen in Abschnitt 7.3, die gezeigt haben, dass die kritische Energiefreisetzungsraten für die 2-Phasen-Komposite mit Taurin-modifiziertem Böhmit kaum von den Ergebnissen der anderen 2-Phasen-Komposite abweicht. Bezieht man mit ein, dass der Belegungsgrad mit Modifikatormolekülen für die Taurin-modifizierten Böhmitpartikel nur sehr gering ist (siehe Abschnitt 5.4.3), ist es unerwartet, dass sich ein solcher Unterschied ergibt. Es muss davon ausgegangen werden, dass dieser Unterschied auf der Ungenauigkeit der Messmethode beruht. Bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% sind die interlaminaren Risszähigkeitsenergien für die 3-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem, Milchsäure- und Stearinsäure-modifiziertem Böhmit nahezu identisch. Im Vergleich zu diesen 3-Phasen-

Kompositen besitzen die 3-Phasen-Komposite mit 12-Hydroxystearinsäure- und APTES-modifiziertem Böhmit eine um circa 50 J/m^2 niedrigere interlaminare Risszähigkeitsenergie. Für die 3-Phasen-Komposite mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit entspricht das den Erwartungen, da die 2-Phasen-Komposite mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit ebenfalls die niedrigsten kritischen Energiefreisetzungsraten besitzen. Für die 3-Phasen-Komposite mit APTES-modifiziertem Böhmit stehen die Ergebnisse jedoch im Widerspruch zu denen aus Abschnitt 7.3. Im 2-Phasen-Komposit bewirkt die APTES-Modifikation aufgrund der im Vergleich zu den anderen untersuchten Böhmitpartikeln niedrigeren Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion eine Abnahme von Steifigkeit und Festigkeit, wodurch wiederum die kritische Energiefreisetzungsraten höhere Werte annimmt. Daher sollte erwartungsgemäß auch die interlaminare Risszähigkeit der 3-Phasen-Komposite mit APTES-modifiziertem Böhmit am höchsten sein. Demnach ist auch für das System mit APTES davon auszugehen, dass die geringere interlaminare Risszähigkeit auf die Ungenauigkeit der Messmethode zurückzuführen ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für die untersuchten 3-Phasen-Komposite kein eindeutiger Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf die interlaminaren Risszähigkeitsenergien vorhanden ist. Zudem bestehen teilweise Widersprüche im Vergleich zu den gemessenen Risszähigkeiten der 2-Phasen-Komposite. An dieser Stelle sei jedoch erwähnt, dass die vorhandenen Widersprüche keine statistische Relevanz besitzen, da sich die Ergebnisse aufgrund der hohen Standardabweichungen stark überschneiden. Unter Einbeziehung der in diesem Abschnitt und der in Abschnitt 7.3 aufgeführten Ergebnisse hat sich gezeigt, dass sich Rissversuche aufgrund der hohen Ungenauigkeiten nicht eignen, um den Effekt der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die mechanischen Eigenschaften von 2-Phasen- und 3-Phasen-Kompositen zu charakterisieren.

8.2 Partikelinduzierte Schädigungsmechanismen in 3-Phasen-Kompositen

In Abschnitt 7.4 sind bereits Untersuchungen der Rissflächen von 2-Phasen-Kompositen hinsichtlich des Einflusses der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf die partikelinduzierten Schädigungsmechanismen aufgeführt. Dieser Abschnitt thematisiert die Frage, ob die in den 2-Phasen-Kompositen wirksamen partikelinduzierten Schädigungsmechanismen auch in den 3-Phasen-Kompositen wiedergefunden werden können. Zu diesem Zweck wird exemplarisch die Rissfläche eines 3-Phasen-Komposit-Prüfkörpers mit 10 Gew% unmodifiziertem Böhmit (siehe Abbildung 8.2) mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops untersucht. Für nähere Informationen zur Vorgehensweise sei an dieser Stelle nochmals auf Abschnitt 7.4 verwiesen.

Analog zu den in Abschnitt 7.4 aufgeführten REM-Aufnahmen zeigen die Pfeile in den linken unteren Ecken der Abbildungen die Rissrichtung an. Zunächst ist in Abbildung 8.2 links zu erkennen, dass der Riss in Faserrichtung orientiert ist. Abbildung 8.2 rechts zeigt einen stark vergrößerten Ausschnitt (entspricht dem markierten Bereich in Abbildung 8.2 links) eines matrixreichen Bereichs der Rissfläche. Es ist zu erkennen, dass analog zu

den 2-Phasen-Kompositen sowohl vereinzelte Böhmitpartikel (A) als auch Agglomerate (B) vorliegen. Weiterhin sind plastisch deformierte Bereiche der Matrix und deutliche Bruchkanten (C) vorhanden, wie sie auch auf den Abbildungen der Rissflächen der 2-Phasen-Komposite gefunden werden können. Es sind zudem auch in der Rissfläche der 3-Phasen-Komposite runde Materialvertiefungen (D) zu finden, die auf ein Ablösen der Partikel von der Matrix hindeuten. Feine Furchen in der Rissoberfläche (E) implizieren zudem, dass Mikrorisse vorhanden sind. Insgesamt ähnelt der in Abbildung 8.2 rechts gezeigte, matrixreiche Bereich stark den Rissflächen der 2-Phasen-Komposite. Somit kann festgehalten werden, dass die partikelinduzierten Schädigungsmechanismen gleichermaßen in den 2-Phasen- und 3-Phasen-Kompositen wirksam sind. Es kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass die Rissflächen auch für die hier nicht aufgeführten 3-Phasen-Komposite stark den Rissflächen der 2-Phasen-Komposite ähneln. Daher wird von einer Untersuchung der Rissflächen der hier nicht aufgeführten 3-Phasen-Komposite abgesehen und auf die in Abschnitt 7.4 aufgeführten Untersuchungen verwiesen.

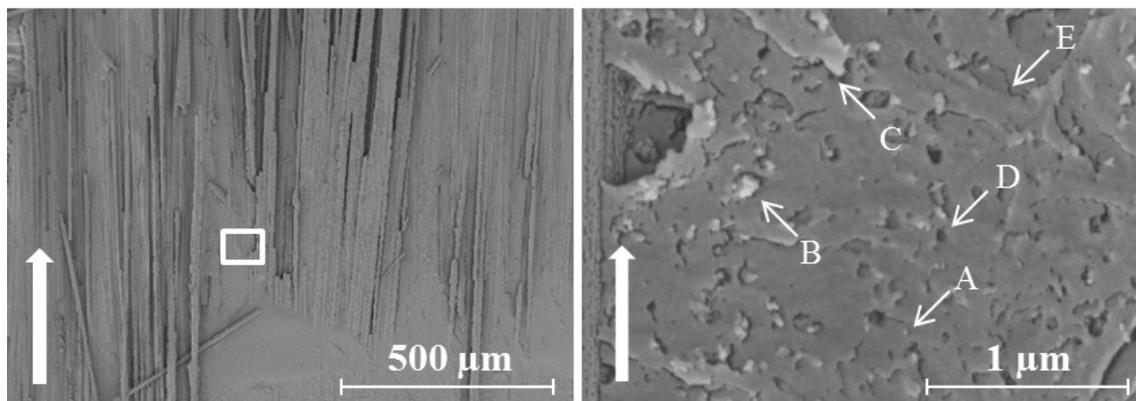


Abbildung 8.2: REM-Aufnahme von einem Prüfkörper mit 10 Gew% unmodifiziertem Böhmit. **links** 180-fache Vergrößerung, **rechts** 80.000-fache Vergrößerung (Detailbild, entspricht dem in der linken Abbildung markierten Bereich)

8.3 Einfluss der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf das Schlagzähigkeitsverhalten der 3-Phasen-Komposite

Die Versuche zur Ermittlung des Schlagzähigkeitsverhaltens der 3-Phasen-Komposite unterteilen sich in zwei Abschnitte. Zunächst werden die Prüfkörper mittels einer Schlaglast geschädigt und anschließend werden die geschädigten Prüfkörper in einem Druckversuch geprüft. Die vorangegangenen Versuche zeigen, dass mithilfe der verwendeten Böhmitpartikel insbesondere die Steifigkeit und die Risszähigkeit der Matrix signifikant verbessert werden kann. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sich auch das Schlagzähigkeitsverhalten der untersuchten 3-Phasen-Komposite stark verbessert. Der primäre Einflussfaktor auf die in den vorangegangenen Abschnitten untersuchten mechanischen Eigenschaften ist der Füllstoffgehalt. Im Vergleich zum Füllstoffgehalt ist der Einfluss

der verwendeten Oberflächenmodifikationen gering ausgeprägt. Aufgrund dessen liegt die Vermutung nahe, dass der primäre Einflussfaktor auf das Schlagzähigkeitsverhalten der 3-Phasen-Komposite ebenfalls der Füllstoffgehalt ist, wohingegen der Einfluss der Oberflächenmodifikation nur gering ausgeprägt sein wird. Das Schlagzähigkeitsverhalten der 3-Phasen-Komposite wird im Rahmen dieser Arbeit nach der Airbus-Test-Methode AITM 1.0010 mit Versuchen zur Ermittlung der Restdruckfestigkeit nach einer Schlagbelastung (CAI) untersucht. Zur Realisierung der Versuche werden Probekörper mit den Abmessungen $150 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$ verwendet. Um eine Probendicke von mindestens 4 mm zu erhalten, wird ein symmetrischer Lagenaufbau mit 16 Lagen realisiert. Da für die Herstellung der Probekörper aufgrund ihrer Abmessungen sehr viel Material benötigt wird, werden entgegen der Airbus-Test-Methode im Rahmen dieser Arbeit nur 6 Prüfkörper je Prüfsatz verwendet. Von diesen 6 Prüfkörpern wird je ein Prüfkörper mit einer Schlaglast von 10, 20 und 40 J geschädigt und 3 Prüfkörper werden mit einer Schlaglast von 30 J geschädigt. Untersuchungen mit APTES-modifiziertem Böhmit entfallen aufgrund des hohen Materialaufwands. Weiterhin werden für einen Füllstoffgehalt von 10 Gew% nur 3-Phasen-Komposite mit Essig-, Milch- und Stearinsäure-modifiziertem Böhmit untersucht, wohingegen für einen Füllstoffgehalt von 15 Gew% aufgrund der Prozessierbarkeit nur Versuche mit Stearinsäure-modifizierten Böhmitpartikeln durchgeführt werden.

8.3.1 Schadensflächen nach Schlagbelastung

Die Schädigung der Prüfkörper erfolgt bei niedriger Geschwindigkeit ($< 5 \text{ m/s}$) und wird mittels einer Fallbolzenanlage (Zwick Amsler HIT600F) realisiert. Anschließend werden die Schadensflächen der geschädigten Prüfkörper im Ultraschallverfahren ermittelt. Abbildung 8.3 zeigt die ermittelten Schadensflächen in Abhängigkeit der Oberflächenmodifikation und der Schlagenergie für die Füllstoffgehalte 5, 10 und 15 Gew%. Zunächst lässt sich festhalten, dass die Schadensflächen für die untersuchten 3-Phasen-Komposite im Vergleich zur Referenz bei allen Schlagenergien niedriger sind. Die Differenz der Schadensflächen beträgt zwischen 6 und 26 cm^2 . Das entspricht bezogen auf die Referenz einer Reduktion der Schadensfläche um 56 bis 67 Prozent. Mit steigender Schlagenergie nehmen die Schadensflächen um 9 bis 27 cm^2 zu. Weiterhin lässt sich festhalten, dass die Schadensflächen mit steigender Schlagenergie zwischen 10 und 30 J nahezu linear zunehmen. Das wird durch Korrelationskoeffizienten zwischen 0,94 und 0,99 impliziert. Ab einer Schlagenergie von 30 J flacht der Anstieg der Schadensfläche mit steigender Schlagenergie leicht ab. Dies lässt sich auch daran erkennen, dass die Korrelationskoeffizienten für Schlagenergien zwischen 10 und 40 J nur noch zwischen 0,86 und 0,99 liegen. Betrachtet man die Ergebnisse bei den verschiedenen Füllstoffgehalten, kann festgehalten werden, dass die Schadensfläche für die untersuchten 3-Phasen-Komposite mit zunehmendem Füllstoffgehalt abnimmt. Jedoch gilt das anscheinend nicht für niedrige Schlagenergien, denn für eine Schlagenergie von 10 J verändern sich die gemessenen Schadensfläche mit zunehmenden Füllstoffgehalt nur geringfügig. Ab einer Schlagenergie von 20 J ist jedoch deutlich zu erkennen, dass die Schadensfläche mit zunehmenden Füllstoffgehalt abnimmt. Schaut man sich die statistisch abgesicherten Ergebnisse für die 3-Phasen-Komposite mit Stearinsäure-modifiziertem Böhmit bei einer Schlagenergie von 30 J an, kann man festhalten, dass die Schadensfläche mit steigendem Füllstoffgehalt na-

hezu linear abnimmt, was durch einen Korrelationskoeffizienten von 0,98 impliziert wird.

Weiterhin fällt bei einer Betrachtung der Schadensflächen bei einem Füllstoffgehalt von 5 Gew% auf, dass für die untersuchten 3-Phasen-Komposite bei niedrigen Schlagenergien von 10 und 20 J nahezu kein Unterschied der Ergebnisse vorhanden ist. Erst ab einer Schlagenergie von 30 J zeichnen sich leichte Unterschiede ab. Bei dieser Schlagenergie besitzen die 3-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit die niedrigsten Schadensflächen. Diese sind im Vergleich zu den anderen 3-Phasen-Komposite um bis zu 10 cm² niedriger. Dieser Unterschied kann als signifikant bezeichnet werden, da dieser außerhalb der Standardabweichung der anderen 3-Phasen-Komposite liegt. Die verringerten Schadensflächen für die 3-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit lassen sich vermutlich darauf zurückführen, dass die 2-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit die höchsten Biege- und Zugmoduln, sowie die höchsten Zugfestigkeiten besitzen. Für die restlichen 3-Phasen-Komposite zeichnen sich aufgrund der sich nahezu komplett überschneidenden Standardabweichungen keinen klaren Trends ab. So sind beispielsweise die Ergebnisse für die 3-Phasen-Komposite mit Milch- und Stearinsäure-modifiziertem Böhmit nahezu identisch. Einzig die 3-Phasen-Komposite mit Essigsäure-modifiziertem Böhmit besitzen bei einem Füllstoffgehalt von 5 Gew% und einer Schlagenergie von 30 J im Vergleich zu den anderen 3-Phasen-Kompositen im Mittel deutlich höhere Schadensflächen. Dieser Unterschied verliert jedoch an Bedeutung, da sich die Schadensflächen für die 3-Phasen-Komposite mit Essigsäure-modifiziertem Böhmit bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% wiederum kaum von den Schadensflächen der anderen 3-Phasen-Komposite unterscheiden. Insgesamt muss festgehalten werden, dass die untersuchten Oberflächenmodifikationen nur einen geringen Einfluss auf die Schadensflächen der 3-Phasen-Komposite nach einer Schlagbelastung besitzen. Dennoch wird anhand der Ergebnisse deutlich, dass sich die verbesserten mechanischen Eigenschaften der Matrix auf den Faserverbund übertragen lassen.

