



# 1 Einleitung

Die Natur lehrt uns am Beispiel von hierarchisch strukturierten Verbundwerkstoffen, unter anderem Perlmutter, Knochen oder Zahnschmelz, dass trotz Verwendung von Materialien mit mechanisch ungünstigen Eigenschaften wie Hydroxylapatit oder Calcit, im Verbund bemerkenswerte Kombinationen von mechanischen Eigenschaften erreicht werden können. Die Synergie der Eigenschaften wird der geometrischen Anordnung von kleinsten Bauelementen aus harten anorganischen Teilchen und einer umgebenden weichen organischen Phase zu größeren anisotropen Strukturelementen auf unterschiedlichen Längenskalen zugeschrieben. Hohe Härten und Steifigkeiten werden durch einen hohen Anteil anorganischer Phase ermöglicht, die, zum Beispiel im Perlmutter, bis zu 95 Vol.-% betragen kann.

Mit fortschreitenden Erkenntnissen zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in diesen Hartgeweben wuchs in den letzten Jahrzehnten das Interesse, die natürlichen Vorbilder hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus auf unterschiedlichen Längenskalen in synthetischen Kompositen nachzuahmen, um unter Verwendung technischer Materialien das Potential des Bauprinzips für technische Anwendungen zu ergründen. Trotz vielversprechender Entwicklungen beruht der überwiegende Teil Perlmutter-inspirierter Verbundwerkstoffe auf nicht-hierarchischen Ansätzen durch Dünnschichten. Die Synthese eines dichten, anisotropen und hochgefüllten Verbundwerkstoffs in einem technisch relevanten Prozess mit einer hierarchischen Struktur stellt hingegen bis heute eine Herausforderung dar.

Mit einem Ansatz zur sukzessiven Herstellung der hierarchischen Ebenen, beginnend bei den kleinsten submikrometergroßen Bausteinen bis zur makroskopischen Längenskala, wird in dieser Arbeit ein Prozess untersucht, der die Synthese eines dichten, anisotropen und hochgefüllten hierarchischen Verbundwerkstoffs ermöglicht.

Bereits die unterste Hierarchieebene beeinflusst und limitiert im hierarchischen Material mechanische Eigenschaften wie Steifigkeit, Festigkeit, Härte und Duktilität maßgeblich. Um hohe Keramikgehalte zu erreichen wird daher zur Synthese der ersten Hierarchieebene ein Prozess untersucht, der auf einer direkten Beschichtung sphärischer anorganischer Bausteine mit einem Polymer in einer radikalischen Emulsionspolymerisation sowie Warmpressen der beschichteten Partikel beruht. Die Untersuchung des Einflusses von Keramikgehalt und den mechanischen Eigenschaften des Matrixpolymers auf die mechanischen Eigenschaften der nicht-hierarchischen partikulär-hochgefüllten Verbundwerkstoffe bildet einen Schwerpunkt in dieser Arbeit.



Durch erneute Polymerbeschichtung agglomerierter polymerbeschichteter Bausteine in einer Strahlschicht und gerichtetem Wärmepressen werden anisotrope Verbundwerkstoffe mit zwei Hierarchieebenen hergestellt. Der Prozess wird hinsichtlich der resultierenden Mikrostruktur, und im Vergleich mit den Eigenschaften des nicht-hierarchischen Materials, beleuchtet.

Um zudem das Potential für mögliche multifunktionale Anwendungen zu ergründen, werden nicht-hierarchische, hochgefüllte Verbundwerkstoffe mit ferroelektrischen anorganischen Partikeln hinsichtlich ihrer dielektrischen Eigenschaften untersucht.

Die Ergebnisse zu hochgefüllten Keramik-Polymer-Verbundwerkstoffen wurden bereits in Teilen unter dem Titel 'Novel ceramic-polymer composites synthesized by compaction of polymer-encapsulated  $\text{TiO}_2$ -nanoparticles' in der Fachzeitschrift *Composite Science and Technology* [1] publiziert. Sie werden mit Genehmigung des Verlags 'Elsevier' wiedergegeben. Die Ergebnisse zu dielektrischen Eigenschaften hochgefüllter Keramik-Polymer-Komposite wurden in weiten Teilen im *Journal of Materials Chemistry C* unter dem Titel 'Dielectric behaviour and conductivity of high-filled  $\text{BaTiO}_3$ -PMMA composites and the facile route of emulsion polymerization in synthesizing the same' [2] veröffentlicht und werden mit Genehmigung des Verlags 'The Royal Society of Chemistry' wiedergegeben. Die Ergebnisse zu hierarchischen Materialien wurden bereits teilweise in der Fachzeitschrift *Scientific Reports* mit dem Titel 'A novel method for a multi-level hierarchical composite with brick-and-mortar structure' [3] publiziert und werden mit Genehmigung der 'Nature Publishing Group' wiedergegeben.

