

Einfluss innerer Oberflächen auf die strukturellen und mechanischen Eigenschaften von Polymer- Metall-Verbunden

vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

von

Herrn

M.Sc. Kambiz Damavandi

aus Teheran

Kaiserslautern, 2015

D 386

Dekan: Prof. Dr.-Ing. C. Schindler

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. H.-J. Bart

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. P. L. Geiß

2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. habil. D. Eifler

Tag der mündlichen Prüfung: 9. November 2015

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2009 bis März 2012 im Rahmen des Graduiertenkollegs 814 der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Ingenieurmaterialien auf verschiedenen Skalen: Experiment, Modellierung und Simulation“ an der Universität Kaiserslautern in der Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik im Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik unter Anleitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Paul Ludwig Geiß angefertigt.

Eine wissenschaftliche Arbeit ist nie das Werk einer einzelnen Person, deshalb ist es jetzt an der Zeit, mich bei allen Menschen zu bedanken, die mir die Erstellung meiner Dissertation ermöglicht haben. Besonders herzlich bedanke ich mich bei

Herrn Prof. Dr.-Ing. Paul Ludwig Geiß für das entgegengebrachte Vertrauen in meine Arbeit. Ich danke ihm sehr herzlich für die fachliche Betreuung meiner Tätigkeiten und die Anregungen, die erheblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Weiterhin gilt mein Dank:

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dietmar Eifler für die Übernahme des Koreferates,
Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hans-Jörg Bart für die freundliche Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission,

Frau Dr. Liubov Sorochynska und Herrn Hermann Giertzsch vom Institut für Verbundwerkstoffe (IVW) in Kaiserslautern für die REM-Aufnahmen,
meine Arbeitskollegen der AWOK, namentlich Sylvia Bachmann, Rudi Schmitt, Melanie Presser, Vitalijus Kohl, Ruben Friedland, Johannes Stahl und Thomas Scherer für die wertvolle Unterstützung sowie anregende und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre,
Herrn Dipl.-Chem. Ludvik Napast, Leiter der Chemikalienausgabe des Fachbereichs Chemie an der Universität Kaiserslautern für die Bereitstellung der Versuchsmaterialien,
Herrn Dr.-Ing. Ralf Völkl von der ZF - Friedrichshafen AG für die Korrektur dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung.

Ich bedanke mich recht herzlich bei meinen Eltern für Ihre Unterstützung während meiner Studien- und Promotionszeit, die mit ihrem persönlichen Engagement wesentlich zum erfolgreichen Abschluss dieser Dissertation beigetragen haben.

Nicht minder aufreibend waren die vergangenen Jahre für meine Frau, die dieses Werk in allen Phasen mit jeder möglichen Unterstützung bedacht hat. Ihr gilt mein ganz besonderer Dank.

*„Es ist keine Kunst,
die Welt zu erobern;
wenn du kannst,
erobere ein Herz! “*

Saadi (persischer Dichter)

Kurzfassung

Die Klebtechnologie spielt heutzutage eine sehr bedeutende Rolle bei der Realisierung von Werkstoffverbunden unterschiedlichster Art. Hierbei sind die mechanischen und strukturellen Eigenschaften der Klebverbunde unter Einsatzbedingungen bemerkenswert. Diese Merkmale werden erheblich durch die Art der Klebstoffbestandteile und ihre Wechselwirkung beeinflusst.

In dieser Arbeit kommen unterschiedliche Test-Verfahren zum Einsatz, um die mechanischen und strukturellen Eigenschaften von gefüllten Klebstoffen zu untersuchen. Als Basiswerkstoff werden Klebstoffe auf Epoxid- und Polyurethan-System verwendet. Zur Untersuchung des Einflusses der inneren Oberflächen von Füllstoffen auf die oben genannten Eigenschaften finden zwei Gruppen von Füllstoffen auf Calciumcarbonat- und Kieselerde-Basis Verwendung. Die Bewertung der Bruchflächen erfolgt durch die Digital-Mikroskopische-Analyse und Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM).

Die aus den Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass die mechanischen und strukturellen Kennwerte des Polymer-Metall-Verbundes, insbesondere des Elastizitätsmoduls, der Zugfestigkeit, des mittleren und maximalen Schälwiderstands sowie der Bruchzähigkeit durch die Wechselwirkung zwischen den inneren Oberflächen der verwendeten Füllstoffe und der Polymermatrix erheblich beeinflusst werden können.

Abstract

The bonding technology today plays a very important role in the realization of the composite materials of various kinds. In this relation the mechanical and structural properties of adhesive bonds under conditions of use are remarkable. These characteristics are significantly influenced by the type of adhesive components and their interaction.

In this work, different test methods are used for investigation about the mechanical and structural properties of the filled adhesives. As base material adhesives based on epoxy and polyurethane systems have been used. For investigation about influence of the inner surfaces of fillers on the properties mentioned above there are two groups of fillers based on calcium carbonate and silica in use. The evaluation of the fracture surfaces is carried out by the digital microscope analysis and scanning electron microscopy (SEM).

The results of the tests show that the mechanical and structural characteristics of the polymer-metal-composite in particular the elastic modulus, tensile strength, average and maximum peel resistance and fracture toughness can be significantly affected by the interaction between the surfaces of fillers and polymer matrix.

Summary

Polymers have been a successful and interesting class of materials foremost because of their appealing mechanical properties. They are generally lighter and more ductile than metals and ceramics. These properties make polymers desirable in applications ranging from bulk use as structural materials to applications where polymers have added functionalities, such as in electronic components and biomedical applications. The largest shortcomings of polymers are their relatively low stiffness and strength. Therefore, attempts to use polymers to replace other solid materials in various applications must go hand-in-hand with efforts to improve the mechanical properties of polymers.

To cope with the obvious limitations of polymers and low strength, and to expand their applications in different sectors, inorganic particulate fillers are often added to process polymer composites, which normally combine the advantages of their constituent phases. Particular fillers modify the physical and mechanical properties of polymers in many ways.

It is well known that the shape, size and content of filled particles and the adhesion of particle-matrix interfaces strongly affect the mechanical properties and the fracture behavior of composites. Because of this throughout the last 40 years the subject of improving the mechanical properties of particle filled polymers and the investigation about the influence of above mentioned parameters on the mechanical properties and fracture behavior of polymers has gained large attention.

The specific surface area is one of the most important characteristics of fillers. It determinates the amount of surface contact between the polymer matrix and the fillers. Fillers with higher surface areas will contribute to more surface contact between the fillers and matrix, thus increasing the mechanical properties of the composites. Fillers with fine or small particles have higher surface areas than fillers with big particles. However, the finer the particles are, the greater their tendency is to agglomerate and this can cause an adverse effect on mechanical properties. The same is true for fillers with big particles, which may act as stress concentration points or points of discontinuity in composites, thereby promoting crack initiation and propagation. Therefore the aim of this study is to investigate the influence of internal surfaces on mechanical and structural properties of polymer-metal-bonds.

For the investigation about the influence of filler surface area on the mechanical and structural properties of two different groups of fillers based on calcium carbonate and silica with different particle sizes were chosen. As test method for the evaluation of mechanical and structural characteristics Tensile-, T-Peel-, Double Cantilever Beam- and Impact-Peel-Test were carried out. In all mentioned tests the adherents were made of stainless steel 1.4301. The specimens were bonded with commercially available 2-part epoxy and 2-part

polyurethane adhesives. Calcium carbonate fillers are divided in three different groups. The first group consists uncoated natural calcium carbonate particles (in this study named as GC-Group) and the second group is based on natural calcium carbonate particles coated with stearic acid (GCC). The third group includes precipitated calcium carbonate particles (synthetically produced) coated with stearic acid. In this work three fillers based on silica, divided into two groups, with different grain sizes were used. The first group consisted of two fillers with the name "Silitin Z 86" and "Silitin V 85". The second group included only one filler called "Aktisil PF 777". The base material for Aktisil PF 777 is Silitin Z 86, wherein the surfaces of the grains are treated with alkylsilane. The scanning electron microscopic investigations were intended to produce a better correlation between the microstructure of the fracture surface and change of mechanical and structural characteristics.

The results obtained from tensile test indicate that the use of calcium carbonate fillers in general has a stiffness increase of filled epoxy system. The main reason for the increase of stiffness was related to much higher stiffness of the calcium carbonate particles in comparison to the epoxy resin matrix. The comparison between the measured values of elasticity modulus of the filled epoxy resin systems based on GC, GCC and PCC show that the coating of the calcium carbonate particles within the GCC- and PCC-Group has no positive effect on the increase of this characteristic. In the epoxy resin systems filled with GC-Fillers it is obvious that the change of the particle size cannot have a significant impact on the change of the modulus of elasticity value. The use of fine GCC-Fillers (such as GCC7 with a particle size of 0.8 μm) within the epoxy matrix results in a higher internal surface area, and accordingly a higher number of bonds between the particles and the polymer matrix. This can under tensile stress contribute to improved stress transfer of the matrix to filled particles and hence to stiffness increase of the entire system. The use of silica based fillers within the epoxy resin matrix does not show any change of elasticity modulus by change of particle size.

The measured tensile strength results for all three filled epoxy systems within the GC-, GCC- and PCC-Group indicate that the use of these fillers has no positive effect on the tensile strength of the epoxy resin system. With a more detailed consideration of the epoxy resin systems filled with the silica fillers could be found that the coating of the silica particles with alkylsilane such as the Aktisil PF777 has no positive influence on the increase of tensile strength. The influence of particle size on the tensile strength of the filled epoxy system is generally very low. Referring to influence of filler content on the mechanical properties of filled epoxy resin systems with calcium carbonate, it could be seen that increasing of filler amount from 40 wt % to 60 wt % in all cases, resulted in stiffness increase of the entire epoxy resin system. Increase in the number of filler-matrix connections and better transfer of the tensile stresses were for this behavior responsible. By the tensile strength change of the

filled systems, the influence of filler content on the tensile strength depends on particle size of the used fillers. In the epoxy resin systems filled with GC-Fillers could be seen that by fillers having a grain size less than 4.6 μm , the epoxy resin systems filled with 40 wt % filler showed a higher tensile strength than systems with 60 wt % filler. In epoxy resin systems filled with 40 wt% GCC higher tensile strengths could be achieved only from a particle size greater than 1.3 μm . In the silica filled epoxy resin systems had the filler content in most cases, either no (Silitin V85 and Silitin Z86) or a very small influence (Aktisil PF777) on the tensile strength of the epoxy resin system. In the further course of the mechanical tests, the determined values of T-peel test were intended to determine other mechanical properties such as the average and maximum peel strength and fracture toughness. The use of GC - Fillers within the epoxy resin matrix, in all cases showed a positive effect on the maximum peel resistance. The use of PCC-Fillers with a weight proportion of 60 % in the epoxy resin system has been found as unsuitable. The images of the fracture surface of these peeled samples showed many material accumulations, which were as an indicator for poor dispersion of these fillers within the epoxy matrix. The mechanical testing of the 40 wt % filled epoxy resin system with GC-Fillers indicated a higher maximum- and average peel resistance as well as the fracture toughness values than the epoxy resin system with 60 wt % filler, and the unfilled Epoxy system. In the filled systems based on 40 wt% GCC the measured peel values were also higher than filled epoxy resin system with 60 wt % GCC. Compared to unfilled system the epoxy resin system with 40 wt % GCC showed higher values for maximum peel resistance and fracture toughness. These were for the average peel resistance almost comparable to the unfilled system. By the use of PCC-Fillers with a weight proportion of 40%, very good mechanical results could be achieved. The results obtained from the T-peel-Tests indicated that the filled epoxy resin systems based on 40 wt % PCC in comparison with the unfilled epoxy resin system having a higher average and the maximum peel strength as well as higher fracture toughness. It is important to point out that the production of T-peel samples filled with the epoxy resin system and a weight fraction of 60% was not possible. Compared to the unfilled and 60 wt% filled epoxy resin system, the silica filled epoxy resin systems with a weight fraction of 40% filler indicated higher fracture toughness.

The results obtained from the mechanical tests of the filled polyurethane system with the calcium carbonate and a weight proportion of 60 % clearly showed that with the help of this type of fillers in most cases a higher average- and maximum peel strength and only in rare cases, comparable values as for the unfilled polyurethane system could be achieved. As compared to the epoxy resin system with the similar kind of filler and the filler content, it was also clear that the filled polyurethane systems always showed a higher average- and maximum peel strength irrespective of the filler particle size. For the filled polyurethane

system with 60 wt % GC-Fillers there was no significant average and maximum peel strength sensitivity to the changes in particle size. This behavior could be confirmed by the Scanning Electron Microscope (SEM)-Analysis for the filled polyurethane systems. Here, the formation of the bubbles within all filled systems was evident. These analyses showed that the number and size of formed bubbles decreased with the increase of particle size. The SEM results with a higher resolution clearly showed a very good compatibility of the GC-Fillers within the polyurethane matrix. Here, the CaCO_3 particles are well embedded within the polyurethane matrix and completely covered with it. The using of GCC-Fillers within the polyurethane matrix showed averagely higher values for the maximum- and middle peel resistance compared to GC-filled polyurethane system. These characteristics have been increased within the GCC-Group by reduction of filler particle size. The increase of these parameters was for PCC-filled polyurethane system higher than those filled with GC and GCC. Compared to the unfilled polyurethane system, the performed Impact-Peel-Tests with the CaCO_3 filled polyurethane systems clearly illustrated that the use of fillers within the polyurethane matrix affect the impact energy absorption negatively.

Inhaltsverzeichnis

0	Verwendete Formelzeichen und Abkürzungen	XV
1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Zielsetzung und Vorgehensweise	2
2	Grundlagen	4
2.1	Aufbau und Einteilung der Polymere	4
2.2	Aufbau der Klebstoffe und Klebstoffsysteme	5
2.3	Epoxidharz-Klebstoffe	7
2.3.1	Chemie der Epoxidharze	7
2.3.2	Zweikomponenten-Epoxidharzklebstoffe	8
2.4	Polyurethan-Klebstoffe	8
2.4.1	Chemie der Polyurethane	8
2.4.2	Struktur und Eigenschaften der Polyurethan-Klebstoffe	9
2.4.3	Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoffe	9
2.5	Füllstoffe	10
2.5.1	Definition	10
2.5.2	Calciumcarbonate	16
2.5.3	Natürliches und synthetisches Calciumcarbonat	19
2.5.4	Füllstoffe und Additive bei Polyurethanklebstoffen	21
2.5.5	Innere Oberfläche der Füllstoffe	21
2.5.6	Modifizierung der Füllstoffoberfläche	23
2.5.7	Hauptmodifizierungsmittel	24
2.6	Einfluss der Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften von gefüllten Werkstoffen	25
2.6.1	Einfluss der Füllstoffe auf die Zugfestigkeit der gefüllten Polymere	26
2.6.2	Einfluss der Füllstoffe auf den Elastizitätsmodul der gefüllten Polymere	29
2.6.3	Einfluss der Füllstoffe auf den Schlagwiderstand der gefüllten Polymere	32
2.6.4	Einfluss der Füllstoffe auf die Bruchzähigkeit der gefüllten Polymere	35

2.7 Prüfverfahren und Eigenschaften von Klebverbindungen	40
2.7.1 Prüfverfahren für strukturelle Klebverbindungen	40
2.7.2 Schälbeanspruchung und Rissausbereitungsversuche	41
2.7.3 Prüfung der Schlagfestigkeit	41
2.8 Mechanisches Verhalten von Klebverbindungen	43
2.8.1 Schälfestigkeit	43
2.8.2 Schlagfestigkeit	43
2.9 Einführung in die Bruchmechanik	44
2.9.1 Berechnung der Bruchenergie	45
2.9.2 Double Cantilever Beam-Test	50
2.9.3 Bezeichnung der wichtigsten Bruchbilder	51
3 Materialien und Methoden	53
3.1 Probenmaterialien	53
3.1.1 Fügeteilwerkstoff	53
3.2 Klebstoffe	57
3.2.1 Epoxidharz-Klebstoff	57
3.2.2 Polyurethan-Klebstoff	60
3.3 Füllstoffe	61
3.3.1 Füllstoffe auf Calciumcarbonat-Basis	61
3.3.2 Füllstoffe auf Kieselerde-Basis	67
3.4 Probenpräparation und -herstellung	70
3.5 Mechanische Untersuchungen	70
3.5.1 Zugversuch	71
3.5.1.1 Prüfeinrichtung und Einspannvorrichtung	71
3.5.1.2 Prüfkörper	72
3.5.1.3 Versuchsdurchführung	73
3.5.2 Double Cantilever Beam-Test (DCB-Test)	74
3.5.2.1 Prüfeinrichtung und Einspannvorrichtung	74
3.5.2.2 Probenpräparation und -herstellung	75
3.5.2.3 Versuchsdurchführung	76

3.5.3 T-Peel-Test (Schälversuch)	78
3.5.3.1 Prüfeinrichtung und Einspannvorrichtung	80
3.5.3.2 Prüfkörper	81
3.5.3.3 Versuchsdurchführung	82
3.5.4 Schlag-Schäl-Versuch	83
3.5.4.1 Prüfeinrichtung und Einspannvorrichtung	83
3.5.4.2 Prüfkörper	84
3.5.4.3 Versuchsdurchführung	86
3.5.5 Bruchflächenbewertung	86
3.5.5.1 Digital-Mikroskopische Analyse	87
3.5.5.2 Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)	88
4 Versuchsergebnisse	89
4.1 Mechanische Untersuchung des gefüllten Epoxidharz-Systems	89
4.1.1 Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul der Epoxidharz-Systeme mit 60 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff	89
4.1.2 Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul der Epoxidharz-Systeme mit 60 wt % Kieselerde als Füllstoff	92
4.1.3 Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit der Epoxidharz-Systeme mit 60 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff	93
4.1.4 Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit der Epoxidharz-Systeme mit 60 wt % Kieselerde als Füllstoff	95
4.1.5 Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul der Epoxidharz-Systeme mit 40 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff	96
4.1.6 Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul der Epoxidharz-Systeme mit 40 wt % Kieselerde als Füllstoff	99
4.1.7 Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit der Epoxidharz-Systeme mit 40 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff	100
4.1.8 Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit der Epoxidharz-Systeme mit 40 wt % Kieselerde als Füllstoff	102
4.1.9 Einfluss des Füllstoffgehalts auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxid-Harz- Systems mit Calciumcarbonat als Füllstoff	103
4.1.10 Einfluss des Füllstoffgehalts auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxid-Harz- Systems mit Kieselerde als Füllstoff	106

4.1.11 Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxid-Harz-Systems mit Calciumcarbonat als Füllstoff _____	106
4.1.12 Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxid-Harz-Systems mit Kieselerde als Füllstoff _____	109
4.1.13 Bestimmung der Bruchenergie mittel des Double Cantilever Beam-Tests ____	109
4.1.14 T-Peel-Untersuchung des Epoxid-Harz-Systems mit 60 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff _____	111
4.1.15 T-Peel-Untersuchung des Epoxid-Harz-Systems mit 60 wt % Kieselerde als Füllstoff _____	118
4.1.16 T-Peel-Untersuchung des Epoxid-Harz-Systems mit 40 wt % Füllstoff _____	121
4.1.17 Einfluss der Partikelgröße und des Füllstoffgehalts auf den maximalen- und den mittleren Schälwiderstand sowie die Bruchzähigkeit der gefüllten Epoxidharz-Systeme mit 40 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff _____	124
4.1.18 Einfluss der Partikelgröße und des Füllstoffgehalts auf den maximalen- und den mittleren Schälwiderstand sowie die Bruchzähigkeit der gefüllten Epoxidharz-Systeme mit 40 wt % Kieselerde als Füllstoff _____	133
4.2 Mechanische Untersuchung des Polyurethan-Systems _____	135
4.2.1 Einfluss der Füllstoffart auf den Kraftverlauf und den Schälweg bei dem gefüllten Polyurethan-System mit 60 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff _____	136
4.2.2 Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren- und den maximalen Schälwiderstand vom gefüllten Polyurethan-System mit Calciumcarbonat als Füllstoff _____	138
4.2.3 Einfluss der Polymer-Matrix auf den mittleren- und den maximalen Schälwiderstand der gefüllten Klebstoff-Systeme mit Calciumcarbonat _____	143
4.2.4 Schlag-Schäl-Untersuchung des Polyurethan-Systems mit 60 wt % Füllstoff ____	144
4.3 Bruchflächenanalyse des Epoxidharz- und Polyurethan-Systems _____	147
4.3.1 Raster-Elektron-Mikroskopische Analyse der verwendeten CaCO ₃ -Füllstoffe __	147
4.3.2 Raster-Elektron-Mikroskopische Analyse von Bruchflächen innerhalb des Epoxid-Harz-Systems mit 60 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff _____	149
4.3.3 Raster-Elektron-Mikroskopische Analyse von Bruchflächen innerhalb des Polyurethan-Systems mit 60 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff _____	152
5 Interpretation der Ergebnisse _____	157
5.1 Interpretation der Ergebnisse bei den gefüllten Epoxidharz-Systemen auf Calciumcarbonat- und Kieselerde-Basis mit 60 und 40 wt % Füllstoffgehalt _	157

5.2 Interpretation der Ergebnisse bei den gefüllten Polyurethan-Systemen auf Calciumcarbonat-Basis mit 60 wt % Füllstoffgehalt	160
5.3 Interpretation der ermittelten Ergebnisse aus dem Schlag-Schäl-Versuch bei den gefüllten Polyurethan-Systemen auf Calciumcarbonat-Basis mit 60 wt % Füllstoffgehalt	162
6 Zusammenfassung und Ausblick	163
7 Anhang	166
8 Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen	192
9 Literaturverzeichnis	201

0 Verwendete Formelzeichen und Abkürzungen

Lateinische Buchstaben

a	Risslänge
B	Breite der Probe
Δ	Längenkorrektur für die Annahme einer nicht perfekten Probe
δ	Traversenweg
C	Nachgiebigkeit
E	Elastizitätsmodul
E _f	E-Modul der gesamten Probe
E _s	E-Modul der Substrate
E _t	Sekantenmodul
F	Korrekturfaktor für große Traversenweg
F _d	Mittlere Schälkraft
F _{max}	Maximale Schälkraft
G	Gesamtenergie
G _A	Bruchenergie des Klebstoffs
G _{IC}	Bruchenergie für einen Test nach Modus I
G _P	Biegeenergie
h	Dicke eines Substrates
l ₁	Abstand vom Lasteinleitungspunkt bis zum Substratmittelpunkt in Dickenrichtung
l ₂	Abstand des Krafteinleitungspunktes zur Kante des Lastblockes
m	Geometriefaktor
n	Steigung der Geraden im Diagramm Logarithmus C über Logarithmus a oder Logarithmus (C/N) über Logarithmus a falls Lastblöcke
N	Lastblockkorrekturfaktor
P	Kraft
R _m	Zugfestigkeit
R _p	0,2 % Dehngrenze
S _d	Mittlerer Schälwiderstand
S _{max}	Maximaler Schälwiderstand

T Temperatur

Griechische Buchstaben

α Verhältnis von Plastizitätsmodul zu dem Elastizitätsmodul
 ε Dehnung
 ε_q Querdehnung
 ε_y Fließdehnung
 σ Zugspannung
 σ_y Fließspannung
 ν Poisson-Zahl

Abkürzungen

ASTM American Society for Testing and Materials
 BET Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller-Verfahren
 CBT Corrected Beam Theory
 CCD Charge Coupled Device (Sensor, Kamera)
 DCB Double Cantilever Beam
 ECM Experimental Compliance Methode
 EP Epoxidharz
 EPR Ethylene Propylene Rubber
 DIN Deutsches Institut für Normung
 EN Europäische Norm
 FEM Finite Elemente Methode
 GCC Ground Calcium Carbonate
 PCC Precipitated Calcium Carbonate
 PVC Polyvinylchlorid
 RT Raumtemperatur
 REM Rasterelektronenmikroskopie
 SBT Simple Beam Theory
 TDCB Tapered Double Cantilever Beam

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Polymer-Werkstoffe spielen im modernen Maschinenbau eine zunehmend wichtige Rolle. Gewichtersparnis und niedrige Produktionskosten sind häufig überzeugende Argumente für den Einsatz von Polymerwerkstoffen. Sie substituieren in vielen Bereichen konventionelle Materialsysteme und führen durch Kombination mit konventionellen Materialklassen zu höherwertigen Hybridsystemen. Die größten Defizite der Polymere beziehen sich auf ihre relativ niedrige Steifigkeit und Festigkeit. Daher geht die Verwendung von Polymeren als Ersatzmaterial in verschiedenen Anwendungen Hand in Hand mit der Bemühung zur Verbesserung der mechanischen und strukturellen Eigenschaften dieser Klasse von Materialien. Die mechanischen Eigenschaften der Polymere werden durch ihre Struktur in verschiedenen Maßstäben ermittelt. Diese ergeben sich zunächst aus der molekularen Struktur der Polymerketten. So können die makroskopischen Eigenschaften von Polymeren durch Modifikation der chemischen Bestandteile des Basisnetzes sowie der Seiten-Gruppen der Polymerketten beeinflusst werden. Diese synthetischen Methoden sind oft kostspielig. Darüber hinausgehende Möglichkeiten, die mechanischen Eigenschaften der bestehenden Polymere zu verbessern, sind oft mehr wünschenswert als die Einführung neuer Polymer-Chemie. In einer größeren strukturellen Ebene besteht eine Möglichkeit zur Kontrolle der mechanischen Eigenschaften von Polymeren in der Gestaltung ihrer Morphologie. Während die Entstehung der Mikrostruktur sich durch die Chemie der Kette bestimmen lässt, kann diese aber auch bis zu einem gewissen Grad durch die Verarbeitung gesteuert werden. Hierbei werden die mechanischen Eigenschaften durch die Kettenausrichtung und den Grad der Kettenverstrickung beeinflusst. Eine weitere, leicht zugängliche Methode zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der vorhandenen Polymere ist die Erzeugung von Gemischen und Kompositen (Verbundwerkstoffe). In einem Polymergemisch werden zwei oder mehrere Polymere während der Verarbeitung zusammen gemischt, um entweder eine homogene oder heterogene Mischung mit bestimmten morphologischen Merkmalen zu erreichen. Die Eigenschaften eines Polymergemischs sind in der Regel ein Zwischenprodukt seiner Bestandteile, obwohl es in einigen Fällen über spezifische morphologische Ergebnisse berichtet wurde. Diese zeigen, dass durch synergetische Kombination Eigenschaften erreicht werden können, die größer sind als die Summe ihrer einzelnen Teile. Verbundwerkstoffe sind eine Mischung aus zwei verschiedenen Materialarten, wie im Fall von Polymer-Verbundwerkstoffen, Polymeren und anorganischen

Materialien. Polymer-Verbundwerkstoffe vereinigen die Vorteile von Polymeren wie die Duktilität und die einfache Verarbeitung mit hoher Steifigkeit und Festigkeit von anorganischen Materialien. Einige anorganische Materialien, die in Polymer-Verbundwerkstoffe Verwendung finden, sind Calciumcarbonat, Glas, Grafit, Talkum und Glimmer. Calciumcarbonat ist hierbei einer der wichtigsten Füllstoffe, welcher aufgrund seiner geringeren Kosten bei vielen Polymerarten Verwendung findet. Die wichtigsten Füllstoff-Kennwerte, welche die mechanischen Eigenschaften von Polymeren entscheidend beeinflussen, bestehen aus Partikelgröße, Partikelform, Größenverteilung, Oberflächencharakteristik sowie Verteilungs- und Dispersionsgrad. Hierbei hat die Partikelgröße des Füllstoffs eine Schlüsselrolle und ist insbesondere für die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen sowie die mechanischen Eigenschaften des Polymers verantwortlich. Die Erhöhung der Partikelgröße ist gleichzeitig mit der Verringerung von spezifischer Oberfläche des Partikels verbunden, welche innerhalb dieser Studie als innere Oberfläche verstanden wird.

1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise

Diese Arbeit zielt darauf hin, den Einfluss innerer Oberflächen auf die strukturellen und mechanischen Eigenschaften von Polymer-Metall-Verbunden zu untersuchen. Hierzu werden die zu untersuchenden Polymerverbunde durch die Verwendung von Füllstoffen auf Calciumcarbonat-Basis mit unterschiedlichen Korngrößen innerhalb des Epoxid- und Polyurethan-Systems hergestellt. Diese werden einerseits in den strukturellen Untersuchungen für die Herstellung der Fügeteilproben und andererseits zur Herstellung von Proben für die mechanischen Untersuchungen verwendet. Die strukturellen Prüfungen basieren auf Double Cantilever Beam (DCB)-, T-Peel- und Schlag-Schäl-Test. Durch die Anwendung der zwei erst genannten Prüfverfahren ist es möglich, unterschiedliche Parameter wie mittlerer- und maximaler Schälwiderstand sowie die Bruchzähigkeit zu bestimmen. Durch den „Schlag-Schäl-Test“ besteht die Möglichkeit, die Crash-Bedingungen abzubilden. Hierbei kann das Verhalten von Klebverbunden unter dynamischen Bedingungen genauer beobachtet werden. Zusätzlich können neue Erkenntnisse im Bezug auf die notwendige Energie zum Zerstören der Proben sowie den dynamischen Schälwiderstand gewonnen werden. Die aus den drei oben genannten Prüfverfahren gewonnenen Erkenntnisse lassen neue Rückschlüsse auf den Einfluss der Korngröße auf das strukturelle Verhalten von Polymer-Metall-Verbunden ziehen. Bei der mechanischen Untersuchung werden die Proben auf Zug beansprucht. Durch die Bestimmung verschiedener Parameter wie den Elastizitätsmodul und die Zugfestigkeit kann den Einfluss

der Füllstoff-Korngröße auf die mechanischen Eigenschaften von Polymer-Metall-Verbunden analysiert werden.

Die Untersuchungen fokussieren sich auf vierzehn Calciumcarbonat-Füllstoffe verschiedener Korngröße, gegliedert in drei Gruppen. Die erste Gruppe beinhaltet vier Calciumcarbonat-Füllstoffe, die direkt aus der Natur gewonnen worden sind. Die zweite Gruppe besteht aus fünf Füllstoffen, die genau wie die erste Gruppe auf natürlicher Basis bestehen. Der Unterschied im Vergleich zu der ersten Gruppe bezieht sich auf die Beschichtung der Calciumcarbonat-Körner mit Stearinsäure. Die Calciumcarbonat-Füllstoffe in der dritten Gruppe sind durch ein synthetisches Verfahren hergestellt und die Körner sind mit einer Schicht aus Stearinsäure versehen. Als Fügeteilwerkstoff kommt innerhalb dieser Arbeit nur eine bestimmte Stahlsorte zum Einsatz.

2 Grundlagen

2.1 Aufbau und Einteilung der Polymere

Ein Polymer (altgriech. *poly* „viel“; *méros* „Teil“) ist eine chemische Verbindung aus Kettenartigen oder verzweigten Molekülen (Makromolekülen), die wiederum aus gleichen oder gleichartigen Einheiten, den sogenannten Monomeren bestehen. Die Einteilung der Polymere kann nach der Anzahl der Grundmonomere erfolgen. Wichtig ist jedoch, dass mindestens eine monomere Substanz die Kette aufbaut. Von Oligomeren wird bei Polymeren mit nur wenigen Monomereinheiten gesprochen. Ein Polymer, das nur aus einer Art von Monomereinheiten bei gleichartiger Verknüpfungsweise der Monomere aufgebaut ist, wird als Homopolymer bezeichnet (Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid). Unter dem Begriff Copolymer bzw. Mischpolymer ist ein Polymer zu verstehen, das sich aus verschiedenartigen (mindestens zwei) Monomereinheiten aufbaut (Polyester, Polyurethane und auch einige Polyamide). Die Möglichkeiten des Aufbaus polymerer Grundstoffe sind sehr vielfältig. Diese werden nur in seltenen Fällen in Form von Homopolymeren verwendet. Die Co- oder Mischpolymerisation mit anderen Monomeren ergibt die Möglichkeit, durch Eigenschaftskombination verschiedener Monomere spezifischen Bedingungen hinsichtlich Verarbeitung und Beanspruchung gerecht zu werden. Eine generelle Einteilung der Polymere bezüglich ihrer mit der Molekülstruktur zusammenhängenden Eigenschaften sieht folgende Arten vor:

- **Thermoplaste:** Linear oder verzweigt aufgebaute Makromoleküle, die sich bei Erwärmung bis zum Fließen erweichen und durch Abkühlung wieder verfestigen. Sie sind also in der Lage, reversible Zustandsänderungen zu durchlaufen (z. B. Polyamide). Fast 85% der weltweit produzierten Polymere sind Thermoplaste.¹
- **Duromere:** Räumlich eng vernetzte Makromoleküle, die sich auch bei hohen Temperaturen nicht plastisch verformen lassen, also nach dem Aushärtungsprozess in einem starren, z. T. auch spröden, amorphen Zustand vorliegen.
- **Elastomere:** Weitmaschig vernetzte Makromoleküle, die bis zum Temperaturbereich chemischer Zersetzung nicht fließbar werden, sondern weitgehend temperaturunabhängig gummielastisch reversibel verformbar sind (z. B. Kautschukderivate).

Eine Gruppe von Polymeren, die ein viskoelastisches Verhalten aufweisen, sind die Klebstoffe.² Für die Verwendung als Klebstoff kommen mit Ausnahme spezieller Silikone und Polyurethane nur Basismonomere zum Einsatz, die in der Lage sind, thermoplastische und duromere Klebschichten auszubilden.

Wenn wir die wirtschaftliche Bedeutung eines Polymers allein durch die jährlich produzierten Mengen messen, ist es offensichtlich, dass die Thermo- und Duroplasten eine herausragende Position besitzen. Von den 183,7 Millionen Tonnen weltweit produzierten Kunststoffen im Jahr 1998, konnten 158 Millionen Tonnen zu diesen beiden Kunststoffgruppen zugeschrieben werden. Natürliche und synthetische Kautschuk-Produkte (Elastomere) hatten hierbei einen Gesamtproduktionsanteil von knapp 17,7 Mio. Tonnen (rund 40 Prozent davon bestand aber aus Naturkautschuk). Im Jahr 1998 wurden Kleb- und Dichtstoffe in Mengen von gut 8 Millionen Tonnen weltweit verarbeitet, aber dieser Markt zeigt besonders hohe Wachstumsraten. In den letzten drei Jahrzehnten hat sich allein ihr Produktionsvolumen um ca. das Fünffache erhöht. Abbildung 1 zeigt die Weltproduktion von Polymeren in 1998.³

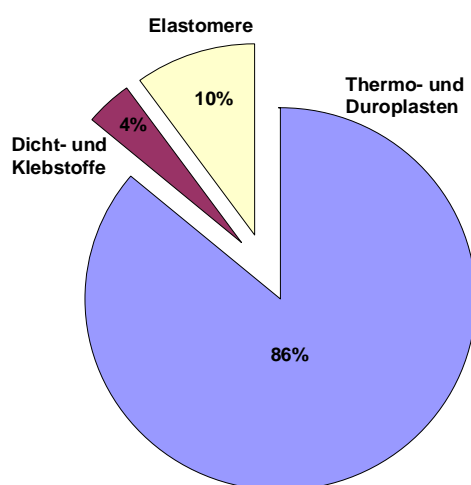


Abbildung 1: Weltproduktion von Polymeren im Jahr 1998³

2.2 Aufbau der Klebstoffe und Klebstoffsysteme

Nach DIN EN 923 wird ein Klebstoff definiert als „nichtmetallischer Werkstoff, der Füge­teile durch Flächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsion) verbinden kann“.⁴ Obwohl es auch Klebstoffe auf Basis anorganischer Verbindungen gibt, wie beispielsweise Wasserglas oder Produkte auf Basis von Zement, ist die überwiegende Mehrzahl der heute eingesetzten Klebstoffe den organischen Verbindungen zuzuordnen. Der chemische Aufbau der (organischen) Klebstoffe ist dem der Kunststoffe und der entsprechenden Ausgangsprodukte sehr eng verwandt. Die aus diesen Klebstoffen durch entsprechende chemische Reaktionen sich ausbildenden Klebschichten sind daher den organischen Polymerverbindungen zuzuordnen. Die auch als „Polyreaktionen“ bezeichneten

Bildungsmechanismen führen dabei zu Molekülstrukturen, die je nach ihrem Aufbau die Eigenschaften der Klebschichten sehr wesentlich bestimmen. Für das Verständnis des chemischen Aufbaus von Klebstoffen und Klebschichten ist daher die Kenntnis des chemischen Aufbaus der jeweiligen Monomere, der vom Monomer zum Polymer führenden Reaktionsmechanismen und der Struktur der Polymere bedeutend.

Die Einteilung der verschiedenen Klebstoffe erfolgt im Allgemeinen entsprechend ihrem Abbindemechanismus.⁵ Hiernach werden sie eingegliedert in chemisch reagierende Klebstoffe, reaktive Schmelzklebstoffe und physikalisch härtende Klebstoffe. Die chemisch reagierenden Klebstoffe werden unterteilt in kalthärtende und wärmehärtende. Die beiden Arten können zu den Gruppen der Polymerisations-, der Polyadditions- oder zu den Polykondensationsklebstoffen gehören. Die physikalisch härtenden Klebstoffe können in Schmelz-, Lösungsmittel- bzw. Dispersionsklebstoffe oder Plastisole unterteilt werden.^{6, 2} Eine grafische Darstellung dieser Gliederung ist in Abbildung 2 ersichtlich.

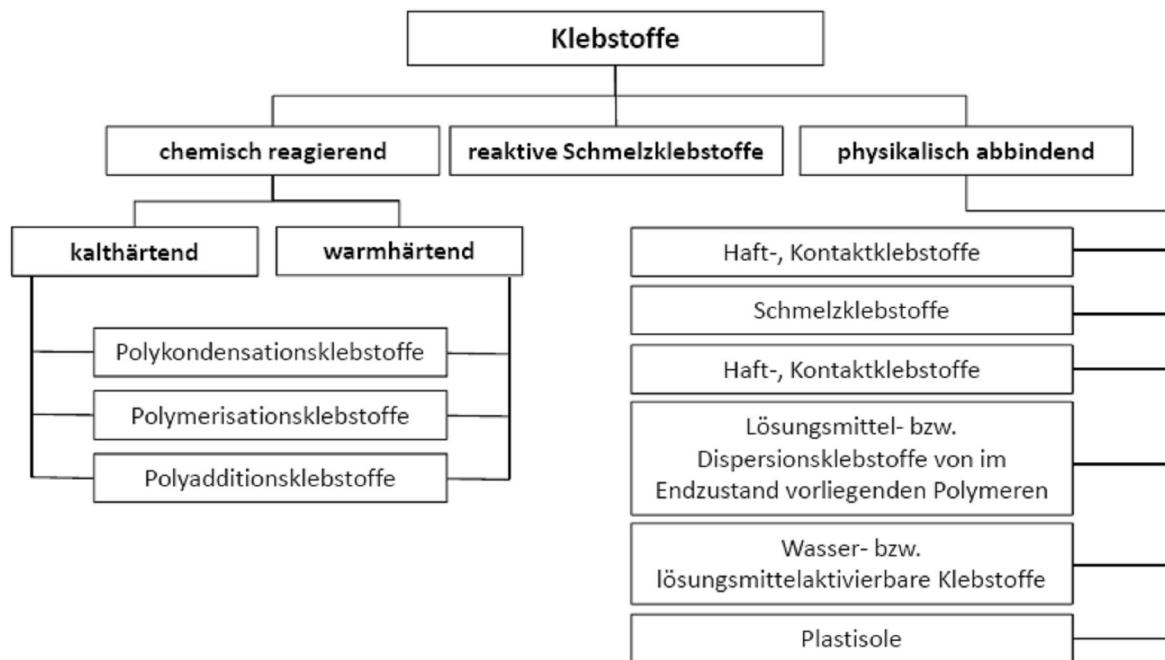


Abbildung 2: Einteilung der Klebstoffe nach dem Abbindemechanismus²

Da im Rahmen dieser Arbeit zwei Polyadditionsklebstoffe nämlich Epoxidharz- und Polyurethan-Klebstoff Verwendung finden, werden diese im Folgenden näher erläutert.

2.3 Epoxidharz-Klebstoffe

Aufgrund der großen Eigenschaftsvielfalt und des günstigen Preis-Leistungs-Verhältnisses werden Epoxidharze für eine Vielzahl von Anwendungen u.a. in der Raumfahrt und Automobilindustrie verwendet. Die Epoxidharze kommen aufgrund ihrer sehr guten thermischen, mechanischen und elektrischen Merkmalen immer häufiger im Bereich der Elektrotechnik und Elektronik zum Einsatz.

Die mangelnde Zähigkeit von Epoxidharzen, d.h. der Widerstand gegenüber instabiler und stabiler Rissausbreitung bzw. Bruch ist ein dominantes Merkmal der Epoxidharze, die ihre technische Anwendung häufig begrenzt. So kommt es bei einer Vielzahl von technischen Anwendungen z. B. bei thermischen Wechselbeanspruchungen aufgrund der geringen Zähigkeit zum vorzeitigen Versagen. Deshalb wird eine Optimierung der Zähigkeitsmerkmale angestrebt. Hierfür ist sowohl unter ingenieurtechnischen als auch unter wissenschaftlichen Gesichtspunkten die Kenntnis festigkeits- und zähigkeitsbestimmender Deformations- und Bruchmechanismen unabdingbar.

2.3.1 Chemie der Epoxidharze

Die niedermolekularen Epoxidharze zeichnen sich durch die Epoxidfunktion aus. Hierbei bildet ein Sauerstoffatom mit zwei Kohlenstoffatomen einen dreigliedrigen Oxiranring (Abbildung 3).

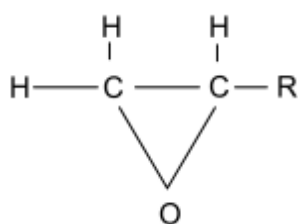


Abbildung 3: Chemische Struktur der Epoxid-Gruppe²

Auf dem Markt befinden sich vielfältige Epoxidverbindungen. Die mit großem Abstand bedeutendste Gruppe der Epoxidharze leitet sich von Bisphenol A ab. Hierbei verleiht der Benzolring diesem Epoxidharz eine besondere Stabilität. Zugleich besitzt das Harz aber aufgrund seiner Elektronenanordnung eine relativ hohe Polarität. Die Herstellung der Epoxidharze erfolgt aus Bisphenol A durch Umsetzung mit Epichlorhydrin. Hierbei entsteht der Diglycidether des Bisphenols als flüssiges Harz, welcher in sehr großem Umfang zur

Herstellung von Klebstoffen verwendet wird (Abbildung 4). Die Bisphenol-A-Einheit verleiht den Harzen hohe Steifigkeit und sehr gutes Adhäsionsverhalten.

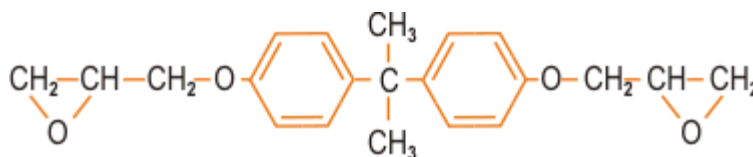


Abbildung 4: Diglycidether von Bisphenol A²

2.3.2 Zweikomponenten-Epoxidharzklebstoffe

Di- und Polyamide sowie flüssige Polyaminoamide werden als Härter für zweikomponentige Epoxidklebstoffe eingesetzt. Die Aushärtung der Klebstoffsysteme erfolgt dann überwiegend bei Raumtemperatur. Eine Erhöhung der Temperatur hat eine Verringerung der Härtungszeit sowie eine Verbesserung der Endfestigkeit solcher Systeme zu Folge.⁶ Diese Art von Klebstoffen kennzeichnen sich sowohl durch sehr gute Adhäsionseigenschaften auf entsprechend vorbehandelten Metallen als auch durch sehr gute Alterungsbeständigkeit. Aus diesem Grund werden die Epoxidklebstoffe überwiegend in der konstruktiven Metallverklebung verwendet. Sie können jedoch auch zum Fügen von Kunststoffen eingesetzt werden.⁵

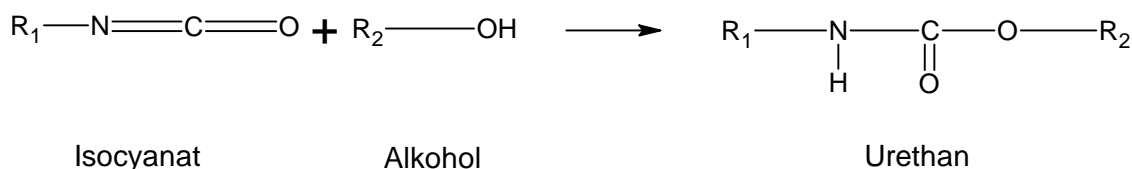
2.4 Polyurethan-Klebstoffe

Polyurethan-Klebstoffe zeichnen sich durch generell sehr gute Adhäsionseigenschaften bei unterschiedlichen Werkstoffoberflächen aus. Dies liegt in der molekularen Struktur begründet. Die Polymerketten enthalten funktionelle Gruppen, die mehr oder weniger stark in Wechselwirkung mit der Fügeiteiloberfläche treten. Die Variationsmöglichkeiten bei Polyurethan-Klebstoffen sind generell groß. Es gibt ein- und zweikomponenten, lösungsmittelhaltige, thermisch aktivierbare und radikalisch vernetzende Polyurethan-Klebstoffe.

2.4.1 Chemie der Polyurethane

Die Polyurethane, auch Polyisocyanatharze genannt, leiten sich von der Isocyanensäure (H-N=C=O) ab, deren Reaktivität im wesentlichen durch den ausgeprägt positiven

Ladungscharakter des C-Atoms in dem kumulierten Doppelbindungssystem Stickstoff-Kohlenstoff-Sauerstoff bestimmt wird. Vorzugsweise werden Verbindungen addiert, die über ein aktives (bewegliches) Wasserstoffatom verfügen, z. B. das Wasserstoffatom einer OH-Gruppe nach dem Mechanismus der Urethanbildung.



Bei dieser Reaktion wird die Doppelbindung zwischen dem Stickstoff und dem Kohlenstoff aufgespalten, wobei der aktive Wasserstoff an den Stickstoff und die R₂-O-Gruppe an den Kohlenstoff gebunden wird.

2.4.2 Struktur und Eigenschaften der Polyurethan-Klebstoffe

Eine besondere Eigenschaft von Polyurethanklebstoffen bezieht sich auf die Anwesenheit von harten und weichen Teilstücken in der Polymerstruktur. Die Entstehung der weichen Segmente ist das Ergebnis der langkettigen Polyetherpolyole. Diese weisen eine niedrige Glasübergangstemperatur auf und liegen bei Raumtemperatur im entropieelastischen Dispersionsbereich vor. Die harten Segmente tauchen aber durch die Vernetzung von Diisocyanaten mit kurzkettigen Diolen oder Diaminen auf. Die Assoziierung der Hartsegmente miteinander führt zu Bereichen mit hohen Glasübergangstemperaturen.

Aufgrund der bestehenden Änderungsmöglichkeiten zur Einstellung werkstoffmechanischer Merkmale von Polyurethanklebstoffen fällt ihre genaue Abgrenzung zu anderen Klebstoffsystemen in Verhalten und Anwendung nicht leicht. Im Allgemeinen gilt, dass die Polyurethane einen höheren Glasübergangsbereich als die Silikone, aber einen niedrigeren als die hochvernetzten strukturellen Epoxidharzklebstoffe haben. Sie grenzen sich somit von den beiden Klebstoffgruppen auch in ihrem werkstoffmechanischen Verhalten ab. Die Polyurethanklebstoffe gliedern sich in Ein- und Zweikomponenten-Systeme.

2.4.3 Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoffe

Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe bestehen im Gegensatz zu den Einkomponenten-Polyurethanklebstoffen aus niedermolekularen Polyisocyanaten oder Präpolymeren, die mit niedermolekularen Polyolen oder Polyaminen gehärtet werden. Sie werden in der Automobilindustrie für das Kleben von Metallen mit Kunststoffen, für das Beschichten von

Schäumen mit Textilien und für das Kleben von PVC-Folien auf Holz in der Möbelindustrie verwendet.

2.5 Füllstoffe

2.5.1 Definition

Unter dem Begriff Füllstoffe sind solche festen und nichtflüchtigen Substanzen zu verstehen, die den Polymermolekülen gegenüber ein inertes Verhalten aufweisen, d.h. sie weder anlösen, anquellen oder klebrig machen. Sie befinden sich jeglichen Reaktionen der Monomer- und Polymermoleküle gegenüber unbeteiligt in der Polymersubstanz. Durch das Hinzufügen von Füllstoffen werden unterschiedliche Eigenschaftsänderungen der Klebstoffe angestrebt. Grundsätzlich ist bei der Zugabe von Füllstoffen zu beachten, dass eine möglichst dichte und homogene Verteilung bei gleichzeitiger optimaler Benetzung der Füllstoffpartikel durch die Monomeranteil erfolgt. Nur so sind Hohlräume in der ausgehärteten Klebschicht, die zu einer Minderung der Kohäsionsfestigkeit führen, zu vermeiden. Die wichtigsten Eigenschaften der Füllstoffe sind in Abhängigkeit von der jeweiligen Anwendung deren chemische Zusammensetzung, Korngrößenverteilung, Dichte, Benetzbarkeit, Wärmeleitfähigkeit, Wärmeausdehnungskoeffizient und ggf. elektrische Leitfähigkeit. Als Füllstoffe werden vorwiegend folgende Substanzen eingesetzt: Kaolin, Talk, Calciumcarbonat, Kieselsäure, Quarzmehl, Kreide, Schwerspat, Glas-/Asbestfasern, Metallpulver. Es handelt sich in der Regel also um anorganische, meist kristalline Partikel, die aufgrund ihrer eigenen Eigenschaften diese in der entsprechenden Konzentration auch auf die Polymersubstanz zu übertragen vermögen.²

Wie Heinold⁷ beschreibt, bestand die erste Generation von Füllstoffen nach der Kommerzialisierung von Polypropylen aus Talkumplättchen und Asbestfasern, welche für ihre positive Auswirkung auf die Steifigkeit und Wärmebeständigkeit bekannt sind. Die Suche nach einem Asbest-Ersatz aufgrund gesundheitlicher Probleme führte zu Calciumcarbonat-Partikel und Glimmerplättchen als zweite Generation der Füllstoffe. Hierbei wurde festgestellt, dass Glimmer im Vergleich zu Talkum bei der Erhöhung der Steifigkeit und der Wärmebeständigkeit wirksamer war. Calciumcarbonat war im Vergleich zu Glimmer bei der Erhöhung der Steifigkeit weniger wirksam, es war aber damit möglich, die Schlagzähigkeit von Polypropylen-Homopolymere positiv zu beeinflussen. Die Oberflächenmodifizierung von Glimmer mit Haftvermittler zur Verbesserung der Adhäsionseigenschaften sowie das Versehen der Calciumcarbonat-Oberfläche mit Stearin zur positiven Beeinflussung der Dispergierung brachte andere Vorteile wie eine verbesserte Verarbeitbarkeit mit sich. Andere

Füllstoffe vermitteln ganz unterschiedliche Funktionen: Zum Beispiel Bariumsulfat zur Erhöhung der Schallabsorption, Wollastonit zur Verbesserung der Kratzfestigkeit, Glaskugeln für höhere Formstabilität und Härte, Glashohlkugeln für geringere Dichte und Kombinationen von Glasfasern mit partikulären Füllstoffen boten einzigartige Eigenschaften, die nicht mit einzelnen Füllstoffen realisierbar waren.

Füllstoffe können als organische oder anorganische Mittel, entweder durch ihre chemische Zugehörigkeit (Tabelle 1) oder anhand ihrer Form und Partikelgröße sowie Aspektverhältnis (Tabelle 2) gegliedert werden. Wypych⁸ berichtet in seinem Buch über mehr als 70 partikel- oder plattenförmige sowie mehr als 15 faserförmige Füllstoffe (natürlich oder synthetisch hergestellt), die in verschiedenen Polymeren Verwendung finden.

Chemical family	Examples
Inorganics	
Oxides	Glass (fibers, spheres, hollow spheres, and flakes), MgO, SiO ₂ , Sb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , and ZnO
Hydroxides	Al(OH) ₃ and Mg(OH) ₂
Salts	CaCO ₃ , BaSO ₄ , CaSO ₄ , phosphates, and hydrotalcite
Silicates	Talc, mica, kaolin, wollastonite, montmorillonite, feldspar, and asbestos
Metals	Boron and steel
Organics	
Carbon, graphite	Carbon fibers, graphite fibers and flakes, carbon nanotubes, and carbon black
Natural polymers	Cellulose fibers, wood flour and fibers, flax, cotton, sisal, and starch
Synthetic polymers	Polyamide, polyester, aramid, and polyvinyl alcohol fibers

Tabelle 1: Klassifizierung der Füllstoffe anhand ihrer chemischen Zugehörigkeit

Shape	Aspect ratio	Example
Cube	1	Feldspar and calcite
Sphere	1	Glass spheres
Block	1–4	Quartz, calcite, silica, and barite
Plate	4–30	Kaolin, talc, and hydrous alumina
Flake	50–200 + +	Mica, graphite, and montmorillonite nanoclays
Fiber	20–200 + +	Wollastonite, glass fibers, carbon nanotubes, wood fibers, asbestos fibers, and carbon fibers

Tabelle 2: Partikelmorphologie der Füllstoffe

Die vorwiegend verwendeten partikelförmigen Füllstoffe sind Industrie-Mineralien wie Talk, Calciumcarbonat, Glimmer, Kaolin, Wollastonit, Feldspat und das Aluminiumhydroxid. Als faserförmige Füllstoffe finden Glasfasern und neuerlich auch verschiedene Fasern auf natürlicher Basis Verwendung. Plattenförmiges Graphen⁹ (eine Modifikation des Kohlenstoffs mit zweidimensionaler Struktur, in der jedes Kohlenstoffatom von drei weiteren umgeben ist, so dass sich ein bienenwabenförmiges Muster ausbildet) und Halloysit-Nanotubes¹⁰ (ein Mineral aus der Mineralklasse der Silikate und Germanate) sind potenzielle Füllstoffe, die in fortgeschrittenen Nanokompositen zum Einsatz kommen.

Ein mineralischer Füllstoff kann die Eigenschaften eines Polymersystems tiefgreifend verändern. Die Eigenschaften der Partikel selbst (Größe, Form und E-Modul) können eine erhebliche Wirkung, besonders auf das Verformungsverhalten haben. Hierbei kann die entstandene heterogene Phase die Struktur der Polymer-Matrix ändern. Die Partikel können für die Kristallisation als Keimbildner wirken oder bei der Abnahme der Kristallinität durch kinetische Behinderung wirksam sein.¹¹ Die verringerte Mobilität der Polymerketten durch kinetische Behinderung führt zur Entwicklung von kleinen und unvollkommenen Kristalliten.¹² ¹³ Die Transkristallinität (Nukleationserscheinungen an äußeren und inneren Grenzflächen) kann in Polymeren durch Kristallisation aus der Partikeloberfläche eingeleitet werden.¹⁴ Die transkristalline Schicht hat im Vergleich zu der sphärolithischen Form andere Eigenschaften. Im Falle von Polypropylen besitzt die transkristalline Schicht eine höhere Steifigkeit und geringere Verformbarkeit, die zur früheren Rissbildung und Rissausbreitung führt.¹⁵ Die Einführung von Füllstoffen in eine Polymermatrix führt zu einem heterogenen System. Unter Einwirkung äußerer Belastung induzieren diese eine Spannungskonzentration, deren Intensität entscheidend von der Partikelgeometrie abhängig ist.¹⁶ Die entstandene Spannungskonzentration mit anisotropen Teilchen kann an den Rändern oder am Ende des Teilchen signifikant groß sein. Die Spannungskonzentration nimmt mit steigendem Aspektverhältnis zu.¹⁷

Die CaCO₃ Partikel sind in der Regel Agglomerate und müssen während der Verarbeitung dieser Agglomerate aufgebrochen und in den primären Partikel verteilt werden. Große Partikel-Partikel-Wechselwirkungen führen zu inhomogener Verteilung des Füllstoffs, Verarbeitungsprobleme, schlechtem Aussehen und negativen Eigenschaften. Die zwei wichtigsten Faktoren, welche die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen bestimmen, sind Partikelgröße und freie Oberflächenenergie.¹⁸ Die Auswirkungen der Aggregate auf die Eigenschaften der Verbundwerkstoffe sind eindeutig nachteilig. Viele Autoren betonen diese Tatsache zusammen mit der Bedeutung der bestmöglichen Homogenität.^{17, 19} Steigende Mengen von Agglomeraten führen zu einer drastischen Abnahme der Schlagzähigkeit von Polymer-Verbundwerkstoffen.^{20, 21} Adsorption von Polymer-Molekülen auf der Oberfläche des Füllstoffs führt zur Entwicklung einer Interphase-Schicht, welche sich hinsichtlich der

Eigenschaften von denen der Polymer-Matrix unterscheidet.^{20, 22} Änderungen in den Grenzflächen-Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und Polymer-Matrix kann eine Abänderung des Debonding-Mechanismus, Fehlfunktionsverhaltens und somit die allgemeine Eigenschaftsänderung von Verbundwerkstoffen zu Folge haben. Die am häufigsten verwendete Technik zur Änderung der Partikel-Partikel- und Polymer-Partikel-Wechselwirkungen ist die Beschichtung der Füllstoffoberfläche mit einem niedermolekularen organischen Mittel.^{12, 21-23} Für CaCO₃ wird oft Stearinsäure verwendet.^{21, 24} Die Tensid-Moleküle sind mit ionischen Bindungen an der Oberfläche des Füllstoffs gekoppelt und die Stearinsäure-Moleküle sind in Richtungen senkrecht zur Oberfläche orientiert.²⁵ Als Ergebnis der Oberflächenbeschichtung nimmt die Oberflächenenergie des Füllstoffs drastisch ab.^{24, 26}

Die CaCO₃-Oberflächenspannung von ungefähr 210 mJ/m² kann nach der Behandlung mit Stearinsäure auf 40-50 mJ/m² reduziert werden.¹⁸ Die Oberflächenbehandlung eines Füllstoffs mit Stearinsäure reduziert die Partikel-Partikel-Wechselwirkung und dies führt zu einer verbesserten Verteilung der Partikel in der Polymer-Matrix. Hierbei wird auch die Polymer-Partikel-Adhäsion verringert, wenn ein Tensid verwendet wird.²⁴ Die plastische Verformung der Polymer-Matrix in der Schlagbeanspruchung ist ein energieabsorbierender Prozess, welcher sich mit der Verringerung der Wechselwirkung zwischen Partikel und Polymer erhöht.^{12, 27, 28} Eine allgemein akzeptierte Ansicht über die Rolle der Füllstoff-Partikel ist, dass Debonding den Spannungszustand um die Partikel verändert und eine umfangreiche plastische Verformung in der Matrix induziert. Als Ergebnis können verschiedene Erscheinungen in Form mehrerer Haarrisse (multiple crazing),^{29, 30} Scherfließgrenze (shear yielding),³¹ Haarrisse mit Scherfließgrenze (crazing with shear yielding)³² und Dehnung der Gummiteilchen oder Reißen und Debonding bei den anorganischen Füllstoff-Partikeln auftreten.³³ Wichtige Eigenschaftsänderungen, die durch Füllstoffe herbeigeführt werden können, sind zum Beispiel:

- Ausweitung des Temperaturanwendungsbereichs
- Verstärkung der Klebschicht
- Herabsetzung der Schwindung
- Beeinflussung rheologischer Eigenschaften
- Verlängerung der Topfzeit
- Erzielung besonderer elektrischer und physikalischer Eigenschaften
- Einsatz als verbindende Füllmasse

Trotz gewisser Vorteile, welche gefüllte Klebstoffe aufweisen, ist dennoch auf zwei Einschränkungen hinzuweisen:

- Der zunehmende Füllstoffanteil in einem Klebstoff ist im Allgemeinen mit einer Reduzierung der Aushärtungsgeschwindigkeit verbunden. Diese Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Zweikomponentenklebstoffen kann damit begründet werden, dass durch einen „Verdünnungseffekt“ die für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebende Konzentration der Reaktionspartner herabgesetzt wird. Um diesen Nachteil auszugleichen, ist gegenüber dem gefüllten Klebstoff eine höhere Verarbeitungstemperatur vorzusehen.
- Füllstoffzusätze führen zwangsläufig zu vergrößerten Klebschichtdicken. Die Klebschichtdicke hat wiederum einen maßgebenden Einfluss auf die Festigkeit der Klebung und zwar in dem Sinn, dass mit zunehmender Klebschichtdicke die Festigkeit abnimmt.

In Anbetracht der allgemeinen Auswirkungen von Füllstoffen müssen verschiedene Aspekte der Polymer-Matrix in Betracht gezogen werden. Dazu gehören Molekulargewicht, Glasübergangstemperatur, Kristallinität, Vernetzungsdichte, das Auftreten der zweiten Phase und die Stärke der Wechselwirkung mit der Oberfläche des Füllstoffs. Der Literatur kann entnommen werden, dass die Füllstoffe die Natur des Polymers in der Nähe ihrer Oberfläche verändern können. Der Haupteffekt basiert hierbei auf der Immobilisierung des Polymers, welche höhere Steifigkeit und geringere Löslichkeit des Polymers zu Folge hat. Insgesamt kann dies als Erhöhung des effektiven Volumens des Füllstoffs um einen Betrag in Abhängigkeit von der Dicke dieser Schicht betrachtet werden. Eine solche Schicht ist in der Regel nur wenige Nanometer dick, so dass der Effekt erst bei recht hohem Füllgrad und mit sehr kleinen Körnern, die eine relativ große Fläche haben, spürbar ist. Dies ist in Tabelle 3 dargestellt.

Korngröße (μm)	Volumenerhöhung für eine Schichtdicke von (%)			
	1 nm	10 nm	100 nm	1000 nm
0,1	6	73	2600	-
0,5	1,2	12	174	-
1,0	0,6	6	73	2600
5,0	< 0,1	1,2	12	174
10,0	< 0,1	0,6	6	73

Tabelle 3: Die kalkulierte Wirkung von Oberflächenschichten auf das scheinbare Volumen von unterschiedlichen kubikförmigen Partikeln mit verschiedenen Korngrößen³⁴

Die Wirkung ist in Polymeren, die selbst sehr flexibel sind (z. B. Elastomere) besonderes bemerkenswert und in starren Polymeren am geringsten.³⁴ Schlecht dispergierte Füllstoffagglomerate können als Schwachstelle in der Struktur, vor allem in den spröden Grundsubstanzen betrachtet werden. Schließlich kann die Verteilung und Orientierung von Füllstoffen nicht einheitlich sein. Die am häufigsten anzutreffende Folge davon ist die Anwesenheit eines Füllstoffs mit einer dünnen Oberflächenschicht, ein Effekt, der mit der Füllstoff-Partikelgröße zunimmt. Die Oberflächenschichten haben einen großen Einfluss auf einige Eigenschaften, insbesondere Biegeeigenschaften.

Weltweit werden jährlich über 50 Millionen Tonnen Füllstoffe mit einem Gesamtwert von ca. 25 Milliarden Euro für die verschiedenen Anwendungsgebiete wie Papier, Kunststoffe, Gummi, Farben und Klebstoffe verwendet. Damit zählen Füllstoffe zu den bedeutendsten Rohstoffen überhaupt und sind in einer Vielzahl von Artikeln des täglichen Bedarfs enthalten. Ein Vergleich zwischen den verarbeiteten und verkauften Mengen an Füllstoffen weltweit von Jahr zu Jahr zeigt jedoch, dass die Calciumcarbonate klar in Führung stehen.³

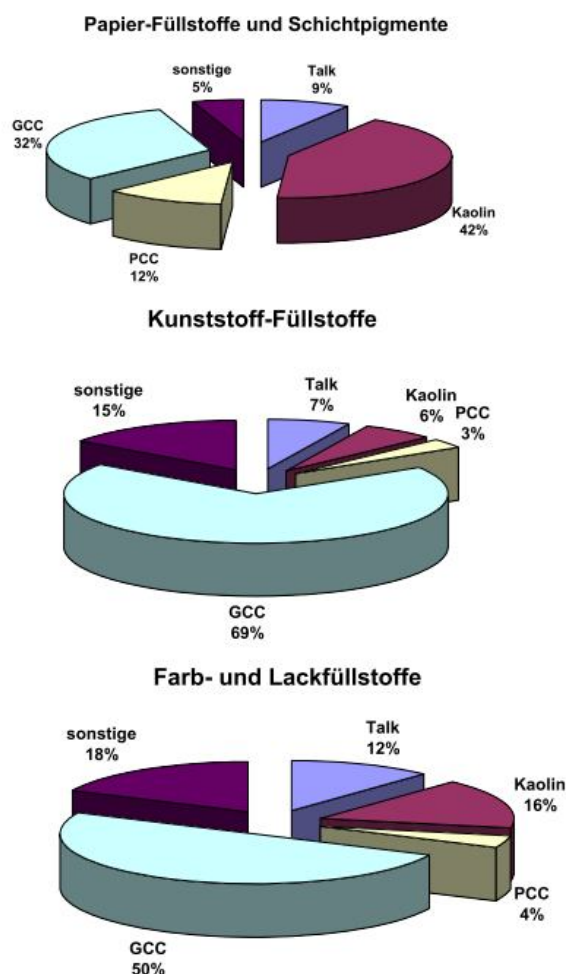


Abbildung 5: Marktanteile der wichtigsten Füllstoffe³

2.5.2 Calciumcarbonate

Die Verwendung von Mineralien ist ein wesentlicher Bestandteil des täglichen Lebens. Vor tausenden Jahren wurde eine extrem breite Palette von Gesteinen und Mineralien in verschiedenen Bereichen verwendet und Heute ist das Niveau der Produktion und des Verbrauchs von nichtmetallischen Rohstoffen auch als ein Indikator für die Entwicklungsstand der Länder (siehe Abbildung 6). Industriemineralien haben sich zu einem Symbol für Reichtum gemacht und keiner von diesen Mineralstoffen hat so viel Bedeutung und so eine breite Palette von Anwendungen wie Calciumcarbonat.³ Calciumcarbonat (fachsprachlich), Kalziumkarbonat oder in deutscher Trivialbezeichnung kohlensaurer Kalk, ist eine chemische Verbindung der Elemente Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff mit der chemischen Formel CaCO_3 . Es ist als Carbonat ein Calcium-Salz der Kohlensäure und besteht im festen Zustand aus einem Ionengitter mit Ca^{2+} -Ionen und CO_3^{2-} -Ionen im Verhältnis 1:1. Calciumcarbonat ist eine der am weitesten verbreiteten Verbindungen auf der Erde, vor allem in Form von Sedimentgesteinen. Calciumcarbonat tritt vor allem in der Form der Minerale Calcit und Aragonit auf. Eine weitere Modifikation des CaCO_3 ist das Mineral Vaterit, welches besonders aus übersättigten Lösungen in Form mikroskopisch kleiner Kristalle ausfällt. Calciumcarbonat ist ein Hauptbestandteil in Marmor, Kalkstein, Dolomit und ist selbst in reinem Wasser kaum löslich. Bei Anwesenheit von gelöstem Kohlenstoffdioxid steigt die Löslichkeit jedoch um mehr als das Hundertfache. In der Natur bildet Calciumcarbonat verschiedene Gesteine wie Kreide, Kalkstein und Marmor, die zwar chemisch identisch sind, sich jedoch in mancherlei Hinsicht unterscheiden.

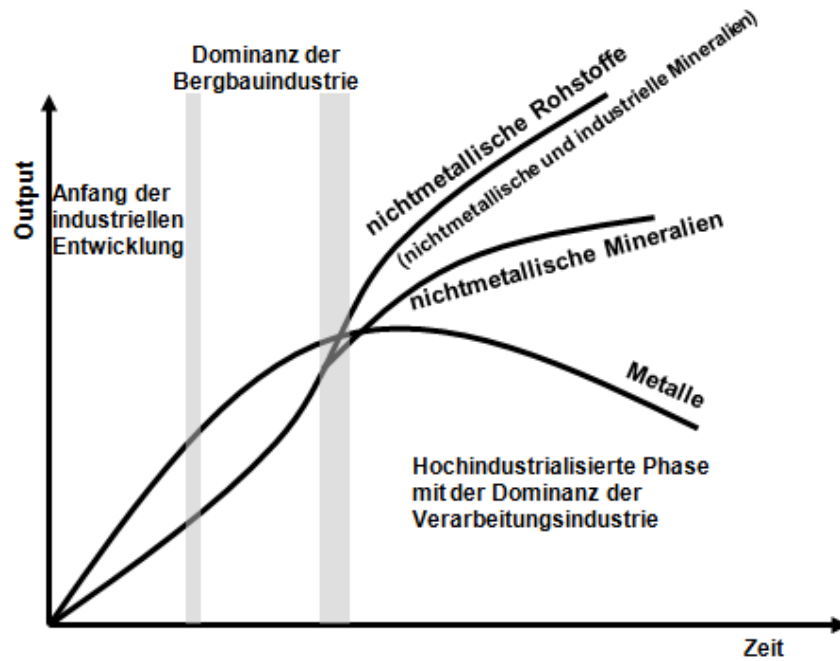


Abbildung 6: Erhöhte Bedeutung der nichtmetallischen Rohstoffe im Vergleich zu Metallen und ihre Rolle in den hoch industrialisierten Ländern (Quelle: Bundesanstalt für Geowissenschaften, Braunschweig)

Das Verwendungsspektrum von Calciumcarbonaten ist sehr umfangreich; von der Bildhauerei über die Bauindustrie zur Chemie, von Füllstoffen in Papier, Lacken und Kunststoffen bis hin zu Arzneimitteln. Die enorme wirtschaftliche Bedeutung von Calciumcarbonat wird deutlich, wenn wir das hergestellte Volumen von Kreide, Kalkstein und Marmor von Jahr zu Jahr betrachten. Im Jahr 1994 wurden allein rund 4,6 Milliarden Tonnen Kalkgestein weltweit extrahiert. Die Bedeutung der kalkhaltigen Gesteine kann durch ihre Verwendung in einem Vergleich zu insgesamt allen anderen nicht metallischen Mineralien festgestellt werden. In Deutschland beispielsweise bestanden 7% der verwendeten industriellen Mineralien im Jahr 1994 aus kalkhaltigen Gesteinen. Das sind 65,4 Mio. Tonnen Calciumcarbonat bei insgesamt 920 Millionen Tonnen nichtmetallischen Mineralien (siehe Tabelle 4). Mit der Betrachtung von Dolomit und anderen karbonathaltigen Gesteinen wie der Kalkstein (nicht von Unternehmen in der Kalkindustrie verbraucht) betrug der Anteil 16 Prozent oder 144 Millionen Tonnen. Mit Abstand findet die größte Menge von Kalk in der Bauindustrie als Baustein, Zement oder als Schotter für den Straßenbau Verwendung. Im Vergleich dazu ist der Anteil an Füllstoff niedrig, aber in absoluten Zahlen immer noch beträchtlich. Im Jahr 1997 wurde zum Beispiel 9,8 Millionen Tonnen Calciumcarbonat durch die Papierindustrie, rund 7 Millionen Tonnen durch die Kunststoff-Industrie und mehr als 4,8 Millionen Tonnen durch die Farb- und Lackindustrie verbraucht.³

Marktsegment	Deutschland		Global	
	[Mio t/Jahr]	[%]	[Mio t/Jahr]	[%]
Bauindustrie	23,2	35,4	(k.A.)	
Beton	33,3	51,0	1420	31,5
Agrarindustrie	1,4	2,1	(k.A.)	
Stahl und Eisen	3,1	4,75	(k.A.)	
Umweltschutz	1,3	2,0	(k.A.)	
Füllstoffe	2,0	3,0	20	0,4
sonstige	1,1	1,75	(k.A.)	
Insgesamt	65,4	100	4500	100

Tabelle 4: Verbrauch von Kalkstein in Deutschland und Weltweit. Die angegebenen Zahlen basieren auf Abschätzungen, da genaue Daten nicht zur Verfügung stehen, insbesondere für den weltweiten Verbrauch (Quelle: Oates, 1998; Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie)

Im Gegensatz zu Bau-Rohstoffen sind die Füllstoffe hochtechnologische Produkte, deren Herstellung und Verarbeitung aufwendige Prozesse beinhalten und die den Einsatz von teuren Maschinen notwendig machen. Abgesehen von der weltberühmten "statuario" von Carrara und anderen relativ exklusiven Sorten von Marmor, werden die höchsten Preise für Calciumcarbonat erzielt, wenn dieses als Füllstoff verwendet wird (siehe Tabelle 5). Verglichen mit den Kosten der anderen Rohstoffe, ist jedoch der Füllstoffpreis gering. Calciumcarbonat-Füllstoff kann in der Papierherstellung z. B. einen Teil der erforderlichen Cellulose ersetzen, die fast zehnmals teurer ist. Je mehr mineralische Rohstoffe ein Papier enthält, desto günstiger ist es zu produzieren. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die stark gefüllten Papiere immer billiger sind. Im Gegenteil, die sehr hochwertigen Papiere enthalten oft große Mengen an mineralischen Rohstoffen. Die in der Farb- und Lack- oder der Kunststoffindustrie eingesetzten feinen mineralischen Pulver tragen wesentlich zur Wertschöpfung der Endprodukte bei. Zudem sind heute aus technischen Gründen viele Produkte ohne Füllstoffe undenkbar.³

	Baustoff	Herstellung von Branntkalk und Glas/Rauchgasentschwefelung	Füllstoff und Farbstoffsuspension	PCC
Preis [£/t]	2 - 5	5 - 10	25 - 250	250 - 1000

Tabelle 5: Durchschnittliche Preise für Kalkstein-Produkte in Großbritannien im Jahr 1997. (Quelle: Oates, 1998)

2.5.3 Natürliches und synthetisches Calciumcarbonat

Calciumcarbonat-Füllstoffe können als natürliches Karbonat gegen gefällte Kohlensäure unterschieden werden. Synthetisches Calciumcarbonat wird als PCC (precipitated calcium carbonate, ausgefälltes Calciumcarbonat) bezeichnet (im Unterschied zu GCC = ground calcium carbonate, gemahlenes Calciumcarbonat). Natürliches Calciumcarbonat gliedert sich in trocken- (von 200 mesh bis 325 mesh) und nass gemahlene Produkte. Die nass gemahlene Produkte sind als fein gemahlene Calciumcarbonat (3 bis 12 μm) und ultrafein gemahlene Calciumcarbonat (0,7 bis 2 μm) zu unterscheiden. GCC ist meist in Form von rhomboedrischen oder prismatischen Partikeln zu finden. Die nadelförmige Variante ist als Aragonit-Sand in der Karibik vorhanden, wird aber im Allgemeinen nur in Zement als Füllstoff verwendet (siehe Abbildung 7). Diese Kristallformen können sowohl bei GCC als auch bei PCC beobachtet werden.³⁵

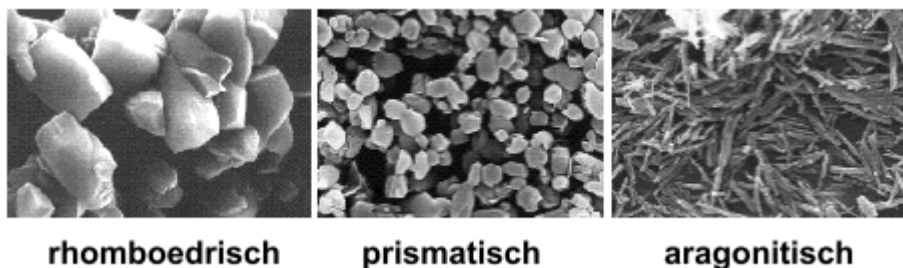


Abbildung 7: Kristallformen von GCC und PCC

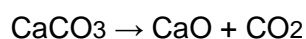
Gefälltes Calciumcarbonat (PCC) ist für Anwendungen geeignet, bei denen eine Kombination von Helligkeit, kleinerer Partikelgröße, größerer inneren Oberfläche, geringerer Abrasivität und höherer Reinheit angefordert ist. Feines PCC hat in der Regel eine mittlere Korngröße von 0,7 μm während ultrafeines PCC eine mittlere Korngröße von 0,07 μm

aufweist. Die Form der PCC-Kristalle können nach Gebrauchsanforderungen beeinflusst werden. Die PCC-Füllstoffe können außer den oben genannten Kristallformen auch die in der Abbildung 8 dargestellten Kristallformen aufweisen.