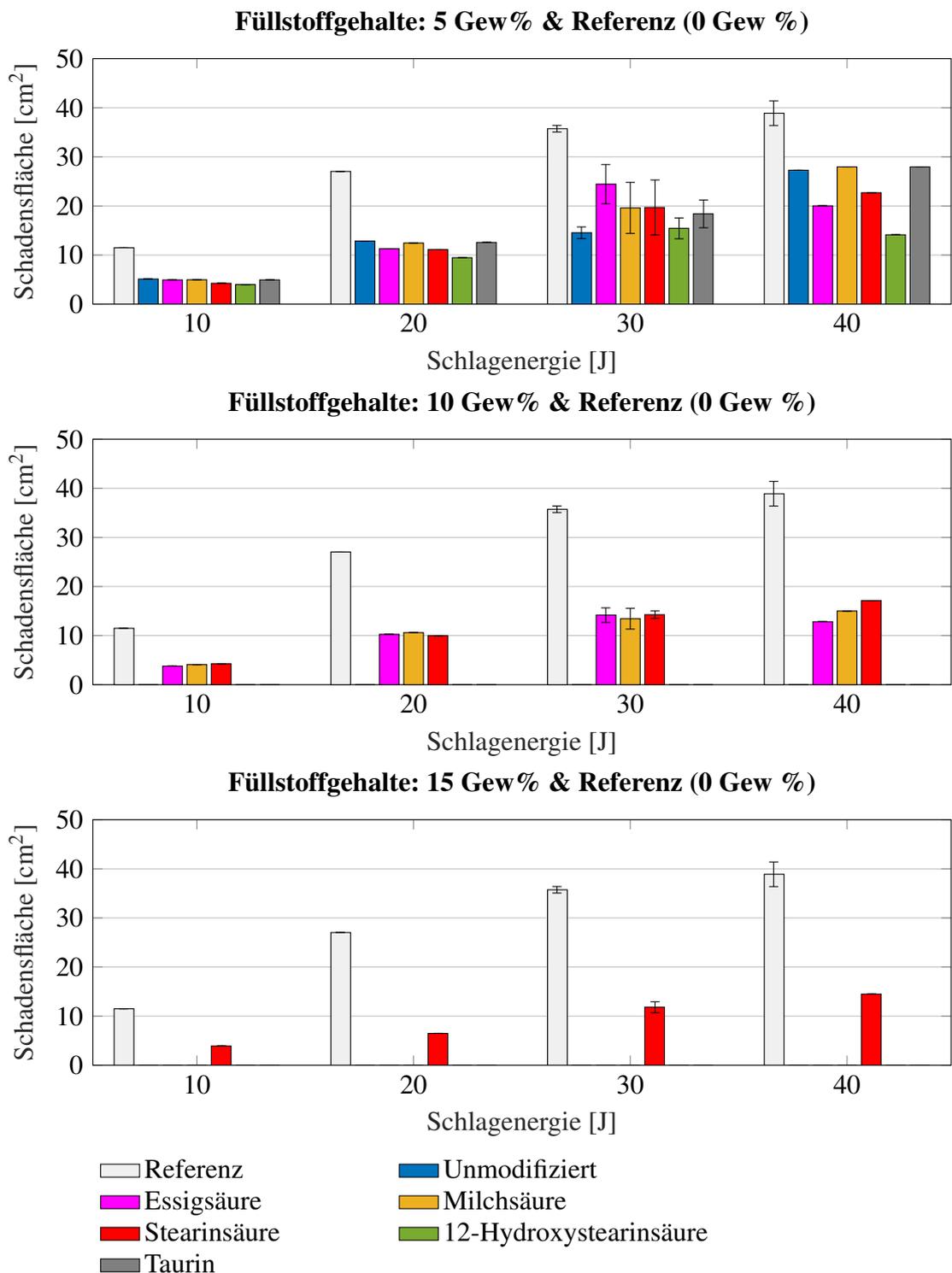


Abbildung 8.3: Schadensflächen der 3-Phasen-Komposite für die Füllstoffgehalte 5, 10 und 15 Gew% in Abhängigkeit der Schlagenergie und der Oberflächenmodifikation

8.3.2 Restdruckfestigkeiten nach Schlagbelastung

Zur Ermittlung der Restdruckfestigkeiten nach der Airbus-Test-Methode AITM 1.0010 werden die vorgeschädigten Prüfkörper in einer speziellen Druckvorrichtung geprüft. Mithilfe dieser Vorrichtung werden die Prüfkörper an allen vier Seiten geführt, wodurch eine ausknickfreie Belastung der Prüfkörper sichergestellt wird. Aufgrund der Abmessungen der Prüfkörper sind hohe Kräfte zu erwarten (>100 kN). Daher werden die Druckversuche auf einer Universalprüfmaschine (Zwick 1484) mit einem 250 kN Kraftaufnehmer durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt 0,5 mm/min. In Abbildung 8.4 sind die ermittelten Restdruckfestigkeiten in Abhängigkeit der Oberflächenmodifikation und der Schlagenergie für die Füllstoffgehalte 5, 10 und 15 Gew% aufgeführt. Im Vergleich zur Referenz sind die Restdruckfestigkeiten für alle untersuchten 3-Phasen-Komposite höher. Die Differenz der Restdruckfestigkeiten liegt zwischen 9 und 80 MPa, was bezogen auf die Referenz einer Erhöhung der Restdruckfestigkeit um 6 bis 51 Prozent entspricht. Mit steigender Schlagenergie sinken die Restdruckfestigkeiten um 98 bis 155 MPa, was sich auf die mit zunehmender Schlagenergie steigenden Schadensflächen zurückführen lässt. Analog zur Schadensfläche kann die Relation zwischen Restdruckfestigkeit und Schlagenergie in einem Bereich zwischen 10 und 30 J als nahezu linear bezeichnet werden, was anhand von Korrelationskoeffizienten zwischen 0,96 und 0,99 bekräftigt wird. Zudem flacht die Abnahme der Restdruckfestigkeiten ab einer Schlagenergie von 30 J ab. Die Korrelationskoeffizienten liegen nur noch zwischen 0,89 und 0,99. Das entspricht den Erwartungen, da auch der Anstieg der Schadensflächen ab einer Schlagenergie von 30 J abflacht. Weiterhin nimmt die Restdruckfestigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt zu, was vor allem bei höheren Schlagenergien deutlich wird. Anhand der statistisch abgesicherten Ergebnisse für die 3-Phasen-Komposite mit Stearinsäure-modifiziertem Böhmit bei Schlagenergien von 30 J kann zudem festgehalten werden, dass auch die Restdruckfestigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt nahezu linear zunimmt, was durch einen Korrelationskoeffizienten von 0,99 bekräftigt wird.

Betrachtet man den Einfluss der Oberflächenmodifikationen kann festgehalten werden, dass diese nur einen geringen Einfluss auf die Restdruckfestigkeiten besitzen. Analog zu den Schadensflächen ist für die Restdruckfestigkeiten bei niedrigen Schlagenergien nahezu kein Unterschied in den Ergebnissen festzustellen. Einzig für die 3-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit bei einem Füllstoffgehalt von 5 Gew% und einer Schlagenergie von 30 J ist ein statistisch relevanter Unterschied vorhanden. Für diese 3-Phasen-Komposite ist die Restdruckfestigkeit im Vergleich zu den anderen 3-Phasen-Kompositen um bis zu 23 MPa höher, was analog zu den Schadensflächen auf die besseren mechanischen Eigenschaften der 2-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit (siehe Kapitel 7) zurückgeführt werden kann. Die Ergebnisse für die 3-Phasen-Komposite mit oberflächenmodifizierten Böhmitpartikeln überschneiden sich bei einer Schlagenergie von 30 J sowohl bei einem Füllstoffgehalt von 5 Gew% als auch bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% nahezu komplett. Auch für die Ergebnisse bei Schlagenergien von 10, 20 und 40 J sind insbesondere für die 3-Phasen-Komposite mit einem Füllstoffgehalt von 10 Gew% keine relevanten Unterschiede der Restdruckfestigkeiten zwischen den untersuchten 3-Phasen-Kompositen zu erkennen.

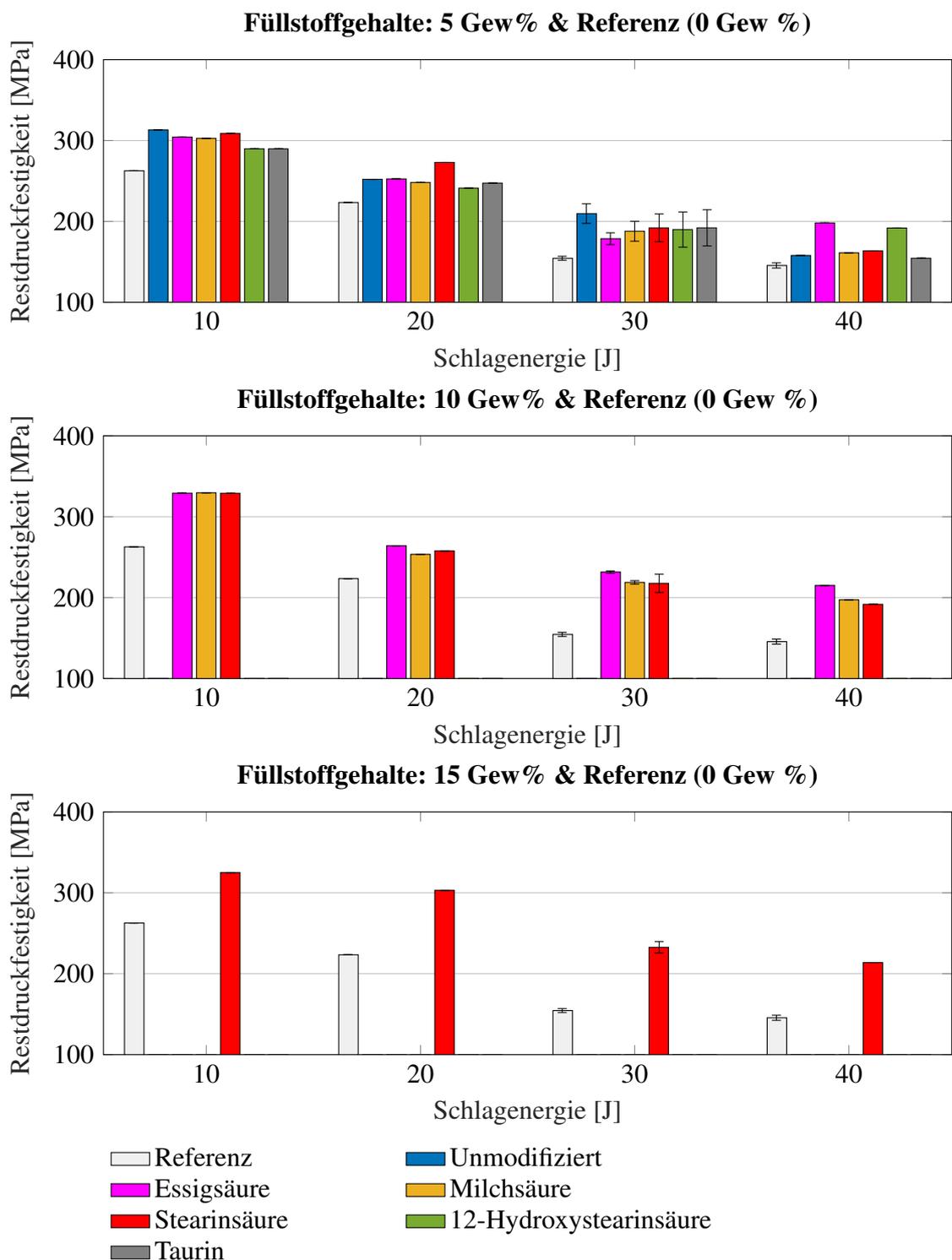


Abbildung 8.4: Restdruckfestigkeit (CAI) der 3-Phasen-Komposite für die Füllstoffgehalte 5, 10 und 15 Gew% in Abhängigkeit der Schlagenergie und der Oberflächenmodifikation

8.4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Fazit bezüglich der Forschungshypothesen

Die Ergebnisse aus den Versuchen zur Ermittlung der interlaminaren Risszähigkeit zeigen, dass diese für die untersuchten 3-Phasen-Komposite primär vom Füllstoffgehalt der Partikel beeinflusst wird. Mit steigendem Füllstoffgehalt nimmt die interlaminare Risszähigkeit um 21 bis 141 J/m² zu, was nahezu dem Anstieg der kritischen Energiefreisetzungsrate der 2-Phasen-Komposite entspricht (47 bis 142 J/m²). Im Gegensatz dazu kann aufgrund der sich stark überschneidenden Standardabweichungen für die untersuchten 3-Phasen-Komposite kein eindeutiger Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf die interlaminaren Risszähigkeiten nachgewiesen werden. Weiterhin deutet die elektronenmikroskopische Untersuchung der Rissfläche eines 3-Phasen-Komposites mit 10 Gew% unmodifiziertem Böhmit darauf hin, dass die in den 2-Phasen-Kompositen wirksamen Schädigungsmechanismen auch im 3-Phasen-Komposit wirksam sind.