Teile der Arbeit entstanden unter Mitwirkung der Studenten Lukas Lührs [4], Mark Heckert [5] ( $\text{TiO}_2$ -PMMA-Silber-Komposite) und Alexander Lüllau [6] ( $\text{TiO}_2$ -PVAc-Komposite) im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten sowie Sebastian Behr [7] ( $\text{BaTiO}_3$ -PMMA-Komposite) und Philipp Remmecke [8] (Stabilisierung von  $\text{TiO}_2$  mit SDS) im Rahmen von Studienarbeiten. Die Präparation der FIB-Lamelle wurde freundlicherweise von Dr. Katja Tsyrlin und Carl Zeiss zur Verfügung gestellt. Neutronenbeugungsexperimente wurden von Dr. Peter Staron durchgeführt. Die Granulation in der Strahlschicht erfolgte gemeinsam mit Dipl.-Phys. Michael Wolff.



## 2 Grundlagen zu Keramik-Polymer-Verbundwerkstoffen

### 2.1 Klassifikation und allgemeine Charakteristika von Verbundwerkstoffen

Ein *Verbundwerkstoff* oder *Komposit* ist ein aus mindestens zwei unterschiedlichen Phasen bestehendes Material, mit dem eine Verbesserung der Eigenschaften gegenüber den Konstituenten angestrebt wird. Handelt es sich um eine diskontinuierliche Phase, die in einer kontinuierlichen verteilt ist, so werden diese als *Verstärkungsphase* oder *Füller* (diskontinuierliche Phase) und *Matrix* (kontinuierliche Phase) bezeichnet. Die Eigenschaften des Verbundwerkstoffs resultieren dann aus drei Faktoren: 1. den Eigenschaften der Ausgangsmaterialien, 2. der Geometrie der Verstärkungsphase, beinhaltend Größe, Verteilung, Form und Gehalt sowie 3. den Interaktionen bzw. Grenzflächeneigenschaften [9,10].

Entsprechend der Geometrie der Verstärkungsphase lassen sich diese Verbundwerkstoffe klassifizieren [11,12]. In *Faserverbundwerkstoffen* oder faserartigen-Verbundwerkstoffen wird die Verstärkungsphase von eindimensionalen *Fasern* gebildet, die entweder als Langfasern (kontinuierlich) oder Kurzfasern (diskontinuierlich) eingesetzt werden können. Zweidimensionale Schichtstrukturen bestehen aus *Plättchen* bzw. laminaren Phasen. Eindimensionale Füller bilden *partikelverstärkte Komposite*. Entsprechend des Matrixmaterials kann eine weitere Einteilung der Verbundwerkstoffe in *Metallmatrix-*, *Keramikmatrix-* und *Polymermatrix-*Komposite erfolgen [9].

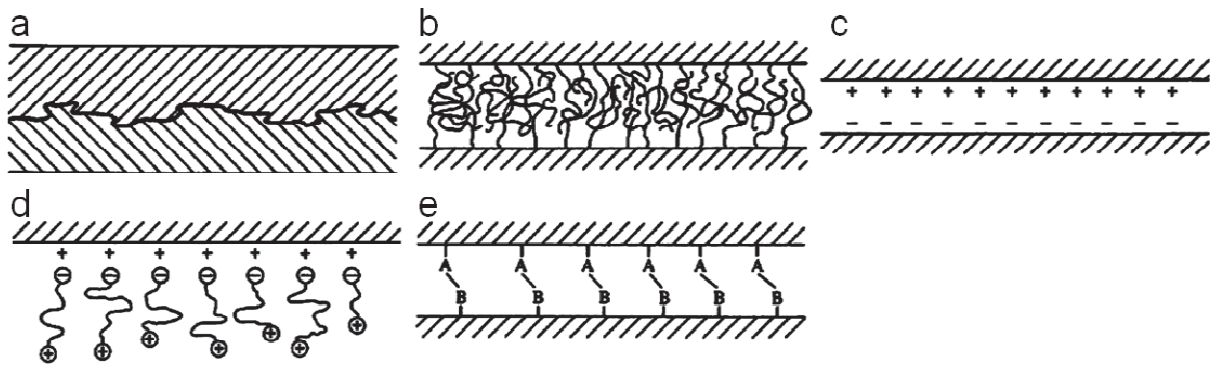
*Nanokomposite* sind solche Verbundwerkstoffe, deren Verstärkungsphase (Faser, Plättchen, Partikel) in mindestens einer Dimension eine Ausdehnung  $< 100$  nm besitzt [13].

