

IVW - Schriftenreihe Band 134

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

Mark Julian Kopietz

**Modifizierte, phosphatfreie
Organomineralharze in glas- und
basaltverstärkten Kunststoffen**

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Bibliographic information published by Die Deutsche Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data is available in the Internet at <<http://dnb.ddb.de>>.

Herausgeber: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH
Prof. Dr.-Ing. Ulf Breuer
Erwin-Schrödinger-Straße
TU Kaiserslautern, Gebäude 58
67663 Kaiserslautern
<http://www.ivw.uni-kl.de>

Verlag: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

Druck: sedruck.de
Ludwig-Hupfeld-Straße 16
D – 04178 Leizig

© Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern 2019

Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdrucks, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photographie, Mikroskopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.
ISSN 1615-021X
ISBN 978-3-944440-31-6

Modifizierte, phosphatfreie Organomineralharze in glas- und basaltfaserverstärkten Kunststoffen

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

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

von

Herrn

Dipl.-Chem. Mark Julian Kopietz

aus Grünstadt

Tag der mündlichen Prüfung 27. August 2019

Dekan Prof. Dr.-Ing. Tilmann Beck

Prüfungsvorsitzender Prof. Dr.-Ing. Paul Ludwig Geiß

Berichterstatter Prof. Dr.-Ing. Ulf Paul Breuer

Prof. Dr. Werner Thiel

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2014 bis 2019 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW), Abteilung Werkstoffwissenschaft, Kompetenzfeld Tailored Thermosets & Biomaterials.

An erster Stelle gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulf Breuer, herzlichster Dank für die allzeit konstruktive sowie wissenschaftliche Diskussions- und Hilfsbereitschaft. Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. Werner Thiel für die Diskussionen und Übernahme des Zweitgutachtens, sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Paul Geiß für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes, besonders danken.

Ferner gilt mein außerordentlicher Dank Herrn Dr.-Ing. Bernd Wetzel als Abteilungs- und Kompetenzfeldleiter sowie steten Diskussionspartner und wissenschaftlichen Betreuer. Ebenso möchte ich mich ganz besonders bei Herrn Prof. Dr. Sergiy Grishchuk für seine herausragende Expertise sowie tatkräftige wissenschaftliche Unterstützung bedanken. Genauso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. Klaus Friedrich für die Unterstützung bei Veröffentlichungen. Darüber hinaus gilt mein Dank der kompletten Belegschaft des Instituts, insbesondere aber den Mitarbeitern der Abteilung Werkstoffwissenschaft, für die überaus kollegiale und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Hervorzuheben sind dabei (in alphabetischer Reihenfolge) Thorsten Becker, Matthias Bandler, Pia Eichert, Hermann Giertzsch, Ariane McCauley, Heidrun Plocharzik, Ralf Schimmele, Petra Volk und Harald Weber für jegliche administrative, analytische und technische Unterstützung; sowie Maurice Gilberg, Moritz Hübler, Bai Cheng Jim, Benjamin Kelkel, Andreas Klingler, Tim Krooß, Sebastian Nissle, Vitalij Popow und Kerstin Steidle als wissenschaftliche Kollegen/innen für den tollen Gruppenzusammenhalt. Unzählige „Mettwoche“ und „Dönerstage“ sowie Fussball- und Tischkickerpartien, private Gruppenausflüge wie Paintball in Neustadt (2015) oder Outdoor-Kart in Walldorf (2016), wie aber auch Konferenzbegleitungen und die Doktorandentagungen in Losheim am See (2018, 2019) werden in bester Erinnerung bleiben. Ebenso sei meiner langjährigen studentischen Hilfskraft Simon Unik wie auch meinen Diplomanden/innen Fatih Bilgin, Paul Geisler und Julia Vogtmann sowie den weiteren Studienarbeitern für ihren Beitrag gedankt.

Zu größtem Dank bin ich jedoch meiner ganzen Familie verpflichtet, welche mir diesen Lebensweg erst ermöglicht und mich dauerhaft unterstützt hat. Dabei möchte ich ganz besonders meine Frau Nora hervorheben, die mich insbesondere in der Zeit nach der Geburt unseres Sohnes Noah mit schlafreichen Nächten verwöhnt hat.