Die Untersuchungen zum Schlagzähigkeitsverhalten der 3-Phasen-Komposite zeigen ebenfalls, dass der primäre Einflussfaktor der Füllstoffgehalt ist. Die Schadensfläche nach Schlagbelastung nimmt mit steigendem Füllstoffgehalt nahezu linear ab, wohingegen die Restdruckfestigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt nahezu linear zunimmt. Den Einfluss der Oberflächenmodifikationen betreffend zeigen die Ergebnisse für die untersuchten 3-Phasen-Komposite keine eindeutigen Unterschiede. Lediglich für die 3-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit sind statistisch relevante Verbesserungen des Schlagzähigkeitsverhaltens erkennbar.

Anhand der in Kapitel 8 aufgeführten Ergebnisse kristallisiert sich heraus, dass der Einfluss der verwendeten Oberflächenmodifikationen auf die untersuchten mechanischen Eigenschaften der 3-Phasen-Komposite nicht signifikant ist. Dennoch kann anhand der Ergebnisse festgehalten werden, dass **Hypothese 3** gültig ist, die besagt, dass sich eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Matrix in Form einer erhöhten Schlagresistenz im Faserverbund äußert. Sichtbar ist dies anhand der deutlich reduzierten Schadensflächen, sowie der deutlich erhöhten Restdruckfestigkeiten nach Schlagbelastung für die Faserverbunde mit einer modifizierten Matrix. Im Gegensatz dazu trifft die **Basishypothese** für die untersuchten 3-Phasen-Komposite nicht zu. Diese besagt, dass die Interaktion zwischen Partikel und Matrix einen statistisch relevanten Einfluss auf das Schlagzähigkeitsverhalten von 3-Phasen-Kompositen besitzt. Die Schadensflächen und Restdruckfestigkeiten sind jedoch für alle untersuchten Oberflächenmodifikationen unabhängig von der Reaktivität und der Kettenlänge der Modifikatormoleküle nahezu identisch. Im Vergleich der untersuchten 3-Phasen-Komposite ist lediglich für die 3-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit ein leicht verbessertes Schlagzähigkeitsverhalten vorhanden, was jedoch für eine Validierung der **Basishypothese** nicht hinreichend ist. Ein Erklärungsansatz für die nahezu nicht vorhandenen Unterschiede der mechanischen Eigenschaften der 3-Phasen-Komposite ist, dass aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften der verwendeten Fasern die ohnehin schwach ausgeprägten Unterschiede der mechanischen Eigenschaften der 2-Phasen-Komposite abgeschwächt werden.

9 Zusammenfassung, Fazit und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit produzierten Ergebnisse zeigen, dass sich die mechanischen Eigenschaften der untersuchten 2-Phasen- und 3-Phasen-Komposite durch den Einsatz der verwendeten Böhmitpartikel erheblich verbessern. Das Ausmaß der Verbesserung ist von mehreren Einflussparametern abhängig. Neben klassischen Einflussparametern wie Partikelgrößen und Füllstoffgehalten sind vor allem unterschiedliche Oberflächenmodifikationen Gegenstand dieser Arbeit. In den folgenden Absätzen werden die in den experimentellen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst.

Ergebnisse aus Vorversuchen für 2-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit zeigen, dass die Größe der verwendeten Füllstoffe einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Komposite besitzt. So verbessern sich mit abnehmender Agglomeratgröße vor allem die Festigkeiten und die Bruchdehnungen. Im Gegensatz dazu ist der Einfluss der Agglomeratgröße auf den Elastizitätsmodul wesentlich geringer. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass der Elastizitätsmodul mit abnehmender Agglomeratgröße leicht ansteigt. Auch die Risszähigkeit nimmt mit abnehmender Agglomeratgröße zu, was sich nicht nur in den ermittelten Kennwerten widerspiegelt, sondern auch durch eine deutliche Zunahme der Oberflächenrauigkeit der Rissflächen mit abnehmender Agglomeratgröße sichtbar wird. Auf der Grundlage dieser Vorversuche wird deutlich, dass für einen Vergleich verschiedener Partikelsysteme gleiche Agglomeratgrößen bzw. Größenverteilungen von fundamentaler Wichtigkeit sind. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit durch einen zweistufigen Dispergierprozess sichergestellt, der aus einer Vordispergierung mit einem Knetwerk und einer Nachdispergierung mit einer Dreiwalze besteht. Eine detailliertere Beschreibung und Diskussion der aufgeführten Erkenntnisse kann den Abschnitten 3.3.1 und 6.1 entnommen werden.

Neben dem Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die mechanischen Eigenschaften der Komposite ist auch die Frage nach dem Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf die Prozessierbarkeit der aushärtenden Kompositgemische von großem Interesse. Das ist insbesondere hinsichtlich der Fertigung der Faserverbunde von Bedeutung. Aus den durchgeführten rheologischen Untersuchungen geht hervor, dass die verwendeten Oberflächenmodifikationen einen stark ausgeprägten Einfluss auf die Initialviskosität und die Topfzeit besitzen. So bewirken nicht-reaktive Carbonsäuren (Essigsäure und Stearinsäure) im Vergleich zum unmodifizierten Böhmit eine Verbesserung der Initialviskosität und der Topfzeit. Weiterhin ist dieser Effekt für die langkettige Stearinsäure-Modifikation stärker ausgeprägt als für die kurzkettige Essigsäure-Modifikation. Im Gegensatz dazu bewirken die reaktiven Carbonsäuren (Milchsäure und 12-Hydroxystearinsäure) im Vergleich zum

unmodifizierten Böhmit eine Verschlechterung der rheologischen Eigenschaften. Dieser Effekt ist ebenfalls für die längerkettige 12-Hydroxystearinsäure-Modifikation stärker ausgeprägt als für die kurzkettenige Milchsäure-Modifikation. Wenn die Modifikatormoleküle anstelle der Hydroxylgruppen freie Aminogruppen besitzen (Taurin und APTES), erhöht sich im Vergleich zu den anderen Oberflächenmodifikationen die Topfzeit signifikant. Besitzen die Modifikatoren lediglich freie Aminogruppen, wie es für die APTES-Modifikation der Fall ist, sind zudem die Initialviskositäten sehr gering und bleiben mit steigendem Füllstoffgehalt nahezu konstant. Sind jedoch zusätzliche Funktionalitäten vorhanden, wie es für die Taurin-Modifikation der Fall ist, resultiert daraus ein starker Anstieg der Initialviskosität. Abschnitt 6.2.1 beinhaltet eine ausführliche Beschreibung und Diskussion der aufgeführten Erkenntnisse.

Die wichtigsten mechanischen Eigenschaften der Matrix für ein gutes Schlagzähigkeitsverhalten sind Steifigkeit, Festigkeit, Bruchdehnung und Risszähigkeit. Diese Eigenschaften werden im Rahmen dieser Arbeit für die untersuchten 2-Phasen-Komposite in geeigneten Verfahren ermittelt. Die Ergebnisse aus den Biegeversuchen zeigen, dass der Biegemodul der 2-Phasen-Komposite primär vom Füllstoffgehalt beeinflusst wird. Die untersuchten Oberflächenmodifikationen bewirken eine wesentlich geringere Änderung des Biegemoduls. Die größte durch eine Oberflächenmodifikation der Partikel verursachte Änderung des Biegemoduls beträgt 8 Prozent, wenn man die 2-Phasen-Komposite mit unmodifizierten Böhmit mit den 2-Phasen-Kompositen mit APTES-modifiziertem Böhmit vergleicht. Neben den 2-Phasen-Kompositen mit APTES-modifiziertem Böhmit besitzen nur die 2-Phasen-Komposite mit Böhmitpartikeln mit langkettigen Oberflächenmodifikationen (Stearin- und 12-Hydroxystearinsäure) einen statistisch relevanten Einfluss auf den Biegemodul. Die Biegefestigkeiten der untersuchten 2-Phasen-Komposite steigen im Vergleich zur Referenz leicht an, wobei kein eindeutiger Einfluss des Füllstoffgehaltes zu erkennen ist. Der Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf die Biegefestigkeit kann ebenfalls als nicht signifikant eingestuft werden. Für eine nähere Beschreibung und Diskussion der Erkenntnisse sei auf Abschnitt 7.1 verwiesen.

Die Ergebnisse der Zugversuche deuten ebenfalls darauf hin, dass der primäre Einflussfaktor bezüglich des Elastizitätsmoduls der 2-Phasen-Komposite der Füllstoffgehalt ist. Der Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf den Zugmodul ist analog zum Biegemodul wesentlich geringer. Auch für den Zugmodul besteht die größte durch eine Oberflächenmodifikation der Partikel verursachte Änderung zwischen den 2-Phasen-Kompositen mit unmodifiziertem Böhmit und den 2-Phasen-Kompositen mit APTES-modifiziertem Böhmit und beträgt 6 Prozent. Analog zum Biegemodul besitzen neben den 2-Phasen-Kompositen mit APTES-modifiziertem Böhmit lediglich die 2-Phasen-Komposite mit Böhmitpartikeln mit langkettigen Modifikationen (Stearin- und 12-Hydroxystearinsäure) einen statistisch relevanten Einfluss auf den Zugmodul. Die Zugfestigkeiten sind für die untersuchten 2-Phasen-Komposite nahezu auf dem gleichen Niveau der Referenz und bleiben mit steigendem Füllstoffgehalt nahezu konstant. Da keine statistisch relevanten Unterschiede zwischen den untersuchten 2-Phasen-Kompositen zu erkennen sind, kann zudem festgehalten werden, dass der Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die Zugfestigkeit als sehr gering einzustufen ist. Für die Bruchdehnungen unter Zuglast ist fest-

zuhalten, dass durch die sehr hohen Standardabweichungen starke Überlappungen der Ergebnisse entstehen. Betrachtet man nur die Mittelwerte kann festgehalten werden, dass die Bruchdehnungen unter Zuglast für die meisten der untersuchten 2-Phasen-Komposite mit steigendem Füllstoffgehalt abnehmen. Bezüglich des Einflusses der Oberflächenmodifikation auf die Bruchdehnung unter Zuglast können aufgrund der sich stark überschneidenden Standardabweichungen der Ergebnisse keine belastbaren Aussagen getroffen werden. In Abschnitt 7.2 kann eine detaillierte Beschreibung und Diskussion der aufgeführten Erkenntnisse eingesehen werden.

Aus den Rissversuchen der 2-Phasen-Komposite geht hervor, dass der Einfluss der Böhmitpartikel auf die Risszähigkeit der Matrix wesentlich stärker ist als der Einfluss der Böhmitpartikel auf die Biege- und Zugeigenschaften der Matrix. Der Einfluss der Partikel auf die Risszähigkeit ist um mehr als das Vierfache höher als der Einfluss der Partikel auf Biege- und Zugmodul. Primär wird die Risszähigkeit der 2-Phasen-Komposite vom Füllstoffgehalt beeinflusst. Da sich die Ergebnisse auch für die Risszähigkeit stark überlappen, ist festzuhalten, dass die untersuchten Oberflächenmodifikationen keinen signifikanten Einfluss besitzen. Eine Betrachtung der Rissoberflächen offenbart jedoch, dass nicht-reaktive Böhmitpartikel bzw. Agglomerate (Böhmit modifiziert mit Essig- und Stearinsäure) eher dazu neigen von der Matrix abzulösen als reaktive Böhmitpartikel (unmodifiziertes Böhmit, Böhmit modifiziert mit Milch- und 12-Hydroxystearinsäure), wohingegen die Rissflächen der 2-Phasen-Komposite mit reaktiven Böhmitpartikeln darauf hindeuten, dass für diese 2-Phasen-Komposite größere Agglomerate ein Crack-Pinning auslösen. Die Abschnitte 7.3 und 7.4 enthalten eine nähere Beschreibung und Diskussion der aufgeführten Erkenntnisse.

Um einen Gesamtüberblick bezüglich des Einflusses der Oberflächenmodifikationen auf die mechanischen Eigenschaften der 2-Phasen-Komposite zu erhalten, sind in Tabelle 9.1 die minimalen und die maximalen prozentualen Änderungen der mittleren mechanischen Eigenschaften für die 2-Phasen-Komposite mit oberflächenmodifizierten Böhmiten bezogen auf die 2-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit aufgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die in dieser Arbeit untersuchten mechanischen Eigenschaften der 2-Phasen-Kompositen durch eine Oberflächenmodifikation der Böhmitpartikel verschlechtern. Zudem ist die prozentuale Änderung insbesondere für die Elastizitätsmoduln und die Festigkeiten nur sehr gering und liegt für die meisten 2-Phasen-Komposite in der Größenordnung der Standardabweichungen. Für die Bruchdehnungen sind zum Teil deutlich höhere prozentuale Änderungen vorhanden. Für diesen Kennwert sind die Standardabweichungen jedoch ebenfalls deutlich höher. Da für die Bruchdehnung gleichermaßen positive als auch negative Änderungen vorhanden sind, lässt sich für diesen Kennwert nicht eindeutig definieren, ob die Oberflächenmodifikationen eine Verbesserung oder eine Verschlechterung der Bruchdehnung herbeiführen. Betrachtet man die prozentualen Änderungen der Risszähigkeit, ist ebenfalls festzuhalten, dass die verwendeten Oberflächenmodifikationen größtenteils zu einer Verschlechterung führen. Eine Ausnahme bilden die 2-Phasen-Komposite mit APTES modifiziertem Böhmit. Für diese sind im Vergleich zu den 2-Phasen-Kompositen mit unmodifiziertem Böhmit sowohl für die Bruchdehnung als auch für die Risszähigkeit eine positive prozentuale Änderung zu verzeichnen.

