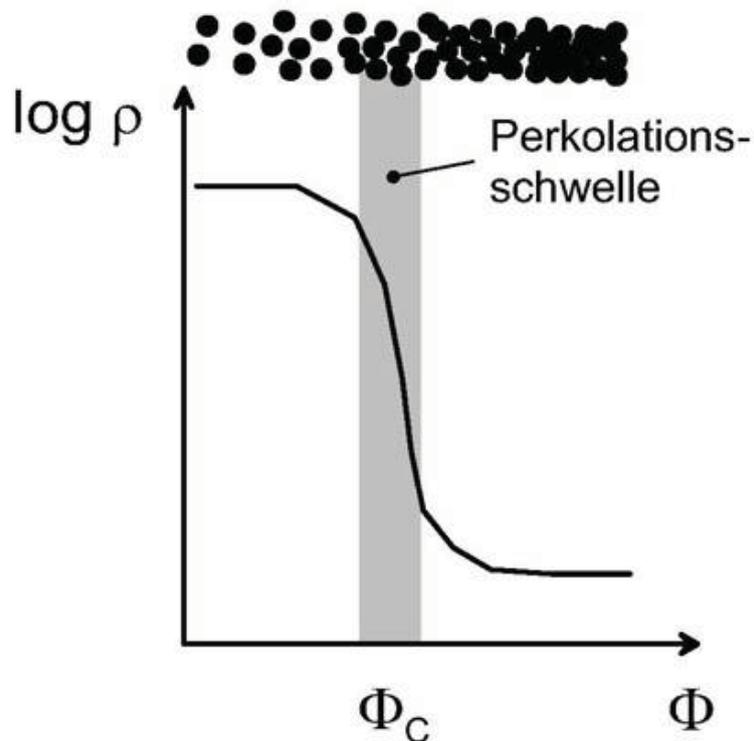

Entwicklung elektrisch leitfähiger Glasfaserverbundwerkstoffe mittels Kohlenstoff-Nanopartikel



Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Kupke, Michael:

Entwicklung elektrisch leitfähiger Glasfaserverbundwerkstoffe mittels Kohlenstoff-Nanopartikel / von Michael Kupke. -

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2001

Zugl.: Hamburg-Harburg, Techn. Univ., Diss., 2001

ISBN 3-89873-165-0

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2001

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2001

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-165-0

ENTWICKLUNG ELEKTRISCH LEITFÄHIGER
GLASFASERVERBUNDWERKSTOFFE MITTELS
KOHLENSTOFF-NANOPARTIKEL

Vom Promotionsausschuß der
Technischen Universität Hamburg-Harburg
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Ing. Michael Kupke
aus Berlin

2001

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Karl Schulte
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bauhofer
Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 2001

*„Damit das Mögliche entsteht,
muß immer wieder das Unmögliche versucht werden.“*

(Hermann Hesse)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitsbereich (AB) 5-09 „Kunststoffe und Verbundwerkstoffe“ der Technischen Universität Hamburg-Harburg von Januar 1997 bis März 2001 entstanden.

Mein besonderer Dank gilt daher meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Schulte (AB 5-09), der mir während dieser Zeit große Freiräume für die Forschungsarbeiten gewährte und mich stets bei meiner fachlichen und persönlichen Entwicklung unterstützte.

Herrn Prof. Dr. W. Bauhofer (AB 4-09 „Materialien der Elektrotechnik und Optik“) danke ich für seine Tätigkeit als Zweitprüfer sowie für die konstruktiven Diskussionen während meiner Forschungsarbeiten.

Meinen Kollegen der Arbeitsbereiche 5-09 und 4-09 danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft, für die vielfältigen Anregungen und Diskussionen sowie für das immer freundliche Arbeitsumfeld. Insbesondere Dr.-Ing. Torsten Prasse und Matthias-Klaus Schwarz (AB 4-09) haben durch fachliche Diskussionen und tatkräftige Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Herrn Dr.-Ing. Bodo Fiedler (AB 5-09) und meiner Mutter danke ich für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

Den beteiligten studentischen Hilfskräften, Studienarbeitern und Diplomanden danke ich für ihren persönlichen Einsatz bei der Durchführung der Arbeiten.

Bei Prof. Dr. J.-Y. Cavaille (INSA-GEMPPM, Lyon, Frankreich) und seinen Mitarbeitern bedanke ich mich für die apparative und persönliche Unterstützung bei den am Institut durchgeführten Untersuchungen sowie die stets sehr freundliche Aufnahme in die Gemeinschaft.

Den Firmen EADS Airbus GmbH, DaimlerChrysler AG, Altropol Kunststoffe GmbH, Stesalit AG und Dow Deutschland Inc. danke ich für die Bereitstellung finanzieller Mittel bzw. für die apparative und persönliche Unterstützung bei der Umsetzung in die industrielle Fertigung. Insbesondere Herr H.-P. Wentzel von der EADS Airbus GmbH sowie Frau Kerstin Kunde und die Herren H. Neubauer, H. Karasmann und Helmut Rehder von der Altropol Kunststoffe GmbH haben mich stets bei meinen Arbeiten unterstützt, ebenso wie Dr. M. de Zwart (Stesalit AG) und die Herren A. Van Buren und H. Neumann (Dow Deutschland Inc.), wofür ich an dieser Stelle danke.

Die schwierigste Aufgabe von allen hatte meine Verlobte Heidi, die mich während der letzten Jahre unermüdlich unterstützt und auch in schwierigen Zeiten ertragen und aufgebaut hat. Ihr danke ich an dieser Stelle ganz besonders herzlich und nachdrücklich.

Kurzfassung

Es wurden elektrisch leitfähige Glasfaserverbundwerkstoffe (GFK) mit neuem Eigenschaftsspektrum entwickelt. Elektrische Leitfähigkeit wurde bei dieser Entwicklung mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften kombiniert. Die Leitfähigkeit wurde durch die Zugabe von Kohlenstoff-Nanopartikeln (Hochleitfähigkeitsruß) zur Duromermatrix erreicht. Die Partikel bilden ein elektrisch leitfähiges 3D-Netzwerk (Perkolation). Um die hervorragenden mechanischen Eigenschaften zu erhalten, wurde die erforderliche Rußmenge unter Berücksichtigung der industriellen Fertigungsprozesse minimiert.

Zunächst wurde das Perkolationsverhalten von Ruß in Duromeren unter Berücksichtigung möglicher Partikel-Matrix- sowie Partikel-Partikel-Wechselwirkungen untersucht. Als Modellsystem diente ein kommerziell erhältliches Vinylesterharzsystem. Die Rußpartikel bildeten bereits bei einem Füllgehalt von 0,25 *gew%* ein leitfähiges Netzwerk aus. Mittels eines elektrischen Feldes konnte durch Polarisierung der Partikel bereits bei einem Füllgrad von 0,1 *gew%* ein elektrisch leitfähiges Netzwerk gebildet werden.

Um eine industrielle Fertigung und Reparatur zu ermöglichen, wurden die Einflüsse der Fertigungsparameter auf die elektrischen Eigenschaften und deren Beständigkeit gegen Alterung anhand eines rußgefüllten Epoxidharzsystems untersucht. Es wurde herausgearbeitet, daß ein Rußgehalt unter 1,0 *gew%* bei guter Dispergierung, kontrollierter Härterzugabe und einer Aushärtung bei mindestens 100 °C mittels eines Ofens oder einer Heizmatte zu den gewünschten Eigenschaften führt. Die elektrische Leitfähigkeit verhindert zuverlässig eine statische Aufladung des Materials. Die mechanischen Eigenschaften bleiben nach der Rußzugabe erhalten. Es treten keine relevanten Alterungseffekte auf.

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden auf die Entwicklung eines elektrisch leitfähigen GFK-Prepregsystems mit Epoxidharzmatrix übertragen. Das Prepregsystem kann in industriellem Maßstab gefertigt und repariert werden. Die Matrix ist mit 1,3 *gew%* Ruß gefüllt und verleiht dem GFK eine reproduzierbare und homogene elektrische Leitfähigkeit. Die mechanischen Eigenschaften bleiben auf hohem Niveau erhalten. Die Alterungsbeständigkeit wurde nochmals gesteigert. Interlaminares Rißwachstum kann bei dieser Neuentwicklung mit hoher Genauigkeit in-situ durch Widerstandsmessungen überwacht werden.

Um die Anwendungsmöglichkeiten für leitfähigen GFK zu erweitern, wurde ein mittels industriellen Infusionsverfahrens (RTM) hergestellter leitfähiger GFK mit Vinylesterharzmatrix entwickelt. Nach einer Optimierung der Fertigungsschritte wurden die gewünschten elektrischen Eigenschaften mit einem Matrixrußgehalt unter 1,0 *gew%* erreicht. Die mechanischen Eigenschaften bleiben unverändert gut.

Abstract

Electrically conductive glass fibre reinforced polymers (GFRP) with an innovative and outstanding combination of properties have been developed. Electrical conductivity was combined with excellent mechanical properties in this development. Beside basic investigations, the development of semi-industrial manufacturing processes have been considered. The electrical conductivity is realised through the addition of carbon nanoparticles (highly conductive carbon black) to the thermoset matrix. The particles build an electrically conductive 3D-network (percolation). To retain the excellent mechanical properties, the needed amount of carbon black (CB) was minimized with consideration of industrial manufacturing processes.

First of all the percolation behaviour of CB in thermosets has been investigated with consideration of the particle-particle as well as particle-matrix interactions. The model system was a commercial vinyl ester resin. The CB particles built a conductive network at 0,25 *wt%*. With an electric field a conductive network could have been built at 0,1 *wt%* through a polarisation of the CB-particles.

To enable an industrial manufacturing and repair, the influences of manufacturing parameters on the electrical properties and their aging resistance has been proofed on a CB filled epoxy system. With a well dispersion, controlled addition of curing agent, at least 100 °C curing temperature in an oven or with a heating mat, a CB content below 1,0 *wt%* is sufficient to realise the desired electrical properties. The mechanical properties were not affected by the addition of CB. There were no relevant aging effects observed.

Based on the enlarged knowledge, an electrically conductive prepreg-system with epoxy matrix has been developed. The prepreg-system can be produced and repaired in an industrial stage. The matrix is filled with 1,3 *wt%* CB and leads to reproducible and homogeneous electrical properties of the GFRP. The mechanical properties are fully preserved on a high performance level. The aging resistance has been increased again. In the new developed material, the interlaminar crack growth can be accurately observed in-situ through the measurement of the electrical resistance.

To expand the application possibilities of electrically conductive GFRP, a conductive GFRP with vinyl ester matrix has been developed. It is manufactured through an industrial infusion process (RTM) to minimize the manufacturing costs. After an optimisation of the manufacturing steps, the desired electrical properties have been realised with a CB content of the matrix below 1,0 *wt%* . The mechanical properties stay undiminished on a high level.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Überblick	1
1.2	Ziele	2
1.3	Aufbau der Arbeit	4
2	Grundlagen	7
2.1	Duromere	7
2.1.1	Epoxidharzsysteme	8
2.1.2	Vinylesterharzsysteme	9
2.2	Füllstoffe	12
2.2.1	Kohlenstoff-Nanopartikel: Ruß	12
2.2.2	Titandioxid	14
2.3	Verstärkungsfasern	14
2.4	Faserverbundwerkstoffe	16
2.5	Bestimmung elektrischer Eigenschaften	18
2.5.1	Gleichstrommessungen	18
2.5.2	Wechselstrommessungen	20
2.6	Bestimmung mechanischer Eigenschaften	22
2.6.1	Zugversuch	22
2.6.2	3-Punkt-Biegung	23
2.6.3	Rißzähigkeit	24
2.6.4	DMTA	27
3	Stand der Technik	29
3.1	Perkolationsverhalten von Ruß	29
3.2	Gefüllte Duromere	34

3.2.1	Elektrische Eigenschaften und Perkolation	34
3.2.2	Mechanische Eigenschaften	35
3.3	Gefüllte Faserverbundwerkstoffe	36
3.3.1	Elektrische Eigenschaften	36
3.3.2	Mechanische Eigenschaften	37
4	Untersuchungen zum Perkolationsverhalten	39
4.1	Materialien	39
4.2	Perkolationsschwelle	40
4.3	Mikrostruktur	42
4.4	Perkolation	47
4.4.1	Perkolation während der Aushärtung	47
4.4.2	Perkolation im elektrischen Feld	54
4.5	Zusammenfassung	57
5	Gefüllte Duromere	59
5.1	Materialien	59
5.1.1	Harzsysteme	59
5.1.2	Füllstoffe	60
5.2	Herstellungsprozeß	60
5.2.1	Dispergierung	61
5.2.2	Härterzugabe	62
5.2.3	Aushärtung	63
5.3	Elektrische Eigenschaften	63
5.3.1	Einfluß von Fertigungsparametern	64
5.3.2	Alterungsbeständigkeit	75
5.4	Mechanische Eigenschaften	84
5.4.1	Elastische Eigenschaften	84
5.4.2	Rißzähigkeitsuntersuchungen	88
5.5	Zusammenfassung	92
6	Gefüllte Glasfaserverbundwerkstoffe	95
6.1	Voruntersuchungen	95
6.2	Elektrisch leitfähiges Prepreg-System	99
6.2.1	Materialien	99

6.2.2	Herstellungsprozeß	99
6.2.3	Elektrische Eigenschaften	103
6.2.4	Mechanische Eigenschaften	119
6.3	Elektrisch leitfähiges RTM-System	129
6.3.1	Materialien	129
6.3.2	Herstellungsprozeß	129
6.3.3	Elektrische Eigenschaften	131
6.3.4	Mechanische Eigenschaften	136
6.4	Zusammenfassung	139
6.4.1	Voruntersuchungen	139
6.4.2	Prepregsystem	140
6.4.3	RTM-System	141
7	Fazit der Arbeit	143
	Literaturverzeichnis	146

Verwendete Abkürzungen und Formelzeichen

2D	:	Zweidimensional
3D	:	Dreidimensional
Al ₂ O ₃	:	Aluminiumoxid
CFK	:	Kohlenstoffaserverstärkte Kunststoffe
CT	:	Compact Tension
DCB	:	Double Cantilever Beam
DIN	:	Deutsche Industrienorm
DK	:	Dielektrizitätskonstante
DMTA	:	Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse
DSC	:	Differential Scanning Calorimetry
E-Modul	:	Elastizitätsmodul
EN	:	Europäische Norm
EP	:	Epoxid
FST	:	Fire, Smoke, Toxicity
FVW	:	Faserverbundwerkstoffe (mit Polymermatrix)
GFK	:	Glasfaser(gewebe)verstärkte Kunststoffe
HLV	:	Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe (mit Polymermatrix)
ILS	:	Interlaminar Shear Strength
IR	:	Infrarot
ISO	:	International Standardisation Organisation
LDPE	:	Low Density Polyethylen
LM	:	Lichtmikroskop
PC	:	Personal Computer
PES	:	Polyethersulfon
PU	:	Polyurethan
QI	:	Quasiisotrop
RT	:	Raumtemperatur
RTM	:	Resin Transfer Moulding
REM	:	Rasterelektronenmikroskop
SiC	:	Siliziumcarbid

UD	: Unidirektional
UP	: Ungesättigte Polyester
UV	: Ultraviolett
TEM	: Transmissionselektronenmikroskop
TiO ₂	: Titandioxid
VE	: Vinylester

a	: Rißlänge
a_0	: Ausgangsrißlänge
A	: Fläche
b	: Probenbreite
B	: Blindleitwert
C	: Kapazität eines Kondensators
d	: Durchmesser
E	: Elastizitätsmodul
f	: Frequenz
F	: Kraft
G	: Elektrische Leitfähigkeit, Wirkleitwert
G'	: Speichermodul
G	: Energiefreisetzungsrate
G_C	: <i>Kritische</i> Energiefreisetzungsrate
[<i>gew%</i>]	: Gewichtsprozent
h	: Probendicke
I	: Elektrische Stromstärke
j	: Imaginäre Einheit
K	: Spannungsintensitätsfaktor
K_C	: <i>Kritischer</i> Spannungsintensitätsfaktor
l	: Abstand / Probenlänge
Q	: Elektrische Ladung
R	: Ohmscher Widerstand

t	: Zeit (Ausnahme CT-Probe: Probendicke)
t_i	: Zeitpunkt
T	: Temperatur
T_g	: Glasübergangstemperatur
T_0	: Charakteristische Temperatur
u	: Rißöffnung
U	: Elektrische Spannung / (Bei Rißfortschritt freiwerdende Energie)
V	: Volumen
[vol%]	: Volumenprozent
w	: Probenbreite (CT-Probe)
\bar{x}	: Mittlere freie Weglänge
Y	: Korrektur für Probengeometrie / Admittanz
Z	: Impedanz

$\tan \delta$: Dielektrische Dämpfung
ε	: Dehnung
ε_0	: Elektrische Feldkonstante ($8,85 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$)
ε_r	: (Komplexe) Dielektrizitätskonstante
ε'	: Realteil der komplexen Dielektrizitätskonstante
ε''	: Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante
Φ	: Füllstoffgehalt
Φ_c	: Kritischer Füllstoffgehalt (Perkolationsschwelle)
ρ	: Spezifischer elektrischer Widerstand
ρ_{ob}	: Spezifischer elektrischer Oberflächenwiderstand
σ	: Mechanische Normalspannung / Spezifische elektrische Leitfähigkeit
σ_∞	: Von außen eingebrachte mechanische Spannung
τ	: Mechanische Schubspannung
ω	: Kreisfrequenz

Die Einheiten der o. a. Größen werden gemäß der Vorgaben des Système International d'unités (SI-Einheiten) verwendet.

1

Einführung

1.1 Überblick

Die Entwicklung neuer Werkstoffe zielt verstärkt auf eine anwendungsspezifische Einstellung bestimmter Eigenschaften. Neben mechanischen Eigenschaften wie Steifigkeit, Festigkeit, Bruchzähigkeit und Schadenstoleranz sind das elektrische, magnetische und chemische Eigenschaften. Ebenso wichtig sind häufig Verarbeitungsfähigkeit, Kosten und andere Materialeigenschaften. Im wesentlichen werden drei Werkstoffgruppen eingesetzt: Metalle, Keramiken (inkl. Gläser) und Kunststoffe. Das Eigenschaftsspektrum der Werkstoffe ist schon innerhalb einer Gruppe sehr groß. So gibt es z. B. leichte und schwere, harte und weiche Metalle sowie spröde und duktile, schmelzbare und unschmelzbare Kunststoffe. Bestimmte Eigenschaften sind innerhalb einer Gruppe gleich, so sind Metalle immer elektrisch leitend, während Kunststoffe normalerweise elektrisch isolierend sind. Um typische Eigenschaften von Werkstoffgruppen miteinander zu verknüpfen, können zwei oder mehr Werkstoffe aus unterschiedlichen Gruppen miteinander verbunden werden. Z. B. kann Stahl als Verbundwerkstoff gesehen werden [1], da er seine hervorragenden Eigenschaften im wesentlichen der Verbindung von Eisen und Kohlenstoff verdankt¹ [3, 4]. Da sich bei dieser Verbindung eine Struktur auf atomarer bzw. nanoskopischer Ebene ausbildet, können solche Werkstoffe als Nanoverbundwerkstoffe bezeichnet werden. Sind die Werkstoffe auf makroskopischer Ebene miteinander verbunden wie bei Spannbeton, so wird dies als Makroverbundwerkstoff oder Werkstoffverbund bezeichnet. Thema dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung klassischer „Verbundwerkstoffe“, d. h. Mikroverbundwerkstoffe, bei de-

¹Der Kohlenstoff ist kein Legierungselement, sondern ein notwendiger Zusatz [2].

nen mindestens zwei Phasen auf mikroskopischer Ebene miteinander verbunden sind. Es werden die endlosfaserverstärkten Kunststoffe, oft Hochleistungsverbundwerkstoffe (HLV) oder einfach Faserverbundwerkstoffe (FVW) genannt, behandelt. Insbesondere geht es in dieser Arbeit um den Bereich der glasfaserverstärkten Duromere, im folgenden als GFK (glasfaserverstärkte Kunststoffe) bezeichnet.

GFK bilden eine preiswerte Möglichkeit, die Vorteile von HLV – im wesentlichen die in einem weiten Bereich einstellbaren mechanischen Eigenschaften – zu nutzen. Bezüglich elektrischer Eigenschaften sind GFK als isolierender Werkstoff bekannt. Während bei vielen Anwendungen die elektrisch isolierenden Eigenschaften von GFK nicht von Belang oder sogar gewünscht sind, gibt es z. B. in Verkehrssystemen (Flugzeug, Hochgeschwindigkeitszug), im chemischen Apparatebau (Rohrleitungen, Behälter) und in anderen Bereichen GFK-Bauteile, die sich nicht elektrostatisch aufladen dürfen, da dies zu Funkenentladungen führen würde. Eine Substitution des GFK durch elektrisch leitfähigen CFK² ist häufig aus technischen oder wirtschaftlichen Gründen nicht möglich. Um eine statische Aufladung der jeweiligen GFK-Bauteile zu vermeiden, werden in der Regel Speziallackierungen aufgebracht. Die verwendeten Antistatik- oder Leitfähigkeitslacke müssen sowohl bei der Herstellung als auch bei Reparaturen sorgfältig verarbeitet, vermessen und kontrolliert sowie nach einiger Zeit aufgrund von Alterungseffekten erneuert werden. Zusätzliche Schwierigkeiten ergeben sich durch die notwendige Vorratshaltung und Entsorgung der Lacke sowie durch große Streuungen in den gemessenen elektrischen Eigenschaften der Lackierung. Die Nachteile einer solchen Speziallackierung lassen sich vermeiden, indem ein leitfähiger GFK eingesetzt wird. Prinzipiell kann eine Leitfähigkeit relativ einfach durch die Zugabe leitfähiger Füllstoffe zur Matrix erreicht werden. Die Füllstoffgehalte sind jedoch derzeit so hoch, daß Verarbeitung und Herstellung erschwert werden. Außerdem verändern sich dabei die mechanischen Eigenschaften der GFK, so daß der Werkstoff für anspruchsvolle Anwendungen wie z. B. im Flugzeugbau nicht geeignet ist.

1.2 Ziele

Ziel der Untersuchung und Entwicklung elektrisch leitfähiger Duromere ist letztlich ihr Einsatz in entsprechenden glasfaserverstärkten Bauteilen. In Abbildung 1.1 sind Anwen-

²CFK: carbonfaserverstärkter Kunststoff

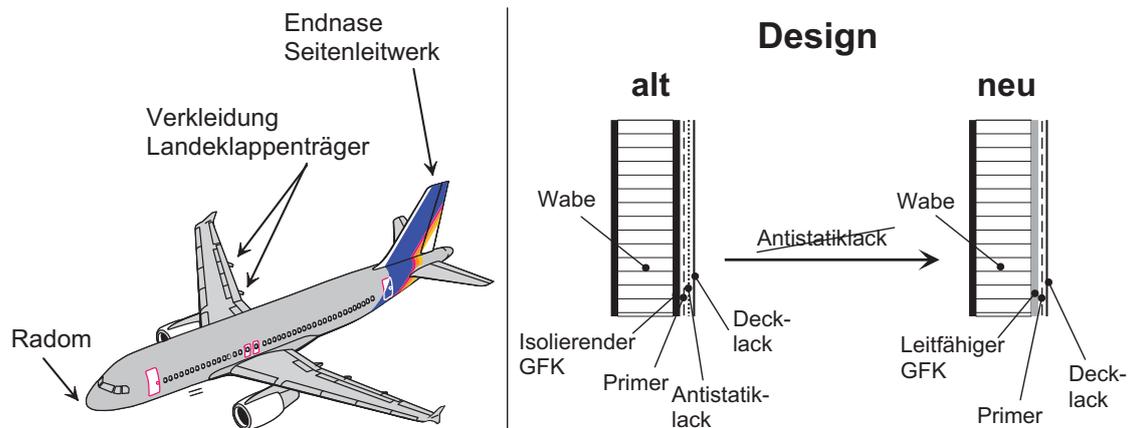


Abbildung 1.1: Einsatzbeispiele für elektrisch leitfähigen GFK im Flugzeugbau

dungsbeispiele aus dem Flugzeugbau gezeigt (links). Die markierten Bauteile sind aus GFK und müssen antistatisch bzw. elektrisch leitfähig sein. Beim Radom und der Endnase des Seitenleitwerks muß statische Aufladung durch Luftreibung vermieden werden, da die darauffolgenden Entladungen den Funkverkehr sowie elektronische Bauteile stören können. Gleichzeitig muß eine elektromagnetische Abschirmung der hinter den Bauteilen liegenden Antennenanlagen verhindert werden. Das bedeutet, daß der spezifische Widerstand etwa in einem Bereich $10^4 \Omega m > \rho_{ob} > 10^6 \Omega m$ liegen muß [5]. Der Grenzbereich, ab dem elektrostatische Aufladung möglich ist, beginnt bei etwa $10^6 \Omega m$ [6, 7].

Wie die genannten Eigenschaften erreicht werden können, ist auf der rechten Seite der Abbildung 1.1 gezeigt. Das gegenwärtige „alte“ Design sieht eine Lackierung mit einem Antistatiklack vor, mit den in 1.1 geschilderten Nachteilen. Mit Hilfe eines leitfähigen GFK („neu“) kann der Antistatiklack mit all seinen Folgekosten eingespart und die mit ihm verbundenen technischen Schwierigkeiten vermieden werden. Somit können technische Vorteile mit einer erheblichen Kostenersparnis verknüpft werden. Zur Realisierung dieser technischen Lösung sind Untersuchungen zum Verhalten des elektrisch leitfähigen Füllstoffs in Duromermatrixsystemen unter Berücksichtigung von Fertigungsparametern bei der industriellen Herstellung von GFK (Prepreg-System³) und den daraus resultierenden Materialeigenschaften notwendig. Eine Reparaturmöglichkeit von Bauteilen aus rußgefülltem GFK muß für deren industrielle Anwendung ebenfalls gewährleistet sein. Dafür müssen verschiedene Harzsysteme sowie die Reparaturbedingungen und -parameter

³Prepreg: Preimpregnated sheet

untersucht werden. Ein weiterer wichtiger Punkt für die industrielle Nutzung ist die Untersuchung der Alterungsbeständigkeit rußgefüllter Duromere. Dafür muß der Einfluß verschiedener Umweltfaktoren auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht werden, um die Fertigung entsprechend den Ergebnissen anzupassen.

Die Auswirkungen der Rußteilchen auf die mechanischen Eigenschaften sind bisher nur für quasistatische Belastungen (im wesentlichen für unidirektionalen Zug) eingehend untersucht, während eine bruchmechanische Charakterisierung rußgefüllter Harz- und GFK-Proben noch aussteht. Bruchmechanische Untersuchungen liefern Informationen über die Schadenstoleranz von Werkstoffen, die sich oft anders darstellt als die in einem Zugversuch ermittelten mechanischen Eigenschaften. Wegen der elektrischen Leitfähigkeit der Matrix läßt sich eine Deformation oder Schädigung der Matrix über die Änderung des elektrischen Widerstandes der Probe feststellen [7]. In den bruchmechanischen Untersuchungen soll gezeigt werden, daß dies u. a. zur Detektion von Rißwachstum genutzt werden kann.

Gegenwärtig dominiert im Flugzeugbau die Herstellung von FVW-Bauteilen mittels Prepreg-Verfahren, während sich in anderen Bereichen Infusions- oder Handlaminierverfahren durchgesetzt haben. Der Trend geht auch im Flugzeugbau zu den deutlich preiswerteren Harzinfusionsverfahren. Um leitfähigen GFK für andere Anwendungsfelder wie z. B. Behälter- und Chemieanlagenbau, aber auch für Transportsysteme und künftige Luftfahrtanwendungen zur Verfügung stellen zu können, muß ein auf Harzinfusion basierendes Fertigungsverfahren entwickelt werden. Dazu ist ein Transfer zu anderen (niedrigviskosen) Harzsystemen sowie zu anderen Fertigungsparametern zu leisten.

1.3 Aufbau der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst in Kapitel 2 einige Grundlagen dargestellt, um eine gemeinsame Basis verwendeter Begriffe und Methoden zu schaffen. In Abschnitt 3 werden mit dem Stand der Technik die Startpunkte der Untersuchungen definiert, die in den Kapiteln 4, 5 und 6 beschrieben und diskutiert werden. Abschnitt 4 behandelt das Verhalten nanopartikulärer Füllstoffe in Duromeren und Duromersystemen und gibt einen Einblick in die Perkolation (Netzwerkbildung), deren Ursachen und deren Beeinflussbarkeit. Aufbauend auf diese Untersuchungen kann der nächste Schritt in Richtung Anwendung erfolgen. In Abschnitt 5 wird die Modifikation von Duromeren mit Nanopartikeln behandelt. Insbesondere werden Herstellungs- und Umgebungseinflüsse auf die Matriceigenschaften herausgearbeitet. Die dort geschilderten Untersuchungen, Ergebnisse

und Schlußfolgerungen bilden die Basis für den nächsten Schritt zu gefüllten *glasfaserverstärkten* Duromeren und deren industrieller Herstellung. Gefüllte GFK sind das Thema von Kapitel 6, in dem die Entwicklung verschiedener industrieller Herstellungsmethoden sowie die resultierenden elektrischen und mechanischen Materialeigenschaften dargestellt und diskutiert werden. Am Schluß wird mit Abschnitt 7 ein Fazit der gesamten Arbeit gezogen und mit einem Ausblick auf zukünftige Untersuchungen und Entwicklungen kombiniert.

2

Grundlagen – Materialien und Experimentelle Methoden

In diesem Abschnitt werden einige werkstoffkundliche und meßtechnische Grundlagen dargestellt, die zum Verständnis der darauffolgenden Abschnitte hilfreich sein werden.

2.1 Duromere

Duromere sind Polymere, die während eines Härtingsprozesses chemisch vernetzen. Ihr prinzipieller Aufbau ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Es ist ein 3D-Netzwerk aus Polymerketten

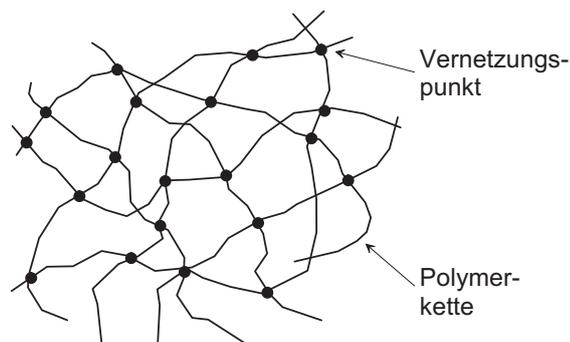


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Molekularstruktur eines Duromers.

ten abgebildet, dessen Dichte – die sogenannte *Vernetzungsdichte* – von mehreren Faktoren abhängt. Eine hohe Vernetzungsdichte wird z. B. durch hohe Temperaturen begünstigt, weil dadurch die Diffusion der Reaktionspartner und deren Reaktivität begünstigt wird

[8]. Von der Vernetzungsdichte hängt wiederum die sogenannte *Glasübergangstemperatur* T_g ab, bei der eine Erweichung des Duromers zu beobachten ist¹. Über die Messung von T_g kann also auf die Vernetzungsdichte geschlossen werden, weshalb diese Größe häufig zur Kontrolle der Vernetzungsdichte bzw. vollständigen Aushärtung dient [9]. Von der Vernetzungsdichte hängen wichtige Eigenschaften für die Anwendung ab, so z. B. die Feuchtigkeitsaufnahme, die mit steigender Vernetzungsdichte abnimmt [10]. Daher wird meist eine möglichst hohe Vernetzungsdichte bzw. T_g angestrebt. Die Härtingsreaktion verläuft im allgemeinen exotherm [9]. Die Starttemperatur, bei der eine „vollständige“ Vernetzung initiiert werden kann, variiert je nach Harzsystem von Raumtemperatur (RT) bis zu Temperaturen über 100°C, wobei durch eine Temperung in der Regel eine Nachvernetzung erreicht werden kann. Eine weitere charakteristische Eigenschaft von Duromeren ist, daß sie nach ihrer Aushärtung nicht wieder aufschmelzbar bzw. neu verarbeitbar sind [11]. Statt zu schmelzen, zersetzen sich Duromere oberhalb einer bestimmten Temperatur (Zersetzungstemperatur).

In dieser Arbeit kommen zwei Duomergruppen zum Einsatz, deren Aufbau im folgenden kurz dargestellt wird.

2.1.1 Epoxidharzsysteme

Die am häufigsten für FVW genutzten Duomere sind – aufgrund ihrer in diesem Einsatzgebiet hervorragenden mechanischen Eigenschaften – die Epoxidharze. Im folgenden ist der Aufbau und Härtingsmechanismus in Verbindung mit aminischen Härtern dargestellt.

Bei den verwendeten Harzen handelt es sich um DGEBA²-Harze, die in Verbindung mit Aminen gehärtet werden. Der prinzipielle Härtingsmechanismus ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Die Vernetzung zum Duomer findet in der Regel über die Amingruppen statt. Die Epoxidgruppen reagieren aber auch mit vielen anderen Gruppen, insbesondere mit Hydroxidgruppen. Dies kann zu Vernetzungspunkten untereinander oder mit Oberflächen führen, wobei letzteres besonders bei der Verwendung von Epoxidharz als Klebstoff (Zwei-Komponenten-Kleber) genutzt wird [9].

Aufgrund ihrer guten mechanischen Eigenschaften sind die Epoxidharze insbesondere als Matrixmaterial für HLV sehr verbreitet. Um andere Anforderungen z. B. im Bereich

¹Obwohl es sich hier genau genommen um einen Erweichungstemperaturbereich handelt, wird zur einfacheren Charakterisierung eine bestimmte Temperatur ermittelt, die dann als T_g bezeichnet wird.

²DGEBA: Diglycidylether von Bisphenol A

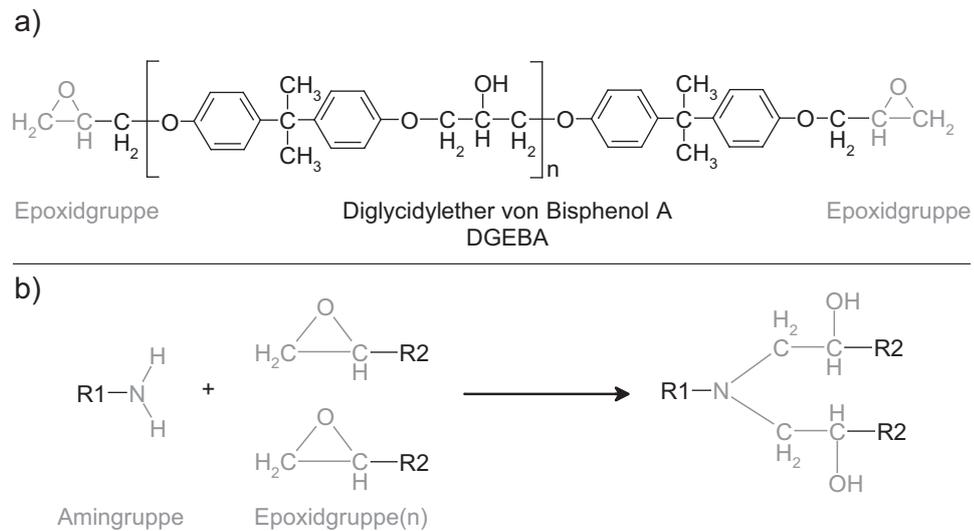


Abbildung 2.2: a) Struktur eines DGEBA-Epoxidharzes; b) Vernetzungsreaktion von Epoxidgruppen mit einer Amingruppe des Härterers.

Brandschutz zu erfüllen, sind in aller Regel Zusatzstoffe (Flammschutzmittel) erforderlich, die sich negativ auf andere physikalische bzw. mechanische Eigenschaften auswirken können [11].

2.1.2 Vinylesterharzsysteme

Der chemische Aufbau der wesentlichen Systemkomponenten (Harz, aktives Lösungsmittel, Initiator) ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Das hier verwendete Vinylesterharz wird, ebenso wie das in Abbildung 2.2 gezeigte Epoxidharz, auf der Basis von Bisphenol A hergestellt. Aus diesem Grund ist der Molekülaufbau recht ähnlich, insbesondere ist die Hauptkette (Backbone) identisch.

Der Härungsmechanismus ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Bei der Aushärtung dieses Systems handelt es sich um eine radikalische Polymerisation, die sich, nach der Initiierung durch Radikalbildner, unter Verwendung des aktiven Lösungsmittels Styrol exotherm selbst in Gang hält. Das ausgehärtete System bildet so ein relativ dichtes Netzwerk und ist chemisch außerordentlich stabil. Diese Harze besitzen dadurch eine sehr hohe chemische Beständigkeit gegen aggressive Medien. Außerdem erfüllen sie oft hohe Brandschutzanforderungen [8, 12]. Die Viskosität – ein wichtiger Parameter für die Verarbeitbarkeit – kann auf sehr niedrige Werte eingestellt werden, was für die Anwendung

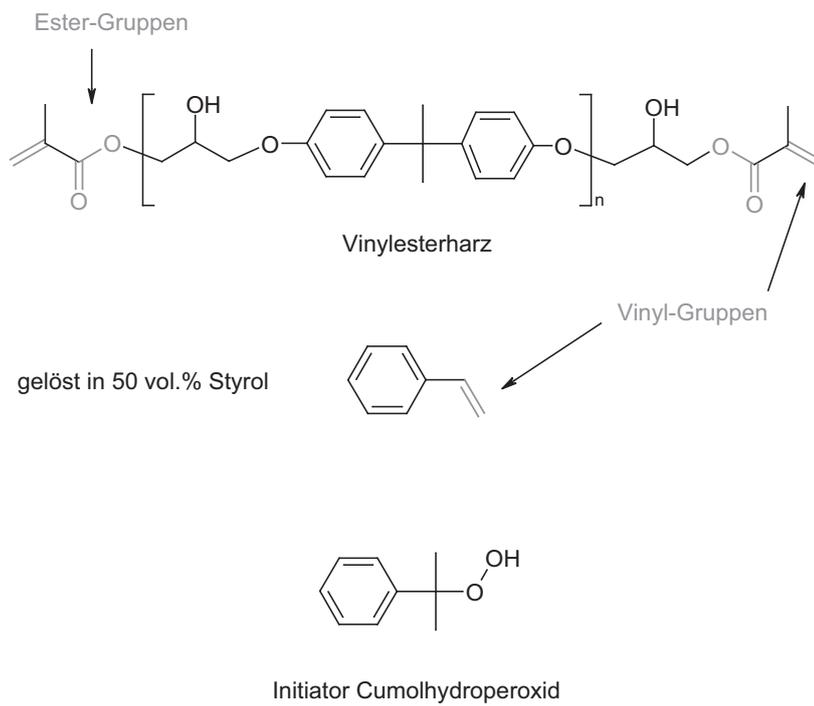


Abbildung 2.3: Struktur von Vinylesterharz, Styrol (aktives Lösungsmittel) und Cumolhydroperoxid (Initiator) [8].

von Naßtechnologien (Harzinfusionsverfahren) von Vorteil ist. Solch ein Eigenschaftsprofil prädestiniert die Vinylesterharze z. B. für Anwendungen in der Chemie- und Kraftwerkin-
dustrie, wo große Bauteile wie Tanks, Reaktoren und Rohrleitungen aus GFK Anwendung
finden [13]. Mit Hilfe von Naßtechnologien können solche Großbauteile preiswert gefertigt
und auf die jeweilige Anwendung bezüglich des Eigenschaftsprofils zugeschnitten werden.

2.2 Füllstoffe

Die verwendeten Füllstoffe bestehen aus Primärpartikeln, deren Durchmesser etwa 30
nm beträgt [14, 15] und die daher als Nanopartikel bezeichnet werden. Das Verhältnis
Oberfläche/Volumen ist wegen der geringen Teilchengröße sehr hoch³. Aufgrund ihrer ge-
ringen Partikelgröße und der insgesamt sehr großen Füllstoff/Matrix-Grenzfläche können
spezielle Effekte bezüglich optischer und mechanischer Eigenschaften auftreten.

2.2.1 Kohlenstoff-Nanopartikel: Ruß

Ruß ist ein technisch anspruchsvolles Massenprodukt und wird in großen Mengen als
Füllstoff für Polymere verwendet. Am bekanntesten ist seine Anwendung in Produkten
aus Gummi (z. B. Reifen) und anderen Elastomeren, wo er versteifend und verstärkend
wirkt sowie die Anfälligkeit des Produkts gegen UV-Strahlung verringert [16, 6]. Auch
als Färbemittel für Polymere ist Ruß weit verbreitet [17].

In dieser Arbeit wird Ruß hauptsächlich in seiner Funktion als leitfähiger Füllstoff ein-
gesetzt, insbesondere kommt der Hochleitfähigkeitsruß Printex XE2 (Degussa-Hüls) zum
Einsatz. Hochleitfähigkeitsruß entsteht unter den entsprechenden Bedingungen während
der Synthesegasherstellung [18] durch das Gleichgewicht

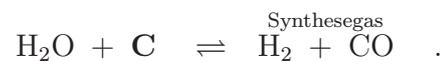


Abbildung 2.5 zeigt Aufnahmen von nicht dispergiertem Printex XE2 im Transmissions-
Elektronen-Mikroskop (TEM). Es sind deutlich die typischen Aggregate aus mehreren
Primärteilchen zu sehen, die sich gleich nach der Rußentstehung bilden und nicht vollstän-
dig aufzuschließen sind. Einzelne Primärpartikel sind in aller Regel nicht zu beobachten.
Die Primärpartikelgröße von 30nm ist eine übliche Größenordnung bei Industrierußen.

³Bei kugelförmigen Partikeln beispielsweise gilt $\frac{A_{\text{kugel}}}{V_{\text{kugel}}} = \frac{6}{d_{\text{kugel}}}$.

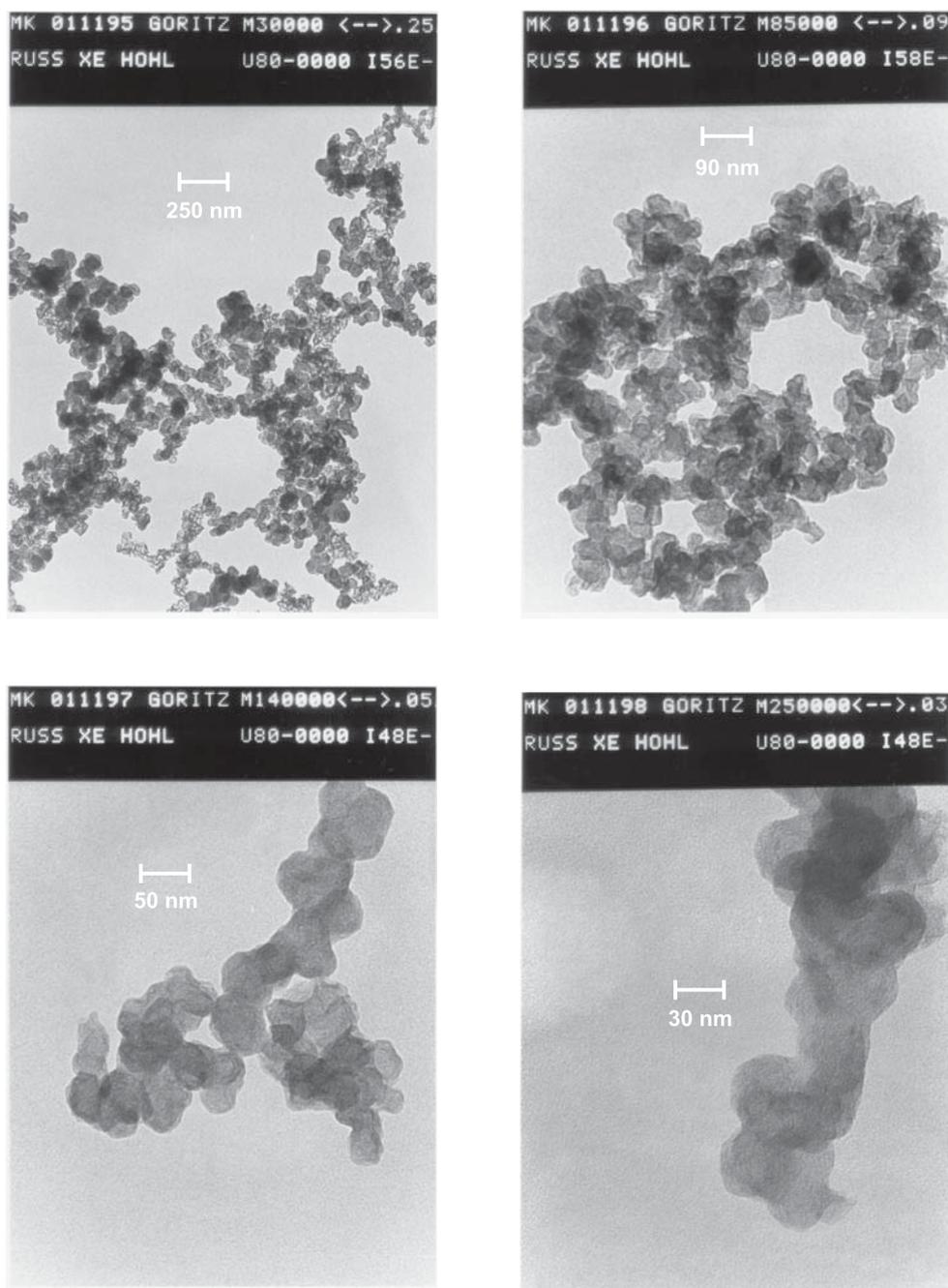


Abbildung 2.5: Hochleitfähigkeitsruß Printex XE2 im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bei verschiedenen Vergrößerungen. Fotos: Dr. Böhm, Prof. Göritz, Universität Regensburg

Die sehr große spezifische Oberfläche von etwa $1000 \frac{m^2}{g}$ BET⁴ ist jedoch eine Besonderheit (üblich: etwa $150 \frac{m^2}{g}$) [18].

In Abbildung 2.5 ist die Strukturierung der Partikeloberfläche zu erkennen, durch die sich das Verhältnis Oberfläche/Volumen vergrößert. Der Ruß hat keine Oberflächenbehandlung erfahren und ist aufgrund seiner Herstellungsmethode relativ arm an reaktiven Oberflächengruppen (Sauerstoffgruppen) [6]. Dies verhindert einen zu großen Übergangswiderstand zwischen den Rußteilchen [19].

2.2.2 Titandioxid

Titandioxid (TiO₂) ist eine typische (Oxid-)Keramik, die in Pulverform in vielen Bereichen eingesetzt wird. TiO₂-Pulver wird in Sonnenschutzmitteln als UV-Filter verwendet, dient als weißer Farbstoff („weißer Ruß“) in der Kunststoff- und Papierindustrie [20] und führt als Füllstoff oder Beschichtung zu erstaunlichen optischen, mechanischen und biologischen Eigenschaften [21]. TiO₂-Pulver kann nach Partikelgrößen unterteilt werden. Sogenanntes *Mikrotitandioxid* besteht aus sehr feinem Pulver mit Partikelgrößen unter 50 nm und liegt damit im selben Bereich wie Hochleitfähigkeitsruß. TiO₂-Pulver wird in dieser Arbeit als Vergleichsfüllstoff zu Ruß verwendet, um die Auswirkungen von Nanoteilchen auf die mechanischen Eigenschaften näher zu untersuchen. Zum Einsatz kommt das Mikrotitandioxid MT-500HD (Tayca corporation).

2.3 Verstärkungsfasern

Die Armierung (Verstärkung) von Duromeren erfolgt im allgemeinen durch Kohlenstoff- / Carbon-, Aramid⁵- oder Glasfasern. Andere Fasermaterialien wie z. B. Naturfasern (Flachs, Hanf, ...) haben bisher nur einen geringen Marktanteil erobern können. Die erwähnten Fasermaterialien werden unidirektional als sogenannte Rovings oder in Form flächiger Halbzeuge wie Geweben oder Gewirken verarbeitet.

In der vorliegenden Arbeit werden glasfasergewebeverstärkte Duromere untersucht. Glasfasergewebe bieten den Vorteil, daß sie auch ohne spezielle Einrichtungen relativ leicht zu verarbeiten sind. Gewebe werden spezifiziert nach der Webart und -feinheit bzw. nach

⁴BET: Oberflächenbestimmung durch Stickstoffadsorption nach Brunauer, Emmet und Teller nach DIN 66132.

⁵Aramid: Aromatisches Polyamid.

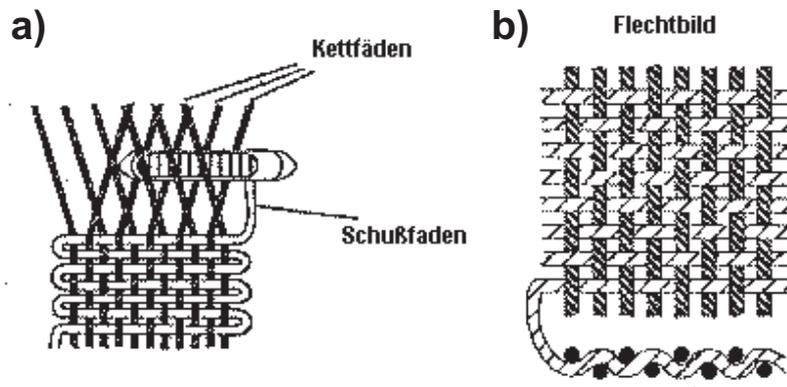


Abbildung 2.6: a) Prinzip der Gewebeherstellung (Leinwandbindung). b) Flechtbild eines fertigen Gewebes (Leinwandbindung)

dem Flächengewicht. Da im Verlauf der Arbeit nur eine Gewebeart (Leinwandbindung) und lediglich zwei unterschiedliche Typen (Feinheit, Flächengewicht) auftreten werden, wird hier auf die unterschiedlichen Spezifikationen nicht eingegangen. Wichtig für das Verständnis einiger Untersuchungen und Ergebnisse ist der prinzipielle Aufbau von Geweben.

Gewebe bestehen aus Kett- und Schußfäden. Die Namen ergeben sich aus der textilen Gewebefertigung, deren Prinzip in Abbildung 2.6 dargestellt ist. In Teil a) der Abbildung 2.6 ist das Herstellungsprinzip mit den entsprechenden Bezeichnungen für Kett- und Schußfäden dargestellt. Gezeigt ist die sogenannte Leinwandbindung (auch Tuch- oder Grundbindung genannt), bei der jeder Kettfaden über bzw. unter einem Schußfaden liegt. Dadurch entsteht die einfachste und engste Fadenverkreuzung, die zu dem in Abbildung 2.6 b) gezeigten Flechtbild und zu folgenden Gewebeeigenschaften führt [22]:

- hohe Scheuerfestigkeit
- hohe Schiebefestigkeit
- relativ niedriges Flächengewicht, da Kette und Schuß durch die enge Fadenverkreuzung nicht so dicht eingestellt werden können

Durch den Herstellungsprozeß schmiegen sich, in Abhängigkeit der jeweiligen Vorspannungen, die Kettfäden mehr um die Schußfäden als umgekehrt. Dadurch sind die Kettfäden im Vergleich zu den Schußfäden stärker gekrümmt, was im englischen zu der Bezeichnung „warp“ (warped: wellig) für die Kettfäden geführt hat.

Bei Glasfasergeweben bestehen die „Fäden“ aus Glasfaserbündeln (Rovings), über deren Fasergehalt⁶ bzw. Dicke sich die Gewebefeinheit und das Flächengewicht einstellen lassen.

2.4 Faserverbundwerkstoffe

FVV werden aufgrund ihrer hervorragenden spezifischen mechanischen Eigenschaften in sehr vielen Bereichen und Anwendungen eingesetzt. Das physikalische Eigenschaftsprofil kann über die Materialpaarung (Faser/Matrix), deren Volumenanteile sowie über die anisotropen Eigenschaften der einzelnen Laminatschichten in einem sehr weiten Bereich eingestellt werden. Dabei sind in den meisten Anwendungsfällen vor allem die mechanischen Eigenschaften von Bedeutung, es sind jedoch auch andere Eigenschaften wie thermische oder elektrische Leitfähigkeit einstellbar.

Durchgesetzt haben sich im Bereich der HLV die faserverstärkten Duomere. Als Matrix wird aufgrund der zu realisierenden guten mechanischen Eigenschaften meist Epoxidharz verwendet. Sind andere Eigenschaften entscheidend, z. B. FST-Anforderungen⁷ in Innenräumen von Flugzeugen, wird auf andere Matrixsysteme wie Phenolharze zurückgegriffen [24]. Als Fasermaterial haben sich im wesentlichen die Carbonfasern und die Glasfasern durchgesetzt, Aramidfasern werden derzeit vergleichsweise wenig genutzt. Die carbonfaserverstärkten Kunststoffe (CFK) besitzen die besseren spezifischen mechanischen Kennwerte und sind elektrisch leitend, während die glasfaserverstärkten Kunststoffe (GFK) preiswerter und ohne Modifikation elektrisch isolierend sind.

Ist die Werkstoffkombination festgelegt, z. B. Glasfasern und Epoxidharzmatrix, können die mechanischen Eigenschaften durch den Faservolumengehalt V_f und durch die Gewichtung der Faserrichtung(en) eingestellt werden. Der Aufbau der heute verwendeten HLV ist laminar, d. h. es werden Schichten verschiedener Faserorientierung aufeinandergelegt und zu einem Bauteil konsolidiert. Je nach Fertigungsverfahren sind die Fasern bereits vor dem Aufeinanderlegen der Schichten imprägniert (Prepreg-Verfahren) oder sie werden nach dem Aufschichten mit Harz durchtränkt (Naßtechnologie wie RI⁸- und

⁶Der Fasergehalt wird häufig in „tex“ angegeben (1 tex = 1 g/km) [23].