### 2.2 Interaktionen an Grenzflächen in Verbundwerkstoffen

In Verbundwerkstoffen existieren zwischen den Konstituenten stets Grenzflächen [14]. Die Art und Stärke der Interaktionen zwischen den Phasen an der Grenzfläche wirkt sich auf die mechanischen Eigenschaften des Komposits aus [15]. Adhäsion zwischen zwei Oberflächen kann grundsätzlich durch fünf Mechanismen erfolgen [14,16] (Abbildung 2.1):



1. Mechanisches Verhaken: Formschlüssiger Kontakt zweier Phasen kann bei guter Benetzbarkeit erfolgen und zur Verhakung führen. Bei geringer Benetzbarkeit kann der Kontakt durch Lufteinschlüsse an Unebenheiten unvollständig sein.
2. Van der Waals-Wechselwirkungen: Die Adhäsion durch Dispersionskräfte ist generell gering, da aufgrund der mindestens atomaren Rauheit nur vereinzelte punktuelle Kontakte zwischen zwei Oberflächen vorhanden sind.
3. Interdiffusion: Bei Kontakt zweier Körper bestehend aus Makromolekülen kann es zur gegenseitigen Interdiffusion und Verschlaufung der Makromoleküle kommen.
4. Elektrostatische Anziehung: Wirkt bei gegensinnig geladenen Oberflächen.
5. Chemische Bindungen: Austausch intermolekularer kovalenter Bindungen resultiert in starker Adhäsion zwischen zwei Oberflächen. Sie erfordern reaktive Plätze an den Oberflächen oder deren Modifizierung mit chemisch reaktiven Molekülen.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen zwei festen Oberflächen. Mechanisches Verhaken (a), Interdiffusion (b), elektrostatische Anziehung zwischen zwei Oberflächen (c) bzw. Oberfläche und geladenem Molekül (d) und chemische Bindung (e) [14].

Da oxidische Oberflächen aufgrund ihrer koordinativ ungesättigten Oberflächenbindungen Polarität aufweisen (vgl. Kapitel 3.2), viele Polymere hingegen nicht oder nur gering polar sind, resultiert eine geringe Adhäsion. Um die Kompatibilität zwischen Füllpartikeln und der Polymermatrix in einem Verbundwerkstoff zu erhöhen, sind verschiedene Strategien möglich [17]. Im Bereich der Beschichtung von mineralischen Füllstoffen, z.B. Karbonaten, werden häufig organische Säuren, insbesondere Stearinsäure, angewandt, um die Prozessier- und Dispergierbarkeit zu verbessern [17,18]. Über Carboxylgruppen binden die organischen Säuren an die Partikeloberfläche, mit der Polymermatrix reagieren sie hingegen nicht. Diese Moleküle werden daher als monofunktionell bezeichnet [19]. Zudem ist die Kettenlänge der Moleküle für eine Verschlaufung mit der Polymermatrix unzureichend [17].

Bifunktionelle Moleküle können als Haftvermittler eine kovalente Anbindung zwischen Partikeln und Polymermatrix ermöglichen, insbesondere Organosilane, -titanate oder -zirkonate



[20]. Die am häufigsten industriell verwendeten Haftvermittler sind Silane mit der allgemeinen Formel  $R'Si(OR)_y$ ,  $y = 1$  bis 3. Mit ihren hydrolysierbaren Alkoxygruppen OR können sie unter Abspaltung eines Alkohols und Wassermoleküls über eine an der Partikeloberfläche lokalisierte Hydroxylgruppe kovalent anbinden. Entsprechend der Funktionalität von R' (z.B. mit Vinyl- oder Aminogruppen) ist eine kovalente Reaktion mit der Polymermatrix möglich [19]. Auch polymerische Additive können bei Vorhandensein von funktionellen Gruppen, z.B. von Carboxylgruppen in Polyacrylsäure bzw. durch Aufpfropfung (z.B. von Maleinsäureanhydrid) [21], eine Verankerung an der Partikeloberfläche ermöglichen. Bei ausreichender Länge der Polymerkette kann diese mit der Matrix über Interdiffusion verschlaufen [19].