Ottweiler, September 2019

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Kurzfassung	III
Abstract	IV
Abkürzungsverzeichnis	V
1 Einleitung und Motivation	1
1.1 Hintergrund	1
1.2 Ziele und Vorgehensweise	3
2 Stand der Technik	5
2.1 Faserkunststoffverbundwerkstoffe	5
2.1.1 Fasertypen	6
2.2 Grabenlose Rohrsanierung	9
2.2.1 Sanierungsnotwendigkeit in Deutschland	9
2.2.2 Partielles Kurzliner-Verfahren	11
2.3 Organomineralharze	13
2.3.1 Chemische Reaktivität	13
2.3.2 Emulgatoren	14
2.3.3 Reaktivverdünner	17
2.4 Bruchmechanik	19
2.4.1 Linear-elastische Bruchmechanik homogener Werkstoffe	19
2.4.2 Partikelverstärkung von spröden Kunststoffen	22
2.4.3 Grenzschicht zwischen Faser und Matrix	23
2.4.4 Bruchmechanik in faserverstärkten Kunststoffen	24
2.5 Haftvermittelnde Organosilane	26
2.5.1 Aktivierung und Hydrolyse von Organosilanen	26
2.5.2 Beispiele zur Anbindung von Polymeren an anorganische Füllstoffe	27
2.5.3 Beispiele zur Anbindung von Polymeren an Basaltfasern	27
3 Materialien und Methoden	29
3.1 Verwendete Materialien	29
3.2 Probenherstellung	32
3.2.1 Matrices	32
3.2.2 Faserverstärkte Kunststoffe	33
3.3 Analytische Methoden	34
3.3.1 Härteprüfung nach Shore D	34
3.3.2 Topfzeit- und Viskositätsermittlung nach Brookfield	34

3.3.3	Ermittlung der Thixotropie mittels Platte/Platte-Rheologie	35
3.3.4	Ermittlung von Dreipunktbiegeeigenschaften	36
3.3.5	Matrixbruchzähigkeit durch Kompakt-Zug-Versuche	37
3.3.6	Interlaminare Scherfestigkeit	38
3.3.7	Laminatöffnungswiderstand durch DCB-Versuche	39
3.3.8	Bruchflächenmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie	41
3.3.9	Ermittlung der Partikelgrößenverteilung	41
3.4	Text- und Datenverarbeitung	42
4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1	Matrixmodifikation	43
4.1.1	Einsatz von epoxidiertem Leinsamenöl als Emulgatorsubstitut	43
4.1.2	Einfluss der PMDI/WG-Stöchiometrie	53
4.1.3	Einfluss der Rührgeschwindigkeit	58
4.1.4	Einsatz von Oxazolidinen als Reaktivverdünner	67
4.1.5	Einsatz silan-terminierter Polymere zur Substratanbindung	72
4.1.6	Einfluss durch nachgelagertes Tempern	79
4.1.7	Thixotropes Verhalten von Organomineralharzen	82
4.2	Glasfaserverstärkte Komposite	85
4.2.1	Auswahl geeigneter Benetzungsadditive	86
4.2.2	Interlaminare Scherfestigkeit von GFK über die Zeit	87
4.2.3	Korrosionsbeständigkeit von GFK über die Zeit	89
4.3	Basaltfaserverstärkte Komposite	97
4.3.1	Neuartige Basaltfaserhalbzeuge	97
4.3.2	Interlaminare Bruchzähigkeit von BFK und GFK	98
4.3.3	Biegeeigenschaften von BFK und GFK	104
4.3.4	Vergleich der G_{Ic} von Matrix und Komposit	106
5	Zusammenfassung	107
	Literaturverzeichnis	111
	Abbildungsverzeichnis	120
	Tabellenverzeichnis	125
	Appendix	127
	Publikationen und Konferenzbeiträge	134
	Betreute studentische Arbeiten	136
	Lebenslauf	137

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Modifikation duroplastischer, kalthärtender Organomineralharzmatrices für glas- und basaltfaserverstärkte Kunststoffe, welche zukünftig Anwendung in der Kurzliner-Sanierung defekter und korrosiv belasteter Rohrleitungen finden sollen. Bei dem heute zur Anwendung kommenden, so genannten 3P-Harz (**P**olyisocyanat, **P**olykieselsäure, **P**hosphat), dienen organische Phosphorsäureester als Emulgatoren der reaktiven PMDI/WG-Emulsion. Diese unterliegen jedoch der Gefahr, durch die EU-Verordnung REACH (EG-Nr. 1907/2006) restriktiert zu werden. Es wird gezeigt, dass die Substitution der organischen Phosphorsäureester durch epoxidiertes Leinsamenöl (ELO) aus nachwachsenden Rohstoffen ohne Einbußen der Verarbeitbarkeit und der (bruch-)mechanischen Eigenschaften möglich ist. Dadurch bleibt eine REACH-Konformität des Harzsystems gewährleistet. Die weitergehende gezielte Modifikation der *in situ* mit Polysilikatpartikeln gefüllten Polyharnstoffharze mittels silan-terminierter Polymere (STP) führt außerdem zu Verbesserungen der Bruchzähigkeit durch Matrix/Partikel-Brückenbildungen.