⁷FST: Fire, Smoke, Toxicity. Bezeichnet die Entflammbarkeit, Rauchbildung und Giftgasentwicklung im Brandfall.

⁸RI: Resin Infusion

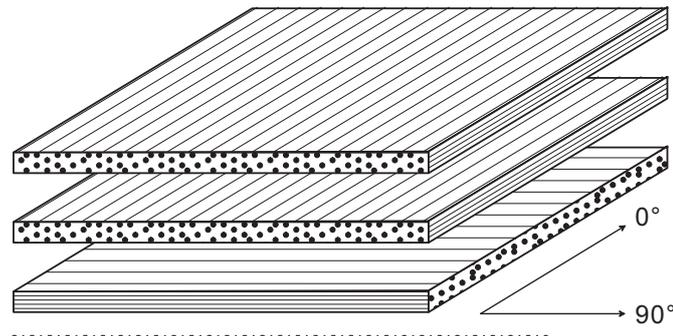


Abbildung 2.7: Prinzipskizze eines aus UD-Lagen hergestellten FVW-Kreuzlaminats. Hier dargestellt ist die obere Hälfte eines $[0_2, 90]_s$ -Aufbaus (das tiefgestellte s symbolisiert die gestrichelt gezeichnete Symmetrielinie des Laminats).

RTM⁹-Verfahren). Abbildung 2.7 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Laminats aus unidirektionalen Schichten (UD-Schichten), der eher für im Prepreg-Verfahren hergestellte Laminats typisch ist¹⁰. Für RTM werden in aller Regel Fasergewebe oder -gewirke (also mindestens bidirektionale Schichten) verwendet, um das trockene Vorlegen der Fasern zu vereinfachen. Die Verwendung vernähter unidirektionaler Faserlagen für RTM ist – zur Verwendung in hochbelasteten Strukturbauteilen – derzeit noch in der Erprobung¹¹.

Sind die Belastungen in den verschiedenen Richtungen bekannt, kann durch eine geschickte Faserorientierung die Steifigkeit und Festigkeit des Bauteils zumindest zweidimensional¹² richtungsabhängig darauf abgestimmt werden. Dabei werden außer 0° und 90° auch $\pm 45^\circ$ und – relativ selten – $\pm 30^\circ$ und $\pm 60^\circ$ verwendet. Sehr häufig, so auch in dieser Arbeit, kommen *Fasergewebe* als Verstärkungsmaterial zur Anwendung. Gewebe sind preiswert und deutlich einfacher in der Handhabung, allerdings wird – bei gleichem Faservolumengehalt in der jeweiligen Orientierung – nicht der gleiche Verstärkungseffekt erzielt wie bei Laminaten aus UD-Lagen [26, 27]. Durch den laminaren Aufbau ist der Bereich zwischen den Schichten vergleichsweise anfällig gegen die sogenannte interlami-

⁹RTM: Resin Transfer Moulding

¹⁰Ein Laminat aus 0° - und 90° -Lagen wird *Kreuzlaminat* genannt. Ein aus 0° -Lagen bestehendes Laminat wird als *UD-Laminat* und ein aus zu gleichen Teilen 0° -, 90° - und $\pm 45^\circ$ -Lagen bestehendes Laminat wird als *quasiisotropes* bzw. *QI-Laminat* bezeichnet.

¹¹Die notwendigen Bindefäden wirken derzeit häufig als unerwünschte Schwachstellen im Material, außerdem können durch das Vernähen die lasttragenden Fasern beschädigt werden [25].

¹²Es gibt auch Möglichkeiten einer 3-D-Verstärkung, darauf soll aber hier nicht weiter eingegangen werden.

nare Rißausbreitung, weil der Riß durch die unverstärkte Matrix wandern kann. Dieser Schädigungsmechanismus hat daher in Strukturbauteilen eine wichtige Bedeutung [28].

Für Bauteile wie Rohrleitungen, Antriebswellen, Tanks oder Großbehälter kommen häufig Wickeltechnologien zum Einsatz, die ebenfalls eine belastungsgerechte Faserorientierung ermöglichen. Eine weitere, aus dem Bootsbau bekannte Fertigungstechnik ist das *Handlaminierverfahren*, für das Gewebe- oder Wirrfasermatten zur Anwendung kommen, die manuell mit einem Harz getränkt werden [29].

2.5 Bestimmung elektrischer Eigenschaften

Um die Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit duromerer Matrixsysteme bestimmen zu können, müssen elektrische Größen gemessen werden. Dies kann je nach Fragestellung mit Hilfe von Gleich- oder Wechselstrom geschehen. Die für die Messungen notwendigen Grundkenntnisse sollen hier kurz dargestellt werden.

2.5.1 Gleichstrommessungen

Bei der Ermittlung elektrischer Eigenschaften werden im einfachsten Fall Gleichstrommessungen durchgeführt. Die gemessenen bzw. bekannten Größen (elektrische Spannung U und elektrischer Strom I) können dann über das allgemein bekannte *Ohmsche Gesetz*

$$R = \frac{U}{I} \quad (2.1)$$

mit dem elektrischen Widerstand R verknüpft werden¹³. Der so ermittelte Widerstand ist abhängig von der Probengeometrie. Um einen Werkstoffkennwert zu erhalten, muß der *spezifische* elektrische Durchgangswiderstand ρ durch

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (2.2)$$

mit der Querschnittsfläche A und der Meßlänge l bestimmt werden (siehe Abbildung 2.8 a).

¹³Die Messungen können auf verschiedene Weise – durch 2-Punkt bzw. 4-Punkt-Messungen – durchgeführt werden, auf die hier nicht weiter eingegangen wird, da der Einfluß auf das Meßergebnis bei den in dieser Arbeit auftretenden, relativ hohen Widerständen vernachlässigt werden kann [30].

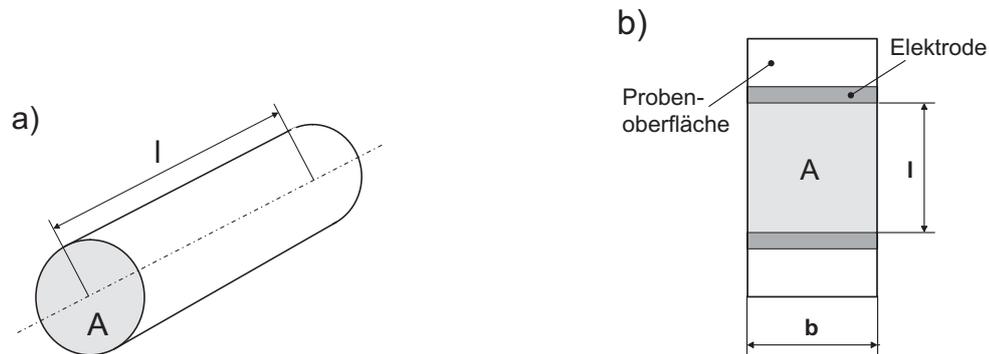


Abbildung 2.8: Geometrische Größen zur Bestimmung des spezifischen a): Durchgangswiderstandes, b): Oberflächenwiderstandes.

Die Ermittlung des *spezifischen Oberflächenwiderstandes* eines Volumenmaterials ist genau genommen nicht möglich, da der Strom in der Praxis immer auch durch den Probenquerschnitt fließt [11]. Für viele Anwendungen, insbesondere wenn Bauteile antistatische Eigenschaften besitzen, ist der Oberflächenwiderstand jedoch eine wichtige Größe, die im Experiment bestimmt werden muß. Zur Messung des Oberflächenwiderstandes werden verschiedene Meßmethoden verwendet, die später im jeweiligen Abschnitt kurz erläutert werden. Der spezifische Oberflächenwiderstand ρ_{ob} eines Materials kann definitionsgemäß¹⁴ aus

$$\rho_{ob} = R \cdot \frac{b}{l} \quad (2.3)$$

mit der Breite b und der Meßlänge l entsprechend Abbildung 2.8 b) berechnet werden [11].

Neben der Angabe des elektrischen Widerstandes ist auch die Angabe der elektrischen Leitfähigkeit üblich. Diese ist dem Kehrwert des Widerstandes äquivalent, so daß

$$G = \frac{1}{R} \quad (2.4)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.5)$$

gilt, mit G : Leitfähigkeit, σ : spezifische Leitfähigkeit.

¹⁴In Anlehnung an DIN 53482

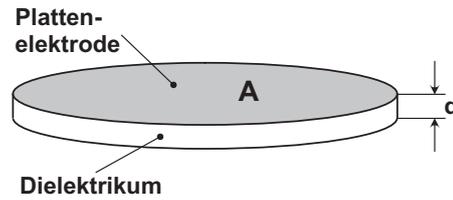


Abbildung 2.9: Dielektrikum im Plattenkondensator mit Elektrodenfläche A und Plattenabstand d .

2.5.2 Wechselstrommessungen

Die Verwendung von Wechselspannung liefert neben Größen, die denen aus den Gleichstrommessungen entsprechen, zusätzliche Informationen. Dies gilt insbesondere, wenn das frequenzabhängige Verhalten der Meßgrößen betrachtet wird. Im folgenden werden die formelmäßigen Zusammenhänge (und die ihnen zugrundeliegenden Annahmen) dargestellt, die in den entsprechenden Abschnitten für die Darstellung und Interpretation der Meßergebnisse verwendet werden.

Bei Werkstoffuntersuchungen mittels Wechselspannung wird das jeweilige Material als Dielektrikum in einem Plattenkondensator betrachtet, wie in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt. Die Kapazität C eines Kondensators ist zunächst gegeben durch

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (2.6)$$

mit der elektrischen Feldkonstante $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$, der (dimensionslosen) Dielektrizitätskonstante (DK) ε_r , der Plattenfläche A und dem Plattenabstand d . Die Dielektrizitätskonstante ist eine Eigenschaft des Dielektrikums, also des Materials zwischen den Kondensatorplatten. Wird eine Wechselspannung

$$\tilde{U} = \hat{U} e^{j\omega t} \quad (2.7)$$

mit \hat{U} : Maximalspannung, j : imaginäre Einheit, ω : Kreisfrequenz, t : Zeit angelegt, fließt ein Verschiebungsstrom

$$\tilde{I} = \dot{Q} = j\omega C \tilde{U} \quad \text{mit } Q: \text{Ladung,} \quad (2.8)$$

bei dem die Kapazität als *Blindleitwert*

$$B = \omega C = 2\pi f C \quad \text{mit } f: \text{Frequenz} \quad (2.9)$$

wirkt.

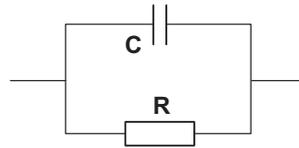


Abbildung 2.10: Ersatzschaltbild für die Messung dielektrischer Materialeigenschaften bei hohen Widerständen.

Da im realen Kondensator bei der Polarisierung des Dielektrikums ein Energieumsatz (Wärmeentwicklung) stattfindet, entsteht ein gegenüber dem Verschiebungsstrom 90° phasenverschobener *Wirkstrom*¹⁵. Dieses Verhalten läßt sich – für Dielektrika mit hohem spezifischem Widerstand – anhand einer Parallelschaltung von Kapazität (Blindleitwert B) und Widerstand (Wirkleitwert $G = \frac{1}{R}$) beschreiben. Bei der Messung der DK wird ein kapazitiver (frequenzabhängiger) und ein ohmscher (frequenzunabhängiger) Anteil wirksam. Das entsprechende Ersatzschaltbild für niedrige Frequenzen¹⁶ ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Gleichzeitig wird eine *komplexe* DK

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (2.10)$$

mit ε' : Realteil, ε'' : Imaginärteil, eingeführt.

Für den Scheinleitwert, die *Admittanz* Y , gilt dann

$$Y = j\omega C \quad (2.11)$$

$$= j\omega\varepsilon_0(\varepsilon' - j\varepsilon'') \frac{A}{d} \quad (2.12)$$

$$= \omega C_0(\varepsilon'' + j\varepsilon') \quad \text{mit } C_0 = \frac{C}{\varepsilon'} \quad (2.13)$$

$$= G + jB \quad (2.14)$$

sowie

$$Y = \frac{1}{Z} \quad \text{mit } Z: \text{ Impedanz.} \quad (2.15)$$

Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 2.11 als Zeigerdiagramm auf der komplexen Zahlenebene dargestellt. Aus diesem Diagramm ist eine weitere Größe, der sogenannte *dielektrische Verlustfaktor* (Dämpfung)

$$\tan \delta = \frac{G}{B} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.16)$$

abzulesen.

¹⁵Der Wirkstrom wird auch bezeichnet als *dielektrischer Verluststrom*.

¹⁶In dieser Arbeit werden Meßfrequenzen bis 10^6 Hz verwendet.

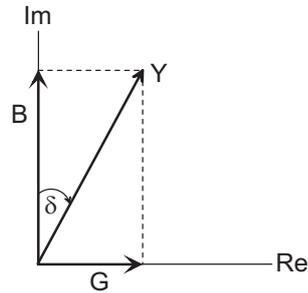


Abbildung 2.11: Zeigerdiagramm zur Darstellung der Beziehungen zwischen Admittanz Y , Blindleitwert B und Wirkleitwert G .

Es gelten also folgende Beziehungen:

$$B = \omega C_0 \cdot \varepsilon' \quad (2.17)$$

$$= 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (\text{Blindleitwert, kapazitiver Anteil}) \quad (2.18)$$

sowie

$$G = \omega C_0 \cdot \varepsilon'' \quad (2.19)$$

$$= 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \cdot \tan \delta \quad (\text{Wirkleitwert, ohmscher Anteil}). \quad (2.20)$$

Damit lässt sich ein frequenzabhängiger Leitwert – oder durch Kehrwertbildung der frequenzabhängige Widerstand – einer Probe mit definierten Abmessungen bestimmen.

2.6 Bestimmung mechanischer Eigenschaften

Die Messung mechanischer Eigenschaften folgt den einschlägigen DIN-Normen. Um auf die entsprechenden Begriffe zurückgreifen zu können, folgen an dieser Stelle einige Zusammenhänge mechanischer Größen. Insbesondere werden kurz der Zugversuch, der 3-Punkt-Biegeversuch und die Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse (DMTA) beschrieben.

2.6.1 Zugversuch

Im Zugversuch werden der *E-Modul*, die *Zugfestigkeit* sowie die *Bruchdehnung* bestimmt. Diese drei Materialkenngrößen werden standardmäßig in allen Werkstoffklassen zur Charakterisierung eines Werkstoffes herangezogen¹⁷. Abbildung 2.12 zeigt die typische FVW-

¹⁷Bei keramischen Werkstoffen werden die entsprechenden Größen häufig im Biegeversuch ermittelt.

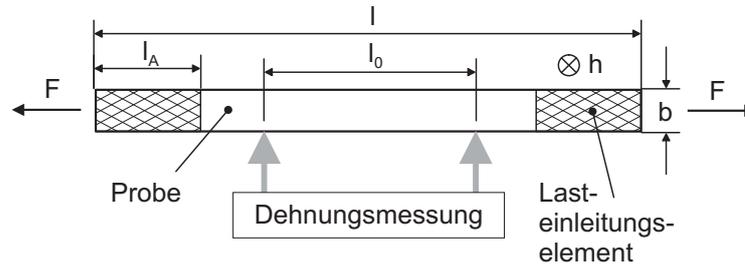


Abbildung 2.12: Prinzipdarstellung einer FFW-Zugprobe (in Anlehnung an DIN 29971). l : Probenlänge, l_0 : Ausgangsmeßlänge, l_A : Länge der Lasteinleitungselemente, h : Probendicke, b : Probenbreite, F : Last.

Probengeometrie für Zugversuche. Zur Bestimmung der Materialkennwerte wird üblicherweise die sogenannte *ingenieurmäßige*¹⁸ mechanische Spannung σ verwendet, so daß gilt:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2.21)$$

mit F : Kraft und A_0 : Probenquerschnitt der unbelasteten Probe. Die Dehnung ε ergibt sich aus

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.22)$$

mit Δl : Längenänderung, l_0 : Ausgangslänge. Die Zugfestigkeit ist hier die Maximalspannung σ_{max} , die Bruchdehnung ε_{max} die dazugehörige Dehnung.

Spannung und Dehnung sind im linear-elastischen Bereich über den E-Modul E verknüpft zu der Geradengleichung

$$\sigma = E\varepsilon \quad (\text{Hook'sches Gesetz}) \quad . \quad (2.23)$$

Bei Faserverbundwerkstoffen steigt die Probensteifigkeit am Anfang des Versuchs meist an, so daß E in diesem Fall ein Sekantenmodul ist¹⁹.

2.6.2 3-Punkt-Biegung

Bei FFW ist die *Delamination* ein wichtiger Versagensmechanismus, gegen den Strukturbauteile ausgelegt werden müssen. Ein diesbezüglich wichtiger mechanischer Kennwert ist

¹⁸Ingenieurmäßige Spannung: Die Kraft wird auf den Ausgangsquerschnitt der Probe bezogen, obwohl sich der Querschnitt bei Belastung ändert.

¹⁹Insbesondere gibt E nach ISO 527-1 die mittlere Steigung im Bereich $0,0005 \leq \varepsilon \leq 0,0025$ an.

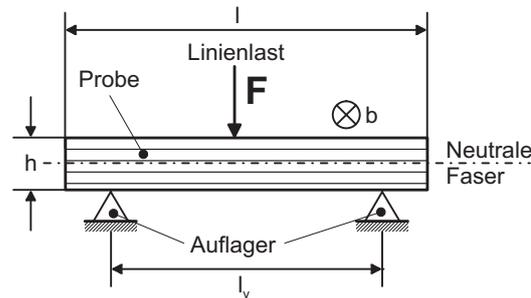


Abbildung 2.13: Prinzipdarstellung eines 3-Punkt-Biegeversuchs. l : Probenlänge, l_v : Auflagerabstand, h : Probendicke, b : Probenbreite, F : Last.

die *interlaminare Scherfestigkeit* (ILS²⁰), die im 3-Punkt-Biegeversuch unter Einhaltung bestimmter Probengeometrien nach DIN EN 2377 ermittelt werden kann. Der 3-Punkt-Biegeversuch ist in Abbildung 2.13 schematisch dargestellt. In der Probenmitte wird zwischen zwei Auflagern eine Linienlast F aufgebracht. Die Probe wird dadurch oberhalb der neutralen Faser (Strichpunktlinie) auf Druck, unterhalb der neutralen Faser auf Zug belastet. Der Betrag der Normalspannung wächst mit dem Abstand zur neutralen Faser. In der neutralen Faser wirkt keine Normalspannung, sondern reine Schubspannung. Aufgrund der speziellen Probengeometrie ($B = 3,3 \cdot h$) versagt die Probe bevorzugt in der neutralen Faser (durch die dort wirkende Schubspannung). Die interlaminare Schubfestigkeit τ kann dann über die Kraft F mit

$$\tau = \frac{3}{4} \frac{F}{b \cdot h} \quad (2.24)$$

bestimmt werden (b : Probenbreite, h : Probendicke).

2.6.3 Rißzähigkeit

Bei der Untersuchung der Rißzähigkeit wird der Schädigungsverlauf beobachtet und ausgewertet. Dazu wird ein scharfer Anriß in die Probe eingebracht, der dann durch die während des Versuchs aufgebrachte Belastung wächst. Entscheidend ist die Energie, die zu einer effektiven Rißverlängerung aufgebracht werden muß.

Für die unterschiedlichen Möglichkeiten der Belastungsrichtung relativ zum Rißwachstum sind drei verschiedene Modi definiert, die in Abbildung 2.14 dargestellt sind. Wichtig

²⁰ILS: Interlaminar Shear Strength

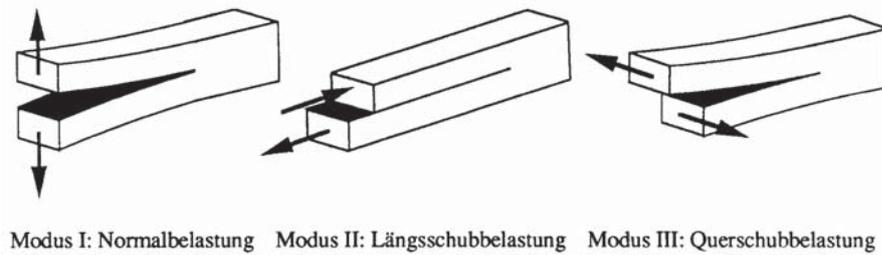


Abbildung 2.14: Definition der verschiedenen Belastungsmodi [28].

für diese Arbeit ist der Modus I, d. h. die Rißausbreitung senkrecht zur Belastungsrichtung.

Je nach Werkstoff und Fragestellung gibt es verschiedene Möglichkeiten der bruchmechanischen Charakterisierung. Hier werden die zwei für diese Arbeit wichtigen Kennwerte kurz erläutert.

K_{I_C} - bzw. K_Q -Wert

Für isotrope homogene Werkstoffe wird die elastische Spannungsverteilung an der Rißspitze betrachtet. Zur Quantifizierung der Spannungskonzentration an der Rißspitze wird der sogenannte *Spannungsintensitätsfaktor* K verwendet. Dieser lautet für Modus I-Belastung

$$K_I = \sigma_\infty \sqrt{\pi a} \cdot Y \quad , \quad (2.25)$$

mit der aufgebrauchten Spannung σ_∞ , der Rißlänge a und dem Korrekturfaktor Y . Der Faktor Y dient zur Korrektur der Annahme, daß die Probe unendlich groß und der Riß halbkreisfrmig²¹ ist. Der Spannungsintensitätsfaktor kann einen kritischen Wert annehmen, den der Werkstoff an der Rißspitze nicht mehr ertragen kann, so daß der Riß wächst. Dieser Wert wird als K_C (C für „critical“) bezeichnet. Der K_C ist nicht für jeden Belastungsmodus gleich, deshalb wird der Modus mit angegeben, z. B. K_{I_C} für Modus I. Zur Bestimmung des K_{I_C} -Wertes sind bezüglich der Probengeometrie, der Versuchsbedingungen und des Korrekturfaktors Y gewisse Vorgaben einzuhalten. Ist dies nicht möglich, kann der sogenannte K_Q -Wert bestimmt werden, der für vergleichende Messungen gut geeignet ist.

Zur Bestimmung des K_{I_C} - oder K_Q -Wertes werden sogenannte *CT-Proben* (CT für compact tension) verwendet, deren Geometrie eine Belastung senkrecht zur Riausbrei-

²¹Durch diese Annahme kommt der Faktor π in die Gleichungen.

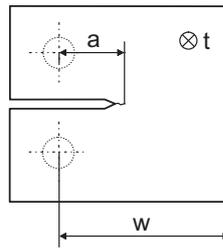


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung einer CT-Probe mit den entscheidenden Maßen w : Breite (width), t : Dicke (thickness), a : Rißlänge.

tung und einen ebenen Dehnungszustand sicherstellen soll. Eine schematische Darstellung der CT-Probengeometrie ist in Abbildung 2.15 gezeigt. Die entscheidenden Maße sind die Breite w (width), die Dicke t (thickness) und die Rißlänge a (Ausgangsrißlänge a_0). Die Maße müssen bestimmte Verhältnisse zueinander haben, um im Gültigkeitsbereich für K_C -Wert-Messungen zu sein.

G_{IC} -Wert

Ist das Spannungsfeld um die Rißspitze einer Analyse weitgehend unzugänglich, wird statt des kritischen Spannungsintensitätsfaktors eine *kritische Energiefreisetzungsrate* G_C bestimmt. Dies trifft insbesondere für die anisotropen und inhomogenen HLV zu. Die kritische Energiefreisetzungsrate ergibt sich aus der bei Rißfortschritt freiwerdenden Energie U (vorher als elastische Energie gespeichert) pro neu entstehender Bruchfläche dA :

$$G_C = \frac{dU}{dA} \quad . \quad (2.26)$$

Bei der Energiebilanz werden nur elastische, d. h. reversible Verformungsenergien berücksichtigt. Das sind die in das System investierte Energie U_{in} sowie die nach dem Rißfortschritt verbleibende elastische Energie U_{bleib} . So ergibt sich

$$U \approx U_{in} - U_{bleib} \quad . \quad (2.27)$$

Die anderen Energieflüsse durch kinetische Energie beim Entspannen, plastische Verformung und innere Reibung werden vernachlässigt.

Mit Hilfe der jeweiligen Probengeometrie und Belastungsvorrichtung lassen sich aus diesen Überlegungen Gleichungen für die jeweiligen Belastungsmodi entwickeln, die in dieser Arbeit verwendet werden. Wichtig ist hierbei die Gewährleistung eines ebenen Dehnungszustandes an der Rißspitze. Die Probengeometrie für Rißzähigkeitsuntersuchungen

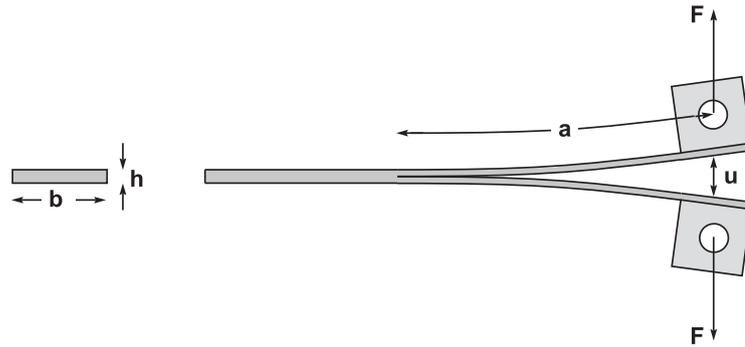


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung einer DCB-Probe für Rißzähigkeitsuntersuchungen an HLV.

in Modus I an HLV ist in Abbildung 2.16 dargestellt. Es handelt sich um eine DCB-Probe (DCB für Double Cantilever Beam). Die Rißlänge a wird vom jeweiligen Kraftangriffspunkt (Pfeil) bis zur Rißspitze gemessen. Der Kraftangriffspunkt ist für die verschiedenen möglichen Einspannvorrichtungen unterschiedlich. Während des Versuchs werden Kraft F , Weg (Rißöffnung u) und Rißlänge aufgezeichnet und dann einander zugeordnet. Über die Nachgiebigkeit der Probe (Probendicke: h , Probenbreite: b) kann mittels der Biegebalkentheorie (Balkendicke $h/2$) die aufgebrachte Energie pro effektivem Rißfortschritt und somit über die Probengeometrie auch die aufgebrachte Energie pro Rißoberfläche bestimmt werden [31].

Bei isotropen, homogenen Werkstoffen können K_{Ic} und G_{Ic} ineinander überführt werden.

2.6.4 DMTA

Die Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse (DMTA) liefert Aussagen über das elastische Werkstoffverhalten in Abhängigkeit der Temperatur. In diesem Fall wird die Probe tordiert, wobei der Verdrehwinkel sehr klein ist, um sicherzustellen, daß die Verformung nur im elastischen Bereich stattfindet.

Die Wirkungsweise der DMTA ist in Abbildung 2.17 schematisch dargestellt. Die Apparatur bestimmt aus Kraft²² und Verdrehwinkel²³ die Nachgiebigkeit und die Dämpfung

²²Die Kraft wird aus der Stromstärke bestimmt, die durch die Auslenkspulen des Erregers fließen muß, um die Probe zu tordieren.

²³Der Verdrehwinkel der Probe wird mit Hilfe eines Lichtzeigers, der eine Photozelle überstreicht und

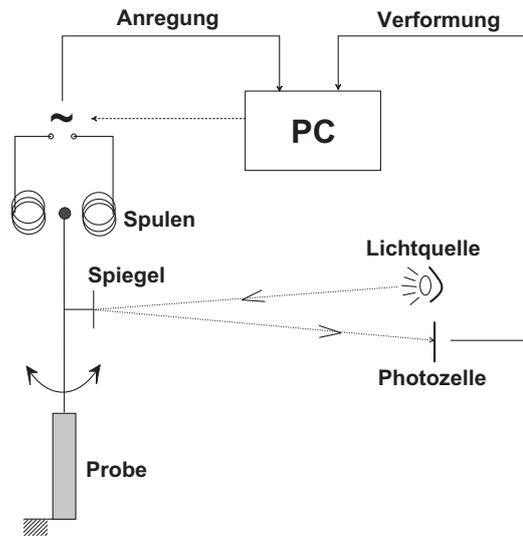


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der Wirkungsweise der verwendeten DMTA.

der Probe bei einer bestimmten Frequenz in einem bestimmten Temperaturbereich [32]. Aus der Nachgiebigkeit kann mit Hilfe der Probenabmessungen der Speichermodul G' , also die Steifigkeit des Materials berechnet werden. Da Form und Größe der Proben einen erheblichen Einfluß auf die berechnete Steifigkeit haben, muß für eine Vergleichbarkeit der Proben eine Korrektur vorgenommen werden. Der berechnete Speichermodul wird daher auf den jeweiligen bei RT mittels Schallresonanz (GRINDO-SONIC Equipment) bestimmten E-Modul normiert. Die mechanische Dämpfung des Materials ergibt sich aus der Phasenverschiebung zwischen Anregung und Verformung²⁴.

so in eine Spannung gewandelt wird, verstärkt und aufgezeichnet.

²⁴Entspricht mathematisch der dielektrischen Dämpfung (Gleichung 2.16)

3

Stand der Technik

In diesem Abschnitt werden die bisherigen Untersuchungen und Erkenntnisse über gefüllte duromere Matrixsysteme dargestellt, um die Ausgangsposition dieser Arbeit zu definieren.

3.1 Perkolationsverhalten von Ruß

Um elektrische Leitfähigkeit mit Hilfe eines Füllstoffs in einer isolierenden Matrix zu erreichen, muß sich ein durchgängiges Netzwerk aus den Füllstoffpartikeln bilden. Die Bildung eines solchen Netzwerks wird *Perkolation* genannt. Der Punkt, an dem sich gerade ein durchgehender Pfad gebildet hat, heißt *Perkolationsschwelle*. Bei einem leitfähigen Füllstoff wird die Probe ab diesem Punkt elektrisch leitend, daher ist die Perkolationsschwelle in diesem Fall sehr leicht durch eine Widerstandsmessung zu bestimmen. Der Zusammenhang zwischen dem Füllgrad Φ und dem elektrischen Widerstand ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Ist die Perkolationsschwelle erreicht, fällt der Widerstand über mehrere Größenordnungen sehr schnell ab und strebt dann einem Sättigungswert entgegen, der vom Durchgangs- und Kontaktwiderstand der Rußteilchen bestimmt wird, wobei der Kontaktwiderstand dominiert [18]. Hochleitfähigkeitsruße zeichnen sich u. a. durch niedrige Übergangswiderstände zwischen den Partikeln aus.

Um mit möglichst wenig Füllstoff eine elektrische Leitfähigkeit zu erreichen, muß die Perkolationsschwelle so niedrig wie möglich liegen. Je besser das Perkolationsverhalten des Füllstoffs bekannt ist, desto besser ist die Wahl der Materialpaarung bzw. eine Beeinflussung der Perkolationsschwelle möglich.

Perkolation ist ein mathematisch recht gut untersuchtes Phänomen, das in vielen Be-

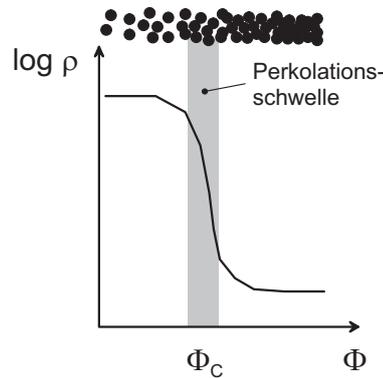


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Perkolation und der Perkolationschwelle. Φ : Füllgrad, Φ_C : Kritischer Füllgrad (Perkolationschwelle), ρ : spezifischer Widerstand

reichen von Bedeutung ist. Eingängige Beispiele für Probleme, die mittels der Perkolations- und Perkolationschwelle beschrieben werden können, sind Ölvorkommen in porösem Gestein (nur zusammenhängende Ölreservoirs lassen sich mit einem Bohrturm fördern) oder die Ausbreitung von Waldbränden (Durchdringung zusammenhängender Waldgebiete bis zum Großbrand) [33]. Auch ein Bauteilversagen tritt häufig durch das Zusammenwachsen (Perkolations- und Perkolationschwelle) mehrerer Schädigungen ein [27, 34, 35]. Die Perkolationschwelle ist in diesem Fall erreicht, wenn die Schädigung das gesamte Bauteil durchdringt und zum Versagen führt. Auch für die hier vorliegende Problemstellung, die Bildung eines dreidimensionalen Clusters aus Teilchen in einem bestimmten Volumen, gibt es Abschätzungen des notwendigen Füllstoffanteils. Einen umfassenden Überblick über verschiedene Perkolationsmodelle gibt es von Lux [36] und – insbesondere für das vorliegende Problem – von Schüler [7]. Um einige Zusammenhänge und das Ausgangsmodell für die weitergehenden Überlegungen und Untersuchungen dieser Arbeit darzustellen, werden auch hier einige Modelle kurz erwähnt.

Werden jegliche Kräfte, die die Teilchen aufeinander ausüben, vernachlässigt, ist die Berechnung des kritischen Füllgrades Φ_C ein rein statistisches Problem. Bei sphärischen kompakten Partikeln, die keine Kräfte aufeinander ausüben, berechnet sich die Perkolationschwelle nach Kirkpatrick und Zallen zu etwa 16 vol% [37]. Bezogen auf ein System Epoxidharz¹ / Ruß² sind das etwa 23 gew%. Bei dieser Abschätzung ist die Partikelgröße und -form nicht berücksichtigt. Beides hat jedoch entscheidenden Einfluß, insbesonde-

¹Dichte: 1,17 g/cm³ [26]

²Dichte: 1,82 bis 1,89 g/cm³ [16]

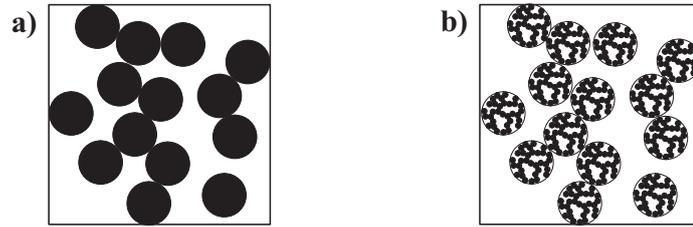


Abbildung 3.2: Wirkung der Partikelstruktur auf die Perkolationsschwelle: a) nicht bzw. wenig strukturiert, hohe Perkolationsschwelle; b) stark strukturiert, niedrige Perkolationsschwelle.

re die ausgeprägte Struktur von Rußaggregaten und -agglomeraten ist für eine niedrige Perkolationsschwelle sehr wichtig. Dies wird in Abbildung 3.2 deutlich. Es ist gut zu erkennen, daß bei stark strukturierten Partikeln ein weitaus geringerer Füllgrad notwendig ist, um einen durchgehenden Cluster zu bilden, als dies bei kompakten Partikeln der Fall ist. Wird dieser Sachverhalt in der statistischen Betrachtung der Perkolation berücksichtigt, ergibt sich nach einer Gleichung von Janzen et al.

$$\Phi_c = \frac{1}{1 + 4 \cdot \rho \nu_{DBP}} \quad (3.1)$$

mit ρ : Dichte des Füllstoffs, ν_{DBP} : Rußstrukturkennwert³ zu etwa 3, 3 *vol%* oder 6, 2 *gew%* für den Rußtyp Printex XE2, also nur ungefähr ein Viertel des Wertes nach Kirkpatrick und Zallen. Bei Harzen wurden aber bereits von Jachym [38] und Obieglo [39] Perkolationsschwellen von unter 0,5 *vol%* gemessen, also noch deutlich niedriger als nach Janzen vorhergesagt. Eine Erklärung für die Möglichkeit derart niedriger Perkolationsschwellen konnte Schüler mit Hilfe fraktalgeometrischer Überlegungen geben [7], welche die ausgeprägte Struktur der Rußaggregate, der aus ihnen aufgebauten Agglomerate und des wiederum daraus aufgebauten Netzwerks berücksichtigen. Je kleiner in diesem Modell die Aggregate sind (u. a. abhängig von der Güte der Dispersion) und je größer die daraus bestehenden Agglomerate, desto niedriger ist die mögliche Perkolationsschwelle. Mit Schülers Modell sind Perkolationsschwellen auch unter 0,1 *vol%* geometrisch erklärbar, jedoch werden auftretende Wechselwirkungen (Partikel-Partikel / Partikel-Matrix) nicht berücksichtigt.

Ein anderer Erklärungsansatz für Perkolation sind thermodynamisch basierte Model-

³DBP-Absorption nach DIN 53601: Indirekte Methode zur Strukturbestimmung, der die Benetzung der Rußaggregate mit Dibutylphtalat (DBP) zugrundeliegt. Je höher die DBP-Absorption in *ml/100g*, desto höher die Rußstruktur [16].

le, welche im Gegensatz zu den geometrischen bzw. statistischen Modellen eine Triebkraft für die Koagulation dispergierter Partikel berücksichtigen. Sumita et al. berücksichtigen eine Wechselwirkung zwischen Partikel und Matrix, die in den Gleichungen als Oberflächenspannung und Viskosität auftauchen [40]. Wessling stellte ein Modell vor, welches den häufig sehr schnellen Übergang von nichtleitender zu leitender Probe als Phasenübergang (nicht als Perkolation) betrachtet. Im Modell bleibt immer ein – wenn auch im Verlauf der Koagulation dünner werdender – Polymerfilm zwischen den Rußteilchen, der jedoch durch Tunnel- und Hopping-Effekte von Elektronen überwunden werden kann [41]. Daß Tunnelströme insbesondere für die Stromleitung in gefüllten Polymeren wichtig sind, wird häufig beschrieben [18, 42, 43, 44]. Sichel et al. sowie Balberg gehen aufgrund experimenteller Ergebnisse davon aus, daß Tunnelstrom der dominierende Mechanismus bei der elektrischen Leitung in rußgefüllten Polymeren ist [45, 46].

Den bisher umfassendsten Erklärungsansatz für die sehr niedrigen beobachteten Perkolationsschwellen von Ruß in Harzsystemen hat Schüler 1994 vorgestellt [7]. Er nutzt die Theorie der Kolloide für ein Erklärungsmodell und kann dadurch die auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Rußpartikeln (Van der Waals, Coulomb u. a.) einerseits und die Wechselwirkungen zwischen Rußpartikel und Matrix (z. B. durch Scherung, Härtungskinetik) andererseits berücksichtigen. Von Bouda wurde diese Modellvorstellung auch auf rußgefülltes LDPE (Low Density Polyethylen) erfolgreich übertragen [47]. Die Effekte selbst sind nur schwer zu quantifizieren, helfen aber bei der qualitativen Abschätzung des Verhaltens dispergierter Rußteilchen in einer Matrix. Zur Erläuterung zeigt Abbildung 3.3 schematisch das Wechselwirkungspotential zweier gleichsinnig geladener Teilchen als Funktion ihres Abstandes. Das resultierende Wechselwirkungspotential aus anziehenden (London Van der Waals) und abstoßenden (Coulomb, Abstoßung adsorbierter Schichten) Kräften weist zwei Minima⁴ und eine dazwischenliegende Potentialbarriere auf. Durch die Barriere ist eine elektrostatische Stabilisierung der Dispersion möglich. Eine Agglomeration kann erreicht werden, indem die Potentialbarriere durch äußere Kräfte (Wärme, Scherkräfte) überwunden wird oder indem die Barriere durch eine Abschirmung der Coulomb-Kraft (erhöhte Ionenkonzentration in der Matrix) abgeschwächt bzw. ausgelöscht wird. Beide Möglichkeiten wurden experimentell nachgewiesen [49]. Mit Hilfe des Stabilitätsdiagramms von Zeichner und Schowalter [50] lassen sich die dynamischen

⁴Die Summenkurve muß nicht zwangsläufig zwei Minima aufweisen, es kann auch nur das primäre Minimum ausgeprägt sein. Dies hängt vom Verlauf (Reichweite und relative Stärke) der verschiedenen Einzelkräfte ab, der wiederum aus den Teilchen- und Matrixeigenschaften resultiert [48].

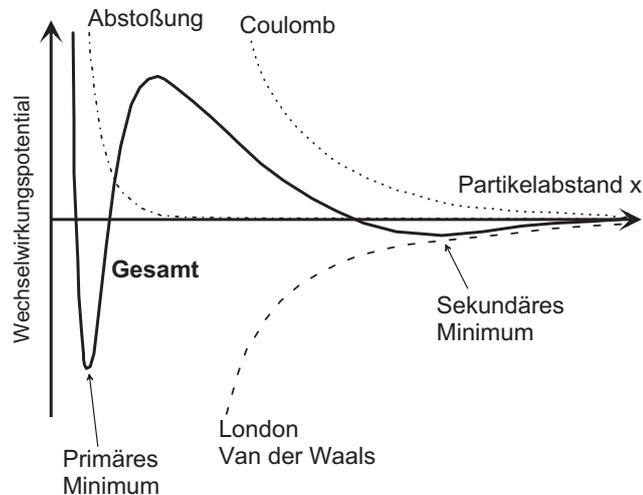


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Wechselwirkungspotentials zweier gleich geladener Teilchen in Abhängigkeit deren Abstands x . Die durchgehende Linie repräsentiert die Summenkurve aus anziehenden (London Van der Waals) und abstoßenden (Coulomb, Abstoßung durch adsorbierte Schichten) Kräften.

Einflüsse (Scherung) und die Wechselwirkungen aus Abbildung 3.3 mit dem Zustand der Dispersion (stabil, koaguliert) korrelieren [7].

Aufbauend auf Schülers Untersuchungen konnten Prasse et al. eine Aufladung der Rußpartikel im verwendeten Epoxidharz nachweisen [51]. Es wurde das Verhalten der dispergierten Rußpartikel im elektrischen Feld beobachtet, wobei eine negative Aufladung der Partikel festgestellt wurde. Der Rußgehalt war deutlich unterhalb der für das System ohne elektrisches Feld beobachteten Perkolationsschwelle. Trotzdem bildete sich ein von der Anode ausgehendes leitfähiges Netzwerk. Die Aufladung der Partikel wurde zunächst auch von anderen Autoren auf eine Ladungstrennung durch die starke Scherung und die damit verbundene Reibung zwischen Partikel und Matrix während der Dispersion zurückgeführt [52]. Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß eine Aufladung im betreffenden System auch ohne Rühren stattfindet, während in anderen Systemen (PU-Harze) auch durch Rühren keine Aufladung nachzuweisen ist [53]. Die Aufladung der Rußpartikel konnte bisher nicht vollständig aufgeklärt werden, sie scheint aufgrund der Beobachtungen durch eine chemische Wechselwirkung (Protonenaustausch vom Rußpartikel in die Matrix) der Rußteilchen mit der Matrix hervorgerufen zu werden. Für diesen Vorgang existiert ein Modell, welches von einer gegenüber den Rußpartikeln basischen Ma-

trix ausgeht und experimentell bestätigt wurde, indem die Stabilität der Dispersion und die Partikelansammlung an einer Anode bei unterschiedlich basischen Matrixsystemen beobachtet wurde [54, 55]. Dieses Modell ist geeignet, die Beobachtungen zur Aufladung der Rußpartikel zu erklären. Schwarz et al. haben 2000 durch Elektrophorese erneut eine Aufladung von Rußpartikeln in einem Epoxid-Amin-System nachgewiesen und in Anlehnung an Schüler [7] eine kritische Salzkonzentration (CuCl_2) ermittelt, bei der durch die erhöhte Ionenkonzentration die Partikelladungen abgeschirmt werden. Dadurch bricht die elektrostatische Stabilisation zusammen und die Rußteilchen koagulieren [56]. Die Aufladung der Rußpartikel wird auch hier über den Unterschied im Säure-Base-Charakter von Ruß und Matrix nach [55] erklärt.

3.2 Gefüllte Duromere

3.2.1 Elektrische Eigenschaften und Perkolation

Die Erkenntnisse aus dem vorhergehenden Abschnitt wurden zur Entwicklung eines elektrisch leitfähigen Epoxidharzsystems genutzt. Im Labor ist es Schüler gelungen, eine elektrische Leitfähigkeit ($\rho < 10^6 \Omega m$) mit einem Rußfüllgrad Φ_c von 0,1 gew% ($\approx 0,06 \text{ vol}\%$) zu erreichen. Durch die Zugabe von einigen ppm eines Salzes (CuCl_2) konnte die Potentialbarriere (Abbildung 3.3) beseitigt werden, weil durch die erhöhte ionische Leitfähigkeit der Matrix das ζ -Potential⁵ der Rußpartikel abgeschirmt wurde und die abstoßenden Coulomb-Kräfte (Abbildung 3.3) nicht wirksam werden konnten [49, 7].

Es wurden Rußgehalte bis 1,5 gew% erfolgreich im System LY 556 (Epoxidharz) / HY 932 (Aminhärter) untersucht und getestet, ohne daß eine Verschlechterung der resultierenden mechanischen Kennwerte E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung beobachtet werden konnte. Damit war gezeigt, daß die Modifikation mit Ruß prinzipiell eine geeignete Methode zur Erzielung antistatischer Eigenschaften ist. Der nächste Schritt ist die Nutzung des modifizierten Harzsystems als Matrixsystem für einen antistatischen GFK.

⁵Das ζ -Potential gibt den Potentialunterschied zwischen der ionischen Doppelschicht um den geladenen Partikel und der Matrix an.

3.2.2 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von Duromeren können durch Füllstoffe gezielt beeinflusst werden. Bei einer Zugabe von Ruß wird wegen der steiferen Partikel eine Steigerung des E-Moduls bei gleichzeitiger Verringerung der Bruchdehnung erwartet [57, 19]. Das gilt für Füllgehalte, die oberhalb eines kritischen Volumengehaltes liegen, bei dem die Matrixdehnung durch die Versteifung behindert wird. Da für Rußfüllgrade bis 1,5 *gew%* ($\approx 0,79 \text{ vol\%}$) bei Epoxidharz keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufgetreten ist [7], scheint der kritische Rußgehalt über diesem Wert zu liegen.

Eine Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften durch Füllstoffe ist auch indirekt über Auswirkungen auf die Vernetzungsreaktion des Duromers denkbar. Bei Duromeren wurde häufig eine Behinderung der Vernetzungsreaktion beobachtet. Für Epoxidharze sind durch Rußzugabe von 25 *gew%* Verringerungen der Glasübergangstemperatur von 40 bis 80 °C festgestellt worden. Bei diesen Beobachtungen lagen die Rußgehalte deutlich höher, als es für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit von Belang ist. Um sicherzustellen, daß niedrige bis mittlere Rußgehalte (bis 4 *gew%*) keinen signifikanten Einfluß auf die Vernetzungsreaktion und damit auf die Glasübergangstemperatur nehmen, werden Untersuchungen in diesem Bereich durchgeführt.

Bei ungesättigten Polyesterharzen (UP-Harze), zu denen auch die Vinylesterharze gehören, wurden schon für niedrige Rußgehalte Verzögerungen der Härtingsreaktion durch Behinderung der Duromervernetzung festgestellt. Bei Rußgehalten über 2 *gew%* konnte das Harzsystem nur noch unvollständig vernetzen, da die Maximaltemperatur während der exothermen Vernetzungsreaktion durch die zeitliche Streckung der Wärmeentwicklung zu gering war [58]. Der Einfluß der Rußpartikel auf die Vernetzungsreaktion ist stark abhängig von der Menge an Initiator und Beschleuniger und von deren Zugabebedingungen (Zeit, Reihenfolge). Eine Beeinflussung der Duromervernetzung kann sich erheblich auf die mechanischen Eigenschaften auswirken.

Duromere sind im allgemeinen spröde Werkstoffe mit geringen Reißzähigkeitswerten. Epoxidharze besitzen normalerweise einen K_{Ic} -Wert unter 1,0. In-situ-Beobachtungen des Reißfortschritts von Moloney und Kausch haben ergeben, daß die plastische Zone, die sich vor der Reißspitze ausbildet, bei Epoxidharzen etwa 50 μm lang ist. Die Reißspitze ist nicht ideal scharf, sondern leicht oval [59]. Duromere können zur Steigerung der Reißzähigkeit mit Partikeln verstärkt werden. Dabei muß unterschieden werden in Partikel,

die durch Eigenverformung die Reißfähigkeit des Gesamtsystems stärken (PES⁶, CTBN⁷ (Kautschuk)) und in Partikel, die durch andere Mechanismen wie Schneiden und Umgehen die Reißfähigkeit erhöhen (Silica, Al₂O₃⁸, SiC⁹). Beides kann für sich genommen die Reißfähigkeit erhöhen, noch leistungsfähiger ist eine Kombination aus beiden Mechanismen, wie Geisler und Kelly zeigen konnten [60].

In dieser Arbeit werden Partikel verwendet, die sich nicht plastisch verformen, sondern eventuell über Schneid- oder Umgehungsmechanismen zur Änderung der Reißfähigkeit beitragen können. Moloney et al. geben einen Überblick, welchen Einfluß die Parameter Volumengehalt, Aspektverhältnis, E-Modul und Festigkeit des Füllstoffs sowie die Füller-Matrix-Haftung auf die Reißfähigkeit haben. Demnach steigt die Reißfähigkeit mit dem Volumengehalt und dem Aspektverhältnis sowie dem E-Modul und der Festigkeit der Füllerpartikel an. Hingegen steigert eher eine *schwache* Anbindung der Füllerpartikel an die Matrix die Reißfähigkeit des Gesamtsystems [61]. Die Auswirkung der Haftung auf die Reißfähigkeit ist jedoch nicht immer groß genug um gemessen zu werden [62]. Insgesamt ist also durch die Zugabe von Füllstoffen keine Verschlechterung der Reißfähigkeit zu erwarten, sondern eher eine Verbesserung.

3.3 Gefüllte Faserverbundwerkstoffe

3.3.1 Elektrische Eigenschaften

Bauteile aus ruß- oder graphitgefülltem glasfaserverstärktem Duromer sind bereits auf dem Markt verfügbar, so z. B. Rohrleitungen aus GFK für die chemische Industrie [63], die sich nicht elektrostatisch aufladen. Die Füllstoffgehalte der angebotenen Produkte sind jedoch so hoch (etwa 15 *gew%*), daß die mechanischen Eigenschaften der Matrix darunter leiden und für manche Anwendungen nicht ausreichend sind. Die Verarbeitbarkeit der Matrix leidet ebenfalls unter den hohen Füllstoffgehalten. Dies hat wiederum Einfluß auf die erreichbaren Faservolumengehalte und damit auf die erreichbaren mechanischen Eigenschaften des GFK. Weiterhin steigen aufgrund der schwerer zu überwachenden Verarbeitungsparameter die Ausschußquote und damit die Kosten. Die hohen Rußgehalte, die zur Herstellung von leitfähigem GFK mit Duromermatrix derzeit industriell erprobt

⁶PES: Polyethersulfon

⁷CTBN: Carboxyl-Terminierte Butadien-acrylo-Nitril

⁸Al₂O₃: Aluminiumoxid

⁹SiC: Siliziumcarbid

bzw. verwendet werden, führen insgesamt zu unbefriedigenden Ergebnissen durch Verarbeitungsschwierigkeiten und damit verbundenen Eigenschaftsdefiziten.

Die bereits erläuterte Möglichkeit, mit sehr geringer Rußzugabe eine elektrische Leitfähigkeit von Epoxidharz zu erreichen, erlaubte eine Weiterentwicklung zu rußgefülltem *glasfaserverstärktem* Epoxidharz (LY 556 / HY 932) im Labormaßstab. Schüler konnte im Labormaßstab einen leitfähigen GFK herstellen, ohne daß eine Rußzugabe zur Matrix von bis zu 1,5 *gew%* die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusste. Es wurde eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Faserrichtung festgestellt, die durch eine herstellungsbedingte Orientierung des Rußnetzwerks in Faserrichtung erklärt werden konnte. Ferner wurde eine Dehnungsabhängigkeit des Widerstandes bei rußgefüllten GFK festgestellt [64]. Eine industrielle Herstellung leitfähiger GFK mit den geforderten mechanischen Eigenschaften konnte bislang nicht realisiert werden. In ersten Versuchen dazu wurde eine überraschend große Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften vom Herstellungsprozeß festgestellt, die einen Transfer vom Labor in die industrielle Herstellung erschweren. Es gibt also bisher keine Möglichkeit, reproduzierbar einen elektrisch leitfähigen GFK mit konkurrenzfähigen mechanischen Eigenschaften mit dem Prepregverfahren herzustellen. Dazu ist ein systematischer Transfer der Erkenntnisse aus den Abschnitten 3.2.1 und 3.3.1 zu anderen Harzsystemen und zu einer anderen Verarbeitungs- und Herstellungsmethode erforderlich. Zusätzlich müssen Untersuchungen zum Einfluß von Fertigungsparametern und Umgebungsbedingungen auf die elektrischen Materialeigenschaften erfolgen, deren Ergebnisse eine reproduzierbare Herstellung und Reparatur bei gleichbleibenden resultierenden Eigenschaften ermöglichen.

