

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN  
Lehrstuhl für Carbon Composites

# **Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Interphasen zwischen Epoxidharz und thermoplastischen Funktionsschichten für Faserverbundwerkstoffe**

**Philipp Bruckbauer**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktor-Ingenieurs**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Gunther Reinhart
Prüfer der Dissertation:	Prof. Dr.-Ing. Klaus Drechsler
	Prof. Dr. mont. Gerald Pinter

Die Dissertation wurde am 27.02.2018 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 25.07.2018 angenommen.



Technische Universität München  
Fakultät für Maschinenwesen  
Lehrstuhl für Carbon Composites  
Boltzmannstraße 15  
D-85748 Garching bei München

Tel.: + 49 (0) 89 / 289 - 15092  
Fax: + 49 (0) 89 / 289 - 15097  
Email: [info@lcc.mw.tum.de](mailto:info@lcc.mw.tum.de)  
Web: [www.lcc.mw.tum.de](http://www.lcc.mw.tum.de)



# Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen (einschließlich elektronischer Quellen) direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind ausnahmslos als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

.....

Ort, Datum

.....

Unterschrift



# Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Carbon Composites der Technischen Universität München und in Kooperation mit der Airbus Helicopters Deutschland GmbH.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. Klaus Drechsler, Leiter des Lehrstuhls für Carbon Composites, für die Betreuung der Arbeit, das mir entgegen gebrachte Vertrauen und seine wertvollen Hinweise sowie für die Erstellung des Erstgutachtens.

Herrn Professor Dr. mont. Gerald Pinter, Leiter des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben, danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens. Für den Vorsitz der Promotionskommission möchte ich Herrn Professor Dr.-Ing. Gunther Reinhart danken.

Zudem möchte ich mich insbesondere bei Dr.-Ing. Uwe Beier für die wertvollen Diskussionen und Anregungen sowie die umfangreiche Unterstützung auf fachlicher und persönlicher Ebene bedanken. Mein weiterer Dank gilt Dr.-Ing. Frank Weiland für die Unterstützung und enge Zusammenarbeit im Forschungsprojekt MAIfö.

Allen Kollegen am Lehrstuhl für Carbon Composites danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und außergewöhnlich positive Arbeitsatmosphäre. Darunter sind neben vielen anderen vor allem Dr. mont. Elisabeth Ladstätter, Dr.-Ing. Veronika Radlmaier, Dr.-Ing. Reinhold Meier, Dr.-Ing. Swen Zaremba, Andreas Kollmannsberger, Stefan Ehard, Helmut Dick und Alexander Schwingenschlögl zu nennen. Besonders möchte ich mich bei Dr.-Ing. Mathias Hartmann für die wertvollen Diskussionen und Anregungen bedanken. Zudem möchte ich mich bei allen Studenten bedanken, die sich für eine Studienarbeit bei mir entschieden haben.

Ganz besonders danken möchte ich außerdem meiner Frau Ines sowie meinen Töchtern Jana und Julina, die mich während der Dauer der Promotion immer aktiv unterstützt und aufgemuntert haben, obwohl sie auf einen Teil unserer gemeinsamen Freizeit verzichten mussten. Vielen Dank für eure Geduld und das Verständnis!

Des Weiteren danke ich meinen Eltern, die meine Ausbildung ermöglicht und mich stets auf vielfältige Weise unterstützt haben.

Für die Förderung danke ich weiterhin dem Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des MAI Carbon Clusters und dem Projekt MAIfö (Förderkennzeichen 03MAI08A).

Philipp Bruckbauer





# Abstract

Functional integration is an essential approach for weight and cost reduction of carbon fiber-reinforced composite structures. One innovative way is to incorporate functional surfaces on the basis of thermoplastic films by a solution mechanism during curing with the fiber-reinforced thermoset composite component. In particular, the boundary layer, the so-called interphase, between thermoplastic and thermosetting plastic is a key element. In order to use the potential of functional surfaces e.g. for joining applications, the relationships between the process parameters of the part production and the performance characteristics of gradual interphases must be identified.

This work is divided into the areas of interphase formation, analysis of the material structure, examination of the mechanical integrity of the interphase and an analysis of potential based on the example of functional surfaces for joining applications. The investigations were carried out on the interphase between high-performance materials from the aviation sector. Significant stages of interphase formation are the solution reaction and the phase separation. In solution experiments, central parameters for describing processing cycles were collected and the processes of phase separation in mixing zones with concentration gradients were described. Based on these findings, it is possible to set a defined process window for the production of optimized interphases.

Moreover, microscopic analyses of the structure in the interphase region were carried out and structural changes as a function of the curing cycle were described in detail. The structure and width of the interphase is dependent on the processing conditions and is affected by the fiber architecture of the composite material. It was shown how the process control could lead to very different reaction paths with different phase separation mechanisms and structures, which may arise therefrom. The damage behavior of gradual interphases was studied in order to be able to draw conclusions about the mechanical properties of the complex structure of the interphase. The experiments showed excellent mechanical properties of different combinations of materials as compared to laminates without thermoplastic films. Furthermore, it was shown that the compounds maintain good delamination resistance and shear strengths even under different physical and chemical ambient influences.

Beyond the fundamentals of materials science, the procedural and economic advantages of thermoplastic functional surfaces for joining applications could be presented.



# Kurzfassung

Die Funktionsintegration ist ein wesentlicher Ansatz zur Gewichts- und Kostenreduktion von Faserverbundstrukturen. Eine innovative Möglichkeit besteht darin, Funktionsoberflächen auf Basis von Thermoplastfolien über einen Lösungsmechanismus während der Aushärtung an das duroplastische Faserverbundbauteil anzubinden. Dabei ist vor allem die Anbindungsschicht, die sogenannte Interphase, zwischen Thermoplast und Duroplast ein Schlüsselement. Um die Potenziale von Funktionsoberflächen, z.B. zum Fügen von Bauteilen, nutzen zu können, müssen die Zusammenhänge zwischen den Herstellungsparametern des Bauteils und den Gebrauchseigenschaften von graduellen Interphasen identifiziert werden.

Die Arbeit gliedert sich in die Bereiche Interphasenentstehung, Analyse der Materialstruktur, Untersuchung der mechanischen Integrität von Interphasen und einer Potenzialanalyse am Beispiel von Funktionsoberflächen für Fügeanwendungen. Die Untersuchungen wurden anhand von Interphasen zwischen Hochleistungsmaterialien aus dem Luftfahrtbereich durchgeführt.

Wesentliche Bereiche der Interphasenentstehung sind die Lösungsreaktion und Phasenseparation. In Lösungsexperimenten wurden zentrale Parameter zur Beschreibung von Verarbeitungszyklen gewonnen und die Abläufe der Phasenseparation in Mischbereichen mit Konzentrationsgradienten beschrieben. Auf Basis dieser Erkenntnisse ist es möglich, ein definiertes Prozessfenster für die Herstellung von optimalen Interphasen festzulegen.

Darüber hinaus wurden mikroskopische Analysen des Gefüges im Interphasenbereich durchgeführt und strukturelle Veränderungen in Abhängigkeit des Härungszyklus im Detail beschrieben. Die Struktur und Breite der Interphasen ist von den Verarbeitungsbedingungen abhängig und wird zudem von der Faserarchitektur des Verbundwerkstoffs beeinflusst. Es wurde dargelegt, wie die Prozessführung zu stark unterschiedlichen Reaktionspfaden mit verschiedenen Phasenseparationsmechanismen führen kann und welche Strukturen daraus entstehen können.

Das Schädigungsverhalten in graduellen Interphasen wurde untersucht, um Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften im komplexen Gefüge der Interphase ziehen zu können. Die Experimente ergaben exzellente mechanische Eigenschaften der verschiedenen Materialkombinationen im Vergleich zu Laminaten ohne Thermoplastfolie. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen auch unter verschiedenen physikalischen und chemischen Umgebungseinflüssen gute Delaminationseigenschaften und Scherfestigkeiten beibehalten.

Über die materialwissenschaftlichen Grundlagen hinaus, konnten die prozesstechnischen und ökonomischen Vorteile der Nutzung von thermoplastischen Funktionsoberflächen für Fügeanwendungen dargestellt werden.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>xv</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xvii</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>xix</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>xxi</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xxix</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Ausgangssituation . . . . .	1
1.2 Thermoplastische Funktionsschichten für FVW . . . . .	2
1.3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit . . . . .	4
<b>2 Stand der Wissenschaft und Technik</b>	<b>9</b>
2.1 Technische Anwendungen von Thermoplast-Duroplast Kombinationen	9
2.1.1 Reinharzmodifikation . . . . .	9
2.1.2 Fügen von faserverstärkten Duroplasten mittels Thermoplast-	
folien . . . . .	12
2.1.3 Nutzung von Thermoplastfolien als Prozesshilfsmittel und	
Funktionsträger in Faserverbundwerkstoffen . . . . .	13
2.2 Einflussfaktoren auf die Mischbarkeit und auf die Struktur von Thermoplast-	
Duroplast Interphasen . . . . .	14
2.2.1 Thermodynamik . . . . .	15
2.2.2 Mechanismen der Phasenseparation . . . . .	18
2.2.3 Diffusion . . . . .	20
2.2.4 Polymerisationsgrad . . . . .	22
2.2.5 Interaktion der verschiedenen Einflussfaktoren . . . . .	26
2.3 Bruchmechanismen in Mehrphasensystemen . . . . .	29
2.3.1 Grundlagen der Bruchmechanik . . . . .	29
2.3.2 Energieabsorbierende Bruchmechanismen in Faserverbund-	
werkstoffen . . . . .	31
<b>3 Experimentelles Vorgehen</b>	<b>35</b>
3.1 Materialien . . . . .	35
3.2 Charakterisierungsmethoden . . . . .	36
3.2.1 Löslichkeitsversuche . . . . .	37
3.2.2 Mikroskopie . . . . .	38
3.2.3 Nanoindentation . . . . .	39

3.2.4	Zugscherprüfung . . . . .	41
3.2.5	Interlaminare Energiefreisetzungsrates im Mode I . . . . .	42
3.2.6	Interlaminare Energiefreisetzungsrates im Mode II . . . . .	44
3.3	Harzkinetikmodelle . . . . .	45
3.3.1	Harzkinetikmodell für das Prepregsystem . . . . .	47
3.3.2	Harzkinetikmodell für das Injektionsharzsystem . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Untersuchung des Lösungsvorgangs zwischen Thermoplasten und Du- roplasten</b>	<b>51</b>
4.1	Lösungstemperaturen . . . . .	52
4.2	Einfluss von Harz und Härter auf das Lösungsvermögen . . . . .	57
4.3	Einfluss der Harzvernetzung auf das Lösungsvermögen . . . . .	62
4.4	Einfluss des Härtungszyklus auf das Lösungsvermögen . . . . .	64
4.5	Einfluss der Phasenseparation auf das Lösungsvermögen . . . . .	68
4.6	Zusammenfassung . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Untersuchung der Interphasenmorphologie</b>	<b>73</b>
5.1	Qualitative Ausprägung der Interphase in den Modellsystemen . . .	73
5.2	Einflussfaktoren auf die Interphasenausprägung . . . . .	80
5.2.1	Einfluss der Heizrate auf die Ausprägung der Interphase . .	80
5.2.2	Einfluss der Härtetemperatur auf die Ausprägung der Inter- phase . . . . .	83
5.2.3	Einfluss der Faser-Matrix Interaktion auf die Ausprägung der Interphase . . . . .	85
5.3	Zusammenfassung . . . . .	87
<b>6</b>	<b>Untersuchung der mechanischen Integrität von graduellen Interphasen</b>	<b>89</b>
6.1	Delaminationsverhalten . . . . .	89
6.2	Verhalten unter Zugscherbeanspruchung . . . . .	100
6.3	Medien- und Temperaturbeständigkeit . . . . .	103
6.4	Qualitative Einflüsse des Härtungszyklus auf die mechanische Inte- grität der Interphase . . . . .	106
6.5	Zusammenfassung . . . . .	112
<b>7</b>	<b>Übertragung der Ergebnisse auf thermoplastische Funktionsschichten zum Fügen von FVW</b>	<b>115</b>
7.1	Fügeverfahren für Laminare mit thermoplastischen Oberflächen . .	115
7.2	Beispiele der Anwendung . . . . .	118
7.2.1	Befestigungselement . . . . .	118
7.2.2	Hubschrauberschalelement . . . . .	120
7.3	Qualitätssicherungsaspekte im industriellen Umfeld . . . . .	122

7.4 Fazit . . . . .	125
<b>8 Zusammenfassung</b>	<b>127</b>
<b>9 Ausblick</b>	<b>129</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>
<b>A Anhang</b>	<b>149</b>
<b>Veröffentlichungen</b>	<b>153</b>
<b>Betreute Studentischen Arbeiten</b>	<b>155</b>





# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
1,3-BAC	1,3-Bisaminomethylcyclohexan
3DCM	Diamino-3,3'-Dimethyldicyclohexylmethan
AFP	Automated Fiber Placement
BDMA	Benzyldimethylamin
BPACY	Bisphenol A Dicyanat
bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
CFK	carbonfaserverstärkter Kunststoff
CF	Carbonfaser
CFTPK	carbonfaserverstärkter thermoplastischer Kunststoff
d.h.	das heißt
DCB	Double Cantilever Beam
DCM	Dichlormethan
DDM	4,4-Diaminodiphenylmethan
DDS	4,4'-Diaminodiphenylsulfon
DETDA	Diethyltoluenediamin
DGEBA	Diglycidylether von Bisphenol A
DGEBF	Diglycidylether von Bisphenol F
DGEPPPO	Diglycidyl Ether von Poly(Propylen Oxid)
DGR	Diglycidyl Ether von Resorcin
Dicy	Dicyandiamid
DSC	Dynamic Scanning Calorimetry
EDA	Ethylenediamin
ENF	End Notched Flexure
EP	Epoxidharz
F-CPI	Barrier Film Combined Prepreg and Infusion
FIDJ	Film Interdiffusion Joining
FVW	Faserverbundwerkstoff
LCM	Liquid Composite Molding
LCST	Lower Critical Solution Temperature
LEBM	Liner-elastische Bruchmechanik
LM	Lösungsmittel
MA	Methacrylatharz
MBDA	4,4- Methylenebis-(2,6-Diethylanilin)
MBIMA	4,4-Methylenebis-(2-Isopropyl-6-Methylanilin)
MCDEA	4,4-Methylenebis(3-Chloro-2,6-Diethylanilin)

MD	Machine Direction
MDA	4,4'-Methyldianilin
MSA	Maleinsäureanhydrid
MTHPA	Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid
NCF	Non-Crimp Fabric
NDT	Non Destructive Testing
NG	Nucleation and Growth
NMA	Nadic Methylanhydrid
NRC	Non Recurring Costs
PA	Phthalsäureanhydrid
PACM-20	Bis(p-Aminocyclohexyl)-Methan
PEI	Polyetherimid
PES	Polyethersulfon
PF	Phenol
PGE	Phenyl Glycidylether
PGEPF	Polyglycidylether von Phenol Formaldehyd Novalac
PHA	Phenacrylat
PIP	Piperidin
REM	Raster Elektronen Mikroskop
RT	Raumtemperatur
RTM	Resin Transfer Molding
SD	Spinoldal Decomposition
SLS	Single Lap Shear
TD	Transverse Direction
TEPA	Tetraethylenepentamin
TETA	Triethylenetetramin
TGAP	Triglycidyl p-Aminophenol
TGDDM	Tetraglycidyl-4,4'-Diaminodiphenylmethan
TGMDA	Tetraglycidylmethyldianilin
TP	Thermoplast
UCST	Upper Critical Solution Temperature
UP	ungesättigte Polyester
VAP	Vacuum Assisted Process
VE	Vinylester
z.B.	zum Beispiel

# Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
$\alpha$	%	Aushärtegrad
$\alpha_c$	%	kritischer Aushärtegrad
$\alpha_{gel}$	%	Gelpunkt
$A$	$J$	Rissenergie
$A_{c,i}$	$s^{-1}$	kinetische Geschwindigkeitskonstante i
$A_{d,i}$	$s^{-1}$	diffusive Geschwindigkeitskonstante i
$A_i$	$mm^2$	Fläche der Phase i
$A_j$		Präexponentieller Faktor j
$A_{\text{Rechteck}}$	$mm^2$	Fläche des Untersuchungsgebiets
$A_x$		Präexponentieller Faktor
$a$	$mm$	Risslänge
$a_0$	$mm$	initiale Risslänge
$a_{f,i}$		linearer Expansionskoeffizient für das freie Volumen
$b$	$mm$	Breite
$b_i$		Materialkonstante
$C$		Diffusionskonstante
$c$	$\frac{g}{cm^3}$	Konzentration
$D$	$\frac{cm^2}{s}$	Diffusionskoeffizient
$d$	$mm$	Traversenweg
$D_0$	$\frac{cm^2}{s}$	maximaler Diffusionskoeffizient
$E$	$MPa$	Elastizitätsmodul
$E_i$	$\frac{kJ}{mol}$	Aktivierungsenergie i
$E_{c,i}$	$\frac{kJ}{mol}$	kinetische Aktivierungsenergie i
$E_{d,i}$	$\frac{kJ}{mol}$	diffusive Aktivierungsenergie i
$E_A$	$\frac{kJ}{mol}$	Aktivierungsenergie
$E_a$		Aktivierungsenergie für Diffusion
$\eta$	$Pa \cdot s$	Viskosität
$F$	$N$	kritische Kraft zur Risseinleitung, Bruchkraft
$f_d$		Diffusionsfaktor
$f_i$		freies Volumen
$f_{g,i}$		freies Volumen bei $T_g$
$G$	$\frac{J}{m^2}$	Energiefreisetzungsrate
$G_{Ic}$	$\frac{J}{m^2}$	kritische Energiefreisetzungsrate im Mode I
$G_{IIc}$	$\frac{J}{m^2}$	kritische Energiefreisetzungsrate im Mode II
$G_c$	$\frac{J}{m^2}$	kritische Energiefreisetzungsrate
$G_m$	$J$	Gibbs 'sche Energie

$h$	$mm$	Dicke
$H_m$	$J$	Mischungsenthalpie
$H_R$	$J$	freigesetzte Reaktionswärme während der Härtung
$K_I$		Spannungsintensitätsfaktor in Mode I
$K_{Ic}$		kritischer Spannungsintensitätsfaktor in Mode I
$K$		Spannungsintensitätsfaktor
$k$		Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_B$	$1,380 * 10^{-23} \frac{J}{K}$	Boltzmannkonstante
$k_i$		Reaktionskonstante i
$k_{c,i}$		kinetische Reaktionskonstante i
$k_{d,i}$		diffusive Reaktionskonstante i
$k_{e,i}$		Reaktionskonstante i
$L$	$mm$	Länge
$l$	$mm$	Stützweite
$m_i, n_i$		Reaktionsordnungen
$\mu$	$J$	chemisches Potenzial
$P$	$Pa$	Druck
$\phi_i$	%	Anteil der Phase i
$\phi_j$	%	Anteil der Phase j
$\phi_{TP}$	%	Thermoplastanteil
$R$	$8,314 \frac{J}{Kmol}$	universelle Gaskonstante
$r_H$		hydrodynamischer Radius
$\sigma$	$MPa$	Schubspannung
$S_k$	$J$	Konformationsentropie
$S_m$	$J$	Mischungsentropie
$T$	$K$	Absolute Temperatur
$T_c$	$^{\circ}C$	Temperatur
$T_{cure}$	$^{\circ}C$	isotherme Reaktionstemperatur
$T_g$	$^{\circ}C$	Glasübergangstemperatur
$T_h$	$^{\circ}C$	Härtungstemperatur
$t$	$s$	Reaktionszeit
$t_h$	$s$	Härtungszeit
$V$	$m^3$	Volumen
$W$		Anzahl an Anordnungsmöglichkeiten des Systems
$w$	$mm$	Länge der Überlappung

# Abbildungsverzeichnis

1-1	Verfahren der Funktionsintegration in Faserverbundstrukturen durch thermoplastische Oberflächen. . . . .	2
1-2	Folienfunktionen eingeteilt nach Funktionsklassen (hellblau) und Ausprägungen (weiß). . . . .	3
1-3	Struktur der Arbeit. . . . .	7
2-1	Aufbau eines Phasendiagramms einer binären Mischung nach [1]. . .	16
2-2	Mechanismen der Phasenseparation nach [1] und [2]. . . . .	19
2-3	Phasendiagramm mit Morphologie der separierten Phasen. . . . .	20
2-4	Polymerkonzentration in der Lösungsgrenzschicht in Anlehnung an [3]. P: Polymer, a) Infiltration Layer b) Solid Swollen Layer c) Gel Layer d) Liquid Layer LM: Lösungsmittel, TP: Thermoplast . . . .	21
2-5	Epoxidgruppe. . . . .	23
2-6	Polyadditionsreaktion zwischen EP-Harz und einem Diamin als Härter (in Anlehnung an [4]). . . . .	23
2-7	Härtung von Epoxidharzen (in Anlehnung an [5]). . . . .	24
2-8	Verschiebung der Mischungslücke mit steigendem Vernetzungsgrad für einen Thermoplast modifizierten Duroplasten mit oberer kritischer Mischungstemperatur (links) und mit unterer kritischer Mischungstemperatur (rechts) nach [6]. . . . .	26
2-9	Interaktion der verschiedenen Einflussfaktoren auf die Materialstruktur einer Polymermischung. . . . .	27
2-10	Reaktionspfade mit Phasenseparation während isothermer Härtung [7]. . . . .	28
2-11	Modell der Morphologieentwicklung während der Härtung eines Thermoplast/Duroplast Blends [7]. a) nur NG, b) NG gefolgt von SD: dispergierte thermoplastreiche Phase, c) NG gefolgt von SD: bicontinuierliche Phasen, d) NG gefolgt von SD: dispergierte duroplastreiche Phase e) SD. . . . .	29
2-12	Schematische Darstellung des Crack Pinning Mechanismus nach [5].	32
2-13	Schematische Darstellung von Zähigkeitsmechanismen in modifizierten Epoxidharzen in Anlehnung an [8] und [9]. 1) Partikelbrückenbildung, 2) Rissfadablenkung, 3) Mikrorissbildung, 4) Scherbänder, 5) Pseudorisse. . . . .	33
3-1	Prinzipskizze des Versuchsaufbaus der Lösungsversuche. 1 Mikroskop, 2 Kamera, 3 Computer, 4 Heiztisch, 5 Steuergerät für Heiztisch	38
3-2	Vermessung des Folienstreifens zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Lösungsreaktion. . . . .	38

3-3	Schematische Darstellung der Bestimmung von Phasenanteilen am Beispiel einer graduellen Thermoplast-Duroplast Interphase. . . . .	39
3-4	Prinzipskizze des Nanoindentationsversuchs. . . . .	40
3-5	Abmessungen SLS-Prüfkörper. $b=25$ mm, $h=2$ mm, $w=12,5$ mm, $L=238$ mm. . . . .	41
3-6	Abmessungen DCB-Probekörper. $a_0=25$ mm, $b=25$ mm, $h=3$ mm, $L=250$ mm. . . . .	43
3-7	Abmessungen DCB-Probekörper. $b=25$ mm, $c=40$ mm, $h=3$ mm; $L > 110$ mm . . . . .	45
3-8	Aushärtogradverlauf des unmodifizierten Injektionsharzsystems und des modifizierten Infusionsharzsystems mit 30 % PES Anteil. . . . .	50
4-1	Schematische Darstellung der Einflussfaktoren auf das Lösungsvermögen zwischen Duroplast und Thermoplast. . . . .	52
4-2	Lösungstemperaturen . . . . .	53
4-3	Veränderung der gelösten PEI- und PES-Folienbreite im Injektionsharzsystem bei 110 °C, 120 °C, 130 °C und 140 °C. . . . .	54
4-4	Löslichkeit von PEI während der Heizrampe mit 8K/min bei verschiedenen Kontaktzeiten bei RT zwischen Injektionsharzsystem und Folie. . . . .	55
4-5	Löslichkeit von PES während der Heizrampe mit 8K/min bei verschiedenen Kontaktzeiten bei RT zwischen Injektionsharzsystem und Folie. . . . .	56
4-6	Löslichkeit von PEI während der Heizrampe mit 8K/min bei verschiedenen Kontaktzeiten bei RT zwischen Prepregharzsystem und Folie. . . . .	57
4-7	Löslichkeit von PES während der Heizrampe mit 8K/min bei verschiedenen Kontaktzeiten bei RT zwischen Prepregharzsystem und Folie. . . . .	57
4-8	Löslichkeit von PEI in den Einzelkomponenten bei 130 °C in Harz, Härter und dem Injektionsharzsystem. . . . .	58
4-9	Löslichkeit von PES in den Einzelkomponenten bei 130 °C in Harz, Härter und dem Injektionsharzsystem. . . . .	59
4-10	Löslichkeit von PEI in den Einzelkomponenten des Injektionsharzsystems bei Heizraten von 2 K/min und 8 K/min . . . . .	60
4-11	Löslichkeit von PES in den Einzelkomponenten des Injektionsharzsystems bei Heizraten von 2 K/min und 8 K/min . . . . .	60
4-12	Lösungsgeschwindigkeit von PEI in den Einzelkomponenten des Injektionsharzsystems bei 130 °C. . . . .	62

4-13	Lösungsgeschwindigkeit von PES in den Einzelkomponenten des Injektionsharzsystems bei 130 °C. . . . .	63
4-14	Löslichkeit von PEI im Injektionsharz bei verschiedenen Heizraten. . . . .	64
4-15	Löseraten von PEI im Injektionsharz bei Heizraten von 0,5 K/min bis 2 K/min (links) und von 5 K/min bis 20 K/min (rechts). . . . .	65
4-16	Löslichkeit von PEI im Injektionsharz bei verschiedenen Härtungstemperaturen. . . . .	67
4-17	Lösungsvorgang von PEI im Infusionsharzsystem. (a) ungelöste Folie, (b) Lösungsbeginn, (c) einphasige Mischung (d) Beginn der Phasenseparation (e) Interphase . . . . .	69
4-18	Aushärtegrad am Phasenseparationspunkt. . . . .	69
4-19	Ziel der Löslichkeitsuntersuchungen . . . . .	71
5-1	Aufnahmen der Interphase zwischen PEI und dem Injektionsharzsystem. . . . .	74
5-2	Aufnahmen der Interphase zwischen PES und dem Injektionsharzsystem. . . . .	75
5-3	Aufnahmen der Interphase zwischen PEI und dem Prepregharzsystem. . . . .	76
5-4	Aufnahmen der Interphase zwischen PES und dem Prepregharzsystem. links: Schliffbild, rechts: REM Aufnahme. . . . .	77
5-5	Höhenprofil der Interphase zwischen PEI und Injektionsharzsystem nach dem Ätzen mit DCM. . . . .	78
5-6	Normalisierter Modulverlauf über die Interphase von Injektionsharzsystem und PEI. . . . .	79
5-7	Normalisierter Modulverlauf über die Interphase von Injektionsharzsystem und PES. . . . .	79
5-8	Interphasenbreite bei unterschiedlichen Heizraten. . . . .	81
5-9	Aufnahme der Interphase zwischen Injektionsharz (oben) und PEI (unten). Der PEI Anteil wurde herausgeätzt. . . . .	81
5-10	Interphasenausschnitt zwischen dem Injektionsharzsystem und PEI bei 0,5 K/min (links) und 20 K/min (rechts). . . . .	82
5-11	Interphasenbreite bei unterschiedlichen Temperaturen. . . . .	83
5-12	Aushärtegradverlauf bei Zyklen mit 160 °C, 180 °C und 200 °C Härtungstemperatur. . . . .	84
5-13	Morphologie der nodulären Struktur bei Härtetemperaturen von 160 °C (links), 180 °C (mittig) und 200 °C (rechts). . . . .	84
5-14	Ausbreitung der Interphase zwischen Injektionsharz und PEI in Kohlenstofffasergelegen in Bereichen unterschiedlicher Packungsdichte. . . . .	86

5-15	Ausbreitung der Interphase zwischen Injektionsharz und PES in Kohlenstofffasergelegen in Bereichen unterschiedlicher Packungsdichte. . . . .	86
5-16	Ausbreitung der Interphase zwischen Injektionsharz und PEI in Kohlenstofffasergelegen bei unterschiedlichen Heizraten. a) Zyklus mit 0,5 K/min, b) Zyklus mit 2,6 K/min. . . . .	86
5-17	Interphasenmodell für PEI und dem Injektionsharzsystem (links) und für PES und dem Injektionsharzsystem (rechts). . . . .	88
5-18	Interphasenmodell für PEI und dem Prepregharzsystem (links) und für PES und dem Prepregharzsystem (rechts). . . . .	88
6-1	Gegenüberstellung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates im Mode I von Laminaten aus kohlenstofffaserverstärktem Injektionsharz (RTM6) und aus Prepreg (M18/1). . . . .	90
6-2	Repräsentative REM-Aufnahme von Bruchflächen der Referenzprüfkörper RTM6-CF-NCF (links) und M18/1-CF-UD (rechts). . . . .	91
6-3	Repräsentative REM-Aufnahmen der Bruchflächen von RTM6-CF-PEI (obere Reihe) und M18/1-CF-PEI (untere Reihe). . . . .	92
6-4	Repräsentative REM-Aufnahmen der Bruchflächen von RTM6-CF-PES (obere Reihe) und M18/1-CF-PES (untere Reihe). . . . .	92
6-5	Repräsentative Schliffproben von Rissverläufen in $G_{Ic}$ -Tests; links: RTM6-CF-PEI, rechts: RTM6-CF-PES. . . . .	93
6-6	Repräsentative Schliffproben von Rissverläufen in Prüfkörpern auf Basis des Injektionsharzsystems mit PEI- und PES-Folie. . . . .	93
6-7	Gegenüberstellung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates im Mode II von Laminaten aus kohlenstofffaserverstärktem Injektionsharzsystem (RTM6) und Prepreg (M18/1). *) Es handelt sich hier um eine rein phänomenologische Beschreibung und keine Kennwertäußerung. Die LEBM ist hier nicht mehr gültig. . . . .	94
6-8	Repräsentative REM-Aufnahmen der Bruchflächen nach Belastung im Mode II. a) Injektionsharzsystem-PEI, b) Injektionsharzsystem-PES, c) Detail Injektionsharzsystem-PES, d) Prepreg-PEI, e) Prepreg-PES, f) Detail Prepreg-PES. . . . .	95
6-9	Risseinleitung in DCB Prüfkörpern. a) Injektionsharzsystem-PEI, b) Injektionsharzsystem-PES, c) Prepreg-PEI, d) Prepreg-PES. . . . .	96
6-10	Schematische Darstellung der Versagensbereiche und Rissverläufe in Prüfkörpern mit PEI- und PES-Folie. . . . .	98



6-11	Haftung zwischen epoxidharzreichen Kügelchen und kontinuierlicher PEI-Phase (obere Reihe) bzw. PES-Phase (untere Reihe). Die Bruchflächen von Bildern in der linken Spalte wurden bei RT erzeugt und die der rechten Spalte unter Verwendung von Flüssigstickstoff. . . . .	99
6-12	Spannungszustand über die Überlapplänge in einem SLS-Prüfkörper nach [10]. . . . .	100
6-13	Zugscherfestigkeiten von Proben aus Prepreg und kohlenstoffaserverstärktem Injektionsharzsystem mit PEI- und PES-Folie. . . . .	101
6-14	Bruchflächen von SLS-Prüfkörpern aus Injektionsharzsystem (links) und aus Prepreg (rechts). . . . .	102
6-15	Bruchflächen von SLS-Prüfkörpern aus Injektionsharzsystem mit PEI-Folie (links) und PES-Folie (rechts). . . . .	102
6-16	Bruchflächen von SLS-Prüfkörpern aus Prepreg mit PEI-Folie (links) und PES-Folie (rechts). . . . .	103
6-17	Gegenüberstellung der interlaminaeren Energiefreisetzungsrates im Mode I von konditionierten Laminaten aus dem kohlenstoffaserverstärktem Injektionsharzsystem. . . . .	104
6-18	Gegenüberstellung der Zugscherfestigkeiten von konditionierten Laminaten aus dem kohlenstoffaserverstärktem Injektionsharzsystem. *) Die Prüfkörper stammen aus unterschiedlichen Chargen, welche mit verschiedenen Heizraten hergestellt wurden. Der Einfluss der Konditionierung wurde in Bezug auf unkonditionierte Proben der jeweiligen Charge bestimmt und zur besseren Vergleichbarkeit in diesem Diagramm auf die Probenserie aus Abb. 6-13 normiert. . . . .	105
6-19	Gegenüberstellung der Zugscherfestigkeiten von konditionierten Laminaten aus Prepreg. . . . .	106
6-20	Interlaminaere Energiefreisetzungsrates im Mode I von Laminaten mit PEI- und PES-Folie bei unterschiedlichen Härtungszyklen. . . . .	107
6-21	Bruchflächen von $G_{Ic}$ -Proben mit PEI-Folie bei unterschiedlichen Härtungszyklen. a) Zyklus 0,5 K/min, b) Zyklus 0,8 K/min, c) Zyklus 2,6 K/min. . . . .	108
6-22	Detailaufnahmen der Bruchflächen von $G_{Ic}$ -Proben mit PEI-Folie. a) Zyklus 0,5 K/min, b) Zyklus 0,5 K/min, c) Zyklus 0,8 K/min. . . . .	108
6-23	Bruchflächen von $G_{Ic}$ -Proben mit PES-Folie bei unterschiedlichen Härtungszyklen. a) Zyklus 0,5 K/min, b) Zyklus 0,8 K/min, c) Zyklus 2,6 K/min. . . . .	108
6-24	Interlaminaere Energiefreisetzungsrates im Mode II von Laminaten mit PEI- und PES-Folie bei unterschiedlichen Härtungszyklen. . . . .	109
6-25	Bruchflächen von $G_{IIc}$ -Proben mit PEI-Folie aus a) Zyklus 0,5 K/min, b) Zyklus 0,8 K/min und c) Zyklus 2,6 K/min. . . . .	109

6-26	Bruchflächen von $G_{IIc}$ -Proben mit PES-Folie aus a) Zyklus 0,5 K/min, b) Zyklus 0,8 K/min und c) Zyklus 2,6 K/min. . . . .	109
6-27	Gegenüberstellung der Zugscherfestigkeiten von Laminaten mit PEI- und PES-Folie bei unterschiedlichen Härtungszyklen. . . . .	110
6-28	Versagen von Interphasen in SLS-Prüfkörpern. a) adhäsives und kohäsives Versagen von Proben aus Härtungszyklen mit 0,5 K/min; b) Versagen innerhalb des Prüfkörperschenkels bei Proben aus Härtungszyklen mit 2,6 K/min. . . . .	110
6-29	Bruchflächen von SLS-Proben mit PEI-Folie. links: Zyklus 0,5 K/min, rechts: Zyklus 2,6 K/min. . . . .	111
6-30	Bruchflächen von SLS-Proben mit PES-Folie. links: Zyklus 0,5 K/min, rechts: Zyklus 2,6 K/min. . . . .	111
6-31	Interphasen zwischen den C-Fasern von Proben aus Härtungszyklen mit a) 0,5 K/min und b) 2,6 K/min . . . . .	112
7-1	Fügeverfahren für Laminat mit thermoplastischen Oberflächen. . .	116
7-2	Gegenüberstellung der Scherfestigkeiten verschiedener Fügeverfahren * [11], ** [12]. . . . .	117
7-3	Gewindebolzen mit glasfaserverstärktem PEI-Fuß gefügt auf Laminat mit PEI-Oberfläche. 1) Fügeflächen, 2) Verbindung zwischen glasfaserverstärktem PEI-Fuß und PEI-Folie, 3) Verbindung zwischen PEI-Folie und Epoxidharz. . . . .	119
7-4	Hubschrauber Seitenschalen Demonstrator [13]. . . . .	120
7-5	Kosten- und Gewichtsvergleich des Sandwich Designs und des semi-monolithischen Designs einer Hubschrauberseitenschale nach [13]. .	121
7-6	Aufnahmen von Lösungsversuchen mit Trennmittel kontaminierten Folien. oben: PEI-Folie im Injektionsharzsystem, a) Ausgangszustand, b) Quellen der Folienränder, c) lokale Phasenseparation. unten: PES-Folie im Injektionsharzsystem, d) Ausgangszustand, e) Quellen der Folienränder, f) lokale Phasenseparation. . . . .	123
7-7	Aufnahmen von Lösungsversuchen mit Kriechöl kontaminierten Folien. oben: PEI-Folie im Injektionsharzsystem, a) Ausgangszustand, b) Lösen der Folie, Blasenbildung, c) Phasenseparation. unten: PES-Folie im Injektionsharzsystem, d) Ausgangszustand, e) Lösen der Folie, Blasenbildung, f) Phasenseparation. . . . .	123
7-8	Gegenüberstellung der interlaminaeren Energiefreisetzungsrates im Mode I von kontaminierten Proben. . . . .	124
7-9	Schliffbilder von $G_{Ic}$ -Prüfkörpern mit PEI-Folie kontaminiert mit Trennmittel (links) und kontaminiert mit Kriechöl (rechts). . . . .	125

9-1	REM Aufnahme der Verbindung zwischen PEI und dem Epoxidharzsystem EP06000/EK6130 von Momentive Performance Materials Inc.	130
9-2	Gegenüberstellung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates im Mode I von Laminaten aus CFK (XB3585/XB3458, Huntsman Corporation) mit PES und PEI Folien. . . . .	130



# Tabellenverzeichnis

2-1	Überblick von Epoxidharz-Thermoplast Systemen. . . . .	10
3-1	Physikalische Eigenschaften der Materialien in dieser Arbeit . . . . .	36
3-2	Fertigungsparameter zur Herstellung der SLS-Prüfkörper. . . . .	42
3-3	Fertigungsparameter zur Herstellung der $G_{Ic}$ -Prüfkörper. . . . .	43
3-4	Parameter für das Harzkinetikmodell für Prepreg . . . . .	48
3-5	Parameter für das Injektionsharzkinetikmodell. . . . .	49
4-1	Lösungsverhalten von PEI im Injektionsharzsystem bei Zyklen mit verschiedenen Heizraten. . . . .	66
5-1	Volumenanteil von verschiedenen Mikrostrukturen in Interphasen zwischen dem Injektionsharzsystem und PEI bzw. PES. . . . .	75
5-2	Größe von Interphasenbereichen und Mikrostrukturen bei unterschied- lichen Heizraten. . . . .	82
5-3	Größe von Interphasenbereichen und Mikrostrukturen bei unterschied- lichen Aushärtungstemperaturen. . . . .	85
6-1	Masseänderung von Thermoplastfolien und Prüfkörper nach Kondi- tionierung. . . . .	104
A-1	Prüfkörperserien für Lösungsversuche . . . . .	149
A-2	Prüfkörperserien für Nanoindentationsmessungen . . . . .	150
A-3	Prüfkörperserien für einschnittige Zugscherprüfungen . . . . .	150
A-4	Prüfkörperserien für Tests der interlaminaren Energiefreisetzungsra- te im Mode I . . . . .	151



# 1 Einleitung

## 1.1 Ausgangssituation

Bei jedem Produkt ergeben sich vielschichtige Anforderungen an die verwendeten Materialien. So sollen beispielsweise Bearbeitungswerkzeuge sowohl zäh als auch hart sein. Es gibt jedoch kaum einen einzelnen Werkstoff der diese Bedingung erfüllt. Allerdings kann sich bei genauerer Betrachtung der Anforderungen ergeben, dass nur das Volumen zäh und nur die Oberfläche hart sein müssen, was durch Beschichtung eines zähen Grundwerkstoffs mit einer harten Deckschicht realisiert werden kann. [14]

Dieses Prinzip der Funktionstrennung ist der Grundgedanke der Oberflächentechnik und ist in vielen Produkten wie beispielsweise Werkzeugen, Datenträgern, Halbleiterbauelementen oder Spiegeln anzutreffen.

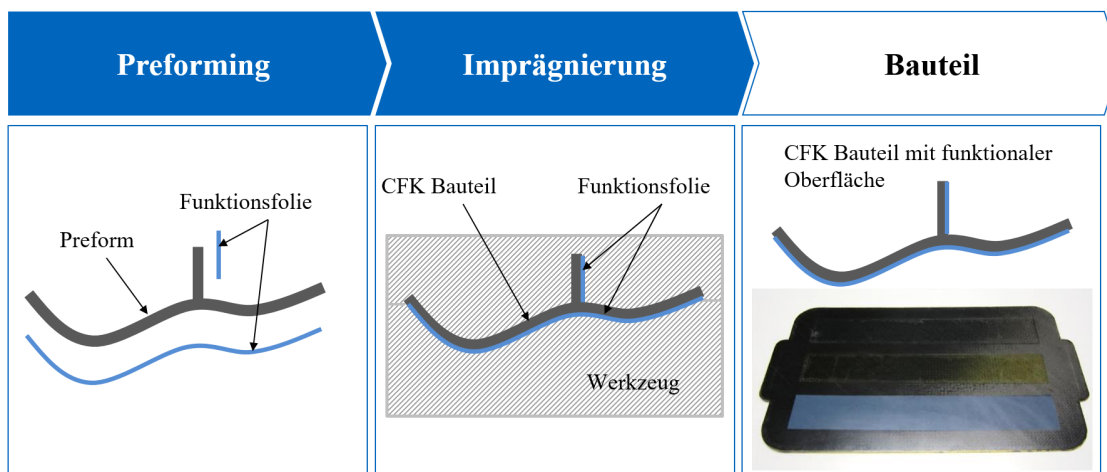
Gerade bei Produkten aus Faserverbundwerkstoffen (FVW) lohnt es sich dieses Prinzip genauer zu betrachten. Vor dem Hintergrund der Ressourceneffizienz haben Faserverbundwerkstoffe aufgrund ihres geringen Gewichts bei gleichzeitig hoher Festigkeit vornehmlich in der Luft- und Raumfahrt und jüngst auch in größeren Serien in der Automobilindustrie, wie z.B. dem BMW i3, große Bedeutung erlangt. Das mit diesem Material verbundene Leichtbaupotenzial eröffnet, über die Lebensdauer einer Struktur hinweg betrachtet, signifikante Kosteneinsparungen und Emissionsminderungen [15].

Sollen bisher Produkte aus FVW beispielsweise ein bestimmtes Eigenschaftsprofil erfüllen, wird entweder die komplette Matrixchemie verändert oder es ist ein separater Fertigungsschritt nötig um z.B. eine Korrosionsschutzschicht aufzutragen. Beides ist mit hohen Kosten für die Qualifizierung bzw. die Fertigung verbunden. Könnte der FVW bereits während der Herstellung an der Oberfläche mit Zusatzfunktionen versehen werden, wäre es möglich, ihm damit einen Mehrwert zur vorrangigen strukturellen Performance zu geben und gleichzeitig einen Beitrag zur Reduktion der Prozesskosten zu liefern.

Die Oberflächenbeschichtung von Faserverbundbauteilen mit thermoplastischen Funktionsfolien ist ein neuer Ansatz Funktionen in Bauteile zu integrieren [16]. Bestimmte Thermoplaste sind in duroplastischen Harzsystemen löslich und eignen sich deshalb gut als Anbindungsschicht und Funktionsträger. Gerade die Anbindungsschicht in Form einer Interphase aus thermoplastischen und duroplastischen Phasen ist das Schlüsselement dieser Technik. Für den erfolgreichen Einsatz von Funktionsschichten auf Faserverbundwerkstoffen gilt es, die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dieser Interphase im Detail zu verstehen.

## 1.2 Thermoplastische Funktionsschichten für FVV

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von epoxidharzbasierten Faserverbundwerkstoffen mit thermoplastischen Funktionsschichten betrachtet. Wie einleitend bereits erwähnt, sind bestimmte Thermoplaste in duroplastischen Harzsystemen löslich und eignen sich deshalb gut als Anbindungsschicht und Funktionsträger. Diese Thermoplasten können in Form von Folien direkt in bestehende Prozessketten für Liquid Composite Molding (LCM)-Verfahren oder in die Prepreg-Technologie integriert werden. Eine schematische Darstellung des Verfahrens der Funktionsintegration ist in Abb. 1-1 dargestellt. Die Funktionsschicht wird auf eine trockene Preform oder auch ein Prepreg aufgelegt und im nächsten Schritt während der Imprägnierung und Aushärtung an das Bauteil angebunden. Dadurch entsteht im Unterschied zu Klebstofffilmen zwischen dem Matrixsystem des Faserverbundwerkstoffbauteils und der Funktionsoberfläche eine dreidimensionale Interphase mit ausgezeichneten Materialeigenschaften.



**Abbildung 1-1** Verfahren der Funktionsintegration in Faserverbundstrukturen durch thermoplastische Oberflächen.

Die Funktionsoberfläche kann entweder nur aus einer Thermoplastfolie bestehen, die mit dem Harzsystem des Faserverbundbauteils chemisch kompatibel ist und sich dadurch anbinden lässt, oder sie besteht neben der thermoplastischen Anbindungsschicht noch aus einer Kombination verschiedener Materialien. Zum Beispiel kann die Anbindungsschicht über Coextrusion oder die Herstellung eines Blends mit anderen Polymeren kombiniert werden, welche nicht direkt mit dem Harzsystem verbunden werden können, aber wünschenswerte Materialeigenschaften mit sich bringen. Des Weiteren kann eine metallische Beschichtung der Thermoplastfolie die Eigenschaftspalette erweitern.

Eine Klassifikation verschiedener Folienfunktionen und deren Ausprägungen sind in



Abb. 1-2 dargestellt. Im Folgenden werden davon beispielhaft einzelne Funktionen erläutert.

Folienfunktion	
Oberflächenmodifikation	Chemikalienschutz UV-Schutz Feuchtigkeitssperre Erosionsschutz Korrosionsschutz Flammschutz Oberflächengüte Elektromagnetische Abschirmung
Träger	Schaltkreise Sensorik Blitzschutz
Prozesshilfsmittel	Dichtung Trennmittel Schutzfolie Handhabungshilfe
Vorbereitung für Fertigungsschritte	Fugeschicht Trennstelle Montagehilfe

**Abbildung 1-2** Folienfunktionen eingeteilt nach Funktionsklassen (hellblau) und Ausprägungen (weiß).

Die Funktionsschicht kann bei geeigneter Materialauswahl zur Oberflächenmodifikation dienen und dem Bauteil beispielsweise eine Chemikalienbeständigkeit oder UV-Beständigkeit verleihen. Des Weiteren ist es möglich, eine Thermoplastfolie als Träger z.B. für Schaltkreise oder Sensorik zu verwenden. Die Folie kann z.B. direkt mit Leiterbahnen bedruckt werden. Eine weitere Variante ist der Einsatz der Folie als Prozesshilfsmittel. Bei einer großflächig applizierten Thermoplastfolie muss das Werkzeug gegebenenfalls nicht mit Trennmittel vorbehandelt werden, da die Folie während der Anbindung an das Faserverbundbauteil nur bauteilseitig gelöst wird und nicht schmilzt wodurch sie nicht am Werkzeug haftet und folglich das Bauteil entformbar bleibt. Letztendlich kann die Funktionsschicht auch eine Vorbereitung für Fertigungsschritte sein. So ergeben sich durch die thermoplastischen Eigenschaften der Folie neue Möglichkeiten zum Fügen von duroplastischen Faserverbundstrukturen.

Dieser Ansatz der Beschichtung von Faserverbundwerkstoffen bietet das Potenzial eine Fülle an maßgeschneiderte Bauteilfunktionen an den benötigten Stellen in oder auf einem Bauteil in schlanken Prozessen zu realisieren und darüber hinaus das Einsatzspektrum von Faserverbundbauteilen erheblich zu vergrößern. Der Einsatz von Funktionsschichten stellt zudem eine wirtschaftliche Alternative gegenüber der Anpassung der gesamten Matrixchemie dar. So können bestehende Materialsysteme mit einem vergleichsweise geringem Zusatzqualifikationsaufwand weiterhin eingesetzt und lokal durch die Funktionsschicht um eine gewünschte Eigenschaft erweitert werden.

Unabhängig von der Funktion spielt bei dieser Technologie insbesondere die Anbindung zwischen Duroplast und Thermoplast eine Schlüsselrolle, da sie immer benötigt wird. Durch die Verwendung von löslichen Thermoplasten handelt es sich nicht um ein zweidimensionales Interface, sondern um eine dreidimensionale Interphasenzone mit einer komplexen Morphologie, im Folgenden Interphase genannt, mit unterschiedlichen Eigenschaften im Vergleich zu den reinen Komponenten Matrix und Thermoplastfolie. Diese Interphase muss vor allem beim Fügen von duroplastischen Faserverbundstrukturen hohen Anforderungen genügen.

### **1.3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit**

Die Aufklärung von Zusammenhängen zwischen den Herstellungsparametern und den Gebrauchseigenschaften eines Materials ist eine der wichtigsten Aufgabenstellungen in der Werkstoffentwicklung und Qualitätskontrolle. Das Ziel dieser Arbeit ist es die Ausprägung und das Materialverhalten von graduellen Interphasen zwischen Thermoplasten und Epoxidharzsystemen zu beschreiben. Damit sollen die Voraussetzungen für einen industriellen Einsatz gelegt werden, um letztendlich die genannten Potenziale der Funktionsintegration in FVW durch thermoplastische Oberflächenschichten zu realisieren.

Wie in Kapitel 2 ausführlich erläutert wird, existiert bereits eine breite Forschungsbasis zu technischen Anwendungen für Thermoplast-Duroplast Kombinationen. Hinsichtlich der Beschichtung von duroplastischen Faserverbundwerkstoffen mit löslichen Thermoplasten und insbesondere der dabei entstehenden Interphase gibt es allerdings kaum detaillierte Untersuchungen der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Deshalb sind Aussagen über die Qualität und die mechanischen Eigenschaften der Interphase nur in begrenztem Umfang möglich. Im industriellen Umfeld führt dies zu Problemen bei der Material- und Prozessqualifikation sowie zu einem nicht abschätzbarem Fertigungsrisiko. Hinsichtlich der Materialauswahl wurden bisher fast ausschließlich niederfunktionale Epoxidharzsysteme betrachtet und in Bezug auf

Verarbeitungsprozesse existieren keine systematischen Untersuchungen von realen Verarbeitungszyklen zur Beschreibung des Prozessfensters.

Es besteht folglich die Notwendigkeit, graduelle Interphasen aus hochleistungsfähigen Materialien hinsichtlich Polymerkompatibilitäten und Verarbeitungsbedingungen im Detail zu untersuchen und die Zusammenhänge zwischen den Herstellungsparametern in realen Verarbeitungszyklen und den Gebrauchseigenschaften darzustellen. Hierfür müssen zunächst die grundlegenden Mechanismen der Löslichkeit und Interphasenentstehung beleuchtet werden. Weiter muss die Morphologie der Interphase zwischen verschiedenen Polymeren untersucht werden. Darüber hinaus sind Eigenschaften von graduellen Interphasen hinsichtlich ihrer Struktur, dem Einfluss von Fertigungsparametern und Umgebungsbedingungen zu betrachten. Als Funktionsschicht werden Fügeanwendungen ausgewählt, da diese die höchsten Anforderungen an eine Interphase widerspiegeln und sich daraus folglich die Realisierbarkeit aller weiteren Funktionen ergibt. Die Struktur der Arbeit ist in Abb. 1-3 skizziert und wird im Folgenden erläutert.

## **Kapitel 2: Stand der Wissenschaft und Technik**

Kapitel 2 enthält zunächst einen Überblick der technischen Anwendungen und Forschungsarbeiten zum Themenfeld Thermoplast-Duroplast Kombinationen. Daran anschließend werden die Grundlagen zum Verständnis der Arbeit vorgestellt. Das sind zum einen Einflussfaktoren auf die Mischbarkeit und Struktur von Thermoplast-Duroplast Interphasen und zum anderen Bruchmechanismen in Faserverbundwerkstoffen.

## **Kapitel 3: Experimentelles Vorgehen**

In Kapitel 3 wird das experimentelle Vorgehen mit allen verwendeten Materialien und Charakterisierungsmethoden im Detail erläutert. Die Untersuchungen werden auf Basis von Modellsystemen aus repräsentativen Materialien für Luftfahrtstrukturen durchgeführt. Um einen möglichst breiten Erkenntnisgewinn und eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf relevante Herstellungsprozesse zu gewährleisten, wurde sowohl ein Injektionsharzsystem für LCM-Prozesse als auch ein vergleichbares System für die Prepreg-Autoklav Routine verwendet. Beide Systeme sind 180 °C-härtende tetrafunktionale Epoxidharze. In Kapitel 3 werden zudem angewandte Charakterisierungsmethoden und das Vorgehen zur Modellierung des Vernetzungsverhaltens der Harzsysteme während der Interphasenausprägung sowie die entsprechenden Harzkinetikmodelle dargelegt.

#### **Kapitel 4: Untersuchung des Lösungsvorgangs zwischen Thermoplasten und Duroplasten**

Um prozesstechnische Größen für die gemeinsame Verarbeitung von Thermoplastschichten und Epoxidharzen zu definieren, wird in Kapitel 4 der erste Schritt der Interphasenbildung, der Lösungsvorgang zwischen Thermoplasten und Epoxidharz, betrachtet. Hierfür wird zunächst das Lösungsverhalten von PEI und PES in dem Injektionsharzsystem und dem Prepregsystem anhand von isothermen und dynamischen Lösungsversuchen charakterisiert. Des Weiteren wird mit Hilfe von Harzkinetikmodellen untersucht, welchen Einfluss die Vernetzung des Harzsystems und eine Variation von Härteraten und -temperaturen auf die Lösungsreaktion haben. Zudem wird das Verhalten des Systems während der Phasenseparation betrachtet. Zum Schluss des Kapitels werden die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst.

#### **Kapitel 5: Untersuchung der Interphasenmorphologie**

Der Inhalt von Kapitel 5 ist die Beschreibung des Gefüges der Interphase zwischen Thermoplastfolien und den Harzsystemen. Diese Strukturaufklärung dient zudem im Weiteren als Basis zur Analyse und Kategorisierung von Bruchflächen. Zunächst wird das Gefüge im Interphasenbereich durch mikroskopische Analysen und Nanoindentationsmessungen studiert. Im Abschnitt 5.2 werden Einflussfaktoren auf die Interphasenmorphologie diskutiert und experimentell untersucht. Dabei werden insbesondere der Einfluss des Härtingszyklus auf die entstehende Struktur und die Interaktion zwischen der Faserarchitektur und der Interphase beleuchtet. Abschließend werden die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst.

#### **Kapitel 6: Untersuchung der mechanischen Integrität von graduellen Interphasen**

Nachdem die Entstehung und die Struktur von Interphasen aus den Kapiteln 4 und 5 bekannt sind, wird nun in Kapitel 6 die mechanische Integrität von graduellen Interphasen unter verschiedenen Belastungsformen betrachtet, um letztendlich Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufstellen zu können. Die Interphase besteht aus einem komplexen, sich über die Dicke ändernden Materialgefüge, dessen Eigenschaften von der örtlichen Zusammensetzung und Morphologie abhängen. Untersuchungen zum Delaminationsverhalten in Mode I und II sowie die Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Thermoplast-Epoxidharz Verbindungen werden durch Bruchbildanalysen mit Licht- und Rasterelektronenmikroskopie (REM) ergänzt. Zuzüglich zu den Normalbedingungen werden auch Proben getestet, die unter verschiedenen physikalischen und chemischen Umgebungseinflüssen konditioniert wurden. In Abschnitt 6.4 wird der Einfluss der Prozessführung auf die mechanische Integrität von Thermoplast-Epoxidharz Verbindungen eruiert. Eine Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse rundet das Kapitel ab.

## Kapitel 7: Übertragung der Ergebnisse auf thermoplastische Funktionsschichten zum Fügen von FVW

In diesem Kapitel werden die generierten Ergebnisse auf Anwendungsbeispiele für die Nutzung von thermoplastischen Funktionsoberflächen zum Fügen von FVW übertragen. Funktionsschichten zum Fügen wurden ausgewählt, da hier die höchsten Anforderungen an Interphasen vorliegen und bei positiven Testergebnissen die Realisierbarkeit aller weiteren Funktionen zu erwarten ist.

Im Kapitel 7 werden verschiedene Fügeverfahren von Faserverbundkomponenten mit Thermoplastoberflächen gegenübergestellt und Möglichkeiten von Montage, neuen integralen Bauweisen und der Reparatur erörtert. Im Weiteren wird das Fügen von Befestigungssegmenten und ein Demonstrator eines neuartigen Designs für Hubschrauber Schalenelemente vorgestellt. Abschließend folgt eine Zusammenfassung wie sich die Erkenntnisse aus dieser Arbeit in der Anwendung widerspiegeln und welche Empfehlungen daraus abzuleiten sind.

In den **Kapiteln 8 und 9** werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst und Vorschläge für zukünftige Forschungsthemen unterbreitet.



Abbildung 1-3 Struktur der Arbeit.



# 2 Stand der Wissenschaft und Technik

Dieses Kapitel enthält zunächst einen Überblick der Anwendungen und Forschungsarbeiten zum Themenfeld Thermoplast-Duroplast Kombination. Hierzu gehören die Modifikation von Epoxidharzen, das Fügen von Thermoplasten mit Duroplasten und die Nutzung von Thermoplastfolien als Prozesshilfsmittel und Funktionsträger in FVW. Im Weiteren werden Einflussfaktoren auf die Mischbarkeit und Struktur von Thermoplast-Duroplast Interphasen, wie die Thermodynamik von Polymermischungen, Mechanismen der Phasenseparation, Diffusion, der Polymerisationsgrad sowie Interaktionen der verschiedenen Faktoren beleuchtet. Abschließend werden Grundlagen der Bruchmechanik und energieabsorbierende Bruchmechanismen in FVW erörtert.

## 2.1 Technische Anwendungen von Thermoplast-Duroplast Kombinationen

In diesem Kapitel werden Forschungsarbeiten zu Kombinationen von Thermoplasten und Duroplasten im Kontext von Faserverbundwerkstoffen vorgestellt. Zunächst wird der am weitesten verbreitete Einsatz von Thermoplasten zur Modifikation von Harzsystemen diskutiert und es wird eine Zusammenstellung von Thermoplasten, die in Epoxidharzsystemen gelöst werden können, präsentiert. Im Weiteren wird das Fügen von faserverstärkten Thermoplasten und Duroplasten beleuchtet und es werden verschiedene Entwicklungen zur Nutzung von Thermoplastfolien als Prozesshilfsmittel und Funktionsträger in Faserverbundwerkstoffen vorgestellt.

### 2.1.1 Reinharzmodifikation

Epoxidharze zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität, einen hohen Modul und eine geringe Kriechneigung aus, wodurch sie als Matrix für Faserverbundwerkstoffe eine breite Anwendung gefunden haben. Jedoch sind die Harze aufgrund ihrer Vernetzungsdichte vergleichsweise spröde und deshalb anfällig für Risse [17]. In der Vergangenheit wurden verschiedene Ansätze zur Zähmodifikation von Epoxidharzen durch chemische Modifikation oder Zugabe von anorganischen und organischen Füllstoffen untersucht [18]. Eine Variante, die wichtige Eigenschaften wie Modul oder Glasübergangtemperatur nicht negativ beeinflusst, ist

die Mischung von Epoxidharzen mit Hochtemperaturthermoplasten. Erste Untersuchungen hierzu stammen aus den frühen 1980er Jahren [19][20][21][22][23]. Es werden meist amorphe Thermoplaste wie PEI, PES oder PSU eingesetzt, die sich im unausgehärteten Harzsystem lösen lassen und im Laufe der Härtung als zweite Phase in der Matrix ausgeschieden werden. Eine Übersicht von Untersuchungen mit Thermoplasten, die in Epoxidharzsystemen gelöst werden können, ist in Tab. 2-1 dargestellt.

Ein weiterer Nachteil von FVW mit organischen Matrices ist die Brandbeständigkeit. im Hinblick auf eine Verarbeitung in Infusionsprozessen wurden Versuche unternommen, die Brandbeständigkeit von kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzsystemen durch thermoplastische Zwischenlagen zu verbessern. Dabei werden in Laminate Lagen aus Hochleistungsthermoplasten eingebracht, die im Brandfall als Intumeszenz- bzw. Barrierschicht dienen [24].

**Tabelle 2-1** Überblick von Epoxidharz-Thermoplast Systemen.

Thermoplast	Epoxidharz/Härter
Phenolphthalein Poly(Ether Ether Sulfon)	DGEBA [25]
	DGEBA/DDM, DDS, MSA, PA [25]
Poly(Aryl Ether Keton)	DGEBA/DGR, DDS, DDM [26][27]
Poly(Aryl Ether Sulfon)	DGEBA/DDS, PIP [20][28][29]
	DGEBA/DDS [30]
Poly(Butylen Terephthalat)	DGEBA [31]
	DGEBA/DDM [32]
	DGEBA/MCDEA [33]
	DGEBA/DDS [33]
Poly(Carbonat)	DGEBA/DDM [34]
	TGDDM [35]
Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)	DGEBA, DGEBF/PGEFP, DDM, NMA, TETA [36][37]
Poly(Ether Ether Keton)	DGEBA/DDS [38]
Poly(Ether Imid)	TGDDM/DDS [39][40][41][42][43][44][45]
	TGAP/DDS [46]
	DGEBA/MCDEA [47][48][49]
	DGEBA/DDS, MCDEA [50][51][52][53]
	DGEBA, TGAP/DDS, MCDEA [54]
	DGEBA, BPACY/DDS [7]
	DGEBA/MDA, DDS [55]
	TGMDA/MBDA, MBIMA [56]
	TGMDA/MBDA, MBIMA, DDS [57]
	DGEBA/1.3-BAC [58]
Poly(Ether Imid), Poly(Sulfon)	DGEBA/MCDEA, DDS [52]
Poly(Ether Sulfon)	TGDDM, DGEBA/DDS, Dicy [19][59][21][60][61][23][62]
	DGEBA/DDM [63]
	TGAP/DDS [64][65]
	TGAP, DGEBF/DDS [17]
	TGAP, DGEBF/MDEA [66]
	TGDDM/DDS [45]
	DGEBA, TGAP/DDS, MCDEA [54]
	TGMDA, TGAP/MDEA, DETDA [67]
	TGMDA/MBDA, MBIMA [68]
Poly(Ethyleneoxid)	DGEBA/TEPA [69]
	DGEBA/EDA [70]



**Tabelle 2-1** – Fortsetzung

Thermoplast	Epoxidharz/Härter
Poly(Imid)	TGDDM/DDS [71]
Poly(Methyl Methacrylat)	DGEBA/3DCM [72] DGEBA, PGE/MCDEA, DDS, MDA [73] DGEBA/DDM [74][75] DGEBA/MCDEA [75]
Poly(Phenylen Ether)	DGEBA/PIP [76][8][77] DGEBA/MCDEA [78][79][80] DGEBA/MCDEA, DDS [53] DGEPPPO/MCDEA [81] DGEBA, DGEPPPO/MCDEA [81] DGEBA, DGEPPPO/MDEA [81]
Poly(Styrol)	DGEBA/MCDEA [49] DGEBA/MDEA [82]
Poly(Sulfon)	DGEBA/MCDEA, DDS [52] DGEBA/DDS [83][84] DGEBA/DDM [85][86] DGEBA/PACM-20 [87][88] DGEBA/MTHPA, BDMA [89]
Poly(Vinylpyrrolidon)	TGDDM/DDS [45] DGEBA/DDS [90][91]

1,3-BAC: 1,3-Bisaminomethylcyclohexan; BDMA: Benzyl dimethylamin; BPACY: Bisphenol A Dicyanat; 3DCM: 4,4'-Diamino-3,3'-Dimethyldicyclohexylmethan; DDM: 4,4-Diaminodiphenylmethan; DDS: 4,4'-Diaminodiphenylsulfon; DETDA: Diethyltoluenediamin; DGEBA: Diglycidylether von Bisphenol A; DGEBF: Diglycidylether von Bisphenol F; DGEPPPO: Diglycidylether von Poly(Propylen Oxid); DGR: Diglycidylether von Resorcin; Dicy: Dicyandiamid; EDA: Ethylenediamin; MSA: Maleinsäureanhydrid; MBDA: 4,4-Methylenbis-(2,6-Diethylanilin); MBIMA: 4,4-Methylenbis-(2-Isopropyl-6-Methylanilin); MCDEA: 4,4-Methylenbis(3-Chloro-2,6-Diethylanilin); MDA: 4,4'-Methylenedianilin; MTHPA: Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid; NMA: Nadic Methylanhydrid; PA: Phthalsäureanhydrid; PACM-20: Bis(p-Aminocyclohexyl)-Methan; PGE: Phenylglycidylether; PGEPPF: Polyglycidylether von Phenol Formaldehyd Novalac; PIP: Piperidin; TEPA: Tetraethylenepentamin; TETA: Triethylenetetramin; TGAP: Triglycidyl p-Aminophenol; TGDDM: Tetraglycidyl-4,4'-Diaminodiphenylmethan; TGMDA: Tetraglycidylmethylenedianilin.