Es wird generell angenommen, dass sich die Eigenschaften der Polymermatrix an der Grenzfläche zu Füllpartikel von denen im Bulk, etwa aufgrund veränderter chemischer Zusammensetzung, z.B. durch oberflächenmodifizierende Moleküle, veränderter Kettenmobilität oder -konformation, unterscheiden. Diese experimentell schwer nachweisbare Region veränderter Eigenschaften wird als *Interphase* bezeichnet. Wird die Partikelgröße sehr klein, hat dies bei großen Füllgehalten eine Vergrößerung des Volumens der Interphase zu Folge, da bei gleichem Füllgehalt das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Partikel steigt. Die Eigenschaften der kontinuierlichen Phase werden dann von den Interphaseneigenschaften dominiert [13,16,17].

## 2.3 Partikulär gefüllte Keramik-Polymer-Verbundwerkstoffe

### 2.3.1 Mechanische Eigenschaften von partikulär gefüllten Verbundwerkstoffen

#### E-Modul partikulär gefüllter Polymere

Der E-Modul von Polymermatrix-Verbundwerkstoffen mit partikulären keramischen Füllern ist in erster Linie von den E-Moduln der beteiligten Phasen sowie deren relativen Anteilen abhängig: mit zunehmendem Anteil der steifen Phase steigt der E-Modul [22–25]. Der Einfluss von Partikelgröße, Grenzflächenfestigkeit oder Agglomerationen ist hingegen gering oder wird, etwa für die Partikelgröße, erst ab wenigen Nanometern relevant [18,26–28]. Einen Grund für die beobachtete Zunahme des E-Moduls, bei geringer Partikelgröße, stellt die bei kleinen Partikeln und hohen Füllgehalten im Volumen bedeutend werdende steife Interphase dar [10]. Geringe Grenzflächenfestigkeiten spielen eine untergeordnete Rolle, da der E-Modul

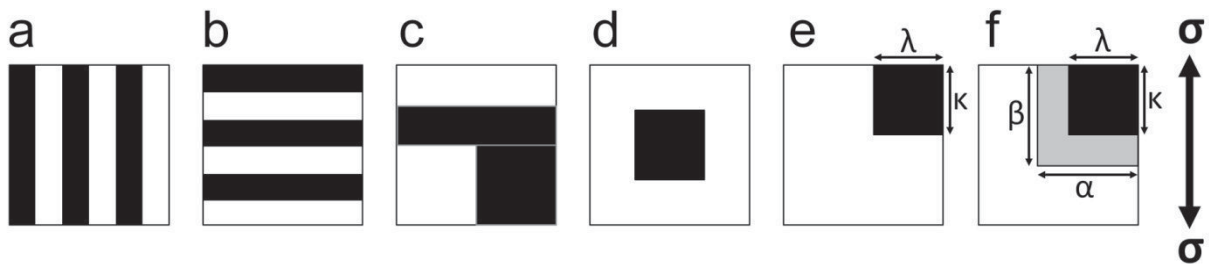


die Eigenschaften bei geringen Spannungen und Dehnungen wiedergibt, so dass Reibungskräfte zwischen den Phasen nicht überschritten werden [10,18,24,29].

Zur Beschreibung des E-Moduls partikulär gefüllter Komposite mit idealen Grenzflächen zwischen den Konstituenten wurde eine Vielzahl analytischer [25,27,30–36] Modelle entwickelt. Im einfachsten Fall geben die Modelle nach Voigt und Reuss eine Ober- bzw. Untergrenze (Gleichungen 2.1 bzw. 2.2) für den E-Modul  $E_{Komposit}$  eines Verbundwerkstoffs mit laminarer Anordnung zweier Konstituenten (z.B. Keramik, Polymer mit den E-Moduln  $E_K$ ,  $E_P$ ) und dem Volumenanteil  $\varphi_K$  der Keramik durch eine Parallel- (konstante Dehnung) bzw. Reihenanzordnung (konstante Spannung) an (Abbildung 2.2 a und b sowie Abbildung 2.3) [37].

$$E_{Komposit} = E_K \cdot \varphi_K + E_P \cdot (1 - \varphi_K) \quad (\text{Voigt}) \quad (2.1)$$

$$E_{Komposit} = \frac{E_K E_P}{E_K (1 - \varphi_K) + E_P \varphi_K} \quad (\text{Reuss}) \quad (2.2)$$



**Abbildung 2.2:** Modellvorstellungen für Zwei-Komponenten-Verbundwerkstoffe: parallel (a), in Reihe (b), nach Hirsch (c), nach Counto (d) sowie nach Takayanagi *et al.* (e) und Ji *et al.* (f). a - d wiedergegeben nach [25], e und f nach [31] und [32].