3.3.2 Mechanische Eigenschaften

In der Literatur finden sich Hinweise darauf, daß Partikel in der Matrix von FVW die interlaminare Reißfähigkeit erhöhen können. Während zu diesem Zweck normalerweise „weiche“ Partikel (Kautschuk, Thermoplaste) eingesetzt werden, die sich plastisch verformen und damit Energie dissipieren können, sollen im folgenden „harte“ Partikel betrachtet werden, die nicht über Eigenverformung zu einer Änderung des G_C -Wertes beitragen können.

Srivastava und Harris haben einen positiven Effekt verschiedener Füllstoffe auf den G_{IC} - und G_{IIC} -Wert festgestellt [65], wobei der Maximalwert jeweils für nur 3 *gew%* Füllstoffanteil ermittelt wurde. Bei weiterer Erhöhung des Füllstoffanteils sank die Reißfähig-

keit wieder ab. Erklärt wird dies dadurch, daß die Partikel, insbesondere wenn sie sich an den Fasergrenzflächen einlagern, Debonding¹⁰ auslösen und so zusätzliche Energie mit diesem Schädigungsmechanismus dissipiert werden kann. Die Arbeit zeigt, daß ein positiver Einfluß auch bei geringen Füllstoffgehalten insbesondere mit SiC möglich ist. Die Partikelgrößen der untersuchten Füllstoffe waren im Bereich $10\ \mu m$ bis $40\ \mu m$, also deutlich größer als die von Ruß und Mikrotitandioxid. Eine Arbeit von Srivastava und Hoggs [66] zum selben Thema zeigt einen positiven Einfluß lediglich beim G_{II_C} -Wert, während der G_{I_C} -Wert für eine eindeutige Aussage zu stark streut. Wird das Aspektverhältnis der Partikel erhöht, indem z. B. Nanofasern verwendet werden, dann ist eine deutlich stärkere Steigerung der Reißfähigkeit möglich. Dzenis et al. konnten mit Nanofasern eine Steigerung des G_{I_C} -Wertes um 15 % erreichen, für den G_{II_C} -Wert gar eine Steigerung von 130 %.

Die Untersuchungen geben einen Hinweis darauf, daß die Reißfähigkeit des GFK bereits durch die Zugabe einer geringen Füllstoffmenge zur Matrix verändert werden kann. Daher werden Untersuchungen über den Einfluß der in dieser Arbeit verwendeten Matrixfüllstoffe auf die Reißfähigkeit des GFK durchgeführt.

¹⁰Debonding: Versagen der Faser/Matrix-Grenzfläche

4

Untersuchungen zum Perkulationsverhalten

Die elektrische Leitfähigkeit rußgefüllter Duromere wird durch die Perkulation von Rußaggregaten zu einem leitfähigen Netzwerk hervorgerufen. Das Perkulationsverhalten der Rußaggregate beeinflußt so direkt die elektrischen Eigenschaften des Materials. Im folgenden werden einige Untersuchungen zum Perkulationsverhalten von Printex XE2 in verschiedenen Duromerbestandteilen dargestellt, die ein besseres Verständnis des Perkulationsvorgangs selbst bringen.

4.1 Materialien

Es werden zwei unterschiedliche Epoxidharzsysteme sowie ein Vinylesterharzsystem verwendet. Im einzelnen sind dies:

- **A:** Epoxidharzsystem LY 556 (Harz) / HY 932 (Härter) (Ciba Spezialitätenchemie)
- **B:** Epoxidharzsystem LY 5052 (Harz) / HY 5052 (Härter) (Ciba Spezialitätenchemie)
- **C:** Vinylesterharzsystem DERAKANE 411-C50 (DOW) mit
 - Initiator VP-160A (Peroxid Chemie)
 - Beschleuniger CA-12 (Peroxid Chemie)
 - Entlüfter Byk-A 555 (Byk)

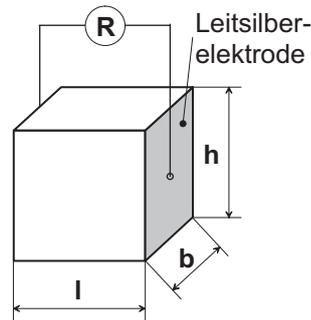


Abbildung 4.1: Messung des spezifischen Durchgangswiderstands an ausgehärteten rußgefüllten Harzproben.

Das Epoxidharzsystem A wird als Modell- und Vergleichssystem für vorhergehende Untersuchungen genutzt. Das Epoxidharzsystem B kann als GFK-Reparaturharz für industrielle Anwendungen (Flugzeugbau) eingesetzt werden. Das Vinylesterharzsystem (C) wird als Matrix für die Entwicklung des RTM-Systems eingesetzt, um das Anwendungsfeld für elektrisch leitfähigen GFK zu erweitern.

4.2 Perkolationsschwelle

Der erste Schritt bei der Untersuchung des Perkulationsverhaltens ist die Bestimmung der Perkolationsschwelle bzw. der Abhängigkeit des Widerstands vom Rußgehalt bei ausgehärteten Systemen. Dazu wird der Durchgangswiderstand der rußgefüllten ausgehärteten Systeme gemessen, wie in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Es wird eine einfache Zweipunktmessung durchgeführt, da in den zu erwartenden Widerstandsbereichen die Kontakt- und Leitungswiderstände gegenüber den zu messenden Widerständen vernachlässigbar sind. Der spezifische Durchgangswiderstand wird dann nach Gleichung 2.2 mit $A = b \cdot h$ bestimmt.

Die Ergebnisse für die drei Harzsysteme sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Auffällig ist, daß der Verlauf bei LY 556 / HY 932 ohne CuCl_2 anders ist als bei den anderen Systemen. Das Verhalten zeigt mehr die Charakteristik eines Phasenübergangs als die einer herkömmlichen Perkolation, bei der Verläufe zu erwarten sind, wie sie die anderen Systeme zeigen [33]. Dieses anomale Verhalten ist in [67] diskutiert. In dem Artikel werden die Verläufe mit und ohne CuCl_2 gegenübergestellt und die Proben mittels dielektrischer Messungen charakterisiert. Die Mikrostruktur wechselt ohne Zugabe von CuCl_2 übergangslos

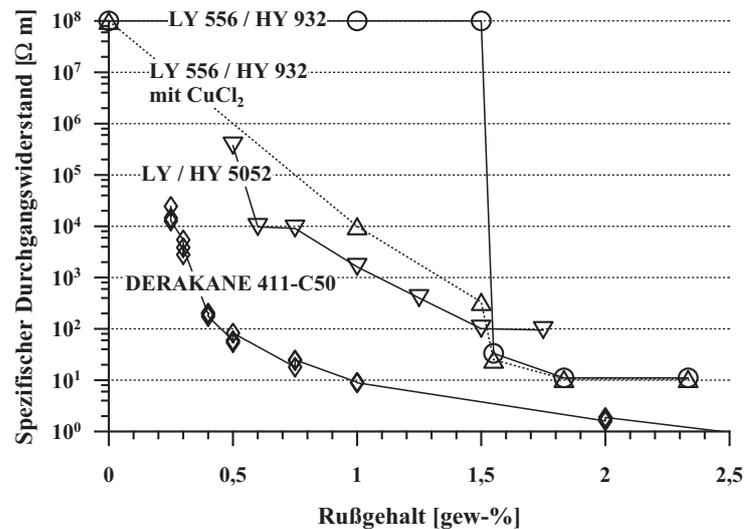


Abbildung 4.2: Spezifischer Durchgangswiderstand verschiedener Harzsysteme in Abhängigkeit vom Rußgehalt.

von gleichmäßig dispergierten Rußpartikeln (1,50 *gew%*, isolierend) zu einem perkolierten Netzwerk (1,53 *gew%*, leitend) mit einer außergewöhnlich großen Verminderung des Widerstandes. Wird $CuCl_2$ in geringen Mengen zugesetzt, ist der Widerstandsabfall fließend und der Widerstand erreicht bei über 1,5 *gew%* denselben Wert wie ohne $CuCl_2$. Die Beobachtungen bestätigen das Erklärungsmodell von Schüler. Ohne $CuCl_2$ ist die Dispersion zunächst elektrostatisch stabilisiert. Dies wird bestätigt durch ein gemessenes ζ -Potential von -38 mV für die in HY 932 dispergierten Rußteilchen [68]. Die Stabilisation wirkt, bis bei zunehmendem Rußgehalt ein kritischer mittlerer Partikelabstand unterschritten wird und die Dispersion instabil wird. Beim kritischen Rußgehalt genügt eine relativ geringe Energie (z. B. mikrobrownsche Bewegung), um die Potentialbarriere zu überwinden. Die Triebkraft für die Perkolations ist einerseits die Minimierung der Ruß/Polymer-Grenzflächenenergie und andererseits ein dendritisches Wachstum der Rußteilchen aufgrund elektrischer Anziehungskräfte. Die Anziehungskräfte entstehen durch die Entladung einzelner Partikel (z. B. an der Gefäßwand) und den daraus resultierenden Potentialunterschied dieses Partikels zu den anderen. Das dendritische Wachstum geladener Partikel nach diesem Prinzip konnte in einem 2D-Modell simuliert werden [69]. Zuerst wurde vermutet, daß das Verhalten des Systems LY 556 / HY 932 typisch für Epoxidharze ist. Bei der Untersuchung anderer Systeme wurde jedoch festgestellt, daß eher der Verlauf

Tabelle 4.1: Ionische Leitfähigkeit der Matrixbestandteile.

Harz / Härter	Leitfähigkeit
LY 556	$3,39 \cdot 10^{-9}$ S/m
HY 932	$2,00 \cdot 10^{-9}$ S/m
HY 932 mit CuCl_2	$7,73 \cdot 10^{-6}$ S/m
LY 5052	$1,4 \cdot 10^{-5}$ S/m
411-C50	$8,26 \cdot 10^{-8}$ S/m

des in Abbildung 4.2 gezeigten Systems LY/HY 5052 typisch ist [70].

Ein Erklärungsansatz ist die unterschiedliche ionische Leitfähigkeit von LY 556 und HY 932 im Vergleich zu den anderen Matrices. In Tabelle 4.1 sind die ionischen Leitfähigkeiten der in Abbildung 4.2 dargestellten Systeme zusammengefaßt. Die Leitfähigkeit von LY 556 und HY 932 sind etwa 4 bis 5 Größenordnungen geringer als die von HY 932 mit CuCl_2 und LY 5052. Durch die niedrige ionische Leitfähigkeit, die auf wenige freie Ionen zurückzuführen ist, werden die Ladungen der Rußpartikel nicht abgeschirmt, was nach [7] zu einer elektrostatischen Stabilisierung der Dispersion führt. Wird die ionische Leitfähigkeit der Matrix erhöht, z. B. durch die Zugabe von CuCl_2 zum Aminhärter HY 932 oder ein anderes Harz (LY 5052), ändert sich das Verhalten der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Rußgehalt, wie in Abbildung 4.2 zu sehen. Da aber noch andere Faktoren für die Stabilität und Koagulationsgeschwindigkeit der Dispersion wichtig sind, wie z. B. die Matrixviskosität und chemische Wechselwirkungen zwischen Ruß und Matrix, ist diese Korrelation nicht eindeutig. So besitzt z. B. das DERAKANE-System eine relativ geringe ionische Leitfähigkeit (siehe Tabelle 4.1); die Rußpartikel perkolieren aber bereits bei sehr geringen Rußgehalten. Das DERAKANE-System und das Perkolationsverhalten der darin enthaltenen Rußteilchen wird in den folgenden Abschnitten behandelt.

4.3 Mikrostruktur

Das DERAKANE-System zeigt eine sehr niedrige Perkolationsschwelle (ab 0,25 *gew%* Ruß kann ein Widerstand gemessen werden) und die niedrigsten Widerstandswerte der dargestellten Systeme. Die niedrige Perkolationsschwelle von Ruß in VE-Harz wurde im Rahmen dieser Untersuchungen erstmals dokumentiert. Anhand dieses Systems wird im folgenden untersucht, ob auch bei Vinylesterharzen ein perkoliertes Netzwerk für die

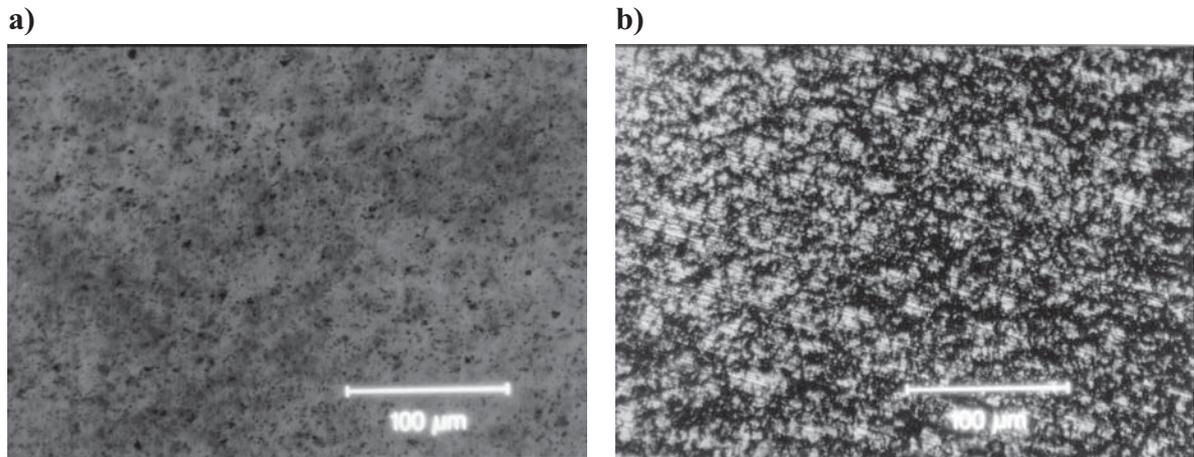


Abbildung 4.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen von rußgefülltem Vinylesterharz; a): 0,1 *gew%* Ruß, nicht leitfähig ($\rho > 10^8 \Omega m$); b): 0,3 *gew%* Ruß, leitfähig ($\rho = 5 \cdot 10^3 \Omega m$).

Leitfähigkeit verantwortlich ist, wie die Netzwerkstruktur vom Rußgehalt abhängt und wann das Netzwerk entsteht.

Abbildung 4.3 zeigt zwei lichtmikroskopische Aufnahmen rußgefüllter Proben. In Abbildung 4.3 a) ist die Perkolationschwelle noch nicht erreicht ($\Phi = 0,1 \text{ gew}\%$, $\rho > 10^8 \Omega m$), die Rußpartikel liegen dispergiert vor. Es zeigen sich keine scharfen Kontraste, die rußreiche und rußfreie Bereiche anzeigen würden. Die Dispersion ist aufgrund der niedrigen Harzviskosität relativ grob, es finden sich noch viele Agglomerate, die größer als $1 \mu m$ sind. Die grauen Bereiche enthalten fein dispergierten Ruß, dessen Agglomerat- und Aggregatgröße die Auflösung des Lichtmikroskops (LM) unterschreitet¹. In Abbildung 4.3 b) ist die Mikrostruktur oberhalb der Perkolationschwelle zu sehen ($\Phi = 0,3 \text{ gew}\%$). Der Unterschied ist sehr deutlich zu erkennen, es hat sich ein leitfähiges Netzwerk gebildet ($\rho = 5 \cdot 10^3 \Omega m$). Der scharfe Helligkeitskontrast zeigt an, daß die Rußpartikel größtenteils in das Netzwerk eingebaut sind und ansonsten nahezu rußfreie Bereiche entstanden sind. Die beiden Mikrostrukturen sind immer eindeutig einer isolierenden oder leitfähi-

¹Für eine im Labor mit dem Dissolver hergestellte Dispersion von 0,1 *gew%* Ruß in LY 556 bzw. HY 932 wurde mit einem Zetasizer 3000HSData (Malvern Instruments) jeweils ein mittlerer Partikeldurchmesser von ca. 250 nm mit geringer Streuung festgestellt [68]. Diese Partikelgröße ist kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts (380 nm bis 780 nm [71]) und daher nicht mit einem Lichtmikroskop aufzulösen. Bei einer solchen Dispersion sind die meisten Partikel im LM nur als Grauschleier wahrzunehmen.

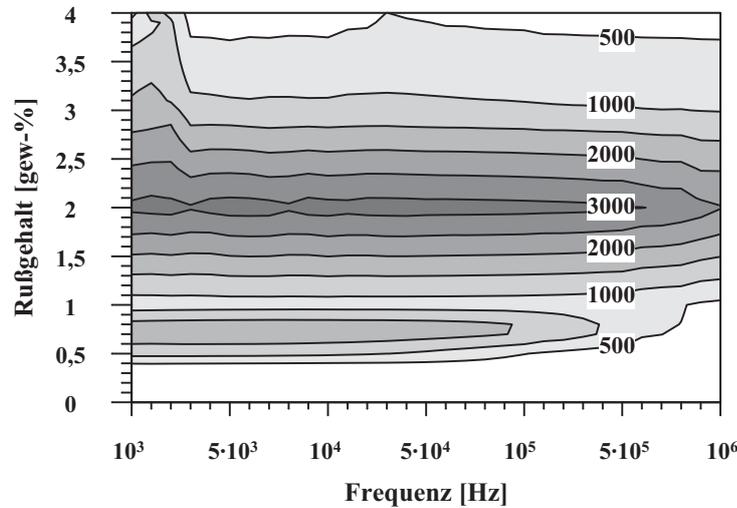


Abbildung 4.4: Realteil der Dielektrizitätskonstante ε' in Abhängigkeit vom Rußgehalt und der Meßfrequenz (DERAKANE 411-C50 (ausgehärtet) mit Printex XE2).

gen Probe zuzuordnen. Zwischenformen der Strukturen oder andere Zuordnungen von Struktur und elektrischer Leitfähigkeit treten auch nahe der Perkolationsschwelle nicht auf. Die LM-Aufnahmen bestätigen die Annahme, daß die Leitfähigkeit auch bei VE-Harzen durch ein Rußnetzwerk hervorgerufen wird, wie es in Epoxidharzen nachgewiesen wurde. Die Aufnahmen rußgefüllter Epoxidharzproben zeigen unter- und oberhalb der Perkolationsschwelle dieselben Strukturen.

Mit dem Lichtmikroskop können aufgrund der Lichtabsorption der Rußpartikel nur sehr flache Proben untersucht werden, d. h. es kann nur ein Quasi-2D-Schnitt betrachtet werden. Damit ist es nicht möglich, weitergehende Angaben über die Morphologie bzw. über eine mögliche Änderung der realen 3D-Struktur bei höheren Rußgehalten über Φ_c zu machen. Zu diesem Zweck sind frequenzabhängige Messungen des Realteils der Dielektrizitätskonstante (DK) ε' für mehrere Rußgehalte durchgeführt worden². In Abbildung 4.4 ist die DK in Abhängigkeit der Frequenz und des Rußgehalts dargestellt. Die DK wird durch Grauwerte repräsentiert; je dunkler das Grau (ein Grauwert umfaßt $\Delta\varepsilon = 500$), desto höher ist die DK. Es ist eine leichte Frequenzabhängigkeit bis etwa 2 *gew%* Rußgehalt zu erkennen, darüber klingt die Frequenzabhängigkeit ab und ist fast nicht mehr erkennbar. Deutlich stärker ist die Abhängigkeit vom Rußgehalt. Es ist ein globales Maximum

²Mit DK ist im folgenden der Realteil der komplexen DK gemeint.

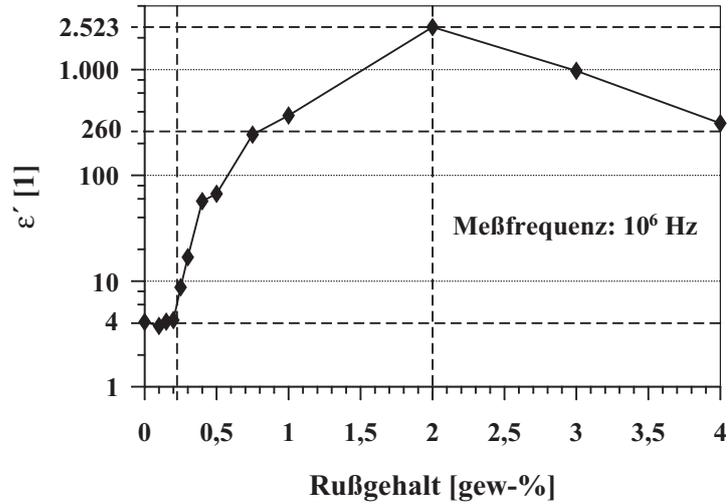


Abbildung 4.5: Dielektrizitätskonstante ϵ' in Abhängigkeit vom Rußgehalt bei 10^6 Hz (DERAKANE 411-C50 (ausgehärtet) mit Printex XE2).

bei $2 \text{ gew}\%$ zu sehen, bei höheren Rußgehalten fällt die DK wieder deutlich ab. Einen 2D-Schnitt des Diagramms, bei dem die Abhängigkeit der DK vom Rußgehalt gut zu erkennen ist, zeigt Abbildung 4.5. Die DK ist logarithmisch aufgetragen. Zu Anfang, bevor die Perkolationschwelle (linke gestrichelte Linie) erreicht ist, werden sehr kleine Werte um $\epsilon' = 4$ gemessen, die der DK des reinen Matrixmaterials entsprechen. Nach Erreichen der Perkolationschwelle steigt die DK erwartungsgemäß weiter an, um bei $2 \text{ gew}\%$ ein Maximum (etwa 2500) zu erreichen (rechte gestrichelte Linie). Für Rußgehalte über $2 \text{ gew}\%$ fällt die DK wieder auf etwa ein Zehntel des Maximalwertes ab (ca. 260).

Dieser Verlauf entspricht zunächst nicht den Erwartungen für einen Perkolationsvorgang, bei dem die mittlere Clusterlänge bei steigendem Füllgehalt bis zum Erreichen der Perkolationschwelle ansteigt. Bei einer solchen „normal“ verlaufenden Perkolationsvorgang leitfähiger Partikel in einer isolierenden Matrix folgt nach [72] die DK ϵ' der Gleichung

$$\epsilon' \propto |\Phi - \Phi_c|^{-s} \quad , \quad (4.1)$$

wobei für den hier vorliegenden dreidimensionalen Fall $s \approx 0,7$ ist. Dies bedeutet, daß die DK kurz vor der Perkolationschwelle Φ_c stark ansteigen und kurz nach Φ_c wieder schnell abfallen müßte, wie in Abbildung 4.6 dargestellt. In Abbildung 4.6 ist zu erkennen, daß die DK ϵ' nach Gleichung 4.1 bei $\Phi = \Phi_c$ eine Singularität durchläuft. Das bedeutet für das rußgefüllte VE-Harzsystem, daß die DK bei einem Rußgehalt von $0,25 \text{ gew}\%$ ein

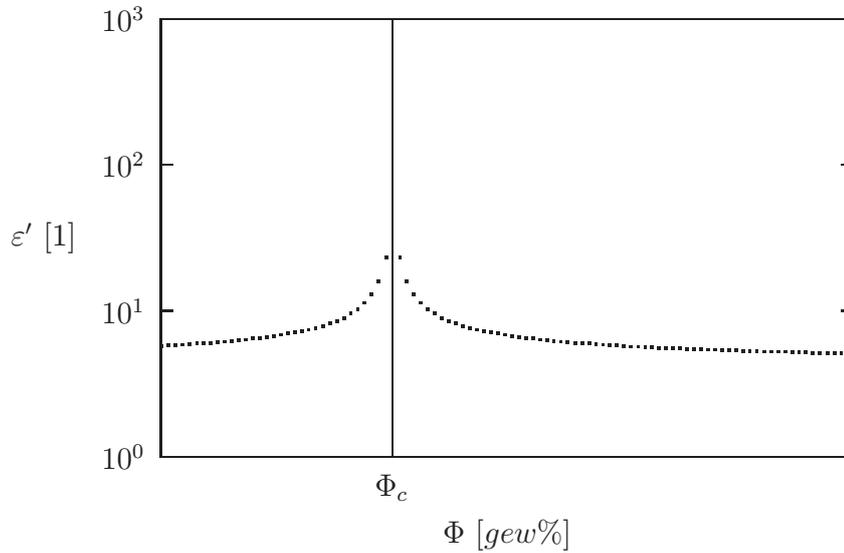


Abbildung 4.6: Dielektrizitätskonstante ϵ in Abhängigkeit vom Rußgehalt nach Gleichung 4.1.

Maximum aufweisen müßte. Das ist in Abbildung 4.5 nicht zu beobachten. Die DK bleibt bis zur Perkolationschwelle ($\Phi_c \approx 0,25 \text{ gew\%}$) konstant bei niedrigen Werten um 4, was der DK des ungefüllten Harzsystems entspricht. Ein Anstieg der DK erfolgt erst, nachdem die Perkolationschwelle überschritten ist. Das bedeutet, daß dem Übergang vom isolierenden zum leitenden Material auch hier (wie bei den rußgefüllten Epoxidharzen) keine allmähliche, wie von der Perkolationsstheorie erwartet, sondern eine abrupte Änderung der Mikrostruktur zugrunde liegt. Das deckt sich mit den oben dargestellten LM-Untersuchungen.

Bevor das experimentell ermittelte Verhalten der DK in Abhängigkeit des Rußfüllgrades diskutiert wird, ist im folgenden die Struktur des leitfähigen Rußnetzwerkes kurz erläutert. Die durchgehende Netzwerkstruktur – definitionsgemäß oberhalb der Perkolationschwelle – wird nur von einem Teil des gesamten Füllstoffgehaltes gebildet, dem sogenannten *effektiven* Füllstoffgehalt [73]. Der andere Anteil ist nicht in das durchgehende Netzwerk integriert und trägt nicht zur Stromleitung bei. Die Enden der aus diesem Füllstoffgehalt gebildeten Ketten sind frei und ragen in das Polymer. Diese freien Enden werden mit Widerstandsmessungen nicht erfaßt, bilden aber kapazitive Widerstände, die sich auf die gemessene DK des Werkstoffs auswirken.

Der o. g. Sachverhalt bietet eine Erklärung für den qualitativen Zusammenhang zwischen der gemessenen DK und dem Rußgehalt, der in Abbildung 4.7 schematisch darge-

stellt ist [74]. Die in Abbildung 4.7 a) angegebenen Zahlenwerte gelten für die Meßfrequenz $f = 1000 \text{ Hz}$. Die Bereiche I, II und III werden in Abbildung 4.7 b) mit der Netzwerkstruktur in Verbindung gebracht. Im Bereich I (bis zur Perkolationsschwelle) scheint sich an der Mikrostruktur nichts zu ändern, die Rußpartikel liegen isoliert vor und bilden keine mit dem Füllgrad wachsenden endlichen Cluster. Mit dem Füllgrad wachsende Cluster sollten nach Gleichung 4.1 eine steigende DK hervorrufen. Die Probe zeigt im Bereich I ein zur reinen Matrix äquivalentes Verhalten. Nach Erreichen der Perkolationsschwelle (Bereich II) verursacht der effektive Rußgehalt eine Widerstandssenkung (Abbildung 4.2), während die toten Seitenarme, also der „ineffektive“ Rußgehalt, einen kapazitiven Widerstand bilden und in Einklang mit Gleichung 2.6 eine deutliche Erhöhung der DK um drei Größenordnungen verursachen. Die DK zeigt im Bereich II eine Frequenzabhängigkeit (Abbildung 4.4). Dies ist typisch für einen Werkstoff aus isolierender Matrix mit leitfähigem Füllstoff und bestätigt bisherige Untersuchungen [67, 75]. Im Bereich III fällt die DK mit zunehmendem Rußgehalt wieder eine Größenordnung ab. Das bedeutet, daß die toten Seitenarme mehr und mehr kurzgeschlossen werden und der ohmsche Anteil des Rußnetzwerks dominiert. Das zeigt sich auch darin, daß die DK bei einem Rußgehalt von $4 \text{ gew}\%$ bis zu einer Frequenz von 10^6 Hz nicht erkennbar frequenzabhängig ist.

4.4 Perkolation

4.4.1 Perkolation während der Aushärtung

Nach der Untersuchung der Rußnetzwerke bei unterschiedlichen Rußgehalten wird im folgenden die Perkolation selbst behandelt. Um die Frage beantworten zu können, wann die eigentliche Netzwerkbildung stattfindet und wovon sie abhängen könnte, wird zunächst die Matrix ohne Ruß bezüglich ihrer Aushärtung und ihrer Leitfähigkeit untersucht. Abbildung 4.8 zeigt den Widerstands- und Temperaturverlauf während der Aushärtung bei RT. Widerstand (\blacklozenge) und Temperatur (\blacklozenge) verändern sich zu Beginn (Bereich I) kaum. Die Temperatur kann, da es sich bei der Vernetzungsreaktion um einen exothermen Vorgang handelt, gut als Maß für den Fortschritt der Aushärtung verwendet werden. Nach etwa 200 s beginnt die Temperatur leicht zu steigen, während der Widerstand weiterhin bis zum Zeitpunkt t_1 konstant bleibt. Die bis dahin bereits gestiegene Temperatur zeigt den Beginn der Vernetzungsreaktion an. Im Bereich II dominiert der Einfluß der Duromervernetzung auf die Beweglichkeit der Ladungsträger. Die Beweglichkeit wird durch die Vernetzung

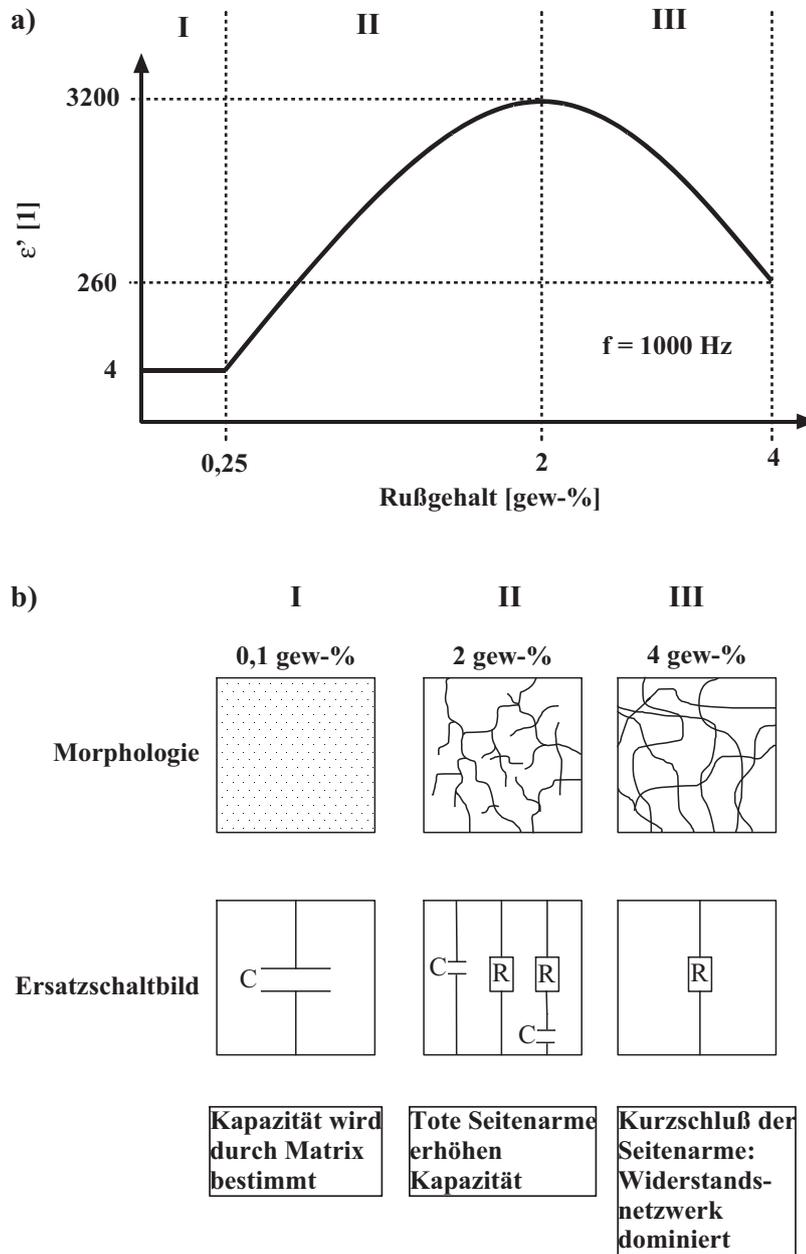


Abbildung 4.7: Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante ϵ' und dem Rußgehalt; a) Schematische Darstellung der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit des Rußgehaltes (Zahlenwerte gelten für $f = 1000 \text{ Hz}$), b) Erklärungsmodell.

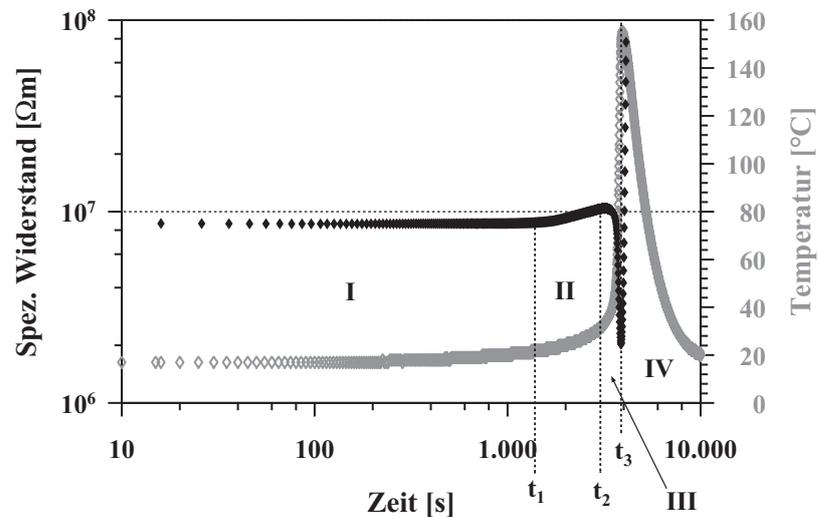


Abbildung 4.8: Widerstands- (◆) und Temperaturverlauf (◇) während der Aushärtung (DERAKANE 411-C50 mit Härtingsreagenzien).

stärker eingeschränkt, als sie durch die Temperaturerhöhung erleichtert wird. Im Bereich III steigt die Temperatur sehr schnell an, die Vernetzung beschleunigt sich selbst. Bezüglich der Ladungsträgerbeweglichkeit dominiert nun die Temperaturerhöhung, so daß der Widerstand sinkt. Das Temperaturmaximum fällt mit dem Widerstandsminimum zeitlich zusammen, die Ladungsträger besitzen nun die höchste Beweglichkeit. Die Vernetzungsreaktion läuft zum Ende von Bereich III mit einer sehr hohen Geschwindigkeit ab, die Beweglichkeit der Ladungsträger verringert sich dadurch ebenfalls sehr schnell. Durch eine Verlangsamung der Vernetzungsreaktion nimmt die Temperatur im Bereich IV ab, während der Widerstand rapide ansteigt, bis er nicht mehr im Messbereich liegt. Am Ende der Reaktion ist die Probe elektrisch isolierend.

Um abschätzen zu können, was für Ladungsträger in diesem Versuch beteiligt sind, wird das reine Harzsystem (ohne Härtingsreagenzien) aufgeheizt und parallel dazu der Widerstand gemessen. In diesem Versuch soll der Einfluß der Vernetzungsreaktion auf die Viskosität – und damit die Beweglichkeit der Ladungsträger – vermieden werden. In Abbildung 4.9 ist die spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die Temperatur ist nach oben begrenzt durch eine beginnende temperaturinduzierte Vernetzung des Styrols, die durch weiße Flocken im Harz erkennbar ist. Da ein Einfluß dieser Reaktion auf den Widerstand nicht ausgeschlossen werden kann, ist hier die Temperatur

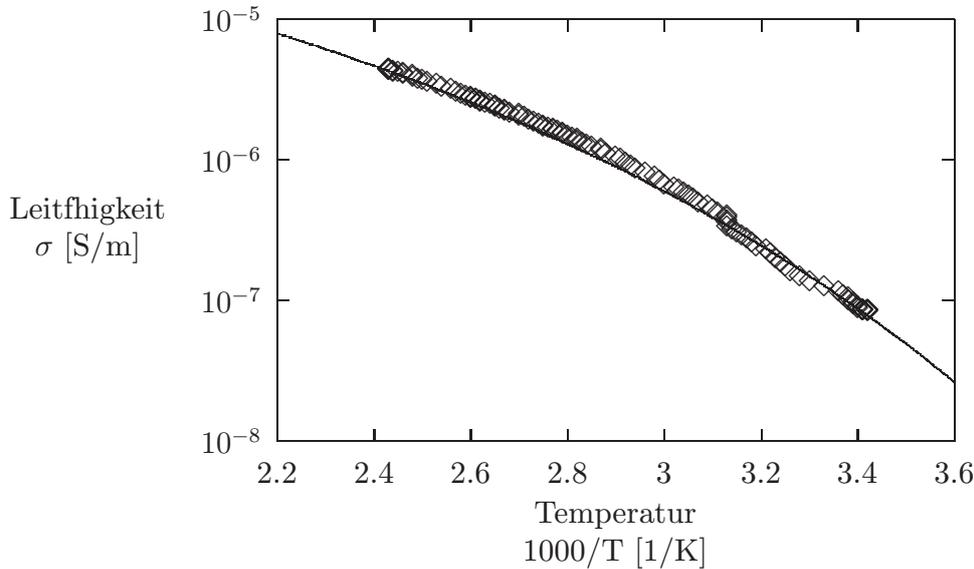


Abbildung 4.9: Leitfähigkeit des reinen Harzes in Abhängigkeit der Temperatur (DERAKANE 411-C50 ohne Härtingsreagenzien); \diamond : Meßwerte, —: Fitfunktion.

nur bis 140°C berücksichtigt. Dargestellt ist die in der Literatur verwendete Auftragung des Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit gegen $1000/T$. Die Meßwerte sind als Rhomben (\diamond) gekennzeichnet. Es ist ein für ionische Leitfähigkeit charakteristischer Kurvenverlauf mit einer leichten Krümmung zu erkennen. Die Krümmung bedeutet, daß keine rein exponentielle Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der reziproken Temperatur vorliegt³. Dieses temperaturabhängige Verhalten der Leitfähigkeit tritt bei ionischer Leitung auf und wird für polymere Elektrolyten sehr gut durch die VTF-Gleichung⁴

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \cdot \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right) \quad (4.2)$$

beschrieben [76], mit A , B : Parameter; T_0 : Charakteristische Temperatur. Die in Abbildung 4.9 als durchgezogene Linie (—) dargestellte Kurve ist anhand dieser Gleichung erstellt und stimmt gut mit dem beobachteten temperaturabhängigen Verhalten der Leitfähigkeit überein. Die Parameter ergeben sich bei der Anpassung an die Meßwerte zu den in Tabelle 4.2 angegebenen Werten. Die charakteristische Temperatur T_0 , bei der die Konfigurationsentropie verschwindet, wird in der Literatur unterschiedlich bestimmt. Sie ist

³Bei einer exponentiellen Abhängigkeit würde sich bei logarithmischer Auftragung eine Gerade ergeben

⁴VTF: Vogel-Tammann-Fulcher

Tabelle 4.2: Parameter zu Gleichung 4.2 für die Fitkurve in Abbildung 4.9. (DERAKANE 411-C50 ohne Härtingsreagenzien).

Parameter	Wert
A	$0,0075 \frac{S\sqrt{K}}{m}$
B	$1100 K$
T_0	$165 K$

mit der Glasübergangstemperatur T_g verknüpft und wird je nach Autor zu $T_0 \leq T_g/1,15$ [77], $T_0 = T_g$ [78] oder $T_0 \approx T_g - 50 K$ [79] gesetzt. Für das flüssige Harz ist T_g nicht bekannt, daher wurde hier für T_0 ein realistischer Wert angenommen. Die gute Übereinstimmung mit den Meßwerten zeigt, daß es sich bei den Ladungsträgern wahrscheinlich um freie Ionen im Harz handelt. Bei der Betrachtung des Widerstandsverlaufes rußgefüllter Systeme ($\Phi \geq \Phi_c$) setzt sich die Leitfähigkeit des Systems bis zur Aushärtung aus der ionischen Leitung des Harzes und der elektronischen Leitung des Rußes zusammen. Außerdem ist eine zusätzliche Ionenfreisetzung durch Reaktionen der Matrix mit der Rußoberfläche möglich, wobei diese Ionen durch die Ausbildung der sogenannten Helmholtz-Doppelschicht [80] in ihrer Bewegung stark eingeschränkt sind [81] und daher nur wenig zur Leitfähigkeit beitragen können.

In Abbildung 4.10 ist der Verlauf des Widerstandes (\blacklozenge) und der Temperatur (\blacklozenge) für ein rußgefülltes System (1,0 gew%) gezeigt. Der Widerstandsverlauf unterscheidet sich stark von dem des ungefüllten Systems in Abbildung 4.8. Im Vergleich zum ungefüllten System ist der Startwert des Widerstandes um drei Größenordnungen geringer, die Leitfähigkeit ist also um etwa das Tausendfache gestiegen. Die Effekte der ionischen Matrixleitfähigkeit sind demzufolge in Abbildung 4.10 vernachlässigbar. Das bedeutet, daß der Verlauf der Widerstandskurve von Anfang an durch das Verhalten der Rußpartikel im Harzsystem und die Ausbildung eines leitfähigen Netzwerkes bestimmt wird. Der niedrige Anfangswiderstand zeigt, daß sich bereits vor dem Beginn der Widerstandsaufzeichnung eine leitfähige Netzwerkstruktur gebildet hat. Das wird durch Tabelle 4.3 bestätigt, in der die Widerstände vor der Aushärtung für verschiedene Rußgehalte zusammengefaßt sind. Der Widerstandswert verringert sich mit zunehmendem Rußgehalt, wobei der größte Schritt bei Überschreitung der Perkolationschwelle zwischen 0,2 gew% und 0,3 gew% Rußgehalt zu beobachten ist. Bei weiterer Betrachtung des Widerstandsverlaufes in Abbildung 4.10 ist nach etwa 3 min (180 s) ein Minimum zu erkennen. Dieses Minimum tritt

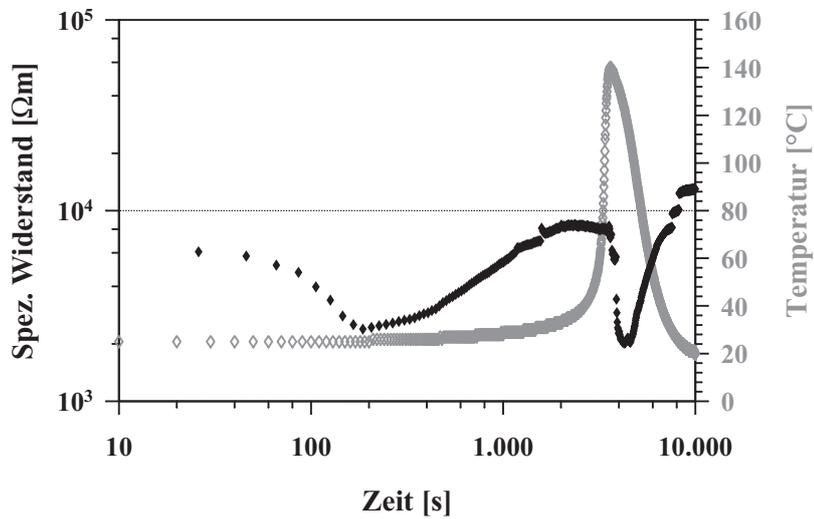


Abbildung 4.10: Widerstands- (◆) und Temperaturverlauf (◇) während der Aushärtung (DERAKANE 411-C50 mit 1,0 gew% Printex XE2).

Tabelle 4.3: Widerstand vor der Aushärtung bei unterschiedlichen Rußgehalten. (DERAKANE 411-C50 ohne und mit Printex XE2).

Rußgehalt	Widerstand vor Aushärtung
kein	$8,67 \cdot 10^6 \Omega m$
0,2 gew%	$5,98 \cdot 10^6 \Omega m$
0,3 gew%	$3,36 \cdot 10^4 \Omega m$
0,5 gew%	$2,07 \cdot 10^4 \Omega m$
1,0 gew%	$6,07 \cdot 10^3 \Omega m$
2,0 gew%	$4,02 \cdot 10^3 \Omega m$

bei allen Proben auf, deren Rußgehalt über der Perkolationsschwelle liegt. Das deutet darauf hin, daß die begonnene Perkolation zunächst weiter fortschreitet, solange sie ungestört verlaufen kann. Durch die beginnende Aushärtung, erkennbar durch die leichte Temperaturerhöhung, scheint die Perkolation gestört zu werden, da der Widerstand nach dem Minimum bis etwa 2000 s nach Versuchsbeginn ansteigt. Aufgrund des relativ geringen absoluten Widerstandes des rußgefüllten Systems ist der Anstieg nicht allein auf die Behinderung der Ionenbeweglichkeit zurückzuführen. Wahrscheinlich brechen Teile des Rußnetzwerkes wieder auf. Daß der perkolierte Zustand aufgrund des günstigen Energiezustandes der Partikel im primären Minimum (Abbildung 3.3) relativ stabil ist und hohe Scherkräfte benötigt, um wieder zerstört zu werden [7, 50], spricht zwar dagegen, aber für das vorliegende System ist eine Aufladung der Partikel noch nicht nachgewiesen und die Summenkurve aus anziehenden und abstoßenden Kräften ist nicht bekannt. Daß die Ausbildung des Minimums zu Beginn der Aushärtung nur oberhalb der Perkolationsschwelle auftritt, spricht für ein bestehendes Netzwerk, so daß eine Störung des Netzwerkes wahrscheinlich die Ursache des beobachteten Widerstandsanstieges ist.

Im weiteren Verlauf der Aushärtung wird die aufgrund der Rußfüllung größere Trägheit des Systems deutlich. Die Temperatur erreicht nur noch einen Spitzenwert von ca. 140°C gegenüber 160°C der ungefüllten Probe. Höhere Rußgehalte als $2,0 \text{ gew}\%$ führen zu noch geringeren Spitzentemperaturen. Bei $4,0 \text{ gew}\%$ härtet die Probe bei RT nicht mehr durch. Nur durch eine Aushärtung im Ofen ist eine Vernetzung zu erreichen, die Exothermie allein ist bei diesem Rußfüllgrad zu gering. Durch den Ruß ist einerseits die Viskosität deutlich erhöht, was die Einmischung und Diffusion von Initiator und Beschleuniger erschwert, andererseits kann Ruß als Radikalfänger wirken [82] und so die Härtingsreaktion verzögern. Die mit der Temperaturerhöhung einhergehende Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit führt zu einer Abnahme einer vorhandenen Potentialbarriere zwischen den Rußpartikeln, was die Perkolation in den bisher beobachteten Epoxidharzsystemen begünstigt. Das Widerstandsminimum stimmt zeitlich wiederum fast mit dem Temperaturmaximum überein, es eilt nur geringfügig nach. Das Nacheilen der Widerstandskurve zur Temperaturkurve tritt bei allen rußgefüllten Proben auf und vergrößert sich mit dem Rußgehalt. Die Hauptursache ist vermutlich die wegen der Viskositätserhöhung größere Systemträgheit und damit langsamere Perkolation. Der Widerstand strebt schließlich einem Sättigungswert entgegen, der dem Widerstand der ausgehärteten Probe entspricht.

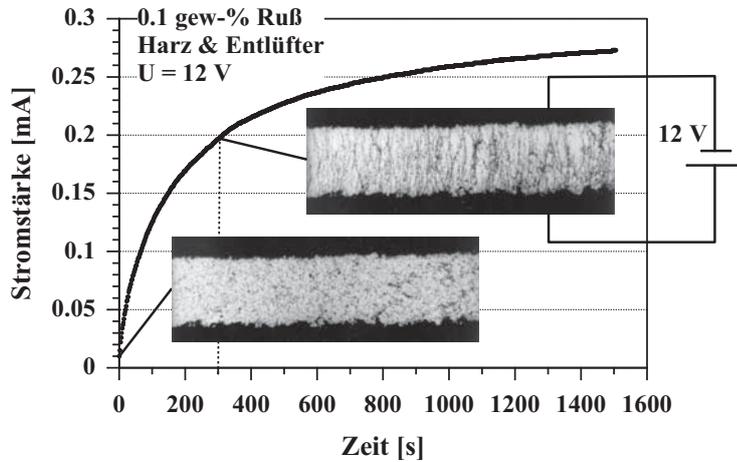


Abbildung 4.11: Perkolationskurve im elektrischen Feld (DERAKANE 411-C50 mit Byk-A555 und 0,1 *gew%* Printex XE2).

4.4.2 Perkolationsverhalten im elektrischen Feld

Im folgenden wird untersucht, ob auch bei Vinylesterharzsystemen eine Aufladung der Rußpartikel stattfindet und inwieweit sich wie bei Epoxidharzsystemen (siehe 3.1) eine Perkolationskurve im elektrischen Feld initiieren läßt. Dazu wird eine Dispersion (DERAKANE mit Byk und Printex XE2), deren Rußgehalt mit 0,1 *gew%* unterhalb der beobachteten Perkolationschwelle liegt, in einem elektrischen Feld ($U = 12\text{ V}$) unter dem Lichtmikroskop beobachtet. Parallel dazu wird der Strom gemessen, um eine Perkolationskurve nachweisen zu können. Die Elektroden wurden mit Leitsilber auf einem Objektträger im Abstand von 0,58 *mm* aufgebracht.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Abgebildet ist die Stromstärke in Abhängigkeit der Zeit bei einer angelegten Spannung $U = 12\text{ V}$. Außerdem werden zwei LM-Aufnahmen der Dispersion gezeigt, eine bei Versuchsbeginn aufgenommen, die andere nach 300 *s* ($= 5\text{ min}$). Sowohl der Anstieg des Stroms als auch die Aufnahmen zeigen eine durch das elektrische Feld initiierte Perkolationskurve. Der Strom steigt kurz nach Versuchsbeginn schnell an, danach verläuft der Anstieg zunehmend flacher und der Strom strebt einem Sättigungswert von etwa 0,28 *mA* entgegen. Das entspricht einem absoluten Widerstand der Probe von ca. $R = 4300\ \Omega$. Der spezifische Widerstand ist aufgrund der unbekanntenen Querschnittsfläche nur schwer abzuschätzen. Die LM-Aufnahmen zeigen einen Übergang vom dispergierten Zustand bei Versuchsbe-

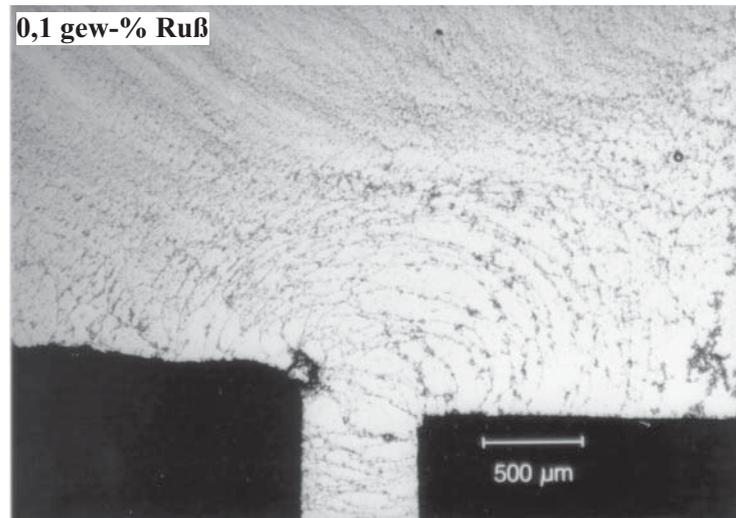


Abbildung 4.12: Netzwerkstruktur in Richtung des angelegten elektrischen Feldes (DERAKANE 411-C50 mit Byk-A555 und 0,1 gew% Printex XE2).

ginn zu einer entsprechend dem elektrischen Feld ausgerichteten Struktur. Das zeigt, daß auch in VE-Harzsystemen ein gerichtetes Rußnetzwerk im elektrischen Feld herstellbar ist. Die Perkolation selbst verläuft anders als bisher in Epoxidharzsystemen beobachtet. Die Partikel zeigen keine Vorzugsbewegungsrichtung zu einer der Elektroden, so daß keine Aufladung der Rußpartikel nachgewiesen werden kann. Das Netzwerk wächst somit nicht wie bei Epoxidharzen von einer Elektrode zur anderen, sondern es bilden sich im gesamten Bereich zwischen den Elektroden Fadenstrukturen aus, die sich nach kurzer Zeit über den Elektrodenabstand erstrecken. Die Netzwerkbildung ist reversibel, d. h. nachdem durch Abschalten des elektrischen Feldes und eine Scherung mit dem Deckglas das Netzwerk zerstört wurde, bildet es sich nach dem Einschalten des Feldes neu [74]. Zum Teil reicht auch die durch die Mikroskopleuchte hervorgerufene Konvektionsströmung aus, bei ausgeschaltetem Feld die Netzwerkstruktur aufzulösen. Auch hier bildet sich bei Einschalten des Feldes wieder ein Netzwerk aus.