Hinsichtlich der Einbringung des Thermoplastanteils in FVW gibt es eine Vielzahl an Verfahren. Bei vorimprägnierten Verstärkungsmaterialien, sogenannten Prepregs (*engl.: preimpregnated*) wird das Harzsystem über Lösungsmittel- oder Schmelzharzimprägnierung in das Verstärkungshalbzeug eingebracht. Hochtemperaturthermoplasten wie PEI und PES werden dabei im Harzsystem in Form von Pulver gelöst (*Prepregs der zweiten Generation*) [92]. Eine Weiterentwicklung stellen Prepregs der dritten Generation (*Interleaf-Prepregs*) dar. Hier sind überdies unlösliche Thermoplastpartikel an der Oberfläche aufgebracht, die einen gleichbleibenden Abstand zwischen den Faserlagen sicherstellen und dadurch zusätzlich zähmodifizierend wirken [93].

Die Zugabe von thermoplastischen Modifikatoren erhöht die Viskosität des Harzes, wodurch die Imprägnierung von textilen Faserverstärkungen erschwert wird [94]. Dieser Punkt ist besonders im Hinblick auf LCM Prozesse von Bedeutung. Um diesen Nachteil zu umgehen, gab es seit Anfang der 1990er Jahre intensive Bemühungen, durch thermoplastische Zwischenlagen die Materialeigenschaften zu

beeinflussen [95][96][97][98]. Dieser Ansatz wird auch als *Interleaving* oder *Interlayer Toughening* bezeichnet. Thermoplaste werden unter anderem in Form von Vliesen [99][100], aufgespritzten Bindern [101], Thermoplastfolien [102][103] oder Fasern [104] in den Lagenaufbau des Verbundwerkstoffs integriert. Des Weiteren gibt es Bestrebungen, die thermoplastische Modifikation in Form von Vliesen oder Folienbändchen mit Preformingmethoden wie Nähen [105] oder Flechten [106] zu kombinieren.

Diese Übersicht verdeutlicht, dass bisher fast ausschließlich niederfunktionale Epoxidharzsysteme betrachtet wurden. Des Weiteren gibt es nur wenige Untersuchungen von mehrphasigen Polymersystemen mit Konzentrationsgradienten zwischen den Komponenten.

### 2.1.2 Fügen von faserverstärkten Duroplasten mittels Thermoplastfolien

Die Verbindung von thermoplastischen und duroplastischen Faserverbundstrukturen war lange Zeit auf mechanischen Verbindungselemente, wie Nieten oder Schrauben, bzw. auf duroplastische Klebstoffe begrenzt. Um die Vorteile von Schweißverfahren, wie beispielsweise kurze Zykluszeiten und eine geringe Oberflächenvorbehandlung [107][108], nutzen zu können, gibt es Ansätze, die beiden Materialien über eine thermoplastische Oberfläche, die während der Herstellung auf dem duroplastischen Fügepartner aufgebracht wird, zu verbinden. Hierfür kann entweder eine thermoplastische Hybrid Zwischenlage (*Hybrid Interlayer*) verwendet werden oder eine Thermoplastfolie durch die sogenannte *Film Co-Cure* Technik mit dem Laminat verbunden werden [109][110].

Die Hybrid Zwischenlage besteht aus einem gewebtem Carbonfaserhalbzeug das auf einer Seite mit einer Thermoplastfolie imprägniert wurde. Sie wird mit der trockenen Faserseite auf ein duroplastisches Laminat gelegt und zusammen mit diesem ausgehärtet. Das Harzsystem fließt in die trockenen Bereiche der Hybrid Zwischenlage und fixiert diese so am Laminat. Die beidem Polymere müssen bei diesem Ansatz nicht unbedingt chemisch kompatibel, d.h. mischbar, sein. Für eine feste Fügeverbindung ist die mechanische Verflechtung allein aber vermutlich nicht ausreichend.

Um eine thermoplastische Oberfläche durch *Film Co-Cure* mit einer duroplastischen Struktur zu kombinieren, wird zunächst eine chemisch kompatible Thermoplastfolie zusammen mit dem duroplastischen Harzsystem ausgehärtet, wobei sich die beiden Polymertypen vermischen und fest miteinander verbinden. Die Thermoplastoberfläche kann anschließend über Schmelzschweißverfahren mit Thermoplasten gefügt werden. Diese Art der Verbindung zwischen Duroplast und Ther-

moplastfolie wird als sehr potentialträchtig angesehen. Allerdings gibt es in der Fachliteratur keine einschlägigen Untersuchungen zur Ausprägung und Struktur von Anbindungsschichten (Interphasen) vor dem Hintergrund realer Prozesszyklen. Ageorges und Ye [12] haben Verbindungen aus Duroplast und Thermoplast durch Widerstandsschweißen mit einer PEI Hybrid Zwischenlage realisiert. Das Fügen durch Induktionsschweißen auf PSU und PES Oberflächen wurde von Wedgwood und Hardy [111] sowie Hou [112] untersucht. Überdies wurden Ultraschall geschweißte Verbindungen von faserverstärktem PEEK und PEEK-Epoxy bzw. PEI-Epoxy Laminaten betrachtet [113][114]. Erste Komponenten wie eine versteifte Außenhaut und eine Klappenstruktur, die im Ofen über Thermoplastoberflächen gefügt wurden, haben Paton et al. [115] vorgestellt.

### 2.1.3 Nutzung von Thermoplastfolien als Prozesshilfsmittel und Funktionsträger in Faserverbundwerkstoffen

Thermoplastfolien können in Kombination mit duroplastischen Harzsystemen sowohl als Prozesshilfsmittel als auch als Funktionsträger im Bauteil genutzt werden. Ein Beispiel ist der Folienintegrierte RTM-Prozess für endlosfaserverstärkte Schalenbauteile (*Film-RTM*) [116]. Dort werden Faserhalbzeuge mit Thermoplastfolie umhüllt und bilden damit ein transport- und lagerstabiles Zwischenprodukt. Dieses kann in einem zweiten Schritt automatisiert geformt, mit duroplastischer Matrix getränkt und ausgehärtet werden. Die Folie stabilisiert die Preform bis zur Umformung und Tränkung und ersetzt das Trennmittel im Injektionsprozess. Des Weiteren bildet die Folie am Bauteil eine hochwertige Oberfläche, wodurch der Lackierungsaufwand reduziert oder eliminiert werden kann. Eine systematische Betrachtung von Anbindungsthemen wurde innerhalb dieser Untersuchungen nicht durchgeführt. Außerdem wurden schnellreagierende Polyurethan Harze verwendet, bei welchen keine graduelle Interphase zu erwarten ist.

Weiter ist die Verwendung von Thermoplastfolien als Barriere zwischen inkompatiblen Harzsystemen bekannt. Fink et al. [117] haben eine Coinjektionstechnologie zur Herstellung von Bauteilen aus verschiedenen Matrixsystemen untersucht. Eine Fahrzeugpanzerung wurde auf der Außenseite mit einer Epoxidharzmatrix hergestellt und hatte auf der Innenseite aus Brandschutzgründen eine Phenolharzmatrix. Da die beiden Harzsysteme chemisch nicht verträglich waren, wurden sie über eine Barrierefolie getrennt. Ferner haben Harkare und Gillespie [118] einen Insitu-Barrierefilm (*In Situ Barrier Layer*) für Coinjektionsverfahren entwickelt. Im Preformschritt wird auf das Faserhalbzeug ein Thermoplastpulver aufgetragen, das sich dann unter Temperatur und Druck zu einem geschlossenen Barrierefilm formt. Kaps [2] beschreibt eine Faserverbund-Fertigungstechnologie, die Prepreg-

und Infusionsverfahren kombiniert, wodurch kostengünstige, integrale Composite-Baugruppen hergestellt werden können. In einer Variante, der sogenannten F-CPI Technologie (*Barrier Film Combined Prepreg and Infusion*) werden die trockenen Preformanteile und die Prepreganteile an ihren Kontaktstellen durch eine geeignete Barrierefolie getrennt, um ein Ausbluten des Prepregs und der damit verbundenen unzulässigen Erhöhung des Faservolumengehaltes zu vermeiden. In allen genannten Anwendungen muss die Barrierefolie eine mechanisch belastbare Verbindung zu beiden Seiten der Matrixsysteme eingehen. Dennoch wurde in diesem Kontext nichts zum Einfluss der Verarbeitungsbedingungen auf die Eigenschaften von graduellen Interphasen veröffentlicht.

Des Weiteren können Thermoplastfolien als Träger von Sensoren dienen. So wurde die Integration von Beschleunigungssensoren in CFK Strukturen untersucht [119]. Zur Ausschöpfung des vollen Leichtbaupotenzials von Automobilstrukturen wurde die Sensorkomponente auf ihre funktionelle Einheit reduziert und das Gehäuse durch die umgebende Struktur substituiert. Leiterbahnen und Schnittstellen wurden auf Polyimid Folien gedruckt und in eine CFK Struktur einlaminiert. Die Eigenschaften der Anbindung zwischen Polyimid und dem Harzsystem wurden nicht betrachtet.

## 2.2 Einflussfaktoren auf die Mischbarkeit und auf die Struktur von Thermoplast-Duroplast Interphasen

Um die Mischbarkeit von Polymeren und die sich daraus ergebende Materialstruktur der Interphase zu verstehen, müssen zunächst die grundlegenden Einflussfaktoren auf die Polymermischbarkeit und Interphasenentstehung beleuchtet werden.

Polymermischungen sind eine Kombination aus verschiedenen Polymeren. Vorwiegend werden Polymere gemischt, um das Eigenschaftsspektrum des Werkstoffs zu erweitern oder auch um die Kosten zu reduzieren, indem teure technische Kunststoffe mit preiswerten Standard-Kunststoffen vermengt werden.

Die meisten Polymere sind miteinander nicht homogen mischbar und stellen Mehrphasensysteme dar. Dabei hängen die Materialeigenschaften der Mischung von den Bestandteilen, deren Konzentration und Morphologie ab. Die Morphologie, also die räumliche Anordnung der Polymerphasen, deren Größe und Form werden durch die Thermodynamik bestimmt. Zudem werden die Eigenschaften unverträglicher Polymermischungen in starkem Maße von den Verarbeitungsbedingungen beeinflusst. [120]

Duroplastische Polymere wie beispielsweise Phenolharze, Epoxidharze oder ungesättigte Polyester werden zur Verbesserung der Zähigkeitseigenschaften oft mit sogenannten Modifikatoren wie Thermoplasten oder Gummi versehen [6][8][121]. Für thermoplastmodifizierte Duroplaste kann eine Mehrphasenmorphologie durch eine reaktionsinduzierte Phasenseparation während der Polymerisation einer ursprünglich homogenen Lösung oder durch Dispersion einer zweiten Phase im Ausgangszustand der Monomere hergestellt werden. Reaktionsinduzierte Phasenseparation liegt vor wenn die Vernetzungsreaktion einer zunächst homogenen Polymermischung eine Phasentrennung bewirkt [6][122].

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Interphasen, die auf Basis einer reaktionsinduzierten Phasenseparation entstanden sind und über eine mehrphasige Morphologie verfügen, untersucht. Im Folgenden werden die einzelnen Einflussfaktoren auf die Polymermischbarkeit und Interphasenentstehung sowie deren wechselseitige Beeinflussung näher erläutert.

### 2.2.1 Thermodynamik

Der thermodynamische Zustand des Systems bestimmt die Mischbarkeit und stellt die notwendigen Bedingungen für die Interphasenformation. Die Mischbarkeit oder Phasenseparation von unterschiedlichen Polymeren kann anhand der Gibbs'schen Energie  $\Delta G_m$  bestimmt werden. Nach der thermodynamischen Gleichung 2-1 zur Beschreibung der Gibbs'schen Energie einer Polymermischung gilt: [123][124]

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (2-1)$$

$\Delta G_m$ : Gibbs'sche Energie

$\Delta H_m$ : Mischungsenthalpie

$T$ : Absolute Temperatur

$\Delta S_m$ : Mischungsentropie

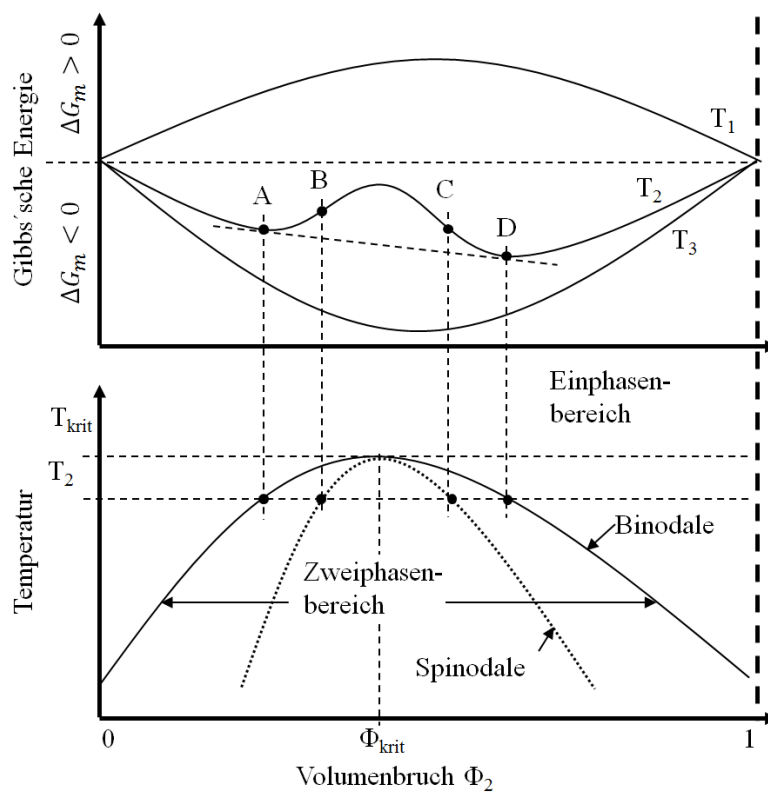
Zwei Komponenten sind mischbar, wenn die Gibbs'sche Energie des Systems negativ ist. Für eine binäre Mischung aus einer Komponente 1 und einer Komponente 2 liegt nach Gleichung 2-2 eine homogene Mischung vor, wenn die Gibbs'sche Energie des Polymergemischs  $\Delta G_m$  kleiner als die Summe der Gibbs'schen Energien der Komponenten  $G_1$  und  $G_2$  ist.

$$\Delta G_m = G_m - (G_1 + G_2) \quad (2-2)$$

In Abb. 2-1 ist das Verhalten einer binären Polymermischung anhand der Konstruktion des Phasendiagramms veranschaulicht. Die  $\Delta G_m$ -Kurve ist abhängig von der Temperatur und kann verschiedene Krümmungen aufweisen. Eine Mischbarkeit der Komponenten ist gegeben, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt werden:

$$\Delta G_m < 0 \quad (2-3)$$

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2-4)$$



**Abbildung 2-1** Aufbau eines Phasendiagramms einer binären Mischung nach [1].

Bei  $T_1$  ist die Gibbs'sche Energie überall positiv. Somit ist das System nach Gleichung 2-3 unmischbar. Bei  $T_3$  ist die Gibbs'sche Energie überall negativ mit einer konvexen Krümmung. Nach Gleichung 2-3 und 2-4 ist das System mischbar. Bei  $T_2$  ist die Gibbs'sche Energie über den gesamten Bereich negativ, der Kurvenverlauf aber nicht konvex. Hier müssen die Punkte A, B, C und D beachtet werden.

Zwischen A und D ist die Bedingung 2-4 nicht erfüllt und die Phasen separieren. Dies führt im Phasenbild zu einer sogenannten Mischungslücke [1]. A und D sind die Punkte, an denen das chemische Potenzial  $\mu_\alpha$  bzw.  $\mu_\beta$  jeder Komponente in Phase  $\alpha$  und Phase  $\beta$  gleich ist (Gleichung 2-5).

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \Rightarrow \left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial \phi} \right)_\alpha = \left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial \phi} \right)_\beta \quad \text{mit } V, P, T = \textit{konst.} \quad (2-5)$$

$\mu_\alpha$ : Chemisches Potenzial der Phase  $\alpha$

$\mu_\beta$ : Chemisches Potenzial der Phase  $\beta$

$V$ : Volumen

$P$ : Druck

$T$ : Absolute Temperatur

A und D werden Binodal genannt. Die Überlagerung der Binodalen Punkte bei verschiedenen Temperaturen ergibt eine Kurve, die sogenannte Binodale. Über der Binodalen ist das System mischbar und unterhalb kommt es zur Phasenseparation. B und C sind die Wendepunkte der  $\Delta G_m$ -Kurve welche nach Gleichung 2-6 bestimmt werden.

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} \right)_\alpha = 0 \quad \text{und} \quad \left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} \right)_\beta = 0 \quad (2-6)$$

Durch deren Überlagerung an verschiedenen Temperaturen entsteht die gestrichelte Linie in Abb. 2-1, die sogenannte Spinodale. Sie ist eine Grenze verschiedener Mechanismen der Phasenseparation, welche in Kapitel 2.2.2 näher erläutert werden. Der Bereich innerhalb der Spinodalen wird als instabil bezeichnet. Die Bereiche zwischen Spinodale und Binodale werden metastabil genannt.

Der Schnittpunkt von Binodaler und Spinodaler wird Kritischer Punkt genannt. Oberhalb der Kritischen Temperatur  $T_{\text{krit}}$  ist die Mischung bei jeder Zusammensetzung mischbar. Der Kritische Punkt wird durch die folgende Gleichung bestimmt:

$$\left( \frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \phi_i^3} \right)_{T,P} = 0 \quad (2-7)$$

Handelt es sich beim Kritischen Punkt um ein Maximum, wie hier im Beispiel, spricht man von einer oberen kritischen Lösungstemperatur (*engl.*: *Upper Critical Solution Temperature* (UCST)) und einer unteren Mischungslücke. Ist der Kritische Punkt ein Minimum der Kurven, so wird von der unteren kritischen Lösungstemperatur (*engl.*: *Lower Critical Solution Temperature* (LCST)) und einer oberen Mischungslücke gesprochen. [120]

Für eine weiterführende Beschreibung von flüssigen Polymermischungen gibt es verschiedene Theorien. Die ältesten und am weitesten verbreiteten Modelle sind sogenannte Gittermodelle. Das bekannteste Modell stammt von Flory [125] und Hugg-

ins [126] (Flory-Huggins Theorie). Es wurde im Laufe der Zeit mehrmals erweitert und mit Zustandsgleichungen kombiniert. Daneben existieren Theorien, die nicht auf Gittermodellen basieren, wie z.B. der Löslichkeits-Parameter Ansatz (*Solubility Parameter*). Und schließlich gibt es neuere Berechnungsmethoden wie beispielsweise das *Polymer Reference Interaction Site Model* (PRISM), das die Systemstruktur und Lage aller Partikel anhand einer Wahrscheinlichkeitsdichte Funktion berechnet. Eine ausführliche Diskussion von erweiterten Modellen und Berechnungsansätzen bietet L. A. Utracki [120].

## 2.2.2 Mechanismen der Phasenseparation

In Abhängigkeit des thermodynamischen Zustands kann es im Mischsystem zu einer Phasenseparation kommen. Die Mechanismen der Phasenseparation bestimmen die Materialstruktur und stellen damit einen weiteren Einflussfaktor im Prozess der Interphasenausprägung dar.

Phasenseparation findet bei Polymermischungen statt, wenn eine Phase des Systems eine Änderung in der Zusammensetzung, der Temperatur oder des Drucks erfährt [120]. Im Phasendiagramm in Abb. 2-1 bedeutet dies eine Verschiebung in den metastabilen oder instabilen Bereich. Zum Beispiel führen Konzentrationsfluktuationen  $\pm\Delta\Phi_2$  des Polymers 2 in Abhängigkeit des Kurvenverlaufs von  $\Delta G_m$  zu einer Erhöhung oder Erniedrigung der Gibbs'schen Energie. Für stabile Zustände muss sich die Gibbs'sche Energie immer erhöhen, um sicherzugehen, dass lokale spontane Zusammenschlüsse von Monomeren wieder zerfallen [1]. Es gibt zwei Phänomene die dieses Verhalten beschreiben: *Nucleation and Growth* (NG) und *Spinodal Dekomposition* (SD).

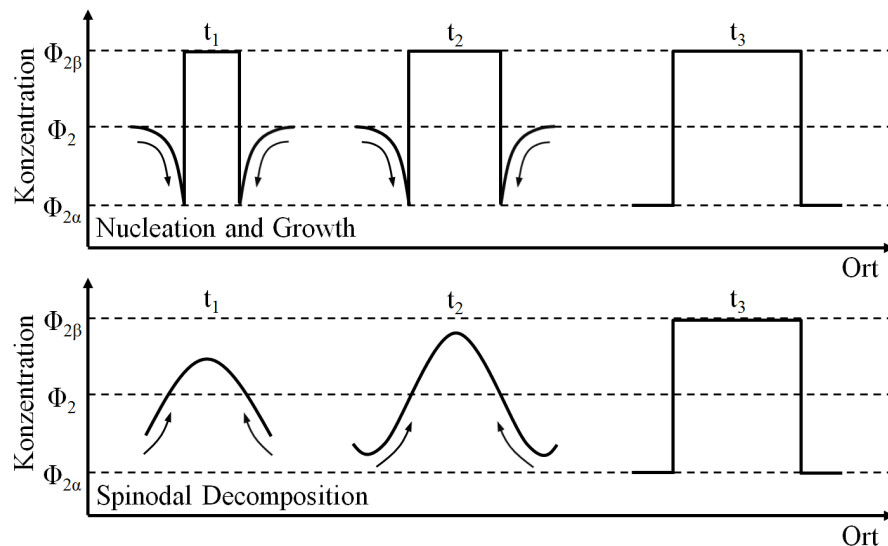
Keimbildung wird im metastabilen Bereich durch lokale Konzentrationsfluktuationen initiiert. Es bilden sich Keime, woraus separierte Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  heranwachsen. Dieser Prozess wird als *Nucleation and Growth* bezeichnet. Eine Morphologie aus sphärischen Einschlüssen in einer kontinuierlichen Matrix ist die Folge [127]. In Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses wird die kontinuierliche Phase von der Komponente  $\alpha$  oder  $\beta$  gebildet (siehe Abb. 2-3)

Der Mechanismus von NG ist in Abb. 2-2 oben dargestellt. Wenn eine lokale Konzentrationsfluktuation die Zusammensetzung der stabilen Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  erreicht, entsteht ein erster Keim der Zusammensetzung  $\Phi_{2\beta}$ . Die gleichzeitig entstandene  $\Phi_{2\alpha}$ -Phase wird durch einen Diffusionsprozess der Komponente 2 aus der verbleibenden Matrix bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands aufgefüllt [120]. Die kleinen Pfeile zeigen die Diffusionsrichtung der zweiten Komponente an.



Wird das System im Gegensatz dazu in den instabilen Bereich innerhalb der Spinodalen verschoben, separieren die Phasen spontan. Die Krümmung ist in diesem Bereich negativ. Somit führen kleine Konzentrationsfluktuationen  $\pm\Delta\Phi_2$  zur Reduktion der Gibbs'schen Energie und einem energetisch günstigen Zustand für das System. Dieser Mechanismus wird als *Spinodal Decomposition* bezeichnet.

Der Vorgang ist in Abb. 2-2 unten schematisch dargestellt. Die Amplitude der Konzentrationsfluktuation wächst kontinuierlich von infinitesimal kleinen Werten bis zum zweiphasigen Gleichgewicht mit den Zusammensetzungen  $\Phi_{2\alpha}$  und  $\Phi_{2\beta}$  [1]. Die kleinen Pfeile zeigen die Diffusionsrichtung der Komponente 2 an. Die Polymermoleküle diffundieren im Gegensatz zu NG entgegen dem Konzentrationsgradienten und müssen deshalb keine Aktivierungsbarriere überwinden. Es bildet sich eine bikontinuierliche Morphologie mit zwei strukturell äquivalenten, interpenetrierenden Phasen aus [127] [128].



**Abbildung 2-2** Mechanismen der Phasenseparation nach [1] und [2].

In Abb. 2-3 ist schematisch ein Phasendiagramm mit den auftretenden Morphologien skizziert. Im instabilen Bereich in der Nähe der kritischen Zusammensetzung tritt spinodale Entmischung auf, während rechts und links davon im metastabilen Bereich Keimbildung und Wachstum stattfinden. Die Morphologie hängt folglich von der Zusammensetzung des Systems ab. Bei niedrigeren Konzentrationen einer der beiden Komponenten bilden sich dispergierte tropfenförmige Phasen in einer kontinuierlichen Matrix. Im mittleren Bereich der Konzentrationskala sind dagegen bikontinuierliche Phasen vorzufinden. Gerade die bikontinuierliche Struktur kann zur Synergie der Materialeigenschaften, wie bspw. eine vorteilhafte Kombination von hohem Modul und Schlagzähigkeit, in kommerziellen Blends beitragen [120].

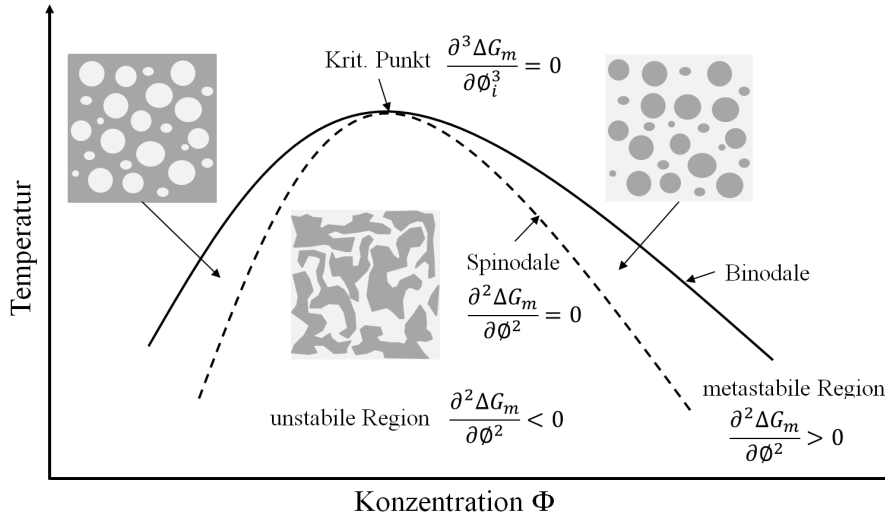
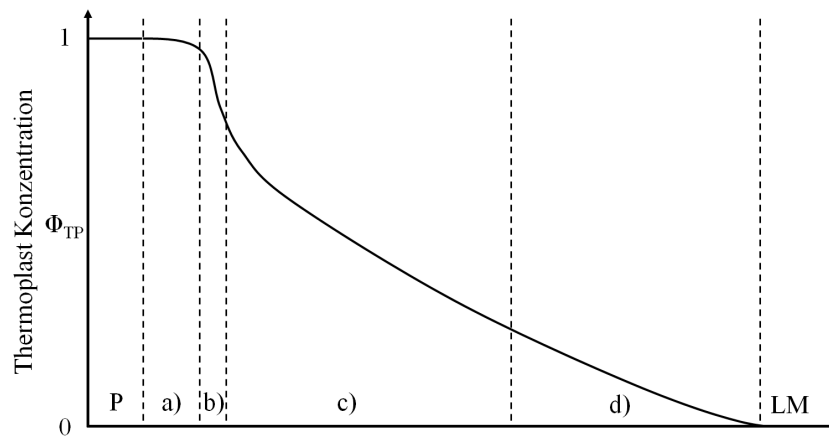


Abbildung 2-3 Phasendiagramm mit Morphologie der separierten Phasen.

### 2.2.3 Diffusion

Neben dem thermodynamischen Zustand und den Mechanismen der Phasenseparation bestimmt die Diffusion als weiterer Einflussfaktor den Lösungsprozess und damit die Größe und das Konzentrationsprofil der Interphase.

Während dem Lösungsprozess bildet sich nach Ueberreiter [3] eine Grenzschicht aus mehreren Bereichen zwischen dem Polymer und dem Lösungsmittel aus. Den Raum innerhalb des Polymers, der nicht von Atomen der Polymerkette besetzt ist, bezeichnet man als freies Volumen. Beim Kontakt mit dem Lösungsmittel diffundieren die Lösungsmittelmoleküle in das Polymer und füllen zunächst diese Leerstellen. Dieser Bereich wird als *Infiltration Layer* bezeichnet. Das glasartige Polymer muss zunächst eine größere Menge an Lösungsmittel aufnehmen um zu erweichen. Es bildet sich eine Schicht, in der das Polymer durch das Lösungsmittel quillt, sich aber noch im glasartigen Zustand befindet. Das ist die sogenannte *Solid Swollen Layer*. Ist das Polymer stark gequollen, nimmt es einen gummiartigen Gelzustand an. Dieser Bereich wird *Gel Layer* genannt. Der Grad der Verschlaufung ist dort noch so hoch, dass die Makromoleküle ihre relative Position nicht ändern können. Als *Liquid Layer* wird dann die Polymerlösung im flüssigem Zustand bezeichnet. In Abb. 2-4 ist eine schematische Skizze der Bereiche der Lösungsschicht mit angenommenem Konzentrationsprofil des Polymers während des Lösungsvorgangs dargestellt.



**Abbildung 2-4** Polymerkonzentration in der Lösungsgrenzschicht in Anlehnung an [3]. P: Polymer, a) Infiltration Layer b) Solid Swollen Layer c) Gel Layer d) Liquid Layer LM: Lösungsmittel, TP: Thermoplast

Während des Lösungsvorgangs dringen Lösungsmittelmoleküle durch Diffusion in die Polymerstruktur ein. Die Löserate wird von der Diffusion bestimmt und kann mit dem 2. Fick'schen Gesetz beschrieben werden.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2-8)$$

$D$ : Diffusionskoeffizient [ $cm^2 s^{-1}$ ]

$c$ : Konzentration [ $gcm^{-3}$ ]

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten folgt der Arrhenius Form:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2-9)$$

$D$ : Diffusionskoeffizient [ $cm^2 s^{-1}$ ]

$D_0$ : Maximaler Diffusionskoeffizient

$E_a$ : Aktivierungsenergie für Diffusion

$R$ : Gaskonstante

$T$ : Absolute Temperatur

In Flüssigkeiten sind oft die Diffusionskoeffizienten von Atomen oder Molekülen in Abhängigkeit der Viskosität von Interesse. Hierfür kann die Stokes-Einstein Relation [129] verwendet werden.

$$D\eta = \frac{k_B T}{6\pi r_H} \quad (2-10)$$

$D$ : Diffusionskoeffizient

$\eta$ : Viskosität

$k_B$ : Boltzmannkonstante

$T$ : Absolute Temperatur

$r_H$ : Hydrodynamischer Radius

## 2.2.4 Polymerisationsgrad

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Polymermischbarkeit und Interphasenentstehung ist der Polymerisationsgrad bzw. der Aushärtegrad des Matrixsystems. Durch ihn werden die Diffusionseigenschaften und die Thermodynamik des Systems beeinflusst.

In Faserkunststoffverbundwerkstoffen können duroplastische oder thermoplastische Matrices verwendet werden. Die Matrix bestimmt die Verarbeitungseigenschaften, die Beständigkeit gegenüber physikalischen und chemischen Umwelteinflüssen und die Einsatztemperaturen des Verbundwerkstoffs [130]. Zudem fixiert und stützt der Matrixwerkstoff die Verstärkungsfasern wobei die Grenzschicht zwischen Fasern und Matrix hierbei aufgrund der Last übertragenden Funktion von besonderer Bedeutung ist [15].

Bei der Herstellung von Endlosfaser verstärkten Kompositen dominieren Duroplaste. Grund hierfür ist die niedrige Viskosität im unausgehärteten Zustand und die damit verbundene gute Fasertränkung. Darüber hinaus verfügen Duroplaste über eine hohe Chemikalienbeständigkeit und hohe E-Moduli. Es werden hauptsächlich sogenannte Reaktionsharze eingesetzt [4]. Das sind eine Untergruppe der Duroplaste, die nach DIN 16945 flüssige oder schmelzbare Harze sind, die für sich oder mit Reaktionsmitteln (z.B. Härter, Beschleuniger) ohne Abspaltung flüchtiger Komponenten durch Polyaddition bzw. Polymerisation härten [4].

Die bedeutendsten Reaktionsharze sind ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze), Vinylesterharze (VE-Harze) oder Phenacrylatharze (PHA-Harze), Epoxidharze (EP-Harze), Phenolharze (PF-Harze), Methacrylatharze (MA-Harze) und Isocyanatharze. Harze werden zum Härten mit Reaktionsmitteln, sogenannten Härtern, vermischt. Härter initiieren die Polymerisation bei MA-, UP- und VE- oder PHA-Harzen oder bewirken die Polyaddition bei EP-Harzen und Isocyanatharzen. [4]



die anfangs viele funktionelle Gruppen besitzen, gelieren früher als sogenannte niederfunktionelle EP-Harze mit wenigen EP-Gruppen [4]. Im gelartigen Zustand ist das Harzsystem jedoch noch nicht stabil und muss weiter gehärtet werden, bis eine hoch vernetzte dreidimensionale Polymerstruktur entstanden ist.

Im Laufe der Vernetzung steigt die Viskosität, bis sie am Gelpunkt gegen unendlich divergiert. Unmittelbar nach dem Gelpunkt ist das Harzsystem nicht mehr fließfähig. Der Schubmodul (G-Modul), welcher das linear-elastische Verhalten des Werkstoffs infolge einer Scherkräfteinwirkung beschreibt, entwickelt sich und steigt mit weiterer Vernetzung.

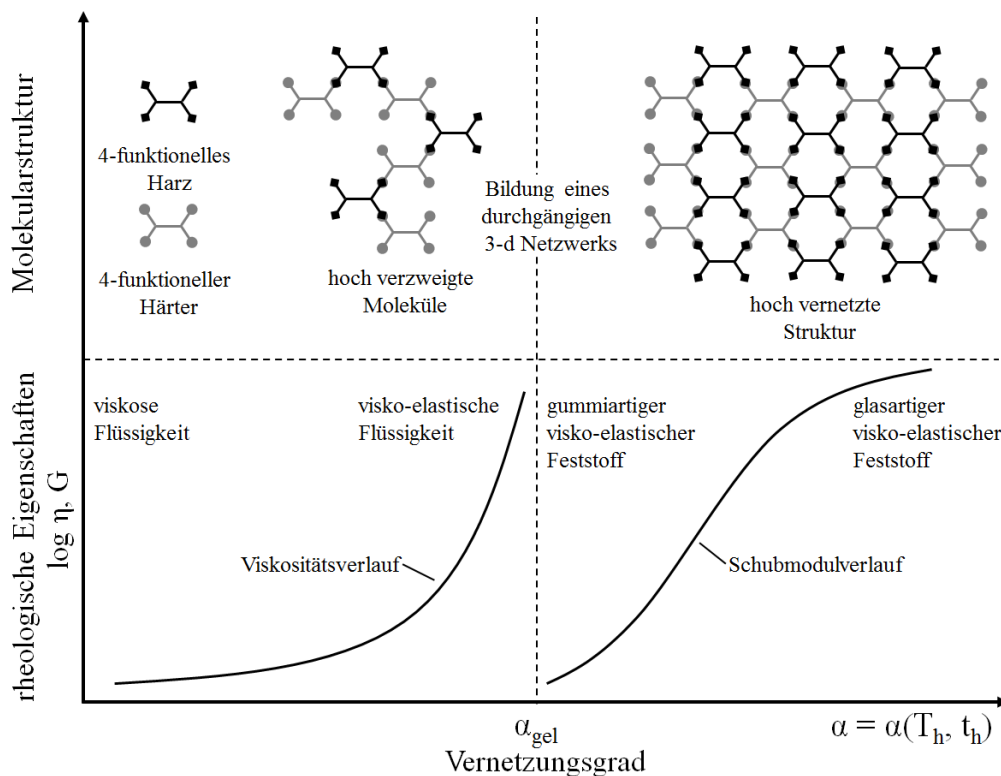


Abbildung 2-7 Härtingung von Epoxidharzen (in Anlehnung an [5]).

Die Struktur des entstandenen Netzwerks beeinflusst die mechanischen Eigenschaften des Materials [5]. Dabei ist zu beachten, dass die Härtingungsreaktion stark temperaturabhängig ist. Deshalb ist es wichtig genaue Härtingungszyklen festzulegen, um die gewünschten Eigenschaften des gehärteten Harzsystems zu gewährleisten. Im Härtingungszyklus wird eine Härtingungszeit  $t_h$  und eine Härtingstemperatur  $T_h$  festgelegt. Allerdings kann die Temperatur im Harzsystem aufgrund der niedrigen thermischen Leitfähigkeit und als Folge der exothermen Vernetzungsreaktion variieren [133].

Gerade für dicke Segmente kann die Temperatur im inneren des Laminats durch die Reaktionswärme stark ansteigen. Um diese Exothermieeffekte zu vermeiden, ist es oft nötig das Harzsystem zunächst bei einer niedrigeren Temperatur zu härten

und anschließend bei einer höheren Temperatur nachzuhärten (*engl.: Post-Cure*). Diese Nachhärtung wird in der Regel eingesetzt, um sicherzustellen, dass alle EP-Gruppen verbraucht sind. Zudem kann durch die Nachhärtung die Glasübergangstemperatur  $T_g$  maximiert werden. [5]

Temperatur-Stufenprogramme ermöglichen auch ein eigenspannungsarmes und trotzdem beschleunigtes Härten. Bei niedrigerer Temperatur können die noch gering vernetzten Harze durch Reaktionsschwindung entstandene Eigenspannungen durch Relaxieren teilweise abbauen. Anschließendes Erwärmen verstärkt diesen Effekt, bis die Härtung mit temperaturbedingt erhöhter Geschwindigkeit fortgeschritten ist. Beim Abkühlen kann analog verfahren werden. [4]

In Bezug auf die Mischbarkeit von Epoxidharzsystemen mit Thermoplasten hat die Polymerisation folgende Einflüsse: Im Ausgangszustand der Härtungsreaktion ist die Entropie, welche die Mischbarkeit begünstigt (siehe Gleichung 2-1), vergleichsweise groß. Mit fortschreitender Vernetzungsreaktion und höherem Polymerisationsgrad werden die räumlichen Anordnungsmöglichkeiten gemäß folgendem Zusammenhang zunehmend eingeschränkt.

$$S_k = k_B \ln W \quad (2-11)$$

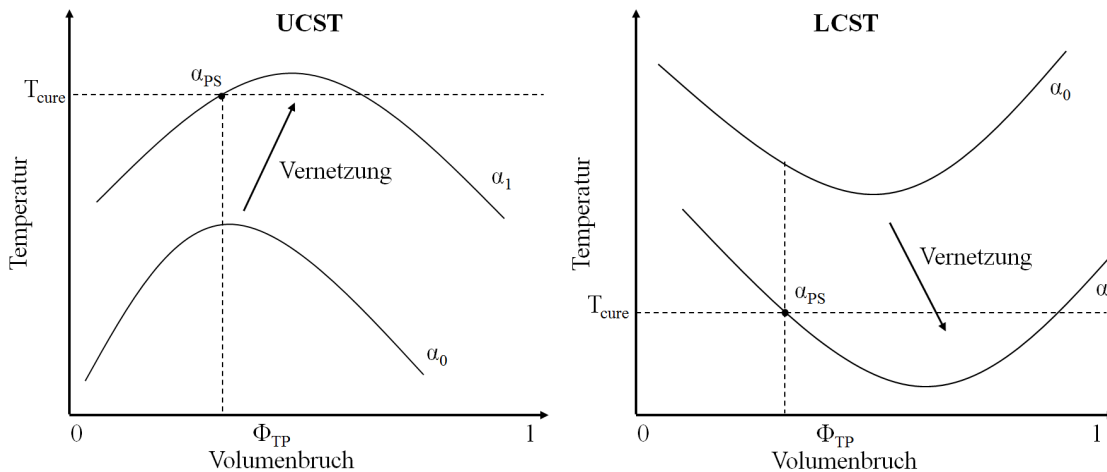
$S_k$ : Konformationsentropie

$k_B$ : Boltzmannkonstante

$W$ : Anzahl an Anordnungsmöglichkeiten des Systems

Das Diffusionsvermögen von Harz- und Härtermonomeren in den Thermoplasten bestimmt, über welche Distanz sich die Polymere bei Kontakt miteinander vermischen. Eine Reaktion der Monomere untereinander behindert die Diffusion, da sich durch die Vernetzung die molekulare Masse der Teilchen erhöht und diese dann nicht mehr in die Fehlstellen des Thermoplasten eindringen können. Der kombinatorische Anteil der Mischungsentropie des Systems erniedrigt sich auch durch den Anstieg der molekularen Masse, was letztendlich zur Phasenseparation führt.

Die Vernetzungsreaktion bedingt also eine Veränderung der Mischbarkeit, die sich im Phasendiagramm in einer Verschiebung der Mischungslücke zeigt. In Abb. 2-8 ist der Einfluss der Harzvernetzung auf die Verschiebung der Mischungslücke für einen Thermoplast modifizierten Duroplasten in einem System mit UCST bzw. mit LCST dargestellt.



**Abbildung 2-8** Verschiebung der Mischungslücke mit steigendem Vernetzungsgrad für einen Thermoplast modifizierten Duroplasten mit oberer kritischer Mischungstemperatur (links) und mit unterer kritischer Mischungstemperatur (rechts) nach [6].

Eine Mischung aus Harzsystem und Thermoplast mit einem initialen Anteil  $\phi_{TP}$  ist im Fall einer oberen kritischen Mischungstemperatur zunächst bei der isothermen Reaktionstemperatur  $T_{cure}$  mischbar. Mit fortschreitender Vernetzung  $\alpha$  des Harzsystems verschlechtert sich die Löslichkeit des Thermoplasten. Wenn sich die Mischungslücke bis zum Punkt  $(\phi_{TP}, T_{cure})$  verschoben hat, kommt es zur Phasenseparation. Ein ähnliches Verhalten zeigt ein System mit unterer kritischer Mischungslücke. Hier liegt die Reaktionstemperatur  $T_{cure}$  unterhalb der anfänglichen Mischungslücke. [6]

Die meisten Modifikatoren zeigen UCST, d.h. die Mischbarkeit erhöht sich mit steigender Temperatur. Das trifft auch für Polyetherimid (PEI) zu [7][54]. Polyethersulfon (PES) als Modifikator zeigt dagegen eine untere kritische Mischungstemperatur [134][54].

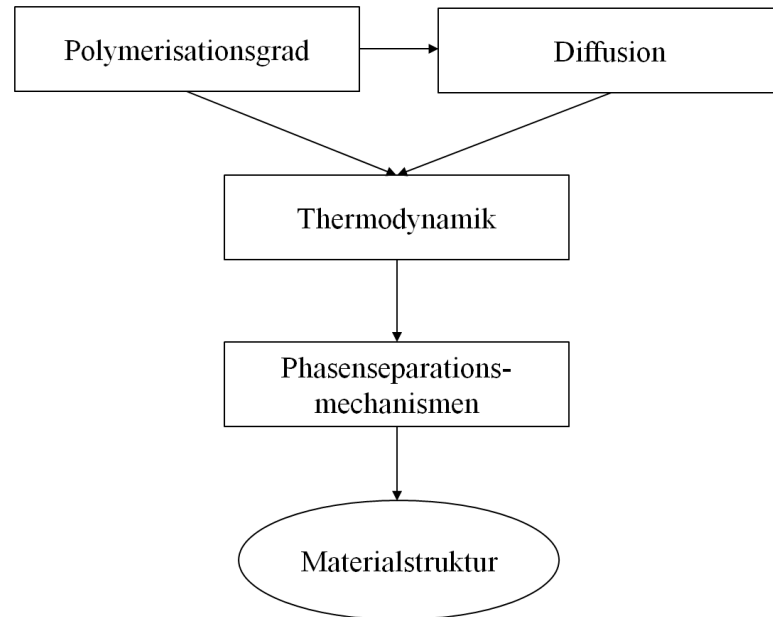
## 2.2.5 Interaktion der verschiedenen Einflussfaktoren

Wie in den vorangegangenen Abschnitten bereits angedeutet wurde, sind die verschiedenen Einflussfaktoren auf die Polymermischbarkeit und Interphasenentstehung nicht voneinander unabhängig, sondern beeinflussen sich stark wechselseitig. Abb. 2-9 ist eine Übersicht der Interaktion der verschiedenen Einflussfaktoren auf die Materialstruktur einer Polymermischung.

Der Polymerisationsgrad beeinflusst die Diffusionsvorgänge zwischen dem Harzsystem und dem Thermoplasten und den thermodynamischen Zustand des Systems. Das Diffusionsvermögen bestimmt die Lösungsreaktion und damit auch die Zusammensetzung des Systems, welche wiederum eine Rolle für die Thermodynamik



spielt. In Abhängigkeit des thermodynamischen Zustands kann es im Mischsystem nach verschiedenen Mechanismen letztendlich zu einer Phasenseparation kommen, wodurch sich eine bestimmte Materialstruktur ausprägt. Nachdem jeder der genannten Einflussfaktoren selbst wieder von Variablen, wie z.B. dem zeitlichen Verlauf der Temperatur oder dem Mischungsverhältnis der Komponenten, abhängig ist, können verschiedene Reaktions- und Phasenseparationspfade entstehen.



**Abbildung 2-9** Interaktion der verschiedenen Einflussfaktoren auf die Materialstruktur einer Polymermischung.

Nach den Untersuchungen von Park und Kim [7] gibt es bei isothermer Härtung eines Thermoplast/Duroplast Blends prinzipiell drei verschiedene Reaktions- und Phasenseparationspfade. In Abb. 2-10 sind diese schematisch dargestellt. Der Phasenseparationspfad kann entweder innerhalb der metastabilen  $\phi_1$  sowie der instabilen Region  $\phi_3$  bleiben oder in der metastabilen Region beginnen und in die instabile Region fallen  $\phi_2$ . Die möglichen Morphologien aus den verschiedenen Phasenseparationsverhalten sind in Abb. 2-11 dargestellt.

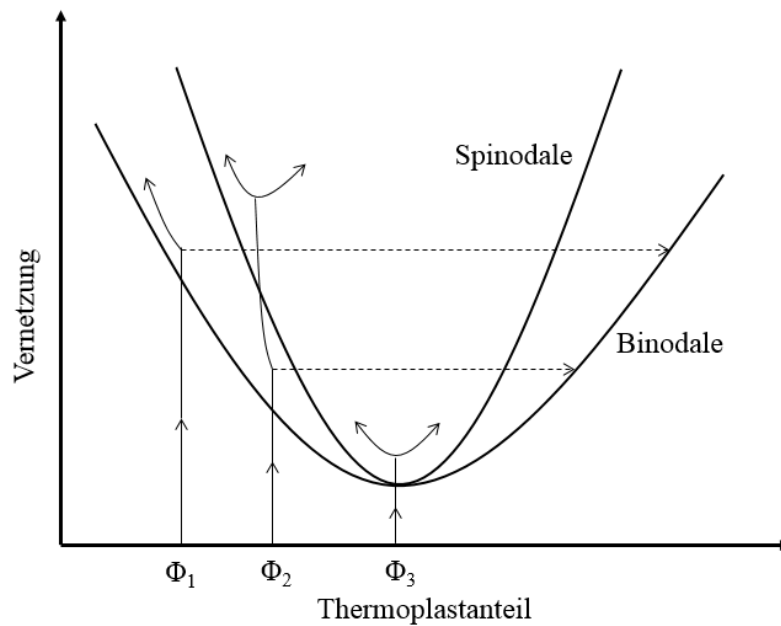
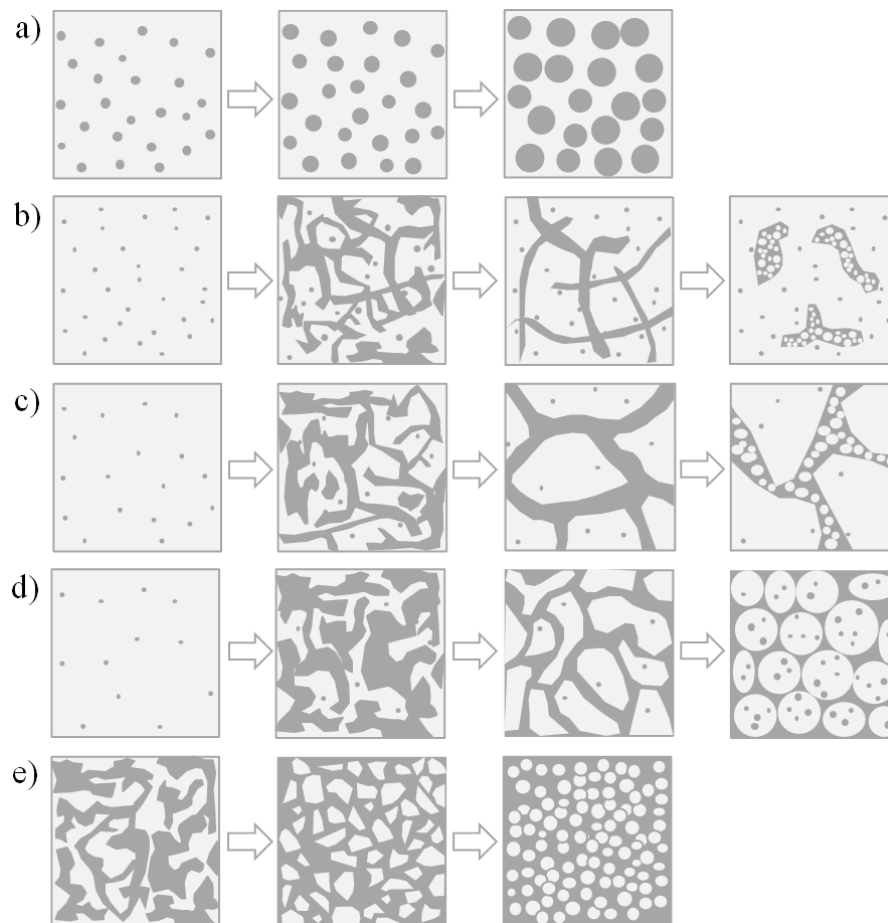


Abbildung 2-10 Reaktionspfade mit Phasenseparation während isothermer Härtung [7].

Findet die Phasenseparation in einem Konzentrationsgradienten zwischen Thermoplast und Duroplast statt, ist ein ganzes Morphologiespektrum zu erwarten. Die Binodale kann je nach Materialsystem eine untere oder obere kritische Mischungslücke oder mehrere kritische Zusammensetzungen besitzen und ändert ihren Verlauf während der Vernetzungsreaktion. Im industriellen Umfeld sind darüber hinaus viele Härtungszyklen von Reaktionsharzen variotherm, d.h. sie bestehen aus verschiedenen Heizrampen und Haltestufen. Die Wärmeverteilung in Laminaten wird zudem von Exothermieeffekten und ungleichmäßigen Temperaturverteilungen in Öfen und Autoklaven überlagert. Derartige Variationen im Vernetzungsverlauf können auch zu unterschiedlichen Morphologien bzw. Interphasenbreiten führen. So wird von einer Veränderung der Morphologie von Epoxidharz-Thermoplast Blends bei Variation der Härterate durch die Zugabe eines Katalysators [135] oder bei verschiedenen Aushärtungstemperaturen [48], Härteranteilen [136] und Heizraten [137] berichtet. Insgesamt liegt ein sehr komplexes System mit vielen Einflussfaktoren vor. Für die Definition eines Prozessfensters gilt es die wesentlichen Einflussfaktoren zu betrachten und eine Bandbreite an möglichen Parameterkombinationen zu eruiieren.



**Abbildung 2-11** Modell der Morphologieentwicklung während der Härtung eines Thermoplast/Duroplast Blends [7]. a) nur NG, b) NG gefolgt von SD: dispergierte thermoplastreiche Phase, c) NG gefolgt von SD: bikontinuierliche Phasen, d) NG gefolgt von SD: dispergierte duroplastreiche Phase e) SD.

## 2.3 Bruchmechanismen in Mehrphasensystemen

Um die mechanische Integrität von polymeren Mehrphasensystemen in Kombination mit Faserverbundwerkstoffen beurteilen zu können, gilt es die Grundlagen von Bruchmechanismen darzulegen. In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der linear-elastischen Bruchmechanik erläutert und Besonderheiten hinsichtlich FVV diskutiert. Des Weiteren werden energieabsorbierende Versagensmechanismen insbesondere von zähmodifizierten Matrixsystemen betrachtet.

### 2.3.1 Grundlagen der Bruchmechanik

Die Bruchmechanik ist bestrebt, den Widerstand eines Materials gegenüber Bruch - seine Zähigkeit - zu charakterisieren. Sie beruht auf der Annahme, dass ein Bruch in

einer Komponente als Konsequenz einer Rissfortschreitung auftritt. Griffith [138] postulierte 1920, dass die Reduktion der Verformungsenergie durch Rissbildung gleich oder größer sein muss als der Anstieg der Oberflächenenergie, die durch die neue Rissfläche benötigt wird. Dieser Ansatz besagt folglich, dass Risswachstum nur auftreten kann, wenn die Freisetzung von elastischer Energie  $G$  höher ist als die Energie, die für die Herstellung der Rissoberfläche benötigt wird. Damit steht eine Messgröße für die nötige Energie für Rissfortschritt pro Flächeneinheit, die kritische Energiefreisetzungsrates  $G_c$ , zur Verfügung.

Auf Basis der Untersuchungen von Griffith zeigte Irwin [139], dass es möglich ist, quantitative Zusammenhänge zwischen externen Lasten und der Größe und Form von Rissen sowie dem Widerstand des Materials gegen Rissfortschritt aufzustellen. Die Grundlage für eine bruchmechanische Betrachtung ist das Rissspitzenfeld, welches die Spannungen und Deformationen in der näheren Umgebung der Rissspitze darstellt. Auf Basis der Spannungs- und Verschiebungsfelder werden Ansätze zur Vorhersage von spröden und duktilen Brüchen entwickelt.

Dieser Abschnitt beschränkt sich auf Konzepte der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM), bei denen die plastische Zone am Riss klein gegenüber der Risslänge bzw. den Bauteilabmessungen ist. Inelastische Vorgänge sind auf eine kleine Region an der Rissspitze beschränkt, die aus makroskopischer Sicht vernachlässigt werden kann. Dementsprechend ist die LEBM in erster Linie zur Beschreibung des Sprödbruchs geeignet.

Der Spannungszustand nahe der Rissspitze wird durch sogenannte Spannungsintensitätsfaktoren  $K$  beschrieben. Diese bestimmen die Intensität des Spannungsfeldes in Rissnähe und hängen von der Belastung, der Risslänge sowie der Geometrie eines Körpers ab. Hinsichtlich der Belastung wird zwischen folgenden Rissbeanspruchungsarten (Modes) unterschieden: Normalbeanspruchung (Mode I), Schubbeanspruchung (Mode II) und nichtebener Spannungszustand mit Gleiten der Rissoberflächen quer zur Rissrichtung (Mode III) [140].

Mit dem Spannungsintensitätsfaktor steht somit eine Größe zur Verfügung, welche die Formulierung eines Bruchkriteriums erlaubt. Danach kommt es z.B. im Mode I zum Einsetzen des Rissfortschritts bzw. Bruchs, wenn der Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  einen kritischen Wert  $K_{Ic}$  erreicht.

$$K_I = K_{Ic} \quad (2-12)$$

Wenn sich das Material linear elastisch verhält, besteht für den ebenen Verzerungszustand folgender Zusammenhang zwischen  $K_I$  und  $G_I$ :

$$G_I = \frac{K_I^2}{E} \quad (2-13)$$

In Bezug auf faserverstärkte Polymere gilt es zu beachten, dass die Fasern die Größe der Deformationszone an der Risspitze beeinflussen. In reinen Polymeren kann sich die Deformationszone ungehindert ausbreiten wodurch eine hohe Risszähigkeit erlangt wird. Dagegen ist sie in Verbundwerkstoffen durch die Fasern räumlich eingeschränkt und wird darüber hinaus durch die Faser-Matrix Anbindungsschicht beeinflusst [141].

### 2.3.2 Energieabsorbierende Bruchmechanismen in Faserverbundwerkstoffen

Die energieabsorbierenden Mechanismen innerhalb der Grenzschicht zwischen Interphase und faserverstärktem Laminat sind essentiell für die Beurteilung des Schadensbilds und werden deshalb im Folgenden dargestellt. In FVW ist das Versagen nach Michler [9] von der Bildung neuer Oberflächen und dem Deformationsvermögen der Matrix abhängig. Folgende Mechanismen können auftreten:

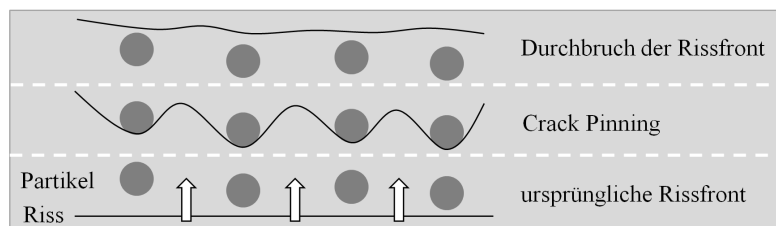
- Lösen der Verbindung zwischen Faser und Matrix
- Abgleiten der Fasern in der Ablöseregion
- Herausziehen einzelner Fasern oder ganzer Faserbündel
- Faserbrüche
- Sprödbrüche der Matrix
- Duktile Verformung der Matrix mit anschließendem Bruch

Das Energieabsorptionsvermögen der Matrix kann durch chemische Modifizierungen oder durch das Einmischen von Partikeln erhöht werden, was die Ausbreitung von Rissen erschwert. Als Modifikatoren werden anorganische Füllstoffe, Elastomer Partikel, Core-Shell Rubber Partikel, Thermoplaste und Block-Copolymere verwendet [18] [105]. Bei anorganischen Füllstoffen kann meist nur ein moderater Zähigkeitsanstieg erreicht werden [142] [143]. Durch die Zugabe von Elastomer Partikeln und Core-Shell Rubber Partikeln wird dagegen die Zähigkeit von Duromeren signifikant gesteigert [121] [144]. Allerdings reduziert die Elastomerphase den Modul und die thermische Stabilität des Materials und erhöht die Tendenz zur Feuchtigkeitsaufnahme [17] [5]. Zur Modifikation von Harzen mit hohen Glasübergangstemperaturen eignen sich dagegen Thermoplaste sowie Block-Copolymere [8] [145] [101] [17].

Es wird nach Michler [9] zwischen Rissstoppmechanismen, die die Geschwindigkeit der Rissausbreitung reduzieren, und Rissverlängerungsmechanismen, welche die Ausbreitungsrichtung verändern und somit den Rissweg verlängern, unterschieden. Ein Riss kann beispielsweise in der Matrix durch das Hineinlaufen in eingelagerte Partikel und Fasern oder in Belastungsrichtung stärker ausgerichtete Ketten gestoppt werden. Ebenso können Relaxationsprozesse in amorphen Anteilen und orthogonal aufeinandertreffende Risse zu einer Risspitzenverrundung führen und so den Riss verlangsamen. Des Weiteren ist es möglich, dass ein Riss durch Fehlstellen oder Phasengrenzen im Polymer von seiner ursprünglichen Rissebene abgelenkt und damit verlängert wird. Im Detail sind folgende Mechanismen bekannt:

### *Crack Pinning*

Thermoplastisches Material stellt im Epoxidharzsystem für einen Riss ein zunächst undurchdringbares Hindernis dar. Somit wird eine fortlaufende Rissfront zeitweise lokal festgehalten, wodurch sich der Riss bogenförmig zwischen diesen Fixierungspunkten ausdehnt. Aufgrund der dadurch entstehenden längeren Rissfront wird die Rissenergie auf eine größere Fläche verteilt und die Risszähigkeit gesteigert (Abb. 2-12) [146] [8].



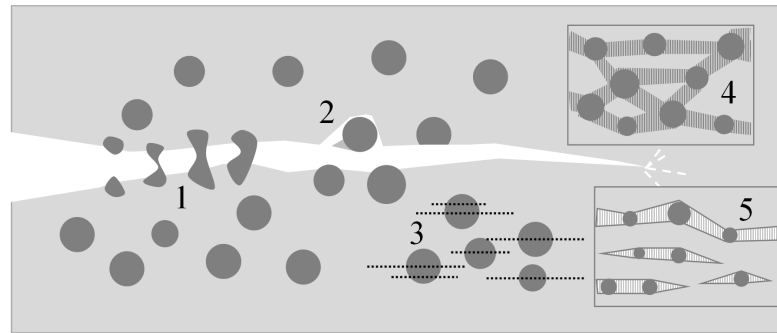
**Abbildung 2-12** Schematische Darstellung des Crack Pinning Mechanismus nach [5].

### *Partikelbrückenbildung*

Thermoplastische Partikel überspannen im Fall eines Risses zwei Rissoberflächen und reduzieren dadurch die Spannung an der Risspitze (siehe Abb. 2-13 Nr. 1). Zudem ist es möglich, die zähmodifizierende Wirkung mit dem benötigten Energieverbrauch zur Deformation und zum Trennen dieser Partikel zu beschreiben [147] [8].

### *Rissfadablenkung*

Nach diesem Modell kommt es beim Auftreffen eines Risses auf thermoplastische Partikel zu einer Abweichung aus seiner Hauptebene (siehe Abb. 2-13 Nr. 2). Eine derartige Rissausbreitung führt zu einer Vergrößerung der Oberfläche und reduziert die Aufweitung der Rissöffnung. Das Ergebnis ist eine erhöhte Energieaufnahme durch das Laminat [8].



**Abbildung 2-13** Schematische Darstellung von Zähigkeitsmechanismen in modifizierten Epoxidharzen in Anlehnung an [8] und [9]. 1) Partikelbrückenbildung, 2) Risspfadablenkung, 3) Mikrorissbildung, 4) Scherbänder, 5) Pseudorisse.

### *Mikrorissbildung*

Der Effekt der Mikroissbildung (siehe Abb. 2-13 Nr. 3) ist vor allem von spröden Materialien wie Keramik bekannt [148] und kann auch bei spröden Epoxidharzen auftreten [9]. Die Ablösung von Partikeln oder Fasern absorbiert Energie durch die Entstehung neuer Oberflächen und Mikrorisse. Dieser Effekt wird oft von der Verzweigung von Rissen begleitet [8].