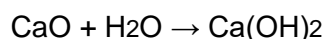


Abbildung 8: Zusätzliche PCC-Kristallformen

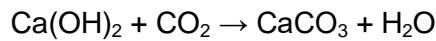
Für eine bessere Kompatibilität zwischen dem Füllstoff und der Polymermatrix können die Oberfläche von GCC- und PCC-Partikeln mit Stearat behandelt werden. PCC kann durch unterschiedliche Verfahren hergestellt werden. Die bekannten Methoden sind Fällung mit Kohlendioxid, der Kalk-Soda-Prozess und der sog. Solvay-Prozess, in dem PCC ein Nebenprodukt der Ammoniak-Produktion ist. Fällung mit Kohlendioxid ist das am häufigsten eingesetzte Verfahren, insbesondere in den Einrichtungen vor Ort bei der Papierindustrie. Bei solchen Anlagen direkt am Standort des Anwenders kann der hergestellte PCC-Schlamm sofort in den Papierherstellungsprozess zugeführt werden. Bei Anlagen außerhalb des Anwenderorts, die sowohl Schlämme und trockene Füllstoffe für verschiedene Verbraucher produzieren, wird in der Regel Fällung mit Kohlendioxid angewendet. Die Voraussetzung für die PCC-Herstellung mit einer hohen Qualität ist ein Kalkstein oder Kalk mit hoher Reinheit. Spuren von Eisen oder Mangan können die Weiße des Produktes reduzieren. Der Kalk wird zunächst in Calciumhydroxid (Kalkmilch) umgewandelt und dann als dünne Suspension in das Reaktionsgefäß zugegeben. Dort wird Kohlendioxid zugesetzt, bis das Calciumhydroxid komplett in Calciumcarbonat umgewandelt ist. Die Dauer der Reaktion kann durch den Verlauf des pH-Wertes abgeschätzt und gesteuert werden. Insgesamt finden die folgenden Reaktionen in der PCC-Herstellung statt:



(Kalzination, $\Delta H = 3130 \text{ kJ/kg CaO}$)



(Löschen, $\Delta H = + 1134 \text{ kJ/kg CaO}$)



(Fällung, $\Delta H = + 1996 \text{ kJ/kg CaO}$)

Durch Anpassung der Reaktionsbedingungen wie Druck, Temperatur und durch Zugabe von Chemikalien kann die Kornform, die Korngrößenverteilung und Kristallmodifikation des PCC beeinflusst werden. Die bevorzugten Kristallformen sind rhomboedrische oder skalenoeidrische Kristallformen. Hierbei können die rhomboedrische Kristalle eine Korngröße von 0,05-0,10 micron und eine spezifische Oberfläche von 10-30 m²/g aufweisen. Aufgrund des hohen Reinheitsgrads der Ausgangsprodukte bei der Herstellung der PCCs sind diese besonders weiß. Ein großer Anteil von PCCs werden während der Produktion mit Fettsäuren behandelt. Dies hilft einerseits, die Bildung von harten, schlecht dispergierbaren Klumpen zu reduzieren. Andererseits wird hierdurch die Kompatibilität der PCCs innerhalb der Polymermatrix verbessert.³

2.5.4 Füllstoffe und Additive bei Polyurethanklebstoffen

Eine Formulierung von Polyurethanklebstoffen ist (im Gegensatz zu anderen Klebstoffen) ohne Einsatz von Füllstoffen nicht möglich. Diese werden zur Verbesserung der Rheologie, der physikalischen Eigenschaften und zur Kostensenkung verwendet. Hauptsächlich kommen Calciumcarbonat, Talk, Kieselerde und Ton zum Einsatz. Neben den Füllstoffen werden den Klebstoffen häufig noch Plastifizierer wie Phthalsäureester, Phosphate und aromatische Öle zugegeben. Durch die Plastifizierer wird die Viskosität verringert oder die Einfrierstabilität der Isocyanatkomponenten verbessert.⁶

2.5.5 Innere Oberfläche der Füllstoffe

Alle porösen (schwamm- oder schaumartigen) Materialien wie auch Haufwerk (etwa Pulver und Schüttungen) sind von zahlreichen Hohlräumen durchzogen. Da alle chemischen Reaktionen wesentlich davon abhängen, wie groß deren Angriffsfläche im Vergleich zum Volumen ist, kommt der inneren Oberfläche eine große Bedeutung zu. Die innere Oberfläche von porösen oder körnigen Feststoffen umfasst die Gesamtheit aller darin enthaltenen Oberflächen, also auch jene, die sich zwischen den einzelnen Körnern bzw. durch die Porenwände ergeben. Die eigentliche Messgröße der inneren Oberfläche ist die spezifische Oberfläche. Bei der äußeren Oberfläche handelt es sich im Gegensatz hierzu um die von außerhalb direkt ersichtliche Oberfläche, also jene, die man bei der Verpackung des

Stoffsystems erhalten würde. Die spezifische Oberfläche kann massenbezogen (gibt an, welche Oberfläche ein Kilogramm eines Materials besitzt) oder volumenbezogen (gibt an, welche Oberfläche ein Kubikmeter eines Materials besitzt) sein. Diese wird oft als ein Maß für die Füllstoff-Partikelgröße verwendet. Die spezifische Oberfläche ist offensichtlich mit der Partikelgrößenverteilung des Füllstoffs und mit Materialien derselben Dichte und Gestalt verbunden. Eine höhere spezifische Oberfläche bedeutet eine kleinere Partikelgröße. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche finden verschiedene Verfahren wie Gasadsorption oder Trockenadsorption Verwendung. Die meist verwendete Methode ist die sog. BET-Messung. Für die BET-Messung wird ein Areameter benutzt. Ein Gas, häufig Stickstoff, wird über das zu untersuchende Material geleitet. Aufgrund von Kühlung, meist durch flüssigen Stickstoff (-196 °C), schwingen die Gasmoleküle weniger und benötigen weniger Anlagerungsfläche, es können mehr Gasmoleküle adsorbiert werden. Dies hat eine zusätzliche Druckverringerung zur Folge. Allerdings findet keine Kondensation statt, da der Sättigungsdampfdruck nicht erreicht wird. Eine Kondensation würde das Messergebnis verfälschen. Anschließende Verringerung des Drucks innerhalb der Apparatur löst einen Teil der adsorbierten Gasmenge von der Oberfläche. Dadurch kann eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme ermittelt werden. In bestimmten Druckbereichen ist die dabei gemessene Menge an adsorbiertem beziehungsweise freiwerdendem Gas proportional zur Oberfläche. Die BET-Oberfläche wird in der Einheit $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ angegeben.³⁶

Die spezifische Oberfläche ist ein äußerst wichtiger physikalischer Parameter, deren Bedeutung für den erfolgreichen Einsatz des Füllstoffes oft unterschätzt wird. Es ist ein Maß dafür, wie viele Bindungspunkte theoretisch zwischen den Polymerketten und dem zugefügten Material möglich sind. Eine große Füllstoff-Oberfläche ermöglicht eine größere Anzahl von Klebepunkten und damit bessere mechanische Eigenschaften als eine kleine Fläche. Im Allgemeinen hat die Erhöhung der spezifischen Oberfläche von Füllstoffen oder Verstärkungsmitteln die folgenden Eigenschaftsänderungen zu Folge:

- höhere Steifigkeit
- bessere Zugeigenschaften
- bessere Schlagfestigkeit
- höherer Oberflächenglanz

Allerdings gibt es Grenzen, in wie weit die spezifische Oberfläche erhöht werden kann, da eine größere Oberfläche auch einen größeren Anteil der feinen Körner bedeutet. Hierbei wird mit der Verringerung der Füllstoff-Partikelgröße die Neigung zur Agglomeration erhöht.

Dieses Verhalten ist ein Ergebnis der Physik, da ein festes Teilchen zwei gegensätzlichen Kräften unterliegt. Schwerkraft trennt die Teilchen voneinander, während die so genannten

van der Waals-Kräfte zur Anziehung führen. Je kleiner die Partikel, desto größer ist die Wirkung der van der Waals-Anziehungskräfte. Hierbei wird die Wirkung der Schwerkraft reduziert. Mit der Agglomeratbildung während der Verarbeitung, erschwert sich gleichzeitig die Dispergierung, welche entsprechende Mängel im fertigen Bauteil zu Folge haben kann. Die spezifische Oberfläche des Füllstoffs muss daher auf die möglichen Verarbeitungsbedingungen angepasst werden.

2.5.6 Modifizierung der Füllstoffoberfläche

Die meisten partikelförmigen Füllstoffe sind anorganisch und polar in der Natur. Als Ergebnis haben ihre Oberflächen eine schlechte Verträglichkeit mit Kohlenwasserstoff-Polymeren. Neben anderen Effekten kann dies bei der Verarbeitung zu Problemen wie lange Benetzungszeit, hohe Viskositäten, schlechte Dispersion und negative Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften führen. Oberflächenmodifizierung wird seit langem verwendet, um diese Probleme zu mindern. Die Hauptgründe für die Verwendung der Oberflächenmodifizierer sind im Folgenden beschrieben:

Verbesserte Füllstoffproduktion: Oberflächenmodifizierungsmittel werden manchmal verwendet, um die Effizienz des Mahlprozesses zu verbessern. Zusätzlich wird die Filtration positiv beeinflusst. Eine wichtige Rolle spielen hierbei die Oberflächenmodifizierungsmittel, um die Bildung von harten, schlecht dispergierbaren Klumpen während des Trocknens zu verhindern. Ein Beispiel für Letzteres ist die Verwendung von Fettsäuren zur Oberflächenbehandlung des gefällten Calciumcarbonats.

Schützen der Füllstoffe: Viele Füllstoffe sind hydrophil und nehmen Wasser auf, während andere, wie Magnesiumhydroxid, mit atmosphärischem Kohlendioxid reagieren können, was Verrostung der metallischen Füllstoffe zu Folge haben kann. Die entsprechenden Oberflächenmodifizierungsmittel können diese Probleme sowohl vor dem Gebrauch als auch in der Endzusammensetzung überwinden.

Verbesserung des Fließverhaltens von Pulvern: Oberflächenmodifizierungsmittel beeinflussen in der Regel die Füllstoffdichte sowie die Staub- und Fließeigenschaften. Diese Effekte können sowohl nützlich als auch schädlich sein. Sie werden aber meist zur positiven Beeinflussung der Fließeigenschaften ausgenutzt.

Verbesserung der Zusammensetzung: Eine der Schlüsselanwendungen von Modifizierungsmitteln bezieht sich auf die Verbesserung der Verarbeitung hinsichtlich der Reduzierung der Einarbeitungszeit und des Stromverbrauchs sowie des

Dispergierungsgrads. Eine Behandlung mit Fettsäuren wird häufig für diesen Zweck eingesetzt.

Adsorptionsreduzierung der teuren Materialien: Partikelförmige Füllstoffe, insbesondere solche mit großer Oberfläche oder besonders aktiven Oberflächen, können erhebliche Mengen an Härter, Stabilisatoren, Schmiermitteln und Antioxidantien adsorbieren und deaktivieren. Oberflächenmodifizierungsmittel können diese einschränken. Hierzu ist ein besonderes Beispiel die Verwendung von Glykolen mit gefällten Kieselsäuren in Elastomer-Anwendungen.

Verbesserung der Eigenschaften von Verbundwerkstoffen: Das entsprechende Oberflächenmodifizierungsmittel kann eine tiefgreifende Wirkung auf die Composite-Eigenschaften haben. Diese können aus einer verbesserten Dispersion oder der Kontrolle der Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung entstehen. Einige Eigenschaften, die dadurch beeinflusst werden können, sind:

- Steifigkeit und Formbeständigkeit gegen Wärme
- Zugfestigkeit
- Härte
- Abrasionsfestigkeit
- Schlagzähigkeit
- Flammschutz
- Elektrische- und optische Eigenschaften

Die Herausforderung für den Formulierer besteht darin, ein Modifizierungsmittel zu finden, welches die beste Kombination von Eigenschaften für die gewünschte Anwendung bieten kann. Viele Modifizierungsmittel können auch zur Verbesserung der Eigenschaftsstabilität, insbesondere bei ungünstigen Umgebungsbedingungen beitragen.³⁴

2.5.7 Hauptmodifizierungsmittel

Zwei Hauptklassen der Oberflächenmodifizierungsmittel für die Füllstoffe sind zu unterscheiden: Die sog. „non-coupling“ und „coupling“. Diese sind in Abbildung 9 dargestellt. Die „Non-coupling-Modifizierer“ haben eine starke Wechselwirkung mit der Oberfläche des Füllstoffs, weisen aber trotz Kompatibilität innerhalb der Polymermatrix keine starke Bindung auf. Die Oberflächenbehandlung mit Hilfe von Fettsäuren gehört zu dieser Klasse von Modifizierungsmitteln. Die zweite Variante (coupling-Modifizierer) hat aber eine starke Wechselwirkung sowohl mit der Füllstoffoberfläche als auch mit der Polymer-Matrix.

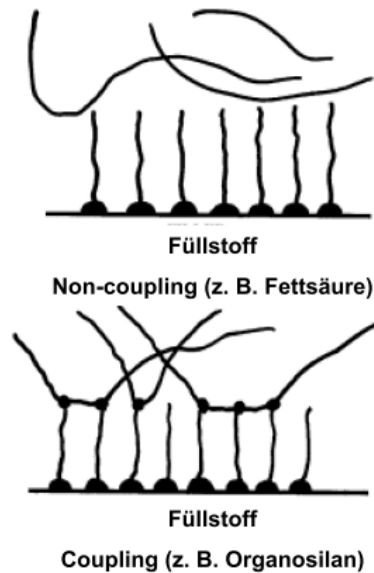


Abbildung 9: Zwei Hauptmodifizierungsgruppen für die Füllstoffoberfläche³⁴

2.6 Einfluss der Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften von gefüllten Werkstoffen

Zur Bewältigung der offensichtlich bestehenden Einschränkungen von Polymeren hinsichtlich der geringeren Steifigkeit und Festigkeit sowie zur Erweiterung ihrer Anwendungen in verschiedenen Branchen werden anorganische partikuläre Füllstoffe wie micro-/nano- SiO_2 , Glas, Al_2O_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , Kohlenstoffnanoröhrchen (carbon nanotubes) und Mehrlagensilikate (layered silicates) zu den Polymeren hinzugefügt. Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von partikulär gefüllten Polymeren hat in den letzten 40 Jahren eine große Aufmerksamkeit gewonnen.³⁷ Fu et al. berichten hierzu über diese Entwicklung in Bezug auf Steifigkeit, Festigkeit und Bruchzähigkeit als Funktion von Partikel-Volumenanteil, Korngröße und den Eigenschaften der Partikel-Matrix-Grenzfläche.³⁸ Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass das Hinzufügen von Micro- oder Nano-Partikeln eine verbesserte Steifigkeit der Polymere zu Folge haben kann.³⁹⁻⁴⁶ Der Hauptgrund hierbei ist die viel höhere Steifigkeit von anorganischen Partikeln im Vergleich zu der Polymer-Matrix. Die Festigkeit hängt allerdings stark vom Spannungstransfer zwischen den Partikeln und der Matrix ab. Für gut gebundene Partikel kann die ausgeübte Spannung in wirksamer Weise an die bestehenden Partikel innerhalb der Polymermatrix übertragen werden, was zu einer verbesserten Festigkeit des gesamten Systems führt.^{39, 47-49} Für schlecht gebundene Mikro-Partikel treten starke Festigkeitsreduktionen durch das Hinzufügen von Partikeln auf.^{40-41, 50-53}

Der Nachteil von duroplastischen Harzen ist ihre schlechte Beständigkeit gegen das Risswachstum.⁵⁴⁻⁵⁶ Die anorganischen Partikel haben sich als wirksam für eine Zähigkeitserhöhung der duroplastischen Harze gezeigt.^{44, 57} Obwohl ihre Wirksamkeit nicht so groß wie bei den Gummi-Partikeln ist, erhöhen sie den Elastizitätsmodul und die Härte viel besser als diese.³⁴ Im Gegensatz dazu berichten viele Studien über eine signifikante Abnahme der Bruchzähigkeit bei den gefüllten Thermoplasten mit starren Partikeln im Vergleich zu den ungefüllten Polymeren.^{41, 53} Es gibt jedoch mehrere Studien, die über Erhöhung der Zähigkeit durch die Verwendung von starren Teilchen in Polypropylen¹⁸ und Polyethylen berichten.^{58, 59} Eine eindrucksvoll verbesserte Schlagzähigkeit wird für Polyethylen mit Calciumcarbonat-Partikeln als Füllstoff von Fu und Wang⁶⁰⁻⁶³ und Bartczak et al berichtet.⁵⁹ Eine Verbesserung der Schlagfestigkeit von einigen Pseudo-duktilen Polymeren durch die Verwendung von anorganischen Partikeln wurde auch innerhalb weiterer Forschungsarbeiten erzielt.^{59, 64}

2.6.1 Einfluss der Füllstoffe auf die Zugfestigkeit der gefüllten Polymere

Eine allgemeine Gleichung beschreibt die Wirkung des Füllstoff-Volumenanteils auf die Zugfestigkeit:

$$\sigma_c = \sigma_p (1 - a\phi_f^b + c\phi_f^d) \quad (2.1)$$

σ_c ist die Zugfestigkeit der Komposite, σ_p stellt die Zugfestigkeit der Polymermatrix dar und ϕ_f zeigt den Füllstoff-Volumenanteil. a , b , c und d sind die Konstanten. Solange die Werte dieser Koeffizienten nicht bekannt sind, ist es nicht möglich vorherzusagen, ob die Zugfestigkeit des Verbundes mit der Erhöhung des Füllstoff-Volumenanteils zu- oder abnimmt. Aus der Form der Gleichung ist ersichtlich, dass bestimmte Konstanten gewählt werden, um das Füllstoffverhalten beschreiben zu können. In Verbundwerkstoffen, in denen der Füllstoff sehr schlechte Haftung aufweist wird $a = 1,21$ und für nicht-sphärische Partikel $a = 1,23$ betrachtet. Der Konstante "b" wird in der Regel der Wert 0,67 zugeordnet. Die Konstanten "c" und "d" werden verwendet, um den Effekt der Partikelgröße zu beschreiben. Je kleiner die Partikelgröße, desto größer sind die Werte dieser Konstanten. Wenn die Werte dieser vier Konstanten bekannt oder angenähert sind, ist es möglich, die Zugfestigkeit von verschiedenen Verbundwerkstoffen vorherzusagen.

Wenn die letzte Größe in Gleichung 2.1 positiv ist, sollte eine Abnahme der Füllstoff-Partikelgröße zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit führen. Viele Modifikationen der obigen Gleichung oder deren Parameter (Konstanten) werden verwendet, um experimentelle Daten zu erklären.

Für eine niedrige Konzentration von Füllstoffen stimmen die Ergebnisse aus der folgenden Einstein-Gleichung mit den experimentellen Daten überein:

$$\sigma_c = \sigma_p (1 + a\phi_f^b) \quad (2.2)$$

In der Einstein-Gleichung für kugelförmige Füllstoff-Partikel unter niedriger Füllstoffkonzentration ist $b=1$ und "a" hängt von der Adhäsion zwischen der Matrix und dem Füllstoff ab. Diese Gleichung sagt voraus, dass die Zugabe von Füllstoffen eine Erhöhung der Zugfestigkeit zur Folge hat. Diese hat sich aber nicht in allen Fällen bewährt, daher wurde diese Gleichung von verschiedenen Forschern geändert. Die Nicolais und Narkis-Gleichung⁵⁰ ist eine übliche Variante, in der $a = 1,21$ und $b = 2 / 3$ ist.^{11, 65, 66}

Das sog. modifizierte Nielsen-Modell ist eine andere konventionelle Gleichung^{11, 65, 66}, die in der vorgeschlagenen Form von Nicolais und Narkis Verwendung findet¹⁰:

$$\sigma_c = \sigma_p \frac{1 - \phi_f}{1 + 2,5\phi_f} \exp(B\phi_f) \quad (2.3)$$

in dieser Gleichung ist "b" ein Parameter, welcher für die Charakterisierung der Interaktion verwendet wird.

Zhou⁶⁷ untersuchte den Einfluss von CaCO₃ als Füllstoff auf die mechanischen Eigenschaften von ethylen-propylen-diene monomer Matrix und hat herausgefunden, dass durch die Verwendung von Calciumcarbonat in einem Bereich von 20 bis 100 wt % eine Erhöhung der Zugfestigkeit von 216 % bis 317 % zu erzielen ist. Fu¹⁴ nutzte mit Phosphat modifiziertes Calciumcarbonat mit einem Volumenanteil von 2-25 % in Polyethylen und stellte eine Erhöhung der Zugfestigkeit von 10-50 % fest. Die Untersuchungen mit dem nicht modifizierten Calciumcarbonat führten zu einer 5-50 prozentige Verringerung der Zugfestigkeit.

Kovacevic⁶⁸ nutzte Calciumcarbonat als Füllstoff mit vier unterschiedlichen Korngrößen innerhalb einer Polymermatrix aus Polyvinylacetat in einem Gewichtsanteil von 5-20 %. Die Ergebnisse zeigten eine Zunahme der Zugfestigkeit von 70 bis 75 % durch die Verwendung von Calciumcarbonat mit einer Partikelgröße von 3,6 µm. Bei den Füllstoffen mit einer Korngröße von 5,2 µm war diese Festigkeitszunahme in einem Bereich von 50 bis 58 %. Bei dieser Variante hat er zusätzlich den Einfluss der Oberflächenbeschichtung von CaCO₃-Körnern mit Stearinsäure auf die Zugfestigkeitsänderung beobachtet. Hierbei hat sich herausgestellt, dass eine Erhöhung der Zugfestigkeit von 55% bis 72 % zu erreichen war. Die vierte Variante mit einer Partikelgröße von 16,8 µm hatte eine Zugfestigkeitszunahme von bis zu 40 % zu Folge. Rockenbauer und Pukanszky^{69, 70} untersuchten den Einfluss von Calciumcarbonat als Füllstoff auf die mechanischen Eigenschaften von Polypropylen.

Rockenbauer⁶⁹ nutzte die „Electron Spin Resonance (ESR)-Spektroskopie“ zum Veranschaulichen der Orientierung und Verteilung der Füllstoffpartikel in Polymeren. Als Alternative verwendete er Calciumcarbonat als Füllstoff mit einem Volumenanteil von 5-30 % innerhalb der Polypropylen-Matrix. Seine Ergebnisse stellen eine Zugfestigkeitsabnahme von 30 bis 45 % dar, wenn Formpressen (compression molding) als Verarbeitungsprozess eingesetzt wurde. Beim Spritzgiessverfahren war dagegen eine Erhöhung der Zugfestigkeit von bis zu 20 % zu erkennen. Die Untersuchungen von Pukanszky⁷¹ wie in Abbildung 10 dargestellt, weisen auf zwei grade Linien. Hierbei ist zu sehen, dass sich die Zugfestigkeit zuerst mit der Zunahme der spezifischen Oberfläche (Verringerung der Partikelgröße) erhöht, sich dann aber ab einem bestimmten Wert verringert. Die Bildung von Agglomeraten bei feinen Füllstoffen wird von ihm als Hauptursache für die Zugfestigkeitsabnahme gesehen.

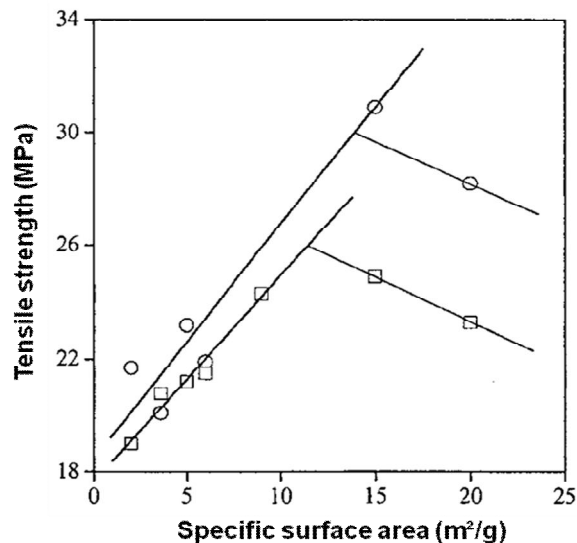


Abbildung 10: Einfluss der Partikelgröße und Füllstoffgehalt auf die Zugfestigkeit von Polypropylen bei einem CaCO₃-Gehalt von 20 vol %. Symbolen: (□) Extrusion/Injection, (○) Mixer

Pukanszky⁷² stellt bei seinen weiteren Untersuchungen mit 25 vol % Calciumcarbonat in beschichtetem und unbeschichtetem Zustand ein interessantes Verhalten fest (siehe Abbildung 11). Einerseits sieht er, dass durch die Verwendung von CaCO₃ in unbeschichtetem Zustand die Zugfestigkeit sich aufgrund der Entstehung einer harten Phasengrenzfläche (Interphase) zuerst mit der Zunahme der spezifischen Oberfläche stark erhöht (reinforcing effect), sich dann aber aufgrund von Agglomeratbildung ab einer spezifischen Oberfläche von mehr als 6 m²/g verringert. Andererseits wird mit der Erhöhung der spezifischen Oberfläche bei dem Polymer mit beschichtetem Calciumcarbonat eine kontinuierlich steigende Zugfestigkeit beobachtet.

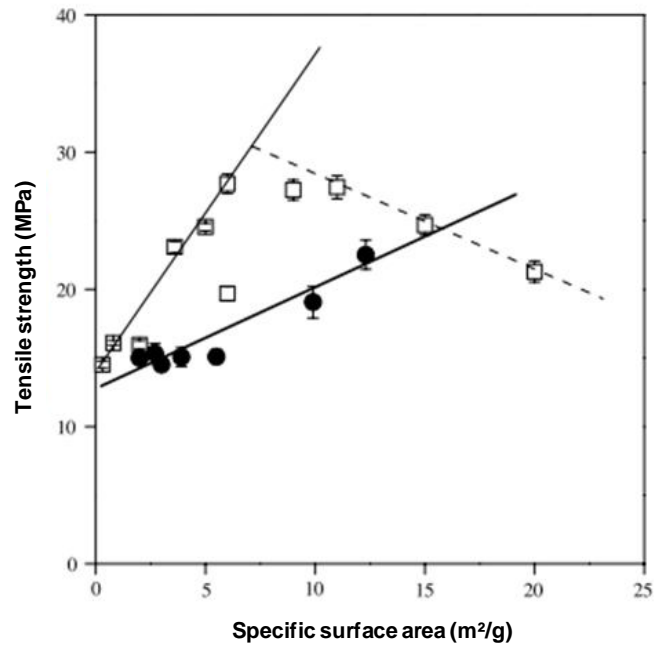


Abbildung 11: Einfluss der Schicht und der spezifischen Oberfläche auf die Zugfestigkeit von Polypropylen mit 25 vol % CaCO₃ als Füllstoff

Yang et al.⁷³ untersuchten die Auswirkung der CaCO₃-Partikelgröße auf die mechanischen Eigenschaften von Polypropylen. In seinen Untersuchungen findet Calciumcarbonat als Füllstoff in vier verschiedenen Korngrößen (25, 4, 1,8 und 0,07 µm) Verwendung. Die Ergebnisse zeigen die gleiche Zugfestigkeit für die drei Füllstoffe mit einer Partikelgröße von 25, 4 und 1,8 µm. Bei dem gefüllten Polymer mit CaCO₃ und einer Korngröße von 0,07 µm war die Zugfestigkeit geringer als bei den anderen drei Korngrößen.

2.6.2 Einfluss der Füllstoffe auf den Elastizitätsmodul der gefüllten Polymere

Der Elastizitätsmodul wird häufig verwendet, um gefüllte Systeme zu charakterisieren.^{70, 74-77} Die Einstein-Viskositätsgleichung abgeändert von Guth und Gold prognostiziert, dass der Elastizitätsmodul (E) sich mit der Zunahme von Füllstoff-Konzentration (Φ) erhöht:

$$E = E_0(1 + 2,5 \Phi + 14,1 \Phi^2) \quad (2.4)$$

Mehrere andere Modelle wurden von Einstein, Count, Kerner und Takahashi⁷⁸ zur Vorhersage des Elastizitätsmoduls entwickelt. Ihre Vorhersagen sind sehr genau für niedrige Konzentrationen⁷⁹ (siehe Abbildung 12). Bei hohen Füllstoff-Konzentrationen weicht die tatsächliche Änderung des Elastizitätsmoduls von der Gleichung ab.

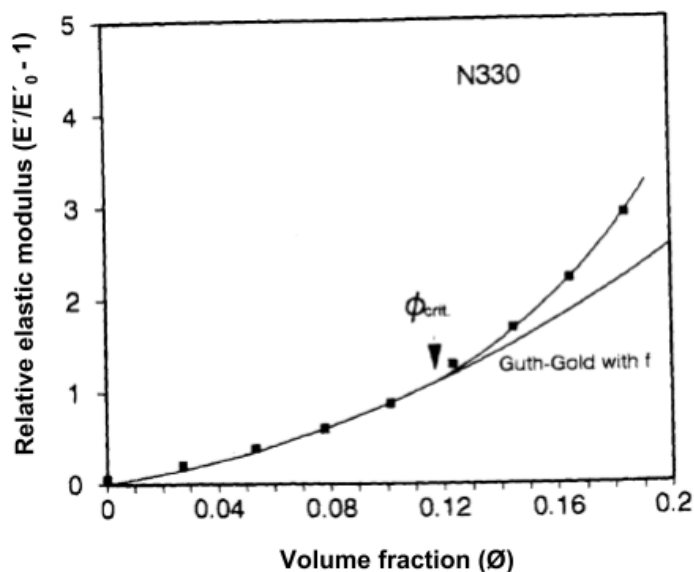


Abbildung 12: Vergleich der Vorhersage über Guth-Gold-Gleichung mit experimentellen Ergebnissen für gefüllte SBR mit N330⁷⁹

Materialien gefüllt mit festen Partikeln folgen eng dem prognostizierten Wachstum in Elastizitätsmodul, wenn die Füllstoff-Konzentration sich erhöht. Abbildung 13 zeigt die Beziehungen für drei Materialien. Sowohl Calciumcarbonat als auch Talkum erzeugen einen erhöhten E-Modul, während der Zugabe von einem elastischen Material wie Ethylene-Propylene-Rubber (EPR) den Wert des Elastizitätsmoduls leicht verringert.

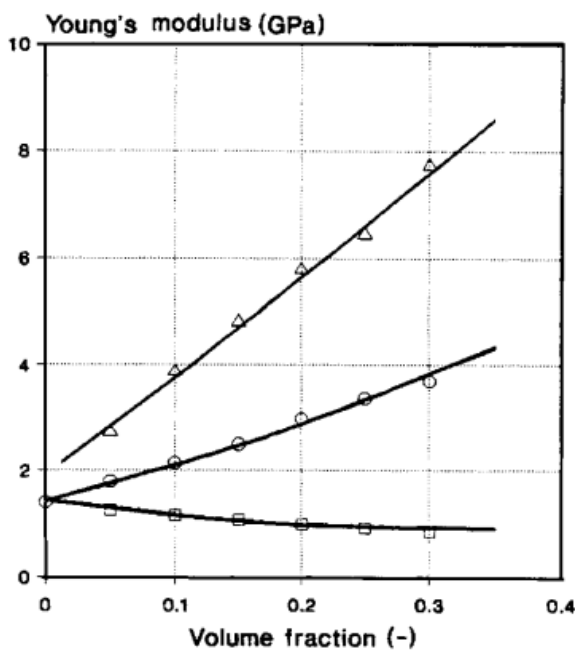


Abbildung 13: Zusammensetzungsabhängigkeit des Elastizitätsmodul von PP-Mischungen und -Verbunden. (o) CaCO₃, (Δ) Talkum, (□) EPR.⁷⁵

Bei der Verwendung von Talk spielen die bessere Haftung und plattenförmige Struktur im Anstieg des Elastizitätsmoduls eine große Rolle. In den meisten experimentellen Fällen erhöht sich der Elastizitätsmodul wie die Gleichung 2.4 angibt.⁸⁰⁻⁸²

Dies ist nicht überraschend, da die Füllstoffe einen wesentlich höheren Elastizitätsmodul als Matrix-Polymere haben. Wenn der Elastizitätsmodul sich mit der Füllstoffzugabe nicht erhöht, kann dies entweder mit der schlechten Haftung des Füllstoffs mit der Matrix, der Ausbildung großer Agglomerate oder der gestörten Polymerkristallisation verbunden sein. Eine erhöhte Interphase-Haftung trägt in der Regel zu der Erhöhung des Elastizitätsmoduls bei.⁸³ Bei den Partikeln im Mikrobereich wurde festgestellt, dass kleinere Partikel zu einem höheren Elastizitätsmodul geführt haben. Die Partikelgrößenverteilung spielt ebenfalls eine Rolle. Im Allgemeinen haben Füllstoffe mit einer besseren Packungsdichte einen verbesserten Elastizitätsmodul zu Folge.

Die Untersuchungen von Pukanszky⁷¹ über den Einfluss der CaCO_3 -Partikelgröße auf die mechanischen Eigenschaften von Polypropylen bei einem Füllstoffgehalt von 20 Vol % zeigen eine Unabhängigkeit der Steifigkeit von der Partikelgröße. Abbildung 14 veranschaulicht, dass sich die Steifigkeit mit der Zunahme des Füllstoffgehalts erhöht.

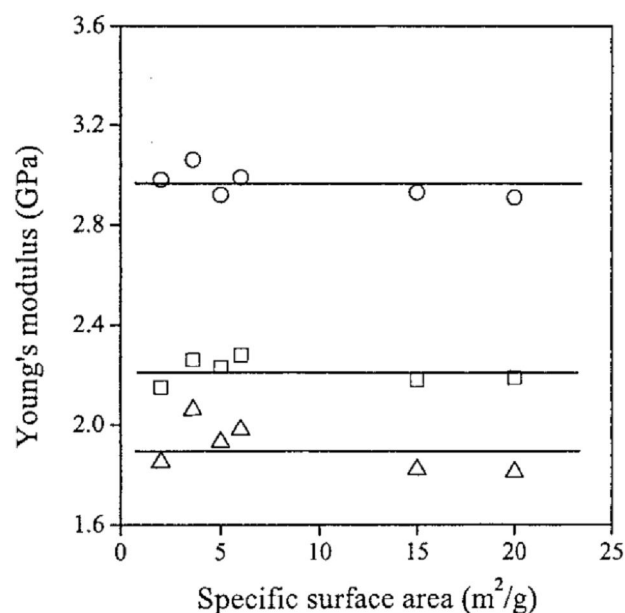


Abbildung 14: Einfluss der Partikelgröße auf die Steifigkeit von Polypropylen. Symbolen: (△) 5, (□) 10, (○) 20 Vol %

In anderen Untersuchungen mit beschichtetem und unbeschichtetem Calciumcarbonat als Füllstoff mit 25 Vol % innerhalb der Polypropylen-Matrix wird aber eine Verbesserung der Steifigkeit mit der Verringerung der Partikelgröße beobachtet.⁷² Hierbei werden die

ermittelten Ergebnisse für die unbeschichtete Variante als Referenz betrachtet. Man sieht, dass sich die Steifigkeit nicht sensibel sowohl gegenüber der Struktur als auch der Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und der Matrix verhält.

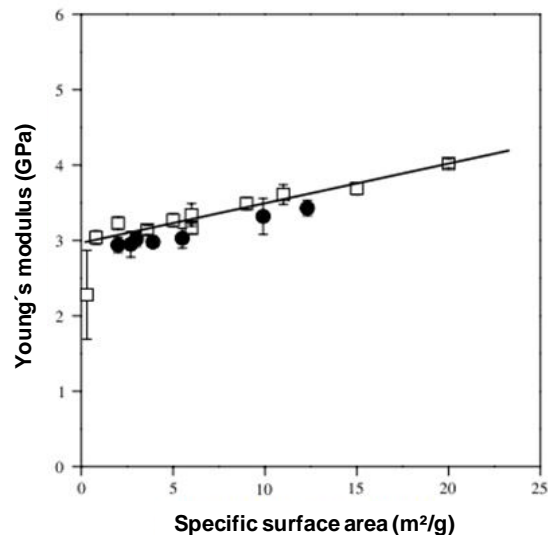


Abbildung 15: Einfluss der Beschichtung und spezifischer Oberfläche auf die Steifigkeit von Polypropylen bei einem CaCO_3 -gehalt von 25 Vol %

2.6.3 Einfluss der Füllstoffe auf den Schlagwiderstand der gefüllten Polymere

Die Füllstoffe verbessern die Schlagzähigkeit von gefüllten Werkstoffen.^{11, 65, 75-76, 84-89} Die wichtigsten Parameter sind:

- Partikelgröße
- Partikelform (Aspektverhältnis ist hierbei der wichtigste Parameter; Verwendung von Fasern ist die meist genutzte Methode zur Verbesserung der Schlagzähigkeit)
- Partikelsteifigkeit (in der Regel hohle Partikel und Füllstoffe mit weniger Härte reduzieren die Schlagzähigkeit)
- Wechselwirkung mit der Matrix (diese ist für faserförmige Füllstoffe relevant)
- Füllstoffdichte zeigt ein gemischtes Verhalten (in Füllstoffen, die eine Verbesserung der Schlagzähigkeit zu Folge haben, erhöht sich die Schlagzähigkeit mit der Zunahme der Füllstoffdichte)
- Keimbildung (die Anwesenheit von Füllstoffen oder Füllstoffen mit Keimbildungsmittel führt zu einer Änderung in der Kristallinität, welche sich in einer erhöhten Schlagzähigkeit wiederfindet)

Abbildung 16 zeigt den Einfluss der Partikelgröße der Füllstoffe auf die Schlagzähigkeit.⁸⁹ Hierbei wurden vier verschiedene Füllstoffe (Calciumphosphat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat und Kohlenstoff) untersucht. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser lag in einem Bereich von 0,8 bis 30 μm . Die Ergebnisse zeigen, dass die Partikelgröße eine entscheidende Auswirkung auf die Schlagzähigkeit hat. Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung war hierbei sehr niedrig. Die größte Verstärkung wurde durch Partikel mit einem Durchmesser von 2 μm erreicht.

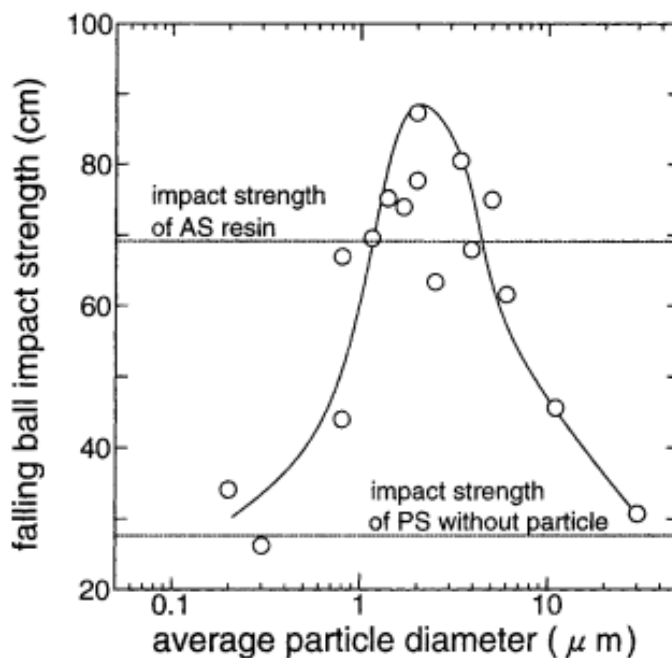


Abbildung 16: Einfluss der Partikelgröße auf die Schlagzähigkeit von gefülltem Polystyren⁸⁹

In der Abbildung 17 ist die Auswirkung von Adhäsion zwischen dem Füllstoff und der Matrix auf die Schlagzähigkeit ersichtlich.⁸⁷ Das beste Ergebnis ist bei geringer Füllstoffdichte zu erzielen. Der Grund bezieht sich auf den Abstand zwischen den Partikeln und der Ausbildung von Agglomeraten.

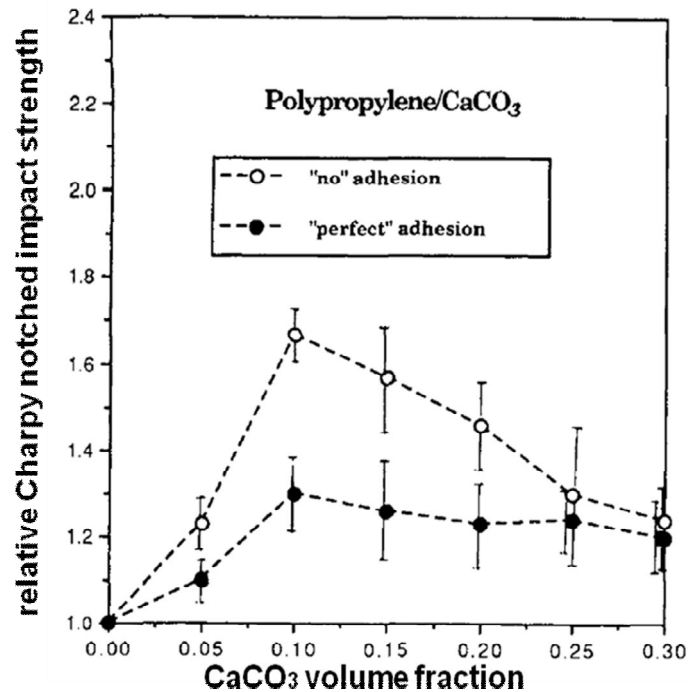


Abbildung 17: Charpy notched Schlagzähigkeit von Polypropylen gefüllt mit CaCO₃⁸⁷

Thio et al.⁹⁰ verwendete Calciumcarbonat zur Verbesserung der Zähigkeitseigenschaften von Polypropylen und hat herausgefunden, dass die Füllstoff-Partikelgröße einen bedeutsamen Einfluss auf den Schlagwiderstand von dieser Polymerart hat. In seiner Arbeit kommt CaCO₃ mit drei unterschiedlichen Partikelgrößen (0,07, 0,7 und 3,5 µm) zum Einsatz. Seine Ergebnisse zeigen, dass der Füllstoff mit einer Partikelgröße von 0,7 µm zur Erhöhung des Schlagwiderstands geführt hat. Die anderen Varianten hatten entweder keinen oder einen negativen Einfluss auf den Schlagwiderstand.

Zuiderduin und Westzaan⁹¹ haben auch in ihren Untersuchungen mit Calciumcarbonat mit vier unterschiedlichen Partikelgrößen (0,07, 0,3, 0,7 und 1,9 µm) zur positiven Beeinflussung der Zähigkeitseigenschaften von Polypropylen festgestellt, dass die besten Ergebnisse mit CaCO₃ mit einer Partikelgröße von 0,7 µm (beschichtet mit Stearinsäure) zu erzielen waren.

Yang et al.⁷³ untersuchte die Auswirkung der CaCO₃-Partikelgröße auf die mechanischen Eigenschaften von Polypropylen. Hierbei findet Calciumcarbonat als Füllstoff in vier verschiedenen Korngrößen (25, 4, 1,8 und 0,07 µm) Verwendung. Wie in oben beschriebenen Untersuchungen beeinflusst auch hier der Füllstoff mit einer Korngröße von 0,07 µm den Schlagwiderstand vom Polymer sehr positiv.

In den Forschungen von Wang et al.⁹², Badran et al.⁵⁸, Bartzack et al.⁵⁹ und Liu et al.⁹³ wird über den erhöhten Schlagwiderstand von Polyethylen mittels Calciumcarbonat berichtet. Ähnliche Untersuchungen mit Polypropylen durchgeführt von Pukanszky et al., Baker et al.

und Thio bestätigen eine positive Beeinflussung der Schlagzähigkeit mit Hilfe von partikulären Füllstoffen.⁹¹

2.6.4 Einfluss der Füllstoffe auf die Bruchzähigkeit der gefüllten Polymere

Die Bruchzähigkeit eines Werkstoffs hängt von verschiedenen Parametern wie Zugfestigkeit, Fließspannung, Elastizitätsmodul, Biegefestigkeit und Schlagzähigkeit ab. Diese hängen wiederum bei den gefüllten Werkstoffen teilweise von dem eingesetzten Füllstoff ab. Somit spielen die Füllstoffe eine entscheidende Rolle für das Bruchzähigkeitsverhalten von gefüllten Werkstoffen.^{11, 14, 87-88, 94-100}

Während der Zugversuche wurden fünf Brucharten beobachtet (Abbildung 18).⁹⁹ Die meisten duktilen Zusammensetzungen brechen während der Kaltverfestigung (Modus A) oder mit der Fortpflanzung der Einschnürung (Modus B). Die Arten C und D sind typisch für quasi-Sprödbrech. Im Modus D Brechen die Proben durch Makro-Scher-Streifen. Modus E ist ein sprödes Versagen senkrecht zur Lastrichtung. Der Bruch tritt hierbei vor dem Erreichen der Streckgrenze auf.

Die Beschreibung des Mechanismus dieser Bruchart basiert auf REM-Beobachtungen des Bruchs bei thermoplastischen Polyester gefüllt mit Kalzium-Terephthalat und Calciumcarbonat.¹⁰⁰ Der Mechanismus des Bruchs nach Modus A wird in Abbildung 19 gezeigt. Die Bruchfläche besitzt hierbei eine raue Beschaffenheit, wo eine Rissausbereitung durch eine duktile Rissbildung entstanden ist. Kaltverfestigung ermöglicht dem Polymer diese Belastungen ertragen zu können. Bei einer geringen Konzentration an Füllstoff (typisch für Modus A-Verhalten), gibt es genug Polymermatrix, um eine externe Last ohne Bruch standzuhalten. Die Oberfläche weist eine dehnbare- (Bruch-Anfangspunkt) und eine quasi-gespaltete Rosette-Region (wo Rissfortsetzung entsteht) auf. Die morphologischen Merkmale sind hierbei die abgelösten Teilchen (Debonding) und längliche Hohlräume. Bruch entsteht, wenn die lokale Dehnung in den Bändern die Bruchdehnung der Matrix erreicht. Die Bildung eines rosettenförmigen Musters erfordert eine bestimmte Menge von Polymer und diese wird nur bei sehr niedrigem Füllstoffanteil realisiert.

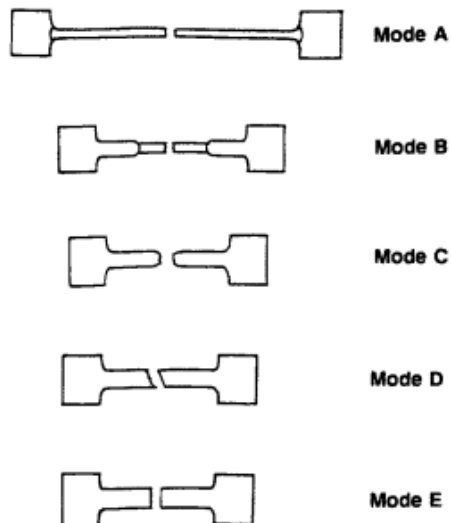


Abbildung 18: Schematische Darstellung der fünf unterschiedlichen Brucharten⁹⁹

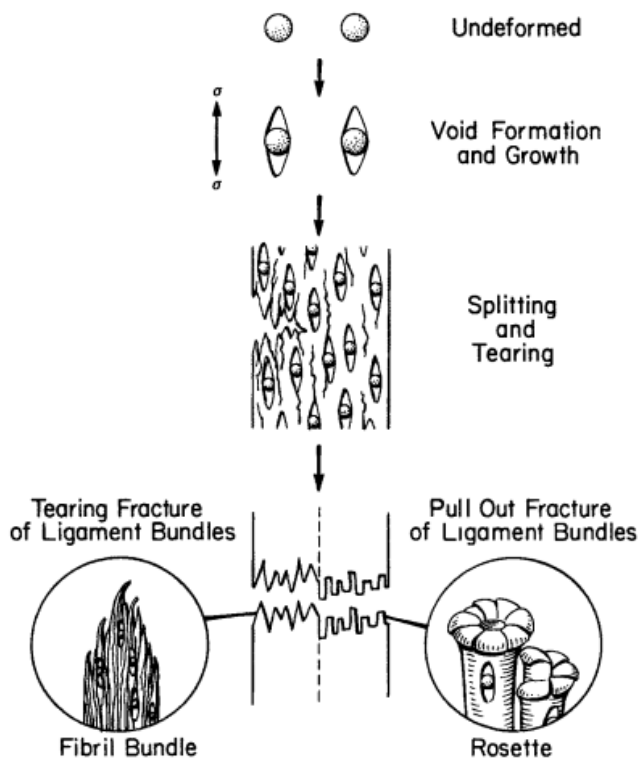


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Bruchart A¹⁰⁰

Abbildung 20 (links) zeigt den Mechanismus des Bruchs nach Modus B.¹⁰⁰ Die Bildung von Hohlräumen und das Wachstum ist ähnlich wie im vorherigen Mechanismus. Die Unterschiede sind das Zusammenwachsen der Hohlräume und ein einzelner Bruch bei Erreichen einer kritischen Größe des Hohlraums. Der Bruch fängt entweder seitlich oder vom

Zentrum an (Modus A nur von der Seite) und es ist in diesem Fall keine rosettenförmige Region ersichtlich. Faserbündel sind kurz und klein im Durchmesser. Abbildung 20 (rechts) zeigt den Mechanismus des Bruchs bei Modus C.¹⁰⁰ Es ist eine Hohlraumbildung und die Vereinigung nur in seitlicher Richtung zu beobachten. Hierbei wird der Bruch vom Zentrum initiiert und weist zahlreiche sekundäre Risse auf. Diese Art des Versagens ist typisch für den kritischen Volumenanteil des Füllstoffs.

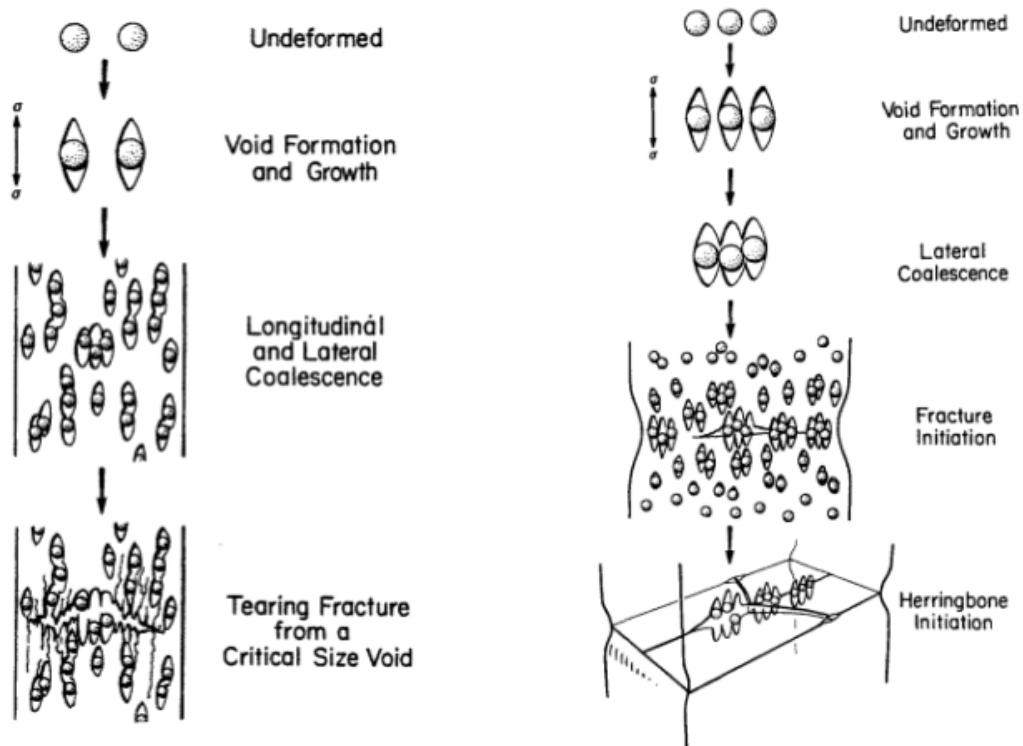


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Bruchart B (links) und der Bruchart C (rechts)¹⁰⁰

Abbildung 21 zeigt den Bruchmechanismus bei Modus D.¹⁰⁰ Bruch wird an einer Seite initiiert und setzt sich in einem Winkel auf die andere Seite fort. Mit der Verstärkung der Rissbildung weicht der Bruch fast senkrecht zu der Richtung der Beanspruchung ab. In dieser Probe werden die Partikel nicht abgelöst (kein Debonding) aber einige sind eingerissen. In der Bruchart E gibt es keine Anzeichen von Ablösung. Hierbei sind die Teilchen selbst entlang der verformten Matrix gebrochen.

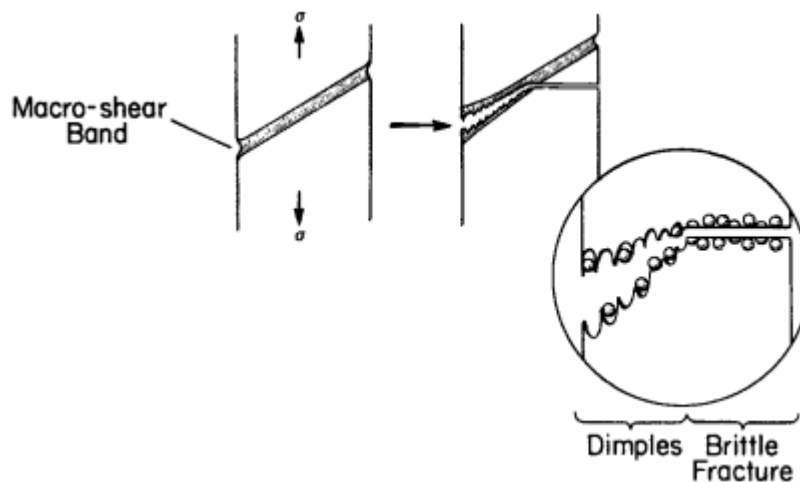


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Bruchart D¹⁰⁰

Abbildung 22 zeigt die Auswirkung der Füllstoffart und der Konzentration auf die Bruchart.¹⁰¹ Mehrere Faktoren sind für die dargestellten Bruchverhalten verantwortlich. CaT (Kalziumterephthalat) Füllstoffe haben eine gute Haftung an der Matrix und weisen eine längliche Form auf. CaCO₃ (1) und (2) sind unbehandelte Füllstoffe der kleineren Partikelgrößen (jeweils 2,2 und 4,1 µm). CaCO₃ (3) ist ein mit Stearin beschichteter Füllstoff (bessere Dispersion, aber schlechte Haftung an Matrix) mit einer Korngröße von 6,1 µm. Die Bruchart hängt von der Füllstoff-Konzentration, der Stärke der Haftung an der Matrix und der Partikelgröße ab.

Filler (vol%)	CaT-1	CaT-2	CaCO3-1	CaCO3-2	CaCO3-3
0					
2.4					
4.5			Mode A		
7.0					
14			B		
18			C		
24			D		
27					
45			E		
54					

Abbildung 22: Darstellung der Brucharten für verschiedene Füllstoffe und deren Konzentrationen⁹⁹

Die Untersuchungen von Pukanszky⁷¹ über den Einfluss der CaCO₃-Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit von Polypropylen zeigen, dass die Bruchzähigkeit sich mit der Zunahme der spezifischen Oberfläche (oder Abnahme der Partikelgröße) verringert. Diese ist in der

Abbildung 23 dargestellt. Lange und Radford haben auch die Bruchenergie eines gefüllten Epoxid-Systems mit „Aluminium trihydrate“ untersucht und haben festgestellt, dass sich die Bruchenergie mit der Abnahme der Partikelgröße verringert (siehe Abbildung 24).¹⁰² Die Forschungen von Singh et al. deuten aber auf eine drastische Erhöhung der Bruchzähigkeit mit der Verringerung der Partikelgröße für aluminiumverstärkten Polyester bei einem geringen Füllstoff-Volumenanteil von 2%. Bei einem höheren Volumenanteil von ungefähr 5% beobachtet er aber, dass die größeren Partikel eine Erhöhung der Bruchzähigkeit des Systems zu Folge haben (siehe Abbildung 25).¹⁰³

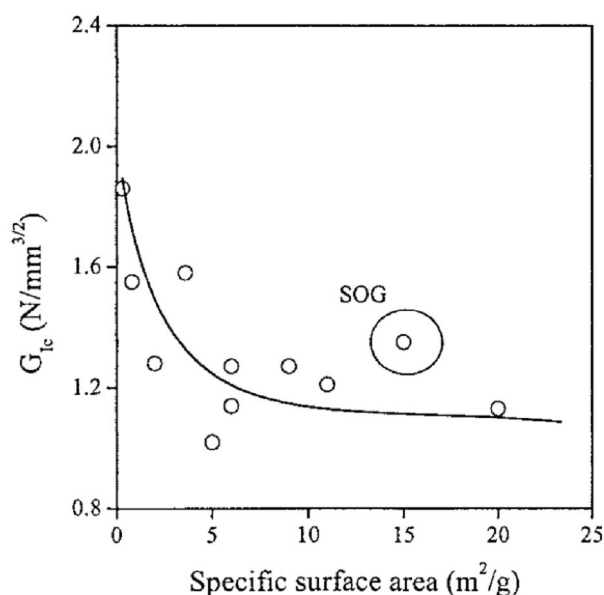


Abbildung 23: Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit von Polypropylen mit 20 vol% CaCO₃

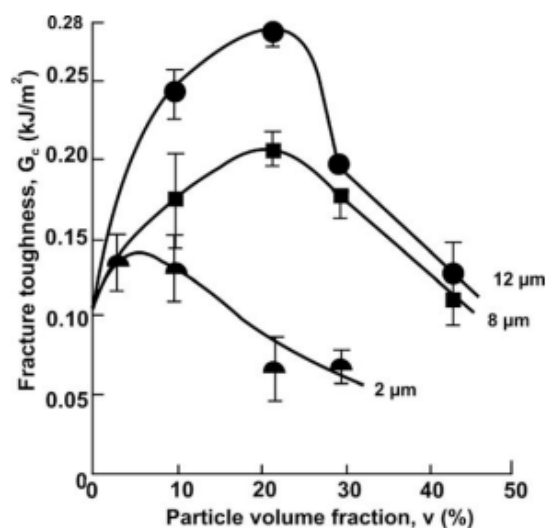


Abbildung 24: Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit vom gefüllten Epoxid-System mit alumina trihydrate

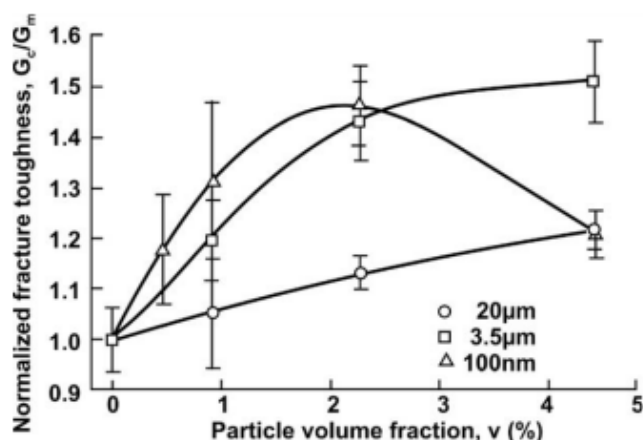


Abbildung 25: Einfluss der Partikelgröße und des Füllstoff-Volumenanteils auf die Bruchzähigkeit vom gefüllten Polyester mit partikelförmigem Aluminium

Johnson et al. untersuchte den Zähigkeitsmechanismus des verstärkten Epoxids mit Nano-Partikeln. Hierbei fanden sie Debonding und anschließendes plastisches Wachstum von Hohlräumen als vorherrschenden Dissipationsmechanismen.¹⁰⁴ Lim et al. untersuchte die Bruchzähigkeit von Nylon 6/elastomer Nanokomposite. Sie fanden heraus, dass die interne Kavitation der Füllstoffpartikel zu Entstehung rissförmiger Schäden und großer plastischer Verformung der Matrix sowie Dehnung der Gummi-Partikel führt, welche für die Erhöhung der Bruchzähigkeit des gesamten Systems verantwortlich sind.¹⁰⁵

2.7 Prüfverfahren und Eigenschaften von Klebverbindungen

Die Eigenschaften von Klebverbindungen beschreibt man technisch anhand von definierten Kennwerten, z. B. der Festigkeit, der Verformbarkeit oder der Widerstandsfähigkeit gegen schädigende Umwelteinflüsse, die an geklebten Bauteilen oder geeigneten Prüfkörpern ermittelt worden sind oder ermittelt werden müssen. Bauteilprüfungen unter möglichst betriebsnahen Bedingungen sind zwar prinzipiell die beste Bewertungsgrundlage, allerdings kostenintensiv und die Ergebnisse sind fast nie auf andere Anwendungsfälle übertragbar. Deswegen nutzt man vielfach standardisierte Prüfverfahren an bauteilähnlichen, meistens vereinfachten und verkleinerten Prüfkörpern.

2.7.1 Prüfverfahren für strukturelle Klebverbindungen

Werden Klebverbindungen über die Grenzen ihrer Belastbarkeit hinaus beansprucht, kann es entweder zum Ablösen des Klebstoffs von der Oberfläche eines Fügeteils (adhäsives

Versagen) oder zu einem Bruch innerhalb der Klebstoffschicht (kohäsives Versagen) kommen. Daher ist es sinnvoll, bei der Auswertung von zerstörenden Prüfverfahren nicht nur die gemessenen Festigkeitsparameter, sondern auch die Bruchbilder zu dokumentieren. Standardisierte Prüfmethode an genormten Prüfgeometrien sollen Kennwerte bereitstellen, welche Rückschlüsse auf das Verhalten geklebter Bauteile zulassen und den Vergleich von Klebstoffen und Klebverfahren untereinander ermöglichen. In der Praxis stellen sich in der Regel mehrdimensionale Spannungszustände in der Klebfuge ein.⁶

2.7.2 Schälbeanspruchung und Rissausbreitungsversuche

Im Gegensatz zu den Prüfverfahren, bei denen ein gleichmäßiger Spannungszustand über einen möglichst großen Bereich der Probe angestrebt wird, erzeugen Schäl- und Rissausbreitungsprüfungen gezielt lokale Spannungsspitzen während der Prüfung. Dies ermöglicht eine Differenzierung zwischen spröden und zähelastischen Klebstoffen aufgrund der zum Abschälen bzw. zur Rissweitung benötigten Kräfte (Abbildung 26).

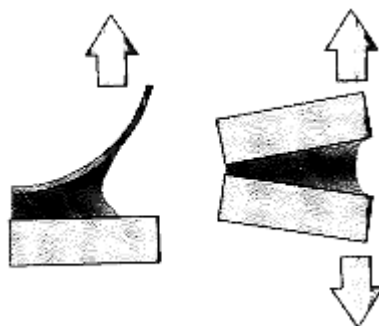


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Prüfung des Schäl- und Rissverhaltens für flexible (links) und starre Fügeteile (rechts)⁶

2.7.3 Prüfung der Schlagfestigkeit

Wegen seiner großen Bedeutung für das Kleben im Automobilbau sei schließlich der Keilschlagversuch oder „Wedge Impact Method“ nach ISO 11343 erwähnt, dessen Prinzip und Probenformen aus den Abbildungen 27 und 28 zu entnehmen sind. Die Auswertung des Tests erfolgt an Hand der beim Zerschlagen des Prüflings verbrauchten Arbeit. Diese ist mit Pendelschlagwerken einfach messbar. Bei einem instrumentierten Versuch kann auch ein Kraft-Weg-Diagramm aufgenommen werden. Die Fläche unter der Kurve stellt die verbrauchte Arbeit dar.

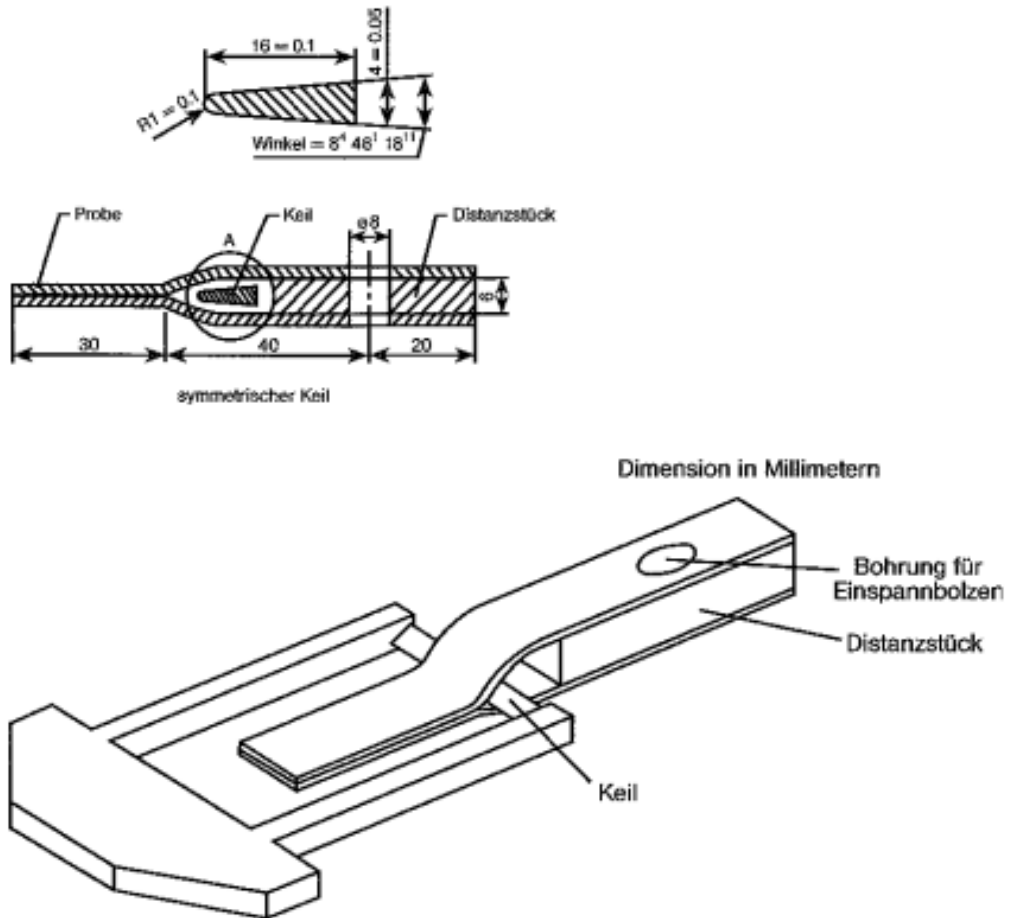


Abbildung 27: Probengeometrie für den Schlagschälversuch nach ISO 11343⁶

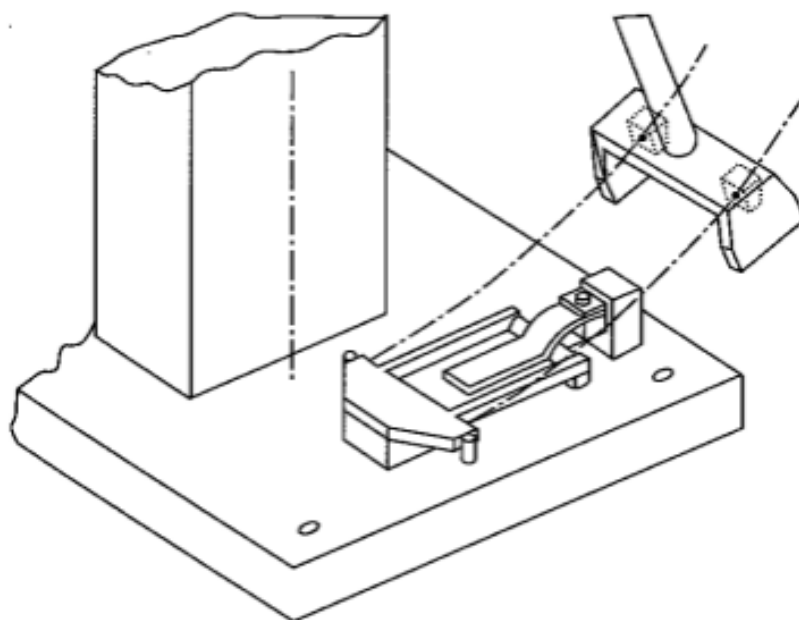


Abbildung 28: Schlagschälversuch nach ISO 11343⁶

2.8 Mechanisches Verhalten von Klebverbindungen

Das mechanische Verhalten von Werkstoffen und Bauteilen beschreibt man als Ingenieur gewöhnlich quantitativ anhand Festigkeit, Verformbarkeit und Gewicht, Kenngrößen also, die unter definierten Bedingungen messtechnisch zugänglich sind. Für Klebverbindungen ist es zweckmäßig, das Verhalten in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur getrennt vom Langzeitverhalten in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen zu definieren.

2.8.1 Schälfestigkeit

Die in verschiedenartigen Versuchen messbare Schälfestigkeit von Klebungen gibt Hinweise auf den Widerstand der Klebschicht bei außermittiger Beanspruchung senkrecht zur Klebschicht. Man misst sowohl den sogenannten Anrisswiderstand als auch den Widerstand beim weiteren Fortschritt des entstandenen Risses in der Klebfuge. Auch der Schälwiderstand ist nicht nur von den Klebstoffeigenschaften abhängig, sondern wird daneben von der Geometrie der Fügeteile, deren Oberflächenzustand und der Art des Fügeteilwerkstoffs, besonders seiner Verformungseigenschaften, sowie der Schälgeschwindigkeit maßgeblich beeinflusst. Daher ist die jeweils angegebene Schälfestigkeit nicht auf andere Verbindungskonfigurationen umrechenbar und kann nur zu qualitativen Vergleichen dienen, wenn lediglich ein Prüfparameter variiert wird und alle anderen konstant sind. Der Schälfestigkeit als Kriterium für den Einsatz des Klebens musste in früheren Zeiten größere Bedeutung zugemessen werden, weil es insbesondere bei der Formulierung hochfester Klebstoffe nur unzureichend gelang, hohe Tragfähigkeit mit hoher Schälfestigkeit zu verbinden. Dieses Problem ist heute weitgehend gelöst.

2.8.2 Schlagfestigkeit

Der Schlagfestigkeit von Klebverbindungen kommt eine wachsende Bedeutung zu, weil der Automobilbau insbesondere im Karosseriebereich zunehmend erfolgreich Klebungen einsetzt und dort dem Verformungsvermögen der Klebstoffe speziell bei Crash-Beanspruchung wesentlich höhere Aufmerksamkeit zukommen lässt als beispielweise der Zugscher- oder Schälfestigkeit. Die Crash-Eigenschaften kann man in bauteilähnlichen Prüfkörpern, etwa Doppelhutprofilen, unter Schlagbeanspruchung prüfen, was aber erheblichen Aufwand erfordert. Deshalb haben sich auch hier einfachere Prüfverfahren an

kleineren Prüfkörpern eingebürgert und bewährt, von denen Wichtigste der „Keilschlagversuch“ oder die „Wedge Impact Method“ ist.

2.9 Einführung in die Bruchmechanik

Die lineare Bruchmechanik beschreibt das Verhalten von Rissen in Körpern. Dieser wird aus makroskopischer, kontinuumsmechanischer Sicht als Schnitt in einem Körper aufgefasst. Die gegenüberliegenden, meist belastungsfreien Berandungen bezeichnet man als Rissoberflächen, Rissflanken oder auch Rissufer. Das Ende des Risses wird als Rissspitze oder Rissfront bezeichnet. In Abbildung 29 sind die Begriffe nochmals grafisch verdeutlicht.

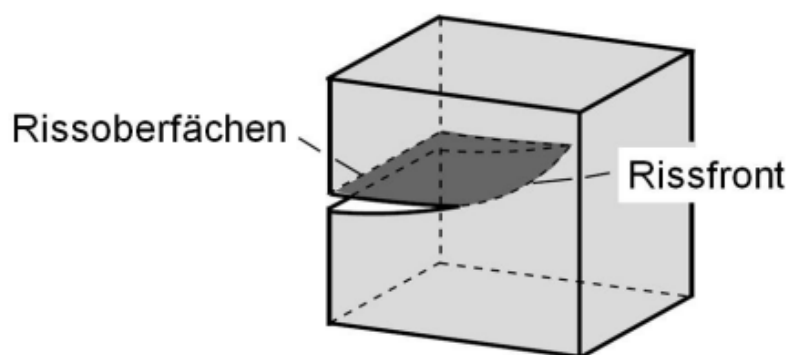


Abbildung 29: Bezeichnungen eines Risses¹⁰¹

Um den Riss kontinuumsmechanisch beschreiben zu können, muss die Prozesszone festgelegt werden. Sie beschreibt die Region in der unmittelbaren Nähe der Rissfront. In dieser finden mikroskopisch sehr komplexe Vorgänge der Bindungslösung statt. Diese Vorgänge können mit der Kontinuumsmechanik nicht beschrieben werden. Aus diesem Grund wird die Ausdehnung der Prozesszone als vernachlässigbar klein im Vergleich zu den charakteristischen makroskopischen Ausmaßen des Gesamtkörpers angenommen. Durch diese Annahme kann die Kontinuumsmechanik zur Beschreibung des Risses im Körper angewandt werden.¹⁰¹

Daher wird ein rissbehafteter Körper in der linearen Bruchmechanik im gesamten Bereich als linear elastisch angesehen. Plastische Vorgänge innerhalb oder auch außerhalb der Prozesszone werden daher auf kleine Regionen beschränkt und können deshalb im Vergleich zur Gesamtgröße des Körpers vernachlässigt werden.

Die lineare Bruchmechanik ist dementsprechend in erster Linie für die Beschreibung von Sprödbrüchen geeignet. Man unterscheidet drei verschiedene Rissöffnungsarten – Modus I,

Modus II und Modus III (Abbildung 30). In dieser Arbeit wird nur auf die Bruchenergie nach einem Anriss des Modus I eingegangen. Modus I beschreibt einen Anriss mit der Rissöffnung symmetrisch zur x, z-Ebene, der durch Schälbelastung unter 90° zur x, z-Ebene entsteht. In Abbildung 30 sind die drei verschiedenen Bruchmodi dargestellt.

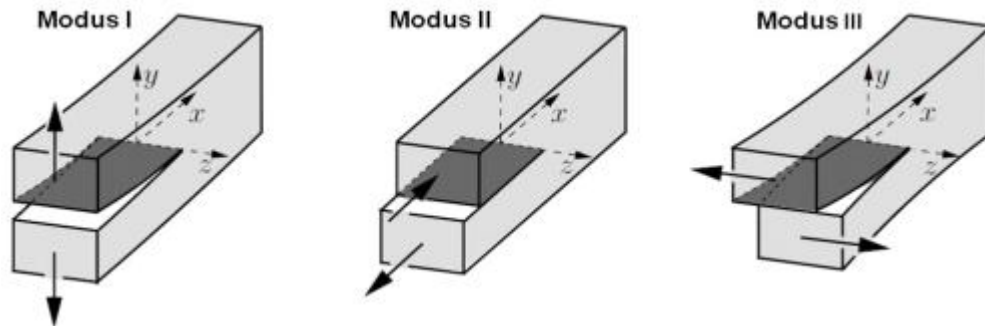


Abbildung 30: Rissöffnungsarten¹⁰¹

2.9.1 Berechnung der Bruchenergie

Die Bestimmung der Bruchenergie eines Werkstoffs erfolgt in der Regel in genormten Versuchen (z. B. nach dem ASTM-Standard E399-83), auf deren Details hier nicht näher eingegangen werden soll. Als eine Möglichkeit findet das Protokoll von Blackmann und Kinloch¹⁰⁶ zur Berechnung der Bruchenergie von Klebstoffen Verwendung. Hierbei können die Versuche mit Hilfe von sog. „Double Cantilever Beam-Proben (DCB-Proben)“, dargestellt in der Abbildungen 31, oder „Tapered Double Cantilever Beam-Proben (TDCB-Proben)“, gezeigt in Abbildung 32, durchgeführt werden.

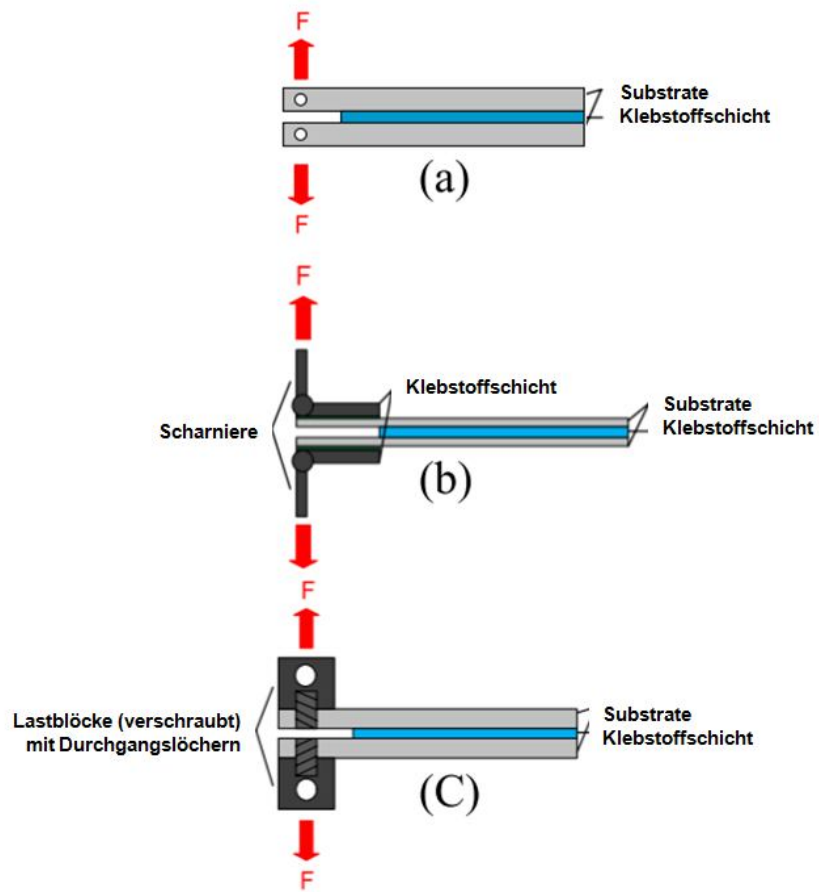


Abbildung 31: Double Cantilever Beam-Proben

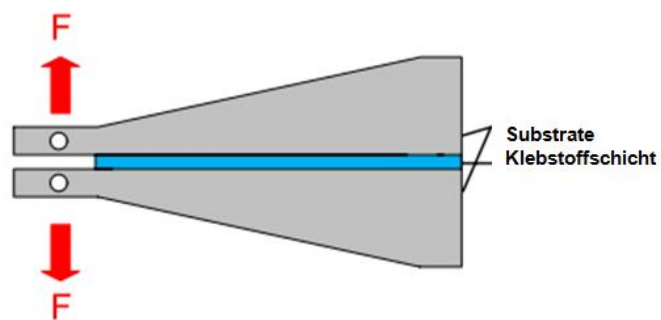


Abbildung 32: Schematische Aufbau der TDCB-Probe

Dieses Protokoll stellt drei verschiedene Methoden zur Berechnung der Bruchenergie vor. Diese Methoden gliedern sich in:

- Simple Beam Theory (SBT),
- Corrected Beam Theory (CBT) und
- Experimental Compliance Method (ECM)

Simple Beam Theory (SBT):

Für die Berechnung der Bruchenergie durch SBT-Methode wird die folgende Gleichung verwendet:

$$G_{IC} = \frac{P^2}{2B} \cdot \frac{dc}{da} \quad (1)$$

Diese Gleichung setzt sich aus Bruchenergie (G_{IC}), aufgebrachte Kraft (P), die Probenbreite (B), die Nachgiebigkeit der Probe (C) und die gerade vorliegende Risslänge (a).

$\frac{dc}{da}$ kann für dünne Klebstoffschichten nach Mostovoy¹⁰⁷ und Kinloch¹⁰⁸ wie folgt ausgedrückt werden:

$$\frac{dc}{da} = \frac{8}{E_s B} \left(\frac{3a^2}{h^2} + \frac{1}{h} \right) \quad (2)$$

E_s ist der E-Modul der Substrate und kann unabhängig von diesem Versuch ermittelt werden. h stellt die Blechdicke dar.