Das Rußnetzwerk ist sehr stark in Richtung des elektrischen Feldes ausgerichtet und zeigt eine feinere Fadenstruktur, als es in Epoxidharzen beobachtet wurde. Die Ausrichtung ist in Abbildung 4.12 sehr gut zu erkennen. Zu sehen ist der obere Rand der beiden Leitsilberelektroden. Die Rußpartikel haben sich in ausgeprägten Bahnen entlang des elektrischen Feldes angeordnet. Die Rußpartikel sind in diesem Bereich in der Fadenstruktur konzentriert, wie der starke Kontrast zeigt. Es haben sich rußfreie Zonen zwischen den

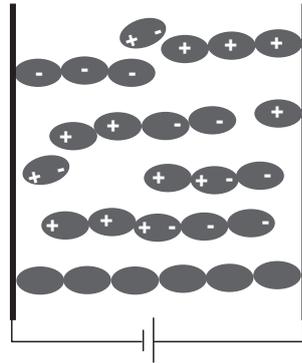


Abbildung 4.13: Erklärungsmodell für das beobachtete Perkulationsverhalten von Ruß im elektrischen Feld bei VE-Harz.

Fäden gebildet. Zum Vergleich kann der obere Bereich der Aufnahme herangezogen werden, in dem die Rußpartikel gleichmäßig verteilt sind und so zu einer Graufärbung des Areals führen. Das elektrische Feld ist in diesen Bereichen zu stark abgeklungen, um die Rußpartikel beeinflussen zu können.

Da eine Aufladung der Partikel nicht beobachtet werden kann, werden die Rußpartikel offensichtlich in anderer Weise durch das elektrische Feld beeinflusst als bei den bisher beobachteten Epoxidharzsystemen. Die wahrscheinlichste Erklärung ist eine durch Ladungsverschiebung hervorgerufene Polarisierung der Rußpartikel. Dabei werden die Rußpartikel durch Influenz zu Dipolen, die sich entlang der elektrischen Feldlinien ausrichten [83]. Dies erklärt sowohl die fehlende Vorzugsbewegungsrichtung als auch die spontane Ausbildung von Fadenstrukturen innerhalb des Elektrodenzwischenraums. Der Mechanismus ist in Abbildung 4.13 schematisch dargestellt. Gezeigt wird die im Experiment beobachtete Ketten- bzw. Fadenbildung der Rußpartikel unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes. Es bilden sich bei einer Partikelpolarisation sowohl Ketten an den Elektroden als auch in der Dispersion selbst. Innerhalb der Dispersion lagern sich die Dipole aneinander an. Die Rußpartikel bzw. deren Ketten bilden dabei selbst ein elektrisches Feld aus, welches dem ursprünglichen Feld entgegengesetzt ist [84]. Rußpartikel, die direkten Kontakt zu den Elektroden haben, nehmen deren Ladung an und werden so gewissermaßen selbst Teil der Elektrode. Interessant ist dabei, daß sich nebeneinander liegende Ketten aufgrund gleicher Ladung bzw. Ladungsverteilung abstoßen und so das beobachtete Fadenmuster bilden können [85]. Die Ketten können wachsen, bis sie schließlich den Elektrodenabstand überbrücken und den im Experiment gemessenen Strom leiten. Der Dipolcharakter der

Rußpartikel verschwindet, die Kette aus Rußpartikeln wird zu einem elektrischen Leiter. Ist ein Großteil der Partikel in den Ketten konzentriert, verläuft der Anstieg des Stromes zunehmend langsamer und strebt einer Sättigung entgegen, die dem Strom entspricht, der bei vollständiger Einbindung aller Rußpartikel in die Fadenstruktur fließt.

Das hier beobachtete Verhalten der Rußteilchen in Vinylesterharz entspricht z. B. dem Verhalten von Grieß in Paraffinöl, das häufig zur Veranschaulichung elektrischer Feldverläufe in Lehrveranstaltungen dient [83, 86]. Der beobachtete Effekt wird technisch in elektrorheologischen Flüssigkeiten verwendet, bei denen durch das Anlegen einer Spannung die Viskosität sehr schnell um mehrere Größenordnungen gesteigert werden kann. Die Polarisationsmechanismen und die Entstehung leitfähiger Strukturen sind relativ gut verstanden und können durch Modelle beschrieben werden [87]. Für die Beschreibung des Perkulationsverhaltens von Ruß in Duromeren ist das erläuterte Erklärungsmodell und die Verknüpfungen mit elektrorheologischen Flüssigkeiten ein neuer Aspekt. Eine Besonderheit ist die elektrische Leitfähigkeit der Rußpartikel. Während in elektrorheologischen Flüssigkeiten meist isolierende Partikel verwendet werden (z. B. Al_2O_3 in Silikonöl [85]), können bei der Verwendung leitfähiger Partikel Leiterbahnen gebildet werden.

Mit einer Perkolation im elektrischen Feld kann die Perkulationsschwelle in Vinylesterharzen minimiert werden oder es können unterschiedliche Widerstandswerte bei konstantem Rußgehalt hergestellt werden. Weiterhin sind definierte anisotrope und inhomogene Widerstandsverteilungen realisierbar.

4.5 Zusammenfassung

Das Epoxidharzsystem LY/HY 5052 zeigt in Verbindung mit Printex XE2 eine ähnlich niedrige Perkulationsschwelle wie das in [7] gut charakterisierte System LY 556 / HY 932 mit Kupferchlorid (CuCl_2) und ist daher für weitere Untersuchungen zum geplanten Einsatz als Naßlaminier- bzw. Reparaturharz geeignet. Das Vinylesterharzsystem DERA-KANE 411-C50 zeigt in Verbindung mit Printex XE2 ebenfalls eine sehr niedrige Perkulationsschwelle von 0,25 *gew%*. Es ist daher in Verbindung mit seiner niedrigen Viskosität ein vielversprechendes System, um als Matrix für ein elektrisch leitfähiges RTM-System eingesetzt zu werden.

Für die elektrische Leitfähigkeit ist auch im Vinylesterharz eine Netzwerkstruktur aus Rußpartikeln verantwortlich. Diese Struktur bildet sich nicht allmählich mit zunehmendem Rußgehalt aus, wie es die klassische Perkolationstheorie vorhersagt. Sie bildet sich,

wie DK-Messungen gezeigt haben, spontan aus, sobald die Perkolationsschwelle erreicht ist. Das endgültige Netzwerk bildet sich während der Aushärtung. Die elektrische Leitfähigkeit der Dispersion geht zum Teil auf die ionische Leitfähigkeit des VE-Harzsystems zurück. Die während der Härtingsreaktion ansteigende Temperatur und die damit verbundene ionische Leitfähigkeit unterstützen die Perkolation. In ausgehärtetem Zustand ist nur noch die Leitfähigkeit des Rußnetzwerks wirksam.

Eine Aufladung der Rußpartikel, wie sie in Epoxidharz beobachtet wird, kann im VE-Harzsystem nicht festgestellt werden. Trotzdem ist eine Beeinflussung der Perkolation mittels eines elektrischen Feldes gelungen. Auf diese Weise kann bereits mit 0,1 *gew%* Printex XE2 eine elektrische Leitfähigkeit erreicht werden. Das Verhalten der Rußpartikel und die Ausbildung der beobachteten Fadenstrukturen kann durch eine Polarisierung der Partikel im elektrischen Feld und eine darauffolgende Anordnung entlang der Feldlinien erklärt werden, wie sie in elektrorheologischen Flüssigkeiten Anwendung findet. Dies ist, nach der Beobachtung des Übergangs vom dispergierten zum perkolierten Zustand in Epoxidharz durch Flandin et al. [67], wiederum ein neuer Aspekt für die Betrachtung der Perkulationsmechanismen von Ruß in Duromeren. Die Aushärtung im elektrischen Feld erlaubt eine Minimierung der Perkolationsschwelle bzw. eine optimale Ausnutzung des vorhandenen Rußgehaltes. Weiterhin ist es möglich, gezielt eine anisotrope und inhomogene Leitfähigkeit herzustellen.

5

Gefüllte Duromere

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen und Ergebnisse für gefüllte Duromere ohne Verstärkungsfasern dargestellt. Es wird zunächst ein Überblick über die verwendeten Materialien gegeben. Daraufhin wird die Herstellungsmethodik erläutert, um schließlich die elektrischen und mechanischen Eigenschaften und deren Beziehung zu Herstellung und Umgebungsbedingungen darzustellen.

5.1 Materialien

Die grundlegenden Eigenschaften der verschiedenen Materialien wurden bereits in Abschnitt 2 dargelegt, daher folgt hier nur ein kurzer Überblick über die hier verwendeten Materialien. Um die Untersuchungsergebnisse für konkrete technische Anwendungen umsetzen zu können, werden kommerziell erhältliche Materialien für die Untersuchungen genutzt, die direkt in der Anwendung zum Einsatz kommen können.

5.1.1 Harzsysteme

Bei den Untersuchungen an unverstärkten gefüllten Duromeren werden folgende kommerziell erhältliche Harzsysteme verwendet:

- LY 5052 (Epoxidharz) / HY 5052 (Aminhärter), Ciba Spezialitätenchemie, Schweiz, für Untersuchungen bezüglich elektrischer Eigenschaften rußgefüllter Duromere und deren Abhängigkeit von der Herstellung und den klimatischen Einsatzbedingungen.

- LY 556 (Epoxidharz) / HY 932 (Aminhärter), Ciba Spezialitätenchemie, Schweiz, für Untersuchungen über den Einfluß geringer Füllstoffgehalte von Nanopartikeln auf die Reißfähigkeit gefüllter Duromere.

Das System LY/HY 5052 wird in Hinblick auf eine spätere Verwendung als Reparaturharz für kommerziell eingesetzte elektrisch leitfähige GFK Prepregsysteme getestet. Dabei wird gleichzeitig geklärt, ob die in Versuchen mit anderen Epoxidharzsystemen gefundenen qualitativen Abhängigkeiten zwischen Leitfähigkeit und Herstellung (Abschnitt 3.2.1) auf andere Harzsysteme übertragbar und für eine Fertigungsvorschrift quantifizierbar sind.

Mit dem Harzsystem LY 556 / HY 932 sind umfangreiche Erfahrungen in Laboruntersuchungen gemacht worden, aus denen eine Datenbasis bezüglich mechanischer Eigenschaften entstanden ist. Die Untersuchungen zur Reißfähigkeit ergänzen daher die vorhandenen mechanischen Kenndaten zu diesem System.

5.1.2 Füllstoffe

Als Füllstoffe werden das

- Hochleitfähigkeitsruß Printex XE2 (Degussa-Hüls) und das
- Mikrotitandioxid MT-500HD (Tayca) eingesetzt.

Der Hochleitfähigkeitsruß wird für die Untersuchungen sowohl im Labormaßstab als auch im Industriemaßstab und für die konkreten Anwendungen genutzt. Das Mikrotitandioxid dient für Untersuchungen im Labormaßstab bezüglich mechanischer Eigenschaften als Vergleichsfüllstoff zum Ruß. Das Titandioxid wurde aufgrund der mittleren Primärpartikelgröße gewählt, die der des Rußes sehr ähnlich ist (etwa 30 nm).

5.2 Herstellungsprozeß

Bei der Herstellung gefüllter Duromere sind im wesentlichen drei Schritte durchzuführen:

1. Dispergierung des Füllstoffes im Harz
2. Zugabe des Härters und evtl. anderer Reagenzien
3. Aushärtung des gefüllten Harzsystems

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Verfahrensschritte sowie deren Einfluß auf die Weiterverarbeitung und die späteren Eigenschaften des Werkstoffs erörtert.

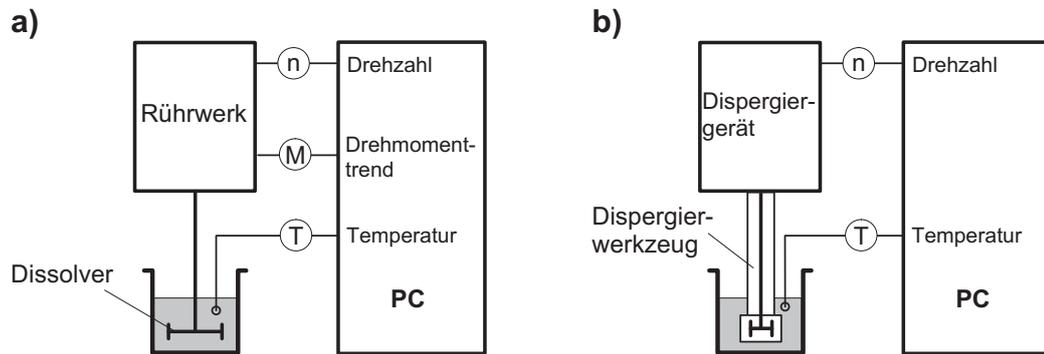


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Dispergierung: a): mittels Rührgerät mit $n_{max} = 2000 \text{ min}^{-1}$, b): mittels Dispergiergerät ($n_{max} = 24000 \text{ min}^{-1}$). Die Parameter n: Drehzahl, M: Drehmomenttrend, T: Temperatur, werden wie dargestellt mit einem PC aufgezeichnet.

5.2.1 Dispergierung

Bei der Dispergierung ist auf eine genügend starke Scherung zu achten, um die Rußpellets erst in Agglomerate, dann in Aggregate und Partikel aufzuschließen. Scherung bringt eine Temperaturerhöhung mit sich, die je nach Harzsystem begrenzt werden muß¹. Die eingebrachte Leistung darf – auch lokal – nicht zu groß sein, so daß die Energie häufig über einen längeren Zeitraum eingebracht werden muß.

Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Methoden sind in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Mit einem Rührgerät (Abbildung 5.1 a) läßt sich die eingebrachte Scherung sehr gut kontrollieren. Aufgrund der geringen eingebrachten Energie muß jedoch mindestens 120 Minuten dispergiert werden. Die Temperatur T , die Drehzahl n sowie der Drehmomenttrend M an der Welle werden aufgezeichnet, um die Dispergierung überwachen und beurteilen zu können. Temperatur und Drehmomenttrend lassen Rückschlüsse auf den Fortschritt der Dispergierung zu. Beide Größen nehmen mit fortschreitender Zerkleinerung der Rußagglomerate zu, wodurch eine Erhöhung der Viskosität verursacht wird, und streben einen Gleichgewichtszustand an, wie in Abbildung 5.2 beispielhaft zu sehen. Der wegen der Scherung auftretende Temperaturanstieg führt zunächst zu einer Verminderung der Viskosität und damit des Drehmoments. Durch die Zerkleinerung der Rußagglomerate und die damit einhergehende Viskositätserhöhung steigt das Dreh-

¹Manche Harze neigen zu gefährlicher Polymerisation bei erhöhter Temperatur bzw. bei zu hohem Leistungseintrag. Bei allen Harzen muß darauf geachtet werden, daß die eingebrachte Leistung nicht zu einer Schädigung des Harzes führt.

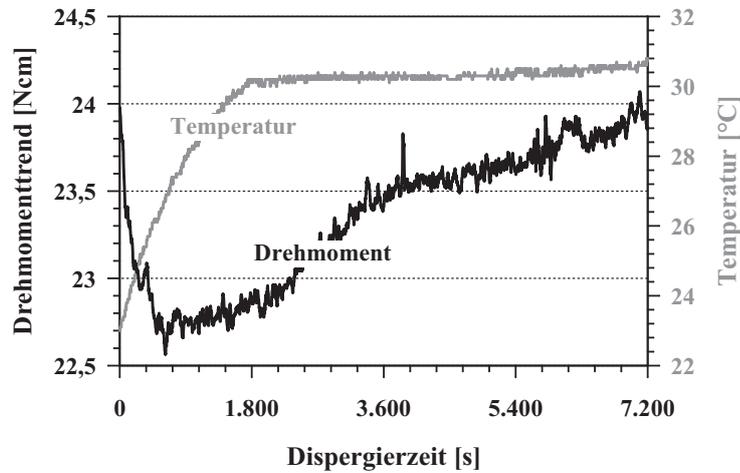


Abbildung 5.2: Drehmomenttrend und Temperatur während der Dispergierung (2000 min^{-1} , Dissolver 42 mm , DERA KANE 411-C50 mit Byk-A555 und $0,2 \text{ gew}\%$ Printex XE2).

moment nach kurzer Zeit aber wieder an. Als Rührer wird ein sogenannter Dissolver verwendet, mit dem eine besonders hohe Scherung in die Dispersion eingebracht werden kann. Die entscheidenden Parameter sind die Rührerdrehzahl und die Dispergierdauer. Ein weiterer wichtiger Parameter ist das Verhältnis von Gefäßdurchmesser zu Rührerdurchmesser. Je kleiner dieses Verhältnis, desto größer ist die eingebrachte Scherung bei sonst gleichen Parametern.

Bei der Verwendung eines Dispergiergerätes (Abbildung 5.1 b) ist die eingebrachte Leistung deutlich höher. Der sehr schmale Scherspalt ($0,5 \text{ mm}$) ist durch die Konstruktion des Werkzeugs vorgegeben. Ein Rotor dreht mit hoher Drehzahl (17000 bis 24000 min^{-1}) in einem feststehenden geschlitzten Rohr (Stator). Das Scherfeld ist im unteren Teil des Dispergierwerkzeugs konzentriert, dadurch ist der lokale Energieeintrag sehr hoch und die Temperatur kann sehr schnell Werte von über 100°C erreichen. Die eingebrachte Scherung und der Temperaturverlauf während der Dispergierung sind nur begrenzt über die Drehzahl und die Dauer zu kontrollieren. Durch den hohen Energieeintrag ist die Dispergierzeit auf wenige Minuten verkürzt.

5.2.2 Härterzugabe

Die Zugabe der für eine Aushärtung notwendigen Stoffe, das können neben dem eigentlichen Härter z. B. Beschleuniger und Entlüfter sein, muß gründlich erfolgen. Auch hier ist

die durch das Rühren eingebrachte Scherung zu beachten. Der Härter wird bei Versuchen zu dieser Arbeit stets mit Hilfe eines Rührgeräts in die Dispersion eingebracht, der Aufbau entspricht Abbildung 5.1. Als Rührer wird entweder der Dissolver oder ein Propeller (3 Flügel) verwendet.

5.2.3 Aushärtung

Die Aushärtung erfolgt nach Herstellerangaben bzw. nach experimentellen Gegebenheiten und gewünschten Eigenschaften. So kann es notwendig sein, dem eigentlichen Härtungszyklus eine Entlüftung (z. B. 60 Minuten im Vakuumofen) voranzustellen, um während der Dispergierung eingebrachte Lufteinschlüsse zu entfernen. Soll – zur Eigenschaftsverbesserung – eine erhöhte Temperatur aufgebracht werden, stehen dazu verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

- Feste Heizeinrichtungen:
 - Ofen
 - Autoklav
- Transportable Heizeinrichtungen:
 - Infrarotquelle
 - Heizmatte

Während Ofen und Autoklav für Proben oder einzelne Bauteile geeignet sind, müssen bei Arbeiten am Gesamtsystem (z. B. Flugzeug) transportable Heizeinrichtungen wie eine Infrarotlampe oder Heizmatte verwendet werden.

5.3 Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften rußgefüllter Duomere können über die Fertigungsparameter eingestellt werden. Daher werden im folgenden die Einflüsse der üblichen Fertigungsparameter untersucht und unter Beachtung zukünftiger Anwendungen diskutiert. Außerdem wird das Alterungsverhalten bezüglich der elektrischen Eigenschaften analysiert.

5.3.1 Einfluß von Fertigungsparametern

Sollen gefüllte Duromere mit einem bestimmten Eigenschaftsprofil reproduzierbar hergestellt werden, müssen verschiedene Einflüsse des Herstellungsprozesses auf die späteren Gebrauchseigenschaften berücksichtigt werden. In den folgenden Unterabschnitten werden einige Fertigungsschritte und -parameter auf ihren Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften untersucht. Als Referenz dient hierbei im Hinblick auf spätere Anwendungsmöglichkeiten als Reparaturharz das System LY / HY 5052 mit Printex XE2. Die maßgebliche elektrische Eigenschaft ist der spezifische Oberflächenwiderstand, der in der Praxis eine wichtige Größe darstellt (z. B. Vermeidung elektrostatischer Aufladung). Die Messungen des Oberflächenwiderstandes wurden mit Gleichspannung nach DIN 65181 durchgeführt.

Rußgehalt

Eine Variation des Rußgehalts ist zunächst die einfachste Methode, um die elektrischen Eigenschaften zu verändern. Es ist bereits in den vorherigen Abschnitten deutlich geworden, daß der elektrische Durchgangswiderstand mit höherem Rußgehalt sinkt. Abbildung 5.3 zeigt den Verlauf des spezifischen Durchgangs- und Oberflächenwiderstands für das System LY/HY 5052 mit Printex XE2. Der spezifische Oberflächenwiderstand (\diamond) ist höher als der Durchgangswiderstand (\blacklozenge), zeigt aber den gleichen qualitativen Verlauf in Abhängigkeit des Rußgehaltes. Die jeweiligen Trends des Durchgangs- oder Oberflächenwiderstands sollten also bei der Änderung von Parametern das gleiche Verhalten zeigen, zumal bei der Messung des Oberflächenwiderstands der Strom auch durch das *Probenvolumen* fließt (siehe Abschnitt 2.5.1). Dieses ähnliche Verhalten von Durchgangs- und Oberflächenwiderstand wurde während der Untersuchungen mehrfach festgestellt.

Der Unterschied in den Werten für Durchgangs- und Oberflächenwiderstand kann verschiedene Ursachen haben, die sich gegenseitig verstärken. Zunächst liegt der Unterschied darin begründet, daß bei der Messung des Durchgangswiderstands der Strom homogen durch das Volumenmaterial fließen kann (Abbildung 5.4 a). Bei der Messung des Oberflächenwiderstands dagegen nimmt die Stromdichte mit der Eindringtiefe ab, unter anderem, weil sich der Strompfad nach der Stromeinleitung durch die Elektroden erst in die Tiefe und die Oberfläche aufspreizen muß (Abbildung 5.4 b). Ein anderer Effekt kann den Unterschied von Durchgangs- zu Oberflächenwiderstand noch vergrößern. Es ist bekannt, daß bei gefüllten Duromeren das Harz bei der Aushärtung aufschwimmen und auf diese Weise eine harzreiche Oberflächenschicht bilden kann. Dieser Effekt wird in der Lack-

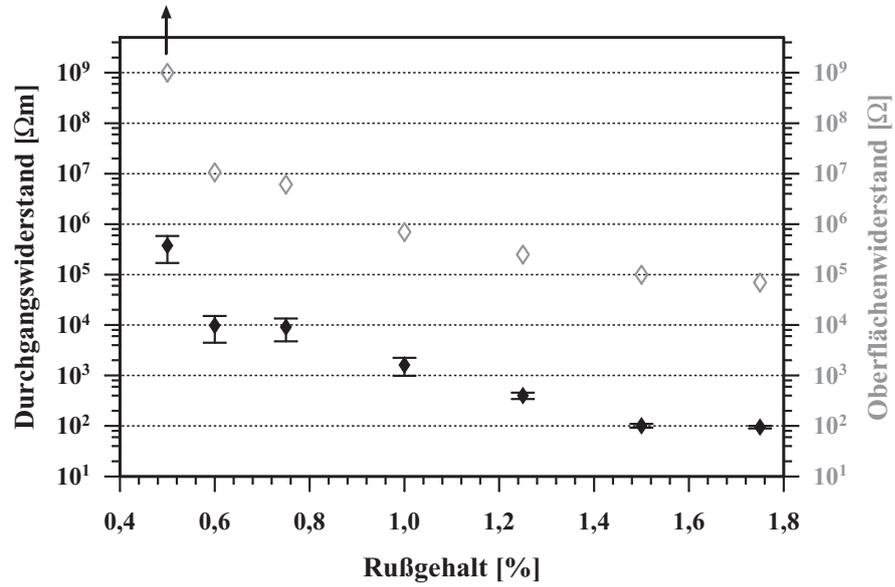


Abbildung 5.3: Spezifischer Durchgangs- (◆) und Oberflächenwiderstand (◇) für verschiedene Rußgehalte (LY / HY 5052 mit Printex XE2).

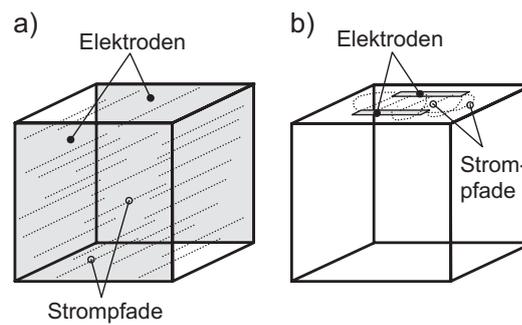


Abbildung 5.4: Erklärungsmodell für den Unterschied zwischen a) Durchgangswiderstand und b) Oberflächenwiderstand.

und Beschichtungsindustrie technisch genutzt, um bestimmte optische oder tribologische Oberflächeneigenschaften zu erreichen. Eine solche Oberflächenschicht erhöht natürlich den Oberflächenwiderstand. Da für die Messung des Durchgangswiderstands die Schnittflächen durch den Probenquerschnitt verwendet werden, wirkt sich dort eine harzreiche Oberflächenschicht nicht signifikant auf die Meßwerte aus.

Dispergierung

Eine gute Dispergierung ist die Basis für die späteren Materialeigenschaften. Je besser die Dispergierung gelingt, desto feiner können die Agglomerate und Aggregate aufgeschlossen werden. Die mittlere Aggregatgröße nimmt mit höherer Scherung und längerer Dispergierzeit bis zu einem Sättigungswert ab, bei dem die Zerstörung und Verschmelzung von Aggregaten ein Gleichgewicht bilden, ohne daß eine Dispergierung auf Primärteilchengröße möglich ist [88]. Von der mittleren Aggregatgröße hängen sowohl die Gesamtgrenzfläche des Füllstoffs zur Matrix als auch der mittlere Abstand der Aggregate ab. Während die Gesamtgrenzfläche bei kleineren Aggregaten wächst, nimmt der mittlere Abstand der Aggregate ab. Für sphärische Partikel gilt für die Gesamtgrenzfläche A :

$$\begin{aligned}
 A &= \pi d^2 \cdot n \\
 &= \pi d^2 \cdot \frac{V_{\text{füllstoff}}}{V_{\text{kugel}}} \\
 &= \pi d^2 \cdot \frac{6 V_{\text{füllstoff}}}{\pi d^3} \\
 &= \frac{6 V_{\text{füllstoff}}}{d} \quad , \quad V_{\text{füllstoff}} = \text{const.} \\
 \implies A &\propto \frac{1}{d} \tag{5.1}
 \end{aligned}$$

mit A : Gesamtgrenzfläche, d : Partikeldurchmesser, n : Partikelanzahl, $V_{\text{füllstoff}}$: Gesamtvolumen des Füllstoffs, V_{kugel} : Volumen eines sphärischen Partikels.

Tabelle 5.1: Spezifische Widerstände an ausgehärteten Proben bei unterschiedlichem Gefäßdurchmesser während der Dispergierung. Der Rührerdurchmesser beträgt 42 mm . (DERAKANE 411-C50 mit $1\text{ gew}\%$ Printex XE2).

Gefäßdurchmesser	Durchgangswiderstand
70 mm	$8,89\ \Omega\text{ m}$ bis $9,12\ \Omega\text{ m}$
90 mm	$150\ \Omega\text{ m}$ bis $730\ \Omega\text{ m}$

Für den Partikelabstand s ergibt sich bei kubisch angenommener Verteilung:

$$\begin{aligned} \frac{V_{\text{füllstoff}}}{V_{\text{probe}}} &= \Phi & (5.2) \\ \frac{\frac{\pi d^3}{6}}{s^3} &= \Phi \\ \implies s &= d \cdot \sqrt[3]{\frac{\pi}{6\Phi}} \\ \implies s &\propto d & (5.3) \end{aligned}$$

mit V_{probe} : Probenvolumen, Φ : Füllstoffgehalt.

Qualitativ gelten diese Zusammenhänge auch für die stark strukturierten Aggregate der verwendeten Füllstoffe. Das bedeutet, daß aufgrund geometrischer und statistischer Überlegungen die Perkolationschwelle mit besserer Dispergierung sinken sollte. Dieser Einfluß der Dispergierung auf den elektrischen Widerstand konnte im Experiment bestätigt werden. Bei der Dispergierung von Printex XE2 in DERAKANE 411-C50 wurde der Dissolver verwendet, um einen zu starken Energieeintrag zu vermeiden, der in diesem System zu einer plötzlichen exothermen Polymerisierung führen könnte. Im Labormaßstab wurde ein relativ kleiner Behälter (250 ml Weithalsgefäß) verwendet, so daß der Abstand des Rührers zur Gefäßwand etwa 15 mm betrug. Die Dispersion war zufriedenstellend, jedoch begrenzt durch die geringe Viskosität des Harzsystems, welche die Scherwirkung abschwächt. Bei der Verwendung eines größeren Gefäßes bei sonst gleichen Bedingungen war der spezifische Widerstand der ausgehärteten Proben deutlich höher. Bei $1\text{ gew}\%$ Rußgehalt sind die in Tabelle 5.1 angegebenen spezifischen Durchgangswiderstände ermittelt worden. Bei einem Vergleich der Werte wird deutlich, wie stark sich die Dispergierbedingungen auf die späteren Widerstandswerte auswirken können. Bei späteren Versuchen wurde ein größerer Rührerdurchmesser verwendet², was zu einer besseren Dispergierung und wie erwartet zu niedrigeren Widerstandswerten führte.

²Gefäßdurchmesser: 95 mm , Rührerdurchmesser: 80 mm

Tabelle 5.2: Oberflächenwiderstände für verschiedene Rührzeiten bei der Härterzugabe (LY / HY 5052 mit 1 *gew%* Printex XE2).

Rührdauer bei 1000 min^{-1}	Oberflächenwiderstand
3 <i>min</i>	$10,00 \cdot 10^6 \Omega$
4 <i>min</i>	$6,10 \cdot 10^6 \Omega$
7 <i>min</i>	$5,90 \cdot 10^6 \Omega$
10 <i>min</i>	$9,00 \cdot 10^6 \Omega$
15 <i>min</i>	$9,25 \cdot 10^6 \Omega$
30 <i>min</i>	$49,50 \cdot 10^6 \Omega$

Härterzugabe

Entscheidende Parameter bei der Härterzugabe sind die Rührerdrehzahl und die Dauer des Rührens. Wie in Abschnitt 3.2.1 erläutert, wirken sich die hier eingebrachten Scherkräfte auf die Perkolation der schwach elektrostatisch stabilisierten Dispersion aus. Dabei ist es von Bedeutung, wieviel Scherung eingebracht wird, da der gewünschte perkolierte Zustand nur einen metastabilen Zustand darstellt. Der Einfluß der Rührdauer bei der Härterzugabe ist anhand des Systems LY / HY 5052 untersucht worden und in Tabelle 5.2 aufgelistet. Der geringste Oberflächenwiderstand wurde für eine Rührzeit von 7 *min* gemessen.

Zur Verdeutlichung sind die Daten in Abbildung 5.5 noch einmal graphisch dargestellt. Alle Messungen wurden nach DIN 65181 bei 500 V Prüfspannung durchgeführt. Die Untersuchung bestätigt die aufgrund früherer Untersuchungen getroffene Annahme, daß bei zu langer Rührdauer die Bildung des Rußnetzwerkes gestört wird und sich dann bei fortschreitender Aushärtung nicht vollständig ausbilden kann.

Entsprechend den Ergebnissen wurde für alle Proben eine Rührzeit für die Härterzugabe von 7 *min* festgelegt.

Aushärtung

Von der Aushärtung hängt unter anderem der Aushärtungsgrad, d. h. der Umsetzungsgrad der Reaktionspartner Harz und Härter ab. Dieser kann mittels *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) ermittelt werden und ermöglicht eine Aussage über den Vernetzungsgrad des Duromers, der entscheidenden Einfluß auf mechanische Eigenschaften und Alterungsbeständigkeit hat (z. B. erhöhte Wasseraufnahme bei geringem Vernetzungsgrad).

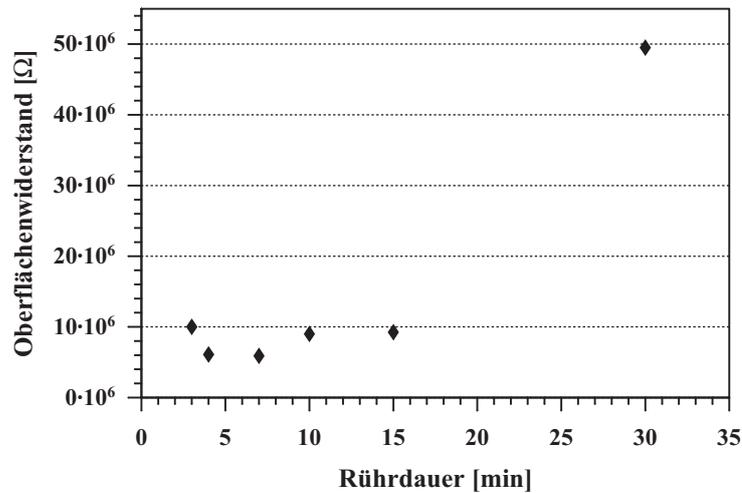


Abbildung 5.5: Einfluß der Rührdauer (Dissolver, 1000 min^{-1}) bei der Härterzugabe auf den Widerstand der ausgehärteten Probe (LY / HY 5052 mit 1 *gew%* Printex XE2).

Die Ergebnisse für verschiedene Härtungszyklen (an ungefüllten Reinharzproben) sind in Tabelle 5.3 gezeigt. Entscheidender Parameter ist hier insbesondere die Härtungstemperatur. Je höher diese ist, desto höher ist auch der Umsetzungsgrad. Da eine vollständige Umsetzung der Reaktionspartner (Harz und Härter) aufgrund begrenzter Diffusionswege nicht möglich ist, gibt es eine Sättigung bei 98 % und etwa $170 \text{ }^\circ\text{C}$.

Da bei höherem Umsetzungsgrad die Moleküle der Reaktionspartner längere Diffusionswege zurücklegen konnten, ist anzunehmen, daß auch die dispergierten Rußteilchen längere Wege zur Netzwerkbildung zurücklegen können. Ist dies der Fall, sollte sich eine höhere Härtungstemperatur positiv auf die Perkolation auswirken und den Oberflächenwiderstand verringern. Dieser Effekt wird im folgenden Abschnitt untersucht.

Temperatur Wärme bzw. die daraus resultierende Brownsche Molekularbewegung ist dazu geeignet, die schwach elektrostatisch stabilisierten Füllstoffaggregate über die in Abbildung 3.1 dargestellte Potentialbarriere zu heben. Gleichzeitig beschleunigt eine erhöhte Temperatur die Aushärtungsgeschwindigkeit, so daß der (metastabile) perkolierte Zustand sowohl schneller erreicht als auch schneller fixiert wird.

Zur Untersuchung werden die Härtungszyklen (insbesondere die Härtungstemperatur) variiert und der Oberflächenwiderstand gemessen (DIN 65181, Prüfspannung 500 V). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 zusammengefaßt. Die Werte für den Oberflächenwiderstand

Tabelle 5.3: Mit DSC ermittelte Umsetzungsgrade für verschiedene Härtungszyklen (LY / HY 5052, ungefüllt).

Härtungszyklus	Umsetzungsgrad
24 h bei RT	55,17 %
2 h bei 80 °C	89,27 %
2 h bei 100 °C	94,53 %
2 h bei 120 °C	97,25 %
2 h bei 150 °C	98,04 %
2 h bei 170 °C	98,24 %
2 h bei 200 °C	98,23 %

Tabelle 5.4: Oberflächenwiderstand (DIN 65181, 500 V) nach verschiedenen Härtungszyklen. (LY / HY 5052 mit 1 gew% Printex XE2).

Härtungszyklus	Oberflächenwiderstand
24 h bei RT	$\geq 10^{10} \Omega$
4 h bei 60 °C	$37,5 \cdot 10^6 \Omega$
2 h bei 80 °C	$5,9 \cdot 10^6 \Omega$
2 h bei 100 °C	$1,475 \cdot 10^6 \Omega$
2 h bei 120 °C	$0,82 \cdot 10^6 \Omega$
2 h bei 150 °C	$0,555 \cdot 10^6 \Omega$
1 h bei 175 °C	$0,53 \cdot 10^6 \Omega$
2 h bei 200 °C	$0,375 \cdot 10^6 \Omega$

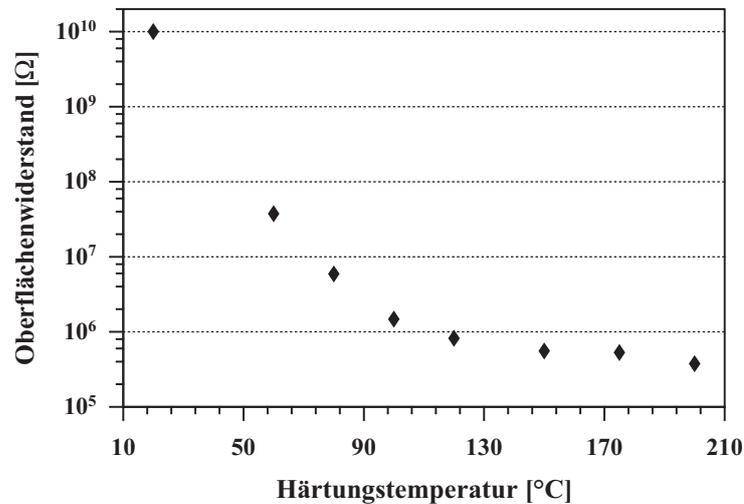


Abbildung 5.6: Einfluß der Aushärtungstemperatur auf den Oberflächenwiderstand der ausgehärteten Probe (LY / HY 5052 mit 1 *gew%* Printex XE2).

zeigen eine klare Abhängigkeit von der Härtungstemperatur. Der Wert für 175 °C gibt einen Hinweis, daß auch die Härtungszeit eine Rolle spielt. Nach nur einer Stunde bei 175 °C ist der Widerstandswert etwas höher, als es zu erwarten wäre. Dies ist dadurch zu erklären, daß Diffusion ein temperatur- und *zeitabhängiger* Prozeß ist.

Der Einfluß der Aushärtetemperatur auf den Oberflächenwiderstand ist noch einmal graphisch in Abbildung 5.6 gezeigt. Es ist gut zu erkennen, daß eine erhöhte Aushärtungstemperatur einen positiven Einfluß auf die Leitfähigkeit hat. Je höher die Härtungstemperatur ist, desto geringer wird der Oberflächenwiderstand der ausgehärteten Probe.

Neben der Härtungstemperatur kann es von entscheidender Bedeutung sein, wie die Temperatur aufgebracht wird, da je nach Heizvorrichtung die Temperatur manchmal nicht gleichmäßig oder nur mit geringer Heizrate aufgebracht werden kann.

Heizvorrichtung Als Heizvorrichtung wird zum Aushärten der Proben normalerweise ein Ofen verwendet. Da der Einsatz eines Ofens in der Praxis nicht immer möglich ist (z. B. bei Reparaturen an großen Strukturen), wurde auch die Möglichkeit untersucht, die notwendige Wärmemenge über andere Heizquellen einzubringen. In vielen Fällen wird dazu eine Infrarotquelle (IR-Quelle) verwendet, wie in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Temperatur wird dabei über den Abstand l_i der Probe zur IR-Quelle eingestellt. Bei der Verwendung einer IR-Lampe als Heizquelle kommt es zu einer inhomogenen Wärmever-

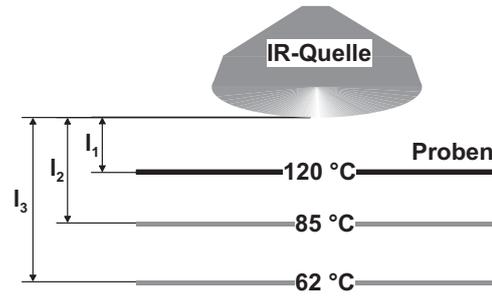


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung einer Aushärtung mit Infrarotquelle. Die Härtungstemperatur kann über den Abstand variiert werden.

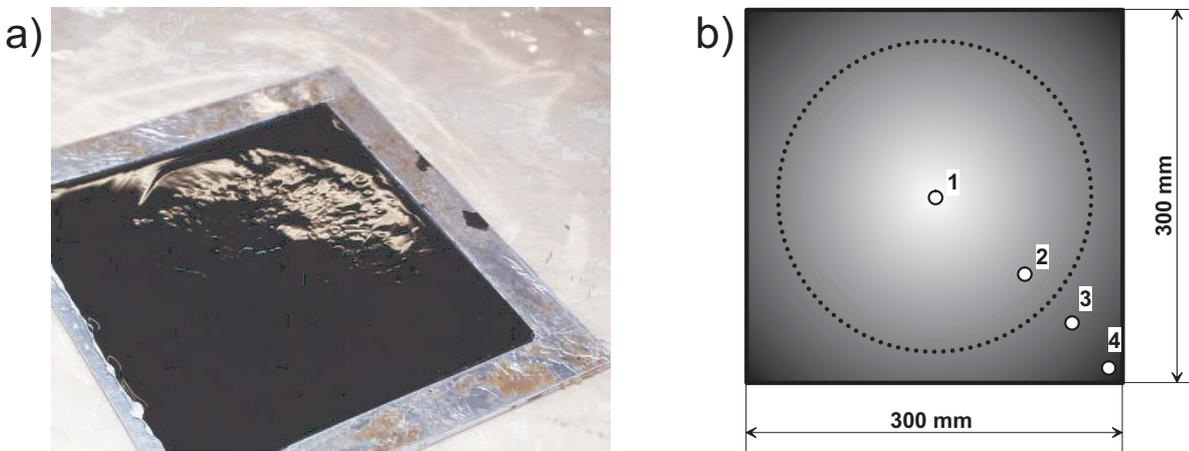


Abbildung 5.8: a): Oberfläche und b): Verteilung des Oberflächenwiderstandes nach Aushärtung unter einer Infrarotquelle (LY / HY 5052 mit 1 gew% Printex XE2).

teilung³, da die Temperatur vom Abstand zur Infrarotquelle abhängt und dieser Abstand, wie in Abbildung 5.7 zu sehen ist, für die Probenoberfläche nicht konstant ist. Die inhomogene Temperaturverteilung wirkt sich wiederum auf die Oberflächentopographie und den Oberflächenwiderstand aus. Abbildung 5.8 a) zeigt ein Photo einer mittels Infrarotlampe ausgehärteten Probe, und in Abbildung 5.8 b) ist schematisch die Verteilung des Oberflächenwiderstandes der Probe zu sehen. Im Inneren des Kreises ist die Oberfläche deutlich rauher und zeigt radial-dendritische Strukturen (Abbildung 5.8 a). Die Aushärtung beginnt innen und verläuft deutlich schneller als in den außenliegenden Zonen.

³Dies führt wiederum zu Unterschieden in der Aushärtungsgeschwindigkeit und im Aushärtegrad innerhalb der Probe.

Tabelle 5.5: Oberflächenwiderstände für verschiedene Probenbereiche und Härtungstemperaturen

Härtungstemperatur	Oberflächenwiderstand (siehe Abbildung 5.8)			
	Meßpunkt 1	Meßpunkt 2	Meßpunkt 3	Meßpunkt 4
62 °C	$1,2 \cdot 10^6 \Omega$	$3,6 \cdot 10^6 \Omega$	$5,5 \cdot 10^6 \Omega$	$18 \cdot 10^6 \Omega$
85 °C	$0,4 \cdot 10^6 \Omega$	$0,9 \cdot 10^6 \Omega$	$2,5 \cdot 10^6 \Omega$	$5 \cdot 10^6 \Omega$
120 °C	$0,09 \cdot 10^6 \Omega$	$0,12 \cdot 10^6 \Omega$	$0,6 \cdot 10^6 \Omega$	$1,1 \cdot 10^6 \Omega$

Die ungleichmäßige Aushärtung und schlechte Oberflächenqualität sprechen gegen eine Verwendung von Infrarotlampen zur Temperaturführung.

Auch der Oberflächenwiderstand zeigt eine ungleichmäßige Verteilung, er ist erwartungsgemäß im Inneren des Kreises deutlich niedriger als im Außenbereich der Probe. Die Widerstandsverteilung entspricht in etwa der gezeigten Helligkeitsverteilung in Abbildung 5.8 b (hell = niedriger Widerstand). Die Meßwerte für verschiedene Aushärtungstemperaturen (gemessen an der Rückseite der Probenmitte, geregelt über den Lampenabstand) sind in Tabelle 5.5 zusammengefaßt. Die angegebenen Widerstandswerte sind den vier angegebenen Meßbereichen 1 bis 4 in Abbildung 5.8 b) zugeordnet und steigen von innen nach außen an. Diese Werte bestätigen die Ergebnisse aus Abschnitt 5.3.1, die einen geringeren Widerstand mit zunehmender Härtungstemperatur belegen.

Die Untersuchung zeigt, daß eine Aushärtung mittels einer Infrarotquelle nicht zu empfehlen ist. Durch die inhomogene Temperaturverteilung während der Aushärtung kommt es zu inakzeptablen Schwankungen im Oberflächenwiderstand. Weiterhin ist davon auszugehen, daß auch der Aushärtungsgrad – und die damit verbundenen Eigenschaften – innerhalb der Probe stark schwankt. Falls eine Härtung im Ofen nicht möglich ist, sollte eine Heizmatte verwendet werden, die eine homogene Temperaturverteilung und eine hohe Aufheizrate ermöglicht [89].

Probengeometrie

Aus der Berechnung des spezifischen Oberflächenwiderstandes und der Tatsache, daß der Meßstrom immer durch ein Volumenmaterial fließt, ergibt sich eine Abhängigkeit des ermittelten Wertes von der Probengeometrie. Es ist bekannt, daß der Oberflächenwiderstand einer leitfähigen Lackschicht stark von deren Dicke abhängt [18]. Dieser Effekt wird auch in der Praxis bestätigt. Um die Frage zu klären, ob diese Abhängigkeit auch bei grö-

Tabelle 5.6: Oberflächenwiderstände für verschiedene Probenabmessungen.

Abmessungen ($l \times b \times d$)	Oberflächenwiderstand
$100 \times 100 \times 1,22 \text{ mm}^3$	$39,75 \cdot 10^6 \Omega$
$100 \times 100 \times 1,96 \text{ mm}^3$	$18,00 \cdot 10^6 \Omega$
$150 \times 150 \times 0,94 \text{ mm}^3$	$35,00 \cdot 10^6 \Omega$
$150 \times 150 \times 1,54 \text{ mm}^3$	$26,50 \cdot 10^6 \Omega$
$150 \times 150 \times 1,63 \text{ mm}^3$	$19,65 \cdot 10^6 \Omega$
$150 \times 150 \times 1,80 \text{ mm}^3$	$12,75 \cdot 10^6 \Omega$
$150 \times 150 \times 2,05 \text{ mm}^3$	$10,90 \cdot 10^6 \Omega$
$300 \times 300 \times 1,10 \text{ mm}^3$	$14,53 \cdot 10^6 \Omega$
$300 \times 300 \times 1,19 \text{ mm}^3$	$3,64 \cdot 10^6 \Omega$

ßeren Dicken (Volumenmaterial) signifikant ist und gleichzeitig zu klären, ob nicht nur die Dicke [11], sondern auch die laterale Ausdehnung der Probe einen signifikanten Einfluß hat, wurden Proben verschiedener Größe hergestellt und deren Oberflächenwiderstand ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 zusammengefaßt. Die Tabelle beinhaltet Abhängigkeiten des Oberflächenwiderstandes sowohl von der Probenfläche als auch von der Probendicke. Um einschätzen zu können, wie beide Größen den Oberflächenwiderstand beeinflussen, ist das Ergebnis in Abbildung 5.9 graphisch dargestellt. Gezeigt ist die Projektion eines 3-D-Diagramms auf die x-y-Ebene. Die x-Achse ist die Probendicke und die y-Achse die Seitenlänge der quadratischen Proben, während die Widerstandswerte (z-Achse) in der Projektion als Höhenlinien (Werte) bzw. Graustufen (Wertebereiche) dargestellt sind.

Es ist deutlich zu erkennen, daß beide Größen, Probendicke und Probenoberfläche, einen Einfluß auf den ermittelten *spezifischen* Oberflächenwiderstand haben. Der Widerstand steigt sowohl bei kleiner werdenden als auch bei dünner werdenden Proben an. Das belegt die in Abschnitt 2.5.1 getroffene Aussage, daß ein echter Oberflächenwiderstand nicht gemessen werden kann. Der Strom fließt immer auch durch das Material, die Probendicke geht aber nicht in die Berechnung mit Gleichung 2.3 ein. Außerdem wirkt sich überraschend stark auch die Größe der Probenoberfläche aus, was bisher in der Literatur nur wenig beachtet wird. Je größer die Probenoberfläche ist, desto breiter kann sich scheinbar der Strompfad ausbilden und auch Bereiche neben den Meßelektroden einbeziehen. Das führt zu einem geringeren Wert für den spezifischen Oberflächenwiderstand, da

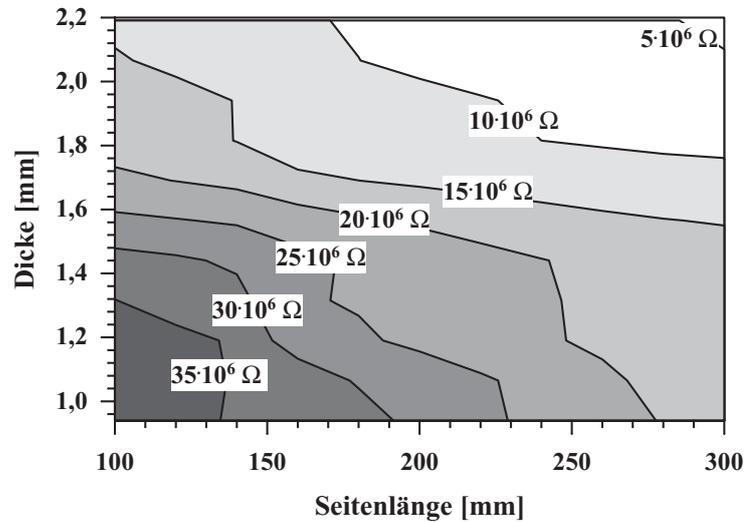


Abbildung 5.9: Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit der Seitenlänge (Probenfläche) und Probendicke.

diese zusätzliche Fläche nicht in die Berechnung eingeht. Beide Größen erlangen durch den Aufbau des hier verwendeten Materials einen noch größeren Einfluß, da ein höheres, aber nicht in die Berechnung eingehendes Probenvolumen (Dicke, Seitenlänge) auch die Wahrscheinlichkeit einer Pfadbildung (und damit den mittleren Leitungsquerschnitt) im Rußnetzwerk erhöht. Die mit dem Probenvolumen ebenfalls ansteigende Zahl toter Arme im Gesamtnetzwerk verursacht keinen Anstieg des ermittelten spezifischen *Oberflächenwiderstandes*. Mit zunehmendem Probenvolumen nimmt daher, wie beobachtet, der Wert des Oberflächenwiderstandes ab.

5.3.2 Alterungsbeständigkeit

Für die technische Nutzung gefüllter Duromere sind nicht nur die Anfangseigenschaften des Werkstoffs von Bedeutung. Für eine Anwendung müssen Eigenschaftsänderungen durch Umgebungseinflüsse bekannt sein und möglichst minimiert werden. Um dies für die elektrischen Eigenschaften zu erreichen, wurden einige Proben in verschiedenen Klimaten für zwei Monate ausgelagert und der Einfluß auf den Oberflächenwiderstand bestimmt. Verglichen wurden sowohl gleiche Proben in unterschiedlichem Klima als auch verschieden hergestellte Proben bei gleichem Klima. Nach diesen Untersuchungen ist es möglich, eine Empfehlung für den Fertigungsprozeß und die Probengeometrie abzugeben.

Es wurden die Klimate

- RT
- 80°C

zur Bestimmung des Temperatureinflusses sowie

- 30°C, 75 % relative Feuchte
- 70°C, 85 % relative Feuchte

zur Bestimmung des Feuchtigkeitseinflusses verwendet. Mit einer Auslagerung der Proben unter diesen Bedingungen wurden die Einflüsse von Temperatur und Feuchte ermittelt. Sollen die Umgebungseinflüsse durch gezielte Herstellungsparameter minimiert werden, müssen unterschiedlich hergestellte Proben untersucht werden. Bekanntermaßen sind die Härtungsbedingungen (Vernetzungsdichte) für die Alterungseigenschaften von Duromeren wichtig. Dementsprechend wurde hier die Härtungstemperatur variiert:

- 1 gew% Ruß, 80°C
- 1 gew% Ruß, 100°C
- 1 gew% Ruß, 120°C
- 1 gew% Ruß, 150°C

Um zu einem besseren Verständnis zu gelangen, werden im folgenden die verschiedenen Einflußfaktoren näher erläutert, wobei zunächst der Temperatur- und danach der Feuchteeinfluß behandelt werden.

Temperatureinfluß

Für die Untersuchung des Temperatureinflusses wurden Proben verwendet, die – praxisgerecht – zwei Stunden bei 80 °C gehärtet worden sind (Rührdauer für Härter: 7 min). Alle anderen Fertigungsparameter wurden ebenfalls konstant gehalten. Die Proben wurden bei RT und bei 80 °C zwei Monate lang ausgelagert. Während dieser Zeit wurde in länger werdenden Zeitabständen bei RT der Oberflächenwiderstand bestimmt.

Bei der Auslagerung in RT gab es keine meßbare zeitliche Änderung des Oberflächenwiderstandes. Das Ergebnis der Auslagerung bei 80 °C ist in Abbildung 5.10 dargestellt.