### *Bildung von Pseudorissen und Scherbändern*

Weiche Partikel oder Fehlstellen führen aufgrund der unterschiedlichen E-Moduli von Matrix und Partikel zu Spannungskonzentrationen und initiieren kleine Pseudorisse oder Scherbänder (siehe Abb. 2-13 Nr. 4 und 5). Das Volumen der plastisch deformierten Matrix liegt in der Größenordnung des Volumenanteils an Füllstoffpartikeln und kann zu hohen Zähigkeitssteigerungen führen [149].

Ein Effekt, der zu Pseudorissen und Scherbändern in der Matrix führen kann, ist Kavitation. Werden Elastomerpartikel in eine steife Matrix eingebettet, verhalten sie sich in erster Näherung wie ein kompressibles Fluid. Aufgrund des geringen Schubmoduls des Elastomers wird kaum Schubspannung aus der umgebenden Matrix in das Partikel eingeleitet und eine Belastung erzeugt eine hydrostatische Spannung im Elastomerpartikel. Für sphärische Partikel entsteht im Allgemeinen im Zentrum des Partikels eine Kavität, wodurch der hydrostatische Druck nahezu auf Null abfällt und in der umgebenden Matrix eine Fehlstelle, ein Scherband oder Pseudorisse erzeugt werden [150]. Obwohl der Kavitations Mechanismus weniger Energie konsumiert als die plastische Arbeit der Fehlstellenbildung oder das Strecken von Fibrillen [151], trägt er dennoch stark zur Zähmodifikation bei, da dadurch wieder Fehlstellen entstehen, die Energie durch Pseudorisse dissipieren [152].





# 3 Experimentelles Vorgehen

Um die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von polymeren Mehrphasensystemen aufzuklären, müssen deren Entstehung, die Materialstruktur und die mikroskopische sowie makroskopische Integrität unter mechanischer Belastung anhand eines repräsentativen Modellsystems untersucht werden. In diesem Kapitel werden hierfür sowohl die Materialmodellsysteme als auch verschiedene Charakterisierungsmethoden vorgestellt. Darüber hinaus werden Harzkinetikmodelle für die verwendeten Epoxidharzsysteme in dieser Arbeit beschrieben.

## 3.1 Materialien

Um die Herausforderung von prozessierbaren Interphasen in Kombination mit guten mechanischen Eigenschaften zu realisieren, ist die Materialauswahl sehr wichtig.

Als Modellsystem werden 180 °C-härtende tetrafunktionale Epoxidharzsysteme für Luftfahrtstrukturen in Kombination mit sogenannten *high performance* Thermoplasten betrachtet. Um einen möglichst breiten Erkenntnisgewinn und eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf relevante Herstellungsprozesse zu gewährleisten, wurde sowohl ein Injektionsharzsystem für LCM-Prozesse als auch ein vergleichbares System für die Prepreg-Autoklav Routine verwendet. Es handelt sich um ein kommerzielles, zähmodifizierte Prepreg Harzsystem (M18/1, Hexcel Corporation) und das Infusionsharzsystem (Hexflow RTM6, Hexcel Corporation).

Das Prepreg M18/1 enthält ein unidirektionales Kohlenstofffasertextil (G0947, Tenax HTA 3K, Toho Tenax Co., Ltd.) mit einem Faserflächengewicht von 160  $[g/m^2]$ . Das Epoxidmonomer basiert auf Tetraglycidyl Methylen Dianilin (TGMDA). Der Härter besteht aus 4,4- Methylenbis- (2,6-Diethylanilin) (MBDA), 4,4-Methylenbis-(2-Isopropyl-6-Methylanilin) (MBIMA) und Diaminodiphenylsulfon (DDS). [153] Hexflow RTM6 enthält das gleiche Epoxidmonomer wie das Prepreg M18/1. Im Härter ist dagegen kein DDS enthalten [154]. Für Laminat auf RTM6-Basis wird im Rahmen dieser Arbeit ein kommerzielles Kohlenstoffasergelege (*engl.: Non-Crimp Fabric (NCF)*) der Firma Saertex (Saertex GmbH Co. KG) verwendet. Das Gelege besteht aus 0°- und 90°-Lagen Kohlenstofffasern (Tenax HTS 12k, Toho Tenax Co., Ltd.), die mit einem Polyester 40 dtex Nähfaden verwirkt sind. Es hat ein Faserflächengewicht von ca. 250  $g/m^2$ .

Als Thermoplastfolien werden Polyethersulfon (PES, Radel A-200A, Ajedum Films, Solvay S.A.) und Polyetherimide (PEI, Ultem 1000, Ajedum Films, Solvay S.A.) jeweils mit einer Dicke von 125  $\mu m$  verwendet. Beide Thermoplaste sind amorph.

PEI und PES sind *high performance* Thermoplaste mit exzellenten mechanischen und thermischen Eigenschaften. Darüber hinaus gehören beide Thermoplaste zur Gruppe von Polymeren, die in Epoxidharzen eine gewisse Löslichkeit vorweisen und über eine Glasübergangstemperatur oberhalb der Härtungstemperatur der betrachteten Epoxidharzsysteme verfügen. Beides sind Voraussetzungen für die Anbindung und Verarbeitbarkeit als Funktionsschicht während des Härtungszyklus der Faser-verbundstruktur.

Die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Materialien sind auf Basis der Angaben der Hersteller in Tab. 3-1 aufgelistet.

**Tabelle 3-1** Physikalische Eigenschaften der Materialien in dieser Arbeit

Material	Molekulargew. [g/mol]	Dichte [g/dm <sup>3</sup> ]	Glasübergangs- temperatur [°C]	Elastizitätsmodul [GPa]
<b>Epoxidharz</b>				
TGMDA	422			
<b>Härter</b>				
MBDA	310			
MBIMA	310			
DDS	248			
<b>Epoxidharzsystem</b>				
M18/1 (ausgehärtet)		1,22	196	4,2
RTM6 (ausgehärtet)		1,14	196	2,89
<b>Thermoplaste</b>				
PES	ca. 55000	1,37	220	2,10(MD); 2,09(TD)
PEI	ca. 54000	1,27	217	2,85(MD); 2,69(TD)

MD: Machine Direction, TD: Transverse Direction.

## 3.2 Charakterisierungsmethoden

Um die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von polymeren Mehrphasensystemen zu beschreiben, eignet sich die Kombination folgender Methoden: Löslichkeitsversuche bieten sich aufgrund der Tatsache, dass der Prozess der Interphasenausprägung während eines Härtungszyklus beobachtet werden kann, dazu an, wesentliche Stadien und Prozessparameter zu identifizieren. Ergänzend hierzu werden Harzkinetikmodelle verwendet, um das Vernetzungsverhalten der Harzsysteme während der Interphasenausprägung zu bestimmen und mit den experimentellen Beobachtungen zu korrelieren. Darüber hinaus eignen sich verschiedene mikroskopische Verfahren zur Beschreibung der Interphasenmorphologie und des Bruchbilds von definiert geschädigten Laminaten. Des Weiteren werden Nanoindentationsversuche zur Strukturaufklärung und mechanischen Kategorisierung der verschiedenen In-

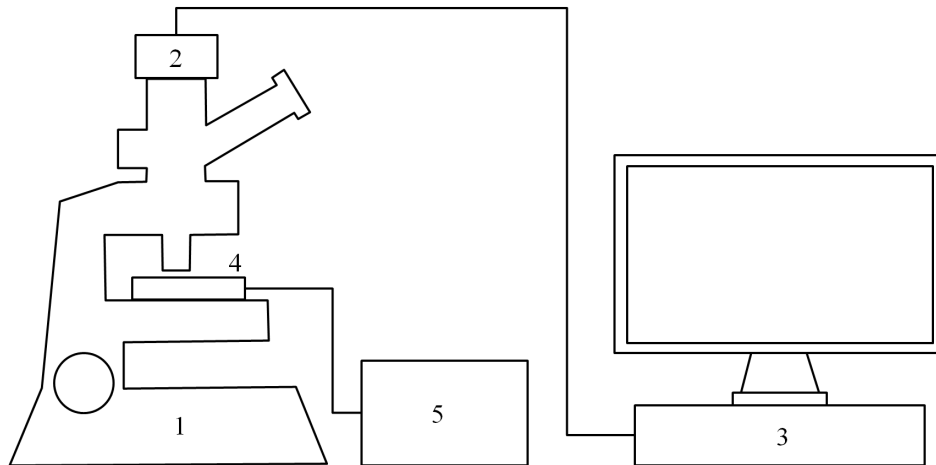
terphasenbereiche durchgeführt. Hinsichtlich der mechanischen Integrität der Interphase ist vor allem die Ausbreitung von Rissen im komplexen Materialgefüge unter verschiedenen Belastungsmodi von Interesse. Zudem ist die Delamination der Folie vom Laminat zu bewerten. Da Delamination ein Rissproblem ist, ist es zweckmäßig, sie mit der Rissmechanik zu beschreiben. Die Anhaftung der Thermoplastschicht wird deshalb mit Double Cantilever Beam (DCB) Prüfkörpern in Normalenrichtung zur Schichtebene (Mode I) und mit End Notched Flexure (ENF) Prüfkörpern unter Schubbelastung parallel zur Faserlängsrichtung (Mode II) getestet. Des Weiteren wird die Thermoplast-Duromer-Anbindung mit einem Zugscherversuch überprüft. Diese Prüfung wird vorwiegend zur Beurteilung der Güte von Klebstoffen verwendet [155] und soll einen Vergleich der verschiedenen Materialkombinationen liefern. Zudem spielt diese Belastungsform eine Rolle bei potenziellen Anwendungen von Thermoplast-Duroplast-Verbindungen. Es handelt sich dabei nicht um einen spezifischen Materialkennwert. Ergänzend zu den Normalbedingungen werden auch Proben getestet, die unter verschiedenen physikalischen und chemischen Umgebungseinflüssen konditioniert wurden. Für ein potenzielles Einsatzgebiet im Luftfahrtbereich wird der Einfluss einer heißen und feuchten Umgebung, Kraftstoff, Hydraulikflüssigkeit und Reinigungsmitteln untersucht. Im Folgenden werden die experimentellen Details aufgeführt.

### 3.2.1 Löslichkeitsversuche

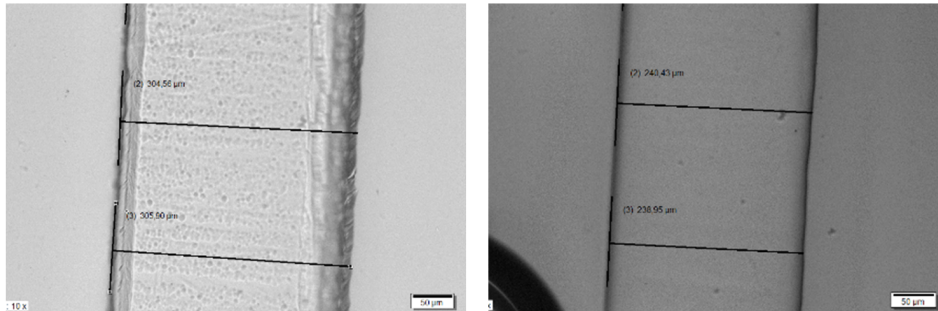
Löslichkeitsversuche von Thermoplasten in den Epoxidharzsystemen werden mit dem Heiztisch (*engl.: hotstage*) Mettler Toledo HS82 (Mettler-Toledo GmbH) mit zugehörigem Steuergerät HS1 durchgeführt. Eine Prinzipskizze des Versuchsaufbaus ist in Abb. 3-1 dargestellt. Das optische Mikroskop (BX41M, Olympus K.K.) ist mit der Kamera Olympus SC30 gekoppelt und diese ist wiederum mit einem Computer verbunden. Die Bilddaten werden mit der Software Stream Motion (Olympus K.K.) verarbeitet und ausgewertet. Auf dem Tisch des Mikroskops wird der Heiztisch platziert. Ein mit dem Heiztisch verbundenes Steuergerät ermöglicht die Eingabe verschiedener Temperaturverläufe.

Ein Folienstreifen wird in einen Harztropfen eingebettet und während des Härtingszyklus im Heiztisch durch das Mikroskop beobachtet. Das Lösungsverhalten wird durch Vermessen des Folienstreifens bestimmt. Der Folienstreifen wird jeweils nach Erhöhung der Temperatur um ein Grad Celsius an drei Stellen vermessen. Die Vermessung ist beispielhaft an zwei Bildern in Abb. 3-2 dargestellt. Links ist der Ausgangszustand zu sehen und rechts ein Zustand nahe Ende der Lösung.

Eine Übersicht der verschiedenen Lösungsversuche ist in Tab. A-1 in Anhang A aufgelistet. Es wurden mindestens drei Versuche pro Konfiguration durchgeführt.



**Abbildung 3-1** Prinzipskizze des Versuchsaufbaus der Lösungsversuche. 1 Mikroskop, 2 Kamera, 3 Computer, 4 Heztisch, 5 Steuergerät für Heztisch



**Abbildung 3-2** Vermessung des Folienstreifens zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Lösungsreaktion.

### 3.2.2 Mikroskopie

Mikroskopische Analysen von Reinharzproben, faserverstärkten Laminaten und Bruchflächen wurden mit dem optischen Mikroskop BX41M (Olympus K.K.) und dem Konfokalmikroskop  $\mu$  surf (NanoFocus AG) durchgeführt. Zur besseren Darstellung der Interphase wurden Proben teilweise mit Dichlormethan (DCM) geätzt. Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde mit dem Mikroskop JEOL JSM-6060LV (JEOL Ltd.) durchgeführt. Alle Proben wurden für 40 s bei 60 mA mit dem Sputter Coater BALTEC SCD005 (Bal-tec AG) mit Gold beschichtet und im REM mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV betrachtet.

Gefügeanteile innerhalb von Interphasen zwischen Epoxidharz und Thermoplast wurden mit Hilfe der Software Stream Motion von Olympus nach folgendem Vorgehen analysiert:

Es wird jeweils eine rechteckige Fläche innerhalb der kontinuierlichen Epoxy- bzw.

Thermoplastphase definiert (siehe Abb. 3-3). Dann werden alle in das Rechteck eingeschlossenen Domänen mithilfe von Ellipsen und Kreisen abgegrenzt. Die Summe aller Kreis- und Ellipsenflächen ergibt dann die Gesamtfläche, die die Phase einnimmt. Diese wird in Relation zur Fläche des vorab definierten Rechtecks gesetzt. Der Flächenanteil der sphärischen Phase ist:

$$\phi_i = \frac{\sum A_i}{A_{\text{Rechteck}}} \cdot 100\% \quad (3-1)$$

$\phi_i$ : Anteil der Phase i

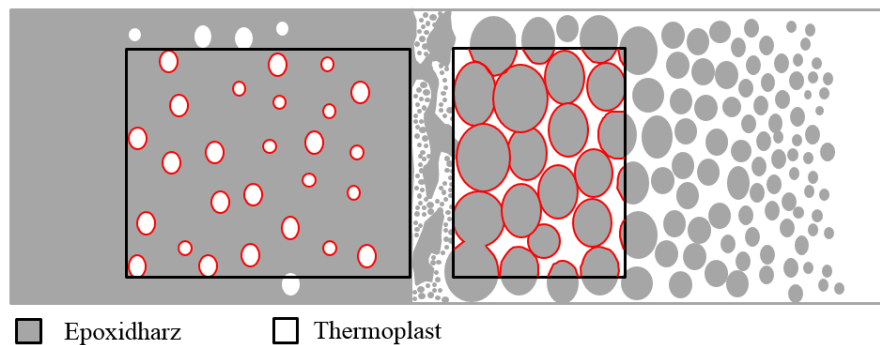
$A_i$ : Fläche der Phase i

$A_{\text{Rechteck}}$ : Fläche des Untersuchungsgebiets

Der Anteil der zweiten Komponente  $\phi_j$ , die die Matrix bildet, ergibt sich dann zu:

$$\phi_j = 1 - \phi_i \quad (3-2)$$

Durch dieses Vorgehen lässt sich herausstellen, bei welcher Thermoplastkonzentration kleine Thermoplast-Einlagerungen in einer epoxidharzreichen Matrix entstehen und bei welcher die invertierte Morphologie, in der Epoxy-Domänen von einer Thermoplast-Matrix umgeben sind. Im Spektrum zwischen beiden Werten erfolgt bei PEI beispielsweise die Ausbildung bikontinuierlicher Strukturen.



**Abbildung 3-3** Schematische Darstellung der Bestimmung von Phasenanteilen am Beispiel einer graduellen Thermoplast-Duroplast Interphase.

### 3.2.3 Nanoindentation

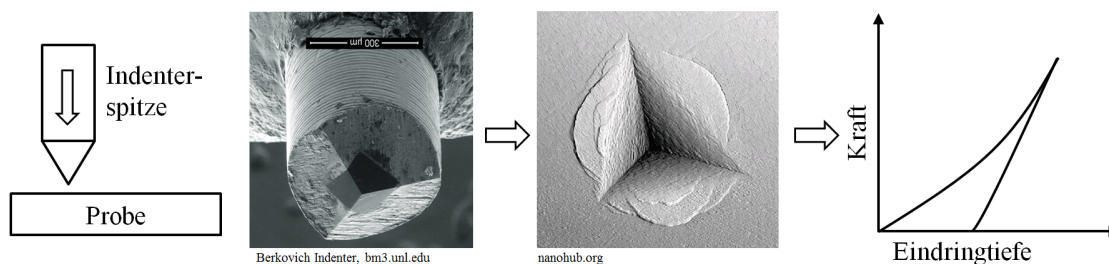
Der Modulverlauf über eine Thermoplast-Duroplast Interphase wurde mit dem Nanoindentationsverfahren (auch Eindringversuch) untersucht. Nanoindentation ist eine Charakterisierungsmethode zur Bestimmung der Härte von Materialien. Während des Tests wird eine harte Spitze in die Oberfläche einer Probe gedrückt. Für

jeden Eindruck wird die Kraft-Weg Kurve bei Be- und Entlastung aufgezeichnet. Daraus kann der E-Modul der Probe ermittelt werden.

Beim Eindringen des Indenters in die Probe, wird das Spannungsfeld und die plastische Deformationszone durch (i) Grenzflächen, (ii) Einschlüsse oder (iii) Interphasen mit unterschiedlichen Eigenschaften im Vergleich zur Matrix, beeinflusst [156]. Die letzten beiden Punkte sind für die Interphase zwischen den hier betrachteten Materialien relevant, wie anhand der Morphologie der Interphase in Kapitel 5 gesehen werden kann. Deshalb spiegelt das gemessene Modul im Nanoindentationstest nicht die Materialeigenschaften eines bestimmten Elements der Interphase, wie beispielsweise eines PEI-Partikels, wider, sondern die makroskopische Eigenschaft der Interphase an einer bestimmten Stelle. Zudem beeinflusst die Ausbreitung des Spannungsfelds im Substrat den gemessenen Modul weshalb dieser nicht direkt mit dem klassisch mechanischen gemessenem Modul vergleichbar ist.

Mit dem Verfahren sollen Informationen über die Materialeigenschaften im Übergang zwischen Epoxidharz und Thermoplast erhalten werden. Diese dienen zur besseren Interpretation des Versagens von Testkörpern, insbesondere der Bruchflächenanalyse von den durchgeführten  $G_{IC}$ -Proben. Zudem soll sichergestellt werden, dass die ursprünglichen Materialeigenschaften der Folie für Weiterverarbeitungsschritte wie z.B. Fügen erhalten bleiben.

Nanoindentationsversuche wurden mit einem Universellen Nanomechanischen Tester (UNAT) der Firma ASMEC GmbH durchgeführt. In Abb. 3-4 ist eine Prinzipskizze des Versuchs dargestellt.



**Abbildung 3-4** Prinzipskizze des Nanoindentationsversuchs.

Es wurde eine Indenterspitze mit Berkovich-Geometrie (dreiseitige Pyramide mit einem Öffnungswinkel von  $142,3^\circ$ ) verwendet. Die Auswertung der Daten wurde mit der Methode von Oliver und Pharr durchgeführt [157]. Die Versuche basierten auf der Norm ISO 14577. Die Belastung fand kraftgesteuert bei einer Belastungsrate von 3 mN/s bis zu einer Maximalkraft von 30 mN statt. Nach einer Haltezeit von 10 s wurde mit einer Rate von 3 mN/s entlastet. Um lokale Variationen der mechanischen Eigenschaften über die Breite der Interphase zu kartieren, wurden

die Indenterlinien – eine Reihe von Abdrücken – rechtwinklig zur Grenzlinie zwischen Thermoplast und Epoxidharz angeordnet. Es wurden je Probe fünf parallele Indenterlinien mit einem Abstand von jeweils 20  $\mu\text{m}$  und einer Länge von 400  $\mu\text{m}$  eingebracht. Innerhalb einer Indenterlinie hatten die Abdrücke einen Abstand von 10  $\mu\text{m}$ .

Für die Probenherstellung wurden die jeweiligen Thermoplasten in Blockform mit dem Injektionsharzsystem (RTM6) im Normzyklus (180 °C für 120 min, Heizrate 2 K/min) verbunden. Daraus konnten Proben gesägt werden, welche anschließend eingebettet wurden. Zudem wurden Referenzproben aus den Thermoplasten hergestellt. Die Proben wurden mit der Poliermaschine Struers Tegra Pol-21 (Struers ApS) bis zu einer Körnung von 1  $\mu\text{m}$  poliert und im Ultraschallbad gereinigt. Die Nanoindentationsversuche erfolgten am Lehrstuhl für Experimentalphysik II der Universität Augsburg. Die getesteten Materialkombinationen sind in Tab. A-2 in Anhang A aufgelistet.

### 3.2.4 Zugscherprüfung

Die Bindefestigkeit von einschnittig überlappten Verbindungen im Zugversuch (*engl.: Single-Lap Shear (SLS)*) wird in Anlehnung an DIN 2242-1 [158] ermittelt. Der Prüfkörperaufbau und die Abmessungen sind in Abb. 3-5 dargestellt. Die Prüfkörper haben eine Dicke von 2 mm, eine Breite von 25 mm und eine Länge von 238 mm. Der Überlapp beträgt 12,5 mm. Im Überlappungsbereich der Prüfkörper wird eine Thermoplastfolie, PEI oder PES, eingelegt und bei der Imprägnierung zusammen mit dem Harzsystem verbunden.

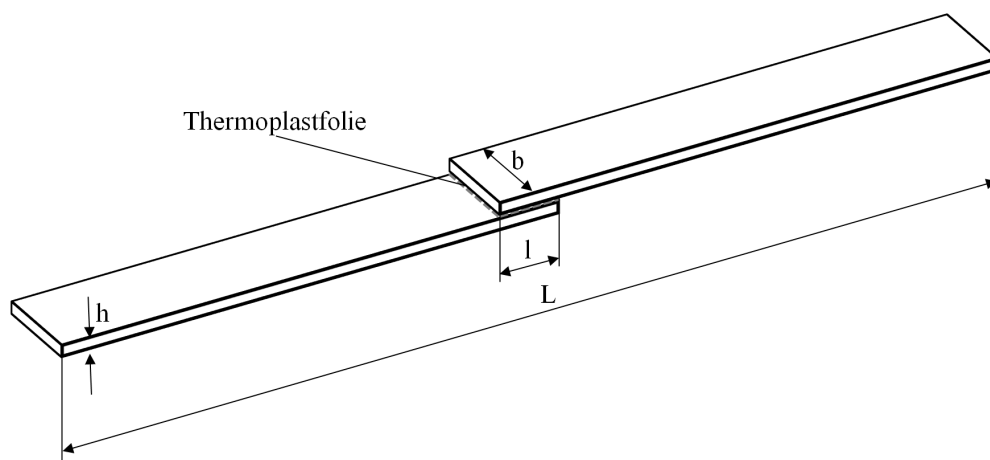


Abbildung 3-5 Abmessungen SLS-Prüfkörper.  $b=25$  mm,  $h=2$  mm,  $w=12,5$  mm,  $L=238$  mm.

Die Fertigungsparameter für die Herstellung der Prüfkörper aus Prepreg und kohlenstofffaserverstärkten Injektionsharz sind in Tab. 3-2 aufgelistet. Injektionsbauteile wurden im Resin Transfer Molding (RTM)-Prozess mit einem geschlossenen Werkzeug hergestellt. Die Lamine aus Prepreg wurden im Autoklaven ausgehärtet. Die Prüfkörper aus Injektionsharz und Prepreg wurden in Anlehnung an den vom Hersteller vorgegebenen Härtezyklus mit einer Heizrate von 1,6 K/min bzw. mit einer Heizrate von 1,1 K/min gefertigt. Für die Untersuchung des Einflusses der Heizrate wurden zudem Prüfkörper auf Basis von Injektionsharz mit Heizraten von 0,5 K/min, 1,1 K/min und 2,6 K/min hergestellt.

**Tabelle 3-2** Fertigungsparameter zur Herstellung der SLS-Prüfkörper.

Material	Prozess	Werkzeug	Härtezyklus	Druckverlauf
RTM6	RTM	geschlossene Kavität	100 °C (0,5 h), 180 °C (2 h)	4 bar, Vakuum: 15 mbar
M18/1	Autoklav	Platte mit Vakuumaufbau	80 °C (1h) , 180 °C (2,5 h)	4 bar, Vakuum: 500 mbar

Die Prüfungen wurden mit der Universalprüfmaschine UPM250 (Hegewald & Peschke Mess- und Prüftechnik GmbH) mit einer konstanten Belastungsgeschwindigkeit von 80 N/s mit einer 10 kN Kraftmessdose bei Raumtemperatur bzw. bei 85 °C durchgeführt. Für jede Konfiguration wurden sechs Prüfkörper getestet. Die verschiedenen Prüfkörperkonfigurationen sind in Tab. A-3 in Anhang A aufgelistet.

Die Schubspannung  $\sigma$  ergibt sich nach DIN 2243-1 gemäß Gleichung 3-3 anhand der Bruchkraft bezogen auf die Überlappungsfläche der Prüfkörperschenkel.

$$\sigma = \frac{F}{w \cdot b} \quad (3-3)$$

$\sigma$ : Schubspannung [MPa]

$F$ : Bruchkraft in [N]

$w$ : Länge der Überlappung [mm]

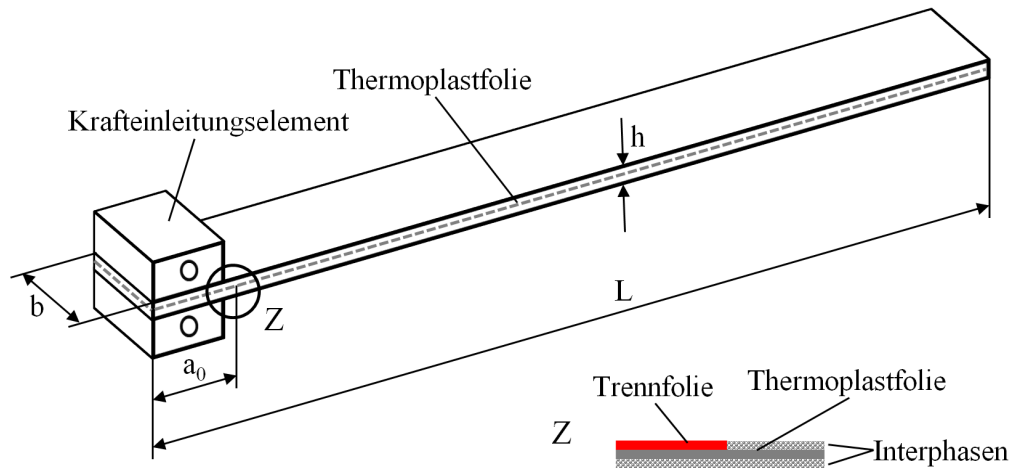
$b$ : Breite der Überlappung in [mm]

### 3.2.5 Interlaminare Energiefreisetzungsrates im Mode I

Die interlaminare Energiefreisetzungsrates im Mode I ( $G_{Ic}$ ) wird in Anlehnung an DIN EN 6033 [159] an Double Cantilever Beam-Prüfkörpern (DCB) ermittelt. Mode I bezeichnet die Methode, bei der sich der Riss infolge einer Belastung senkrecht zur Rissebene ausbreitet. Der Prüfkörperaufbau und die Abmessungen sind in Abb. 3-6 dargestellt. Die Prüfkörper haben eine Länge  $L$  von 250 mm, eine Breite  $b$  von 25 mm und eine Dicke  $h$  von 3 mm.  $a_0$  ist die initiale Risslänge, die durch das



Einlaminiert eine zweilagige Trennfolie realisiert wird. In der Mittelebene der Prüfkörper wird eine Thermoplastfolie (PEI oder PES) eingelegt und bei der Imprägnierung zusammen mit dem Harzsystem verbunden. Durch den Anriss, erzeugt durch die zweilagige Trennfolie, wird der Riss direkt in eine der beiden Interphasen zwischen Thermoplastfolie und Harzsystem eingeleitet (siehe Abb. 3-6).



**Abbildung 3-6** Abmessungen DCB-Probekörper.  $a_0=25$  mm,  $b=25$  mm,  $h=3$  mm,  $L=250$  mm.

Die Fertigungsparameter für die Herstellung der Prüfkörper aus kohlenstofffaserverstärktem Injektionsharz und Prepreg sind in Tab. 3-3 aufgelistet. Injektionsbauteile wurden im RTM-Prozess mit einem geschlossenen Werkzeug hergestellt. Die Lamine aus Prepreg wurden im Autoklaven ausgehärtet. Die Prüfkörper aus Injektionsharz und Prepreg wurden in Anlehnung an den vom Hersteller vorgegebenen Härtezyklus mit einer Heizrate von 1,6 K/min bzw. mit einer Heizrate von 1,1 K/min gefertigt. Für die Untersuchung des Einflusses der Heizrate wurden zudem Prüfkörper auf Basis von Injektionsharz mit Heizraten von 0,5 K/min, 0,8 K/min und 2,6 K/min hergestellt.

**Tabelle 3-3** Fertigungsparameter zur Herstellung der  $G_{IC}$ -Prüfkörper.

Material	Prozess	Werkzeug	Härtezyklus	Druckverlauf
RTM6	RTM	geschlossene Kavität	100 °C (0,5 h), 180 °C (2 h)	4 bar, Vakuum: 15 mbar
M18/1	Autoklav	Platte mit Vakuumaufbau	80 °C (1h) , 180 °C (2,5 h)	4 bar, Vakuum: 500 mbar

Die Tests wurden mit den Universalprüfmaschinen UPM100 und UPM250 (mit Thermokammer) von Hegewald & Peschke Mess- und Prüftechnik GmbH mit einer 10 kN Kraftmessdose bei Raumtemperatur beziehungsweise bei 85 °C durchgeführt. Als Krafteinleitungselemente wurden Aluminiumklötze verwendet. Die Prüfkörperflanken wurden mit weißer Farbe versehen, um die Sichtbarkeit des Risses zu

verbessern. Für jede Prüfkörperkonfiguration wurden mindestens sechs Prüfkörper getestet. Die verschiedenen Prüfkörperkonfigurationen sind in Tab. A-4 in Anhang A aufgelistet.

Zur Vermeidung jeglichen Einflusses durch die eingelegte Trennfolie wird im Prüfkörper eine Anrisslänge von 10 bis 15 mm eingebracht. Dann wird der Prüfkörper bei einer konstanten Traversengeschwindigkeit von 10 mm/min kontinuierlich belastet, bis eine gesamte Rissfortschrittsweglänge von etwa 100 mm erreicht ist. Während der Prüfung werden die Kräfte und der Traversenweg in der Universalprüfmaschine aufgezeichnet. Der Rissfortschritt wird mit dem Videoextensometer Linos MeVis-C (Linos AG) mit einer 2 Megapixel Kamera und einem 25 mm, 1:1,6 Objektiv aufgenommen. Das Videoextensometer ist mit der Universalprüfmaschine gekoppelt. Es werden vier Bilder des Rissfortschritts pro Sekunde aufgenommen und dem entsprechenden Kraft-Wegsignal aus der Zug-Prüfmaschine zugeordnet.

Die interlaminare Energiefreisetzungsrates  $G_{Ic}$  ergibt sich nach DIN EN 6033 gemäß Gleichung 3-4 anhand der Energie zum Erreichen der Gesamtlänge des ausgebreiteten Risses bezogen auf die Rissfläche.

$$G_{Ic} = \frac{A}{a \cdot b} \cdot 10^6 \quad (3-4)$$

$G_{Ic}$ : Energiefreisetzungsrates in [ $J/m^2$ ]

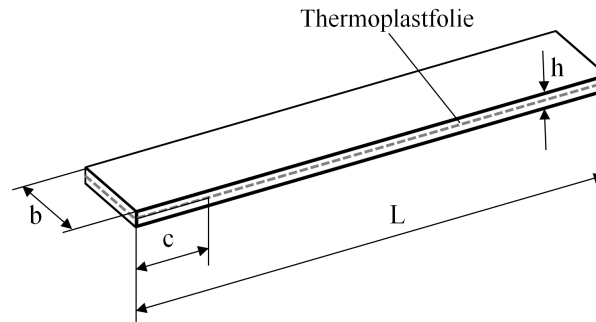
$A$ : Energie zum Erreichen der Gesamtlänge des ausgebreiteten Risses in [J]

$a$ : Länge des ausgebreiteten Risses in [mm]

$b$ : Breite des Prüfkörpers in [mm]

### 3.2.6 Interlaminare Energiefreisetzungsrates im Mode II

Die interlaminare Energiefreisetzungsrates im Mode II, bezeichnet als  $G_{IIc}$ , wird in Anlehnung an DIN EN 6034 [160] ermittelt. Mode II bezeichnet die Methode, bei der sich der Riss infolge von Schubkräften an der Risspitze ausbreitet. Der Prüfkörperaufbau und die Abmessungen sind in Abb. 3-7 dargestellt. Die Prüfkörper sind aus dem restlichen Teil der geprüften  $G_{Ic}$ -Prüfkörper entnommen. Sie haben eine Länge  $L$  von  $>110$  mm, eine Breite  $b$  von 25 mm und eine Dicke  $h$  von 3 mm.  $c$  ist die Anrisslänge, die durch die Mode I-Methode nach DIN EN 6033 erzeugt wurde. Der Prüfkörper wird in eine Dreipunkt-Biege-Vorrichtung mit einem Abstand der Auflager von 100 mm in die Universalprüfmaschine so eingelegt, dass der Abstand  $a$  zwischen der Anrisspitze und dem Auflager 35 mm beträgt.



**Abbildung 3-7** Abmessungen DCB-Probekörper.  $b=25\text{ mm}$ ,  $c=40\text{ mm}$ ,  $h=3\text{ mm}$ ;  $L > 110\text{ mm}$

Die Tests wurden mit der Universalprüfmaschine UPM250 von Hegewald & Peschke Mess- und Prüftechnik GmbH mit einer 10 kN Kraftmessdose bei Raumtemperatur durchgeführt. Für jede Prüfkörperkonfiguration wurden mindestens fünf Prüfkörper getestet. Die verschiedenen Prüfkörperkonfigurationen entsprechen denen der jeweiligen  $G_{Ic}$ -Prüfkörper und sind in Tab. A-4 aufgelistet. Der Prüfkörper wird mit einer konstanten Traversengeschwindigkeit von 1 mm/min kontinuierlich belastet, bis die kritische Kraft zum Beginn des Delaminationsrisses führt. Die Belastung wird gestoppt, sobald der Rissfortschritt durch einen geringen Kraftabfall wahrnehmbar ist.

Die interlaminare Energiefreisetzungsrate im Mode II wird nach DIN EN 6034 gemäß Gleichung 3-5 berechnet. Es ist die Energie zur Erzeugung eines definierten Rissfortschritts an einem interlaminaren Anriss.

$$G_{IIc} = \frac{9 \cdot F \cdot a^2 \cdot d \cdot 1000}{2 \cdot a \cdot \left(\frac{1}{4}l^3 + 3a^3\right)} \quad (3-5)$$

$G_{IIc}$ : Energiefreisetzungsrate in [ $J/m^2$ ]

$F$ : Kritische Kraft zur Risseinleitung in [N]

$a$ : Anrisslänge in [mm]

$d$ : Traversenweg bei Beginn der Rissdelamination in [mm]

$b$ : Breite des Prüfkörpers in [mm]

$l$ : Stützweite in [mm]

### 3.3 Harzkinetikmodelle

Harzkinetikmodelle können auf Basis von mechanistischen oder phänomenologischen Untersuchungen aufgestellt werden. Einen guten Überblick bieten Dykeman [161] und Yousefi et al. [162]. Mechanistische Modelle beschreiben wie Reaktions-

partner an der Reaktion teilnehmen und bilden einzelne Vorgänge der Reaktionspartner ab. Aufgrund der Komplexität der Härtungsreaktion ist es jedoch nicht immer möglich solche Modelle aufzustellen. Zudem sind die genauen Bestandteile von Harzsystemen nur selten öffentlich zugänglich. Phänomenologische Modelle werden dagegen so formuliert, dass sie experimentelle Ergebnisse im Sinne eines Reaktanten abbilden, wodurch ein komplettes Verständnis der chemischen Reaktionen während der Härtung nicht notwendig ist. Im Rahmen dieser Arbeit werden phänomenologische Modelle für das Prepregsystem M18/1 und für das Injektionsharzsystem RTM6 verwendet.

Die zugrunde liegende Annahme für phänomenologische Modelle ist, dass die exotherme Reaktionswärme direkt proportional zu der Anzahl der reagierenden Epoxide ist. Temperatur- und Zeitabhängigkeiten des Aushärtegrads werden in der Regel mit Dynamischen Differenzkalorimetrie (*engl.: Differential Scanning Calorimetry (DSC)*) Experimenten ermittelt. Die Rate der Wärmeerzeugung des Harzsystems lautet:

$$\frac{dH}{dt} = H_R \frac{d\alpha}{dt} \quad (3-6)$$

$H_R$ : freigesetzte Reaktionswärme während der Härtung

$\frac{d\alpha}{dt}$ : Reaktionsrate

Das allgemeine phänomenologische Modell kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha, T) \quad (3-7)$$

$\frac{d\alpha}{dt}$ : Reaktionsrate

$T$ : Absolute Temperatur

$\alpha$ : Aushärtegrad

$t$ : Reaktionszeit

Die Funktion von  $\alpha$  beschreibt die Form der DSC Wärmestromkurve und gibt den Typ der Reaktion, wie zum Beispiel n-ter Ordnung, autokatalytisch oder eine Kombination beider, wieder. Eine Reaktion n-ter Ordnung kann wie folgt ausgedrückt werden.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3-8)$$

Sie besitzt ein Maximum der Reaktionsrate bei  $t = 0$ . Eine autokatalytische Reaktion kann durch folgende Gleichung beschrieben werden.

$$f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (3-9)$$

Sie erlangt ein Maximum der Reaktionsrate bei einem Vernetzungsgrad von 30 % - 40 %.

Die Temperaturfunktion wird in der Regel durch die Arrhenius Gleichung beschrieben.

$$k = A_x \exp^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3-10)$$

$k$ : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$A_x$ : Präexponentieller Faktor

$E_A$ : Aktivierungsenergie

$R$ : Universelle Gaskonstante

$T$ : Absolute Temperatur

Auf der Basis dieser Grundbausteine finden sich in der Literatur zahlreiche Modelle zur Beschreibung der Harzkinetik verschiedener Materialsysteme. Dykeman [161] liefert hierzu einen guten Überblick.

### 3.3.1 Harzkinetikmodell für das Prepregsystem

Sourour und Kamal [163] haben 1976 ein autokatalytisches Modell n-ter Ordnung entwickelt, in dem die Reaktionsordnungen als variable Parameter für die Modelanpassung verwendet werden können.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (3-11)$$

Es wurde gezeigt, dass dieses Modell die Härtungskinetik von PEI modifizierten aminhärtenden Epoxidharzsystemen gut beschreibt [43], [56], [164]. Das Modell wurde von Garschke et al. [165] für das Prepregsystem M18/1 angewandt (siehe Gleichung 3-12) und wird im Rahmen dieser Arbeit wie folgt verwendet.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (3-12)$$

$C$ : Diffusionskonstante

$\alpha_c$ : kritischer Aushärtgrad

$k_1$  und  $k_2$  sind Reaktionskonstanten der primären und sekundären Epoxy-Amin Reaktion. Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten wird durch die Arrhenius Gleichung ausgedrückt.

$$k_i = A_j \exp^{-\frac{E_i}{RT}} \text{ mit } i = 1,2 \quad (3-13)$$

$A_j$ : Präexponentieller Faktor j

$E_i$ : Aktivierungsenergie i

$R$ : Universelle Gaskonstante

$T$ : Absolute Temperatur

Während der Verglasung des Harzsystems findet die Vernetzung in erster Linie durch Diffusionsprozesse statt. Die Funktion in Gleichung 3-20 wird im Modell im fortgeschrittenen Vernetzungszustand dominant und kann den kritischen Aushärtungsgrad  $\alpha_c$  berechnen ab dem die Diffusion bei der Reaktion überwiegt [166].

$$f_d(\alpha) = \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (3-14)$$

Die Parameter für das Harzkinetikmodell nach [165] sind in Tab. 3-4 aufgelistet.

**Tabelle 3-4** Parameter für das Harzkinetikmodell für Prepreg

$A_1[s^{-1}]$	$E_1[\frac{kJ}{mol}]$	$A_2[s^{-1}]$	$E_2[\frac{kJ}{mol}]$	$C$	$\alpha_C$	m	n
86855,4	72,46	192,4	38,57	38	$0,0036T - 0,72$	$-0,0063T + 4,291$	$-0,0035T + 4,041$

### 3.3.2 Harzkinetikmodell für das Injektionsharzsystem

Für die Simulation der dynamischen Härtung des Injektionsharzsystems (RTM6, Hexcel) wird ein Harzkinetikmodell mit einer Reaktion n-ter Ordnung und zwei autokatalytischen Reaktionen verwendet.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{e,1}\alpha^{m_1}(1 - \alpha)^{n_1} + k_{e,2}\alpha^{m_2}(1 - \alpha)^{n_2} + k_{e,3}\alpha^{m_3}(1 - \alpha)^{n_3} \quad (3-15)$$

Mit  $n_i$  und  $m_i$  als Reaktionsordnungen. Die Reaktionskonstanten  $k_{e,i}$  haben folgende Form:

$$\frac{1}{k_{e,i}} = \frac{1}{k_{c,i}} + \frac{1}{k_{d,i}} \text{ mit } i = 1,2,3 \quad (3-16)$$

mit der kinetischen Arrheniuskonstante

$$k_{c,i} = A_{c,i} \exp^{-\frac{E_{c,i}}{RT}} \text{ mit } i = 1,2,3 \quad (3-17)$$

und der Diffusionskonstante

$$k_{d,i} = k_{d0,i} \exp^{-\frac{b_i}{f_i}} \text{ mit } i = 1,2,3 \quad (3-18)$$

$$k_{d0,i} = A_{d,i} \exp^{-\frac{E_{d,i}}{RT}} \text{ mit } i = 1,2,3 \quad (3-19)$$

und dem freien Volumen

$$f_i = a_{f,i}(T_c - T_g) + f_{g,i} \text{ mit } i = 1,2,3 \quad (3-20)$$

$a_{f,i}$ : linearer Expansionskoeffizient für das freie Volumen

$T_c$ : Temperatur

$T_g$ : Glasübergangstemperatur

$f_{g,i}$ : freies Volumen bei  $T_g$

Die Parameter für das Injektionsharzkinetikmodell sind in Tabelle 3-5 aufgelistet.

**Tabelle 3-5** Parameter für das Injektionsharzkinetikmodell.

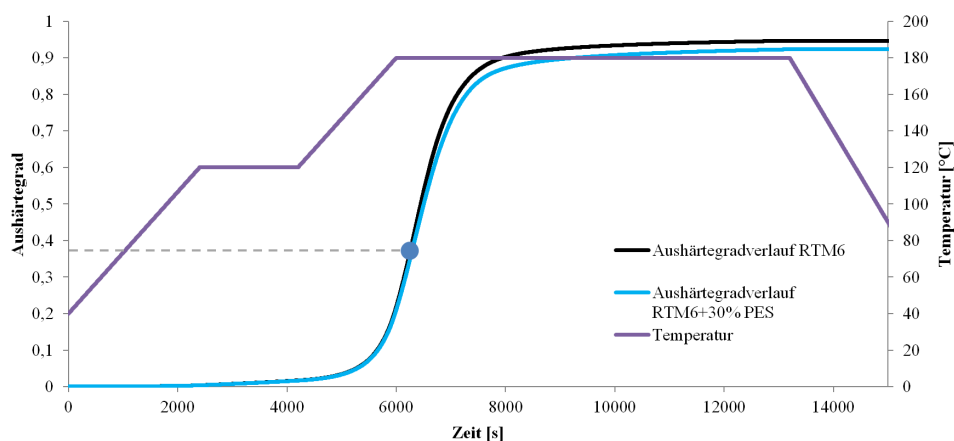
$A_{c,1}[s^{-1}]$	$E_{c,1}[\frac{kJ}{mol}]$	$A_{c,2}[s^{-1}]$	$E_{c,2}[\frac{kJ}{mol}]$	$A_{c,3}[s^{-1}]$	$E_{c,3}[\frac{kJ}{mol}]$	$m_1$	$n_1$	$m_2$	$n_2$
3436,08	66,59	109,41	34,49	47084,64	62,85	0	0,919	3,323	2,862
$m_3$	$n_3$	$A_{d,i}[s^{-1}]$	$E_{d,i}[\frac{kJ}{mol}]$	$a_{f,i}$	$f_{g,i}$	$b_i$			
0,960	1,567	9,92E+15	108,67	0,000247	0,021277	0,237			

Die Harzkinetikmodelle in dieser Arbeit bilden nur das Vernetzungsverhalten der beiden ausgewählten Harzsysteme ab und berücksichtigen nicht den zusätzlich gelösten Thermoplastanteil in der Interphase. Die Zugabe von thermoplastischen Modifikatoren beeinflusst die Harzkinetik im Allgemeinen nur mäßig [167][168][56]. So hat PEI insgesamt nur einen geringen Effekt auf die Härtungskinetik während des chemisch kontrollierten Anteils der Härtung [169][167][170]. Des öfteren wurde bei der Zugabe eines nicht reaktiven Thermoplasten von einem Verdünnungseffekt der reaktiven Gruppen im Harzsystem und einer daraus resultierenden Abnahme der Reaktionsrate zwischen Epoxy und Amin berichtet [86][73][168][171]. Wenn überdies eine reaktionsinduzierte Phasenseparation während der Härtung des Harzsystems stattfindet, kann für hohe Thermoplastkonzentrationen (30 Gew.% am Beispiel PMMA in DGEBA mit DDS oder MDA) eine Zunahme der Reaktionsrate beobachtet werden [73]. Das wird darauf zurückgeführt, dass dann eine epoxy- und aminreiche Phase mit einer höheren Konzentration an reaktiven Gruppen vorliegt. Bonnet et al. [49] haben dieses Phänomen auch für PS und PEI in einem DGEBA/MCDEA Epoxidharzsystem bestätigt. Insgesamt wird die finale Vernetzung durch die Zugabe von thermoplastischen Modifikatoren teilweise reduziert,

was anhand von PSU in dem Harzsystem TGAP/DDS [167] oder PEI in DGE-BA/Imidazole [168] gezeigt wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Annahme getroffen, dass der Einfluss der Thermoplasten auf die Harzkinetik für die durchgeführten Untersuchungen zur Löslichkeit und Phasenseparation vernachlässigt werden kann. Es wurde der Einfluss von Thermoplasten auf die Vernetzung am Beispiel von PES im Infusionsharzsystem untersucht und modelliert. Dazu wurden dem Harzsystem zunächst verschiedene Mengen an Thermoplastpulver beigemischt und anschließend wurde das Vernetzungsverhalten anhand von DSC Experimenten charakterisiert. In Abb. 3-8 ist der Vernetzungsverlauf über einen allgemeinen Härtingszyklus für das Infusionsharzsystem allein und das Infusionsharzsystem mit 30 % PES Anteil dargestellt. Es ist ersichtlich, dass sich der Unterschied im Aushärtegradverlauf in erster Linie in einer gewissen Trägheit des thermoplastmodifizierten Systems äußert. Allerdings tritt dieser im Beispielzyklus erst bei einem Vernetzungsgrad von ca. 38 % in Erscheinung. Der wesentliche Teil der Lösungs- und Phasenseparation findet allerdings schon vorher statt (siehe Kapitel 4.4), weshalb der Einfluss des Thermoplastanteils für die Analyse der Lösungsreaktion zwischen Thermoplasten und Epoxidharzsystemen nicht berücksichtigt wird.

In Interphasenbereichen mit hohen Thermoplastanteilen könnte die Trägheit der Reaktion zu einer Abweichung des Aushärtegrads und den damit verbundenen Materialeigenschaften führen. Diese Vermutung wird in Kapitel 5.1 anhand von Nanoindentationsmessungen untersucht.



**Abbildung 3-8** Aushärtegradverlauf des unmodifizierten Injektionsharzsystems und des modifizierten Infusionsharzsystems mit 30 % PES Anteil.



# 4 Untersuchung des Lösungsvorgangs zwischen Thermoplasten und Duroplasten

Um prozesstechnische Größen für die gemeinsame Verarbeitung von Thermoplastschichten und Epoxidharzen zu definieren, muss zunächst der erste Schritt der Interphasenbildung, der Lösungsvorgang zwischen Thermoplasten und Epoxidharzen, betrachtet werden.

Die Ausprägung einer Interphase beginnt mit dem Lösen des Thermoplasten durch noch kurzkettige Komponenten des Epoxidharzsystems. Im Laufe der Vernetzung des Harzsystems wird das Lösungsvermögen aufgrund der steigenden Größe der Molekülketten reduziert, was schließlich zu einer Phasenseparation der vormals gelösten Anteile führt. Es entsteht eine graduelle Interphase, in der thermoplastische Polymerketten mit dem Netzwerk des Duroplasten verflochten sind.

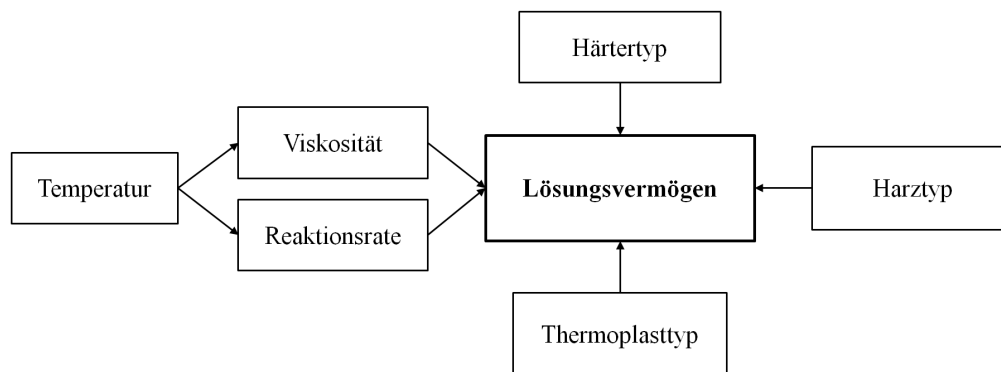
Der Lösungsprozess bestimmt die Materialmenge an gelöstem Thermoplasten und damit auch die potenzielle Größe der Interphase. Des Weiteren ist die Harzkinetik und deren Einfluss auf das Lösungsverhalten von Bedeutung für den Interphasenentstehungsprozess.

Eine Übersicht der Einflussfaktoren ist schematisch in Abb. 4-1 dargestellt. Erwartungsgemäß ist die Temperatur eine zentrale Stellgröße, die direkt die Reaktionsrate des Harzsystems und auch die Viskosität beeinflusst. Zudem ist die durch Diffusion bestimmte Löslichkeit von der Temperatur abhängig. Deshalb werden in diesem Kapitel Lösungstemperaturen und der Einfluss des Vernetzungsverlaufs bei verschiedenen Heizraten und Härtungstemperaturen untersucht. Um die Vernetzungsreaktion auszublenken, wird zudem das Lösungsvermögen der Harz und Härterkomponenten getrennt betrachtet. Durch diese Experimente soll ersichtlich werden, inwiefern die Bestandteile zum Lösungsvorgang beitragen und ab welchem Zeitpunkt die Vernetzungsreaktion des Harzsystems die Lösung beeinflusst.

Des Weiteren spielen die Eigenschaften der verwendeten Materialien eine wesentliche Rolle. Hinsichtlich des Härter- und Harztyps sind zunächst die molare Masse im Ausgangszustand vor der Vernetzungsreaktion und die chemische Struktur entscheidend. Je geringer die Molekülgröße ist, desto leichter und schneller können die Moleküle in den Thermoplasten diffundieren und diesen lösen. Auch die Lösungstemperatur kann sich mit steigender initialen Molmasse des Harzes im Ausgangszustand erhöhen [47]. Die chemische Struktur bestimmt eine potenzielle Interaktion mit dem Thermoplasten und den Verlauf der Vernetzungsreaktion des Harzsystems,

welche wiederum das Lösungsvermögen steuert [54][51][73].

Der Thermoplasttyp und die molare Masse haben Einfluss auf dessen Löslichkeit [47]. Ein hoher kristalliner Anteil verbessert im Allgemeinen die Lösungsmittelbeständigkeit von Thermoplasten, da das Lösungsmittel in der Regel durch die amorphen Bereiche in den Werkstoff eindringt [172]. Zudem wird vermutet, dass insbesondere die Polydispersität für den Verlauf der Lösungsreaktion eine Rolle spielt, da sich beispielsweise der Anteil an kurzkettigen Molekülen leichter lösen könnte.



**Abbildung 4-1** Schematische Darstellung der Einflussfaktoren auf das Lösungsvermögen zwischen Duroplast und Thermoplast.

Im Rahmen dieser Arbeit werden keine chemischen Modifikationen an den Polymeren durchgeführt, sondern die Interphasenentstehung wird anhand von definierten Modellsystemen aus potentialträchtigen Thermoplasten und Epoxidharzsystemen untersucht (siehe Kapitel 3.1). Ein Teil der Untersuchungen aus diesem Kapitel wurde bereits in [173] veröffentlicht.

## 4.1 Lösungstemperaturen

Für die Festlegung von Verarbeitungszyklen ist es notwendig, den Beginn der Interphasenausprägung zu kennen, um die Temperaturführung entsprechend anzupassen. Hierfür werden die Lösungstemperaturen zwischen den Epoxidharzsystemen und Thermoplasten experimentell ermittelt.

Der lösungsbestimmende Prozess ist der Transport von Makromolekülen durch alle Lagen der Grenzschicht zwischen Lösungsmittel und Thermoplast, wie es in Kapitel 2.2.3 beschrieben ist. In Anlehnung an Überreiter [3] gibt es eine Temperatur, ab der der Lösungsprozess so langsam wird, dass innerhalb eines angemessenen Zeitraums keine Erhöhung der Thermoplastkonzentration im Lösungsmittel zu verzeichnen

ist. Es bilden sich in der Grenzschicht keine *Gel Layer* und *Swollen Solid Layer* mehr aus. Dieses untere Temperaturlimit wird als Lösungstemperatur bezeichnet. Im Rahmen der Lösungsversuche wird die Temperatur bei Beginn einer visuell erfassbaren Änderung der Folienkante als Lösungstemperatur ermittelt.

In den Experimenten wird ein schmaler Thermoplastfolien Streifen (ca. 200 bis 300  $\mu\text{m}$  breit) in einen Tropfen Epoxidharz zwischen zwei Glasprobenträgern eingebettet, im Heiztisch platziert und mit dem Mikroskop beobachtet.

Die Lösungstemperaturen der verschiedenen Materialsysteme wurden innerhalb von Aufheizphasen mit 2 K/min ermittelt und sind in Abb. 4-2 dargestellt. Die Aufheizrate von 2 K/min entspricht in etwa dem Mittelwert des zulässigen Prozessfensters des Harzsystems. PEI und PES lösen sich im Injektionsharzsystem im Mittel bei 120 °C bzw. 123 °C. Statistisch sind hier die Erwartungswerte mit einer Sicherheitswahrscheinlichkeit von 99 % gleich. Im Prepregharzsystem lösen sich die Thermoplasten dagegen bei unterschiedlichen Temperaturen. Hier beträgt sie Lösungstemperatur im Mittel für PEI 129 °C und für PES 116 °C.

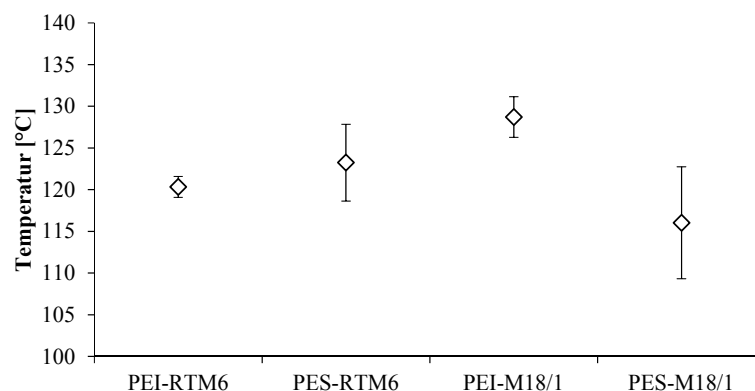
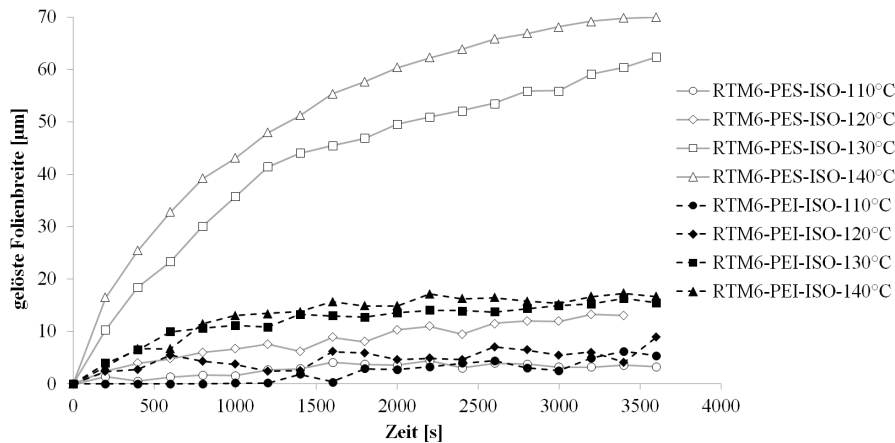


Abbildung 4-2 Lösungstemperaturen

Isotherme Lösungsversuche bei 110 °C, 120 °C, 130 °C und 140 °C zeigen, dass sich die Lösungsgeschwindigkeit stark mit steigender Temperatur erhöht (siehe Abb. 4-3). PES kann bis 140 °C besser gelöst werden als PEI.

Die Lösung von PEI und PES setzt in den Harzsystemen ab einer bestimmten Lösungstemperatur in nennenswertem Maße ein und ist stark von der Temperatur abhängig. Die Ergebnisse der isothermen Lösungsversuche zeigen, dass sich PES deutlich schneller lösen lässt als PEI.

Für LCM-Prozesse spielt die Löslichkeit der Thermoplasten eine besondere Rolle, da während der Tränkung des Bauteils ein sogenannter *Wash-Out* Effekt auftreten kann. Das bedeutet, dass die Folie durch die Harzströmung angelöst und abgetragen wird. Im Bauteil kann folglich keine einheitliche Foliendicke sichergestellt



**Abbildung 4-3** Veränderung der gelösten PEI- und PES-Folienbreite im Injektionsharzsystem bei 110 °C, 120 °C, 130 °C und 140 °C.

werden und das Harzsystem ist in undefinierter Weise mit dem gelösten Thermoplasten vermischt. Dieser Sachverhalt wurde beim Prepregsystem nicht betrachtet, da aufgrund der wesentlich geringeren Harzfließwege kein *Wash-Out* Effekt zu erwarten ist. Für die Festlegung von Härtingszyklen sollte die Harz- und Werkzeugtemperatur deshalb beim Tränkungsverfahren unterhalb der Lösungstemperatur der Thermoplasten liegen.

Allgemein können die Unterschiede in der Löslichkeit zum einen anhand der Molmasse der Thermoplasten und zum anderen durch die Art und Größe der Monomere im Harzsystem erklärt werden. Die Molmasse hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften von Kunststoffen. Unter anderem werden durch die Molmasse die Fließeigenschaften, die mechanischen Eigenschaften aber auch die Löslichkeit bestimmt. Dabei spielt nicht nur die gewichtsmittlere Molmasse  $M_w$ , sondern die Verteilung von Molekülketten mit verschiedenen Molmassen eine entscheidende Rolle. [131]

PES und PEI besitzen eine vergleichbare  $M_w$  von ca. 55000 g/mol. Es ist allerdings denkbar, dass die beiden Thermoplasten eine unterschiedliche Polydispersität, also eine unterschiedliche Breite der Molmassenverteilung oder einen unterschiedlichen Verlauf der Verteilung besitzen. Ein höherer Anteil an kurzkettigen Molekülen würde die Löslichkeit erleichtern, da dies eine schnellere Diffusion der Bestandteile des Duroplasten begünstigen würde.

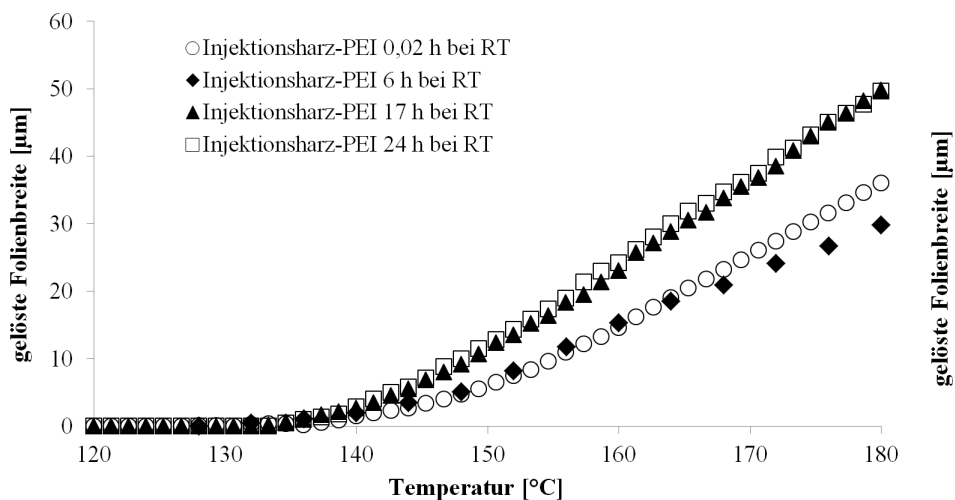
Obwohl die Lösung, wie oben beschrieben, erst ab der Lösungstemperatur in nennenswertem Maße einsetzt, kann theoretisch bis zum absoluten Nullpunkt noch immer die Diffusion von kleinen Molekülen in den Thermoplast stattfinden, d.h. es existiert in geringer Ausprägung die *Infiltration Layer*. Bei der Herstellung von Faserverbunden kann die Folie beim Aufbau der Struktur bereits mit dem Harzsystem in Kontakt stehen. So werden Prepregs vor der Härtung bei Raumtemperatur

(RT) händisch oder auch in automatisierten Prozessen, wie z.B. im *Automated Fiber Placement (AFP)*, abgelegt. Für Liquid Composite Molding (LCM)-Prozesse ist das weniger der Fall, kann aber in einzelnen Pressenverfahren, die für die Verarbeitung in Kombination mit Thermoplastfolien denkbar sind, vorkommen. Folglich soll im Weiteren abgeschätzt werden, inwiefern Diffusionsprozesse in einem relevanten Temperaturbereich unterhalb der gemessenen Lösungstemperatur eine signifikante Rolle in Bezug auf die gelöste Materialmenge spielen.