Gegenüber dem phosphathaltigen Stand der Technik Harz wird durch die entwickelten 2P-Matrices (**P**olyisocyanat, **P**olykieselsäure) eine erhöhte Schadenstoleranz in GFK wie auch in neuartigen BFK nachgewiesen. Ferner wird die Dauerhaftigkeit erhöht und ein unerwünschtes Ausdiffundieren phosphathaltiger, umweltbelastender Emulgatoren wird vermieden. Es werden synergistische Effekte wirksam, welche aufgrund der STP-Modifikation in GFK und neuartigen BFK zu einer verbesserten Faser/Matrix-Haftung und somit einer erhöhten Lebensdauer führen. Der Einsatz von glasähnlichen aber thermisch- und korrosionsbeständigen Basaltfasern, welche in energiearmen Prozessen aus natürlichem Lavagestein gewonnen werden, wird positiv bewertet.

Abstract

The present work deals with the modification of thermosetting, cold-curing organo-mineral resins for glass and basalt fiber reinforced plastics, which are going to be used for the short liner rehabilitation of defective and corrosively loaded pipelines. In the so-called 3P resin (**p**olyisocyanate, **p**olysilicic acid, **p**hosphate) used today organic phosphoric acid esters serve as emulsifiers of the reactive PMDI/WG emulsion. However, there's a risk that they will be restricted by the EU regulation REACH (EC No. 1907/2006). It is shown that the substitution of organic phosphoric acid esters by epoxidized linseed oil (ELO), made from renewable raw materials, is possible without loss of processability and (fracture) mechanical properties. This ensures the REACH conformity of the resin system. The further targeted modification of the poly-urea resins, *in situ* filled with polysilicate particles, using silane-terminated polymers (STP) also leads to improvements in fracture toughness due to matrix/particle bridging.

Compared to the phosphate-containing state-of-the-art resin, the developed 2P matrices (**p**olyisocyanate, **p**olysilicic acid) demonstrate an increased damage tolerance in GFRP as well as in novel BFRP. Furthermore, the durability is increased and undesired diffusion of phosphate-containing, environmentally harmful emulsifiers is avoided. Synergistic effects become effective which, due to the STP modification in GFRP and novel BFRP, lead to improved fiber/matrix adhesion and thus increased service life. The use of glass-like yet thermal and corrosion-resistant basalt fibers which are obtained from natural lava rock in low-energy processes is positively evaluated.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung
2P	<i>Polyisocyanat, Polysilikat</i>
3P	<i>Polyisocyanat, Polysilikat, Phosphat</i>
3PB	Dreipunktbiegung
APS	Aminopropyltrimethoxysilan
APTES	(γ -Aminopropyl)triethoxysilan
APTMS	(3-Aminopropyl)trimethoxysilan
BCP	Block-Copolymer
BF700	Basaltfaserhalbzeug, 700 g/m ²
BF1000	Basaltfaserhalbzeug, 1000 g/m ²
BFK	Basaltfaserverstärkter Kunststoff
BMC	<i>engl. Bulk Moulding Compound</i>
CBT	<i>engl. Corrected Beam Theory</i>
CSR	<i>engl. Core-Shell Rubber</i>
CT	<i>engl. Compact Tension</i>
CTS	3-(chloropropyl)trimethoxysilan
DCB	<i>engl. Double Cantilever Beam</i>
DIN	Deutsches Institut für Normung
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
ED6	Lankroflex™ ED6, s. Tab. 3.5
ELO	Epoxidiertes Leinsamenöl
ESBO	Epoxidiertes Sojabohnenöl
ECR	<i>engl. E-Glass Corrosion Resistant</i>
EN	Europäische Norm
EPBM	Elastisch-plastische Bruchmechanik
ESIS	<i>engl. European Structural Integrity Society</i>
FL3777	Efka® FL3777, s. Tab. 3.6
FVG	Faservolumengehalt
FKV	Faserkunststoffverbund
GF1050	Glasfaserhalbzeug, 1050 g/m ²
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
GNP	<i>engl. Graphen-Nanoplatelets</i>
GO	<i>engl. Graphenoxid</i>
GPTMS	(γ -Glycidylloxypropyl)trimethoxysilan
HS1162	Rheovis® HS1162, s. Tab. 3.6
ICTMS	(3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan