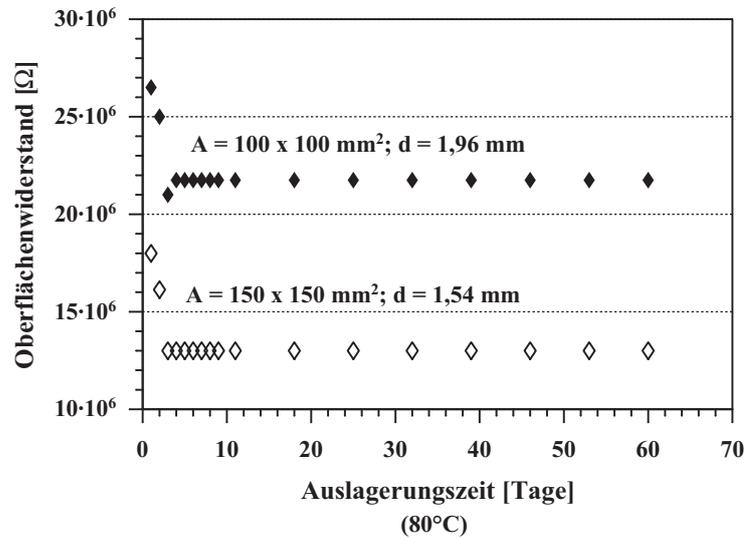


Abbildung 5.10: Oberflächenwiderstand (gemessen bei RT) in Abhängigkeit der Auslagerungszeit (bei 80 °C) und Probengeometrie. (LY / HY 5052 mit 1 gew% Printex XE2).

Der Verlauf des Widerstands über der Zeit ist für beide Proben gleich, jedoch ist auch hier der ermittelte Widerstand bei der Probe mit dem größeren Volumen geringer. Bei beiden Proben sinkt der Widerstand innerhalb der ersten Tage und bleibt dann konstant. Dieses Verhalten kann durch eine Nachhärtung erklärt werden, die eine Schrumpfung bzw. Verdichtung der Probe zur Folge hat. Aus Tabelle 5.3 geht hervor, daß eine 2 h bei 80 °C ausgehärtete Probe nur einen Umsatzgrad von knapp 90 % erreicht. Durch eine Temperung – auch, wie in diesem Fall, bei Verwendung der Härtungstemperatur – wird durch Diffusion der Reaktionspartner der Umsatzgrad gesteigert. Dadurch können sich die Rußteilchen aufgrund ihrer Größe und der hohen Viskosität (die Probe bleibt während der Temperung fest) zwar nicht umlagern, wie während der Aushärtung, aber die Nachhärtung verringert durch die Schrumpfung das Probenvolumen und damit den mittleren Abstand der Rußaggregate. Die Verringerung des mittleren Abstandes der Rußaggregate erhöht wiederum die Wahrscheinlichkeit leitender Kontakte. Dieser Vorgang ist in Abbildung 5.11 schematisch dargestellt. Durch die Verringerung des mittleren Abstands wird ein Elektronenübergang von einem Rußpartikel zum nächsten wahrscheinlicher. Das liegt daran, daß ein nicht unerheblicher Anteil der Leitfähigkeit in einem Rußnetzwerk auf Tunnelströme zurückzuführen ist (Abschnitt 3.1), deren Stärke sehr stark vom Abstand abhängt⁴.

⁴Auf dieser Abhängigkeit basiert z. B. die Wirkungsweise des Rastertunnelmikroskops

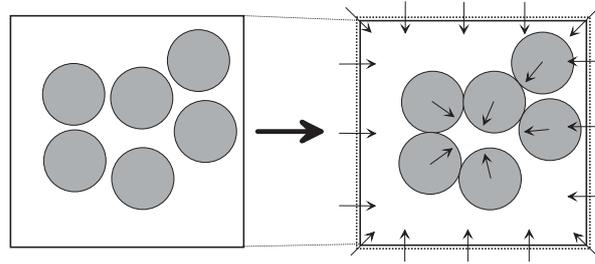


Abbildung 5.11: Erklärungsmodell für das in Abbildung 5.10 dargestellte Widerstandsverhalten bei Temperung.

Feuchteinfluß

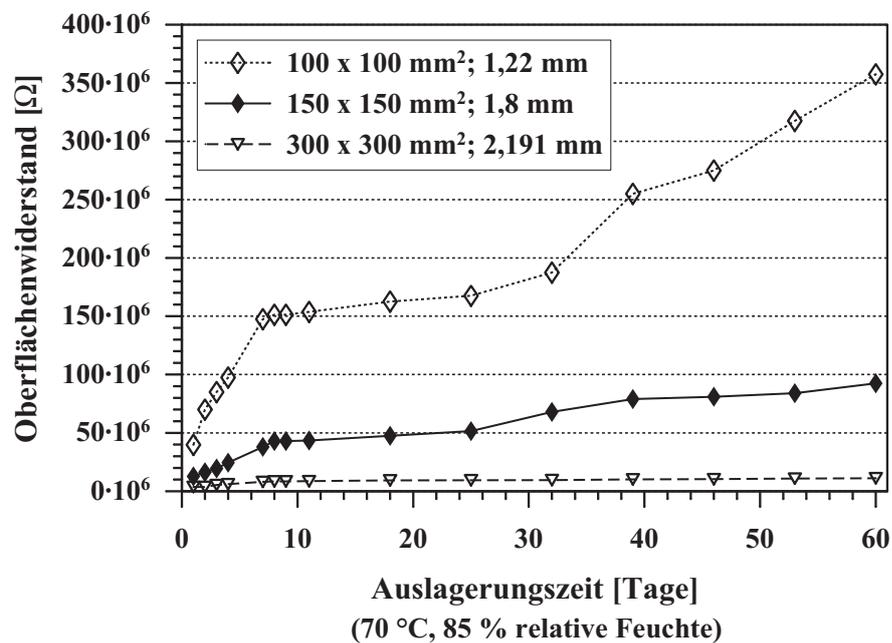
Duromere neigen bei entsprechenden Einsatzbedingungen, insbesondere bei Hot-Wet-Umgebung⁵, zu Wasseraufnahme. Daher werden auch Untersuchungen zum Feuchteinfluß auf die elektrischen Eigenschaften durchgeführt. Die Ergebnisse für verschiedene Probengeometrien nach zweimonatiger Auslagerung in verschiedenen Klimaten sind in Tabelle 5.7 zusammengefaßt. Die Proben wurden 2 Stunden bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgehärtet. Die Abhängigkeiten des Widerstands von Temperatur und Feuchte sind in der Tabelle dargestellt. Es ist zu erkennen, daß der Einfluß von Hot-Wet-Auslagerung dem bereits erläuterten Einfluß der Temperung entgegengesetzt ist. Der Oberflächenwiderstand steigt bei feuchtwarmer Umgebung stark an, wobei die relative Widerstandsänderung mit abnehmender Probendicke zunimmt und beim aggressiveren Klima (höhere Temperatur und Feuchte) deutlich größer ist. Beide Einflüsse, Probengeometrie und Klima, sind offensichtlich. Da das Wasser durch die Probenoberfläche eindiffundiert, ist der Effekt größer, je mehr Oberfläche pro Volumen zur Verfügung steht. Je höher Temperatur und relative Feuchte sind, desto schneller und stärker kann eine Diffusion stattfinden. Die Widerstandsänderung bei Hot-Wet-Auslagerung stimmt für die beiden feuchtwarmen Klimate qualitativ überein. Da die Effekte beim aggressiveren Klima besser zu beobachten sind, konzentrieren sich die folgenden Darstellungen darauf.

In Abbildung 5.12 ist die zeitliche Änderung des Oberflächenwiderstandes während der Auslagerung mit den absoluten Widerstandswerten dargestellt (Proben wie in Tabelle 5.7). Die dünnste Probe zeigt von Anfang an einen deutlich höheren Anstieg des Oberflächenwiderstandes als die beiden anderen. Eine Sättigung ist nur bei der Probe mit dem größten Volumen zu beobachten, die beiden anderen Proben zeigen auch nach zwei Monaten die Tendenz eines steigenden Oberflächenwiderstandes mit der Auslagerungszeit.

⁵Hot-Wet: feuchtwarme Umgebung

Tabelle 5.7: Änderung des Oberflächenwiderstandes in Abhängigkeit des Auslagerungsklimas und der Probengeometrie.

Auslagerungsklima	Probenabmessungen ($l \times b \times d$)	Oberflächenwid. vor Auslagerung	Änderung d. Oberflächenwid.
RT	$100 \times 100 \times 1,44 \text{ mm}^3$	$26,5 \cdot 10^6 \Omega$	0,00 %
	$150 \times 150 \times 0,94 \text{ mm}^3$	$35 \cdot 10^6 \Omega$	0,00 %
	$300 \times 300 \times 1,13 \text{ mm}^3$	$16,2 \cdot 10^6 \Omega$	0,00 %
80°C	$100 \times 100 \times 1,96 \text{ mm}^3$	$18,00 \cdot 10^6 \Omega$	-27,78 %
	$150 \times 150 \times 1,54 \text{ mm}^3$	$26,50 \cdot 10^6 \Omega$	-17,92 %
30°C , 75 % rel. Feuchte	$150 \times 150 \times 1,63 \text{ mm}^3$	$19,65 \cdot 10^6 \Omega$	167,18 %
	$300 \times 300 \times 1,10 \text{ mm}^3$	$14,58 \cdot 10^6 \Omega$	300,21 %
70°C , 85 % rel. Feuchte	$100 \times 100 \times 1,22 \text{ mm}^3$	$39,75 \cdot 10^6 \Omega$	799,37 %
	$150 \times 150 \times 1,80 \text{ mm}^3$	$12,75 \cdot 10^6 \Omega$	625,49 %
	$300 \times 300 \times 2,19 \text{ mm}^3$	$3,71 \cdot 10^6 \Omega$	200,94 %

Abbildung 5.12: Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit der Auslagerungszeit bei 70°C und 85 % relativer Feuchte (LY / HY 5052 mit 1 gew% Printex XE2).

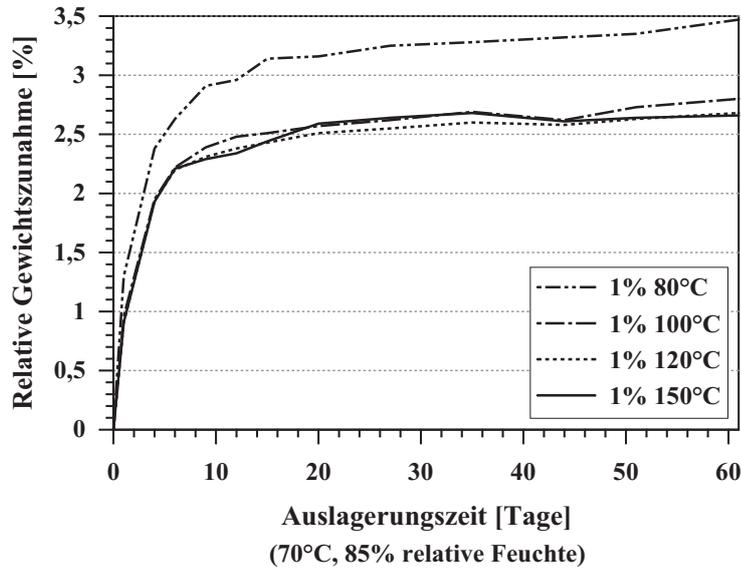


Abbildung 5.13: Relative Gewichtszunahme verschiedener Proben bei 70 °C, 85 % relative Feuchte.

Es ist zu vermuten, daß die Widerstandserhöhung durch Quellung, also Wasseraufnahme, hervorgerufen wird. Die Wasseraufnahme kann über die Gewichtsänderung der bei einem entsprechenden Klima ausgelagerten Probe festgestellt werden. Abbildung 5.13 zeigt die relative Gewichtszunahme verschieden ausgehärteter Proben während einer zwei-monatigen Auslagerung bei 70 °C, 85 % relative Feuchte. Das Gewicht steigt während der ersten Tage bei allen Proben schnell an, bei der 80 °C-Probe (geringster Vernetzungsgrad) am schnellsten. Nach etwa 6 Tagen verringert sich die Steigung deutlich. Die 80 °C-Probe zeigt eine später abflachende und auf höherem Niveau liegende Gewichtszunahme als alle anderen, bei höheren Temperaturen ausgehärteten Proben. Die Erklärung liegt in der durch einen geringeren Aushärtegrad bedingten niedrigeren Vernetzungsdichte der 80 °C-Probe im Vergleich zu den bei höheren Temperaturen ausgehärteten Proben.

Der hier beobachtete Effekt der Gewichtszunahme mit der Folge der Quellung sowie deren Abhängigkeit vom Vernetzungs- bzw. Aushärtungsgrad sind bekannt und werden durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigt. Die Gewichtszunahme über der Auslagerungszeit zeigt einen klassischen Verlauf, der an eine Wurzelfunktion erinnert. Das liegt an der Zeitabhängigkeit der Teilchen- bzw. Molekülverschiebung \bar{x} bei Diffusion [90]

$$\bar{x} \propto \sqrt{t} \quad . \quad (5.4)$$

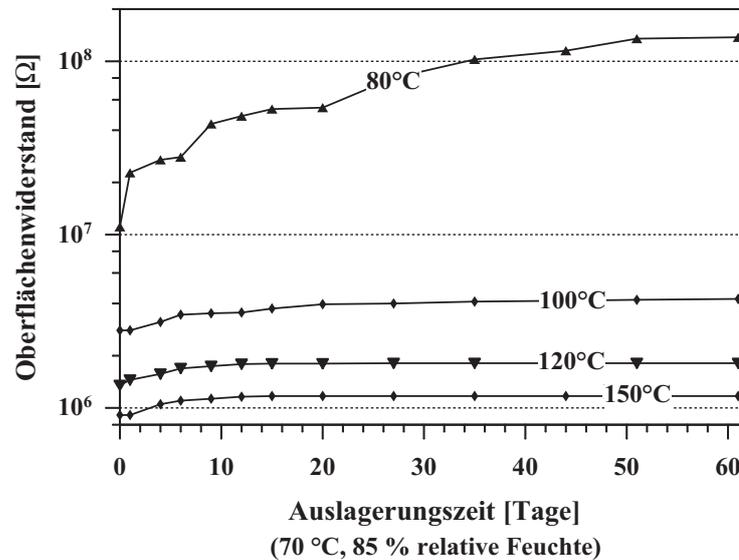


Abbildung 5.14: Zunahme des Oberflächenwiderstandes verschieden gehärteter Proben (80°C bis 150°C) in Abhängigkeit der Auslagerungszeit bei 70°C , 85 % relative Feuchte.

Wenn Quellung die Ursache für die Widerstandserhöhung ist, sollte die Härtungstemperatur einen Einfluß auf die Änderung des Oberflächenwiderstandes während einer Hot-Wet-Auslagerung haben. Diese Vermutung wird in Abbildung 5.14 bestätigt. Die Startwerte sind von der Härtungstemperatur abhängig, bei allen Proben steigt der Widerstand dann an, bis er für die ab 100°C gehärteten Proben eine Sättigung erreicht. Die 80°C -Probe zeigt einen deutlich stärkeren Anstieg des Oberflächenwiderstandes und hat auch nach zwei Monaten keine Sättigung erreicht.

Die Widerstandsänderung scheint deutlich stärker zu sein als die Gewichtszunahme. Bei direktem Vergleich der relativen Änderung von Gewicht und Widerstand in Tabelle 5.8 wird dieser Eindruck bestätigt. Die Änderung des Widerstandes bei der 80°C -Probe beträgt mehr als eine Verzehnfachung des Ausgangswertes. Derart hohe Widerstandsänderungen durch Feuchtigkeit werden bei den heute eingesetzten Antistatiklacken häufig beobachtet [91]. Der Oberflächenwiderstand der Proben nimmt sehr viel stärker zu als das Gewicht, weil sich die Gewichtszunahme auf die ganze Probe bezieht. Der Oberflächenwiderstand wird indessen gerade dort gemessen, wo die Wasseraufnahme und Quellung am stärksten ist, nämlich direkt unter der Probenoberfläche. Es erhöht sich sowohl der Materialwiderstand unter der Oberfläche als auch der Übergangswiderstand von den Elektroden

Tabelle 5.8: Relative Änderung des Gewichts und des Oberflächenwiderstandes durch Quellung für verschiedene Aushärtungstemperaturen.

Härtungstemperatur	Gewichtszunahme	Widerstandszunahme
80 °C	3,47 %	1139 %
100 °C	2,80 %	52 %
120 °C	2,68 %	34 %
150 °C	2,66 %	28 %

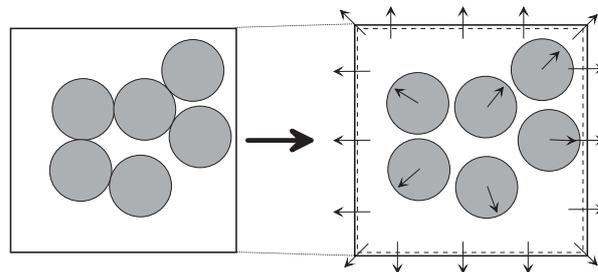


Abbildung 5.15: Erklärungsmodell für das Widerstandsverhalten bei Quellung (Abbildung 5.12).

zur Probenoberfläche. Das Prinzip dieses Erklärungsmodells ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Durch die Einlagerung der Wassermoleküle zwischen die Duromermoleküle kommt es zur Quellung. Diese verursacht einen größeren mittleren Abstand der Rußaggregate und verringert so die Wahrscheinlichkeit eines Elektronenübergangs von einem Rußteilchen zum nächsten. Die Quellung erklärt den in Tabelle 5.7 gezeigten gegenläufigen Effekt bei Temperung und Hot-Wet-Auslagerung.

Trotz der hoch erscheinenden Werte bei der Widerstandsänderung ist das Ergebnis bezüglich einer möglichen Anwendung sehr gut. Die Widerstandsänderung der bei ab 100 °C ausgehärteten Proben ist deutlich geringer als bei der 80 °C-Probe und dadurch um Größenordnungen besser als Antistatiklecke. Zur Verdeutlichung sind die Ergebnisse noch einmal in Diagrammform mit linearer Achsteilung in Abbildung 5.16 dargestellt. In dieser Darstellung wird der große Unterschied des Oberflächenwiderstandes zwischen der bei 80 °C ausgehärteten Probe und den anderen deutlich. Eine Härtungstemperatur von 100 °C liefert ein Material, welches bei Hot-Wet-Bedingungen einen nach technischen Maßstäben stabilen Oberflächenwiderstand besitzt.

Die Wasseraufnahme von Duromeren ist ein reversibler Vorgang, d. h. eine Trocknung

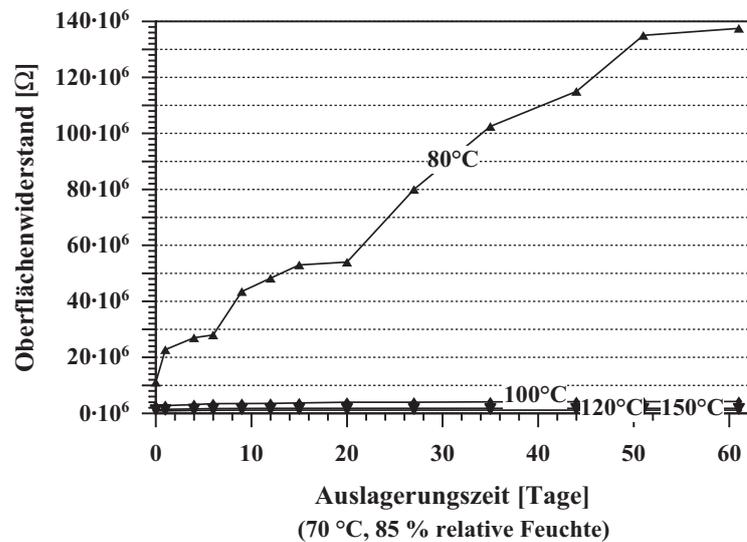


Abbildung 5.16: Zunahme des Oberflächenwiderstandes verschieden gehärteter Proben (80 °C bis 150 °C) in Abhängigkeit der Auslagerungszeit bei 70 °C, 85 % relative Feuchte.

ist möglich. Dies führt zu der Überlegung, ob eine auf die Hot-Wet-Auslagerung folgende Trocknung auch zu einer Verringerung des Oberflächenwiderstandes führt. Um diese Frage beantworten zu können, wurden die ausgelagerten Proben 6 h bei 100 °C getrocknet und es wurde erneut der Oberflächenwiderstand bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 5.9 zu sehen. Nach nur 6 h Trocknung ist eine deutliche Verringerung des Oberflächenwiderstandes zu beobachten. Das zeigt, daß die Widerstandszunahme durch Quellung reversibel ist. Erklärt werden kann dies mit dem in Abbildung 5.17 dargestellten Erklärungsmodell. Der erste Schritt stellt die Quellung und die damit verbundene Vergrößerung des mittleren

Tabelle 5.9: Änderung des Oberflächenwiderstandes durch Auslagerung (1440 Stunden) und anschließende Trocknung (6 Stunden) für verschiedene Aushärtungstemperaturen.

Auslagerungsklima	Härtungs- temperatur	Oberflächenwiderstand		
		vor Auslager.	nach Auslager.	6 h bei 100 °C
70 °C, 85 % rel. Feuchte	80 °C	10,95 · 10 ⁶ Ω	135,00 · 10 ⁶ Ω	46,50 · 10 ⁶ Ω
	100 °C	2,80 · 10 ⁶ Ω	4,20 · 10 ⁶ Ω	3,00 · 10 ⁶ Ω
	120 °C	1,35 · 10 ⁶ Ω	1,81 · 10 ⁶ Ω	1,75 · 10 ⁶ Ω
	150 °C	0,91 · 10 ⁶ Ω	1,17 · 10 ⁶ Ω	0,89 · 10 ⁶ Ω

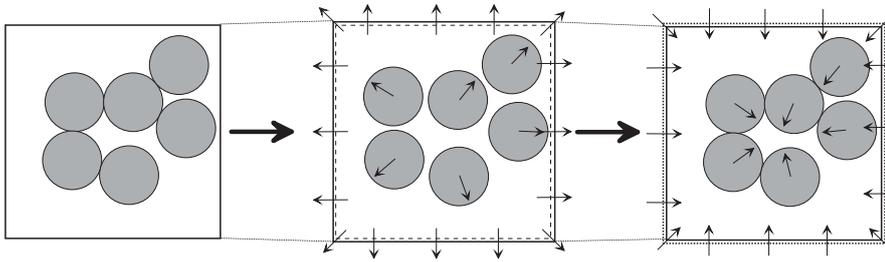


Abbildung 5.17: Erklärungsmodell für das reversible Widerstandsverhalten bei Feuchteaufnahme (Quellung) (Tabelle 5.9).

Abstandes der Rußteilchen dar, während im zweiten Schritt die Trocknung und die damit verbundene Verringerung des Volumens und mittleren Teilchenabstandes gezeigt wird.

Nachdem die Einflüsse der Herstellung und der Einsatzbedingungen auf die elektrischen Eigenschaften geklärt sind, folgen nun einige Untersuchungen zu mechanischen Eigenschaften niedriggefüllter Duromere.

5.4 Mechanische Eigenschaften

Die Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften nanopartikelgefüllter Duromere wurden mit dem Epoxidharzsystem LY 556 / HY 932 durchgeführt. Als Füllstoffe wurden Ruß (Printex XE2) und TiO_2 (MT 500-HD) eingesetzt. Der Abschnitt über mechanische Eigenschaften gefüllter Duromere umfaßt elastische und bruchmechanische Untersuchungen.

5.4.1 Elastische Eigenschaften

Die folgenden Untersuchungen sollen klären, ob durch eine Zugabe nanopartikulärer Füllstoffe ein Verstärkungseffekt schon bei sehr geringen Füllstoffgehalten zu beobachten ist. Dazu müssen die elastischen Materialeigenschaften mit hoher Genauigkeit ermittelt werden. Dies geschieht mit Hilfe einer speziellen Dynamisch-Mechanisch-Thermischen Analyse (DMTA), die nach dem in Abschnitt 2.6.4 (Abbildung 2.17) kurz dargestellten Prinzip arbeitet.

Untersucht wurden Harzproben, die mit Ruß bzw. Titandioxid unterschiedlich hoch gefüllt sind, um eine Abhängigkeit vom Füllgehalt nachweisen zu können. Der Füllstoffgehalt wurde dabei durch die Verarbeitungsmöglichkeiten nach der Dispergierung

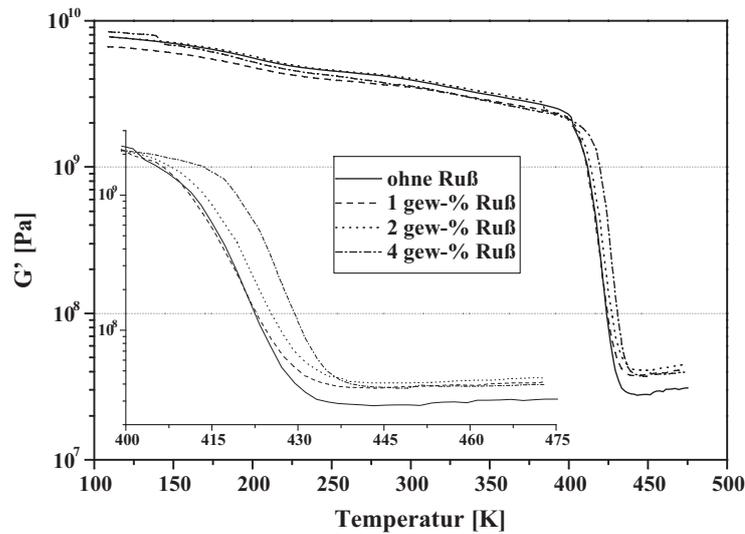


Abbildung 5.18: Steifigkeit (Speichermodul) in Abhängigkeit der Temperatur für rußgefülltes Duromersystem (LY 556 / HY 932 mit Printex XE2).

begrenzt, da insbesondere beim Printex XE2 die Viskosität sehr stark mit dem Füllgrad ansteigt. Der Rußfüllgrad ist auf etwa 4 *gew%* begrenzt, bei dem bereits einige Poren im Material verbleiben, die sich während der Aushärtung nicht auflösen⁶. Die möglichen Füllgrade bei Titandioxid sind deutlich höher, hier wurden bis zu 15 *gew%* verwendet. Als Matrixmaterial für die mechanischen Untersuchungen wurde das Epoxidharzsystem LY 556 / HY 932 verwendet, um eine Vergleichbarkeit und die Erweiterung früherer Untersuchungen zu ermöglichen. Bei den früheren Untersuchungen waren rußgefüllte GFK mit einem Matrixrußgehalt von bis zu 1 *gew%* untersucht worden [7]. Die Frequenz der Anregung betrug bei den hier vorgestellten Versuchen $f = 1 \text{ Hz}$.

In Abbildung 5.18 ist der Verlauf des Speichermoduls G' in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Rußgehalte dargestellt. Es sind der Gesamtverlauf (100 bis 500 K) sowie eine Ausschnittsvergrößerung (400 bis 475 K) dargestellt. Der Verlauf ist insgesamt typisch für Duromere [92]. Die Speichermodul nimmt kontinuierlich mit steigender Temperatur ab, bis sie bei Erreichen des Glasübergangs, der sogenannten α -Relaxation, bei etwas über 400 K schnell über mehrere Größenordnungen sinkt. Nach dem Glasübergang bleibt der Speichermodul auf einem charakteristischen Plateau, das

⁶Die Poren wirken sich nur auf die Absolutwerte aus, stören aber nicht die vergleichenden Untersuchungen.

leicht ansteigt. Der leichte Anstieg kann einerseits durch Nachhärtung erklärt werden, andererseits durch die Entropieelastizität (steigende Steifigkeit⁷ mit der Temperatur) des erweichten Duromers. Um den Anstieg nach dem Glasübergang zu erklären, wird der Zyklus mehrmals durchlaufen. Die Nachhärtungsreaktionen kommen dadurch zum Erliegen. Da der leichte Anstieg von G' weiterhin ungeschwächt auftritt, handelt es sich hier um die reine Entropieelastizität des erweichten Duromers. Diese zeichnet sich dadurch aus, daß die Steifigkeit mit der Temperatur zunimmt, weil durch die wachsende Entropie eine Streckung der Polymerketten erschwert wird [93]. Die Rußteilchen beeinflussen den Verlauf des Speichermoduls durch eine Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Temperaturen und durch die Anhebung des Plateauwertes nach dem Glasübergang. Während die Verschiebung des Glasübergangs vom Rußgehalt abzuhängen scheint, ist die Steigerung des Plateauwertes für alle Rußfüllgrade (1 bis 4 *gew%*) gleich. Die Ursache für die Verlaufsänderung mit dem Rußgehalt kann eine mechanische Partikelversteifung bzw. eine Beeinflussung der Duromervernetzung durch den Ruß sein. Die beiden Effekte sind hier nicht zu trennen, es ist aber darauf hinzuweisen, daß eine mechanische Versteifung aufgrund des sehr niedrigen Füllgehaltes als sehr gering einzuschätzen ist. Für eine Partikelverstärkung ist – bei gegebener Werkstoffpaarung – der Volumenanteil des Füllstoffs der entscheidende Parameter. Werden als Werte für die Dichte $1,17 \text{ g/cm}^3$ für die Epoxidharzmatrix [26] und $1,9 \text{ g/cm}^3$ für den Ruß [14] zugrundegelegt, ergibt sich für den höchsten Gewichtsanteil (4 *gew%*) ein Volumenanteil von nur 2,5 *vol%* Ruß.

Interessant ist der Unterschied zwischen 1 und 2 *gew%* Rußfüllgrad. Während die 1 *gew%*-Kurve auf derjenigen der ungefüllten Probe liegt, ist bei 2 *gew%* bereits ein Unterschied zu erkennen. Da die Perkolationsschwelle in diesem System bei 1,5 *gew%* liegt, ist hier ein Vergleich zwischen fein verteilten Partikeln und einem perkolierten Netzwerk möglich. Hier könnte also der größere Verstärkungseffekt des perkolierten Netzwerks sichtbar werden, der sich auch beim sogenannten *Payne-Effekt* zeigt. Der Payne-Effekt beschreibt den Steifigkeitsverlust (Verringerung von G') in Abhängigkeit von der Dehnungsamplitude. Bei Überschreiten einer bestimmten Amplitude wird eine über der Perkolationsschwelle gefüllte Polymerprobe weicher, weil die Netzwerkstruktur so stark gestört wird, daß sie nicht mehr zur Verstärkung beitragen kann, sondern nur noch die reine Partikelverstärkung wirksam ist [94, 95, 96]. Da der beobachtete Effekt sehr klein ist, kann kein dominierender Effekt des Netzwerks herausgearbeitet werden. Dafür sind Systeme besser geeignet, die eine höhere Perkolationsschwelle und einem größeren Steifigkeitsunterschied zwischen Matrix und Füllstoff besitzen.

⁷Der Speichermodul G' ist ein Maß für die Materialsteifigkeit.

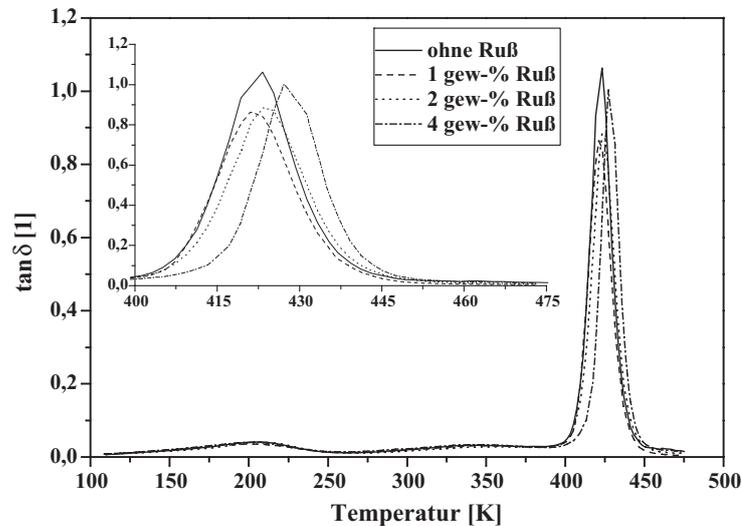


Abbildung 5.19: Dämpfung in Abhängigkeit der Temperatur für rußgefülltes Duromersystem (LY 556 / HY 932 mit Printex XE2).

Die Änderungen in Abhängigkeit des Rußgehalts setzen sich zusammen aus der Partikelverstärkung, der Vernetzungsbeeinflussung durch Ruß und aus der normalen Streuung aufgrund geringer Unterschiede bei den Herstellungsbedingungen. Festzuhalten bleibt, daß sich ein Rußgehalt bis zu 4 *gew%* nicht negativ auf die thermomechanischen Eigenschaften auswirkt. Die Änderungen in Abhängigkeit des Rußgehalts wirken sich bei Verwendung als Matrixwerkstoff in GFK nicht aus, da erstens der Matrixrußgehalt nur um 1 *gew%* liegt und zweitens die Glasfaserverstärkung die Effekte der Rußfüllung überdeckt, wie die Untersuchungen aus [7] zeigen.

Ähnliche Ergebnisse ergeben sich für das in Abbildung 5.19 dargestellte Dämpfungsverhalten. Der Peak verschiebt sich mit zunehmendem Rußgehalt zu höheren Temperaturen. Auch hier ist nicht mit negativen Auswirkungen auf die Gebrauchseigenschaften zu rechnen. Für wirklich signifikante Auswirkungen ist der Rußgehalt zu gering.

Wird das Epoxidharzsystem LY 556 / HY 932 mit den gleichen Gewichtsanteilen Titandioxid (TiO_2) gefüllt, ergibt sich das in Abbildung 5.20 dargestellte Ergebnis. Der Einfluß auf den temperaturabhängigen Speichermodul ist qualitativ derselbe, jedoch noch schwächer ausgeprägt als beim Ruß. Da die Dichte von TiO_2 mit $4,25 \text{ g/cm}^3$ deutlich höher als die von Ruß ist, ergibt sich für einen maximalen Gewichtsanteil von 4 *gew%* nur ein Volumenanteil von 1,1 *vol%*. Dadurch ist der Effekt durch eine Partikelverstärkung

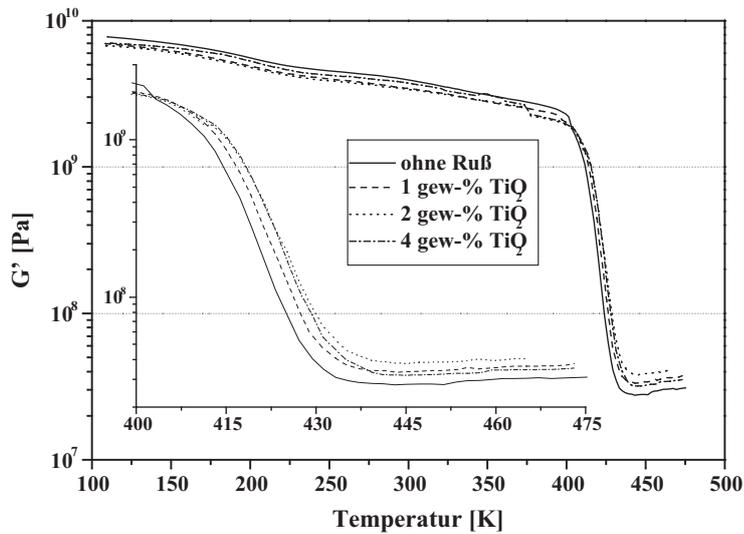


Abbildung 5.20: Steifigkeit in Abhängigkeit der Temperatur für TiO₂-gefülltes Duromersystem (LY 556 / HY 932 mit MT-500HD).

deutlich geringer als beim Ruß. Eine zweite Ursache kann die Qualität der Dispersion (Größe der Aggregate und Agglomerate) sein. Je besser die Dispersion ist, desto größer sollte der Effekt durch Partikelversteifung sein. Weitere Faktoren sind die deutlich ausgeprägtere Partikelstruktur und die viel größere spezifische Oberfläche beim Ruß ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$ gegenüber $48 \text{ m}^2/\text{g}$). Durch die größere Oberfläche ist eine wirkungsvollere Beeinflussung der Vernetzung über Oberflächengruppen oder als Keimbildner möglich.

In Abbildung 5.21 ist die temperaturabhängige mechanische Dämpfung für TiO₂-gefülltes Epoxidharz dargestellt. Auch hier ist, verglichen mit den rußgefüllten Proben, nur eine geringe Verschiebung des Dämpfungsmaximums zu höheren Temperaturen zu beobachten.

Nachdem geringe Füllstoffgehalte bis 4 *gew%* die elastischen Eigenschaften von Duromeren nur unwesentlich beeinflussen, wird im folgenden Abschnitt untersucht, ob sich die Reißfähigkeit des Harzsystems durch den jeweiligen Füllstoff verändert.

5.4.2 Reißfähigkeitsuntersuchungen

In Abschnitt 3.2.2 wurde kurz dargelegt, daß durch die Zugabe geringer Mengen Ruß eher eine Steigerung als eine Verringerung der Reißfähigkeit zu erwarten ist.

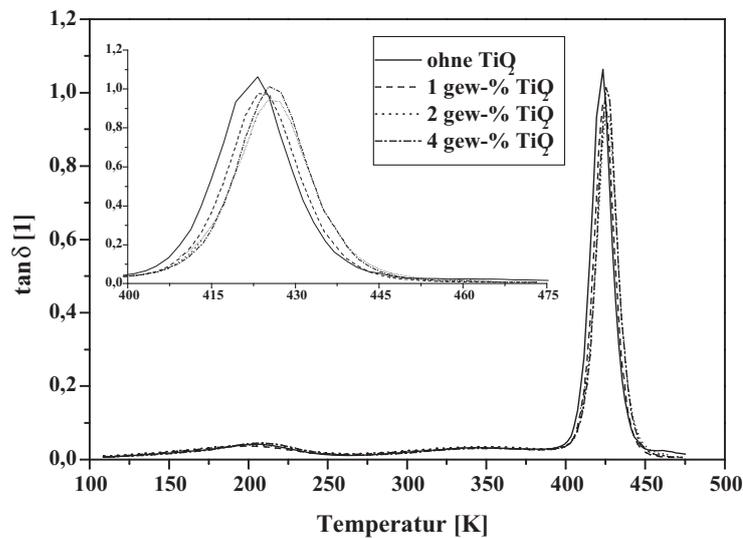


Abbildung 5.21: Dämpfung in Abhängigkeit der Temperatur für TiO₂-gefülltes Duromersystem (LY 556 / HY 932 mit MT-500HD).

Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen zeigen keine deutliche Verbesserung der Reißfähigkeit. In den Abbildungen 5.22 und 5.23 wird der Einfluß des Rußgehaltes auf die Reißfähigkeit des verwendeten Epoxidharzsystems gezeigt. Für den K_{IC} -Wert sind der Mittelwert (Kreuz) mit Standardabweichung (Fehlerbalken) sowie der Median (Kreis) angegeben und zur Verdeutlichung des Verlaufs mit einer Linie verbunden (Abbildung 5.22). Die einzelnen Meßwerte (Rhomben) sind ebenfalls dargestellt. Der K_{IC} zeigt eine steigende Tendenz mit Zunahme des Rußgehaltes. Aufgrund der geringen Änderung und der relativ hohen Streuung kann daraus im wesentlichen abgeleitet werden, daß sich der Ruß nicht negativ auf die Reißfähigkeit des verwendeten Harzsystems auswirkt. Wird dieses Ergebnis auf rußgefüllten GFK übertragen, so ist keine Verschlechterung der interlamina- ren Reißfähigkeit durch die Rußfüllung der Matrix zu erwarten, was für den industriellen Einsatz von entscheidender Bedeutung ist.

In Abbildung 5.23 ist der G_{IC} -Wert in Abhängigkeit vom Rußgehalt dargestellt. Der Verlauf ist erwartungsgemäß dem des K_{IC} sehr ähnlich, da er auf denselben Versuchsdaten basiert. Auch hier ist ein leichter Aufwärtstrend erkennbar.

Bei den rußgefüllten Proben ist der Füllgrad durch die schwierige Verarbeitung auf 2 gew% begrenzt. Daher sind parallel Proben hergestellt worden, die mit Titandioxid gefüllt sind. Das verwendete Mikrotitandioxid MT-500HD besitzt eine ähnliche Primär-

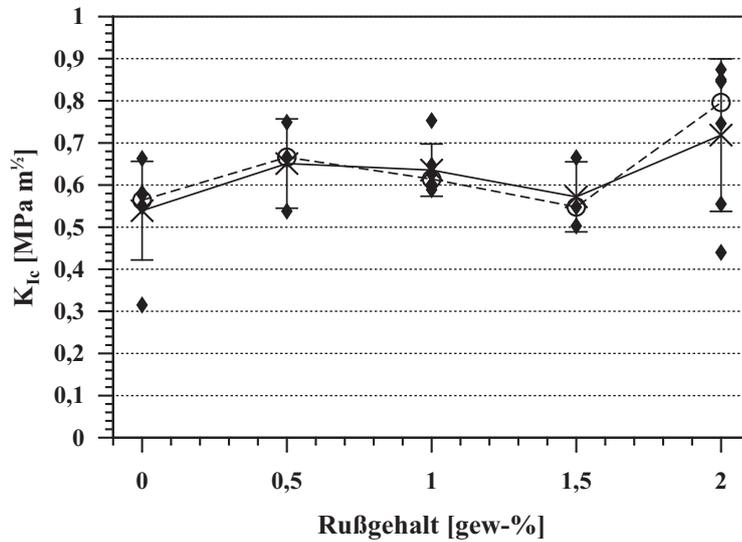


Abbildung 5.22: Änderung des K_{Ic} -Wertes mit dem Rußgehalt (LY 556 / HY 932 mit Printex XE2).

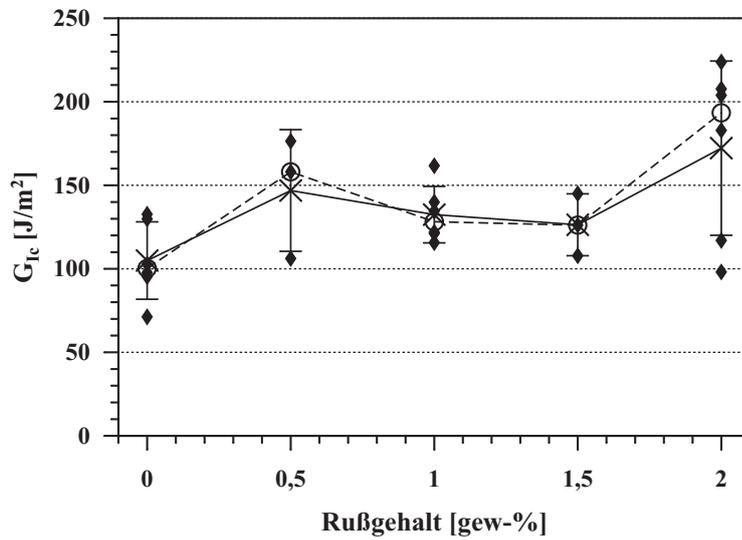


Abbildung 5.23: Änderung der Energiefreisetzungsrate (G_{Ic}) mit dem Rußgehalt (LY 556 / HY 932 mit Printex XE2).

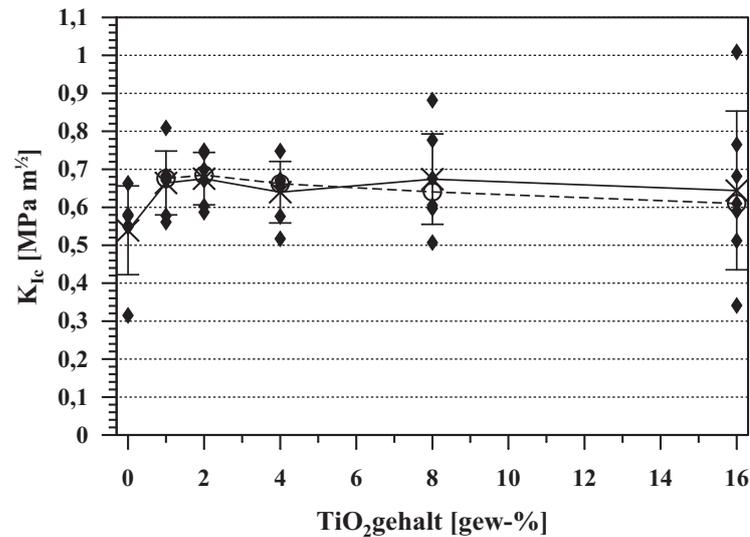


Abbildung 5.24: Änderung des K_{Ic} -Wertes mit dem Titandioxidgehalt (LY 556 / HY 932 mit MT-500HD).

partikelgröße wie Printex XE2, läßt sich aber auch in höheren Konzentrationen in das Harzsystem einarbeiten. Die verwendete Maximalkonzentration in den hergestellten Proben beträgt 16 *gew%*.

In den Abbildungen 5.24 und 5.25 sind die Ergebnisse für den K_{Ic} - und G_{Ic} -Wert dargestellt. In Abbildung 5.24 ist ein ansteigender K_{Ic} -Wert zu beobachten, der sehr schnell einem Sättigungswert entgegenzustreben scheint. Auch hier sind große Streuungen zu beobachten, so daß der Aufwärtstrend nicht überbewertet werden sollte. Eine Verminderung des K_{Ic} -Wertes durch Zugabe von MT-500HD kann jedoch bis zum untersuchten Füllgrad ausgeschlossen werden.

In Abbildung 5.25 ist der Verlauf des G_{Ic} -Wertes dargestellt. Der grobe Verlauf ist dem des K_{Ic} -Wertes sehr ähnlich; es zeigt sich aber für den G_{Ic} -Wert ein geringerer relativer Anstieg als für den K_{Ic} -Wert. Besonders deutlich wird dies bei einem Vergleich von 0 *gew%* und 16 *gew%* Füllgrad. Der Fehlerbalken bei 16 *gew%* schließt den des Reinharzes vollständig ein und auch die Einzelwerte zeigen eine Häufung um den Ausgangswert für Reinharz (etwa $100 J/m^2$). Für den G_{Ic} -Wert ist somit kein Anstieg bis 16 *gew%* MT-500HD zu beobachten. Die leicht erhöhten Mittel- und Medianwerte liegen in einem ungewöhnlich hohen Einzelwert (Ausreißer) von etwa $370 J/m^2$ begründet.

Die Schädigungsmechanismen gefüllter Duromere werden anhand von REM-Aufnah-

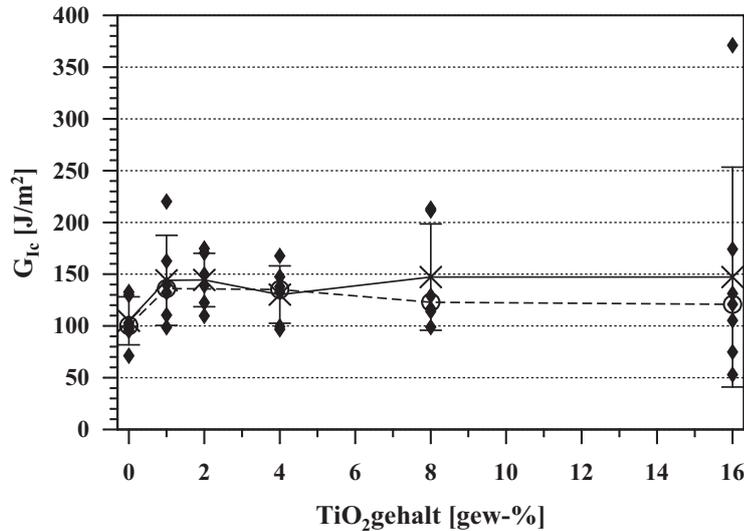


Abbildung 5.25: Änderung der Energiefreisetzungsrate (G_{Ic}) mit dem Titandioxidgehalt (LY 556 / HY 932 mit MT-500HD).

men in Abschnitt 6.2.4 diskutiert. Dort wird das gefüllte Epoxidharzsystem LY 556 / HY 932 als Matrixmaterial in GFK-Laminaten verwendet.

5.5 Zusammenfassung

Die Dispersion ist ein wichtiger Fertigungsschritt für die Gewährleistung der späteren Eigenschaften. Der Fortschritt der Dispersion kann anhand der Parameter Temperatur und Drehmomenttrend in-situ verfolgt und beurteilt werden. Die während der Härterzugabe eingebrachten Scherkräfte wirken sich auf den Oberflächenwiderstand des Materials aus. Für einen geringen Oberflächenwiderstand sind 5 bis 10 min bei 1000 min^{-1} geeignet (LY/HY 5052). Der Oberflächenwiderstand sinkt außerdem mit steigender Härtungstemperatur, wobei auf eine gleichmäßige Temperaturverteilung geachtet werden muß, da sonst kein homogener Oberflächenwiderstand erreicht wird. Für die Härtung sollten daher keine IR-Quellen verwendet werden, da die Temperatur zu sehr mit dem Abstand zur Bauteiloberfläche variiert. Zusätzlichen Einfluß auf den Oberflächenwiderstand haben auch die Probenabmessungen. Je größer das leitfähige Probenvolumen ist, desto geringer sind der gemessene und der spezifische Oberflächenwiderstand.

Die elektrischen Eigenschaften können sich je nach Umgebungsbedingungen zeitabhän-

gig ändern. Bei Raumklima konnte keine Veränderung festgestellt werden. Bei erhöhter Temperatur sinkt der Widerstand nach kurzer Zeit (1 bis 3 Tage). Bei feuchtwarmer Umgebung steigt der Widerstand aufgrund von Wasseraufnahme reversibel an. Die Änderung des Oberflächenwiderstandes in feuchtwarmer Umgebung ist stark von der Härtungstemperatur abhängig. Die Änderung nimmt mit steigender Härtungstemperatur ab. Bei Verwendung von 100 °C und darüber steigt der Oberflächenwiderstand nur schwach an⁸.

Die mechanischen Eigenschaften (LY 556 / HY 932) ändern sich bis zu einem Rußgehalt von 4 *gew%* nur geringfügig. In der DMTA wurde eine leichte Verschiebung des Glasübergangs und des Dämpfungsmaximums zu höheren Temperaturen festgestellt. Bei der Verwendung von Titandioxid (TiO₂) ist aufgrund der höheren Dichte und geringeren Struktur bei gleichen Gewichtsanteilen kein Effekt zu beobachten. Die Bruchzähigkeit des Harzsystems läßt sich durch Printex XE2 nicht signifikant erhöhen. Der beobachtete Einfluß zeigt jedoch bei Ruß aufgrund der guten Verteilung im Harzsystem eine positive Tendenz durch Rißverzweigung. Titandioxid führt aufgrund einer schlechteren Verteilung (Dispersion) eher zu einer Verringerung der Bruchzähigkeit. Durch die relativ großen TiO₂-Agglomerate werden Fehler in das Material eingebaut.

⁸Für technische Anwendungen ist diese geringe Widerstandsänderung im allgemeinen zu vernachlässigen.

6

Gefüllte Glasfaserverbundwerkstoffe

In diesem Abschnitt wird die Entwicklung elektrisch leitfähiger glasfaserverstärkter Duromere vom Labormaßstab bis zur industriellen Anwendungsreife (Prepregsystem) bzw. bis zum Technikumsmaßstab (RTM-System) geschildert. Dazu werden zunächst einige Ergebnisse von Voruntersuchungen kurz dargelegt. Anschließend wird ausführlich die Herstellung eines elektrisch leitfähigen Prepregsystems und dessen Prüfung bezüglich elektrischer und mechanischer Eigenschaften diskutiert. Danach wird ein Transfer auf einen anderen Herstellungsprozeß und andere Ausgangsmaterialien durchgeführt, was zur Entwicklung eines elektrisch leitfähigen RTM-Systems führt.

6.1 Voruntersuchungen

Die Voruntersuchungen zur Entwicklung von leitfähigem GFK wurden anhand des aus Abschnitt 5.3.1 bekannten Epoxidharzsystems LY / HY 5052 durchgeführt. Dieses Harzsystem eignet sich für Laboruntersuchungen besser als das für die Prepregherstellung vorgesehene System. Das für die Prepregherstellung verwendete System hat bei RT eine sehr hohe Viskosität und besitzt einen hohen Anteil an Lösungsmitteln. LY / HY 5052 ist dagegen Lösungsmittelfrei und läßt aufgrund seiner relativ niedrigen Viskosität eine unproblematische Verarbeitung bei RT zu.

Als Ruß wurde wiederum Printex XE2 eingesetzt, als Verstärkungsmaterial wurde Glasfasergewebe US-Style 7781 verwendet. Beides wurde später für die Herstellung des Prepregmaterials eingesetzt.

Der wichtigste Unterschied im Vergleich zu gefüllten Duromeren ist das zusätzlich ein-

Tabelle 6.1: Spezifischer Oberflächenwiderstand für verschiedene Faservolumenanteile (LY/HY 5052 mit 1,0 gew-% Printex XE2, Gewebe US-Style 7781, Härtungstemperatur 120 °C).