Proben aus PEI- bzw. PES-Folie mit dem Injektions- bzw. Prepregharzsystem wurden bei RT präpariert und für verschiedene Zeiträume vor dem Lösungsexperiment aufbewahrt. Im Weiteren werden diese Proben als *vorkonditioniert* bezeichnet. Unterschiede in der Löslichkeit wurden innerhalb der Heizphase von RT bis 180 °C mit 8 K/min betrachtet.

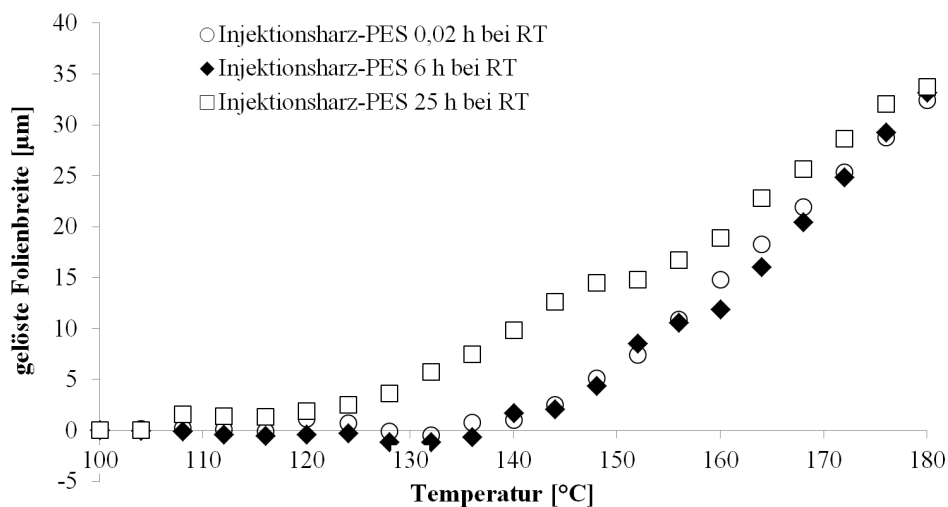
Ein Vergleich der gelösten Folienbreite während des Aufheizens ist in den Grafen in Abb. 4-4, Abb. 4-5, Abb. 4-6 und Abb. 4-7 zu sehen. Die Lösungstemperatur der vorkonditionierten Proben ändert sich in den Experimenten nicht. Sowohl bei den vorkonditionierten Proben als auch bei den Referenz Versuchen, mit einem Kontakt von Folie und Harz vor der Messung von ca. einer Minute, beginnt die Lösung bei vergleichbaren Temperaturen wie in den Lösungsexperimenten in Abb. 4-2.

Proben mit PEI und Injektionsharz weisen bei 6 h Vorkonditionierung das gleiche Lösungsverhalten wie ohne Vorkonditionierung (Referenz) auf, Abb. 4-4. Der Kontakt von Harzsystem und PEI Folie von 17 h bzw. 24 h beschleunigt die Lösungsreaktion innerhalb der Heizrampe. Insgesamt werden hier im Durchschnitt ca. 38 % mehr von der Folienbreite gelöst.



**Abbildung 4-4** Löslichkeit von PEI während der Heizrampe mit 8K/min bei verschiedenen Kontaktzeiten bei RT zwischen Injektionsharzsystem und Folie.

Bei PES mit Injektionsharz, siehe Abb. 4-5, unterscheidet sich der Verlauf der Lösung nach 6 h Vorkonditionierung nicht von der Referenz. In beiden Fällen ist ab 100 °C ein leichtes Quellen der Folie anhand der zunehmenden Folienbreite zu sehen bevor sich die Folie löst. Bei 180 °C hat sich in etwa die gleiche Materialmenge gelöst. Dagegen führt die Vorkonditionierung von 25 h bei RT zunächst zu einem beschleunigten Lösen, das ab ca. 150 °C wieder abnimmt und mit den anderen Proben vergleichbar ist. Insgesamt wird bei allen Proben die gleiche Materialmenge gelöst was darauf zurückzuführen ist, dass die maximal lösliche Menge an PES erreicht wurde.



**Abbildung 4-5** Löslichkeit von PES während der Heizrampe mit 8K/min bei verschiedenen Kontaktzeiten bei RT zwischen Injektionsharzsystem und Folie.

Bei PEI und dem Prepregharzsystem, siehe Abb. 4-6, verlangsamt sich das Lösen ab ca. 150 °C bei vorkonditionierten Proben. So kann im Mittel bei 6 h Vorkonditionierung ca. 22 % weniger und bei 22 h Vorkonditionierung ca. 35 % weniger von der Folienbreite gelöst werden.

Für die Materialkombination Prepreg-PES hat die Vorkonditionierung bei 6,5 h bzw. 24 h keinen Einfluss auf das Lösungsverhalten, Abb. 4-7.

Der Kontakt von Thermoplast und Harzsystem bei RT beeinflusst das Lösungsverhalten in den Experimenten ab einer Kontaktzeit von ca. 24 h. Es wird davon ausgegangen, dass die Komponenten der Harzsysteme bereits bei RT in die Thermoplasten diffundieren und diese quellen. Dadurch wird der Lösungsverlauf während der Heizphase in den Lösungsexperimenten verändert. Im Rahmen einer industriellen Fertigung ist eine Verarbeitungsvorschrift mit einer definierten Kontaktzeit sinnvoll. Insbesondere für die Kombinationen Injektionsharz-PEI und Prepreg-PEI.

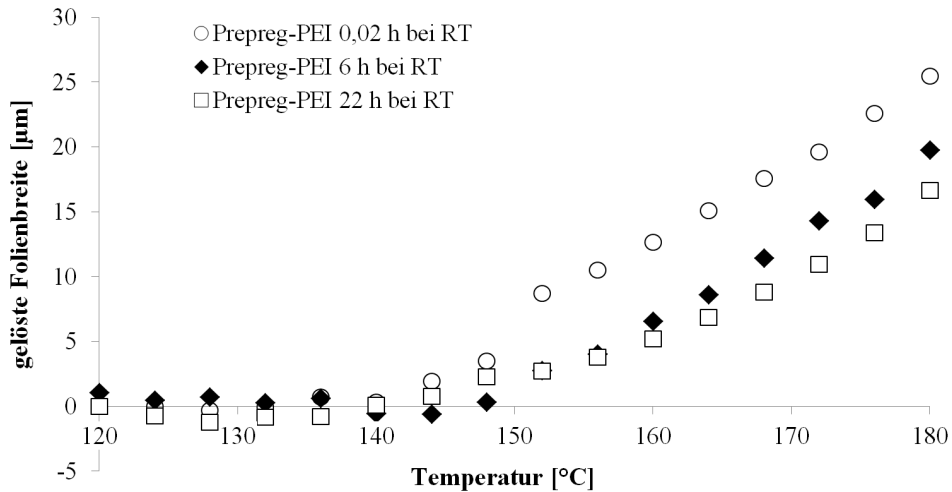


Abbildung 4-6 Löslichkeit von PEI während der Heizrampe mit 8K/min bei verschiedenen Kontaktzeiten bei RT zwischen Prepregharzsystem und Folie.

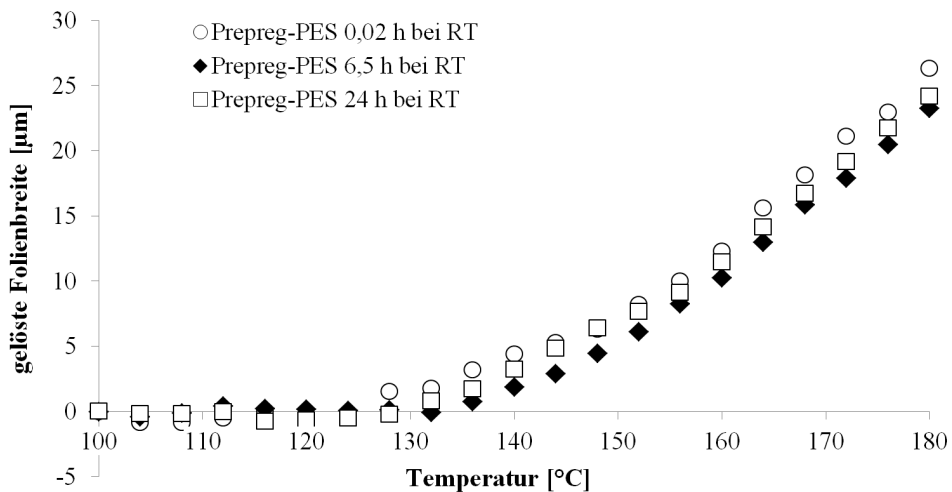


Abbildung 4-7 Löslichkeit von PES während der Heizrampe mit 8K/min bei verschiedenen Kontaktzeiten bei RT zwischen Prepregharzsystem und Folie.

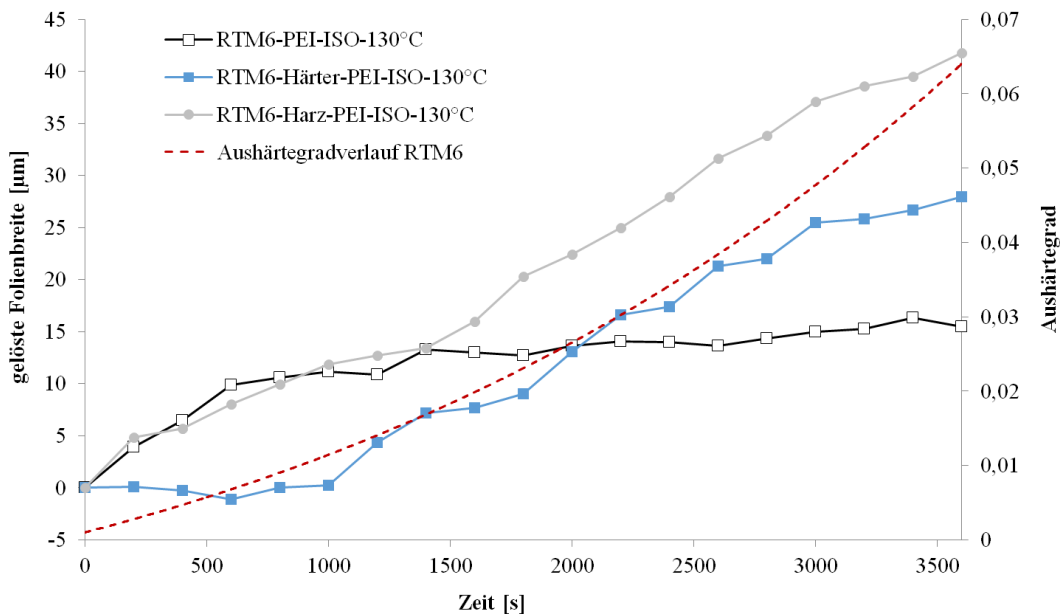
## 4.2 Einfluss von Harz und Härter auf das Lösungsvermögen

In diesem Abschnitt wird bestimmt, inwiefern die einzelnen Komponenten des Harzsystems, Harz und Härter, zum Lösungsvorgang beitragen. Das ist zum einen von Interesse, da somit keine Vernetzung stattfindet und der Punkt bestimmt werden kann ab dem der Polymerisationsgrad im Harzsystem eine Rolle bei der Lösung spielt. Zum anderen soll dadurch abgeschätzt werden, ob die Bestandteile unter-

schiedlich schnell und weit in den Thermoplasten eindringen und dadurch die Harzzusammensetzung im Interphasenbereich verändert wird.

Das Injektionsharzsystem besteht aus einem tetrafunktionalen Epoxid Tetraglycidyl-Methylenedianiline und einer Mischung aus aromatischen Aminhärttern und ist getrennt als Harz- und Härtermischung erhältlich. Das Prepregharzsystem enthält neben den Komponenten des Injektionsharzes noch einen weiteren aromatischen Härter Diaminodiphenylsulfon (DDS). Nachdem allerdings die getrennte Harz- und Härtermischung des Prepregharzsystems nicht kommerziell erhältlich ist, kann über die genaue Zusammensetzung nur spekuliert werden. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit die Komponenten des Injektionsharzes betrachtet und die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf das Prepregsystem diskutiert.

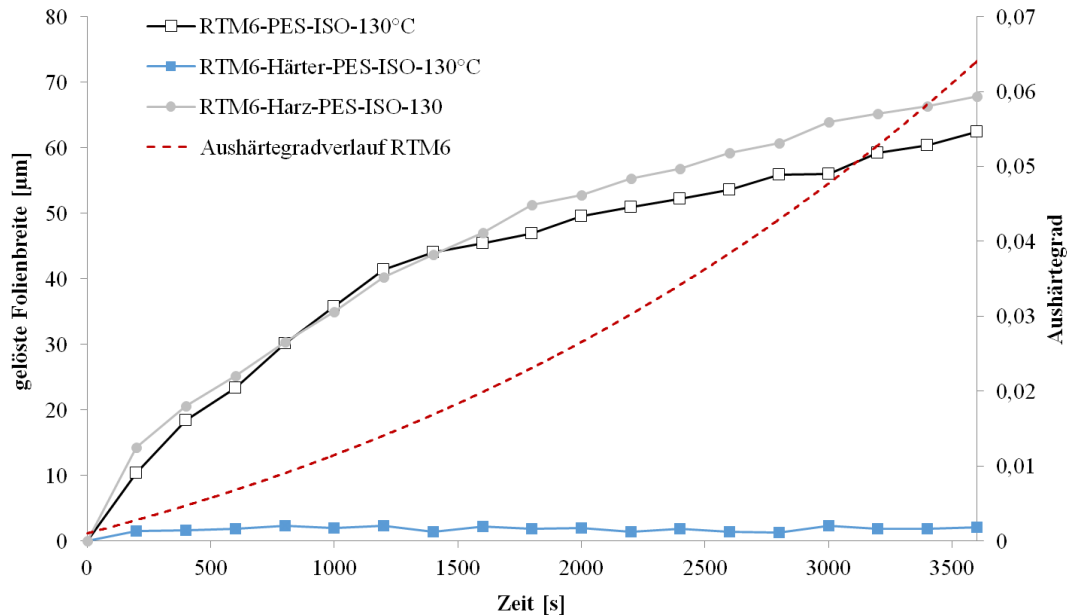
In den Abbildungen 4-8 und 4-9 sind die Löslichkeit von PEI bzw. PES in den Einzelkomponenten des Injektionsharzes im Vergleich zum gesamten Harzsystem bei 130 °C zu sehen. Die Grafen enthalten zudem den Vernetzungsverlauf des Harzsystems, der mit Hilfe des Harzkinetikmodells aus Kapitel 3.3.2 berechnet wurde. PEI wird zunächst von der Harzkomponente gelöst und nach ca. 1000 s auch von der Härterkomponente. Die Löserate beider Komponenten ist in etwa gleich hoch. Die Lösungskurve des Harzsystems ist bis ca. 1400 s nahezu deckungsgleich mit der Lösungskurve der Harzkomponente. Das Harzsystem besitzt zu diesem Zeitpunkt laut Berechnungsmodell einen Vernetzungsgrad von ca. 2 %.



**Abbildung 4-8** Löslichkeit von PEI in den Einzelkomponenten bei 130 °C in Harz, Härter und dem Injektionsharzsystem.



PES wird bei 130 °C nur von der Harzkomponente gelöst. Versuche mit der Härterkomponente führen bei 130 °C nach 3600 s zu keiner Veränderung der Folienbreite. Die Lösungskurve des Harzsystems hat bis ca. 1400 s den gleichen Verlauf wie die Kurve der Harzkomponente und flacht danach leicht ab. Das Harzsystem besitzt nach 1400 s, wie oben erwähnt, einen Vernetzungsgrad von ca. 2 %.

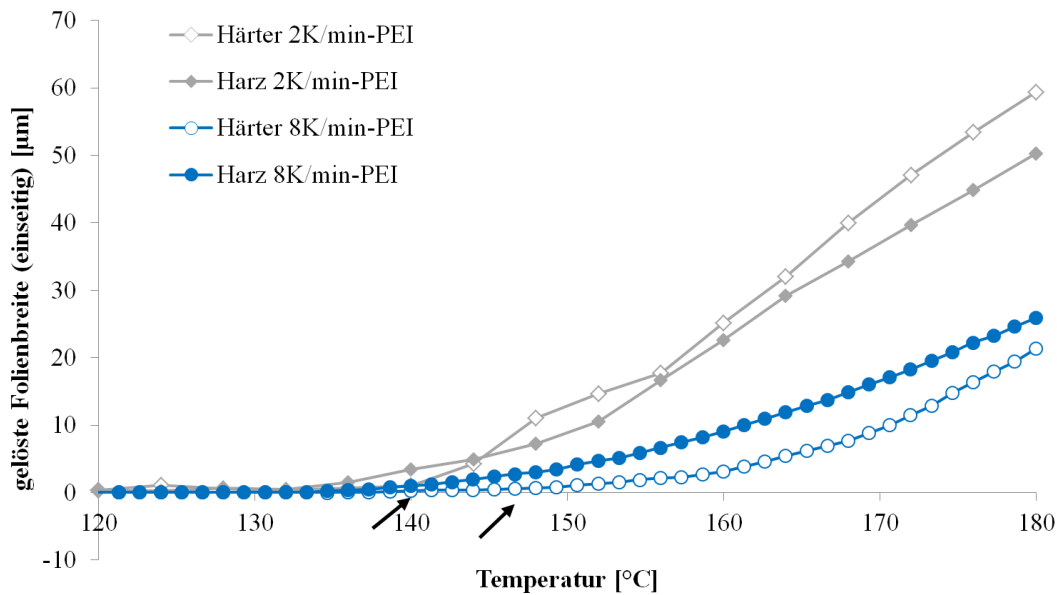


**Abbildung 4-9** Löslichkeit von PES in den Einzelkomponenten bei 130 °C in Harz, Härter und dem Injektionsharzsystem.

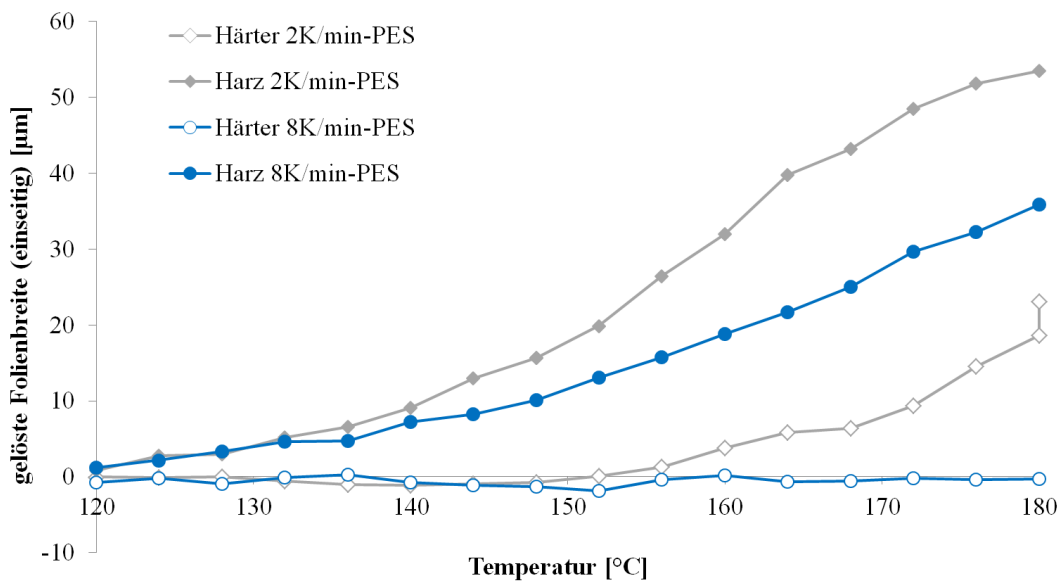
Dynamische Lösungsversuche mit Heizraten von 2 K/min und 8 K/min zeigen analog zu den isothermen Lösungsversuchen ein verzögertes Lösen von PEI durch die Härterkomponente im Vergleich zur Harzkomponente. So setzt das Lösen der PEI-Folie bei 2 K/min ab ca. 140 °C (nach 3000 s) bzw. bei 8 K/min bei ca. 148 °C (nach 1440 s) ein (gekennzeichnet durch Pfeile in Abb. 4-10). PES wird, entgegen den isothermen Versuchen, von der Härterkomponente bei einer Heizrate von 2 K/min ab ca. 152 °C (nach 3360 s) angelöst. Versuche mit einer Heizrate von 8 K/min zeigen dagegen keine Veränderung der Folienbreite (siehe Abb. 4-11).

Die Versuche mit den Einzelkomponenten des Injektionsharzsystems weisen eine starke Temperaturabhängigkeit des Lösungsvermögens der einzelnen Bestandteile auf. So wird PEI von der Harz- und Härterkomponente mit steigender Temperatur zunehmend stark angelöst. Allerdings löst die Härterkomponente PEI in den isothermen Versuchen erst nach einer Kontaktzeit von ca. 1000 s an. Auch in den dynamischen Versuchen setzt die Lösung im Vergleich zur Harzkomponenten zeitverzögert ein. PES wird sowohl bei isothermen Versuchen bis 130 °C als auch bei dynamischen Versuchen mit einer Heizrate von 8 K/min nicht von der Härterkom-

ponente angelöst. Im dynamischen Zyklus mit einer Heizrate von 2 K/min beginnt die Härterkomponente dagegen nach ca. 3360 s bei 152 °C die PES-Folie anzulösen.



**Abbildung 4-10** Löslichkeit von PEI in den Einzelkomponenten des Injektionsharzsystems bei Heizraten von 2 K/min und 8 K/min



**Abbildung 4-11** Löslichkeit von PES in den Einzelkomponenten des Injektionsharzsystems bei Heizraten von 2 K/min und 8 K/min

Es wird vermutet, dass die Moleküle des Härters in den Thermoplasten eindringen und diesen zunächst quellen. Das ist teilweise auch, wie beispielsweise in Abb. 4-8, durch eine minimale Zunahme der Breite des Folienstreifens erkennbar. Während des Quellens werden die Makromoleküle zunehmend auseinandergedrückt und

die sekundären zwischenmolekularen Bindungskräfte zwischen den Molekülketten sinken. Als Fortsetzung des Quellprozesses diffundieren die Makromoleküle in die flüssige Phase und es entsteht eine Lösung. Bei der Lösung durch die Harzkomponente ist der Quellvorgang viel geringer ausgeprägt, wodurch der Thermoplast im Gegensatz zur Härterkomponente bei isothermen Versuchen bei 130 °C unmittelbar angelöst wird.

Eine selektive Diffusion der Komponenten aufgrund unterschiedlicher Molekülgröße und/oder chemischer Affinität zum Thermoplasten ist denkbar. Bei den Versuchen werden die Thermoplaste trotz Unterschieden im Quellverhalten der Komponenten mit einer vergleichbaren Geschwindigkeit gelöst. Über das genaue Diffusionsprofil und zu Veränderungen in der Zusammensetzung des Harzsystems kann im Rahmen dieser Experimente allerdings keine Aussage getroffen werden.

Immordino et al. [87] haben die Diffusion von in Polysulfon (PSU) in zweifunktionellem DGEBA (Diglycidyl Ether von Bisphenol A) mit aliphatischem Diamin PACM-20 als Härter untersucht und herausgefunden, dass die Diffusivität des Amins bei gleicher Temperatur eine Größenordnung über der des Epoxies liegt. Das wurde auf ein geringeres molares Volumen des Amins im Vergleich zum Epoxy zurückgeführt. Weiterführende Untersuchungen an diesem Materialsystem von Rajagopalan et al. [174] haben gezeigt, dass die Diffusion von Epoxy in amingesättigtem PSU um das Dreifache erhöht wird. Durch die unterschiedlichen Diffusivitäten kann die Epoxy-Amin Zusammensetzung innerhalb der Interphase variieren.

Aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung der beiden Harzsysteme ist davon auszugehen, dass auch im Prepregharzsystem die einzelnen Komponenten unterschiedlich stark zum Lösungsvorgang beitragen und damit das Mischungsverhältnis zwischen Harz und Härter verändert werden kann. Detaillierte Aussagen sind für das Prepregsystem nicht möglich, da es im Vergleich zum Injektionsharzsystem zusätzlich DDS als Härterkomponente beinhaltet. Dadurch ändert sich zum einen die prozentuale Zusammensetzung der Bestandteile im Harzsystem und zum anderen kann der Härtertyp auch die Mischbarkeit mit dem Thermoplasten beeinflussen.

Bonnaud et al. [54] haben Mischungen aus DGEBA mit PEI und PES in Kombination mit verschiedenen Härtern untersucht. Für den DGEBA-PEI Blend erhöht sich die Mischbarkeit bei Zugabe von MCDEA und sie erniedrigt sich bei Verwendung von DDS als Härter. Dagegen erniedrigt sich die Mischbarkeit von PES in DGEBA, wenn MCDEA als Härter eingesetzt wird.

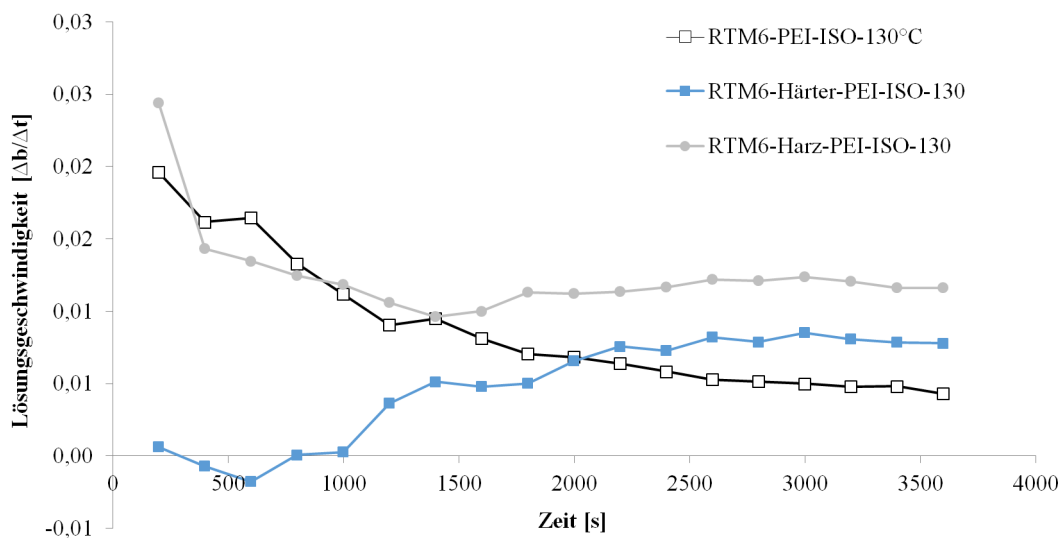
In den Experimenten löst sich PEI in M18/1 später als in RTM6, was auch auf DDS zurückzuführen sein könnte. Für PES besteht dagegen der umgekehrte Zusammenhang.

### 4.3 Einfluss der Harzvernetzung auf das Lösungsvermögen

Um den weiteren Verlauf der Lösungsreaktion und damit ein geeignetes Prozessfenster beschreiben zu können, muss der Einfluss der Vernetzungsreaktion des Harzsystems auf das Lösungsvermögen geklärt werden.

In diesem Abschnitt wird experimentell und rechnerisch untersucht, inwiefern die Harzvernetzung das Lösungsvermögen und damit die Interphasengröße beeinflusst. Wie in Kapitel 2.2.3 dargestellt wurde, ist die Diffusion und Löslichkeit vom Konzentrationsgradienten und der Temperatur abhängig. In reaktiven Harzsystemen wird die Beweglichkeit der Molekülketten zudem mit Anstieg des Vernetzungsgrads und damit der Viskosität eingeschränkt. Darüber hinaus steigt durch die Vernetzung die Masse der diffundierenden Moleküle, was wiederum das Diffusionsvermögen reduziert.

Aus der Gegenüberstellung der Lösungsgeschwindigkeiten von PEI und PES im Injektionsharzsystem und den einzelnen Komponenten in Abb. 4-12 und Abb. 4-13 lässt sich der Einfluss des Vernetzungsverhaltens erkennen.



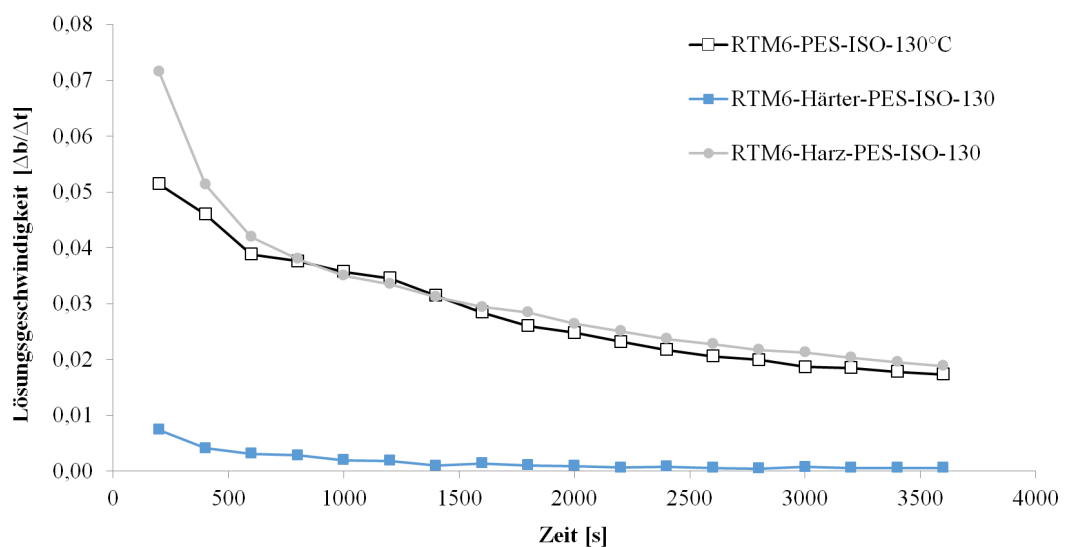
**Abbildung 4-12** Lösungsgeschwindigkeit von PEI in den Einzelkomponenten des Injektionsharzsystems bei 130 °C.

Bei der Materialkombination Injektionsharzkomponente-PEI ist nach 400 s eine nahezu konstante Lösungsgeschwindigkeit bei 130 °C innerhalb des Versuchszeitraums zu verzeichnen. Die hohe Lösungsgeschwindigkeit zu Beginn des Versuches ist auf eine vergrößerte Oberfläche der unregelmäßigen Folienschnittkante zurückzuführen und soll hier vernachlässigt werden. Die Härterkomponente quillt zunächst das Material (negative Lösungsgeschwindigkeit), bis ein beschleunigtes Lösen einsetzt und

nach ca. 2600 s eine konstante Lösungsgeschwindigkeit bis zum Ende des Versuchs erreicht wird. Im Harzsystem reduziert sich die Lösungsgeschwindigkeit nach 1400 s ( $\alpha \approx 2\%$ ) durch den Einfluss der Vernetzungsreaktion.

Die Lösungsgeschwindigkeit von PES im Injektionsharzsystem und den getrennten Komponenten ist in Abb. 4-13 dargestellt. Der Härter hat bei PES erwartungsgemäß keinen nennenswerten Einfluss. Analog zu den Versuchen mit PEI wird der starke Abfall der Lösungsgeschwindigkeiten innerhalb der ersten 600 s auf die unregelmäßige Schnittkante der Folie zurückgeführt. Der Verlauf von Harzsystem und Harzkomponente ist ab 800 s nahezu deckungsgleich, bis sich die Lösungsgeschwindigkeit des Harzsystems nach 1400 s durch die Vernetzungsreaktion ( $\alpha \approx 2\%$ ) im Vergleich zur Harzkomponente reduziert. Auch der Verlauf der Harzkomponente nimmt stetig bis zum Ende des Versuchs ab.

Aufgrund der höheren Löslichkeit von PES (siehe Abb. 4-3) - es wird im Vergleich zu PEI ca. viermal so viel Material gelöst - könnte die Viskosität stark ansteigen. Entsprechend der Stokes-Einstein Relation [129] (siehe Kapitel 2.2.3) besteht ein Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem Diffusionskoeffizienten von Molekülen in einer Flüssigkeit. Es wird vermutet, dass die Viskosität mit zunehmender Menge an gelöstem Thermoplast so stark ansteigt, dass der diffusive Abtransport von gelöstem Material von der Lösungsfront gehemmt wird und sich deshalb die Lösungsgeschwindigkeit reduziert.



**Abbildung 4-13** Lösungsgeschwindigkeit von PES in den Einzelkomponenten des Injektionsharzsystems bei 130 °C.

## 4.4 Einfluss des Härtingszyklus auf das Lösungsvermögen

Nachdem die Lösungsreaktion und damit das Ausmaß der Interphase von der Harzvernetzung beeinflusst wird, ist für die Definition von Härtingszyklen mit Heizrampen und Haltestufen die Stärke der Abhängigkeit der Lösungsreaktion von unterschiedlichen Temperaturverläufen zu betrachten.

Für die Verarbeitung von Reaktionsharzen werden vom Hersteller oder Anwender in der Regel verschiedene Härtingszyklen definiert, um die mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Harzsystems zu gewährleisten (siehe Kapitel 2.2.4). Des Weiteren können die Reaktionswärme bei der Härtung sowie eine ungleichmäßige Temperaturverteilung, beispielsweise verursacht durch die unterschiedliche Beladung von Öfen oder Autoklaven, die Härtebedingungen beeinflussen [175].

Es ist daher von Interesse, wie stark das Lösungsverhalten von Thermoplasten durch Variationen im Härtingszyklus beeinträchtigt wird. Typischerweise bestehen die Härtezyklen der hier betrachteten Harzsysteme aus einer Aufheizphase, in der das Material prozessbedingt zwischen 0,5 K/min und 5 K/min aufgeheizt wird, einer Härtephase bei 180 °C und einer Abkühlphase. Anhand von Lösungsexperimenten mit variierenden Heizraten und Temperaturen wird dieser Sachverhalt am Beispiel der Materialkombination PEI und Injektionsharzsystem experimentell untersucht. Hierfür wird zudem der Vernetzungszustand des Injektionsharzsystems im Verlauf der verschiedenen Härtingszyklen mit Hilfe des entsprechenden Harzkinetikmodells aus Kapitel 3.3.2 berechnet.

Löslichkeitsexperimente wurden mit verschiedenen Heizraten von 0,5 K/min bis 20 K/min bis zu einer Temperatur von 180 °C durchgeführt (siehe Abb. 4-14).

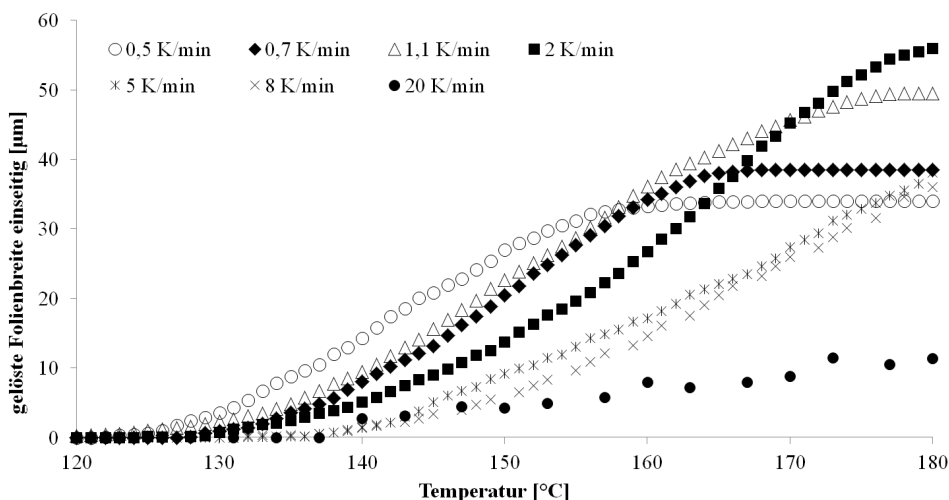
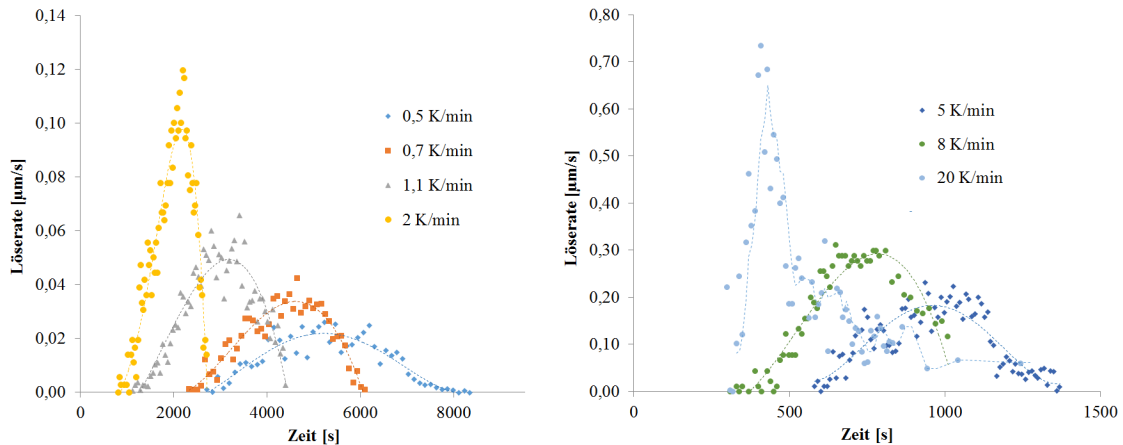


Abbildung 4-14 Löslichkeit von PEI im Injektionsharz bei verschiedenen Heizraten.

Es ist eine starke Abhängigkeit zwischen der Heizrate und der Löslichkeit zu erkennen. PEI beginnt sich ab ca. 120 °C zu lösen und der Folienstreifen wird mit steigender Temperatur schmaler. Bei geringen Heizraten bis einschließlich 2 K/min reduziert sich die Löserate bzw. endet der Lösungsvorgang innerhalb der Heizrampe. Für höhere Heizraten scheint die gelöste Folienbreite innerhalb der Rampe bis 180 °C stetig anzusteigen.

Die Proben wurden in den Experimenten nach der Heizphase bei 180 °C ausgehärtet. Die Löserate ist in Abb. 4-15 für die verschiedenen Zyklen über die Zeit aufgetragen. Es sind jeweils die Mittelwerte aus drei Lösungsversuchen pro Zyklus mit Trendlinie dargestellt. Je höher die Heizrate im Zyklus ist, desto höher ist die Löserate und desto geringer ist der Lösungszeitraum. Zudem ist ersichtlich, dass die Löserate bei allen Zyklen nach einem Anstieg langsam abflacht, ein Maximum durchläuft und dann stark abfällt.



**Abbildung 4-15** Löseraten von PEI im Injektionsharz bei Heizraten von 0,5 K/min bis 2 K/min (links) und von 5 K/min bis 20 K/min (rechts).

Der Vernetzungszustand während der verschiedenen Zyklen wurde mit dem Harzkinetikmodell berechnet. Die Lösungskurven flachen für Heizraten bis 2 K/min bei einem Vernetzungsgrad von ca. 2 bis 3 % ab, wohingegen das System bei Heizraten ab 5 K/min weniger als 1 % vernetzt ist, wenn die Löslichkeit abnimmt. Charakteristische Punkte, wie die Temperatur, der Aushärtegrad und die Zeit beim Lösungsmaximum sowie Lösungsende sind in Tab. 4-1 dargestellt. Aus den Temperaturen bei Lösungsmaximum ist ersichtlich, dass die Maxima der Lösungsverläufe bis auf den Zyklus mit 20 K/min innerhalb der Heizphase liegen. Bis zu einer Heizrate von 2 K/min fällt die Löslichkeit ab einer Vernetzung von ca. 7 % stark ab. Für höhere Heizraten hat das System am Lösungsmaximum einen Vernetzungsgrad von ca. 1 bis 2 %. Der Aushärtegrad am Lösungsende nimmt von 51 % beim Zyklus mit 0,5 K/min bis 30 % beim Zyklus mit 20 K/min ab.

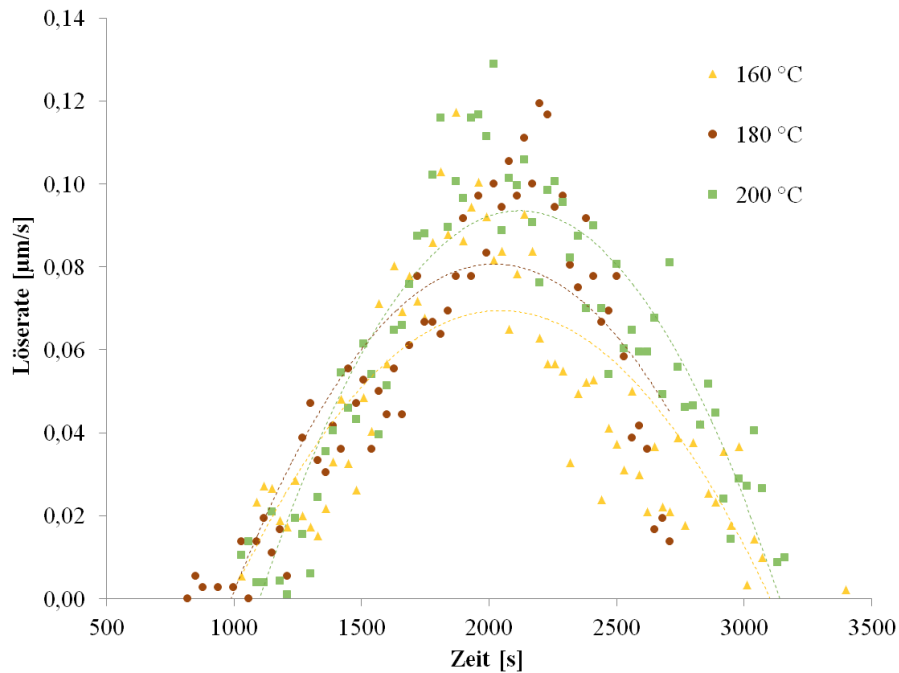
Demzufolge wird vermutet, dass das Lösungsvermögen des Harzsystems von einem Zusammenspiel zwischen Vernetzungsgrad und Viskosität abhängig ist. Bei Zyklen mit geringen Heizraten wird insgesamt über einen längeren Zeitraum weniger Thermoplast gelöst, wodurch zum einen mehr Zeit für den diffusiven Abtransport von der Lösungsfront zur Verfügung steht und zum anderen die Viskosität durch den geringeren Thermoplastanteil im Mittel nicht sehr stark ansteigt. Eine Reduktion der Löserate ist hier in erster Linie auf die Harzvernetzung zurückzuführen. Dagegen wird bei höheren Heizraten in einem kürzeren Zeitraum mehr Thermoplast gelöst, wodurch die Viskosität stark ansteigt und die Diffusion und damit Löslichkeit im System hemmt. Hier ist also der Viskositätsanstieg dominierend. Varley [56] hat die rheologischen Eigenschaften von tetrafunktionalem Epoxidharz Tetraglycidyl-Methylenedianiline und einer Mischung aromatischer Aminhärter mit 10 % und 20 % PEI-Anteil untersucht. So ist die minimale Viskosität zu Beginn der Vernetzungsreaktion bei 180 °C ca. 50 mal höher bei einem PEI Anteil von 10 % und fast 340 mal höher bei einem PEI Anteil von 20 % im Vergleich zum Harzsystem ohne Thermoplastanteil.

**Tabelle 4-1** Lösungsverhalten von PEI im Injektionsharzsystem bei Zyklen mit verschiedenen Heizraten.

Zyklus	Temp. bei Maximum [°C]	Aushärtegrad bei Maximum [%]	Zeit bis Maximum [s]	Temp. bei Lösungsende [°C]	Aushärtegrad bei Lösungsende [%]	Zeit bis Lösungsende [s]
0,5 K/min	142	7	5340	162	51	7630
0,7 K/min	152	10	4638	169	45	6018
1,1 K/min	155	6	3180	177	41	4412
2 K/min	167	6	2190	180	28	2828
5 K/min	170	2	1020	180	32	1876
8 K/min	172	1	720	180	35	1666
20 K/min	180	1	409	180	30	1341

Neben den Heizraten kann im Härtingszyklus, wie oben beschrieben, auch die Härtungstemperatur variieren. In Abb. 4-16 sind die Löseraten von Zyklen mit gleichen Heizphasen von 2 K/min und verschiedenen Härtungstemperaturen dargestellt. Die Trendlinien der Datenpunkte (gestrichelte Linien im Diagramm) unterscheiden sich in erster Linie durch die jeweiligen maximalen Löseraten. Beginn und Ende der Lösung sind vergleichbar. Da der größte Teil des Lösungsvorgang innerhalb der Heizphase stattfindet, spielt die Härtungstemperatur eine untergeordnete Rolle für den Lösungsvorgang.





**Abbildung 4-16** Löslichkeit von PEI im Injektionsharz bei verschiedenen Härtungstemperaturen.

Zusammenfassend hat die Variation des Härtezyklus einen entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeit. Insbesondere ist die Heizrate interessant, da die Interphasenausprägung großteils während des Heizvorgangs stattfindet. So ist die Löserrate stark vom Vernetzungsvorgang des Harzsystems abhängig, wodurch bei geringen Heizraten langsam aber vergleichsweise lang gelöst wird. Im Gegensatz dazu wird bei höheren Heizraten in einem kurzen Zeitraum sehr schnell gelöst.

Ferner könnte die Viskosität des Systems einen Einfluss auf den Lösungsvorgang haben. Es wird vermutet, dass die Viskosität mit zunehmender Menge an gelöstem Thermoplast so stark ansteigt, dass der diffusive Abtransport von gelöstem Material von der Lösungsfront gehemmt wird und sich deshalb die Lösungsgeschwindigkeit reduziert. Dieser Effekt ist allerdings nur für hohe Heizraten größer als  $2 \text{ K/min}$  dominant. Insgesamt wird mit steigender Heizrate mehr Thermoplast gelöst. Diese Ergebnisse sind für die Prozessführung relevant, da beispielsweise für Fügeanwendungen eine definierte Restfoliendicke zur Verfügung stehen soll oder falls die Folie im inneren eines Laminats liegt diese evtl. komplett aufgelöst werden soll.

Unterschiedliche Härtungstemperaturen spielen eine untergeordnete Rolle für den Lösungsvorgang, da der größte Teil der Reaktion innerhalb der Heizphase stattfindet. Dennoch vergrößert sich der gelöste Bereich leicht mit steigender Härtungstemperatur. Für hohe Heizraten ab  $5 \text{ K/min}$  könnte dieser Effekt stärker zum Tragen kommen.

## 4.5 Einfluss der Phasenseparation auf das Lösungsvermögen

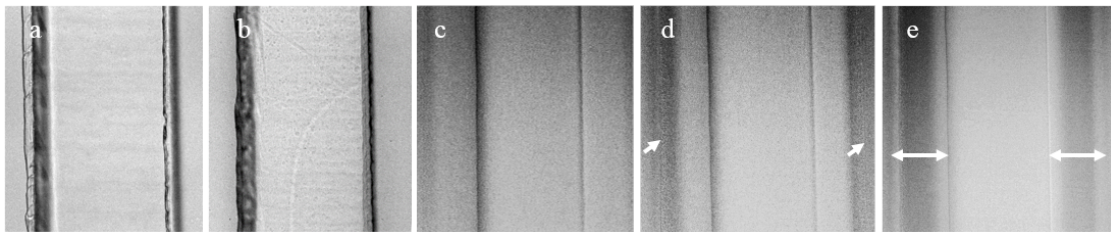
Bisher wurden der Lösungsbeginn und -verlauf bestimmt, jetzt soll der Prozess der reaktionsinduzierten Phasenseparation als Übergang zur Strukturentwicklung in der Interphase betrachtet werden. Damit kann die Zeitspanne für die Interphasenausprägung, eine weitere wichtige Information für das Prozessfenster, ermittelt werden. Um zu sehen wie sich die Phasenseparation auf das Lösungsvermögen auswirkt, wird der Prozess der Phasenseparation in Lösungsversuchen beobachtet und analysiert.

Wie in Kapitel 2.2.2 dargelegt wurde, kann Phasenseparation bei Polymermischungen stattfinden, wenn eine Phase des Systems eine Änderung in der Zusammensetzung, der Temperatur oder des Drucks erfährt. Bei der Anbindung von thermoplastischen Funktionsschichten entsteht zunächst während des Lösungsvorgangs zwischen dem reinen Harzsystem und dem reinen Thermoplasten ein Konzentrationsgradient. Durch die fortschreitende Vernetzung des Harzsystems erhöht sich die molekulare Masse der Polymersegmente, wodurch der kombinatorische Anteil der Mischungsentropie des Systems erniedrigt wird. Im Phasendiagramm bedeutet dies eine Verschiebung in den metastabilen oder instabilen Bereich, wodurch eine Phasenseparation einsetzt.

Die Phasenseparation kann durch *Spinodal Decomposition* oder *Nucleation and Growth* stattfinden und zu verschiedenen Morphologien führen (vgl. Kapitel 2.2.2). Durch die Veränderung der Binodalen während der Vernetzungsreaktion sind auch bei Punkten mit gleicher Zusammensetzung verschiedene Phasenseparationsmechanismen nacheinander möglich. Nach Park und Kim [7] dominiert allerdings bei einem vergleichbaren aminhärtenden Epoxidharz-PEI System bei bestimmten Thermoplastkonzentrationen jeweils ein Mechanismus.

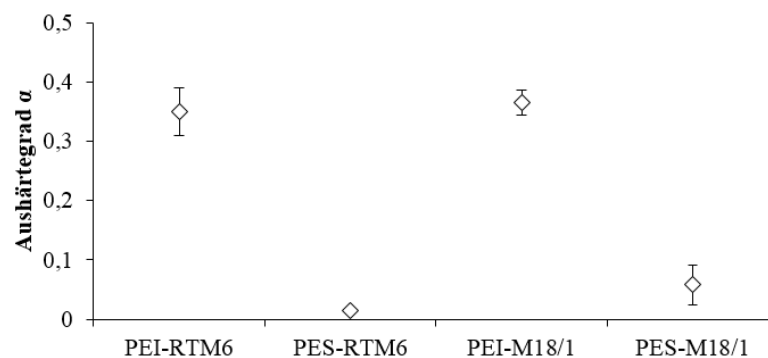
Die wesentlichen Stadien der Lösung und Interphasenausprägung sind beispielhaft zwischen PEI und dem Injektionsharzsystem in Abb. 4-17 dargestellt. Es ist ein Folienstreifen umgeben vom Epoxidharzsystem sichtbar, an dem auf beiden Seiten der Prozess beobachtet werden kann. Im ersten Bild (a) ist die Folie vor Lösungsbeginn zu sehen. Auf dem zweiten Bild (b) beginnt das Lösen der Folie. Monomere aus Harz und Härter diffundieren in den Thermoplasten und lösen ihn. Es bildet sich ein Konzentrationsgradient zwischen dem Harzsystem und dem Thermoplasten. Die Konturen werden weicher und die Breite des Streifens verringert sich. Bild (c) zeigt einen fortgeschrittenen Lösungszustand. Auf beiden Seiten der Folie sind einphasige Mischungen aus PEI und Injektionsharzsystem entstanden. In Bild (d) ist der Beginn der Phasenseparation festgehalten. Die Phasenseparation - im Bild

durch weiße Pfeile markiert - ist anhand einer schmalen dunklen vertikalen Linie erkennbar. Sie findet zuerst am kritischen Punkt des Systems bei einer bestimmten Kombination von Zusammensetzung, Temperatur und Vernetzungsgrad statt. Im weiteren Verlauf bildet sich die phasenseparierte Struktur dann entsprechend dem Verlauf der Binodalen sowohl in Richtung Thermoplast als auch in Richtung Epoxidharzsystem aus. Die vollendete Interphase ist in (e) dargestellt. Durch diesen Prozess entsteht eine graduelle Interphase zwischen dem Thermoplast und dem Epoxidharzsystem mit variierender Morphologie (siehe Kapitel 5.1).



**Abbildung 4-17** Lösungsvorgang von PEI im Infusionsharzsystem. (a) ungelöste Folie, (b) Lösungsbeginn, (c) einphasige Mischung (d) Beginn der Phasenseparation (e) Interphase

Die Phasenseparationszeitpunkte wurden anhand von Löslichkeitsexperimenten für die verschiedenen Systeme bestimmt und anschließend wurde mit Hilfe der Harzkinetikmodelle der Aushärtegrad in Abhängigkeit des jeweiligen Zyklus berechnet. Die Aushärtegrade am Phasenseparationspunkt sind für die untersuchten Systeme in Abb. 4-18 dargestellt. Die Phasenseparation beginnt für PEI im Injektionsharzsystem und im Prepregharzsystem bei vergleichbaren Aushärtegraden von ca. 35 % bzw. 36 %. Dagegen separiert PES deutlich früher bei ca. 2 % Aushärtegrad im Injektionsharz und bei ca. 6 % Aushärtegrad im Prepregharzsystem. Auch bei Variation der Härtingszyklen ändert sich der Zeitpunkt des Separationsbeginns nicht. So beginnt für PEI und Injektionsharz die Phasenseparation bei unterschiedlichen Härtingszyklen im Mittel bei einem Vernetzungsgrad  $\alpha = 0,35 \pm 0,4$ .



**Abbildung 4-18** Aushärtegrad am Phasenseparationspunkt.

Für die Lösungszeiträume spielt der Phasenseparationspunkt insofern eine Rolle, dass sich die Viskosität des Systems ändert [56][176] und somit auch die Lösungsreaktion beeinflusst wird. Dennoch findet bei PES die Lösungsreaktion auch noch nach Beginn der Phasenseparation bei Aushärtegraden über 6 % statt. Bei PEI stimmt der Phasenseparationspunkt dagegen nahezu mit dem Ende der Lösungsreaktion überein. Bei Variation der Härtingszyklen zeigt sich, dass nur bei geringen Härteraten von 0,5 K/min und 0,7 K/min die Folie aufgrund der langsamen Vernetzung des Harzsystems noch nach Beginn der Phasenseparation merklich gelöst wird.

Es wird angenommen, dass der Zeitpunkt der Phasenseparation in erster Linie vom Vernetzungszustand abhängig ist, da sich dieser auch bei Variation der Härtingszyklen nicht ändert. Für PES separieren die Phasen in Kombination mit beiden Epoxidharzsystemen ab einem Aushärtegrad von ca. 2 % weshalb davon auszugehen ist, dass hier die Zeitspanne für die Interphasenausprägung deutlich geringer ist als bei PEI. Die Lösungsreaktion wird dadurch zwar nicht gestoppt, aber deutliche Erhöhung der Viskosität als Folge der Phasenseparation könnte hier die Interphasengröße beeinflussen.

## 4.6 Zusammenfassung

Um prozesstechnische Größen für die gemeinsame Verarbeitung von Thermoplastschichten und Epoxidharzen zu definieren, wurde zunächst der erste Schritt der Interphasenbildung, der Lösungsvorgang zwischen Thermoplasten und Epoxidharzen, betrachtet. Unter den eingangs genannten Einflussfaktoren ist vor allem die Temperatur die wichtigste Stellgröße, da sie das Diffusionsvermögen und auch den Verlauf der Harzvernetzung im System steuert. In Lösungsexperimenten wurden zentrale Parameter der Lösungsreaktion von PEI und PES im Prepreg- und Injektionsharzsystem ermittelt und die Abläufe der Phasenseparation in Mischbereichen mit Konzentrationsgradienten beschrieben. Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse konnten wesentliche Punkte zur Beschreibung von Verarbeitungszyklen bestimmt werden. Diese sind in Abb. 4-19 dargestellt. Während des Härtingszyklus (lila-farbene Linie) gibt es eine Temperatur, die hier als Lösungstemperatur bezeichnet wird, ab der der Thermoplast erkennbar gelöst wird. In Abhängigkeit des Vernetzungsverlaufs des Harzsystems (schwarze Linie) gibt es einen Punkt ab dem die Phasenseparation einsetzt und sich die Morphologie der Interphase ausprägt. Für die Lösungsreaktion und Phasenseparation steht eine bestimmte Zeitspanne zur Verfügung, in welcher sich die Interphase in Relation zum Härtingszyklus ausbil-

det. Mit dem Harzkinetikmodell für das Injektionsharzsystem aus dieser Arbeit steht eine effiziente Methode zur Definition des Prozessfensters zur Verfügung.

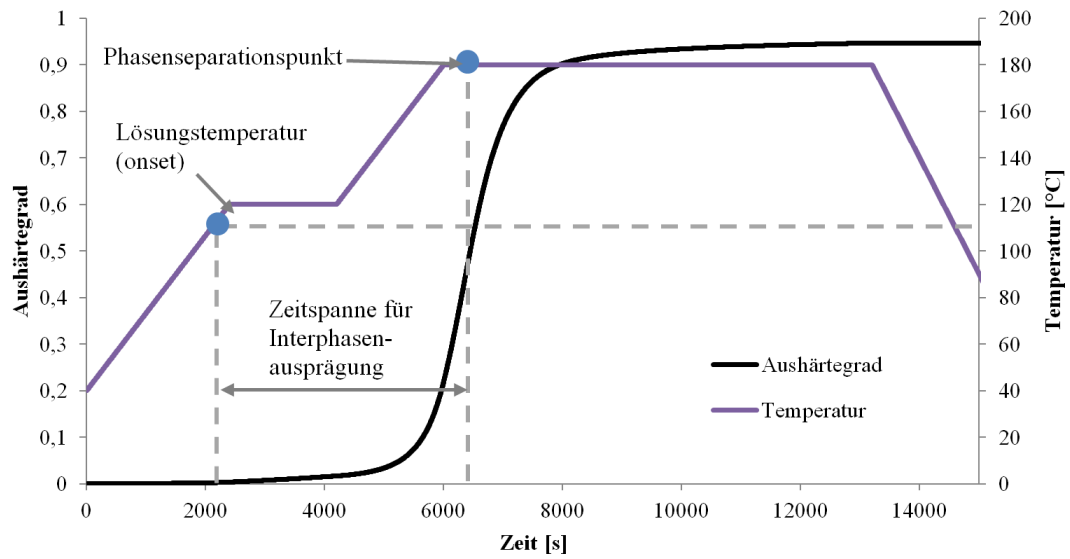


Abbildung 4-19 Ziel der Löslichkeitsuntersuchungen



# 5 Untersuchung der Interphasenmorphologie

Die Interphasenmorphologie wird untersucht, um zu sehen wie das Gefüge der Interphase aufgebaut ist und ob sich die Struktur bei einer Variation des Härtingszyklus wesentlich verändert. Zudem soll die Strukturaufklärung genutzt werden, um die Interphasenmorphologie mechanisch zu kategorisieren und Bruchflächen zu analysieren.

In diesem Kapitel werden die Interphasen der Modellsysteme anhand von mikroskopischen Analysen und Nanoindentationsmessungen untersucht und beschrieben. Des Weiteren werden im Abschnitt 5.2 Einflussfaktoren auf die Interphasenmorphologie diskutiert und experimentell untersucht. Dabei werden insbesondere der Einfluss des Härtingszyklus auf die entstehende Struktur und die Interaktion zwischen der Faserarchitektur und der Interphase beleuchtet.

Ausschnitte der Untersuchungen in diesem Kapitel wurden bereits in [173] veröffentlicht.

## 5.1 Qualitative Ausprägung der Interphase in den Modellsystemen

Um zu sehen welche Materialstruktur nach der Phasenseparation im polymeren Mehrphasensystem verbleibt, werden im folgenden Abschnitt die Interphasen zwischen PEI- und PES-Folie und dem Injektionsharzsystem sowie dem Prepregharzsystem anhand von mikroskopischen Analysen und Nanoindentationsmessungen untersucht und beschrieben.

Bei der Verglasung des Systems wird letztendlich eine bestimmte Struktur der Interphase fixiert. Aufgrund des Konzentrationsgradienten ist zum einen zu erwarten, dass die Phasenseparation lokal zu unterschiedlichen Zeitpunkten einsetzt und zum anderen, dass ein Spektrum an verschiedenen Morphologien entsteht. Es ist denkbar, dass sowohl im Epoxidharzsystem als auch im Thermoplast Anteile der anderen Komponente gelöst bleiben. Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb von epoxidharz- oder thermoplastreichen Phasen gesprochen. Allerdings konnten in dynamischen DSC-Experimenten keine signifikanten Veränderungen der Glasübergangstemperaturen nachgewiesen werden, weshalb von einer sehr geringen Restlöslichkeit auszugehen ist.

Das Gefüge der Interphase zwischen PEI und dem Injektionsharzsystem ist in Abb. 5-1 dargestellt. Die Interphase besteht aus drei charakteristischen Bereichen. Beginnend vom reinen PEI (oben) folgt eine kontinuierliche PEI-reiche Phase mit epoxidharzreichen Einlagerungen in Form von Kügelchen mit unterschiedlicher Größe. Aus dem Detailbild in Abb. 5-1 b) ist ersichtlich, dass es sich um eine zusammenhängende knollenförmige Struktur handelt. Die Größe der Kügelchen nimmt nach unten in Richtung des reinen Injektionsharzsystems zu, bis sich der zweite Bereich aus einer schwammartigen Struktur mit gleichzeitig vorliegenden kontinuierlichen PEI-reichen und epoxidharzreichen Phasen (bikontinuierliche Phasen) einstellt. Im Bild b) in Abb. 5-1 wurde der PEI Anteil aus diesem bikontinuierlichen Bereich mit Dichlormethan (DCM) herausgelöst. Es ist deutlich erkennbar, dass hier größere zusammenhängende epoxidharzreiche Domänen mit den entfernten PEI-reichen Domänen ineinander verschlungen sind. Im der REM Aufnahme eines Bruchbilds dieser bikontinuierlichen Phase (Abb. 5-1 c)) sind innerhalb der PEI-reichen Domänen zusätzlich feine sphärische epoxidharzreiche Partikel sichtbar. Im Anschluss folgt der dritte charakteristische Bereich mit einer phaseninvertierten Struktur mit kontinuierlicher epoxidharzreicher Phase und eingelagerten PEI-reichen Kügelchen.