ILSS	<i>engl.</i> Interlaminar Shear Strength
IPPP	Isopropylphenylphosphat, 3:1
ISO	<i>engl.</i> International Organization for Standardization
KBV	Kurzbiegeversuch
LEBM	Linear-elastische Bruchmechanik
MDI	Methylendiphenylisocyanat
<i>n</i> BS	<i>n</i> -Butyltrimethoxysilan
NFK	Naturfaserverstärkter Kunststoff
PB2744	Efka® PB2744, s. Tab. 3.6
PMDI	Polymeres Diphenylmethandiisocyanat
PTFE	Polytetrafluorethylen
PU1191	Rheovis® PU1191, s. Tab. 3.6
PU1331	Rheovis® PU1331, s. Tab. 3.6
REACH	<i>engl.</i> Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
RT	Raumtemperatur
SENB	<i>engl.</i> single edge notched bend
SMC	<i>engl.</i> Sheet Moulding Compound
STP	Silan-terminiertes Polymer
STP-E 15	GENIOSIL® STP-E15, s. Tab. 3.6
S XP 2749	DESMOSEAL® S XP 2749, s. Tab. 3.6
T CPP	Tris(2-chloro-1-methyl-ethyl)phosphat
Vol. %	Volumen-Prozent
WE3110	Hydropalat® WE3110, s. Tab. 3.6
WE3485	Hydropalat® WE3485, s. Tab. 3.6
WG	Wasserglas
WHO	<i>engl.</i> World Health Organization
XB502	GENIOSIL® XB502, s. Tab. 3.6

Lateinische Variablen

Zeichen	Einheit	Beschreibung
a	mm	Risslänge (CT), Delaminationslänge (DCB)
A	J, mm	Energie (DCB), Kalibrierungsfaktor (CT)
b	mm	Probenbreite
B	mm	Kalibrierungsfaktor (CT)
C		Compliance (DCB)
d	mm	Weg, Dicke
\bar{d}_p	μm	Partikelgrößenmittelwert
E	MPa	Elastizitätsmodul
F	N	Kraft
F_a	g/m^2	Flächengewicht
g	m/s^2	Erdgravitation
G_{Ic}	J/m^2	Kritische Energiefreisetzungsrate, Mode I
h	mm	Probendicke
k_f	m/s	Durchlässigkeitsbeiwert (<i>Darcy-Gesetz</i>)
K	m^2	Permeabilität (<i>Darcy-Gesetz</i>)
K_{Ic}	$\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$	Kritischer Spannungsintensitätsfaktor, Mode I
l	mm	Probenlänge (3PB, DCB)
l_v	mm	Auflagerabstand (KBV)
l_1	mm	Abstand Lasteinleitung bis Probenmitte (DCB)
l_2	mm	Abstand Lasteinleitung bis Probenanfang (DCB)
L	mm	Auflagerabstand (3PB)
m	g	Masse
n_R	min^{-1}	Rührgeschwindigkeit
n		Funktionalität
N		Lasteinleitungsblock-Korrekturfaktor (DCB)
P		Größen-Verformungs-Korrekturfaktor (DCB)
r	mm	Radius Auflager/Stempel (3PB, KBV)
R	mm	Radius Lasteinleitungsbohrung (CT)
t	min/d	Zeit
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
V	cm^3	Volumen
w	mm	Lasteinleitungslänge (CT)
W_b	J	Energie bis zum Bruch (CT)