Faservolumengehalt	Oberflächenwiderstand
0 %	$0,82 \cdot 10^6 \Omega$
38,9 %	$42,71 \cdot 10^6 \Omega$
40,0 %	$121,10 \cdot 10^6 \Omega$

gebrachte Glasfasergewebe. Daher wird zunächst der Effekt des Faservolumenanteiles auf die elektrischen Eigenschaften untersucht. In Tabelle 6.1 sind die Oberflächenwiderstände von rußgefülltem GFK für unterschiedliche Faservolumenanteile aufgelistet. Wie zu erwarten, steigt der Widerstand mit dem Faservolumenanteil an, weil damit der Anteil der leitenden Phase – also der rußgefüllten Matrix – abnimmt. Dieser Effekt ist *qualitativ* immer zu beobachten. *Quantitative* Aussagen über den Zusammenhang zwischen Faservolumenanteil und elektrischem Widerstand sind auf der Basis dieser Daten nicht möglich.

Ein weiterer Parameter bei der Laminatfertigung ist die Aufheizrate bis zur Härtungstemperatur. Der Einfluß dieses Parameters wurde ebenfalls untersucht. Da der Faservolumenanteil bei diesen Voruntersuchungen nicht konstant gehalten werden konnte, mußte er mit berücksichtigt werden. Abbildung 6.1 zeigt dementsprechend die Abhängigkeit des Widerstandes sowohl von der Heizrate als auch vom Faservolumenanteil. Der Widerstand nimmt mit steigender Heizrate ab. Durch einen schnellen Temperaturanstieg wird eine niedrige Minimumviskosität erreicht, weil die Aushärtung noch nicht eingesetzt hat. Dadurch erhöht sich die Diffusionslänge der Rußteilchen, was die Perkolation begünstigt und so zu einem geringeren Widerstandswert führt. Der Effekt erinnert an Abschnitt 5.3.1, in dem der Einfluß der Härtungstemperatur untersucht wurde.

Die Alterungseigenschaften der rußgefüllten Matrix wurden in Abschnitt 5.3.2 untersucht. Es wird geprüft, ob sich diese Ergebnisse auf den Verbundwerkstoff übertragen lassen. In Abbildung 6.2 ist in a) die absolute, in b) die relative Änderung des Oberflächenwiderstandes bei Auslagerung in 70 °C, 85 % relativer Feuchte dargestellt. Das Laminat besitzt (trotz des geringfügig höheren Matrixrußgehaltes) wegen des Glasfaseranteils erwartungsgemäß einen höheren Anfangswiderstand als das unverstärkte Harzsystem (a). Die Widerstandsänderung während der Auslagerung ist beim Laminat geringer als beim unverstärkten Material (b). Das wird auch deutlich beim Vergleich der Zahlenwerte der

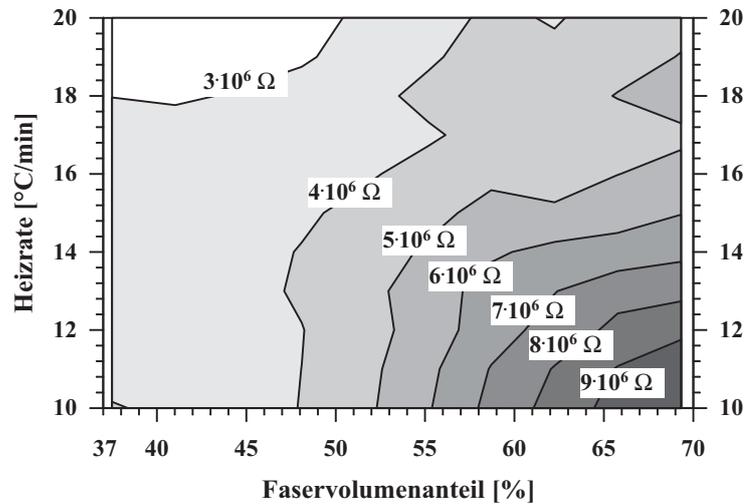


Abbildung 6.1: Einfluß von Faservolumenanteil und Heizrate auf den Oberflächenwiderstand (LY/HY 5052 mit 1,25 gew-% Printex XE2, Gewebe US-Style 7781, Härtung bei 100 °C).

Tabelle 6.2: Relative Änderung des Oberflächenwiderstandes nach einmonatiger Auslagerung in 70 °C, 85 % relativer Feuchte (**Harz:** LY/HY 5052 mit 1,0 gew-% Printex XE2, Härtung bei 100 °C, **GFK:** LY/HY 5052 mit 1,1 gew-% Printex XE2 und 39,7 vol% Gewebe US-Style 7781, Härtung bei 100 °C).

Klima	Probe	Ausgangswiderstand	Widerstandszunahme nach 30 Tagen
70 °C, 85 % rel. Feuchte	Rußgefülltes Harz	$2,80 \cdot 10^6 \Omega$	44,20 %
	Rußgefüllter GFK	$4,64 \cdot 10^6 \Omega$	9,48 %

relativen Widerstandsänderung, die in Tabelle 6.2 zusammengefaßt sind. Der Widerstand des unverstärkten rußgefüllten Harzsystems wächst mehr als viermal so stark wie der des rußgefüllten GFK. Das bedeutet, daß die Ergebnisse aus Abschnitt 5.3.2 qualitativ auch für GFK gelten, die Alterungsbeständigkeit sich jedoch mit Glasfaserverstärkung noch verbessert. Die Überlegenheit gegenüber einer leitfähigen Lackierung wird dadurch noch verstärkt.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß eine industrielle Herstellung und Reparatur von GFK Prepregsystemen möglich sowie technisch und wirtschaftlich lohnend sind. Zur Wahrung der Wirtschaftlichkeit muß es das Ziel sein, den bisherigen Herstellungsprozeß so weit wie möglich zu übernehmen. Dadurch werden sowohl die Kosten als auch mögli-

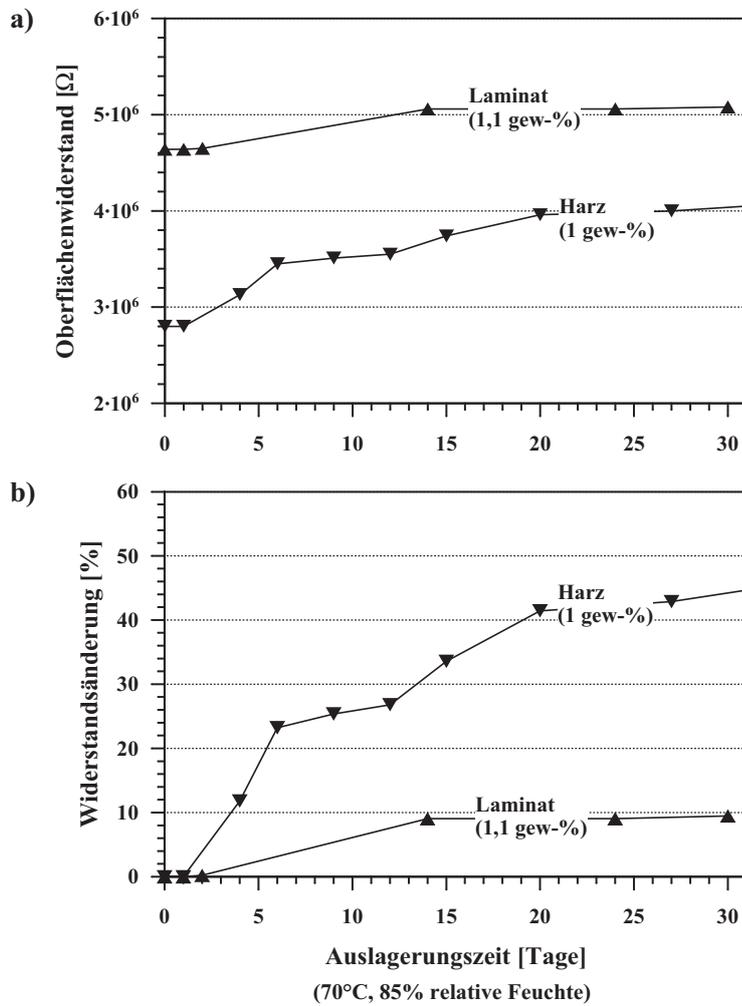


Abbildung 6.2: a) Absolute Änderung und b) Relative Änderung des Oberflächenwiderstandes bei Auslagerung in 70 °C, 85 % relativer Feuchte (Harz: LY/HY 5052 mit 1,0 gew-% Printex XE2, Härtung bei 100 °C; Laminat: LY/HY 5052 mit 1,0 gew-% Printex XE2, Gewebe US-Style 7781, Härtung bei 100 °C).

che Schwierigkeiten bei der Qualitätssicherung – hervorgerufen durch neu zu definierende Fertigungsparameter – minimiert. Im nächsten Abschnitt wird der Transfer vom Labor- bzw. Technikumsmaßstab zur industriellen Herstellung eines elektrisch leitfähigen GFK Prepregsystems dargestellt.

6.2 Elektrisch leitfähiges Prepreg-System

Zur Entwicklung eines industriell hergestellten elektrisch leitfähigen GFK Prepregsystems sind mehrere Transfers notwendig. Zunächst muß ein Harz verwendet werden, welches sich zur Prepregherstellung und zum Einsatz in technologisch anspruchsvollen Anwendungen eignet. Danach müssen die verschiedenen Herstellungsschritte in einem möglichst engen Rahmen an die Erfordernisse des Materials und seiner gewünschten Eigenschaften angepaßt werden.

6.2.1 Materialien

Als Matrixsystem für die industrielle Nutzung wurde das System EP 114 gewählt, das ist ein luftfahrtqualifiziertes, bereits in der Anwendung befindliches Laminierharz für GFK Prepregsysteme. EP 114 besteht im Anlieferungszustand aus insgesamt fünf Komponenten. Die Verarbeitbarkeit des hochviskosen Harzes wird durch Lösungsmittel erreicht. Nach Beendigung der Prepregherstellung ist die Viskosität des Gesamtsystems so hoch, daß eine Formstabilität bei RT gewährleistet ist¹.

Das Verstärkungsmaterial ist ein *Glasfasergewebe (Leinwandbindung) US-Style 7781*, das ebenfalls bereits eingesetzt wird (unter anderem gemeinsam mit EP 114).

Als leitfähiger Füllstoff wird der bekannte Hochleitfähigkeitsruß Printex XE2 eingesetzt. Der Matrixfüllgrad Φ beträgt 1,3 gew%.

6.2.2 Herstellungsprozeß

Der Herstellungsprozeß gliedert sich in vier Teile:

1. Dispergierung des Füllstoffes im Harz

¹Das liegt zum einen an der Verdunstung der Lösungsmittel und zum anderen an einer beginnenden Aushärtung des Systems (Gelierung)

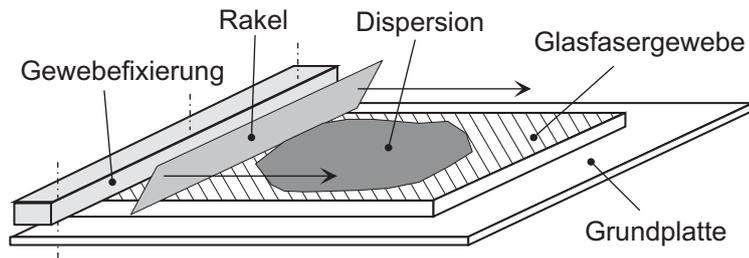


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Prepregherstellung im Labor (Handimprägnierung).

2. Zugabe des Härters und evtl. anderer Reagenzien
3. Imprägnierung des Glasfasergewebes
4. Laminatherstellung

Die Dispergierung wird für erste Versuche nach dem bekannten Verfahren im Labor durchgeführt. Für die industrielle Herstellung führt ein Unternehmen mit entsprechender Ausstattung und Erfahrung die Dispersion durch. Prinzipiell ist das Dispersionsverfahren gleich und es gelten dieselben Zusammenhänge zwischen Rührer, Drehzahl und Behältergröße. Die Dispersion wird auch im industriellen Maßstab mittels eines Dissolvers durchgeführt. Die optimale Drehzahl hängt stark von der Menge, vom verwendeten Gefäß und vom verwendeten Rührer ab. Wichtig sind die möglichst hohen Scherkräfte, die einen optimalen „Einzugskegel“, den die Oberfläche beim Rühren bildet, voraussetzen. Die Einstellung der optimalen Drehzahl für die jeweilige Menge geschieht iterativ nach subjektiven Gesichtspunkten und gelingt schneller mit zunehmender Erfahrung.

Nachdem die Dispersion hergestellt ist, werden die Härterbestandteile zugegeben. Hierbei muß die Durchmischung gründlich, aber nicht zu lange erfolgen (siehe 5.3.1). Auch hier ist die Drehzahl und Dauer von der Menge sowie Gefäß und Rührer abhängig.

Mit dem rußgefüllten Harzsystem kann nun das Glasfasergewebe imprägniert werden. Im Labor wird das Glasfasergewebe manuell imprägniert, wie in Abbildung 6.3 schematisch dargestellt. Jede einzelne Glasfasergewebelage wird mittels eines Rakels mit einer ausreichenden Menge des gefüllten Harzsystems imprägniert. Die jeweils nächste Glasfasergewebelage wird aufgebracht und ebenfalls imprägniert, bis der Lagenaufbau den Vorgaben entsprechend ist. Für die Untersuchungen werden Proben mit 10 Glasfasergewebelagen unidirektional gefertigt. Die Verarbeitung des Harzsystems im Handlaminier-

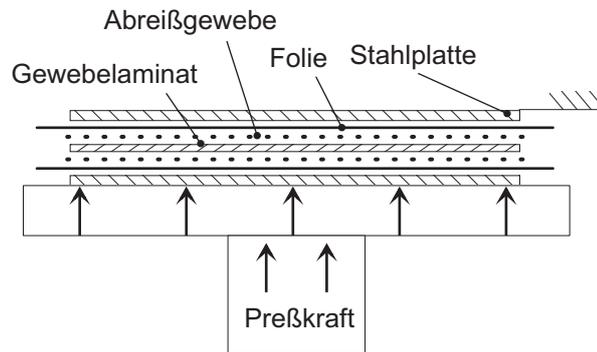


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Laminatherstellung mittels Laborpresse.

verfahren ist sehr problematisch, weil das Lösungsmittel währenddessen verdunstet und sich dann die sehr hohe Viskosität des Harzes bemerkbar macht. Aus diesem Grund muß mit einem relativ großen Harzüberschuß gearbeitet werden.

Nachdem das Handlaminat fertig ist, erfolgt dessen Konsolidierung in einer Laborpresse. Der Preßvorgang ist in Abbildung 6.4 schematisch dargestellt. Das Laminat wird zwischen zwei Stahlplatten gepreßt, die eine homogene Druckverteilung sicherstellen sollen. Zwischen den Stahlplatten befindet sich der gezeigte Laminataufbau aus Folie (oben und unten), Abreißgewebe (oben und unten) und dem eigentlichen Laminat. Folgender Härtezyklus wurde in der Laborpresse durchgeführt:

1. Druck $p = 1,5 \text{ bar}$,
2. Aufheizrate $3 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ von RT bis 170°C ,
3. Haltezeit 90 min bei 170°C ,
4. Abkühlrate $4 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ bis 60°C .

Dieser Zyklus ist mit dem Harz- und dem Prepreghersteller abgestimmt. Nach dem Entformen ist das elektrisch leitfähige GFK-Laminat fertig für experimentelle Untersuchungen, deren Ergebnisse in Abschnitt 6.2.3 dargestellt sind.

Nach den Erfahrungen mit der manuellen Verarbeitung kann die industrielle Herstellung von Prepreg und Laminat folgen. In Abbildung 6.5 ist der Prozeß der industriellen Prepregherstellung – d. h. die Imprägnierung des Glasfasergewebes – schematisch dargestellt. Das Glasfasergewebe läuft unter Vorspannung über mehrere Walzen durch

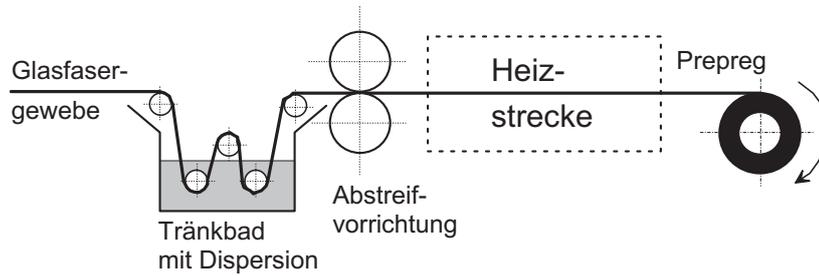


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der industriellen Prepregherstellung (Naß- bzw. Tränkimprägnierung).

ein Tränkbad, in dem sich das rußgefüllte Harzsystem befindet. Die Harzmenge (Faservolumenanteil) kann durch die Verweildauer im Tränkbad (Geschwindigkeit, Anzahl der Umlenkungen) und die Spaltbreite der Abstreifvorrichtung eingestellt werden. Nach der eigentlichen Imprägnierung wird das Prepreg durch eine Heizstrecke geleitet, wobei Temperaturführung und Verweildauer (Geschwindigkeit, Streckenlänge) auf das jeweilige Prepreg und den gewünschten Tack² abgestimmt werden. Am Ende wird das Prepreg auf eine Walze gewickelt, wobei die Lagen mittels eines Trennpapiers separiert werden, um ein Verkleben zu vermeiden.

Die Prepregs können nun in der Laborpresse oder in einem Autoklaven zu einem Laminat weiterverarbeitet werden. Die Autoklavfertigung geschieht in einem Industrieautoklaven bei einem anderen Druck als in der Laborpresse, damit ein eventueller Einfluß des Fertigungsdruckes festgestellt werden kann. Der Härtezyklus ist mit einem potentiellen Anwender abgestimmt und unterscheidet sich geringfügig von dem in der Laborpresse:

1. Druck $p = 2,0 \text{ bar}$,
2. Aufheizrate $2 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ von RT bis 180°C ,
3. Haltezeit 60 min bei 180°C ,
4. Abkühlrate $4 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ bis 40°C .

Der entscheidende Unterschied im Vergleich zur Presse ist der isostatisch aufgebrachte, homogene Druck im Autoklaven. Im Autoklaven werden drei verschiedene Plattengrößen

²Der sogenannte Tack gibt die Klebrigkeit des Prepregs bei RT an. Je geringer der Geliergrad (erreichbar durch niedrige Temperatur und Verweilzeit in der Heizstrecke), desto höher der Tack.

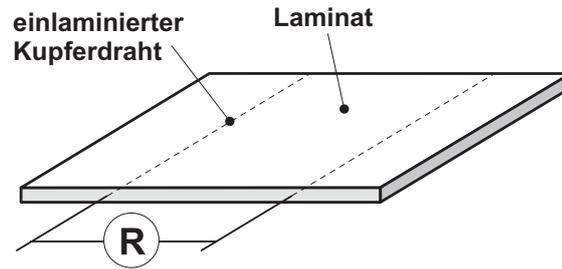


Abbildung 6.6: Widerstandsmessung während der Aushärtung.

ben hergestellt ($150 \times 150 \text{ mm}^2$, $300 \times 300 \text{ mm}^2$, $600 \times 600 \text{ mm}^2$) um einen eventuellen Größeneinfluß auf die elektrischen Eigenschaften feststellen zu können.

Die Laminare werden also mittels drei verschiedener Kombinationen von Herstellungsschritten produziert, um den Fortschritt der Eigenschaften mit der Überführung in die industrielle Fertigung verfolgen zu können:

1. Handlaminiere / Laborpresse (1,5 bar),
2. Prepregherstellung / Laborpresse (1,5 bar),
3. Prepregherstellung / Autoklav (2,0 bar).

Ob die jeweiligen Kombinationen unterschiedliche elektrische Eigenschaften zur Folge haben, wird im folgenden Abschnitt untersucht und diskutiert.

6.2.3 Elektrische Eigenschaften

Widerstand während der Aushärtung

In Abschnitt 4 wurde gezeigt, wie sich die elektrische Leitfähigkeit von rußgefülltem Duromer (DERAKANE 411-C50) während der Aushärtung entwickelt. Dabei wurde ein Minimum des Widerstandes bei der Maximaltemperatur (und gleichzeitiger Minimumviskosität) festgestellt. Um zu verstehen, ob die Perkolation auch bei den GFK-Systemen ähnlich und im wesentlichen während des Härtingszyklus geschieht, wurde auch hier der Durchgangswiderstand während der Aushärtung gemessen. In Abbildung 6.6 ist der Meßaufbau schematisch dargestellt. Es wurde eine Vierpunktmessung mit zwei mittig einlaminierten Kupferdrähten (Drahtabstand etwa 150 mm) an Platten mit $300 \times 300 \text{ mm}^2$ durchgeführt.

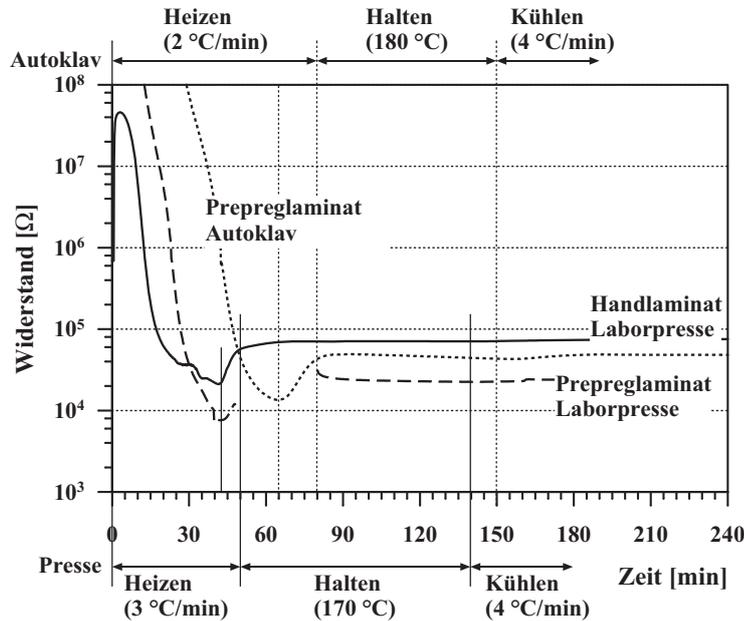


Abbildung 6.7: Widerstandsverlauf während der Aushärtung für verschiedene Laminat- und Härtingszyklen (EP 114 mit 1,3 gew-% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781).

Beim Vergleich der drei Herstellungsvarianten mit den unterschiedlich durchgeführten Fertigungsschritten *Imprägnieren* und *Konsolidieren* ändert sich der Widerstand während des Härtezyklus wie in Abbildung 6.7 gezeigt. Während der Aufheizphase verringert sich der Widerstand über mehrere Größenordnungen, bis ein Minimum erreicht wird. Die zeitliche Lage der Minima hängt von der Aufheizrate ab, so daß die Minima der in der Presse gefertigten Proben etwa 43 *min* erreicht werden, während das Widerstandsminimum der Autoklavprobe aufgrund der geringeren Aufheizrate erst nach etwa 65 *min* erreicht wird. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß die elektrische Leitfähigkeit im wesentlichen während der Aufheizphase entsteht. Das Widerstandsminimum ist bereits kurz vor Ende des Aufheizens erreicht, was mit der beginnenden Aushärtung und der dabei freiwerdenden Wärme (exotherme Reaktion) erklärt werden kann. Die Wärme kann nur bedingt abgeführt werden, so daß die auftretende Maximaltemperatur im Laminat schon vor dem Ende der Heizphase erreicht ist und über der im Diagramm angegebenen Heizplattentemperatur liegt. Weiterhin ist es möglich, daß das Viskositätsminimum, das normalerweise (ohne Vernetzungsreaktion) mit der Maximaltemperatur zusammenfällt, aufgrund fortschreitender Aushärtung bereits vor dem Ende des Aufheizens erreicht ist.

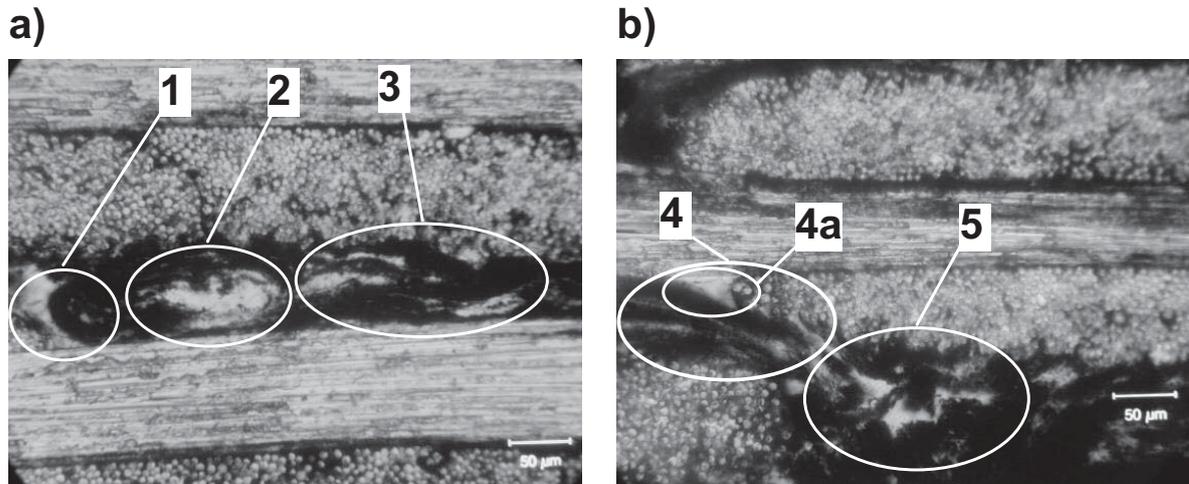


Abbildung 6.8: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Rußstrukturen, die durch Matrixscherung während der Konsolidierung (Autoklav) entstanden sind (EP 114 mit 1,3 gew-% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781).

Aus der Abbildung geht hervor, daß insbesondere die Prepregs anfangs nicht leitfähig sind, sondern es erst während der Aushärtung werden. Die während der Aushärtung aufgebrauchte Scherung und Temperatur sowie die ionische Leitfähigkeit lassen ein leitfähiges Rußnetzwerk entstehen. Das bedeutet auch, daß bei der Prepregherstellung nicht zu starke Scherkräfte aufgebracht werden dürfen, weil dann die Gefahr besteht, daß sich schon zu diesem Zeitpunkt ein Rußnetzwerk bildet, welches während der Aushärtung wieder zerstört wird (siehe Abschnitt 5.3.1). Die handimprägnierten Lamine besitzen verfahrensbedingt vor der Aushärtung einen sehr hohen Matrixüberschuß, der in Verbindung mit den während der Imprägnierung aufgebrauchten Scherkräften und evtl. einer besseren Kontaktierung der einlamierten Drähte anfangs zu einem geringeren Widerstand führt.

Daß die Scherkräfte während der Aushärtung und die damit für die Rußpartikel verbundene Möglichkeit der Umordnung als Mechanismus eine wichtige Rolle spielen, wird in Abbildung 6.8 deutlich. Es werden lichtmikroskopische Aufnahmen aus verschiedenen Bereichen eines im Autoklavprozeß hergestellten Prepreglaminats gezeigt. In beiden Aufnahmen sind Bereiche markiert, in denen sich die Rußpartikel entlang der Matrixflußrichtung ausgerichtet haben. Die Strukturen, die sich dabei gebildet haben, sind im Verlauf der Aushärtung „eingefroren“ worden. In Abbildung 6.8 a) sind einige Wirbel zu sehen (Bereiche 1, 2 und 3), in Abbildung 6.8 b) ist eine von links durch einen engen Zwischen-

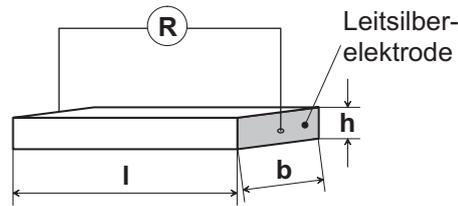


Abbildung 6.9: Messung des Durchgangswiderstands am ausgehärteten Laminat.

faserbereich kommende Strömung zu erkennen (Bereich 4), die in einer strömungsarmen Zone einen rußfreien Bereich (4a) besitzt und dann in dem erweiterten Zwischenfaserbereich ebenfalls Wirbel ausbildet (Bereich 5). Die während der Konsolidierung auftretenden Strömungen in der rußgefüllten Matrix führen zu der Ausbildung rußreicher und rußarmer Zonen. Das wiederum unterstützt die Bildung leitfähiger Rußstrukturen entlang der Scherfelder.

Das Entwicklungsziel sind industriell hergestellte elektrisch leitfähige GFK-Lamine, so daß im folgenden hauptsächlich im Autoklav konsolidierte Prepreglamine und deren Eigenschaften betrachtet werden.

Durchgangswiderstand

Nach der Aushärtung kann der elektrische Durchgangswiderstand der GFK-Lamine bestimmt werden. Das geschieht wie in Abbildung 6.9 dargestellt mit Hilfe einer Zweipunkt-Widerstandsmessung³. Zwei gegenüberliegende Schnittflächen bzw. Plattenoberflächen werden mit Leitsilber beschichtet. Danach wird der Durchgangswiderstand R gemessen und nach Gleichung 2.2 mit $A = b \cdot h$ der spezifische Durchgangswiderstand ρ bestimmt.

Die Ergebnisse in Richtung der Schuß- und Kettfäden sowie in Dickenrichtung des rußgefüllten, im Autoklaven hergestellten Prepreglaminats sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Es fällt auf, daß der Widerstand in Dickenrichtung des Laminats deutlich höher ist als in Richtung der Plattenausdehnung (Kett- und Schußrichtung). Der Grund hierfür ist die Orientierung der Matrix und damit auch des Rußnetzwerks in Richtung der Glasfasern bzw. Gewebelagen. Senkrecht zu den Gewebelagen ist der verfügbare Leitungsquerschnitt geringer, weil in dieser Richtung die Matrix nicht in dem Maße durchgängige Pfade bilden kann wie parallel dazu. Zusätzlich legt der Strom längere Wege zurück als durch

³Der Widerstand der Probe ist sehr hoch gegenüber den Leitungs- und Übergangswiderständen, daher ist der Fehler gegenüber der Vierpunktmessung vernachlässigbar.

Tabelle 6.3: Spezifischer Durchgangswiderstand in Kett-, Schuß- und Dickenrichtung des ausgehärteten Laminats (EP 114 mit 1,3 gew-% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781).

Meßrichtung	Durchgangswiderstand	
	Mittelwert	Standardabweichung
Kettrichtung	138,05 Ωm	11,80 Ωm
Schußrichtung	150,64 Ωm	5,66 Ωm
Dickenrichtung	2158,10 Ωm	109,55 Ωm

Gleichung 2.2 angenommen, weil die Verteilung der Matrix und des Rußnetzwerks keinen direkten Stromfluß durch die Probe in Dickenrichtung zulassen.

Auch beim Vergleich des Widerstandes in Kett- und Schußrichtung fällt ein prägnanter Unterschied auf. Der Unterschied ist reproduzierbar bei allen hergestellten Laminaten und Proben festgestellt worden, so daß es sich hier nicht um ein statistisches Artefakt handelt. Die Erklärung liefert ein Blick auf die Qualität der Faserausrichtung in die jeweilige Richtung⁴. Die Kettfasern sind deutlich besser ausgerichtet als die Schußfasern, d. h. sie laufen geradliniger durch die Probe. Durch die Faserorientierung wird wiederum die Orientierung der Zwischenräume vorgegeben, in denen sich die leitfähige Phase, die rußgefüllte Matrix, befindet. In Abbildung 6.10 a) ist eine Aufnahme von einer ungefüllten Laminatplatte zu sehen, bei der die unterschiedlich gute Faserorientierung in Kett- und Schußrichtung zu erkennen ist. Abbildung 6.10 b) stellt den Zusammenhang dieser Tatsache mit dem unterschiedlichen Widerstandswert in Kett- und Schußrichtung her. Durch die schlechte Ausrichtung der Fasern in Schußrichtung ist der reale Strompfad länger als es in Gleichung 2.2 berücksichtigt wird. In Kettrichtung ist diese Abweichung und der gemessene Widerstandswert aufgrund der besseren Faserausrichtung geringer. Nachdem die visuelle Kontrolle durch die schwarze Färbung des Laminats nicht mehr möglich ist, bietet die Widerstandsmessung eine neue Möglichkeit, die Qualität der Faserausrichtung zu beurteilen.

Oberflächenwiderstand

Der spezifische Oberflächenwiderstand ist für den Anwender eine wichtige Größe. In Abschnitt 5.3 wurde er mittels eines speziellen Prüfgerätes nach DIN 65181 bestimmt. Da

⁴Aus Gründen der Qualitätskontrolle sind im Glasfasergewebe farbige Garne gitterförmig eingearbeitet, an denen die Faserausrichtung – bei den Laminaten ohne Ruß – visuell zu kontrollieren ist.

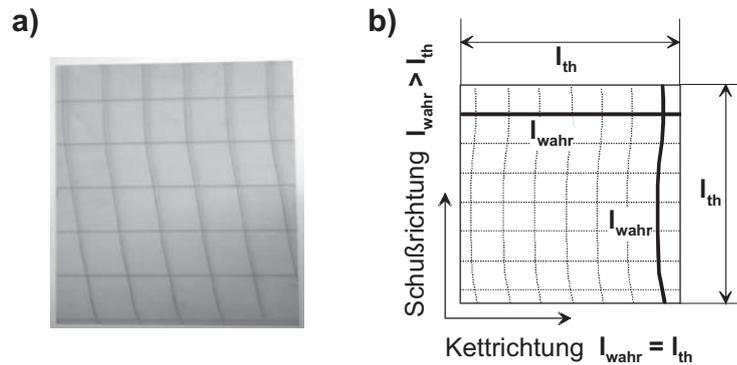


Abbildung 6.10: a): Photographie eines ungefüllten Laminats; b): Erklärungsmodell für den Unterschied des spezifischen Durchgangswiderstandes in Kett- und Schußrichtung; l_{th} : In Berechnungen verwendete Länge des Strompfades (abhängig von der Probengeometrie), l_{wahr} : Tatsächliche Länge des Strompfades (abhängig von der Faserorientierung).

dieses Gerät für die folgenden Messungen nicht zur Verfügung stand, ist eine Meßmethode in Anlehnung an DIN 53482 verwendet worden, die in Abbildung 6.11 dargestellt ist. Die Elektroden aus Leitsilber gehen über die gesamte Probenbreite. Der Elektrodenabstand ist so bemessen, daß er mit der Probenbreite übereinstimmt. Der Meßwert kann daher nach Gleichung (2.3) direkt als spezifischer Wert übernommen werden.

Der Oberflächenwiderstand wurde ebenfalls in Kett- und Schußrichtung bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 6.4 zusammengestellt. Auch hier ist der Wert in Kettrichtung geringer. Der Unterschied fällt deutlicher aus als beim Durchgangswiderstand. Die

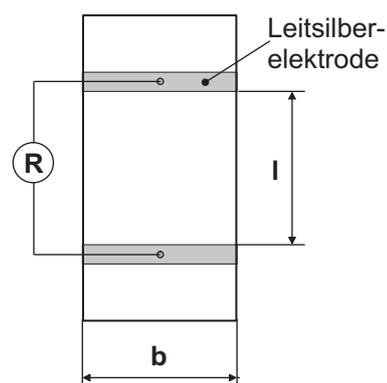


Abbildung 6.11: Messung des Oberflächenwiderstandes in Anlehnung an DIN 53482.

Tabelle 6.4: Spezifischer Oberflächenwiderstand in Kett- und Schußrichtung des ausgehärteten Laminats (EP 114 mit 1,3 gew-% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781).

Meßrichtung	Spezifischer Oberflächenwiderstand	
	Mittelwert	Standardabweichung
Kettrichtung	$51,00 \cdot 10^3 \Omega$	$0,90 \cdot 10^3 \Omega$
Schußrichtung	$63,52 \cdot 10^3 \Omega$	$2,89 \cdot 10^3 \Omega$

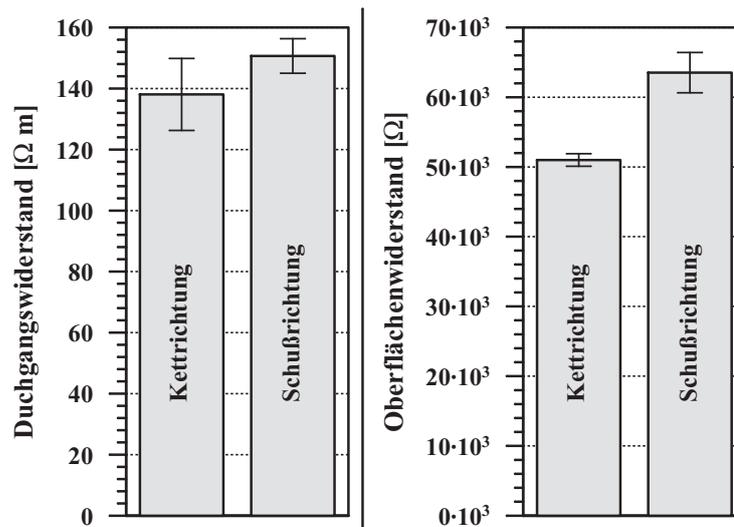


Abbildung 6.12: Graphische Darstellung des spezifischen Durchgangs- und Oberflächenwiderstands in Kett- und Schußrichtung (EP 114 mit 1,3 gew-% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781).

Wertebereiche (Mittelwert \pm Standardabweichung) überschneiden sich nicht. Zur Verdeutlichung dient Abbildung 6.12, in der die Werte für den spezifischen Durchgangs- und Oberflächenwiderstand gemeinsam graphisch dargestellt sind. Die stärkere Richtungsabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes ist zunächst überraschend. Eine Erklärung ergibt sich bei der Berücksichtigung der herstellungsbedingten Struktur eines Gewebes in Leinwandbindung. Durch den maschinellen Herstellungsprozeß (Abbildung 2.6), bei dem sich die Kettfäden um den Schußfaden schmiegen, ist die Ondulation (Krümmung) der Kettfasern stärker ausgeprägt als die der Schußfasern. Dies zeigt auch ein Vergleich der beiden lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 6.13. In Abbildung 6.13 a) ist die starke Ondulation der Kettfasern gegenüber der schwächeren Ondulation der Schußfasern

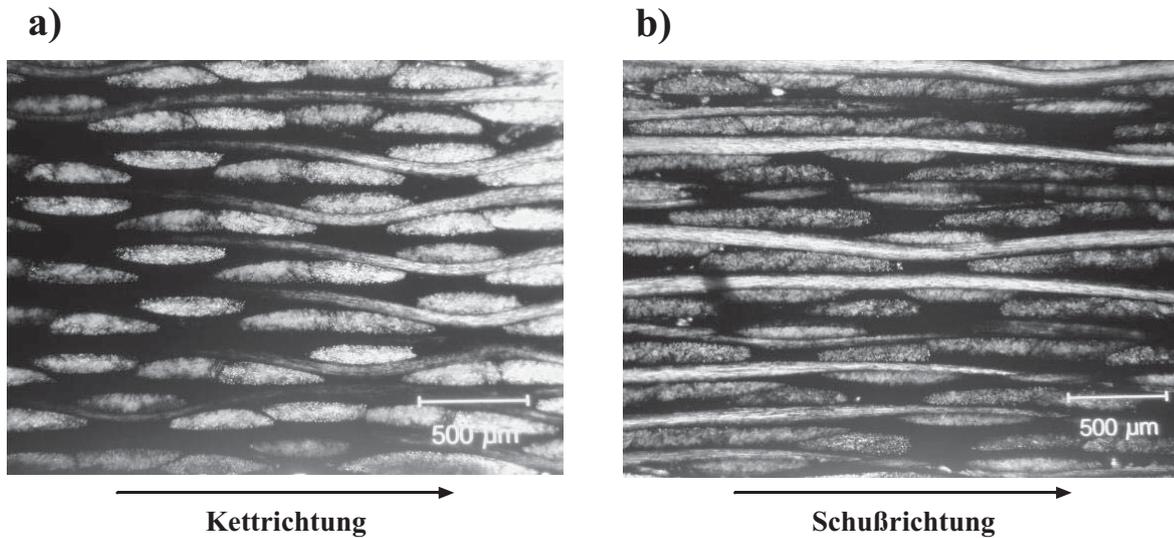


Abbildung 6.13: Lichtmikroskopische Aufnahmen des rußgefüllten GFK-Laminats (EP 114 mit 1,3 gew-% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781); a): quer verlaufende Kettfasern, b): quer verlaufende Schußfasern.

in Abbildung 6.13 b) zu erkennen. Das bedeutet, auf die Laminatoberfläche übertragen, daß im Extremfall ausschließlich Kettfasern an der Oberfläche liegen, während auf den Schußfasern immer eine Harzschicht verbleibt. In der Realität und unter Berücksichtigung der durch das Abreißgewebe unebenen Probenoberfläche läßt sich zumindest eine statistische Häufung der Kettfasern an der Probenoberfläche annehmen. In Abbildung 6.14 ist schematisch eine Draufsicht der Probenoberfläche dargestellt, die dieser Annahme folgt. Zur Verdeutlichung wird der Extremfall angenommen, daß ausschließlich Kettfasern bis an die Probenoberfläche stoßen (grau dargestellt). Der bei der Messung des Oberflächenwiderstandes über die Oberfläche eingeleitete Strom kann in Ketttrichtung direkt von einer Elektrode zur anderen fließen, während er in Schußrichtung einem längeren Pfad um die Kettfasern herum folgen muß. Hinzu kommt die bessere Ausrichtung der Kettfasern, die für den Unterschied beim Durchgangswiderstand verantwortlich ist. Durch die Akkumulation beider Effekte ist der Unterschied zwischen Kett- und Schußrichtung beim Oberflächenwiderstand größer.

Für die Anwendung im Bauteil ist nicht nur der Wert des spezifischen Oberflächenwiderstandes von Bedeutung, sondern auch die Verteilung des Oberflächenwiderstandes auf der Bauteiloberfläche. Um eine solche Verteilung angeben zu können, wird der Ober-

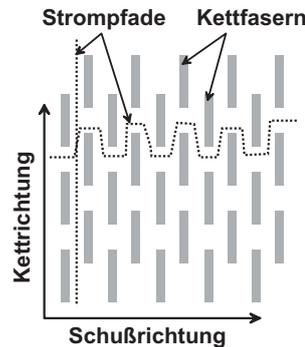


Abbildung 6.14: Schematische Darstellung der Laminatoberfläche, an der sich hauptsächlich Kettfäden befinden. Dargestellt sind Strompfade an der Oberfläche in Kett- und Schußrichtung.

flächenwiderstand in Anlehnung an eine Prüfvorschrift der EADS Airbus GmbH [97] durchgeführt. Die Methode ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Ein Gitter punktförmiger Elektroden (Abstand 50 mm) wird auf die Probenoberfläche aufgebracht und der Widerstand zwischen allen direkt benachbarten Meßpunkten erfaßt, sowohl in Kett- als auch in Schußrichtung. Normalerweise wird daraufhin der Mittelwert der Messungen als Oberflächenwiderstand verwendet. Mit Hilfe der gewonnenen Datenbasis kann aber auch eine Widerstandsverteilung auf der Probenoberfläche angegeben werden. Dazu werden den einzelnen Werten entsprechend den Meßpunkten sowohl Ortskoordinaten x , y zugeordnet als auch ein Widerstandswert z . Damit ist es möglich, eine Verteilung des Oberflächenwiderstands anzugeben, indem z. B. einem Grauwert ein Widerstandsbereich zugeordnet und auf die x - y -Ebene projiziert wird.

In Abbildung 6.16 ist die Widerstandsverteilung in einer solchen Darstellung für ein handlaminierendes, gepreßtes – also vollständig unter Laborbedingungen hergestelltes – Laminat gezeigt. Die Widerstandswerte streuen sehr stark und zeigen eine Vorzugsrichtung. Die Widerstandswerte, deren Minimum in der Probenmitte liegt, steigen insbesondere in Ketttrichtung zum Rand hin stark an. Die Vorzugsrichtung (niedriger Widerstand in Schußrichtung) ist qualitativ bei allen im Handlaminierverfahren hergestellten Proben erkennbar. Sie entspricht der Richtung, die während des Handlaminierens hauptsächlich zum Verstreichen des rußgefüllten Harzsystems verwendet wird (siehe Abbildung 6.3). Durch die bei RT sehr hohe Viskosität bei verdunstendem Lösungsmittel wird dabei ein Scherfeld mit Vorzugsorientierung in Schußrichtung eingebracht, das die Perkolation und die daraus resultierende Widerstandsverteilung beeinflussen kann. Wenn diese Scherung

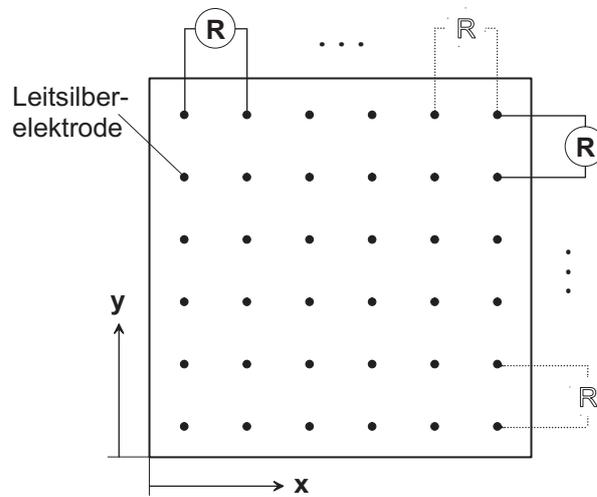


Abbildung 6.15: Messung des Oberflächenwiderstandes zur Bestimmung der Widerstandsverteilung (Messung in Anlehnung an eine Prüfvorschrift der EADS Airbus GmbH).

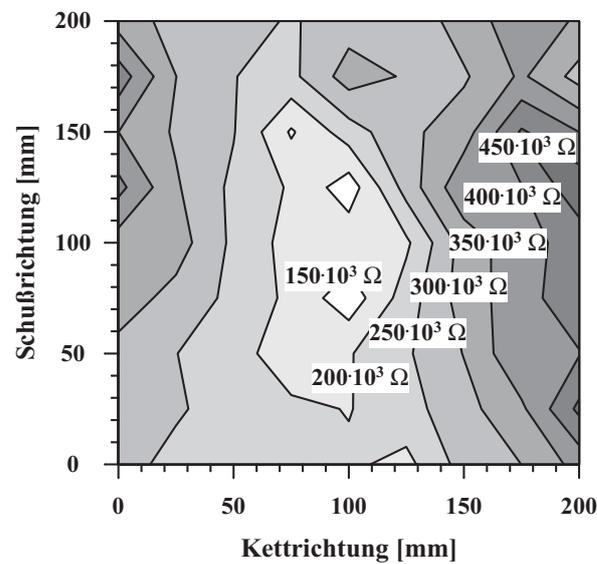


Abbildung 6.16: Verteilung des Oberflächenwiderstandes (gemessen gemäß Abbildung 6.15) beim *gepressten Handlaminat* (EP 114 mit 1,3 gew-% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781).

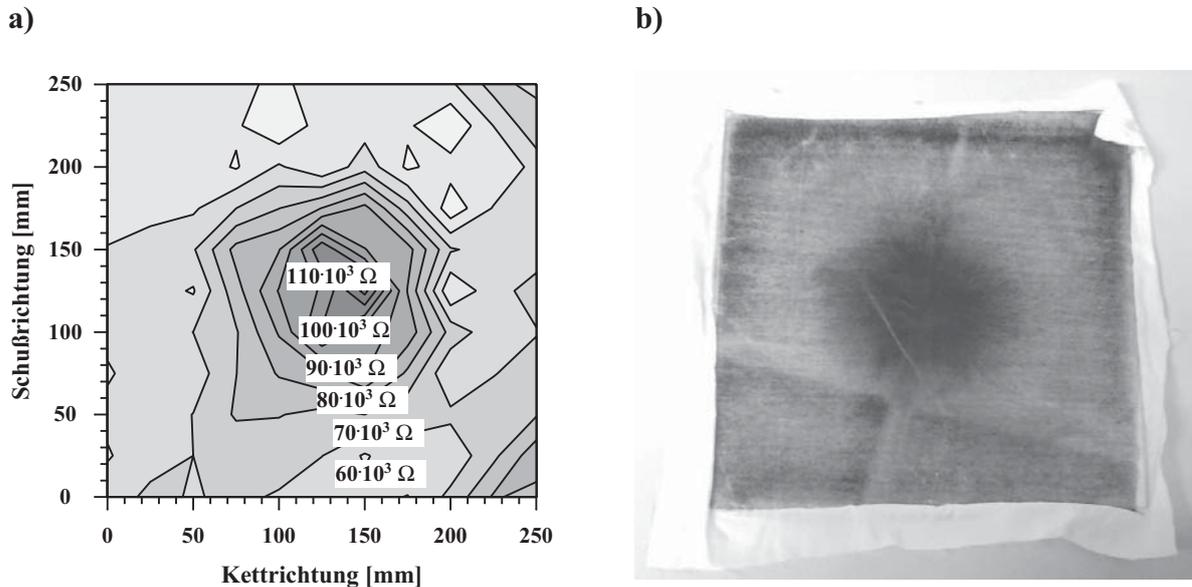


Abbildung 6.17: a): Verteilung des Oberflächenwiderstands (gemessen gemäß Abbildung 6.15) beim *gepressten Prepreglaminat* und b): Foto des zugehörigen Abreißgewebes nach der Entformung (EP 114 mit 1,3 gew-% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781).

während der manuellen Imprägnierung für die anisotrope Widerstandsverteilung verantwortlich ist, sollte die Anisotropie für Prepreglaminat nicht zu beobachten sein, da dort die Imprägnierung gleichmäßig und mit deutlich weniger Scherung erfolgt.

In Abbildung 6.17 a) ist die Verteilung des Oberflächenwiderstandes für ein in der Laborpresse hergestelltes Prepreglaminat – d. h. industrielle Imprägnierung, aber Konsolidierung unter Laborbedingungen – dargestellt. Um Details sichtbar zu machen, ist die Graustufenskala des Oberflächenwiderstandes feiner aufgelöst als in Abbildung 6.16. Insgesamt sind Mittelwert und Streuung des Oberflächenwiderstandes bei industrieller Prepregherstellung deutlich geringer. Was in Abbildung 6.17 a) aufgrund der hohen Auflösung auffällt, ist das Widerstandsmaximum in der Probenmitte (gegenüber einem Minimum in Abbildung 6.16) und der nach allen Seiten gleichmäßig fallende Oberflächenwiderstand zum Probenrand. Die konzentrische Anordnung der Linien gleichen Widerstands ist durch Einflüsse des Imprägniervorgangs nicht zu erklären. Die Widerstandsverteilung der in der Presse hergestellten Prepreglaminat ist der hier exemplarisch gezeigten immer ähnlich, auch wenn die Prepreglagen aus einem anderen Bereich der Prepregbahn (Breite 60 mm) oder von einer anderen Prepregrolle stammen. Ebenso tritt bei allen gepressten

Laminaten eine ungleichmäßige Schwarzfärbung des Abreißgewebes auf (Abbildung 6.17 b), die der Widerstandsverteilung entspricht. Das legt den Schluß nahe, daß die Widerstandsverteilung durch die Pressenfertigung hervorgerufen wird.

Die inhomogene Widerstandsverteilung könnte, so eine erste Überlegung, durch eine inhomogene Temperaturverteilung während des Pressens hervorgerufen werden. Es könnte sich ein Wärmestau in der Mitte bilden bzw. zuviel Wärme in den außenliegenden Bereichen verloren gehen. Das hätte jedoch genau die gegenteilige Wirkung, nämlich einen geringeren Widerstand in der Plattenmitte, da höhere Temperaturen zu geringeren Widerständen führen, wie es z. B. bei Verwendung einer Infrarotlampe beobachtet wurde (Abbildung 5.8 b).

Eine andere Möglichkeit ist eine inhomogene Druckverteilung während des Pressens. Dies ist denkbar, weil die Preßkraft über einen Stempel aufgebracht und dann über Platten, die nur eine begrenzte Steifigkeit besitzen, auf eine größere Fläche verteilt wird (Abbildung 6.4). Daß der Widerstand mit dem Konsolidierungsdruck steigt, ist bereits in früheren Untersuchungen festgestellt worden [98], ohne die genaue Ursache aufzuklären. Eine andere Größe, die mit dem Konsolidierungsdruck steigt, ist der Faservolumengehalt. Dieser sorgt wegen des geringeren verbleibenden Matrixanteils zu einer Erhöhung des Widerstands (siehe 6.1). Falls der Faservolumengehalt eine ähnliche Verteilung zeigt wie der Oberflächenwiderstand, wird bestätigt, daß die inhomogene Widerstandsverteilung in Abbildung 6.17 a) und die auffällige Färbung des Abreißgewebes in Abbildung 6.17 b) durch eine inhomogene Druckverteilung während des Pressens hervorgerufen werden.

An 23 Proben aus verschiedenen Bereichen der in Abbildung 6.17 dargestellten Laminatplatte wurde der Faservolumengehalt nach der Auftriebsmethode bestimmt. Wichtig sind in diesem Zusammenhang nicht die Absolutwerte, sondern vielmehr die qualitative Verteilung des Faservolumengehaltes im gepressten Laminat.