Tabelle 9.1: Minimale und maximale prozentuale Änderung der mittleren mechanischen Eigenschaften der 2-Phasen-Komposite bezogen auf die 2-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit (**KE** Böhmit mit Essigsäure-Modifikation, **KM** Böhmit mit Milchsäure-Modifikation, **KS** Böhmit mit Stearinsäure-Modifikation, **KSOH** Böhmit mit 12-Hydroxystearinsäure-Modifikation, **KT** Böhmit mit Taurin-Modifikation, **KA** Böhmit mit APTES-Modifikation)

mechanische Eigenschaft	[KE] [%]	[KM] [%]	[KS] [%]	[KSOH] [%]	[KT] [%]	[KA] [%]
Biegemodul Min	-2,33	-2,61	-3,32	-5,56	-1,17	-8,26
Biegemodul Max	-0,05	+1,53	-2,09	-2,25	-0,48	-8,26
Biegefestigkeit Min	-1,37	-1,34	-1,37	-5,37	-0,68	-2,68
Biegefestigkeit Max	+0,67	+3,42	-0,67	-1,37	-0,67	-2,68
Zugmodul Min	-2,20	-2,29	-3,39	-5,70	-1,93	-6,22
Zugmodul Max	-0,61	-0,55	-1,69	-1,61	-1,36	-6,22
Zugfestigkeit Min	-5,56	-4,39	-5,15	-5,04	-2,96	-5,81
Zugfestigkeit Max	-3,73	-3,07	-4,71	-4,28	-2,19	-5,81
Bruchdehnung Min	-5,46	-15,82	-3,71	-10,55	-3,52	+10,04
Bruchdehnung Max	+0,78	+10,71	+5,46	+21,14	+1,34	+10,04
Risszähigkeit Min	-2,60	-0,60	-8,23	-6,03	-2,99	+8,04
Risszähigkeit Max	-0,60	+8,66	-3,02	-2,99	+2,51	+8,04

Der Einfluss der verwendeten Oberflächenmodifikationen auf die mechanischen Eigenschaften der 3-Phasen-Komposite wird im Rahmen dieser Arbeit anhand von Versuchen zur Ermittlung der interlaminaren Risszähigkeit und des Schlagzähigkeitsverhaltens untersucht. Die Versuche zur Ermittlung der interlaminaren Risszähigkeit deuten darauf hin, dass diese für die untersuchten 3-Phasen-Komposite primär vom Füllstoffgehalt beeinflusst werden. Mit steigendem Füllstoffgehalt nimmt die interlaminare Risszähigkeit der 3-Phasen-Komposite im gleichen Ausmaß wie die Risszähigkeit der 2-Phasen-Komposite zu. Demnach ist es gelungen die verbesserte Risszähigkeit der 2-Phasen-Komposite auf den Faserverbund zu übertragen. Jedoch kann aufgrund der sich stark überschneidenden Standardabweichungen für die untersuchten 3-Phasen-Komposite kein eindeutiger Einfluss der Oberflächenmodifikationen festgestellt werden. Die Ergebnisse aus den Schlagzähigkeitsversuchen der untersuchten 3-Phasen-Komposite zeigen ebenfalls, dass sowohl die Schadensflächen als auch die Restdruckfestigkeiten nach Schlagbelastung primär vom Füllstoffgehalt beeinflusst werden. Die Schadensfläche nimmt mit steigendem Füllstoffgehalt nahezu linear ab, wohingegen die Restdruckfestigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt nahezu linear zunimmt. Jedoch besitzen die untersuchten Oberflächenmodifikationen keinen signifikanten Einfluss auf das Schlagzähigkeitsverhalten. Die Ergebnisse zeigen lediglich für die 3-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit leichte Verbesserungen im Vergleich zu den anderen untersuchten 3-Phasen-Kompositen. Kapitel 8 beinhaltet

eine nähere Beschreibung und Diskussion der aufgeführten Erkenntnisse.

9.1 Fazit

Insgesamt zeigen die mechanischen Versuche, dass der Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die mechanischen Eigenschaften der 2-Phasen- und 3-Phasen-Komposite nicht sehr groß ist. Die mechanischen Eigenschaften werden primär durch den Füllstoffgehalt bestimmt. Daher treffen die zu Beginn dieser Arbeit formulierten Forschungshypothesen auch nur bedingt zu. Da der Einfluss der Oberflächenmodifikationen insbesondere im Faserverbund verschwindend gering ist, kann die **Basishypothese** nicht bestätigt werden. Diese besagt, dass die Interaktion zwischen Partikel und Matrix einen statistisch relevanten Einfluss auf das Schlagzähigkeitsverhalten besitzt. Sowohl die Kettenlänge als auch die Funktionalität der untersuchten Oberflächenmodifikationen, welche die Interaktion zwischen Partikel und Matrix bestimmen sollten, besitzen keinen Einfluss auf das Schlagzähigkeitsverhalten. Da bereits der Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf die mechanischen Eigenschaften der 2-Phasen-Komposite schwach ausgeprägt ist, kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss der Oberflächenmodifikationen aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften des verwendeten Faserhalbzeugs abgeschwächt werden. Dadurch ist der im 2-Phasen-Komposit beobachtete Einfluss der Oberflächenmodifikationen im Faserverbund nicht mehr sichtbar. Auch die anderen Forschungshypothesen treffen nur bedingt zu. So ist **Hypothese 1**, die besagt, dass die mechanischen Eigenschaften der Matrix durch eine Oberflächenmodifikation der Partikel verbessert werden, für die untersuchten Komposite ebenfalls nicht gültig. Die Komposite mit unmodifiziertem Böhmit besitzen für nahezu alle untersuchten mechanischen Eigenschaften die höchsten Kennwerte. Demnach bewirken die verwendeten Oberflächenmodifikationen das genaue Gegenteil von **Hypothese 1** und führen zu einer leichten Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Geht man davon aus, dass eine erhöhte Partikel-Matrix-Interaktion zu verbesserten mechanischen Kennwerten führt, bedeutet das im Umkehrschluss, dass die in dieser Arbeit untersuchten Oberflächenmodifikationen zu einer Verschlechterung der Partikel-Matrix-Interaktion führen. Dennoch deuten insbesondere die Ergebnisse aus den Biege- und Zugversuchen der 2-Phasen-Komposite darauf hin, dass **Hypothese 2** gültig ist. Diese besagt, dass der Effekt der Oberflächenmodifikation vor allem von ihrer Kettenlänge und Reaktivität abhängig ist. Vergleicht man beispielsweise die Komposite mit Böhmitpartikeln mit der kurzkettingen nicht-reaktiven Essigsäure-Modifikation mit den Kompositen mit Böhmitpartikeln mit der kurzkettingen reaktiven Milchsäure-Modifikation, fällt auf, dass durch die Essigsäure sowohl Elastizitätsmodul als auch Festigkeit der 2-Phasen-Komposite stärker negativ beeinflusst werden als durch die Milchsäure. Vergleicht man weiterhin den Effekt der kurzkettingen nicht-reaktiven Essigsäure mit dem Effekt der langkettingen nicht-reaktiven Stearinsäure, kann festgehalten werden, dass die höhere Kettenlänge dazu führt, dass der negative Effekt auf die mechanischen Eigenschaften stärker ausgeprägt ist. Demnach besitzen sowohl die Reaktivität als auch die Kettenlänge der untersuchten Oberflächenmodifikationen einen Einfluss auf die Biege- und Zugeigenschaften der 2-Phasen-Komposite. Auch **Hypothese 3** kann als gültig angesehen werden. Die-

se besagt, dass sich eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Matrix in Form einer erhöhten Schlagresistenz im Faserverbund äußert. Die Untersuchungen des Schlagzähigkeitsverhaltens der 3-Phasen-Komposite zeigen, dass sich das Schlagzähigkeitsverhalten durch den Einsatz der Böhmitpartikel deutlich verbessert. Da die experimentellen Untersuchungen gezeigt haben, dass die mechanischen Eigenschaften der 3-Phasen-Komposite primär vom Füllstoffgehalt beeinflusst werden und nahezu linear mit steigendem Füllstoffgehalt zunehmen, sollte bei der Herstellung der 3-Phasen-Komposite ein möglichst hoher Füllstoffgehalt angestrebt werden. Bei der Wahl der Oberflächenbeschaffenheit der Partikel sollte demnach darauf geachtet werden, dass diese die Prozessierbarkeit der Matrix nicht maßgeblich verschlechtert, was dazu führen würde, dass der maximal realisierbare Füllstoffgehalt sinkt. Die in dieser Arbeit durchgeführten rheologischen Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Initialviskositäten und die Topfzeiten verbessert werden können, indem die Partikel-Matrix-Interaktion herabgesetzt wird. Dies würde zwar zu einer leichten Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Matrix führen, jedoch auch die Realisierung eines höheren Füllstoffgehaltes ermöglichen, der wiederum einen stärkeren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Matrix besitzt als die Oberflächenmodifikation der Partikel. Demnach sollte in Kauf genommen werden, dass sich die mechanischen Eigenschaften der Matrix in einem geringen Ausmaß verschlechtern, wenn sich dadurch deutlich höhere Füllstoffgehalte realisieren lassen.

9.2 Ausblick

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse führen zu neuen Fragestellungen. So ist insbesondere die Frage nach dem Zusammenhang zwischen dem Belegungsgrad der Partikel mit Modifikatormolekülen und den mechanischen Eigenschaften der Komposite sowie der Prozessierbarkeit der partikelverstärkten Matrices von großem Interesse. Um dieser Fragestellung auf den Grund zu gehen, müsste jedoch gewährleistet sein, dass sich der Belegungsgrad der Partikel mit Modifikatormolekülen gezielt einstellen lässt. Weiterhin sollte sichergestellt werden, dass die Oberflächenmodifikationen kovalent an die Partikel angebunden sind, um ein Ablösen der Oberflächenmodifikationen von den Partikeloberflächen während des Dispergierens und anschließender Prozessschritte zu verhindern. Eine weitere Frage ist, wie genau sich die Oberflächenmodifikationen auf die Partikel-Matrix-Interaktionen auswirken. In vielen Arbeiten [58, 61, 71, 84–90] wird davon gesprochen, dass sich die Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion durch die untersuchten Oberflächenmodifikationen *verbessern* oder *verschlechtern*. Doch in keiner der Arbeiten wird beziffert, in welchem Ausmaß dies geschieht. Um die Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion zu ermitteln, wäre es vorstellbar Versuche durchzuführen, in denen die Haftkraft zwischen zwei entsprechenden Substratoberflächen ermittelt wird. Durch die Kenntnis der Größe der Partikel-Matrix-Grenzflächenadhäsion könnten beispielsweise Rückschlüsse auf die rheologischen Eigenschaften gezogen werden, um so Designregeln für Partikel mit verbesserten Fertigungseigenschaften zur Herstellung hochgefüllter Faserverbunde aufzustellen. Aufgrund des deutlich größeren Marktes sollte auch die Übertragbarkeit der erzielten Ergebnisse auf glasfaserverstärkte Komposite Gegenstand zukünftiger Arbei-

ten sein. Dabei ist zu bedenken, dass Glasfasern andere Schichten besitzen als Kohlenstofffasern, was sich wiederum auf den Effekt der Partikel und deren Oberflächeneigenschaften auf die Eigenschaften der Faser-Matrix-Interfaces auswirken kann. Weiterhin ist neben dem Einfluss der Oberflächeneigenschaften der Partikel auf statisch-mechanische Kennwerte deren Einfluss auf Ermüdungseigenschaften ein potentiell zukünftiges Forschungsthema. Hinsichtlich möglicher industrieller Anwendungen von partikelgefüllten Matrices ist auch die Frage nach Up-Scaling-Prozessen (Verfahrenstechnik) sinnvoll, die es ermöglichen größere Mengen partikelgefüllter Matrices zur Verfügung zu stellen.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Abrate. Impact on Laminated Composite Materials. *Applied Mechanics Reviews*, 44(4):155–190, 1991.
- [2] S. Abrate. Impact on Laminated Composites: Recent Advances. *Applied Mechanics Reviews*, 47(11):517–544, 1994.
- [3] S. Abrate. *Impact on Composite Structures*. Cambridge University Press, 1998.
- [4] Determination of Compression Strength After Impact. In *Airbus Test Method AITM 1-0010*. AIRBUS S.A.S. FRANCE, 2005.
- [5] Y. Tang, L. Ye, Z. Zhang, and K. Friedrich. Interlaminar fracture toughness and CAI strength of fibre-reinforced composites with nanoparticles – A review. *Composites Science and Technology*, 86:26–37, 2013.
- [6] N. Domun, H. Hadavinia, T. Zhang, G. Liaghat, S. Vahid, C. Spacie, K. R. Paton, and T. Sainsbury. Improving the fracture toughness properties of epoxy using graphene nanoplatelets at low filler content. *Nanocomposites*, 3(3):85–96, 2017.
- [7] D. Pedrazzoli, R. Ceccato, J. Karger-Kocsis, and A. Pegoretti. Viscoelastic behaviour and fracture toughness of linear-low-density polyethylene reinforced with synthetic boehmite alumina nanoparticles. *Express Polymer Letters*, 7(8):652–666, 2013.
- [8] A. J. Kinloch, K. Masania, A. Taylor, S. Sprenger, and D. Egan. The fracture of glass-fibre-reinforced epoxy composites using nanoparticle-modified matrices. *Journal of Materials Science*, 43(3):1151–1154, 2007.
- [9] J. Ma, M. S. Mo, X. S. Du, P. Rosso, K. Friedrich, and H. C. Kuan. Effect of inorganic nanoparticles on mechanical property, fracture toughness and toughening mechanism of two epoxy systems. *Polymer*, 49(16):3510–3523, 2008.
- [10] T. Adachi, M. Osaki, W. Araki, and S. C. Kwon. Fracture toughness of nano- and micro-spherical silica-particle-filled epoxy composites. *Acta Materialia*, 56(9):2101–2109, 2008.
- [11] B. Lauke. On the effect of particle size on fracture toughness of polymer composites. *Composites Science and Technology*, 68(15-16):3365–3372, 2008.
- [12] B. Wetzel, P. Rosso, F. Hauptert, and K. Friedrich. Epoxy nanocomposites - fracture and toughening mechanisms. *Engineering Fracture Mechanics*, 73(16):2375–2398, 2006.