Mischformen aus Parallel- und Reihenanzordnung beschreiben nach Hirsch [30] die relativen Anteile des jeweiligen Grenzfalles mit einem empirischen Faktor  $x$  (Abbildung 2.2 c, Gleichung 2.3), wobei mit  $x = 1$  in Gleichung 2.3 eine reine parallel und  $x = 0$  eine reine Reihenanzordnung beschrieben werden [25], oder nach Takayanagi *et al.* [31] über ein rechteckiges Partikel gleichen Volumens  $\varphi_K$  wie das aller Partikel des entsprechenden partikulären Systems (Abbildung 2.2 e, Gleichung 2.4). Die geometrischen Abmessungen des Partikels sind definiert über  $\varphi_K = \kappa \lambda$ , mit  $\lambda = (2+3\varphi_K)/5$  und  $\kappa = 5\varphi_K/(2+3\varphi_K)$ . In einer Erweiterung des Takayanagi-Modells durch Ji *et al.* [32] wird eine die Partikel umgebende Interphase berücksichtigt (Abbildung 2.2 f, Gleichung 2.5 für sphärische Füllpartikel), mit  $w$ , der Dicke der Interphase,  $r$ , dem Partikelradius der Füllpartikel, und  $k$ , einem Parameter für die Erhöhung der Steifigkeit der Interphase an der Partikeloberfläche gegenüber dem Polymer im Bulk.

Das Counto-Modell [33], entwickelt für Zement-Systeme, betrachtet ein quadratisches Partikel in quadratischer Matrix (Abbildung 2.2 d, Gleichung 2.6).

$$E_{Komposit} = x(E_K \cdot \varphi_K + E_P \cdot (1 - \varphi_K)) + (1 - x) \frac{E_K E_P}{E_K (1 - \varphi_K) + E_P \varphi_K} \quad (\text{Hirsch}) \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{E_{Komposit}} = \frac{1 - \kappa}{E_P} + \frac{\kappa}{(1 - \lambda)E_P + \lambda E_K} \quad (\text{Takayanagi}) \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{E_{Komposit}} = \frac{1 - \sqrt{[(r+w)/r]^3 \varphi_K}}{E_P} + \frac{\sqrt{[(r+w)/r]^3 \varphi_K}}{\left(1 - \sqrt{[(r+w)/r]^3 \varphi_K}\right)E_P + \sqrt{[(r+w)/r]^3 \varphi_K} (k-1)E_P / \ln k} + \frac{\sqrt{\varphi_K}}{\left(1 - \sqrt{[(r+w)/r]^3 \varphi_K}\right)E_P + \left(\sqrt{[(r+w)/r]^3 \varphi_K} - \sqrt{\varphi_K}\right)(k-1)E_P / 2 + \sqrt{\varphi_K} E_K} \quad (\text{Ji}) \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{E_{Komposit}} = \frac{1 - \sqrt{\varphi_K}}{E_P} + \frac{1}{(1 - \sqrt{\varphi_K}) / \sqrt{\varphi_K} E_P + E_K} \quad (\text{Counto}) \quad (2.6)$$

Kerner [34] beschreibt den Kompressionsmodul  $K$  eines flüssigen Mediums mit suspendierten sphärischen Partikeln mit räumlich beliebiger Anordnung  $K_{Komposit}$  durch Mittelung der Spannungen und Dehnungen über den Belastungsquerschnitt (Gleichung 2.7).

$$K_{Komposit} = \sum \frac{K_i \cdot \varphi_i}{3K_i + 4G_P} \bigg/ \sum \frac{\varphi_i}{3K_i + 4G_P} \quad (\text{Kerner}) \quad (2.7)$$

Der Index  $i$  steht für Partikel bzw. Matrix,  $G_P$  für den Schermodul des Polymers [34].