Die Verteilung des Faservolumengehaltes – dargestellt als Grauwerte – wird in Abbildung 6.18 gezeigt. Dunklere Grautöne stellen höhere Faservolumengehalte dar. Die Ähnlichkeit zur Widerstandsverteilung ist erstaunlich und zeigt noch einmal eindrucksvoll den Zusammenhang zwischen Widerstand und Faservolumengehalt. Mit dieser Übereinstimmung der Abbildungen 6.17 und 6.18 ist die Ursache der inhomogenen Widerstandsverteilung bei der Pressenfertigung geklärt. Die Widerstandsverteilung spiegelt die Verteilung des Faservolumengehaltes und daher mittelbar die Verteilung des Pressdruckes wider. Bestätigt wird dies zusätzlich durch Ultraschallaufnahmen von CFK-Prepreglaminaten, die in derselben Laborpresse hergestellt worden sind. Das Ultraschallbild zeigt, ebenso wie

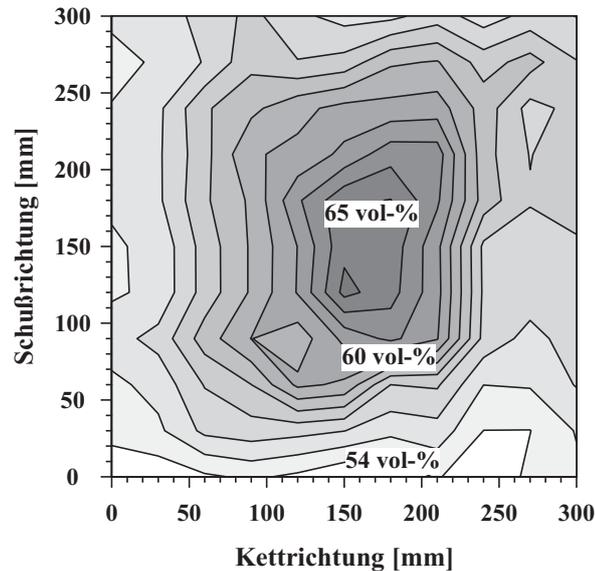


Abbildung 6.18: Verteilung des Faservolumengehaltes beim *gepressten Prepreglaminat* (EP 114 mit 1,3 gew-% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781).

die Abbildungen 6.17 und 6.18, Auffälligkeiten (höhere Dichte) im inneren Bereich der Laminatplatte.

Die Begründung für die Widerstandsverteilung in Abbildung 6.17 a) bedeutet, daß die Widerstandsverteilung bei Autoklavfertigung anders aussehen und aufgrund der homogenen Druckverteilung gleichmäßiger sein sollte. Dies ist in Abbildung 6.19 tatsächlich zu beobachten. Dargestellt ist ein vollständig unter Industriebedingungen hergestelltes Laminat mit maschineller Prepregherstellung und Autoklavkonsolidierung. Um den Einfluß des Fertigungsdrucks noch einmal zu verifizieren, ist die Probe im Autoklaven bei 2,0 bar hergestellt worden (im Gegensatz zur Presse mit 1,5 bar). Tatsächlich ist der Mittelwert höher (aufgrund des höheren Konsolidierungsdrucks) und die Streuung geringer (aufgrund der homogenen Druckverteilung)⁵. Die Verteilung des Oberflächenwiderstands zeigt keine bestimmte Charakteristik und ist deutlich homogener als bei gepressten Laminaten. Die Widerstandsverteilung ist durch die zu erwartende normale Streuung aufgrund zufälliger Schwankungen bei der Prepregherstellung, beim Laminataufbau und beim Autoklavprozeß zu erklären. Die Unregelmäßigkeiten sind nur aufgrund der relativ hohen Auflösung zu erkennen.

⁵Siehe auch Abbildung 6.21

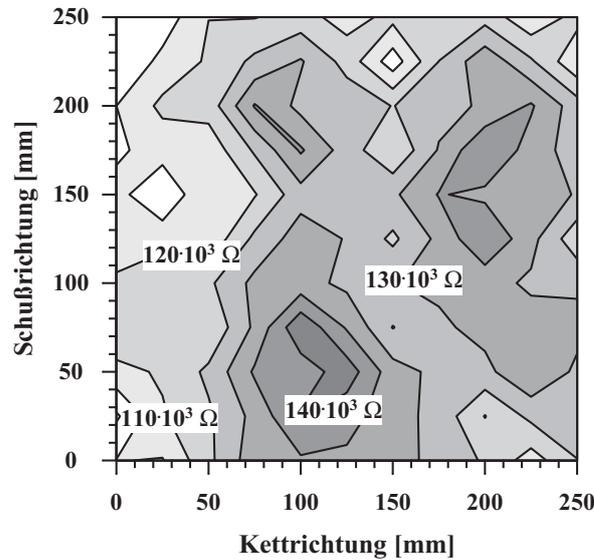


Abbildung 6.19: Verteilung des Oberflächenwiderstands (gemessen gemäß Abbildung 6.15) beim *autoklavgehärteten Prepreglaminat* (EP 114 mit 1,3 gew-% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781)).

Um abschließend den Fortschritt der elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Fertigungsverfahrens und seiner Weiterentwicklung beurteilen zu können, sind in Abbildung 6.20 noch einmal die Widerstandsverteilungen aller drei Proben mit der gleichen Graustufenauflösung des Oberflächenwiderstandes gegenübergestellt. Anhand der Graustufenverteilung (jede Graustufe bildet einen Bereich von $50\text{ k}\Omega$ ab) läßt sich eindeutig eine immer homogenere Widerstandsverteilung mit jedem Entwicklungsschritt feststellen. Beim vollständigen Industrieprozess (Abbildung 6.20 c) ist die Widerstandsverteilung so homogen, daß sie in den technisch sinnvollen Grenzen als konstant angesehen werden kann.

Die Absolutwerte des Oberflächenwiderstandes für die drei Proben sind in Tabelle 6.5 zusammengefaßt. Es ist quantitativ zu erkennen, wie die Streuung des Oberflächenwiderstandes mit fortschreitender Fertigungstechnologie abnimmt. Der Mittelwert der Autoklavprobe liegt über dem des in der Presse gefertigten Prepreglaminats. Das ist auf die aus [98] bekannte Abhängigkeit des Widerstandes vom Konsolidierungsdruck zurückzuführen.

Ein weiterer Einfluß auf den Oberflächenwiderstand kann sich aus der Plattengröße ergeben (vergleiche 5.3.1). Um einen möglichen Einfluß der Plattengröße festzustellen,

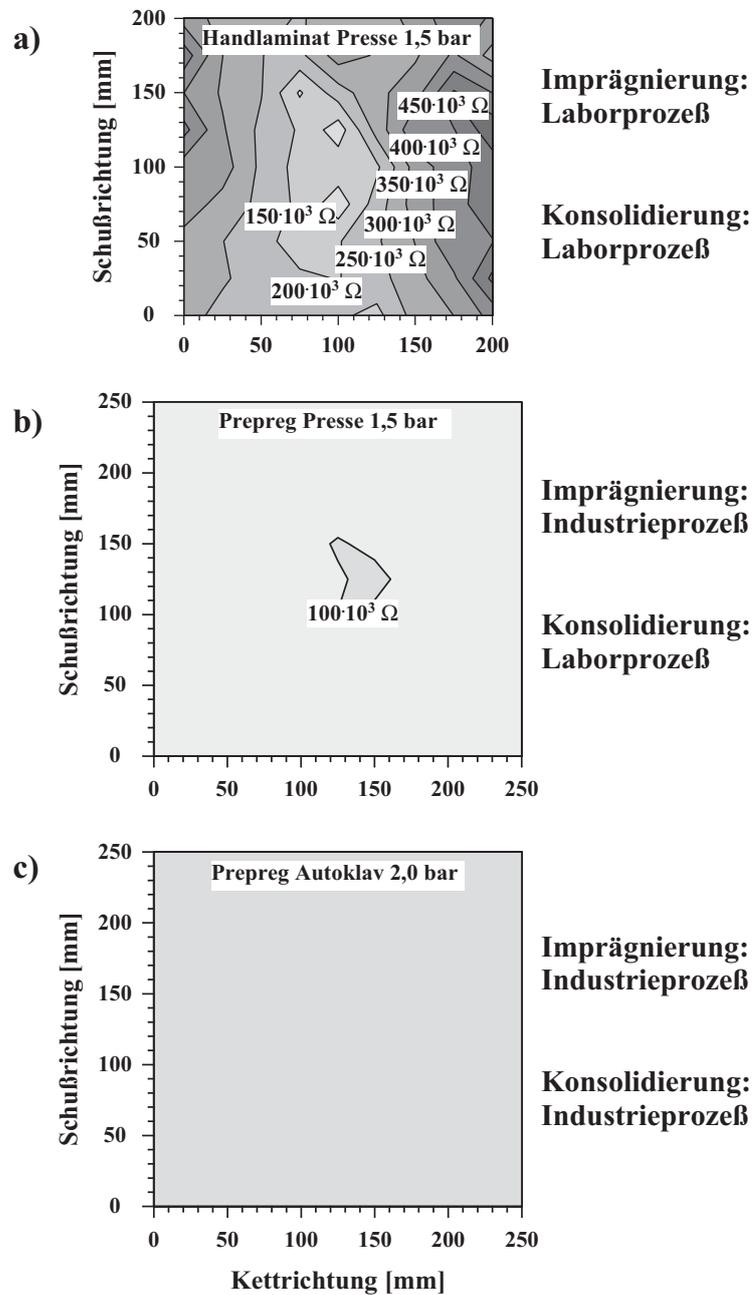


Abbildung 6.20: Verteilung des Oberflächenwiderstands mit fortschreitender Standardisierung und Industrialisierung der Fertigung von a) (reiner Laborprozeß) über b) (Mischprozeß) nach c) (reiner Industrieprozeß) für EP 114 mit 1,3 gew-% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781.

Tabelle 6.5: Oberflächenwiderstand für verschieden hergestellte Laminatplatten aus Abbildung 6.20 (EP 114 mit 1,3 gew-% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781).

Herstellung			Oberflächenwiderstand	
Imprägnierung	Konsolidierung		Mittelwert	Standardabweichung
<i>manuell</i>	Laborpresse	1,5 bar	$289,08 \cdot 10^3 \Omega$	$95,26 \cdot 10^3 \Omega$
<i>industriell</i>	Laborpresse	1,5 bar	$70,81 \cdot 10^3 \Omega$	$11,79 \cdot 10^3 \Omega$
industriell	Autoklav	2,0 bar	$126,04 \cdot 10^3 \Omega$	$8,76 \cdot 10^3 \Omega$

Tabelle 6.6: Oberflächenwiderstand für verschieden große Laminatplatten (EP 114 mit 1,3 gew-% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781).

Probengröße	Oberflächenwiderstand	
	Mittelwert	Standardabweichung
$150 \times 150 \text{ mm}$	113,28 Ω	11,61 Ω
$300 \times 300 \text{ mm}$	126,04 Ω	8,76 Ω
$600 \times 600 \text{ mm}$	119,41 Ω	10,47 Ω

sind drei unterschiedlich große Platten gleicher Dicke (10 Prepreglagen, $150 \times 150 \text{ mm}$, $300 \times 300 \text{ mm}$, $600 \times 600 \text{ mm}$) vermessen worden. Das Ergebnis ist in Tabelle 6.6 zusammengestellt. Die Größe der Laminatplatten hat keinen eindeutigen oder signifikanten Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften, alle drei Proben streuen in einem nicht allzu großen Bereich. Eine graphische Darstellung dieses Sachverhalts ist in Abbildung 6.21 zur Verdeutlichung dargestellt. Zusätzlich ist noch einmal die Abhängigkeit des Widerstandes vom Konsolidierungsdruck zu sehen, die sich im Vergleich zum ganz rechts dargestellten bei 1,5 bar gepreßten Prepreglaminat zeigt.

Insgesamt sind die elektrischen Eigenschaften des neuen Materials denen des Antistatklacks weit überlegen. Die erreichte Reproduzierbarkeit und Homogenität der elektrischen Eigenschaften ist mit der bisherigen Technologie nicht zu realisieren. Durch eine Erhöhung des Matrixrußgehaltes kann der Widerstand weiter gesenkt werden. Untersuchungen haben ergeben, daß mit einem Matrixrußgehalt von 1,5 gew% – also nur 0,2 gew% mehr als bei den hier untersuchten Proben – eine doppelt so hohe Leitfähigkeit erreicht wird [99]. Damit sind weitere Einsatzgebiete denkbar, für die eine höhere Leitfähigkeit benötigt wird. Für den Einsatz im realen Bauteil sind aber nicht nur die elektrischen, sondern auch die mechanischen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung. Im folgen-

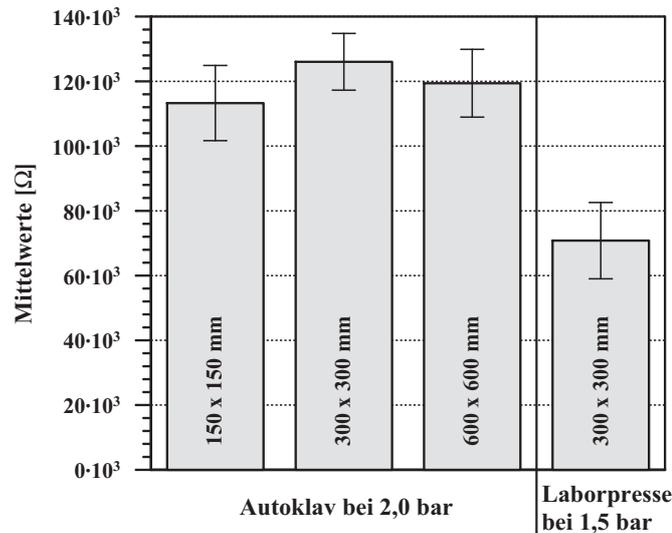


Abbildung 6.21: Oberflächenwiderstand für verschieden große und bei unterschiedlichem Druck aus industriell gefertigten Prepregs hergestellte Laminatplatten (EP 114 mit 1,3 gew-% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781).

den Abschnitt wird daher die Frage beantwortet, ob das rußgefüllte Material gleichwertige mechanische Eigenschaften besitzt wie der herkömmliche GFK.

6.2.4 Mechanische Eigenschaften

Quasistatische Untersuchungen

Die hier dargestellten Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften sollen klären, ob die wichtigsten mechanischen Kenngrößen des elektrisch leitfähigen Prepregsystems mit denen des konventionellen Systems vergleichbar sind. Eine Verschlechterung der Kennwerte ist für anspruchsvolle Anwendungen nicht akzeptabel. Um Fertigungseinflüsse durch leicht unterschiedliche Konsolidierungsbedingungen weitgehend auszuschließen, sind die jeweils miteinander verglichenen Proben gleichzeitig im selben Autoklavprozeß gefertigt worden. Alle Proben wurden vor den Versuchen gemeinsam im Ofen mindestens 72 h bei 150 °C getrocknet.

Es sind folgende Kennwerte aus quasistatischen Versuchen ermittelt worden:

- E-Modul (Zugversuch),

Tabelle 6.7: Mechanische Eigenschaften gemeinsam hergestellter konventioneller und rußgefüllter Lamine (EP 114 mit und ohne 1,3 gew-% Printex XE2).

Kennwert	ohne Ruß		1,3 gew-% Ruß	
	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
E-Modul	22,93 <i>GPa</i>	0,51 <i>GPa</i>	25,16 <i>GPa</i>	0,30 <i>GPa</i>
Zugfestigkeit	435,23 <i>MPa</i>	7,18 <i>MPa</i>	495,06 <i>MPa</i>	12,37 <i>MPa</i>
Bruchdehnung	2,20 %	0,08 %	2,40 %	0,06 %
Interlaminare Scherfestigkeit	60,65 <i>MPa</i>	2,65 <i>MPa</i>	64,66 <i>MPa</i>	1,39 <i>MPa</i>

- Zugfestigkeit (Zugversuch),
- Bruchdehnung (Zugversuch),
- Interlaminare Scherfestigkeit (3-Punkt-Biegeversuch);

die Ergebnisse sind in Tabelle 6.7 und in Abbildung 6.22 zusammengefaßt. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, daß ein Matrixrußgehalt bis 1,3 *gew%* keinen meßbaren negativen Einfluß auf die hier untersuchten mechanischen Eigenschaften hat. Es gibt bei Abweichungen eher einen Trend zur Verbesserung der Kennwerte. Für die hier dargestellte Materialkombination ist im Experiment bis zu einem Matrixrußgehalt von 1,5 *gew%* keine Verschlechterung der mechanischen Kennwerte festgestellt worden [100]. Dies wird auch von neueren Untersuchungen der EADS Airbus GmbH an anderen Chargen bestätigt [101]. Um den Grund für die leichte Verbesserung herauszufinden, muß zunächst der Faservolumengehalt betrachtet werden, dessen Erhöhung eine Erklärung für den gestiegenen E-Modul und indirekt auch für die verbesserte Zugfestigkeit wäre. Der Vergleich des Faservolumengehaltes zeigt tatsächlich um 9,2 % höhere Werte für das rußgefüllte Laminat. Wird dies beim E-Modul und bei der Zugfestigkeit mit Hilfe einer Normierung auf den Faservolumengehalt berücksichtigt, so ergeben sich die in Tabelle 6.8 angegebenen Werte. Die Werte für den E-Modul sind bei Berücksichtigung des Faservolumengehaltes gleich, wie es bei dem geringen Rußfüllgrad zu erwarten ist. Bei der Verwendung von Ruß als Füllstoff kann zwar eine Steigerung des E-Moduls erreicht werden, jedoch wird dazu ein deutlich höherer Füllgrad benötigt. Die hier dargestellten Versuchsergebnisse bestätigen die Untersuchungen aus 5.4.1, bei denen ein Einfluß von Ruß auf die elastischen Eigenschaften für geringe Füllgrade nicht nachgewiesen werden konnte. Beim Vergleich

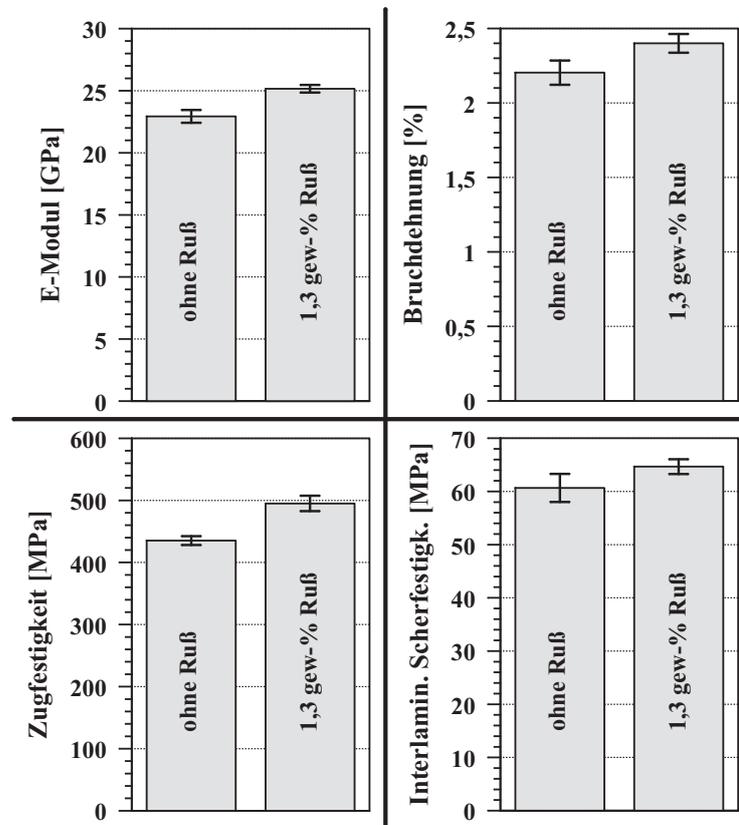


Abbildung 6.22: Graphische Darstellung mechanischer Kennwerte konventioneller (ohne Ruß) und leitfähiger (1,3 gew-% Ruß) GFK-Lamine. (EP 114 ohne / mit 1,3 gew-% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781).

Tabelle 6.8: E-Modul und Zugfestigkeit, normiert auf den Faservolumengehalt. (EP 114 mit und ohne 1,3 gew-% Printex XE2).

Kennwert	ohne Ruß Mittelwert	1,3 gew-% Ruß Mittelwert
E-Modul, normiert auf V_f	25,04 GPa	25,16 GPa
Zugfestigkeit, normiert auf V_f	475,27 MPa	495,06 MPa

der normierten Zugfestigkeiten beider Materialien liegt der Mittelwert beim rußgefüllten Laminat immer noch leicht höher. Die Streubänder überschneiden sich jedoch, so daß nicht von einem signifikanten Unterschied gesprochen werden kann. Bei der Festigkeit sind neben den Eigenschaften der einzelnen Bestandteile des Verbundwerkstoffs auch die Schädigungsmechanismen sehr wichtig, so daß die Festigkeit nicht direkt mit dem Faservolumengehalt korreliert werden kann [102]. Die Schädigungsmechanismen können sich zwischen konventionellen und rußgefüllten Laminaten unterscheiden und eine Verbesserung der Festigkeitskennwerte für das rußgefüllte Material erklären. In 5.4.2 wurde eine leichte Verbesserung der Reißfähigkeit bei rußgefülltem Epoxidharz festgestellt, die auch in einem faserverstärkten Material wirksam sein könnte. Dies wird im folgenden näher untersucht.

Reißfähigkeitsuntersuchungen

Wichtig für die Anwendung sind nicht nur die klassischen mechanischen Eigenschaften, sondern auch die Schadenstoleranz des Werkstoffs. Diese kann sich auch bei gleichbleibenden Kennwerten aus quasistatischen Versuchen ändern, so daß zusätzlich bruchmechanische Untersuchungen an gefüllten und ungefüllten GFK durchgeführt werden. Die verwendeten Materialien für die Matrix sind die gleichen wie in 5.4.2 (LY 556 / HY 932, Printex XE2, MT-500HD), als Verstärkungsmaterial wird auch für diese Untersuchungen das Glasfasergewebe US-Style 7781 verwendet. Das Harzsystem LY 556 / HY 932 ist für die Probenherstellung im Labor sehr gut geeignet, außerdem können die Effekte unterschiedlicher Füllstoffe und Füllgrade auf diese Weise direkt für unverstärkte und verstärkte Duomere verglichen werden.

Die G_{IC} -Werte für unterschiedliche Füllgrade der Matrix mit Ruß und Titandioxid sind in Abbildung 6.23 graphisch dargestellt. Zunächst fällt auf, daß die G_{IC} -Werte der glasfaserverstärkten Duomere deutlich über denen der unverstärkten liegen (vgl. Abbildungen 5.23 und 5.25), qualitativ jedoch ergeben sich viele Ähnlichkeiten. Die Streuungen sind auch hier recht groß, so daß von einer signifikanten Änderung der Reißfähigkeit durch die Füllstoffe nicht gesprochen werden kann. Die Mittelwerte zeigen auch hier einen positiven Trend für die rußgefüllten Proben, während eine Zugabe von Titandioxid zur Matrix keinen zähigkeitssteigernden Effekt zu haben scheint. Festzuhalten bleibt zunächst, daß zwar der positive Trend statistisch nicht abgesichert ist, daß aber eine Zugabe von Ruß bis zu 3 *gew%* (bezogen auf die Matrix) keinen negativen Einfluß auf die Reißfähigkeit

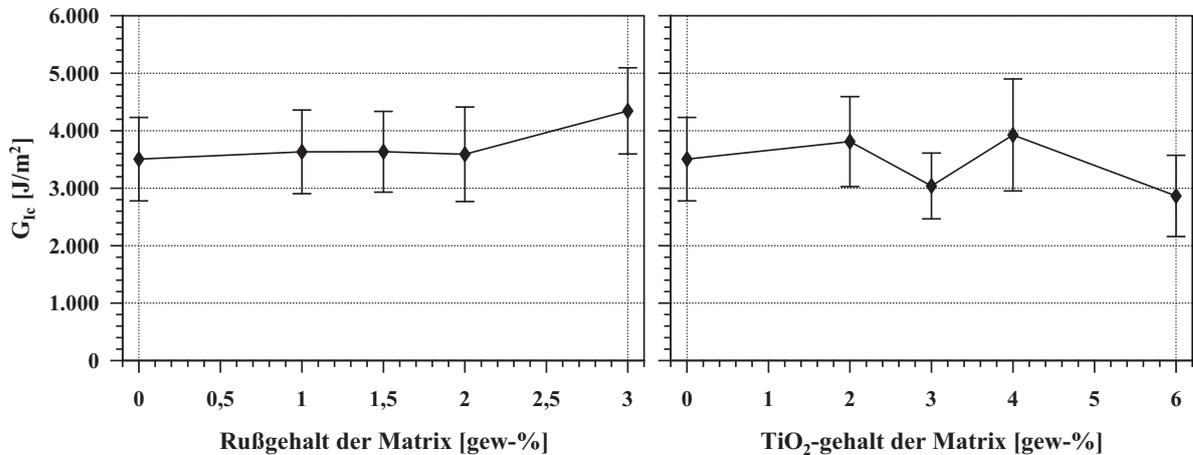


Abbildung 6.23: G_{IC} -Werte gefüllter GFK-Laminat (LY 556 / HY 932 mit Printex XE2 bzw. MT-500HD und Glasfasergewebe US-Style 7781); a) Übersichtsaufnahme, b) Detailaufnahme.

hat. Der Einfluß des Füllstoffs auf die Reißähigkeit der Matrix scheint qualitativ auf den gefüllten GFK übertragbar zu sein.

Um die gemessenen Energiefreisetzungsraten mit Schädigungsmechanismen korrelieren zu können, werden im folgenden einige Aufnahmen der Bruchflächen im Rasterelektronenmikroskop (REM) diskutiert. In Abbildung 6.24 ist die Bruchfläche eines ungefüllten Laminats zu sehen. In Abbildung 6.24 a) ist bei relativ geringer Vergrößerung die Gewebestruktur zu erkennen. In großen Bereichen ist Matrix mit Faserabdrücken als Bruchfläche zurückgeblieben, die Glasfasergewebelage hat sich abgelöst. Am unteren Bildrand sind Herstellungsfehler (Poren) zu erkennen. Insgesamt sind Matrixversagen und Grenzflächenversagen wichtige Schädigungsmechanismen, während Faserversagen nur vereinzelt auftritt. In Abbildung 6.24 b) ist bei höherer Vergrößerung sowohl Faser-Matrix-Grenzflächenversagen (links unten) als auch Matrixversagen (oberes Drittel) zu erkennen. Das Grenzflächenversagen ist entstanden, indem die Glasfasergewebelage durch die Belastung beim DCB-Versuch abgehoben wurde. Nach der Rückverformung ist die Glasfasergewebelage leicht versetzt und ein Spalt in der Grenzfläche ist sichtbar. Der Mechanismus weist auf eine relativ schwache Faser-Matrix-Grenzflächenhaftung hin. Die Matrixbruchflächen selbst sind relativ glatt und spröde gebrochen.

In Abbildung 6.25 sind zwei Aufnahmen eines rußgefüllten Laminats zu sehen. In Abbildung 6.25 a) ist ebenfalls eine schlechte Faser-Matrix-Grenzflächenhaftung erkennbar. Die Fasern sind weitgehend von Matrix befreit, einige Faserbruchstücke und Matrixre-

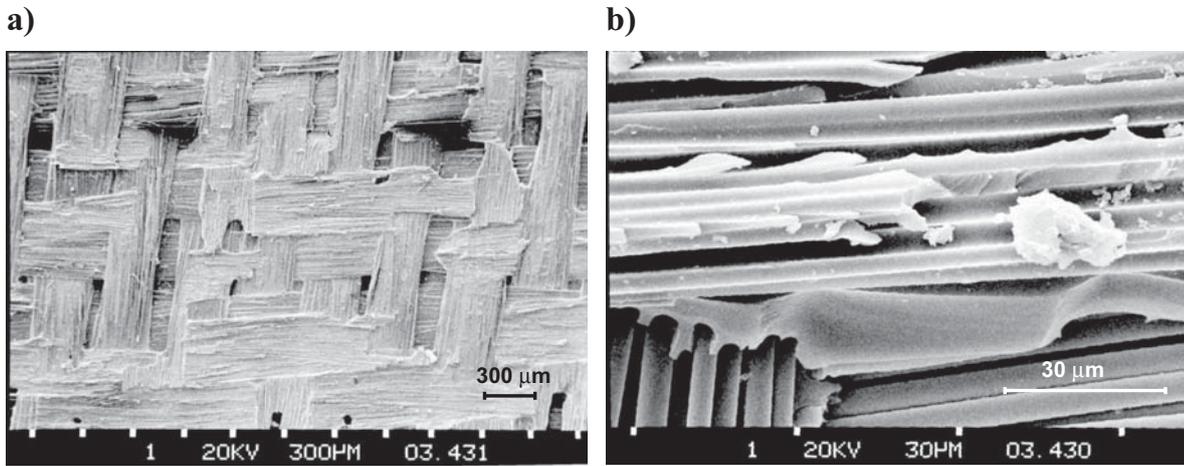


Abbildung 6.24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchfläche nach DCB-Versuch an GFK (LY 556 / HY 932 mit Glasfasergewebe US-Style 7781); a) Übersichtsaufnahme, b) Detailaufnahme.

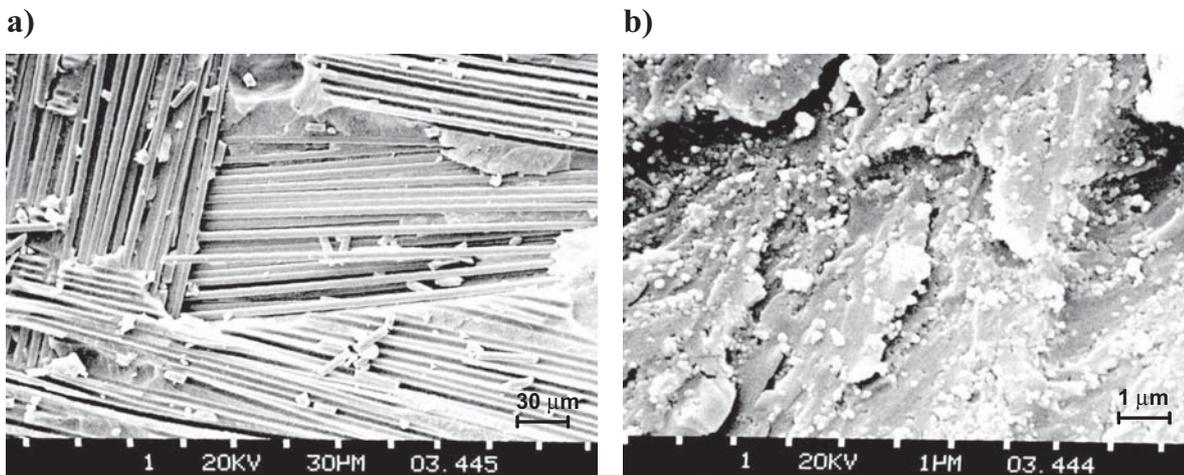


Abbildung 6.25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchfläche nach DCB-Versuch an rußgefülltem GFK (LY 556 / HY 932 mit 3 gew% Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781); a) Übersichtsaufnahme, b) Detailaufnahme.

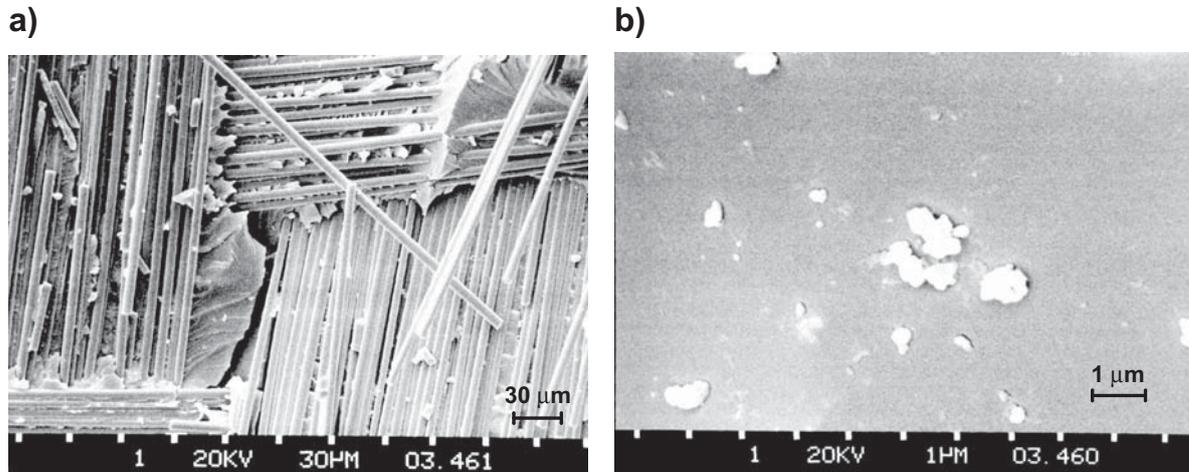


Abbildung 6.26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche nach DCB-Versuch an TiO_2 -gefülltem GFK (LY 556 / HY 932 mit 6 *gew%* MT-500HD und Glasfasergewebe US-Style 7781).

ste sind auf der Bruchoberfläche verteilt. Das Faser/Matrix-Grenzflächenversagen scheint auch hier ein dominierender Schädigungsmechanismus zu sein. Unterschiede zum ungefüllten Laminat sind eher beim Matrixversagen zu erwarten, da eine Konzentration der Rußpartikel an der Faser-Matrix-Grenzfläche nicht zu beobachten ist. Der Ruß ist in der Matrix verteilt und kann dort den Schädigungsverlauf beeinflussen. Abbildung 6.25 b) zeigt einen Ausschnitt der Bruchfläche, in dem Matrixversagen stattgefunden hat. Es sind deutlich die Rußteilchen auf der Bruchoberfläche zu erkennen, die der Riß umgehen mußte. Die Rußpartikel sind etwa 100 *nm* groß und gleichmäßig verteilt. An einigen Stellen sind kleine Vertiefungen zu sehen, aus denen Rußpartikel herausgebrochen sind. Die Grenzflächenhaftung zwischen Rußpartikeln und Matrix ist relativ niedrig, da sonst auch einige Partikel vom Riß durchtrennt worden wären. Die Bruchoberfläche ist dadurch insgesamt zerklüftet und weist eine raue Oberfläche auf. Bei gleichem Rißlängenfortschritt wird dadurch eine größere Oberfläche erzeugt als bei einem glatten Bruch. Das bedeutet einen höheren Energieaufwand bei gleichem Rißfortschritt [103]. Dieser höhere spezifische Energieaufwand schlägt sich in einem höheren G_{IC} -Wert nieder.

In Abbildung 6.26 ist die Bruchfläche einer TiO_2 -gefüllten Probe zu sehen. Die TiO_2 -Partikel sind zu Agglomeraten von etwa 1 μm koaguliert und liegen dadurch nur in einer groben Verteilung vor. Die Bruchoberfläche ist sehr glatt, die TiO_2 -Partikel scheinen nur lose mit ihr verbunden zu sein. In dieser Größe wirken Füllstoffe weniger rißverzweigend

und verringern durch ihre Wirkung als Materialfehler zusätzlich die Matrixfestigkeit [104]. Dies führt zu einem niedrigeren G_{IC} -Wert.

Insgesamt ist der Effekt der Nanopartikel auf die Energiefreisetzungsrate der GFK-Lamine nur gering, weil der dominierende Versagensmechanismus das Faser/Matrix-Grenzflächenversagen ist. Dieser Mechanismus kann die Reißfähigkeit deutlich steigern, so daß bei interlaminarer Reißausbreitung eine geringe Faser/Matrix-Haftung eher von Vorteil ist [105, 106]. Die durch die Rußpartikel geringfügig erhöhte Energiefreisetzungsrate beim Matrixversagen kann unter diesen Umständen nicht wesentlich zu einer Steigerung der interlaminaren Reißfähigkeit beitragen. Festzuhalten bleibt, daß sich die Rußpartikel aufgrund ihrer guten Verteilung eher positiv auf die Reißfähigkeit der GFK-Lamine auswirken.

Rißfortschritt und elektrischer Widerstand

Wegen der Versagensmechanismen in FVW ist die in-situ Überwachung des Schädigungsgrades von Faserverbundbauteilen ein wichtiges Thema bei der Werkstoffauswahl. Im Gegensatz zu den metallischen Werkstoffen kann der Schädigungsgrad bei FVW schwieriger abgeschätzt werden. Während bei Ermüdungsbelastung in metallischen Werkstoffen ein dominierender Riß das Versagen einleitet, verzweigen sich Risse in FVW während der Materialermüdung über das gesamte Bauteil und bilden ein immer feineres Rißnetzwerk. Ein Bauteilversagen kündigt sich bei FVW erst kurz vorher an, während es bei den meisten Metallen aufgrund ihrer Plastizität eine gewisse Vorwarnzeit gibt.

Eine Möglichkeit, den Schadensfortschritt in FVW in-situ zu überwachen, ist die Messung des elektrischen Widerstandes. Bei CFK können die lasttragenden Kohlenstoffasern als Schädigungssensoren verwendet werden, indem die Widerstandsänderung mit zunehmendem Faserversagen beobachtet und mit dem Schädigungsgrad korreliert wird [107, 108]. Das funktioniert sehr gut bei Belastungen, wo Faserbruch das Versagenskriterium ist. Bei einem Bauteilversagen aufgrund von Matrixschädigungen ist diese Methode nicht geeignet. Bei interlaminarer Reißausbreitung z. B. wächst der Riß zwischen den verstärkten Schichten durch die Matrix und umgeht dabei weitgehend die lasttragenden Fasern.

Interlaminare Reißausbreitung ist ein wichtiger Schädigungsmechanismus in FVW, der bei Diskussionen über Bauteilsicherheit eine zentrale Rolle einnimmt. Eine Möglichkeit, den interlaminaren Rißfortschritt zu überwachen, ist die Messung des elektrischen Wider-

standes einer Probe über den verbleibenden Probenquerschnitt. Das wird seit langem bei metallischen CT-Proben für K_{Ic} -Versuche realisiert [109]. Bei elektrisch leitfähigen FVW ist das ebenfalls möglich. In Abbildung 6.27 ist schematisch ein Aufbau für DCB-Versuche an faserverstärkten Polymeren gezeigt. Im Bereich der FVW werden meist kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) für derartige Versuche verwendet, bei denen die Fasern als leitfähige Phase dienen. Durch Rißüberbrückung⁶ ist jedoch bei interlaminarer Rißausbreitung die Korrelation zwischen Widerstand und Rißlänge fehlerhaft [110]. Da der Riß durch die Matrix wächst, wird mit einer Widerstandsmessung die Rißlänge wegen rißüberbrückender und stromleitender Fasern unterschätzt. Außerdem ist die Korrelation zwischen Rißlänge und Widerstand nicht linear, weil der Mechanismus des „fiber bridging“ ebenfalls von der Rißlänge abhängt. Damit treten dieselben Probleme auf wie bei der Rißfortschrittsüberwachung mittels der Probennachgiebigkeit, bei der die Rißlänge über die Länge des Biegebalkens (bei Belastung in Mode I) und dessen theoretische Nachgiebigkeit berechnet wird. Auch hierbei wird die Rißlänge durch „fiber bridging“ ohne Korrektur unterschätzt [111]. Bei einer Überwachung der Matrixschädigung sind bessere Ergebnisse zu erwarten, weil die Phase, durch die sich der Riß fortpflanzt, direkt beobachtet wird.

Mit elektrisch leitfähigem GFK steht jetzt ein Faserverbundwerkstoff zur Verfügung, bei dem die Matrix die leitende Phase ist. Damit ist mittels der Widerstandsmethode eine in-situ Überwachung der Matrix möglich. Mit dem in Abbildung 6.27 dargestellten Aufbau wird für elektrisch leitfähigen GFK eine Korrelation zwischen Widerstand und Rißlänge hergestellt, die eine in-situ-Überwachung interlaminarer Rißausbreitung in Strukturen ermöglicht. Dadurch, daß der Riß durch die stromleitende Phase läuft, sollte ein linearer Zusammenhang zwischen Widerstand und Rißlänge bestehen.

In Abbildung 6.28 ist der Widerstand in Abhängigkeit der Rißlänge für verschiedene Matrixrußgehalte dargestellt. Zur Verdeutlichung sind Geraden durch die Meßpunkte gelegt, die eine gute Übereinstimmung mit den Mittelwerten der Meßpunkte zeigen. Die Steigung der Geraden hängt vom Rußgehalt ab. Je höher der Rußgehalt, desto geringer die Steigung der Geraden. Die Erklärung dafür ist der geringere spezifische Widerstand der höhergefüllten Matrix. Dadurch ist die absolute Widerstandserhöhung bei einer Verringerung des Querschnitts nicht so hoch und die Steigung der Geraden somit geringer.

Die exzellente Korrelationsmöglichkeit der Rißlänge mit dem elektrischen Widerstand kann bei diesem Material zur in-situ-Überwachung interlaminarer Rißausbreitung verwendet werden.

⁶Interlaminare Rißüberbrückung wird als *fiber bridging* bezeichnet.

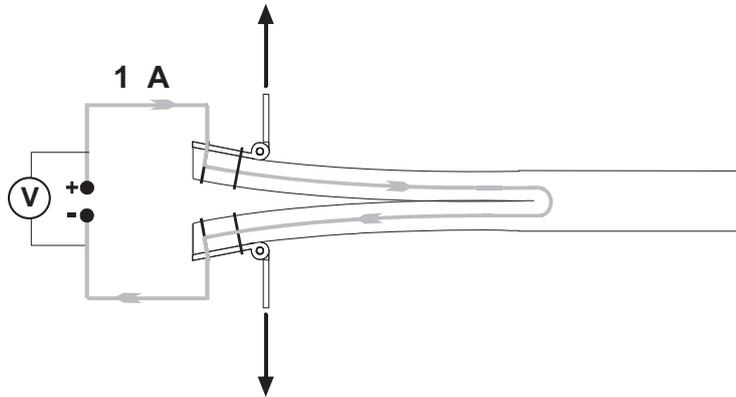


Abbildung 6.27: Bestimmung des elektrischen Widerstandes (Spannungsmessung $1\mu A$) während eines DCB-Versuchs. Bei wachsendem Riß wird der Leiterquerschnitt geringer und der Strompfad – grau dargestellt – länger (LY 556 / HY 932 mit Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781).

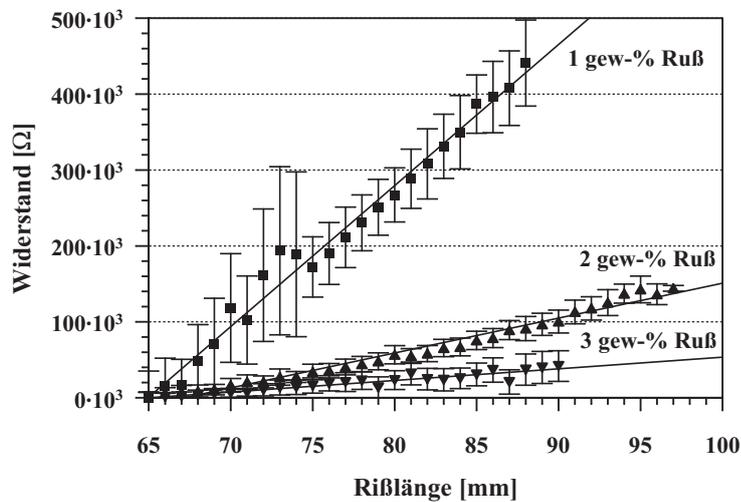


Abbildung 6.28: Korrelation zwischen Rißlänge und elektrischem Widerstand beim DCB-Versuch für verschiedene Matrixrußgehalte (LY 556 / HY 932 mit Printex XE2 und Glasfasergewebe US-Style 7781).

6.3 Elektrisch leitfähiges RTM-System

Der Bedarf an antistatischem bzw. leitfähigen GFK ist in vielen industriellen Bereichen (z. B. Flugzeugbau, Fahrzeugbau, chemische Industrie, Bergbau) gegeben. Um diesen Bedarf befriedigen zu können, ist ein Transfer zu anderen Harzsystemen und anderen Herstellungsverfahren nötig. In diesem Abschnitt wird ein elektrisch leitfähiger GFK mit einer Matrix aus Vinylesterharz vorgestellt, der in einem Harzinfusionsverfahren hergestellt wird.

6.3.1 Materialien

Als Matrixwerkstoff kommt das Vinylesterharzsystem *DERAKANE 411-C50* (Dow) zur Anwendung. Um dieses Harzsystem auszuhärten, werden *Initiator*, *Beschleuniger* und *Entlüfter* benötigt. Das verwendete System ergibt sich damit zu:

- 100 Gewichtsteile DERAKANE 411-C50 (VE-Harz, Dow)
- 1 Gewichtsteil VP-160A (Initiator, Peroxid-Chemie)
- 0,5 Gewichtsteile CA-12 (Beschleuniger, Peroxid-Chemie)
- 0,1 Gewichtsprozent BYK-A 555 (Entlüfter, Byk)

Die Menge des Entlüfters ist auf die Matrix, also auf alle Harzsystemkomponenten inkl. leitfähigem Füllstoff bezogen. Als leitfähiger Füllstoff wird auch hier der Hochleitfähigkeitsruß *Printex XE2* (Degussa-Hüls) verwendet. Die Matrix wird mit bis zu 1,0 *gew%* Printex XE2 gefüllt. Zum Vergleich wird ein Laminat mit ungefüllter Matrix hergestellt. Als Verstärkungsmaterial wird ein Glasfasergewebe Verseidag W 1480, 820 g/m² eingesetzt.

6.3.2 Herstellungsprozeß

Der Herstellungsprozeß gliedert sich in drei Teile:

1. Dispergierung des Füllstoffs im Harz
2. Zugabe von Härtingsreagenzien
3. Laminatherstellung durch RTM

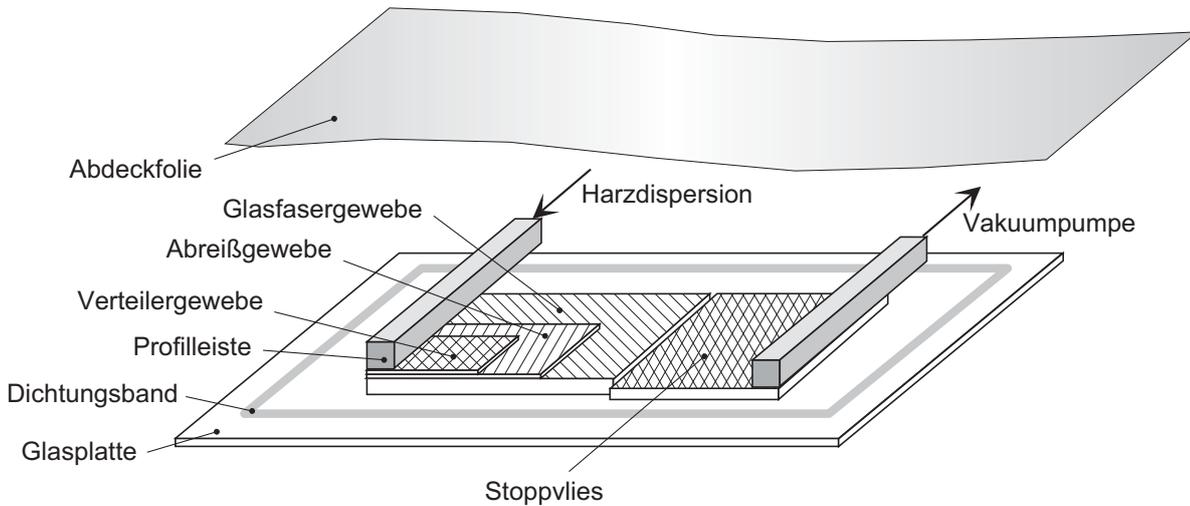


Abbildung 6.29: Schematische Darstellung des verwendeten RTM-Verfahrens.

Die Dispersion von Printex XE2 in VE-Harz und Entlüfter geschieht wie in 5.2.1 beschrieben unter Benutzung des Rührgerätes mit einer Dissolverscheibe. Die Maße von Dissolverscheibe und Rührgefäß müssen aufeinander abgestimmt sein, um ausreichende Scherkräfte zu gewährleisten.

Initiator und Beschleuniger werden nach der Dispergierung getrennt zugegeben und einzeln eingemischt⁷.

Nachdem die Matrix vorbereitet ist, kann der Harzinfusionsprozeß erfolgen, bei dem die Imprägnierung und Laminatherstellung – anders als bei einem Prepregsystem – quasi in einem Herstellungsschritt erfolgt. Das verwendete Verfahren ist in Abbildung 6.29 schematisch dargestellt. Das Glasfasergewebe wird trocken auf einer Glasscheibe vorgelegt, darauf werden Abreißgewebe und, in den Bereich nach der Harzzuführung, Verteilergewebe gelegt. Hinter das Glasfasergewebe wird ein Stoppvlies gelegt. Der Aufbau ist mit Hilfe einer Abdeckfolie und Dichtungsband abgedichtet, um den RTM-Prozeß durch Anlegen eines Vakuums durchführen zu können. Das Harz wird nach Anlegen eines Vakuums über eine Profilleiste zugeführt, durch das Verteilergewebe gestreut und weiter durch das Glasfasergewebe gedrückt. Im Stoppvlies kommt der Harzfluß von selbst oder durch Ausschalten der Vakuumpumpe zum Erliegen. Die Aushärtung erfolgt mehrere Stunden bei Atmosphärendruck und RT.

⁷Initiator und Beschleuniger reagieren bei direktem Kontakt sehr heftig mit starker Wärmeentwicklung und müssen daher immer, auch in kleinsten Mengen, getrennt zugesetzt werden.

Durch die mit dem Rußfüllgrad zunehmende Viskosität verlief die Harzinfusion unterschiedlich schnell. Das ungefüllte Harzsystem hat die Glasfasergewebelagen mit relativ hoher Geschwindigkeit in ca. einer Minute durchtränkt, bevor der Harzfluß durch Abschalten des dort wirkenden Vakuums gestoppt wurde. Mit zunehmendem Rußgehalt hat sich die mittlere Harzflußgeschwindigkeit vermindert. Das Vakuum wurde als nächstes bei der Probe mit 0,5 *gew%* und dann bei der Probe mit 0,75 *gew%* Matrixrußgehalt abgeschaltet. Bei der Probe mit 1,0 *gew%* Rußfüllgrad der Matrix kam der Harzfluß nach wenigen Minuten von selbst, auch ohne Vakuumabschaltung zum Stillstand, als das Stoppvlies erreicht war. Die Verarbeitungsgrenze (mögliche Fließlänge) für diesen Rußgehalt wurde also – bezogen auf die Probengröße – genau erreicht, sie entspricht ungefähr der Länge der Laminatplatten. Die Laminatplatten haben nach dem Entformen und Entgraten eine Größe von etwa 300×300 *mm*. Die Abstände zwischen den Einspritz- und Absaugpunkten sollten also für dieses System bei 1,0 *gew%* Rußfüllgrad der Matrix nicht größer als etwa 300 *mm* sein.

Nach der Herstellung können die Eigenschaften der Lamine getestet werden. Im nächsten Abschnitt werden zunächst die elektrischen Eigenschaften dargestellt und diskutiert.

6.3.3 Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften der Prepreglamine hängen, wie in Abschnitt 6.2.3 erläutert, unter anderem davon ab, ob in Kett- oder Schußrichtung gemessen wird. Eine Orts- und Richtungsabhängigkeit ist für das hier behandelte Material ebenfalls möglich. Eine Ortsabhängigkeit kann durch den Abstand zum Harzeinlaß gegeben sein, eine Richtungsabhängigkeit durch die Harzflußrichtung. Daher wird im folgenden der Ort der Messung (bezogen auf die Laminatplatte) und deren Richtung (parallel oder senkrecht zur Harzflußrichtung) angegeben.

Widerstand während der Aushärtung

Bei dem Versuchsaufbau (Abbildung 6.29) wird der Durchgangswiderstand während der Aushärtung nach Abbildung 6.6 in Harzflußrichtung bei der Probe mit 1,0 *gew%* Rußfüllgrad der Matrix gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.30 dargestellt. Nachdem der Widerstand stark sinkt, zeigt der Verlauf ein Minimum nach etwa 18 *min*, um dann wieder anzusteigen und sich dem endgültigen Wert zu nähern. Das leitfähige Rußnetzwerk bildet

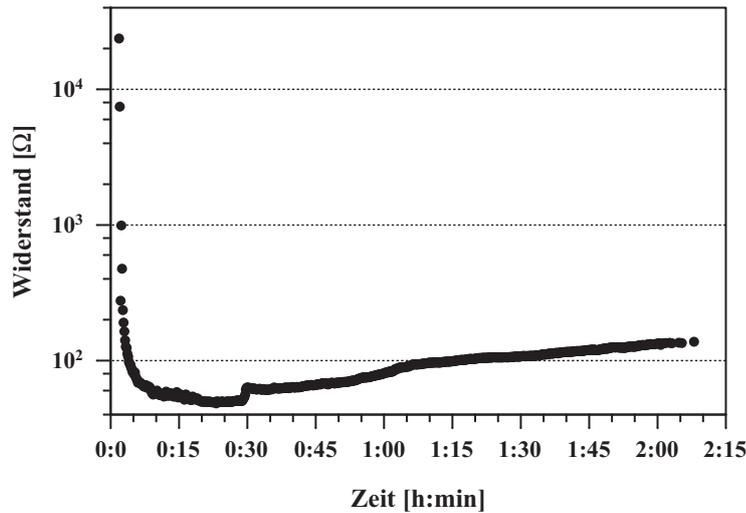


Abbildung 6.30: Widerstandsverlauf während der Aushärtung (DERAKANE 411-C50 mit 1,0 gew% Printex XE2, Glasfasergewebe).

sich ebenfalls am Anfang der Aushärtung, unterstützt durch die steigende Temperatur und die noch niedrige Matrixviskosität vor der eigentlichen Vernetzung des Duromers. Da die Widerstandswerte in diesem Versuch von Anfang an aufgezeichnet werden, ist die anfängliche Verringerung des Widerstandes über drei Größenordnungen in den ersten fünf Minuten zu erkennen. Das zeigt die Ausbildung eines Rußnetzwerkes an.