- [13] Q. Shi, L. Wang, H. Yu, S. Jiang, Z. Zhao, and X. Dong. A Novel Epoxy Resin/CaCO₃ Nanocomposite and its Mechanism of Toughness Improvement. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(1):53–58, 2006.
- [14] G. Anatole. *Matrix Influence on the Impact Tolerance of Carbon Composites made of Non-crimp Fabric*. Dissertation, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, 2010.
- [15] S. T. Jenq, H. S. Jing, and C. Chung. Predicting the ballistic limit for plain woven glass/epoxy composite laminate. *International Journal of Impact Engineering*, 15(4):451–464, 1994.
- [16] S. Hong and D. Liu. On the relationship between impact energy and delamination area. *Experimental Mechanics*, 29(2):115–120, 1989.
- [17] Y. Qian and S. R. SWANSON. Experimental measurement of impact response in carbon/epoxy plates. *AIAA Journal*, 28(6):1069–1074, 1990.
- [18] W. J. Cantwell, P. T. Curtis, and J. J. Morton. An assessment of the impact performance of CFRP reinforced with high-strain carbon fibres. *Composites Science and Technology*, 25(2):133–148, 1986.
- [19] Y. Kwon and B. Sankar. Indentation-Flexure and Low-Velocity Impact Damage in Graphite Epoxy Laminates. *Journal of Composites, Technology and Research*, 15(2):101–111, 1993.
- [20] E. Wu and J. Liau. Impact of Unstitched and Stitched Laminates by Line Loading. *Journal of Composite Materials*, 28(17):1640–1658, 1994.
- [21] D. R. Ambur, C. B. Prasad, and W. A. Waters. A dropped-weight apparatus for low-speed impact testing of composite structures. *Experimental Mechanics*, 35(1):77–82, 1995.
- [22] D. Liu, C. T. Sun, and L. E. Malvern. Structural Degradation of Impacted Graphite/Epoxy Laminates. *The Shock and Vibration Bulletin*, 1986.
- [23] A. D. Curson, D. C. Leach, and D. R. Moore. Impact Failure Mechanisms in Carbon Fiber/PEEK Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 3(1):24–31, 1990.
- [24] M. O. W. Richardson and M. J. Wisheart. Review of low-velocity impact properties of composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 27(12):1123–1131, 1996.
- [25] S. P. Joshi and C. T. Sun. Impact Induced Fracture in a Laminated Composite. *Journal of Composite Materials*, 19(1):51–66, 1985.

-
- [26] H. Y. Choi, H. Y. T. Wu, and F. K. Chang. A New Approach toward Understanding Damage Mechanisms and Mechanics of Laminated Composites Due to Low-Velocity Impact: Part II—Analysis. *Journal of Composite Materials*, 25(8):1012–1038, 1991.
- [27] C. J. Jih and C. T. Sun. Prediction of Delamination in Composite Laminates Subjected to Low Velocity Impact. *Journal of Composite Materials*, 27(7):684–701, 1993.
- [28] S. W. R. Lee and C. T. Sun. A Quasi-Static Penetration Model for Composite Laminates. *Journal of Composite Materials*, 27(3):251–271, 1993.
- [29] W. J. Cantwell and J. Morton. Geometrical effects in the low velocity impact response of CFRP. *Composite Structures*, 12(1):39–59, 1989.
- [30] H. Y. T. Wu and G. S. Springer. Measurements of Matrix Cracking and Delamination Caused by Impact on Composite Plates. *Journal of Composite Materials*, 22(6):518–532, 1988.
- [31] S. S. Wang. Delamination Crack Growth in Unidirectional Fiber-Reinforced Composites under Static and Cyclic Loading. In S. W. Tsai, editor, *Fifth Conference on Composite Materials: Testing and Design*, pages 642–663. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1979.
- [32] D. Liu. Impact-Induced Delamination—A View of Bending Stiffness Mismatching. *Journal of Composite Materials*, 22(7):674–692, 1988.
- [33] S. Liu, Z. Kutlu, and F. K. Chang. Matrix Cracking and Delamination in Laminated Composite Beams Subjected to a Transverse Concentrated Line Load. *Journal of Composite Materials*, 27(5):436–470, 1993.
- [34] F. K. Chang, H. Y. Choi, and S. T. Jeng. Study on impact damage in laminated composites. *Mechanics of Materials*, 10(1):83–95, 1990.
- [35] M. M. Sohi, H. T. Hahn, and J. G. Williams. The Effect of Resin Toughness and Modulus on Compressive Failure Modes of Quasi-Isotropic Graphite/Epoxy Laminates. In N. J. Johnston, editor, *Toughened Composites*, pages 37–60. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1987.
- [36] N. L. Hancox and H. Wells. Izod impact properties of carbon-fibre/glass-fibre sandwich structures. *Composites*, 4(1):26–30, 1973.
- [37] M. G. Bader and R. M. Ellis. The effect of notches and specimen geometry on the pendulum impact strength of uniaxial cfrp. *Composites*, 5(6):253–258, 1974.
- [38] C. C. Chamis and J. H. Sinclair. Impact Resistance of Fiber Composites: Energy-Absorbing Mechanisms and Environmental Effects. In J. R. Vinson and M. Taya, editors, *Recent Advances in Composites in the United States and Japan*, pages 326–345. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1985.

- [39] D. D. R. Cartié and P. E. Irving. Effect of resin and fibre properties on impact and compression after impact performance of CFRP. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(4):483–493, 2002.
- [40] A. Kessler and A. K. Bledzki. Low velocity impact behavior of glass/epoxy cross-ply laminates with different fiber treatments. *Polymer Composites*, 20(2):269–278, 1999.
- [41] A. Kessler and A. K. Bledzki. Correlation between interphase-relevant tests and the impact-damage resistance of glass/epoxy laminates with different fibre surface treatments. *Composites Science and Technology*, 60(1):125–130, 2000.
- [42] K. F. Rogers, G. R. Sidey, and D. M. Kingston-Lee. Ballistic impact resistance of carbon-fibre laminates. *Composites*, 2(4):237–241, 1971.
- [43] E. F. Dost, L. B. Ilcewicz, W. B. Avery, and B. R. Coxon. Effects of Stacking Sequence on Impact Damage Resistance and Residual Strength for Quasi-Isotropic Laminates. In T. O'Brien, editor, *Composite Materials: Fatigue and Fracture (Third Volume)*, pages 476–500. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1991.
- [44] D. Dorey. Relationship between impact resistance and fracture toughness in advanced composite materials. In *Proceedings of AGARD Conference Effect of size environment on composite materials*. 1980.
- [45] D. Dorey. Fracture and residual strength of carbon fibre composites subjected to impact loads. In *AGARD Conference Proceedings No 163 - Failure modes of composite materials with organic matrices and their consequence on design*. 1975.
- [46] R. E. Evans and J. E. Masters. A New Generation of Epoxy Composites for Primary Structural Applications: Materials and Mechanics. In N. J. Johnston, editor, *Toughened Composites*, pages 413–436. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1987.
- [47] J. G. Williams and M. D. Rhodes. Effect of Resin on Impact Damage Tolerance of Graphite/Epoxy Laminates. In I. M. Daniel, editor, *Composite Materials: Testing and Design (6th Conference)*, pages 450–480. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1982.
- [48] K. R. Hirschbuehler. A Comparison of Several Mechanical Tests Used to Evaluate the Toughness of Composites. In N. J. Johnston, editor, *Toughened Composites*, pages 61–73. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1987.
- [49] M. Davies and D. R. Moore. Laboratory-scale screening of mechanical properties of resins and composites: Relevance to composites for aerospace applications. *Composites Science and Technology*, 40(2):131–146, 1991.

-
- [50] S. Y. Fu, X. Q. Feng, B. Lauke, and Y. W. Mai. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 39(6):933–961, 2008.
- [51] Q. Zhang, M. Tian, Y. Wu, G. Lin, and L. Zhang. Effect of particle size on the properties of Mg(OH)₂-filled rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(6):2341–2346, 2004.
- [52] A. Lazzeri, Y. S. Thio, and R. E. Cohen. Volume Strain Measurements on CaCO₃/Polypropylene Particulate Composites: The Effect of Particle Size. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(2):925–935, 2003.
- [53] N. Suprapakorn, S. Dhamrongvaraporn, and H. Ishida. Effect of CaCO₃ on the mechanical and rheological properties of a ring-opening phenolic resin: Polybenzoxazine. *Polymer Composites*, 19(2):126–132, 1998.
- [54] R. P. Singh, M. Zhang, and D. Chan. Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effects of reinforcement particle size and volume fraction. *Journal of Materials Science*, 37(4):781–788, 2002.
- [55] Y. Nakamura, M. Yamaguchi, M. Okubo, and T. Matsumoto. Effect of particle size on mechanical properties of epoxy resin filled with angular-shaped silica. *Journal of Applied Polymer Science*, 44(1):151–158, 1992.
- [56] X. L. Ji, J. K. Jing, W. Jiang, and B. Z. Jiang. Tensile modulus of polymer nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 42(5):983–993, 2002.
- [57] S. Mishra, S. H. Sonawane, and R. P. Singh. Studies on characterization of nano CaCO₃ prepared by the in situ deposition technique and its application in PP-nano CaCO₃ composites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 43(1):107–113, 2004.
- [58] J. Douce, J.-P. Boilot, J. Biteau, L. Scodellaro, and A. Jimenez. Effect of filler size and surface condition of nano-sized silica particles in polysiloxane coatings. *Thin Solid Films*, 466(1-2):114–122, 2004.
- [59] H. Nolte, C. Schilde, and A. Kwade. Determination of particle size distributions and the degree of dispersion in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 72(9):948–958, 2012.
- [60] M. Jux, B. Finke, T. Mahrholz, M. Sinapius, A. Kwade, and C. Schilde. Effects of Al(OH)O nanoparticle agglomerate size in epoxy resin on tension, bending, and fracture properties. *Journal of Nanoparticle Research*, 19(4):1–13, 2017.
- [61] M. Buggy, G. Bradley, and A. Sullivan. Polymer-filler interactions in kaolin/nylon 6,6 composites containing a silane coupling agent. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(4):437–442, 2005.
-

- [62] Y. Nakamura, S. Okabe, and T. Iida. Effects of particle shape, size and interfacial adhesion on the fracture strength of silica-filled epoxy resin. *Polymers and Polymer Composites*, 7(3):177–186, 1999.
- [63] Y. Nakamura, M. Yamaguchi, M. Okubo, and T. Matsumoto. Effects of particle size on mechanical and impact properties of epoxy resin filled with spherical silica. *Journal of Applied Polymer Science*, 45(7):1281–1289, 1992.
- [64] M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka, and K. Ishikawa. Effect of Reducible Properties of Temperature, Rate of Strain, and Filler Content on the Tensile Yield Stress of Nylon 6 Composites Filled with Ultrafine Particles. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 22(4):601–618, 1983.
- [65] K. C. Radford. The mechanical properties of an epoxy resin with a second phase dispersion. *Journal of Materials Science*, 6(10):1286–1291, 1971.
- [66] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, and J. Varlet. Nanofillers in polymeric matrix: A study on silica reinforced PA6. *Polymer*, 42(21):8759–8768, 2001.
- [67] B. Pukanszky and G. VÖRÖS. Mechanism of interfacial interactions in particulate filled composites. *Composite Interfaces*, 1(5):411–427, 1993.
- [68] F. Lange and K. C. Radford. Fracture Energy of an Epoxy Composite System. *Journal of Materials Science*, 6(9):1197–1203, 1971.
- [69] M. H. Kothmann, M. Ziadeh, G. Bakis, A. Rios de Anda, J. Breu, and V. Altstädt. Analyzing the influence of particle size and stiffness state of the nanofiller on the mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites using a novel shear-stiff nano-mica. *Journal of Materials Science*, 50(14):4845–4859, 2015.
- [70] Z. K. Zhu, Y. Yang, J. Yin, and Z. N. Qi. Preparation and properties of organo-soluble polyimide silica hybrid materials by sol-gel process. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(14):2977–2984, 1999.
- [71] M. E. J. Dekkers and D. Heikens. The effect of interfacial adhesion on the tensile behavior of polystyrene–glass-bead composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 28(12):3809–3815, 1983.
- [72] M. Wang, C. Berry, M. Braden, and W. Bonfield. Young’s and shear moduli of ceramic particle filled polyethylene. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 9(11):621–624, 1998.
- [73] S. C. Tjong and S. A. Xu. Ternary polymer composites: PA6,6/maleated SEBS/glass beads. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(13):3231–3237, 2001.
- [74] N. Amdouni, H. Sautereau, and J. F. Gerard. Epoxy composites based on glass beads. II. Mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 46(10):1723–1735, 1992.