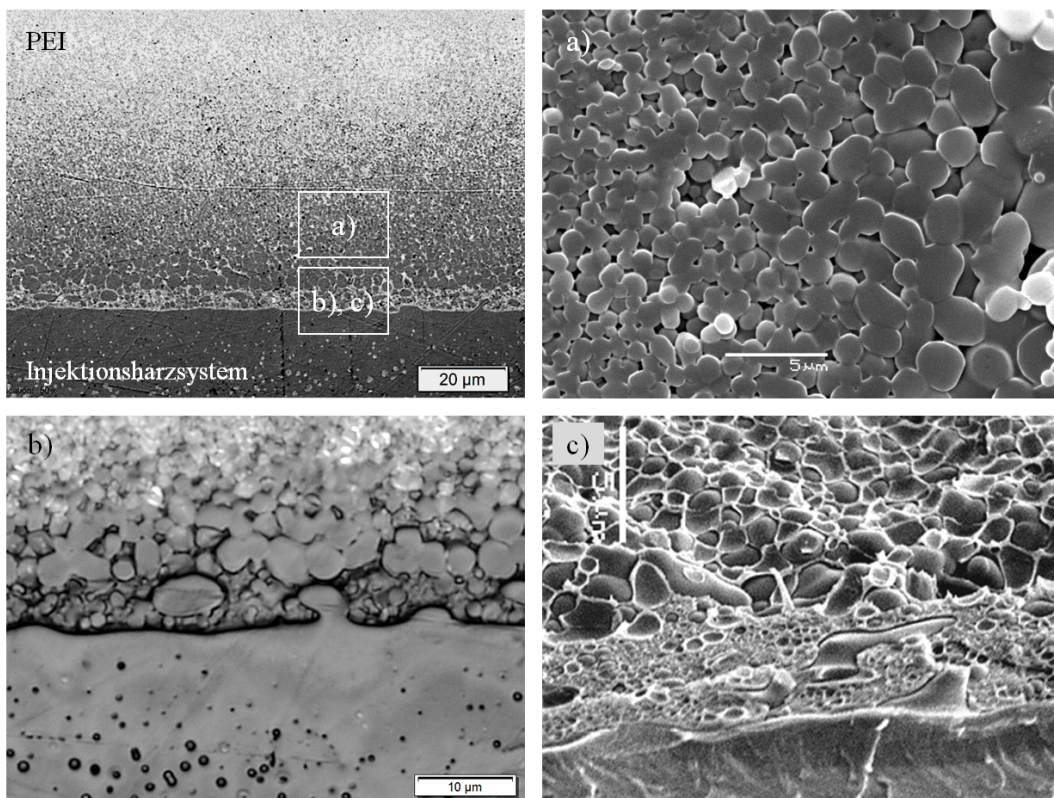
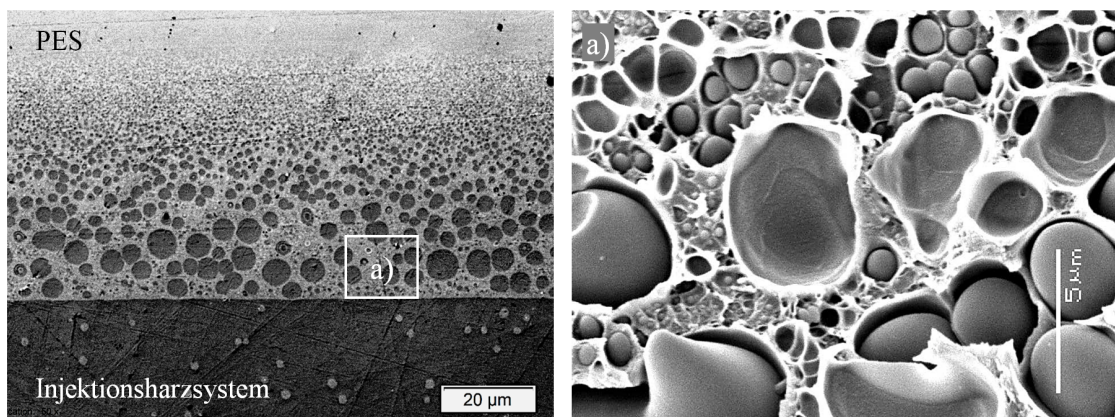


Abbildung 5-1 Aufnahmen der Interphase zwischen PEI und dem Injektionsharzsystem.



Die Interphase zwischen PES und dem Injektionsharzsystem ist in Abb. 5-2 dargestellt. Beginnend vom reinen PES (oben) folgt eine kontinuierliche PES-reiche Phase mit epoxidharzreichen Einlagerungen in Form von Kügelchen deren Größe nach unten in Richtung des reinen Injektionsharzsystems zunimmt. Im Gegensatz zur Materialkombination PEI-Injektionsharzsystem ist keine bikontinuierliche Phase, sondern eine klare Grenzlinie zwischen den kontinuierlichen Phasen erkennbar. Im Übergang der kontinuierlichen Epoxidharz- und Thermoplastphase sind innerhalb der PES Matrix kleine epoxidharzreiche Ausscheidungen sichtbar (Abb. 5-2 a)). Diese könnten aus einer sekundären Phasenseparation stammen. Im Anschluss folgt ein Bereich mit einer phaseninvertierten Struktur mit kontinuierlicher epoxidharzreicher Phase und eingelagerten PES-reichen Kügelchen.



**Abbildung 5-2** Aufnahmen der Interphase zwischen PES und dem Injektionsharzsystem.

Für Zyklen mit einer Heizrate von 2 K/min und einer Aushärtetemperatur von 180 °C (2 h) wurden die Volumenanteile der jeweiligen Phasen aus ebenen Schlifffen mit dem Lichtmikroskop (Olympus BX41M) und der Software Olympus Stream Motion bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5-1 dargestellt.

**Tabelle 5-1** Volumenanteil von verschiedenen Mikrostrukturen in Interphasen zwischen dem Injektionsharzsystem und PEI bzw. PES.

Interphasenbereich	Volumenanteil PEI	Volumenanteil PES
kontinuierliche Epoxidharzphase	$\leq 10 \%$	$\leq 2 \%$
bikontinuierliche Phase	15-25 %	—
kontinuierliche Thermoplastphase	$\geq 30 \%$	$\geq 2 \%$

Bis zu einem Volumenanteil von ca. 10 % PEI bildet das Injektionsharzsystem die kontinuierliche Phase. Die bikontinuierliche Phase bildet sich bei einem Volumenanteil von ca. 15 bis 25 % PEI und ab ca. 30 % PEI-Anteil liegt eine kontinuierliche

Thermoplastphase mit epoxidharzreichen Einlagerungen vor. Für Konzentrationen zwischen 10 % und 15 % bzw. zwischen 25 % und 30 % ist für PEI auf Basis der Messungen keine eindeutige Zuordnung möglich. Bei einer Mischung des Injektionsharzsystems mit PES bildet das Harzsystem für Volumenanteile  $\leq 2$  % die kontinuierliche Phase. Eine bikontinuierliche Phase tritt bei dieser Materialkombination nicht auf.

In Abb. 5-3 sind in der oberen Reihe ein Schliffbild und eine REM-Aufnahme der Interphase zwischen PEI und dem Prepregharzsystem dargestellt. Ausgehend vom PEI existiert eine kontinuierliche PEI-reiche Phase mit kugelförmigen epoxidharzreichen Einlagerungen zunehmender Größe, die dann in die Struktur des Prepregharzsystems übergeht (Abb. 5-3 a)). Das Prepregharzsystem hat eine bikontinuierliche Struktur, da es bereits einen Anteil von ca. 13,5 % PEI [177] als Zähmodifikator enthält. Abb. 5-3 b) zeigt die Struktur des reinen Prepregharzsystems. Die schwarzen Flecken in dem Schliffbild in Abb. 5-3 links oben mit sind Flammenschutzpartikel. Auf weitere Einzelheiten der Struktur des reinen Prepregharzsystems wird hier nicht eingegangen. Eine detaillierte Analyse findet sich in [177].

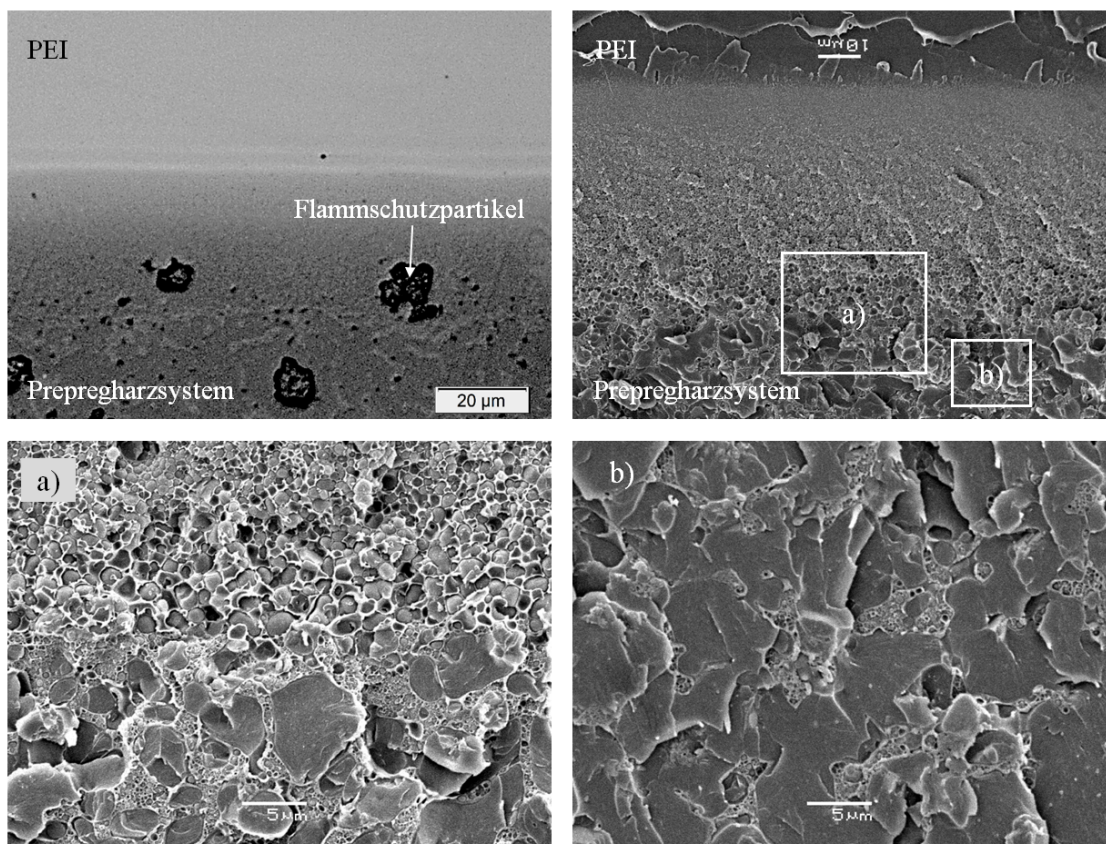
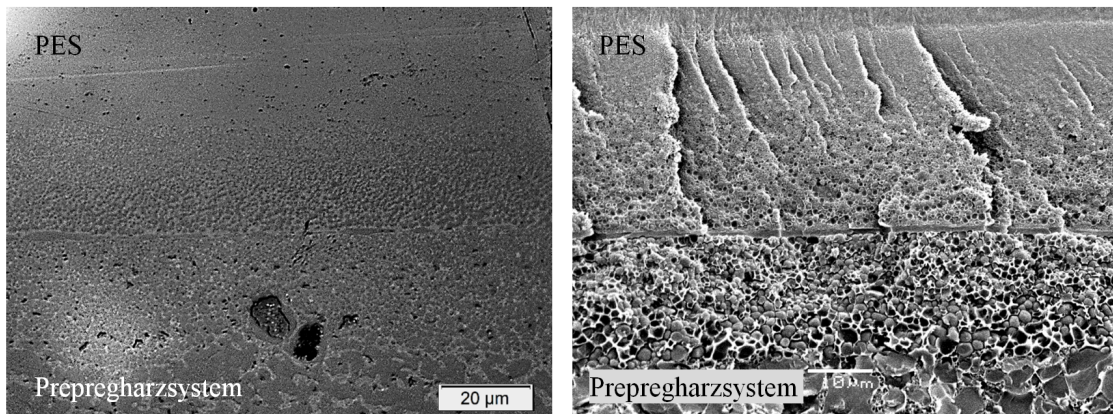


Abbildung 5-3 Aufnahmen der Interphase zwischen PEI und dem Prepregharzsystem.

Das Gefüge der Interphase zwischen PES und dem Prepregharzsystem ist in Abb. 5-4 dargestellt. Ausgehend von reinen PES bilden sich, analog zu den Interphasen der anderen Materialkombinationen, kugelförmige epoxidharzreiche Einlagerungen. Im weiteren Verlauf der Interphase ist eine dünne durchgehende epoxidharzreiche Schicht erkennbar. Unterhalb dieser Schicht ist ebenfalls eine kontinuierliche Phase mit kugelförmigen epoxidharzreichen Einlagerungen sichtbar, die dann in die Struktur des Prepregharzsystems übergeht.



**Abbildung 5-4** Aufnahmen der Interphase zwischen PES und dem Prepregharzsystem. links: Schliffbild, rechts: REM Aufnahme.

Es wird vermutet, dass es sich hier um eine kontinuierliche PEI-reiche Phase handelt. Sie könnte entstanden sein, indem Harz- und Härtermonomere in das PES diffundiert sind, wodurch sich die Konzentration an PEI in diesem Bereich erhöht hat. Dadurch ist eine kontinuierliche Phase mit kugelförmigen epoxidharzreichen Einlagerungen entstanden. Die epoxidharzreiche Schicht zwischen den kontinuierlichen PEI- und PES-reichen Phasen könnte sich ausgeprägt haben, da PEI und PES nicht mischbar sind.

Zur Visualisierung der Interphasenstruktur zwischen PEI und dem Injektionsharz wurde der PEI-Anteil von Schliffproben mit Dichlormethan (DCM) herausgeätzt und ein Höhenprofil aufgenommen (Abb. 5-5). Im Übergang zwischen der PEI-reichen kontinuierlichen Phase und dem reinen PEI ist im Höhenprofil eine Vertiefung erkennbar. Es könnte eine selektive Diffusion der Monomertypen aufgrund der unterschiedlichen chemischen Struktur und Affinität zum Thermoplasten stattfinden. Für Proben mit PES konnte das nicht nachgewiesen werden, da keine geeignete Methode zum Ätzen gefunden wurde. Es ist aber davon auszugehen, dass hier auch selektive Diffusionsvorgänge stattfinden. Zur weiteren Aufklärung der Morphologie und insbesondere der Vermutung einer selektiven Diffusion wurden Nanoindentationsmessungen durchgeführt.

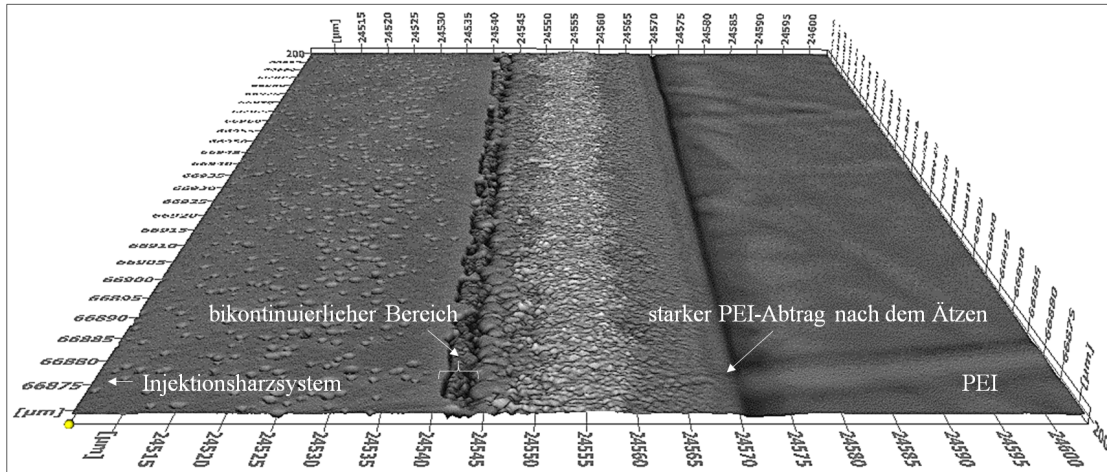


Abbildung 5-5 Höhenprofil der Interphase zwischen PEI und Injektionsharzsystem nach dem Ätzen mit DCM.

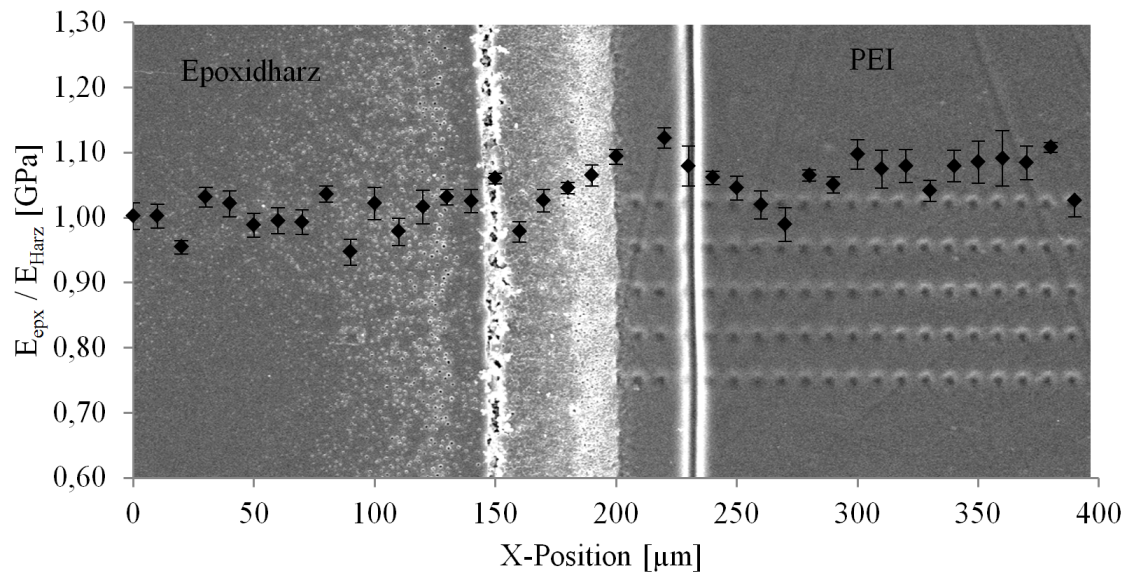
### Nanoindentationsmessungen

Nanoindentationsmessungen eignen sich für die Analyse der Materialeigenschaften über die Dicke der Interphase zwischen Epoxidharz und Thermoplast. Da sich die Interphase durch einen Diffusionsprozess ausbildet, ist ein gradueller Übergang der Eigenschaften zwischen dem Injektionsharz und dem Thermoplasten zu erwarten.

Die Ergebnisse der Messungen an der Interphase zwischen Injektionsharzsystem und PEI sind in Abb. 5-6 dargestellt. Im Hintergrund der Grafik ist eine Aufnahme des Prüfkörpers sichtbar. Dadurch kann die Position der Eindrücke im Verhältnis zur Interphasenstruktur abgelesen werden. Der Modul steigt linear mit zunehmendem Thermoplastanteil in Richtung des reinen PEI, bis im Hintergrundbild eine Grenzlinie zu sehen ist an der das PEI stärker herausgeätzt wurde. Ab hier ist ein linearer Abfall des Moduls innerhalb einer Strecke von ca. 40  $\mu\text{m}$  zu verzeichnen. Nachfolgend ist ein relativ konstanter Verlauf des Moduls im reinen PEI zu sehen. Es wird angenommen, dass der Abfall des Moduls nach der Grenzlinie durch einen Plastifizierungseffekt der Epoxidharz- und Härtermonomere, die während der Interphasenausprägung in den Thermoplast hinein diffundieren, entstanden ist. Es könnte eine selektive Diffusion der Monomertypen aufgrund der unterschiedlichen chemischen Struktur und Affinität zum Thermoplasten stattfinden. Die unvernetzten Monomere lagern sich zwischen die Molekülketten des Thermoplasten ein und erweichen dadurch das Material bzw. begünstigen dessen Lösung beim Ätzen der Probe.

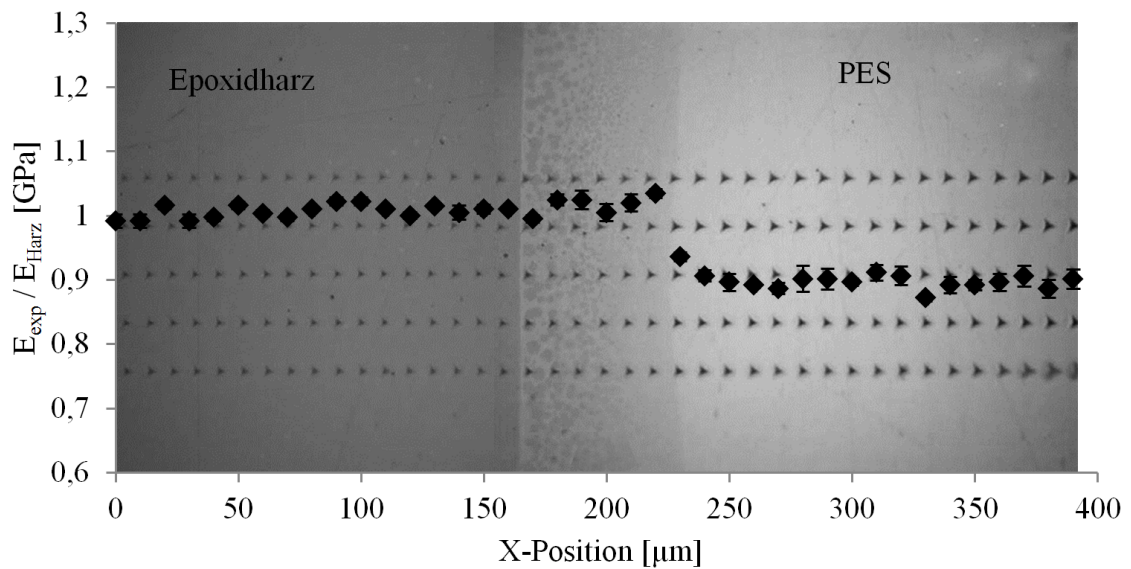
Hinweise für eine selektive Diffusion und dadurch beeinflusste Materialeigenschaften wurden auch von Oyama et al. [90] an einer PVP Folie mit DGEBA gehärtet mit DDS, von Rajagopalan et al. [178] für DGEBA und Bis(p-aminocyclohexyl)-

methane (PACM 20) in Kombination mit PSU und von Lestriez et al. [53] für DGEBA mit DDS und MCDEA sowohl mit PEI als auch mit PPE berichtet.



**Abbildung 5-6** Normalisierter Modulverlauf über die Interphase von Injektionsharzsystem und PEI.

Das Ergebnis der Probe aus PES und Injektionsharzsystem ist in Abb. 5-7 zu sehen. Auffällig ist hier, dass der Modul im Interphasenbereich dem des reinen Injektionsharzsystems entspricht. Zwischen der Interphase und dem reinen PES ist ein sprunghafter Übergang der Moduli zu verzeichnen. Hinsichtlich der Vermutung einer selektiven Diffusion konnten keine Veränderungen der Materialeigenschaften detektiert werden.



**Abbildung 5-7** Normalisierter Modulverlauf über die Interphase von Injektionsharzsystem und PES.

## 5.2 Einflussfaktoren auf die Interphasenausprägung

Wie in Kapitel 4 dargestellt wurde, ist die Lösungsreaktion neben der Materialauswahl stark vom Zustand des Harzsystems abhängig. Es gilt zu untersuchen in welchen Ausmaß sich das auf die Morphologie der Interphase auswirkt. Darüber hinaus wird in diesem Abschnitt betrachtet, wie sich Interphasen in faserverstärkten Laminaten entwickeln.

### 5.2.1 Einfluss der Heizrate auf die Ausprägung der Interphase

Die Breite der Interphasen bei verschiedenen Heizraten wurde anhand von geätzten Schliifproben vermessen. Eine Gegenüberstellung von Messungen an ungeätzten sowie geätzten Schliifproben mit dem optischen Mikroskop und Bruchflächen mit dem REM hat ergeben, dass insbesondere die kontinuierliche Epoxidharzphase mit PEI Einlagerungen an geätzten Proben am besten dargestellt und vermessen werden kann.

Es besteht ein klarer Zusammenhang zwischen der Breite der verschiedenen Interphasenbereiche und der Heizrate (siehe Abb. 5-8). Die Foliendicke nimmt mit steigender Heizrate kontinuierlich ab (vgl. Lösungsversuche in Kapitel 4.4). Die kontinuierliche PEI Phase und die bikontinuierliche Phase werden mit steigender Heizrate breiter. Dagegen verändert sich die Breite der kontinuierlichen Injektionsharzphase mit PEI-reichen Einlagerungen in Abhängigkeit der Heizrate kaum. Die Messwerte streuen hier sehr stark, da sich die PEI Ansammlungen innerhalb der vergleichsweise niederviskosen Injektionsharzphase leicht bewegen können. Geringe Strömungen können hier bereits starke Schwankungen in der Verteilung von PEI Kügelchen hervorrufen (siehe Abb. 5-9).

Die Morphologie der Interphase ändert sich mit unterschiedlichen Härtingsbedingungen. In Tab. 5-2 sind die Unterschiede der Mikrostrukturen aufgelistet. In Bezug auf die kontinuierliche Injektionsharzphase ändert sich bei Variation der Heizrate kaum etwas. Die PEI-reichen Ausscheidungen zeigen keine signifikanten Veränderungen. Dagegen nimmt die Breite der bikontinuierlichen Phase mit steigender Heizrate zu. Die Struktur innerhalb der kontinuierlichen PEI Phase unterliegt den größten Veränderungen. Die Globuligröße der injektionsharzreichen Ausscheidungen nimmt mit zunehmender Heizrate zu. Dies kann noch klarer in Abb. 5-10 beobachtet werden, in der die 0,5 K/min und 20 K/min Probe gegenübergestellt sind.

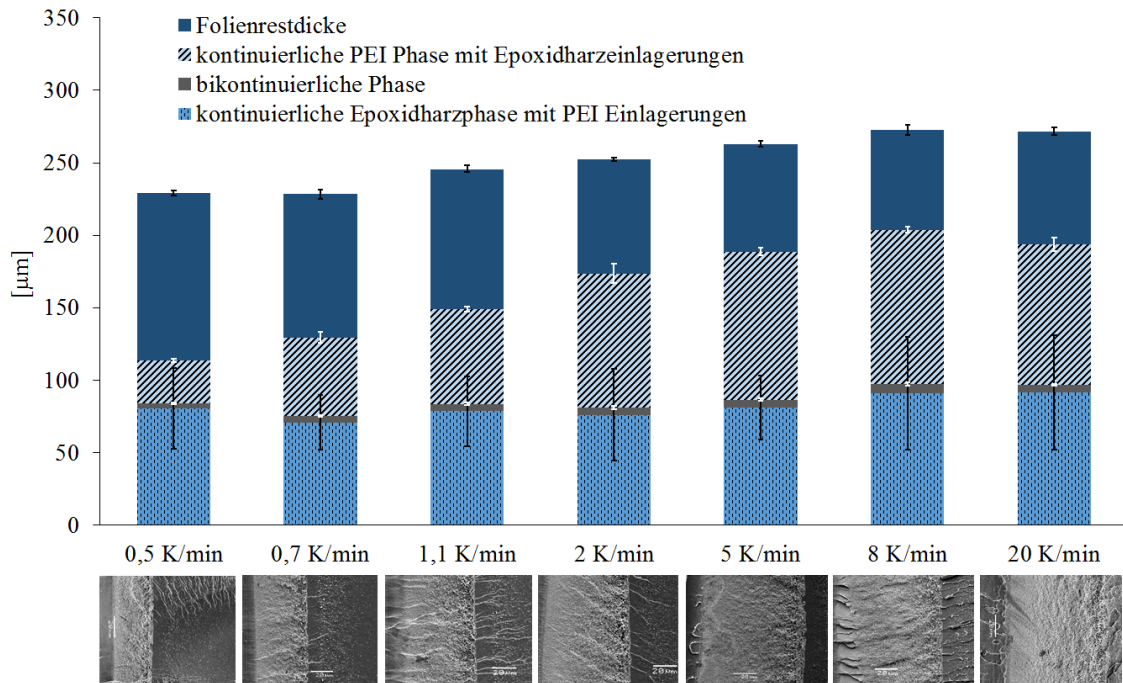


Abbildung 5-8 Interphasenbreite bei unterschiedlichen Heizraten.

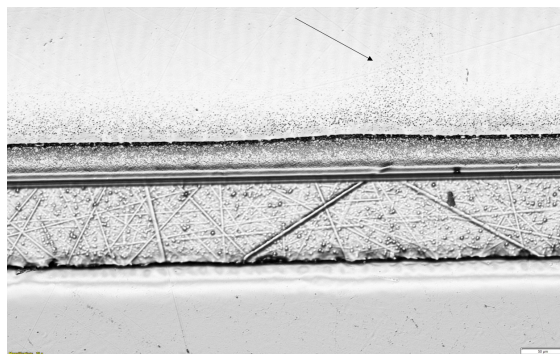
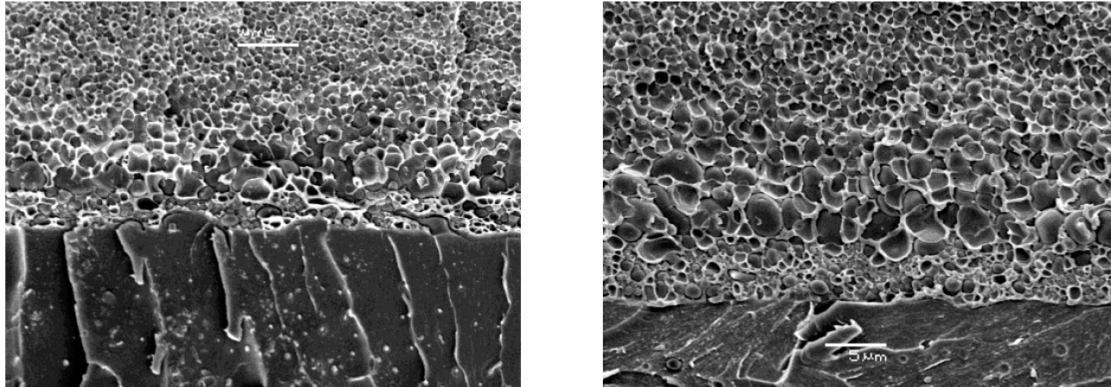


Abbildung 5-9 Aufnahme der Interphase zwischen Injektionsharz (oben) und PEI (unten). Der PEI Anteil wurde herausgeätzt.

Innerhalb von graduellen Interphasen werden in Abhängigkeit der Thermoplastkonzentration und des Härtingsverlaufs sehr komplexe Reaktions- und Phasenseparationspfade durchlaufen, die nur schwer prognostizierbar sind. Allerdings neigen Systeme generell dazu ihre Oberflächenenergie durch Minimierung der Oberfläche zu reduzieren. Durch Koaleszenz, dem Zusammenwachsen der dispergierten Tröpfchen, wird die Grenzfläche zwischen der dispergierten Phase und dem Lösungsmittel verringert, wodurch die Grenzflächenenergie abnimmt. Hierfür ist eine hohe Mobilität der Teilchen vorteilhaft. Befindet sich das System also nach Beginn der Phasenseparation in einem Zustand mit niedrigem Vernetzungsgrad und hoher Temperatur, besitzt es eine niedrige Viskosität und die Morphologie der Interphase

kann sich entsprechend entwickeln. Mit zunehmender Heizrate sinkt das Minimum der Viskosität und wird zu einem früheren Zeitpunkt erreicht. Die epoxidharzsreichen Globuli werden mit steigender Heizrate größer.



**Abbildung 5-10** Interphasenausschnitt zwischen dem Injektionsharzsystem und PEI bei 0,5 K/min (links) und 20 K/min (rechts).

**Tabelle 5-2** Größe von Interphasenbereichen und Mikrostrukturen bei unterschiedlichen Heizraten.

Heizrate		0,5	0,7	1,1	2	5	8	20
		K/min	K/min	K/min	K/min	K/min	K/min	K/min
kontinuierliche Epoxy Phase	Breite [ $\mu\text{m}$ ]	80,4	70,8	78,6	76,0	80,8	90,9	91,6
	Durchmesser	1,00	0,98	0,95	0,96	1,02	1,03	0,92
	PEI Partikel [ $\mu\text{m}$ ]							
	Umfang	3,13	3,08	2,99	3,02	3,19	3,25	2,88
	PEI Partikel [ $\mu\text{m}$ ]							
	Volumenanteil PEI [%]	9,56	8,46	7,48	9,34	10,96	8,76	7,69
bikontinuierliche Phase	Breite [ $\mu\text{m}$ ]	3,5	4,3	5,0	5,1	5,7	6,2	5,2
kontinuierliche PEI Phase	Breite [ $\mu\text{m}$ ]	29,6	54,3	65,3	92,6	102,2	106,6	97,0
	Durchmesser	1,95	1,77	2,01	2,19	2,02	2,11	2,16
	Epoxy Partikel [ $\mu\text{m}$ ]							
	Umfang	6,18	5,64	6,32	6,93	6,36	6,71	6,86
	Epoxy Partikel [ $\mu\text{m}$ ]							
	Volumenanteil PEI*[%]	40,85	35,28	42,63	30,10	37,46	36,87	36,22
Interphase gesamt	Gesamtbreite [ $\mu\text{m}$ ]	113,5	129,4	148,8	173,6	188,7	203,7	193,8

\* Der Volumenanteil ist bezogen auf eine definierte Rechtecksfläche innerhalb der kontinuierlichen Thermoplastphase (siehe auch Kapitel 3.2.2).



## 5.2.2 Einfluss der Härtetemperatur auf die Ausprägung der Interphase

Der Einfluss der Härtetemperatur auf die Interphase wurde bei 160 °C, 180 °C und 200 °C untersucht. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 2 K/min aufgeheizt und dann zwei Stunden bei den jeweiligen Temperaturen ausgehärtet. Von einer isothermen Härtung ohne Heizrampe wurde abgesehen, da dies nicht den Verarbeitungsverfahren des Harzsystems entspricht.

In Abb. 5-11 sind die Breiten der verschiedenen Interphasenbereiche dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Breiten der kontinuierlichen PEI Phase und bikontinuierlichen Phase unter Berücksichtigung der Standardabweichung nur wenig voneinander abweichen. Dennoch sind die Erwartungswerte mit einer Sicherheitswahrscheinlichkeit von 95 % unterschiedlich, d.h. bei 160 °C und bei 200 °C entsteht eine dünnere Interphase als bei 180 °C Aushärtungstemperatur. Dieser Sachverhalt kann anhand des berechneten Aushärtegradverlaufs für die verschiedenen Härtungszyklen in Abb. 5-12 erklärt werden. Bis zu einer Temperatur von 160 °C sind die Zyklen und Aushärtegrade identisch. Das System hat zu diesem Zeitpunkt bereits einen Aushärtegrad von ca. 10 % erreicht, wodurch die Lösungsreaktion stark beeinträchtigt wird (vgl. Kapitel 4.3). Im weiteren Verlauf ist die Vernetzung im Zyklus 160 °C zwar deutlich langsamer als in den Zyklen mit 180 °C und 200 °C, aber der Einfluss der Aushärtungstemperatur spielt mit steigendem Aushärtegrad eine zunehmende Rolle für die Beweglichkeit der Moleküle. Die Zyklen mit 180 °C und 200 °C Aushärtungstemperatur unterscheiden sich ab 180 °C im Aushärtegradverlauf. Hier scheint die etwas geringere Vernetzungsgeschwindigkeit im Zyklus 180 °C vorteilhaft für die Ausprägung der Interphase zu sein.

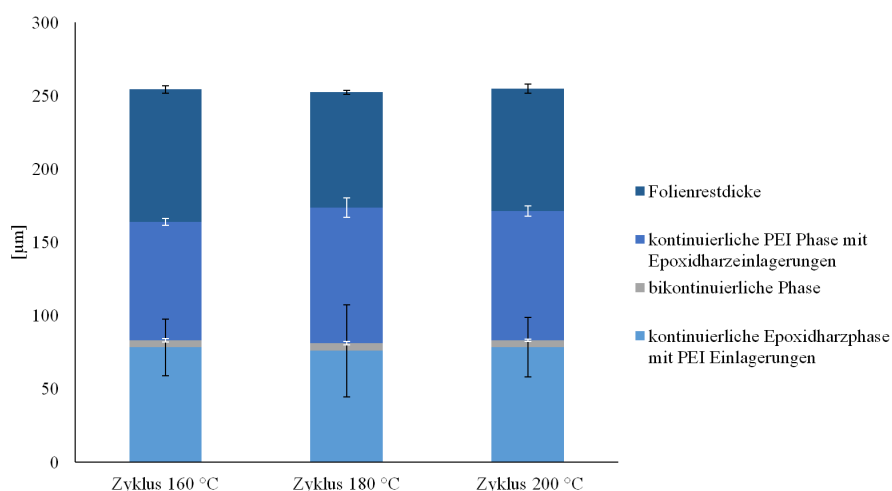
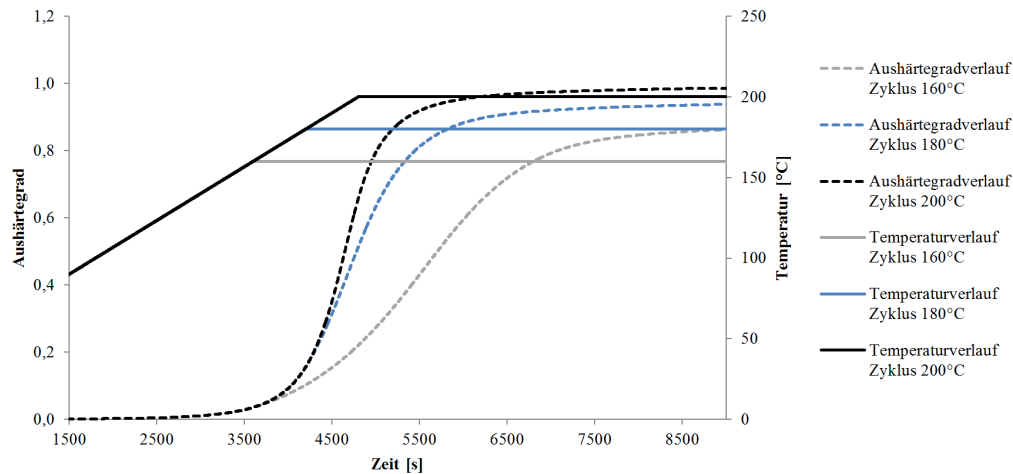
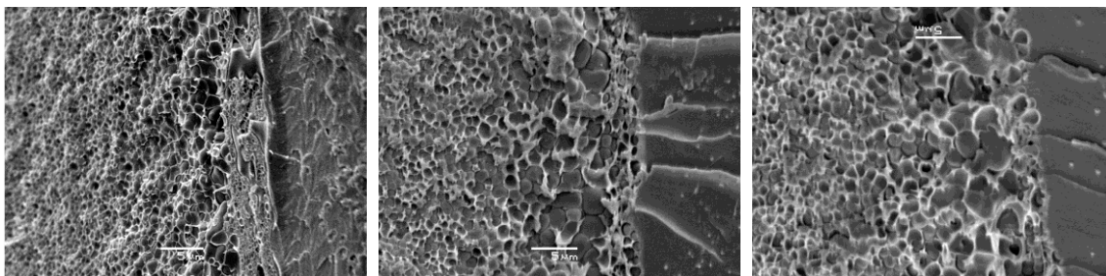


Abbildung 5-11 Interphasenbreite bei unterschiedlichen Temperaturen.



**Abbildung 5-12** Aushärtungsverlauf bei Zyklen mit 160 °C, 180 °C und 200 °C Härtungstemperatur.

Bezüglich der Morphologie werden die epoxidharzreichen Einlagerungen mit ansteigender Endtemperatur größer (siehe Abb. 5-13), die PEI-reichen Domänen zeigen keine bedeutsame Veränderung.



**Abbildung 5-13** Morphologie der nodulären Struktur bei Härtetemperaturen von 160 °C (links), 180 °C (mittig) und 200 °C (rechts).

Beim Einfluss der Härtungstemperatur gelten generell die gleichen Zusammenhänge wie sie bei den Härteraten im vorigen Abschnitt beschrieben wurden. Durch eine Erhöhung der Aushärtungstemperatur werden die epoxidharzreichen Einlagerungen größer. Zwar bewirkt ein Anstieg der Härtungstemperatur auch eine Verkürzung der Dauer bis zum Eintritt der Gelierung, was wiederum eine Verringerung der Teilchengröße bedingen würde, jedoch überwiegt hier der Einfluss der Viskositätsänderung, so dass die Koaleszenz steigt und somit die epoxidharzreichen Globuli mit Steigerung der Härtetemperatur an Größe zunehmen. Ähnliche Beobachtungen wurden auch für andere Epoxidharze mit aromatischen Härtern mit diskreten PEI- und PES-Anteilen gemacht [7][41][137]. Ein klarer Unterschied in der Form und Kontur der Globuli in Abhängigkeit der Heizrate und Härtungstemperatur konnte im Rahmen der Experimente nicht festgestellt werden.

**Tabelle 5-3** Größe von Interphasenbereichen und Mikrostrukturen bei unterschiedlichen Aushärtungstemperaturen.

Aushärtungs- temperatur		160 °C	180 °C	200 °C
kontinuierliche Epoxy Phase	Breite [ $\mu\text{m}$ ]	78,3	76,0	78,4
	Durchmesser	1,03	0,96	1,01
	PEI Partikel [ $\mu\text{m}$ ]			
	Umfang	3,24	3,02	3,16
	PEI Partikel [ $\mu\text{m}$ ]			
	Volumenanteil PEI [%]	9,84	9,34	7,47
bikontinuierliche Phase	Breite [ $\mu\text{m}$ ]	4,7	5,1	4,8
kontinuierliche PEI Phase	Breite [ $\mu\text{m}$ ]	80,9	92,6	88,2
	Durchmesser	2,08	2,19	2,35
	Epoxy Partikel [ $\mu\text{m}$ ]			
	Umfang	6,74	6,93	7,4
	Epoxy Partikel [ $\mu\text{m}$ ]			
	Volumenanteil PEI*[%]	36,50	30,10	32,25
Interphase gesamt	Gesamtbreite [ $\mu\text{m}$ ]	163,9	173,6	171,4

\* Der Volumenanteil ist bezogen auf eine definierte Rechtecksfläche innerhalb der kontinuierlichen Thermoplastphase (siehe auch Kapitel 3.2.2).

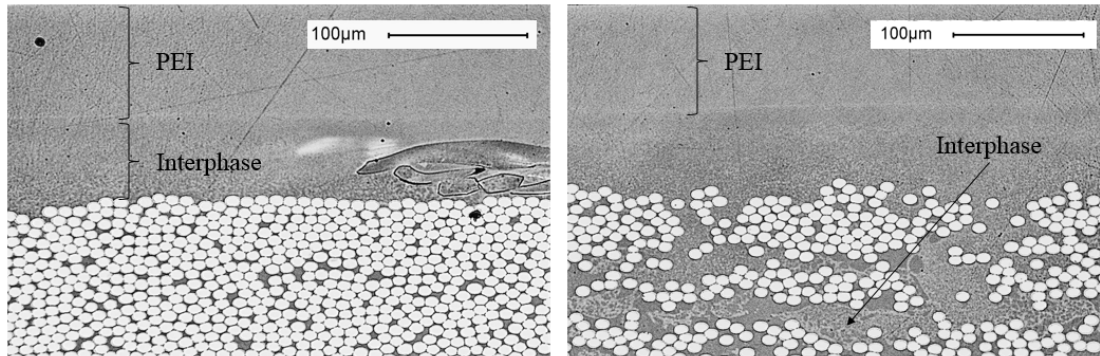
### 5.2.3 Einfluss der Faser-Matrix Interaktion auf die Ausprägung der Interphase

Die Verstärkungsfasern im Laminat stellen bei der Ausprägung der Interphase ein Hindernis dar. In Abb. 5-14 und in Abb. 5-15 sind die Anbindung der Thermoplastfolien in Bereichen mit dicht und mit lose gepackter Faseroberfläche zu sehen. Die Gegenüberstellung der Aufnahmen zeigt, dass die Faserverteilung die Ausprägung der Interphase stark beeinflusst. Die Oberflächenstruktur des Faserhalbzeugs bestimmt, inwieweit eine Verklammerung des Interphasensbereichs im Laminat entstehen kann. Zudem bestimmt der Filtereffekt der Fasern die Eindringtiefe in die Faserarchitektur.

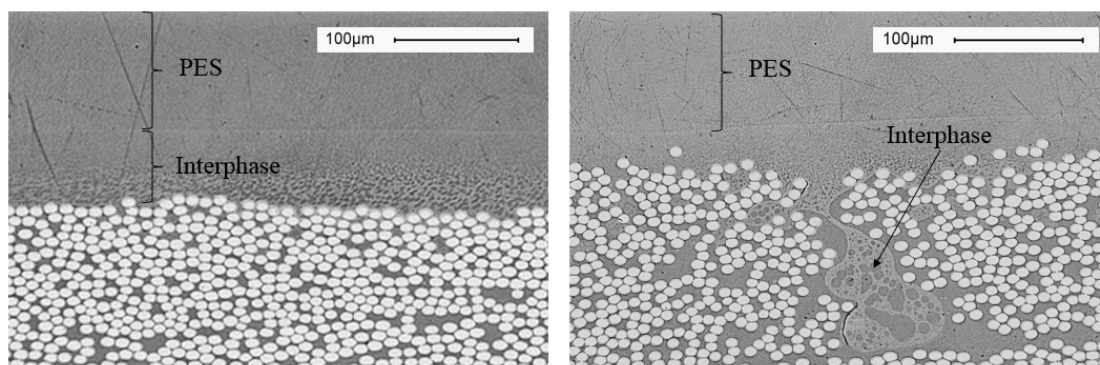
In Abhängigkeit der gelösten Materialmenge bildet sich die Interphase zwischen den Fasern unterschiedlich aus. In Abb. 5-16 ist ein Vergleich zwischen Interphasen aus Injektionsharzsystem und PEI aus Zyklen mit Heizraten von 0,5 K/min und 2,6 K/min anhand von Konfokalmikroskopaufnahmen von Proben dargestellt, bei denen der PEI Anteil herausgeätzt wurde.

Die Faserarchitektur beeinflusst die Ausprägung der Interphase. Je dichter das Faserhalbzeug und je höher der angestrebte Faservolumengehalt in einem Laminat ist, desto geringer könnte die Eindringtiefe der Interphase sein. Dabei ist anzunehmen, dass die minimale Viskosität und der Zeitraum für die Interphasenausprägung eine

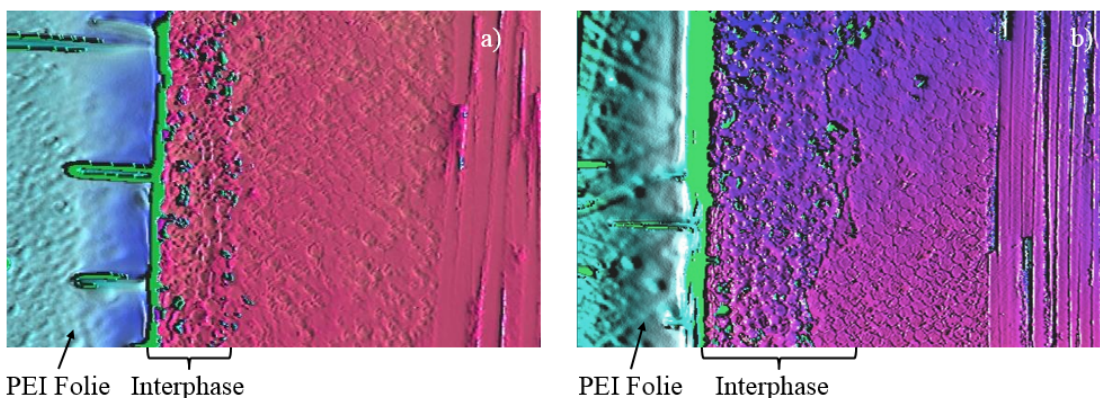
Rolle für die Eindringtiefe spielen. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften ist eine große Verklammerung zwischen Interphase und Fasern als vorteilhaft zu sehen (vgl. Kapitel 6).



**Abbildung 5-14** Ausbreitung der Interphase zwischen Injektionsharz und PEI in Kohlenstoff-fasergelegten in Bereichen unterschiedlicher Packungsdichte.



**Abbildung 5-15** Ausbreitung der Interphase zwischen Injektionsharz und PES in Kohlenstoff-fasergelegten in Bereichen unterschiedlicher Packungsdichte.



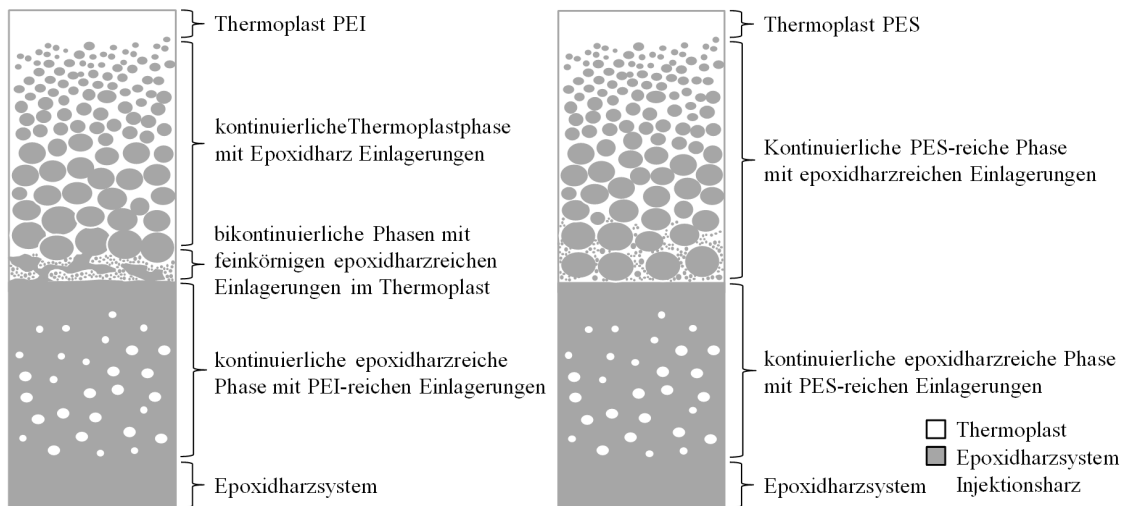
**Abbildung 5-16** Ausbreitung der Interphase zwischen Injektionsharz und PEI in Kohlenstoff-fasergelegten bei unterschiedlichen Heizraten. a) Zyklus mit 0,5 K/min, b) Zyklus mit 2,6 K/min.

### 5.3 Zusammenfassung

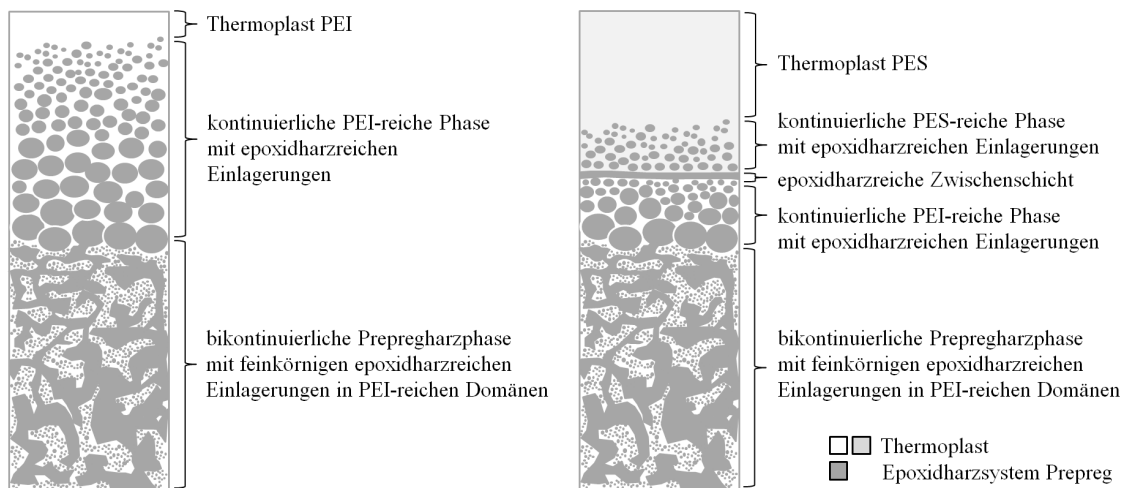
Durch den Lösungsvorgang entsteht zwischen dem Harzsystem und dem Thermoplasten ein Konzentrationsgradient, wodurch sich nach der Phasenseparation und Verglasung des Systems das ganze Morphologiespektrum verschiedener Mischungsverhältnisse in der Interphase ausprägt. In Abhängigkeit des Thermoplasten gibt es einige Besonderheiten, wie beispielsweise eine bikontinuierliche Phase bei der Kombination von PEI und dem Injektionsharzsystem oder eine epoxidharzreiche Zwischenschicht bei PES und dem Prepreg, die im Detail beschrieben wurden. In den Abbildungen 5-17 und 5-18 sind zusammenfassend modellhafte Darstellungen der graduellen Interphasen zwischen PEI bzw. PES und den beiden untersuchten Epoxidharzsystemen dargestellt.

Mit Nanoindentationstests und geätzten Proben konnte dargestellt werden, dass sich die Interphase auch über den zunächst visuell erfassbaren Bereich erstreckt und unvollständig reagierte Komponenten des Harzsystems oder eine selektive Diffusion von Bestandteilen die Interphaseneigenschaften beeinflussen könnten.

Variationen der Heizrate und Aushärtetemperatur beeinflussen die Breite der Interphase und Größe der epoxidharzreichen Einlagerungen. Ein klarer Unterschied in der Form und Kontur der Globuli in Abhängigkeit der Heizrate und Härtungstemperatur konnte im Rahmen der Experimente nicht festgestellt werden. Hinsichtlich der entstehenden Interphasenbreite ist der Einfluss verschiedener Heizraten gegenüber unterschiedlichen Härtetemperaturen dominant, da die Lösungsreaktion bereits überwiegend innerhalb der Heizphase stattfindet. Die Beschaffenheit des Faserhalbzeugs ist ein weiterer Einflussfaktor auf die Interphasenausprägung. Je höher die Packungsdichte der Fasern ist, desto stärker wird die Ausbreitung des Polymergemisches unterbunden. Vergleichsweise lose gepackte Fasern und eine weitreichende Verklammerung der Interphase mit dem Faserhalbzeug sind als vorteilhaft zu betrachten.



**Abbildung 5-17** Interphasenmodell für PEI und dem Injektionsharzsystem (links) und für PES und dem Injektionsharzsystem (rechts).



**Abbildung 5-18** Interphasenmodell für PEI und dem Prepregharzsystem (links) und für PES und dem Prepregharzsystem (rechts).

# 6 Untersuchung der mechanischen Integrität von graduellen Interphasen

Die Struktur von graduellen Interphasen zwischen Thermoplasten und Epoxidharzen ist aus Kapitel 5 bekannt. Zur Herstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen gilt es in diesem Kapitel die mikroskopische und makroskopische Integrität der Interphasen zu analysieren. Dadurch ist es möglich, die Güte von Anbindungen zu beurteilen und Schwachstellen im Materialgefüge zu identifizieren. Im Folgenden werden das Delaminationsverhalten, das Verhalten unter Zugscherbeanspruchung, die Medien- und Temperaturbeständigkeit sowie Einflüsse des Härtungszyklus auf die mechanische Integrität der verschiedenen Modellsysteme untersucht. Ein Teil der Untersuchungen aus diesem Kapitel wurde bereits in [173] veröffentlicht.

## 6.1 Delaminationsverhalten

Delamination kann in schichtweise aufgebauten Verbundmaterialien aufgrund von Fertigungsfehlern, durch Schlagbeanspruchung oder durch Spannungskonzentrationen und Verformungen auftreten. Risse breiten sich aus, wenn Lasten auf eine Struktur einen kritischen Wert erreichen.

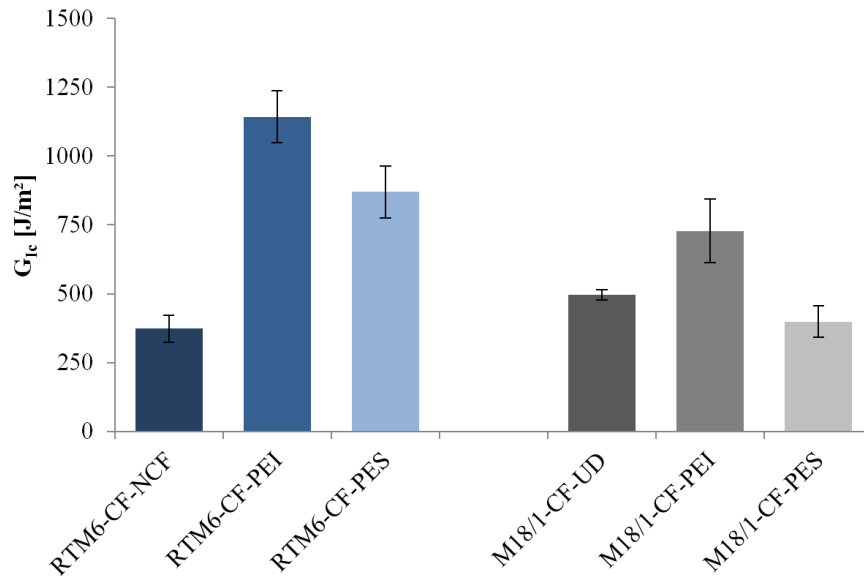
Innerhalb dieses Kapitels werden die Methoden der Rissmechanik angewendet, um das Verhalten von Rissen in Interphasen zu untersuchen und eine Aussage über die Haftung von Folien zu treffen. Das Schadensverhalten wird unter quasi-statischer Beanspruchung in den Modi I und II analysiert.

### Belastung im Mode I

In Abb. 6-1 sind die interlaminaren Energiefreisetzungsraten im Mode I von Laminaten aus dem Injektionsharzsystem mit Kohlenstofffaser NCF und dem Prepreg dargestellt. Im Vergleich zu den Referenzproben ohne Folie (RTM6-CF-NCF) steigt der  $G_{Ic}$ -Wert bei Proben mit Thermoplastfolie deutlich an, insbesondere bei der Verwendung von PEI. So erhöht sich der  $G_{Ic}$ -Wert bei der Probenreihe RTM6-CF-PEI im arithmetischen Mittel um 206 % und bei RTM6-CF-PES um 134 % gegenüber der Referenz RTM6-CF-NCF.

Proben aus Prepreg und PEI-Folie (M18/1-CF-PEI) zeigen im Vergleich zur Referenzprobe ohne Thermoplastfolie (M18/1-CF-UD) eine im Mittel um etwa 59 %

höhere interlaminare Energiefreisetzungsrate. Der  $G_{Ic}$ -Wert von PES-Folie in Kombination mit Prepreg ist geringer als die Referenz ohne Folie. Ein Grund für den geringeren  $G_{Ic}$ -Wert von M18/1-CF-PES könnte sein, dass im Prepregharzsystem PEI als Zähmodifikator enthalten ist und dieses zum einen nicht mit PES mischbar ist und zum anderen das Harz schon mit PEI gesättigt ist und sich PES nicht mehr so gut lösen lässt.



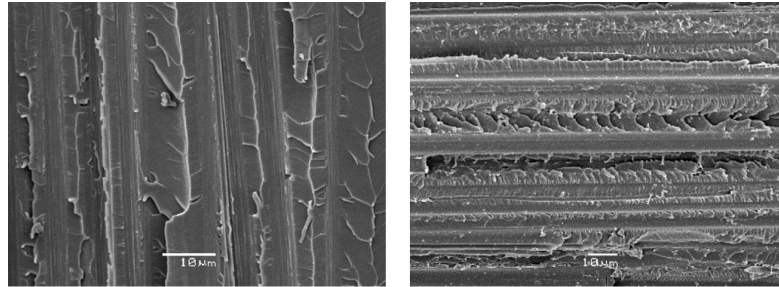
**Abbildung 6-1** Gegenüberstellung der interlaminaren Energiefreisetzungsrate im Mode I von Laminaten aus kohlenstofffaserverstärktem Injektionsharz (RTM6) und aus Prepreg (M18/1).

Eine Gegenüberstellung der beiden Materialsysteme zeigt, dass die Mittelwerte der Referenzproben ohne Thermoplastfolie, RTM6-CF-NCF und M18/1-CF-UD, eine in etwa 33 % niedrigere Energiefreisetzungsrate aufweisen. Das wird auf die Unterschiede des Faseraufbaus der Probenreihen und den enthaltenen Zähmodifikator im Prepregharz zurückgeführt. Ein direkter Vergleich der Werte soll hier nicht gezogen werden. Vielmehr ist der Unterschied zwischen den verschiedenen Folien bezogen auf ein Harzsystem zu betrachten.

Die Bruchfläche von  $G_{Ic}$ -Prüfkörpern der Referenzserien ohne Folie sind in Abb. 6-2 anhand von REM-Aufnahmen dargestellt. Prüfkörper auf Basis des Injektionsharzsystems (RTM6-CF-NCF) zeigen ein kohäsives Versagen der Matrix. Im Bruchbild der Probenreihe M18/1-CF-UD sind Rissmuster zu sehen, die in der Literatur [179] als sogenanntes *Hackling* oder *Hackle Markings* bezeichnet werden. Sie entstehen nach Morris [180] durch Mikrorisse der Matrix wenn die Rissoberflächen auseinander gezogen werden. Im Prepregharzsystem ist mit einem zähmodifizierendem Thermoplast und harten anorganischen Flammenschutzpartikel angereichert.



Der Riss durchläuft somit abwechselnd spröde Bereiche und duktile Thermoplastzonen, in denen er sich unterschiedlich schnell ausbreiten kann. Zudem könnten die Flammenschutzpartikel Rissinitierungspunkte darstellen [181] und letztendlich zu diesem Bruchbild führen.



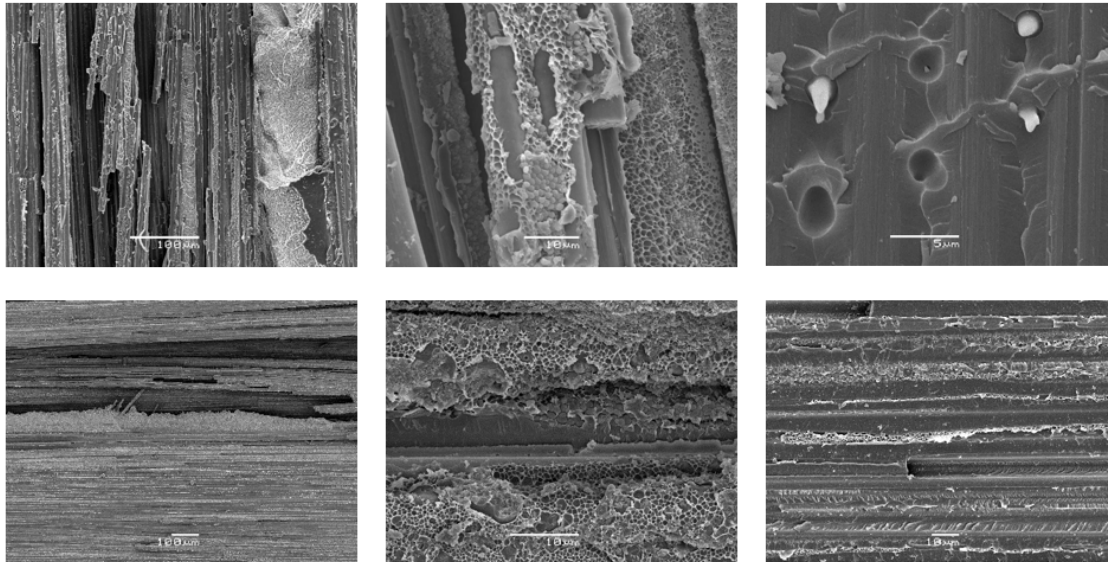
**Abbildung 6-2** Repräsentative REM-Aufnahme von Bruchflächen der Referenzprüfkörper RTM6-CF-NCF (links) und M18/1-CF-UD (rechts).

Im Gegensatz dazu treten bei Proben mit PEI-Folie mehrere Versagensarten auf. In Abb. 6-3 sind in der oberen Reihe die Bruchbilder vom Injektionsharzsystem mit PEI-Folie dargestellt. Im linken Bild sind ausgerissene Faserbündel zu sehen, an welchen Matrix mit einer phaseninvertierten Struktur haftet. Zudem ist ein adhäsives Versagen zwischen Fasern und Matrix, anhand teilweise sauberen Faseroberflächen ohne Matrixreste, im mittleren Bild erkennbar. Stellenweise wird der Riss auch in Regionen mit kontinuierlicher Epoxy-Phase und eingeschlossenen PEI-Partikeln abgelenkt, was anhand einer repräsentativen Aufnahme im rechten Bild in Abb. 6-3 dargestellt ist. Diagonale Linien nahe der PEI-Partikel können als *Crack Pinning* gedeutet werden. Zudem sind die PEI-Partikel plastisch deformiert, was auf *Crack Bridging* hindeutet.