In einer Abwandlung des Kerner-Modells durch Lewis und Nielsen [35] wird für den Schermodul  $G_{Komposit}$  des Komposits die maximale Packungsdichte  $\varphi_{PD}$  einer gegebenen Partikelgrößenverteilung mit sphärischen Partikeln berücksichtigt (Gleichung 2.8).

$$\frac{G_{Komposit}}{G_P} = \frac{1 + A B \varphi_K}{1 - B \psi \varphi_K} \quad (\text{Lewis}) \quad (2.8)$$

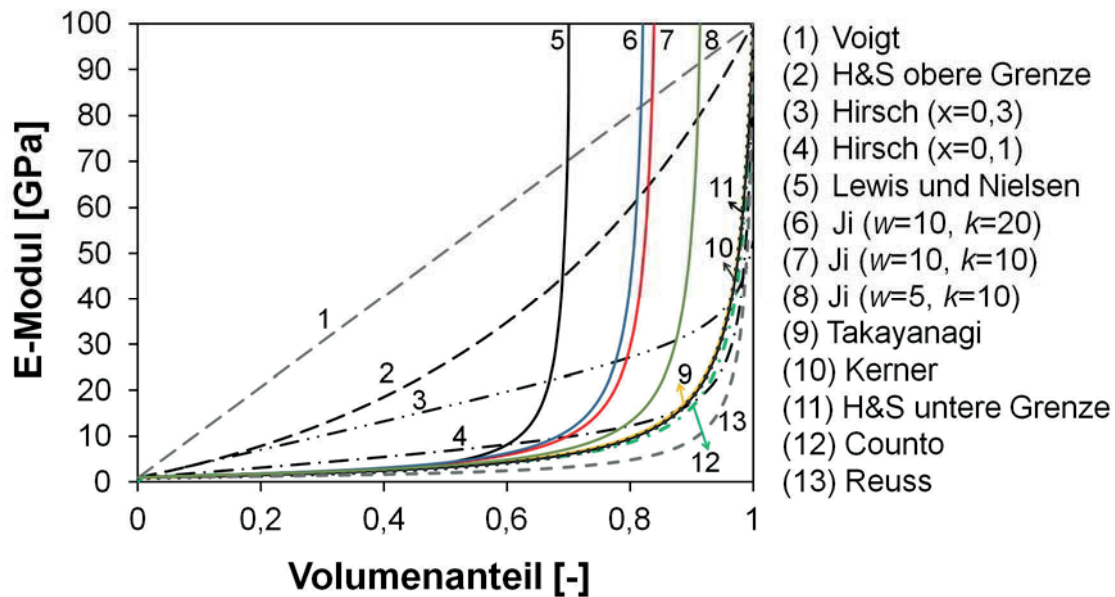
Darin ist  $\psi = 1 + ((1 - \varphi_{PD}) / (\varphi_{PD})^2) \varphi_K$ ,  $A = (7 - 5\nu_P) / (8 - 10\nu_P)$  mit der Poissonzahl  $\nu_P$  des Polymers und  $B = (G_K / G_P - 1) / (G_K / G_P + A)$  mit  $G_K$  und  $G_P$  den Schermoduln von Keramik bzw. Polymer.

Das Modell von Hashin und Shtrikman [36] liefert für den effektiven Kompressionsmodul von quasi-isotropen, quasi-homogenen Multiphasenmaterialien beliebiger Phasengeometrie eine untere ( $K_{Komposit}^{untere G}$ ) und eine obere Grenze ( $K_{Komposit}^{obere G}$ ) (Gleichungen 2.9 und 2.10). Die Breite der Grenzen ist abhängig vom Verhältnis der Kompressionsmoduln von Partikel ( $K_K$ ) und Matrix ( $K_P$ ) und ist für Verhältnisse von  $< 20:1$  für sinnvolle Vorhersagen geeignet [25]. Die Modelle der Gleichungen 2.1 - 2.10 sind in Abbildung 2.3 aufgetragen.



$$K_{\text{Komposit}}^{\text{untere } G} = K_P + \frac{\varphi_K}{\frac{1}{K_K - K_P} + \frac{3\varphi_P}{3K_P + 4G_P}} \quad (\text{Hashin untere Grenze}) \quad (2.9)$$

$$K_{\text{Komposit}}^{\text{obere } G} = K_K + \frac{\varphi_P}{\frac{1}{K_P - K_K} + \frac{3\varphi_K}{3K_K + 4G_K}} \quad (\text{Hashin obere Grenze}) \quad (2.10)$$