Durch das Einsetzen von Gleichung (2) in Gleichung (1) ergibt sich die Gleichung (3), welche zur Berechnung der „Simple Beam Theory“ Verwendung findet. Durch das Ersetzen des

Ausdrucks $\left(\frac{3a^2}{h^2} + \frac{1}{h} \right)$ durch m erhält man folgende Gleichung:

$$G_{IC} = \frac{4P^2}{E_s B^2} \left(\frac{3a^2}{h^2} + \frac{1}{h} \right) = \frac{4P^2}{E_s B^2} \cdot m \quad (3)$$

Corrected Beam Theory (CBT):

Die „Corrected Beam Theory (CBT)“ ist die zweite Methode, die zur Berechnung der Bruchenergie verwendet werden kann. Im Vergleich zur Simple Beam Theory geht die Corrected Beam Theory nicht von einer perfekten Probe aus. Aus diesem Grund wird die gemessene Risslänge a durch den Faktor $|\Delta|$ ergänzt. Hiermit erhält man dann die zur

Berechnung benötigte Risslänge zu $(a + |\Delta|)$. Die Risslängenkorrektur lässt sich experimentell aus den unterschiedlichen Versuchsdaten bestimmen. Anhand der CBT-Methode kann die Bruchenergie wie folgt berechnet werden:

$$G_{1IC} = 3P\delta/2B(a + |\Delta|) \quad (4)$$

oder

$$G_{1IC} = (3P\delta / 2B(a + |\Delta|)) \cdot F/N \quad (5)$$

δ zeigt den Traversenweg in (1) und (2), N steht für den Lastblockkorrekturfaktor und F stellt die Korrektur für große Traversenwege dar. Da die Lasteinleitung hierbei nicht auf Höhe der Substrate erfolgt und sich damit der Hebelarm mit größerem Öffnungswinkel zunehmend ändert, ist die Verwendung des empirisch ermittelten Lastblockkorrekturfaktors notwendig. Dieser berücksichtigt auch die Probengeometrie und ergibt sich wie folgt:

$$F = 1 - \frac{3}{10} \left(\frac{\delta}{a} \right)^2 - \frac{3}{2} \left(\frac{\delta l_1}{a^2} \right) \quad (6)$$

$$N = 1 - \left(\frac{l_2}{a} \right)^3 - \frac{9}{8} \left[1 - \left(\frac{l_2}{a} \right)^2 \right] \frac{\delta l_1}{a^2} - \frac{9}{35} \left(\frac{\delta}{a} \right)^2 \quad (7)$$

l_1 ist der Abstand vom Lasteinleitungspunkt bis zum Substratmittelpunkt in Dickenrichtung, l_2 zeigt den Abstand des Krafteinleitungspunktes zur Kante des Lastblockes, δ beschreibt den Traversenweg und a stellt die Risslänge dar.

Gleichung (5) findet bei der Geometrie mit Lastblöcken Verwendung. Der Korrekturfaktor für große Traversenwege F sollte beachtet werden, wenn das Verhältnis von Traversenweg δ und Risslänge a größer als 0,4 wird ($\delta/a > 0,4$). Wenn der Korrekturfaktor für große Traversenwege kleiner als 0,9 ist ($F < 0$), sollten die Daten als kritisch betrachtet werden. Die Berechnung von F und N ist der Referenz (106) zu entnehmen (siehe Anhang D). Sie bestehen aus dem Traversenweg, der Risslänge und Abmaßen der Probe.

Experimental Compliance Method (ECM):

Die von Blackman und Kinloch¹⁰⁶ vorgestellte „Experimental Compliance Method (ECM)“ ist die dritte Methode, die zur Berechnung der Bruchenergie eingesetzt werden kann. Hierbei wird zur Berechnung, der Logarithmus der Nachgiebigkeit C der Probe bzw. der normierte Logarithmus C/N der Probe über dem Logarithmus der Risslänge aufgetragen. Zur Berechnung der Bruchenergie kann die Steigung der sich dabei ausbildenden Geraden verwendet werden.

Für die Berechnung der Steigung werden jedoch die Werte des Probenanrisses ausgeschlossen und ausschließlich die Daten aus der Rissausbreitung verwendet. Damit lässt sich die Bruchenergie wie folgt berechnen:

$$G_{IC} = \frac{nP\delta}{2Ba} \quad (8)$$

oder

$$G_{IC} = \frac{nP\delta F}{2BaN} \quad (9)$$

Formel (9) wird wiederum bei der Verwendung von Lastblöcken herangezogen. n steht in den Formeln (8) und (9) jeweils für die Steigung der Geraden aus dem Logarithmus der Nachgiebigkeit, aufgetragen über dem Logarithmus der Risslänge. Die Berechnung von N und F ist identisch zu der Berechnung in der CBT-Methode und kann deshalb auch aus Referenz (106) entnommen werden (siehe Anhang D).

Aufgrund dieser Ansätze kann auch der E-Modul der Gesamtprobe als eine Funktion der Risslänge angegeben werden.

$$E_f = 8(a + |\Delta|)^3 / CBh^3 \quad (10)$$

Die Berechnung diese E-Moduls kann als eine Kontrolle betrachtet werden, da der E-Modul unabhängig von der Risslänge ist und damit konstant. Die Ergebnisse der Bruchenergie können als kritisch betrachtet werden, wenn die Abweichung des E-Moduls mehr als 10% des eigenen Durchschnittswertes betragen würde. Hierbei ist darauf zu achten, dass der hier

ermittelte E-Modul nicht mit dem E-Modul der Substrate in Gleichung (2) und (3) gleichzusetzen ist.

2.9.2 Double Cantilever Beam-Test

Der Double Cantilever Beam Test basiert auf der linear elastischen Bruchmechanik¹⁰⁶ und zählt zu den bruchmechanischen Testverfahren, welche zur Bestimmung des Bruchwiderstands von Klebstoffsystemen eingesetzt werden. Um den Bruchwiderstand bestimmen zu können, ist die Erfassung der in dem Versuch aufgebrachten Kraft, des Traversenwegs der Prüfmaschine und der daraus resultierenden Risslänge notwendig. Sie beschreiben den Widerstand eines Klebstoffsystems gegen die Rissausbreitung, die durch eine Belastung nach Modus I hervorgerufen wird (vgl. Abbildung 30). Aus diesen Daten kann dann die Bruchenergie G_{IC} ermittelt werden.

Zur Durchführung des Tests kommen zwei aufeinander geklebte Metallbleche zum Einsatz. Hierbei sind entsprechende Maßnahmen an einer der Stirnseiten der beiden Bleche zur Krafterleitung vorzusehen. Wie Abbildung 31 zeigt, kommen hierzu die Proben mit Durchgangsbohrungen, Scharniereinspannungen oder Lastblöcken zum Einsatz. Mit der Ausübung der Zugkräfte wird eine Öffnung der Probe auf dieser Seite realisiert. Um ein stabiles Risswachstum gewährleisten zu können, ist die Auswahl einer langsamen Prüfgeschwindigkeit unabdingbar.

Dieser bruchmechanische Versuch beruht auf den Gesetzen der linear elastischen Bruchmechanik. Hierbei muss eine plastische Verformung der Substrate ausgeschlossen werden. Der in dieser Arbeit benutzte DCB-Test und die Verwendung der Kontinuumsmechanik auf das Risswachstum in solchen Proben wurde erstmals von Mostovoy, Ripling und Patrick vorgestellt. Weitere Grundlagen zur Messung der Bruchenergie wurden von Kinloch und Shaw untersucht.¹⁰⁹

Für die Bestimmung der Bruchenergie nach Modus I kann auch eine TDCB-Probe (Abbildung 32) weiterentwickelt von Mostovoy und Ripling verwendet werden.

Dank dieser Geometrie ist die Änderung der Nachgiebigkeit mit der Risslänge über einen großen Bereich ausgeschlossen, es ist aber eine Anpassung insbesondere der Probenhöhe notwendig. Hierzu wird zur Berechnung der Bruchenergie ein Geometriefaktor eingeführt, welcher sich aus der Risslänge und der Probenhöhe zusammensetzt. Auf diesen Geometriefaktor wird an dieser Stelle nicht näher eingegangen, da die TDCB-Probe in dieser Arbeit nicht verwendet wird. Gegenüber der DCB-Probe weist diese Probe unterschiedliche Vorteile hinsichtlich der größeren Steifigkeit und Festigkeit auf. Diese helfen eine plastische

Verformung der Substrate zu verhindern. Aus diesem Grund ist die Untersuchung der Klebstoffsysteme mit einer höheren Festigkeit realisierbar. Dies bedeutet wiederum, dass das Substratmaterial im Vergleich eine geringere Streckgrenze als bei einem Test mit DCB-Proben besitzen kann.¹⁰⁶

2.9.3 Bezeichnung der wichtigsten Bruchbilder

Für die Bezeichnung der Bruchbilder von geklebten Verbindungen wird die internationale Norm DIN ISO 10365 verwendet.¹¹⁰ Die Bezeichnung der Bruchbilder dienen der Klassifizierung von Brucherscheinungen und sie können zum besseren Verständnis der Ergebnisse aller mechanischen Adhäsionsprüfungen von Klebungen beitragen, die meist nur als quantitativ gemessene Werte angegeben werden. Die Bruchbilder werden entsprechend den Abbildungen in Tabelle 6 zu bezeichnen.

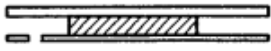

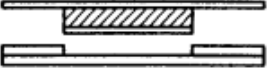




Bruchbilder		Bezeichnung
Fügeteilwerkstoff	 <p>Bruch eines oder beider Fügeteile (Fügeteilbruch)</p>	SF
	 <p>Bruch eines Fügeteils (kohäsives Fügeteilversagen)</p>	CSF
	 <p>Bruch durch Delaminieren (Delaminierbruch)</p>	DF
Klebstoff	<p>Arten des Kohäsionsbruches</p>  <p>Kohäsionsbruch</p>	CF
	 <p>Substratnaher spezieller Kohäsionsbruch</p>	SCF
	 <p>Adhäsionsbruch</p>	AF
	 <p>Adhäsions- und Kohäsionsbruch mit Schälung</p>	ACFP

Tabelle 6: Bezeichnung von Bruchbildern¹¹⁰

3 Materialien und Methoden

In diesem Teil dieser Arbeit werden die verwendeten Füge­teilwerkstoffe, Klebstoffe, Füllstoffe sowie die angewendeten experimentellen Methoden und Analyseverfahren vorgestellt.

3.1 Probenmaterialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Stahlsorte in zwei unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten und Stärken als Substratmaterial verwendet. Als Klebstoffe kamen ein Zweikomponenten-Epoxidharzsystem und ein Zweikomponenten-Polyurethansystem zum Einsatz. Für die Untersuchung des Einflusses von inneren Oberflächen auf die mechanischen Eigenschaften von Polymer-Metall-Verbunden wurde Calciumcarbonat als Füllstoff in drei unterschiedlichen Gruppen mit insgesamt vierzehn verschiedenen Partikelgrößen verwendet. Zusätzlich wurden in einem Teil der Arbeit Füllstoffe auf Kieselerde-Basis untersucht.

3.1.1 Füge­teilwerkstoff

Für die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Klebverbindungen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Stahlart mit einem austenitischen Gefüge verwendet. Dieser Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4301 ist ein Chrom-Nickel-Stahl mit der Bezeichnung X5CrNi1810, welcher ein Produkt der Firma ThyssenKrupp NIROSTA ist. Hierbei kam dieses Produkt in Blechform mit zwei unterschiedlichen Oberflächenausführungen zum Einsatz. Die erste Variante mit der Bezeichnung 2B ist gegläht und gebeizt, wobei die zweite Variante mit der Bezeichnung 2R nur blankgegläht ist. Die DIN EN 10088-2 stellt die genaue Ausführungsart und Oberflächenbeschaffenheit dar.¹¹¹ Aufgrund der guten Korrosionsbeständigkeit, Kaltumformbarkeit und schweißbarkeit findet diese säurebeständige Stahlart eine breite Anwendung für Haushaltwaren, Geschirrspüler, Bestecke, in der Konsumindustrie, in der Architektur und im Fahrzeugbau. Außerdem wird er im Apparate- und Behälterbau für die Milch-, Bier-, Wein- und Nahrungsmittelverarbeitung und –lagerung sowie für die Stickstoffchemie verwendet. Die oben genannten Bleche wurden im Tafelformat in zwei unterschiedlichen Abmessungen angeliefert. Die Stahlart 1.4301 (2B) mit der Abmessung 1250 mm x 2500 mm x 2,5 mm wurde mit Hilfe einer Schlagschere auf die Füge­teilgeometrie 160 mm x 25 mm zugeschnitten. Bei der Herstellung von Füge­teilen

mit der Abmessung 200 mm x 25 mm aus der Blechtafel 1.4301 (2R) mit der Abmessung 2000 mm x 1000 mm x 1 mm kam das Wasserstrahl-schneidverfahren zum Einsatz. In den Tabellen 7 bis 9 sind die chemischen, mechanischen und physikalischen Eigenschaften des verwendeten Stahlwerkstoffs ersichtlich.

	C	Cr	Ni	Si	Mn
Min.	-	17,0	8,0	-	-
Max.	0,07	19,5	10,5	1,0	2,0

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung des Werkstoffs 1.4301 in Gewichts-%

$R_{p0,2}$ (0,2 %- Dehngrenze) N/mm ²	$R_{p1,0}$ (1,0 %- Dehngrenze) N/mm ²	R_m (Zugfestigkeit) N/mm ²	A_5 (Bruchdehnung) %	A_{80} (Bruchdehnung) %	$R_{p0,2}/R_m$ (Streckgrenz- verhältnis) %
≥ 230	≥ 265	540-750	≥ 45	≥ 45	-
~ 290	~ 320	~ 680	~ 60	~ 45	~ 50

Tabelle 8: Mechanische Eigenschaften des Werkstoffs 1.4301 bei Raumtemperatur

Dichte Kg/dm ³	Elastizitätsmodul kN/mm ² bei						Wärmeausdehnung in 10 ⁻⁶ · K ⁻¹ zwischen 20 °C und				
	20 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
7,9	200	194	186	179	172	165	16	17	17	18	18

Wärmeleitfähigkeit bei 20 °C W/m · K	Spezifische Wärmekapazität bei 20 °C J/kg · K	Elektrischer Widerstand bei 20 °C Ω · mm ² /m	Magnetisierbarkeit
15	500	0,73	vorhanden

Tabelle 9: Physikalische Eigenschaften des Werkstoffs 1.4301

Abbildung 33 stellt die Spannung-Dehnungsdiagramm des Stahlwerkstoffs 1.4301 dar.¹¹² Hierbei lässt sich der Elastizitätsmodul in Form des Sekantenmoduls wie folgt berechnen:

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = \frac{100\text{MPa} - 50\text{MPa}}{0,000360 - 0,000123} = 210970,4\text{MPa} \approx 210\text{GPa}$$

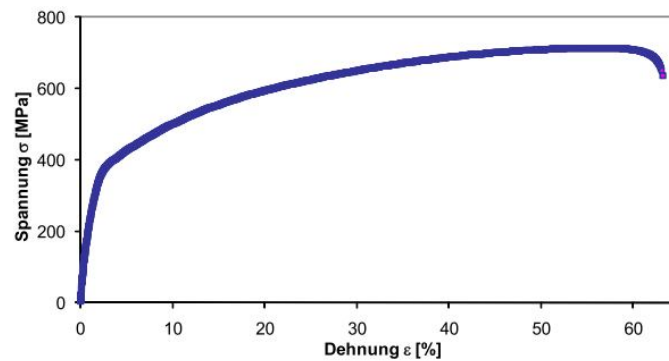


Abbildung 33: Spannung-Dehnungsdiagramm des Stahlwerkstoffs 1.4301 im quasistatischen Zugversuch¹¹²

Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass für die Probengeometrien mit den Lastblöcken ein stranggepresstes Vierkantprofil mit der Abmessung 25 mm x 15 mm x 15 mm verwendet wurde (Abbildung 34). Hierbei wurde aufgrund der geringen Dicke des Substrates kein Gewinde in das Substrat geschnitten. Zur Verbindung des Fügeteils mit dem Lastblock wurden in dieses zwei Durchgangslöcher gebohrt und entsprechend dem Winkel der zur Verbindung verwendeten Senkkopfschrauben angesenkt (Abbildung 35).

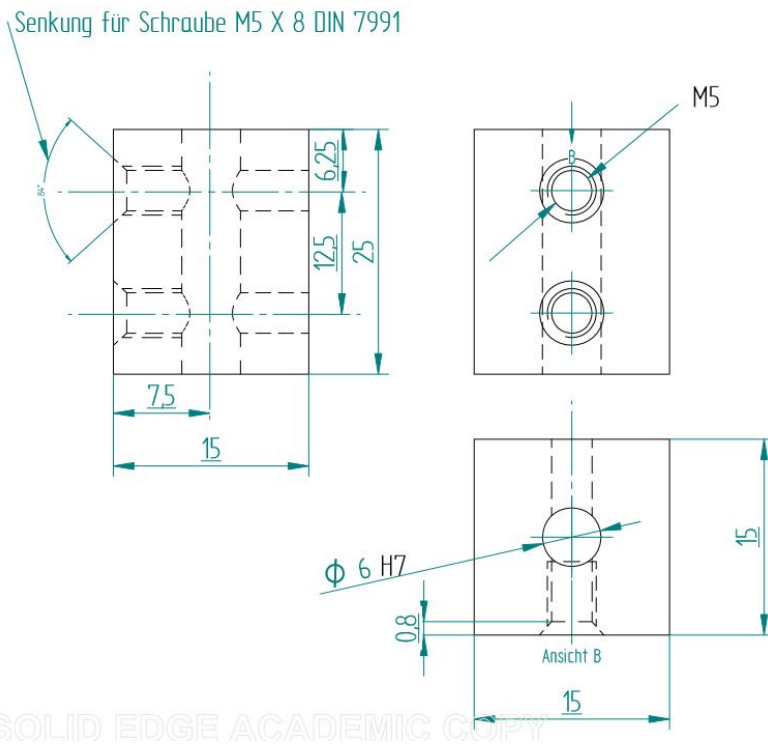


Abbildung 34: Lastblock mit der Abmessung 25 mm x 15 mm x 15 mm

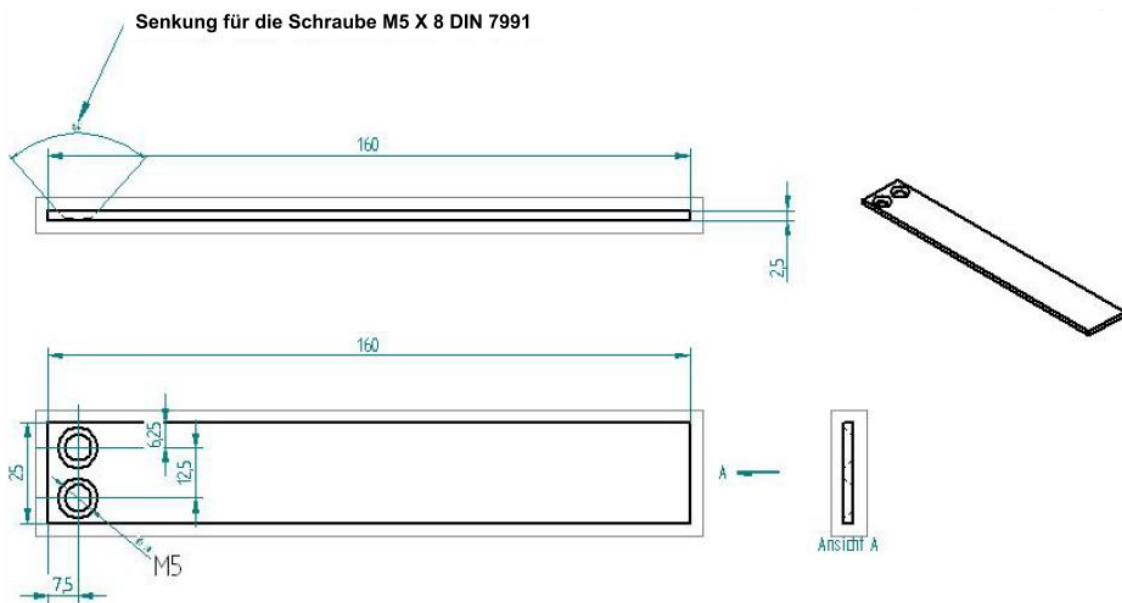


Abbildung 35: Fügeteil mit der Abmessung 160 mm x 25 mm x 2,5 mm mit den angesenkten Durchgangslöchern

3.2 Klebstoffe

3.2.1 Epoxidharz-Klebstoff

Als Epoxidharz-Klebstoff wurde eine Mischung von zwei Harzen und einem Härter verwendet. Das erste Epoxidharz mit dem Namen D.E.R.TM 332 basiert auf Bisphenol-A-Diglycidyläther (allgemein abgekürzt als BADGE) mit einem hohen Reinheitsgrad. Dieses ist ein Derivat von Bisphenol A, welche in Epoxidharzen für ihre vernetzenden Eigenschaften verwendet wird. Abbildung 36 stellt die chemische Struktur von Bisphenol-A-Diglycidyläther dar.

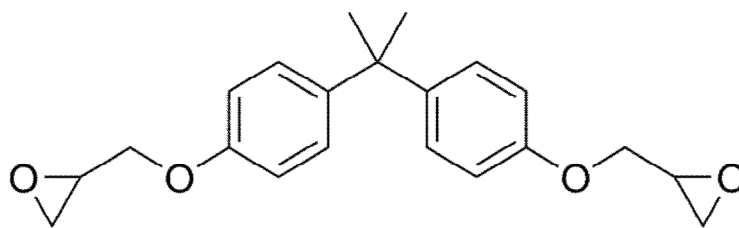


Abbildung 36: Chemische Struktur von Bisphenol-A-Diglycidyläther

Die Einzigartigkeit von flüssigem Epoxidharz D.E.R. 332 reflektiert sich in seinem maximalen Epoxidäquivalentgewicht von 176 g / äquivalent (das chemisch reine Diglycidyläther von Bisphenol-A hat ein Epoxidäquivalentgewicht von 170 g/äq). Aufgrund seiner hohen Reinheit und niedrigen Polymeranteils zeigt D.E.R. 332 Epoxidharz eine homogene Leistung und eine außergewöhnlich niedrige Viskosität, geringen Chloridgehalt und helle Farbe.

D.E.R. 332 Epoxidharz wird hauptsächlich in Filamentwindungen, elektrischen Laminaten und Verkapselungen eingesetzt. Eine Vielzahl von Härtern ist verfügbar um dieses flüssige Epoxidharz bei Umgebungsbedingungen zu härten. Die am häufigsten verwendeten Härter sind cycloaliphatische Polyamine, Polyamide, Amidoamine und deren modifizierten Versionen. Die Aushärtung kann auch bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden um ausgewählte Eigenschaften wie die chemische Beständigkeit und die Glasübergangstemperatur zu verbessern. Tabelle 10 zeigt die wichtigsten Eigenschaften von D.E.R. 332.

Eigenschaft	Wert	Test-Methode
Epoxidäquivalentgewicht (g/äq)	171-175	ASTM D-1652
Epoxidanteil (%)	24,6-25,1	ASTM D-1652
Gehalt der Epoxidgruppe (mmol/kg)	5710-5850	ASTM D-1652
Farbe (Platinkobalt)	75 Max.	ASTM D-1209
Viskosität bei 25 °C (mPas)	4000-6000	ASTM D-445
Gehalt von hydrolysierbarer Chloride (ppm)	300 Max.	ASTM D-1726
Wassergehalt (ppm)	700 Max.	ASTM D-203
Dichte bei 25 °C (g/ml)	1,16	ASTM D-4052
Flammpunkt (°C)	252	ASTM D-93
Epichlorhydrin-Gehalt (ppm)	5 Max.	DowM 101321
Lagerzeit	24	

Tabelle 10: Wichtige Eigenschaften von D.E.R.TM 332¹¹³

Als zweites Epoxidharz kam D.E.R.TM 736 zum Einsatz. Diese Epoxidart ist ein flüssiges Reaktionsprodukt von Epichlorhydrin und Dipropylenglykol. Dieses ist ein flexibles Harz mit geringer Viskosität und heller Farbe, welches in der Lack- und Klebstoff-Industrie Verwendung findet. Die wichtigsten Eigenschaften von D.E.R. 736 sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Eigenschaft	Wert	Test-Methode
Epoxidäquivalentgewicht (g/äq)	175-205	ASTM D-1652
Epoxidanteil (%)	21-24,6	ASTM D-1652
Gehalt der Epoxidgruppe (mmol/kg)	4880-5720	ASTM D-1652
Farbe (Platinkobalt)	125 Max.	ASTM D-1209
Viskosität bei 25 °C (mPas)	30-60	ASTM D-445

Gehalt von hydrolysierbarer Chloride (ppm)	2000 Max.	ASTM D-1726
Dichte bei 25 °C (g/ml)	1,13	ASTM D-4052
Volatil-Gehalt (ppm)	0,5 Max.	ASTM E-203
Lagerzeit	24	

Tabelle 11: Wichtige Eigenschaften von D.E.R.TM 736¹¹⁴

Der verwendete Härter mit der Bezeichnung JEFFAMINE[®] D-230 Polyetheramine kennzeichnet sich durch wiederholte Oxypropylen-Einheiten in Basisnetz. Wie es in der repräsentativen Struktur gezeigt wird, ist dieses ein difunktionelles, primäres Amin mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 230. Die primären Amin-Gruppen sind auf sekundären Kohlenstoffatome am Ende der aliphatischen Polyether-Kette positioniert (siehe Abbildung 37).

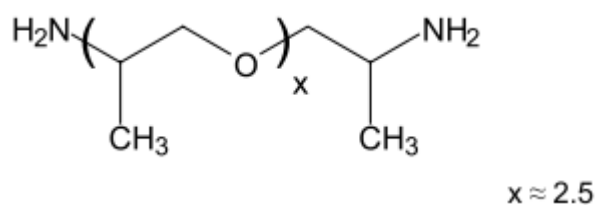


Abbildung 37: Darstellung der Molekularstruktur von JEFFAMINE D-230 Polyetheramine¹¹⁵

Die wichtigsten Eigenschaften von JEFFAMINE[®] D-230 sind in Tabelle 12 ersichtlich.

Eigenschaft	Spezifikation	Test-Methode
Erscheinungsbild	Farblos bis hell gelb	ST-30.1
Farbe, Platinkobalt	25 max.	ST-30.12
Primäres Amin, % vom Gesamtamin	97 min.	ST-5.34
Gesamtacetylrat (meq/g)	8,3 min. – 9,1 max.	ST-31.39
Gesamtamin (meq/g)	8,1 min. – 8,7 max.	ST-5.35
Wasser, wt %	0,20 max.	ST-31.53, 6

Tabelle 12: Wichtige Eigenschaften von JEFFAMINE[®] D-230¹¹⁵

Die physikalischen Eigenschaften von JEFFAMINE® D-230 sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

AHEW (Amine hydrogen equivalent wt.)	60
Äquivalent wt. Mit Isocyanaten, g/äq	120
Viskosität, cST, 25°C (77°F)	9,5
Dichte, g/ml (lb/gal), 25°C	0,948 (7,90)
Flammpunkt, PMCC, °C (°F)	121 (250)
PH, 5% Wasserlösung	11,7
Brechungsindex, n_D^{20}	1,4466
Dampfdruck, mm Hg/°C	1/100 (10/133)

Tabelle 13: Physikalische Eigenschaften von JEFFAMIN® D-230¹¹⁵

Für die Herstellung dieses Klebstoffs müssen die oben genannten Epoxidharze und Härter mit einem Verhältnis von 3:1:1,37 gemischt werden. Hierzu werden zuerst die Harze (D.E.R. 332 und D.E.R. 736) in einem kleinen Behälter mit Schraubenverschluss in einem Taumelmischer für 30 Sekunden bei 3000 U/min vermengt. Anschließend wird dieser Mischung der Härter (JEFFAMINE D-230) hinzugefügt und erneut für 30 Sekunden bei 3000 U/min gemischt. Abschließend wird der Gesamtmischung je nach System eine bestimmte Füllstoffmenge addiert und unter ähnlichen Bedingungen wie in den letzten zwei Stufen vermengt. Dieses Klebstoffsystem hat eine Topfzeit von 3 bis 4 Stunden. Die Aushärtung erfolgt 24 Stunden im Ofen bei 80°C und anschließend für 24 Stunden bei Raumtemperatur.

3.2.2 Polyurethan-Klebstoff

Das zweite Klebstoffsystem basiert auf einem Zweikomponenten-Polyurethansystem. Die Harzkomponente ist hierbei auf Basis hydroxylgruppenhaltiger organischer Verbindungen, die Härterkomponente auf Basis von Isocyanaten aufgebaut. Um die Entstehung der Poren während der Probenherstellung verringern zu können, wird die Mischung von Harz und Füllstoff in vorgefertigter Form und erwünschter Füllstoffmenge vom Hersteller zur Verfügung gestellt. Diese Mischung wird anschließend mit einem Verhältnis von 2,6:1 mit Isocyanat als

Härter in einem Taumelmischer für 30 Sekunden bei 3000 U/min vermengt. Die Aushärtung erfolgt bei Raumtemperatur 7 Tage und anschließend für 24 Stunden im Ofen bei einer Temperatur von 60°C.

3.3 Füllstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Gruppen von Füllstoffen auf Basis von Calciumcarbonat und Kieselerde eingesetzt.

3.3.1 Füllstoffe auf Calciumcarbonat-Basis

Die Füllstoffe auf Calciumcarbonat-Basis gliedern sich in drei verschiedenen Gruppen. Die erste Gruppe mit der Bezeichnung „GC“ besteht aus natürlichem Calciumcarbonat, welches aus Kalkstein hergestellt worden ist. Die GC-Gruppe enthält vier Füllstoffe (GC2 bis GC5), welche in gemahlener Form Verwendung finden. Die ersten zwei Füllstoffe dieser Gruppe (GC2 und GC3) weisen ein feinkristallines dichtes Gefüge, eine homogene und wenig splittrige Teilchenform auf. GC3 ist auch ein natürliches, sehr feines und leicht dispergierbares Calciumcarbonat in Pulverform, hergestellt aus einem reinen, weissen Kalkstein. In den Tabellen 14 bis 16 sind die chemische Analyse des Rohmaterials sowie spezifische und allgemeine Eigenschaften von Füllstoffen dieser Gruppe ersichtlich.

Füllstoff	Chemische Analyse [%]		
	CaCO ₃	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃
GC2	98,0	0,8	0,10
GC3	99,3	0,3	0,10
GC4	98,0	0,5	0,2
GC5	99,3	0,3	0,02

Tabelle 14: Chemische Zusammensetzung der GC-Gruppe

Füllstoff	Spezifische Eigenschaften			
	Siebrückstand 45 µm [%]	Oberer Schnitt (d98%) [µm]	Mittlerer Teilchendurchmesser (d50) [µm]	Teilchenanteil < 2 µm [%]
GC2	1,0	40	4,6	30
GC3	0,03	12	2,9	31
GC4	-	-	2,4	-
GC5	0,01	6	2,2	58

Tabelle 15: Spezifische Eigenschaften insbesondere der Feinheit innerhalb der GC-Gruppe

Füllstoff	Allgemeine Eigenschaften				
	Dichte des Rohmaterials [g/ml]	Stampfdichte [g/ml]	PH-Wert [-]	Ölzahl [g/100g]	DOP-Zahl [g/100g]
GC2	2,7	1,4	9	15	26
GC3	2,7	1,3	9	16	25
GC4	2,7	-	9	-	-
GC5	2,7	1,0	9	17	32

Tabelle 16: Allgemeine Eigenschaften der GC-Füllstoffe

Als zweite Gruppe auf Basis von Calciumcarbonat wird auch natürliches Calciumcarbonat in gemahlener Form verwendet. Der Unterschied bezieht sich hierbei auf die Oberflächenbeschichtung der CaCO₃-Teilchen. Diese Gruppe, die innerhalb dieser Arbeit als „GCC“ (Ground Calcium Carbonate) bezeichnet wird, besteht aus fünf Füllstoffen (GCC1-GCC2 und GCC7-GCC9). GCC1 ist ein sehr feines Calciumcarbonat in Pulverform, hergestellt aus der reinen, mikrokristallinen Champagne-Kreide.

Die Hauptanwendungsgebiete von GCC1 sind in der Kunststofftechnik in Weich-PVC (Kabel, Profile, Bodenbeläge und Schläuche) und Pasten-PVC (Kunstleder, Boden-/Wandbeläge). Bei dem GCC2-Füllstoff handelt es sich um ein ultrafeines Calciumcarbonat mit dem

minimalen Gehalt von Grobkörnern und einer engen Partikelgrößenverteilung. GCC7 ist eine neue Generation von ultrafeinem, natürlichem und oberflächenbehandeltem Calciumcarbonat mit einer hohen spezifischen Oberfläche. Der Haupteinsatz von GCC7 ist in Klebstoffen und Dichtstoffen. In silanisierten Polyurethan Dichtstoffen erlaubt GCC7 eine Erhöhung des Füllstoffgehalts, Reduzierung des Polymergehalts, Reduzierung der Dispergierzeit und den wirtschaftlichen Ersatz von synthetischen Füllstoffen bei gleichbleibenden mechanischen Eigenschaften. GCC8 ist ein leicht dispergierbares Calciumcarbonat in Pulverform mit erhöhter Opazität, hergestellt aus einem sehr reinen und weißen Kalkstein. Das Hauptanwendungsgebiet von GCC8 ist in der Farb- und Lackindustrie als Grundierung, Rostschutzfarbe und matte Kunstharzfarbe. Die chemische Zusammensetzung, spezifische und allgemeine Eigenschaften der Füllstoffe innerhalb der GCC-Gruppe sind in den Tabellen 17 bis 19 zusammengefasst.

Füllstoff	Chemische Analyse [%]		
	CaCO ₃	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃
GCC1	98,0	0,5	0,2
GCC2	-	-	-
GCC7	98,0	0,4	0,1
GCC8	99,3	0,3	0,02
GCC9	98,96	0,59	0,044

Tabelle 17: Chemische Zusammensetzung der GCC-Gruppe

Füllstoff	Spezifische Eigenschaften			
	Siebrückstand 45 µm [%]	Oberer Schnitt (d98%) [µm]	Mittlerer Teilchendurchmesser (d50) [µm]	Teilchenanteil < 2 µm [%]
GCC1	0,04	10	2,1	50
GCC2	-	-	-	-
GCC7	-	1,5	0,8	-
GCC8	0,2	32	5,0	24
GCC9	< 0,01	-	1,3	94 ± 2 %

Tabelle 18: Spezifische Eigenschaften insbesondere der Feinheit innerhalb der GCC-Gruppe

Füllstoff	Allgemeine Eigenschaften				
	Dichte des Rohmaterials [g/ml]	Stampfdichte [g/ml]	PH-Wert [-]	Ölzahl [g/100g]	DOP-Zahl [g/100g]
GCC1	2,7	1,1	9	14	15
GCC2	-	-	9	-	-
GCC7	2,7	-	-	-	-
GCC8	2,7	1,5	9	13	16
GCC9	-	-	-	20	28

Tabelle 19: Allgemeine Eigenschaften der GCC-Gruppe

Die dritte Gruppe ist ein synthetisch hergestelltes, gefälltes Calciumcarbonat. Diese Gruppe mit der Bezeichnung „PCC“ (Precipitated Calcium Carbonate) besteht aus fünf Füllstoffen (PCC1 bis PCC4 und PCC7) verschiedener Partikelgröße. PCC1 findet mit dem Feuchtigkeitsgehalt von 0,6 % und der spezifischen Gravitation von 2,66 in Thermoplasten, Polyurethanen, Epoxiden und Silikonanwendung. Hierbei ist die Oberfläche der Körner

mit einem Anteil von 2,3 % bis 3,3 % Stearinsäure beschichtet. PCC2 und PCC3 finden insbesondere bei den Dichtstoffen Verwendung. Hierbei sind die CaCO_3 -Partikel mit einem speziellen organischen Mittel auf der Oberfläche behandelt.

PCC4 ist ein beschichteter und gefällter Füllstoff, der in seiner weißen Lieferform am besten bekannt als Rheologiemodifizierungsmittel ist. Die Oberflächenbeschichtung der Partikel bei PCC4 mit 2,6% Stearinsäure verleiht diesem Füllstoff hydrophobische Eigenschaften. PCC4 ist viel feiner als die in der Natur vorkommenden Calciumcarbonate und verdankt seine technischen Anwendungseigenschaften seiner einzigartigen Teilchengröße ($D_{50} = 1,3 \mu\text{m}$) und Beschichtung. Die rheologischen Eigenschaften dieses Füllstoffs werden über längere Zeit in einem breiten Temperaturbereich beibehalten. Diese Füllstoffart wird immer öfter als Aushärtungs- oder Nachhärtungs-Additive eingesetzt. Durch Zugabe von PCC4 zu Silikon-, Polysulfid-, Epoxid- oder Polyurethan-Dichtstoffen werden deren Eigenschaften verbessert. Zusätzlich kann mittels PCC4 eine ausgezeichnete nachhaltige Haftung, gute Anwendungseigenschaften und Beständigkeit gegen Gleiten/Ablaufen vor der Härtung erzielt werden. PCC7 ist ein ultrafeines Calciumcarbonat. Hierbei ist die Oberfläche der Partikel mit 3% Fettsäure behandelt um die Dispergierungseigenschaften dieses Füllstoffs zu verbessern. Die Kristall- und Pulvereigenschaften von PCC7 sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Zusätzlich ist eine REM-Aufnahme von PCC7 in Abbildung 38 ersichtlich.

Kristalleigenschaften		
Kristallstruktur	-	Kalzit
Partikelform	-	Kubik
Spezifische Gravitation	g/cm^3	2,52
Bruchindex	-	1,5-1,7
Pulvereigenschaften		
Weißheitsgrad	%	95
BET	m^2/g	15,1
pH	-	9,2
Partikelgröße (D_{50})	μm	0,9
Feuchtigkeit	%	0,4

Tabelle 20: Kristall- und Pulvereigenschaften von PCC7

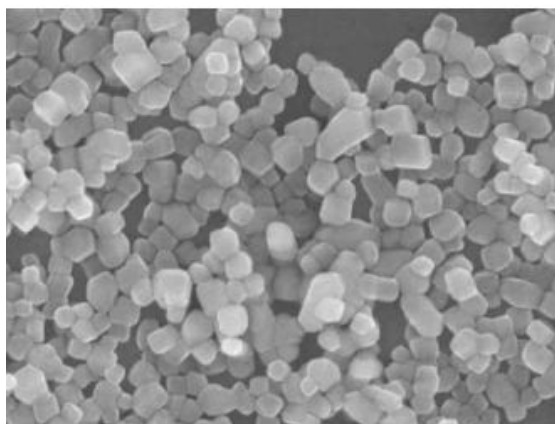


Abbildung 38: REM-Aufnahme von PCC7

In Tabelle 21 sind die Partikelgröße und die spezifische Oberfläche aller drei Gruppen (GC, GCC und PCC) zusammengefasst.

Füllstoffart	Feinheit					
	D ₉₈	D ₉₀	D ₅₀	D ₁₀	''Feinst''	BET
	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	D _{-2μm}	m ² /g
GC2	45	23	4,6	0,9	26	2,4
GC3	11	8	2,9	0,9	35	2,1
GC4	23	10	2,4	0,8	42	2,2
GC5	15	6	2,2	0,8	45	5,5
GCC1	11	6	2,1	0,8	48	2,3
GCC2	6	3	1,6	0,7	66	5,7
GCC7	7	2	0,8	0,4	90	15,6
GCC8	22	13	5,0	1,0	23	1,4
GCC9	4	3	1,3	0,6	79	10,7

PCC1	3	2	1,0	0,5	93	17
PCC2	4	2	0,7	0,3	96	15,2
PCC3	9	3	0,6	0,2	88	14,8
PCC4	4	3	1,3	0,5	77	20,5
PCC7	4	2	0,9	0,4	93	15,1

Tabelle 21: Partikelgröße und spezifische Oberfläche der GC-, GCC- und PCC-Füllstoffe

3.3.2 Füllstoffe auf Kieselerde-Basis

Bei den Füllstoffen auf Kieselerde-Basis wird die klassische Neuburger Kieselerde, bekannt als „Sillitin“ und „Sillikolloid“ verwendet. Diese ist ein in der Natur entstandenes Gemisch aus korpuskularer, kryptokristalliner und amorpher Kieselsäure und lamellarem Kaolinit; ein loses Haufwerk, das durch physikalische Methoden nicht zu trennen ist. Der Kieselsäureanteil weist durch die natürliche Entstehung eine runde Kornform auf und besteht aus ca. 200 nm großen, aggregierten kryptokristallinen Primärpartikel, die mit amorpher Kieselsäure opalartig überzogen sind. Durch diese Struktur ergeben sich die relativ hohe spezifische Oberfläche und Ölzahl, woraus neben rheologischer Aktivität auch gute anwendungstechnische Vorteile resultieren. Abbildung 39 veranschaulicht den Entstehungsprozess der Kieselerde.

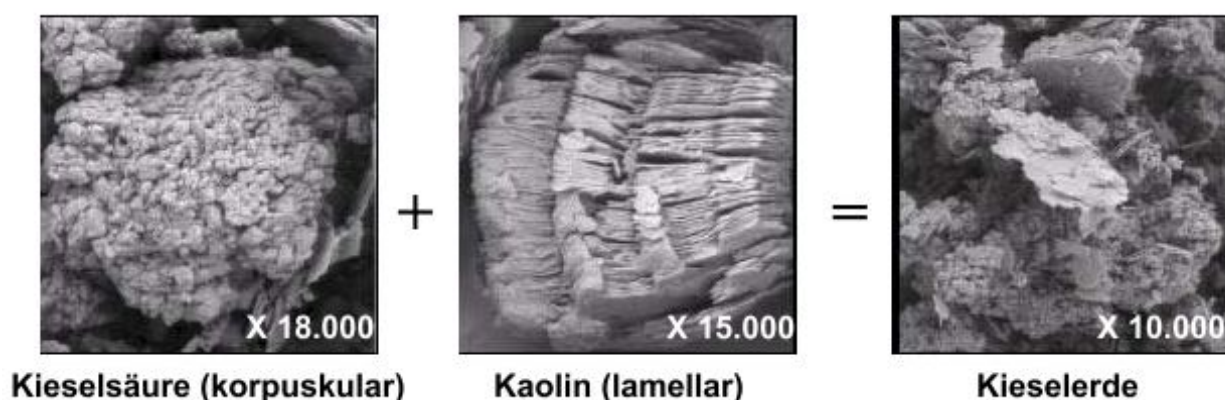


Abbildung 39: Entstehungsprozess der Kieselerde

Die wichtigsten Eigenschaften der Kieselerde sind:

- Schnelle Einmischbarkeit
- Keine Füllstoffnester

- Geringe Sedimentationsneigung
- Ausgezeichnetes Dispergierverhalten
- Hohe Oberflächenaktivität

Im Rahmen dieser Arbeit kommen drei Füllstoffe auf Kieselerde-Basis, geteilt in zwei Gruppen, mit verschiedenen Korngrößen zum Einsatz. Die erste Gruppe besteht aus zwei Füllstoffe mit der Bezeichnung „Sillitin Z 86“ und „Sillitin V 85“. Die zweite Gruppe besteht aus nur einem Füllstoff mit der Bezeichnung „Aktisil PF 777“. Das Basismaterial für Aktisil PF 777 ist Sillitin Z 86, wobei die Oberfläche der Körner mit Alkylsilan behandelt worden sind.

Die Hauptanwendungen von Aktisil PF 777 sind in:

- Rheologiesteuerung,
- Korrosionsschutzbeschichtungen,
- Allgemein hydrophobe Beschichtungen und
- MS-Dichtstoffe.

Tabelle 22 und 23 geben einen Überblick über verschiedene Merkmale von Aktisil PF 777, Sillitin Z 86 und Sillitin V 85.

Aktisil PF 777					
Helligkeit Y	Korngröße D50	Rückstand > 40 µm	flüchtige Anteile bei 105 °C	Dichte	Oberfläche
Helligkeit Z	Korngröße D97	Rückstand > 200 µm		Schüttdichte	Ölzahl
[-]	[µm]	[mg/kg]	[%]	[g/cm ³]	[m ² /g] [g/100g]
80	2,2	20		2,6	8
75	10	3	0,3	0,25	35

Tabelle 22: Wichtige Eigenschaften von Aktisil PF 777

Füllstoffmerkmal	Einheit	Sillitin Z 86	Sillitin V 85
Helligkeit Y		82	82
Helligkeit X		75	76
Korngröße D50	µm	1,9	4,0

Korngröße D97	µm	7,8	17,5
Rückstand > 40 µm	mg/kg	20	25
Rückstand > 200 µm	mg/kg	3	5
flüchtige Anteile bei 105 °C	%	0,5	0,5
Dichte	g/cm ³	2,6	2,6
Schüttdichte	g/cm ³	0,25	0,35
Stampfdichte	g/cm ³	0,40	0,60
Oberfläche	m ² /g	11	9
Ölzahl	g/100g	55	45
Härte Kieselsäure/Kaolinit		7/2,5	7/2,5
Abrasivität	mg	30	45
Brechungsindex n	-	1,55	1,55
Wasserlöslichkeit	%	unlöslich	unlöslich
Säurelöslichkeit		0,4	0,4
Chemische Analyse			
SiO ₂	%	82	87
Al ₂ O ₃	%	12	8
Fe ₂ O ₃	%	< 1	< 1
P	ppm	60	60
S	ppm	60	60
Mineralischer Aufbau kryptokristalline, amorphe			
Kieselsäure	%	65	75
Kaolinit	%	30	20
Begleitminerale	%	5	5

Tabelle 23: Wichtige Eigenschaften von Sillitin Z 86 und Sillitin V85

3.4 Probenpräparation und -herstellung

Die Qualität einer Klebverbindung ist abhängig vom Oberflächenzustand der Fügeteile. Aus diesem Grund wird die Reinigung und/oder Vorbehandlung der Fügeteiloberflächen sowohl in der Literatur als auch von den Klebstoffherstellern empfohlen.¹¹⁶ Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Stahlproben zuerst mit Hilfe eines Ultraschall-Entfettungssystems (Abbildung 40, rechts) 10 Minuten bei Raumtemperatur in Aceton gereinigt. Nach der Entnahme wurden die Proben für 5 Minuten bei 40 °C in einem Ofen getrocknet. Anschließend wurden die Proben unter einem Strahlruck von 6 bar, einem Strahlabstand von 100 mm und einem Strahlwinkel von 90° korundgestrahlt um die Oberfläche der Fügeteile von Fetten, undefinierten Oxidschichten und anderem Schmutz zu befreien. Hierzu kam eine Strahlanlage St 800-J der Firma Auer (Abbildung 40, links) und ein Strahlmittel auf Korund-Basis mit einer Korngröße von 150-210 µm zum Einsatz. Die chemische Zusammensetzung dieses Strahlmittels besteht aus 99,3 % Aluminiumoxid und weniger als 3% metallischem Eisen.

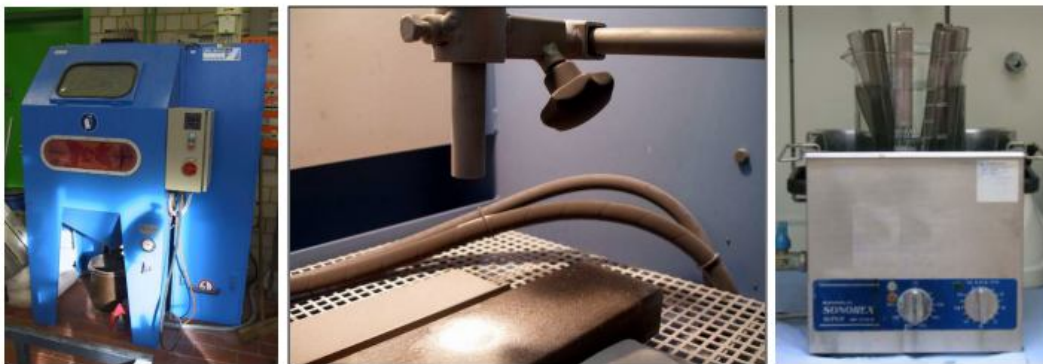


Abbildung 40: Strahlkammer (links), Strahldüse (mitte) und Ultraschallentfettungssystem (rechts)

Abschließend wurden die Fügeteilwerkstoffe nach dem mechanischen Strahlprozess in Aceton mit Ultraschallunterschätzung 10 Minuten gereinigt und im Ofen bei 40 °C für fünf Minuten getrocknet.

3.5 Mechanische Untersuchungen

Um den Einfluss der inneren Oberflächen auf die mechanischen Eigenschaften von Polymer-Metall-Verbunden untersuchen zu können, kommen in dieser Arbeit verschiedene Testverfahren zum Einsatz. Diese gliedern sich in Zugversuch, Double Cantilever Beam-Test (DCB-Test), T-Peel-Test (Schälversuch) und Schlag-Schäl-Versuch.

3.5.1 Zugversuch

3.5.1.1 Prüfeinrichtung und Einspannvorrichtung

Zur Durchführung der Zugversuche kommt eine Prüfvorrichtung MIDI 20-10/4x10 der Firma Messphysik Materials Testing (Abbildung 41) zum Einsatz. Hierzu wird eine Kraftmessdose derselben Firma mit der maximalen Kraft von 20 kN verwendet.

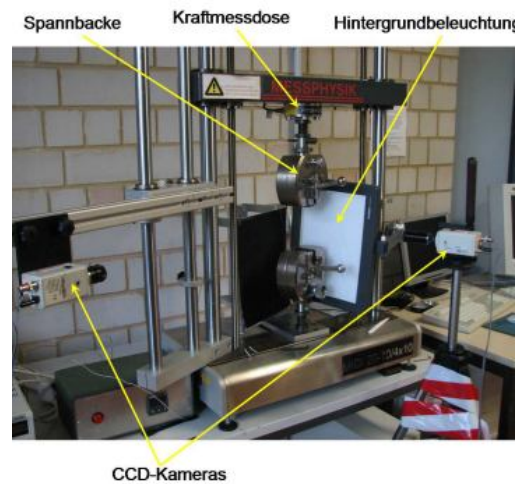


Abbildung 41: Prüfvorrichtung für die Zugversuche

Abbildung 42 stellt den schematischen Aufbau der Einspannvorrichtung zur Durchführung der Zugversuche dar.



Abbildung 42: Einspannvorrichtung für die Zugversuche¹¹⁷

Für die Berechnung der Quer- und Längsdehnungen der Zugproben zur Erstellung der Spannung-Dehnung-Diagramme sowie die Ermittlung der Querkontraktionszahl (Poisson-Zahl) kommt die Videoextensometrie zum Einsatz. Die Videoextensometrie basiert auf der optischen Erfassung von Messpunktverschiebungen und zählt sich zu den sog. „Non-Contact Messverfahren“ (berührungslose Messverfahren). Hierbei wird durch die Verwendung von Messmarken auf der zu untersuchenden Probe die Abstandsänderung beider Messmarken zueinander berechnet. Mit der Entstehung eines definierten Hell-Dunkel-Übergangs durch die Verwendung von Messmarken sind CCD-Kameras in der Lage deren Bewegung zu erfassen. Die genaue Bestimmung der Position von aufgebracht Messmarken wird mittels einer Bilderkennungssoftware durchgeführt. Dabei werden den einzelnen Pixeln Koordinaten zugewiesen. Dehnungen lassen sich hierbei durch die Änderung des Abstands zwischen den Messmarken berechnen. Tabelle 24 zeigt die detaillierten Informationen über die Auswertesoftware und Geräteperipherie.

CCD-Kamera	
Hersteller:	Messphysik Material Testing
Modell:	MTV-1362CA 1/3" High Resolution B/W Camera
Auflösung:	795 (horizontal) x 596 (vertikal) Pixel
Synchronisierungsfrequenz:	15.625 kHz (horizontal), 50 kHz (vertikal)
S/N Ratio:	Besser als 50 dB
Auswertesoftware	
Videoextensometer NG, Version 5.14.6.0, Messphysik Material Testing	
Punktvermessung für Windows, Version 2.02.04, Messphysik Material Testing	

Tabelle 24: Auswertesoftware und Geräteperipherie

3.5.1.2 Prüfkörper

Zur Herstellung der Zugproben nach DIN EN ISO 527 findet eine in der Abbildung 43 dargestellte Form Verwendung.¹¹⁸ Durch das Gießen des Klebstoffs in diese Form wird die Erzeugung der Proben mit der konventionellen Knochenform realisiert. Abbildung 44 zeigt die genauen Abmessungen der verwendeten Zugproben.



Abbildung 43: Gießform nach DIN EN ISO 527

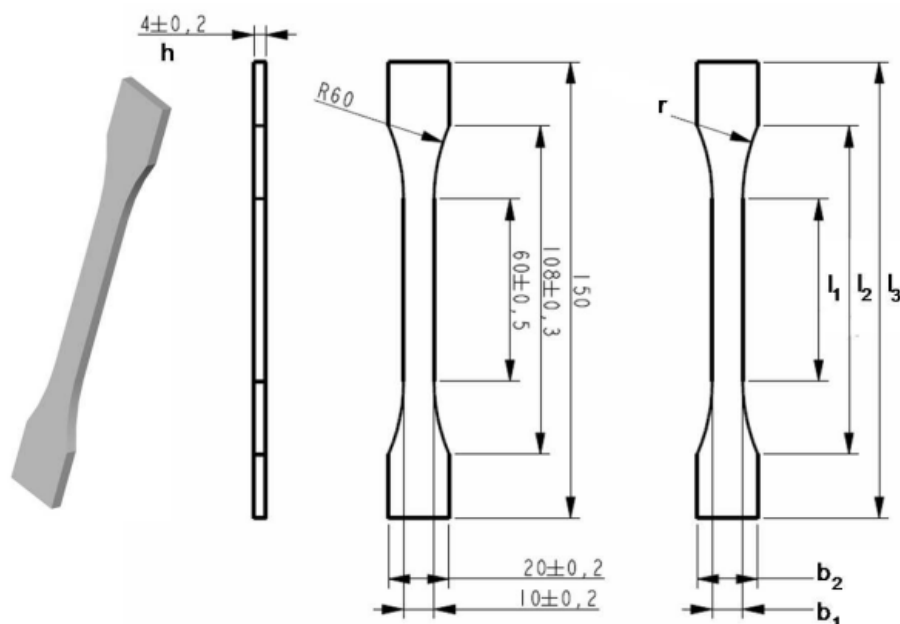


Abbildung 44: Prüfkörper nach DIN EN ISO 527-2 (Variante 1B)

3.5.1.3 Versuchsdurchführung

Bei der Durchführung der Zugversuche nach DIN EN ISO 527 werden zwei CCD-Kameras eingesetzt. Hierdurch wird eine gleichzeitige Erfassung der Dehnungen sowohl in Zugrichtung als auch quer zur Zugrichtung ermöglicht. Der Elastizitätsmodul lässt sich nach folgender Gleichung bei Spannung-Dehnung-Kurven ohne ausgeprägte Streckgrenze in Form des Sekantenmoduls berechnen:

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

DIN EN ISO 527 gibt die Werte $\varepsilon_1 = 0,0005$ und $\varepsilon_2 = 0,0025$ vor.¹¹⁸ Durch die Verwendung der Spannung-Dehnung-Diagrammen können die Spannungswerte $\sigma_1 = \sigma(\varepsilon_1)$ und $\sigma_2 = \sigma(\varepsilon_2)$ ermittelt werden. Die Poisson-Zahl lässt sich wie folgt berechnen:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_q}{\varepsilon}$$

3.5.2 Double Cantilever Beam-Test (DCB-Test)

3.5.2.1 Prüfeinrichtung und Einspannvorrichtung

Zur Durchführung der Double Cantilever Beam-Versuche wird von der gleichen Prüfvorrichtung wie bei den Zugversuchen (MIDI 20-10/4x10 der Firma Messphysik Materials Testing mit der maximalen Kraft von 20 kN) mit spezieller Einspannvorrichtung verwendet. Abbildung 45 zeigt die für diesen Versuch konstruierte zweiteilige Einspannvorrichtung.



Abbildung 45: Einspannvorrichtung für die Proben mit Lastblocken

Der Durchmesser der Durchgangslöcher beträgt 10 mm und entspricht dem Bolzendurchmesser. Der konstruktive Aufbau von dieser Einspannvorrichtung schließt ein durchrutschen der Probe und dementsprechend eine Verfälschung des Traversenwegsignals aus. Aus diesem Grund weist dieses Einspannsystem bei der Messung des Weges eine hohe Genauigkeit auf. Abbildung 46 stellt die eingespannte Probe in der oben beschriebenen Einspannvorrichtung dar.



Abbildung 46: Eingespannte Probe bei Double Cantilever Beam-Versuch

3.5.2.2 Probenpräparation und -herstellung

Zur Herstellung der DCB-Proben werden die Füge­teile aus Stahl vor dem Auftrag des Klebstoffs wie in 3.4 beschrieben zuerst mit Aceton entfettet, danach korundgestrahlt und nochmals mit Aceton gereinigt. Hierdurch ist die Oberfläche von Schmutz, Fetten und Oxidschichten befreit. Zur Realisierung der gewünschten Klebschichtdicke von 0,25 mm und Erzeugung eines definierten Abstands vom Last­einleitungspunkt ohne Klebstoff, wird auf der Stirnseite der Last­einleitung eine Teflon­folie von 40 mm x 25 mm x 0,25 mm und auf der gegenüberliegenden Seite eine Teflon­folie von 10 mm x 25 mm x 0,25 mm eingelegt. Zwischen diesen beiden Folien wird der Klebstoff aufgetragen. Um die Entstehung des Anrisses zu begünstigen kommt ein zusätzliches 13 µm dickes Insert aus Teflon auf einer Länge von 10 mm am Beginn der Klebstoffschicht (direkt an die 40 mm x 25 mm Teflon­folie) zum Einsatz. Abbildung 47 zeigt eine schematische Draufsicht auf die Proben­hälfte mit Abstandshaltern.

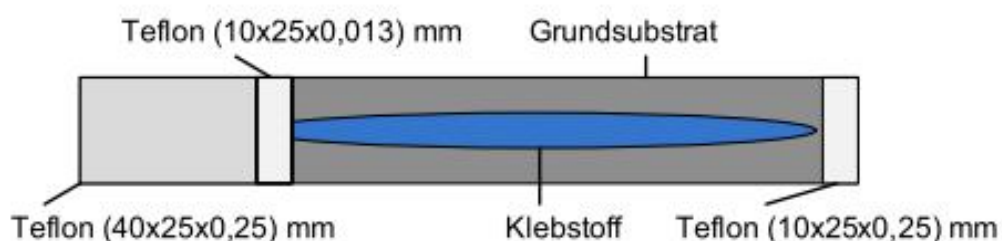


Abbildung 47: Probe vor dem Kleben

Um ein Verrutschen der beiden Fügeiteile während der Aushärtephase zu verhindern und die erforderliche Klebschichtdicke einzustellen, werden die Proben nach dem Auftrag des Klebstoffs für den Zeitraum der Aushärtung mit Hilfe von Gewichten fixiert. Die Aushärtung der Proben erfolgt zuerst bei einer Temperatur von 80°C für 24 Stunden und anschließend bei Raumtemperatur für weitere 24 Stunden. Um ausgetretenen Klebstoff zu entfernen und die Seiten zu planen, werden die Proben nach der Aushärtung an beiden Längsseiten auf einem Bandschleifgerät bearbeitet. Hierdurch kann der sich beim Versuch entstandene Riss besser erfasst werden. Zur Verstärkung des Kontrasts zwischen Riss und Substratmaterial nachdem die Proben geschliffen sind, werden sie mit einem handelsüblichen weißen Universalsprühlack auf der Seite, an der im späteren Versuch der Rissfortschritt gemessen wird, lackiert. Zur Dokumentierung der Risslänge wird die Probe vor der Versuchsdurchführung skaliert. Abbildung 48 stellt eine Double Cantilever Beam-Probe nach dem Kleben der Fügeiteile dar.

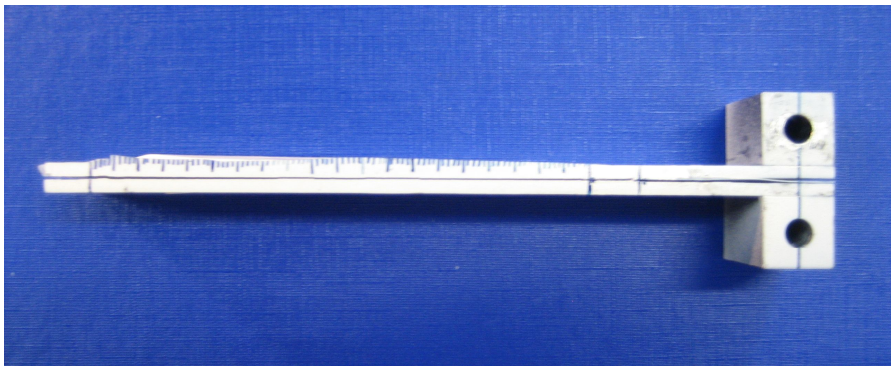


Abbildung 48: Double Cantilever Beam-Probe nach dem Kleben der Fügeiteile

3.5.2.3 Versuchsdurchführung

Nachdem die Probe fertig präpariert ist, wird sie mittels der beschriebenen Einspannvorrichtung in 3.5.2.1 innerhalb der Zugprüfmaschine befestigt. Mit der Zugprüfmaschine ist es möglich, minimale Zuggeschwindigkeiten von 0,01 mm/min zu erreichen. Hierbei wird die Traversenverschiebung mittels einer Gewindespindel in mechanischer Form geregelt. Neben dem Traversenweg werden die ausgeübte Last und die Risslänge erfasst. Mit Hilfe der beschriebenen CCD-Kamera in der Tabelle 24 wird die Risslänge durch Bildaufnahme bestimmt. Zur Erfassung der momentan anliegenden Kraft und des Traversenwegs kommt ein digitales System zum Einsatz, welches die Messdaten an die Verarbeitungssoftware überträgt. Die Aufnahme von Bildern sowie Messdaten erfolgt in bestimmten Zeitabständen von 2 beziehungsweise 4 Sekunden. Damit die Wertpaare später

zueinander zugeordnet werden können, ist ein Ausgleich zwischen den aufgenommenen Bildern und den erfassten Messdaten (Kraft und Traversenweg) unabdingbar.

Nachdem alle notwendigen Daten wie die Kraft, Traversenweg und die Bilder erfasst sind, wird die Prüfung der Probe bis zur Entstehung des ersten Anrisses fortgesetzt. Dieser ist durch den Abfall der Kraftwerte zu identifizieren. Dies ist nötig, um einen definierten Anriss nach Modus I in der Probe zu erzeugen. Im Anschluss wird die Messung beendet, der Anriss gekennzeichnet und die Probe wieder mit fünffacher Prüfgeschwindigkeit in die Ausgangsposition (Kraft = 0 N) zurückgefahren. Um ein stabiles Risswachstum gewährleisten zu können, bleibt die Prüfgeschwindigkeit bei allen Proben bei 0,1 mm/min.

Zur Bestimmung der Bruchenergie wird der zweite Versuch mit ähnlichen Parametern wie beim ersten Versuch, jedoch bis zu einer Risslänge von 70 mm, gemessen ab der Anrissmarkierung, durchgeführt. Dort wird die Messung beendet und es wird wieder mit der fünffachen Geschwindigkeit entlastet bis keine Kraft mehr anliegt. Dies ist von Bedeutung, um den noch verbleibenden Traversenweg (Offset) bei 0 Newton Kraft zu erfassen. Für die Bestimmung der Bruchenergie ist dieser nicht notwendig, gibt aber schon einen ersten Aufschluss darüber, ob die Substrate plastisch verformt sind. Sollte dies der Fall sein, kann die Bruchenergie nicht korrekt bestimmt werden, da die Formeln zur Auswertung auf linear elastischem Verhalten der Substratmaterialien basieren.

Zur weiteren Auswertung sind außer den in dieser Messung aufgenommenen Daten noch der E-Modul und die Nachgiebigkeit der Substrate und des Maschinenstranges zu ermitteln. Die Nachgiebigkeit wird in mm/N angegeben und errechnet sich aus dem Kehrwert der Steigung im Kraft-Weg-Diagramm der Probe.

Zur Bestimmung des E-Moduls und damit auch der Nachgiebigkeit der Substrate sollte eine Standard-Zugprobe hergestellt und diese dann im Zugversuch untersucht werden. Alternativ kann auch mit dem Literaturwert von Edelstahl gerechnet werden (200000 MPa). Dies ist möglich, da die Nachgiebigkeiten der Substrate um den Faktor 100 niedriger liegen als die des gesamten Maschinenstranges.

Die Einspannvorrichtungen besitzen einen entscheidenden Anteil an der Steifigkeit bzw. Nachgiebigkeit des gesamten Maschinenstranges. Aus diesem Grund muss die Bestimmung der Nachgiebigkeit des Maschinenstranges für jede Einspannvorrichtung einzeln durchgeführt werden. Hierzu kommt ein Stahlsubstrat mit großem Querschnitt und bekanntem E-Modul zum Einsatz, welches in die jeweiligen Einspannvorrichtungen eingespannt wird. Dies muss im Verhältnis zur Gesamtmaschinensteifigkeit eine wesentlich höhere Steifigkeit aufweisen. Dadurch ist die Verformung an der Probe vernachlässigbar klein und es wird nur die Verformung der Maschinenteile beziehungsweise der Einspannung

gemessen. Mit dem ermittelten Kraft-Weg-Diagramm kann die Steigung und dementsprechend die Nachgiebigkeit bestimmt werden (Nachgiebigkeit = $1/\text{Steigung}$ im Kraft-Weg-Diagramm).

Hierbei können die Kräfte sehr schnell ansteigen, welche unter besonderen Bedingungen Schäden an der Maschine verursachen können. Aus diesem Grund müssen sämtliche Versuche zur Bestimmung der E-Modul und der Nachgiebigkeiten mit sehr langsamen Prüfgeschwindigkeiten von 0,05 mm/min durchgeführt werden. Da der Versuch zeitlich sehr kurz ist und daher sonst nicht genug Daten aufgenommen werden können, wird die Datenaufzeichnungsrate im Vergleich zu den Rissausbreitungsversuchen erhöht. Bei allen Versuchen zur Messung der Nachgiebigkeit muss diese nur bis in Kraftbereiche (bis maximal 1800 N) ermittelt werden, in denen sich auch der Rissausbreitungsversuch bewegt.

3.5.3 T-Peel-Test (Schälversuch)

Für die Bestimmung des Schälwiderstands der gefüllten Klebstoffe durch Messung der Schälkraft wird der Schälversuch eingesetzt (T-Peel-Test, [ISO 11339]).¹⁹ Dieser wird durch den Einsatz einer T-förmigen Klebung zweier flexibler Fügeteile realisiert. Der Schälwiderstand lässt sich hierbei durch die Berechnung der Kraft je Breitereinheit, die benötigt wird, um eine Klebverbindung zu zerstören, bestimmen. Unter dem flexiblen Fügeteil versteht man ein Fügeteil, das die Maße und physikalischen Eigenschaften besitzt, um ohne Bruch und Rissbildung eine Biegung in beliebigem Winkel bis zu 90° zu gestatten. Bei der T-Schälprüfung für geklebte Proben aus flexiblen Fügeteilen wird die Kraft an den nicht geklebten Enden der Probe eingeleitet. Der Winkel zwischen der Klebschicht und der Richtung der wirkenden Kraft ist nicht fixiert. Hierbei werden die Fügeteile mit nahezu stetiger Geschwindigkeit von einem offenen Ende der Klebung her getrennt, so dass die Trennung längs der Klebschicht fortschreitet. Abbildung 49 zeigt den schematischen Aufbau einer T-Peel-Probe.

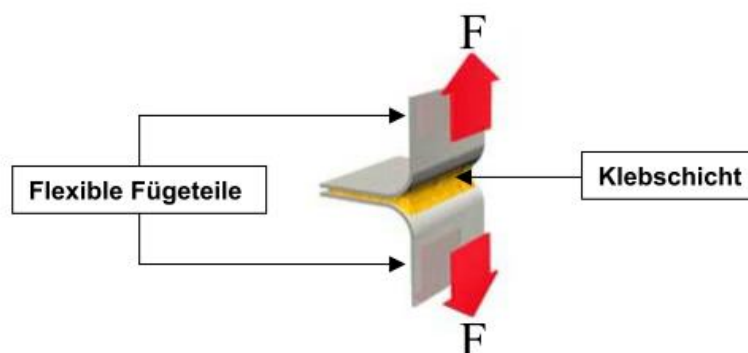


Abbildung 49: Schematischer Aufbau einer T-Peel-Probe

Zur Berechnung der Bruchenergie innerhalb der T-Peel-Untersuchungen findet das Protokoll von Moore und Williams Verwendung.¹²⁰ Historisch gesehen hat sich Schälfestigkeit als Maß für die Haftfestigkeit eingesetzt. Allerdings wurde erkannt, dass dies den wichtigen Beitrag der plastischen Biegeenergie (G_P) während des Schälversuchs nicht erklären kann. Daher basieren die meisten aktuellen Ansätze zur Bestimmung der Haftfestigkeit auf der Bestimmung der Bruchenergie des Klebstoffs (G_A), wobei G die eingeführte Gesamtenergie zum Schalen darstellt:

$$G_A = G - G_P$$

Aufgrund der Umwandlung der eingeführten Energie im Schälversuch in andere Verformungsenergien wie die elastische-, plastische und Bruchenergie kann G_A wie folgt berechnet werden:

$$G_A = \frac{dU_{ext}}{bda} - \frac{dU_s}{bda} - \frac{dU_{dt}}{bda} - \frac{dU_{db}}{bda}$$

G_A ist die Bruchzähigkeit und U mit verschiedenen Indizes wie ext , s , dt und db wird für die Bezeichnung der externen Arbeit (dU_{ext}), Dehnenergie (dU_s), dissipierten Zugenergie (dU_{dt}) und dissipierten Biegeenergie (dU_{db}) verwendet. b zeigt die Probenbreite und stellt die Bruchlänge während des Schälens dar.

Durch das im Rahmen dieser Arbeit verwendete T-Peel-Protokoll ist es möglich, aus dem Spannung-Dehnung-Verhalten des Fügeklebstoffs die plastische Biegeenergie (G_P) sowie die Gesamtenergie (G) zu bestimmen. Zur Berechnung der plastischen Biegeenergie können drei Methoden verwendet werden:

- (i) Bilinear: Eine bilineare Anpassung an die Spannung-Dehnung-Kurve und eine analytische Berechnung der plastischen Biegeenergie (G_P).^{121, 122}
- (ii) Linear-power-Gesetz: Eine linear elastische, nach Potenzgesetz plastische Anpassung an die Spannung-Dehnung-Kurve und eine analytische Bestimmung der plastischen Biegeenergie.^{121, 122}
- (iii) Digitised: Digitalisierung der Spannung-Dehnung-Kurve und eine numerische Berechnung der plastischen Biegeenergie.¹²³

Diese Ansätze sind erforderlich, da die Berechnung von G_P ohne eine gewisse analytische oder numerische Beschreibung der Spannung-Dehnung-Verhalten des Fügeteilwerkstoffs nicht machbar ist. Im Prinzip ist der numerische Ansatz der beste, aber nicht immer praktikabel. In jedem Fall, damit die Methode praktisch verwendet werden kann, ist es notwendig, zuerst die beiden anderen Methoden zu verwenden und dann die Parameter für die numerischen Berechnungen anzuwenden. Für die Bilinear- und power law-Kurvenanpassung ist die detaillierte Vorgehensweise wie folgt, wobei einige Parameter aus der Spannung-Dehnung-Anpassung berechnet werden:

Wenn $\varepsilon \leq \varepsilon_y$ dann $\sigma = E\varepsilon$ (in beiden Fällen)

Wenn $\varepsilon > \varepsilon_y$ dann in der Power Law-Model $\sigma = \sigma_y \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_y} \right)^N$

und in der Bilinear-Model $\sigma = \sigma_y + \alpha E(\varepsilon - \varepsilon_y)$

N ist konstant und α ist das Verhältnis von Plastizitätsmodul zu Elastizitätsmodul (E_2/E_1), σ_y ist die Fließspannung und ε_y zeigt die Fließdehnung. N und α sind die Kaltverfestigungskoeffizienten für power law- und linear-Kaltverfestigung.

Software-Pakete sind bei den Berechnungen von G_P und nachfolgenden Berechnungen von G_A hilfreich. Hierzu findet das Programm ICPeel (2006) Verwendung, um die Ansätze basierend auf bilinear und linear-power-Gesetz zu vereinfachen. Hierbei wird die Spannung-Dehnung-Kurve entweder an einer bilinearen Funktion oder einer Linear Elastic Power Low Plastic-Funktion angepasst. Diese Anpassung stellt Parameter für Elastizitätsmodul (E), Kaltverfestigungskoeffizienten (α und N jeweils) und Streckgrenzenkoordinaten (σ_y und / oder ε_y) zur Verfügung. Die numerische Analyse wird mit dem Software-Paket ICPeel (Digitised) 2007 durchgeführt.¹²³

3.5.3.1 Prüfeinrichtung und Einspannvorrichtung

Zur Durchführung der T-Peel-Versuche wird die gleiche Prüfvorrichtung wie bei den Zug- und Double Cantilever Beam-Versuchen (MIDI 20-10/4x10 der Firma Messphysik Materials Testing mit der maximalen Kraft von 20 kN) mit spezieller Einspannvorrichtung verwendet (Abbildung 50).

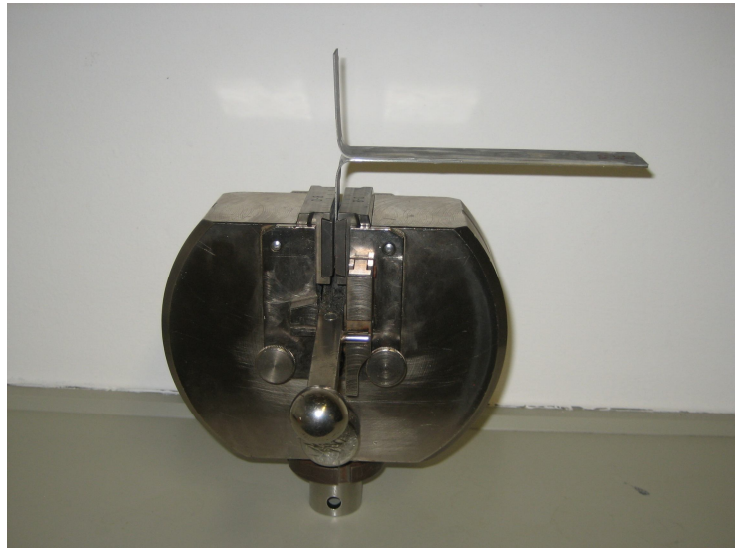


Abbildung 50: Einspannvorrichtung für die T-Peel-Versuche

3.5.3.2 Prüfkörper

Zur Herstellung der T-Peel Proben werden die benötigten Fügeteile mit der Abmessung 200 mm x 25 mm aus Stahl durch das Wasserstrahlschneidverfahren aus der Blechtafel ausgeschnitten. Hierbei kommen Stahlbleche mit einer Dicke von 1 mm zum Einsatz. Die Probenoberfläche wird vor dem Auftrag des Klebstoffs wie in 3.4 beschrieben zuerst mit Aceton entfettet, danach korundgestrahlt und nochmals mit Aceton gereinigt. Zum Fügen der einzelnen Fügeteile werden an den Enden zwei Teflonstreifen mit den Abmessungen 40 mm x 25 mm und 10 mm x 25 mm und einer Dicke von 0,25 mm eingelegt und der Klebstoff wird auf beide Fügeteile aufgetragen. Die Proben mit Epoxidharz-Klebstoff werden ein Tag bei Raumtemperatur und 24 Stunden bei 80°C ausgehärtet. Bei den Proben mit Polyurethansystem erfolgt die Härtung für sieben Tagen bei Raumtemperatur und weitere 24 Stunden bei 60°C. Nach dem Aushärten werden die geklebten Fügeteile an einer Schleifmaschine nachgearbeitet um ausgetretenen Klebstoff zu entfernen und die Seiten zu planen. Nach dem Aushärten sind die beiden nicht geklebten Enden der flexiblen Fügeteile in entgegengesetzte Richtungen zu biegen, bis jedes senkrecht zur Klebung steht und eine T-förmige Probe (Abbildung 51) zum Einspannen in die Klemmen der Maschine bildet. Hierbei werden für Epoxidharz- und Polyurethan-Klebstoff jeweils fünf Proben hergestellt.



Abbildung 51: T-Peel-Probe

3.5.3.3 Versuchsdurchführung

Nach der Bildung der Klebung wird die Durchschnittsdicke der Klebschicht unter Verwendung eines Messmittels mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ mm bei fünf Proben gemessen. Anschließend werden die ungeklebten Enden der T-förmigen Probe in die Klemmen der Prüfmaschine eingespannt. Hierbei ist darauf zu achten, dass das Ende sorgfältig zwischen den Klemmbanken ausgerichtet ist, damit die eingeleitete Spannung gleichmäßig über die Breite verteilt ist. Nach dem Einspannen der Probe wird die Maschine mit einer Trenngeschwindigkeit von 100 mm/min verfahren und die eingeleitete Kraft über dem Weg der Traverse aufgezeichnet. Die Prüfung wird fortgesetzt, bis die Fügeiteile vollständig getrennt sind. Aus der aufgezeichneten Kurve wird über mindestens 100 mm Schälung (die ersten 20 mm und die letzten 20 mm werden nicht berücksichtigt) die durchschnittliche Schälkraft in Newton, die zur Trennung der Fügeiteile erforderlich ist, bestimmt. Aus den aufgezeichneten Kurven für die fünf Proben besteht die Möglichkeit, die mittlere- und die maximale Schälkraft und dementsprechend den mittleren- und den maximalen Schälwiderstand zu ermitteln:

$$S_d = \frac{F_d}{D}$$

$$S_{Max} = \frac{F_{Max}}{D}$$

S_d zeigt den mittleren Schälwiderstand in [N/mm]. Dieser ergibt sich aus dem Verhältnis von mittlerer Schälkraft (F_d) in [N] zu der Probenbreite (D) in [mm]. Der maximale Schälwiderstand (S_{Max}) in [N/mm] erzielt man durch das Verhältnis von maximaler Schälkraft (F_{Max}) in [N] durch die Probenbreite (D) in [mm].