Durchgangswiderstand

Nach der Aushärtung der Laminatplatten kann der spezifische Durchgangswiderstand nach Abbildung 6.9 bestimmt werden. Die Proben dafür werden aus unterschiedlichen Bereichen der Lamine entnommen, wie in Abbildung 6.31 gezeigt. Aus jedem der drei rußgefüllten Lamine werden neun Proben entnommen, jeweils drei in einem bestimmten Abstand vom Harzeinlaß. Dadurch soll ein möglicher Einfluß des zurückgelegten Fließweges auf den Widerstand festgestellt werden.

Der spezifische Durchgangswiderstand wird entsprechend Abbildung 6.9 parallel und senkrecht zur Harzflußrichtung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.9 zusammengefaßt. Die Widerstandswerte nehmen wie erwartet mit steigendem Rußgehalt ab. Die Werte senkrecht zur Flußrichtung sind höher als die parallel zu ihr gemessenen, was auf eine Vorzugsrichtung des Rußnetzwerkes in Flußrichtung hinweist. Diese Vorzugsrichtung

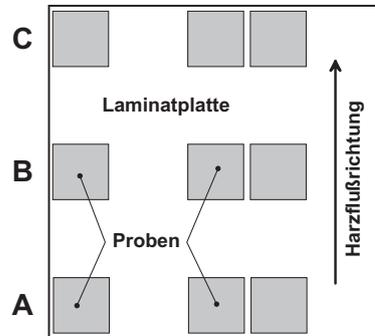


Abbildung 6.31: Probenentnahme zur Bestimmung des Durchgangswiderstandes (DERAKANE 411-C50 mit Printex XE2 und Glasfasergewebe W 1480).

Tabelle 6.9: Spezifischer Durchgangswiderstand der rußgefüllten RTM-Lamine parallel (\parallel) und senkrecht (\perp) zur Harzflußrichtung (DERAKANE 411-C50 mit Printex XE2 und Glasfasergewebe W 1480).

Matrixrußgehalt	Meßrichtung	Durchgangswiderstand	
		Mittelwert	Standardabweichung
0,5 gew%	\parallel Harzfluß	54,61 Ωm	35,96 Ωm
	\perp Harzfluß	122,67 Ωm	122,13 Ωm
0,75 gew%	\parallel Harzfluß	16,69 Ωm	5,78 Ωm
	\perp Harzfluß	31,24 Ωm	28,12 Ωm
1,0 gew%	\parallel Harzfluß	4,65 Ωm	2,73 Ωm
	\perp Harzfluß	7,23 Ωm	6,62 Ωm

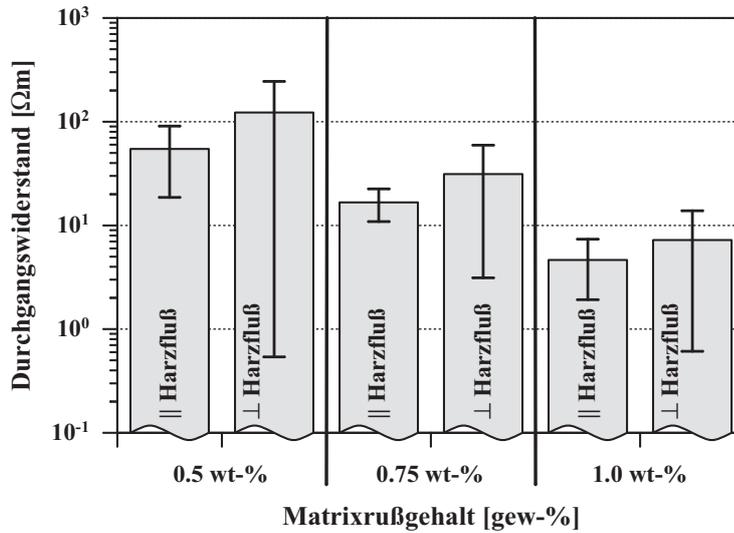


Abbildung 6.32: Graphische Darstellung des Durchgangswiderstandes der rußgefüllten RTM-Laminat parallel (||) und senkrecht (⊥) zur Harzflußrichtung (DERAKANE 411-C50 mit Printex XE2 und Glasfasergewebe W 1480).

kann durch das beim Fließen entstehende Scherfeld erklärt werden. Der prinzipielle Zusammenhang zwischen Scherfeld und Netzwerkausrichtung ist von der Verarbeitung rußgefüllter Thermoplaste (Extrusion) bekannt [112]. Die Streuung der Widerstandswerte ist sehr groß, die Standardabweichung ist rechnerisch teilweise fast so groß wie die Mittelwerte selbst. Die Ursache für die hohen Standardabweichungen sind statistische Ausreißer. Insbesondere die Proben aus dem Bereich C der Laminatplatten, also jeweils dem Bereich mit dem längsten Fließweg, zeigen sehr hohe bzw. nicht meßbare ($R > 100 \cdot 10^6 \Omega$) Widerstandswerte. Das deutet darauf hin, daß es eine Ausfilterung der Rußpartikel durch die Glasfasermatten gibt. Dieser Effekt wirkt sich mit längeren Fließwegen stärker aus.

Die Durchgangswiderstände sind zur Verdeutlichung in Abbildung 6.32 graphisch dargestellt. Im Balkendiagramm sind sehr deutlich die Unterschiede zwischen den verschiedenen Rußgehalten und zwischen der unterschiedlichen Orientierung gegenüber der Harzflußrichtung zu sehen. Die Streuungen senkrecht zur Harzflußrichtung sind größer als parallel dazu, was wiederum durch eine größere Anzahl Ausreißer zu erklären ist.

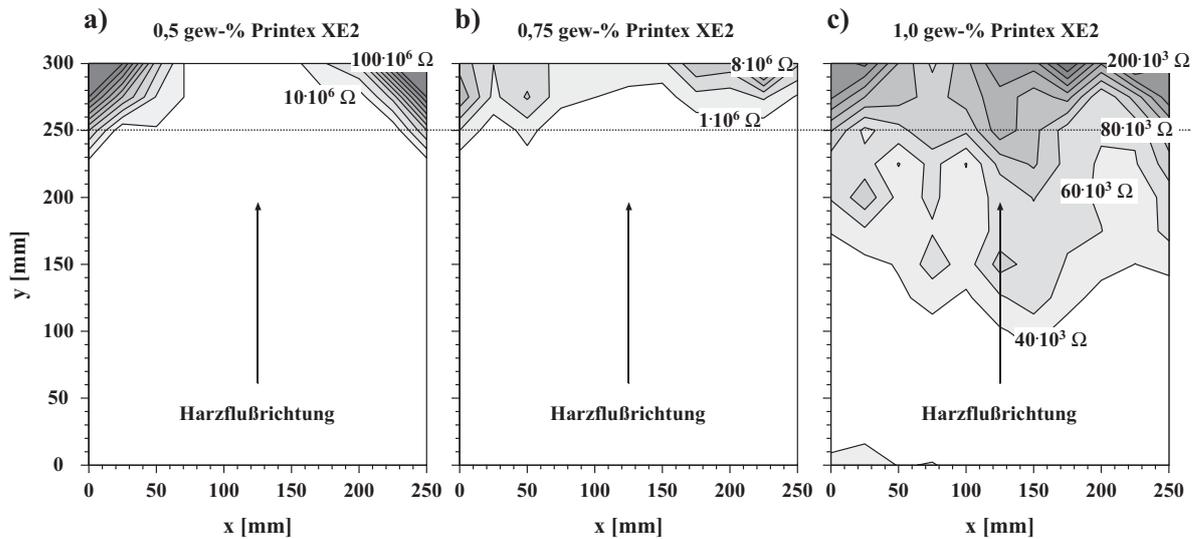


Abbildung 6.33: Verteilung des Oberflächenwiderstandes für verschiedene Matrixrußgehalte; a): 0,5 gew%, b): 0,75 gew%, c): 1,0 gew%.

Oberflächenwiderstand

Die Verteilung des Oberflächenwiderstandes wird auf die gleiche Weise bestimmt wie für die Prepreglamine (Abbildung 6.15). Das Ergebnis für die drei verwendeten Rußfüllgrade ist in Abbildung 6.33 dargestellt. Die Grauwerte stellen für a), b) und c) unterschiedliche Widerstandsbereiche dar. Die für einige Linien jeweils angegebenen Widerstandswerte geben einen Überblick über den jeweiligen Bereich, in dem sich der Oberflächenwiderstand der Laminatplatte bewegt. Dabei fällt insbesondere auf, daß die Maximalwerte immer in den vom Harzeinlaß entfernten Ecken auftreten. Das ist beim Durchgangswiderstand ebenfalls erkennbar, jedoch tritt dieser Effekt dort bei weitem nicht so deutlich hervor.

Im Falle des RTM-Systems ist die inhomogene Widerstandsverteilung damit zu erklären, daß während des Harztransfers durch das Glasfasergewebe die dispergierten Rußteilchen vom Gewebe ausgefiltert werden. Durch die immer geringer werdende Rußkonzentration ist der Widerstand in den zuletzt durchtränkten Bereichen am höchsten. Das bedeutet, daß nicht nur die Harzviskosität die Fließlänge begrenzt, sondern auch der Filtereffekt der Verstärkungsfasern. Hier muß für die konkrete Anwendung ein Optimum gefunden werden, das beide Effekte berücksichtigt. Der Filtereffekt verliert mit zunehmendem Rußgehalt an Bedeutung, während die Verminderung der Fließfähigkeit zunimmt. Um eine Auswirkung des Filtereffektes auf die Bauteileigenschaften zu vermeiden, scheint

Tabelle 6.10: Mittlerer Oberflächenwiderstand für verschiedene Matrixrußgehalte (DERAKA-NE 411-C50 mit Printex XE2 und Glasfasergewebe W 1480).

Matrixrußgehalt	Oberflächenwiderstand	
	Mittelwert	Standardabweichung
0,5 <i>gew%</i>	$2,51 \cdot 10^6 \Omega$	$3,46 \cdot 10^6 \Omega$
0,75 <i>gew%</i>	$6,22 \cdot 10^5 \Omega$	$11,91 \cdot 10^5 \Omega$
1,0 <i>gew%</i>	$6,32 \cdot 10^4 \Omega$	$4,56 \cdot 10^4 \Omega$

eine Fließlänge (Abstand von Harzeinlaß zu Harzauslaß) von höchstens 250 *mm* empfehlenswert zu sein. Das ist in Abbildung 6.33 durch eine Linie verdeutlicht. Bis zu dieser Linie sind die Widerstandsschwankungen nur gering, während sich danach der Filtereffekt sehr stark auf den Widerstand auswirkt. Die Fließgrenze liegt für das am höchsten gefüllte Laminat, wie in 6.3.2 beschrieben, bei etwa 300 *mm*. Da der Filterungsprozeß unter anderem von der mittleren Partikelgröße abhängt, sollte eine Verbesserung des Dispergiervorgangs, der zu kleineren Partikeln führt, die mögliche Fließlänge vergrößern.

In Tabelle 6.10 sind die Oberflächenwiderstände der unterschiedlich gefüllten Laminatplatten zusammengefaßt. Die Mittelwerte ändern sich von einem Rußgehalt zum nächsten um etwa eine Größenordnung. Aufgrund des rapiden Widerstandsanstiegs in den zuletzt durchtränkten Bereichen der Lamine sind die Streuungen sehr groß. Rechnerisch ergeben sich wegen der Ausreißer teilweise Standardabweichungen, die größer als der Mittelwert sind. Die Aussage der Standardabweichung ist daher nur in Zusammenhang mit Abbildung 6.33 verständlich. Insgesamt geben die Diagramme mit der Widerstandsverteilung eine bessere Übersicht über die erreichbaren Oberflächenwiderstände als es die Mittelwerte und Streuungen aus genannten Gründen können.

6.3.4 Mechanische Eigenschaften

Um einen möglichen Einfluß der Matrixrußfüllung auf die mechanischen Eigenschaften des RTM-Systems zu prüfen, werden Zugversuche in Anlehnung an DIN 29971 und ISO 527-1 (siehe 2.6.1) durchgeführt. Außerdem wird der Faservolumengehalt der verschiedenen Lamine mittels Pyrolyse (2 *h* bei 650 °C) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.11 zusammengefaßt und in Abbildung 6.34 graphisch dargestellt. Gezeigt sind E-Modul, Zugfestigkeit, Bruchdehnung und der Faservolumengehalt für die verschiedenen Matrixrußgehalte bis 1,0 *gew%*. Der E-Modul ist bei einem Matrixrußgehalt von 1,0 *gew%* um

Tabelle 6.11: Mechanische Eigenschaften konventioneller und rußgefüllter RTM-Lamine (DERAKANE 411-C50 ohne und mit Printex XE2 und Glasfasergewebe W 1480).

Kennwert	Rußgehalt	Mittelwert	Standardabw.
E-Modul	kein	22,86 <i>GPa</i>	0,43 <i>GPa</i>
	0,5 <i>gew%</i>	22,9 <i>GPa</i>	2,62 <i>GPa</i>
	0,75 <i>gew%</i>	21,3 <i>GPa</i>	1,85 <i>GPa</i>
	1,0 <i>gew%</i>	20,38 <i>GPa</i>	0,54 <i>GPa</i>
Zugfestigkeit	kein	221,01 <i>MPa</i>	5,41 <i>MPa</i>
	0,5 <i>gew%</i>	226,78 <i>MPa</i>	6,73 <i>MPa</i>
	0,75 <i>gew%</i>	229,56 <i>MPa</i>	4,09 <i>MPa</i>
	1,0 <i>gew%</i>	215,25 <i>MPa</i>	6,17 <i>MPa</i>
Bruchdehnung	kein	1,65 %	0,11 %
	0,5 <i>gew%</i>	1,72 %	0,13 %
	0,75 <i>gew%</i>	1,95 %	0,07 %
	1,0 <i>gew%</i>	1,66 %	0,07 %
Faservolumengehalt	kein	58,26 %	1,86 %
	0,5 <i>gew%</i>	56,01 %	1,51 %
	0,75 <i>gew%</i>	58,84 %	1,05 %
	1,0 <i>gew%</i>	56,89 %	1,32 %

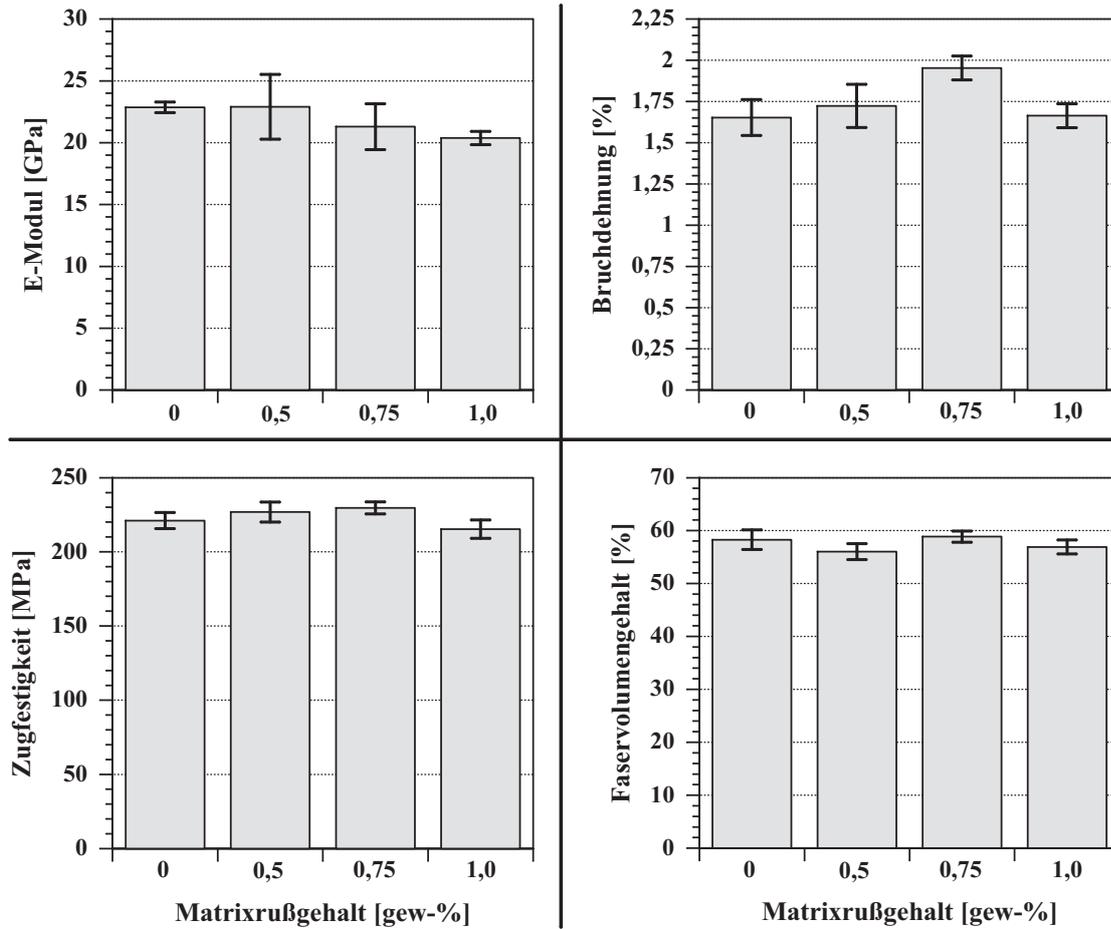


Abbildung 6.34: Graphische Darstellung mechanischer Kennwerte (DERAKANE 411-C50 mit Printex XE2 und Glasfasergewebe W 1480).

etwa 11 % geringer als der des ungefüllten Referenzmaterials. Die Bruchdehnung der Probe mit 0,75 *gew*% Matrixrußgehalt ist um etwa 18 % höher als die des ungefüllten Laminats. Alle anderen Werte zeigen keine signifikante Änderung gegenüber dem konventionellen Material.

Daß die am höchsten gefüllte Probe den geringsten E-Modul besitzt, ist erstaunlich, da die Matrixsteifigkeit durch die Rußpartikel eher erhöht wird. Allerdings ist aufgrund des immer noch sehr geringen Füllgrades von 1,0 *gew*% kein signifikanter Einfluß auf die Steifigkeit zu erwarten. Untersuchungen rußgefüllter VE-Harzproben in der DMTA bestätigen, daß der Rußgehalt für eine Versteifung der Matrix nicht ausreicht. Festgestellt wurde aber eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur T_g um ca. 5 °C im Vergleich zur ungefüllten Matrix [74]. Die geringen Unterschiede des Faservolumengehaltes können den Unterschied im E-Modul nicht erklären. Möglicherweise handelt es sich hier um Streuungen, die aufgrund der relativ geringen Probenanzahl wie tatsächlich vorhandene Unterschiede wirken. Die relativ hohe Bruchdehnung der Proben mit 0,75 *gew*% Matrixrußgehalt ist eher auf statistische Effekte zurückzuführen.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die mechanischen Eigenschaften sich bis zu einem Matrixrußgehalt von 1,0 *gew*% nicht signifikant ändern. Da die Verarbeitungsgrenze aufgrund der erhöhten Viskosität bei ca. 1,0 *gew*% liegt und der elektrische Widerstand vergleichsweise niedrig ist, ist es aus heutiger Sicht nicht notwendig, höhere Matrixrußgehalte zu betrachten. Damit steht ein elektrisch leitfähiges RTM-System mit einem innovativen Eigenschaftsprofil zur Verfügung.

6.4 Zusammenfassung

6.4.1 Voruntersuchungen

Anhand des Epoxidharzsystems LY/HY 5052 wurde herausgearbeitet, daß der Oberflächenwiderstand rußgefüllter GFK mit steigender Heizrate und fallendem Faservolumengehalt sinkt. Eine Erhöhung der Heizrate führt schneller zu hohen Temperaturen und damit zu einer geringeren Minimumviskosität. Hohe Temperaturen und geringe Viskosität während der Aushärtung senken den elektrischen Widerstand des ausgehärteten Materials. Durch die Zugabe elektrisch isolierender Glasfasern verringert sich der Anteil der leitfähigen Phase (Matrix), so daß der spezifische Widerstand steigt. Positiv wirkt sich die Glasfaserverstärkung auf die Alterungseigenschaften aus. Da nur die Matrix Wasser in

relevanten Mengen aufnehmen kann, verringert ein geringerer Harzanteil die Anfälligkeit gegen feuchtwarmes Klima.

6.4.2 Prepregsystem

Für das elektrisch leitfähige Prepregsystem wurde als Matrixmaterial das Epoxidharzsystem EP 114 verwendet. Die Leitfähigkeit des Prepregsystems entsteht erst während der Konsolidierung durch die eingebrachte Wärme und Scherung. Die auftretende Scherung der Matrix und die damit verbundene Umordnung der Rußpartikel konnte anhand von LM-Aufnahmen ausgehärteter Lamine nachgewiesen werden. Durch den Laminataufbau und die unterschiedlich gute Faserausrichtung ist die Leitfähigkeit anisotrop. Die in LM-Aufnahmen belegte stärkere Ondulation der Kettfasern verstärkt die Anisotropie beim Oberflächenwiderstand. Die Verteilung des Oberflächenwiderstandes ist stark vom Fertigungsprozeß abhängig. Zu starke Scherung während der Faserimprägnierung führt zu einem höheren und inhomogeneren Oberflächenwiderstand. Ungleichmäßige Druckverteilung während der Konsolidierung bewirkt einen ungleichmäßigen Faservolumenanteil und eine entsprechende inhomogene Widerstandsverteilung. Höherer Konsolidierungsdruck führt zu einem höheren Faservolumenanteil und einem höheren Widerstandsniveau. Bei industrieller Prepregherstellung im Tränkverfahren und anschließender Konsolidierung im Autoklavprozeß wird eine sehr homogene Widerstandsverteilung reproduzierbar erreicht.

Die mechanischen Kennwerte (quasistatisch) des rußgefüllten Prepregsystems sind mindestens so gut wie die des konventionellen Prepregsystems. Die Festigkeit des rußgefüllten Systems ist besser als die des konventionellen. Dies paßt zu den Ergebnissen der Rißzähigkeitsuntersuchungen (DCB-Versuche) in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts an glasfasergewebeverstärktem LY 556 / HY 932. Die K_{IC} - und G_{IC} -Werte zeigen einen ansteigenden Trend für rußgefüllte Systeme, wenn auch die Verbesserung aufgrund der starken Streuung nicht signifikant ist. Die Verbesserung läßt sich anhand von REM-Aufnahmen auf Rißverzweigung zurückführen. Die Zugabe von Titandioxid scheint die K_{IC} - und G_{IC} -Werte eher zu verringern, ähnlich wie beim reinen Harzsystem (ohne Glasfasern).

Mit Hilfe der leitfähigen Matrix konnte eine neue Methode der in-situ-Überwachung der interlaminaren Rißausbreitung gezeigt werden. Die Rißlänge läßt sich über einen linearen Zusammenhang mit dem Widerstand der DCB-Probe korrelieren und kann so sehr einfach berechnet werden.

6.4.3 RTM-System

Es wurde gezeigt, daß die Erfahrungen mit der Entwicklung des elektrisch leitfähigen Prepregsystems auf andere Harzsysteme (Vinylesterharze) und Fertigungsverfahren (Resin Transfer Moulding) übertragbar sind. Es konnte ein elektrisch leitfähiger GFK mit rußgefülltem DERA-KANE 411-C50 als Matrix in einem einfachen RTM-Verfahren hergestellt werden. Die elektrischen Eigenschaften wurden mit einem sehr geringen Matrixrußgehalt von unter 1 *gew%* erreicht, so daß die mechanischen Eigenschaften auf hohem Niveau erhalten bleiben. Die hergestellten Proben besitzen elektrische Eigenschaften, deren Anisotropie hauptsächlich von der Harzfließrichtung abhängt. Die Verteilung des Oberflächenwiderstandes zeigt eine Ausfilterung der Rußpartikel, da der Widerstand bei größerer Entfernung vom Harzeinlaß sehr stark ansteigt, so daß zu empfehlen ist, die Fließlänge auf etwa 250 *mm* zu begrenzen. Eine Verlängerung des maximalen Fließweges sollte über eine Optimierung des Dispergierprozesses möglich sein.

7

Fazit der Arbeit

Die elektrische Leitfähigkeit gefüllter Polymere hängt vom Perkolationsverhalten des Füllstoffs in der Matrix ab. Die Untersuchungen zum Perkolationsverhalten haben gezeigt, daß zusätzlich zu den Epoxidharzen auch die Vinylesterharze sehr gut geeignet sind, mit Kohlenstoff-Nanopartikeln in sehr geringen Füllgraden ($0,25 \text{ gew}\%$) eine elektrische Leitfähigkeit zu erreichen. Diese Entdeckung kann zur Entwicklung neuer Materialien genutzt werden.

In Vinylesterharzen wurde – im Gegensatz zu Epoxidharzen – keine Aufladung der Kohlenstoff-Nanopartikel festgestellt. Trotzdem gelang es, die Perkolationsmit einem elektrischen Feld zu beeinflussen und auf diese Weise den notwendigen Rußfüllgrad für elektrische Leitfähigkeit nochmals auf $0,1 \text{ gew}\%$ zu senken. Die beobachtete Netzwerkbildung wird durch eine Polarisation der Nanopartikel durch das angelegte Feld erklärt, wie sie in elektrorheologischen Flüssigkeiten genutzt wird. Das ist bei der Betrachtung des Perkolationsverhaltens von Ruß in Polymeren ein neuer Aspekt. Mit der Beeinflussung der Perkolations durch ein elektrisches Feld sind die Eigenschaften in einem größeren Bereich einstellbar. Neben einer Minimierung des notwendigen Rußgehaltes oder der Einstellung verschiedener Leitfähigkeiten bei konstantem Rußgehalt sind auch gezielt anisotrope und inhomogene Leitfähigkeiten zu realisieren.

Anhand des kommerziellen Epoxidharzsystems LY/HY 5052 wurden die Einflüsse der Fertigungsschritte und -parameter auf die resultierenden elektrischen Eigenschaften umfassend aufgeklärt. Bei optimierten Fertigungsparametern wird eine elektrische Leitfähigkeit mit einem Rußgehalt von $0,5 \text{ gew}\%$ erreicht. In Verbindung mit einer Glasfaserge-webeverstärkung kann dieses System für eine zuverlässige Reparatur elektrisch leitfähiger

GFK-Strukturbauteile verwendet werden. Dafür ist ein Matrixrußfüllgrad von 1,1 *gew%* notwendig. Die Reproduzierbarkeit und Homogenität der elektrischen Eigenschaften des leitfähigen EP-Systems und daraus hergestellten GFK ist ebenso wie deren Alterungsbeständigkeit deutlich besser als bei den bisher verwendeten Antistatklackierungen. Zudem sind die Prozeßparameter bei Herstellung und Reparatur einfacher zu steuern als bei einer Lackierung.

Aufbauend auf den Erkenntnissen wurde ein mit Kohlenstoff-Nanopartikeln gefülltes, elektrisch leitfähiges Prepregsystem auf der Basis einer bereits im Einsatz befindlichen Materialkombination (Epoxidharzmatrix EP 114, Glasfasergewebe US-Style 7781) entwickelt. Der Matrixfüllgrad mit einem Hochleitfähigkeitsruß beträgt 1,3 *gew%*. Es gelang, die Herstellung an die bestehende industrielle Fertigung anzupassen und eine gleichbleibende Qualität sicherzustellen. Die elektrischen Eigenschaften des Materials sind hervorragend und denen einer Antistatklackierung weit überlegen. Die mechanischen Eigenschaften entsprechen mindestens denen der bisher eingesetzten konventionellen Prepregsysteme. In Verbindung mit dem Reparatursystem steht damit ein Konzept zur Verfügung, Strukturbauteile aus elektrisch leitfähigem GFK mit Hilfe bekannter Verfahrensschritte herzustellen und zu reparieren, ohne auf die kostenintensiven sowie technisch und logistisch aufwendigen Antistatklackierungen zurückgreifen zu müssen. Die Bauteildimensionierung braucht wegen unveränderter mechanischer Kennwerte nicht geändert zu werden. Industriell hergestellte und getestete Bauteile¹ bestätigen die hervorragenden elektrischen und mechanischen Eigenschaften und deren Reproduzierbarkeit.

Mit Hilfe der leitfähigen Matrix ist es möglich, eine sehr genaue in-situ-Überwachung der interlaminaeren Rißausbreitung durchzuführen. Es wurde gezeigt, daß ein linearer Zusammenhang zwischen der Rißlänge und dem gemessenen elektrischen Widerstand einer DCB-Probe besteht. Die Genauigkeit dieser Methode ist sehr hoch, weil die Rißlänge sich direkt über die Matrix, durch die der Riß interlaminar wächst, auf den Widerstand auswirkt. Rißüberbrückende Fasern wirken sich beim leitfähigen GFK – im Gegensatz zu CFK – nicht fehlerhaft auf die Korrelation aus.

Um das mögliche Anwendungsfeld elektrisch leitfähiger GFK zu erweitern, wurden die erarbeiteten Erkenntnisse auf ein anderes Herstellungsverfahren übertragen. Es wurde ein elektrisch leitfähiges RTM-System mit Vinylesterharzmatrix entwickelt. Der Matrixrußgehalt kann zwischen 0,5 *gew%* und 1,0 *gew%* gewählt und so dem jeweiligen Bedarf an elektrischer Leitfähigkeit und Verarbeitbarkeit angepaßt werden. Die elektrischen Eigen-

¹Endnase eines Flugzeug-Seitenleitwerkes, siehe Abbildung 1.1

schaften sind reproduzierbar und im Bereich nicht zu großer Matrixfließwege homogen. Die Materialherstellung ist im Technikumsmaßstab durchgeführt worden. Die Einflüsse der verschiedenen Fertigungsparameter sind soweit bekannt, daß eine Anpassung an die Herstellung von Bauteilen keine größeren Schwierigkeiten bereiten sollte. Das RTM-System hat neben der elektrischen Leitfähigkeit sehr gute FST-Eigenschaften und es besitzt eine besonders hohe chemische Stabilität. Mögliche Anwendungsgebiete liegen also besonders in den Bereichen Verkehrssysteme (Waggons, Busse) und Chemieanlagen (Rohrleitungen, Behälter) für Bauteile, bei denen keine Funkenentladungen auftreten dürfen. Aufgrund des modernen Fertigungsverfahrens ist das entwickelte RTM -System relativ kostengünstig.

Insgesamt stehen mit den Ergebnissen dieser Arbeit ausgereifte Konzepte für die Herstellung und Reparatur elektrisch leitfähiger GFK zur Verfügung. Die neuen Materialien bieten mit Hilfe der dargestellten Ergebnisse durch Variation der Parameter für viele Anwendungsgebiete sehr gute Alternativen zu bisherigen Lösungen. Entwicklungspotential liegt z. B. in der Verknüpfung von verbesserten elektrischen Eigenschaften mit verbesserten mechanischen Eigenschaften. Dafür könnten die 1991 von Iijima [113] entdeckten Carbon-Nanotubes als neue Klasse von Kohlenstoff-Nanopartikeln eine Möglichkeit bieten. Die Verwendung dieser Partikel als Füllstoff für Polymere verspricht aufgrund ihres Aspektverhältnisses noch geringere Perkolationsschwellen und eine wirksame mechanische Verstärkung bei geringen Füllgraden. Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Ergebnisse und Zusammenhänge können bei auftretenden Verarbeitungsfragen einen wertvollen Beitrag zur Nutzung dieses vielversprechenden Materials leisten.

Literaturverzeichnis

- [1] M.M. Schwartz. *Composite Materials Handbook*. McGraw-Hill, Inc., 2. edition, 1992. ISBN 0-07-055819-1.
- [2] W. und I. Rieck. *Grundlagen der Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*. Verlag Dr. Max Gehlen, 1985. Gehlenbuch 706.
- [3] G.E. Schulze. *Metallphysik*. Springer-Verlag, 2. edition, 1974. ISBN 3-211-81113-3.
- [4] G. Ondracek. *Werkstoffkunde*. expert-Verlag, 4. edition, 1994. ISBN 3-8169-1169-2.
- [5] Spezifikation der EADS Airbus GmbH.
- [6] R.G. Gilg. Ruß für leitfähige Kunststoffe. Schriftenreihe Pigmente 69, Degussa-Hüls AG, September 1989.
- [7] R. Schüler. *Entwicklung polymerer Verbundwerkstoffe mit elektrischer Leitfähigkeit*. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg (Germany), Dezember 1994.
- [8] E. Brandau. *Duroplastwerkstoffe*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993. ISBN 3-527-28575-X.
- [9] A. Franck and K. Biederbick. *Kunststoff-Kompodium*. Vogel Buchverlag, Würzburg, 3. edition, 1990.
- [10] G.W. Becker and D. Braun. *Duroplaste*, volume 10 of *Kunststoff-Handbuch*. Carl Hanser Verlag, 2. edition, 1988.
- [11] W. Hellerich, G. Harsch, and S. Haenle. *Werkstoff-Führer Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag, München · Wien, 5. edition, 1989. ISBN 3-446-15631-3.

- [12] E. Forster and K. Lederer. *Polymere Werkstoffe, Technologie 2*, volume III of *Kunststoffe (Studiensonderausgabe)*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- [13] Theodor Vanck GmbH. *Der Einsatz von GFK-Werkstoffen in der chemischen Industrie und in der Kraftwerkstechnik*, 1997.
- [14] Datenblatt Printex XE2, Degussa-Hüls.
- [15] Datenblatt MT-500HD, Tayca Corporation.
- [16] G. Kühner. Was ist Ruß? Informationsschrift der Degussa-Hüls AG, Frankfurt a. M. Mai 1996.
- [17] H. Domininghaus. *Füll- und Verstärkungsstoffe sowie andere Zusatzstoffe*, volume 10 (Duroplaste) of *Kunststoff-Handbuch*, chapter 2, pages 157–194. Carl Hanser Verlag, 2. edition, 1988.
- [18] H. Ferch. Pigmentruße für leitfähige Beschichtungen, April 1989.
- [19] H. Domininghaus. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. VDI-Verlag, 4. edition, 1992. ISBN 3-18-401186-0.
- [20] W.A. Ledger. *Paints*, chapter 9, pages 198–222. The Royal Society of Chemistry, 1995. ISBN 0-85404-501-5.
- [21] K. Hashimoto, A. Fujishima, and T. Watanabe. Photocatalytic titanium dioxide coatings which provide self-cleaning, antifogging, sterilizing or deodorizing properties. In R. Roy, editor, *Innovations in Materials Conference*, Washington D.C., July 1998. (Innovations in Real Materials Award).
- [22] Autorengemeinschaft. *Fachwissen Bekleidung*. Verlag Europa-Lehrmittel, 3. edition, 1993. ISBN 3-8085-6203-X.
- [23] M. Matthes. *Textil-Fachwörterbuch*. Fachverlag Schiele & Schön GmbH, 4. edition, 1985. ISBN 3-7949-0431-1.
- [24] G.I. Harris. Phenol-Aralkyl and Related Polymers. In G. Pritchard, editor, *Developments in Reinforced Plastics*, chapter 4, pages 87–120. Applied Science Publishers Ltd., London, 1980.

- [25] A.P. Mouritz, K.H. Leong, and I. Herszberg. A review of the effect of stitching on the in-plane mechanical properties of fibre-reinforced polymer composites. *Composites Part A*, 28A(12):979–991, 1997.
- [26] K. Schulte. Aufbau und eigenschaften der verbundwerkstoffe. Vorlesungsskript, TU Hamburg-Harburg, 1993.
- [27] K. Schulte. Faserverbundwerkstoffe mit Polymermatrix – Aufbau und mechanische Eigenschaften. Forschungsbericht DLR-FB 92-28, Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt, Köln, Mai 1991.
- [28] L.A. Carlsson and R.B. Pipes. *Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe*. Teubner-Studienbücher: Werkstoffe. Teubner Verlag, 1989. ISBN 3-519-03250-3.
- [29] R & G Faserverbundwerkstoffe GmbH. *Handbuch Faserverbundwerkstoffe*, 2001.
- [30] Keithley Instruments, Inc. *Low Level Measurements*, 5. edition, 1998.
- [31] H. Wittich. *Bruchmechanische Charakterisierung kontinuierlich faserverstärkter thermoplastischer Verbundwerkstoffe unter besonderer Berücksichtigung ihrer Verarbeitung durch die Wickeltechnik*. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, Januar 1993.
- [32] G. Menges. *Werkstoffkunde Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag, 3. edition, 1990. ISBN 3-446-15612-7.
- [33] D. Stauffer and A. Ahony. *Introduction to Percolation Theory*. Taylor & Francis, Washington D.C., 1992.
- [34] B. Fiedler. *Mikromechanische Betrachtung der Lasteinleitung und Lastübertragung in faserverstärkten Polymeren*. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 1998.
- [35] H.-J. Schmidt. Current and future regulations, design goals and industry standards. In *Technology-Seminar: Advanced fuselage design with respect to fatigue and damage tolerance*, January 2001.
- [36] F. Lux. Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and isolating materials. *Journal of Materials Science*, 28:285–301, 1993.

- [37] S. Kirkpatrick. Percolation and Conduction. *Reviews of Modern Physics*, 45(4):574–588, October 1973.
- [38] B. Jachym. Conduction in Carbon Black-Doped Polymers. In E. K. Sichel, editor, *Carbon Black-Polymer Composites*, chapter 4, pages 103 – 134. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1982.
- [39] G. Obieglo and U. Herrmann. Beeinflussung der Leitfähigkeit von Epoxidharzen mit Hilfe spezieller leitfähiger Rußtypen. *Kunststoffe*, 74(2):97–98, 1984.
- [40] M. Sumita and S. Asai. Characterisation of Dispersion and Percolation of Electrically Particles Filled Polymers. In *Anais Do 2 ° Congresso Brasileiro de Polimeros*, pages 561–568, São Paulo, October 1993.
- [41] B. Wessling. Electrical Conductivity in Heterogenous Polymer Systems. V (1): Further experimental evidence for a phase transition at the critical volume concentration. *Polymer Engineering and Science*, 31(16):1200–1206, 1991.
- [42] A. Dani and A.A. Ogale. Electrical percolation behavior of short-fiber composites: experimental characterization and modeling. *Composites Science and Technology*, 56(8):911–920, 1996.
- [43] Y. Chekanov et al. Electrical properties of epoxy resin filled with carbon fibers. *Journal of Materials Science*, 34:5589–5592, 1999.
- [44] Y. Zweifel et al. A microscopic investigation of conducting filled polymers. *Journal of Materials Science*, 33:1715–1721, 1998.
- [45] E.K. Sichel, J.I. Gittleman, and P. Sheng. Tunneling conduction in carbon-polymer composites. In E.K. Sichel, editor, *Carbon Black-Polymer Composites*, chapter 2, pages 51–77. Marcel Dekker, Inc., 1982. ISBN 0-8247-1673-6.
- [46] I. Balberg. Comprehensive picture of the electrical transport phenomena in carbon black-polymer composites. In J.B. Donnet, editor, *Third International Conference On Carbon Black*, pages 157–159, Mulhouse (F), October 2000.
- [47] V. Bouda and J. Rajman. Carbon-black network creation: Experiments, theory and modelling. In *Development of Materials Science in Research and Education*, pages 30–34. Slovak Academic Press, Bratislava, 1997.

- [48] D.H. Everett. *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*. Steinkopff Verlag, 1992. ISBN 3-7985-0871-2.
- [49] R. Schüler, J. Petermann, K. Schulte, and H.-P. Wentzel. Agglomeration and electrical percolation behaviour of carbon black dispersed in epoxy resin. *Journal of Appl. Polymer Science*, 63:1741–1746, 1997.
- [50] G.R. Zeichner and W.R. Schowalter. Use of Trajectory Analysis to Study Stability of Colloidal Dispersions in Flow Fields. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 23(3):243–254, May 1977.
- [51] T. Prasse, L. Flandin, K. Schulte, and W. Bauhofer. In Situ Observation of Electric Field Induced Agglomeration of Carbon Black in Epoxy Resin. *Applied Physics Letters*, 72(22):1–3, June 1998.
- [52] J.R. Harbour, M.J. Walzak, and R.P. Veregin. Determination of the origin of the narrow ESR signal in carbon black filled polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 138(2):380–387, September 1990.
- [53] T. Prasse. Hochspannungselektrodensysteme auf der basis rußgefüllter epoxidharze / polyurethane. Machbarkeitsstudie, Technische Universität Hamburg-Harburg, Januar 1999.
- [54] F.M. Fowkes. General discussion. *Discussions of the Faraday Society*, 42:243–247, 1966. ISSN 0014-7664.
- [55] F.M. Fowkes, H. Jinnai, M.A. Mostafa, F.W. Anderson, and R.J. Moore. Mechanisms of electric charging of particles in nonaqueous liquids. In M. Hair and M.D. Croucher, editors, *Colloids and Surfaces in Reprographic Technology*, chapter 15, pages 307–324. American Chemical Society, Washington D.C., 1982.
- [56] M.-K. Schwarz, T. Prasse, K. Schulte, and W. Bauhofer. Electrical properties of carbon black filled epoxy resin with different hardeners and resultant electric field induced agglomeration. In J.B. Donnet, editor, *Third International Conference On Carbon Black*, pages 147–150, Mulhouse (F), October 2000.
- [57] G. Menges. *Werkstoffkunde der Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag, 1. edition, 1979. ISBN 3-446-12396-2.

- [58] R. Bode. Pigmentruße für kunststoffe. *Kautschuk+ Gummi, Kunststoffe*, 36(8):660–676, 1983.
- [59] A.C. Moloney and H.H. Kausch. Direct observations of fracture mechanisms in epoxide resins. *Journal of Materials Science Letters*, 4(3):289–292, March 1985.
- [60] B. Geisler and F.N. Kelly. Rubbery and rigid particle toughening of epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 54(2):177–189, October 1994.
- [61] H.-G. Elias. *Makromoleküle*, volume 2 (Technologie). Hüthig und Wepf Verlag, 5. edition, 1992. ISBN 3-85739-102-2.
- [62] A.C. Moloney, H.H. Kausch, and H.R. Stieger. The fracture of particulate-filled epoxide resins: Part 1. *Journal of Materials Science*, 18(1):208–216, January 1983.
- [63] Fiberdur-Vanck GmbH. Navicon rohrsysteme. Internet: fiberdur-vanck.de, 2001.
- [64] C. Schallert. Elektrisch-dynamische widerstandsmessungen an rußgefüllten duroplasten. Studienarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, 1994.
- [65] V.K. Srivastava and B. Harris. Effect of Particles on Interlaminar Crack Growth in Crossplied Carbon Fibre/Epoxy Laminates. *Journal of Materials Science*, 29:548–553, 1994.
- [66] V.K. Srivastava and P.Ĵ. Hogg. Damage Performance of Particles Filled Quasi-Isotropic Glass-Fibre Reinforced Polyester Resin Composites. *Journal of Materials Science*, 33:1119–1128, 1998.
- [67] L. Flandin, T. Prasse, R. Schüler, K. Schulte, and J.-Y. Cavaille. Anomalous percolation transition in carbon black epoxy composite materials. *Physical Review B*, 59(22):14349–14355, June 1999.
- [68] R. Nitzsche. ζ -Potentialmessung und Partikelgrößenbestimmung mit dem Zetasizer. Messungen bei Malvern Instruments, 2001.
- [69] L. Flandin. *Etude expérimentale et modélisation microstructurale de l'évolution des propriétés électriques d'un matériau composite en cours de déformation*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, February 1998.

- [70] M. Kupke, T. Prasse, and M. Schwarz. Perkolation in rußgefüllten Harzsystemen. Unveröffentlichte Meßergebnisse, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2000.
- [71] F. Prinzhausen. Technische optik. In *Kraftfahrtechnisches Handbuch*, chapter Physik, pages 96–101. VDI-Verlag, 19. edition, 1984. ISBN 3-18-418005-0.
- [72] T.A. Ezquerro, F. Kremer, and G. Wegner. AC electrical properties of insulator-conductor composites. In A. Priou, editor, *Dielectric properties of heterogeneous materials*, chapter 7, pages 273–299. Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1992. ISBN 0-444-01646-5.
- [73] P. Louis and A.M. Gokhale. Computer simulation of spatial arrangement and connectivity of particles in three dimensional microstructure. application to model electrical conductivity of polymer matrix composite. *Acta Materialica*, 44(4):1519–1528, 1996.
- [74] T. Kolodzie. Entwicklung eines elektrisch leitfähigen vinylesterharzes. Diplomarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, Oktober 1999.
- [75] J. Sandler. Development of a dispersion process for catalytically-grown carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. Studienarbeit, University of Cambridge and Technische Universität Hamburg-Harburg, October 1998.
- [76] B.L. Papke, M.A. Ratner, and D.F. Shriver. Conformation and ion-transport models for the structure and ionic conductivity in complexes of polyethers with alkali metal salts. *Journal of the Electrochemical Society*, 129(8):1694–1701, August 1982.
- [77] H. Ba, X. Peng, Y. Qi, D. Chen, and F. Wang. Study on epoxy network solid electrolytes. *Makromol. Chem.*, 191:2529–2536, 1990.
- [78] H. Tada, K. Fujino, and H. Kawahara. Ion conductivity of poly(ethylene oxide)-based polyurethane networks containing alkali metal salts. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 25:3015–3025, 1990.
- [79] M.A. Ratner. Aspects of the theoretical treatment of polymer solid electrolytes: Transport theory and models. In J.R. Callum and C.A. Vincent, editors, *Polymer Electrolyte Reviews -*, chapter 7, pages 173–236. Elsevier Applied Science, 1987. ISBN 1-85166-071-2.

- [80] G.M. Barrow. *Physikalische Chemie*. Bohmann-Verlag, 6. edition, 1984. ISBN 3-528-53806-6.
- [81] H.R. Bungay. Explanation of zeta potential. Internet: www.esb.ucp.pt/bungah/coag/zetapot.htm, 2000.
- [82] L. Slusarski, M. Zaborski, and J.B. Donnet. Interactions of carbon black with components of elastomer systems. In J.B. Donnet, editor, *Third International Conference On Carbon Black*, pages 217–218, Mulhouse (F), October 2000.
- [83] H. Daniel. *Physik: Elektrodynamik - Relativistische Physik*, volume 2 of *Physik*. Walter de Gruyter, 1. edition, 1997. ISBN 3-11-010232-3.
- [84] E.M. Purcell. *Elektrizität und Magnetismus*, volume 2 of *Berkeley Physik Kurs*. Friedrich Vieweg & Sohn, 4. edition, 1989. ISBN 3-528-38352-6.
- [85] D.J. Klingenberg. Particle Polarization and Nonlinear Effects in Electrorheological Suspensions. *Materials Research Society Bulletin*, pages 30–34, August 1998.
- [86] H.J. Paus. *Physik*. Carl Hanser Verlag, 1. edition, 1995. ISBN 3-446-17371-4.
- [87] L.C. Davis. Polarization forces and conductivity effects in electrorheological fluids. *Journal of Applied Physics*, 72(4):1334–1340, August 1992.
- [88] Jürgen Leimann. Wäßrige Pigmentrußdispersionen, Oktober 1993.
- [89] P. Soegianto. Influence of processing parameters on the electrical properties of carbon black filled glass fiber epoxy system. Master's thesis, Technische Universität Hamburg-Harburg, January 2000.
- [90] Autorengemeinschaft. *Fachlexikon ABC Physik*, volume 1. R. Lenk, Verlag Harri Deutsch, 2. edition, 1989. ISBN 3-8171-1047-2.
- [91] Unveröffentlichte Messungen der EADS Airbus GmbH.
- [92] R.J. Young. *Introduction to Polymers*. Chapman and Hall, London, 1987.
- [93] G.W. Ehrenstein. *Polymerwerkstoffe*. Carl Hanser Verlag, 1. edition, 1978. ISBN 3-446-12478-0.

- [94] S. Wolff and M.-J. Wang. Carbon Black Reinforcement of Elastomers. In J.B. Donnet, R.C. Bansal, and M.-J. Wang, editors, *Carbon Black*, chapter 9, pages 289–355. Marcel Dekker, Inc., 1993. ISBN 0-8247-8975-X.
- [95] W. Niedermeier and J. Fröhlich. Filler-filler and filler-polymer interaction: Influence on dynamic properties of rubber vulcanisates. In J.B. Donnet, editor, *Third International Conference On Carbon Black*, pages 219–222, Mulhouse (F), October 2000.
- [96] Y. de Puydt, L. Pellicoli, and B. Turpin. Filler network stability on mechanical aging. In J.B. Donnet, editor, *Third International Conference On Carbon Black*, pages 111–115, Mulhouse (F), October 2000.
- [97] EADS Airbus GmbH. *Prüfvorschrift Oberflächenwiderstand QSA 74-T-FE 24-00*.
- [98] R. Schüler. Elektrisch leitende polymere matrixsysteme. Unveröffentlichter Zwischenbericht, 1995.
- [99] M. Kupke, K. Schulte, and H.-P. Wentzel. Electrically conductive glassfibre reinforced epoxy resin. In I. Crivelli-Visconti, editor, *European Conference of Composite Materials (ECCM-8) Vol. 1*, pages 429–436, Naples (I), June 1998.
- [100] M. Kupke, H.-P. Wentzel, and K. Schulte. Electrically conductive glass fibre reinforced epoxy resin. *Materials Research Innovations*, 2(3):164–169, November 1998.
- [101] Unveröffentlichte meßergebnisse der EADS airbus GmbH, 1999.
- [102] D. Hull and T.W. Clyne. *An introduction in composite materials*. Cambridge University Press, 2. edition, 1996. ISBN 0-521-38190-8.
- [103] M.R. Pigott. *Load bearing fibre composites*. Pergamon Press, 1980. ISBN 0-08-024230-8.
- [104] F.L. Matthews and R.D. Rawlings. *Composite Materials: Engineering and Science*. Chapman & Hall, 1. edition, 1994. ISBN 0-412-55960-9.
- [105] M. Kupke. Einfluß der Faser/Matrix-Haftung und Anrißart auf die interlaminare Reißzähigkeit von Polymermatrixverbunden. Diplomarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, Dezember 1996.

- [106] M. Kupke, H. Wittich, and K. Schulte. Ergebnisse eines Ringversuchs zum Einfluß der Faser/Matrix-Haftung auf die interlaminare Reißfähigkeit von Glasfasergewebe-laminaten. In K. Friedrich, editor, *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, pages 887–892. DGM Informationsgesellschaft, September 1997. ISBN 3-88355-250-X.
- [107] K. Schulte and Ch. Baron. Load and Failure Analysis of CFRP Laminates by Means of Electrical Resistivity Measurements. *Composites Science and Technology*, 36(1):63–76, 1989.
- [108] K. Schulte. The use of carbon fibres as structural sensors. In *European Seminar on Smart Structures*, Paris, December 1991.
- [109] K.-H. Schwalbe. *Bruchmechanik metallischer Werkstoffe*. Carl Hanser Verlag, 1980. ISBN 3-446-12983-9.
- [110] K. Yuse, C. Bathias, D. Lang, and L. Reithler. Smart NDT for delamination monitoring in CFRP. In *Workshop on: Electrical Properties of Composite Materials*, Hamburg, Germany, December 1997.
- [111] P. Davies and M.L. Benzeggagh. Interlaminar Mode-I Fracture Testing. In K. Friedrich, editor, *Application of fracture mechanics to composite materials*, chapter 3, pages 81–112. Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1989. ISBN xxx.
- [112] R.G. Gilg. Ruß für leitfähige kunststoffe. In H.J. Mair and S. Roth, editors, *Elektrisch leitende Kunststoffe*, chapter 2, pages 21–38. Carl Hanser Verlag, 1989. ISBN 3-446-15607-0.
- [113] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.

LEBENS LAUF

- Persönliche Daten : Michael Kupke
geb. am 26. März 1967 in Berlin-Spandau
- Aug. 1973 - Juni 1986 : Grundschule und Gymnasium in Hamburg
Abschluß: Abitur
- Juli 1986 - Juli 1987 : Wehrdienst
- Aug. 1987 - Juli 1989 : Ausbildung zum Kfz-Mechaniker
Abschluß: Gesellenbrief
- Okt. 1989 - Dez. 1996 : Studium
Maschinenbau (Schwerpunkt: Werkstofftechnik)
Technische Universität Hamburg-Harburg
Abschluß: Diplom-Ingenieur
- Jan. 1997 - März 2001 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Arbeitsbereich Kunststoffe und Verbundwerkstoffe
Technische Universität Hamburg-Harburg
Mitglied des Sonderforschungsbereiches 371
„Mikromechanik mehrphasiger Werkstoffe“ der DFG
- seit April 2001 : Mitarbeiter im Entwicklungsbereich
EADS Airbus GmbH