**Abbildung 2.3:** Auftragung der Modelle des E-Moduls aus Gleichungen 2.1 bis 2.10 als Funktion des Anteils der steifen Phase. Als E-Modul und Poissonzahl der weichen Phase wurden 1 GPa bzw. 0,35, der harten Phase 100 GPa bzw. 0,25 angenommen, als Poissonzahl für das Komposit wurde eine lineare Änderung der Poissonzahlen zwischen den Endwerten in Abhängigkeit des Volumenanteils der jeweiligen Phase angenommen, für das Modell nach Lewis und Nielsen eine maximale Packungsdichte von 0,7. Die Umrechnung von Scher- und Kompressionsmodul in E-Modul erfolgte mit der Poissonzahl  $\nu$  über die Zusammenhänge  $K = E/(3-6\nu)$  und  $G = E/(2 \cdot (1-\nu))$ .

Vergleiche mit experimentellen Daten offenbaren, dass die Modelle die resultierenden E-Moduln bei niedrigen Füllgehalten hinreichend gut vorherzusagen vermögen [28], bei höheren Gehalten von  $> 30$  Vol.-% aber oftmals versagen [24–26]. Eine umfangreiche Zusammenstellung weiterer Modelle erfolgt in Ahmed und Jones [25] und Fu *et al.* [27].

### Festigkeit partikulär gefüllter Polymere

Die Fließspannung und die Festigkeit realer partikulär gefüllter Komposite sind im Gegensatz zum E-Modul von einer ungleich größeren Anzahl an Einflussfaktoren und in stärkerem Maße von diesen abhängig. Dazu zählen neben dem Partikelgehalt auch die Partikelgröße, -verteilung und -geometrie bzw. die Sphärizität, Agglomerationen und die Porosität. Weitere wichtige Faktoren sind das Spannungs-Dehnungsverhalten des Polymers, unter anderem die Fließ-





spannung, Festigkeit und Bruchdehnung, das Vorhandensein von Dehnungsverfestigung sowie die Grenzflächeneigenschaften zwischen Partikel und Polymer [18,21,24,27,28,38,39].

Besteht eine feste, z.B. kovalente, Bindung zwischen den Konstituenten erfolgt Lastübertragung von der Polymermatrix auf die Partikel, was zu einer Erhöhung der Fließspannung und der Festigkeit mit zunehmendem Partikelgehalt führen kann [21,24,40–43]. Eine bei abnehmendem Partikelradius und guter Anbindung beobachtete Erhöhung der Festigkeit wird auf die vergrößerte Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix zurückgeführt [10,25,44]. Durch Agglomerate verursachte Spannungsspitzen stellen bei kleinen Partikeln bevorzugt die versagensauslösende Ursache dar [10,40]. Wird die Grenzflächenfestigkeit hingegen nur durch schwache physikalische Wechselwirkungen verursacht, kommt es bei Belastung zur Ablösung der Polymermatrix von den Partikeln, dem sog. *Debonding* [10,41,45,46]. Die Last wird dann annähernd vollständig von der Matrix getragen [47] und die Festigkeit sinkt mit zunehmendem Partikelgehalt [18,21,24–26,38,40].

Da Spannungskonzentrationen an großen Füllpartikeln gegenüber kleinen Partikeln erhöht sind [44,48], kommt es an großen Partikeln in der Regel eher zu *Debonding* und somit Versagen durch Koaleszenz von Poren zu kritischen Defekten [40].

In der Fachliteratur werden eine Vielzahl analytischer [25,27,40,47–49] und numerischer Modelle der finiten Elemente Methode (FEM) [21,24,29,44,50] zur Berechnung der Festigkeit von partikulär gefüllten Kompositen beschrieben. FEM-Modelle gehen von Spannungskonzentrationen an monomodalen sphärischen Partikeln aus [21,24,29,44,50] und sind zumeist bis 40 - 60 Vol.-% Füllgehalt anwendbar [21,24,29]. Für FEM-Modelle sei an dieser Stelle allerdings auf die Fachliteratur verwiesen [21,24,29,44,50].