3.5.4 Schlag-Schäl-Versuch

Das Verfahren umfasst die Bestimmung des mittleren Schlag-Schäl-Widerstandes einer Klebung zwischen zwei metallischen Fügeteilen, ausgedrückt als Kraft oder Energie. Die Spaltung erfolgt als Trennung der Fügeteile durch einen sich mit hoher Geschwindigkeit bewegendem Keil, dessen Vorschub durch einen Schlag bewirkt wird. Der dynamische Schlag-Schäl-Widerstand ist die erforderliche Kraft je Breitereinheit um eine Klebung durch eine Beanspruchung zum Bruch zu bringen. Hierdurch werden die Fügeteile in einen Schäl-Modus versetzt, welcher deren Trennung zu Folge hat. Der dynamische Schlag-Schäl-Widerstand wird in Kilonewton je Meter angegeben. Die Durchführung der Schlag-Schäl-Versuche sowie die Probenherstellung innerhalb dieser Arbeit sind entsprechend DIN EN ISO 11343 erfolgt.¹²⁴

3.5.4.1 Prüfeinrichtung und Einspannvorrichtung

Zur Durchführung der Schlag-Schäl-Versuche kommt eine Prüfeinrichtung der Firma Zwick (RKP 450) mit einem 450 J-Hammer zum Einsatz (Abbildung 52). Die Maschine ist zur Befestigung der Probe mit einer geeigneten Einspannvorrichtung ausgerüstet. Die Klemmen dieser Einspannvorrichtung spannen die äußeren Enden der Fügeteile aus Edelstahl fest ein. Um die Anordnung fest zusammenzuhalten wird eine Vorrichtung zur Fixierung der Fügeteile verwendet. Diese Vorrichtung besteht aus einem gehärteten Stahlbolzen, der durch die Einspannvorrichtung und eine vorgebohrte 8 mm-Bohrung in die Probe geführt wird. Diese Maschine ist mit einem Gerät ausgestattet, das in der Lage ist, Kraftdaten als Funktion der Zeit oder des Keilvorschubs aufzuzeichnen und zu speichern. Der Prüfkeil besteht aus gehärtetem Stahl, der zum Spalten der Proben verwendet wird. Der Keilwinkel, der Radius der Führungskante und seine maximale Tiefe bestimmen das Fortschreiten der Öffnung der Klebung vor der Keilspitze. Der Zustand der Keiloberfläche wird vor jedem Versuch untersucht, da Reibung den Energieverbrauch übermäßig steigern kann.

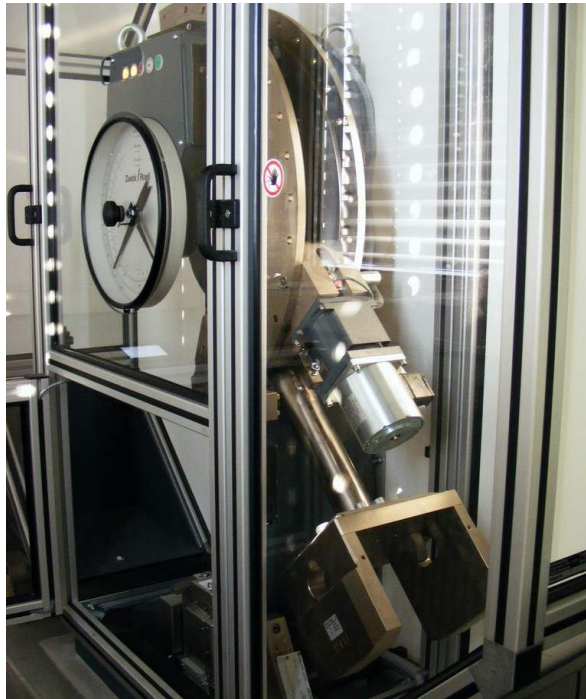


Abbildung 52: Pendelschlagwerk Zwick RKP 450

3.5.4.2 Prüfkörper

Die Herstellung der Schlag-Schäl-Proben erfolgt entsprechend der DIN EN ISO 11343. Dazu werden zwei Probenhälften mit einer Breite von 20 mm und einer Länge von 90 mm auf einer Länge von 30 mm wie in Abbildung 53 dargestellt miteinander verklebt. Da die Schlag-Schäl-Versuche innerhalb dieser Arbeit bei dem Klebstoffsystem auf Polyurethan-Basis Verwendung finden, erfolgt die primäre Aushärtung für eine Woche bei Raumtemperatur gefolgt von einer Nachhärtung während 24 Stunden bei 60 °C.



Abbildung 53: Fügeteile zur Herstellung der Schlag-Schäl-Proben

Die Probenoberflächen werden vor dem Auftrag des Klebstoffs wie in 3.4 beschrieben zuerst mit Aceton entfettet, danach korundgestrahlt und nochmals mit Aceton gereinigt. Zum Fügen der einzelnen Füge­teile kommt eine Klebvorrichtung, dargestellt in Abbildung 54, zum Einsatz. Mit Hilfe von bestehenden Einstellringen innerhalb dieser Klebvorrichtung besteht die Möglichkeit eine reproduzierbare Klebschichtdicke zu realisieren. Abbildung 55 zeigt eine Schlag-Schäl-Probe nach dem Kleben der Füge­teile.

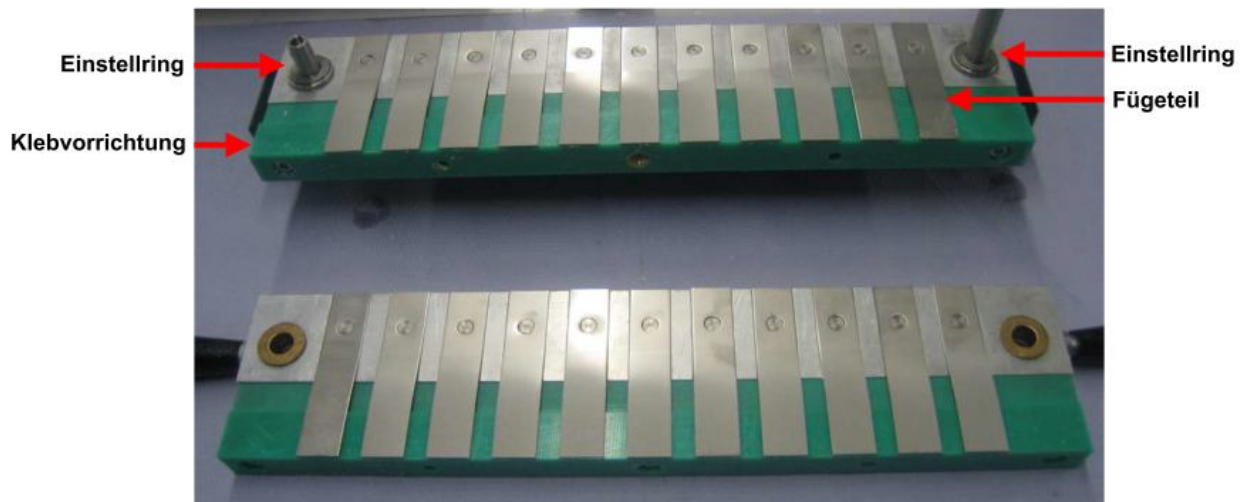


Abbildung 54: Klebvorrichtung für die Herstellung der Schlag-Schäl-Proben



Abbildung 55: Schlag-Schäl-Probe nach dem Kleben der Füge­teile

3.5.4.3 Versuchsdurchführung

Zur Durchführung des Schlag-Schäl-Versuchs wird die Probe zuerst in die Prüfkeilhalterung eingeführt. Der Hammer trifft dabei aus einer definierten Höhe auf die Vorrichtung, die einen Keil durch die Probe treibt. Die Geschwindigkeit des Hammers beim Auftreffen auf die Probe beträgt 2,07 m/s. Der Keil-Schlag-Widerstand kann entweder anhand des Messsignals des piezoelektrischen Kraftsensors der Probenhalterung (Abbildung 56) oder anhand der Rest-Pendelhöhe nach Zerstören der Probe bestimmt werden. Der dynamische Keil-Schlag-Widerstand ergibt sich bei Anwendung der ersten Methode aus der Fläche unterhalb des gemessenen Kraftverlaufs. Die Keil-Schlag-Widerstandswerte wurden nach der Methode der Energiedifferenz anhand des Vergleichs der Pendelhöhen vor- und nach dem Zerstören der Probe bestimmt.

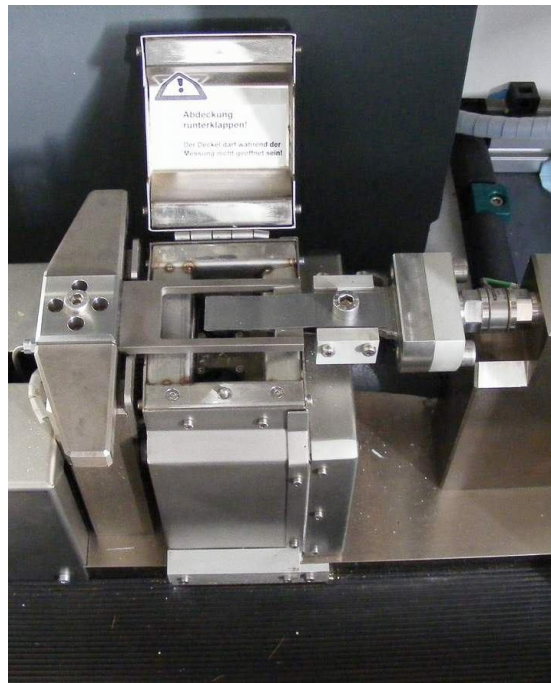


Abbildung 56: *Eingespannte Keilschlagprobe innerhalb des Pendelschlagwerks Zwick RKP 450*

3.5.5 Bruchflächenbewertung

Zur Bruchflächenbewertung der T-Peel-Proben kommen zwei verschiedene Verfahren zum Einsatz. Um die Verteilung der Füllstoffkörner innerhalb der Epoxid- und Polyurethan-Systeme betrachten zu können, wird im Rahmen dieser Arbeit eine digital-mikroskopische Analyse durchgeführt. Für eine feinere Betrachtung der Bruchoberfläche sowie die Identifizierung der möglichen Formänderungen bei den Füllstoff-Körnern wird die Raster-

Elektronen-Mikroskopie (REM) verwendet. Hierbei ist es möglich, die eventuell entstandenen Blasen- sowie die Agglomeratbildung innerhalb der Polymermatrix zu erkennen.

3.5.5.1 Digital-Mikroskopische Analyse

Zur Durchführung der digital-mikroskopischen Analyse der Bruchflächen von T-Peel Proben findet ein Digital-Mikroskop der Firma Keyence (Modellreihe VHX-500F) Verwendung (Abbildung 57). Der eingebaute Aktuator dient zu einer Pixel-Verschiebung, die Betrachtungen mit einer extrem hohen Auflösung von maximal 54 Millionen Pixeln ermöglicht. Ein flimmerfreies progressives Abtastverfahren macht die Betrachtung von Struktureigenschaften und Farbwiedergabe ähnlich wie beim menschlichen Auge möglich.

Dieses Gerät bietet eine im Subpixel-Bereich wirkende Verwackel-/Vibrationskorrektur in Echtzeit. Diese Funktion ermöglicht extrem starke Vergrößerungen des Betrachtungsobjektes ohne Beeinträchtigung durch umgebungsbedingte Vibrationen. Mit einer Bildfrequenz von 15 Bildern pro Sekunde bietet das VHX-500F ausgezeichnete Tracking-Eigenschaften und in der Folge eine stufenlose Änderung des Vergrößerungsfaktors und der Fokuseinstellung.



Abbildung 57: Digital-Mikroskop der Firma Keyence (Modellreihe VHX-500F)

3.5.5.2 Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)

Als Rasterelektronenmikroskop (REM) (englisch scanning electron microscope, SEM) kommt innerhalb dieser Arbeit eine ultrahochoflösende Feldemission-Rasterelektronenmikroskop (FESEM) der Firma Zeiss (SUPRA™ 40VP) zum Einsatz (Abbildung 58). Dieses Mikroskop basiert auf der neuesten Version der GEMINI®FESEM Elektronensäule, die ohne zusätzliche Justierung über den gesamten Spannungsbereich eine Auflösung von 1 nm bietet. Das SUPRA™ 40VP bietet hohe Stabilität, einen großen (130 mm) vollmotorisierten euzentrischen Probentisch und die Möglichkeit, ein Zusatzmodul für erweiterte Analysemöglichkeiten anzuschließen. Außerdem stellt dieses einen extrem breiten Betriebsspannungsbereich von 0,02-30kV zur Verfügung. Der variable Druckbetrieb (VP) bis zu 140 Pa macht es eine hervorragende Bildgebung von nicht leitenden Proben möglich. Mit SUPRA™ 40VP sind die Vergrößerungen von 10 bis 900.000x realisierbar.



Abbildung 58: Ultrahochoflösende Feldemission-Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss (SUPRA™ 40VP)

4 Versuchsergebnisse

4.1 Mechanische Untersuchung des gefüllten Epoxidharz-Systems

Zur mechanischen Charakterisierung der gefüllten Epoxidharz-Systeme werden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Test-Verfahren eingesetzt. Dies sind Zug-Versuch, Double Cantilever Beam- und T-Peel-Test. Hierbei ist es möglich durch die Ermittlung unterschiedlicher mechanischen Kennwerte wie Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit im Zugversuch, sowie Bruchenergie, mittlerer- und maximaler Schälwiderstand im T-Peel- und Double Cantilever Beam-Versuch neue Erkenntnisse über den Einfluss der Füllstoffpartikelgröße auf die oben genannten mechanischen Kennwerte zu gewinnen. Zusätzlich wird für zwei verschiedene Epoxidharz-Systeme mit 60 und 40 wt % Füllstoff der Einfluss des Füllstoffgehalts auf den Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit, mittleren- und maximalen Schälwiderstand sowie die Bruchenergie untersucht.

4.1.1 Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul der Epoxidharz-Systeme mit 60 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff

Für die Beurteilung des Einflusses der Füllstoffpartikelgröße auf den Elastizitätsmodul und die Zugfestigkeit der gefüllten Epoxidharz-Systeme werden vier verschiedene Systeme basierend auf einer Mischung aus einem Epoxidharz als Polymer und Calciumcarbonat sowie Kieselerde als Füllstoff untersucht. Die Gesamtmischung von 50 gr besteht aus 30 gr (60 wt %) Füllstoff und 20 gr Klebstoff (zwei Harze und ein Härter). Wie in Abbildung 59 zu erkennen ist, zeigt die GC-Gruppe keine signifikante Sensitivität des Elastizitätsmoduls gegen die Änderung der Partikelgröße. Durch den Vergleich der Abbildungen 59 und 60 stellt sich aber heraus, dass der Elastizitätsmodul der Epoxidharz-Systeme mit 60 wt % GCC sich im Vergleich zu Epoxidharz-System auf GC-Basis sensibler verhält. Der maximale Elastizitätsmodulwert innerhalb des Epoxidharz-Systems auf GCC-Basis kann mit dem Füllstoff GCC7 mit einer Korngröße von 0,8 μm erzielt werden. Innerhalb der GC-Gruppe weisen die drei Epoxidharz-Systeme bestehend aus GC5, GC4 und GC3 eine fast vergleichbare, aber eine höhere Steifigkeit als das System mit GC2 auf. In der GCC-Gruppe ist es ersichtlich, dass der Elastizitätsmodul sich mit der Verringerung der Partikelgröße erhöht. Die Verwendung von beiden Füllstoffgruppen (GC und GCC) innerhalb der Epoxidharz-Matrix zeigt somit, dass diese Systeme eine höhere Steifigkeit verglichen mit dem ungefüllten System aufweisen können.

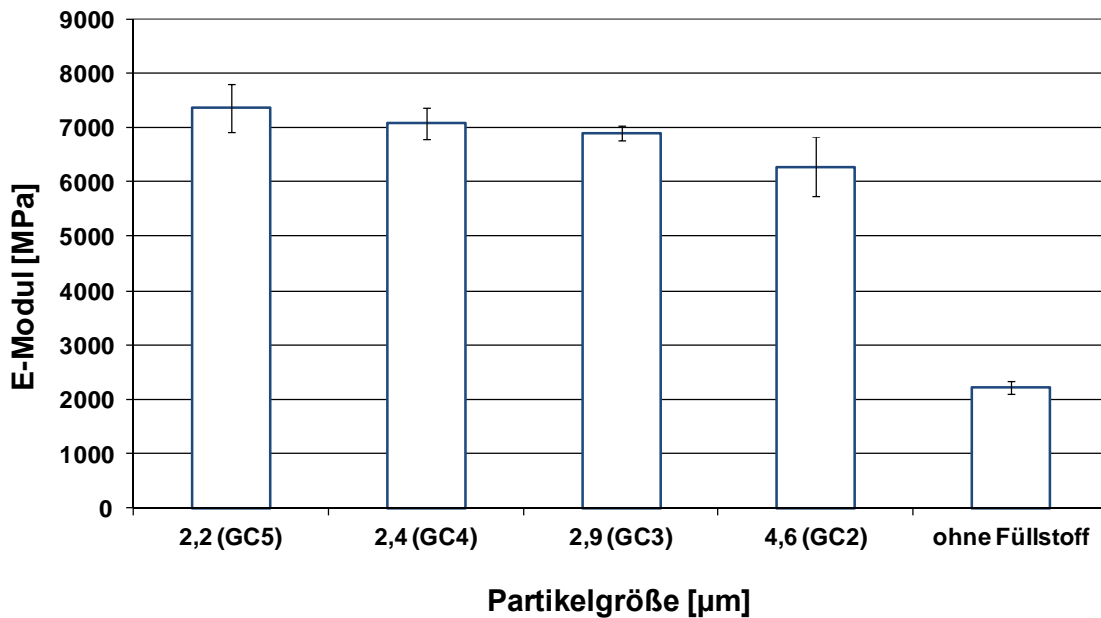


Abbildung 59: Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC)

Die Verwendung von GC5 und GCC7 mit einer Partikelgröße von 2,2 µm und 0,8 µm zeigen, dass hierdurch eine Erhöhung der Steifigkeit bis zu 340 % (bei GC5) und 310 % (bei GCC7) im Vergleich mit der ungefüllten Variante zu erreichen sind. Bei fast ähnlicher Partikelgröße wie z. B. GC5 mit einer Partikelgröße von 2,2 µm und GCC1 mit einer Partikelgröße von 2,1 µm ist zu erkennen, dass der Elastizitätsmodul durch die Verwendung von GC5 fast 1,7-fach höher ist als durch die Verwendung von GCC1.

Dieses Beispiel weist darauf hin, dass die Beschichtung der Calciumcarbonat-Körner innerhalb der GCC-Gruppe im Vergleich zu der GC-Gruppe keinen positiven Einfluss auf die höher erreichbare Steifigkeit hat. Hierzu können GC2 mit einer Korngröße von 4,6 µm und GCC8 mit einer Korngröße von 5,0 µm auch als ein weiteres Beispiel betrachtet werden. Die Elastizitätsmodul-Werte dieser zwei Füllstoffe stellen keine positive Beeinflussung der Steifigkeit durch die Beschichtung der CaCO₃-Körner dar (GC2: E-Modul ≈ 6100 MPa und GCC8: E-Modul ≈ 3600 MPa).

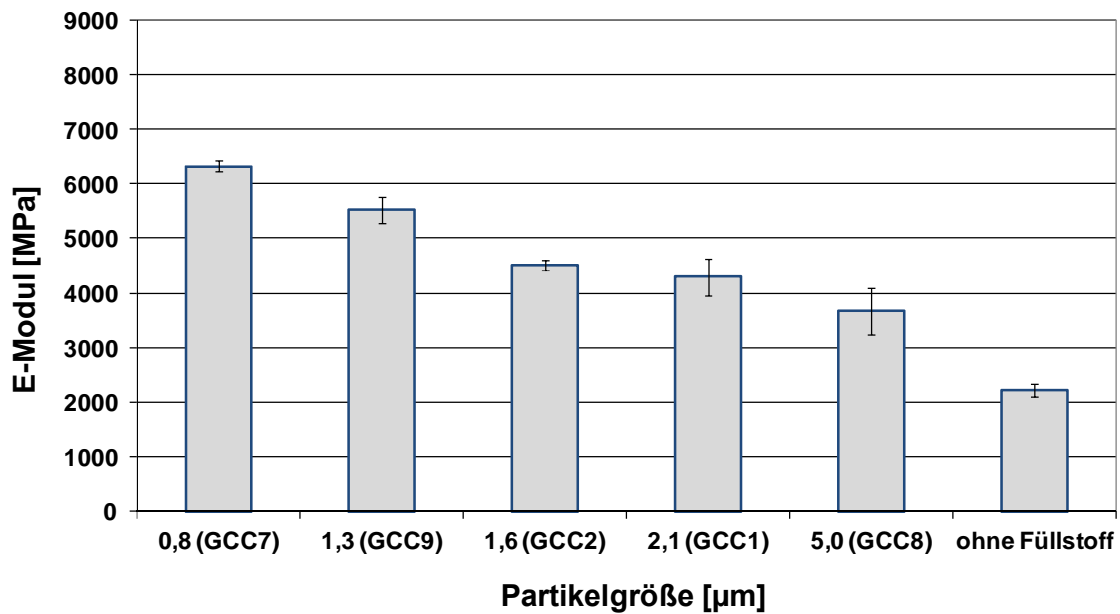


Abbildung 60: Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % Stearinsäure beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)

Abbildung 61 veranschaulicht den Einfluss der Partikelgröße auf die Änderung des Elastizitätsmoduls innerhalb der Epoxidharz-Systeme auf PCC-Basis. Hierbei ist es zu erkennen, dass durch die Verwendung von synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat mit unterschiedlichen Partikelgrößen innerhalb der Epoxidharz-Matrix eine höhere Steifigkeit im Vergleich zu den ungefüllten Proben zu realisieren ist.

Die maximal erreichbaren Elastizitätsmodulwerte können innerhalb der PCC-Gruppe mit den Füllstoffen PCC1, PCC4 und PCC7 erzielt werden. Dieser ist aber innerhalb der PCC-Gruppe (PCC7 \approx 6800 MPa) nicht so groß wie der Maximalwert innerhalb der GC-Gruppe (GC5 \approx 7100 MPa), ist aber höher als der Höchstwert bei der GCC-Gruppe (GCC7 \approx 6500 MPa). Ein bestimmtes Verhältnis zwischen den Elastizitätsmoduländerungen und der Partikelgrößenänderung ist es innerhalb der PCC-Gruppe nicht zu erkennen.

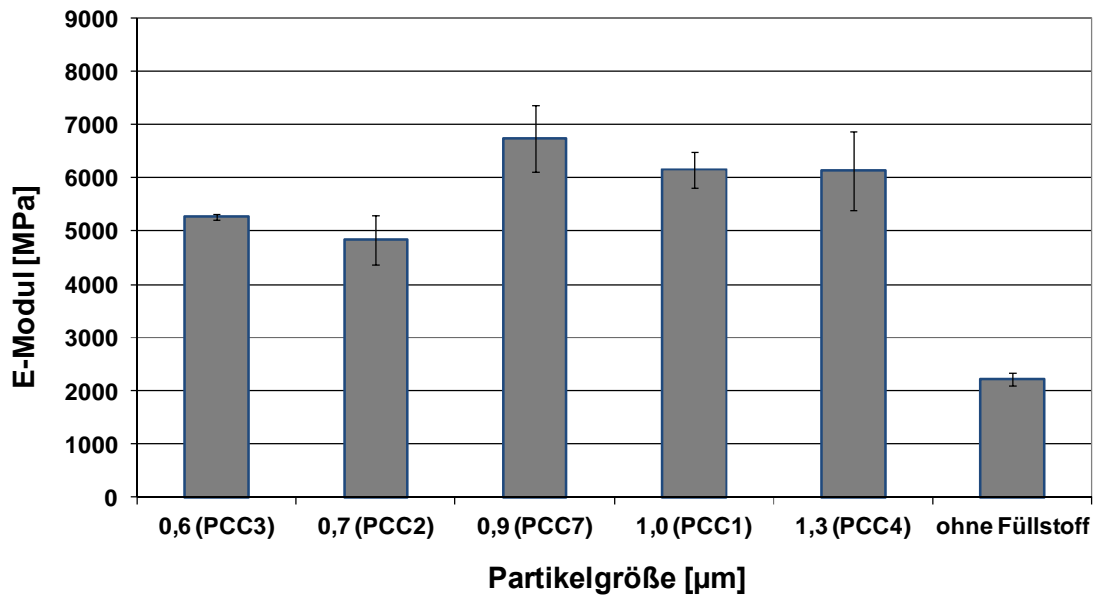


Abbildung 61: Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)

4.1.2 Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul der Epoxidharz-Systeme mit 60 wt % Kieselerde als Füllstoff

Zur Untersuchung des Einflusses der inneren Oberfläche auf die mechanischen Eigenschaften vom gefüllten Epoxidharz kommt im Rahmen dieser Arbeit außer Calciumcarbonat auch Kieselerde als Füllstoff innerhalb der Polymermatrix zum Einsatz. Hierbei ist es deutlich zu sehen, dass die Änderung des Elastizitätsmoduls sich wie in der GCC-Gruppe mit der Verringerung der Partikelgröße steigend verhält. Zusätzlich ist es zu erkennen, dass durch die Verwendung von dieser Füllstoffart auf Kieselerde-Basis eine höhere Steifigkeit im Vergleich zu den ungefüllten Proben auf Epoxidharz-Basis zu realisieren ist.

Die erreichbare Steifigkeit ist hierbei bis zu vierfach höher als die des ungefüllten Epoxidharz-Systems. Wie in der GC-Gruppe verhält sich diese Gruppe hinsichtlich der Elastizitätsmoduländerungen nicht zu sensibel gegen die Änderungen der Partikelgröße. Mit einer leichten Zunahme bei abnehmender Partikelgröße kann der höchst mögliche Elastizitätsmodul von 8000 MPa innerhalb dieser Gruppe mit Silitin Z86 (Partikelgröße von 1,9 µm) erreicht werden. Dieser ist höher als die ermittelten Maximalwerte innerhalb der GC-, GCC- und PCC-Gruppe.

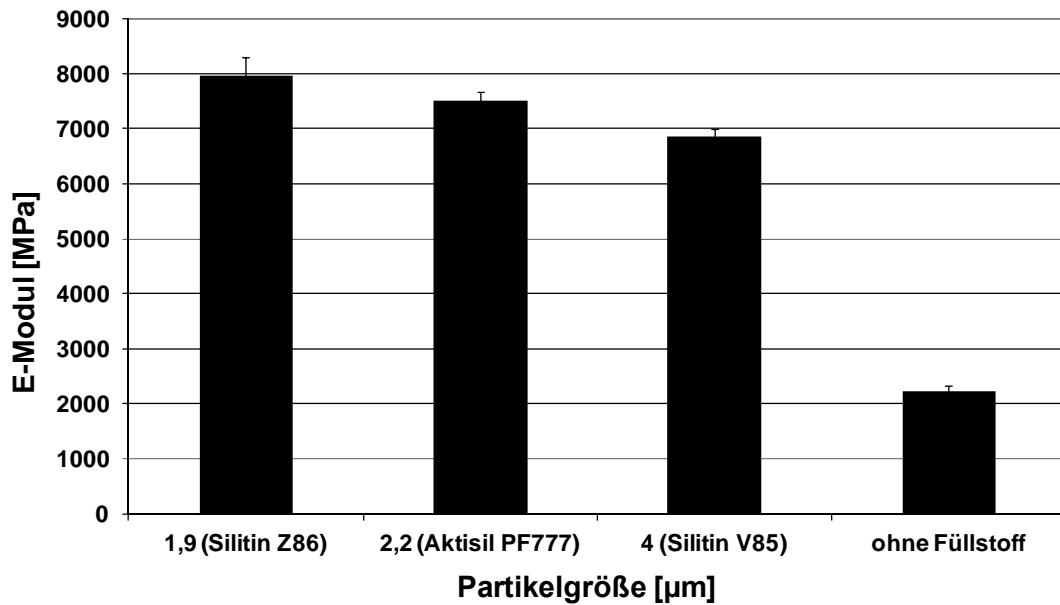


Abbildung 62: Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % Kieselerde

4.1.3 Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit der Epoxidharz-Systeme mit 60 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff

Die ermittelten Ergebnisse aus den Zugversuchen bieten die Möglichkeit, die Zugfestigkeit der gefüllten Epoxidharz-Systeme auf Basis von Calciumcarbonat (GC, GCC und PCC) zu bestimmen. Abbildung 63 stellt den Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des mit 60 wt % natürlichem CaCO_3 gefüllten Epoxidharz-Systems dar. Die erreichbare Zugfestigkeit bei Verwendung von GC2 mit einer Korngröße von 4,6 µm zeigt einen annähernden gleichen Wert wie bei der Zugfestigkeit des ungefüllten Epoxidharz-Systems. Bei den Füllstoffen auf der GC-Basis mit einer Korngröße in einem Bereich von 2,2 µm bis 2,9 µm ist keine große Zugfestigkeit-Sensibilität gegenüber der Änderung der Partikelgröße zu sehen. Dies ist ebenfalls innerhalb der GCC- und PCC-Gruppe, wie die Abbildungen 64 und 65 zeigen, zu erkennen. Im Allgemeinen ist durch das Hinzufügen von Füllstoffen auf GCC-Basis zu dem Epoxidharz-System keine Verbesserung hinsichtlich der Zugfestigkeit zu beobachten. Ein interessanter Aspekt bezieht sich hierbei auf die maximal erreichbare Zugfestigkeit innerhalb der GC- und GCC-Gruppe. Wie Abbildung 63 zeigt, wird diese innerhalb der GC-Gruppe durch die Verwendung von groben Körnern (GC2 mit einer Korngröße von 4,6 µm) aber innerhalb der GCC-Gruppe mit Hilfe von ganz feinen Partikeln (GCC7 mit einer Korngröße von 0,8 µm) erzielt. Durch den Vergleich der Abbildungen 63 und 64 ist es ersichtlich, dass die Beschichtung der Calciumcarbonatkörner zu keiner verbesserten Zugfestigkeit des verwendeten Epoxidharz-Systems führt.

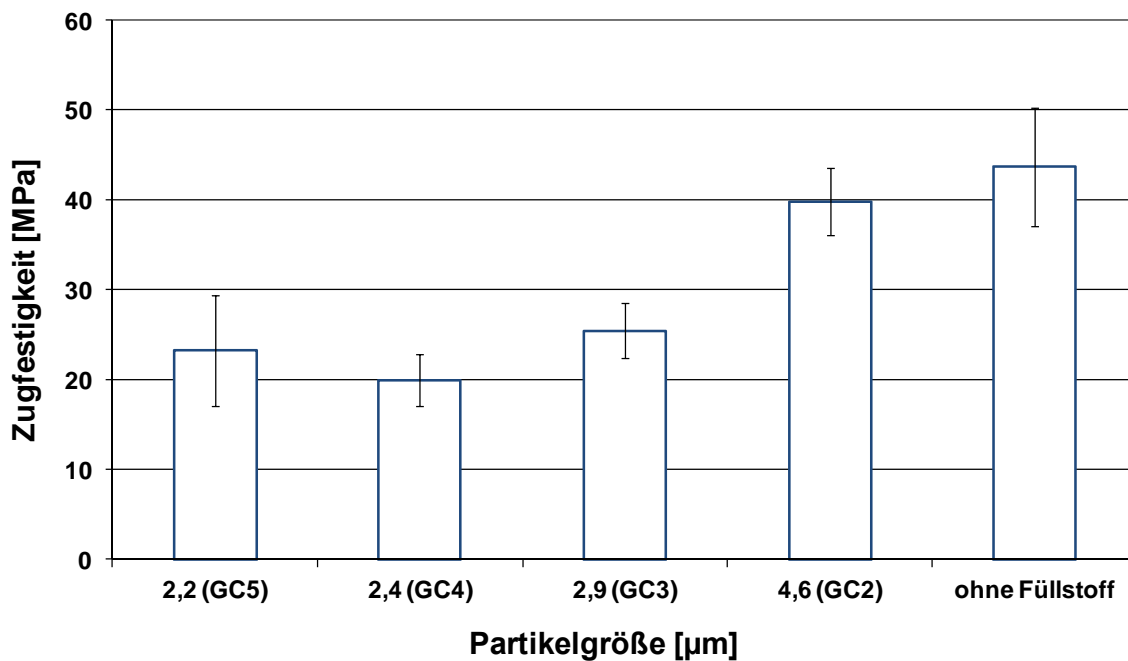


Abbildung 63: Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC)

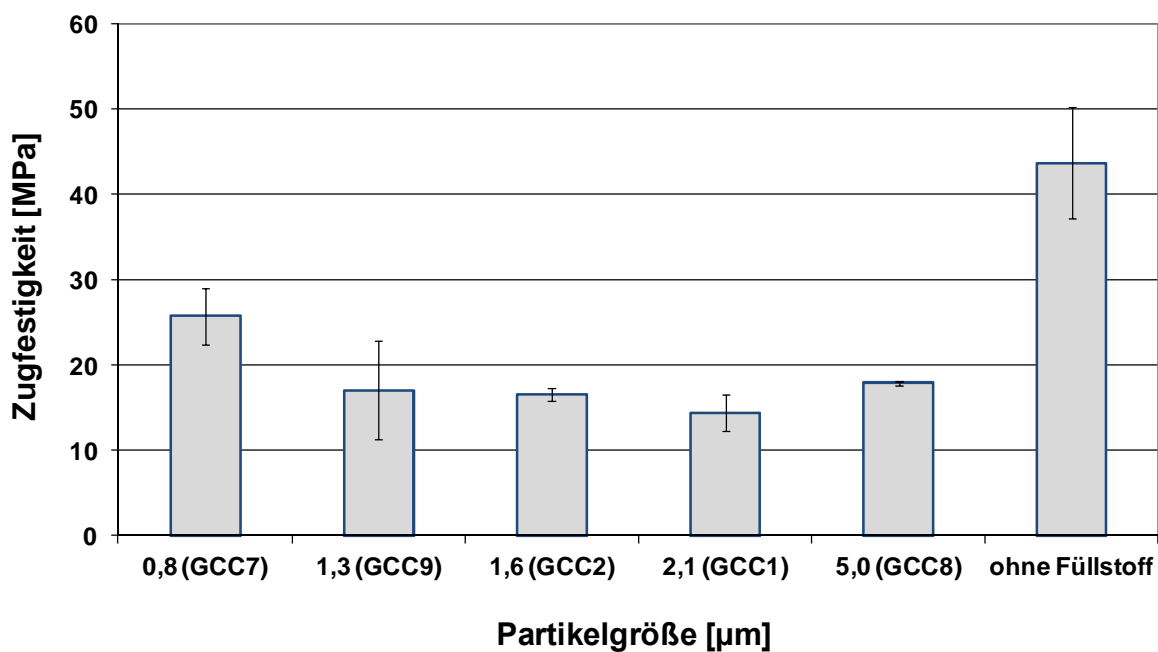


Abbildung 64: Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % Stearinsäure beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)

Abbildung 65 veranschaulicht die Änderung der Zugfestigkeit vom gefüllten Epoxidharz-System mit der Änderung der Partikelgröße innerhalb der PCC-Gruppe. Hierbei ist es auch zu erkennen, dass die Verwendung von synthetisch hergestelltem und beschichtetem

Calciumcarbonat wie in der GC- und GCC-Gruppe eine Verringerung der Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems zur Folge hat. Die maximal erreichbare Zugfestigkeit ist mit PCC7 mit einer Partikelgröße von 0,9 μm zu realisieren. Der Vergleich von Abbildungen 63 bis 65 zeigt, dass der höchst mögliche Zugfestigkeitswert von 40 MPa mit Hilfe von GC2 und mit einer Korngröße von 4,6 μm realisiert werden kann.

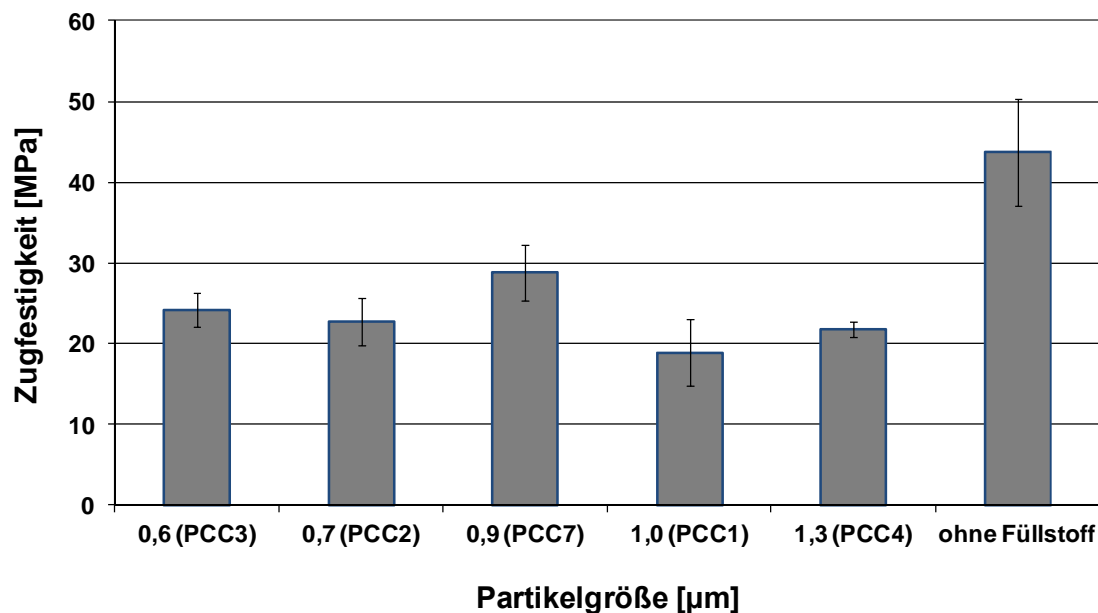


Abbildung 65: Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)

4.1.4 Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit der Epoxidharz-Systeme mit 60 wt % Kieselerde als Füllstoff

Der Einsatz von Füllstoffen auf der Basis von Kieselerde (siehe Abbildung 66) zeigt, dass man im Vergleich zu den drei oben genannten Gruppen auf CaCO_3 -Basis eine durchschnittlich höhere Zugfestigkeit des Epoxidharz-Systems erreichen kann. Hierbei ist es möglich, durch die Verwendung von Silitin V85 ein identisches Niveau wie bei der ungefüllten Variante zu erreichen. Ähnlich wie bei der GC-Gruppe wird hier auch die maximale Zugfestigkeit mit einem grobkörnigen Füllstoff (Silitin V 85 mit einer Korngröße von 4,0 μm) realisiert. Dieser ist aber um einen Wert von fast 4 MPa höher als der Maximalwert innerhalb der GC-Gruppe. Bei einer genauen Betrachtung dieser Gruppe ist festzustellen, dass die Beschichtung der Kieselerdekörner mit Alkylsilan wie bei dem Füllstoff Aktisil PF777 keinen positiven Einfluss auf die Erhöhung der Zugfestigkeit hat.

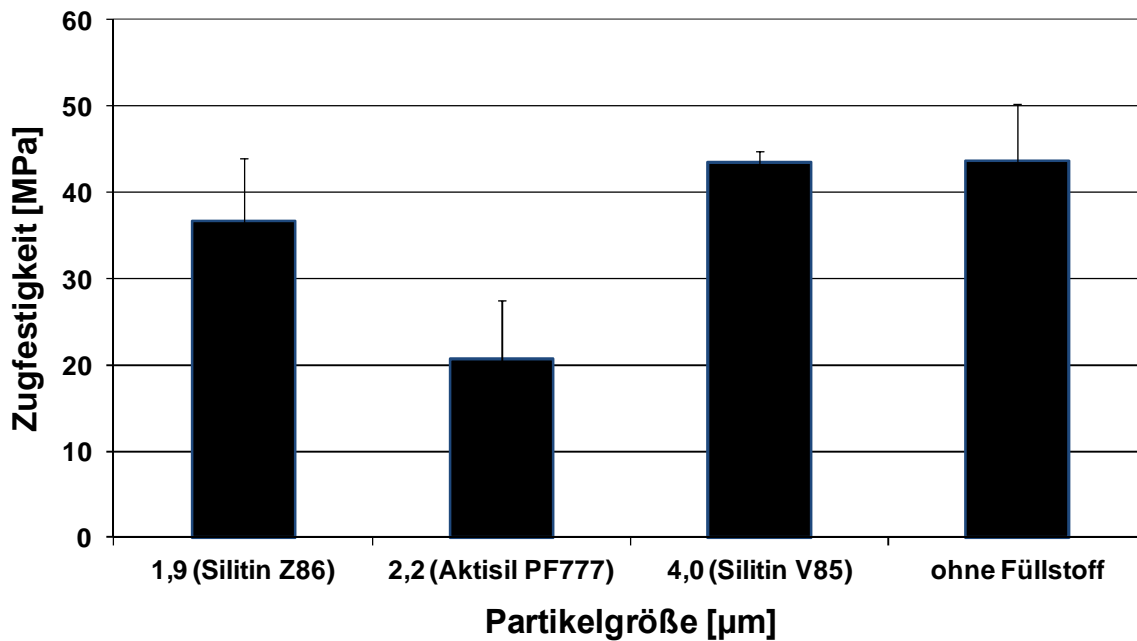


Abbildung 66: Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % Kieselerde

4.1.5 Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul der Epoxidharz-Systeme mit 40 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff

Die mechanische Untersuchung des Epoxidharz-Systems mit einem Füllstoffgehalt von 40 wt % zeigt, dass die maximale Werte für den Elastizitätsmodul innerhalb der GC-Gruppe mit den Füllstoffen GC5 mit einer Korngröße von 2,2 μm und GC4 mit einer Korngröße von 2,4 erzielt werden können (siehe Abbildung 67). Hierbei ist es im Allgemeinen zu erkennen, dass sich die Elastizitätsmoduländerungen gegenüber der Änderung der Füllstoffkorngröße als nicht extrem sensibel zeigen.

Der maximal erreichbare Elastizitätsmodul von ca. 4500 MPa mit dem Füllstoff GC5 und einer Korngröße von 2,2 μm beweist, dass mit Hilfe von diesem Füllstoff eine Erhöhung der Steifigkeit bis zum Zweifachen verglichen mit dem ungefüllten System machbar ist. Wie in Abbildung 67 ersichtlich ist, kann man mit Hilfe von allen Füllstoffen innerhalb der GC-Gruppe eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls realisieren.

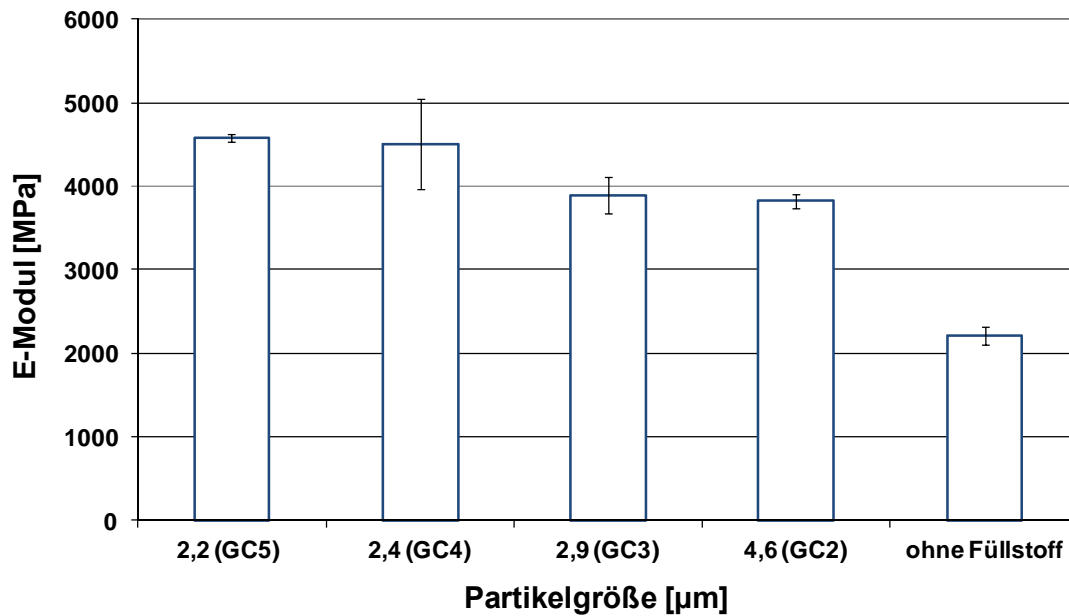


Abbildung 67: Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC)

Abbildung 68 stellt den Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit einem Füllstoffgehalt von 40 wt % innerhalb der GCC-Gruppe dar. Hierbei ist zu sehen, dass die maximal erreichbare Steifigkeit durch den Füllstoff mit der geringsten Partikelgröße (GCC7 mit einer Partikelgröße von 0,8 µm) erzielt werden kann. In dieser Gruppe ist im Gegensatz zu der GC-Gruppe eine höhere Sensibilität der Elastizitätsmoduländerungen mit der Änderung der Partikelgröße zu erkennen. Die Verwendung der GCC-Gruppe mit einem Gewichtsanteil von 40 % innerhalb der Polymermatrix hat im Vergleich zu dem ungefüllten System eine höhere Steifigkeit des Epoxidharzsystems zur Folge. Durch den Vergleich zwischen dem GC5 mit einer Partikelgröße von 2,2 µm und dem GCC1 mit einer Partikelgröße von 2,1 µm ist es hier auch wie bei dem Epoxidharz-System mit 60 wt % Füllstoff ersichtlich, dass die Beschichtung der Calciumcarbonat-Körner keine Zunahme der Steifigkeit des Systems zur Folge hat. Abbildung 69 zeigt den Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC). Der maximal erreichbare Elastizitätsmodul von 4000 MPa mit PCC7 und einer Korngröße von 0,9 µm ist nicht so hoch wie bei den Höchstwerten innerhalb der GC- und GCC-Gruppe. Wie in den anderen Gruppen, ist aber auch hier eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls durch alle Füllstoffe erzielbar. Eine bestimmte Zuordnung zwischen den Elastizitätsmoduländerungen und der Korngrößenänderung ist innerhalb der PCC-Gruppe nicht möglich.

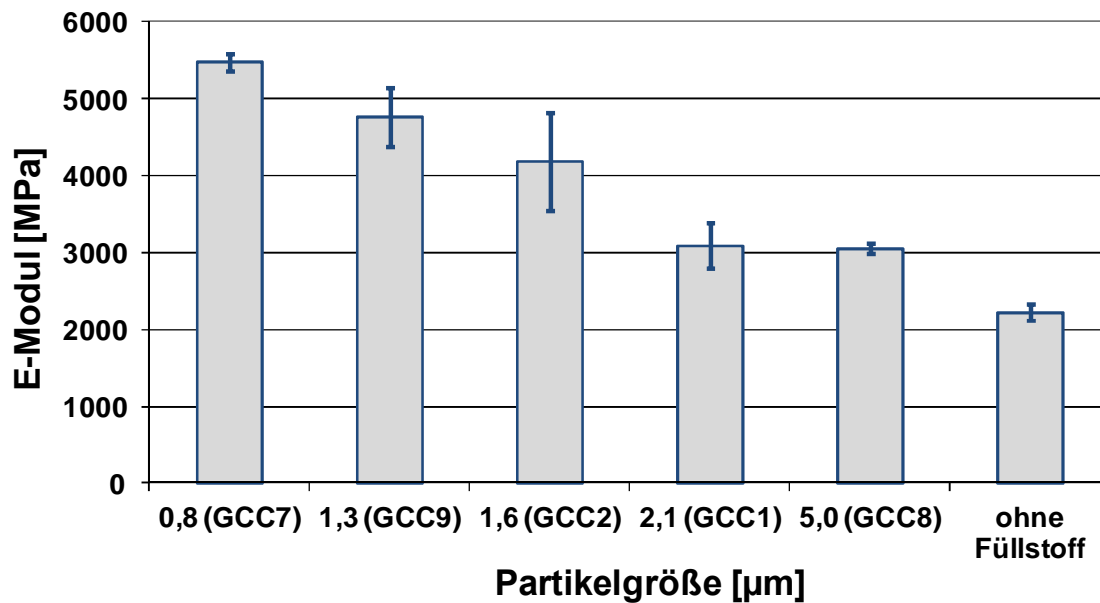


Abbildung 68: Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % Stearinsäure beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)

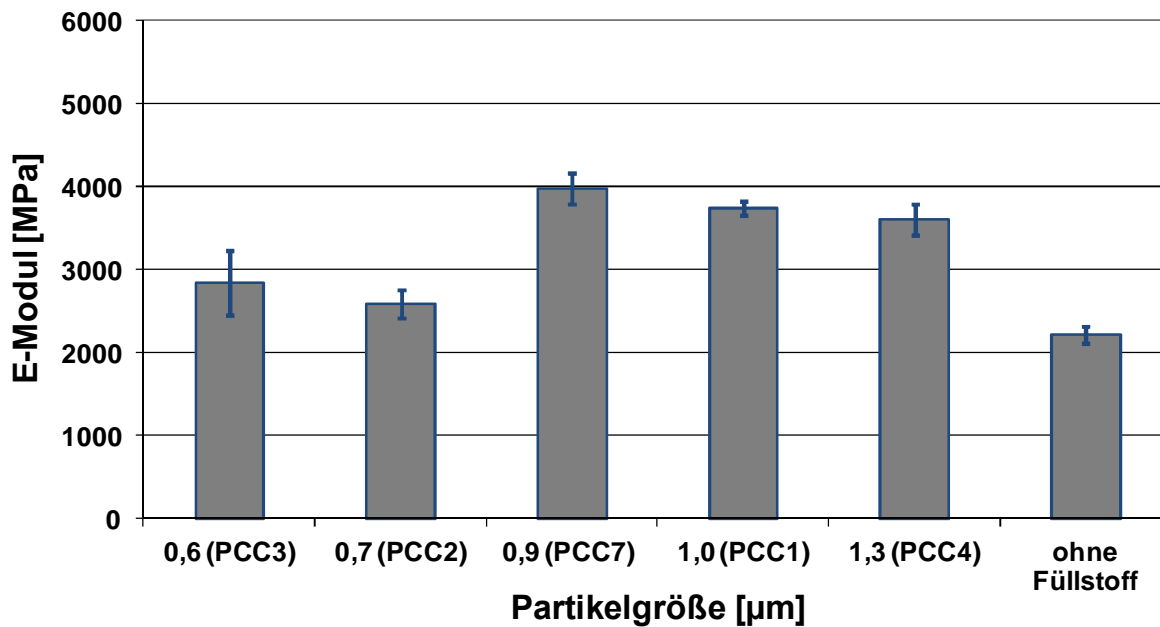


Abbildung 69: Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)

4.1.6 Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul der Epoxidharz-Systeme mit 40 wt % Kieselerde als Füllstoff

Der Einsatz von Silitin-Füllstoffen mit einem Gewichtsanteil von 40 % innerhalb der Epoxidharz-Matrix zeigt, dass mit der Abnahme der Partikelgröße die Änderungen des Elastizitätsmoduls nicht beträchtlich sind. Hierbei ist es aber deutlich zu erkennen, dass der Einsatz von Silitin-Füllstoffen eine höhere Steifigkeit des Epoxidharz-Systems im Vergleich zu dem Aktisil PF777 zu Folge haben kann. Der maximal erreichbare Elastizitätsmodul innerhalb der Kieselerde-Gruppe ist vergleichbar mit dem ermittelten Maximalwert innerhalb der GCC-Gruppe. Die Verwendung von Füllstoffen innerhalb der Kieselerde-Gruppe führt wie bei den Gruppen auf CaCO_3 -Basis zu einer Erhöhung der Steifigkeit vom Epoxidharz-System. Hierbei ist durch den Einsatz von Silitin-Gruppe innerhalb der Epoxidharz-Matrix eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls bis zum zweifachen möglich. Den negativen Einfluss der Partikelbeschichtung mit Alkylsilan auf die Steifigkeit des gefüllten Systems ist bei Aktisil PF 777 im Vergleich zu den unbeschichteten Varianten (Silitin Z86 und Silitin V85) ersichtlich.

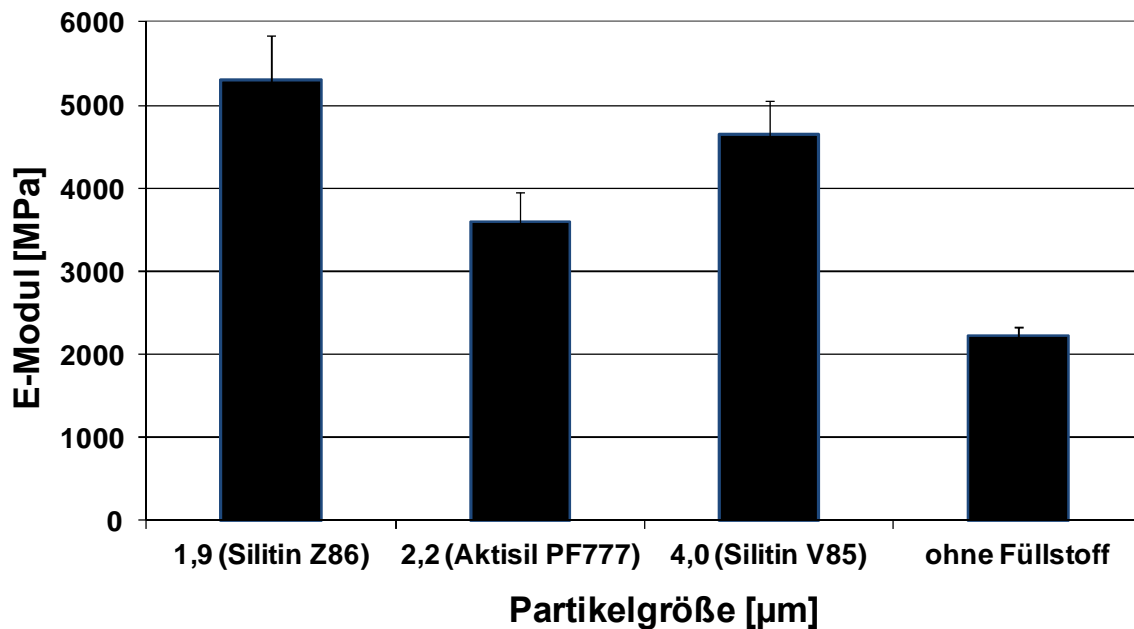


Abbildung 70: Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % Kieselerde

4.1.7 Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit der Epoxidharz-Systeme mit 40 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff

Im weiteren Verlauf der mechanischen Untersuchungen des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % Calciumcarbonat wird die Zugfestigkeit innerhalb der drei Gruppen bestimmt. Abbildung 71 zeigt den Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % natürlichem Calciumcarbonat.

Hierbei ist zu erkennen, dass die Epoxidharz-Systeme auf Basis von GC2, GC3 und GC4 geringere Zugfestigkeit im Vergleich zu dem ungefüllten System aufweisen. Die ermittelten Zugfestigkeitswerte durch die Verwendung von GC5 innerhalb der Epoxidharz-Matrix sind aber vergleichbar mit der Zugfestigkeit des ungefüllten Systems. Die Zugfestigkeitsänderung stellt sich innerhalb dieser Gruppe als nicht besonders sensibel gegen die Änderung der Partikelgröße dar. Die besten Ergebnisse hinsichtlich der positiven Beeinflussung der Zugfestigkeit innerhalb dieser Gruppe und bei einem Gewichtsanteil von 40 % können mittels GC5 mit einer Korngröße von 2,2 μm erzielt werden. Diese sind allerdings vergleichbar mit der Zugfestigkeit des ungefüllten Systems.

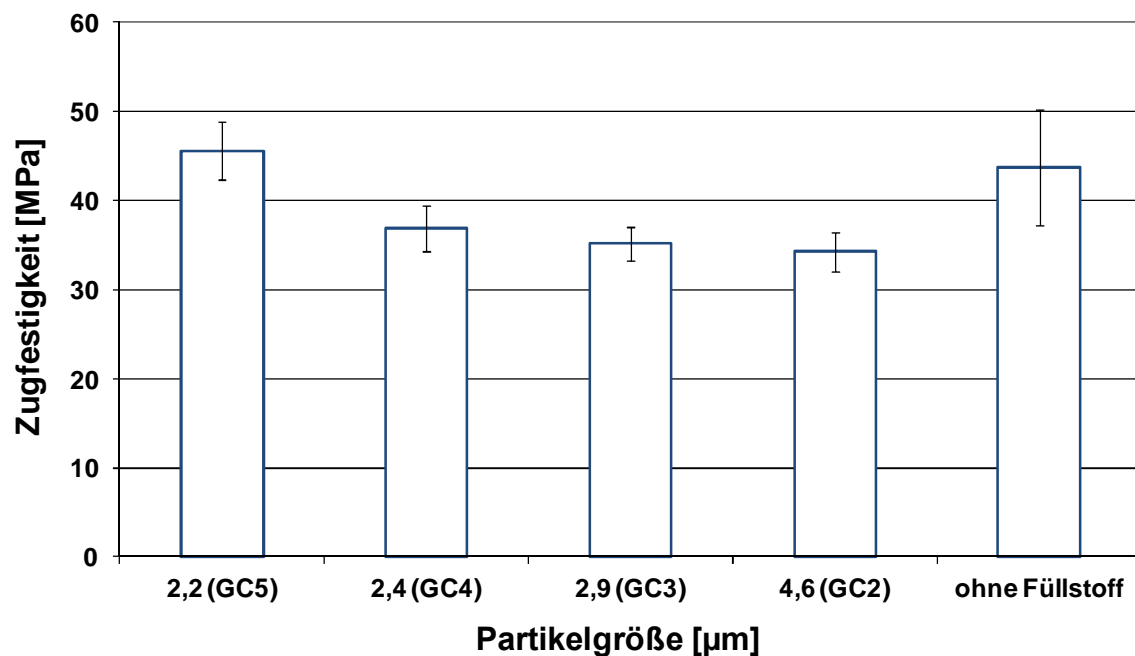


Abbildung 71: Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC)

Abbildung 72 veranschaulicht den Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % GCC-Füllstoff. Hierbei ist eine starke negative

Auswirkung der GCC-Füllstoffe auf die Zugfestigkeit festzustellen. Deshalb ist die Verwendung von GCC-Füllstoffen innerhalb der Epoxidharz-Matrix in den Fällen, in denen eine Verbesserung der Zugfestigkeit erwünscht ist, nicht zu empfehlen. Einen Zusammenhang innerhalb der GCC-Gruppe zwischen den ermittelten Zugfestigkeitswerten und Partikelgrößenänderung ist nicht erkennbar.

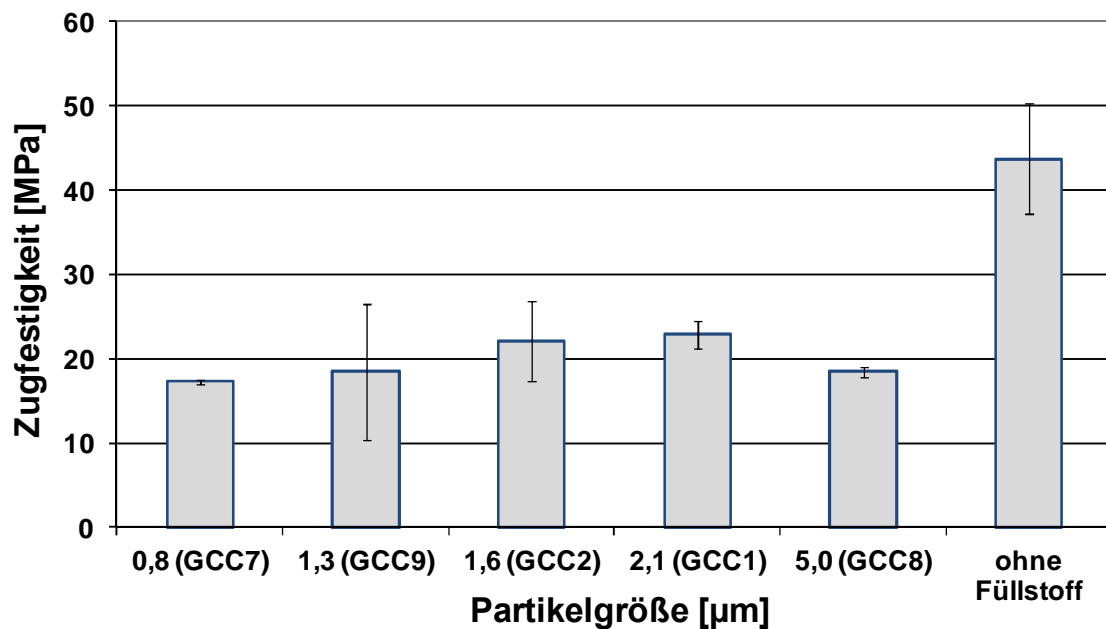


Abbildung 72: Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % Stearinsäure beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)

Die negative Beeinflussung der Zugfestigkeit des Epoxidharz-Systems durch die PCC-Füllstoffe stellt sich intensiver als bei den GCC-Füllstoffen dar. Die Betrachtung von zwei Proben mit identischer Korngröße von 1,3 μm innerhalb der GCC- und PCC-Gruppe (GCC9 und PCC4) verdeutlicht, dass mit Hilfe von GCC-Variante eine um 58% höhere Zugfestigkeit erreichbar ist.

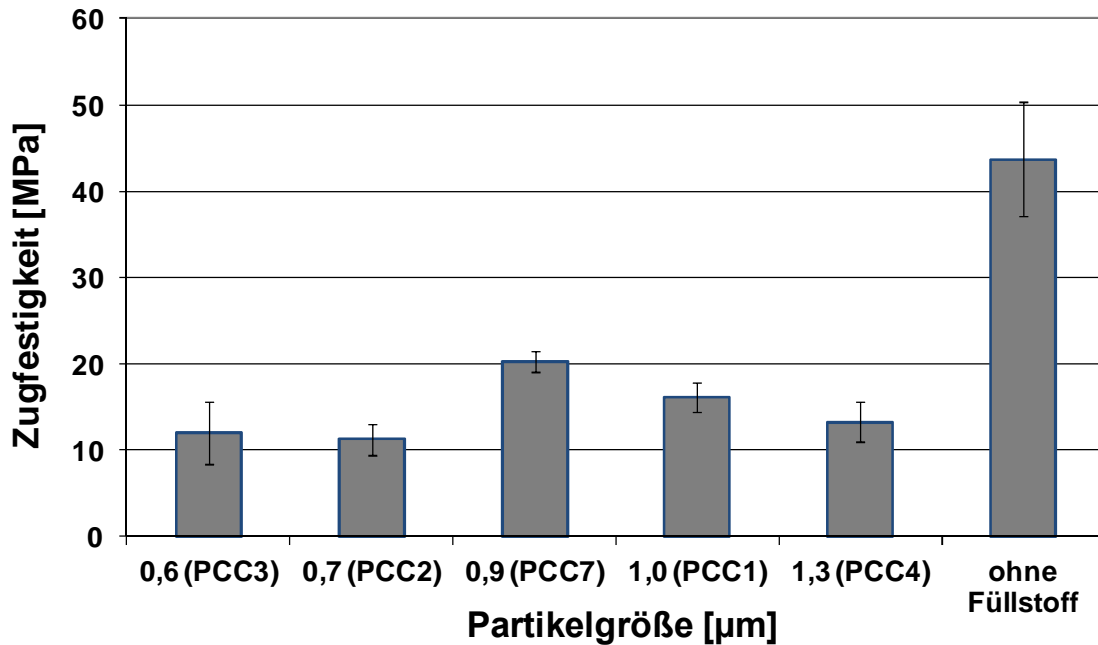


Abbildung 73: Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)

4.1.8 Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit der Epoxidharz-Systeme mit 40 wt % Kieselerde als Füllstoff

Wie in den anderen Gruppen ist bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit Kieselerde keine Verbesserung hinsichtlich der Zugfestigkeit im Vergleich zu den ungefüllten Proben zu erkennen. Die mit Silitin V85 gefüllten Proben weisen aber eine ähnliche Zugfestigkeit wie die ungefüllte Probe und damit die von allen Varianten niedrigste Reduzierung der Zugfestigkeit auf. Zur Erhöhung der Zugfestigkeit in einem solchen System kann aber die Verwendung von Silitin als Füllstoff innerhalb der Epoxidharz-Matrix im Vergleich zu Aktisil zu besseren Ergebnissen führen. Wie in Abbildung 74 ersichtlich ist, können die höchsten Zugfestigkeitswerte innerhalb dieser Gruppe mit Silitin V85 erzielt werden. Die durch Verwendung von Silitin V85 entstandene Zugfestigkeit weist aber eine vergleichbare Festigkeit wie bei dem ungefüllten System auf.

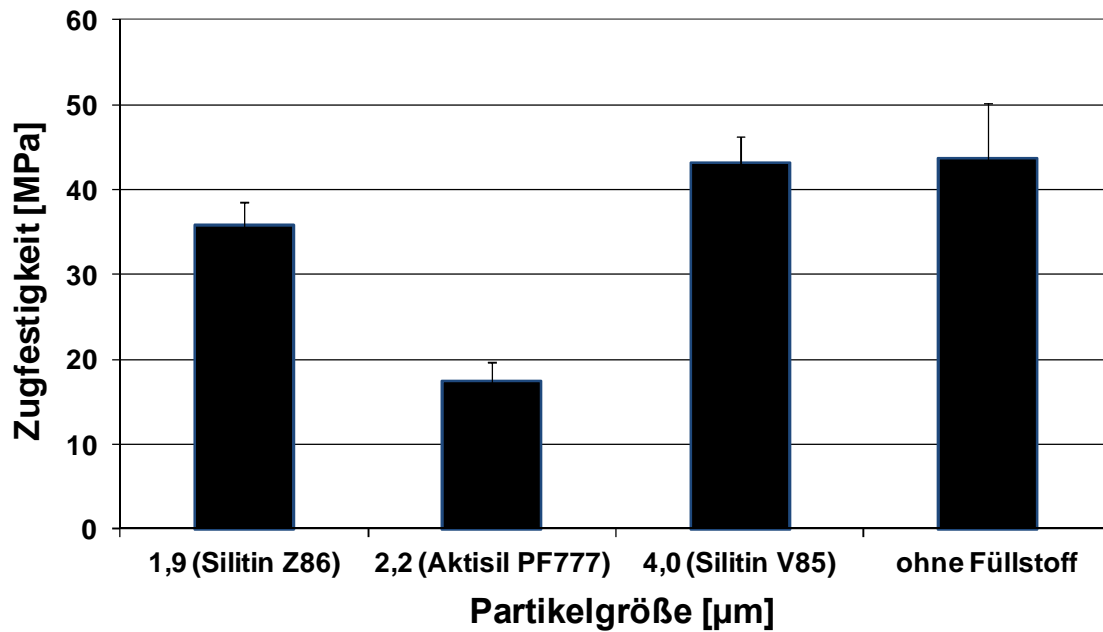


Abbildung 74: Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % Kieselerde

4.1.9 Einfluss des Füllstoffgehalts auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit Calciumcarbonat als Füllstoff

Im Folgenden wird der Einfluss unterschiedlicher Füllstoffgehalte (60 und 40%) auf den E-Modul und die Zugfestigkeit herausgearbeitet.

Abbildung 75 zeigt den Einfluss des Füllstoffgehalts auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems innerhalb der GC-Gruppe. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass mit dem Epoxidharz-System und 60 wt % Füllstoff in allen drei Gruppen eine höhere Steifigkeit des Gesamtsystems verglichen mit dem Epoxidharz-System und 40 wt % Füllstoff zu realisieren ist. Der Vergleich zwischen der GC- und GCC-Gruppe (Abbildungen 75 und 76) stellt eine höhere Sensibilität der Elastizitätsmoduländerungen gegen die Änderungen des Füllstoffgehalts innerhalb der GC-Gruppe dar. Bei fast gleichbleibender Partikelgröße wie z. B. GC5 mit einer Partikelgröße von 2,2 μm und GCC1 mit einer Partikelgröße von 2,1 μm und bei einer Änderung des Füllstoffgehalts von 20 wt % ist eine fast zweifache Änderung des Elastizitätsmoduls bei der GC5 erkennbar.

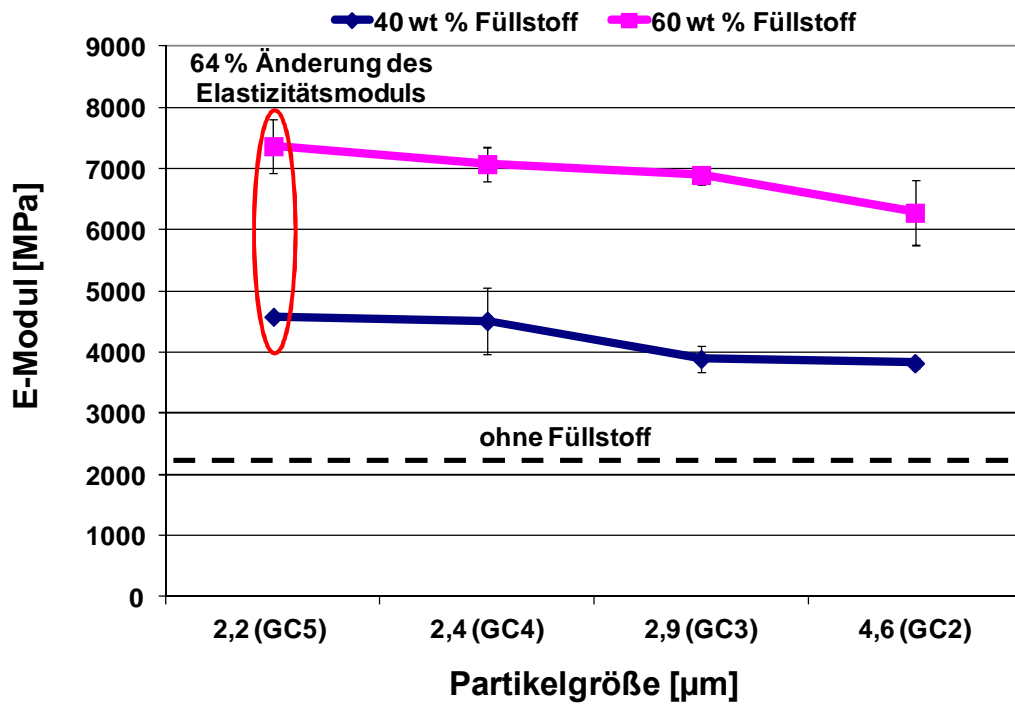


Abbildung 75: Einfluss des Füllstoffgehalts auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems innerhalb der GC-Gruppe

Die beiden gefüllten Gruppen zeigen mit der Änderung des Füllstoffgehalts ein fast ähnliches Verhalten gegen die Änderungen der Partikelgröße. Die Verwendung von beiden Systemen mit einem Gewichtsanteil von 60 % und 40 % führen in beiden Fällen zu einer höheren Steifigkeit des Gesamtsystems im Vergleich zu den ungefüllten Proben, die jedoch bei 60 wt % Füllstoff wesentlich deutlicher ausfällt und die Werte bei 40 wt % Füllstoff um 64% übersteigt.

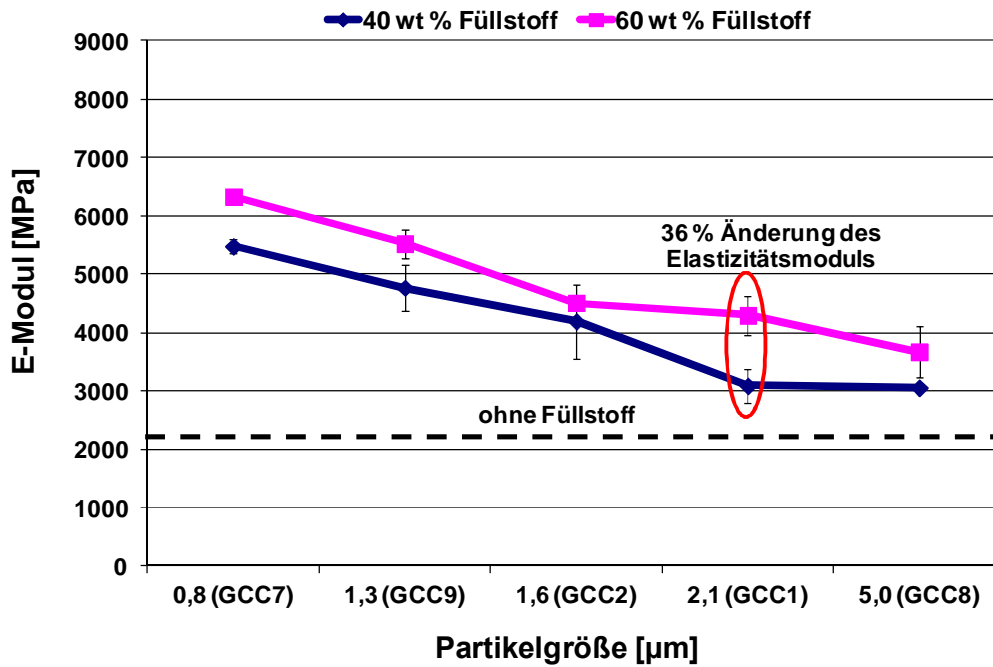


Abbildung 76: Einfluss des Füllstoffgehalts auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems innerhalb der GCC-Gruppe

Die Änderung des Füllstoffgehalts ist innerhalb der PCC-Gruppe mit einer fast konstanten Änderung des Elastizitätsmoduls gegen die Änderungen der Partikelgröße verbunden. Der Füllstoffgehalt hat jedoch einen deutlichen Einfluss auf das Niveau der E-Modul-Steigerung.

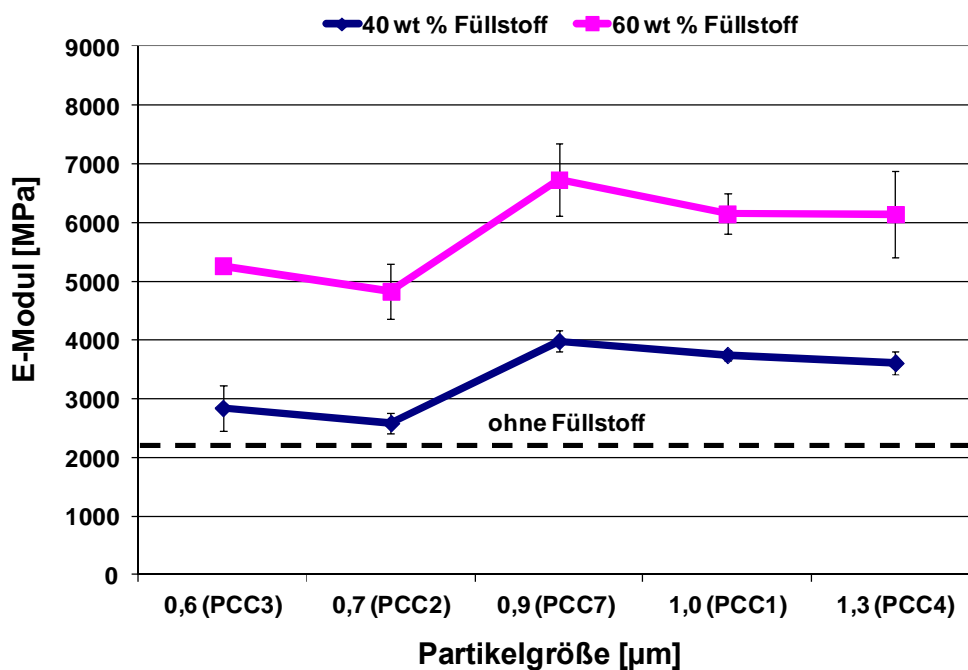


Abbildung 77: Einfluss des Füllstoffgehalts auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems innerhalb der PCC-Gruppe

4.1.10 Einfluss des Füllstoffgehalts auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxid-Harz-Systems mit Kieselerde als Füllstoff

Abbildung 78 veranschaulicht, dass die maximale Steifigkeit bei dem verwendeten Epoxidharz-System mittels Silitin Z86 zu erzielen ist. Ein anderer Unterschied hinsichtlich der Änderung des Füllstoffgehalts innerhalb der Gruppe auf Basis von Kieselerde bezieht sich auf das Verhalten des gefüllten Systems bei einer Änderung der Partikelgröße. Bei dem Epoxidharz-System mit 60 wt % CaCO_3 ist die Abnahme der Partikelgröße mit einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls verbunden, obwohl diese sich bei gleichem System und einem Füllstoffgehalt von 40 wt % zuerst sinkend und danach steigend verhält. Der Vergleich zwischen den Abbildungen 75 bis 78 zeigt, dass mit der Erhöhung des Füllstoffgehalts innerhalb der vier Füllstoff-Gruppen im Allgemeinen eine Steifigkeitserhöhung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Epoxidharz-Systems möglich ist. Die Erhöhung des Füllstoffgehalts von 40 wt % auf 60 wt % bei Aktisil PF777 zeigt, dass hierdurch sogar eine Verdoppelung der Steifigkeit des Epoxidharz-Systems realisierbar ist (Abbildung 78).