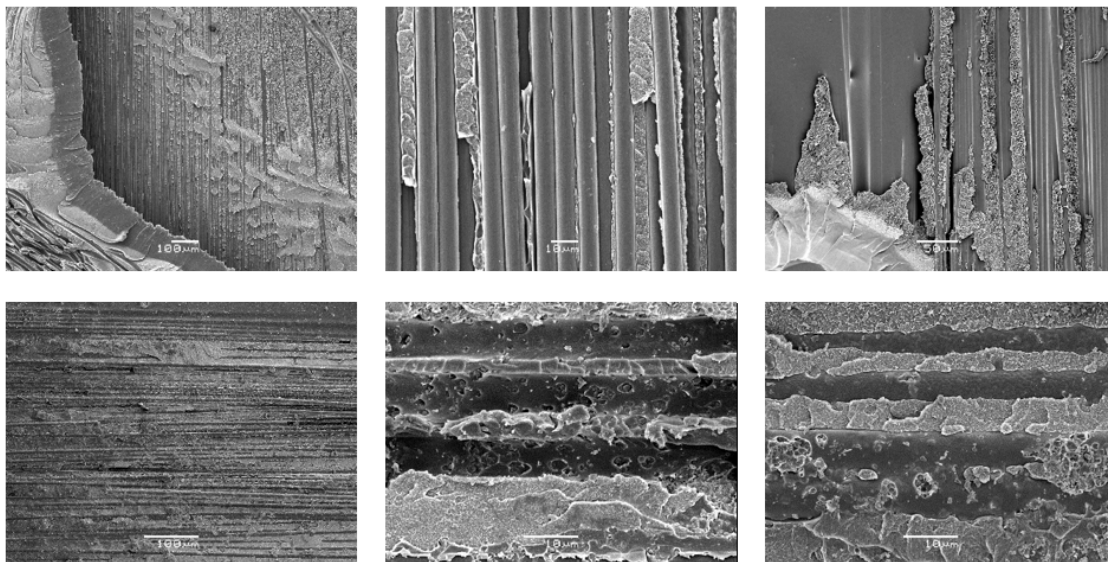
Das Versagensbild zwischen dem Prepregharz und der PEI-Folie ist in der unteren Reihe in Abb. 6-3 zu sehen. Es sind ebenfalls Fasern bzw. Faserbündel herausgerissen (siehe linkes Bild). Das Versagen findet vornehmlich innerhalb der kontinuierlichen Thermoplastphase mit epoxidharzreichen Einlagerungen statt und es sind kaum freie Faseroberflächen erkennbar. Im rechten Bild wird deutlich, dass der Riss teilweise in das an die Interphase angrenzende Prepreg abgelenkt wird. Zwischen den Fasern sind stellenweise Bereiche mit kontinuierlicher Thermoplastphase und epoxidharzreichen Einlagerungen erkennbar.

Bruchflächenaufnahmen von Proben aus Injektionsharzsystem und PES-Folie sind in der oberen Bilderreihe in Abb. 6-4 dargestellt. Im linken Bild ist zu sehen, dass der Riss vornehmlich am Übergang von Fasern zur Folie bzw. dem PES-Injektionsharzsystem Mischbereich und durch die Folie selbst verläuft. Auf beiden Prüfkörperschenkeln sind Folienstücke sichtbar. Die blanken Faseroberflächen im

mittleren Bild deuten auf adhäsives Versagen zwischen Fasern und Matrix hin. Zudem gibt es Bereiche an denen das Versagen am Übergang zwischen der kontinuierlichen epoxidharzreichen Phase und der kontinuierlichen PES-Phase eintritt was anhand der glatten Flächen im rechten Bild in Abb. 6-4 erkennbar ist.



**Abbildung 6-3** Repräsentative REM-Aufnahmen der Bruchflächen von RTM6-CF-PEI (obere Reihe) und M18/1-CF-PEI (untere Reihe).

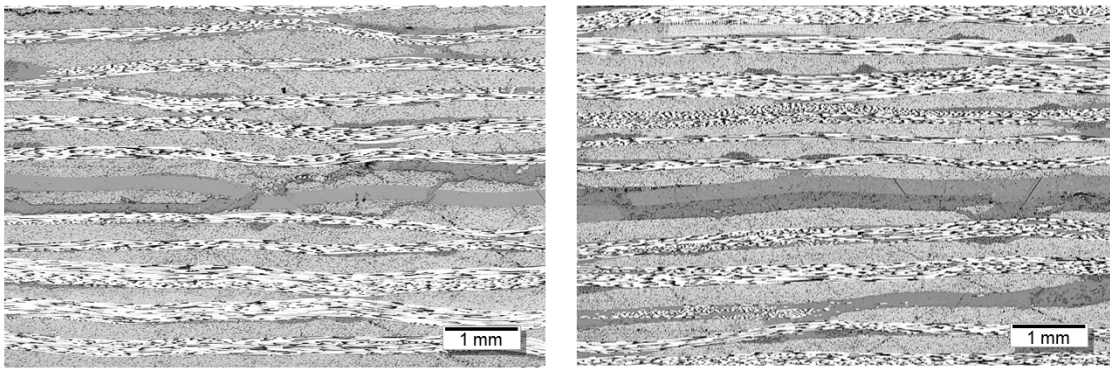


**Abbildung 6-4** Repräsentative REM-Aufnahmen der Bruchflächen von RTM6-CF-PES (obere Reihe) und M18/1-CF-PES (untere Reihe).

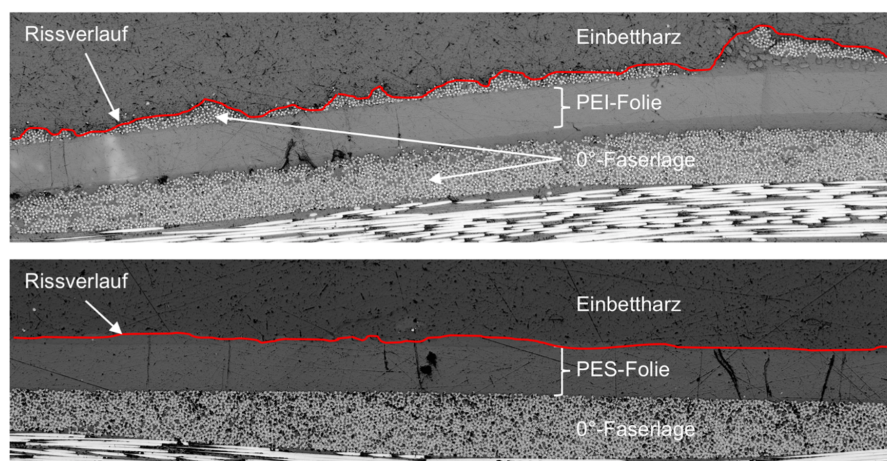
Bei der Kombination von Prepregharz und PES-Folie, dargestellt in der unteren Reihe in Abb. 6-4, haftet die Folie auf einem der Prüfkörperschenkel. Das Versagen

tritt innerhalb der Interphase auf. Die C-Fasern haften schlecht am PES, sichtbar durch die Faserabdrücke im mittleren Bild. Auffällig ist, dass die C-Fasern von Epoxidharz umgeben sind und Teile der Interphase aus kontinuierlicher PES-Matrix und epoxidharzreichen Einlagerungen zwischen die C-Fasern hineinreichen (siehe rechtes Bild).

Eine Betrachtung der Rissverläufe über die Prüfkörperbreite in Abb. 6-5 und Abb. 6-6 macht deutlich, dass der Riss in einer Injektionsharzsystem-PEI Interphase innerhalb der 0°-Lage und an der Grenze zur nächsten 90°-Lage ober- und unterhalb der Folie verläuft. Der Riss zweigt sich teilweise auf, wodurch Faserbündel herausgerissen werden. Er weicht in benachbarte Laminatenebenen aus und verläuft nicht in der thermoplastreichen Interphase. Bei Prüfkörpern mit PES-Folie verläuft der Riss dagegen überwiegend entlang der PES-Folie und wird nicht zwischen die Fasern abgelenkt.



**Abbildung 6-5** Repräsentative Schliffproben von Rissverläufen in  $G_{Ic}$ -Tests; links: RTM6-CF-PEI, rechts: RTM6-CF-PES.

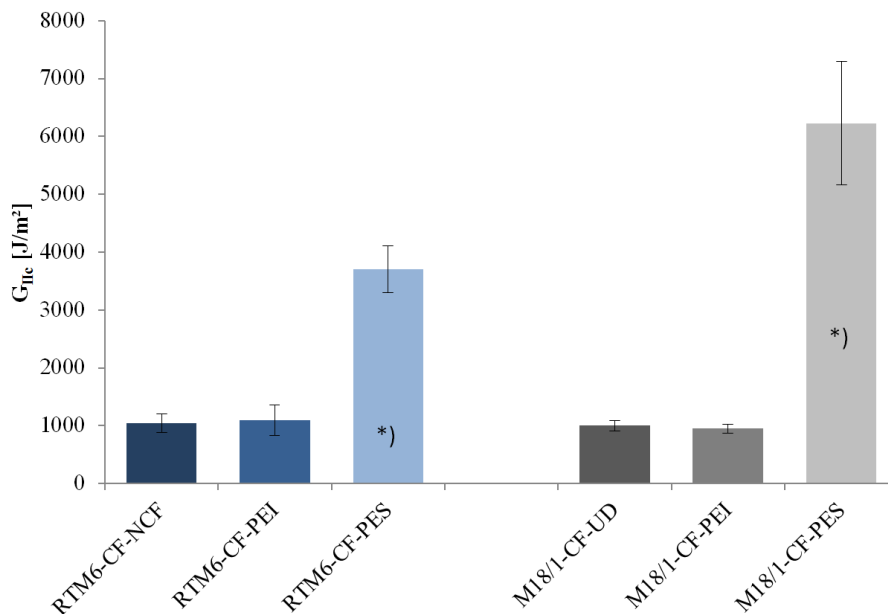


**Abbildung 6-6** Repräsentative Schliffproben von Rissverläufen in Prüfkörpern auf Basis des Injektionsharzsystems mit PEI- und PES-Folie.

## Belastung im Mode II

In Abb. 6-7 sind die interlaminaren Energiefreisetzungsraten im Mode II von Laminaten aus dem Injektionsharzsystem mit Kohlenstofffaser NCF und Prepreg dargestellt. Die Belastung im Mode II ergibt bei Referenzproben aus dem Injektionsharzsystem ohne Folie (RTM6-CF-NCF) vergleichbare Werte wie bei Prüfkörpern mit PEI-Folie (RTM6-CF-PEI). Der  $G_{IIc}$ -Wert von RTM6-CF-PES steigt im arithmetischen Mittel gegenüber der Referenz um ca. 255 %.

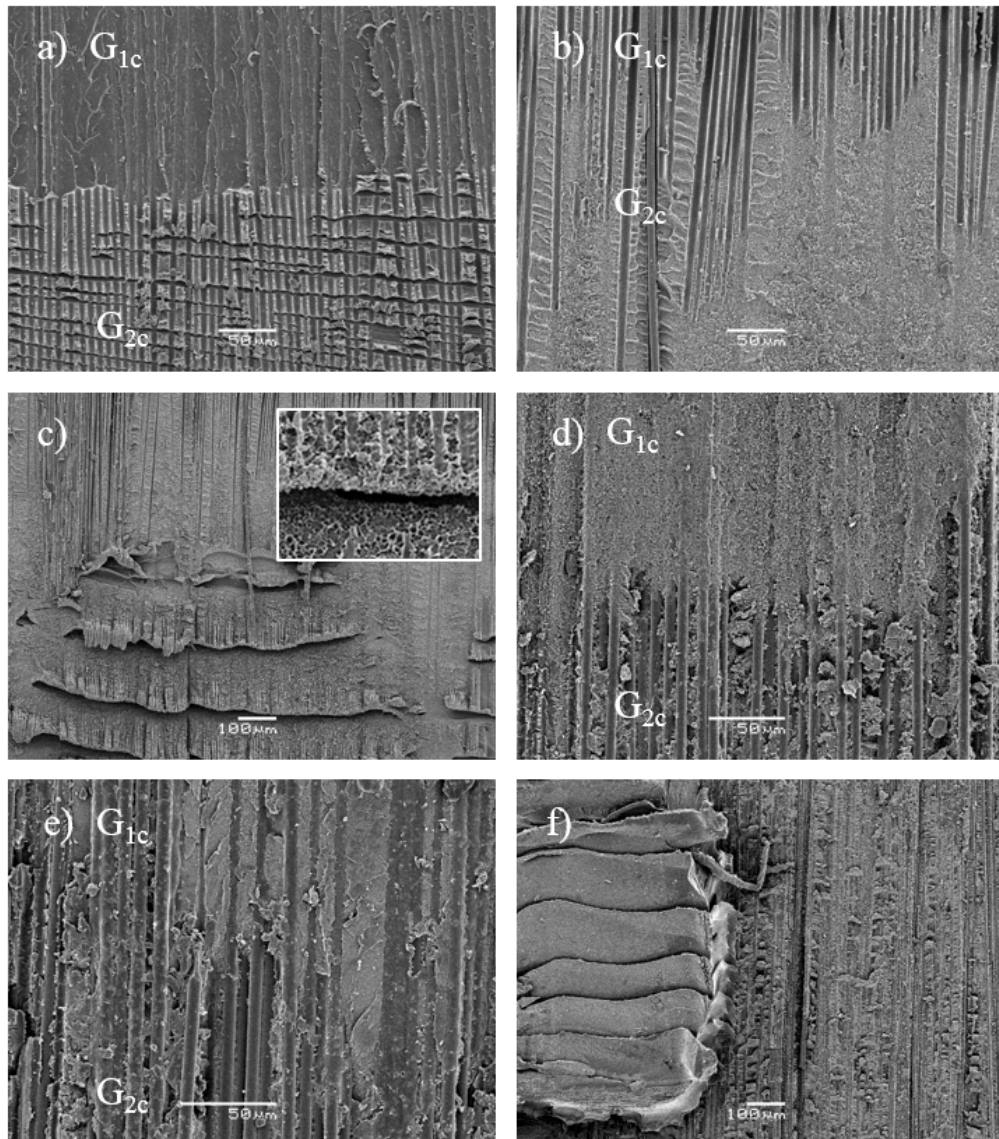
Der mittlere  $G_{IIc}$ -Wert von Proben aus Prepreg mit PEI unterscheidet sich mit durchschnittlich  $951 J/m^2$  kaum von der Referenzprobe mit ca.  $999 J/m^2$ . Bei Proben mit PES-Folie wurden dagegen im Mittel  $G_{IIc}$ -Werte von  $6228 J/m^2$  gemessen.



**Abbildung 6-7** Gegenüberstellung der interlaminaren Energiefreisetzungsraten im Mode II von Laminaten aus kohlenstofffaserverstärktem Injektionsharzsystem (RTM6) und Prepreg (M18/1). \*) Es handelt sich hier um eine rein phänomenologische Beschreibung und keine Kennwertäußerung. Die LEBM ist hier nicht mehr gültig.

In Abb. 6-8 sind Bruchflächenaufnahmen der Proben im Übergangsbereich zwischen Belastung im Mode I und Mode II zu sehen. In Bild a) ist erkennbar, dass bei Prüfkörpern aus Injektionsharzsystem und PEI-Folie der Riss unter Mode I Belastung bereits aus der Interphasenzone herausgeleitet wurde, da keine Thermoplastanteile sichtbar sind. Im Übergang zum Mode II ändert sich das Bruchbild und *Hackling* ist sichtbar. Der Umfang an deformierter Matrix liefert eine qualitative Erklärung für den Anstieg der Zähigkeit. Das Injektionsharzsystem mit PES-Folie zeigt im Mode II ein Versagen innerhalb der Interphase mit starker plastischer Deformation des Thermoplasten (siehe Bild b)). Im Detailbild c) ist das anhand von

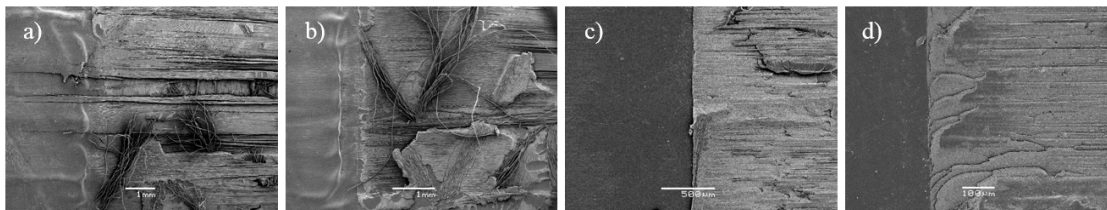
horizontalen wellenförmigen Strukturen deutlich sichtbar. Für das zähmodifizierte Prepregharzsystem sind für beide Folien typische hohe plastische Deformationen erkennbar (Bilder d) und e)). Die PES-Folie, dargestellt im Bild f), weist analoge Verformungen zu den Proben mit dem Injektionsharzsystem (Bild c)) auf.



**Abbildung 6-8** Repräsentative REM-Aufnahmen der Bruchflächen nach Belastung im Mode II. a) Injektionsharzsystem-PEI, b) Injektionsharzsystem-PES, c) Detail Injektionsharzsystem-PES, d) Prepreg-PEI, e) Prepreg-PES, f) Detail Prepreg-PES.

## Diskussion des Delaminationsverhaltens in Mode I und II

Bei der Interpretation der Ergebnisse aus diesem Kapitel muss zunächst der Einfluss der Thermoplastfolie in den Prüfkörpern beachtet werden. Eine Trennfolie zwischen einem Prüfkörperschenkel und der Thermoplastfolie stellt sicher, dass der Riss direkt in die Interphase auf einer Folienseite eingeleitet wird und dann dem Weg des geringsten Widerstands im Laminat folgt. In Abb. 6-9 sind die Übergänge zwischen dem Anriss, eingebracht durch die Trennfolie, und der Interphase dargestellt. Auf diese Weise können Versagensmechanismen in der Anbindungsschicht detektiert werden.



**Abbildung 6-9** Risseinleitung in DCB Prüfkörpern. a) Injektionsharzsystem-PEI, b) Injektionsharzsystem-PES, c) Prepreg-PEI, d) Prepreg-PES.

Durch diese Asymmetrie der Prüfkörpergeometrie könnten Korrekturfaktoren für die Balkennachgiebigkeit nötig sein. Sela et al. [182] haben gezeigt, dass die Gleichungen zur Berechnung der Interlaminaren Energiefreisetzungsrates im Mode I bei Verwendung von polymeren Zwischenschichten, sogenannten *Interleaves*, keine Korrektur der Nachgiebigkeit benötigen. Für die Berechnung des  $G_{IIc}$  Werts müssen dagegen die Eigenschaften des hybriden Materialsystems berücksichtigt werden. Für vergleichsweise nachgiebige Zwischenschichten wird die Interlaminare Energiefreisetzungsrates im Mode II mit der homogenen Balkentheorie unterschätzt. Für steife Zwischenschichten ist nach Singh und Partridge [183] der Korrekturfaktor, ermittelt nach der Methode von Chatterjee [184], jedoch sehr gering. Dieser Sachverhalt trifft auch auf die Materialien im Rahmen dieser Arbeit zu, weshalb keine Korrekturfaktoren verwendet wurden.

Ein weiterer Punkt, den es zu beachten gilt ist, dass der Riss durch die Folie nicht gezwungen wird, zwischen eng aneinanderliegenden Faserlagen zu verlaufen sondern in der Lage ist, innerhalb der Zwischenschicht die Richtung zu ändern. Somit muss sich der Riss nicht zwingend entsprechend dem äußeren Belastungsmodus ausbreiten [183]. In einem Laminat mit Zwischenschicht handelt es sich um ein Problem der Rissausbreitung zwischen verschiedenen Medien [185]. Dabei entsteht an der Risspitze ein Phänomen der Spannungszosillation wodurch, auch ein mixed Mode Belastungsfall auftreten kann, obwohl der Prüfkörper z.B. in Mode I belastet wird [186].

Insgesamt sind die Kennwerte der Laminat kritisch zu betrachten. Sie stellen jedoch ein Maß für die Widerstandsfähigkeit der Thermoplast-Epoxidharz-Anbindung dar und erlauben in Kombination mit der Bruchbildanalyse Rückschlüsse auf den Verlauf von Rissen in mehrphasigen Polymersystemen.

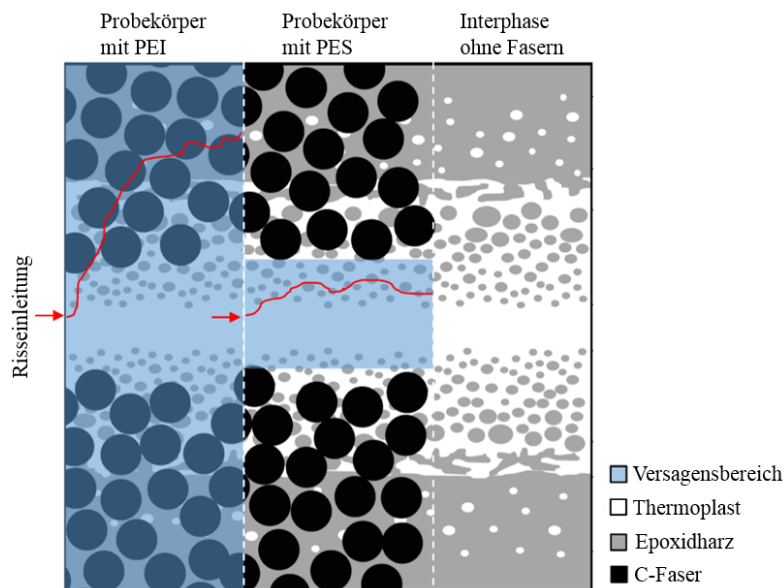
Für Proben mit PEI-Folie tragen zwei Effekte zu den hohen gemessenen Energiefreisetzungsraten in Mode I bei. Erstens, die thermoplastreichen Phasen stellen für den Riss ein Hindernis dar, dessen Überwindung mit zusätzlichem Energiebedarf verbunden ist. Zähigkeitssteigernde Mechanismen wie beispielsweise *Crack Pinning* oder *Particle Bridging*, können in den Bruchbildern in Abb. 6-3 gefunden werden. Nachdem der Riss zwischen C-Faserlagen in  $0^\circ$ -Orientierung eingeleitet wird, ist er zunächst gezwungen, in der thermoplastreichen Interphase oder der ungelösten Thermoplastfolie zu verlaufen.

Zweitens führt die Ablenkung des Risses in benachbarte Faserlagen zu Fasern bzw. Faserbündeln welche die Rissöffnung überbrücken, sogenannte *Fiber Bridges*. Eine weitere Ausbreitung des Risses erfordert das Durchtrennen der Fasern, was Energie benötigt. Es ist anzumerken, dass es sich hier aufgrund der Folie um keine Faserüberbrückung (*engl.: Fiber Bridging*) im klassischen Sinne durch eine herstellungsbedingte Verschachtelung (*engl.: Nesting*) der Fasern mit  $0^\circ$ -Orientierung in der Mittelebene der Prüfkörper handelt, sondern die Thermoplast-Epoxidharz Interphase prägt sich zwischen den Fasern aus, wodurch diese im Schadensfall herausgerissen werden. Vermutlich trägt hier auch eine geringe Faser-Thermoplast Adhäsion bei, da die Faserschicht für die Anbindung an Epoxidharze ausgelegt ist. Eine Mode II Rissöffnung und der  $G_{IIc}$ -Wert profitieren von diesem Effekt dagegen nicht, was zu dem unveränderten  $G_{IIc}$ -Zähigkeitslevel bei Proben mit PEI beigetragen haben könnte.

Für die Testreihen mit PES-Folie ist in erster Linie das plastische Deformationsvermögen der thermoplastreichen Interphase für die Steigerung der  $G_{IIc}$ -Werte verantwortlich. Der Riss wird hier nicht in benachbarte Faserlagen abgelenkt.

In Abhängigkeit des Thermoplasten breiten sich die Risse in Mode I unterschiedlich im Laminat aus. Das ist schematisch anhand einer Skizze der Interphase zwischen Epoxidharz und Thermoplast in einem C-Faser verstärkten Laminat in Abb. 6-10 dargestellt. Bei Prüfkörpern mit PEI-Folie wird der Riss vornehmlich aus thermoplastreichen Regionen in Richtung des reinen Epoxidharzsystems abgelenkt. Prüfkörper mit PES-Folie versagen dagegen überwiegend an einer Stelle mit kontinuierlicher PES-Matrix und kleinen epoxidharzreichen Einlagerungen nahe des Übergangs zum reinen Thermoplastbereich innerhalb der Interphase. Diese Versagensstelle könnte auf einen sprunghaften Übergang der Moduli zwischen dem Injektionsharzsystem und PES zurückzuführen sein, der aus den Ergebnissen der

Nanoindentationsmessungen aus Kapitel 5.1 bekannt ist. Dieser Steifigkeitssprung könnte eine kritische Stelle für die Rissinitiierung in der Interphase sein.



**Abbildung 6-10** Schematische Darstellung der Versagensbereiche und Rissverläufe in Prüfkörpern mit PEI- und PES-Folie.

In Mode II ergaben Proben mit PEI-Folie und dem Injektionsharzsystem kaum höhere Energiefreisetzungsraten als vergleichbare Proben ohne Folie. Diese Tatsache kann wie folgt erklärt werden: In den Tests nach DIN EN 6034 wird der Probekörper aus belasteten  $G_{Ic}$ -Probekörpern gewonnen. Der Anriss wurde somit im  $G_{Ic}$ -Test eingebracht. Der Riss wird bei Proben mit PEI-Folie aber unter Mode I Belastung aufgrund der zähen thermoplastreichen Interphase bereits großteils in benachbarte Faserlagen abgelenkt. Es wird somit nicht ausschließlich der  $G_{IIc}$ -Wert in der Interphase sondern auch der des Reinlaminats gemessen.

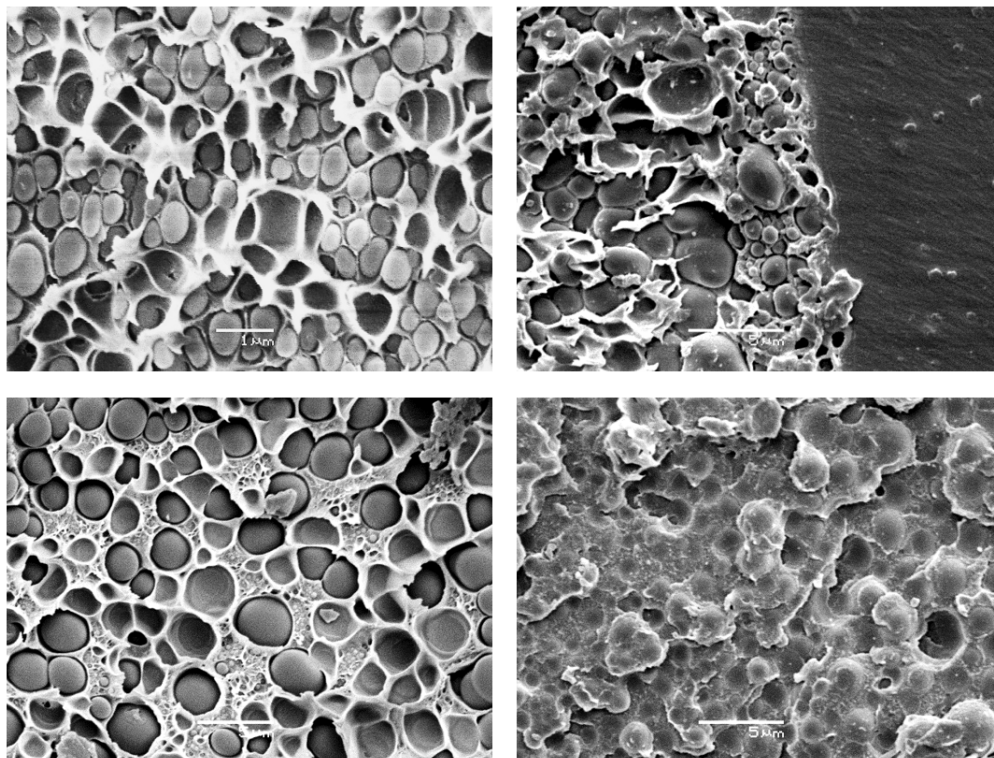
Der mittlere  $G_{IIc}$ -Wert von Proben aus Prepreg mit PEI unterscheidet sich ebenfalls kaum von der Referenzprobe. Nachdem das Prepregharzsystem bereits einen hohen Anteil an PEI zur Zähmodifikation enthält, ist zu erwarten, dass eine Abweichung des Risses in das umliegende Laminat die interlaminare Energiefreisetzungsraten weniger stark beeinflusst. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die Thermoplastfolie keine signifikante Steigerungen der Zähigkeit in Mode II gegenüber dem reinen Prepreg bewirkt.

In Proben mit PES verläuft der Riss im Mode II entlang der Lagengrenze und oszilliert zwischen den Faserlagen innerhalb der Thermoplastschicht. Durch das Versagen am Rand der Folie entstehen größere plastische Zonen die für  $G_{IIc}$  Werte entscheidend sind [183] und die hohen Messwerte erklären. Allerdings kann die lineare Bruchmechanik nicht mehr angewendet werden und um dem plastischen



Materialverhalten Rechnung zu tragen, müsste für die Bestimmung eines aussagekräftigen  $G_{IIc}$ -Werts die elastisch-plastische Bruchmechanik wie beispielsweise das Konzept des J-Integrals [187] herangezogen werden. Im Rahmen dieser Arbeit steht allerdings das Rissverhalten im Materialmischbereich der Interphase im Vordergrund, weshalb auf eine exakte Ermittlung der Interlaminaren Energiefreisetzungsrate verzichtet wird. Die Ergebnisse liefern vielmehr Erkenntnisse über das Materialverhalten und die Risspfade im komplexen Gefüge der Interphase.

Des Weiteren wird vermutet, dass das Faserhalbzeug die Messung der Energiefreisetzungsrate im Mode II beeinflusst. Bei Gelegen springt der Riss in die nächste Lage und wenn ein Faserbündel reißt, kommt es zum Kraftabfall und der Test ist beendet. Dadurch ergibt sich kein Vorteil bei der Energieaufnahme, weil der Riss sofort den thermoplastreichen Bereich verlässt. Der Riss breitet sich also nicht mehr zwischen den Lagen mit Thermoplastfolie aus. Bei Geweben findet im Vergleich zu NCFs keine ausgeprägte Abweichung der Rissebene in unmodifizierte interlaminare Bereiche aufgrund ihrer spezifischen Faserarchitektur statt [105]. Zudem begünstigt die Welligkeit die Ansammlung von großen harzreichen plastischen Deformationszonen.

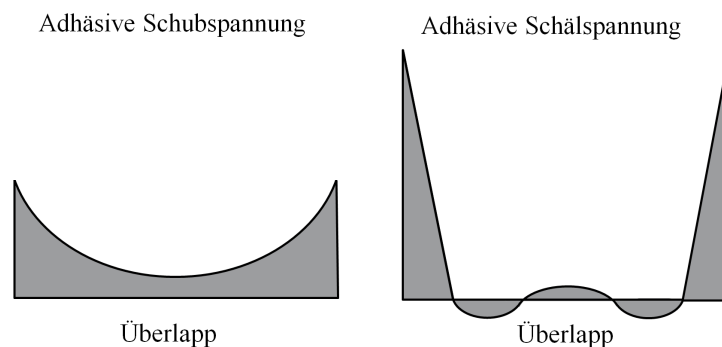


**Abbildung 6-11** Haftung zwischen epoxidharzreichen Kügelchen und kontinuierlicher PEI-Phase (obere Reihe) bzw. PES-Phase (untere Reihe). Die Bruchflächen von Bildern in der linken Spalte wurden bei RT erzeugt und die der rechten Spalte unter Verwendung von Flüssigstickstoff.

Zwischen den epoxidharzreichen und thermoplastreichen Domänen der Interphase wirken geringe Adhäsionskräfte. Der Risspfad folgt der Grenzfläche zwischen Partikeln und der Matrix was anhand der Bruchflächen von Reinharzproben gesehen werden kann (Abb. 6-11). Bei kryogen gebrochenen Proben ändert sich das Bruchbild für Injektionsharz und PES. Hier findet kohäsives Versagen innerhalb der PES-Phase statt und die dispergierten epoxidharzreichen Partikel bleiben von einer Matrixschicht umhüllt.

## 6.2 Verhalten unter Zugscherbeanspruchung

In einschnittig überlappenden Zugscherprüfkörpern (SLS) herrscht ein Zustand aus Schub- und Schälspannung, der an den Überlappungsenden sein Maximum hat (siehe Abb. 6-12). Die Verbindung versagt, wenn an den Enden der Überlappung die Tragfähigkeit der Folie bzw. Interphase oder der Prüfkörperschenkel überschritten wird. Dennoch wird als Ergebnis die Scherspannung bei Maximalkraft bezogen auf die Überlappungsfläche herangezogen. Der SLS-Test misst also Eigenschaften der gesamten Verbindung und nicht direkt die Eigenschaften des Materials der Interphase. Nachdem diese Art der Verbindung in Luftfahrtstrukturen häufig anzutreffen ist, wird der Test in dieser Arbeit für den Vergleich der verschiedenen Materialkombinationen verwendet.



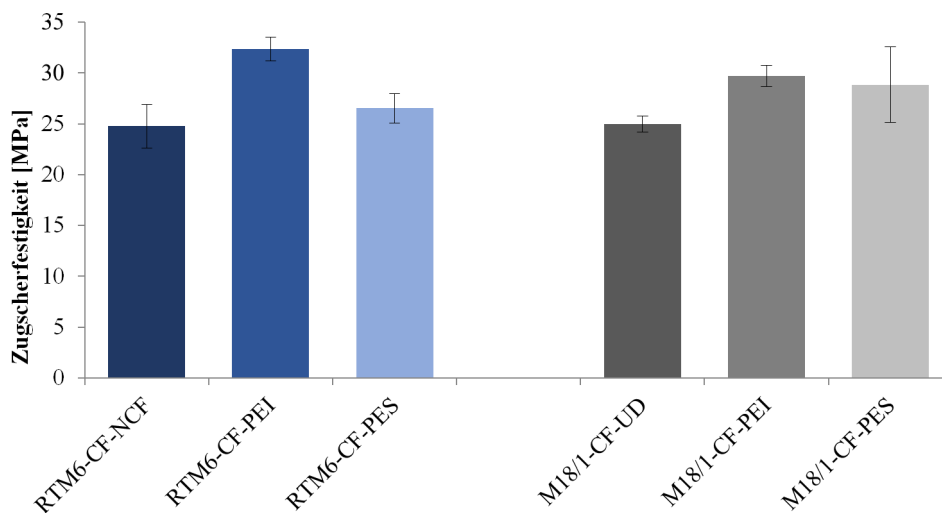
**Abbildung 6-12** Spannungszustand über die Überlapplänge in einem SLS-Prüfkörper nach [10].

Die Ergebnisse der Zugscherprüfung sind in Abb. 6-13 dargestellt. Die Zugscherfestigkeiten von Proben mit Folie aus kohlenstofffaserverstärktem Prepreg oder Injektionsharzsystem sind vergleichbar oder höher als bei monolithischen Prüfkörpern ohne Folie. Die ertragbare Schubspannung von Proben auf Basis des Injektionsharzsystems liegt für Prüfkörper mit PEI-Folie im arithmetischen Mittel um 31 % über der Referenz. Die Werte der Proben mit PES-Folie sind vergleichbar mit denen der Referenzprüfkörper.

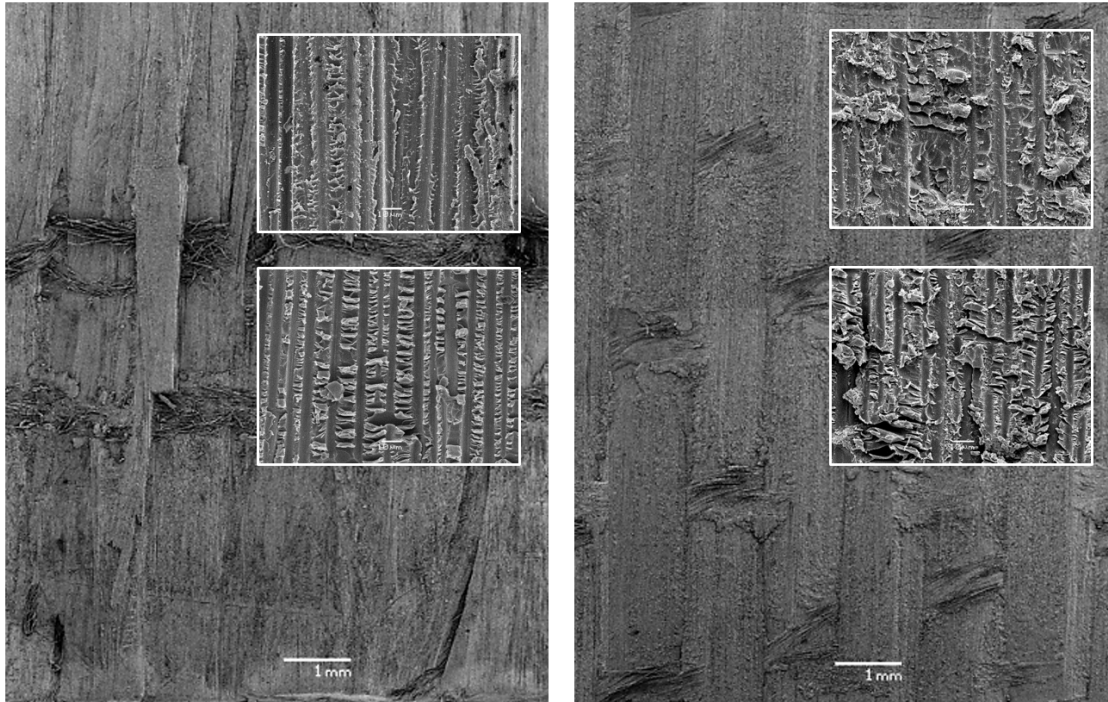
Die ertragbare Schubspannung für Prepreg mit PEI-Folie liegt im Mittel 19 % über

dem Wert der Referenz mit Prepreg ohne Folie. Für Prüfkörpern mit PES-Folie wurden im Vergleich zur Referenz im Mittel 15 % höhere Werte gemessen.

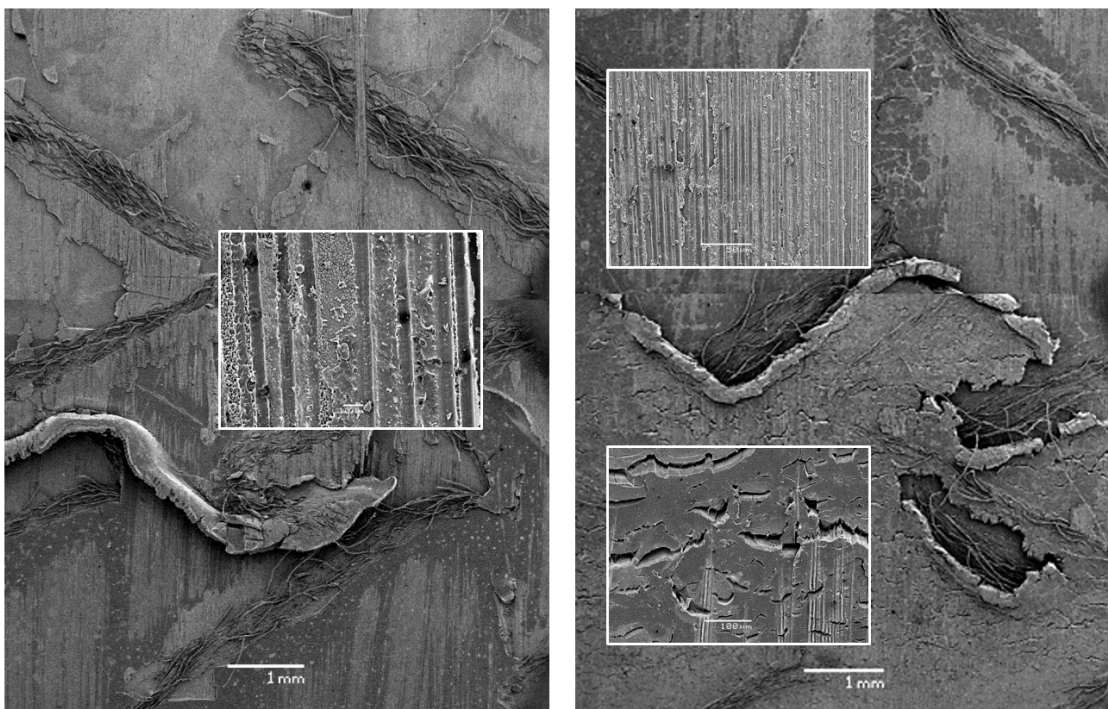
In den Abb. 6-14 bis Abb. 6-16 sind die Bruchflächen über die gesamte Verbindungsbreite der SLS-Prüfkörper mit einzelnen erwähnenswerten Details dargestellt. An den Randbereichen ist in den Bruchflächen der Referenzprüfkörper in Abb. 6-14 ein sprödes Versagen aus Überlagerung von Schub- und Schälspannungen zu erkennen. In Detailaufnahmen aus den mittleren Bereichen des Überlapps sind *Hackles* zu sehen. Diese sind vermutlich durch die dort dominierende Schubbelastung entstanden. Die Form des *Hacklings* unterscheidet sich durch die plastische Deformation des Matrixsystems beim zähmodifizierten Prepreg im Vergleich zum Injektionsharzsystem. Bei Proben aus dem Injektionsharzsystem und PEI- bzw. PES-Folie tritt das Versagen wechselseitig innerhalb der Interphasen ein. Es ist ein Abschälen der Folie an den Kanten erkennbar und die Oberfläche der PES-Folie ist von Rissen quer zur Zugrichtung durchsetzt. Bei Proben aus Prepreg und Thermoplastfolien ist sowohl für PEI als auch für PES teilweise ein Versagen im Prüfkörperschenkel außerhalb der Fügezone sichtbar. Die Bruchfläche zeigt, analog zu den den Bruchbildern der Referenzproben, ein unterschiedliches Versagensbild an den Rändern und in der Mitte der Probe (siehe Detailaufnahmen in Abb. 6-16).



**Abbildung 6-13** Zugscherfestigkeiten von Proben aus Prepreg und kohlenstofffaserverstärktem Injektionsharzsystem mit PEI- und PES-Folie.



**Abbildung 6-14** Bruchflächen von SLS-Prüfkörpern aus Injektionsharzsystem (links) und aus Prepreg (rechts).



**Abbildung 6-15** Bruchflächen von SLS-Prüfkörpern aus Injektionsharzsystem mit PEI-Folie (links) und PES-Folie (rechts).

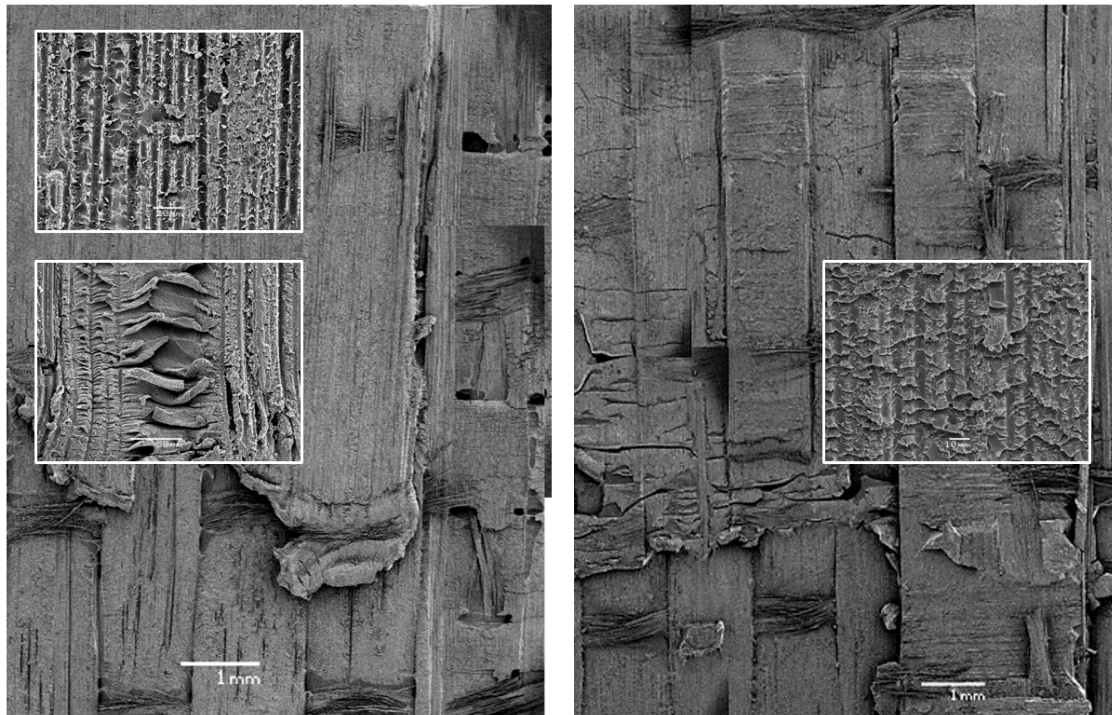


Abbildung 6-16 Bruchflächen von SLS-Prüfkörpern aus Prepreg mit PEI-Folie (links) und PES-Folie (rechts).

### 6.3 Medien- und Temperaturbeständigkeit

Die Kenntnis des Einflusses von physikalischen und chemischen Umgebungsbedingungen auf Lamine mit Thermoplast-Epoxidharzinterphasen spielt für die industrielle Anwendung dieser Werkstoffkombination eine entscheidende Rolle.

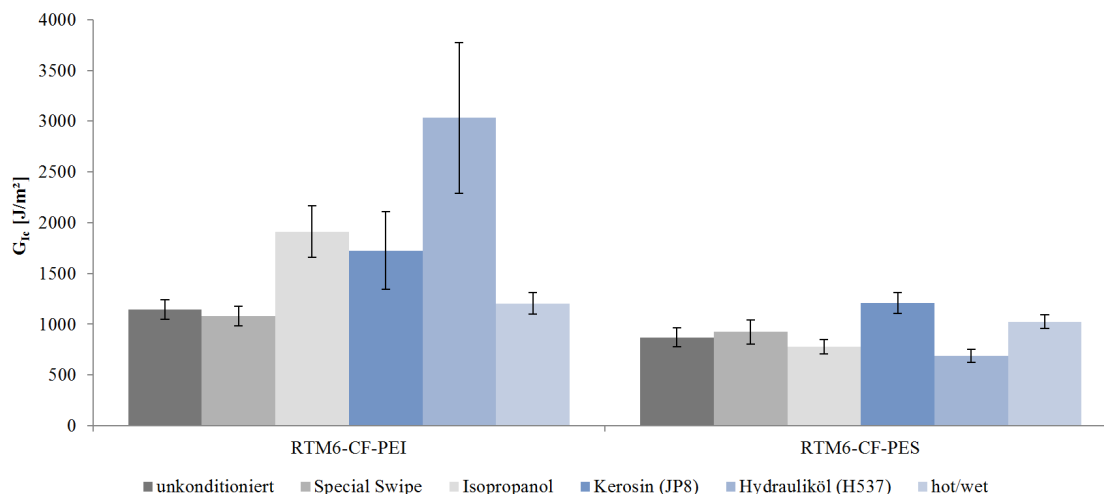
In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Medien und Temperatur auf die  $G_{Ic}$ -Kennwerte und die Zugscherfestigkeit von kohlenstofffaserverstärkten Proben auf Basis des Injektionsharzsystems (RTM6-CF-NCF) dargestellt. Die Prüfkörper wurden jeweils 1000 Stunden in dem Reinigungsmittel Special Swipe, Isopropanol, Kerosin (JP8), Hydrauliköl (H537) und in heißer und feuchter Umgebung (hot/wet) bei 70 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit (*engl.: relative humidity (RH)*) von 85 % RH eingelagert und anschließend getestet. Prüfkörper mit einer hot/wet-Konditionierung wurden im Gegensatz zu den anderen konditionierten Prüfkörpern bei 85 °C getestet. Das Verhalten unter Feuchte- und Temperatureinfluss entspricht dem *Worst Case* der Applikationsbedingungen eines Luftfahrtstrukturbauteils.

Vor den mechanischen Tests wurden die Prüfkörper und zusätzlich konditionierte Folienstücke gewogen. Die mittlere Gewichtszunahme der Folien und Prüfkörper mit Folien ist in Tab. 6-1 aufgelistet.

**Tabelle 6-1** Masseänderung von Thermoplastfolien und Prüfkörper nach Konditionierung.

Konditionierung (1000 Stunden)	PEI-Folie	Prüfkörper mit PEI-Folie	PES-Folie	Prüfkörper mit PES-Folie
Isopropanol	+0,5 %	+0,1 %	+0,8 %	+0,1 %
Kerosin	+0,5 %	+0,1 %	+0,6 %	+0,2 %
Hydrauliköl	+0,4 %	+0,3 %	+0,4 %	+0,3 %
hot/wet	+1,1 %	+0,6 %	+1,3 %	+0,6 %

In Abb. 6-17 ist der Einfluss der Konditionierung und Temperatur auf die  $G_{Ic}$ -Kennwerte von kohlenstoffaserverstärkten Proben auf Basis des Injektionsharzsystems (RTM6-CF-NCF) dargestellt.



**Abbildung 6-17** Gegenüberstellung der interlaminaren Energiefreisetzung im Mode I von konditionierten Laminaten aus dem kohlenstoffaserverstärktem Injektionsharzsystem.

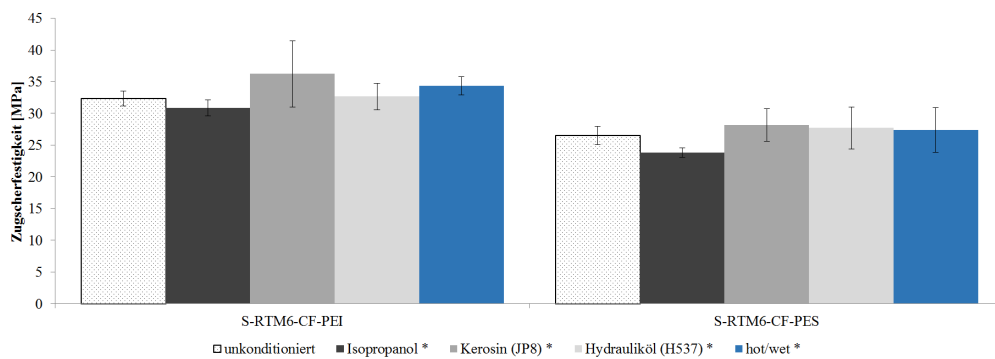
Bei Prüfkörpern mit PEI Folie (RTM6-CF-PEI) führt eine Konditionierung mit Isopropanol, Kerosin JP8 und Hydrauliköl H537 jeweils zu einer drastischen Erhöhung der interlaminaren Energiefreisetzung im arithmetischen Mittel um 67 %, 51 % bzw. 165 %. Die Kennwerte weisen zudem hohe Standardabweichungen auf, die auch relativ betrachtet über den der anderen Prüfreihe mit PEI-Folie liegen. Die weiteren Medien beeinflussen den Kennwert nicht.

Eine Konditionierung von Prüfkörpern mit PES-Folie (RTM6-CF-PES) mit Isopropanol oder Hydrauliköl H537 erniedrigt die Interlaminare Energiefreisetzung im arithmetischen Mittel um 10 % bzw. 21 %. Dagegen bewirkt eine Konditionierung mit Kerosin eine Steigerung des Kennwerts um ca. 39 %. Der Test von Proben

bei 85 °C und einer hot/wet-Konditionierung ergibt ca. 18 % höhere  $G_{Ic}$ -Werte im Vergleich zur Referenz.

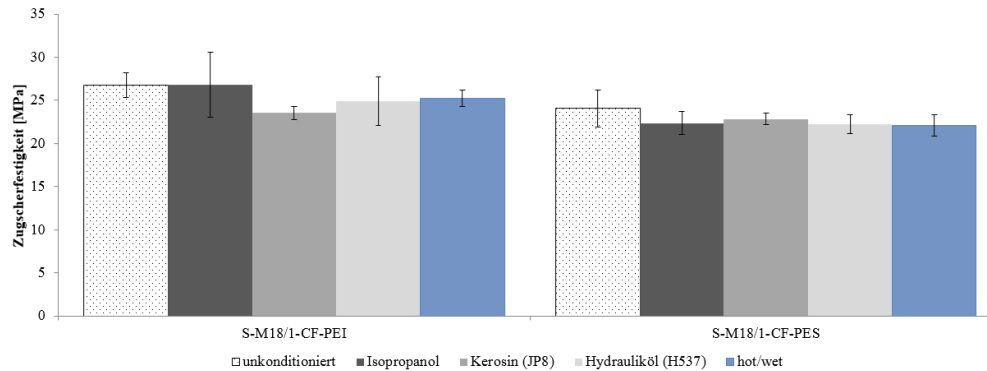
In Abb. 6-18 ist der Einfluss der Konditionierung und Temperatur auf die Zugscherfestigkeit von kohlenstofffaserverstärkten Proben auf Injektionsharzbasis dargelegt. Bei Prüfkörpern mit PEI-Folie (S-RTM6-CF-PEI) führt die Konditionierung mit Isopropanol zu ca. 5 % niedrigeren Kennwerten. Kerosin und Hydrauliköl beeinflussen die Verbindung dagegen nicht. Der Test bei 85 °C von hot/wet konditionierten Proben ergab im Mittel ca. 5 % höhere Zugscherfestigkeiten.

Bei Proben mit PES-Folie führt die Konditionierung mit Isopropanol zu einer Reduktion der Zugscherfestigkeit um ca. 10 %. Alle weiteren Medien beeinflussen den Wert aus statistischer Sicht nicht.



**Abbildung 6-18** Gegenüberstellung der Zugscherfestigkeiten von konditionierten Laminaten aus dem kohlenstofffaserverstärktem Injektionsharzsystem. \*) Die Prüfkörper stammen aus unterschiedlichen Chargen, welche mit verschiedenen Heizraten hergestellt wurden. Der Einfluss der Konditionierung wurde in Bezug auf unconditionierte Proben der jeweiligen Charge bestimmt und zur besseren Vergleichbarkeit in diesem Diagramm auf die Probenserie aus Abb. 6-13 normiert.

Zugscherfestigkeiten von konditionierten Proben aus Prepreg sind in Abb. 6-19 dargestellt. Eine Konditionierung von Prüfkörpern mit PEI-Folie (S-M18/1-CF-PEI) in Kerosin erniedrigt die Zugscherfestigkeit im arithmetischen Mittel um 12 %. Bei den weiteren Konditionierungsarten sind die Erwartungswerte der Zugscherfestigkeiten mit einer Sicherheitswahrscheinlichkeit von 95 % gleich, d.h. es konnte keine Veränderung der Zugscherfestigkeit durch die Konditionierung nachgewiesen werden. Bei der Prüfkörperserie mit PES-Folie (S-M18/1-CF-PES) ist bei einer Konditionierung mit Isopropanol, Hydrauliköl und bei hot/wet-Bedingungen ein leichter Abfall der Zugscherfestigkeiten um ca. 8 % zu verzeichnen. Die weiteren Medien beeinflussen die Zugscherfestigkeit nicht. Ein Vergleich der beiden Prüfserien mit PEI- bzw. PES-Folie zeigt, dass die Werte der Probenreihe mit PEI-Folie etwas über den Werten mit PES-Folie liegen.



**Abbildung 6-19** Gegenüberstellung der Zugscherfestigkeiten von konditionierten Laminaten aus Prepreg.

Insgesamt führen die betrachteten physikalischen und chemischen Umgebungsbedingungen für Prüfkörper mit PEI-Folie ausschließlich zu einer Steigerung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates im Mode I. Das gilt insbesondere bei Konditionierung mit Isopropanol, Kerosin und Hydrauliköl. Wie aus Tab. 6-1 ersichtlich ist, wird der überwiegende Anteil der Medien von den Thermoplasten und nicht von der Epoxidharzmatrix der Prüfkörper aufgenommen. Dadurch wird der Thermoplast weicher wodurch die Zähigkeit steigt, da das Material an der Risspitze eine höhere elastische Deformation zulässt.

Bei Prüfkörpern mit PES-Folie senkt Isopropanol und Hydrauliköl den  $G_{Ic}$ -Kennwert und die ertragbare Schubspannung. Allerdings liegen die  $G_{Ic}$ -Werte noch deutlich über dem Referenzwert der Prüfserie ohne Folie (siehe Abb. 6-1). Auch hier werden von der PES-Folie vergleichbare Mengen der Medien wie von der PEI-Folie aufgenommen. Jedoch ist eine Steigerung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates im Mode I nur bei Konditionierung mit Kerosin zu beobachten. Hydrauliköl schwächt das Material geringfügig, wodurch sich der Riss leichter fortbewegen kann. Die Reduktion des  $G_{Ic}$ -Werts und der Zugscherfestigkeit von Proben welche mit Isopropanol konditioniert wurden, wird auf die Spannungsrissempfindlichkeit von PES gegenüber organischen Lösungsmitteln zurückgeführt.

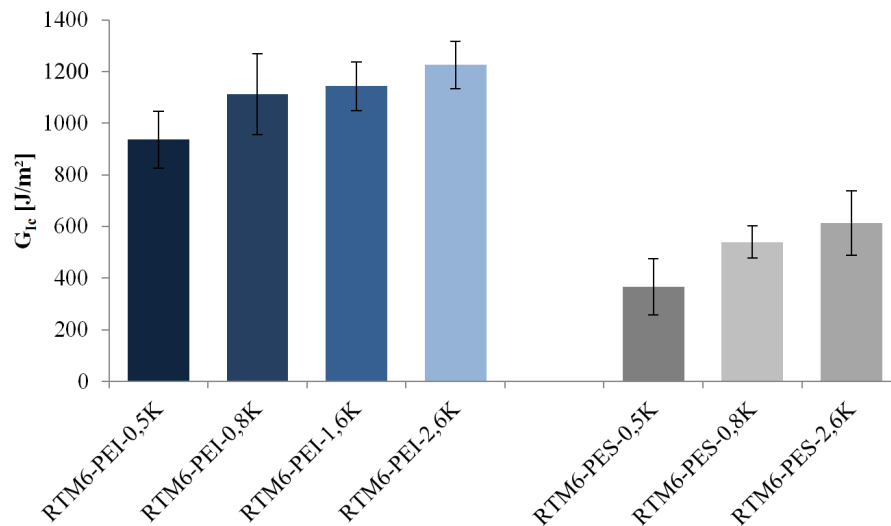
## 6.4 Qualitative Einflüsse des Härtingszyklus auf die mechanische Integrität der Interphase

In den Untersuchungen aus den Kapiteln 4.4 und 5.2 wurde eine Abhängigkeit der Interphasenausprägung und -struktur von dem Härtingszyklus und insbesondere von der Heizrate identifiziert. Um zu bewerten wie sich unterschiedliche Interphasenstrukturen auf die mechanische Integrität auswirken, werden CFK-Lamine,



welche in Zyklen mit verschiedenen Heizraten hergestellt wurden, anhand der interlaminaren Energiefreisetzungsraten im Mode I und II sowie anhand von Zug- und Scherprüfungen analysiert. Zudem wird die Ausprägung der Interphase zwischen den Verstärkungsfasern und der Rissverlauf über die Probenbreite mit mikroskopischen Analysen untersucht, um Schlüsse hinsichtlich der Interphasenausbreitung und der Risseigenschaften zu ziehen.

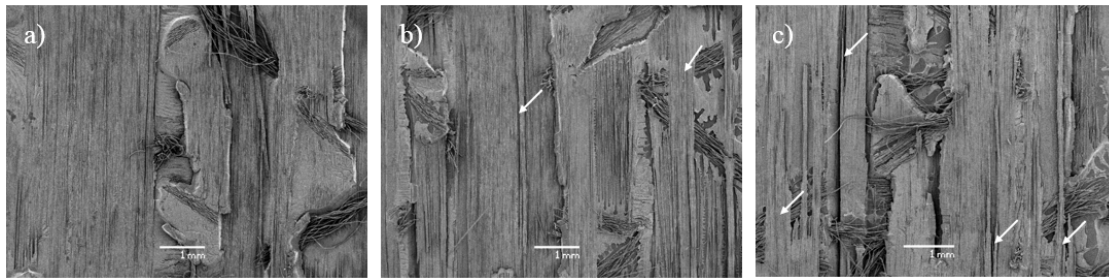
In Abb. 6-20 sind die interlaminaren Energiefreisetzungsraten im Mode I von Laminaten aus Injektionsharz und PEI- bzw. PES-Folie bei Härtingszyklen mit 0,5 K/min, 0,8 K/min (Sollwert Presse: 0,7 K/min), 1,6 K/min (Sollwert Presse: 2 K/min) und 2,6 K/min dargestellt. Die höchste Heizrate stellt dabei das Maximum der Heizleistung der RTM-Pressen dar. Es besteht eine positive Korrelation zwischen der Energiefreisetzungsraten und der Heizrate im Herstellungsprozess.



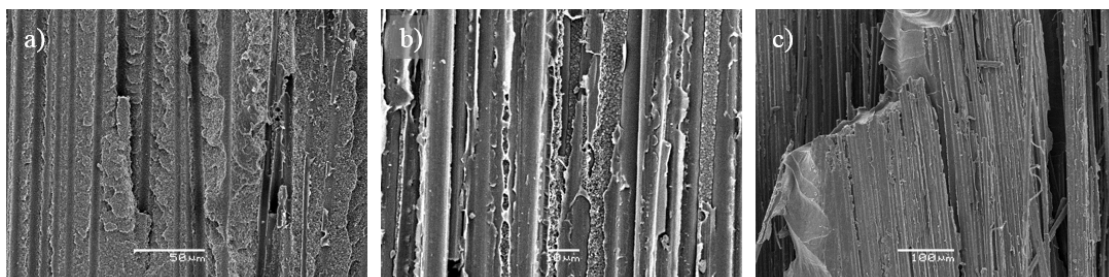
**Abbildung 6-20** Interlaminare Energiefreisetzungsraten im Mode I von Laminaten mit PEI- und PES-Folie bei unterschiedlichen Härtingszyklen.

Unterschiede im Versagen von Prüfkörpern mit PEI-Folie sind in Bruchflächenaufnahmen in Abb. 6-21 sichtbar. Bei Zyklen mit der geringsten Heizrate von 0,5 K/min tritt das Versagen vorwiegend im Interphasenbereich und innerhalb der Folie auf. Detailaufnahmen der Folienoberfläche und der Faseroberfläche sind in Abb. 6-22 a) und b) dargestellt. Mit steigender Heizrate finden sich im Schadensbild zunehmend herausgerissene Faserbündel (markiert mit weißen Pfeilen in Abb. 6-21) und es bleiben an der Folienoberfläche Faserlagen haften (siehe Abb. 6-22 c)). Das sind Hinweise dafür, dass der Riss mit steigender Heizrate zunehmend in die Fasern abgelenkt wird.