-
- [75] Y. Ou, F. Yang, and Z. Z. Yu. A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36(5):789–795, 1998.
- [76] B. Wetzel. *Mechanische Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxydharz und keramischen Nanopartikeln*. Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2006.
- [77] H. Zhang, Z. Zhang, K. Friedrich, and C. Eger. Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content. *Acta Materialia*, 54(7):1833–1842, 2006.
- [78] D. K. Shukla, S. V. Kasisomayajula, and V. Parameswaran. Epoxy composites using functionalized alumina platelets as reinforcements. *Composites Science and Technology*, 68(14):3055–3063, 2008.
- [79] Y. Chen, S. Zhou, H. Yang, and L. Wu. Structure and properties of polyurethane/nanosilica composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 95(5):1032–1039, 2005.
- [80] A. C. Moloney, H. H. Kausch, T. Kaiser, and H. R. Beer. Parameters determining the strength and toughness of particulate filled epoxide resins. *Journal of Materials Science*, 22(2):381–393, 1987.
- [81] A. J. Kinloch, D. L. Maxwell, and R. J. Young. The fracture of hybrid-particulate composites. *Journal of Materials Science*, 20(11):4169–4184, 1985.
- [82] B. B. Johnsen, A. J. Kinloch, R. D. Mohammed, A. C. Taylor, and S. Sprenger. Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers. *Polymer*, 48(2):530–541, 2007.
- [83] B. R. K. Blackman, A. J. Kinloch, J. Sohn Lee, A. C. Taylor, R. Agarwal, G. Schueneman, and S. Sprenger. The fracture and fatigue behaviour of nano-modified epoxy polymers. *Journal of Materials Science*, 42(16):7049–7051, 2007.
- [84] A. T. Dibenedetto and A. D. Wambach. The Fracture Toughness of Epoxy-glass Bead Composites. *International Journal of Polymeric Materials*, 1(2):159–173, 1972.
- [85] S. Sahu and L. J. Broutman. Mechanical properties of particulate composites. *Polymer Engineering & Science*, 12(2):91–100, 1972.
- [86] K. Wang, J. Wu, L. Ye, and H. Zeng. Mechanical properties and toughening mechanisms of polypropylene/barium sulfate composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34(12):1199–1205, 2003.
- [87] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, S. L. Pan, B. Lehmann, and K. Friedrich. Analysis of the interfacial interactions in polypropylene/silica nanocomposites. *Polymer International*, 53(2):176–183, 2004.
-

- [88] C. Ochoa-Putman and U. K. Vaidya. Mechanisms of interfacial adhesion in metal–polymer composites – Effect of chemical treatment. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(8):906–915, 2011.
- [89] Y. S. Thio, A. S. Argon, and R. E. Cohen. Role of interfacial adhesion strength on toughening polypropylene with rigid particles. *Polymer*, 45(10):3139–3147, 2004.
- [90] C. L. Wu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, and K. Friedrich. Silica nanoparticles filled polypropylene: effects of particle surface treatment, matrix ductility and particle species on mechanical performance of the composites. *Composites Science and Technology*, 65(3-4):635–645, 2005.
- [91] J. Z. Liang, R. K. Y. Li, and S. C. Tjong. Tensile fracture behaviour and morphological analysis of glass bead filled low density polyethylene composites. *Plastics, Rubber and Composites*, 26(6):278–282, 1997.
- [92] G. Levita, A. Marchetti, and A. Lazzeri. Fracture of ultrafine calcium carbonate/polypropylene composites. *Polymer Composites*, 10(1):39–43, 1989.
- [93] T. Guo, L. Wang, A. Zhang, and T. Cai. Effects of nano calcium carbonate modified by a lanthanum compound on the properties of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(3):1154–1160, 2005.
- [94] J. Spanoudakis and R. J. Young. Crack propagation in a glass particle-filled epoxy resin. *Journal of Materials Science*, 19(2):487–496, 1984.
- [95] T. Hanemann and D. V. Szabó. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications. *Materials*, 3(6):3468–3517, 2010.
- [96] D. Guo, G. Xie, and J. Luo. Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47 013001(1), 2013.
- [97] C. J. van Oss. DLVO and Non-DLVO Interactions in Hectorite. *Clays and Clay Minerals*, 38(2):151–159, 1990.
- [98] J. van Dranen. Born Repulsion and Restricted Free Rotation. *The Journal of Chemical Physics*, 20(12):1982–1983, 1952.
- [99] A. Mersmann. *Crystallization Technology Handbook*. Taylor & Francis Inc, 2001.
- [100] B. Bittmann, M. Englert, F. Hauptert, and A. Schlarb. Influence of the Insertion of TiO₂-Nanoparticles in Epoxy Resins on the Curing Behavior and the Resulting Mechanical Properties. *Journal of advanced materials : an international journal of processing, science, characterization and application of advanced materials*, 41:20–27, 2009.
- [101] Q. L. Ji, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, B. Wetzel, and K. Friedrich. Tribological properties of surface modified nano-alumina/epoxy composites. *Journal of Materials Science*, 39(21):6487–6493, 2004.

-
- [102] M. Z. Rong, Q. L. Ji, M. Q. Zhang, and K. Friedrich. Graft polymerization of vinyl monomers onto nanosized alumina particles. *European Polymer Journal*, 38(8):1573–1582, 2002.
- [103] J. Parameswaranpillai, A. George, J. Pionteck, and S. Thomas. Investigation of Cure Reaction, Rheology, Volume Shrinkage and Thermomechanical Properties of Nano-TiO₂ Filled Epoxy/DDS Composites. *Journal of Polymers*, 2013:1–17, 2013.
- [104] E. P. Plueddemann, H. A. Clark, L. E. Nelson, and K. R. Hoffman. Silane coupling agents for reinforced plastics. *Modern Plastics*, 1962.
- [105] P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell, and C. Hawker. Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes. *Science*, 275(5305):1458–1460, 1997.
- [106] O. Prucker and J. R uhe. Synthesis of Poly(styrene) Monolayers Attached to High Surface Area Silica Gels through Self-Assembled Monolayers of Azo Initiators. *Macromolecules*, 31(3):592–601, 1998.
- [107] Y. Tran and P. Auroy. Synthesis of Poly(styrene sulfonate) Brushes. *Journal of the American Chemical Society*, 123(16):3644–3654, 2001.
- [108] W. Exner, C. Arlt, T. Mahrholz, U. Riedel, and M. Sinapius. Nanoparticles with various surface modifications as functionalized cross-linking agents for composite resin materials. *Composites Science and Technology*, 72(10):1153–1159, 2012.
- [109] E. Tang, G. Cheng, X. Ma, X. Pang, and Q. Zhao. Surface modification of zinc oxide nanoparticle by PMAA and its dispersion in aqueous system. *Applied Surface Science*, 252(14):5227–5232, 2006.
- [110] L. T. Truong,  . Larsen, B. Holme, S. Diplas, F. K. Hansen, J. Roots, and S. J rgensen. Dispersibility of silane-functionalized alumina nanoparticles in syndiotactic polypropylene. *Surface and Interface Analysis*, 42(6-7):1046–1049, 2010.
- [111] J. Lee and A. F. Yee. Fracture of glass bead/epoxy composites: on micro-mechanical deformations. *Polymer*, 41(23):8363–8373, 2000.
- [112] A. J. Kinloch and A. C. Taylor. The toughening of cyanate-ester polymers Part I Physical modification using particles, fibres and woven-mats. *Journal of Materials Science*, 37(3):433–460, 2002.
- [113] T. Kawaguchi and R. A. Pearson. The effect of particle–matrix adhesion on the mechanical behavior of glass filled epoxies. Part 2. A study on fracture toughness. *Polymer*, 44(15):4239–4247, 2003.
- [114] K. T. Faber and A. G. Evans. Crack deflection processes—I. Theory. *Acta Metallurgica*, 31(4):565–576, 1983.
- [115] K. T. Faber and A. G. Evans. Crack deflection processes—II. Experiment. *Acta Metallurgica*, 31(4):577–584, 1983.

- [116] D. J. Green, P. S. Nicholson, and J. D. Embury. Fracture of a brittle particulate composite. *Journal of Materials Science*, 14(6):1413–1420, 1979.
- [117] K. Arakawa and K. Takahashi. Relationships between fracture parameters and fracture surface roughness of brittle polymers. *International Journal of Fracture*, 48(2):103–114, 1991.
- [118] A. G. Evans. The strength of brittle materials containing second phase dispersions. *Philosophical Magazine*, 26(6):1327–1344, 1972.
- [119] F. F. Lange. The interaction of a crack front with a second-phase dispersion. *Philosophical Magazine*, 22(179):0983–0992, 1970.
- [120] A. J. Kinloch and R. J. Young. *Fracture Behaviour of Polymer*. Springer Netherlands, 1995.
- [121] C. Arlt. *Wirkungsweisen nanoskaliger Böhmiten in einem Polymer und seinem Kohlenstofffaserverbund unter Druckbelastung*. Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2011.
- [122] T. Mahrholz, J. Stängle, and M. Sinapius. Quantitation of the reinforcement effect of silica nanoparticles in epoxy resins used in liquid composite moulding processes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(3):235–243, 2009.
- [123] D. Abliz, T. Jürgens, T. Artys, and G. Ziegmann. Cure kinetics and rheology modelling of boehmite (AlOOH) nanoparticle modified epoxy resin systems. *Thermochimica Acta*, 669:30–39, 2018.
- [124] B. Ellis. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Springer Netherlands, 1993.
- [125] G. H. Michler. *Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*. Hanser, 1992.
- [126] H. Briehl. *Chemie der Werkstoffe*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014.
- [127] E. Baur, S. Brinkmann, T. A. Osswald, N. Rudolph, and E. Schmachtenberg. *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*. Hanser Fachbuchverlag, 2013.
- [128] F. Ricciardi, W. A. Romanchick, and M. M. Joullié. Mechanism of imidazole catalysis in the curing of epoxy resins. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 21(5):1475–1490, 1983.
- [129] V. Jíšová. Curing mechanism of epoxides by imidazoles. *Journal of Applied Polymer Science*, 34(7):2547–2558, 1987.
- [130] S. K. Ooi, W. D. Cook, G. P. Simon, and C. H. Such. DSC studies of the curing mechanisms and kinetics of DGEBA using imidazole curing agents. *Polymer*, 41(10):3639–3649, 2000.

- [131] M. Ghaemy and S. Sadjady. Kinetic analysis of curing behavior of diglycidyl ether of bisphenol A with imidazoles using differential scanning calorimetry techniques. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(4):2634–2641, 2006.
- [132] N. Shahid, R. G. Villate, and A. R. Barron. Chemically functionalized alumina nanoparticle effect on carbon fiber/epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 65(14):2250–2258, 2005.
- [133] X. Bokhimi, J. A. Toledo-Antonio, M. L. Guzmán-Castillo, and F. Hernández-Beltrán. Relationship between Crystallite Size and Bond Lengths in Boehmite. *Journal of Solid State Chemistry*, 159(1):32–40, 2001.
- [134] M. Nguefack, A. F. Popa, S. Rossignol, and C. Kappenstein. Preparation of alumina through a sol–gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(19):4279–4289, 2003.
- [135] S. Brühne, S. Gottlieb, W. Assmus, E. Alig, and M. U. Schmidt. Atomic Structure Analysis of Nanocrystalline Boehmite AlO(OH). *Crystal Growth & Design*, 8(2):489–493, 2008.
- [136] J. Fankhänel, D. Silbernagl, M. G. Z. Khorasani, B. Daum, A. Kempe, H. Sturm, and R. Rolfes. Mechanical Properties of Boehmite Evaluated by Atomic Force Microscopy Experiments and Molecular Dynamic Finite Element Simulations. *Journal of Nanomaterials*, 2016:1–13, 2016.
- [137] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, H. Toulhoat, and E. Artacho. Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(20):5155–5162, 2002.
- [138] J. Karger-Kocsis and L. Lendvai. Polymer/boehmite nanocomposites: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(24):1–31, 2017.
- [139] C. J. Doss and R. Zallen. Raman studies of sol-gel alumina: Finite-size effects in nanocrystalline AlO(OH). *Physical Review B*, 48(21):15626–15637, 1993.
- [140] C. E. Bethley, C. L. Aitken, C. J. Harlan, Y. Koide, S. G. Bott, and A. R. Barron. Structural Characterization of Dialkylaluminum Carboxylates: Models for Carboxylate Alumoxanes. *Organometallics*, 16(3):329–341, 1997.
- [141] V. Vatanpour, S. S. Madaeni, L. Rajabi, S. Zinadini, and A. A. Derakhshan. Boehmite nanoparticles as a new nanofiller for preparation of antifouling mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 401-402:132–143, 2012.
- [142] R. C. Streller. *Boehmite als Nanofüllstoffe für Polypropylen-Nanocomposites und Nanopartikel-modifizierte Polypropylen/Kautschuk-Blends*. Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2008.

- [143] D. Tunega, H. Pašalić, M. H. Gerzabek, and H. Lischka. Theoretical study of structural, mechanical and spectroscopic properties of boehmite (γ -AlOOH). *Journal of Physics Condensed Matter*, 23(40):1–10, 2011.
- [144] F. Galeotti, F. Bertini, G. Scavia, and A. Bolognesi. A controlled approach to iron oxide nanoparticles functionalization for magnetic polymer brushes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360(2):540–547, 2011.
- [145] I. Garcia, N. E. Zafeiropoulos, A. Janke, A. Tercjak, A. Eceiza, M. Stamm, and I. Mondragon. Functionalization of iron oxide magnetic nanoparticles with poly(methyl methacrylate) brushes via grafting-from atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45(5):925–932, 2007.
- [146] C. Bartholome, E. Beyou, E. Bourgeat-Lami, P. Chaumont, F. Lefebvre, and N. Zydzowicz. Nitroxide-Mediated Polymerization of Styrene Initiated from the Surface of Silica Nanoparticles. In Situ Generation and Grafting of Alkoxyamine Initiators. *Macromolecules*, 38(4):1099–1106, 2005.
- [147] C. Bartholome, E. Beyou, E. Bourgeat-Lami, P. Chaumont, and N. Zydzowicz. Nitroxide-Mediated Polymerizations from Silica Nanoparticle Surfaces: “Graft from” Polymerization of Styrene Using a Triethoxysilyl-Terminated Alkoxyamine Initiator. *Macromolecules*, 36(21):7946–7952, 2003.
- [148] M. Abboud, M. Michelle Turner, E. Duguet, and M. Fontanille. PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers. Part 1.—Chemical modification and characterisation of ceramic particles. *Journal of Materials Chemistry*, 7(8):1527–1532, 1997.
- [149] K. C. Vrancken, P. Van Der Voort, K. Possemiers, and E. F. Vansant. Surface and Structural Properties of Silica Gel in the Modification with γ -Aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 174(1):86–91, 1995.
- [150] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2):309–319, feb 1938.
- [151] S. Čampelj, D. Makovec, and M. Drogenik. Functionalization of magnetic nanoparticles with 3-aminopropyl silane. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(10):1346–1350, 2009.
- [152] A. J. Kinloch, R. D. Mohammed, A. C. Taylor, S. Sprenger, and D. Egan. The interlaminar toughness of carbon-fibre reinforced plastic composites using ‘hybrid-toughened’ matrices. *Journal of Materials Science*, 41(15):5043–5046, 2006.
- [153] N. A. Siddiqui, R. S. C. Woo, J. K. Kim, C. C. K. Leung, and A. Munir. Mode I interlaminar fracture behavior and mechanical properties of CFRPs with nanoclay-filled epoxy matrix. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(2):449–460, 2007.