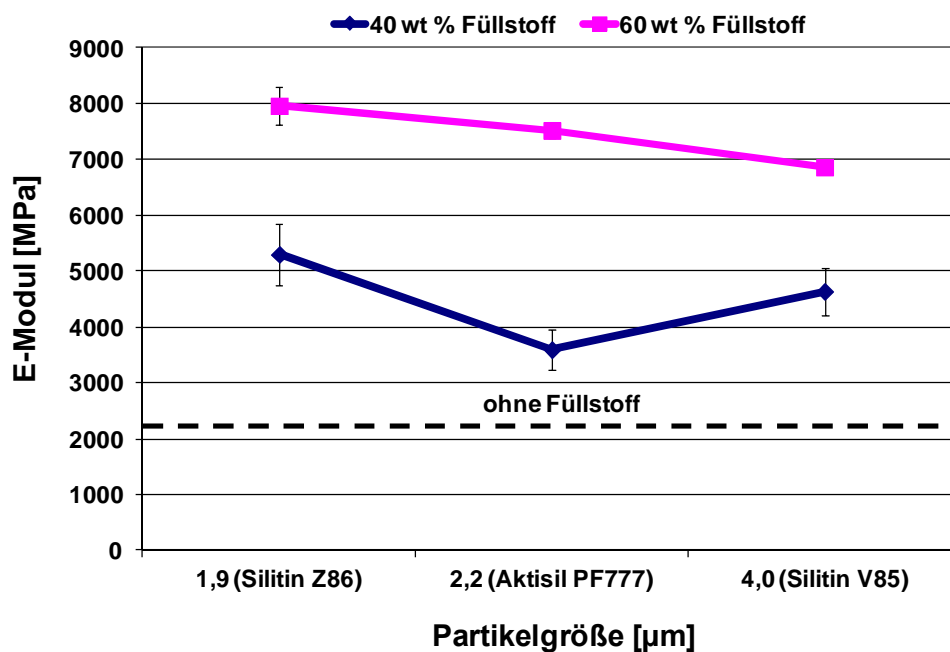


Abbildung 78: Einfluss des Füllstoffgehalts auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit Kieselerde

4.1.11 Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxid-Harz-Systems mit Calciumcarbonat als Füllstoff

Im weiteren Verlauf der mechanischen Untersuchung des gefüllten Epoxidharz-Systems wird der Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Zugfestigkeit beobachtet. In der Regel führt das

Einbringen von Füllstoffen zu einer Verringerung der Zugfestigkeit. Nur im System 40 wt % GC5 (Abbildung 79) wird eine leichte Erhöhung festgestellt. Abbildung 79 stellt den gesamten Einfluss innerhalb der GC-Gruppe dar. Hierbei ist zu erkennen, dass die gefüllten Epoxidharz-Systeme mit 40 wt % GC5, GC4 und GC3 eine höhere Zugfestigkeit im Vergleich zu den selben Systemen mit 60 wt % Füllstoff aufweisen. Durch die Verwendung von GC2 als Füllstoff innerhalb der Epoxidharz-Matrix wird ein anderes Verhalten beobachtet. Dieser hat eine höhere Zugfestigkeit des Epoxidharz-Systems mit 60 wt % GC2 als Füllstoff im Vergleich zu dem gefüllten System mit 40 wt % GC2 zur Folge.

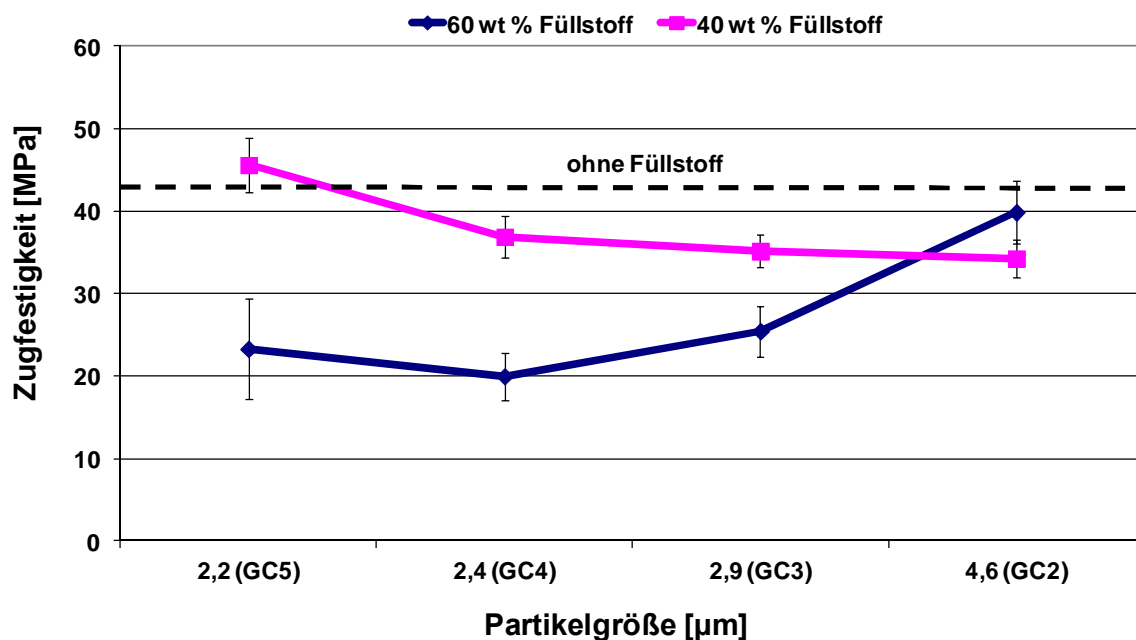


Abbildung 79: Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems innerhalb der GC-Gruppe

Mit der Betrachtung der Abbildungen 79 und 80 stellt sich heraus, dass eine positive Beeinflussung der Zugfestigkeit innerhalb der GC-Gruppe und bei einem Gewichtsanteil von 40 wt % nur mit Hilfe von GC5 mit einer Korngröße von 2,2 μm machbar ist. Innerhalb der GCC-Gruppe führt die Änderung des Füllstoffgehalts von 40 wt % auf 60 wt % zu keiner höheren Zugfestigkeit der gefüllten Epoxidharz-Systeme verglichen mit dem ungefüllten System. Abbildung 80 zeigt zusätzlich, dass erst ab einer Korngröße von 1,3 μm (GCC9) das System mit 40 wt % Füllstoff eine höhere Zugfestigkeit als das System mit 60 wt % Füllstoff aufweist.

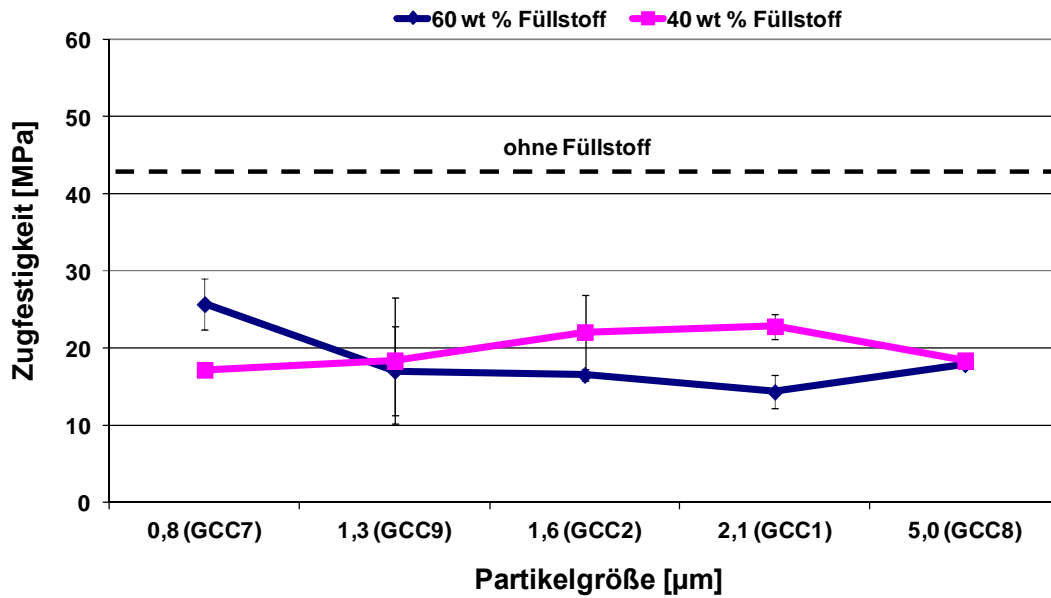


Abbildung 80: Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems innerhalb der GCC-Gruppe

Abbildung 81 zeigt interessanterweise, dass gegenüber der GC- und GCC-Gruppe innerhalb der PCC-Gruppe und bei gleichbleibender Partikelgröße eine Erhöhung des Füllstoffgehalts zu einer Zunahme in Zugfestigkeit führt. Diese liegt jedoch noch immer deutlich unter der Zugfestigkeit der Verbindungen ohne Füllstoff.

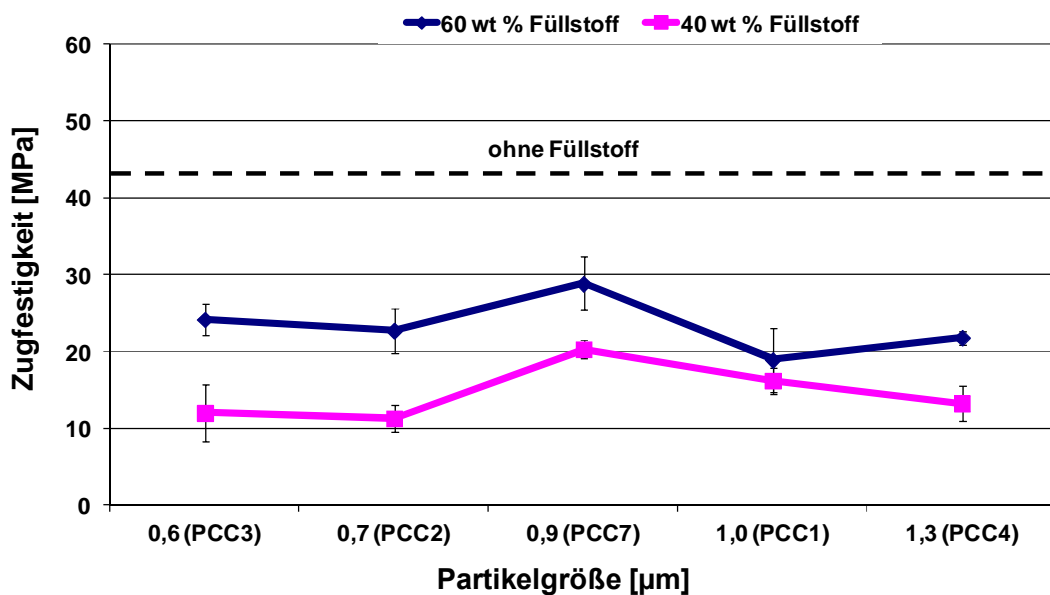


Abbildung 81: Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems innerhalb der PCC-Gruppe

4.1.12 Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxid-Harz-Systems mit Kieselerde als Füllstoff

Die in der Abbildung 82 dargestellten Zugfestigkeitswerte für Silitin Z86 und Silitin V85 zeigen, dass die Änderung des Füllstoffgehalts bei diesen zwei Füllstoffen keine Änderung der Zugfestigkeit zu Folge hat. Im Allgemeinen ist eine große Zugfestigkeitssensibilität gegen Änderung des Füllstoffgehalts innerhalb der Epoxidharz-Systeme auf der Basis von Kieselerde nicht festzustellen. Die hier gewonnenen Erkenntnisse bestätigen, dass mit Hilfe von beiden Systemen (60 und 40 wt % Füllstoff) die Realisierung einer deutlich höheren Zugfestigkeit als bei der ungefüllten Variante nicht möglich ist. Ein vergleichbares Zugfestigkeitsniveau kann nur mittels GC5 innerhalb der GC-Gruppe mit einer Korngröße von 2,2 μm und Silitin V85 mit einer Korngröße von 4,0 μm innerhalb der Kieselerde-Gruppe erzielt werden.

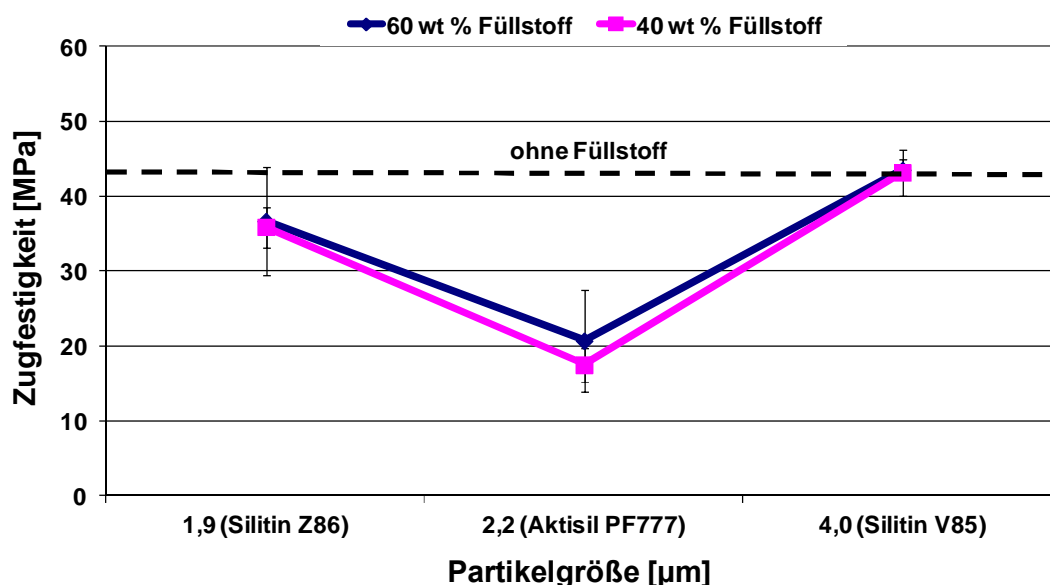


Abbildung 82: Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit Kieselerde

4.1.13 Bestimmung der Bruchenergie mittel des Double Cantilever Beam-Tests

Zur Bestimmung des Bruchwiderstands mit Hilfe des Double Cantilever Beam-Tests ist die Erfassung der in dem Versuch aufgebrachten Kraft, des Traversenwegs der Prüfmaschine und der daraus resultierenden Risslänge unabdingbar. Zur Erfassung der Risslänge, wie in 3.5.2.3 beschrieben, kommt eine CCD-Kamera zum Einsatz, um die Risslänge durch Bildaufnahme zu bestimmen. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass in vielen Fällen entweder die Entstehung des Anrisses nur auf einer Seite der Klebschicht passiert

oder die Geschwindigkeiten der Rissfortschreitung auf beiden Seiten der Klebschicht unterschiedlich sind. Aus diesem Grund war es nicht möglich, mit Hilfe der genannten CCD-Kamera authentische Werte für die Risslänge zu erfassen. Eine Möglichkeit zur Lösung dieser Problematik ist die Verwendung einer zweiten CCD-Kamera auf der Rückseite der Klebschicht, um die Risslängen-Bilder gleichzeitig mit der vorderen CCD-Kamera aufnehmen zu können. Hierbei besteht ein großes Problem bei der Zuordnung der aufgenommenen Bilder von der Vorder- bzw. Rückseite der Klebschicht. Um eine koordinierte Bewegung auf beiden Seiten der Klebschicht realisieren zu können, besteht eine andere Möglichkeit in der Verwendung von zwei verfahrbaren Mikroskopen auf den beiden Seiten der Klebschicht. Da die Realisierung der oben genannten Lösungen mit den bestehenden Labormöglichkeiten in der Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik der Technischen Universität Kaiserslautern nicht machbar war, musste eine andere Methode zur Bestimmung der Risslänge entwickelt werden.

Als Lösung wurden die beiden Probenhälften mit Hilfe der in Abbildung 83 dargestellten Klemmvorrichtung an einer definierten Stelle zusammengepresst. Somit war es möglich, den stationären Rissfortschritt zu einem bestimmten Zeitpunkt in der Klebschicht zu symbolisieren. Durch die wirkende Kraft der Prüfmaschine wurde die Probe nur bis zu der Klemmvorrichtung gebogen. Dadurch kann die sogenannte „freie Biegelänge l_{FB} “ in jedem Versuch eingestellt werden. Die Aufweitung der DCB-Proben wurde mittels Videoextensometrie erfasst. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit die „Aufweitung s “ anstelle des von Blackman und Kinloch herangezogenen und in Abschnitt 3.2.2.1 beschriebenen Traversenwegs s^* verwendet, welche durch die Abhängigkeit zur Maschinennachgiebigkeit als fehlerbelastet charakterisiert wird.

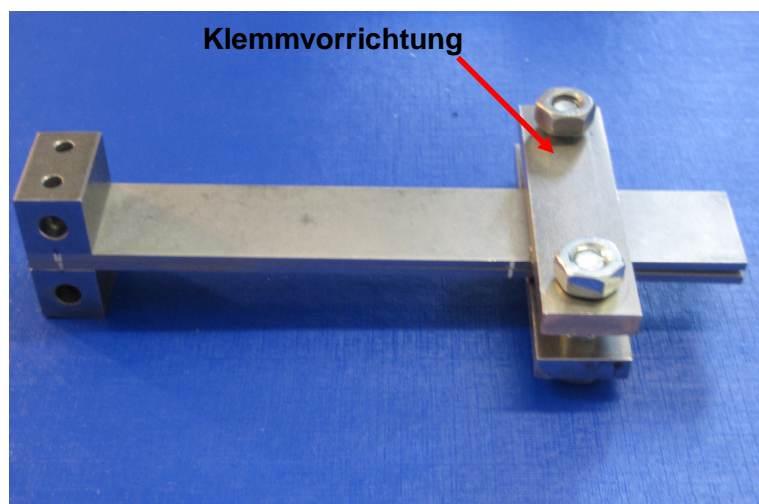


Abbildung 83: Klemmvorrichtung

Zur Erfassung der Aufweitung wurden auf den Stirnseiten der Fügeiteile Messmarken mit einem definierten Schwarz-Weiß-Übergang aufgeklebt. Die Software des Videoextensometers erkennt während der Prüfung die Lageänderung dieser Marken und zeichnet sie gemäß der zuvor durchgeführten Kalibrierung als Wegmesssignal auf.

Die Biegeversuche wurden mit unterschiedlichen freien Biegelängen l_{FB} durchgeführt. Dabei wurde l_{FB} in 10 mm-Schritten zwischen 50 mm und 110 mm variiert. Abbildung 84 zeigt den Zustand der Probe nach der Entlastung.

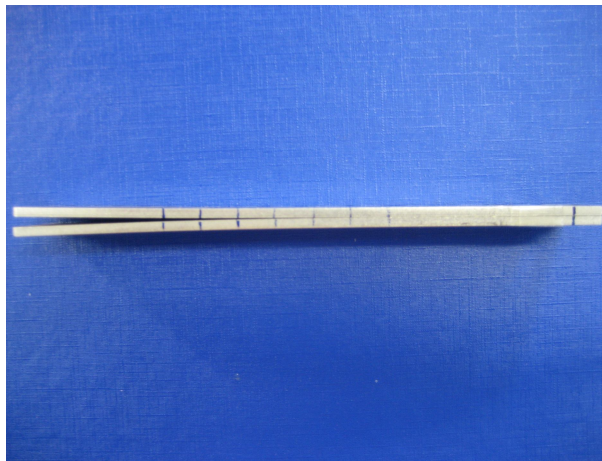


Abbildung 84: *Plastische Verformung der Fügeiteile nach den wiederholten Belastungen und Entlastungen*

Hierbei war eine plastische Verformung der Probe nach der wiederholten Belastung und Entlastung infolge der Änderung der freien Biegelänge ersichtlich. Da die zur Auswertung benutzten Formeln in dem von Kinloch und Blackman entwickeltem Protokoll ausschließlich auf linear elastischen Verformungen basieren, bietet dieser Lösungsansatz aufgrund entstandener plastischer Verformung keine Möglichkeit, um die Risslänge und dementsprechend die Bruchzähigkeit der Klebverbunde zu bestimmen. Aus diesem Grund kommt im Rahmen dieser Arbeit zur weiteren bruchmechanischen Charakterisierung der Klebverbunde der T-Peel-Versuch (Schälversuch) anstatt des Double Cantilever Beam-Tests zum Einsatz.

4.1.14 T-Peel-Untersuchung des Epoxid-Harz-Systems mit 60 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff

Zur Bestimmung der Bruchenergie des Epoxidharz-Systems mit 60 wt % Calciumcarbonat oder Kieselerde als Füllstoff werden T-Peel-Versuche entsprechend der EN ISO 11339 mit

einer Schälgeschwindigkeit von 100 mm/min durchgeführt. Die Ergebnisse des mittleren- und maximalen Schälwiderstands sowie der Bruchzähigkeit innerhalb der Epoxidharz-Systeme mit Füllstoffen auf CaCO_3 - (GC, GCC und PCC) und Kieselerde-Basis (Silitin Z86, Silitin V85, Aktisil PF777) ermöglichen es, das Verhalten dieser Systeme gegen Änderungen der Füllstoff-Partikelgröße zu bewerten.

Abbildung 85 zeigt einen Vergleich zwischen den ermittelten Kraftverläufen aus dem T-Peel-Versuch mit der Änderung des Traversenwegs innerhalb der Epoxidharz-Systeme auf Calciumcarbonat-Basis. Zusätzlich werden diese auch für die ungefüllte Variante erfasst. Die Ergebnisse zeigen, dass das gefüllte Epoxidharz-System mit natürlichem Calciumcarbonat (GC) im Vergleich zu anderen Systemen ein stabileres Verhalten während des Schälvorgangs aufweist. Hierbei ist außer der Stabilität dieses Systems ein längerer Schälweg bis zu vierfach im Vergleich zu gefülltem System mit GCC und bis zu zweifach im Vergleich zu dem ungefüllten System zu erkennen.

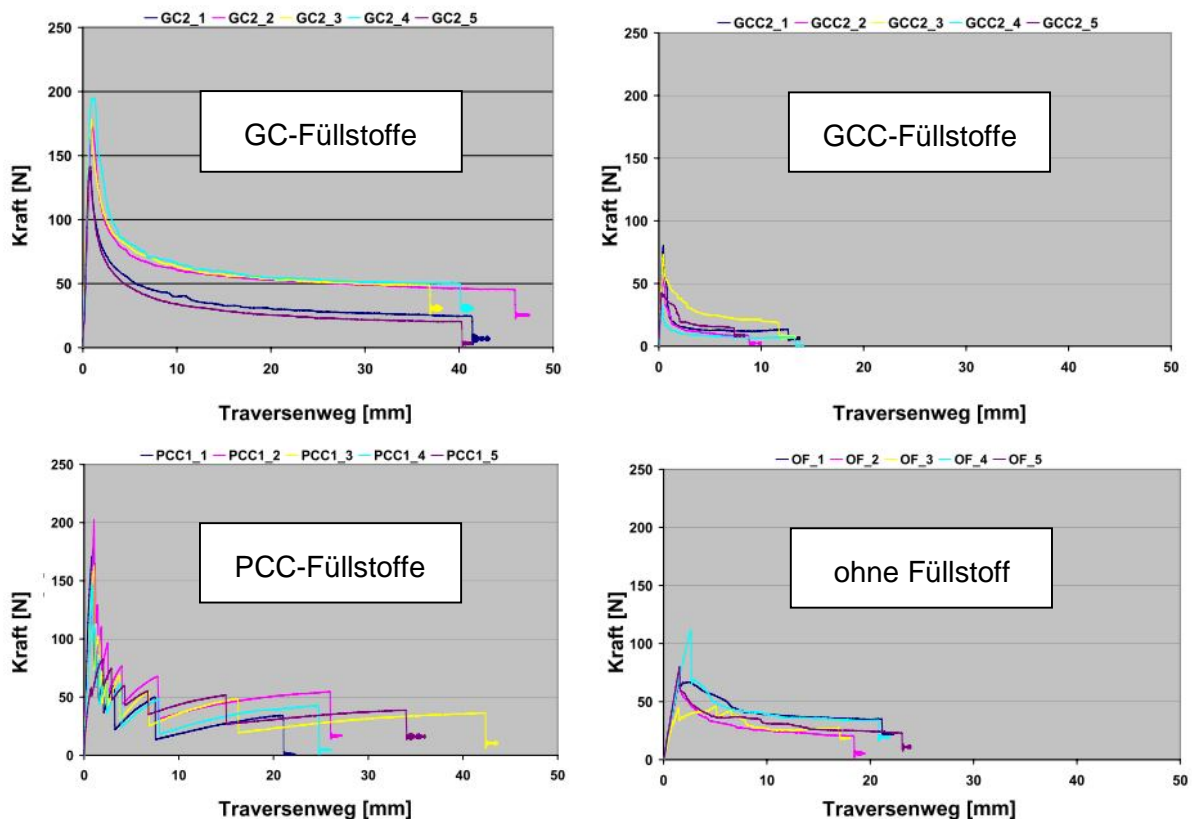


Abbildung 85: Vergleich der Kraftverläufe zwischen den gefüllten und ungefüllten Epoxidharz-Systemen

Ein sehr instabiles Verhalten ist insbesondere bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC) zu identifizieren. Wie in Abbildung 86

ersichtlich ist, ergibt sich dieses Verhalten aufgrund bestehender Materialanhäufungen in einigen Stellen. Die Herstellung neuer T-Peel-Proben auf PCC-Basis und deren Beanspruchung führte zu keiner Verhaltensänderung dieses Systems während des Schälvorgangs. Die Erscheinung der Materialanhäufungen auch bei den neu hergestellten Proben weist daraufhin, dass dieses Verhalten das Ergebnis von eventuell entstandenen Agglomeraten innerhalb der Epoxidharz-Matrix seien könnte.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass dieses Verhalten innerhalb der PCC-Gruppe nicht nur bei PCC1-Proben sondern bei allen Füllstoffen dieser Gruppe zu beobachten ist. Daher ist die Ermittlung der mittleren- und maximalen Schälwiderstandswerte sowie die Berechnung der Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit PCC nicht möglich.

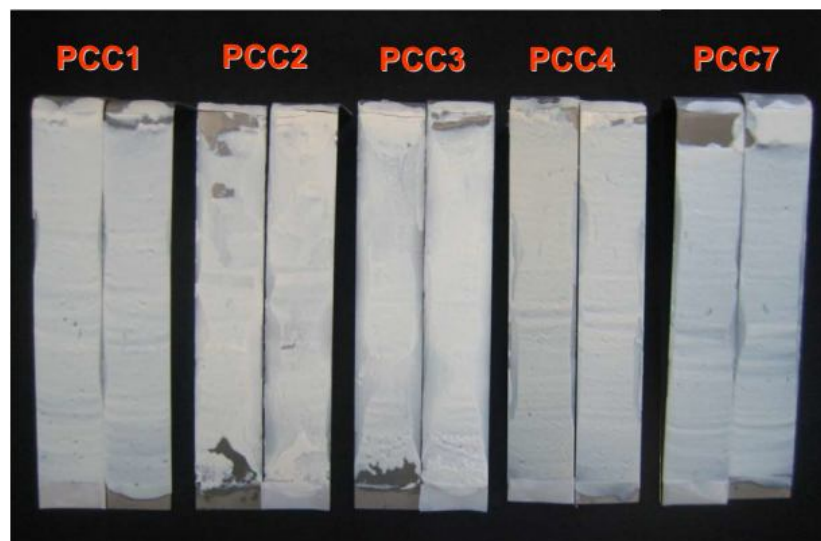


Abbildung 86: T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 60 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung

Abbildung 87 zeigt den Zustand der geschälten Epoxidharz-Proben auf GC-Basis. Innerhalb dieser Gruppe ist im Allgemeinen ein Kohäsionsbruch (CF: Cohesive Fracture) zu erkennen.

Abbildungen 88 und 89 stellen den Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen- und mittleren Schälwiderstand innerhalb des gefüllten Epoxidharz-Systems mit einem Füllstoff-Gewichtsanteil von 60 % dar.

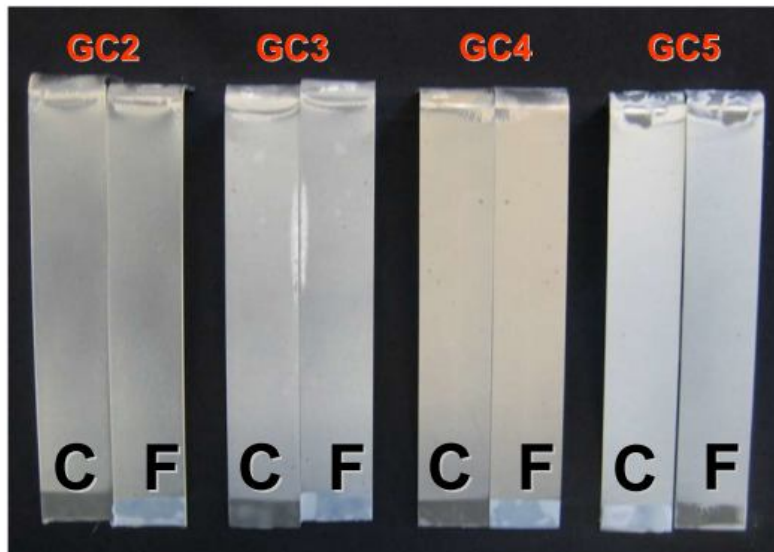


Abbildung 87: T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 60 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung

Abbildung 88 zeigt, dass mit Hilfe von allen Füllstoffen auf GC-Basis ein höherer maximaler Schälwiderstand im Vergleich zu der ungefüllten Variante zu realisieren ist. Die ermittelten Werte für den mittleren Schälwiderstand innerhalb der GC-Gruppe bestätigen, dass die Verwendung dieser Füllstoffart keinen signifikanten Einfluss auf die Änderung des mittleren Schälwiderstands haben kann. Die erzielten Erkenntnisse verdeutlichen zusätzlich, dass der maximale- und mittlere Schälwiderstand sich mit der Änderung der Partikelgröße nicht drastisch verändern (geringe Sensibilität).

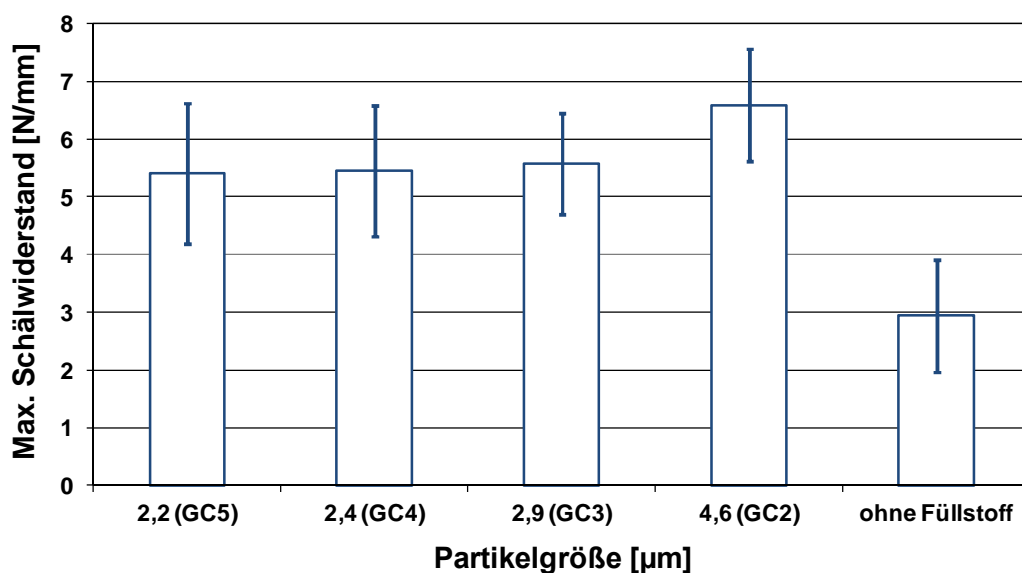


Abbildung 88: Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit natürlichem Calciumcarbonat (GC)

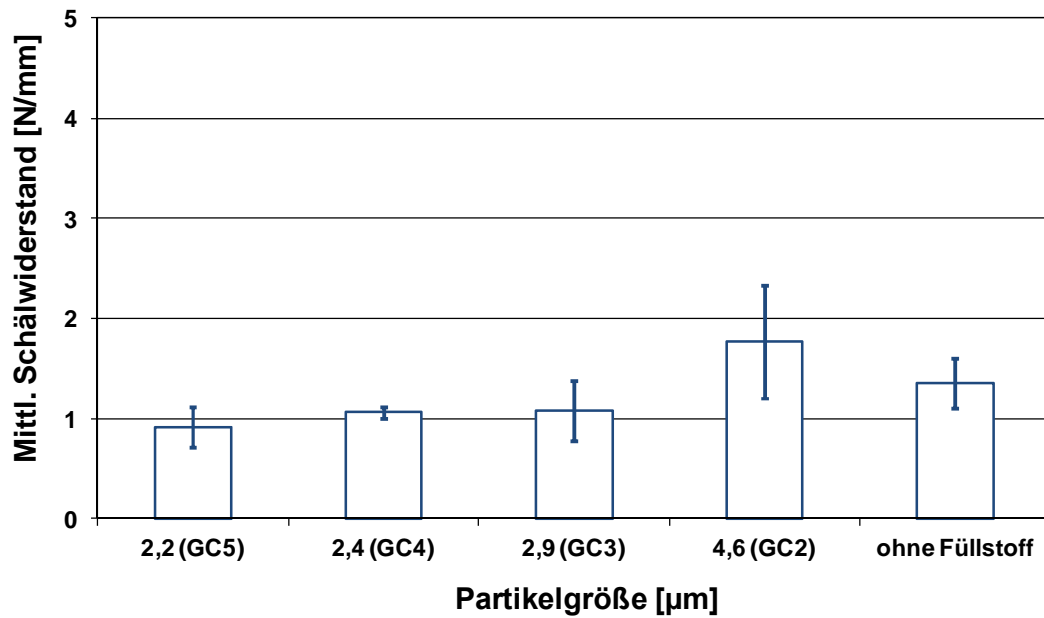


Abbildung 89: Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit natürlichem Calciumcarbonat (GC)

Mit der Ermittlung des mittleren Schälwiderstands und des Elastizitätsmoduls der gefüllten Epoxidharz-Systeme ist es möglich, mit Hilfe des von Moore und Williams entwickelten Protokolls¹²³ die Bruchzähigkeit des jeweiligen Epoxidharz-Systems zu bestimmen. Abbildung 90 veranschaulicht den Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit der gefüllten Epoxidharz-Systeme mit natürlichem und gemahlenem Calciumcarbonat. Hierbei ist zu erkennen, dass die Verwendung dieser Art von Füllstoffen innerhalb der Epoxidharz-Matrix keine signifikante Verbesserung der Bruchzähigkeit zu Folge hat.

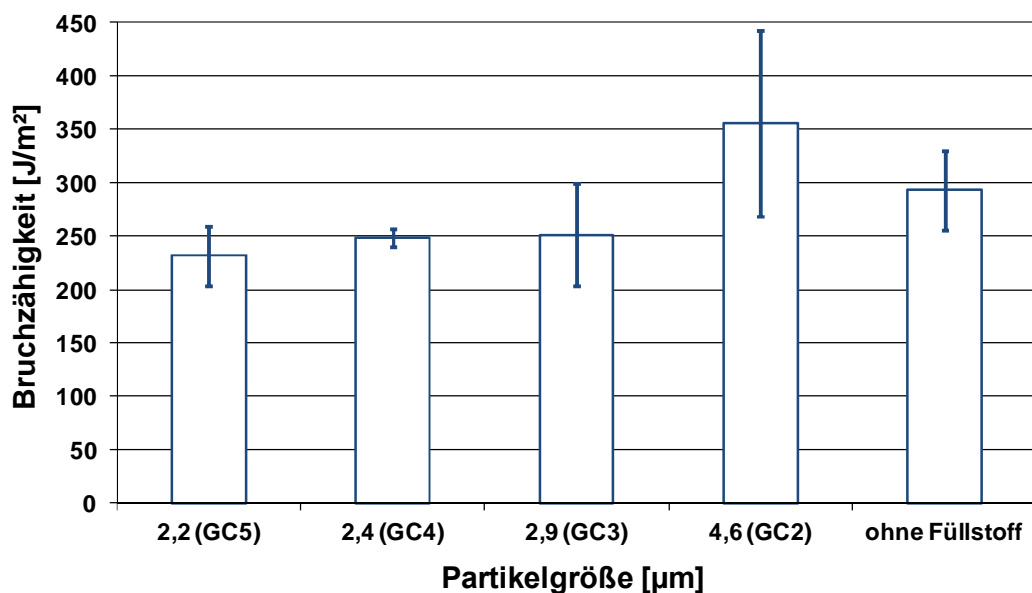


Abbildung 90: Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit natürlichem Calciumcarbonat (GC)

Die höchste Bruchzähigkeit kann innerhalb der GC-Gruppe mit dem Füllstoff GC2 und einer Korngröße von 4,6 μm erzielt werden. Eine große Sensibilität hinsichtlich der Änderung von Bruchzähigkeit mit der Änderung der Füllstoff-Partikelgröße ist insgesamt nicht festzustellen. Im Anschluss werden die mechanischen Eigenschaften von gefüllten Epoxidharz-Systemen mit gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat unter Schälbeanspruchung untersucht. Abbildung 91 zeigt, dass innerhalb dieser Gruppe vorwiegend ein Adhäsionsbruch (AF: Adhesive Fracture) auftritt. Hierbei ist nur bei dem Füllstoff GCC8 mit der größten Partikelgröße von 5,0 μm innerhalb dieser Gruppe ein Kohäsionsbruch festzustellen.

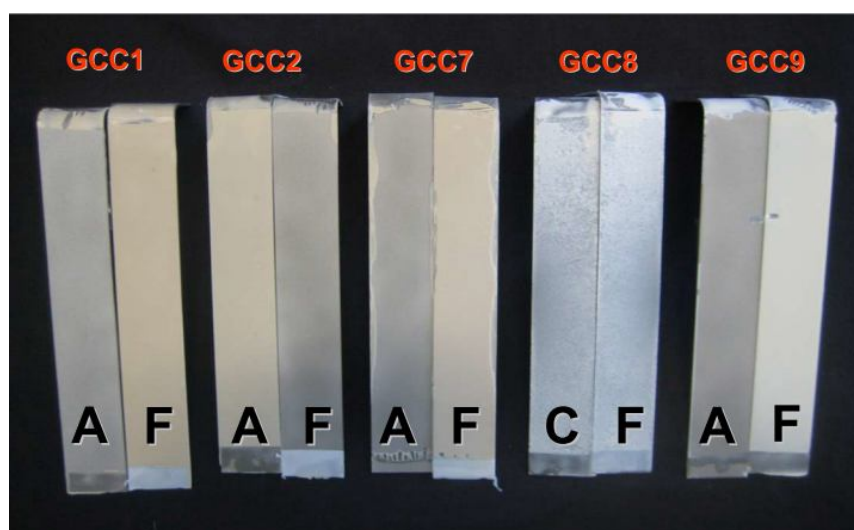


Abbildung 91: T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 60 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung

In den Abbildungen 92 und 93 ist der Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen- und mittleren Schälwiderstand des gefüllten Epoxidharz-Systems mit GCC-Füllstoffen zu sehen. In Abbildung 92 ist deutlich zu erkennen, dass die Verwendung von GCC8 als Füllstoff innerhalb der Epoxidharz-Matrix zu einer Erhöhung des maximalen Schälwiderstands bis zu 230% verglichen mit der ungefüllten Variante führen kann. Abgesehen von GCC8 sind die Änderungen des maximalen Schälwiderstands mit der Änderung der Partikelgröße nicht bemerkenswert. Ein Vergleich unter fast identischer Bedingung hinsichtlich der Partikelgröße zwischen dem GC5 mit einer Partikelgröße von 2,2 μm und dem GCC1 mit einer Partikelgröße von 2,1 μm deutet darauf hin, dass die Beschichtung der Füllstoffkörner mit Stearinsäure keinen positiven Einfluss auf die Erhöhung der Bruchzähigkeit hat. Außerdem ist in Abbildung 93 zu erkennen, dass der Einsatz von Füllstoffen auf GCC-Basis innerhalb der Epoxidharz-Matrix zu einer Verschlechterung des mittleren Schälwiderstands führt.

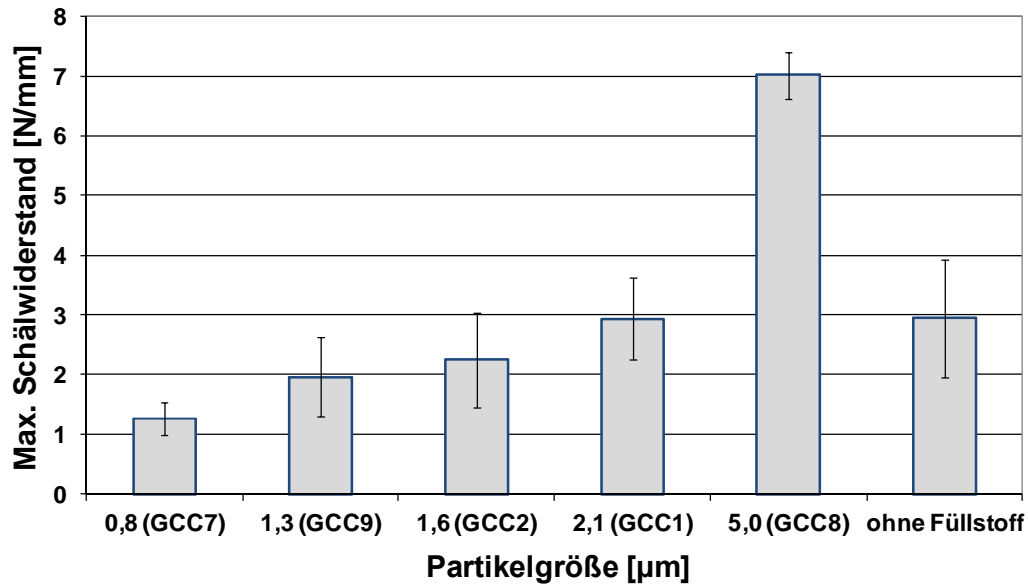


Abbildung 92: Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)

Der Höchstwert für den mittleren Schälwiderstand kann innerhalb der GCC-Gruppe ebenfalls mit dem Füllstoff GCC8 erzielt werden. Der hier maximal erreichbare mittlere Schälwiderstand ist identisch mit der ungefüllten Variante. Hier bestätigt auch ein Vergleich zwischen GC5 und GCC1 mit fast identischer Korngröße, dass die Beschichtung der CaCO_3 -Körner den mittleren Schälwiderstand nicht positiv beeinflussen kann.

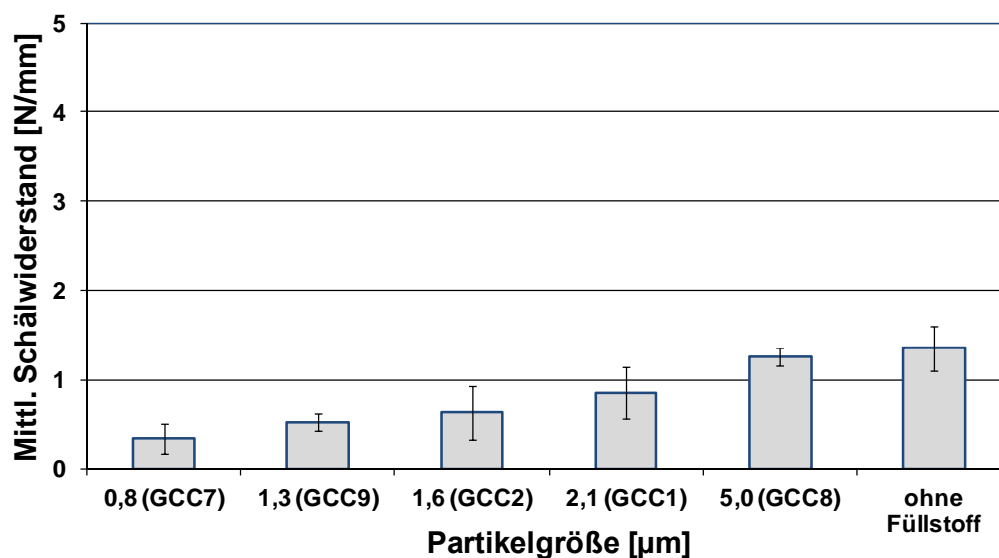


Abbildung 93: Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand des gefüllten Epoxidharz-Systems mit gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)

Abbildung 94 zeigt den Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC). Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass die Bruchzähigkeit mit zunehmender Partikelgröße ansteigt und der maximale Wert für die Bruchzähigkeit mittels GCC8 erzielt werden kann. Dieser ist aber nicht höher als der Wert für die ungefüllte Variante. Im Allgemeinen ist eine große Sensibilität der Bruchzähigkeit gegen Änderung der Partikelgröße innerhalb der GCC-Gruppe nicht feststellbar.

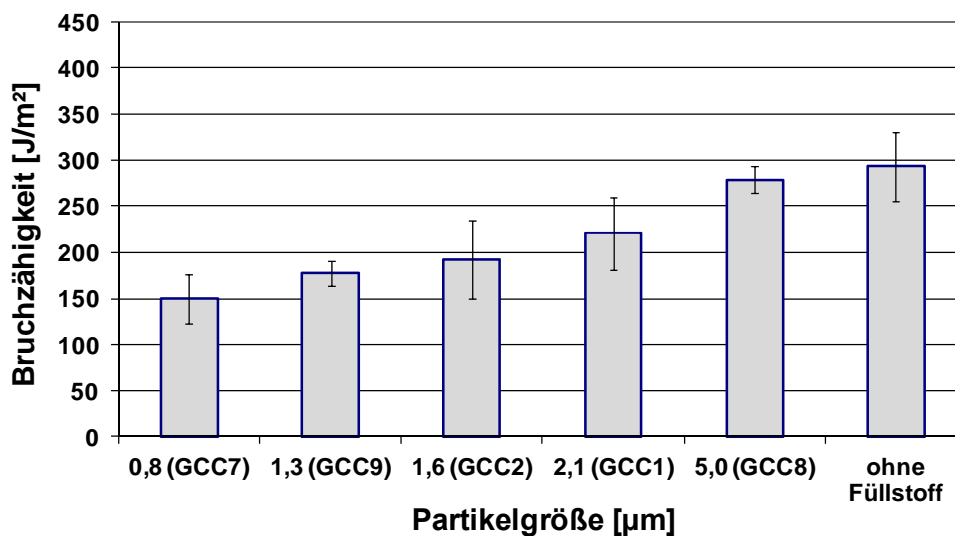


Abbildung 94: Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)

4.1.15 T-Peel-Untersuchung des Epoxid-Harz-Systems mit 60 wt % Kieselerde als Füllstoff

Um den Einfluss der Füllstoffart auf die mechanischen Eigenschaften des Epoxidharz-Systems untersuchen zu können, werden die T-Peel-Proben auf Kieselerdebasis unter Schälbeanspruchung geprüft. Die geschälten T-Peel-Proben sind im Vergleich zu der Probe aus ungefülltem Epoxidharz-System in der Abbildung 95 ersichtlich. Die T-Peel-Proben mit Silitin V85 und Aktisil PF777 weisen einen Kohäsionsbruch auf. Dieser zeigt sich bei der Probe ohne Verwendung vom Füllstoff innerhalb der Epoxidharz-Matrix als Adhäsionsbruch. Bei der Herstellung der Klebmischung auf Basis von Silitin Z86 als Füllstoff ist es zu erkennen, dass aufgrund höher Zähigkeit des Klebsystems keine Proben herstellbar sind.

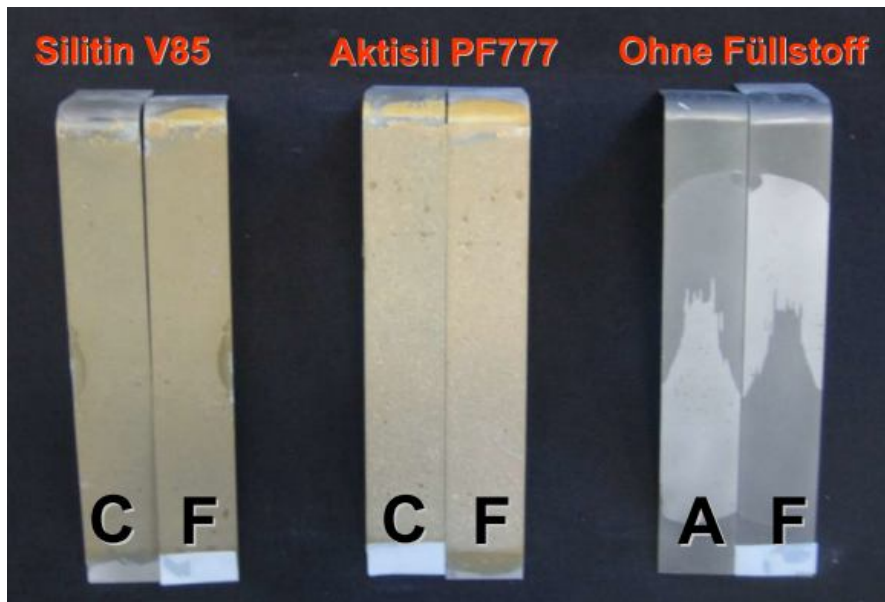


Abbildung 95: T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 60 wt % Füllstoff auf Kieselerde-Basis nach der Schälbeanspruchung

Die ermittelten Ergebnisse aus dem Schälversuch für diese Füllstoffart zeigen, dass nur mit Hilfe von Silitin V85 ein höherer maximaler Schälwiderstand im Vergleich zu der ungefüllten Variante erzielt werden kann (siehe Abbildung 96). Zusätzlich ist es zu erkennen, dass die Beschichtung der Kieselerde bei dem Füllstoff Aktisil PF777 zu keiner Verbesserung des maximalen Schälwiderstands führt. Diese zeigt aber ihren signifikanten Einfluss auf den mittleren Schälwiderstand (Abbildung 97). Der Unterschied beim maximal erreichbaren Schälwiderstand zwischen den Systemen auf Calciumcarbonat- (GC und GCC) und Kieselerde-Basis sind nicht beträchtlich, ist es aber beim mittleren Schälwiderstand zu erkennen, dass das System auf Aktisil PF777-Basis einen dreifach höheren mittlerer Schälwiderstand im Vergleich zu den maximalen Werten für den mittleren Schälwiderstand innerhalb der GC- und GCC-Gruppe aufweist.

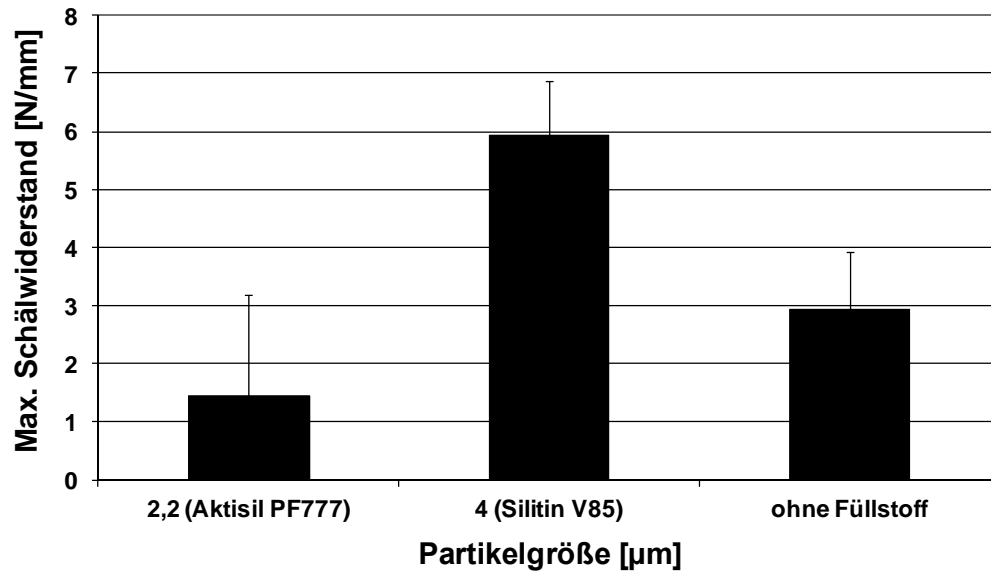


Abbildung 96: Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit Kieselerde

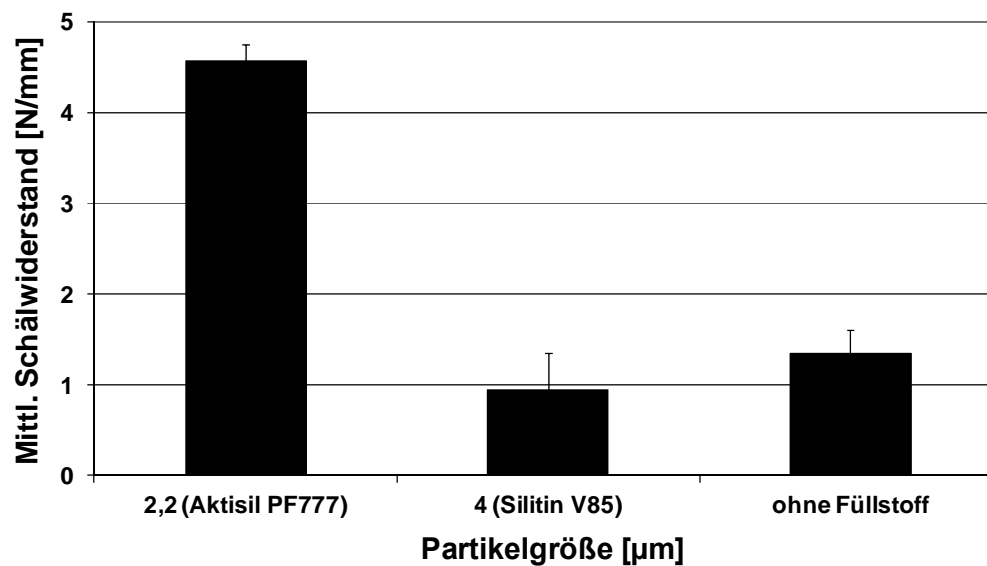


Abbildung 97: Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand des gefüllten Epoxidharz-Systems mit Kieselerde

Mit der Bestimmung des mittleren Schälwiderstands lässt sich für die Systeme auf der Basis von Kieselerde die Bruchzähigkeit ermitteln. Die maximal erreichbare Bruchzähigkeit mit Aktisil PF777 zeigt, dass dieser Füllstoff keinen positiven Einfluss auf die Bruchzähigkeit des Epoxidharz-Systems hat. Eine große Sensitivität der Bruchzähigkeit gegenüber der Änderung der Partikelgröße oder der Beschichtung der Körner ist innerhalb dieser Gruppe nicht festzustellen.

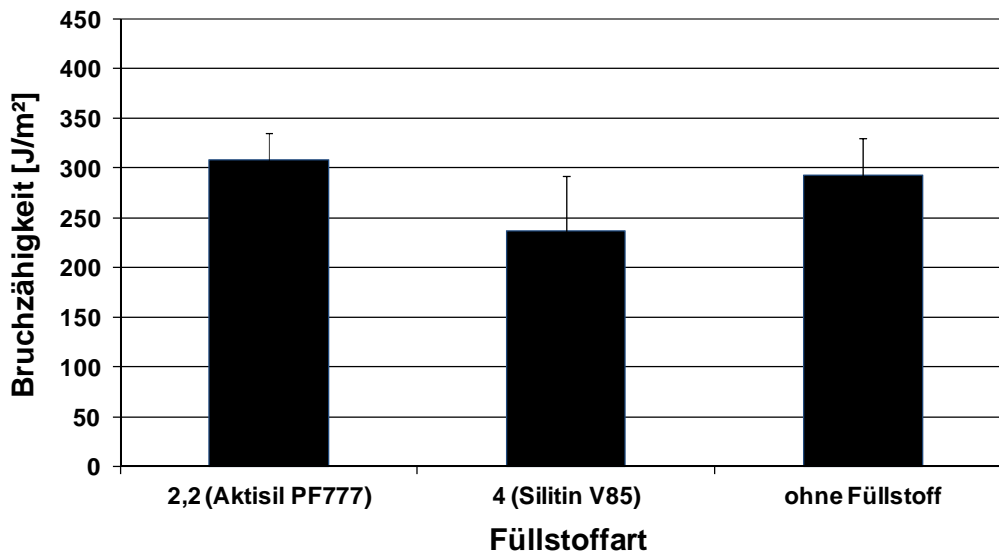


Abbildung 98: Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit Kieselerde

4.1.16 T-Peel-Untersuchung des Epoxid-Harz-Systems mit 40 wt % Füllstoff

Zur weiteren Untersuchung über die Auswirkung des Füllstoffgehalts auf die mechanischen Eigenschaften des Epoxidharzsystems werden T-Peel-Proben auf Basis von Klebstoffsystemen mit 40 wt % Calciumcarbonat und Kieselerde hergestellt. Abbildung 99 vergleicht die Kraftverläufe zwischen den gefüllten Epoxidharz-Systemen mit 40 wt % GCC2, GC4 und PCC1 mit dem ungefüllten Epoxidharz-System. Die Ergebnisse zeigen einen großen Einfluss von PCC1 und GC4 auf den Schälweg und den Widerstand gegen die ausgeübten Schälbeanspruchungen. Hierbei kann durch die Verwendung von PCC1 und GC4 innerhalb der Epoxidharz-Matrix eine Erhöhung des Schälwegs bis zu sechs- (bei PCC1) und zweifach (bei GC4) verglichen mit dem ungefüllten System erzielt werden.

Die Verwendung von GCC2 ist jedoch mit keiner positiven Beeinflussung der genannten Parameter verbunden. Der Vergleich zwischen den Kraftverläufen bei GCC2 und GC4 zeigt, dass das Versehen der Füllstoffkörner mit einer Schicht aus Stearinsäure zu keiner Verbesserung des Schälverhaltens führt. Generell ist eine höhere Stabilität des Schälverhaltens bei Verwendung der oben genannten Füllstoffe innerhalb der Epoxidharz-Matrix zu erkennen.

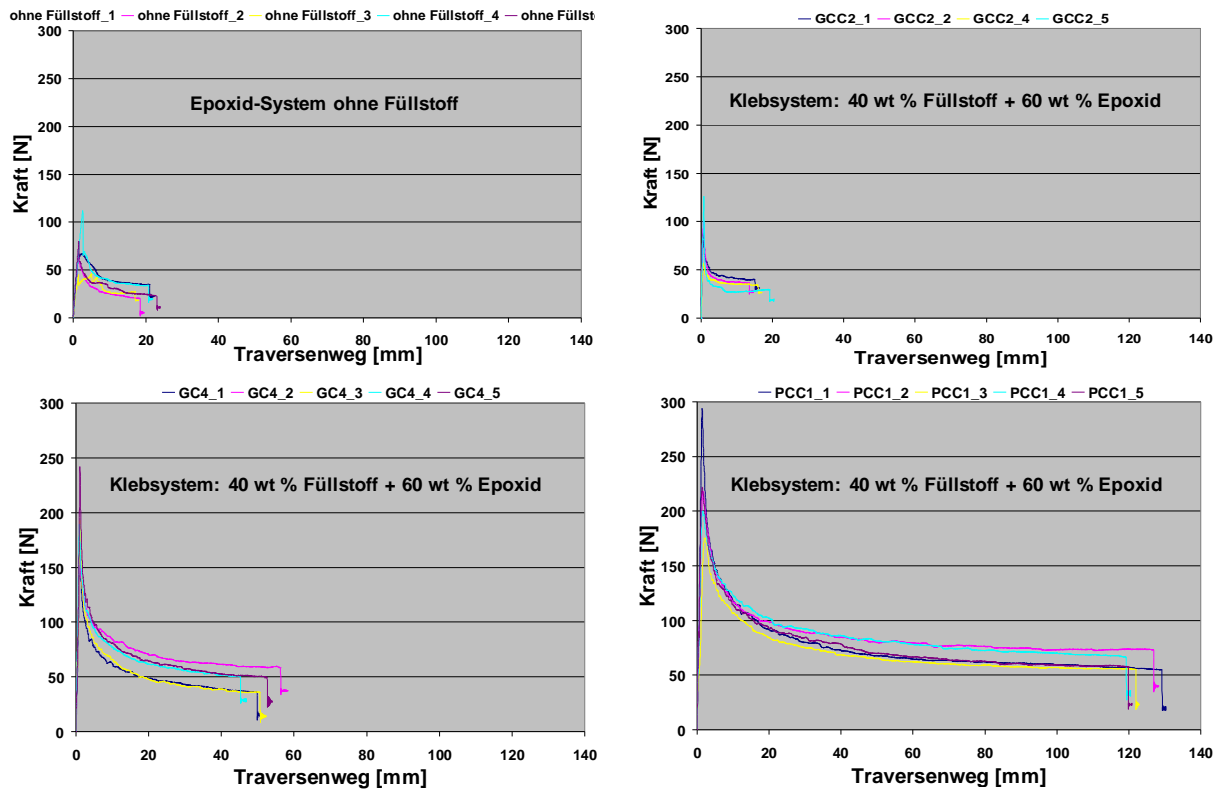


Abbildung 99: Vergleich der Kraftverläufe zwischen den gefüllten Epoxidharz-Systemen mit 40 wt % GCC2, GC4 und PCC1 zu dem ungefüllten System

Abbildung 100 zeigt den Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Kraftverläufe und auf den Schälweg bei den gefüllten Epoxidharz-Systemen mit 40 und 60 wt % GCC2 und GC2. Hierbei ist es zu erkennen, dass das System mit 40 wt % Füllstoff in beiden Fällen Vorzüge hinsichtlich der Widerstandskraft und des Schälwegs aufweist. Die Verwendung von GCC2 mit einem Gewichtsanteil von 40 % innerhalb der Epoxidharz-Matrix weist eine Erhöhung des Schälwegs bis zu 30 % im Vergleich zu dem gefüllten Epoxidharz-System mit 60 wt % GCC2 auf. Dieser Aspekt ist bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % GC2 noch deutlicher zu sehen. Hierbei kann eine Erhöhung des Schälwegs bis zu 80 % im Vergleich zu dem gefüllten Epoxidharz-System mit einem Gewichtsanteil von 60 % GC2 festgestellt werden.

Wie in Abbildung 100 ersichtlich ist, kann eine signifikante Auswirkung des Füllstoffgehalts auf die maximal erreichbare Widerstandskraft nicht festgestellt werden. Wie in 4.1.14 beschrieben, hat die Herstellung von T-Peel-Proben bei dem Epoxidharz-System mit 60 wt % Füllstoff aus synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC) zu keinen besseren Ergebnissen geführt. Aufgrund der Entstehung der Materialanhäufungen als Ergebnis von eventuell bestehenden Agglomeraten war es hierbei nicht möglich, verwertbare Ergebnisse hinsichtlich des Schälwegs, des Kraftverlaufs, der maximalen- und mittleren Schälwiderstände zu ermitteln. Die Verwendung von PCC mit einem Gewichtsanteil von 40%

zeigt sich aber hier als vorteilhaft. Wie Abbildung 101 veranschaulicht, ist bei diesem System ein stabiles Verhalten sowie eine positive Beeinflussung des Schälwegs zu erkennen.

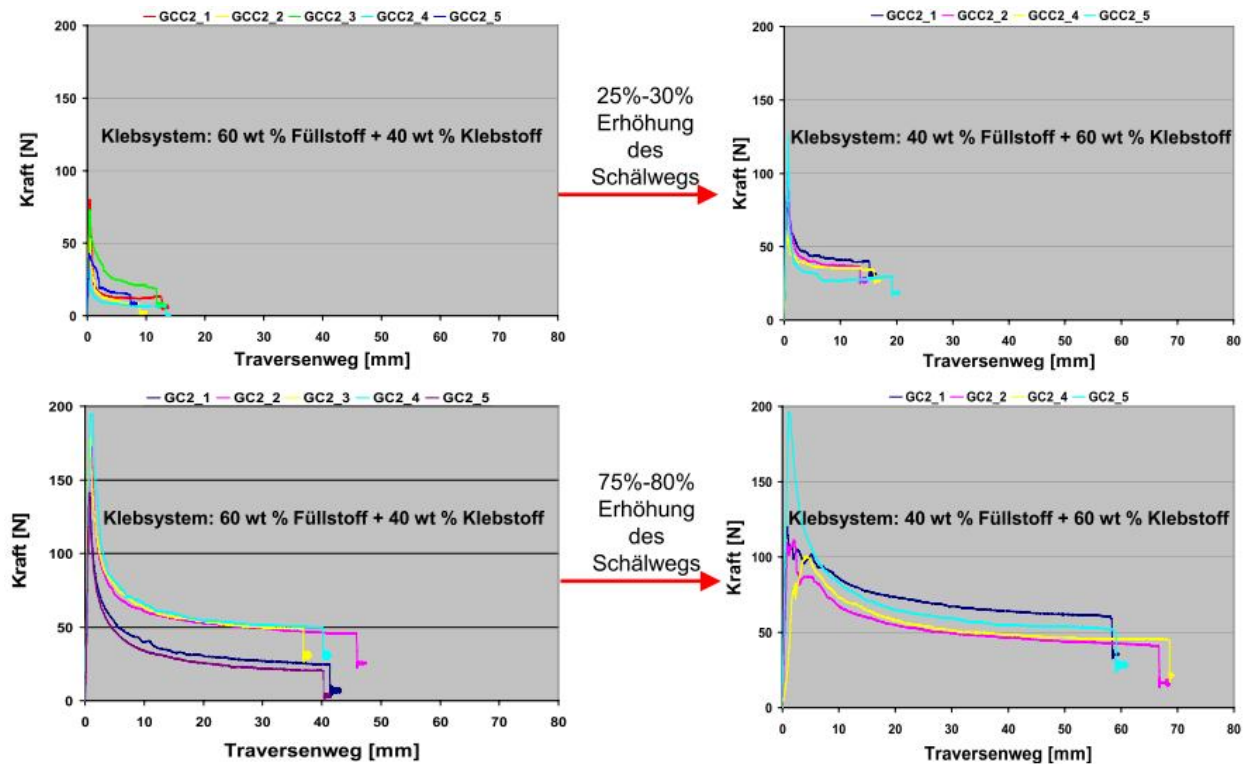


Abbildung 100: Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Kraftverläufe des gefüllten Epoxidharz-Systems mit GCC2 und GC2

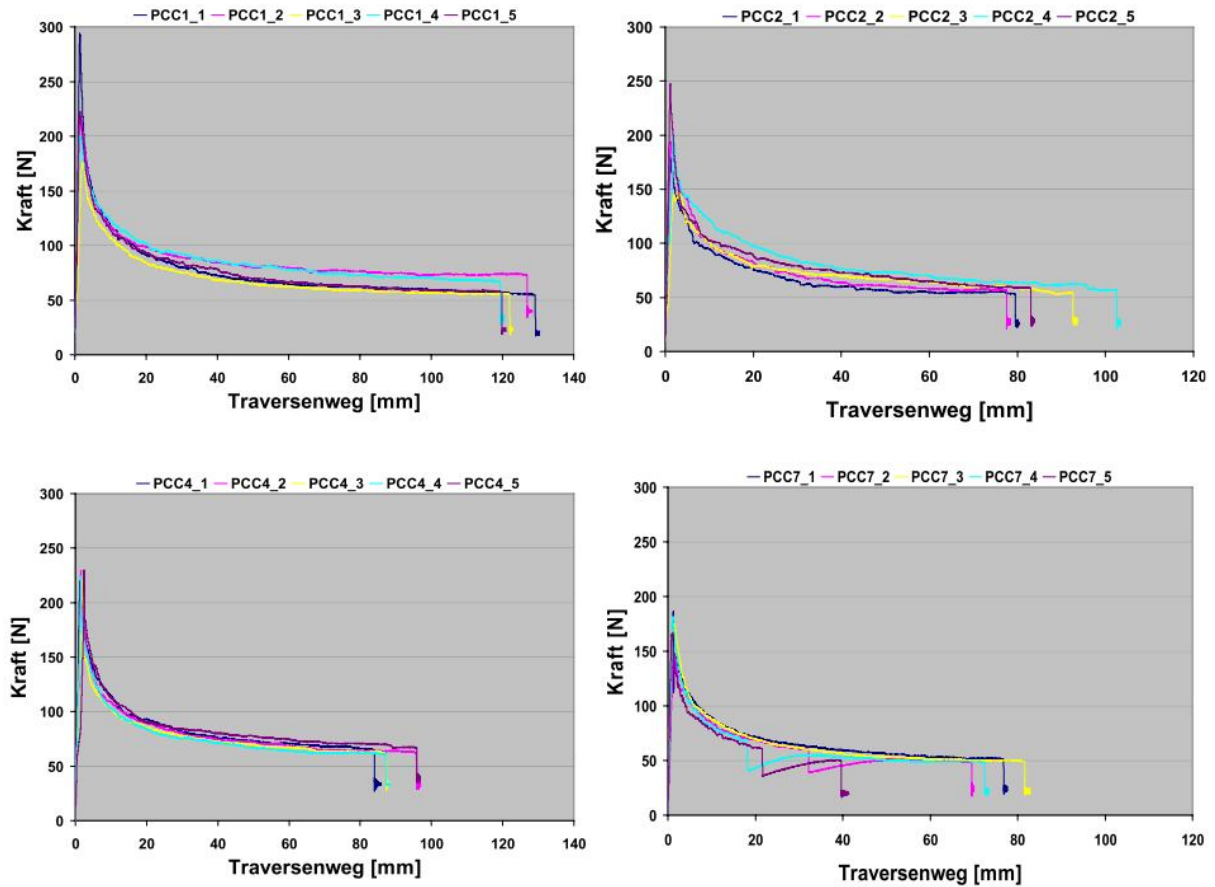


Abbildung 101: Vergleich der Kraftverläufe zwischen den gefüllten Epoxidharz-Systemen mit 40 wt % synthetisch hergestelltem Calciumconat (PCC)

4.1.17 Einfluss der Partikelgröße und des Füllstoffgehalts auf den maximalen- und den mittleren Schälwiderstand sowie die Bruchzähigkeit der gefüllten Epoxidharz-Systeme mit 40 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wird der Einfluss des natürlichen und gemahlten Calciumcarbonat mit einem Gewichtsanteil von 40 % auf den mittleren- und den maximalen Schälwiderstand sowie die Bruchzähigkeit untersucht und mit den ermittelten Ergebnissen aus dem gefüllten Epoxidharz-System mit 60 wt % Füllstoff verglichen. Wie in Abbildung 102 zu sehen ist, stellen alle T-Peel-Proben mit 40 wt % Füllstoff innerhalb der Epoxidharz-Matrix einen Kohäsionsbruch dar. Hinsichtlich der Bruchart ist hierbei keinen Unterschied gegenüber dem gefüllten Epoxidharz-System mit 60 wt % GC zu identifizieren.

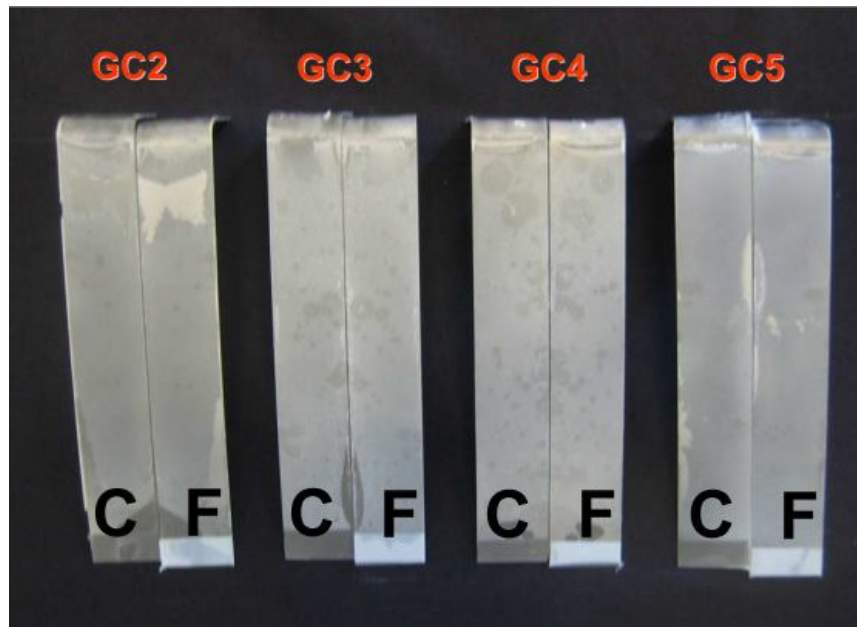


Abbildung 102: T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 40 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung

Der Einfluss des Füllstoffgehalts lässt sich aber gut durch die Ermittlung des maximalen- und mittleren Schälwiderstands untersuchen. Abbildungen 103 und 104 zeigen, dass durch die Verwendung von GC-Füllstoffen mit einem Gewichtsanteil von 40 % innerhalb der Epoxidharz-Matrix im Allgemeinen ein höherer maximaler- und mittlerer Schälwiderstand im Vergleich zu dem mit 60 wt % gefüllten Epoxidharz-System erzielt werden. Die beiden Systeme zeigen ein fast ähnliches Verhalten hinsichtlich der Widerstandsänderungen gegen die Änderungen der Partikelgröße. Wie die beiden Abbildungen verdeutlichen, ist eine große Widerstand-Sensibilität mit der Änderung der Korngröße nicht festzustellen. Die ermittelten Ergebnisse in Abbildung 104 weisen darauf hin, dass es bei dem System mit 60 wt % GC nur durch die Verwendung von GC2 möglich ist einen höheren mittleren Schälwiderstand im Vergleich zu dem ungefüllten System zu erreichen. Bei dem Epoxidharz-System mit 40 wt % natürlichem Calciumcarbonat ist aber deutlich zu sehen, dass bei allen Korngrößen ein höherer mittlerer Schälwiderstand im Vergleich zu dem ungefüllten System erzielt werden kann.

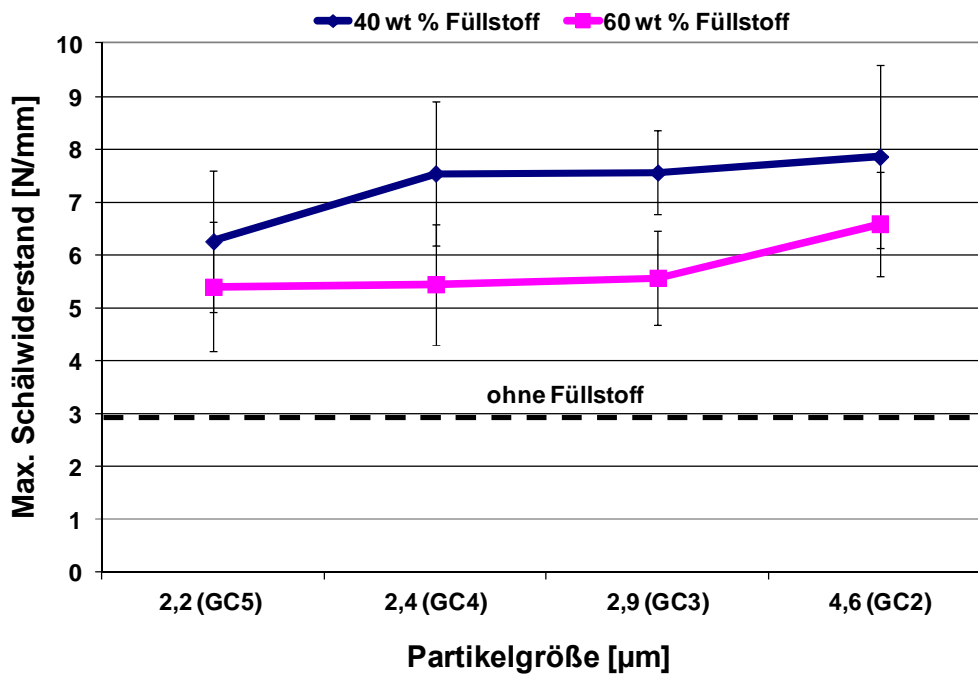


Abbildung 103: Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC)

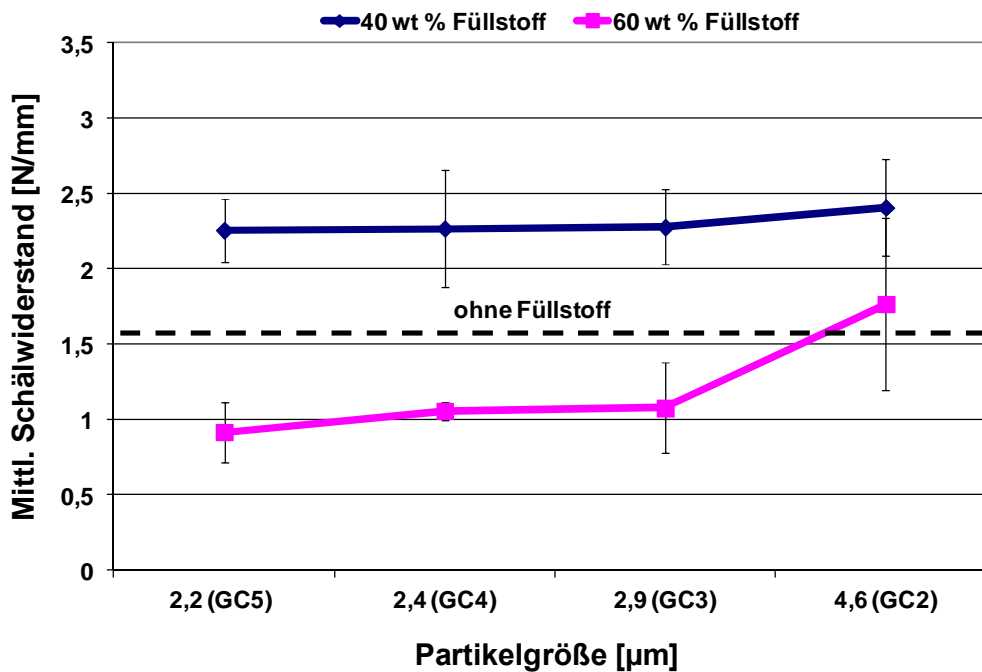


Abbildung 104: Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC)

Mit der Ermittlung des mittleren Schälwiderstands für das gefüllte Epoxidharz-System mit 40 wt % GC ist es möglich den Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit untersuchen zu können. Hierbei ist generell eine höhere Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems

mit 40 wt % GC im Vergleich zu dem 60 wt % gefüllten System zu erkennen. Zusätzlich ist wichtig darauf hinzuweisen, dass die Verwendung dieser Füllstoffart abgesehen von der Korngröße immer eine Verbesserung der Bruchzähigkeit im Vergleich zu dem ungefüllten System zu Folge hat. Bei dem System mit 60 wt % GC ist diese nur mit Hilfe von GC2 mit einer Korngröße von 4,6 μm möglich.