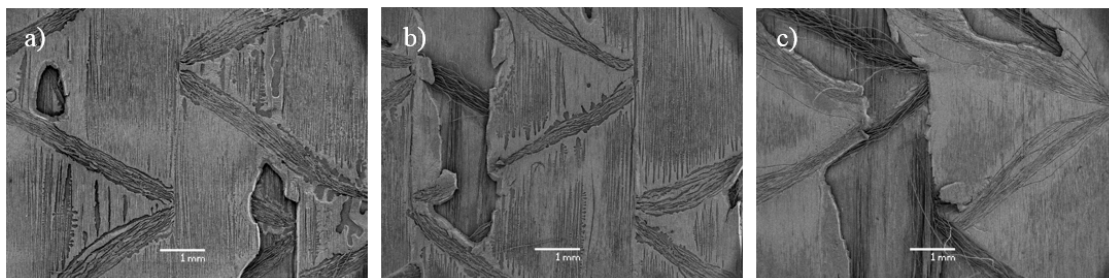
Die Bruchflächenanalyse der  $G_{IC}$ -Proben mit PES-Folie ergibt keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Heizzyklen (siehe Abb. 6-23).



**Abbildung 6-21** Bruchflächen von  $G_{IC}$ -Proben mit PEI-Folie bei unterschiedlichen Härtungszyklen. a) Zyklus 0,5 K/min, b) Zyklus 0,8 K/min, c) Zyklus 2,6 K/min.

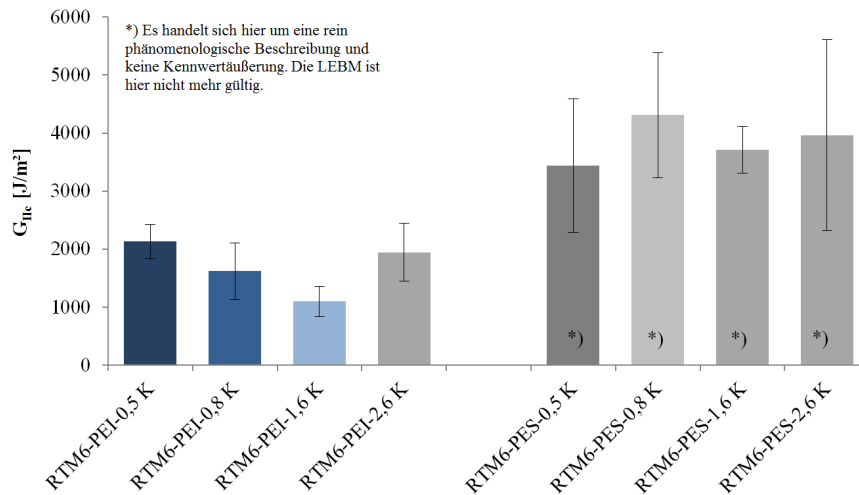


**Abbildung 6-22** Detailaufnahmen der Bruchflächen von  $G_{IC}$ -Proben mit PEI-Folie. a) Zyklus 0,5 K/min, b) Zyklus 0,5 K/min, c) Zyklus 0,8 K/min.



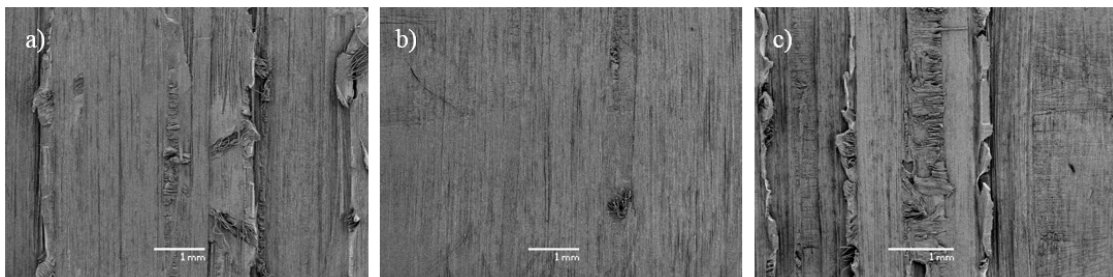
**Abbildung 6-23** Bruchflächen von  $G_{IC}$ -Proben mit PES-Folie bei unterschiedlichen Härtungszyklen. a) Zyklus 0,5 K/min, b) Zyklus 0,8 K/min, c) Zyklus 2,6 K/min.

Im Mode II ist kein Zusammenhang von Heizrate und Energiefreisetzung messbar (siehe Abb. 6-24). Einerseits wird der Riss im  $G_{IC}$ -Test teilweise in benachbarte Faserlagen abgelenkt, wodurch die Eigenschaften der Interphase nicht erfasst werden, andererseits ist insbesondere für Proben mit PES aufgrund des elastisch-plastischen Materialverhaltens keine genaue Aussage über die Energiefreisetzungsrates möglich. Dennoch ist der Widerstand gegen Schubbelastung in Thermoplast-Epoxidharz Interphasen höher als in Laminaten ohne Thermoplastfolie.

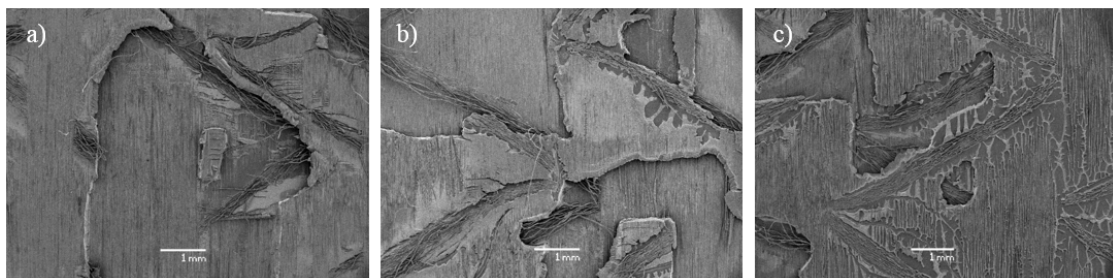


**Abbildung 6-24** Interlaminare Energiefreisetzungsrate im Mode II von Laminaten mit PEI- und PES-Folie bei unterschiedlichen Härtungszyklen.

Repräsentative Bruchflächen von  $G_{IIc}$ -Prüfkörpern sind in Abb. 6-25 und Abb. 6-26 dargestellt. In Abhängigkeit der Härtungszyklen sind keine wesentlichen Unterschiede in den Bruchflächen erkennbar. Das Versagen tritt sowohl für Prüfkörper mit PEI-Folie als auch für Prüfkörper mit PES-Folie in der Interphase am Übergang zur Faserarchitektur auf.

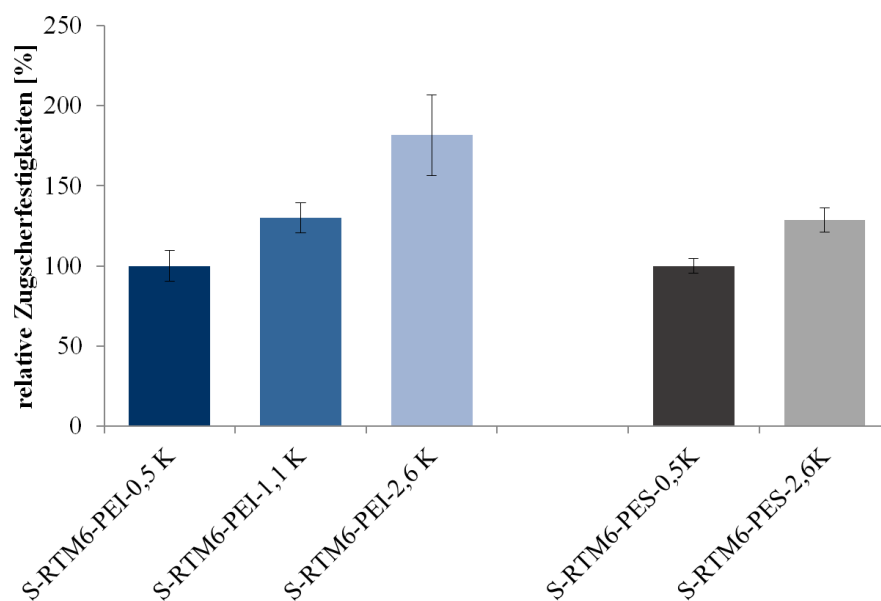


**Abbildung 6-25** Bruchflächen von  $G_{IIc}$ -Proben mit PEI-Folie aus a) Zyklus 0,5 K/min, b) Zyklus 0,8 K/min und c) Zyklus 2,6 K/min.

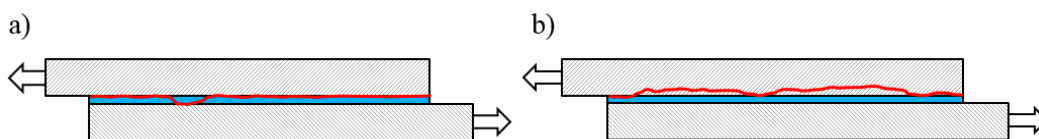


**Abbildung 6-26** Bruchflächen von  $G_{IIc}$ -Proben mit PES-Folie aus a) Zyklus 0,5 K/min, b) Zyklus 0,8 K/min und c) Zyklus 2,6 K/min.

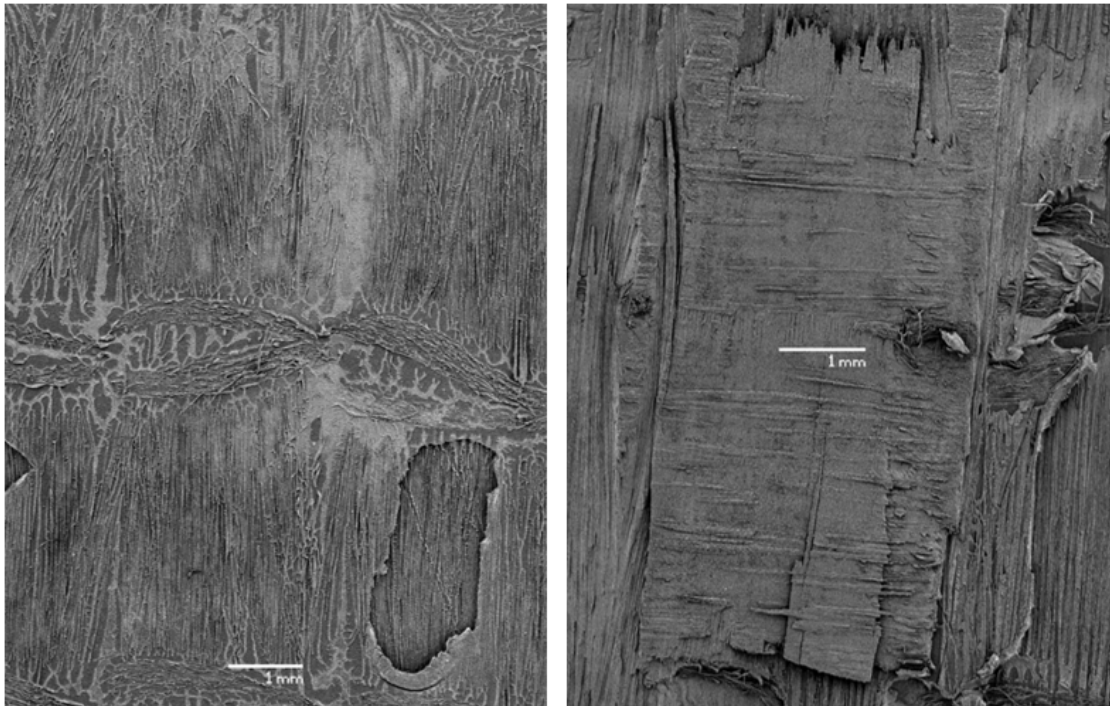
Die Schubfestigkeit von Proben aus Zyklen mit verschiedene Heizraten sind in Abb. 6-27 zusammengefasst. Das Versagen von SLS-Proben weist einen deutlichen Zusammenhang von der Heizrate und den ertragbaren Lasten auf. Für Proben mit PEI-Folie ändert sich das Versagensbild mit steigender Heizrate von rein kohäsivem Interphasenbruch bis zum Versagen im Reinlaminat des Prüfkörperschenkels (Abb. 6-28 und Abb. 6-29). Dagegen sind in Bruchflächen von Prüfkörpern mit PES keine deutlichen Unterschiede bei verschiedenen Heizraten sichtbar (vgl. Abb. 6-30). Anhaltspunkte für eine steigende Schubfestigkeit könnten in teilweise freiliegenden herausgerissene Fasern und den etwas zerklüfteteren Folienresten bei Zyklen mit einer Heizrate von 2,6 K/min gesehen werden.



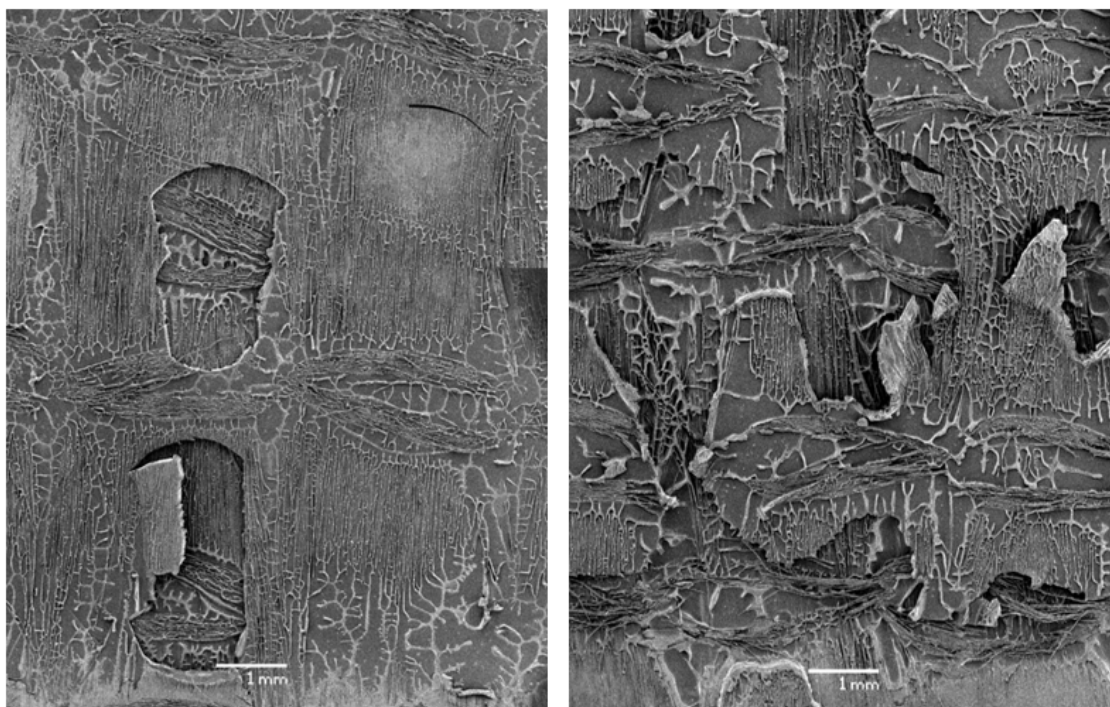
**Abbildung 6-27** Gegenüberstellung der Zugscherfestigkeiten von Laminaten mit PEI- und PES-Folie bei unterschiedlichen Härtungszyklen.



**Abbildung 6-28** Versagen von Interphasen in SLS-Prüfkörpern. a) adhäsives und kohäsives Versagen von Proben aus Härtungszyklen mit 0,5 K/min; b) Versagen innerhalb des Prüfkörperschenkels bei Proben aus Härtungszyklen mit 2,6 K/min.

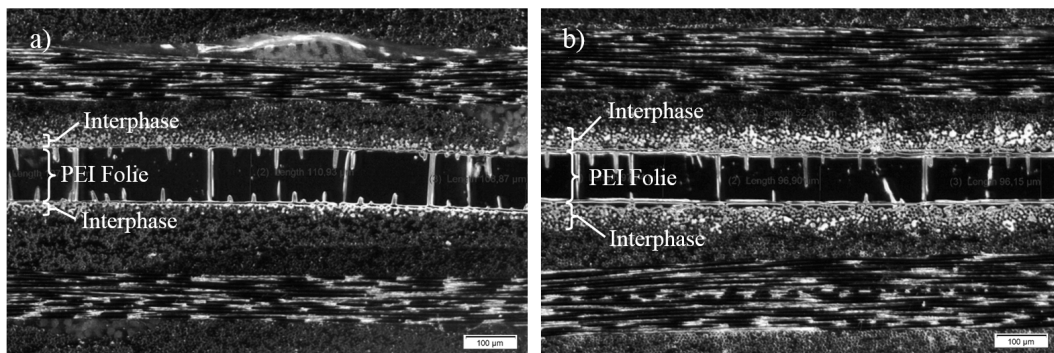


**Abbildung 6-29** Bruchflächen von SLS-Proben mit PEI-Folie. links: Zyklus 0,5 K/min, rechts: Zyklus 2,6 K/min.



**Abbildung 6-30** Bruchflächen von SLS-Proben mit PES-Folie. links: Zyklus 0,5 K/min, rechts: Zyklus 2,6 K/min.

Geätzte Schliffproben von Laminaten, welche mit unterschiedlichen Heizraten hergestellt wurden, zeigen, dass sich die Interphase erwartungsgemäß mit steigender Heizrate weiter in die Verstärkungsfasern ausbreitet (siehe Abb. 6-20). Das Rissverhalten von Proben aus unterschiedlichen Härtingszyklen kann folglich auf die Größe der Interphase zurückgeführt werden. Die thermoplastreichen Domänen stellen für den Riss ein Hindernis dar, zu dessen Überwindung zusätzliche Energie benötigt wird. [188]



**Abbildung 6-31** Interphasen zwischen den C-Fasern von Proben aus Härtingszyklen mit a) 0,5 K/min und b) 2,6 K/min .

## 6.5 Zusammenfassung

Insgesamt erhöht die Thermoplastschicht die Plastizität in den Prüfkörpern signifikant und führt zu hohen Energiefreisetzungsraten in Mode I und II. Die plastische Zone an der Rissspitze kann sich in der thermoplastreichen Interphase auch rechtwinklig zur Rissebene ausbreiten und dadurch im Vergleich zum Laminat ohne Folie mehr Energie während der Rissausbreitung absorbieren.

Die Bruchbilder zeigen teilweise komplexe Risspfade, die auch zum Risswiderstand des Materials beitragen. So führt bspw. bei der Materialkombination PEI und Injektionsharz eine Ablenkung der Rissebene interlaminare Bereiche zum Bruch von Fasern bzw. Faserbündeln.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen auch unter verschiedenen physikalischen und chemischen Umgebungseinüssen gute Delaminationseigenschaften und Scherfestigkeiten beibehalten.

Eine eindeutige Korrelation zwischen Interphasenmorphologie und Schadenstoleranz konnte nicht festgestellt werden. Es wird davon ausgegangen, dass in erster Linie der hohe Anteil an zähem Thermoplast für die Eigenschaften verantwortlich ist und nicht eine bestimmte Mikrostruktur. Allerdings wird vermutet, dass

die graduelle Struktur der Interphase vorteilhaft ist, um den Unterschied der verschiedenen Materialeigenschaften zwischen Thermoplastfolie und Epoxidharz zu überbrücken.

Generell herrschen zwischen den epoxidharzreichen Einlagerungen und der kontinuierlichen Thermoplastmatrix sowohl für Proben mit PEI als auch mit PES geringe Adhäsionskräfte. Der Risspfad folgt der Grenzfläche zwischen Partikeln und der Matrix.

Die Integrität der Interphase ist stark vom Härungszyklus und der damit verbundenen Größe anhängig. Größere Interphasen führen zu einer höheren Bruchzähigkeit und Schubfestigkeiten, die mit monolithischen Proben vergleichbar sind. Je breiter die Interphase ist, desto weiter breitet sie sich in die Faserarchitektur von Laminaten aus. Bei  $G_{Ic}$ -Proben erhöht sich dadurch die Risszähigkeit mit steigender Interphasenbreite. Der Riss in der Mittelebene des Laminats ist gezwungen, breite thermoplastreiche, zähe Zonen zu durchlaufen oder Fasern bzw. Faserbündel zu durchtrennen was mit einem hohen Energieverbrauch verbunden ist.

Die Ergebnisse des Zugscherversuchs werden allgemein stark von der Geometrie des Aufbaus und der ungleichmäßigen Spannungsverteilung beeinflusst. Somit wird im Zugscherversuch nicht die Folie bzw. die Interphase charakterisiert, sondern die Verbindungsfestigkeit des Aufbaus. Im Gegensatz zu den Versuchen des Delaminationsverhaltens in Mode I und II ist hier keine genaue Aussage bzgl. der Materialeigenschaft der Interphase möglich. So ist davon auszugehen, dass Spannungssitzen in den Prüfkörperschenkeln im Bereich der Überlappungsenden zum Versagen der Prüfkörperschenkel in den Proben mit Prepreg geführt haben. Die Scherfestigkeit der Interphase wurde dabei aber noch nicht erreicht. Dennoch eignet sich der Test gut um Veränderungen der Interphaseneigenschaften durch Medieneinfluss oder Einfluss des Härungszyklus qualitativ zu erfassen. So konnte gezeigt werden, dass die Scherspannung der Verbindungen positiv mit der Menge an gelöstem Thermoplasten und damit der Interphasendicke korreliert.





# 7 Übertragung der Ergebnisse auf thermoplastische Funktionsschichten zum Fügen von FVW

Nach den materialwissenschaftlichen Untersuchungen gilt es, die generierten Ergebnisse auf Anwendungsbeispiele zu übertragen. Funktionsschichten zum Fügen von FVW wurden ausgewählt, da diese Ausprägung die höchsten Anforderungen an eine Interphase widerspiegeln und sich daraus folglich die Realisierbarkeit aller weiteren Funktionen ergibt.

In diesem Kapitel werden zunächst verschiedene Fügeverfahren von Faserverbundkomponenten mit Thermoplastoberflächen gegenübergestellt und Möglichkeiten von Montage, neuen integralen Designs und der Reparatur erörtert. Im Weiteren werden als Anwendungsbeispiele das Fügen von Befestigungselementen und ein Demonstrator eines neuartigen Designs für ein Hubschrauberschalelement vorgestellt. Abschließend folgt eine Diskussion von Qualitätssicherungsaspekten und ein Fazit, wie sich die Erkenntnisse aus dieser Arbeit in der Anwendung widerspiegeln und welche Empfehlungen daraus abzuleiten sind.

## 7.1 Fügeverfahren für Laminate mit thermoplastischen Oberflächen

Komponenten mit thermoplastischen Funktionsoberflächen zum Fügen können zum einen mit schnellen und robusten Schmelzschweißverfahren verbunden werden und zum anderen ist es möglich, diese mit der sogenannten *Film Interdiffusion Joining* (FIDJ) Technik zu fügen. In Abb. 7-1 ist ein Überblick der verschiedenen Fügevarianten dargestellt.

Beim Fügen mit Schweißverfahren wird zunächst eine Komponente mit Thermoplastfolie ausgehärtet und dann im nächsten Schritt mit einer analog aufgebauten Komponente oder einem Kohlenstofffaserverstärkten Thermoplastischen Kunststoff (CFTPK) über ein Schweißverfahren verbunden (siehe auch Kapitel 2.1.2).

Bei FIDJ kann entweder a) eine ausgehärtete Komponente mit einem noch un- ausgehärteten Laminat verbunden werden oder es können b) zwei ausgehärtete Komponenten über eine Prepregschicht oder einen Harzfilm miteinander gefügt

werden. In beiden Fällen wird zuerst eine Thermoplastfolie zusammen mit einer Komponente, Prepreg oder einem Infusionsbauteil, ausgehärtet und dadurch an- gebunden. Im zweiten Schritt wird die ausgehärtete Komponente mit einer un- ausgehärteten Komponente kombiniert und während eines zweiten Härtungszyklus wiederum über die Folienoberfläche gefügt. Neben der Kombination von Epoxid- harz und Thermoplastfolie ist auch eine Anbindung mit reinen Thermoplasten oder CFTPK in einem Schritt denkbar. Des Weiteren ergeben sich neue Herstellungs- varianten, wenn beispielsweise eine ausgehärtete Komponente mit Folienoberfläche in ein RTM- oder Halbschalen-Werkzeug eingelegt und während der Infiltration der restlichen Struktur zu einem integralen Bauteil verbunden wird. Dadurch ist es möglich, die Werkzeugkomplexität aber auch das Fertigungsrisiko bei der Infil- tration einer großen, komplexen Struktur zu reduzieren.

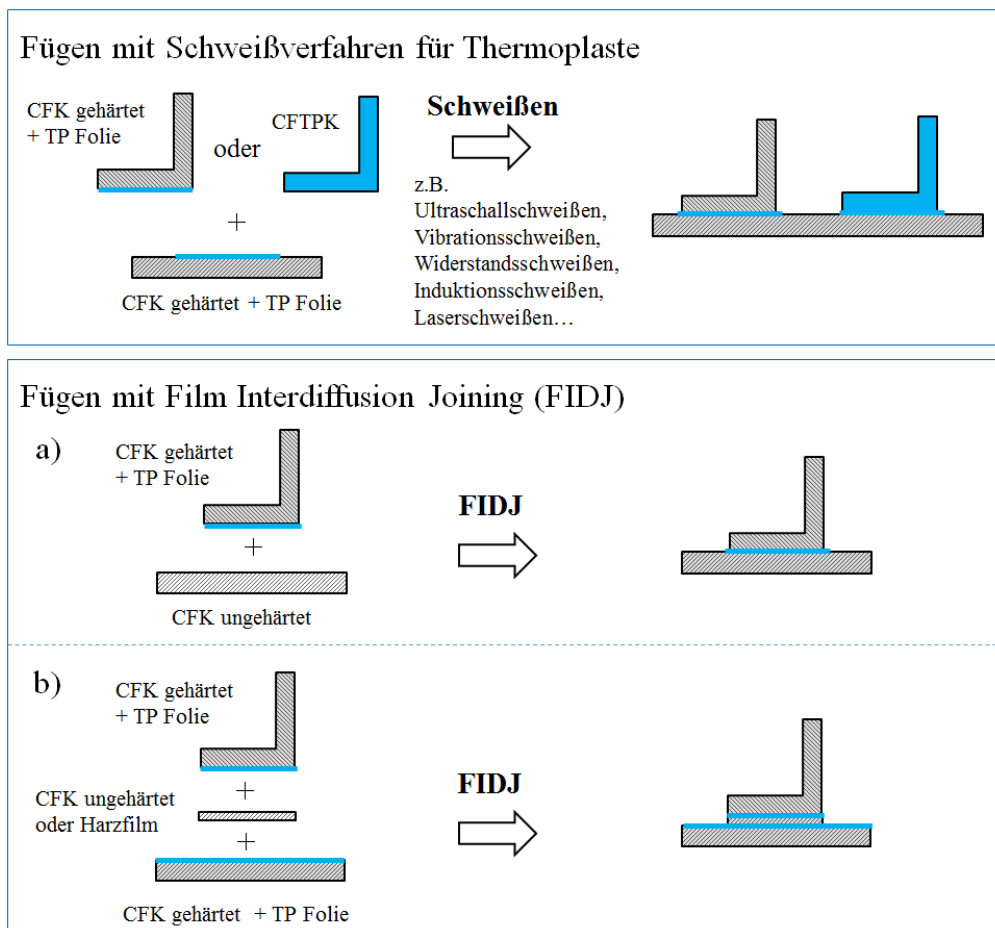
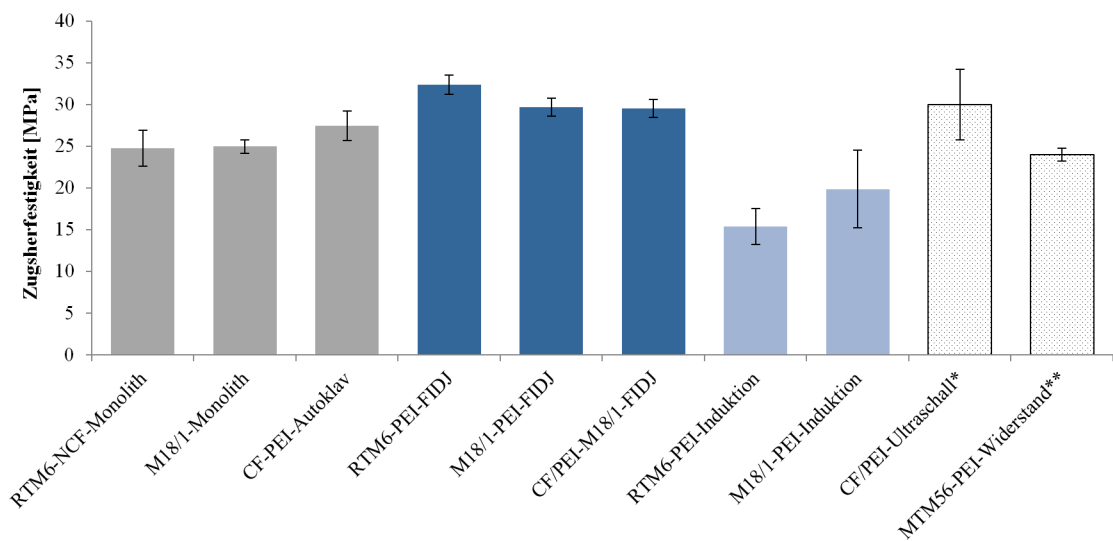


Abbildung 7-1 Fügeverfahren für Lamine mit thermoplastischen Oberflächen.

Die Scherfestigkeiten von unterschiedlich gefügten Laminaten sind in Abb. 7-2 dargestellt. Die Scherfestigkeiten von FIDJ-Verbindungen aus dem Injektionsharzsystem und PEI-Folie (Zyklus mit Heizrate von 1,1 K/min) liegen im Mittel ca. 30 % über den Werten von monolithischen Referenzproben. Auch für die Variante mit Prepreg sind die Werte im Mittel ca. 19 % über der monolithischen Referenz. Die Kombination von kohlenstofffaserverstärktem PEI (CF-PEI, Tenax-E TPUD PEI-HTS40, Toho Tenax Co., Ltd) mit Prepreg (Zyklus mit Heizrate von 1 K/min) erreicht ca. 7 % höhere Scherfestigkeiten als ein reines CF-PEI Laminat, das im Autoklaven konsolidiert wurde. Tests mit induktiv verschweißten duroplastischen Laminaten mit PEI-Oberfläche erreichen deutlich geringere Kennwerte. Ein Grund hierfür ist darin zu sehen, dass PEI eine Erweichungstemperatur von ca. 350 °C hat und die Epoxidharzmatrix bei diesen Temperaturen bereits degradiert. Zum Vergleich wurden Scherfestigkeiten für ultraschallgeschweißte CF-PEI Proben und für widerstandsgeschweißte Proben aus Prepreg (MTM56/T300C, Advanced Composites, Australia) und CF-PEI aus der Literatur entnommen und den ermittelten Kennwerten gegenübergestellt. Die Scherfestigkeiten dieser Fügeverfahren sind vergleichbar mit den monolithischen Proben. Insgesamt ist ersichtlich, dass mit Folienoberflächen Verbindungen mit Scherfestigkeiten auf dem Niveau von monolithischen Laminaten erreicht werden können.



**Abbildung 7-2** Gegenüberstellung der Scherfestigkeiten verschiedener Fügeverfahren \* [11], \*\* [12].

Thermoplastische Funktionsoberflächen zum Fügen ermöglichen neue integrale Bauweisen, wie beispielsweise aus faserverstärkten Thermoplasten und Duroplasten. Die Faserhalbzeuge können spezifisch auf die Eigenschaften der Bauteile angepasst werden, um das richtige Material an der richtigen Stelle zu verwenden. Darüber hinaus schaffen integrale Fertigungsverfahren eine hohe Fertigungseffizienz

durch den Wegfall von nachgelagerten Fügeprozessen und der damit verbundenen Anpassungs- und Toleranzprobleme.

Eine weitere Variante ist die Nutzung der Folienoberfläche als Montagehilfe. Vorgefertigte Strukturelemente können positioniert und über einen Schweißprozess beispielsweise punktuell fixiert werden, bevor Nieten gesetzt werden.

Auf der Materialebene ist ein Vorteil, dass über die Anbindungen durch breite graduelle Interphasen Risse aufgrund der hohen Zähigkeit der thermoplastreichen Interphase vorwiegend in benachbarte Bereiche des Fügepartners abgelenkt werden. Der Laminataufbau ist lokal vergleichbar mit der Zähmodifikation durch *Interleaving*. Darüber hinaus kann die Folie bei entsprechender Wahl ihrer Dicke und der Prozessparameter auch komplett aufgelöst werden. Im Laminat verbleibt dann lediglich ein thermoplastreicher Bereich. Der Teil der Interphase zwischen den Faserlagen in unmittelbarer Nähe der Fügestelle kann als thermoplastmodifizierte Matrix betrachtet werden und zwischen den Fügepartnern verbleibt in Abhängigkeit des Fügedrucks eine dünne Thermoplast/Duroplast Mischphase. Diese Materialstruktur ist ähnlich zum Aufbau von Prepregmaterialien der dritten Generation mit thermoplastmodifizierter Duroplastmatrix und Thermoplastpartikeln in den Zwischenschichten [93][189].

Thermoplastische Funktionsoberflächen können auch zur Demontage von Bauteilen genutzt werden, wodurch Reparatur, Recycling oder die Wiederverwendung von Elementen denkbar sind. Durch ihr thermoplastisches Verhalten lassen sich die Oberflächen reversibel durch Erwärmen erweichen und erstarren bei Abkühlung wieder. Eine Kombination mit eingebauten Heizelementen zum Fügen und Trennen ist ebenso denkbar.

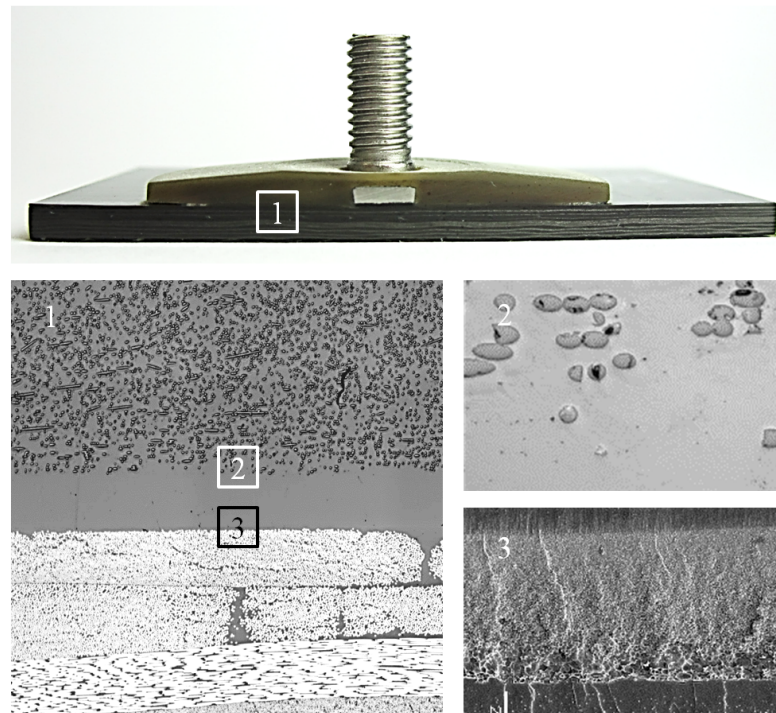
## 7.2 Beispiele der Anwendung

Nach den erfolgreichen Tests von Fügeverbindungen auf Coupon Level gilt es, die generierten Ergebnisse auf Anwendungsbeispiele zu übertragen.

### 7.2.1 Befestigungselement

Folienoberflächen können für die Befestigung von Anbauelementen wie z.B. Kabelhalter, Gewindestangen oder Clips, genutzt werden. Hierfür kann auf der Faserverbundstruktur lokal eine thermoplastische Fügefläche vorgesehen werden, auf die dann mittels eines schnellen Schweißverfahrens ein Befestigungselement montiert wird. In Abb. 7-3 ist ein Gewindebolzen mit glasfaserverstärktem PEI-Fuß darge-

stellt, der mittels Ultraschallschweißen auf ein Laminat mit PEI-Oberfläche gefügt wurde. In den Detailaufnahmen 1), 2) und 3) sind die Schweißnaht zwischen glasfaserverstärktem PEI-Fuß und PEI-Folie sowie die Interphase zwischen PEI-Folie und Epoxidharz dargestellt. Vorteile dieses Vorgehens sind das geringe zusätzliche Strukturgewicht durch die lokale Anbringung der Folie, eine reduzierte Oberflächenvorbehandlung im Vergleich zum Kleben und der schnelle Schweißprozess.



**Abbildung 7-3** Gewindebolzen mit glasfaserverstärktem PEI-Fuß gefügt auf Laminat mit PEI-Oberfläche. 1) Fügeflächen, 2) Verbindung zwischen glasfaserverstärktem PEI-Fuß und PEI-Folie, 3) Verbindung zwischen PEI-Folie und Epoxidharz.

Werden epoxidharzbasierte Laminat mit Folienoberflächen durch Schmelzschweißverfahren gefügt, darf der Wärmeeintrag die Epoxidharzmatrix nicht schädigen. Es gibt Ansätze die thermischen Eigenschaften wie die Wärmekapazität des thermoplastischen Beschichtungsmaterials gezielt auszuwählen oder externe Wärmesenken zu verwenden [190]. Ageorges et al. [12] haben eine glasfaserverstärkte Hybridlage zum Widerstandsschweißen von CF-Epoxid Laminaten verwendet, die durch die isolierende Wirkung der Glasfasern eine Schädigung der Epoxidharzmatrix verhindert haben könnte [113]. Des Weiteren kann der Energieeintrag z.B. beim Induktionsschweißen oder Ultraschallschweißen durch die Wahl der Prozessparameter gezielt geregelt werden [191][192]. So haben Villegas und Rubio [113] beim Ultraschallschweißen die Schweißzeit und damit den Wärmeeintrag in tiefere Bereiche des Materials durch einen kontrollierten Schweißprozess reduziert.

## 7.2.2 Hubschrauberschalenenelement

Ein Hubschrauberschalenenelement wurde als Demonstrator innerhalb des Projekts MAIf0 (Förderkennzeichen 03MAI08D), gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), federführend durch den Projektkoordinator Airbus Helicopters Deutschland GmbH umgesetzt und im Rahmen der 17th European Conference on Composite Materials ECCM17 vorgestellt [13]. Es handelt sich um ein Hubschrauber Seitenschalenenelement das durch hohe Anforderungen hinsichtlich der Funktionsdichte bei einem gleichzeitig günstigem Leistungs-Gewichtsverhältnis gekennzeichnet ist. Derartige Zellenstrukturen werden nach heutigem Stand der Technik in einer Sandwichbauweise aus Wabenkern und Prepreg gefertigt. Nachteile dieses Designs sind die geringe Temperaturrestistenz des Kernmaterials und beschränkte Möglichkeiten zur Integration von Lasteinleitungselementen und zusätzlichen größeren Spantsegmenten.

Im Forschungsprojekt MAIf0 wurde ein neuartiges semi-monolithisches Design, bestehend aus einer leicht gekrümmten Hautfläche, Spanten, Stringern mit Schaumkernen sowie zusätzlichen Ausrüstungstaschen entwickelt (siehe Abb. 7-4 links). Die Spante bestehen aus Prepreg und werden zusammen mit einer thermoplastischen Folie im Autoklaven ausgehärtet. Anschließend werden diese Spante in ein Werkzeug für den *Vacuum Assisted Process* (VAP) (Abb. 7-4 rechts) eingelegt. Die Außenhaut wird im nächsten Schritt in Form eines Lagenaufbaus aus trockenen Faserhalbzeugen auf den Verstärkungselementen platziert und mit einem Vakuumaufbau versehen. Nach der Infusion des Bauteils entsteht während der Härtung eine graduelle Interphase zwischen den thermoplastbeschichteten Spanten und der Infusionsharzmatrix der Außenhaut.

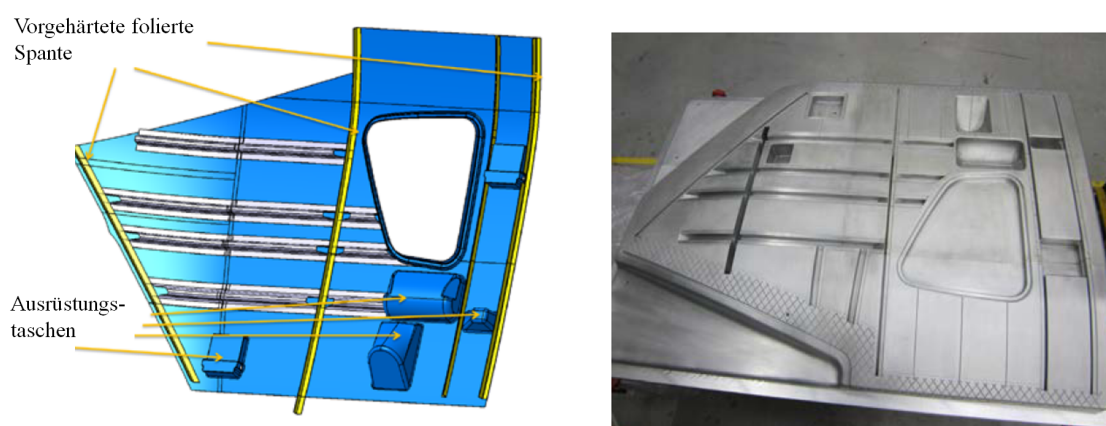
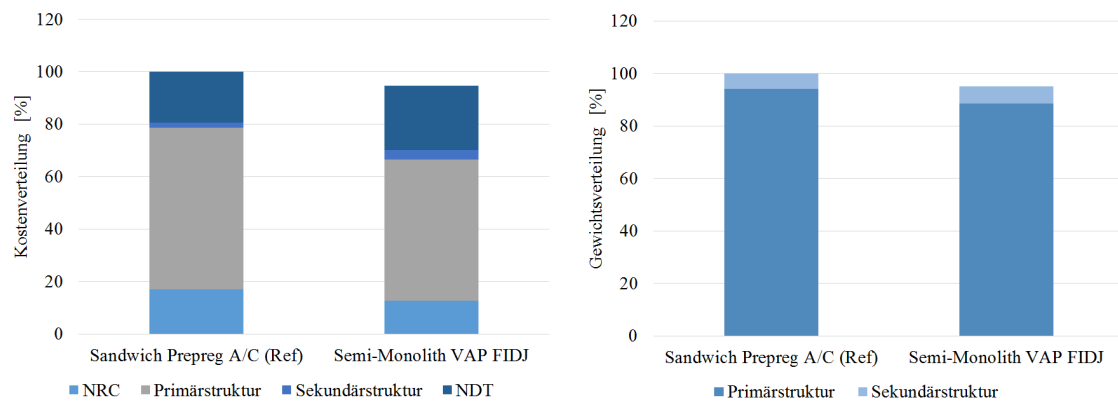


Abbildung 7-4 Hubschrauber Seitenschalen Demonstrator [13].

Die Erwartungen hinsichtlich Kosten- und Gewichtseinsparung des neuen semi-monolithischen Designs gegenüber der herkömmlichen Sandwichbauweise liegen bei

mindestens 10 % bzw. 5 % (siehe Abb. 7-5). Die Einmalkosten (*engl.: Non Recurring Costs (NRC)*) sind im Infusionsverfahren im Vergleich zur Autoklavroutine reduziert. Unterschiede in der Primärstruktur, bestehend aus Außenhaut, Sandwich und Versteifungsstruktur kommen in erster Linie durch die geringeren Materialkosten von trockenen Faserhalbzeugen und Injektionsharz gegenüber Prepreg zu Stande. Kosten für die Sekundärstruktur beinhalten alle Arten von Ein- und Anbauteilen und sind bei beiden Bauweisen in etwa vergleichbar. Der Aufwand für zerstörungsfreie Prüfung (*engl.: Non Destructive Testing (NDT)*) wurde für die neue Bauweise noch etwas höher eingeschätzt.

Die Gewichtseinsparung der neuen Variante ist der Tatsache geschuldet, dass das Sandwichdesign eine Mindestdicke der Hautlagen erfordert um die Dichtigkeit des Kerns zu gewährleisten und das semi-monolithische Design dagegen mit weniger Material ausgeführt werden kann.



**Abbildung 7-5** Kosten- und Gewichtsvergleich des Sandwich Designs und des semi-monolithischen Designs einer Hubschrauberseitenschale nach [13].

Neben den Kosten- und Gewichtseinsparungspotenzialen sind vor allem prozesstechnische Aspekte von Interesse. So ist ein Vorteil dieser Bauweise die Möglichkeit, komplexe Teilsegmente in einem separaten Schritt zusammen mit der Thermoplastfolie auszuhärten, wodurch das Prozessrisiko bei der Infiltration der gesamten Struktur und ggf. hohe Werkzeugkosten reduziert werden können. Zudem birgt das Zusammenführen dieser Teilsegmente mit weiteren Strukturen im LCM-Verfahren die Vorteile geringer Anlagen- und Materialkosten im Vergleich zu Prepreg-Autoklav Routine in Kombination mit einem integralen Gesamtdesign.

## 7.3 Qualitätssicherungsaspekte im industriellen Umfeld

Qualitätssicherungsaspekte beinhalten Prüfmethode für Verbindungen aus Thermoplast und Duroplast und eine definierte Verarbeitungsroutine. Hinsichtlich der Prüfmethode ist es möglich, mit konventionellen Verfahren, wie z.B. der Ultraschallprüfung oder thermographischen Methoden, Fehlstellen innerhalb der Interphase oder Fügeebene zu erkennen. Allerdings ist eine zerstörungsfreie Messung der Interphasendicke nicht ohne weiteres realisierbar. Ein Ansatz könnte sein, das Ausgangspolymer für die Herstellung der Thermoplastfolie mit einer detektierbaren Substanz, wie z.B. Metallpulver, zu mischen oder die Folie auf der Oberfläche damit zu beschichten.

Bei der Verarbeitung sollte die Folie einen definierten und reproduzierbaren Oberflächenzustand aufweisen. Um das sicherzustellen, ist neben verschiedenen Reinigungsverfahren vor allem die Verwendung einer Schutzfolie, welche nach der Anbindung der Folie mit dem Faserverbundbauteil abgezogen werden kann, sinnvoll. Auf diese Weise kann auch ein Überspülen der Folienoberfläche mit Harz während der Infiltration vermieden werden und es sind keine aufwändigen Dichtungskonzepte im Infiltrationswerkzeug notwendig.

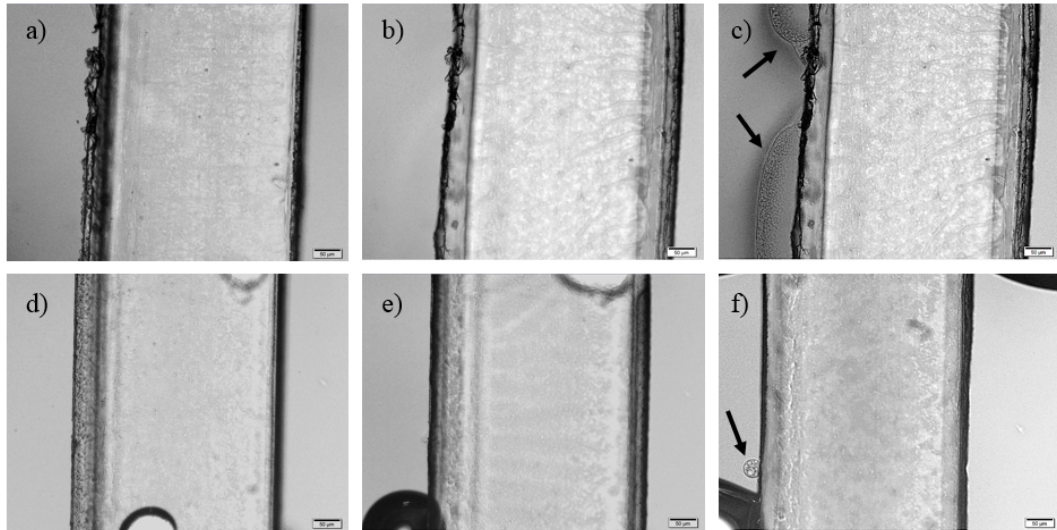
Durch die Vermischung der Polymere und die graduelle Interphase ist eine Verunreinigung der Folienoberfläche gegenüber Klebungen als vergleichsweise unkritisch einzustufen. Die Robustheit gegenüber Verunreinigungen wurde in einer Prinzipstudie anhand der Interphasenausprägung nach Kontamination der Folienoberflächen mit Trennmittel (Loctite Frekote 770NC, Henkel AG & Co. KGaA) und einem Kriechöl aus Rohbenzin und Mineralöl (WD40, WD-40 Company Ltd.) untersucht. Die Auswirkungen auf die Interphasenausprägung wurden anhand von Lösungsversuchen mit dem Mikroskop und Heiztisch analysiert. PEI- und PES-Folien wurden dazu mit den Medien benetzt und im Injektionsharzsystem (RTM6) während eines Heizzyklus mit 2 K/min bis 180 °C und anschließender Haltstufe beobachtet. In den Abbildungen 7-6 und 7-7 sind repräsentative Zustände während der Experimente dargestellt.

Das Trennmittel bildet auf der PEI- und PES-Folie einen dünnen Polymerfilm. Durch diesen können die kurzkettigen Harz- und Härtermonomere zu Beginn der Lösungsreaktion diffundieren und die Thermoplasten quellen. Lokal wird der Polymerfilm durchbrochen und das gelöste Material mischt sich über eine größere Distanz mit dem Harzsystem. Nach der reaktionsinduzierten Phasenseparation ist dort die graduelle Interphase sichtbar (gekennzeichnet mit Pfeilen).

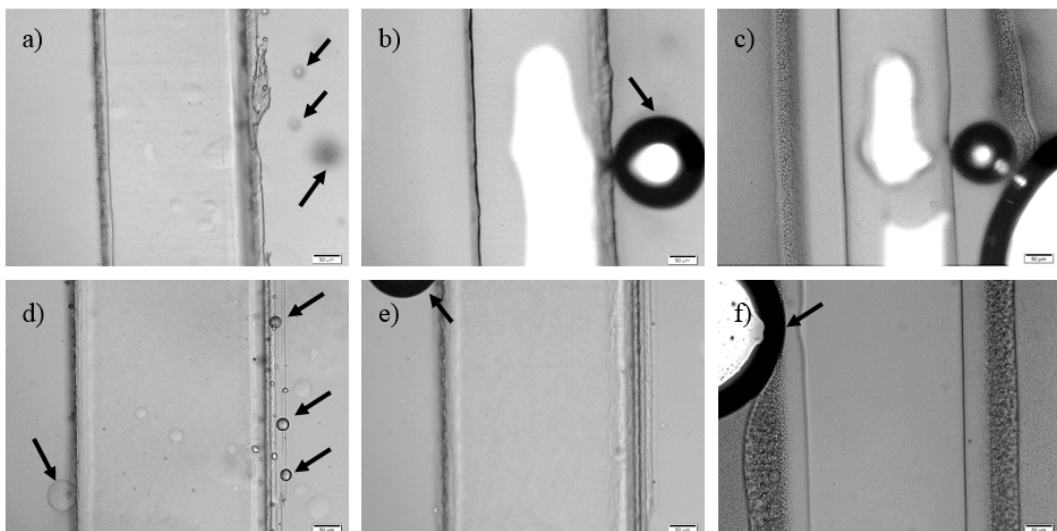
Im Fall der Kontamination mit Kriechöl (Abb. 7-7) werden die Folien zunächst



analog zu unkontaminierten Probe gelöst. Während des Lösungsvorgangs bilden sich Blasen, die vermutlich aus dem Kriechöl stammen. Die Phasenseparation setzt ab einem bestimmten Vernetzungsgrad des Harzsystems ein und es bildet sich eine graduelle Interphase.

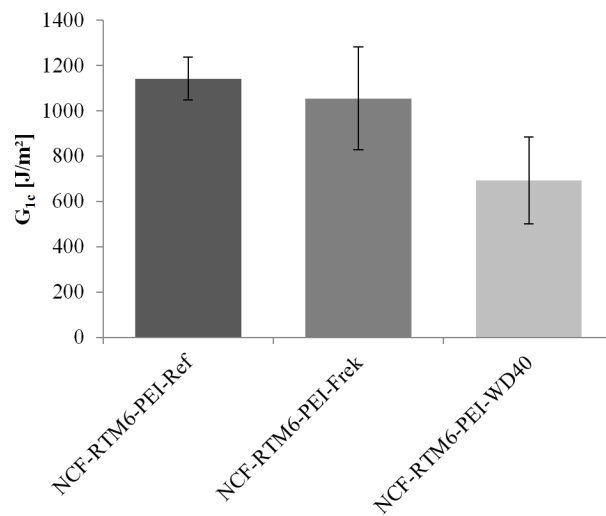


**Abbildung 7-6** Aufnahmen von Lösungsversuchen mit Trennmittel kontaminierten Folien. oben: PEI-Folie im Injektionsharzsystem, a) Ausgangszustand, b) Quellen der Folienränder, c) lokale Phasenseparation. unten: PES-Folie im Injektionsharzsystem, d) Ausgangszustand, e) Quellen der Folienränder, f) lokale Phasenseparation.



**Abbildung 7-7** Aufnahmen von Lösungsversuchen mit Kriechöl kontaminierten Folien. oben: PEI-Folie im Injektionsharzsystem, a) Ausgangszustand, b) Lösen der Folie, Blasenbildung, c) Phasenseparation. unten: PES-Folie im Injektionsharzsystem, d) Ausgangszustand, e) Lösen der Folie, Blasenbildung, f) Phasenseparation.

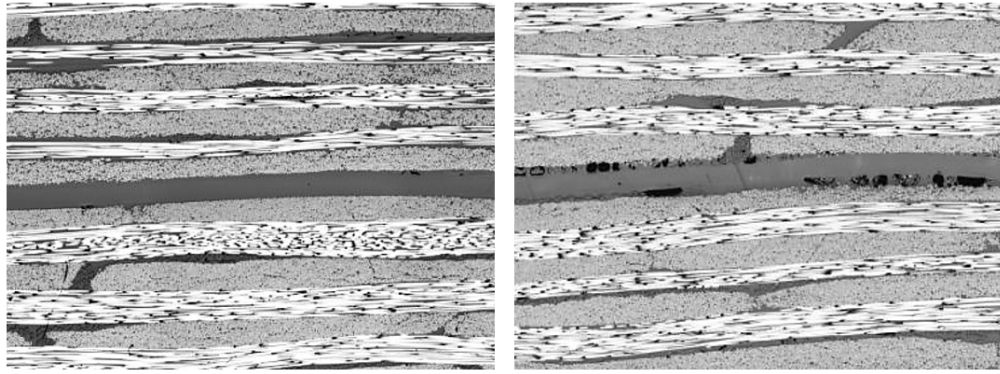
Die Auswirkung der unterschiedlichen Interphasenausprägung wurde anhand von  $G_{Ic}$ -Proben mit PEI-Folien betrachtet. Hierfür wurde das Trennmittel und das Kriechöl zweimal auf der gesamten Oberfläche von PEI-Folien aufgetragen, bevor diese im RTM-Prozess in die Mittelebene von CFK-Platten einlaminieren wurden. Aus den Platten wurden anschließend  $G_{Ic}$ -Prüfkörper herausgeschnitten. Die interlaminare Energiefreisetzungsraten im Mode I der Lamine wurden in Anlehnung an DIN EN 6033 ermittelt und sind in Abb. 7-8 dargestellt. Gegenüber der Referenzprobe mit PEI-Folie erreichen mit Trennmittel kontaminierte Proben im Mittel noch ca. 92 % der  $G_{Ic}$ -Werte. Dagegen sinkt die interlaminare Energiefreisetzungsraten im Mode I nach Kontamination mit WD40 um ca. 40 % ab.



**Abbildung 7-8** Gegenüberstellung der interlaminaren Energiefreisetzungsraten im Mode I von kontaminierten Proben.

Schliffbilder der Proben sind in Abb. 7-9 dargestellt. Bei der Kontamination mit Trennmittel sind keine Auffälligkeiten im Bereich der Interphase erkennbar. Es könnte sein, dass zum einen durch die Reibung der Kohlenstofffasern der Trennfilm auf der Folie beschädigt wurde und sich so die Interphase teilweise ausbilden konnte. Zum anderen ist es auch denkbar, dass durch den Druck im RTM-Werkzeug der Trennmittelfilm um gequollene Bereiche der Folie aufplatzt ist und sich so die Interphase zwischen die Faserlagen ausgebreitet hat.

Bei Proben, die mit Kriechöl verunreinigt wurden, sind zahlreiche kleine Blasen am Rand der Folie in Abb. 7-9 rechts zu erkennen. Dieses Phänomen war auch in den Lösungsversuchen ersichtlich (siehe oben). Die Anbindungsfläche wird auf diese Weise stark reduziert wodurch der Abfall der  $G_{Ic}$ -Werte im Vergleich zur Referenz erklärt werden kann.



**Abbildung 7-9** Schliffbilder von  $G_{Ic}$ -Prüfkörpern mit PEI-Folie kontaminiert mit Trennmittel (links) und kontaminiert mit Kriechöl (rechts).

## 7.4 Fazit

In diesem Anwendungskapitel wurde gezeigt, dass sich thermoplastische Funktionsschichten zum Fügen von FVW eignen. Es ergeben sich neue Bauweisen, wodurch Kosten- und Gewichtseinsparungspotenziale sowie vor allem prozesstechnische Vorteile realisiert werden können.

Zur Bestätigung der Leistungsfähigkeit von thermoplastischen Interphasen zum Fügen, wurden Single-Lap-Shear Proben im Film Interdiffusion Welding (FIDJ) Verfahren gefertigt und getestet. Durch das FIDJ-Verfahren konnten Scherfestigkeiten erreicht werden, die mit Scherfestigkeiten von monolithischen Prüfkörpern und im Autoklaven co-konsolidierten Prüfkörpern aus faserverstärkten Thermoplasten vergleichbar sind.

Wie in den Kernkapiteln dieser Arbeit gesehen werden konnte, ist die Ausprägung der Interphase stark vom Verarbeitungszyklus abhängig. Hinsichtlich Fügeverbindungen sind Versagenspfade mit kohäsivem Versagen außerhalb der Fügefläche anzustreben. Hierfür werden breite Interphasen benötigt, da diese einen hohen Thermoplastanteil besitzen und somit eine breite zähe Mischzone entsteht, aus der der Riss abgeleitet wird. Hohe Heizraten sind eine Möglichkeit reichlich Thermoplastmaterial zu lösen und eine breite Interphase zu kreieren. Allerdings ist das oft durch die Härtungsverfahren, wie der Autoklav Routine oder dem RTM-Prozess, begrenzt. Eine weitere Möglichkeit ist es, im Härtungszyklus Haltestufen bei Temperaturen einzufügen, bei denen zum einen der Thermoplast bereits gut gelöst werden kann, z.B. bei 140 °C, und zum anderen das Harzsystem noch nicht sehr schnell vernetzt. Mit dem Harzkinetikmodell für das Injektionsharzsystem aus dieser Arbeit steht hierfür für künftige Untersuchungen eine effiziente Methode zur Auslegung der Prozessparameter zur Verfügung.

Insgesamt wurde gezeigt, dass sich thermoplastische Funktionsschichten innerhalb eines üblichen Prozessfensters zur Aushärtung der untersuchten Harzsysteme anbinden lassen und dass dabei keine Schwachstelle im Verbund entsteht. Um die maximale Interphasenbreite und die damit einhergehende optimale Verbindungsfestigkeit zu erreichen, müssen die Prozessparameter dagegen während der Fertigung genau überwacht und gesteuert werden. In Bezug auf die Fertigung von Komponenten bedeutet das, dass beispielsweise lokal im Injektionswerkzeug oder dem Autoklavwerkzeug Heizschleifen eingebaut werden sollten, um dort eine definierte Temperaturführung zu ermöglichen.

Der Oberflächenzustand der Folie ist durch geeignete Reinigungsschritte oder idealerweise durch eine abziehbare Schutzfolie zu gewährleisten. Durch die breite Mischzone ist die Anbindung vergleichsweise robust gegen Verunreinigungen und es werden bei Kontamination der Folien mit Trennmittel oder Öl noch hohe  $G_{Ic}$ -Werte erreicht, wie in Abschnitt 7.3 gesehen werden konnte.

Der Demonstrator einer Hubschrauberseitenschale zeigt die vielversprechenden Kosten- und Gewichtseinsparungspotenziale sowie die prozesstechnischen Vorteile dieser Technologie. Auch beim Fügen von Befestigungselementen auf thermoplastische Oberflächen mittels Ultraschall ist die Qualität der Fügestelle rein optisch sehr gut. Im Vergleich zum Kleben, das im Hubschrauberbau den Stand der Technik darstellt, sind immense Einsparungen bei der Zykluszeit von ca. 90 % denkbar. Allerdings ist die Degradation der Epoxidharzmatrix ein noch offenes Thema, das einer genauen Analyse und Definition des Prozessfensters bedarf.

Die Potenziale der Technologie sind vor allem in neuen Möglichkeiten der Fertigung von großen integralen Strukturen zu sehen, die zu Risikominimierung in einzelnen Schritten gefertigt werden und in einer kosten- und gewichtssparenden Art und Weise verbunden werden können. Darüber hinaus kann davon ausgegangen werden, dass sich graduelle Interphasen zwischen Thermoplasten und Epoxidharzsystemen zur Anbindung von Funktionsschichten jeglicher Art eignen, da damit die Anforderungen an Scherfestigkeiten und Versagenspfade von strukturellen Fügeverbindungen erreicht werden.

# 8 Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund der Ressourceneinsparung haben Faserverbundwerkstoffe aufgrund ihres geringen Gewichts bei gleichzeitig hoher Festigkeit in der Luftfahrt- und Automobilindustrie große Bedeutung erlangt. Jedoch erfordert der wirtschaftliche Wettbewerb fortlaufend neue Produkte mit vielschichtigen Anforderungen, die mit klassischen FVW allein nicht erreicht werden können. Einen zentralen Ansatzpunkt zur Kosten- und Ressourceneinsparung bietet die Funktionsintegration durch ein neues Verfahren der Oberflächenbeschichtung von duroplastbasierten Verbundwerkstoffen mit Thermoplastfolien. Allerdings müssen für die industrielle Nutzung der Technologie unmittelbare Korrelationen zwischen Herstellungsverfahren und Eigenschaften des neuen Werkstoffsystems bekannt sein, um Probleme bei der Material- und Prozessqualifikation sowie ein hohes Fertigungsrisiko zu vermeiden.

Durch die Auswertung der bestehenden Fachliteratur wurde ein Forschungsbedarf hinsichtlich der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von graduellen Interphasen polymerer Mehrphasensysteme insbesondere für höherfunktionale Epoxidharzsysteme identifiziert. Das Ziel dieser Arbeit war es daher die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Interphasen zwischen thermoplastischen Beschichtungsfolien und Epoxidharzsystemen zu untersuchen. Damit sollen die Voraussetzungen für einen industriellen Einsatz gelegt werden, um letztendlich die genannten Potenziale der Funktionsintegration in FVW durch thermoplastische Oberflächenschichten zu realisieren.

Um prozesstechnische Größen für die gemeinsame Verarbeitung von Thermoplastschichten und Epoxidharzen zu definieren, wurde zunächst der erste Schritt der Interphasenbildung, der Lösungsvorgang zwischen Thermoplasten und Epoxidharzen, betrachtet. Es wurden wesentliche Punkte für die Definition von Verarbeitungszyklen, wie Lösungsbeginn, Zeit für die Interphasenausprägung und Phasenseparation identifiziert. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Interphasenausprägung in hohem Maße vom Verarbeitungszyklus und den dadurch vorgegebenen Vernetzungsverlauf des Harzsystems abhängt. In Kombination mit einem Harzkinetikmodell steht für das Injektionsharzsystem aus dieser Arbeit für künftige Untersuchungen eine effiziente Methode zur Definition des Prozessfensters zur Verfügung.