- [154] C. Schilde, H. Nolte, C. Arlt, and A. Kwade. Effect of fluid–particle-interactions on dispersing nano-particles in epoxy resins using stirred-media-mills and three-roll-mills. *Composites Science and Technology*, 70(4):657–663, 2010.
- [155] K. Backhaus, B. Erichson, W. Plinke, and R. Weiber. Multivariate Analysemethoden. Eine anwendungsorientierte Einführung. 15. Auflage. Berlin: Springer, 2018.
- [156] C. Schilde, T. Gothsch, K. Quarch, M. Kind, and A. Kwade. Effect of Important Precipitation Process Parameters on the Redispersion Process and the Micromechanical Properties of Precipitated Silica. *Chemical Engineering & Technology*, 32(7):1078–1087, 2009.
- [157] C. Schilde. Charakterisierung von Dissolver, Kneten und Dreiwalze für die Dispergierung von Nanopartikeln. Diplomarbeit, TU-Braunschweig, Institut für Partikeltechnik, 2006.
- [158] H. Reichert and K. Rühmling. Misch- und Desagglomerationskinetik beim Kneten von Pigmentpasten. *Chemie Ingenieur Technik*, 48(6):559–559, 1976.
- [159] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377–445, 1908.
- [160] N. V. Brilliantov, V. P. Denisov, and P. L. Krapivsky. Generalized Stokes-Einstein-Debye relation for charged Brownian particles in solution. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 175(2):293–304, 1991.
- [161] K. Köhler. *Emulgiertechnik : Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*. Hamburg Behr, 2012.
- [162] M. Rudolph, K. Bauer, and U. A. Peuker. Phasenkontrast-Rasterkraftmikroskopie für die Charakterisierung der Verteilung von Nanopartikeln in Verbundwerkstoffen. *Chemie Ingenieur Technik*, 82(12):2189–2195, 2010.
- [163] T. Ramanathan, S. Stankovich, D. A. Dikin, H. Liu, H. Shen, S. T. Nguyen, and L. C. Brinson. Graphitic nanofillers in PMMA nanocomposites—An investigation of particle size and dispersion and their influence on nanocomposite properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(15):2097–2112, 2007.
- [164] G. G. Kumar, P. Kim, A. R. Kim, K. S. Nahm, and R. N. Elizabeth. Structural, thermal and ion transport studies of different particle size nanocomposite fillers incorporated PVdF-HFP hybrid membranes. *Materials Chemistry and Physics*, 115(1):40–46, 2009.
- [165] K. T. Hwang, C. K. Kim, K. H. Auh, D. S. Cheong, and K. Niihara. Influence of SiC particle size and drying method on mechanical properties and microstructure of Si₃N₄/SiC nanocomposite. *Materials Letters*, 32(4):251–257, 1997.

- [166] S. Wacharawichanant, S. Thongyai, A. Phutthaphan, and C. Eiamsam-ang. Effect of particle sizes of zinc oxide on mechanical, thermal and morphological properties of polyoxymethylene/zinc oxide nanocomposites. *Polymer Testing*, 27(8):971–976, 2008.
- [167] S. Luther. *Berücksichtigung der freien Knetoberfläche beim Berechnen von Strömungsfeldern im Kalanderspalt*. Dissertation, Universität Hannover, 2003.
- [168] M. Nadler, T. Mahrholz, U. Riedel, C. Schilde, and A. Kwade. Preparation of colloidal carbon nanotube dispersions and their characterisation using a disc centrifuge. *Carbon*, 46(11):1384–1392, 2008.
- [169] L. E. Oppenheimer. Interpretation of disk centrifuge data. *Journal of Colloid and Interface Science*, 92(2):350–357, 1983.
- [170] R. Hinton and M. Dobrota. Density Gradient Centrifugation. *Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology*, 6:1, 1978.
- [171] D. P. R. Kint, G. Seeley, M. Gio-Batta, and A. N. Burgess. Structure and Properties of Epoxy-Based Layered Silicate Nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 44(6):1021–1040, 2005.
- [172] G. Wang, X. Y. Chen, R. Huang, and L. Zhang. Nano-CaCO₃/polypropylene composites made with ultra-high-speed mixer. *Journal of Materials Science Letters*, 21(13):985–986, 2002.
- [173] U. Massing, S. Cicko, and V. Ziroli. Dual asymmetric centrifugation (DAC)—A new technique for liposome preparation. *Journal of Controlled Release*, 125(1):16–24, 2008.
- [174] F. Tenambergen, C. H. Maruiama, and K. Mäder. Dual asymmetric centrifugation as an alternative preparation method for parenteral fat emulsions in preformulation development. *International Journal of Pharmaceutics*, 447(1):31–37, 2013.
- [175] R. Bagheri and R. A. Pearson. The use of microvoids to toughen polymers. *Polymer*, 36(25):4883–4885, 1995.
- [176] Y. Huang and A. J. Kinloch. The toughness of epoxy polymers containing microvoids. *Polymer*, 33(6):1330–1332, 1992.
- [177] S. Aoki, K. Kishimoto, A. Takeya, and M. Sakata. Effects of microvoids on crack blunting and initiation in ductile materials. *International Journal of Fracture*, 24(4):267–278, 1984.
- [178] J. Baller, N. Becker, M. Ziehmer, M. Thomassey, B. Zielinski, U. Müller, and R. Sanctuary. Interactions between silica nanoparticles and an epoxy resin before and during network formation. *Polymer*, 50(14):3211–3219, 2009.

- [179] Y. Sun, Z. Zhang, and C. P. Wong. Study on mono-dispersed nano-size silica by surface modification for underfill applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292(2):436–444, 2005.
- [180] S. Peter. Zur Theorie der Strukturviskosität. *Kolloid-Zeitschrift*, 114(1):44–48, 1949.
- [181] L. Reimer. *Image Formation in Low-Voltage Scanning Electron Microscopy*. SPIE Press, 1993.
- [182] N. Dotan. Method for enhancing topography and material contrast in automatic SEM review. In *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XIII*, pages 491–498. International Society for Optics and Photonics, Proc. SPIE 3677, 1999.
- [183] H. Seiler. Secondary electron emission in the scanning electron microscope. *Journal of Applied Physics*, 54(11):1–18, 1983.

Anhang

A.1 Tabellarische Zusammenfassung ermittelter mechanischer Kennwerte

Die in diesem Abschnitt aufgeführten Tabellen beinhalten Materialbezeichnungen, die wie folgt definiert sind:

Referenz	Epoxidharzsystem ohne Partikel
HP14K	Epoxidharzsystem mit unmodifiziertem Böhmit
HP14KE	Epoxidharzsystem mit Essigsäure-modifiziertem Böhmit
HP14KM	Epoxidharzsystem mit Milchsäure-modifiziertem Böhmit
HP14KS	Epoxidharzsystem mit Stearinsäure-modifiziertem Böhmit
HP14KSOH	Epoxidharzsystem mit 12-Hydroxystearinsäure-modifiziertem Böhmit
HP14KT	Epoxidharzsystem mit Taurin-modifiziertem Böhmit
HP14KA	Epoxidharzsystem mit Aptes-modifiziertem Böhmit

A.1.1 Einfluss der Agglomeratgröße auf mechanische Eigenschaften der untersuchten 2-Phasen-Komposite

Tabelle A.1: Zusammenfassung mechanischer Kennwerte der untersuchten 2-Phasen-Komposite mit unmodifiziertem Böhmit in Abhängigkeit der Agglomeratgröße bei einem konstanten Füllstoffgehalt von 10 Gew% (E_{3PB} - Biegemodul, σ_{3PB} - Biegefestigkeit, E_{TEN} - Zugmodul, σ_{TEN} - Zugfestigkeit, ϵ_{TEN} - Bruchdehnung unter Zuglast, K_{IC} - kritischer Spannungsintensitätsfaktor, G_{IC} - kritische Energiefreisetzungsrate)

mechanischer Kennwert	Referenz	Partikelgröße x_{50}		
		138 nm	224 nm	354 nm
E_{3PB} [GPa]	$3,37 \pm 0,029$	$3,81 \pm 0,088$	$3,75 \pm 0,062$	$3,70 \pm 0,054$
σ_{3PB} [MPa]	$143,43 \pm 0,76$	$148,32 \pm 2,81$	$131,20 \pm 8,45$	$116,54 \pm 10,52$
E_{TEN} [GPa]	$3,33 \pm 0,017$	$3,88 \pm 0,039$	$3,85 \pm 0,034$	$3,81 \pm 0,012$
σ_{TEN} [MPa]	$87,31 \pm 1,28$	$88,72 \pm 0,91$	$71,24 \pm 2,24$	$68,27 \pm 1,94$
ϵ_{TEN} [%]	$5,28 \pm 1,02$	$4,33 \pm 0,60$	$2,33 \pm 0,11$	$2,22 \pm 0,10$
K_{IC} [MPa \sqrt{m}]	$0,502 \pm 0,011$	$0,697 \pm 0,012$	$0,686 \pm 0,013$	$0,670 \pm 0,026$
G_{IC} [kJ/m ²]	$0,109 \pm 0,006$	$0,181 \pm 0,014$	$0,179 \pm 0,014$	$0,175 \pm 0,011$

A.1.2 Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation der Böhmitpartikel auf die Biegeeigenschaften der untersuchten 2-Phasen-Komposite

Tabelle A.2: Zusammenfassung der Biegeeigenschaften der 2-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation

Materialsystem	Füllstoffgehalt [Gew%]	Biegemodul [GPa]	Biegefestigkeit [MPa]
Referenz	0	3,370 ± 0,030	136 ± 14
	5	3,735 ± 0,074	146 ± 4
	10	4,007 ± 0,051	149 ± 4
HP14K	15	4,333 ± 0,050	150 ± 10
	5	3,734 ± 0,040	144 ± 2
HP14KE	10	3,963 ± 0,049	148 ± 2
	15	4,232 ± 0,078	151 ± 2
HP14KM	5	3,793 ± 0,091	151 ± 1
	10	3,991 ± 0,051	147 ± 2
	15	4,220 ± 0,115	152 ± 2
HP15KS	5	3,658 ± 0,084	144 ± 2
	10	3,890 ± 0,065	148 ± 3
	15	4,189 ± 0,054	150 ± 2
HP14KSOH	5	3,652 ± 0,078	144 ± 4
	10	3,834 ± 0,064	141 ± 2
	15	4,092 ± 0,046	145 ± 3
HP14KT	5	3,718 ± 0,078	145 ± 3
	10	3,960 ± 0,075	148 ± 2
	15	–	–
HP14KA	5	–	–
	10	3,676 ± 0,037	145 ± 2
	15	–	–

A.1.3 Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation der Böhmitpartikel auf die Zugeigenschaften der untersuchten 2-Phasen-Komposite

Tabelle A.3: Zusammenfassung der Zugeigenschaften der 2-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation

Material-system	Füllstoffgehalt [Gew%]	Zugmodul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
Referenz	0	$3,333 \pm 0,017$	$87,3 \pm 1,3$	$5,28 \pm 1,02$
	5	$3,611 \pm 0,033$	$91,2 \pm 0,4$	$5,12 \pm 0,31$
HP14K	10	$3,890 \pm 0,018$	$91,3 \pm 1,3$	$4,48 \pm 0,58$
	15	$4,190 \pm 0,067$	$91,7 \pm 2,1$	$4,21 \pm 0,76$
	5	$3,589 \pm 0,034$	$87,8 \pm 0,3$	$5,16 \pm 0,34$
HP14KE	10	$3,828 \pm 0,020$	$86,9 \pm 1,4$	$4,34 \pm 0,75$
	15	$4,098 \pm 0,034$	$86,6 \pm 1,9$	$3,98 \pm 0,99$
	5	$3,591 \pm 0,023$	$87,2 \pm 0,4$	$4,31 \pm 1,28$
HP14KM	10	$3,836 \pm 0,030$	$88,5 \pm 0,5$	$4,96 \pm 0,57$
	15	$4,094 \pm 0,016$	$88,3 \pm 1,9$	$4,02 \pm 0,49$
	5	$3,550 \pm 0,028$	$86,5 \pm 0,3$	$4,93 \pm 0,62$
HP14KS	10	$3,777 \pm 0,033$	$87,0 \pm 0,2$	$4,60 \pm 0,54$
	15	$4,048 \pm 0,040$	$87,2 \pm 0,8$	$4,44 \pm 0,77$
	5	$3,553 \pm 0,033$	$87,3 \pm 0,5$	$4,58 \pm 0,34$
HP14KSOH	10	$3,709 \pm 0,020$	$86,7 \pm 0,4$	$4,68 \pm 0,50$
	15	$3,951 \pm 0,046$	$87,1 \pm 0,5$	$5,10 \pm 0,87$
	5	$3,562 \pm 0,019$	$88,5 \pm 0,3$	$4,94 \pm 0,38$
HP14KT	10	$3,815 \pm 0,024$	$89,3 \pm 0,4$	$4,54 \pm 0,32$
	15	–	–	–
	5	–	–	–
HP14KA	10	$3,648 \pm 0,016$	$86,0 \pm 0,3$	$4,93 \pm 0,84$
	15	–	–	–
	5	–	–	–

A.1.4 Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation der Böhmitpartikel auf die Risseigenschaften der untersuchten 2-Phasen-Komposite

Tabelle A.4: Zusammenfassung der Risseigenschaften der 2-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation (K_{IC} - kritischer Spannungsintensitätsfaktor, G_{IC} - kritische Energiefreisetzungsrate)

Material-system	Füllstoffgehalt [Gew%]	K_{IC} [MPa \sqrt{m}]	G_{IC} [kJ/m ²]
Referenz	0	0,497 ± 0,007	0,109 ± 0,007
	5	0,638 ± 0,024	0,167 ± 0,011
	10	0,710 ± 0,025	0,199 ± 0,012
HP14K	15	0,801 ± 0,035	0,231 ± 0,021
	5	0,642 ± 0,022	0,166 ± 0,013
HP14KE	10	0,709 ± 0,040	0,194 ± 0,020
	15	0,782 ± 0,041	0,225 ± 0,018
HP14KM	5	0,619 ± 0,015	0,166 ± 0,007
	10	0,713 ± 0,029	0,198 ± 0,011
	15	0,839 ± 0,029	0,251 ± 0,018
HP14KS	5	0,607 ± 0,006	0,156 ± 0,002
	10	0,699 ± 0,021	0,193 ± 0,014
	15	0,758 ± 0,025	0,212 ± 0,008
HP14KSOH	5	0,631 ± 0,010	0,162 ± 0,005
	10	0,677 ± 0,018	0,187 ± 0,008
	15	0,779 ± 0,008	0,222 ± 0,008
HP14KT	5	0,629 ± 0,018	0,162 ± 0,006
	10	0,721 ± 0,036	0,204 ± 0,020
	15	–	–
HP14KA	5	–	–
	10	0,723 ± 0,035	0,215 ± 0,020
	15	–	–