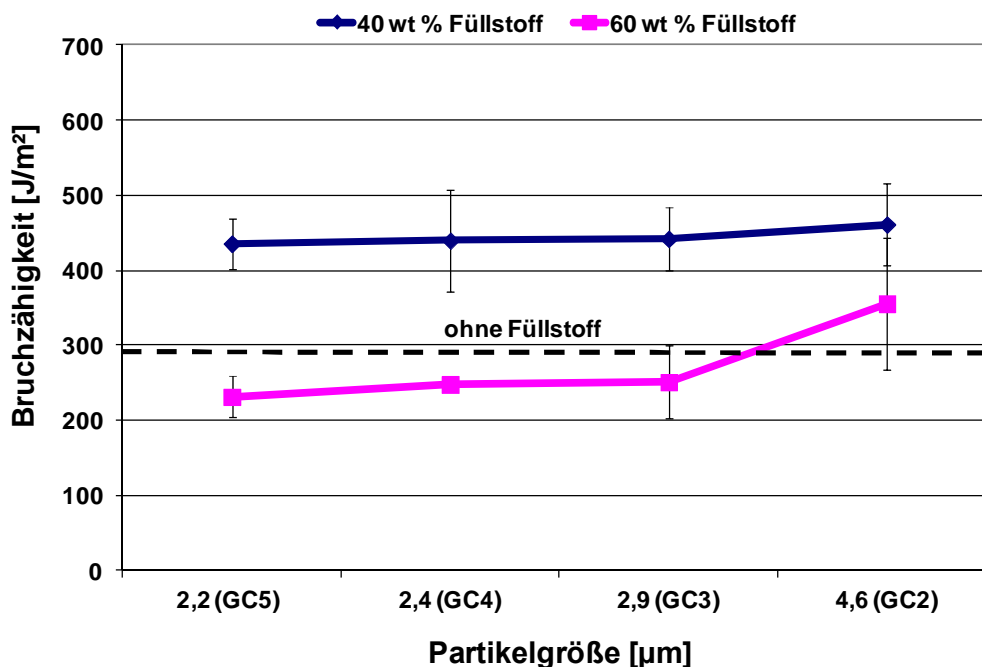


Abbildung 105: Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC)

Abbildung 106 zeigt die T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 40 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung. Die geschälten Proben stellen bei diesem System einen Kohäsionsbruch dar. Die Abbildungen 107 und 108 bestätigen den positiven Einfluss des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % GCC als Füllstoff auf den maximalen und den mittleren Schälwiderstand im Vergleich zu dem gefüllten System mit 60 wt % GCC. Das System mit 40 wt % Füllstoff zeigt bei allen Partikelgrößen einen höheren maximalen Schälwiderstand im Vergleich zu dem ungefüllten System. Die besten Ergebnisse können innerhalb des Systems mit 40 wt % GCC mit Hilfe von GCC8 mit einer Korngröße von 5,0 μm realisiert werden. Bei dem Epoxidharz-System mit 60 wt % GCC ist eine positive Beeinflussung des maximalen Schälwiderstands erst ab einer Füllstoff-Korngröße von 2,1 μm möglich. Die beiden Systeme (40 und 60 wt % GCC) weisen hinsichtlich der Änderung des maximalen- und des mittleren Schälwiderstands mit der Änderung der Partikelgröße innerhalb der GCC-Gruppe ein ähnliches Verhalten auf.

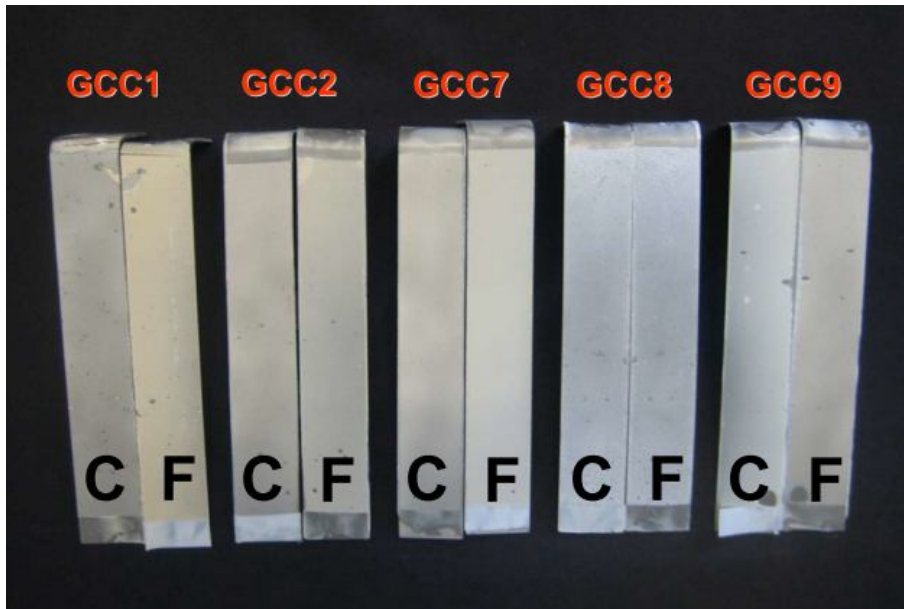


Abbildung 106: T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 40 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung

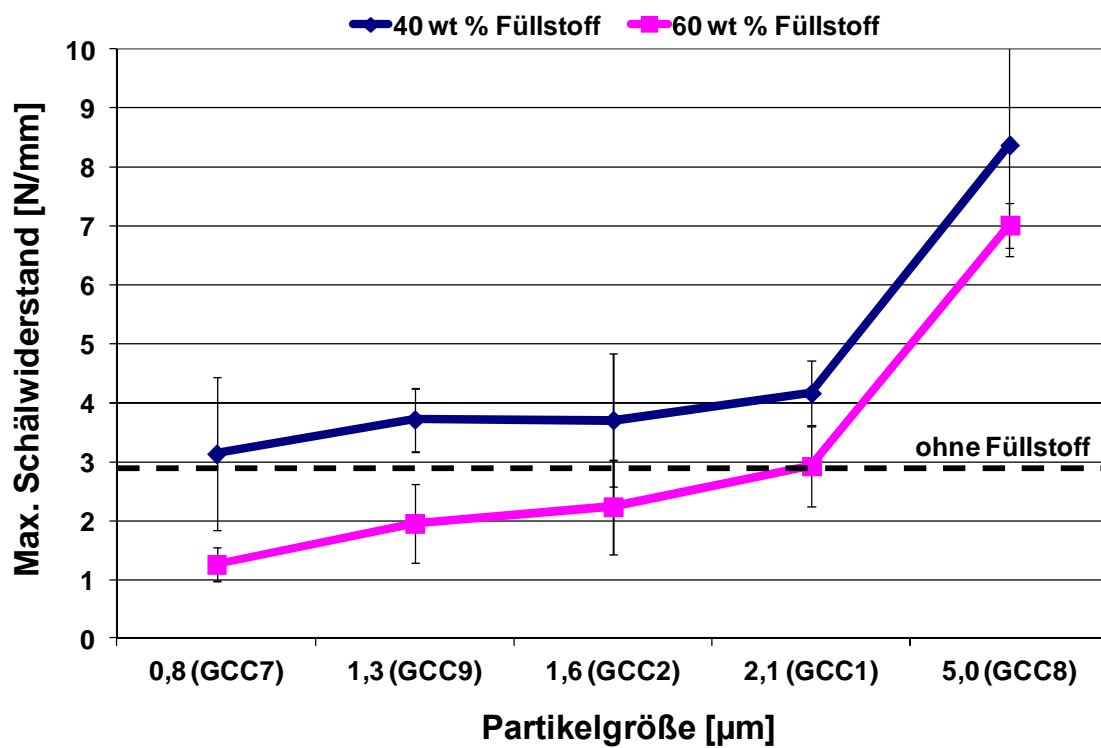


Abbildung 107: Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)

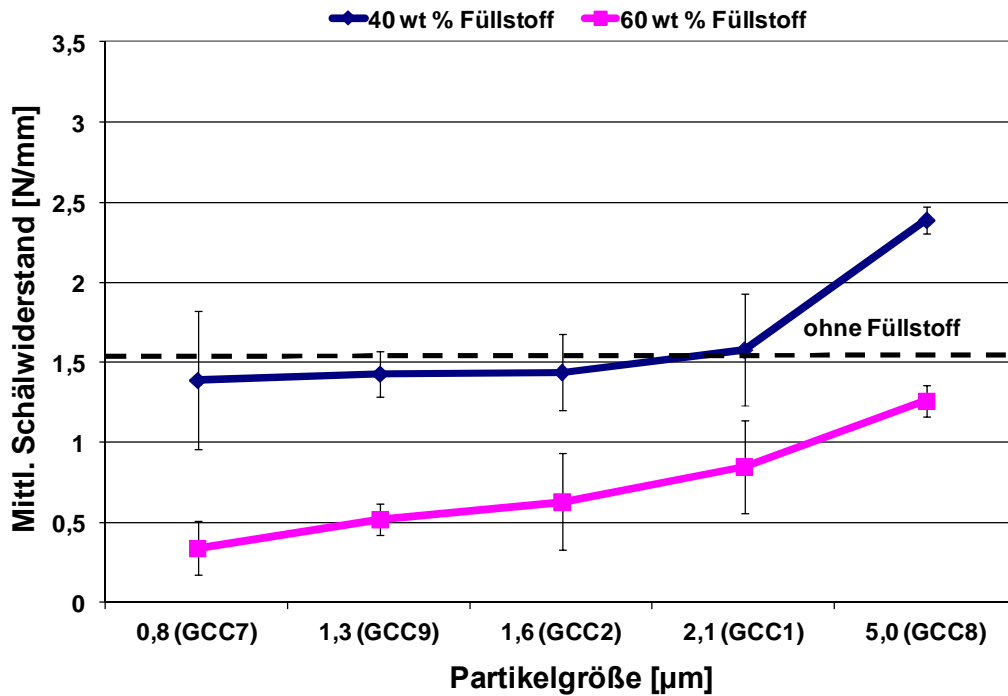


Abbildung 108: Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)

Die ermittelten Ergebnisse für die Bruchzähigkeit in der Abbildung 109 zeigen, dass mit Hilfe von Epoxidharz-System mit 40 wt % GCC als Füllstoff höhere Bruchzähigkeitswerte im Vergleich zu dem Epoxidharz-System mit 60 wt % GCC realisierbar sind. Die beiden Systeme zeigen ein ähnliches Verhalten gegen die Änderung der Füllstoff-Partikelgröße, aber die Sensibilität des Systems mit 40 wt % Füllstoff ist nicht so groß wie bei dem System mit 60 wt % GCC. Der maximale Bruchzähigkeitswert innerhalb des Systems mit 40 wt % GCC kann mit GCC8 erzielt werden. Bei diesem System erfolgt die Bruchzähigkeitszunahme mit der Erhöhung der Partikelgröße.

Wie Abbildung 109 veranschaulicht, sind die Bruchzähigkeitswerte innerhalb des Epoxidharz-Systems mit 40 wt % GCC im Allgemeinen für die sämtlichen Füllstoff-Korngrößen höher als das ungefüllte System. Durch die Verwendung von GCC-Füllstoffen mit einem Gewichtsanteil von 60 % innerhalb der Epoxidharz-Matrix und bei allen Korngrößen ist es nicht möglich eine höhere Bruchzähigkeit als ungefülltes System zu erreichen. Mit der Betrachtung von zwei Füllstoffen mit fast identischer Korngröße innerhalb der GC- und GCC-Gruppe (GC5 mit einer Korngröße von 2,2 µm und GCC1 mit einer Korngröße von 2,1 µm) und anhand der ermittelten Bruchzähigkeitswerte von 430 J/m² für GC5 und 310 J/m² für GCC1 kann man feststellen, dass die Beschichtung der Calciumcarbonat-Körner keine positive Auswirkung auf die Erhöhung der Bruchzähigkeit hat.

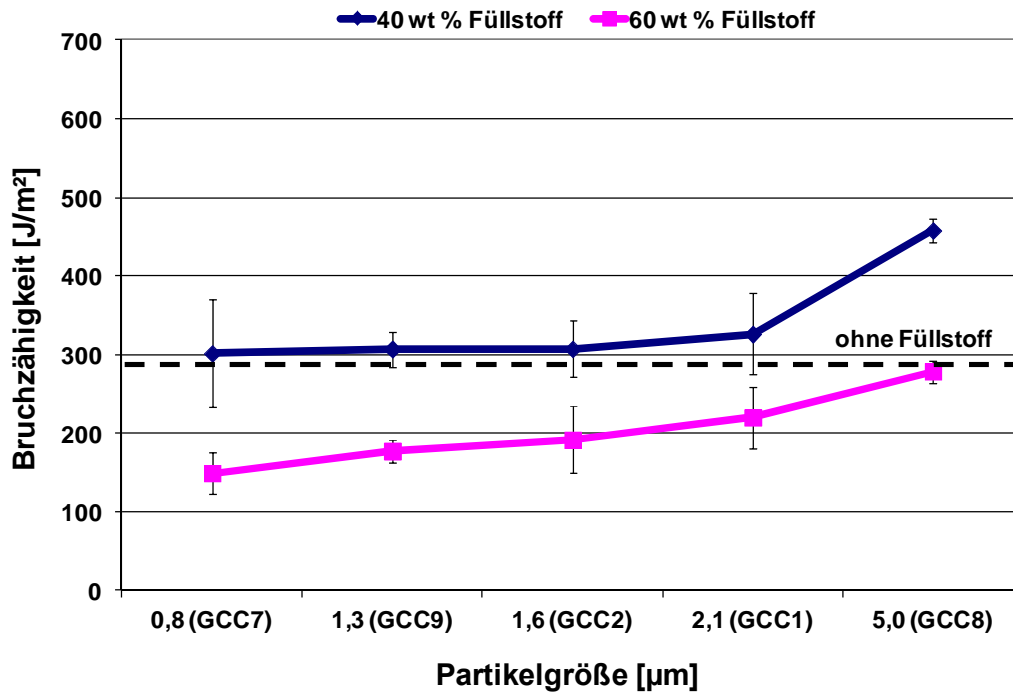


Abbildung 109: Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)

Abbildung 110 zeigt die T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 40 wt % synthetisch hergestelltem und beschichtetem Calciumcarbonat (PCC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung. Die T-Peel-Proben zeigen bei allen Füllstoffen dieser Gruppe einen Kohäsionsbruch. Wie in 4.1.14 beschrieben, war die Herstellung von T-Peel-Proben bei dem Epoxidharz-System mit 60 wt % PCC aufgrund der Entstehung der Materialanhäufungen nicht möglich. Der positive Einfluss des Systems mit 40 wt % PCC macht aber die Herstellung von T-Peel-Proben sowie die Ermittlung der mechanischen Kennwerte möglich.

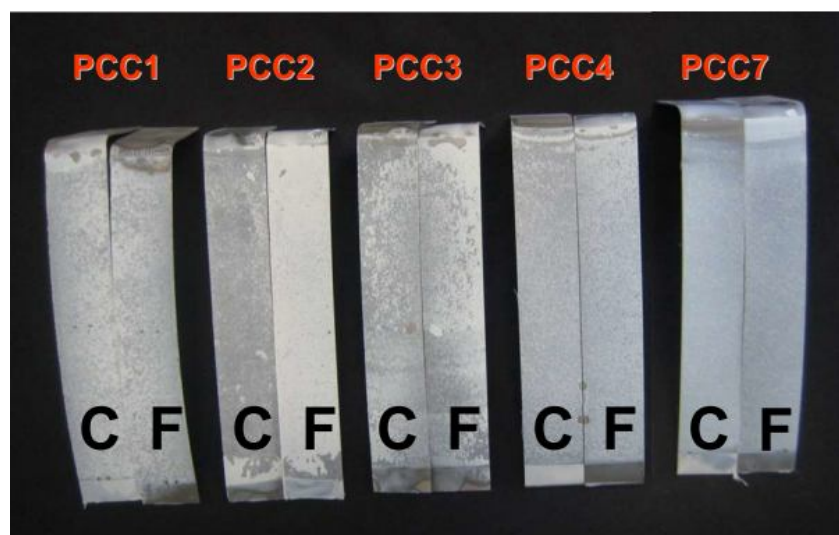


Abbildung 110: T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 40 wt % synthetisch hergestelltem und beschichtetem Calciumcarbonat (PCC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung

Die Verwendung von PCC-Füllstoffen mit einem Gewichtsanteil von 40 % innerhalb der Epoxidharz-Matrix ist mit einer Erhöhung des maximalen- und des mittleren Schälwiderstands im Vergleich zu dem ungefüllten System verbunden (siehe Abbildungen 111 und 112). Hierdurch ist eine Erhöhung des maximalen Schälwiderstands bis zu dreifach und eine Zunahme des mittleren Schälwiderstands bis zu zweifach möglich. Der maximale- und mittlere Schälwiderstand erhöhen sich innerhalb der PCC-Gruppe ab einer Korngröße von 0,7 μm mit der Erhöhung der Partikelgröße. Die besten Ergebnisse hinsichtlich des maximalen- und des mittleren Schälwiderstands können innerhalb der PCC-Gruppe und bei einem Epoxidharz-System mit 40 wt % PCC4 und einer Partikelgröße von 1,3 μm erzielt werden.

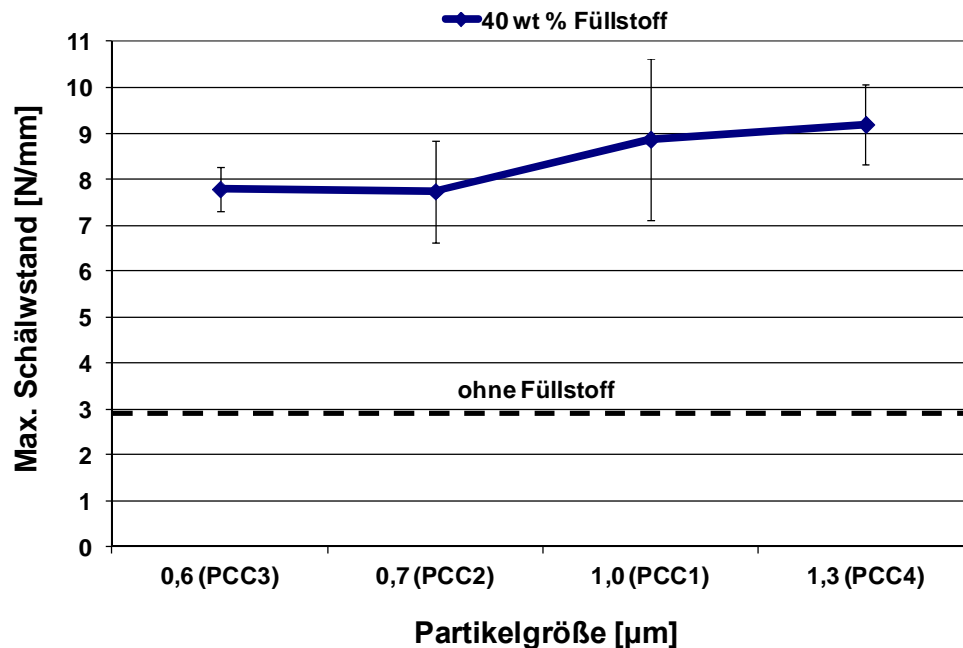


Abbildung 111: Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)

Durch den Vergleich zwischen den ermittelten maximalen- und mittleren Schälwiderstandswerten ist es ersichtlich, dass bei dem Epoxidharz-System mit 40 wt % Füllstoff die Verwendung von PCC-Füllstoffen im Vergleich zu der GC- und GCC-Gruppe vorteilhafter ist.

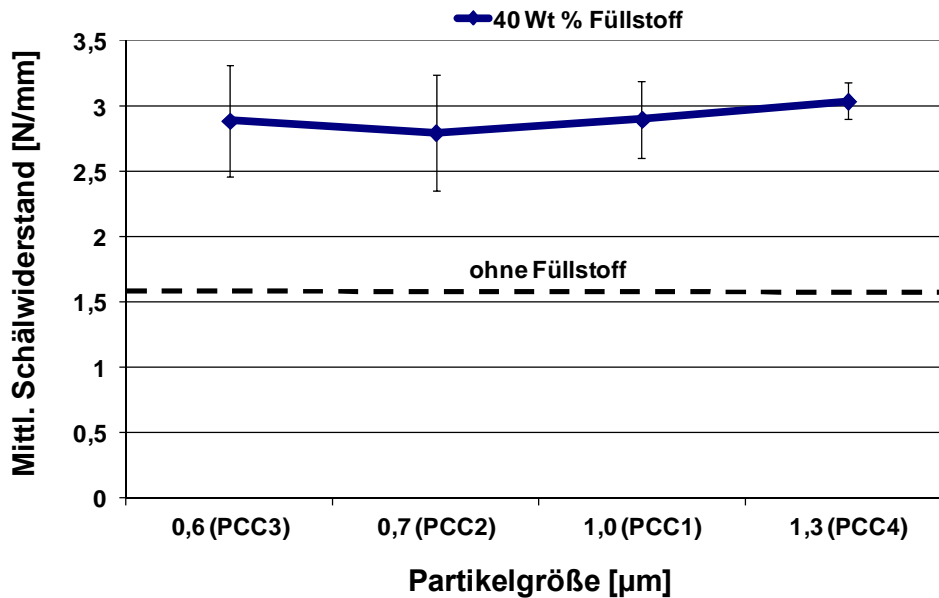


Abbildung 112: Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)

Die Änderung der Bruchzähigkeit wie sie in Abbildung 113 dargestellt ist, zeigt keine signifikante Sensitivität gegen die Änderung der Partikelgröße. Hierbei ist ein fast konstantes Bruchzähigkeit-Verhalten des Epoxidharz-Systems mit 40 wt % PCC über die Änderung der Partikelgröße zu sehen. Der Einsatz von PCC-Füllstoffen mit einem Gewichtsanteil von 40 % innerhalb der Epoxidharz-Matrix hat im Vergleich zu ungefülltem System eine deutlich höhere Bruchzähigkeit zu Folge.

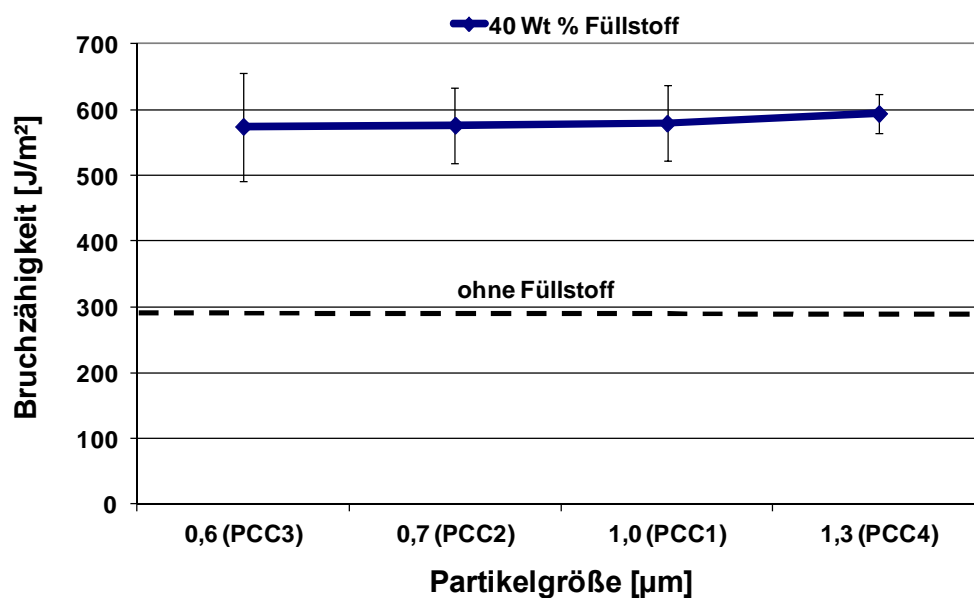


Abbildung 113: Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)

4.1.18 Einfluss der Partikelgröße und des Füllstoffgehalts auf den maximalen- und den mittleren Schälwiderstand sowie die Bruchzähigkeit der gefüllten Epoxidharz-Systeme mit 40 wt % Kieselerde als Füllstoff

Abbildung 114 zeigt die T-Peel-Proben aus dem Epoxidharz-System mit 40 wt % Füllstoff auf Kieselerde-Basis nach der Schälbeanspruchung. Hierbei ist bei allen Proben ein Kohäsionsbruch zu sehen. Wie in 4.1.15 beschrieben, bei dem Epoxidharz-System mit 60 wt % Silitin Z86 war die Herstellung von T-Peel-Proben aufgrund hoher Zähigkeit der Klebmischung nicht möglich. Bei dem Epoxidharz-System mit 40 wt % Silitin Z86 ist aber die Herstellung von T-Peel-Proben und die Ermittlung des maximalen- und mittleren Schälwiderstands sowie der Bruchzähigkeit ohne Problem möglich.

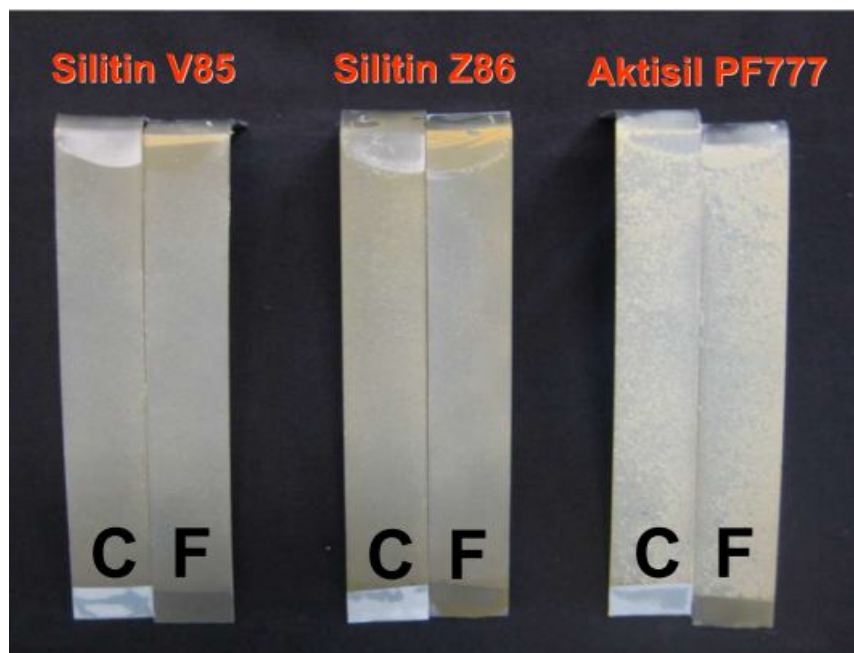


Abbildung 114: T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 40 wt % Füllstoff auf Kieselerde-Basis nach der Schälbeanspruchung

Abbildungen 115 und 116 zeigen, dass die Verwendung von Füllstoffen auf der Basis von Kieselerde bei dem Epoxidharz-System mit 40 wt % Füllstoff zu einem höheren maximalen- und mittleren Schälwiderstand im Vergleich zu dem ungefüllten System führen kann. Ein völlig anderes Verhalten hinsichtlich der Änderung des maximalen- und mittleren Schälwiderstands mit der Änderung der Partikelgröße wird innerhalb der Systeme mit 40 wt % Aktisil PF 777 und Silitin V85 beobachtet. Dieses Verhalten ist für den maximalen Schälwiderstand und bei dem System mit 40 wt % Kieselerde absteigend aber bei dem Epoxidharz-System mit 60 wt % aufsteigend. Ein ähnliches Phänomen wird auch für den mittleren Schälwiderstand beobachtet. Bei dem Epoxidharz-System mit 40 wt % Füllstoff

kann das beste Ergebnis für den maximalen Schälwiderstand mit Hilfe von Aktisil PF777 erzielt werden. Bei dem System mit 60 wt % Füllstoff ist aber der Einsatz von Silitin V85 mit einem höheren maximalen Schälwiderstand verbunden. Für den mittleren Schälwiderstand innerhalb des Systems mit 40 wt % Füllstoff liefert die Verwendung von Silitin V85 geringfügig bessere Werte. Bei dem System mit 60 wt % weist Aktisil PF777 einen deutlich höheren mittleren Schälwiderstand auf.

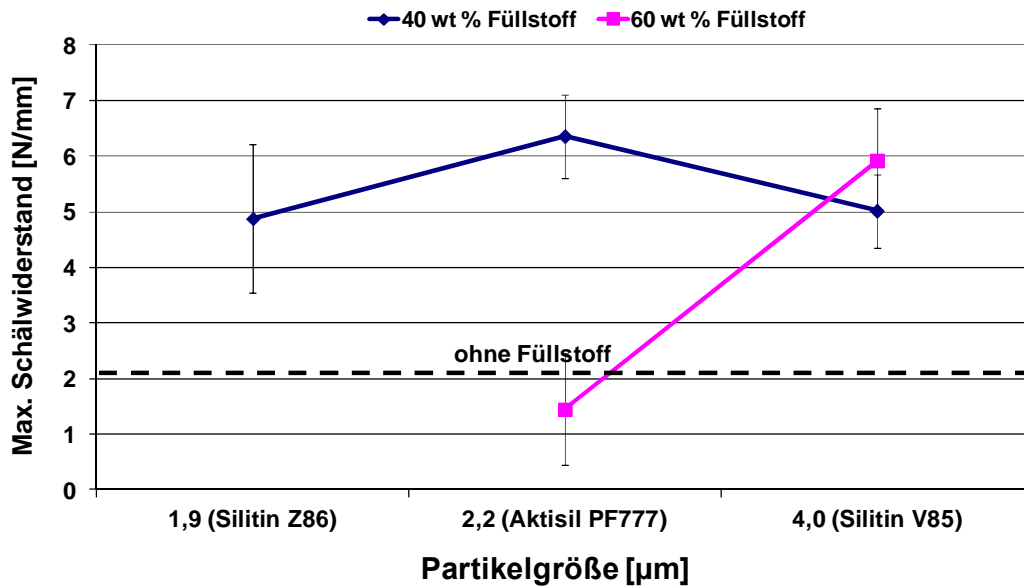


Abbildung 115: Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % Kieselerde

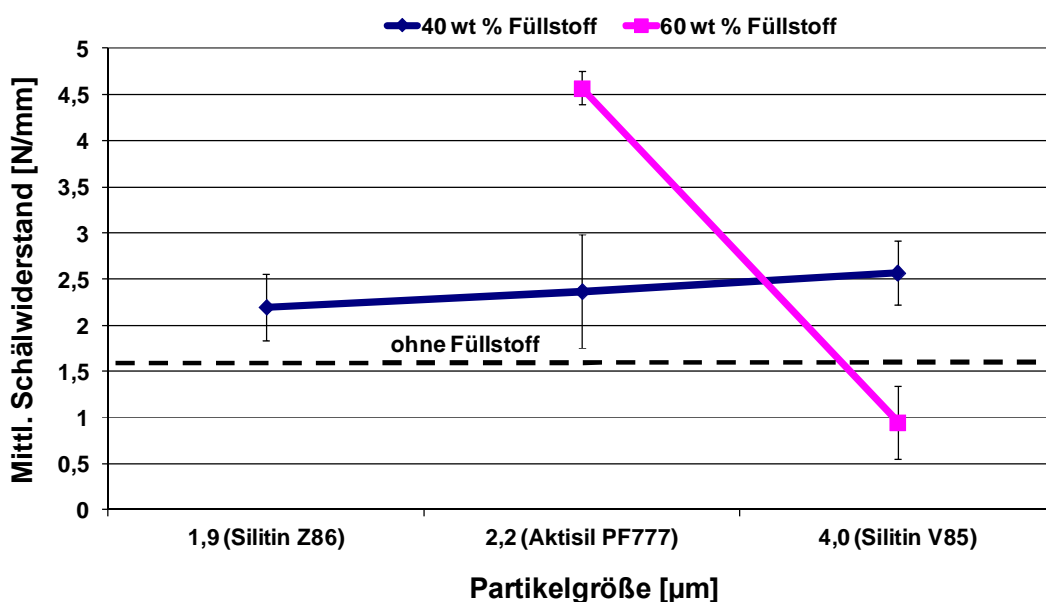


Abbildung 116: Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % Kieselerde

Abbildung 117 zeigt den Einfluss der Partikelgröße und des Füllstoffgehalts auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems. Die ermittelten Ergebnisse stellen den positiven Einfluss des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % Füllstoff auf die Bruchzähigkeit dar. Bei diesem System unabhängig von der Partikelgröße kann in allen Fällen eine höhere Bruchzähigkeit im Vergleich zu dem ungefüllten Epoxidharz-System ermittelt werden. Mit dem Epoxidharz-System mit 60 wt % Füllstoff ist man nur mit Aktisil PF777 in der Lage fast ähnliche Bruchzähigkeit wie bei dem ungefüllten System zu erreichen. Hierbei ist zu erkennen, dass der Einsatz von Klebsystem mit 40 wt% Füllstoff auf der Kieselerde-Basis sich positiv bewährt hat. Trotz des Unterschieds der Partikelgröße zwischen dem Aktisil PF777 und Silitin V85 ist ein konstantes Verhalten bei der Bruchzähigkeit festzustellen. Dieses Verhalten ist bei dem System mit 60 wt % Füllstoff geringfügig absteigend.

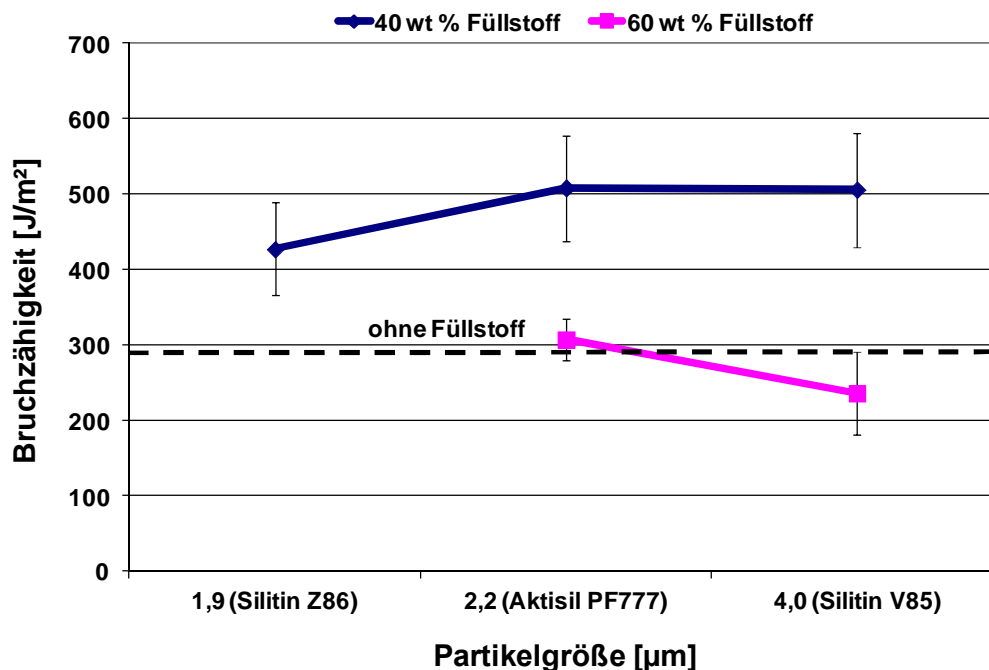


Abbildung 117: Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % Kieselerde

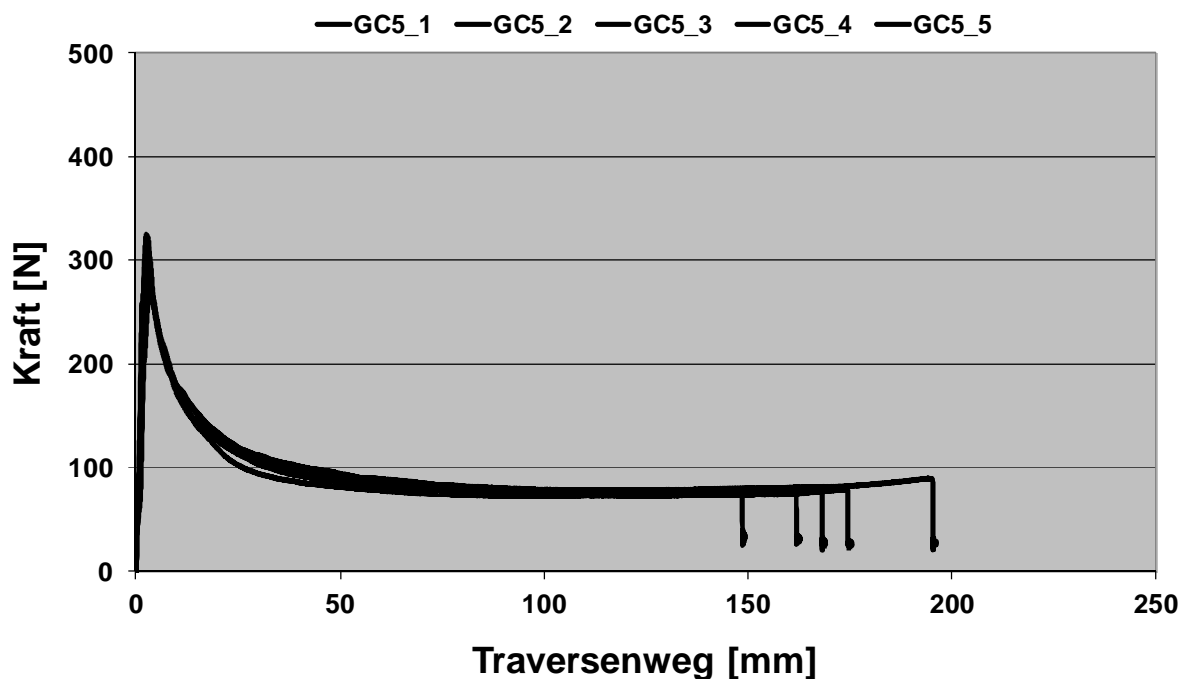
4.2 Mechanische Untersuchung des Polyurethan-Systems

Zur mechanischen Charakterisierung des gefüllten Polyurethan-Systems werden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Test-Verfahren bestehend aus T-Peel- und Schlag-Schäl-Versuch eingesetzt. Hierbei ist es möglich durch die Ermittlung unterschiedlicher mechanischen Kennwerte wie der mittlere- und maximale Schälwiderstand innerhalb der T-

Peel-Versuche sowie die Schlagenergie durch die Schlag-Schäl-Versuche neue Erkenntnisse über den Einfluss der Füllstoffpartikelgröße auf die oben genannten mechanischen Kennwerte zu gewinnen.

4.2.1 Einfluss der Füllstoffart auf den Kraftverlauf und den Schälweg bei dem gefüllten Polyurethan-System mit 60 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff

In der Abbildung 118 sind die Kraftverläufe sowie die Schälwege für drei Polyurethan-Systeme auf Basis von Calciumcarbonat als Füllstoff veranschaulicht. Diese drei Füllstoffe weisen keinen signifikanten Korngrößenunterschied ($GC5=2,2\ \mu\text{m}$, $GCC1=2,1\ \mu\text{m}$ und $PCC5=1,8\ \mu\text{m}$) auf und lassen den Einfluss der Füllstoffart auf den Kraftverlauf sowie den Schälweg untersuchen. Die ermittelten Ergebnisse verdeutlichen, dass bei fast gleichbleibender Korngröße innerhalb der CaCO_3 -Gruppe die besten Ergebnisse hinsichtlich der maximalen Schälkraft sowie des längsten Schälwegs sich durch die Verwendung von PCC5 ergeben. Der Vergleich zwischen GC5 und GCC1 zeigt eine positivere Auswirkung von GCC1 innerhalb der Polyurethan-Matrix auf die maximale Schälkraft sowie auf den Schälweg. Hierbei ist es wichtig zu erwähnen, dass die erzielten Ergebnisse aus den durchgeführten T-Peel-Untersuchungen innerhalb des Polyurethan-Systems im Allgemeinen eine bessere Auswirkung der PCC-Füllstoffe auf die Maximalkraft und den Schälweg zeigen.



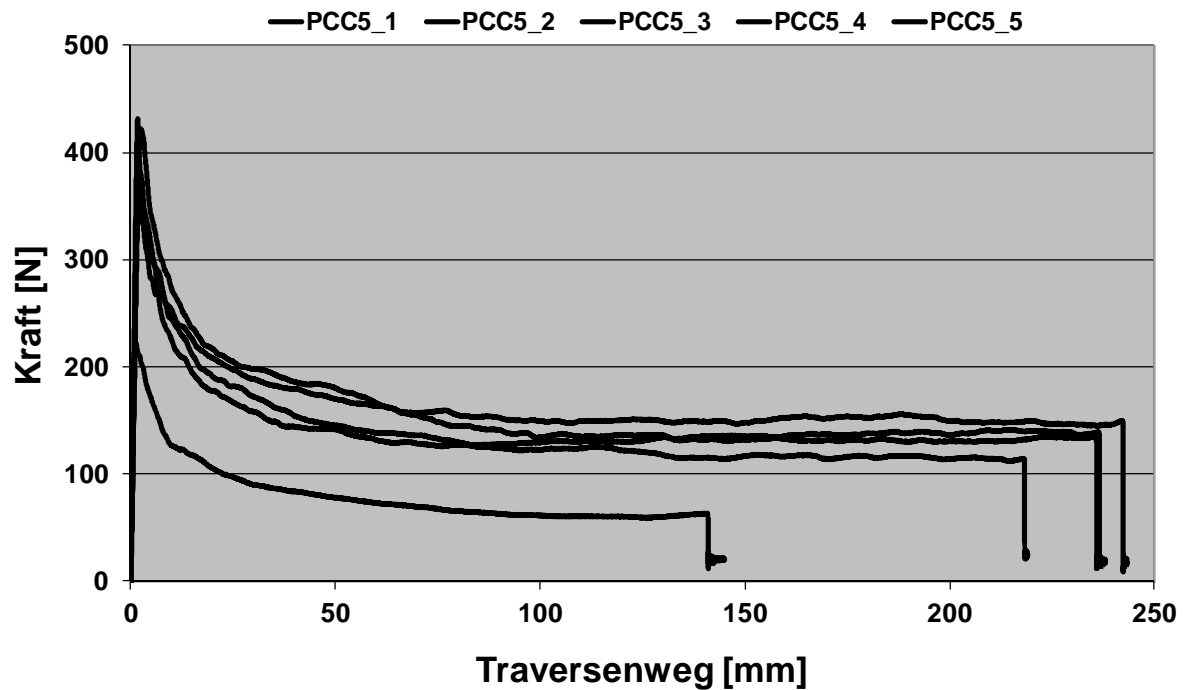
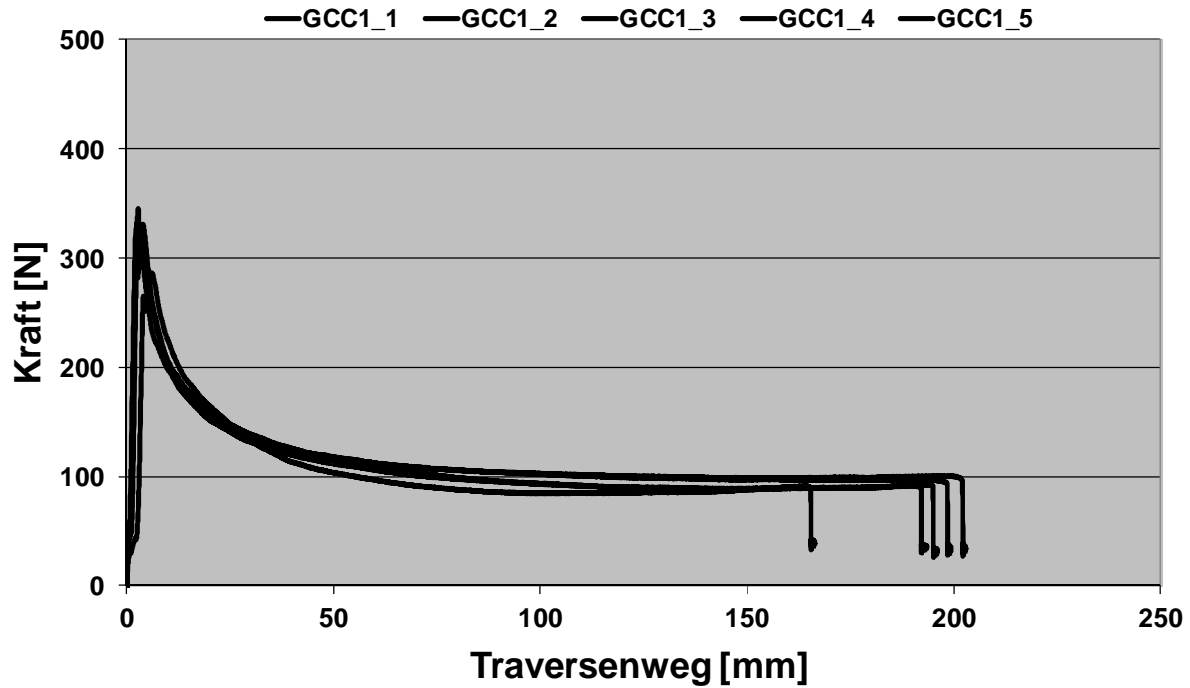


Abbildung 118: Einfluss der Füllstoffart auf den Kraftverlauf und den Schälweg beim gefüllten Polyurethan-System mit 60 wt % GC5, GCC1 und PCC5

Abbildung 118 zeigt, dass durch die Verwendung von PCC5 innerhalb der Polyurethan-Matrix eine Erhöhung der Maximalkraft von bis zu 30 % im Vergleich zu GCC1 und GC5

realisierbar ist. Diese Auswirkung zeigt sich in intensiverer Form bei einem höheren Schälweg von fast 20 % im Vergleich zu GCC1 und von fast 40 % im Vergleich zu GC5.

4.2.2 Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren- und den maximalen Schälwiderstand vom gefüllten Polyurethan-System mit Calciumcarbonat als Füllstoff

Abbildung 119 stellt den Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % Füllstoff innerhalb der GC-Gruppe dar. Hierbei ist es deutlich zu erkennen, dass die Änderung der Partikelgröße innerhalb der GC-Gruppe keinen erheblichen Einfluss auf den maximalen Schälwiderstand vom gefüllten Polyurethan-System hat. Die Verwendung von GC-Füllstoffen innerhalb der Polyurethan-Matrix weist in allen Fällen einen höheren maximalen Schälwiderstand als das ungefüllte Polyurethan-System auf. Wie in Abbildung 121 zu sehen ist, zeigen alle T-Peel-Proben mit 60 wt % Füllstoff innerhalb der Polyurethan-Matrix einen Kohäsionsbruch. Hinsichtlich der Bruchart ist hierbei keinen Unterschied gegenüber dem gefüllten Epoxidharz-System mit 60 wt % GC zu erkennen.

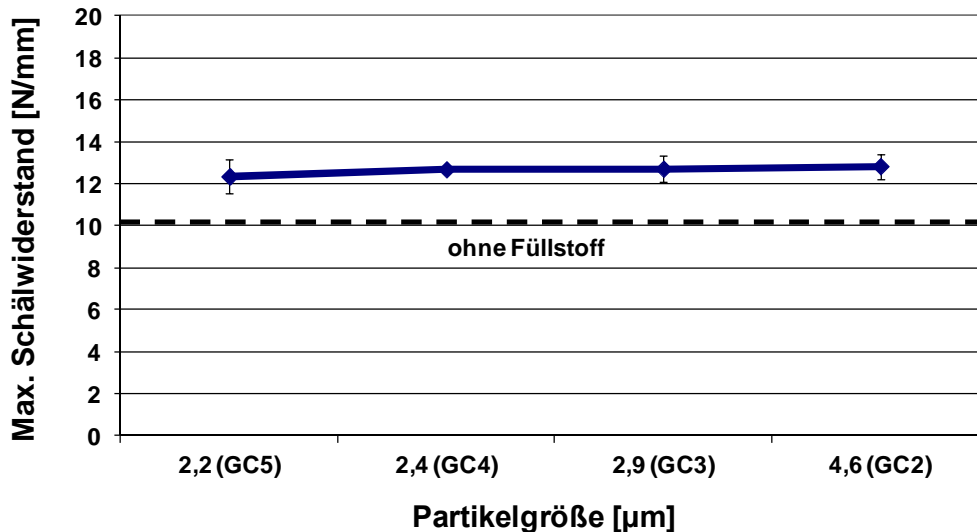


Abbildung 119: Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % Füllstoff innerhalb der GC-Gruppe

Abbildung 120 veranschaulicht den Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % GC als Füllstoff. Hierbei ist es deutlich zu erkennen, dass die Änderung der Füllstoff-Partikelgröße keinen Einfluss auf die Änderung des mittleren Schälwiderstands aufweist. Die Verwendung von Füllstoffen auf

GC-Basis innerhalb der Polyurethanmatrix hat eine geringe Verbesserung des mittleren Schälwiderstands im Vergleich zu dem ungefüllten System zu Folge.

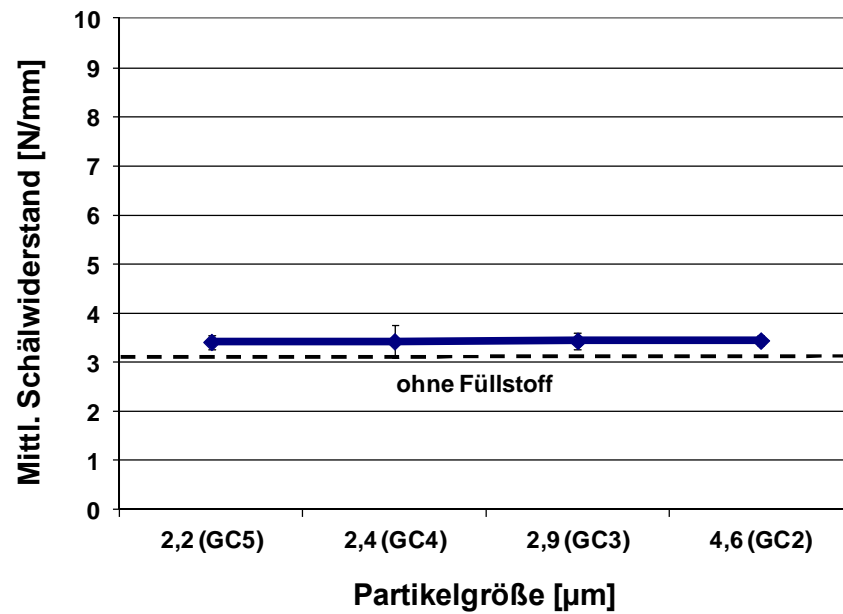


Abbildung 120: Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % Füllstoff innerhalb der GC-Gruppe

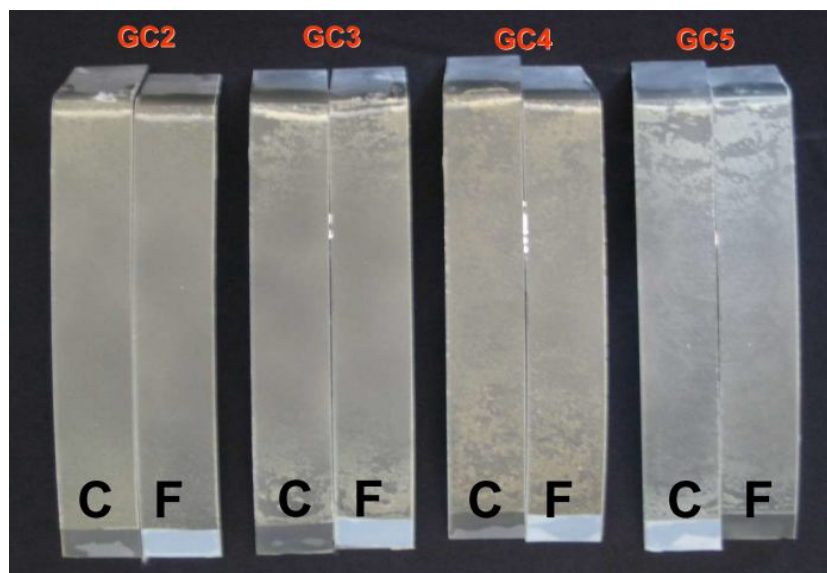


Abbildung 121: T-Peel-Proben aus Polyurethan-System mit 60 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung

Die ermittelten Ergebnisse innerhalb der GCC-Gruppe (Abbildung 122) weisen darauf hin, dass der höchste Schälwiderstand mit GCC7 bei einer Korngröße von 0,8 µm erzielt werden

kann. Die Änderung des maximalen Schälwiderstands zeigt in einem Korngrößenbereich von 1,6 bis 5,0 μm keine signifikante Sensibilität gegenüber der Änderung der Partikelgröße. Diese Sensibilität ist innerhalb der GCC-Gruppe bei feineren Füllstoffen ($< 1,3 \mu\text{m}$) intensiver zu sehen. Abgesehen von GCC9 führt der Einsatz von anderen GCC-Füllstoffen innerhalb der Polyurethanmatrix zu einem höheren maximalen Schälwiderstand als das ungefüllte Polyurethan-System. Abbildung 124 zeigt die T-Peel-Proben hergestellt aus gefülltem Polyurethan-System mit 60 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat nach der Schälbeanspruchung. Als Bruchart wird bei allen Proben einen Kohäsionsbruch beobachtet. Hierbei liegt ein deutlicher Unterschied hinsichtlich der Bruchart im Vergleich zu dem gefüllten Epoxidharz-System (Adhäsionsbruch) vor.

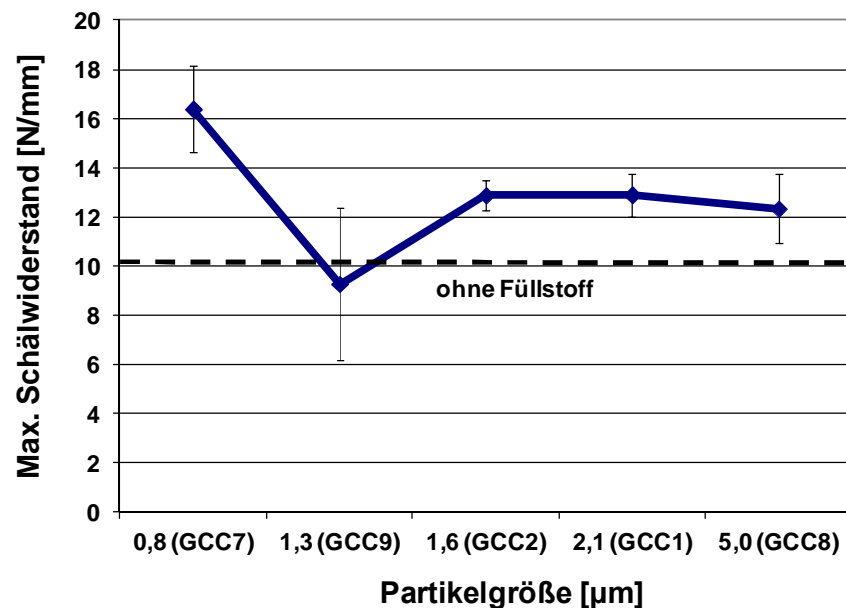


Abbildung 122: Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % Füllstoff innerhalb der GCC-Gruppe

Abbildung 123 stellt den Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % GCC dar. Wie beim maximalen Schälwiderstand werden hier auch die höchsten Werte für den mittleren Schälwiderstand durch den Füllstoff GCC7 mit einer Korngröße von 0,8 μm erzielt. Die positive Beeinflussung des mittleren Schälwiderstands durch die Verwendung von GCC-Füllstoffen innerhalb der Polyurethan-Matrix ist in Abbildung 123 ersichtlich. Nur das gefüllte Polyurethan-System mit GCC8 zeigt hierbei einen vergleichbaren mittleren Schälwiderstandwert wie bei dem ungefüllten Polyurethan-System. Die anderen gefüllten Polyurethan-Systeme auf GCC-Basis wiesen im Vergleich zu ungefülltem Polyurethan-System einen höheren mittleren Schälwiderstand auf.

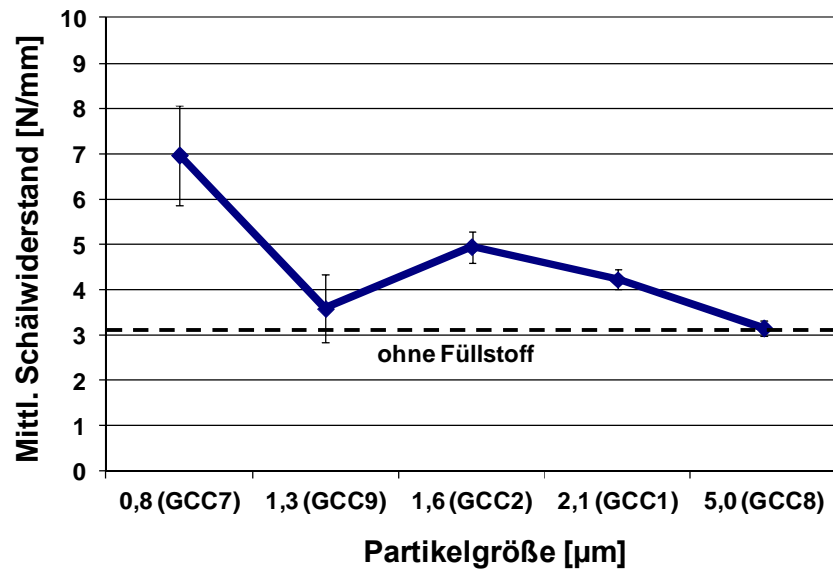


Abbildung 123: Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % Füllstoff innerhalb der GCC-Gruppe

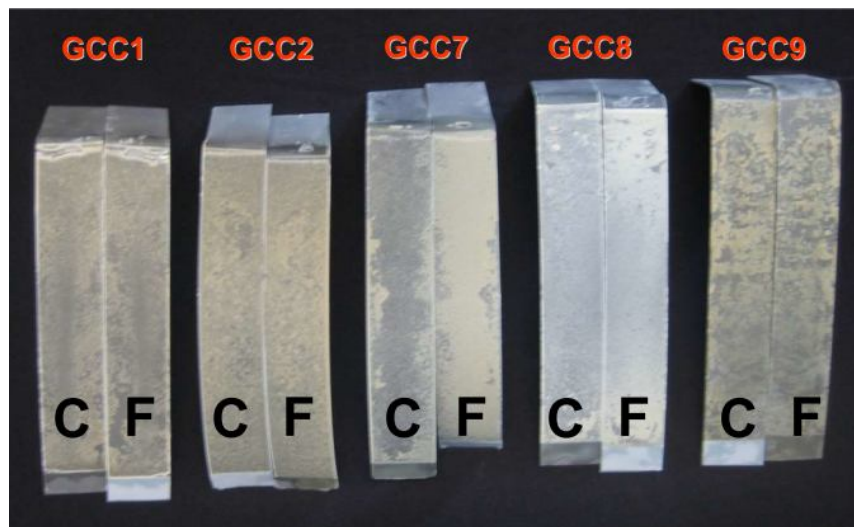


Abbildung 124: T-Peel-Proben aus Polyurethan-System mit 60 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung

Wie in Abbildung 125 ersichtlich ist, wird innerhalb der PCC-Gruppe keine erhebliche Änderung des maximalen Schälwiderstands mit der Änderung der Partikelgröße beobachtet. Die Verwendung von PCC-Füllstoffen innerhalb der Polyurethan-Matrix weist im Vergleich zu ungefülltem Polyurethan-System einen höheren maximalen Schälwiderstand auf. Ein Vergleich zwischen den Abbildungen 119, 122 und 125 zeigt, dass die Verwendung von PCC-Füllstoffen innerhalb der Polyurethan-Matrix zu einem durchschnittlich höheren maximalen Schälwiderstand als die Systeme mit GC und GCC führt. Abbildung 127 zeigt, dass die T-Peel-Proben aus gefülltem Polyurethan-System mit 60 wt % synthetisch

hergestelltem und beschichtetem Calciumcarbonat nach der Schälbeanspruchung einen Kohäsionsbruch aufweisen. Dies bestätigt eine vorteilhafte Anwendung von PCC-Füllstoffen innerhalb der Polyurethan-Matrix, da die Herstellung der T-Peel-Proben mit Hilfe von gefülltem Epoxidharz-System mit PCC aufgrund der Entstehung von Materialanhäufungen nicht möglich war.

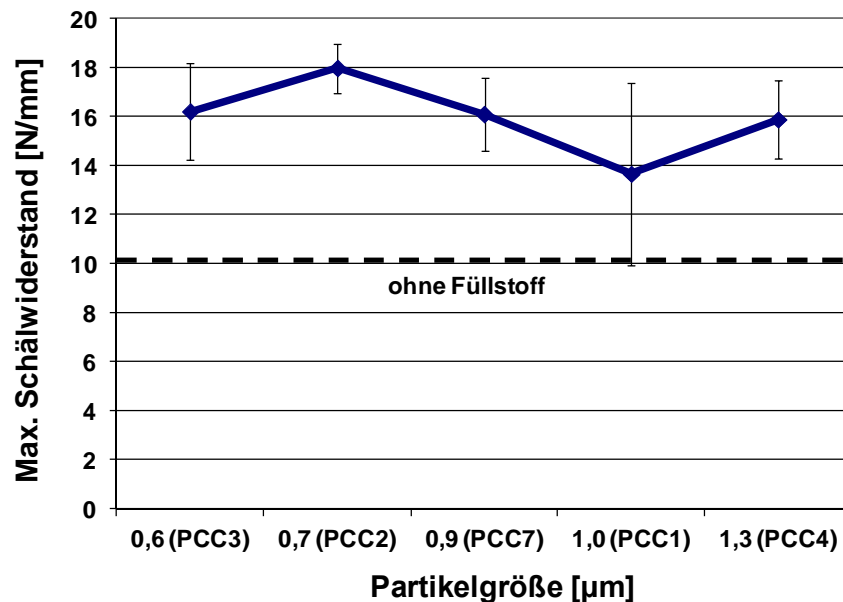


Abbildung 125: Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % Füllstoff innerhalb der PCC-Gruppe

Abbildung 126 zeigt den Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % PCC. Hierbei wird keine signifikante Sensibilität gegen die Änderungen der Partikelgröße beobachtet. Die gefüllten Polyurethan-Systeme mit PCC-Füllstoffen zeigen im Vergleich zu ungefülltem Polyurethan-System einen deutlich höheren (mehr als doppelt so hoher) mittleren Schälwiderstand.

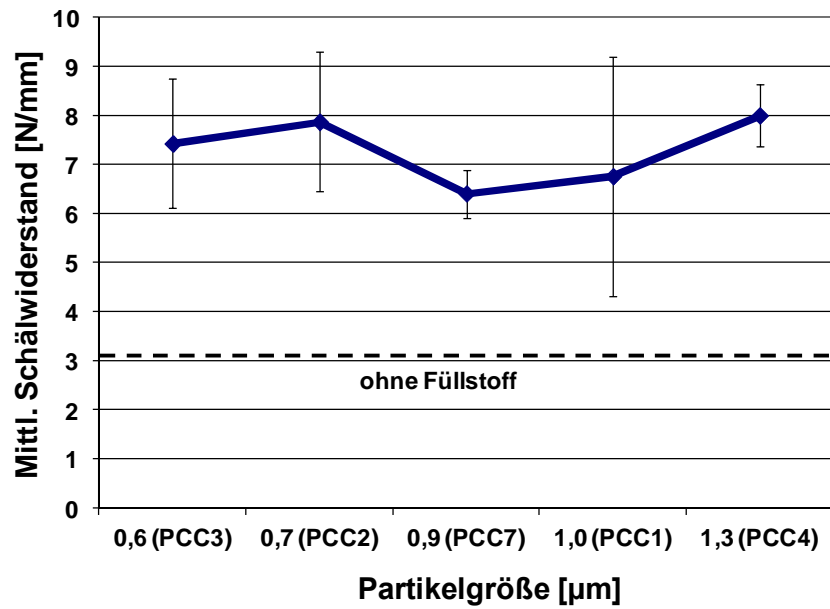


Abbildung 126: Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % Füllstoff innerhalb der PCC-Gruppe

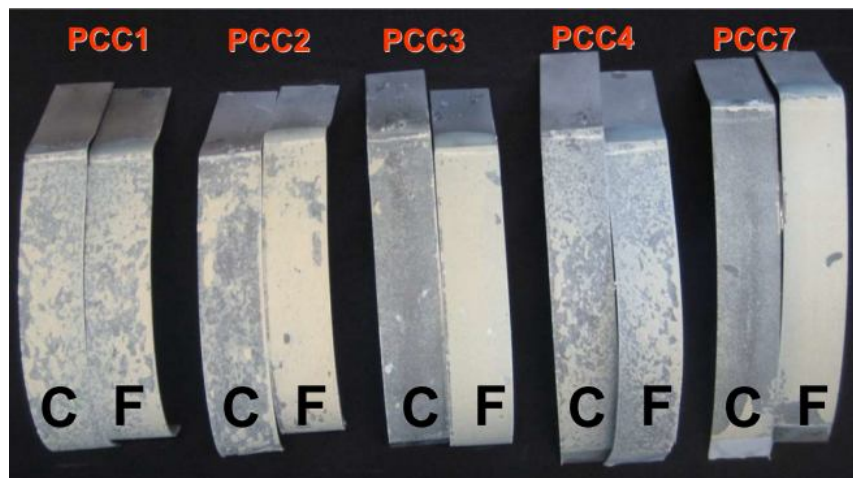


Abbildung 127: T-Peel-Proben aus Polyurethan-System mit 60 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung

4.2.3 Einfluss der Polymer-Matrix auf den mittleren- und den maximalen Schälwiderstand der gefüllten Klebstoff-Systeme mit Calciumcarbonat

Abbildungen 128 und 129 stellten den Einfluss der Polymer-Matrix auf den maximalen- und den mittleren Schälwiderstand der gefüllten Klebstoff-Systeme mit GC, GCC und PCC dar. Die ermittelten Ergebnisse weisen auf einen höheren maximalen- und mittleren Schälwiderstand der gefüllten Polyurethan-Systeme im Vergleich zu den gefüllten Epoxid-Systemen. Ein signifikanter Verhaltensunterschied hinsichtlich der Änderung des maximalen-

sowie mittleren Schälwiderstands mit der Änderung der Partikelgröße wird innerhalb der GC-Gruppe nicht identifiziert. Eine intensivere Auswirkung der Partikelgröße wird vor allem innerhalb der GCC- und PCC-Gruppe festgestellt.

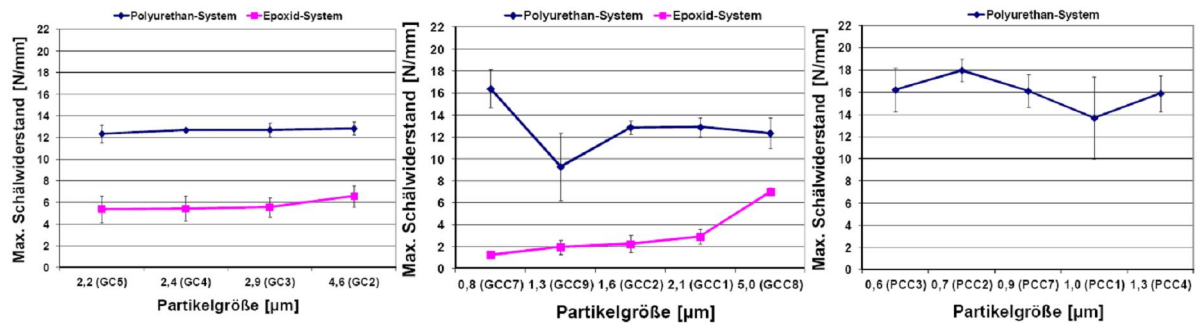


Abbildung 128: Einfluss der Polymer-Matrix auf den maximalen Schälwiderstand der gefüllten Klebstoff-Systeme mit CaCO₃

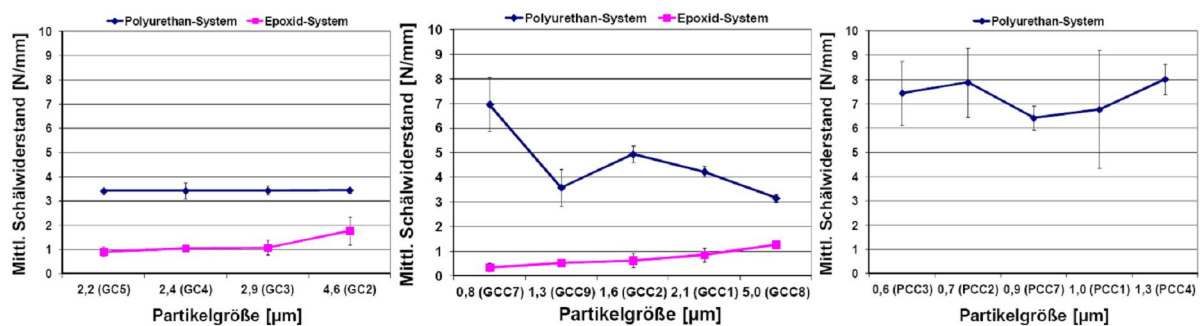


Abbildung 129: Einfluss der Polymer-Matrix auf den mittleren Schälwiderstand der gefüllten Klebstoff-Systeme mit CaCO₃

4.2.4 Schlag-Schäl-Untersuchung des Polyurethan-Systems mit 60 wt % Füllstoff

Im weiteren Verlauf der mechanischen Untersuchung des Polyurethan-Systems wird der Einfluss der Partikelgröße auf die Schlagenergie ermittelt. Abbildungen 130 bis 132 veranschaulichen die Auswirkung der Partikelgrößenänderung auf die Schlagenergie der gefüllten Polyurethan-Systemen mit 60 wt% Füllstoff innerhalb der GC-, GCC- und PCC-Gruppe. Hierbei ist es ersichtlich, dass die Schlagenergie bei den gefüllten Polyurethan-Systemen mit 60 wt % GC als Füllstoff im Vergleich zu den anderen Polyurethan-Systemen auf GCC- und PCC-Basis eine höhere Sensibilität gegen die Partikelgrößenänderung aufweisen.

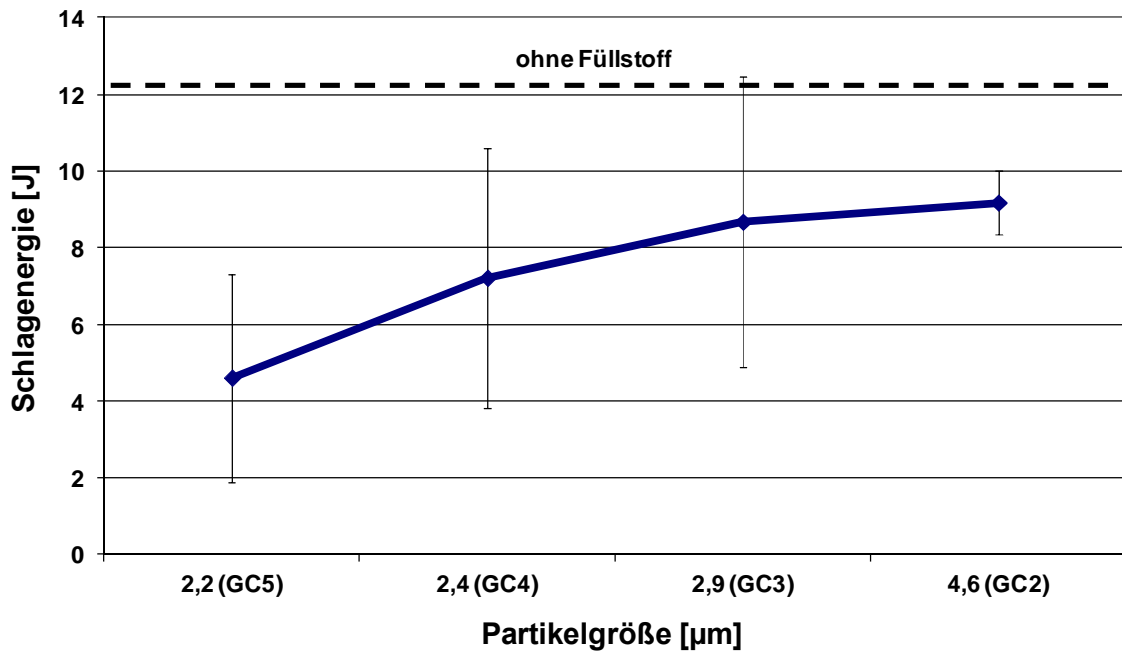


Abbildung 130: Einfluss der Partikelgröße auf die Schlagenergie des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt% GC als Füllstoff

Diese Änderungen sind bei den gefüllten Polyurethan-Systemen mit PCC am geringsten. Abbildung 130 zeigt, dass durch die Anwendung von GC2 mit einer Korngröße von 4,6 µm innerhalb der Polyurethan-Matrix die höchste Energieaufnahme innerhalb der Klebschicht erfolgen kann. Durch den Vergleich zwischen den Abbildungen 130 bis 132 stellt sich heraus, dass die durchschnittliche Schlagenergie von gefüllten Polyurethan-Systemen mit den GC-Füllstoffen höher ist als die GCC- und PCC-Gruppe.

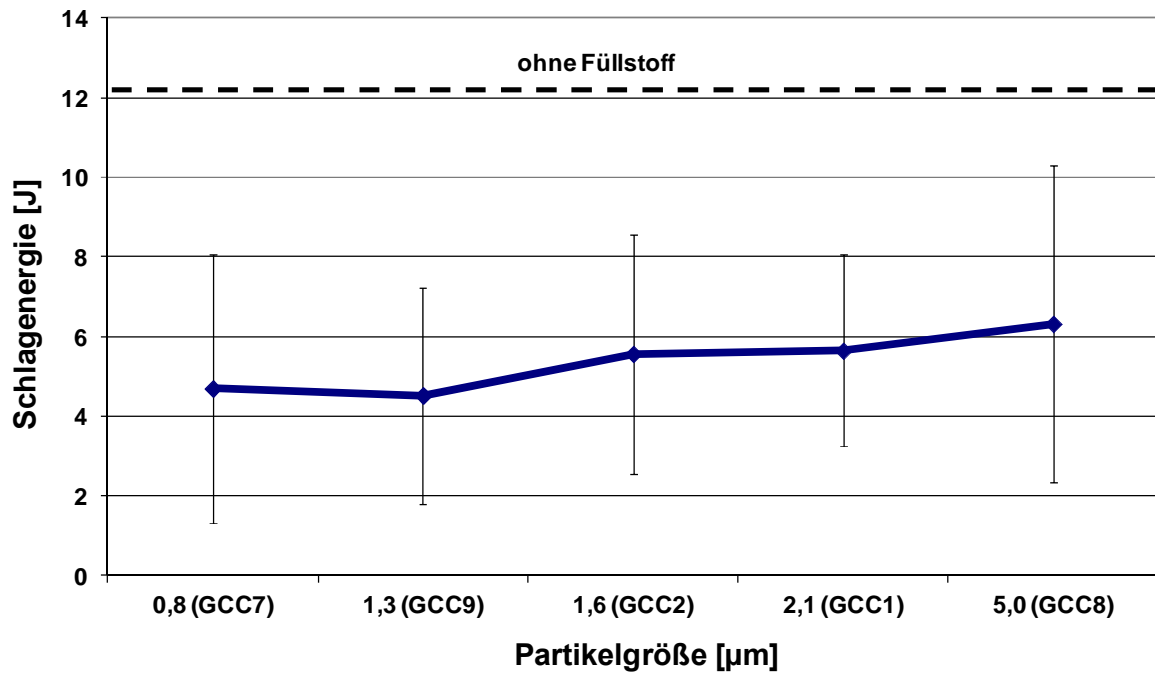


Abbildung 131: Einfluss der Partikelgröße auf die Schlagenergie des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt% GCC als Füllstoff

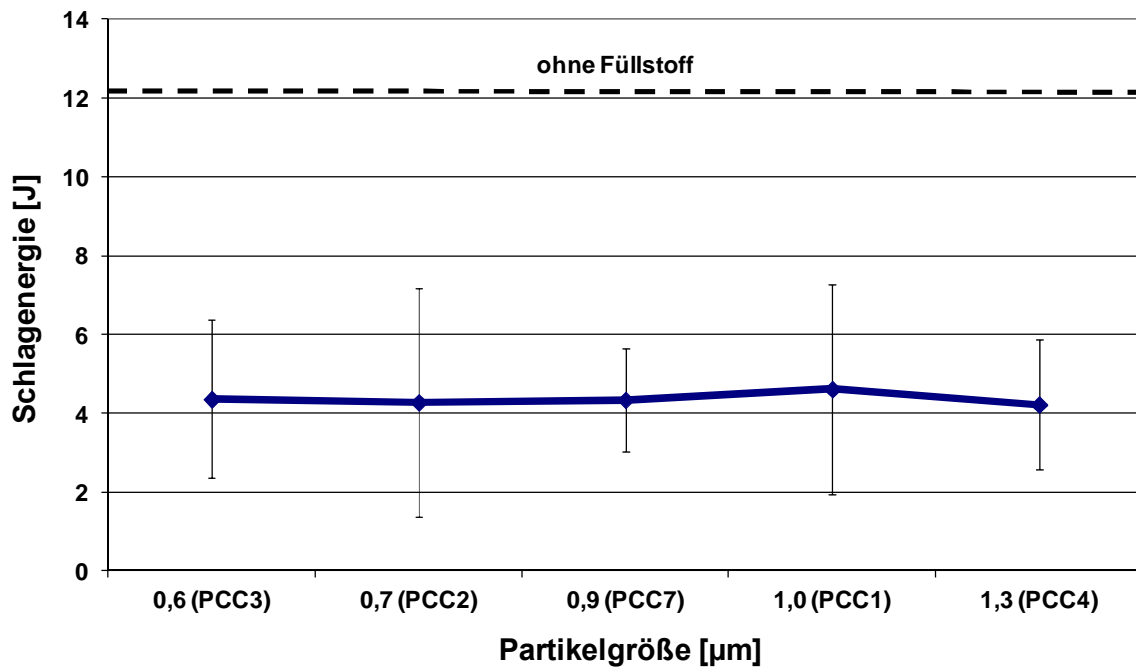


Abbildung 132: Einfluss der Partikelgröße auf die Schlagenergie des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt% PCC als Füllstoff

4.3 Bruchflächenanalyse des Epoxidharz- und Polyurethan-Systems

Um den Einfluss von inneren Oberflächen auf die mechanischen Eigenschaften von Polymer-Metall-Verbunden bewerten zu können, ist das Verhalten von Füllstoff-Körnern innerhalb der Polymermatrix ein interessanter Aspekt. Von Interesse sind hierbei insbesondere die Verteilung der Körner und deren Wechselwirkung mit der Polymermatrix sowie deren Dispergierungsgrad. Hierzu liefern uns Raster-Elektron-Mikroskopische Bilder (REM-Bilder) der verwendeten Füllstoffe in allen drei Gruppen nähere Informationen wie z. B. die Form und Größenverteilung. Im Anschluss werden die REM-Bilder dazu verwendet, um das Verhalten von Calciumcarbonat-Füllstoffen innerhalb der Epoxidharz- und Polyurethan-Matrix näher beobachten zu können.