Die Interphasenmorphologie wurde untersucht, um zu sehen wie das Gefüge der Interphase aufgebaut ist und ob sich die Struktur bei einer Variation des Härtezyklus wesentlich verändert. Zudem wurde die Strukturaufklärung genutzt, um die Interphasenmorphologie mechanisch zu kategorisieren und Bruchflächen zu analysieren.

Die Interphasen bestehen aus einem mehrphasigen Gefüge, das sich in Abhängig-

keit des sich einstellenden Konzentrationsgradienten zwischen Thermoplast und Epoxidharzsystem graduell verändert. Die Struktur und Breite der Interphasen ist von den Verarbeitungsbedingungen abhängig und wird darüber hinaus von der Faserarchitektur des Verbundwerkstoffs beeinflusst. Es wurde dargelegt, wie die Prozessführung zu stark unterschiedlichen Reaktionspfaden mit verschiedenen Phasenseparationsmechanismen führen kann und welche Strukturen daraus entstehen können. Modelle der Interphasen konnten im Kombination mit dem Schadensbild von Prüfkörpern genutzt werden, um Risspfade und Schwachstellen im Gefüge zu erklären.

Zur Herstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen galt es neben der Morphologie die mikroskopische und makroskopische Integrität der Interphasen zu untersuchen. Dadurch war es möglich, die Güte von Anbindungen zu beurteilen und Schwachstellen im Materialgefüge zu identifizieren.

Es konnte gezeigt werden, dass graduelle Thermoplast-Epoxidharz Interphasen unter verschiedenen Belastungsformen hohe Risswiderstände aufweisen. Aufgrund der zähigkeitssteigernden Eigenschaften des Thermoplasten verfügen Lamine mit Folienschichten über ein günstiges Delaminationsverhalten unter Mode I und II Belastung. Den verschiedenen Materialpaarungen konnten charakteristische Risspfade zugeordnet werden die zum Teil mit Steifigkeitssprüngen im Modulverlauf über die Interphase korrelieren. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen auch unter verschiedenen physikalischen und chemischen Umgebungseinflüssen gute Delaminationseigenschaften und Scherfestigkeiten beibehalten. Die Größe der Interphase bestimmt in hohem Maße den Versagensmechanismus im Laminat. Eine genaue Einhaltung der Prozessführung sowie Strategien zur Qualitätssicherung sind folglich von großer Bedeutung.

Über die Untersuchungen zu den materialspezifischen Eigenschaften hinaus, wurden die generierten Ergebnisse auf Anwendungsbeispiele übertragen. Es wurden Funktionsschichten zum Fügen von FVW ausgewählt, da diese Ausprägung die höchsten Anforderungen an eine Interphase widerspiegeln und sich daraus folglich die Realisierbarkeit aller weiteren Funktionen ableiten lässt. Anhand des Demonstrators eines neuartigen Designs für eine Hubschrauberseitenschale konnten die Kosten- und Gewichtseinsparungspotenziale sowie die prozesstechnischen Vorteile dieser Technologie erfolgreich dargelegt werden.

Insgesamt wurden die wesentlichen Aspekte von Interphasen, wie die Entstehung, die Materialstruktur und das Schädigungsverhalten, vor dem Hintergrund realer Prozesszyklen dargestellt. Die Erkenntnisse bilden die Grundlage für eine industrielle Qualifikation und damit dafür das Potenzial von Funktionsoberflächen zu erschließen.

## 9 Ausblick

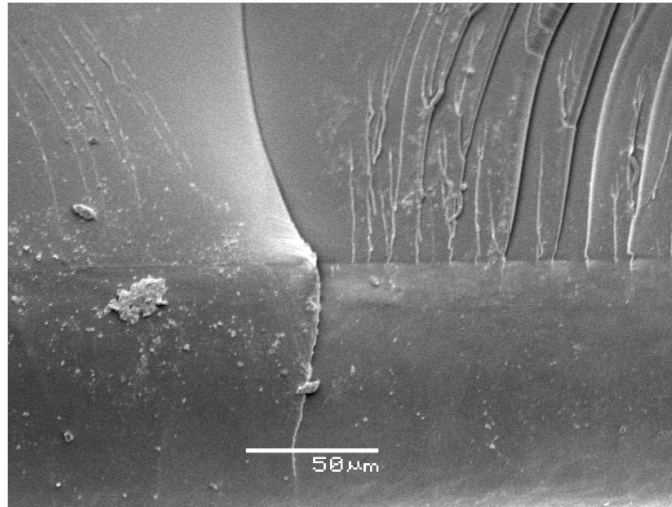
Diese Arbeit liefert grundlegende Informationen zur Interphasenentstehung, Analyse der Materialstruktur und Untersuchung der mechanischen Integrität von Interphasen zwischen Thermoplastfolien und duroplastischen Faserverbundwerkstoffen. Optimierungspotenziale für die mechanischen Eigenschaften von derartiger Interphasen sind zunächst in der Thermoplast-Epoxidharzanhaftung und der Entwicklung geeigneter Faserschichten zu sehen. Die Qualität der Verbindung zwischen Thermoplast und Epoxidharz sowie zwischen den Polymeren und den Verstärkungsfasern beeinflusst maßgeblich die Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften im Verbundsystem. Sie wird von der Struktur und den Eigenschaften der Phasengrenzschicht und von den adhäsiven bzw. kohäsiven Bindungskräften an der Phasengrenzfläche bestimmt und lässt sich durch Modifizierungen verbessern [18]. Eine Steigerung der Verbindungsfestigkeit und eine Erweiterung der Materialpalette wird durch modifizierte Thermoplaste bspw. mit reaktiven Endgruppen, Block-Copolymeren oder durch Strahlenvernetzung erwartet.

Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften sind vor allem das dynamische Verhalten und die Langzeiteigenschaften, wie bspw. Kriecheffekte des Thermoplastanteils der Interphase, zu beleuchten. Des Weiteren wurde bei der Probenpräparation durch Ätzen mit DCM eine verstärkte Löslichkeit von PEI im Interphasenbereich nahe des Reinthermoplasten festgestellt. Dieser Sachverhalt wurde auf Harz- oder Härtermonomere zurückgeführt, die zwischen die Polymerketten des Thermoplasten diffundiert sind, aber keinen Reaktionspartner mehr gefunden haben. Diese schwach vernetzten oder erweichten Bereiche könnten in längeren Zeiträumen die Interphaseneigenschaften negativ beeinflussen.

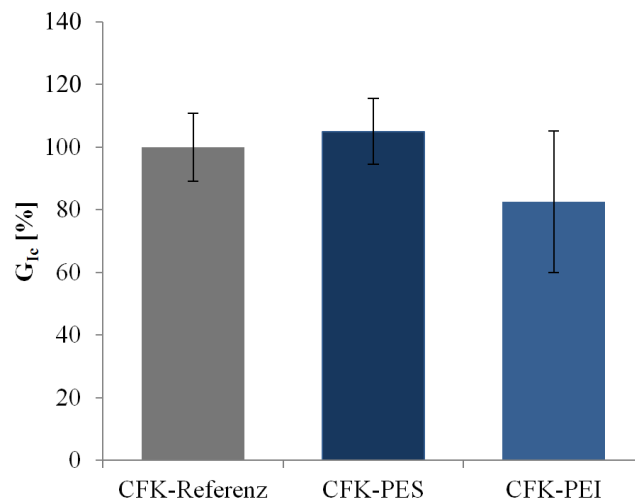
Um die Potenziale der Technologie auszuschöpfen, gilt es die Anbindungsschichten aus dieser Arbeit mit weiteren Funktionsmaterialien zu kombinieren. Diese können Polymermischungen, aber auch Metalle sein. Insbesondere wiederlösbare Verbindungen ermöglichen neue Wege bei der Reparatur oder dem Recycling von Komponenten.

Letztendlich ist die Übertragung der Ergebnisse auf weitere Anwendungsfelder wie z.B. dem Automobilbau erstrebenswert. Dort ist die Herstellung von Bauteilen vor allem durch Zykluszeiten getrieben, weshalb sehr schnell reagierende Harzsysteme vorherrschend sind. Es konnte gezeigt werden, dass sich hier keine oder nur eine sehr begrenzte Interphase ausbildet (siehe Abb. 9-1). Die Anhaftung, bestimmt durch  $G_{Ic}$ -Tests, ist aber vergleichbar mit Prüfkörpern ohne Folie (siehe Abb. 9-2). Nachdem das Prozessfenster aufgrund der sehr begrenzten Lösungszeit sehr klein

ist, könnten hier Polymertypen mit niedrigem Molekulargewicht oder mit reaktiven Endgruppen verwendet werden.



**Abbildung 9-1** REM Aufnahme der Verbindung zwischen PEI und dem Epoxidharzsystem EP06000/EK6130 von Momentive Performance Materials Inc.



**Abbildung 9-2** Gegenüberstellung der interlaminaren Energiefreisetzungsrate im Mode I von Laminaten aus CFK (XB3585/XB3458, Huntsman Corporation) mit PES und PEI Folien.



# Literaturverzeichnis

- [1] G. R. Strobl, *The physics of polymers: Concepts for understanding their structures and behavior*, 3rd ed. Berlin and New York: Springer, 2007.
- [2] R. Kaps, “Kombinierte Prepreg- und Infusionstechnologie für integrale Faserverbundstrukturen,” Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig.
- [3] K. Ueberreiter, “The solution process,” in *Diffusion in polymers*, J. Crank and G. S. Park, Eds. London: Academic Press, 1968, pp. 220–257.
- [4] G. W. Ehrenstein, *Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften*, 2nd ed. München [u.a.]: Hanser, 2006.
- [5] B. Ellis, Ed., *Chemistry and technology of epoxy resins*, 1st ed. London: Blackie, 1993.
- [6] R. J. J. Williams, B. A. Rozenberg, and J.-P. Pascault, “Reaction-induced phase separation in modified thermosetting polymers,” in *Polymer Analysis Polymer Physics*, ser. Advances in Polymer Science, A. Abe, H. Benoit, H.-J. Cantow, P. Corradini, K. Dušek, S. Edwards, H. Fujita, G. Glöcker, H. Höcker, H.-H. Hörhold, H.-H. Kausch, J. P. Kennedy, J. L. Koenig, A. Ledwith, J. E. McGrath, L. Monnerie, S. Okamura, C. G. Overberger, H. Ringsdorf, T. Saegusa, J. C. Salamone, J. L. Schrag, and G. Wegner, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1997, vol. 128, pp. 95–156.
- [7] J. W. Park and S. C. Kim, “Phase separation and morphology development during curing of toughened thermosets,” in *Processing of composites*, ser. Progress in polymer processing, R. S. Davé and A. C. Loos, Eds. Munich and Cincinnati: Hanser Publishers and Hanser/Gardner Publications, 2000.
- [8] R. A. Pearson and A. F. Yee, “Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies: 1. modification using poly(phenylene oxide),” *Polymer*, vol. 34, no. 17, pp. 3658–3670, 1993.
- [9] G. H. Michler and Baltá Calleja, Francisco J., *Nano- and micromechanics of polymers: Structure modification and improvement of properties*. München u.a.: Hanser, 2012.
- [10] da Silva, Lucas F.M., D. A. Dillard, B. Blackman, and R. D. Adams, *Testing Adhesive Joints: Best Practices*. Weinheim: Wiley, 2013. [Online]. Available: <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1120312>
- [11] T. Villegas and H. Bersee, “Ultrasonic welding of advanced thermoplastic composites: An investigation on energy-directing surfaces,” *Advances in Po-*

- lymer Technology*, no. 29 (2), pp. 112–121, 2010.
- [12] C. Ageorges and L. Ye, “Resistance welding of thermosetting composite/thermoplastic composite joints,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, no. 32 (11), pp. 1603–1612, 2001.
- [13] F. Weiland and U. Beier, “Integrated helicopter side shells in infusion technology,” *ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials, Munich, Germany, 26-30th June 2016*, 2016.
- [14] V. Buck and H. Ehrich, “Charakterrollen: Werkstoffeigenschaften durch Materialstruktur,” *Essener Unikate*, no. 13, pp. 42–65, 2000.
- [15] M. Neitzel, P. Mitschang, and U. Breuer, *Handbuch Verbundwerkstoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung*, 1st ed. s.l.: Carl Hanser Fachbuchverlag, 2014. [Online]. Available: [http://ebooks.ciando.com/book/index.cfm/bok\\_id/1551122](http://ebooks.ciando.com/book/index.cfm/bok_id/1551122)
- [16] C. Weimer, N. Bätge, P. Parlevliet, H. Luinge, and G. Wachinger, “Manufacturing process for composite material part comprising a functional finishing layer,” Patent EP2 345 528B1, 2011.
- [17] A. J. Kinloch, M. L. Yuen, and S. D. Jenkins, “Thermoplastic-toughened epoxy polymers,” *Journal of Materials Science*, no. 29, pp. 3781–3790, 1994.
- [18] H. Walter, “Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen von modifizierten Epoxidharzsystemen mittels bruchmechanischer Prüfmethode an Miniaturprüfkörpern,” Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003.
- [19] C. B. Bucknall and I. K. Partridge, “Phase separation in epoxy resins containing polyethersulphone,” *Polymer*, no. 24, pp. 639–644, 1983.
- [20] J. L. Hedrick, I. Yilgor, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, “Chemical modification of matrix resin networks with engineering thermoplastics: 1. phenolic hydroxyl terminated poly(aryl ether sulfone)-epoxy systems,” *Polymer Bulletin*, no. 13, pp. 201–208, 1985.
- [21] C. B. Bucknall and I. K. Partridge, “Phase separation in crosslinked resins containing polymeric modifiers,” *Polymer Engineering and Science*, no. 26, pp. 54–62, 1986.
- [22] S. C. Kim and H. R. Brown, “Impact-modified epoxy resin with glassy second component,” *Journal of Materials Science*, no. 22, pp. 2589–2594, 1987.
- [23] R. S. Raghava, “Development and characterization of thermosetting - thermoplastic polymer blends for applications in damage-tolerant composites,” *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, no. 26, pp. 65–81,

- 1988.
- [24] Schütt. M., “Thermoplastische Zwischenlagen zur Verbesserung der Brandbeständigkeit von carbonfaserverstärkten Epoxidharzsystemen,” Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Cottbus, 2015.
- [25] G. Qipeng, “Phase behaviour in epoxy resin containing phenolphthalein poly(ether ether sulphone),” *Polymer*, vol. 34, no. 1, pp. 70–76, 1993.
- [26] T. Iijima, T. Tochimoto, and M. Tomoi, “Modification of epoxy resins with poly(aryl ether ketone)s,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 43, no. 9, pp. 1685–1692, 1991.
- [27] G. S. Bennett, R. J. Farris, and S. A. Thompson, “Amine-terminated poly(aryl ether ketone)-epoxy/amine resin systems as tough high performance materials,” *Polymer*, vol. 32, no. 9, pp. 1633–1641, 1991.
- [28] J. L. Hedrick, I. Yilgor, M. Jurek, J. C. Hedrick, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, “Chemical modification of matrix resin networks with engineering thermoplastics: 1. synthesis, morphology, physical behaviour and toughening mechanisms of poly(arylene ether sulphone) modified epoxy networks,” *Polymer*, no. 32 (11), pp. 2021–2032, 1991.
- [29] S. J. Pak, G. D. Lyle, R. Mercier, and J. E. McGrath, “Synthesis and characterization of novel toughened thermosets derived from pendent amines on the backbone of poly(arylene ether sulphone)s,” *Polymer*, vol. 34, no. 4, pp. 885–895, 1993.
- [30] G. Di Pasquale, O. Motta, and A. Recca, “New high-performance thermoplastic toughened epoxy thermosets,” *Polymer*, no. 38 (17), pp. 4345–4348, 1997.
- [31] M. E. Nichols and R. E. Robertson, “crystallization and thermoreversible gelation of poly(butylene terephthalate)-epoxy mixtures,” *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, no. 32, pp. 1607–1616, 1994.
- [32] J. Kim and R. E. Robertson, “Preparation of poly(butylene terephthalate)-toughened epoxies,” in *Toughened plastics*, ser. Advances in Chemistry, C. K. Riew and A. J. Kinloch, Eds. Washington, DC: American Chemical Society, 1993, vol. 233, pp. 427–449.
- [33] P. A. Oyanguren, P. M. Frontini, Williams, R. J. J., E. Girard-Reydet, and J.-P. Pascault, “Reaction-induced phase separation in poly(butylene terephthalate)-epoxy systems: 1. conversion-temperature transformation diagrams,” *Polymer*, no. 37 (14), pp. 3079–3085, 1996.

- [34] T. Ohsako, K. Nagura, and I. Nozue, "Morphologies and tensile properties of elastomer-modified epoxy and polycarbonate blended systems," *Polymer*, vol. 34, no. 24, pp. 5080–5084, 1993.
- [35] C. C. Su and E. M. Woo, "Chemical interactions in blends of bisphenol A polycarbonate with tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane epoxy," *Macromolecules*, vol. 28, no. 20, pp. 6779–6786, 1995.
- [36] A. Noshay and L. M. Robeson, "Epoxy/modifier block copolymers," *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 12, no. 3, pp. 689–705, 1974.
- [37] J. N. Clark, J. H. Daly, and A. Garton, "Hydrogen bonding in epoxy resin/poly(e-caprolactone) blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 29, no. 11, pp. 3381–3390, 1984.
- [38] B. Francis, G. V. Poel, F. Posada, G. Groeninckx, V. Lakshmana Rao, R. Ramaswamy, and S. Thomas, "Cure kinetics and morphology of blends of epoxy resin with poly (ether ether ketone) containing pendant tertiary butyl groups," *Polymer*, vol. 44, no. 13, pp. 3687–3699, 2003.
- [39] C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, "Toughening tetrafunctional epoxy resins using polyetherimide," *Polymer*, no. 30, pp. 213–217, 1989.
- [40] D. J. Hourston, J. M. Lane, and N. A. MacBeath, "Toughening of epoxy resins with thermoplastics. II. tetrafunctional epoxy resin-polyetherimide blends," *Polymer International*, no. 26, pp. 17–21, 1991.
- [41] J. B. Cho, J. W. Hwang, K. Cho, J. H. An, and C. E. Park, "Effects of morphology on toughening of tetrafunctional epoxy resins with poly(ether imide)," *Polymer*, no. 34 (23), pp. 4832–4836, 1993.
- [42] V. Di Liello, E. Martuscelli, P. Musto, G. Ragosta, and G. Scarinzi, "Toughening of highly crosslinked thermosetting resins by blending with thermoplastic polyether imide," *Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 213, no. 1, pp. 93–111, 1993.
- [43] C. C. Su and Woo. E. M., "Cure kinetics and morphology of amine-cured tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane epoxy blends with poly(ether imide)," *Polymer*, no. 36 (15), pp. 2883–2894, 1995.
- [44] Y. F. Yu, J. Cui, W. J. Chen, and S. J. Li, "Studies on the phase separation of polyetherimide modified tetrafunctional epoxy resin. II. effects of the molecular weight," *Journal of Macromolecular Science, Part A - Pure and Applied Chemistry*, no. 35 (1), pp. 121–135, 1998.

- [45] L.-J. Vandi, M. Hou, M. Veidt, R. Truss, M. Heitzmann, and R. Paton, "Interface diffusion and morphology of aerospace grade epoxy co-cured with thermoplastic polymers," *28th International Congress of the Aeronautical Sciences ICAS2012*, 2012.
- [46] D. J. Hourston and J. M. Lane, "The toughening of epoxy resins with thermoplastics: 1. trifunctional epoxy resin-polyetherimide blends," *Polymer*, no. 33 (7), pp. 1379–1383, 1992.
- [47] C. C. Riccardi, J. Borrajo, Williams, R. J. J., E. Girard-Reydet, H. Sautereau, and J.-P. Pascault, "Thermodynamic analysis of the phase separation in polyetherimide-modified epoxies," *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, no. 34, pp. 349–356, 1996.
- [48] E. Girard-Reydet, V. Vicard, J.-P. Pascault, and H. Sautereau, "Polyetherimide-modified epoxy networks: Influence of cure conditions on morphology and mechanical properties," *Journal of Applied Polymer Science*, no. 65, pp. 2433–2445, 1997.
- [49] A. Bonnet, J.-P. Pascault, H. Sautereau, M. Taha, and Y. Camberlin, "Epoxy-diamine thermoset/thermoplastic blends. 1. rates of reactions before and after phase separation," *Macromolecules*, no. 32, pp. 8517–8523, 1999.
- [50] E. Girard-Reydet, "Epoxy-aromatic diamine kinetics. 2. influence on epoxy-amine network formation," *Macromolecules*, no. 28, pp. 7608–7611, 1995.
- [51] E. Girard-Reydet, H. Sautereau, J.-P. Pascault, P. Keates, P. Navard, G. Thollet, and G. Vigier, "Reaction-induced phase separation mechanisms in modified thermosets," *Polymer*, no. 39 (11), pp. 2269–2280, 1998.
- [52] M. I. Giannotti, M. L. Foresti, I. Mondragon, M. J. Galante, and P. A. Oyan-guren, "Reaction-induced phase separation in epoxy/polysulfone/poly(ether imide) systems. I. phase diagrams," *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, no. 42, pp. 3953–3963, 2004.
- [53] B. Lestriez, J.-P. Chapel, and J.-F. Gérard, "Gradient interphase between reactive epoxy and glassy thermoplastic from dissolution process, reaction kinetics, and phase separation thermodynamics," *Macromolecules*, vol. 34, no. 5, pp. 1204–1213, 2001.
- [54] L. Bonnaud, A. Bonnet, J.-P. Pascault, H. Sautereau, and C. C. Riccardi, "Different parameters controlling the initial solubility of two thermoplastics in epoxy reactive solvents," *Journal of Applied Polymer Science*, no. 83, pp. 1385–1396, 2002.

- [55] S. K. Siddhamalli, "Phase-separation behavior in poly(ether imide)-modified epoxy blends," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, no. 39 (4), pp. 699–710, 2000.
- [56] R. J. Varley, "Reaction kinetics and phase transformations during cure of a thermoplastic-modified epoxy thermoset," *Macromolecular Materials and Engineering*, no. 292, pp. 46–61, 2007.
- [57] M. T. Heitzmann, M. Hou, M. Veidt, L.-J. Vandi, and R. Paton, "Morphology of an interface between polyetherimide and epoxy prepreg," *Advanced Materials Research*, no. 393-395, pp. 184–188, 2012.
- [58] L. Barral, J. Cano, López J., I. López-Bueno, P. Nogueira, M. J. Abad, and C. Ramirez, "Blends of an epoxy/cycloaliphatic amine resin with poly(ether imide)," *Polymer*, no. 41, pp. 2657–2666, 2000.
- [59] C. B. Bucknall and I. K. Partridge, "Addition of polyethersulphone to epoxy resins," *The British Polymer Journal*, no. 15, pp. 71–75, 1983.
- [60] —, "Effects of morphology in the epoxy/PES matrix on the fatigue behaviour of uniaxial CFRP," *Composites*, vol. 15, no. 2, pp. 129–133, 1984.
- [61] R. S. Raghava, "Role of matrix-particle interface adhesion on fracture toughness of dual phase epoxy-polyethersulfone blend," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 25, no. 5, pp. 1017–1031, 1987.
- [62] B. S. Kim, T. Chiba, and T. Inoue, "A new time-temperature-transformation cure diagram for thermoset/thermoplastic blend: Tetrafunctional epoxy/poly(ether sulfone)," *Polymer*, vol. 34, no. 13, pp. 2809–2815, 1993.
- [63] K. Yamanaka and T. Inoue, "Structure development in epoxy resin modified with poly(ether sulphone)," *Polymer*, vol. 30, no. 4, pp. 662–667, 1989.
- [64] A. J. MacKinnon, S. D. Jenkins, P. T. McGrail, and R. A. Pethrick, "A dielectric, mechanical, rheological and electron microscopy study of cure and properties of a thermoplastic-modified epoxy resin," *Macromolecules*, vol. 25, no. 13, pp. 3492–3499, 1992.
- [65] —, "Dielectric, mechanical and rheological studies of phase separation and cure of a thermoplastic-modified epoxy resin: incorporation of reactively terminated polysulfones," *Polymer*, no. 34 (15), pp. 3252–3263, 1993.
- [66] E. van Overbeke, J. Devaux, R. Legras, J. T. Carter, P. T. McGrail, and V. Carlier, "Phase separation in epoxy-copolyethersulphone blends: morphologies and local characterisation by micro-raman spectroscopy," *Polymer*, no. 44, pp. 4899–4908, 2003.

- [67] D. Dumont, D. Seveno, J. de Coninck, C. Bailly, J. Devaux, and D. Daoust, "Interdiffusion of thermoplastics and epoxy resin precursors: investigations using experimental and molecular dynamics methods," *Polymer International*, no. 61, pp. 1263–1271, 2012.
- [68] Van Velthem, P., W. Ballout, D. Daoust, M. Sclavons, F. Cordenier, E. Henry, D. Dumont, V. Destoop, T. Pardoën, and C. Bailly, "Inuence of thermoplastic diffusion on morphology gradient and on delamination toughness of rtm-manufactured composites," *Composites Part A*, no. 72, pp. 175–183, 2015.
- [69] G. Qipeng, P. Xinsheng, and W. Zhiji, "The miscibility and morphology of epoxy resin/poly(ethylene oxide) blends," *Polymer*, no. 32 (1), pp. 53–57, 1991.
- [70] J. Gonzalez-Benito and I. Esteban, "Morphologic and kinetic study of an epoxy-poly(ethyleneoxide) system. the fluorescence to predict miscibility," *Colloid and Polymer Science*, vol. 283, no. 5, pp. 559–569, 2005.
- [71] N. Biolley, T. Pascal, and B. Sillion, "Polyimide-modified epoxy system: Time-temperature-transformation diagrams, mechanical and thermal properties," *Polymer*, vol. 35, no. 3, pp. 558–564, 1994.
- [72] C. M. Gomez and C. B. Bucknall, "Blends of poly(methyl methacrylate) with epoxy resin and an aliphatic amine hardener," *Polymer*, no. 34 (10), pp. 2111–2117, 1993.
- [73] S. Ritzenthaler, E. Girard-Reydet, and J.-P. Pascault, "Influence of epoxy hardener on miscibility of blends of poly(methyl methacrylate) and epoxy networks," *Polymer*, no. 41, pp. 6375–6386, 2000.
- [74] P. Remiro, C. Marieta, C. Riccardi, and I. Mondragon, "Influence of curing conditions on the morphologies of a PMMA-modified epoxy matrix," *Polymer*, vol. 42, no. 25, pp. 09 909–09 914, 2001.
- [75] S. Rastegar, N. Mohammadi, and R. Bagheri, "Development of co-continuous morphology in epoxy poly(methyl methacrylate) (pmma) blends cured by mixtures of phase-separating and non-phase-separating curing agents," *Colloid and Polymer Science*, vol. 283, no. 2, pp. 145–153, 2004.
- [76] H. S.-I. Chao and J. M. Whalen, "Preparation of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) (PPE)/epoxy laminate with functionalized PPE resin," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 49, no. 9, pp. 1537–1546, 1993.
- [77] R. A. Pearson and A. F. Yee, "The preparation and morphology of ppo-epoxy blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 48, no. 6, pp. 1051–1060, 1993.

- [78] R. Venderbosch, H. Meijer, and P. Lemstra, "Processing of intractable polymers using reactive solvents: 1. poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)/epoxy resin," *Polymer*, vol. 35, no. 20, pp. 4349–4357, 1994.
- [79] R. W. Venderbosch, "Processing of intractable polymers using reactive solvents: The poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)/epoxy system," Dissertation, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1995.
- [80] A. Bonnet, B. Lestriez, J.-P. Pascault, and H. Sautereau, "Intractable high-tg thermoplastics processed with epoxy resin: Interfacial adhesion and mechanical properties of the cured blends," *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, no. 39, pp. 363–373, 2001.
- [81] R. W. Venderbosch, H. Meijer, and P. J. Lemstra, "Processing of intractable polymers using reactive solvents: 3. mechanical properties of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) processed by using various epoxy resin systems," *Polymer*, vol. 36, no. 15, pp. 2903–2913, 1995.
- [82] R. Bella, P. Cassagnau, and F. Fenouillot, "Reaction and morphology development influenced by diffusion in a thermoplastic/thermoset blend," *Macromolecular Symposia*, vol. 233, no. 1, pp. 59–65, 2006.
- [83] H. S. Min and S. C. Kim, "Fracture toughness of polysulfone/epoxy semi-ipln with morphology spectrum," *Polymer Bulletin*, vol. 42, no. 2, pp. 221–227, 1999.
- [84] N. G. Yun, Y. G. Won, and S. C. Kim, "Toughening of carbon fiber/epoxy composite by inserting polysulfone film to form morphology spectrum," *Polymer*, vol. 45, no. 20, pp. 6953–6958, 2004.
- [85] P. Huang, S. Zheng, J. Huang, Q. Guo, and W. Zhu, "Miscibility and mechanical properties of epoxy resin/polysulfone blends," *Polymer*, vol. 38, no. 22, pp. 5565–5571, 1997.
- [86] I. Martinez, M. D. Martin, A. Eceiza, P. A. Oyanguren, and I. Mondragon, "Phase separation in polysulfone-modified epoxy mixtures. relationships between curing conditions, morphology and ultimate behavior," *Polymer*, no. 41, pp. 1027–1035, 2000.
- [87] K. M. Immordino, S. H. McKnight, and Gillespie Jr., J. W., "In-situ evaluation of the diffusion of epoxy and amine in thermoplastic polymers," *Journal of Adhesion*, no. 65, pp. 115–129, 1998.
- [88] G. Rajagopalan, K. M. Immordino, Gillespie Jr., J. W., and S. H. McKnight, "Diffusion and reaction of epoxy and amine in polysulfone studied using fourier transform infrared spectroscopy: experimental results," *Polymer*, no. 41,



- pp. 2591–2602, 2000.
- [89] P. A. Oyanguren, M. J. Galante, K. Andromaque, P. M. Frontini, and R. Williams, “Development of bicontinuous morphologies in polysulfone–epoxy blends,” *Polymer*, vol. 40, no. 19, pp. 5249–5255, 1999.
- [90] H. T. Oyama, J. J. Lesko, and J. P. Wightman, “Interdiffusion at the interface between poly ( vinylpyrrolidone ) and epoxy,” *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, no. 35, pp. 331–346, 1997.
- [91] M. Munz, H. Sturm, and W. Stark, “Mechanical gradient interphase by interdiffusion and antiplasticisation effect—study of an epoxy/thermoplastic system,” *Polymer*, no. 46, pp. 9097–9112, 2005.
- [92] H. Lengsfeld, F. Wolff-Fabris, J. Krämer, J. Lacalle, and V. Altstädt, *Faser-verbundwerkstoffe - Prepregs und ihre Verarbeitung*. München: Carl Hanser Verlag, 2015.
- [93] V. Altstädt, D. Gerth, M. Stängle, and H. G. Recker, “Interlaminar crack growth in third-generation thermoset prepreg systems,” *Polymer*, no. 34, pp. 907–909, 1993.
- [94] R. W. Hillermeier, B. S. Hayes, and J. C. Seferis, “Processing of highly elastomeric toughened cyanate esters through a modified resin transfer molding technique,” *Polymer Composites*, no. 20 (1), pp. 155–165, 1999.
- [95] R. E. Evans and J. E. Masters, “A new generation of epoxy composites for primary structural applications,” *ASTM STP 937*, pp. 713–736, 1987.
- [96] A. Aksoy and L. A. Carlsson, “Interlaminar shear fracture of interleaved graphite/epoxy composites,” *Composites Science and Technology*, no. 43, pp. 55–69, 1992.
- [97] F. Ozdil and L. A. Carlsson, “Mode I interlaminar fracture of interleaved graphite/epoxy,” *Journal of Composite Materials*, no. 26 (3), 1992.
- [98] L. Li, P. Lee-Sullivan, and K. M. Liew, “The influence of thermoplastic film interleaving on the interlaminar shear strength and mode I fracture of laminated composites,” *Journal of Engineering Materials and Technology*, no. 118 (3), pp. 302–309, 1996.
- [99] T. K. Tsotsis, “Interlayer toughening of composite materials,” *Polymer Composites*, pp. 70–86, 2009.
- [100] C. Lo Faro, A. Abusafieh, W. E. Webb, and M. Doyle, “resin-soluble thermoplastic veil for composite materials,” Patent WO 2006/121 961A1, 2006.

- [101] R. W. Hillermeier and J. C. Seferis, "Interlayer toughening of resin transfer molding composites," *Composites Part A*, no. 32, pp. 721–729, 2001.
- [102] Y. S. Kim and S. C. Kim, "Toughening of carbon fiber/thermoset composite by the morphology spectrum concept," *Polymer Composites*, no. 19 (6), pp. 714–723, 1998.
- [103] M. Naffakh, M. Dumon, and J.-F. Gérard, "Study of a reactive epoxy–amine resin enabling in situ dissolution of thermoplastic films during resin transfer moulding for toughening composites," *Composites Science and Technology*, no. 66, pp. 1376–1384, 2006.
- [104] D. W. Y. Wong, L. Lin, P. T. McGrail, T. Peijs, and P. J. Hogg, "improved fracture toughness of carbon fibre/epoxy composite laminates using dissolvable thermoplastic fibres," *Composites Part A*, no. 41, pp. 759–767, 2010.
- [105] U. Beier, "High-performance fibre-reinforced composites prepared by a novel preform manufacturing routine," Dissertation, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2010.
- [106] C. Metzner and U. Beier, "Verfahren zur Herstellung von Faserverbund-Halbzeugen," Patent EP 2873 515A2, 2015.
- [107] C. Ageorges, L. Ye, and M. Hou, "Advances in fusion bonding techniques for joining thermoplastic matrix composites: a review," *Composites Part A*, no. 32, p. 839±857, 2001.
- [108] A. Yousefpour, M. Hojjati, and J.-P. Immarigeon, "Fusion bonding/welding of thermoplastic composites," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 17, no. 4, pp. 303–341, 2004.
- [109] R. C. Don, S. H. McKnight, E. D. Wetzel, and Gillespie Jr., J. W., "Application of thermoplastic resistance welding techniques to thermoset composites," *Proceedings of the 52nd Annual Technical Conference, ANTEC 94*, pp. 1295–1299, 1994.
- [110] R. C. Don, Gillespie Jr., J. W., and S. H. McKnight, "Bonding techniques for high performance thermoplastic compositions," Patent US005 643 390A, 1997.
- [111] A. R. Wedgewood and P. E. Hardy, "Induction welding of thermoset composite adherends using thermoplastic interlayers and susceptors," *Proceedings of the 28th international SAMPE technical conference, Seattle, WA, USA*, 1996.
- [112] M. Hou, "Fusion bonding of carbon fiber reinforced epoxy laminates," *Advanced Materials Research*, vol. 626, pp. 250–254, 2012.

- [113] I. F. Villegas and P. V. Rubio, “High-temperature hybrid welding of thermoplastic (cf/peek) to thermoset (cf/epoxy) composites,” *20th International Conference on Composite Materials, Copenhagen, 2015*, 2015.
- [114] R. van Moorleghem, “Welding of thermoplastic to thermoset composites through a thermoplastic interlayer,” Master Thesis, Delft University of Technology, Delft, 2016.
- [115] R. Paton, M. Hou, A. Beehag, and P. Falzon, “A breakthrough in the assembly of aircraft composite structures,” *25th International Congress of the Aeronautical Sciences, ICAS 2006*, 2006.
- [116] D. Häffelin, *Folienintegrierter RTM-Prozess (resin transfer molding) für endlosfaserverstärkte Schalenbauteile (Film-RTM)*, ser. Fortschritt-Berichte VDI : Reihe 5, Grund- und Werkstoffe, Kunststoffe. Düsseldorf: VDI-Verl., 2014, vol. 754.
- [117] B. K. Fink, S. H. McKnight, and Gillespie Jr., J. W., “Co-injection resin transfer moulding for optimization of integral armor,” *Proceedings of Army Science Conference, Norfolk, VA*, 1998.
- [118] A. Harkare, “In situ barrier layer formation for coinjection resin transfer molding,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 17, no. 5, pp. 387–409, 2004.
- [119] L. Klein, “Functionalised lightweight structures: Application of liquid composite moulding for the integration of automotive sensors in cfrp structural parts,” *Polymer Processing Society Conference, PPS2015, Graz, Austria*, 2015.
- [120] L. A. Utracki, *Polymer blends handbook*. Dordrecht and Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [121] S. Kunz-Douglass, Beaumont, P. W. R., and M. F. Ashby, “A model for the toughness of epoxy-rubber particulate composites,” *Journal of Materials Science*, vol. 15, no. 5, pp. 1109–1123, 1980.
- [122] J. Kiefer, J. G. Hilborn, and J. L. Hedrick, “Chemically induced phase separation: a new technique for the synthesis of macroporous epoxy networks,” *Polymer*, vol. 37, no. 25, pp. 5715–5725, 1996.
- [123] P. W. Atkins, A. Höpfner, and A. Schleitzer, *Physikalische Chemie*, 3rd ed. Weinheim [u.a.]: Wiley-VCH, 2001.
- [124] L. M. Robeson, *Polymer Blends: A Comprehensive Review*. München: Hanser Verlag, 2007. [Online]. Available: <http://www.hanser-elibrary.com/action/showBook?doi=10.3139/9783446436503>

- [125] P. J. Flory, "Thermodynamics of high polymer solutions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 10, no. 1, p. 51, 1942.
- [126] M. L. Huggins, *Physical chemistry of high polymers*. New York: Wiley, 1958.
- [127] K. Fuchs, "Entwicklung und Charakterisierung thermotroper Polymerblends," Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i.Br., Freiburg im Breisgau, 2001. [Online]. Available: <http://www.freidok.uni-freiburg.de/volltexte/161/pdf/KFuchs01.pdf>
- [128] K. Binder and P. Fratzl, "Spinodal decomposition," in *Phase Transformations in Materials*, G. Kostorz, Ed. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001, pp. 409–480.
- [129] A. Einstein, *Investigation on the theory of the Brownian movement*. New York: Dover Publications, 1926.
- [130] T. D. Juska and P. M. Puckett, "matrix resins and fiber/matrix adhesion," in *Composites engineering handbook*, ser. Materials engineering, P. K. Mallick, Ed. New York: Dekker, 1997, vol. 11, pp. 101–166.
- [131] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, and T. Hirth, *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, 8th ed., ser. VDI-Buch. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-16173-5>
- [132] E. A. Turi, Ed., *Thermal characterization of polymeric materials*, 2nd ed. San Diego, Calif. u.a: Acad. Press, 1997.
- [133] N. Amdouni, H. Sautereau, J.-F. Gérard, and J.-P. Pascault, "Epoxy networks based on dicyandiamide: effect of the cure cycle on viscoelastic and mechanical properties," *Polymer*, vol. 31, no. 7, pp. 1245–1253, 1990.
- [134] Kim B. S., T. Chiba, and T. Inoue, "Morphology development via reaction-induced phase separation in epoxy/poly(ether sulfone) blends: morphology control using poly(ether sulfone) with functional end-groups," *Polymer*, no. 36 (1), pp. 43–47, 1995.
- [135] Y.-S. Kim and S.-C. Kim, "Properties of polyetherimide/dicyanate semi-interpenetrating polymer network having the morphology spectrum," *Macromolecules*, vol. 32, no. 7, pp. 2334–2341, 1999.
- [136] L. Peng, J. Cui, and S. Li, "Studies on the phase separation of a polyetherimide modified epoxy resin, 4a: Kinetic effect on the phase separation mechanism of a blend at different cure rates," *Macromolecular Chemistry and Physics*, no. 201, pp. 699–704, 2000.

- [137] J. Zhang, Q. Guo, and L. Fox, "Study on thermoplastic-modified multifunctional epoxies: Influence of heating rate on cure behaviour and phase separation," *Composites Science and Technology*, no. 69, pp. 1172–1179, 2009.
- [138] A. A. Griffith, "Phenomena of rupture and flow in solids," *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, no. 221, pp. 163–198, 1920.
- [139] G. R. Irwin, "Analysis of stress and strains near the end of a crack traversing a plate," *Journal of Applied Mechanics*, no. 24, pp. 361–364, 1957.
- [140] H. A. Richard, "Grundlagen und Anwendungen der Bruchmechanik," *Technische Mechanik*, no. 2, pp. 69–80, 1990.
- [141] W. Grellmann, Ed., *Polymer testing*, 2nd ed. München u.a.: Hanser, 2013.
- [142] A. J. Kinloch, D. L. Maxwell, and R. J. Young, "The fracture of hybrid-particulate composites," *Journal of Materials Science*, no. 20, pp. 4169–4184, 1985.
- [143] J. Lee and A. F. Yee, "Inorganic particle toughening I: micro-mechanical deformations in the fracture of glass bead filled epoxies," *Polymer*, no. 42, pp. 577–588, 2001.
- [144] E. R. Mafi and M. Ebrahimi, "Role of core-shell rubber particle cavitation resistance on toughenability of epoxy resins," *Polymer Engineering and Science*, no. 480 (7), pp. 1376–1380, 2008.
- [145] B. J. Cardwell and A. F. Yee, "Toughening of epoxies through thermoplastic crack bridging," *Journal of Materials Science*, no. 33, pp. 5473–5484, 1998.
- [146] F. F. Lange, "The interaction of a crack front with a second-phase dispersion," *Philosophical Magazine*, no. 22, 179, pp. 983–992, 1970.
- [147] L. S. Sigl, P. A. Mataga, B. J. Dalgleish, R. M. McMeeking, and A. G. Evans, "On the toughness of brittle materials reinforced with a ductile phase," *Acta Metallurgica*, no. 36, 4, pp. 945–953, 1988.
- [148] M. Rühle and A. G. Evans, "High toughness ceramics and ceramic composites," *Progress in Materials Science*, pp. 85–167, 1989.
- [149] G. H. Michler, *Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*. München, Wien: Carl Hanser Verlag, 1992.
- [150] R. Schirrer, C. Fond, and A. Lobbrecht, "Volume change and light scattering during mechanical damage in polymethylmethacrylate toughened with core-shell rubber particles," *Journal of Materials Science*, no. 31, pp. 6409–6422, 1996.

- [151] Steenbrink, A. C., Van der Giessen, E., and P. D. Wu, "Void growth in glassy polymers," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, no. 45 (3), pp. 405–437, 1997.
- [152] C. Fond, "Cavitation criterion for rubber materials: A review of void-growth models," *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, no. 39, pp. 2081–2096, 2001.
- [153] Hexcel Composites, "Material safety data sheet (MSDS), HexPly M18-1."
- [154] —, "Material safety data sheet (MSDS), Hexflow RTM6."
- [155] G. Habenicht, *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, 5th ed., ser. VDI-Buch. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [156] A. Hodzic, Z. Stachurski, and J. Kim, "Nano-indentation of polymer–glass interfaces part i. experimental and mechanical analysis," *Polymer*, vol. 41, no. 18, pp. 6895–6905, 2000.
- [157] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of Materials Research*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 1992.
- [158] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., "Luft- und Raumfahrt – Nichtmetallische Werkstoffe – Strukturelle Klebstoffsysteme – Prüfverfahren – Teil 1: Bestimmung der Bindefestigkeit von einschnittig überlappten Klebungen im Zugversuch," 2005.
- [159] —, "Luft- und Raumfahrt - Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe - Prüfverfahren - Bestimmung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates - Mode I - GIC," 1996.
- [160] —, "Luft- und Raumfahrt - Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe - Prüfverfahren - Bestimmung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates - Mode II - GIIC," 1996.
- [161] D. Dykeman, "Minimizing uncertainty in cure modeling for composites manufacturing," Dissertation, University of British Columbia, Vancouver, 2008.
- [162] A. Yousefi, P. G. Lafleur, and R. Gauvin, "Kinetic studies of thermoset cure reactions: A review," *Polymer Composites*, vol. 18, no. 2, pp. 157–168, 1997.
- [163] S. Sourour and M. R. Kamal, "Differential scanning calorimetry of epoxy cure: Isothermal cure kinetics," *Thermochimica Acta*, no. 14, pp. 41–59, 1976.
- [164] M. P. Hartmann, M. Strebinger, and R. M. Hinterhölzl, Eds., *An Approach Towards a Basic Materials Characterization for the Simulation of Process*

*Induced Deformations*, 2013.

- [165] C. Garschke, P. P. Parlevliet, and Weimer, C.: Fox, B. L., "Cure kinetics and viscosity modelling of a high-performance epoxy resin film," *Polymer Testing*, no. 32, pp. 150–157, 2013.
- [166] C.-S. Chern and G. W. Poehlein, "A kinetic model for curing reactions of epoxides with amines," *Polymer Engineering and Science*, no. 27, pp. 788–795, 1987.
- [167] R. J. Varley, J. H. Hodgkin, D. G. Hawthorne, G. P. Simon, and D. McCulloch, "Toughening of a trifunctional epoxy system part III. kinetic and morphological study of the thermoplastic modified cure process," *Polymer*, vol. 41, no. 9, pp. 3425–3436, 2000.
- [168] M. Wang, Y. Yu, X. Wu, and S. Li, "Polymerization induced phase separation in poly(ether imide)-modified epoxy resin cured with imidazole," *Polymer*, vol. 45, no. 4, pp. 1253–1259, 2004.
- [169] L. Bonnaud, J. Pascault, and H. Sautereau, "Kinetic of a thermoplastic-modified epoxy-aromatic diamine formulation: Modeling and influence of a trifunctional epoxy prepolymer," *European Polymer Journal*, vol. 36, no. 7, pp. 1313–1321, 2000.
- [170] M. Naffakh, M. Dumon, J. Dupuy, and J.-F. Gérard, "Cure kinetics of an epoxy/liquid aromatic diamine modified with poly(ether imide)," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 96, no. 3, pp. 660–672, 2005.
- [171] I. A. Zucchi, M. J. Galante, and R. Williams, "Comparison of morphologies and mechanical properties of crosslinked epoxies modified by polystyrene and poly(methyl methacrylate) or by the corresponding block copolymer polystyrene-b-poly(methyl methacrylate)," *Polymer*, vol. 46, no. 8, pp. 2603–2609, 2005.
- [172] H. Briehl, *Chemie der Werkstoffe*, 3rd ed., ser. Lehrbuch. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2014.
- [173] P. Bruckbauer, U. Beier, and K. Drechsler, "Polyetherimid-Epoxidharz Interphasen zur Anbindung von Funktionsschichten auf Faserverbundwerkstoffe," *Zeitschrift Kunststofftechnik*, vol. 14, no. 1, pp. 35–56, 2018.
- [174] G. Rajagopalan, C. Narayanan, Gillespie Jr., J. W., and S. H. McKnight, "Diffusion and reaction of epoxy and amine in polysulfone-transport modeling and experimental validation," *Polymer*, no. 41, pp. 8543–8556, 2000.
- [175] N. Slesinger, T. Shimizu, Arafath, A. R. A., and A. Poursartip, Eds., *Heat transfer coefficient distribution inside an autoclave*, 2009.

- [176] Y. Yu, M. Wang, W. Gan, Q. Tao, and S. Li, "Polymerization-induced viscoelastic phase separation in polyethersulfone-modified epoxy systems," *Journal of Physical Chemistry B*, no. 108, pp. 6208–6215, 2004.
- [177] J. Moosburger-Will, J. Jäger, S. Horn, and C. Wellhausen, "Investigation of phase morphology of polyetherimide-toughened epoxy resin by scanning probe microscopy," *Polymer Testing*, no. 31, pp. 1008–1018, 2012.
- [178] G. Rajagopalan, "Diffusion of reacting thermosets into thermoplastics," Dissertation, University of Delaware, 1998.
- [179] A. C. Roulin-Moloney, *Fractography and failure mechanisms of polymers and composites*. London and New York: Elsevier Applied Science, 1989.
- [180] G. E. Morris, "Determining fracture directions and fracture origins on failed graphite/epoxy surfaces," in *Nondestructive evaluation and flaw criticality for composite materials*, ser. ASTM special technical publication, R. Pipes, Ed. Philadelphia, Pa.: ASTM, 1979, vol. 696, pp. 274–297.
- [181] C. Wellhausen, "Ein Beitrag zur Charakterisierung der kombinierten Prepreg- und Infusionsbauweise," Dissertation, Technische Universität München, München, 2012.
- [182] N. Sela, O. Ishai, and L. Banks-Sills, "The effect of adhesive thickness on interlaminar fracture toughness of interleaved CFRP specimens," *Composites*, no. 20 (3), pp. 257–264, 1989.
- [183] S. Singh and I. K. Partridge, "Mixed-mode fracture in an interleaved carbon-fibre/epoxy composite," *Composites Science and Technology*, no. 55, pp. 319–327, 1995.
- [184] S. N. Chatterjee, "Analysis of test specimen for interlaminar mode II fracture toughness, part 2. effect of adhesive layers and material nonlinearities," *Journal of Composite Materials*, no. 25, pp. 494–511, 1991.
- [185] Hwang S.-F. and B.-C. Shen, "Opening-mode interlaminar fracture toughness of interply hybrid composite materials," *Composites Science and Technology*, no. 59, pp. 1861–1869, 1999.
- [186] M. L. Williams, "The stress around a fault or crack in dissimilar media," *Bulletin of the Seismological Society of America*, no. 49, pp. 199–204, 1959.
- [187] J. R. Rice, "A path-independent integral and the approximate analysis of strain concentrations by notches and cracks," *Journal of Applied Mechanics*, no. 35, pp. 379–386, 1968.



- 
- [188] P. Bruckbauer, F. Weiland, U. Beier, and K. Drechsler, “Thermoplastic surfaces for joining of thermoset cfrp - effect of curing cycle in interfacial bond strength,” *ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials, Munich, Germany, 26-30th June 2016*, 2016.
- [189] N. Odagiri, H. Kishi, and M. Yamashita, “Development of torayca prepreg p2302 carbon fiber reinforced plastic for aircraft primary structural materials,” *Advanced Composite Materials*, no. 5, pp. 249–252, 1996.
- [190] Van Tooren, M. J. L., “Method for bonding a thermoplastic polymer to a thermosetting polymer component,” Patent WO2012161569A1, 2012.
- [191] O. Schieler, “Auswahl einer Fügetechnologie für faserverstärkte Thermoplaste im Helikopterbau,” Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, 2015.
- [192] I. F. Villegas, “Strength development versus process data in ultrasonic welding of thermoplastic composites with flat energy directors and its application to the definition of optimum processing parameters,” *Composites Part A*, no. 65, pp. 27–37, 2014.



# A Anhang

Tabelle A-1 Prüfkörperserien für Lösungsversuche

Bezeichnung	Duroplast	Thermoplast	Temperaturzyklus
RTM6-PEI-ISO-110°C	RTM6	PEI	isotherm 110 °C
RTM6-PEI-ISO-120°C	RTM6	PEI	isotherm 120 °C
RTM6-PEI-ISO-130°C	RTM6	PEI	isotherm 130 °C
RTM6-PEI-ISO-140°C	RTM6	PEI	isotherm 140 °C
RTM6-Härter-PEI-ISO-130°C	RTM6 Härter	PEI	isotherm 130 °C
RTM6-Harz-PEI-ISO-130°C	RTM6 Harz	PEI	isotherm 130 °C
RTM6-PEI-0,5K	RTM6	PEI	Heizphase mit 0,5 K/min
RTM6-PEI-0,7K	RTM6	PEI	Heizphase mit 0,7 K/min
RTM6-PEI-1,1K	RTM6	PEI	Heizphase mit 1,1 K/min
RTM6-PEI-2K	RTM6	PEI	Heizphase mit 2 K/min
RTM6-PEI-5K	RTM6	PEI	Heizphase mit 5 K/min
RTM6-PEI-8K	RTM6	PEI	Heizphase mit 8 K/min
RTM6-PEI-20K	RTM6	PEI	Heizphase mit 20 K/min
RTM6-PEI-160	RTM6	PEI	2 K/min bis 160 °C (2h)
RTM6-PEI-180	RTM6	PEI	2 K/min bis 180 °C (2h)
RTM6-PEI-200	RTM6	PEI	2 K/min bis 200 °C (2h)
RTM6-PEI-0,02h	RTM6	PEI	Heizphase mit 8 K/min
RTM6-PEI-6h	RTM6	PEI	Heizphase mit 8 K/min
RTM6-PEI-17h	RTM6	PEI	Heizphase mit 8 K/min
RTM6-PEI-24h	RTM6	PEI	Heizphase mit 8 K/min
RTM6-Härter-PEI-2K	RTM6 Härter	PEI	Heizphase mit 2 K/min
RTM6-Harz-PEI-2K	RTM6 Härter	PEI	Heizphase mit 2 K/min
RTM6-Härter-PEI-8K	RTM6 Härter	PEI	Heizphase mit 8 K/min
RTM6-Harz-PEI-8K	RTM6 Härter	PEI	Heizphase mit 8 K/min
RTM6-PEI-Frek	RTM6	PEI mit Frekote 770NC	Heizphase mit 2 K/min
RTM6-PEI-WD40	RTM6	PEI mit WD40	Heizphase mit 2 K/min
RTM6-PES-ISO-110°C	RTM6	PES	isotherm 110 °C
RTM6-PES-ISO-120°C	RTM6	PES	isotherm 120 °C
RTM6-PES-ISO-130°C	RTM6	PES	isotherm 130 °C
RTM6-PES-ISO-140°C	RTM6	PES	isotherm 140 °C
RTM6-Härter-PES-ISO-130°C	RTM6 Härter	PES	isotherm 130 °C
RTM6-Harz-PES-ISO-130°C	RTM6 Harz	PES	isotherm 130 °C
RTM6-PES-0,02h	RTM6	PES	Heizphase mit 8 K/min
RTM6-PES-6h	RTM6	PES	Heizphase mit 8 K/min
RTM6-PES-25h	RTM6	PES	Heizphase mit 8 K/min
RTM6-Härter-PES-2K	RTM6 Härter	PES	Heizphase mit 2 K/min
RTM6-Harz-PES-2K	RTM6 Härter	PES	Heizphase mit 2 K/min
RTM6-Härter-PES-8K	RTM6 Härter	PES	Heizphase mit 8 K/min
RTM6-Harz-PES-8K	RTM6 Härter	PES	Heizphase mit 8 K/min
M18/1-PEI-180	M18/1	PEI	2 K/min bis 180 °C (2h)
M18/1-PEI-0,02h	M18/1	PEI	Heizphase mit 8 K/min
M18/1-PEI-6h	M18/1	PEI	Heizphase mit 8 K/min
M18/1-PEI-22h	M18/1	PEI	Heizphase mit 8 K/min
M18/1-PES-180	M18/1	PES	2 K/min bis 180 °C (2h)
M18/1-PES-0,02h	M18/1	PES	Heizphase mit 8 K/min
M18/1-PES-6,5h	M18/1	PES	Heizphase mit 8 K/min
M18/1-PES-24h	M18/1	PES	Heizphase mit 8 K/min
RTM6-PES-Frek	RTM6	PES mit Frekote 770NC	Heizphase mit 2 K/min
RTM6-PES-WD40	RTM6	PES mit WD40	Heizphase mit 2 K/min

**Tabelle A-2** Prüfkörperserien für Nanoindentationsmessungen

Bezeichnung	Duroplast	Thermoplast	Härtezyklus
N-RTM6-CF-PEI	RTM6	PEI	100 °C (0,5 h), 180 °C (2 h)
N-RTM6-CF-PES	RTM6	PES	100 °C (0,5 h), 180 °C (2 h)

**Tabelle A-3** Prüfkörperserien für einschneidige Zugscherprüfungen

Bezeichnung	Fasern	Harzsystem	Lagenaufbau	Prüfbedingung	Konditionierung
S-M18/1-CF	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	—
S-M18/1-CF-PEI	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	—
S-M18/1-CF-PEI-CF	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel, PEI	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	—
S-M18/1-CF-PES	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	—
S-M18/1-CF-PEI-SW	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	Special Swipe
S-M18/1-CF-PEI-IP	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	Isopropanol
S-M18/1-CF-PEI-KER	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	Kerosin JP8
S-M18/1-CF-PEI-HOE	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	Hydrauliköl H537
S-M18/1-CF-PEI-h/w	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	85 °C	70 °C, 85% RH
S-M18/1-CF-PES-SW	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	Special Swipe
S-M18/1-CF-PES-IP	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	Isopropanol
S-M18/1-CF-PES-KER	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	Kerosin JP8
S-M18/1-CF-PES-HOE	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	Hydrauliköl H537
S-M18/1-CF-PES-h/w	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	85 °C	70 °C, 85% RH
S-RTM6-CF	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[0°, 90°] <sub>4s</sub>	RT	—
S-RTM6-CF-PEI	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[0°, 90°] <sub>4s</sub>	RT	—
S-RTM6-PEI-0,5K	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[0°, 90°] <sub>4s</sub>	RT	—
S-RTM6-PEI-1,1K	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[0°, 90°] <sub>4s</sub>	RT	—
S-RTM6-PEI-2,6K	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[0°, 90°] <sub>4s</sub>	RT	—
S-RTM6-CF-PES	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[0°, 90°] <sub>4s</sub>	RT	—
S-RTM6-PES-0,5K	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[0°, 90°] <sub>4s</sub>	RT	—
S-RTM6-PES-2,6K	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[0°, 90°] <sub>4s</sub>	RT	—
S-RTM6-CF-PEI-IP	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	Isopropanol
S-RTM6-CF-PEI-KER	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	Kerosin JP8
S-RTM6-CF-PEI-HOE	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	Hydrauliköl H537
S-RTM6-CF-PEI-h/w	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	85 °C	70 °C, 85% RH
S-RTM6-CF-PES-IP	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	Isopropanol
S-RTM6-CF-PES-KER	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	Kerosin JP8
S-RTM6-CF-PES-HOE	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	RT	Hydrauliköl H537
S-RTM6-CF-PES-h/w	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	[0°, 90°] <sub>3s</sub>	85 °C	70 °C, 85% RH

**Tabelle A-4** Prüfkörperserien für Tests der interlaminaeren Energiefreisetzungsrate im Mode I

Bezeichnung	Fasern	Harzsystem	Lagenaufbau	Prüfbedingung	Konditionierung
M18/1-CF-UD	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	0°	RT	—
M18/1-CF-PEI	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	0°	RT	—
M18/1-CF-PES	AS4C, 3K	M18/1, Hexcel	0°	RT	—
RTM6-CF-NCF	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	—
RTM6-CF-PEI	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	—
RTM6-PEI-0,5K	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	—
RTM6-PEI-0,8K	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	—
RTM6-PEI-2,6K	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	—
RTM6-CF-PES	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	—
RTM6-PES-0,5K	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	—
RTM6-PES-0,8K	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	—
RTM6-PES-2,6K	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	—
RTM6-CF-PEI-SW	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	Special Swipe
RTM6-CF-PEI-IP	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	Isopropanol
RTM6-CF-PEI-KER	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	Kerosin JP8
RTM6-CF-PEI-HOE	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	Hydrauliköl H537
RTM6-CF-PEI-h/w	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	85 °C	70 °C, 85% RH
RTM6-CF-PEI-Frek	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	Frekote 770 NC
RTM6-CF-PEI-WD40	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	WD40
RTM6-CF-PES-SW	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	Special Swipe
RTM6-CF-PES-IP	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	Isopropanol
RTM6-CF-PES-KER	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	Kerosin JP8
RTM6-CF-PES-HOE	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	RT	Hydrauliköl H537
RTM6-CF-PES-h/w	HTS40, 12k	RTM6, Hexcel	[90°, 0°]6 <sub>s</sub>	85 °C	70 °C, 85% RH



# Veröffentlichungen

## Zeitschriftenartikel

- [P1] P. Bruckbauer, U. Beier and K. Drechsler, "Polyetherimid-Epoxidharz Interphasen zur Anbindung von Funktionsschichten auf Faserverbundwerkstoffen", in *Zeitschrift Kunststofftechnik / Journal of Plastics Technology 14 (2018) 1*, pp. 35-56.

## Konferenzbeiträge

- [C1] Bruckbauer P., "Morphology development and mechanical properties of interfaces between epoxy resin and thermoplastic films", in *A comprehensive approach to carbon composites technology - symposium on the occasion of the 5 th anniversary of the Institute for Carbon Composites*, 2014.
- [C2] Bruckbauer P., Weiland F., Beier U., und Drechsler K., "Characterization of thermoplastic/thermoset combinations - potential application for joining", in *Proceedings of SAMPE Europe Conference, Amiens, France*.
- [C3] Bruckbauer P., Weiland F., Beier U., und Drechsler K., "Thermoplastic surfaces for joining of thermoset CFRP - effect of curing cycle on interfacial bond strength", in *Proceedings of ECCM17 - 17<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials, Munich, Germany, 26-30<sup>th</sup> June 2016*.
- [C4] Schwingenschlögl A., Verghese N., Bruckbauer P., Ehard S. und Drechsler K., "Towards thermoplastic carbon fiber reinforced plastics for the automotive industry - the need for and potentials of fusion bonding and hybridization", in *Proceedings of ECCM17 - 17<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials, Munich, Germany, 26-30<sup>th</sup> June 2016*.





# Betreute Studentische Arbeiten

Im Rahmen der Tätigkeit am Lehrstuhl für Carbon Composites wurde die Betreuung der nachfolgend aufgeführten studentischen Arbeiten unterstützt.

- [S1] M. Kleineidam, „Charakterisierung und Einflussnahme auf Fließeigenschaften von halbschalenbasierten Tränkungsprozessen“, Semesterarbeit, Lehrstuhl für Carbon Composites, TUM, 2012.
- [S2] P. Gromeier, nicht-öffentliche Masterarbeit in Kooperation mit Airbus Helicopters und der Universität Ulm, 2013.
- [S3] H. Röpling, nicht-öffentliche Diplomarbeit in Kooperation mit Airbus Helicopters, Lehrstuhl für Carbon Composites, TUM, 2013.
- [S4] C. Maier, „Konzeptentwicklung zum kontinuierlichen Diaphragmaverfahren für die Verarbeitung endlosfaserverstärkter Thermoplaste“, Bachelorarbeit, Lehrstuhl für Carbon Composites, TUM, 2014.
- [S5] S. Sagerer, nicht-öffentliche Masterarbeit in Kooperation mit Airbus Helicopters, Lehrstuhl für Carbon Composites, TUM, 2014, gesperrt bis 2017.
- [S6] M. Binder, „Studie zur Temperaturführung und deren Auswirkung auf interne Bauteilspannungen im AFP-Prozess“, Semesterarbeit, Lehrstuhl für Carbon Composites, TUM, 2014.
- [S7] X. Sun, „Literaturrecherche: Multi-Material-Design in Faser-Kunststoff-Verbunden“, Semesterarbeit, Lehrstuhl für Carbon Composites, TUM, 2014.
- [S8] M. Copony, „Untersuchung von Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen mit modifizierten Matrixsystemen“, Semesterarbeit, Lehrstuhl für Carbon Composites, TUM, 2014.
- [S9] M. Schindler, „Löslichkeitsuntersuchungen von Thermoplasten in Epoxidharzsystemen“, Forschungspraktikum, Lehrstuhl für Carbon Composites, TUM, 2015.
- [S10] Y. Zhao, „Interfacecharakterisierung von Duomer-Thermoplast Anbindungen“, Semesterarbeit, Lehrstuhl für Carbon Composites, TUM, 2015.
- [S11] Z. Ahec, nicht-öffentliche Masterarbeit in Kooperation mit Airbus Group Innovations, Lehrstuhl für Carbon Composites, TUM, 2016, gesperrt bis 2019.
- [S12] R. Wos, „Untersuchung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates von Thermoplast-Epoxid-Hybridlaminaten“, Semesterarbeit, Lehrstuhl für Carbon Composites, TUM, 2016.

Teile des Inhalts folgender Arbeiten haben in die vorliegende Dissertationsschrift Eingang gefunden: [S8], [S9], [S10], [S12]