A.1.5 Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation der Böhmitpartikel auf die interlaminare Risszähigkeit Mode I der untersuchten 3-Phasen-Komposite

Tabelle A.5: Interlaminare Energiefreisetzungsrate G_{IC} der 3-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation

Material-system	Füllstoffgehalt [Gew%]	G_{IC} [kJ/m ²]
Referenz	0	0,343 ± 0,022
HP14K	5	0,406 ± 0,018
	10	0,478 ± 0,062
HP14KE	5	0,385 ± 0,019
	10	0,382 ± 0,029
HP14KM	5	0,364 ± 0,023
	10	0,472 ± 0,016
HP14KS	5	0,406 ± 0,055
	10	0,471 ± 0,024
	15	0,484 ± 0,009
HP14KSOH	5	0,378 ± 0,017
	10	0,424 ± 0,033
HP14KT	5	0,447 ± 0,043
HP14KA	10	0,422 ± 0,008

A.1.6 Einfluss von Füllstoffgehalt und Oberflächenmodifikation der Böhmitpartikel auf das Schlagzähigkeitsverhalten der untersuchten 3-Phasen-Komposite

Tabelle A.6: Schadensflächen schlagbeanspruchter 3-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation

Material-System	Füllstoffgehalt [Gew%]	Schadensfläche [cm ²] in Abhängigkeit der Schlagenergie			
		10 J	20 J	30 J	40 J
Referenz	0	11,49	27,03	35,73 ± 0,67	38,89 ± 2,51
HP14K	5	5,12	12,85	14,54 ± 1,19	27,28
HP14KE	5	4,94	11,30	24,44 ± 3,99	20,03
	10	3,79	10,27	14,17 ± 1,48	12,83
HP14KM	5	4,97	12,45	19,60 ± 5,20	27,96
	10	4,09	10,61	13,43 ± 2,11	15,00
HP14KS	5	4,25	11,13	19,70 ± 5,59	22,69
	10	4,25	9,98	14,26 ± 0,75	17,12
	15	3,92	6,48	11,81 ± 1,12	14,49
HP14KSOH	5	3,99	9,47	15,44 ± 2,12	14,13
HP14KT	5	4,94	12,57	18,39 ± 2,83	27,96

Tabelle A.7: Restdruckfestigkeiten (CAI) schlagbeanspruchter 3-Phasen-Komposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes und der Oberflächenmodifikation

Material-System	Füllstoffgehalt [Gew%]	Restdruckfestigkeit [MPa] in Abhängigkeit der Schlagenergie			
		10 J	20 J	30 J	40 J
Referenz	0	262,68	223,43	154,47 ± 2,46	145,57 ± 3,16
HP14K	5	313,19	252,08	209,72 ± 12,06	157,94
HP14KE	5	304,34	252,57	178,68 ± 7,30	198,16
	10	329,14	264,07	231,59 ± 1,30	214,97
HP14KM	5	302,74	248,21	187,93 ± 12,35	161,18
	10	329,54	253,47	218,80 ± 2,16	197,27
HP14KS	5	308,85	272,99	192,07 ± 17,18	163,67
	10	329,02	257,66	217,69 ± 11,36	191,71
	15	324,98	303,08	232,69 ± 6,97	213,80
HP14KSOH	5	289,85	241,24	190,00 ± 21,78	191,84
HP14KT	5	289,86	247,42	192,08 ± 22,35	154,55

A.2 Analysezertifikate der Böhmitpartikel

In den vom Hersteller (Sasol Germany GmbH) bereitgestellten Analysezertifikaten werden folgende Materialbezeichnungen verwendet:

unmodifiziertes Böhmit	DISPERAL HP 14
Essigsäure-modifiziertes Böhmit	DISPERAL HP 14/3
Milchsäure-modifiziertes Böhmit	DISPERAL HP 14/4
Stearinsäure-modifiziertes Böhmit	DISPERAL HP 14/Stearinsäure
12-Hydroxystearinsäure-modifiziertes Böhmit	DISPERAL HP 14/12-Hydroxy-Stearinsäure
Taurin-modifiziertes Böhmit	DISPERAL HP 14/Taurin

Brunsbüttel, 19.03.2014

Chemical Marketing Concepts
 coa@chemicalmarketing.nl
 Waalkijk
 Netherlands
 coa@chemicalmarketing.nl

CERTIFICATE OF ANALYSIS

**** INSPECTION CERTIFICATE DIN 50049-3.1 -- EN 10204-3.1 ****

Product: DISPERAL HP 14
 Shipping advice on: 21,5 kg
 Lot: 78774
 Order-/Release-no: 25000, 25107
 Delivery note: 1888569 from 18.03.2014 (Chemical Marketing Concepts Europe)

Analysis	Results
Surface area (550°C/3h) [m ² /g]	152
Solid-content [%]	79.0
Loose bulk density [g/ml]	0.40
Dispersibility (10%,0.46%ige HNO ₃) [%]	98.4
Crystallite size (021) [Å]	142
Pore volume total (Hg) [ml/g]	1.080
Particle size: < 25 µm [%]	42.7
Particle size: < 45 µm [%]	78.6
Particle size: < 90 µm [%]	100.0

Sasol Germany GmbH
 P.O. Box 1160
 D-25534 Brunsbüttel
 Phone:0049(0)4852/392-0 Fax:0049(0)4852/3285

Best regards
 Works inspector
 Michael Claußen

This document has been prepared by electronical data-processing and does not require a signature.

This certificate of analysis is for information only and does not guarantee any particular product properties. It does not free the recipient of the obligation to carry out a product receiving inspection. This certificate of analysis does not create claims of third parties to which it is passed on. All transactions are subject to our general Business Conditions as amended up to the time concerned.

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt (DLR)
Dr. Thorsten Mahrholz
Lilienthalplatz 7
38108 Braunschweig
Deutschland

Brunsbüttel, 17.06.2014

Musterzettelnummer: 9538574
Lotnummer: M8064
Produktname Kunde: DISPERAL HP 14/3
Developmental Product z500322

Tests	Ergebnisse
Spezifische Oberfläche (3h/550°C) [m ² /g]	175
Schüttdichte [g/ml]	0.29
Essigsäuregehalt [%]	1.50
Gesamtporenvolumen (Hg) [ml/g]	1.019
D50 [µm]	10.9
Gluehverlust [%]	22.6

Sasol Germany GmbH
Postfach 1160
25534 Brunsbüttel
Tel: 04852/392-0 Fax: 04852/3285

Mit freundlichem Gruß
Abnahmebeauftragter



Brunsbüttel, 08.05.2014

Deutsches Zentrum
 für Luft- und Raumfahrt (DLR)
 Dr. Thorsten Mahrholz
 Lilienthalplatz 7
 38108 Braunschweig
 Deutschland

Musterzettelnummer: 9538619
 Lotnummer: 73330
 Produktname Kunde: DISPERAL HP14/4

Tests	Ergebnisse
Spezifische Oberfläche (3h/550°C) [m ² /g]	178
Schüttdichte [g/ml]	0.43
Milchsäuregehalt [%]	2.4
Kristallitgröße (021) [Å]	133
Dispergierbarkeit (10%, in dest. H ₂ O) [%]	98.9
Kornverteilung: < 25 µm [%]	41.3
Kornverteilung: < 45 µm [%]	73.2
Kornverteilung: < 90 µm [%]	99.7
Feststoff-Gehalt [%]	79.9

Sasol Germany GmbH
 Postfach 1160
 25534 Brunsbüttel
 Tel: 04852/392-0 Fax: 04852/3285

Mit freundlichem Gruß
 Abnahmebeauftragter



Die Übersendung dieses Analysenzertifikates erfolgt lediglich zur Information und stellt keine Zusicherung von Eigenschaften dar. Die Übersendung entbindet den Empfänger nicht von der Durchführung einer ordnungsgemäßen Wareneingangsprüfung. Dieses Analysenzertifikat begründet keine Ansprüche Dritter, an die es weitergereicht wird. Im Übrigen gelten unsere Allgemeinen Geschäftsbedingungen in der jeweils aktuellen Fassung.

Brunsbüttel, 17.06.2014

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt (DLR)
Dr. Thorsten Mahrholz
Lilienthalplatz 7
38108 Braunschweig
Deutschland

Musterzettelnummer: 9538574
Lotnummer: M8062
Produktname Kunde: DISPERAL HP 14/Stearinsäure
Developmental Product z500334

Tests	Ergebnisse
Spezifische Oberfläche (3h/550°C) [m ² /g]	168
Schüttdichte [g/ml]	0.38
Kohlenstoff [%]	2.47
Gesamtporenvolumen (Hg) [ml/g]	1.069
D50 [µm]	20.7
Gluehverlust [%]	28.0

Sasol Germany GmbH
Postfach 1160
25534 Brunsbüttel
Tel: 04852/392-0 Fax: 04852/3285

Mit freundlichem Gruß
Abnahmebeauftragter



Die Übersendung dieses Analysenzertifikates erfolgt lediglich zur Information und stellt keine Zusicherung von Eigenschaften dar. Die Übersendung entbindet den Empfänger nicht von der Durchführung einer ordnungsgemäßen Wareneingangsprüfung. Dieses Analysenzertifikat begründet keine Ansprüche Dritter, an die es weitergereicht wird. Im Übrigen gelten unsere Allgemeinen Geschäftsbedingungen in der jeweils aktuellen Fassung.

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt (DLR)
Dr. Thorsten Mahrholz
Lilienthalplatz 7
38108 Braunschweig
Deutschland

Brunsbüttel, 17.06.2014

Musterzettelnummer: 9538574
Lotnummer: M8063
Produktname Kunde: DISPERAL HP 14/12-Hydroxy-Stearinsäure
Developmental Product z500333

Tests	Ergebnisse
Spezifische Oberfläche (3h/550°C) [m ² /g]	168
Schüttdichte [g/ml]	0.25
Kohlenstoff [%]	2.48
Gesamtporenvolumen (Hg) [ml/g]	0.875
D50 [µm]	7.5
Gluehverlust [%]	27.3

Sasol Germany GmbH
Postfach 1160
25534 Brunsbüttel
Tel: 04852/392-0 Fax: 04852/3285

Mit freundlichem Gruß
Abnahmebeauftragter



Die Übersendung dieses Analysenzertifikates erfolgt lediglich zur Information und stellt keine Zusicherung von Eigenschaften dar. Die Übersendung entbindet den Empfänger nicht von der Durchführung einer ordnungsgemäßen Wareneingangsprüfung. Dieses Analysenzertifikat begründet keine Ansprüche Dritter, an die es weitergereicht wird. Im Übrigen gelten unsere Allgemeinen Geschäftsbedingungen in der jeweils aktuellen Fassung.

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt (DLR)
Dr. Thorsten Mahrholz
Lilienthalplatz 7
38108 Braunschweig
Deutschland

Brunsbüttel, 18.06.2014

Musterzettelnummer: 9538574
Lotnummer: M8067
Produktname Kunde: DISPERAL HP 14/Taurin
Developmental Product z500329

Tests	Ergebnisse
Spezifische Oberfläche (3h/550°C) [m ² /g]	184
Schüttdichte [g/ml]	0.41
S - Gehalt [%]	0.5
Gesamtporenvolumen (Hg) [ml/g]	1.024
D50 [µm]	17.0
Gluehverlust [%]	22.2

Sasol Germany GmbH
Postfach 1160
25534 Brunsbüttel
Tel: 04852/392-0 Fax: 04852/3285

Mit freundlichem Gruß
Abnahmebeauftragter



Die Übersendung dieses Analysenzertifikates erfolgt lediglich zur Information und stellt keine Zusicherung von Eigenschaften dar. Die Übersendung entbindet den Empfänger nicht von der Durchführung einer ordnungsgemäßen Wareneingangsprüfung. Dieses Analysenzertifikat begründet keine Ansprüche Dritter, an die es weitergereicht wird. Im Übrigen gelten unsere Allgemeinen Geschäftsbedingungen in der jeweils aktuellen Fassung.

A.3 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Maximilian Jux
Geburtstag	15.07.1987
Geburtsort	Potsdam
Familienstand	ledig
Nationalität	deutsch



Schulische Ausbildung & Studium

1994–1998	Grundschule , <i>Anne-Frank</i> , Teltow
1998–2000	Grundschule , <i>Heinrich-Zille</i> , Stahnsdorf
2000–2007	Gesamtschule , <i>Maxim-Gorki</i> , Kleinmachnow Leistungsfächer: Englisch & Biologie Abitur: 1,9
2000–2007	Universität , <i>Otto-von-Guericke</i> , Magdeburg Studiengang: allgemeiner Maschinenbau Diplom: 1,8 (Diplomarbeit: 1,0)

Praktika

2002	2 Wochen bei ATU/Motoguzzi in Teltow
2009	6 Wochen bei Günther und Papenburg AG in Teltow
2012	25 Wochen am DLR in Braunschweig (Institut für Faserverbundleichtbau und Adaptronik)

Beruflicher Werdegang

12/2012–10/2013	Hilfswissenschaftler an der TU-Braunschweig (Institut für Adaptronik und Funktionsintegration)
01/2014–02/2020	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU-Braunschweig (Institut für Adaptronik und Funktionsintegration)
ab 05/2020	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am DLR in Braunschweig (Institut für Faserverbundleichtbau und Adaptronik)

Wissenschaftliche Arbeiten

2012	Studienarbeit: <i>Entwicklung und Charakterisierung von dünnschichtigen, elektromechanischen Folienhalbzeugen</i>
------	---

- 2013 Studienarbeit: *Optimierung des Polarisations- und Herstellungsverfahrens von dünnschichtigen piezoelektrischen Folienhalbzeugen und deren elektro-mechanische Charakterisierung*
- 2013 Diplomarbeit: *Koronapolarisation dünnschichtiger piezoelektrischer Folienhalbzeuge*

EDV-Kenntnisse

- MS-Office sehr gute Kenntnisse in Word/Excel
- LaTeX gute Kenntnisse
- Solid Edge Grundkenntnisse
- CATIA Grundkenntnisse
- Matlab/Simulink gute Kenntnisse

Sprachkenntnisse

- Deutsch Muttersprache
- Englisch sehr gute Kenntnisse in Wort und Schrift

Braunschweig, den 5. März 2021