4.3.1 Raster-Elektron-Mikroskopische Analyse der verwendeten CaCO_3 -Füllstoffe

Abbildung 133 stellt die REM-Bilder der natürlichen und gemahlene Calciumcarbonat-Füllstoffe innerhalb der GC-Gruppe dar. Diese Füllstoffe gegliedert in vier Gruppen (GC2 bis GC5) weisen eine Korngröße von 2,2 μm bis 4,6 μm auf. Wie im Folgenden ersichtlich ist, kennzeichnen sich die zwei Füllstoffe GC5 und GC4 durch ein feinkristallines dichtes Gefüge, eine homogene und wenig splittrige Teilchenform.

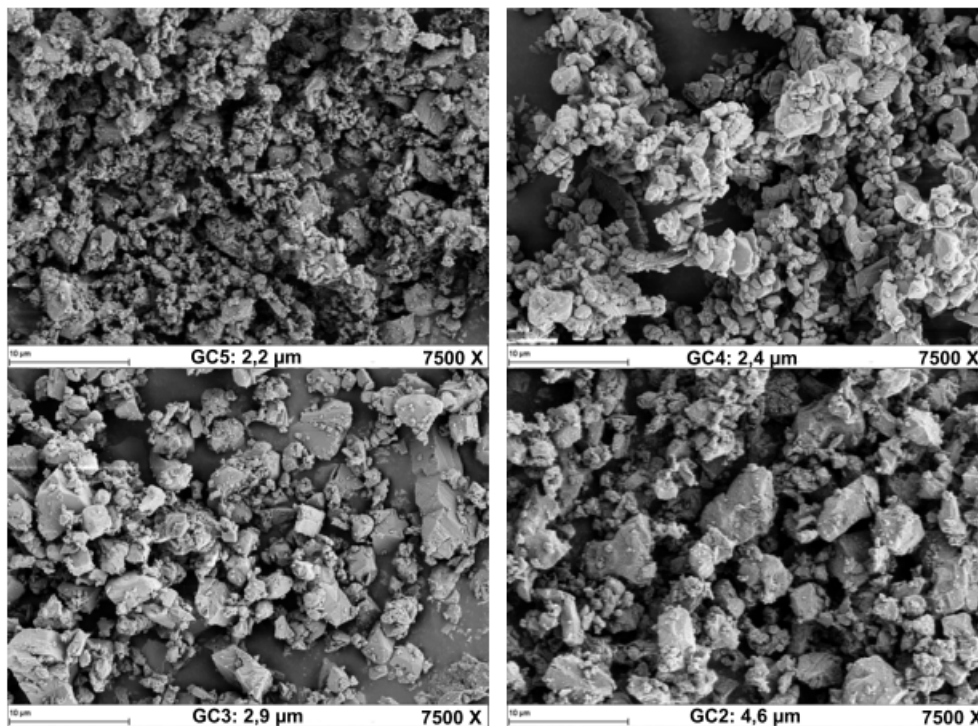


Abbildung 133: REM-Mikrobilder von den natürlichen und gemahlene Calciumcarbonat-Füllstoffen innerhalb der GC-Gruppe

Abbildung 134 zeigt die REM-Bilder der natürlichen, gemahlene und mit Stearinsäure beschichteten Calciumcarbonat-Füllstoffe innerhalb der GCC-Gruppe. GCC7 mit einer Korngröße von $0,8\ \mu\text{m}$ ist ein ultrafeines Calciumcarbonat mit einem minimalen Gehalt von Grobkörnern und einer engen Partikelgrößenverteilung. Dieser Füllstoff charakterisiert sich durch eine hohe spezifische Oberfläche. Die Partikelgrößenverteilung bei GCC1 und GCC8 ist nicht so eng wie bei den anderen drei Füllstoffen innerhalb dieser Gruppe. Der größte Korngrößenunterschied wird bei GCC8 beobachtet.

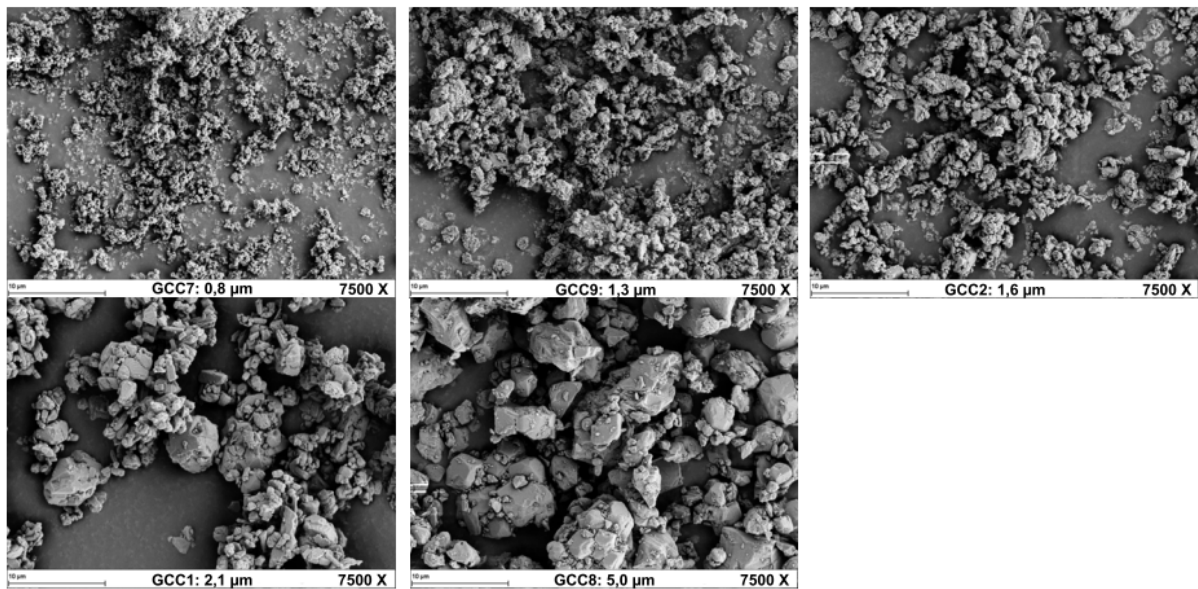


Abbildung 134: REM-Mikrobilder von den gemahlene und beschichteten Calciumcarbonat-Füllstoffen innerhalb der GCC-Gruppe

In der Abbildung 135 werden die REM-Bilder der synthetisch hergestellten und beschichteten Calciumcarbonat-Füllstoffe innerhalb der PCC-Gruppe dargestellt. Wie im Folgenden deutlich zu erkennen ist, führt die hohe Feinheit der Körner bei allen Füllstoffen innerhalb der PCC-Gruppe zu der Entstehung von Agglomeraten.

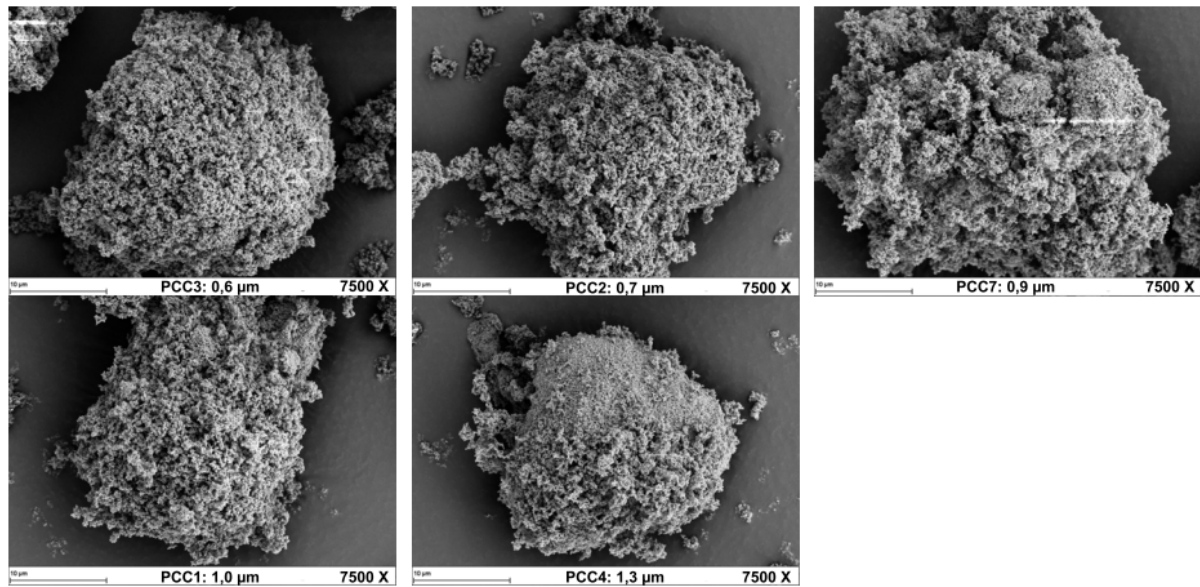


Abbildung 135: REM-Mikrobilder von den synthetisch hergestellten Calciumcarbonat-Füllstoffen innerhalb der PCC-Gruppe

4.3.2 Raster-Elektron-Mikroskopische Analyse von Bruchflächen innerhalb des Epoxid-Harz-Systems mit 60 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff

Im weiteren Verlauf wurden die Bruchfläche der geschälten Proben innerhalb der gefüllten Epoxidharz-Systeme mit 60 wt % GC, GCC und PCC mikroskopisch untersucht. Wie in Abbildung 136 ersichtlich ist, hat die Verwendung von GC-Füllstoffen innerhalb der Epoxidharz-Matrix die Entstehung von Hohlräumen zu Folge. Zusätzlich ist es zu erkennen, dass das gefüllte Epoxidharz-System mit GC5 im Vergleich zu den anderen Epoxidharz-Systemen auf GC-Basis ein feineres Gefüge aufweist. Die entstandenen Hohlräume sind von der Anzahl und der Tiefe bei verschiedenen gefüllten Epoxidharz-Systemen innerhalb der GC-Gruppe unterschiedlich. Die Anzahl sowie die Tiefe von solchen Hohlräumen sind beim gefüllten Epoxidharz-System mit GC2 im Vergleich zu anderen Systemen innerhalb der GC-Gruppe am geringsten.

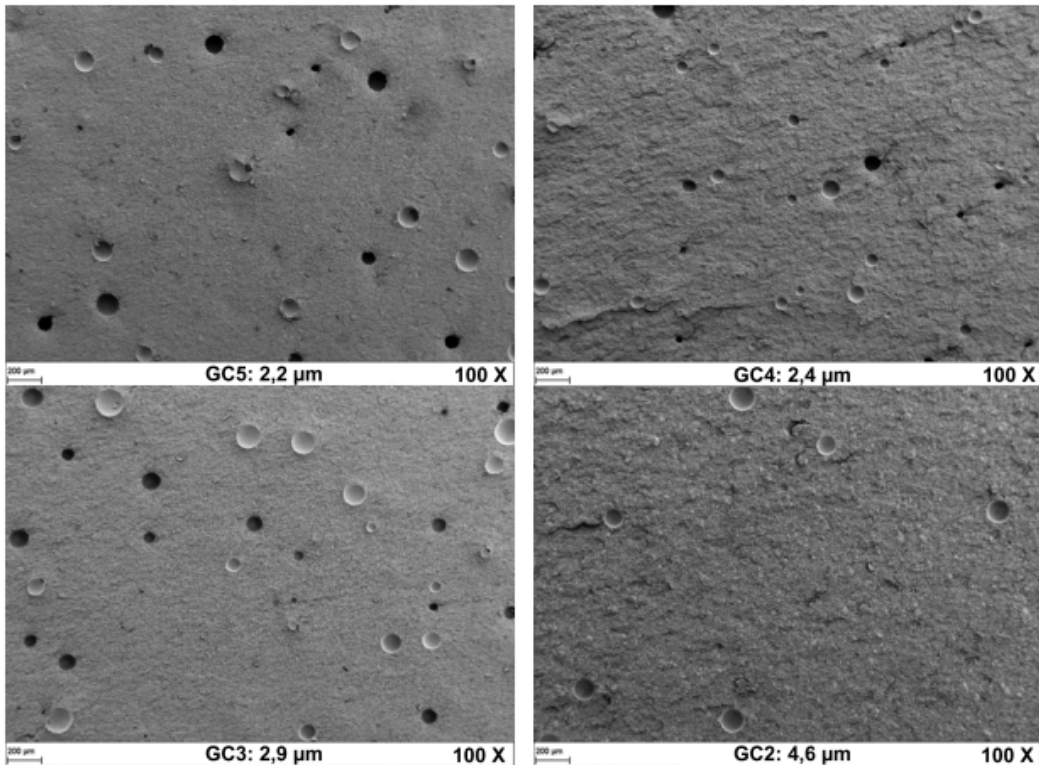


Abbildung 136: REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % natürlichem und gemahlenem Calciumcarbonat (GC)

Die REM-Bilder innerhalb der gefüllten Epoxidharz-Systeme auf GCC-Basis weisen darauf hin, dass abgesehen vom gefüllten Epoxidharz-System mit GCC8 bei anderen gefüllten Systemen keine Hohlräume zu erkennen sind. Ein signifikanter Feinheitsunterschied zwischen den Gefügen bei gefüllten Epoxidharz-Systemen mit GCC7, GCC9, GCC2 und GCC1 ist nicht feststellbar.

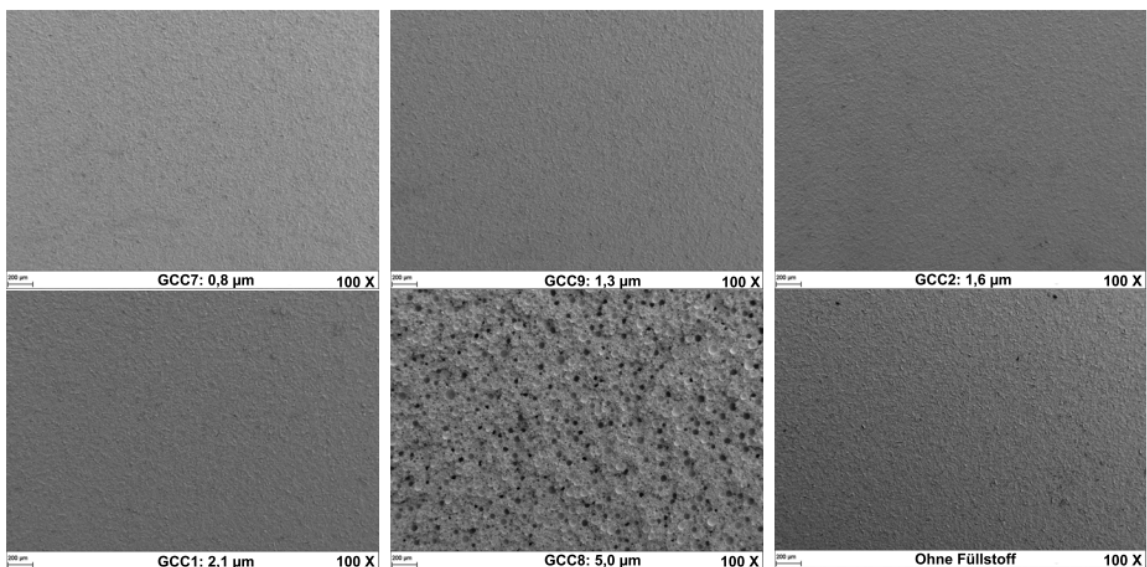


Abbildung 137: REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)

Die REM-Bilder mit einer höheren Auflösung geben genauere Informationen über das Verhalten von CaCO_3 -Körnern innerhalb der Epoxidharz-Matrix. Abbildung 138 zeigt die Bruchfläche der gefüllten Epoxidharz-Systeme mit 60 wt % natürlichem und gemahlenem Calciumcarbonat. Die bestehenden Hohlräume zwischen den Körnern und der Epoxidharz-Matrix sind ein Zeichen für eine schwache Bindung zwischen den Füllstoff-Körnern und der Polymer-Matrix (Pfeil 1). Die bestehenden Löcher im Bruchflächengefüge zeigen, dass viele Füllstoff-Partikel sich aufgrund der schwachen Bindung zur Polymermatrix während der Schälbeanspruchung abgelöst haben (Pfeil 2). Eine morphologisch ungleichmäßige Verteilung der Körner innerhalb der Polymermatrix ist insbesondere bei den gefüllten Epoxidharz-Systemen mit GC4 und GC2 ersichtlich (Pfeil 3 und 4).

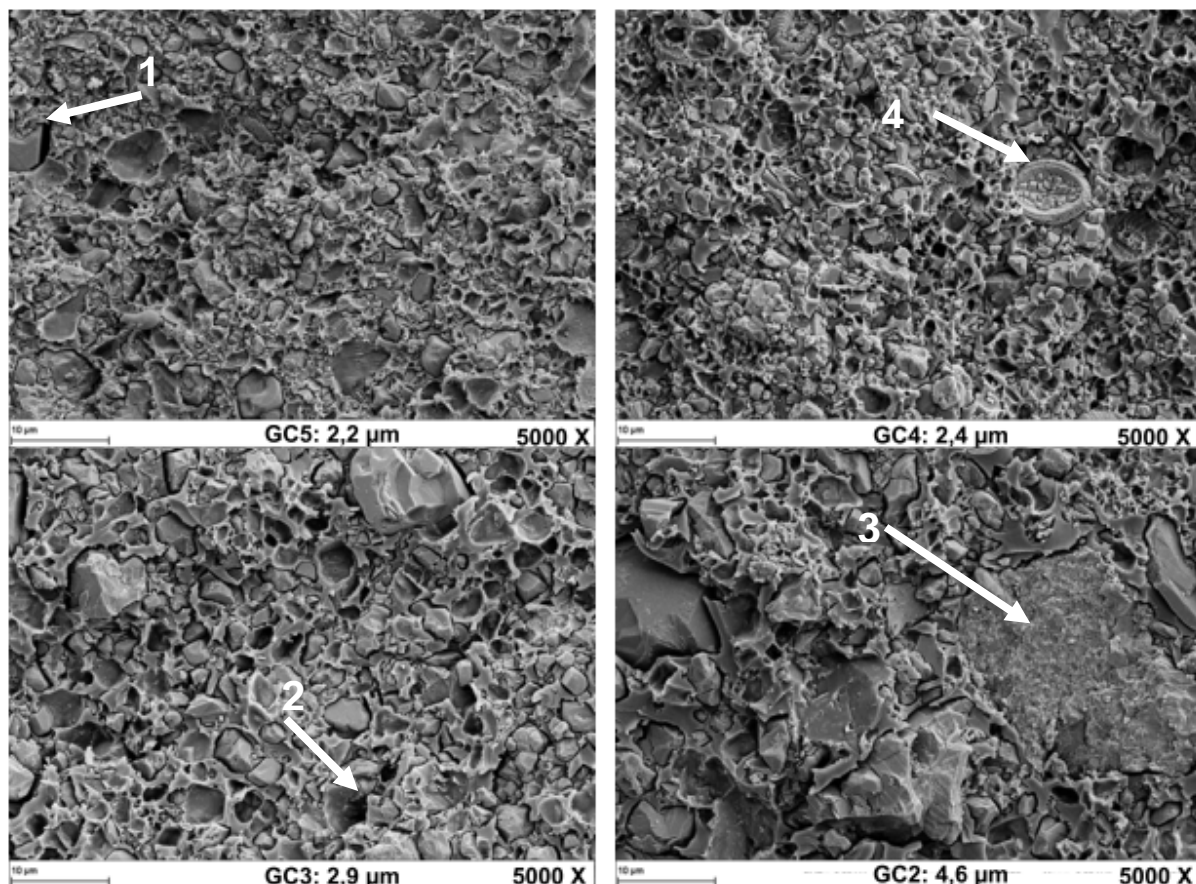


Abbildung 138: REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % natürlichem und gemahlenem Calciumcarbonat (GC)

Im weiteren Verlauf wurde die Bruchfläche der Epoxidharz-Systeme mit 60 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC) mit einer Vergrößerung von 5000X untersucht (Abbildung 139). Die dargestellten REM-Bilder in der Abbildung 139 weisen darauf hin, dass abgesehen von dem gefüllten Epoxidharz-System mit GCC8 bei anderen

gefüllten Epoxidharz-Systemen innerhalb der GCC-Gruppe eine gute Einbettung der CaCO_3 -Partikel innerhalb der Polymer-Matrix sowie eine gute Bedeckung der Körner durch die Epoxid-Matrix zu erkennen ist. Die bestehenden Löcher beim gefüllten Epoxidharz-System mit GCC8 (siehe Pfeil 1) sind ein Zeichen für eine schlechte Wechselwirkung zwischen der Epoxidharz-Matrix und den Füllstoff-Partikeln, welche eine schwache Bindung der Körner zur Polymermatrix sowie eine Abbindung der CaCO_3 -Körner zu Folge haben können. Bessere Ergebnisse hinsichtlich einer stärkeren Wechselwirkung zwischen den Füllstoff-Körnern und der Epoxidharz-Matrix können durch die Verwendung von GCC7-Partikel beobachtet werden. Es ist aber wichtig zu erwähnen, dass trotz guter Einbettung der Füllstoff-Körner innerhalb der Epoxidharz-Matrix in einigen Bereichen kleine Hohlräume zwischen dem Partikel und Polymermatrix zu erkennen sind (siehe Pfeil 2). Bei den gefüllten Epoxidharz-Systemen mit GCC9, GCC2 und GCC1 werden die besten Ergebnisse identifiziert. Hier können keine Hohlräume zwischen den Füllstoff-Partikeln und der Polymermatrix identifiziert werden.

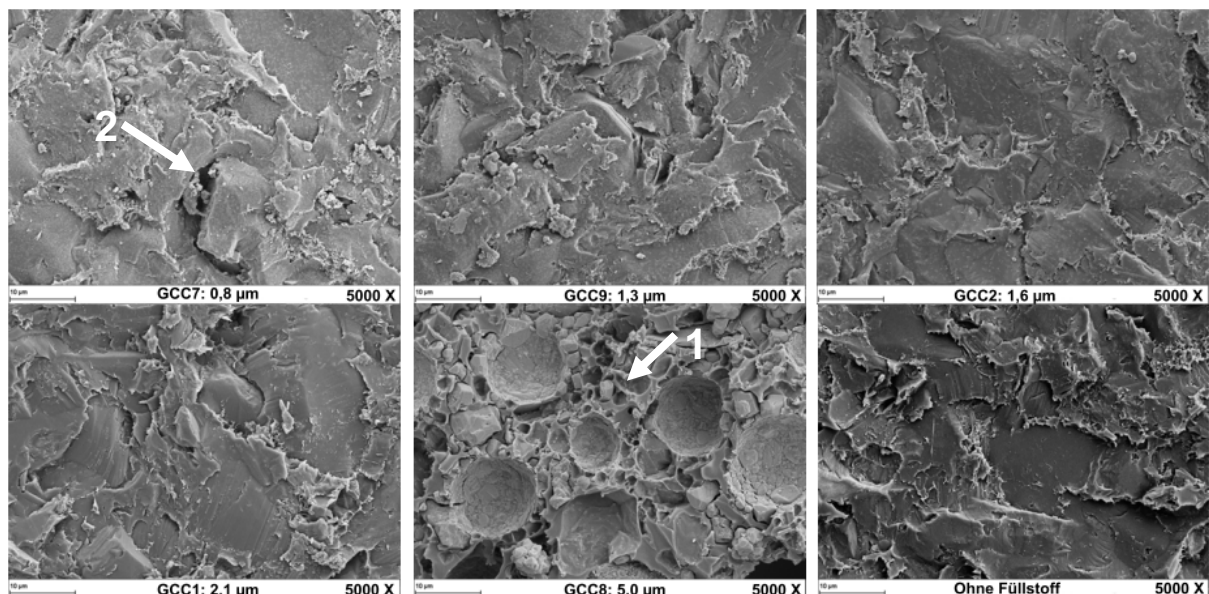


Abbildung 139: REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)

4.3.3 Raster-Elektron-Mikroskopische Analyse von Bruchflächen innerhalb des Polyurethan-Systems mit 60 wt % Calciumcarbonat als Füllstoff

Abbildung 140 zeigt die Bruchfläche der gefüllten Polyurethan-Systeme mit 60 wt % Füllstoff innerhalb der GC-Gruppe. Das Auftreten von Blasenbildung kann hier ohne Ausnahme bei allen gefüllten Polyurethan-Systemen mit natürlichem und gemahlenem Calciumcarbonat

identifiziert werden. Die Durchmesser der entstandenen Löcher sind innerhalb des gefüllten Polyurethan-Systems mit GC5 am größten und beim gefüllten Polyurethan-System mit GC2 am geringsten. Durch die genaue Beobachtung der REM-Bilder innerhalb der GC-Gruppe stellt sich heraus, dass sich die Größe sowie die Anzahl der entstandenen Blasen mit der Erhöhung der Partikelgröße verringern.

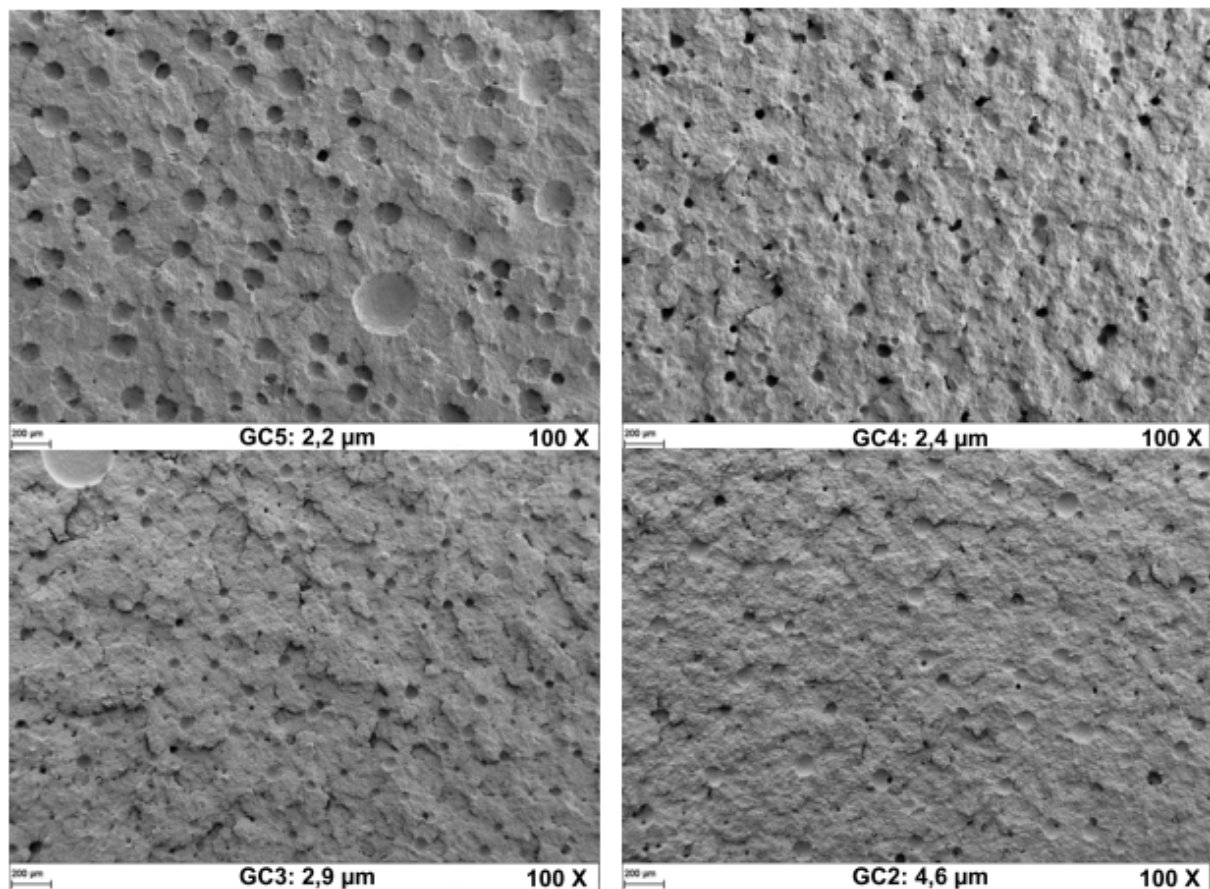


Abbildung 140: REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % natürlichem und gemahlenem Calciumcarbonat (GC)

Abbildungen 141 und 142 stellen die Bruchfläche der gefüllten Polyurethan-Systeme mit 60 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC) sowie synthetisch hergestelltem und beschichtetem Calciumcarbonat (PCC) dar. Wie bei den gefüllten Polyurethan-Systemen innerhalb der GC-Gruppe wird hier ebenfalls die Entstehung von vielen Blasen innerhalb der Bruchfläche beobachtet. Bei dem gefüllten Polyurethan-System mit GCC8 ist die Anzahl der entstandenen Blasen im Vergleich zu den anderen gefüllten Systemen innerhalb der GCC-Gruppe höher. Zusätzlich ist es zu erkennen, dass der Durchmesser der Blasen im Vergleich zu anderen Systemen geringer ist. Die Bruchfläche von gefüllten Polyurethan-Systemen mit GCC7 und GCC9 zeigen im Vergleich zu anderen

Polyurethan-Systemen innerhalb der GCC-Gruppe einen Unterschied. Hierbei sind die Größe (Pfeil 1 in der Abbildung 141) und Form (Pfeil 2 in der Abbildung 141) der Hohlräume als das Ergebnis von Debonding der Füllstoff-Körner unterschiedlich. Dieser Unterschied bezieht sich auf die Entstehung der Agglomerate bei der Verwendung von GCC7 und GCC9 innerhalb der Polyurethan-Matrix sowie deren Abbindung nach der Schälbeanspruchung. Dieses Verhalten wird auch bei der Verwendung von PCC1 mit einer Korngröße von 1 μm innerhalb der Polyurethanmatrix beobachtet (Pfeil 3 in der Abbildung 142).

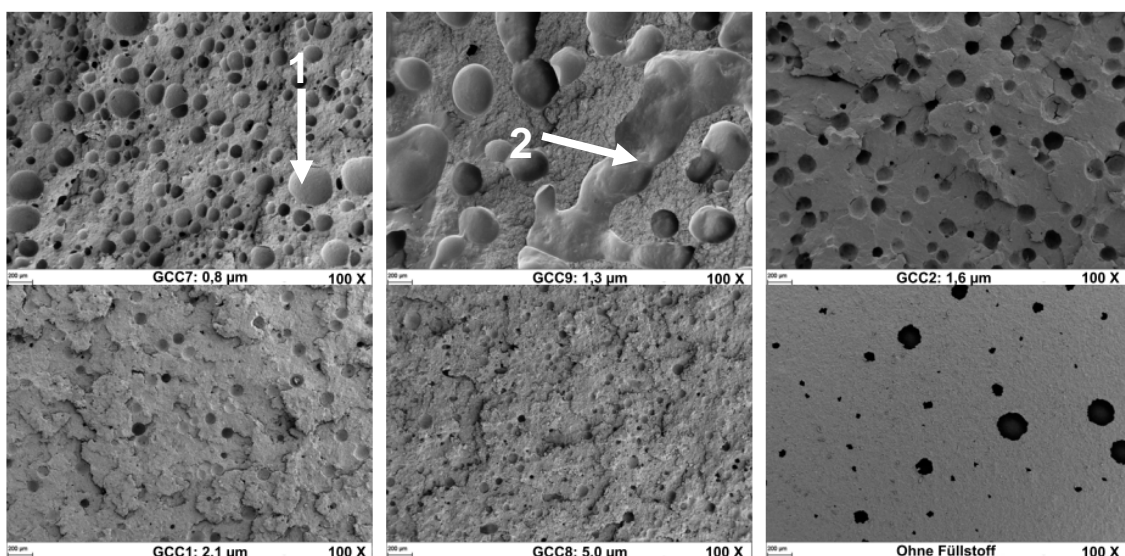


Abbildung 141: REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)

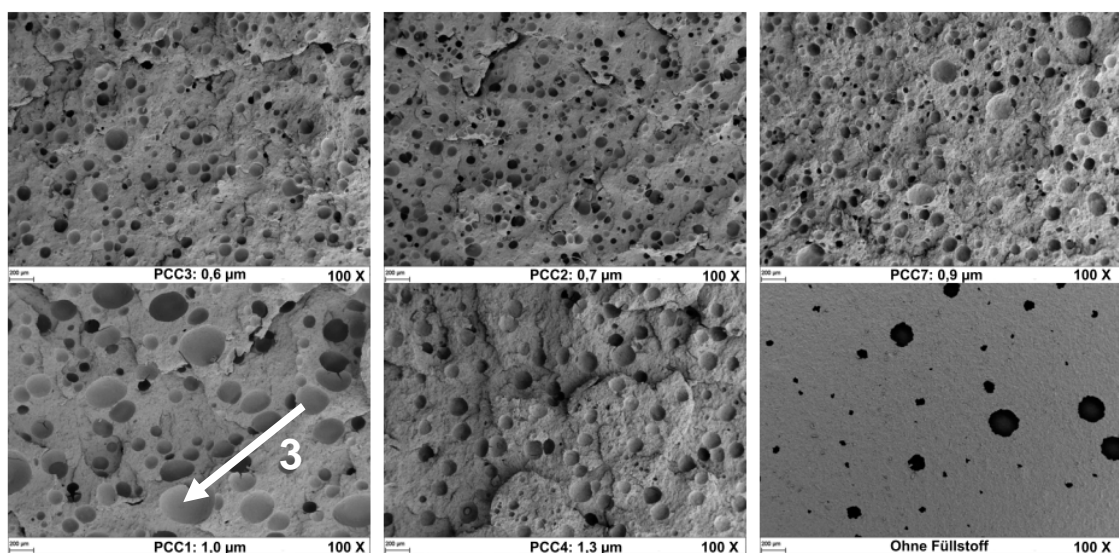


Abbildung 142: REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)

Die Abbildungen 143 bis 145 zeigen die Bruchfläche der gefüllten Polyurethan-Systeme mit einer höheren Auflösung. Abbildung 143 stellt eine sehr gute Einbettung sowie Bedeckung der GC-Körner innerhalb der Polymermatrix dar. Diese sind als Zeichen für eine optimale Kompatibilität der GC-Füllstoffe sowie eine verbesserte Wechselwirkung zwischen den Körnern und der Polymermatrix. Eine hohe Dispergierung der GC-Füllstoffe ist bei allen REM-Bilder deutlich zu erkennen.

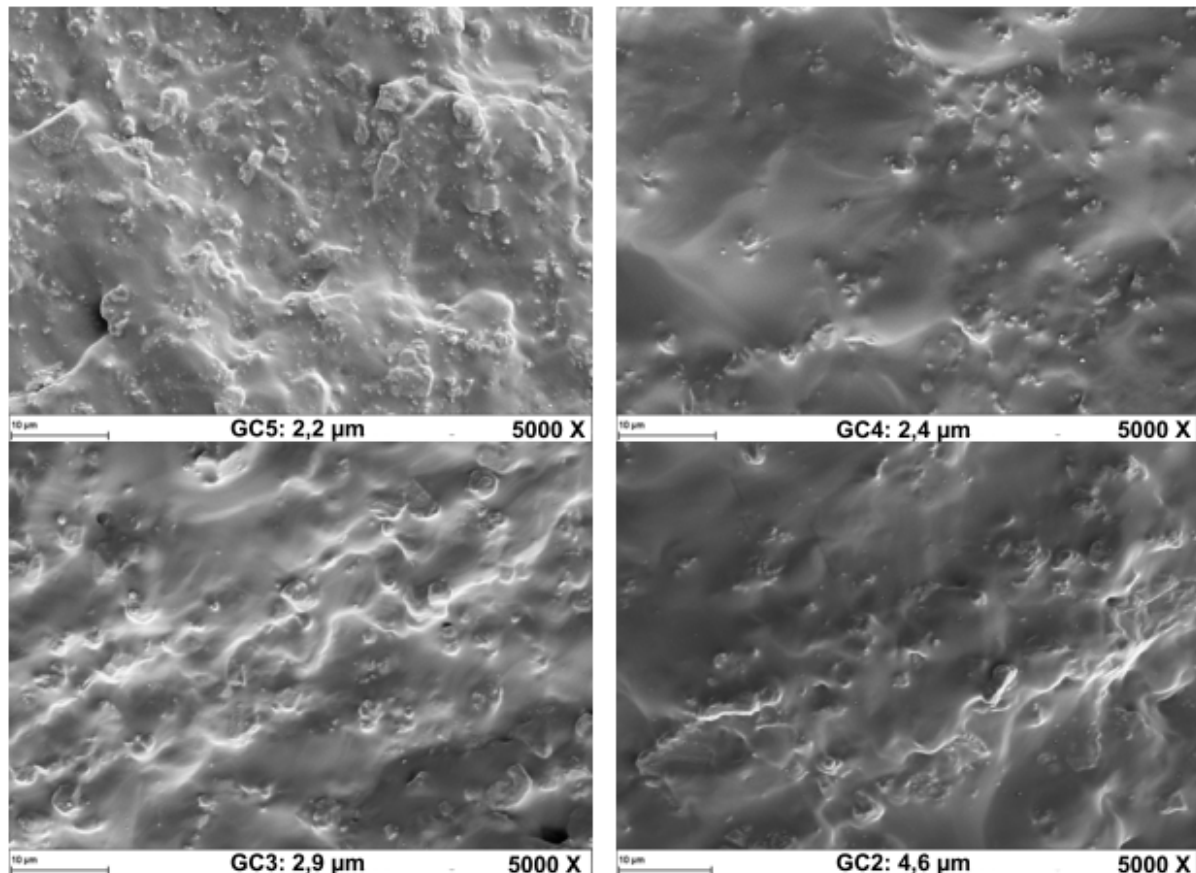


Abbildung 143: REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb der gefüllten Polyurethan-Systeme mit 60 wt % natürlichem und gemahlenem Calciumcarbonat (GC)

Abbildung 144 zeigt die Entstehung der Agglomerate durch die Verwendung der GCC9-Körner innerhalb der Polyurethan-Matrix (Pfeil 1). Hierbei sind die Agglomerate gut innerhalb der Polymermatrix eingebettet aber nicht genügend abgedeckt. Das gefüllte Polyurethansystem mit GCC2 zeichnet sich durch homogene Verteilung sowie nicht genügende Abdeckung der CaCO_3 -Körner aus. Hierbei sind die Körner gut eingebettet und es sind keine Hohlräume zwischen den Partikeln und der Matrix zu erkennen. Bei dem gefüllten Polyurethan-System mit GCC1 sind im Gegensatz zu anderen Systemen innerhalb der GCC-Gruppe einige Hohlräume zu identifizieren (Pfeil 2). Die Bruchfläche vom gefüllten

Polyurethan-System mit GCC8 zeigt eine schlechtere Einbettung sowie Bedeckung der Körner innerhalb der Polymermatrix (Pfeil 3).

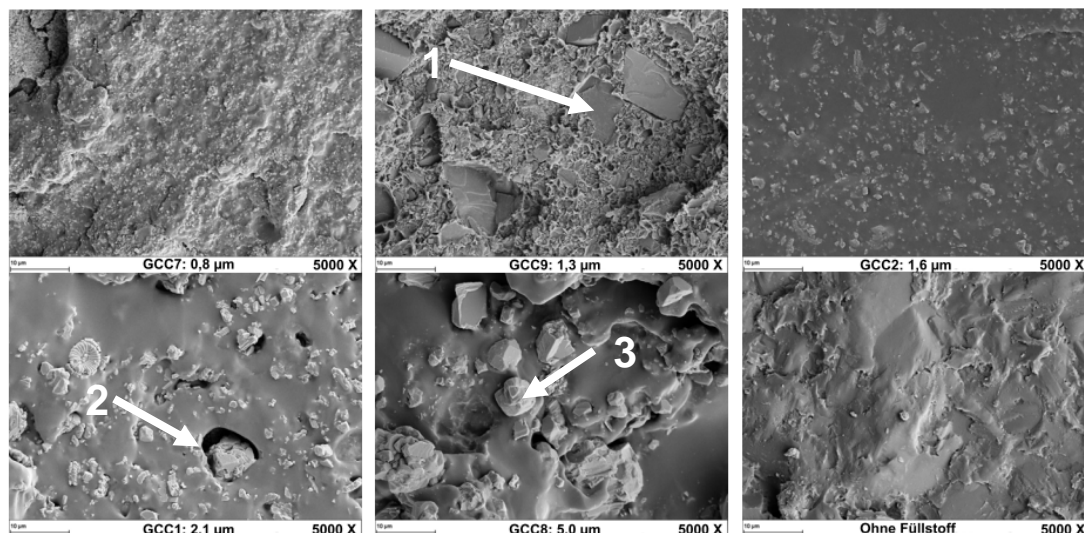


Abbildung 144: REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)

Abbildung 145 zeigt die Bruchfläche der gefüllten Polyurethan-Systeme mit 60 wt % synthetisch hergestelltem und beschichtetem Calciumcarbonat. Die REM-Bilder deuten in allen Fällen auf eine ausgezeichnete Dispergierung dieser Füllstoffe innerhalb der Polymermatrix. Die Bruchfläche der gefüllten Polyurethan-Systeme mit PCC3, PCC2 und PCC1 sind von der Feinheit ähnlich aber feiner als die Systeme auf PCC7- und PCC4-Basis.

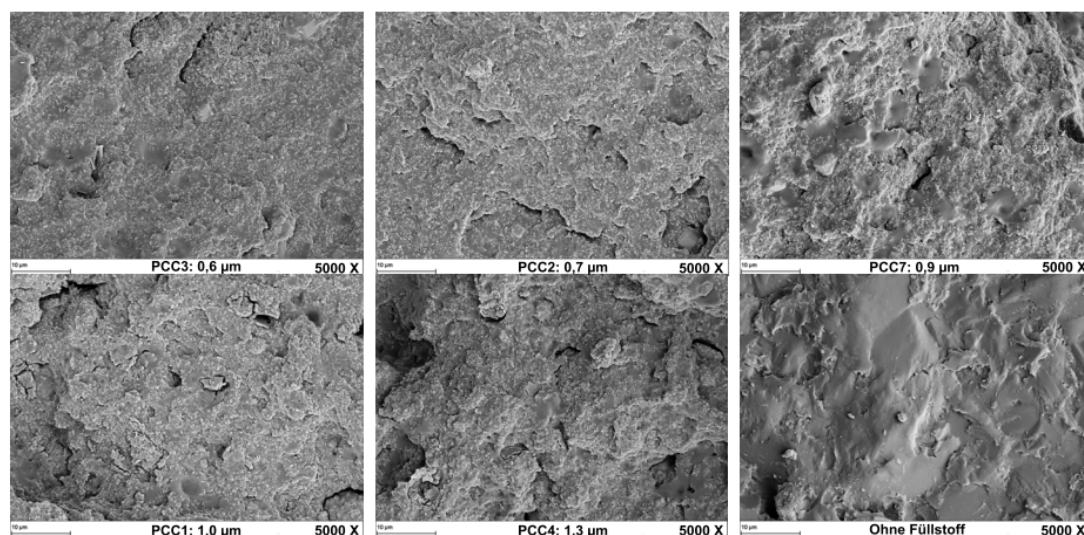


Abbildung 145: REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)

5 Interpretation der Ergebnisse

5.1 Interpretation der Ergebnisse bei den gefüllten Epoxidharz-Systemen auf Calciumcarbonat- und Kieselerde-Basis mit 60 und 40 wt % Füllstoffgehalt

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen näher betrachtet und interpretiert. Als eine Interpretationsgrundlage wird eine Korrelation zwischen den ermittelten mechanischen Ergebnissen und den aufgenommenen Bruchbildern hergestellt. Da im Rahmen dieser Arbeit die REM-Aufnahmen bei den geschälten Proben durchgeführt wurden, können die durch T-Peel-Test ermittelten mechanische Werte wie der maximale- und mittlere Schälwiderstand sowie die Bruchzähigkeit anhand der REM-Bilder interpretiert werden.

Die ermittelten Ergebnisse im Bezug auf den Einfluss von Füllstoffen auf den Elastizitätsmodul der gefüllten Epoxidharz-Systeme weisen darauf hin, dass die Verwendung von Füllstoffen auf Calciumcarbonat- und Kieselerde-Basis im Allgemeinen eine Steifigkeitserhöhung solcher gefüllten Systeme zu Folge hat. Die Hauptursache für die aufgetretenen Steifigkeitserhöhungen ist eine viel höhere Steifigkeit der Calciumcarbonat-Partikel im Vergleich zu der Epoxidharz-Matrix. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Epoxidharz weist einen Elastizitätsmodul von fast 2000 MPa auf. Die Verwendung von unterschiedlichen Calciumcarbonat-Füllstoffen, die in der Regel einen Elastizitätsmodul von 35 bis 70 GPa besitzen (viel höher als Epoxidharz-Matrix), hat eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls bei allen gefüllten Epoxidharz-Systemen zu Folge. Der Vergleich zwischen den ermittelten E-Modul-Werten für die gefüllten Epoxidharz-Systeme auf GC-, GCC- und PCC-Basis zeigen, dass die Beschichtung der Calciumcarbonat-Körner innerhalb der GCC- und PCC-Gruppe keinen positiven Einfluss auf die Erhöhung des Elastizitätsmoduls hat. Hierzu kann GC2 mit einer Korngröße von 4,6 µm und GCC8 mit einer Korngröße von 5,0 µm als Beispiel innerhalb der Epoxid-Matrix betrachtet werden. Die Elastizitätsmodul-Werte von 6200 MPa (Epoxidharz-System auf GC2-Basis) und 3800 MPa (Epoxidharz-System auf GCC8-Basis) stellen keine positive Beeinflussung der Steifigkeit des gesamten Systems durch die Beschichtung der CaCO₃-Körner dar. Die ermittelten E-Modul-Veränderungen bei Variation der Partikelgröße innerhalb der Epoxidharz-Systeme zeigen, dass die Beschichtung der Calciumcarbonat-Körner innerhalb der GCC- und PCC-Gruppe die höhere Sensibilität dieser Systeme verursachen. Bei den gefüllten Epoxidharz-Systemen mit GC-Füllstoffen ist es deutlich zu sehen, dass die Änderung der Partikelgröße keinen signifikanten Einfluss auf die Änderung des Elastizitätsmodulwerts hat. Die Verwendung von feinen GCC-Füllstoffen (wie z. B. GCC7 mit einer Partikelgröße von 0,8 µm) innerhalb der Epoxidharz-Matrix führt zu einer höheren inneren Oberfläche und dementsprechend einer

höheren Bindung zwischen den Körnern und der Polymermatrix. Diese können unter Zugbeanspruchung bei einer verbesserten Spannungsübertragung von Matrix zu Partikeln beitragen und zur Erhöhung der Steifigkeit des gesamten Systems führen. Bei der Verwendung von Füllstoffen auf Kieselerde-Basis innerhalb der Epoxidharz-Matrix wird keinen signifikanten Einfluss der Partikelgröße auf die Änderung des Elastizitätsmoduls erkannt.

Die ermittelten Zugfestigkeitsergebnisse bei allen drei gefüllten Epoxidharz-Systemen innerhalb der GC-, GCC- und PCC-Gruppe weisen darauf hin, dass die Verwendung von Füllstoffen auf Calciumcarbonat-Basis zu keiner positiven Beeinflussung der Zugfestigkeit des Epoxidharz-Systems führt. Durch den Vergleich der Abbildungen 63 bis 65 stellt sich heraus, dass der Einsatz von beschichteten GCC- und PCC-Füllstoffen innerhalb der Epoxidharz-Matrix zu keiner verbesserten Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und der Polymermatrix führt. Die Ergebnisse aus der Abbildung 63 zeigen, dass durch die Verwendung von GC-Füllstoffen durchschnittlich eine höhere Zugfestigkeit im Vergleich zu den anderen beiden Gruppen erzielt werden kann. Die erzielten Ergebnisse belegen, dass nur durch die Verwendung von GC5 mit einer Korngröße von 2,2 μm und Silitin V85 mit einer Korngröße von 4 μm innerhalb der Epoxidharz-Matrix eine vergleichbare Zugfestigkeit wie bei dem ungefüllten System erzielt werden kann. Bei einer genaueren Betrachtung der gefüllten Epoxidharz-Systeme mit den Füllstoffen auf Kieselerde-Basis wird festgestellt, dass die Beschichtung der Kieselerdekörner mit Alkylsilan wie bei dem Füllstoff Aktisil PF777 keinen positiven Einfluss auf die Erhöhung der Zugfestigkeit hat. Der Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeitsänderung der gefüllten Epoxidharz-Systeme ist im Allgemeinen sehr gering.

Über die Variation der Füllstoffmenge ist zu erkennen, dass die Erhöhung der Füllstoffmenge von 40 wt % auf 60 wt % in allen Fällen zu einem Anstieg der Steifigkeit des gesamten Epoxidharz-Systems führt. Bei der Zugfestigkeitsänderung der gefüllten Systeme hängt der Einfluss der Füllstoffmenge auf die Zugfestigkeit, von der Partikelgröße der verwendeten Füllstoffe ab. Bei den gefüllten Epoxidharz-Systemen mit GC-Füllstoffen ist es zu erkennen, dass bei den Füllstoffen mit einer Korngröße weniger als 4,6 μm die gefüllten Epoxidharz-Systeme mit 40 wt% Füllstoff im Vergleich zu den Systemen mit 60 wt % Füllstoff eine höhere Zugfestigkeit aufweisen. Bei den gefüllten Epoxidharz-Systemen auf GCC-Basis erst ab einer Korngröße mehr als 1,3 μm können höhere Zugfestigkeiten mit 40 wt % gefülltem Epoxidharz-System realisiert werden. Bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit PCC führt die Verwendung von Systemen mit 60 wt % Füllstoff unabhängig von Partikelgröße zu höheren Zugfestigkeiten. Bei den gefüllten Epoxidharz-Systemen auf Kieselerde-Basis hat die Füllstoffmenge in meisten Fällen entweder keinen (Silitin V85 und Silitin Z86) oder einen sehr geringen Einfluss (Aktisil PF777) auf die Zugfestigkeit des Epoxidharz-Systems.

Im weiteren Verlauf der mechanischen Untersuchungen werden die ermittelten Werte aus dem T-Peel-Versuch dazu genutzt, um andere mechanische Kennwerte wie den mittleren- und maximalen Schälwiderstand sowie die Bruchzähigkeit zu bestimmen. Die Verwendung von GC-Füllstoffen innerhalb der Epoxidharz-Matrix zeigt in allen Fällen eine positive Beeinflussung des maximalen Schälwiderstands. In einem Korngrößenbereich von 2,2 µm bis 2,9 µm ist die Auswirkung der Partikelgröße auf die Änderung des maximalen Schälwiderstands sehr gering. Der große Anstieg des maximalen Schälwiderstands ist durch die Verwendung von GC2 mit einer Korngröße von 4,6 µm erzielbar. Dieses Verhalten lässt sich durch die Bewertung der REM-Bilder besser erklären. Hierbei zeigen die Bilder eine geringere Anzahl von Hohlräumen im Vergleich zu den gefüllten Epoxidharz-Systemen auf GC3-, GC4- und GC5-Basis. Die erzielten Ergebnisse für den mittleren Schälwiderstand und die Bruchzähigkeit auch zeigen, dass der Einsatz von GC2 im Vergleich zu anderen Füllstoffen innerhalb der GC-Gruppe tendenziell einen höheren mittleren Schälwiderstand sowie eine höhere Bruchzähigkeit zu Folge hat. Diese sind aber vergleichbar mit den ermittelten Werten für den Schälwiderstand und die Bruchzähigkeit für das ungefüllte Epoxidharz-System.

Innerhalb der GCC-Gruppe ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten, wobei das gefüllte Epoxidharz-System mit GCC8 und einer Partikelgröße von 5 µm im Vergleich zu anderen Epoxidharz-Systemen auf GCC-Basis und dem ungefüllten System einen höheren maximalen Schälwiderstand aufweist. Für den mittleren Schälwiderstand sowie die Bruchzähigkeit sind die ermittelten Werte für das gefüllte Epoxidharz-System mit GCC8 im Vergleich zu anderen Epoxidharz-Systemen auf GCC-Basis tendenziell höher, aber vergleichbar mit den erzielten Werten für das ungefüllte System. Die REM-Bilder zeigen, dass eine sehr gute Einbettung von allen GCC-Füllstoffen außer GCC8 innerhalb der Epoxidharz-Matrix stattfindet. Zusammen mit der starken Wechselwirkung zwischen den Körnern und der Epoxidharz-Matrix ist dieser Effekt für das Auftreten von Adhäsionsbruch bei diesen Proben verantwortlich. Hierbei sind die bestehenden Bindungen innerhalb der Klebmischung viel stärker als die Bindungen zwischen Klebmischung und Fügeiteiloberfläche. Bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit GCC8 sind in den REM-Untersuchungen viele Hohlräume zu erkennen; ein Zeichen für die Ablösung der Füllstoffkörner und dementsprechend schlechtere Kompatibilität der GCC8-Partikel innerhalb der Epoxidharz-Matrix. Die Verwendung von PCC-Füllstoffen mit einem Gewichtsanteil von 60 % innerhalb des Epoxidharz-System hat sich als ungeeignet erwiesen. Die Bilder der Bruchfläche der geschälten Proben weisen auf viele Materialanhäufungen, welche eine schlechte Dispergierung dieser Füllstoffe mit einem Gewichtanteil von 60 % aufzeigen.

Die mechanischen Untersuchungen der gefüllten Epoxidharz-Systeme auf GC-Basis mit einem Füllstoff-Gewichtsanteil von 40 wt % zeigen hinsichtlich des maximalen- und des

mittleren Schälwiderstands sowie der Bruchzähigkeit höhere Werte als das Epoxidharz-System mit 60 wt % Füllstoff sowie das ungefüllte Epoxidharz-System. Bei den gefüllten Systemen auf GCC-Basis sind die Schälwerte für das gefüllte Epoxidharz-System mit einem Gewichtsanteil von 40 % höher als das Epoxidharz-System mit 60 wt % GCC. Das Epoxidharz-System mit 40 wt % GCC zeigt auch im Vergleich zum ungefüllten System hinsichtlich des maximalen Schälwiderstands und der Bruchzähigkeit höhere Werte. Diese sind für den mittleren Schälwiderstand fast vergleichbar mit dem ungefüllten System und mit Hilfe von GCC8 kann ein höherer mittlerer Schälwiderstand als beim ungefüllten Epoxidharz-System realisiert werden. Bei der Verwendung von PCC-Füllstoffen mit einem Gewichtsanteil von 40 % können sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Die T-Peel-Versuche ergeben, dass die gefüllten Epoxidharz-Systeme auf PCC-Basis im Vergleich zu dem ungefüllten Epoxidharz-System einen höheren mittleren- und maximalen Schälwiderstand sowie eine höhere Bruchzähigkeit aufweisen. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass die Herstellung der T-Peel-Proben mit dem gefüllten Epoxidharz-System und einem Gewichtsanteil von 60 % PCC überhaupt nicht möglich war.

Die gefüllten Epoxidharz-Systeme auf Kieselerde-Basis mit einem Gewichtsanteil von 40% Füllstoff weisen im Vergleich zu dem ungefüllten- und gefüllten Epoxidharz-System mit 60 wt % Füllstoff (auf Kieselerde-Basis) eine höhere Bruchzähigkeit auf.

5.2 Interpretation der Ergebnisse bei den gefüllten Polyurethan-Systemen auf Calciumcarbonat-Basis mit 60 wt % Füllstoffgehalt

Die ermittelten Ergebnisse aus den mechanischen Untersuchungen des gefüllten Polyurethan-Systems mit den Füllstoffen auf Calciumcarbonat-Basis mit einem Gewichtsanteil von 60 % zeigen deutlich, dass mit Hilfe von dieser Art von Füllstoffen in den meisten Fällen ein höherer mittlerer- sowie maximaler Schälwiderstand und nur in seltenen Fällen vergleichbare Werte wie bei dem ungefüllten Polyurethan-System erzielt werden können. Im Vergleich zu Epoxidharz-System mit ähnlicher Füllstoffart und identischem Füllstoffgehalt ist deutlich zu erkennen, dass die gefüllten Polyurethan-Systeme unabhängig von der Füllstoff-Partikelgröße immer einen höheren mittleren- und maximalen Schälwiderstand aufweisen. Innerhalb der GC-Gruppe ist eine signifikante Sensibilität gegen die Änderungen der Partikelgröße für den mittleren- und den maximalen Schälwiderstand nicht zu erkennen. Dieses Verhalten wird durch die REM-Bilder für die gefüllten Polyurethan-Systeme bestätigt. Hierbei ist bei allen gefüllten Systemen die Entstehung von Blasen erkennbar. Die REM-Bilder in Abbildung 141 zeigen, dass sich die Anzahl und Größe der entstandenen Blasen mit der Zunahme der Partikelgröße verringern. Dieses Verhalten lässt

sich so erklären, dass mit der Erhöhung der Partikelgröße (Verringerung der spezifischen Oberfläche) die Anzahl und Intensität der Hydrophilwechselwirkungen zwischen den Füllstoff-Körnern und der Polyurethan-Matrix nicht so intensiv wie bei feinen Partikeln (höhere spezifische Oberfläche) sind. Die REM-Ergebnisse mit einer höheren Auflösung (Abbildung 144) zeigen aber deutlich eine sehr gute Kompatibilität der GC-Füllstoffe innerhalb der Polyurethan-Matrix. Hierbei sind die CaCO_3 -Partikel sehr gut innerhalb der Polyurethan-Matrix eingebettet und völlig damit bedeckt.

Die Verwendung von GCC-Füllstoffen mit hydrophoben Eigenschaften (aufgrund der Beschichtung der Körner mit Stearinsäure) innerhalb der Polyurethan-Matrix hat im Vergleich zu mit GC gefüllten Systemen einen durchschnittlich höheren maximalen- und mittleren Schälwiderstand des gefüllten Systems zu Folge. Der maximale- und mittlere Schälwiderstand erhöht sich innerhalb dieser Gruppe mit der Verringerung der Partikelgröße. GCC9-Körner zeigen aber hierbei ein völlig unterschiedliches Verhalten innerhalb der Polyurethan-Matrix. Die Verwendung von GCC9 innerhalb der Polyurethan-Matrix ist mit einem großen Abfall des mittleren- und maximalen Schälwiderstands verbunden. Dieses Verhalten lässt sich durch die REM-Bilder (Abbildung 142) erklären. Hierbei ist bei dem gefüllten Polyurethan-System mit GCC9 deutlich zu sehen, dass Form und Größe der entstandenen Blasen in diesem System im Vergleich zu anderen Systemen innerhalb dieser Gruppe völlig unterschiedlich sind. Als Grund für dieses Verhalten kann die inhomogene Verteilung der GCC9-Partikel innerhalb der Polyurethan-Matrix genannt werden. Die besten Ergebnisse für den maximalen- und mittleren Schälwiderstand können hierbei mit GCC7 und GCC2 erzielt werden. Die REM-Bilder weisen auf eine sehr homogene Verteilung dieser Partikel innerhalb der Polyurethan-Matrix, wobei das Gefüge von gefülltem Polyurethan-System mit GCC7 nicht so grob wie bei dem gefüllten Polyurethan-System mit GCC2 ist. Die schlechteren Ergebnisse für die gefüllten Systeme mit GCC1 und GCC8 sind mit der Entstehung der Hohlräume (siehe GCC1 in der Abbildung 145) sowie das Ablösen der Füllstoffkörner von der Polymermatrix (siehe GCC8 in der Abbildung 145) verbunden.

Die gefüllten Polyurethan-Systeme auf PCC-Basis zeigen im Vergleich zu den anderen zwei Gruppen einen durchschnittlich höheren maximalen- und mittleren Schälwiderstand. Die aufgenommenen REM-Bilder von den mit PCC-gefüllten Polyurethan-Systemen stellen eine sehr gute Einbettung und Bedeckung der PCC-Körner innerhalb der Polyurethan-Matrix dar. Die Entstehung von Blasen bei Systemen auf PCC-Basis ist wie bei den anderen gefüllten Polyurethan-Systemen innerhalb dieser Arbeit zu erkennen.

5.3 Interpretation der ermittelten Ergebnisse aus dem Schlag-Schäl-Versuch bei den gefüllten Polyurethan-Systemen auf Calciumcarbonat-Basis mit 60 wt % Füllstoffgehalt

Die durchgeführten Schlag-Schäl-Versuche mit den gefüllten Polyurethan-Systemen verdeutlichen, dass die Verwendung von Füllstoffen auf CaCO_3 -Basis innerhalb der Polyurethan-Matrix im Vergleich zum ungefüllten Polyurethan-System zu einer Verschlechterung der Schlagenergieaufnahme führt. Beim Vergleich der drei Füllstoff-Gruppen stellt sich heraus, dass der Einsatz von GC-Füllstoffen innerhalb der Polyurethan-Matrix im Vergleich zu den anderen zwei Gruppen (GCC und PCC) zu einer höheren Schlagenergieaufnahme des gefüllten Polyurethan-Systems führen kann. Hierbei können Schlagenergien von 4 bis 10 J erfasst werden, wobei diese Werte für das gefüllte Polyurethan-System mit GCC-Füllstoffen in einem Bereich von 4 bis 6 J und beim gefüllten Polyurethan-System mit PCC-Füllstoffen zwischen 4 bis 5 J liegen. Der Einfluss der Partikelgröße auf die Schlagenergie ist bei dem gefüllten Polyurethan-System mit GC-Füllstoffen stärker ausgeprägt als bei den anderen zwei Gruppen. Beim gefüllten Polyurethan-System auf PCC-Basis weist die Änderung der Schlagenergie keine Sensibilität gegen die Änderungen der Partikelgröße auf.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Einfluss der inneren Oberflächen auf die strukturellen und mechanischen Eigenschaften von Polymer-Metall-Verbunden untersucht. Hierbei bezieht sich der Begriff "innere Oberfläche" auf die Oberfläche der verwendeten Füllstoff-Partikel innerhalb der Polymermatrix. Als vergleichbares Kriterium für die innere Oberfläche und ihre Auswirkung auf die Verbundeigenschaften wurde die Partikelgröße als Hauptparameter betrachtet. Bei den durchgeführten Untersuchungen fanden zwei verschiedene Zwei-Komponenten-Klebstoffsysteme auf Epoxid- und Polyurethan-Basis Verwendung. Als Füllstoff kamen zwei Gruppen auf Basis von Calciumcarbonat und Kieselerde mit unterschiedlichen Korngrößen zum Einsatz. Die Calciumcarbonat-Füllstoffe gliederten sich in drei verschiedenen Gruppen mit der Bezeichnung "GC" für unbeschichtetes und natürliches Calciumcarbonat, "GCC" für mit Stearinsäure beschichtetes und natürliches CaCO_3 und "PCC" für mit Stearinsäure beschichtetes und synthetisch hergestelltes (ausgefälltes) Calciumcarbonat. Um gleichzeitig die Auswirkung des Füllstoffgehalts auf die Änderung der mechanischen und strukturellen Kennwerte untersuchen zu können, fanden Calciumcarbonat-Füllstoffe in zwei unterschiedlichen Anteilen von 60 und 40 wt% innerhalb der Epoxidharz-Matrix Verwendung. Die Kieselerde-Gruppe beinhaltete drei Füllstoffe unterschiedlicher Korngröße mit den Bezeichnungen Silitin Z86, Aktisil PF777 und Silitin V85. Zur Untersuchung des Einflusses der Füllstoff-Partikelgröße auf die strukturellen und mechanischen Eigenschaften kamen verschiedene Test-Methoden bestehend aus Zugversuch, Double Cantilever Beam-, T-Peel- und Schlag-Schäl-Test zum Einsatz. Die Herstellung der Versuchsproben erfolgte mit einer korrosionsbeständigen austenitischen kaltgewalzten Stahlsorte mit der Werkstoffnummer 1.4301 (X5CrNi1810).

Die ermittelten Ergebnisse aus den Zugversuchen zeigen, dass die Verwendung von Füllstoffen auf Calciumcarbonat- und Kieselerde-Basis innerhalb der Epoxidharz-Matrix im Allgemeinen eine Erhöhung der Steifigkeit des gesamten Klebstoffsystems zu Folge hat. Die Erhöhung der Steifigkeit von Epoxidharz-Systemen durch die Füllstoffe auf Calciumcarbonat- und Kieselerde-Basis konnte für die beiden gefüllten Epoxidharz-Systeme mit 60 und 40 wt% Füllstoff festgestellt werden. Die maximale Steifigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems (E-Modul ≈ 8000 MPa) konnte mit Hilfe des Füllstoffs Silitin Z86 mit einem Gewichtsanteil von 60 wt% und einer Partikelgröße von $1,9 \mu\text{m}$ ermittelt werden. Zwischen den verwendeten Calciumcarbonat-Füllstoffen zeigte das gefüllte Epoxidharz-System mit GC5 und mit der niedrigsten Partikelgröße von $2,2 \mu\text{m}$ innerhalb der GC-Gruppe den höchsten Elastizitätsmodul. In den gefüllten Epoxidharz-Systemen mit GC- und GCC-Füllstoffen war eine Verringerung des E-Moduls bei Erhöhung der Füllstoff-Korngröße ersichtlich. Dieses

Verhalten war auch in den mit Kieselerde gefüllten Epoxidharz-Systemen zu erkennen. Eine bestimmte Zuordnung zwischen den Änderungen der Partikelgröße und den E-Modul-Änderungen konnte innerhalb der mit PCC-gefüllten Epoxidharz-Systemen nicht identifiziert werden. Bei den gefüllten Epoxidharz-Systemen mit 40 wt% Füllstoff konnte der maximale E-Modul-Wert innerhalb der GCC-Gruppe mit GCC7 (feinste Variante innerhalb dieser Gruppe mit einer Partikelgröße von 0,8 µm) ermittelt werden. Bei gleichbleibender Füllstoffart und Zunahme des Füllstoffgehalts von 40 wt% auf 60 wt% war im Allgemeinen eine Erhöhung der Steifigkeit der gefüllten Epoxidharz-Systeme festzustellen.

Die gewonnenen Erkenntnisse aus den durchgeführten Zugversuchen belegten keine Zugfestigkeitserhöhung der mit Calciumcarbonat und Kieselerde gefüllten Epoxidharz-Systeme. Dieses Verhalten war sowohl bei 60 wt% als auch 40 wt% gefüllten Epoxidharz-Systemen ersichtlich. Bei den 60 wt% gefüllten Epoxidharz-Systemen konnte vergleichbare Zugfestigkeitswerte wie bei dem ungefüllten System nur mit Silitin V85 und bei den 40 wt% gefüllten Epoxidharz-Systemen mit den Füllstoffen Silitin V85 und GC5 erreicht werden. Eine bestimmte Korrelation zwischen der Zugfestigkeitsänderungen und der Änderung der Partikelgröße war hierbei nicht zu erkennen.

Die Ergebnisse der durchgeführten T-Peel-Versuche zeigen, dass mit Hilfe von GC-Füllstoffen sowohl für die Epoxidharz-Systeme mit 60 wt% als auch mit 40 wt% Füllstoffgehalt ein höherer maximaler Schälwiderstand im Vergleich zum ungefüllten System erzielt werden kann. Ein ähnliches Verhalten war auch bei dem gefüllten Polyurethan-System mit den GC-Füllstoffen feststellbar. Die gefüllten Epoxidharz-Systeme mit den Füllstoffen aus der GC-Gruppe zeigten im Vergleich zu anderen gefüllten Systemen mit GCC und PCC einen längeren und stabileren Schälweg. Abgesehen von den gefüllten Epoxidharz-Systemen mit 60 wt% Aktisil PF777 lag bei allen anderen mit Kieselerde gefüllten Epoxidharz-Systemen der maximale Schälwiderstand höher als beim ungefüllten Epoxidharz-System.

Die ermittelten Werte für den mittleren Schälwiderstand sowie die Bruchzähigkeit bestätigten eine vorteilhafte Nutzung der gefüllten Epoxidharz-Systeme mit 40 wt% CaCO₃-Füllstoff innerhalb der Epoxidharz-Matrix. Hierbei zeigten die Ergebnisse, dass mit einem Gewichtsanteil von 40 wt% in den meisten Fällen ein höherer mittlerer Schälwiderstand sowie eine höhere Bruchzähigkeit erreichbar sind. Die Verwendung von Calciumcarbonat-Füllstoffen innerhalb der Polyurethan-Matrix führte bei allen Systemen zu einem höheren mittleren Schälwiderstand als beim ungefüllten System. Die gefüllten Polyurethan-Systeme mit den Füllstoffen auf CaCO₃-Basis zeigten in allen Fällen einen höheren mittleren- und maximalen Schälwiderstand als die ähnlich gefüllten Epoxidharz-Systeme.

Die Ergebnisse der Schlag-Schäl-Versuche für die gefüllten Polyurethan-Systeme mit GC, GCC und PCC weisen deutlich auf eine Verschlechterung der aufnehmbaren Schlagenergie und dementsprechend ein sprödes Verhalten der gefüllten Systeme hin.

Die durchgeführten Schlag-Schäl-Versuche waren innerhalb dieser Arbeit auf die gefüllten Polyurethan-Systeme mit Calciumcarbonat beschränkt. Die Durchführung dieser Versuche mit den Füllstoffen auf Kieselerde-Basis innerhalb des Polyurethan-Systems mit unterschiedlichen Füllstoffanteilen sowie die Verwendung von Epoxidharz-System als Basiswerkstoff (anstatt Polyurethan) könnte zu einem besseren Vergleich der möglich aufnehmbaren Schlagenergie beider Klebstoff-Systeme führen. Empfehlenswert ist es hierbei auch die Bestimmung der Bruchzähigkeit der gefüllten Polyurethan-Systeme mit den Füllstoffen auf Calciumcarbonat- und Kieselerde-Basis sowie die Untersuchung des Einflusses des Füllstoffgehalts auf die mechanischen und strukturellen Eigenschaften des Polyurethan-Systems. Die Durchführung von Zugversuchen mit dem gefüllten Polyurethan-System und die Ermittlung des Elastizitätsmoduls sowie der Zugfestigkeit solcher Systeme in den zukünftigen Forschungsarbeiten würden einen Vergleich mit dem Epoxidharz-System ermöglichen.

7 Anhang

A. Datenblatt Epoxidharz D.E.R.™ 332

D.E.R.™ 332

Liquid Epoxy Resin

Description

D.E.R.™ 332 Epoxy Resin is a high purity bisphenol-A diglycidylether.

Introduction

The uniqueness of D.E.R. 332 Liquid Epoxy Resin is reflected in its maximum epoxy equivalent weight of 176 grams/equivalent (the chemically pure diglycidylether of bisphenol-A has an epoxy equivalent weight of 170 g/eq). Because of its high purity and low polymer fractions content, D.E.R. 332 Epoxy Resin assures uniform performance and exceptionally low viscosity, low chloride content and light color. Under some cure conditions this epoxy resin provides improved elevated temperature properties over standard bisphenol-A based epoxy resins such as D.E.R.™ 331™ Epoxy Resin for example.

D.E.R. 332 Epoxy Resin is used mainly in filament winding, electrical laminates and encapsulation applications. A wide variety of curing agents is available to cure this liquid epoxy resin at ambient conditions. Most frequently used curing agents are cycloaliphatic polyamines, polyamides, amidoamines, and modified versions of these. Curing may also be done at an elevated temperature to improve selected properties such as chemical resistance and glass transition temperature. Elevated temperature cures are necessary and long post-cures are required to develop full end properties if anhydride or catalytic curing agents are employed.

Typical Applications

This product is suitable for use in applications such as:

- Adhesives
- Casting and Tooling
- Composites
- Photocure Industrial Coatings
- Potting and Encapsulation

Typical Properties

Property ⁽¹⁾	Value	Method
Epoxide Equivalent Weight (g/eq)	171 – 175	ASTM D-1652
Epoxide Percentage (%)	24.6 – 25.1	ASTM D-1652
Epoxide Group Content (mmol/kg)	5710 – 5850	ASTM D-1652
Color (Platinum Cobalt)	75 Max.	ASTM D-1209
Viscosity @ 25°C (mPa·s)	4000 – 6000	ASTM D-445
Hydrolyzable Chloride Content (ppm)	300 Max.	ASTM D-1726
Water Content (ppm)	700 Max.	ASTM E-203
Density @ 25°C (g/ml)	1.16	ASTM D-4052
Flash Point (°C)	252	ASTM D-93
Epichlorohydrin Content (ppm)	5 Max.	DowM 101321
Shelf Life (Months)	24	

(1) Typical properties, not to be construed as specifications.

Safety and Handling

The Dow Chemical Company provides its customers with a product specific Material Safety Data Sheet (MSDS) or Safety Data Sheet (SDS) to cover potential health effects, safe handling, storage, use and disposal information. Dow strongly encourages its customers to review the MSDS or SDS on its products and other materials prior to their use.

This liquid epoxy resin is supplied in 220 kg tight-head drums. The resin should be stored in dry place in its original closed packaging. This low viscosity epoxy resin should retain its chemical properties for a period of at least 24 months.

For further handling information consult the Dow brochure entitled, *DOW Epoxy Resins Product Stewardship Manual, Safe Handling and Storage*, Form No. 296-00312 and the technical bulletin, *Product Coding, Shelf-life and Storage Stability*, Form No. 296-01657.

Notice: D.E.R.[™] 332 Liquid Epoxy Resin can crystallize. This reversible, physical phenomena can be greatly avoided by storing the resin at temperatures not below 25°C. For additional information, also consult the technical bulletin, *Crystallization of Liquid Epoxy Resins*, Form No. 296-01652.

Product Stewardship

The Dow Chemical Company has a fundamental concern for all who make, distribute, and use its products, and for the environment in which we live. This concern is the basis of our Product Stewardship philosophy by which we assess the health and environmental information on our products and then take the appropriate steps to protect employee and public health and the environment. The Dow Chemical Company has enduring commitments to Responsible Care[®] in the management of chemicals worldwide. Our Product Stewardship program rests with every individual involved with Dow products from the initial concept and research to the manufacture, sale, distribution, and disposal of each product.

Customer Notice

Dow encourages its customers and potential users of Dow products to review their applications for such products from the standpoint of human health and environmental quality. To help ensure that Dow products are not used in ways for which they were not intended or tested, Dow personnel are available to assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your Dow sales representative can arrange for the proper contacts. Dow literature, including MSDS or SDS, should be consulted prior to the use of Dow products.

Medical Application Policy

Dow will not knowingly sell or sample any product or service ("Product") into any commercial or developmental application that is intended for:

- (a) permanent (long term) contact with internal body fluids or internal body tissues. Long term is a use which exceeds 72 continuous hours (except 30 days for PELLETHANE[™] Polyurethane Elastomers);
- (b) use in cardiac prosthetic devices regardless of the length of time involved (cardiac prosthetic devices include, but are not limited to, pacemaker leads and devices, artificial hearts, heart valves, intra-aortic balloons and control systems and ventricular bypass assisted devices);
- (c) use as a critical component in medical devices that support or sustain human life; or
- (d) use specifically by pregnant women or in applications designed specifically to promote or interfere with human reproduction.

Additionally, all Products intended for use in pharmaceutical applications must pass the then current Pharmaceutical Liability Guidelines. For additional information please contact your regular Dow representative.

Food Contact Applications

When properly formulated and cured for food contact applications, this resin will comply with the U.S. Food, Drugs and Cosmetics Act as amended under Food Additive Regulation 21 CFR 175.300. This use is also subject to good manufacturing practices and any limitations specified in each regulation. Please consult the regulations for complete details.

If your applications include food contact requirements, please contact your Dow representative for further information and forthcoming EC regulations. Also consult the Dow data sheet, *Food Additive Status for Epoxy Resins, Curing Agents and Epoxy Novolac Resins*, Form No. 296-01425.

Regulatory Status

This Epoxy Resin is regarded as a substance according to Council Directive 92/32/EEC of 30 April 1992; the 7th Amendment of Council Directive 67/548/EEC, and is listed under number 216-823-5 on the European Inventory of Existing Chemical Substances (EINECS). In addition, Dow confirms that the chemicals and intentional additives which form the basis of this product are listed on EINECS.

For more information on the regulatory status of this product, please refer to the MSDS or SDS for this product.

Chemical Inventory Listing

CAS Number ⁽¹⁾		1675-54-3
Europe	EINECS	216-823-5
United States	TSCA	1675-54-3
Canada	DSL	1675-54-3
Australia	AICS	1675-54-3
Japan	ENCS	4-209
Korea	KECL	KE-03162
Philippines	PICCS	1675-54-3
China	SEPA	1675-54-3

(1) Please refer to the MSDS or SDS for this product to ensure this CAS number is consistent with the product(s) you use.

B. Datenblatt Epoxidharz D.E.R.™ 736

Description D.E.R.™ 736 Epoxy Resin is a liquid reaction product of epichlorohydrin and dipropylene glycol.

Introduction D.E.R. 736 Epoxy Resin is a flexible, low viscosity, light color resin for use in coatings and adhesives. D.E.R. 736 Resins and D.E.R. 732 Epoxy Resins are designed to overcome many of the specific disadvantages of other flexibilizing systems, such as modifications with vegetable oils, polyamide or polysulfide curing agents, or long chain polyglycol.

Like D.E.R. 732 Epoxy Resin which is a longer chain version of D.E.R. 736 Epoxy Resin, D.E.R. 736 Epoxy Resin imparts flexibility, elongation and improves impact resistance. D.E.R. 736 Epoxy Resin imparts less flexibility and lower viscosity than D.E.R. 732 Epoxy Resin.

D.E.R. 736 Liquid Epoxy Resin can also serve as the basis for advanced polymers for a variety of water-borne and solvent-borne coatings. The pot-life of a formulation can be extended (reactivity reduced) when D.E.R. 736 Epoxy Resin is added to aromatic epoxy binder systems.