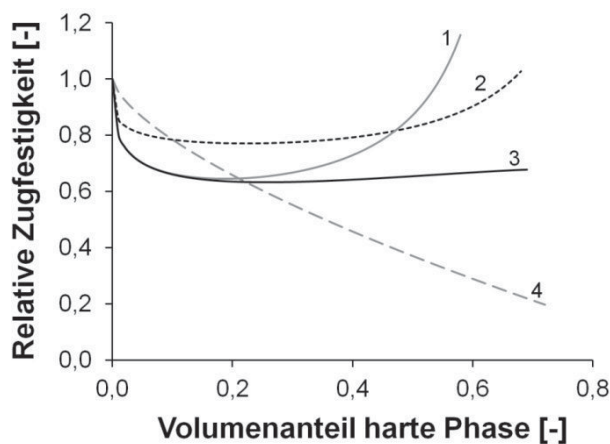
Bei geringer Grenzflächenfestigkeit ergeben die analytischen Modelle in grundsätzlicher Übereinstimmung eine Abnahme der Kompositfestigkeit mit zunehmendem Keramikgehalt gegenüber der Polymerfestigkeit [25,40,47–49]. Die qualitativ beschriebene stetige Festigkeitsabnahme ist dabei unabhängig davon, ob die Partikel in elastischer Matrix keine Last tragen [47,49] oder von einer Lastübertragung von Matrix auf Partikel aufgrund von Reibung und residualen thermischen Druckspannungen ausgegangen wird [48].

Im Falle guter Grenzflächenfestigkeit geht Nielsen [47] in einem analytischen Modell von regelmäßig in Reihe angeordneten kubischen Partikeln und Polymer aus. Unter Berücksichtigung der Bruchdehnung  $\varepsilon_P$  des reinen Polymers wird die Abnahme der Bruchdehnung  $\varepsilon_{Komposit}$  des Komposits durch die abnehmende absolute Polymerdehnung mit steigendem Keramikgehalt beschrieben (Gleichung 2.11).



$$\varepsilon_{Komposit} / \varepsilon_P = 1 - \varphi_K^{1/3} \quad (2.11)$$

Die Zugfestigkeit  $\sigma_{Komposit}$  des Komposits wird über die Hook'sche Beziehung für steife ideal linear-elastische Polymere mit  $\sigma_{Komposit} = E_{Komposit} \cdot \varepsilon_{Komposit}$  abgeleitet [47]. So kann die Kompositfestigkeit, abhängig vom Verlauf des E-Moduls, mit zunehmendem Keramikgehalt die Festigkeit des Matrixpolymers übersteigen (vgl. Abbildung 2.4). Nach Leidner und Woodhams [48] erfolgt bei hoher Grenzflächenfestigkeit vornehmlich eine Lastübertragung von der Matrix – durch Scher- oder Normalspannungen – auf die Partikel. Versagen tritt ein, wenn entweder die Grenzflächenfestigkeit oder die Scherfestigkeit des Polymers erreicht sind. Nach dem Modell steigt die Kompositfestigkeit, entsprechend der Grenzflächenfestigkeit, ab einem Mindestfüllgehalt linear mit dem Füllgehalt an und kann die Polymerfestigkeit überschreiten [48].



**Abbildung 2.4:** Theoretische Verläufe für die relative Zugfestigkeit  $\sigma_B(\text{gefüllt})/\sigma_B(\text{ungefüllt})$  für Partikel-gefüllte Polymere nach Nielsen [47]. 1. - 3. für perfekte Adhäsion zwischen Polymer und Füllpartikeln mit den E-Moduln der Modelle nach 1. Lewis und Nielsen, 2. Ji ( $w=10$ ,  $k=10$ ), 3. Kerner, wobei die Dehnung aus Gleichung 2.11 als ideal linear-elastisch angenommen wird, sowie 4. für den Fall keiner Adhäsion zwischen den Phasen (Last wird vollständig vom Polymer getragen). Mögliche Spannungskonzentrationen um die Partikel bleiben unberücksichtigt [47].

Aufgrund komplexer Abhängigkeiten der Grenzflächenmodifikation, der Partikelgeometrien, Agglomerationen oder der Matrixeigenschaften in realen Kompositen ist die Anwendbarkeit theoretischer Modelle zur Vorhersage von realen partikelgefüllten Systemen limitiert und sowohl analytische [40,47–49] als auch numerische Modelle [21,24,29,44,50] vermögen keine universelle Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Daten zu liefern [18,28,38,39,51]. Eine umfangreiche Aufführung weiterer Modelle erfolgt in Ahmed und Jones [25] sowie Fu *et al.* [27].

### Versagensmechanismen partikulär gefüllter Polymere

Wird ein duktils Polymer mit Partikeln gefüllt, ändert sich der Versagensmechanismus von duktil, bei geringen Füllgehalten, zu spröde, bei hohen Füllgehalten [28,39,51,52]. Dies lässt sich über die makroskopische Bruchdehnung nachvollziehen. Nielsen [47] sagt bei guter