Typical Applications

This product is suitable for use in applications such as:

- Adhesives
- Casting and Tooling
- Civil Engineering
- Automotive Coatings
- Can Coatings
- Marine and Protective Coatings
- Potting and Encapsulation

Typical Properties

Property ⁽¹⁾	Value	Method
Epoxy Equivalent Weight (g/eq)	175 – 205	ASTM D-1652
Epoxy Percentage (%)	21.0 – 24.6	ASTM D-1652
Epoxy Group Content (mmol/kg)	4880 – 5720	ASTM D-1652
Color (Platinum Cobalt)	125 Max.	ASTM D-1209
Viscosity @ 25°C (mPa·s)	30 – 60	ASTM D-445
Hydrolyzable Chloride Content (ppm)	2000 Max.	ASTM D-1726
Density @ 25°C (g/ml)	1.13	ASTM D-4052
Volatile Content (wt%)	0.5 Max.	ASTM E-203
Shelf Life (Months)	24	

(1) Typical properties, not to be construed as specifications.

Safety and Handling

The Dow Chemical Company provides its customers with a product specific Material Safety Data Sheet (MSDS) or Safety Data Sheet (SDS) to cover potential health effects, safe handling, storage, use and disposal information. Dow strongly encourages its customers to review the MSDS or SDS on its products and other materials prior to their use.

Safety and Handling
(continued)

D.E.R.™ 736 Epoxy Resin is supplied in bulk or in 220 kg tight-head drums. The resin should be stored in dry place in its original closed packaging. D.E.R. 736 Epoxy Resin should retain its chemical properties for a period of at least 24 months.

For further handling information consult the Dow brochure entitled, *DOW Epoxy Resins Product Stewardship Manual, Safe Handling and Storage*, Form No. 296-00312 and the technical bulletin, *Product Coding, Shelf-life and Storage Stability*, Form No. 296-01657.

Product Stewardship

The Dow Chemical Company has a fundamental concern for all who make, distribute, and use its products, and for the environment in which we live. This concern is the basis of our Product Stewardship philosophy by which we assess the health and environmental information on our products and then take the appropriate steps to protect employee and public health and the environment. The Dow Chemical Company has enduring commitments to Responsible Care® in the management of chemicals worldwide. Our Product Stewardship program rests with every individual involved with Dow products from the initial concept and research to the manufacture, sale, distribution, and disposal of each product.

Customer Notice

Dow encourages its customers and potential users of Dow products to review their applications for such products from the standpoint of human health and environmental quality. To help ensure that Dow products are not used in ways for which they were not intended or tested, Dow personnel are available to assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your Dow sales representative can arrange for the proper contacts. Dow literature, including MSDS or SDS, should be consulted prior to the use of Dow products.

Medical Application Policy

Dow will not knowingly sell or sample any product or service ("Product") into any commercial or developmental application that is intended for:

- (a) permanent (long term) contact with internal body fluids or internal body tissues. Long term is a use which exceeds 72 continuous hours (except 30 days for PELLETHANE™ Polyurethane Elastomers);
- (b) use in cardiac prosthetic devices regardless of the length of time involved (cardiac prosthetic devices include, but are not limited to, pacemaker leads and devices, artificial hearts, heart valves, intra-aortic balloons and control systems and ventricular bypass assisted devices);
- (c) use as a critical component in medical devices that support or sustain human life; or
- (d) use specifically by pregnant women or in applications designed specifically to promote or interfere with human reproduction.

Additionally, all Products intended for use in pharmaceutical applications must pass the then current Pharmaceutical Liability Guidelines. For additional information please contact your regular Dow representative.

Food Contact Applications

If your applications include food contact requirements such as compliance with U.S. Food, Drugs and Cosmetics Act as amended under Food Additive Regulation 21 CFR 175.300 and forthcoming EC regulations, please contact your Dow representative for further information and forthcoming EC regulations.

Also consult the Dow data sheet, *Food Additive Status for Epoxy Resins, Curing Agents and Epoxy Novolac Resins*, Form No. 296-01425.

Regulatory Status

This epoxy resin is regarded as a polymer according to the 6th Amendment of Council Directive 67/548/EEC as well as according to Council Directive 92/32/EEC of 30 April 1992; the 7th Amendment of that same directive, and is, therefore, exempt from the European Inventory of Existing Chemical Substances (EINECS). In addition, Dow confirms that the chemicals and intentional additives which form the basis of this product are listed on EINECS.

Regarding the CAS registration numbers for this Dow epoxy resin please be informed that CAS registration number 41638-13-5 as well as CAS registration number 162303-54-0 and CAS registration number 9072-62-2 can be used to describe this material. All three CAS numbers describe epoxy resins produced by the condensation of epichlorohydrin with polypropylene glycol.

For more information on the regulatory status of this product, please refer to the MSDS or SDS for this product.

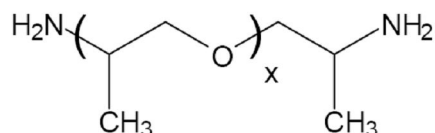
Chemical Inventory Listing

CAS Number ⁽¹⁾		41638-13-5 (162303-54-0/9072-62-2)
Europe	EINECS	Polymer
United States	TSCA	41638-13-5
Canada	DSL	41638-13-5
Australia	AICS	41638-13-5
Japan	ENCS	7-343
Korea	KECL	KE-27711
Philippines	PICCS	41638-13-5
China	SEPA	41638-13-5

(1) Please refer to the MSDS or SDS for this product to ensure this CAS number is consistent with the product(s) you use.

C. Datenblatt Härter JEFFAMINE[®] D-230 Polyetheramine

JEFFAMINE D-230 polyetheramine is characterized by repeating oxypropylene units in the backbone. As shown by the representative structure, JEFFAMINE D-230 polyetheramine is a difunctional, primary amine with an average molecular weight of about 230. The primary amine groups are located on secondary carbon atoms at the end of the aliphatic polyether chain.



$x \approx 2.5$

- APPLICATIONS**
- Epoxy curing agent
 - Reacts with carboxylic acids to form hot melt adhesives
 - Reacts quickly with isocyanates
 - Salts may be formed readily for surfactant use

- BENEFITS**
- Low viscosity, color and vapor pressure
 - Completely miscible with a wide variety of solvents, including water
 - Provides tough, clear, impact resistant coatings, castings, and adhesives
 - Coatings are free of surface blush prevalent with many amine curing agents

SALES SPECIFICATIONS

<u>Property</u>	<u>Specifications</u>	<u>Test Method*</u>
Appearance	Colorless to light yellow with slight haze	ST-30.1
Color, Pt-Co	25 max.	ST-30.12
Primary amine, % of total amine	97 min.	ST-5.34
Total acetyltables, meq/g	8.3 min. – 9.1 max.	ST-31.39
Total amine, meq/g	8.1 min. – 8.7 max.	ST-5.35
Water, wt%	0.20 max.	ST-31.53, 6

*Methods of Test are available from Huntsman Corporation upon request

ADDITIONAL INFORMATION

Regulatory Information

DOT/TDG Classification	Amines, liquids, corrosive, N.O.S. (polyoxypropylene diamine)
HMIS Code	3-1-0
CAS Number	9046-10-0
US, TSCA	Listed
Canadian WHMIS Classification	E
Canada, DSL	Listed
European Union, EINECS/ELINCS	Polymer Exempt
Australia, AICS	Listed
Japan, ENCS	Listed
Korea, ECL	Listed
China, IECSC	Listed

Typical Physical Properties

AHEW (Amine hydrogen equivalent wt.), g/eq	60
Equivalent wt. with isocyanates, g/eq	120
Viscosity, cSt, 25°C (77°F)	9.5
Density, g/ml (lb/gal), 25°C	0.948 (7.90)
Flash point, PMCC, °C (°F)	121 (250)
pH, 5% aqueous solution	11.7
Refractive index, n_D^{20}	1.4466
Vapor pressure, mm Hg/°C	1/100
	10/133

TOXICITY AND SAFETY

For additional information on the toxicity and safe handling of this product, consult the Material Safety Data Sheet (Safety Data Sheet in Europe) prior to use of this product.

HANDLING AND STORAGE**Materials of Construction****At temperatures of 75-100°F (34-38°C)**

Tanks	Carbon steel
Lines, valves	Carbon steel
Pumps	Carbon steel
Heat exchange Surfaces	Stainless steel
Hoses	Stainless steel, polyethylene, polypropylene, and TEFLON ^{®1}
Gaskets, packing	Polypropylene or TEFLON ^{®1} (elastomers such as neoprene, Buna N, and VITON ^{®1} should be avoided)
Atmosphere	Nitrogen or dry air

At temperatures above 100°F (38°C)

Tanks	Stainless steel or aluminum
Lines, Valves	Stainless steel
Pumps	Stainless steel or Carpenter 20 equivalent
Atmosphere	Nitrogen

¹ Registered trademark of Dupont

JEFFAMINE[®] D-230 polyetheramine may be stored under air at ambient temperatures for extended periods. A nitrogen blanket is suggested for all storage, however, to reduce the effect of accidental exposure to high temperatures and to reduce the absorption of atmospheric moisture and carbon dioxide. It should be noted that pronounced discoloration is likely to occur at temperatures above 140°F (60°C), whatever the gaseous pad.

Cleanout of lines and equipment containing JEFFAMINE D-230 polyetheramine can be accomplished using warm water and steam. In the event of spillage of this product, the area may be flushed with water. The proper method for disposal of waste material is by incineration with strict observance of all federal, state, and local regulations.

AVAILABILITY

JEFFAMINE D-230 polyetheramine is available in tank cars, tank wagons, 55-gallon (208L) drums of 430 pounds (195kg) net weight, and 5-gallon (19L) cans. Samples are available in North America and Asia by contacting our sample department at 1-800-662-0924. Samples in other locations, including Europe, are available by contacting any Huntsman Corporation sales office.

D. Protocol of the Determination of the Mode I Adhesive Fracture Energy

Protocol for the Determination of the Mode I Adhesive Fracture Energy, G_{IC} , of Structural Adhesives using the Double Cantilever Beam (DCB) and Tapered Double Cantilever Beam (TDCB) Specimens.

(Version 00-08. B.R.K. Blackman and A.J. Kinloch. 22-06-00)

This has been developed under the auspices of the "European Structural Integrity Society (Polymers, Adhesives and Composites TC4 Committee)".

Reference:

B.R.K. Blackman and A.J. Kinloch, "Fracture Tests for Structural Adhesive Joints", in "Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites", Eds. A.Pavan, D.R.Moore and J.G.Williams, (Elsevier Science, Amsterdam), to be published, 2001.

1. Scope

This standard specifies a method, based upon linear-elastic fracture-mechanics (LEFM), for the determination of the fracture resistance of structural adhesive joints under an applied Mode I opening load, using the Double Cantilever Beam (DCB) and Tapered Double Cantilever Beam (TDCB) Specimens. The resistance to both crack initiation and propagation are to be determined. The resistance to crack initiation is to be determined from both a non-adhesive insert placed in the adhesive layer and from a mode I precrack. The resistance to crack propagation is to be determined from the mode I precrack. The adhesive fracture energy G_{IC} (also termed the critical strain energy release rate) for applied Mode I loading can be calculated and a resistance-curve (R-curve, i.e. a plot of the value of the adhesive fracture energy G_{IC} versus crack length) can be determined.

2. Normative References

The following standard contains provisions which through reference in this text constitute provisions of this standard. At the time of publication the editions indicated were valid. All standards are subject to revision, and parties to agreements based on this standard are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the standards listed below. Members of IEC and ISO maintain registers of currently valid International Standards.

- ISO 291: 1977 *Plastics; standard atmospheres for conditioning and testing.*
ISO 4588: 1991 *Adhesives; preparation of metal surfaces for adhesive bonding.*
ISO 10365: 1992 *Adhesives, designation of main failure patterns.*
ISO 5893: 1993 *Rubber and plastics test equipment; tensile, flexural and
compression types (constant rate of traverse); description.*

3 Definitions

For the purpose of this standard the following symbols and conventions apply:

a	crack length, distance between the load-line (intersection of plane through pin-hole centres or centres of the hinge axes and plane of crack) and the tip of the precrack or crack on the edge of the specimen (Figure 1)
a_0	insert film length, distance between the load-line to the tip of the insert film.
a_p	precrack length, measured from the load-line to the tip of the mode I precrack.
A	insert film length, distance between the end of the specimen and the tip of the insert film (Figure 1)
B	width of the specimen
Δ	crack length correction for beam that is not perfectly built-in
δ	displacement of the cross-head of the testing machine
δ_{cor}	the displacement of the cross-head, corrected for system compliance effects
C	compliance δ/P of the specimen
C_0	initial compliance of the specimen neglecting start-up effects, e.g. due to play in the specimen fixture
C_{max}	compliance of the specimen at maximum load
$C_{5\%}$	initial compliance C_0 of the specimen increased by 5%
C_{sy}	the compliance of the tensile loading system
C_{total}	the compliance of the tensile loading system and the calibration specimen used to measure this (see annex A.1).
C_{cs}	the compliance of the calibration specimen used to measure the system compliance.
E_f	flexural modulus of the arms of the substrate beam, calculated from the DCB Mode I crack propagation test

E_s	independently-measured flexural, or tensile, modulus of the arms of the substrate beam
F	large displacement correction
G_{IC}	critical strain energy release rate, or adhesive fracture energy, for applied Mode I opening load
H	thickness of the load-block
h	thickness of each substrate beam at a crack length, a
h_a	thickness of the adhesive layer
l	total length of the specimen
l_1	distance from the centre of the loading pin or of the piano hinge axis to the mid-plane of the arm of the substrate beam to which the load-block or the piano hinge is attached (Figure 1)
l_2	distance between the centre of the pin-hole of the load-block and its edge, measured towards the tip of the insert (starter film) or the tip of the Mode I precrack (Figure 1)
l_3	total length of the load-block (Figure 1)
MAX	maximum load of the load-displacement curve (Figure 2)
m	specimen geometry factor (Equation (1))
N	load-block correction
NL	onset of non-linearity on the load-displacement curve
n	slope of a plot of $\log C$ versus $\log a$ or of $\log (C/N)$ versus $\log a$, if load-blocks are being used
P	load measured by the load-cell of the testing machine
$PROP$	increments of the crack length during stable crack growth (propagation) that are marked on the load-displacement curve (Figure 2)
r^2	correlation coefficient of linear fits
$r.h.$	relative humidity during test
T	test temperature
T_{mc}	maximum cure temperature of the adhesive

T_d	conditioning (drying) temperature of the joint
t_c	duration of curing of the adhesive
t_d	duration of conditioning (drying) of the joint
VIS	onset of visually recognisable crack growth on the edge of the specimen that is marked on the load-displacement curve (Figure 2)
5%	point of intersection of a straight line with the load-displacement curve, with the slope of the straight line corresponding to $C_{5\%}$

Principle

This standard uses the Double Cantilever Beam (DCB) specimen, shown in Figures 1a-c, or a Tapered Double Cantilever Beam (TDCB), shown in Figure 1d, for the determination of the adhesive fracture energy, G_{IC} , of structural adhesive joints.

The Double Cantilever Beam (DCB) specimen shown in Figures 1a-c is well-suited for testing joints consisting of an adhesive which is bonding relatively thin sheets of fibre-composite materials, but may also be used when metallic substrates which possess a relatively high yield stress are being employed (e.g. Figure 1c).

The Tapered Double Cantilever Beam (TDCB) shown in Figure 1d is designed so that, over a large range of values of crack length, the rate of change of compliance with crack length is constant and so independent of the value of crack length. This is useful since it means that (i) relatively tough adhesives may be tested without plastic deformation of the arms occurring, (ii) the substrates may possess a relatively low yield stress, but again no plastic deformation of the arms may be incurred during the test, and (iii) the measurement of the adhesive fracture energy, G_{IC} , is independent of the crack length, a . To develop a linear change of compliance with crack length, the height of the specimen is varied by contouring the substrate beam so that the quantity:

$$\frac{3a^2}{h^3} + \frac{1}{h} = m \quad (1)$$

is a constant, where m is the specimen geometry factor.

5. Apparatus

(1) A tensile testing machine in compliance with ISO 5893, capable of producing a constant cross-head displacement-rate between 0.1 and 5 mm/min in displacement control should be used. The testing machine shall be equipped (i) with a fixture to introduce the load to the pins inserted into the load-blocks, or directly into the substrate beams, or (ii) with grips to hold the piano hinges that both allow rotation of the specimen end, see Figure 1.

(2) The testing machine should incorporate a load-cell which should be calibrated and accurate within $\pm 1\%$ for the chosen load-range (loads are typically expected to be in the range of 100-5000 N). The opening displacement of the test specimen should be deduced from the position of the cross-head. The testing machine shall be equipped with means for recording the complete load versus displacement curves (loading and unloading) during the test. (Note that if extensometry is used to measure the opening displacement of the specimen during the test, then the system compliance correction described in Annex A1 can be neglected.)

(3) The crack length should be measured along the edge of the specimen to an accuracy of at least ± 0.5 mm by either using a travelling microscope or a video camera with suitable magnification.

(4) The thickness of DCB specimen arms should be measured with a micrometer or equivalent with an accuracy of 0.02 mm or better. For measuring the width of the joints, a micrometer or vernier calipers with an accuracy of 0.05mm or better shall be used.

6. Specimens

6.1 Manufacture of adhesive joint specimens

It is not the purpose of this document to give full manufacturing details of the joints to be tested. Such information should be sought from the adhesive manufacturer and or the substrate manufacturer. Appropriate surface treatments may also be determined by reference

to *ISO 4588* for metallic substrates. The thickness of the film to be inserted in the bondline during manufacture should be less than 13 microns. A PTFE film is recommended although other release films have been successfully used. If aluminium foil is used, the foil should be coated with releasing agent prior to use. The thickness of the adhesive bondline should be carefully controlled. When fully cured, any excess adhesive should be removed by mechanical means to leave the joint with smooth sides.

6.2 Measurement of specimen dimensions

(1) When DCB substrates have been prepared, the thickness of each substrate should be measured using a micrometer *before* bonding. Measurements should be made at three points along the length of the beam (at 30 mm from either end, and at the mid length) and the average obtained. Thus, a value of the thickness of each substrate, h , is obtained.

(2) If the thickness measurements are repeated on the joint after bonding, a value of the bondline thickness, h_b , may be determined by subtracting the substrate thicknesses, nominally $2h$, from the total thickness of the joint.

(3) The width, B , of the DCB or TDCB joint should be measured *after* bonding with vernier callipers or a micrometer at three points along the length of the beam (at 30 mm from either end, and at the mid length) and the average obtained. These width measurements should be made *after* any excess adhesive has been removed from the sides of the beam.

6.3 Preparation of Specimens

(1) Adding a thin layer of typewriter correction fluid ("white ink"), or white spray-paint, on the edges of the sample after conditioning will facilitate the detection of the crack growth. It should be noted that some typewriter correction fluids and paints contain solvents which may be harmful to the adhesive or the laminate matrix material of a composite substrate.

(2) For the measurement of the crack growth, marks should indicate every 1 mm from the tip of the insert or of the Mode I crack for at least the first 10 mm, then marks should be applied every 5 mm. Also, such marks should be applied for every 1 mm for the final 5 mm. For the

DCB test specimen the recommended extent of crack propagation is 65 mm, and for the TDCB test specimen the recommended extent of crack propagation is 100 mm.

7. Number of specimens

A minimum of four repeat joints should be tested.

8. Conditioning

The joints should be maintained in normal laboratory conditions for a minimum of twenty four hours prior to testing i.e. they should be maintained at a temperature of $23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, and at a relative humidity of $50\%\pm 5\%$.

9. Test Procedure

9.1 Test Set-up and Data Recording

(1) The tests shall be performed under normal conditions in accordance with ISO 291 ($23^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$, $50\%\pm 5\%$ relative humidity) unless prescribed otherwise. After mounting the specimen in the fixture of the testing machine, the end of the specimen may have to be supported in order to keep the beam orthogonal to the direction of the applied load. The load and the displacement signals of the testing machine shall be recorded, either on a paper chart or electronically throughout the test, including the unloading cycle. If using a tensile testing machine with a paper chart recorder, then the following ratios of cross-head speed to chart speed are recommended. When testing joints with metallic substrates, a ratio of cross-head speed to chart speed of about 1:100 is recommended. When testing joints with fibre-composite substrates, a ratio of cross-head speed to chart speed of about 1:10 is recommended.

(2) The crack length should be measured along the edge of the specimen to an accuracy of at least $\pm 0.5\text{mm}$ by either using a travelling microscope or a video camera with suitable magnification. If unstable crack growth followed by arrest (“stick-slip”) is observed during any stage of the test, it should be noted in the report, see Annex B1 for more details.

9.2 Initial loading (the pre-cracking stage).

(1) For testing from the insert (starter film) it is recommended that the specimen should be loaded at a constant cross-head rate of:

- (a) 0.1 mm/min for joints prepared using metallic substrates; or
- (b) 1.0 mm/min for joints prepared using fibre-composite (with polymeric matrix) substrates.

(2) The point on the load-displacement curve at which the onset of crack movement from the insert is observed on the edge of the specimen should be recorded on the load-displacement curve or in the sequence of load-displacement signals (VIS, Figure 2a).

(3) The loading should be stopped as soon as the crack is seen to move on the edge of the specimen, after which the specimen should be completely unloaded at a constant cross-head rate. Unloading may be performed at up to five times the loading rate. The position of the tip of the precrack should be marked on both edges of the specimen. If the crack lengths a on the edges of the specimen, i.e. the distance between the load-line and the tip of the precrack, differ by more than 2 mm the results should be considered suspect and this be noted in the report.

9.3 Re-loading: testing from the mode I precrack

(1) For testing from the mode I precrack, which has been formed as a result of the above test procedure, it is recommended that the specimen be loaded at a constant cross-head rate of:

- (a) 0.1 mm/min for joints prepared using metallic substrates; or
- (b) 1.0 mm/min for joints prepared using fibre-composite (with polymeric matrix) substrates.

(2) The point on the load-displacement curve at which the onset of crack movement from the Mode I precrack is observed on the edge of the specimen should be recorded on the plot or in the sequence of load-displacement signals (VIS, figure 2b).

(3) After this, as many crack length increments as possible should be noted in the first 5 mm on the corresponding load-displacement curves, ideally every 1 mm. Subsequently, crack lengths are noted every 5 mm, until the crack has propagated about 60 mm from the tip of the Mode I precrack for the DCB test and about 95 mm for the TDCB tests. Then again every 1 mm for the last 5 mm of crack propagation.

(4) After this, the specimen should be unloaded at a constant cross-head rate. The unloading may be performed at up to five times the loading rate. A note should be made in the report if the load-displacement curve does not return to its initial point, since this indicates that permanent plastic deformation of the arms of the specimen may have occurred, see Annex A2.

(5) The position of the tip of the crack edges of the specimen, i.e. the distance between the load-line and the tip of the crack should be marked on both edges of the specimen. If the crack lengths a on the edges of the specimen, i.e. the distance between the load-line and the tip of the crack, differ by more than 2 mm the results should be considered suspect and this be noted in the report.

9.4 Measurement of the Machine Compliance

The tensile testing machine with associated grips and pins will not have an infinite stiffness and hence the compliance associated with the machine set-up should be determined and taken into account in the calculations presented in section 10. This is most conveniently achieved by correcting the displacement measured during the DCB or TDCB test to take account of the deflections in the loading system. The procedure for measuring the system compliance is given in the Normative Annex A1 to this document and this should be followed. It is advisable to conduct the system compliance measurement after the fracture tests have been conducted so that the maximum load obtained from the fracture tests is known. This then

determines the load range over which the system compliance is measured. For each test, the corrected values of the displacement are then used in the calculations which follow.

10. Data Analysis

10.1 Determining the raw data from the load-displacement trace

The data required for the analysis are the crack lengths a and the corresponding loads P and displacements δ . The values of δ deduced from the load-displacement record should be corrected for system compliance as described in Annex A1 prior to the determination of G_{IC} . Also, any initial non-linearities in the load-displacement trace should be disregarded by extrapolating the linear region of the loading curve back to zero load, as described in Annexes A1 and A2. The following values should be determined from the load-displacement trace.

Initiation values

The crack length for the initiation values from the insert is the distance between the load-line and the tip insert, a_o . The crack length for the initiation values from the precrack is the distance between the load-line and the tip of the precrack, a_p (Figure 1). If possible, the following initiation values, shown in Figure 2, should be determined for testing from the insert (starter film) and from the Mode I precrack for each specimen:

- (1) NL, i.e. deviation from linearity: A region of non-linear behaviour usually precedes the maximum load, even if the unloading curve is linear. The point of deviation from linearity (NL in Figure 2), is determined by drawing a straight line from the origin but ignoring any initial deviations due to take-up of play in the loading system. Experience has shown that it is difficult to reproducibly determine the position of NL on the load-displacement curve. Performing a linear fit on the load-displacement curve starting at 5% of the maximum load and using a consistent criterion for deviation from linearity (e.g the half-thickness of the plotter trace) is recommended.
- (2) VIS, i.e. visual observation: This corresponds to the onset of crack growth, i.e. to the first point at which the crack is observed to move from the tip of the insert or of the Mode I precrack on the edge of the specimen (VIS in Figure 2).

(3) 5% or MAX, i.e. 5% increase of compliance or maximum load point: The 5% value corresponds to the point on the load-displacement curve at which the compliance has increased by 5% of its initial value C_0 . A best straight line is drawn to determine the initial compliance C_0 , ignoring any initial deviation due to take-up of play in the loading system. A new line is then drawn with a compliance equal to $C_0 + 5\%$, and the intersection of this new line with the load-displacement trace marked. Whichever point occurs first (i.e. max load or 5%) that is the point to be used.

Propagation values

Besides the initiation points (i.e. NL, VIS, 5% or MAX) obtained both from the insert (starter film) and from the Mode I precrack, propagation values (PROP in Figure 2b) should also be determined. These are determined from the Mode I precrack.

10.2 Determining the values of G_{IC}

As the development of this test protocol is still underway, it is recommended that users employ all the methods of analysis shown below for the given test geometry and these values should be quoted in the report. There are three analysis methods for both the DCB test and the TDCB test. If it is not possible for all methods to be used, then it is recommended that the experimental compliance method be used for both DCB and TDCB tests. Since this method, together with corrected beam theory (CBT) method, are considered to be the more accurate methods for determining the values of G_{IC} . However, if unstable ('stick-slip') crack growth occurs then the simple beam theory (SBT) method should be used for both the DCB and TDCB tests, see the Informative Annex B1 for more details.

10.2.1 Double Cantilever Beam (DCB) Tests

Method (1): Simple Beam Theory (SBT)

The value of the adhesive fracture energy, G_{IC} , may be ascertained from:

$$G_{IC} = \frac{P^2}{2B} \cdot \frac{dC}{da} \quad (2)$$

where C is the compliance and is given by displacement, δ /load, P . For thin adhesive layers, it has been shown (References 1 and 2) from simple beam theory that dC/da may be expressed:

$$\frac{dC}{da} = \frac{8}{E_s B} \left(\frac{3a^2}{h^3} + \frac{1}{h} \right) \quad (3)$$

where E_s is the independently-measured flexural or tensile modulus of the substrate. This value of the modulus should be measured from an independent modulus test, or quoted if a standard grade of material is used. Hence, combining Equations (1), (2) and (3):

$$G_{IC} = \frac{4P^2}{E_s B^2} \left(\frac{3a^2}{h^3} + \frac{1}{h} \right) = \frac{4P^2}{E_s B^2} \cdot m \quad (4)$$

where h is the thickness of the arm of one substrate beam.

For the simple beam theory (SBT) method of calculation, the value of G_{IC} should be calculated via Equation (4).

Method (2): Corrected Beam Theory (CBT)

The simple beam theory expression for the compliance of a perfectly built-in DCB specimen will underestimate the compliance as the beam is not perfectly built-in. A means of correcting for this effect is to treat the beam as containing a slightly longer crack length ($a + |\Delta|$); and $|\Delta|$ may be found experimentally by plotting the cube root of the compliance $C^{1/3}$, or the cube-root of the normalised compliance $(C/N)^{1/3}$, if load-blocks are being used, as a function of crack length a (Figure 3). The load-block correction N is described below. The extrapolation of a linear fit through the data in the plot yields Δ as the negative x -intercept (References 3 and 4). The propagation (PROP) values only are used for the linear fits i.e. all the initiation values are excluded from the linear fits. The adhesive fracture energy G_{IC} is given by:

$$G_{IC} = \frac{3P\delta}{2B(a+|\Delta|)} \quad \dots (5a) \quad \text{or} \quad G_{IC} = \frac{3P\delta}{2B(a+|\Delta|)} \cdot \frac{F}{N} \quad \dots (5b) \quad (5)$$

where P is the load, δ the displacement, a the crack length, and B the width of the specimen. All initiation and propagation values of G_{IC} , if applicable, should be calculated. The load-block correction N is applied if load-blocks are being used, for piano hinges and for loading holes drilled directly through the substrate $N = 1$. The large displacement correction F becomes important if the displacement δ divided by the crack length a, $\delta/a > 0.4$. The large displacement correction F and the load-block correction N are calculated as follows:

$$F = 1 - \frac{3}{10} \left(\frac{\delta}{a} \right)^2 - \frac{3}{2} \left(\frac{\delta l_1}{a^2} \right) \quad (6)$$

$$N = 1 - \left(\frac{l_2}{a} \right)^3 - \frac{9}{8} \left[1 - \left(\frac{l_2}{a} \right)^2 \right] \frac{\delta l_1}{a^2} - \frac{9}{35} \left(\frac{\delta}{a} \right)^2 \quad (7)$$

where l_1 is the distance from the centre of the loading pin to the mid-plane of the arm of the substrate beam and l_2 the distance from the loading pin centre to the edge of the block (Figure 1). Data with large displacement corrections $F < 0.9$ should be considered suspect and this be noted in the report.

This approach allows the flexural modulus E_f to be calculated as a function of the crack length a by using:

$$E_f = \frac{8(a+|\Delta|)^3}{CBh^3} \quad (8a) \quad \text{or} \quad E_f = \frac{8(a+|\Delta|)^3}{\frac{C}{N}Bh^3} \quad (8b) \quad (8)$$

This calculation is a useful check on the procedure, as a value of the flexural modulus E_f independent of crack length should be obtained. If the maximum variation is more than 10% of the average, the values of G_{IC} should be considered suspect and this should be noted in the report. (The value E_f calculated from Equation (8) should not be quoted as the modulus value and this value should not be used in Equation (4), which requires an independently measured or known value of the modulus to be used.)

Method (3): Experimental Compliance Method (ECM) or Berry's Method

An alternative approach is to plot the logarithm of the compliance C , or of the normalised compliance, C/N , if load-blocks are being used, versus the logarithm of the crack length a as shown in Figure 3. Only the propagation (PROP) values are used for the linear fits, i.e. all the initiation values are excluded from the regression analysis. The slope of this plot, n , can then be used to give G_{IC} as follows:

$$G_{IC} = \frac{nP\delta}{2Ba} \quad (9a) \quad \text{or} \quad G_{IC} = \frac{nP\delta F}{2Ba N} \quad (9b) \quad (9)$$

with P the load, δ the displacement, a the crack length, and B the width of the specimen. All initiation and propagation values of G_{IC} , if applicable, should be calculated. The same large-displacement correction F and load-block correction N , if applicable, are used as for the corrected beam theory method (see above).

10.2.2 Tapered Double Cantilever Beam (TDCB) Tests

Method (4): Simple Beam Theory (SBT)

The value of the adhesive fracture energy, G_{IC} , may be ascertained from:

$$G_{IC} = \frac{P^2}{2B} \cdot \frac{dC}{da} \quad (2)$$

For thin adhesive layers, it has been shown (References 1 and 2) from simple beam theory that dC/da may be expressed by:

$$\frac{dC}{da} = \frac{8}{E_s B} \left(\frac{3a^2}{h^3} + \frac{1}{h} \right) \quad (3)$$

where E_s is the independently-measured modulus of the substrate beam. Hence, combining Equations (2) and (3) and (1):

$$G_{IC} = \frac{4P^2}{E_s B^2} \left(\frac{3a^2}{h^3} + \frac{1}{h} \right) = \frac{4P^2}{E_s B^2} \cdot m \quad (4)$$

For the SBT method of calculation, the value of G_{IC} should be determined from Equation (4). If a standard grade of material is used, the quoted modulus may be used in Equation (4). In the report the value of m , and the range of the crack length a for which this value of m is within $\pm 3\%$, should be quoted. (Values of G_{IC} , calculated where the value of m is outside of the range $\pm 3\%$, should be considered suspect.)

Method (5): Corrected Beam Theory (CBT)

The simple beam theory expression for G_{IC} described in Method (4) above will incorrectly estimate the compliance of the specimen since (i) the positions of the loading pins, with their surrounding material, are not taken into account in deriving equation (4), and (ii) as for the DCB specimen, the specimen does not behave as a perfectly built-in cantilever beam. These corrections (Reference 6) lead to equation (10):

$$\frac{dC}{da} = \frac{8m}{E_s B} \cdot \left[1 + 0.43 \left(\frac{3}{m} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot a^{-\frac{1}{3}} \right] \quad (10)$$

Hence, combining equations (2) and (10):

$$G_{IC} = \frac{4P^2}{E_s B^2} \cdot m \cdot \left[1 + 0.43 \left(\frac{3}{m} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot a^{-\frac{1}{3}} \right] \quad (11)$$

(In deriving equation (10), the value of m is approximated to $3a^2/h^3$, i.e. the term $1/h$ in equation (1) is neglected. The error in the value of G_{IC} that is introduced by this approximation is insignificant and round-robin testing has demonstrated good agreement between the values of G_{IC} deduced via equations (11) and (2) for tapered beams manufactured with aluminium alloy substrates (Reference 7).)

Method (6): Experimental Compliance Method (ECM)

The value of the adhesive fracture energy, G_{IC} , may again be ascertained from:

$$G_{IC} = \frac{P^2}{2B} \frac{dC}{da} \quad (2)$$

For the TDCB geometry, when the values of C are plotted against the crack length a , the resulting graph should be linear. The value of dC/da is given by the slope of the straight line and is used to determine G_{IC} in Equation (2). The value of dC/da and the correlation coefficient, r^2 , of the regression analysis should be noted on the results sheet. In the calculation of dC/da , only the propagation values should be included in the regression analysis, i.e. all initiation values should be excluded from this linear fit.

11. Test Report

The recommended format of test reports for the DCB and TDCB geometries are shown in Figures 5 (a)- (b). The test report should contain the following information:

11.1 Test report for the DCB test

- (1) Equation (4) (i.e. G_{IC} from SBT, Method 1).
- (2) Equation (5) (i.e. G_{IC} from CBT, Method 2).
- (3) Equation (9) (i.e. G_{IC} from ECM, Method 3).

(4) Equation (8) (i.e. the value of the modulus, E_f).

Using these equations, the parameters listed below should be calculated:

(1) The initiation points of G_{IC} (NL, VIS, 5% or MAX, see Figure 1) obtained from both the insert (starter film) and from the Mode I precrack. (In the calculation of these values of G_{IC} the corresponding measured value of the crack length a should be used in the Equations i.e. a_o or a_p). The values determined from the insert (starter film) and from the Mode I precrack should be entered on the same test results sheet (Figure 5a).

(2) The propagation values of G_{IC} (PROP in Figure 2b) determined from the Mode I precrack as a function of crack length a .

(3) The results from both the insert and the Mode I precrack are then used to draw a resistance-curve (R-curve), i.e. G_{IC} versus crack length a (Figure 4). All initiation and propagation values shall be shown on the R-curve. The minimum number of propagation points recorded should be fifteen, if fewer points are used, this should be noted in the report and the results considered suspect (Reference 5).

(4) The flexural modulus E_f of the substrate should be calculated as a function of the crack length a . The flexural or tensile modulus E_s of a substrate arm should also be independently measured, or quoted if a known Standard Grade of material is employed, and the value obtained should be recorded in the report.

(5) After testing, the joints should be broken open to enable the locus of joint failure to be visually assessed. Record whether it is: (i) cohesive-in-the adhesive, (ii) apparently interfacial along the adhesive/substrate interface or (iii) cohesive-in-the-substrate. If a mixture of such failure paths are seen, estimate and record the percentage of each type. (ISO 10365: 1992).

8 Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

	<u>Seitenzahl</u>
Abbildung 1: Weltproduktion von Polymeren im Jahr 1998_____	5
Abbildung 2: Einteilung der Klebstoffe nach dem Abbinde-mechanismus_____	6
Abbildung 3: Chemische Struktur der Epoxid-Gruppe_____	7
Abbildung 4: Diglycidether von Bisphenol A _____	8
Abbildung 5: Marktanteile der wichtigsten Füllstoffe _____	15
Abbildung 6: Erhöhte Bedeutung der nichtmetallischen Rohstoffe im Vergleich zu Metallen und ihre Rolle in den hoch industrialisierten Ländern _____	17
Abbildung 7: Kristallformen von GCC und PCC _____	19
Abbildung 8: Zusätzliche PCC-Kristallformen _____	20
Abbildung 9: Zwei Hauptmodifizierungsgruppen für die Füllstoffoberfläche _____	25
Abbildung 10: Einfluss der Partikelgröße und Füllstoffgehalt auf die Zugfestigkeit von Polypropylen bei einem CaCO ₃ -Gehalt von 20 vol %. Symbolen: (□) Extrusion/Injection, (◊) Mixer_____	28
Abbildung 11: Einfluss der Schicht und der spezifischen Oberfläche auf die Zugfestigkeit von Polypropylen mit 25 vol % CaCO ₃ als Füllstoff _____	29
Abbildung 12: Vergleich der Vorhersage über Guth-Gold-Gleichung mit experimentellen Ergebnissen für gefüllte SBR mit N330 _____	30
Abbildung 13: Zusammensetzungsabhängigkeit des Elastizitätsmodul von PP-Mischungen und –Verbunden. (o) CaCO ₃ , (Δ) Talkum, (□) EPR. _____	30
Abbildung 14: Einfluss der Partikelgröße auf die Steifigkeit von Polypropylen. Symbolen: (Δ) 5, (□) 10, (◊) 20 Vol % _____	31
Abbildung 15: Einfluss der Beschichtung und spezifischer Oberfläche auf die Steifigkeit von Polypropylen bei einem CaCO ₃ -gehalt von 25 Vol %_____	32
Abbildung 16: Einfluss der Partikelgröße auf die Schlagzähigkeit von gefülltem Polystyren _____	33
Abbildung 17: Charpy notched Schlagzähigkeit von Polypropylen gefüllt mit CaCO ₃ _____	34
Abbildung 18: Schematische Darstellung der fünf unterschiedlichen Brucharten _____	36
Abbildung 19: Schematische Darstellung der Bruchart A _____	36
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Bruchart B (links) und der Bruchart C (rechts) _____	37
Abbildung 21: Schematische Darstellung der Bruchart D _____	38
Abbildung 22: Darstellung der Brucharten für verschiedene Füllstoffe und deren Konzentrationen _____	38
Abbildung 23: Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit von Polypropylen mit 20 vol% CaCO ₃ _____	39

Abbildung 24:	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit vom gefüllten Epoxid-System mit alumina trihydrate</i>	39
Abbildung 25:	<i>Einfluss der Partikelgröße und des Füllstoff-Volumenanteils auf die Bruchzähigkeit vom gefüllten Polyester mit partikelförmigem Aluminium</i>	40
Abbildung 26:	<i>Schematische Darstellung der Prüfung des Schäl- und Rissverhaltens für flexible (links) und starre Fügeteile (rechts)</i>	41
Abbildung 27:	<i>Probengeometrie für den Schlagschälversuch nach ISO 11343</i>	42
Abbildung 28:	<i>Schlagschälversuch nach ISO 11343</i>	42
Abbildung 29:	<i>Bezeichnungen eines Risses</i>	44
Abbildung 30:	<i>Rissöffnungsarten</i>	45
Abbildung 31:	<i>Double Cantilever Beam-Proben</i>	46
Abbildung 32:	<i>Schematische Aufbau der TDCB-Probe</i>	46
Abbildung 33:	<i>Spannung-Dehnungsdiagramm des Stahlwerkstoffs 1.4301 im quasistatischen Zugversuch</i>	55
Abbildung 34:	<i>Lastblock mit der Abmessung 25 mm x 15 mm x 15 mm</i>	56
Abbildung 35:	<i>Fügeteil mit der Abmessung 160 mm x 25 mm x 2,5 mm mit den angesenkten Durchgangslöchern</i>	56
Abbildung 36:	<i>Chemische Struktur von Bisphenol-A-Diglycidyläther</i>	57
Abbildung 37:	<i>Darstellung der Molekularstruktur von JEFFAMINE D-230 Polyetheramine</i>	59
Abbildung 38:	<i>REM-Aufnahme von PCC7</i>	66
Abbildung 39:	<i>Entstehungsprozess der Kieselerde</i>	67
Abbildung 40:	<i>Strahlkammer (links), Strahldüse (mitte) und Ultraschallentfettungssystem (rechts)</i>	70
Abbildung 41:	<i>Prüfvorrichtung für die Zugversuche</i>	71
Abbildung 42:	<i>Einspannvorrichtung für die Zugversuche</i>	71
Abbildung 43:	<i>Gießform nach DIN EN ISO 527</i>	73
Abbildung 44:	<i>Prüfkörper nach DIN EN ISO 527-2 (Variante 1B)</i>	73
Abbildung 45:	<i>Einspannvorrichtung für die Proben mit Lastblocken</i>	74
Abbildung 46:	<i>Eingespannte Probe bei Double Cantilever Beam-Versuch</i>	75
Abbildung 47:	<i>Probe vor dem Kleben</i>	75
Abbildung 48:	<i>Double Cantilever Beam-Probe nach dem Kleben der Fügeteile</i>	76
Abbildung 49:	<i>Schematischer Aufbau einer T-Peel-Probe</i>	78
Abbildung 50:	<i>Einspannvorrichtung für die T-Peel-Versuche</i>	81
Abbildung 51:	<i>T-Peel-Probe</i>	82
Abbildung 52:	<i>Pendelschlagwerk Zwick RKP 450</i>	84
Abbildung 53:	<i>Fügeteile zur Herstellung der Schlag-Schäl-Proben</i>	84

<i>Abbildung 54:</i>	<i>Kleborrichtung für die Herstellung der Schlag-Schäl-Proben</i>	<i>85</i>
<i>Abbildung 55:</i>	<i>Schlag-Schäl-Probe nach dem Kleben der Fügeteile</i>	<i>85</i>
<i>Abbildung 56:</i>	<i>Eingespannte Keilschlagprobe innerhalb des Pendelschlagwerks Zwick RKP 450</i>	<i>86</i>
<i>Abbildung 57:</i>	<i>Digital-Mikroskop der Firma Keyence (Modellreihe VHX-500F)</i>	<i>87</i>
<i>Abbildung 58:</i>	<i>Ultrahochauflösende Feldemission-Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss (SUPRA™ 40VP)</i>	<i>88</i>
<i>Abbildung 59:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC)</i>	<i>90</i>
<i>Abbildung 60:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % Stearinsäure beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)</i>	<i>91</i>
<i>Abbildung 61:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)</i>	<i>92</i>
<i>Abbildung 62:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % Kieselerde</i>	<i>93</i>
<i>Abbildung 63:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC)</i>	<i>94</i>
<i>Abbildung 64:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % Stearinsäure beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)</i>	<i>94</i>
<i>Abbildung 65:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)</i>	<i>95</i>
<i>Abbildung 66:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % Kieselerde</i>	<i>96</i>
<i>Abbildung 67:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC)</i>	<i>97</i>
<i>Abbildung 68:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % Stearinsäure beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)</i>	<i>98</i>
<i>Abbildung 69:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)</i>	<i>98</i>
<i>Abbildung 70:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % Kieselerde</i>	<i>99</i>
<i>Abbildung 71:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC)</i>	<i>100</i>

<i>Abbildung 72:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % Stearinsäure beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)</i>	<i>101</i>
<i>Abbildung 73:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)</i>	<i>102</i>
<i>Abbildung 74:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % Kieselerde</i>	<i>103</i>
<i>Abbildung 75:</i>	<i>Einfluss des Füllstoffgehalts auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems innerhalb der GC-Gruppe</i>	<i>104</i>
<i>Abbildung 76:</i>	<i>Einfluss des Füllstoffgehalts auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems innerhalb der GCC-Gruppe</i>	<i>105</i>
<i>Abbildung 77:</i>	<i>Einfluss des Füllstoffgehalts auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems innerhalb der PCC-Gruppe</i>	<i>105</i>
<i>Abbildung 78:</i>	<i>Einfluss des Füllstoffgehalts auf den Elastizitätsmodul des gefüllten Epoxidharz-Systems mit Kieselerde</i>	<i>106</i>
<i>Abbildung 79:</i>	<i>Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems innerhalb der GC-Gruppe</i>	<i>107</i>
<i>Abbildung 80:</i>	<i>Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems innerhalb der GCC-Gruppe</i>	<i>108</i>
<i>Abbildung 81:</i>	<i>Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems innerhalb der PCC-Gruppe</i>	<i>108</i>
<i>Abbildung 82:</i>	<i>Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Zugfestigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit Kieselerde</i>	<i>109</i>
<i>Abbildung 83:</i>	<i>Klemmvorrichtung</i>	<i>110</i>
<i>Abbildung 84:</i>	<i>Plastische Verformung der Füge­teile nach den wiederholten Belastungen und Entlastungen</i>	<i>111</i>
<i>Abbildung 85:</i>	<i>Vergleich der Kraftverläufe zwischen den gefüllten und ungefüllten Epoxidharz-Systemen</i>	<i>112</i>
<i>Abbildung 86:</i>	<i>T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 60 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung</i>	<i>113</i>
<i>Abbildung 87:</i>	<i>T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 60 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung</i>	<i>114</i>
<i>Abbildung 88:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit natürlichem Calciumcarbonat (GC)</i>	<i>114</i>
<i>Abbildung 89:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit natürlichem Calciumcarbonat (GC)</i>	<i>115</i>

<i>Abbildung 90:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit natürlichem Calciumcarbonat (GC)</i>	<i>115</i>
<i>Abbildung 91:</i>	<i>T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 60 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung</i>	<i>116</i>
<i>Abbildung 92:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)</i>	<i>117</i>
<i>Abbildung 93:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand des gefüllten Epoxidharz-Systems mit gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)</i>	<i>117</i>
<i>Abbildung 94:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)</i>	<i>118</i>
<i>Abbildung 95:</i>	<i>T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 60 wt % Füllstoff auf Kieselerde-Basis nach der Schälbeanspruchung</i>	<i>119</i>
<i>Abbildung 96:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit Kieselerde</i>	<i>120</i>
<i>Abbildung 97:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand des gefüllten Epoxidharz-Systems mit Kieselerde</i>	<i>120</i>
<i>Abbildung 98:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit Kieselerde</i>	<i>121</i>
<i>Abbildung 99:</i>	<i>Vergleich der Kraftverläufe zwischen den gefüllten Epoxidharz-Systemen mit 40 wt % GCC2, GC4 und PCC1 zu dem ungefüllten System</i>	<i>122</i>
<i>Abbildung 100:</i>	<i>Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Kraftverläufe des gefüllten Epoxidharz-Systems mit GCC2 und GC2</i>	<i>123</i>
<i>Abbildung 101:</i>	<i>Vergleich der Kraftverläufe zwischen den gefüllten Epoxidharz-Systemen mit 40 wt % synthetisch hergestelltem Calciumconat (PCC)</i>	<i>124</i>
<i>Abbildung 102:</i>	<i>T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 40 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung</i>	<i>125</i>
<i>Abbildung 103:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC)</i>	<i>126</i>
<i>Abbildung 104:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC)</i>	<i>126</i>
<i>Abbildung 105:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC)</i>	<i>127</i>

<i>Abbildung 106:</i>	<i>T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 40 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung</i>	128
<i>Abbildung 107:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)</i>	128
<i>Abbildung 108:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)</i>	129
<i>Abbildung 109:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)</i>	130
<i>Abbildung 110:</i>	<i>T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 40 wt % synthetisch hergestelltem und beschichtetem Calciumcarbonat (PCC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung</i>	130
<i>Abbildung 111:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)</i>	131
<i>Abbildung 112:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)</i>	132
<i>Abbildung 113:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)</i>	132
<i>Abbildung 114:</i>	<i>T-Peel-Proben aus Epoxidharz-System mit 40 wt % Füllstoff auf Kieselerde-Basis nach der Schälbeanspruchung</i>	133
<i>Abbildung 115:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % Kieselerde</i>	134
<i>Abbildung 116:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand bei dem gefüllten Epoxidharz-System mit 40 wt % Kieselerde</i>	134
<i>Abbildung 117:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Bruchzähigkeit des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 40 wt % Kieselerde</i>	135
<i>Abbildung 118:</i>	<i>Einfluss der Füllstoffart auf den Kraftverlauf und den Schälweg beim gefüllten Polyurethan-System mit 60 wt % GC5, GCC1 und PCC5</i>	137
<i>Abbildung 119:</i>	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % Füllstoff innerhalb der GC-Gruppe</i>	138

Abbildung 120:	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % Füllstoff innerhalb der GC-Gruppe</i>	139
Abbildung 121:	<i>T-Peel-Proben aus Polyurethan-System mit 60 wt % natürlichem Calciumcarbonat (GC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung</i>	139
Abbildung 122:	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % Füllstoff innerhalb der GCC-Gruppe</i>	140
Abbildung 123:	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % Füllstoff innerhalb der GCC-Gruppe</i>	141
Abbildung 124:	<i>T-Peel-Proben aus Polyurethan-System mit 60 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung</i>	141
Abbildung 125:	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den maximalen Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % Füllstoff innerhalb der PCC-Gruppe</i>	142
Abbildung 126:	<i>Einfluss der Partikelgröße auf den mittleren Schälwiderstand des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % Füllstoff innerhalb der PCC-Gruppe</i>	143
Abbildung 127:	<i>T-Peel-Proben aus Polyurethan-System mit 60 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC) als Füllstoff nach der Schälbeanspruchung</i>	143
Abbildung 128:	<i>Einfluss der Polymer-Matrix auf den maximalen Schälwiderstand der gefüllten Klebstoff-Systeme mit CaCO_3</i>	144
Abbildung 129:	<i>Einfluss der Polymer-Matrix auf den mittleren Schälwiderstand der gefüllten Klebstoff-Systeme mit CaCO_3</i>	144
Abbildung 130:	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Schlagenergie des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt% GC als Füllstoff</i>	145
Abbildung 131:	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Schlagenergie des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt% GCC als Füllstoff</i>	146
Abbildung 132:	<i>Einfluss der Partikelgröße auf die Schlagenergie des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt% PCC als Füllstoff</i>	146
Abbildung 133:	<i>REM-Mikrobilder von den natürlichen und gemahlene Calciumcarbonat-Füllstoffen innerhalb der GC-Gruppe</i>	147
Abbildung 134:	<i>REM-Mikrobilder von den gemahlene und beschichtete Calciumcarbonat-Füllstoffen innerhalb der GCC-Gruppe</i>	148
Abbildung 135:	<i>REM-Mikrobilder von den synthetisch hergestellten Calciumcarbonat-Füllstoffen innerhalb der PCC-Gruppe</i>	149

Abbildung 136:	REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % natürlichem und gemahlenem Calciumcarbonat (GC)	150
Abbildung 137:	REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)	150
Abbildung 138:	REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % natürlichem und gemahlenem Calciumcarbonat (GC)	151
Abbildung 139:	REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Epoxidharz-Systems mit 60 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)	152
Abbildung 140:	REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % natürlichem und gemahlenem Calciumcarbonat (GC)	153
Abbildung 141:	REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)	154
Abbildung 142:	REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)	154
Abbildung 143:	REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb der gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % natürlichem und gemahlenem Calciumcarbonat (GC)	155
Abbildung 144:	REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % gemahlenem und beschichtetem Calciumcarbonat (GCC)	156
Abbildung 145:	REM-Mikrobilder von den Bruchflächen innerhalb des gefüllten Polyurethan-Systems mit 60 wt % synthetisch hergestelltem Calciumcarbonat (PCC)	156
Tabelle 1:	Klassifizierung der Füllstoffe anhand ihrer chemischen Zugehörigkeit	11
Tabelle 2:	Partikelmorphologie der Füllstoffe	11
Tabelle 3:	Die kalkulierte Wirkung von Oberflächenschichten auf das scheinbare Volumen von unterschiedlichen kubikförmigen Partikeln mit verschiedenen Korngrößen	14
Tabelle 4:	Verbrauch von Kalkstein in Deutschland und Weltweit. Die angegebenen Zahlen basieren auf Abschätzungen, da genaue Daten	

	<i>nicht zur Verfügung stehen, insbesondere für den weltweiten Verbrauch (Quelle: Oates, 1998; Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie)</i>	18
Tabelle 5:	<i>durchschnittliche Preise für Kalkstein-Produkte in Großbritannien im Jahr 1997. Obwohl die einzelnen Preise stark schwanken können, können sie aber im Allgemeinen auf andere Länder übertragen werden (Quelle: Oates, 1998)</i>	19
Tabelle 6:	<i>Bezeichnung von Bruchbildern</i>	52
Tabelle 7:	<i>Chemische Zusammensetzung des Werkstoffs 1.4301 in Gewichts-%</i>	54
Tabelle 8:	<i>Mechanische Eigenschaften des Werkstoffs 1.4301 bei Raumtemperatur</i>	54
Tabelle 9:	<i>Physikalische Eigenschaften des Werkstoffs 1.4301</i>	54
Tabelle 10:	<i>Wichtige Eigenschaften von D.E.RTM 332116</i>	58
Tabelle 11:	<i>Wichtige Eigenschaften von D.E.R. TM 736117</i>	59
Tabelle 12:	<i>Wichtige Eigenschaften von JEFFAMINE® D-230118</i>	59
Tabelle 13:	<i>Physikalische Eigenschaften von JEFFAMIN® D-230118</i>	60
Tabelle 14:	<i>Chemische Zusammensetzung der GC-Gruppe</i>	61
Tabelle 15:	<i>Spezifische Eigenschaften insbesondere der Feinheit innerhalb der GC-Gruppe</i>	62
Tabelle 16:	<i>Allgemeine Eigenschaften der GC-Füllstoffe</i>	62
Tabelle 17:	<i>Chemische Zusammensetzung der GCC-Gruppe</i>	63
Tabelle 18:	<i>Spezifische Eigenschaften insbesondere der Feinheit innerhalb der GCC-Gruppe</i>	64
Tabelle 19:	<i>Allgemeine Eigenschaften der GCC-Gruppe</i>	64
Tabelle 20:	<i>Kristall- und Pulvereigenschaften von PCC7</i>	65
Tabelle 21:	<i>Pulvereigenschaften insbesondere der Feinheit und der spezifischen Oberfläche</i>	67
Tabelle 22:	<i>Wichtige Eigenschaften von Aktisil PF 777</i>	68
Tabelle 23:	<i>Wichtige Eigenschaften von Sillitin Z 86 und Sillitin V85</i>	69
Tabelle 24:	<i>Auswertesoftware und Geräteperipherie</i>	72

9 Literaturverzeichnis

- [1] Xanthos M., Todd D.B.: Plastics processing, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 19, 4th edn, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 290-316, 1996
- [2] Habenicht G.: Kleben, Grundlagen, Technologien, Anwendungen, 3., neubearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Berlin Heidelberg, 1997
- [3] Ed. By F. Wolfgang Tagethoff. In collab. with Johannes Rohleder and Evelyn Kroker. Calcium carbonate, from the Cretaceous Period into the 21 st century, Basel; Boston; Berlin: Birkhäuser Verlag, 2001
- [4] N.N. DIN EN 923. Adhesives – Terms and definitions (Klebstoffe – Benennungen und Definitionen), German version EN 923:2005+A1:2008, Berlin: Beuth Verlag; 2008
- [5] Gruber, Werner. Hightech-Industrieklebstoffe. Landsberg/Lech: Verlag Moderne Industrie, Bd. 206, 2004
- [6] Brockmann W, Geiß PL, Klingen J, Schröder B. Klebtechnik – Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren. Weinheim: Wiley VCH, 2005
- [7] Heinold R.: Broadening polypropylene capabilities with functional fillers. Proceedings of the Functional Fillers 95, Intertech Corp., Houston, TX, 1995
- [8] Wypych G.: Handbook of Fillers, ChemTec Publishing, Toronto, Canada, 2000
- [9] Jacoby M.: Graphene: carbon as thin as can be, CJEN, 87 (9), 14-20, 2009
- [10] Lvov Y., Price R.: Halloysite Nanotubes, at <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/nanoclay-building/halloysite-nanotubes.html>, Accessed May 2009
- [11] Hashemi S., Din K. J., Low P.: Fracture Behavior of Glass Bead-Filled Polyoxymethylene Injection Moldings, Polym. Engng. Sci., 36, 13, 1807-20, 1996
- [12] Kowaleski T., Galeski A.: Influence of Chalk and its Surface Treatment on Crystallization of Filled Polypropylene, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 32, Issue 1, 2919-2934, 1988
- [13] Maurer F.H.J., Kosfeld R., Uhlenbroich Th.: Interfacial interaction in kaolin-filled polyethylene composites, Colloid & Polymer Science, 263, 624-630, 1985

- [14] Fu Q., Wang G., Liu C.: Polyethylene toughened by CaCO₃ particles: The interface behaviour and fracture mechanism in high density polyethylene/CaCO₃ blends, *Polymer*, 36, 12, 2397-401, 1995
- [15] Folkes MJ., Hardwick ST.: Direct study of the structure and properties of transcrystalline layers, *Journal of Materials Science Letters*, 6, 656-8, 1987
- [16] High Orientation of Toughened Chalk-Filled Isotactic Polypropylene: Preparation and Properties, *Polymer Engineering & Science*, Vol. 32, Issue 17, 1217-27, 2004
- [17] Mencil J., Varga J.: Influence of nucleating agents on crystallization of polypropylene, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 28, 161-174, 1983
- [18] Pukanszky B., In: Karger-Kocsis J, editor. *Polypropylene: structure, blends and compositions*. London: Chapman & Hall; 1995. Chapter 1
- [19] Varga J.: β -Modification of polypropylene and its two-component systems, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 35, 1891-1912, 1989
- [20] Vollenberg PHT., Heikes D.: Particle size dependence of the Young's modulus of filled polymer, *Polymer*, Vol. 30, No. 9, p. 1656-1662, 1989
- [21] Suetsugu Y., White JL.: Development of dispersion in the mixing of calcium carbonate into polymer blends in an internal mixer, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 7, Issue 4, 427-449, 1987
- [22] Yue CY., Cheung WL.: The morphology, character and strength of the interface in glass fibre-polypropylene composites, *Journal of Materials Science*, 26, 870-880, 1991
- [23] Svehlova V., Poloucek E.: About the influence of filler particle size on toughness of filled polypropylene, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 153, 197-200, 1987
- [24] Jancar J., Kucera J.: Yield Behavior of Polypropylene Filled With CaCO₃ and Mg(OH)₂, *Polymer Engineering & Science*, Vol. 30, Issue 12, 707-713, 1990
- [25] Fekete E., Pukanszky B., Toth A., Bertoti I.: Surface modification and characterization of particulate mineral fillers, *J Colloid Interf Sci*, 135:200, 1990
- [26] Papirer E., Schultz J., Turchi C.: Surface properties of a calcium carbonate filler treated with stearic acid, *European Polymer Journal*, Vol. 20, Issue 12, 1155-1158, 1984

- [27] Vu-Kahn T., Fisa B.: Fracture Behavior of Mica-Reinforced Polypropylene, Effects of Coupling Agent, Flake Orientation and Degradation, *Polym Compos*, 7, 219-226, 1986
- [28] Allard R., Vu-Kahn T., Chalifoux JP.: Fatigue Crack Propagation in Mica-Filled Polyolefins, *Polymer Composites*, Vol. 10, Issue 1, 62-68, 1989
- [29] Bucknall CB. *Toughend plastics* (Book), London: Applied Science; 1977
- [30] Michler GH., Starke JU. In: Riew CK, Kinloch AJ, editors. *Toughend plastics, II. Science and Engineering*. Washington, DC: American Chemical Society; 1996. p. 251
- [31] Yee AF, Maxwell M.: The Effect of Strain Rate on the Toughening Mechanisms of Rubber-Modified Plastics, *Polymer Engineering & Science*, Vol. 21, Issue 4, 2004
- [32] Sultan NJ., McGarry F. J.: Effect of Rubber Particle Size on Deformation Mechanism in Glassy Epoxy, *Polymer Engineering & Science*, Vol. 13, Issue 1, 29-34, 1973
- [33] Michler GH., Tovmasjan JM.: Craze formation in particle-filled thermoplastics, *Plaste Kautschuk*, 35, 3, 73-77, 1988
- [34] Rothon R.N., *Particulate Fillers for Polymers*, Volume 12, Number 9, 2002
- [35] Homepage der Firma „GEMME BLANC“, <http://www.gemmechem.com>
- [36] N.N. DIN ISO 9277. Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren, Berlin: Beuth Verlag; 2003
- [37] Lauke B.: On the effect of particle size on fracture toughness of polymer composites, *Composites Science and Technology*, 68, 3365-3372, 2008
- [38] Fu SY., Feng XQ., Lauke B., Mai YW.: Effects of particle size, particle-matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate polymer composites. *Compos B* 2008; 39:933-61
- [39] Zhu ZK., Yang Y., Yin J., Qi ZN.: Preparation and properties of organosoluble polyimide/silica hybrid materials by sol-gel process. *J Appl Polym Sci* 1999;73:2977-84
- [40] Dekkers MEJ., Heikens D.: The effect of interfacial adhesion on the tensile behavior of polystyrene-glass-bead composites. *J Appl Polym Sci* 1983;28:3089-15
- [41] Fu SY., Lauke B.: Analysis of mechanical properties of injection molded short glass fibre (SGF)/calcite/ABS composites. *J Mater Sci Technol* 1997;13:389-96
- [42] Eirich FR.: Some mechanical and molecular aspects of the performance of composites. *J Appl Polym Sci Appl Polym Symp* 1984;39:93-102

- [43] Radford KC.: The mechanical properties of an epoxy resin with a second phase dispersion. *J Mater Sci* 1971;6:1286-91
- [44] Spanoudakis J., Young RJ.: Crack propagation in a glass particle-filled epoxy-resin. 1. Effect of particle-volume fraction and size. *J Mater Sci* 1984;19:473-86
- [45] Amdouni N., Sautereau H., Gerard JF.: Epoxy composites based on glass-beads. 2. Mechanical-Properties. *J Appl Polym Sci* 1992;46:1723-35
- [46] Wang M., Berry C., Braden M., Bonfield W.: Young's and shear moduli of ceramic particle filled polyethylene. *J Mater Sci Mater Med* 1998;9:621-4
- [47] Nakamura Y., Yamaguchi M., Okubo M., Matsumoto T.: Effects of particle size on mechanical and impact properties of epoxy resin filled with spherical silica. *J Appl Polym Sci* 1992; 45:1281-9
- [48] Reynaud E., Jouen T., Gauthier C., Vigier G., Varlet J.: Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6. *Polymer* 2001;42:8759-68
- [49] Ou Y., Yang F., Yu ZZ.: A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 1998;36:789-95
- [50] Nicolais L., Narkis M.: Stress-Strain Behavior of Styrene-Acrylonitrile/Glass Bead Composites in the Glassy Region, *Polym. Eng. Sci.*, 11, 194, 1971
- [51] Chacko VP., Farris RJ., Karasz FE.: Dynamic mechanical spectrometry of nylon-12. *J Appl Polym Sci* 1983;28:2701-5
- [52] Tjong SC., Xu SA.: Ternary polymer composites: PA6,6/maleated SEBS/glass beads. *J Appl Polym Sci* 2001;81:3231-7
- [53] Levita G., Marchetti A., Lazzeri A.: Fracture of ultrafine calcium carbonate/polypropylene composites. *Polym Compos* 1989;10:39-43
- [54] Moloney AC., Kausch HH., Kaiser T., Beer HR.: Review-parameters determining the strength and toughness of particulate filled epoxide resins. *Journal of Material Science*, 1987;22:381-93
- [55] Kinloch AJ., Young RJ.: Fracture behavior of polymers. London: Elsevier Applied Science; 1983, p. 229
- [56] Shimbo M., Ochi M., Shigeta Y.: Shrinkage and internal stress during curing of epoxide resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981;26:2265-77
- [57] Lange FF.: The interaction of a crack front with a second phase dispersion. *Philos Mag* 1970;22:983-92

- [58] Badran B.M., Galeski A., Kryszewski M.: High-Density Polyethylene Filled with Modified Chalk, *Journal of Applied Polymer Science*, 1982; 27: 3669
- [59] Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M.: Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles, *Polymer*, 40, 2347-2365, 1999
- [60] Fu, Q., Wang G.: Polyethylene toughened by rigid inorganic particles, *Polym Eng Sci*, 1992;32:94-97
- [61] Fu Q., Wang G., Shen J.: Polyethylene toughened by CaCO₃ particles: brittle-ductile transition of CaCO₃-toughened HDPE. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993;49:673-676
- [62] Fu, Q., Wang G.: Effect of morphology on brittle-ductile transition of HDPE/CaCO₃ blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 1993;49:1985-1988
- [63] Fu, Q., Wang G.: Polyethylene toughened by CaCO₃ particles-percolation model of brittle-ductile transition in HDPE/CaCO₃ blends, *Polym Int*, 1993;30:309-312
- [64] Sumita M., Shizuma T., Miyasaka K., Ishikawa K.: Effect of reducible properties of temperature, rate of strain, and filler content on the tensile yield stress of nylon 6 composites filled with ultrafine particles, *J Macromol Sci*, 1983;B22:601-18
- [65] Zaini M. J., Fuad M. Y. A., Ismail Z., Mansor M. S., Mustafah J.: The Effect of Filler Content and Size on the Mechanical Properties of Polypropylene/Oil Palm Wood Flour Composites, *Polym. Int.*, 40, 1, 1996, 51-5
- [66] Godrad P., Bomal Y., Biebuyck J. J.: Influence of interactions on the tensile behaviour of polystyrene filled with calcium carbonate, *J. Mat. Sci.*, 28, 24, 6605-10, 1993
- [67] Zhou Y., Wang S., Zhang Y., Zhang, Y.: Reinforcement Effect of MAA on Nano-CaCO₃ -Filled EPDM Vulcanizates and Possible Mechanism, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 44, 1226-36, 200
- [68] Kovacevic V., Lucic S., Hace D., Cerovecki, Z.: Tensile properties of calcium carbonate-reinforced poly(vinyl acetate), *J. Adhesion Sci. Technol.*, 10, 12, 1273-85, 1996
- [69] Rockenbauer A., Korecz L., Pukanszky B.: Electron spin resonance investigation of filler orientation in compression and injection molded polypropylene based composites, *Polym. Bull.*, 33, 5, 585-9, 1994
- [70] Pukanszky B., Belinat K., Rockenbauer A., Maurer F H J.: Effect of nucleation, filler anisotropy and orientation on the properties of polypropylene, *Composites*, 25, 3, 205-14, 1994

- [71] Pukanszky B., Moczo J., Fekete E., Laszlo K.: Aggregation of Particulate Fillers: Factors, Determination, Properties, *Macromol. Symp.*, 194, 111-124, 2003
- [72] Pukanszky B., Fekete E., Kiss A.: Aggregation of CaCO₃ particles in PP composites: Effect of surface coating, *Composite Science and Technology*, 67, 1574-1583, 2007
- [73] Yang K., Yang Q., Li G., Sun Y., Feng D.: Mechanical Properties and Morphologies of Polypropylene With Different Sizes of Calcium Carbonate Particles, *Polymer Composites*, 27 (2006) 4, S. 443-450
- [74] Liu Z., Gilbert M.: Structure and Properties of Talc-Filled Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 7, 1087-98, 1996
- [75] Pukanszky B., Maurer F H J, Boode, J W: Impact Testing of Polypropylene Blends and Composites, *Polym. Engng. Sci.*, 35, 24, 1962-71, 1995
- [76] Liello V. DI, Martuscelli E., Ragosta G., Zihlif A.: Effect of fibre surface treatment on yielding and fracture behaviour of glass fibre-polypropylene composite, *Int. J. Polym. Mat.*, 29, 3-4, 211-20, 1995
- [77] Jancar J., Recman L.: Particle size dependence of the elastic modulus of particulate PMMA near its T_g, *Sci. Eng. Composite Materials*, 3, 4, 217-26, 1994
- [78] Sideridis E., Kytopoulos V. N., Papadopoulos G. A., Bourkas G. D.: The Effect of Low-Filler Volume Fraction on the Elastic Modulus and Thermal Expansion Coefficient of Particulate Composites Simulated by a Multiphase Model, *J. Appl. Polym. Sci.*, 111, 203-16, 2009
- [79] Wang M-J, Wolff S., Tan E-H: Filler-Elastomer Interactions. Part VII. The Role of the Distance Between Filler Aggregates in the Dynamic Properties of Filled Vulcanizates, *Rubb. Chem. Technol.* 66, 2, 178-95, 1993 (Bestellt bei Fernleihe)
- [80] Owen A. J., Koller I.: A note on the Young's modulus of isotropic two-component materials, *Polymer*, 37, 3, 527-30, 1996
- [81] Yang A C M, Filler-Induced Softening Effect in Thermally Aged Polydimethylsiloxane Elastomers, *Polymer*, 35, 15, 3206-11, 1994
- [82] Sjögren B. A., Berglund L. A.: Failure Mechanisms in Polypropylene With Glass Beads, *Polym. Composites*, 18, 1, 1-8, 1997
- [83] Buryan O. K., Novikov V. U.: Modeling of the interphase of polymer-matrix composite; Determination of its structure and mechanical properties, *Mechanics of Composite Materials*, Vol. 38, No. 3, 2002
- [84] Schneider J. P., Myers G. E., Clemons C. M., English B. W.: Biofibers as Reinforcing Fillers in Thermoplastic Composites, *Vinyl Additive Technol.*, 1, 2, 103-8, 1995

- [85] Schott N. R., Rahman M., Perez M. A.: Novel Micaceous Reinforcing Fillers With Fire and Smoke Retarding Qualities, *Vinyl Additive Technol.*, 1, 1, 36-40, 1995
- [86] Hornsby P. R., Watson C. L.: Interfacial modification of polypropylene composites filled with magnesium hydroxide, *J. Mat. Sci.*, 30, 21, 5347-55, 1995
- [87] Jancar J., Dibenedetto A. T., Dianselmo A.: Effect of Adhesion on the Fracture Toughness of Calcium Carbonate-Filled Polypropylene, *Polym. Engng. Sci.*, 33, 9, 559-63, 1993
- [88] Nabi Z. U., Hashemi S.: The effect of glass bead content on the mechanical properties of acrylonitrile/styrene/acrylate copolymer, *J. Mat. Sci.*, 31, 21, 5593-601, 1996
- [89] Mitsui S., Kihara H., Yoshimi S., Okamoto Y.: Impact Strength Improvement of Polystyrene by Dispersion of Rigid Particulate, *Polym. Engng. Sci.*, 36, 17, 2241-6, 1996
- [90] Thio Y.S., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M.: Toughening of isotactic polypropylene with CaCO₃ particles, *Polymer*, 43, 3661-3674, 2002
- [91] Zuiderduin W.C., Westzaan C., Huetink J., Gaymans R.J.: Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles, *Polymer*, 44, 261-275, 2003
- [92] Wang Y., Lu J., Wang G.: Toughening and Reinforcement of HDPE/CaCO₃ Blends by Interfacial Modification-Interfacial Interaction, *Journal of applied polymer science*, Vol. 64, Issue 7, 1997
- [93] Liu ZH., Kwok KW., Li RKY., Choy CL.: Effect of coupling agent and morphology on the impact strength of high density polyethylene/CaCO₃ composites, *Polymer*, 43, 2501-2506, 2002
- [94] Hashemi S., Gilbride M. T., Hodgkinson J.: Mechanical property relationships in glass-filled polyoxymethylene, *J. Mat. Sci.*, 31, 19, 5017-25, 1996
- [95] Lekatou A., Faidi S. E., Lyon S. B., Newman R. C.: Elasticity and fracture in particulate composites with strong and degraded interfaces, *J. Mat. Res.*, 11, 5, 1293-304, 1996
- [96] Lan T., Pinnavaia T.J.: Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites, *Chem. Mat.*, 6, 12, 2216-19, 1994
- [97] Hornsby P. R., Premphet K.: Fracture toughness of multiphase polypropylene composites containing rubbery and particulate inclusions, *J. Mat. Sci.*, 32, 4767-75, 1997

- [98] Pukanszky B., Maurer F H J: Impact Testing of Polypropylene Blends and Composites, *Polymer*, 36, 8, 1617-25, 1995
- [99] Li J. X., Silverstein M., Hiltner A., Baer E.: The Ductile-to-Quasi-Brittle Transition of Particulate-Filled Thermoplastics Polyester, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 2, 255-67, 1994
- [100] Li J. X., Hiltner A., Baer E.: Fractography and Failure Mechanisms of Particulate-Filled Thermoplastic Polyester, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 2, 269-83, 1994
- [101] Gross D., Seelig Th.: Bruchmechanik, 3., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2001
- [102] Lange FF., Radford KC.: Fracture energy of an epoxy composite system. *Journal of Material Science*, 6, 1197-203, 1971
- [103] Singh RP., Zhang M., Chan D.: Toughening of a brittle thermosetting polymer: effects of reinforcement particle size and volume fraction. *Journal of Material Science*, 37:781-8, 2002
- [104] Johnson BB., Kinloch AJ., Mohammed RD., Taylor AC., Sprenger S.: Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers, *Polymer* 2007;48:530-41
- [105] Lim S. H., Dasari A., Yu Z. Z., Mai Y. W., Liu S. L., Yong M. S.: Fracture toughness and mechanisms of nylon 6/organoclay/elastomer nanocomposites, *Compos Sci Technol* 2007;67:2914-23
- [106] Bleckmann B.R.K., Kinloch A.J.: Protocol for the Determination of the Mode I Adhesive Fracture Energy, GIC, of Structural Adhesives using Double Cantilever Beam (DCB) and Tapered Double Cantilever Beam (TDCB) Specimens, London, 2000
- [107] Mostovoy S., Crosley P.B., Ripling E.J.: Use of Crack-Line-Loaded Specimens for Measuring Plane-Strain Fracture Toughness, *Journal of Materials*, Band 2, S. 661-681, 1967
- [108] Kinloch A.J.: Adhesion and Adhesives, Science and Technology, Chapman and Hall, London, 1987
- [109] Kinloch A.J.: The science of adhesion, Part 2, Mechanics and mechanism of failure, *Journal of Materials Science*, Bd. 17, S. 617-651, 1982
- [110] N.N. DIN EN ISO 10365. Klebstoffe – Bezeichnung der wichtigsten Bruchbilder, Berlin: Beuth Verlag; 1995
- [111] N. N.: DIN EN 180088-Teil2: Nichtrostende Stähle, Technische Lieferbedingungen für Blech und Band aus korrosionsbeständigen Stählen für allgemeine Verwendung, Verlag Beuth, September 2005

- [112] Turcinkas, S.: Der Einfluss plastischer Fügeiteildeformationen auf die Festigkeit und Beständigkeit von strukturellen Klebverbindungen, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 2009
- [113] Produkt-Informationsblatt der Firma Dow für das flüssige Epoxidharz D.E.R 332
- [114] Produkt-Informationsblatt der Firma Dow für das flüssige Epoxidharz D.E.R 736
- [115] Produkt-Informationsblatt der Firma Huntsmann für JEFFAMINE D-230 Polyetheramine
- [116] Brockmann, Walter, et al. Klebtechnik. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [117] Gramsch S.: Finite Elemente Simulation von Klebverbunden auf Basis experimentell bestimmter Materialkennwerte, Diplomarbeit Universität Kaiserslautern, 2007
- [118] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. DIN EN ISO 527 – Kunststoffe, Bestimmung der Zugeigenschaften – S. 6. April 1996
- [119] DIN EN ISO 11339:2010-06, Klebstoffe – T-Schälprüfung für geklebte Verbindungen aus flexiblen Fügeiteilen
- [120] Moore DR., Williams JG.: A protocol for determination of the adhesive fracture toughness of flexible laminates by peel testing: Fixed arm and T-Peel methods, An ESIS Protocol, Revised June 2007
- [121] Georgiou I., Hadavinia H., Ivankovic A., Kinloch A.J., Tropsa V., Williams J.G.: Cohesive zone models and the plastically deforming peel test, The Journal of adhesion, 79, Issue 3, 2003, 239-265
- [122] Williams J.G., Hadavinia H., Cottrell B.: Anisotropic elastic and elastic-plastic bending solutions for edge constrained beams, Int. Journal of solids and structures, 42, 2005, 4927-4946
- [123] Kawashita L.F., The peeling of adhesive joints, PhD Thesis University of London, 2006
- [124] DIN EN ISO 11343: Klebstoffe – Bestimmung des dynamischen Keil-Schlag-Widerstandes von hochfesten Klebungen unter Schlagbelastung, 2005

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Kambiz Damavandi

Geburtsort: Teheran/Iran

Staatsangehörigkeit: Deutsch/Iranisch

Schulbildung

1982-1987 Iman - Grundschule (Esfahan/Iran)

1987-1990 Sheykh Fazlollah Nouri - Orientierungsschule (Teheran/Iran)

1990-1994 Nilforoush Zadeh - Gymnasium (Esfahan/Iran)

Studium (Iran)

1994-1998 Studium an der Universität Esfahan im Fach Metallurgie

Abschluss: Bachelor of Science in Material Science

Wehrdienst

1998-2000 Iranische Bodentruppe

Studium (Deutschland)

2002-2005 Studium an der Universität Hannover im Fach Maschinenbau

Abschluss: Master of Science in Maschinenbau

2009-2012 Promotionsstipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Doktorand der AG Werkstoff- und Oberflächentechnik Kaiserslautern (AWOK) an der Technischen Universität Kaiserslautern unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Paul Ludwig Geiß

Tätigkeiten

2005-2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Werkzeugmaschinen und Fabrikbetrieb (IWF) an der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. h. c. Dr.-Ing. Eckart Uhlmann

2007-2009 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Produktionstechnik und Umformmaschinen (PtU) der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Peter Groche