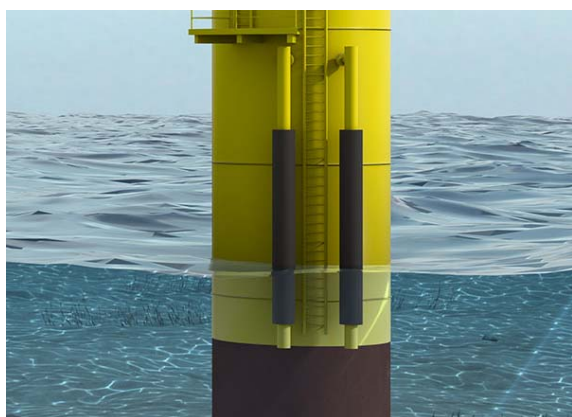
Griechische Variablen

Zeichen	Einheit	Beschreibung
α		Geometrischer Kalibrierungsfaktor (CT)
$\dot{\gamma}$	s^{-1}	Schergeschwindigkeit
δ	mm	Verformung (DCB)
Δ		Differenz
$ \Delta $	mm	Betrag des X-Achsenabschnitt aus $(C/N)^{1/3}$ gegen δ (DCB)
ϵ	%	Dehnung
η	Pa·s	Viskosität
π		Kalibrierungsfaktor (CT)
ρ	g/cm^3	Dichte
σ	MPa	Spannung
τ	MPa	Interlaminare Scherfestigkeit
φ_F	Vol. %	Faservolumengehalt

1 Einleitung und Motivation

1.1 Hintergrund

Basaltfasern, welche aus nahezu unerschöpflichem Lavagestein der Erdkruste gewonnen werden, weisen gegenüber den ihnen chemisch verwandten Glasfasern einen energieärmeren Herstellungsprozess auf, außerdem ca. 15% bessere mechanische Eigenschaften (Steifigkeit, Festigkeit) bei nur geringfügig erhöhter Dichte, sowie höhere Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit. Das verbesserte Eigenschaftsprofil von Basalt- gegenüber Glasfasern in faserverstärkten Kunststoffen (FVK) begründet den Einsatz in einer Vielzahl technischer Anwendungen mit Korrosionsgefahr (Abb. 1.1) und soll künftig dazu führen, neue Märkte zu erschließen bzw. GFK-Märkte zu ersetzen.



(a) BFK-Protektoren für maritime Anwendungen [1]



(b) Betonarmierungsstäbe (*engl.* rebar) aus BFK als Ersatz für Stahl [2]

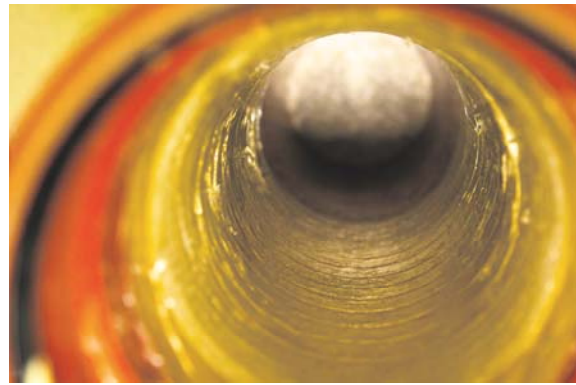
Abb. 1.1: Anwendungsbeispiele von basaltfaserverstärkten Kunststoffen (BFK)

Abgesehen von den physikalischen Vorteilen spielen heutzutage vermehrt umweltpolitische Kriterien eine immer größere Rolle. Die Gewinnung aus natürlichem Lavastein ohne Zugabe weiterer Additive, die Recyclierbarkeit, die REACH- und WHO-Konformität sowie die CO₂-Bilanz sprechen klar für die Verwendung dieser Fasertypen [3].

Im Bereich der grabenlosen Rohrreparatur (Abb. 1.2) finden aktuell glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) Einsatz als Renovierungsmaterial beschädigter Rohrleitungen. Neben öffentlichen Kanalnetzen, welche Trink- oder Abwasser transportieren, spielt zunehmend aber auch die Rohrinfrastruktur in industriellen Anlagen eine Rolle. Der Transport korrosiver Medien führt zu degradierenden Rohrleitungen und bedingt die Sanierung mittels beständiger Werkstoffe.



(a) Schema der Applikation eines GFK-Kurzliners [4]



(b) Bild eines mit GFK-Kurzliners sanierten Rohres (\varnothing 150 mm)

Abb. 1.2: Rohrreparatur mittels der Kurzlinier-Methode

Ebenso wie die Fasertypen spielen in faserverstärkten Kunststoffen (FVK) aber auch die fasenumgebende Matrix, welche externe Lasten auf die Faser überträgt, eine herausragende Rolle. Aufgrund ihrer kalthärtenden sowie korrosionsbeständigen Eigenschaften haben sich Organomineralharze im Bereich der Renovierungsmethoden direkt vor Ort etabliert. Die aus pre-oligomerisierten Isocyanatderivaten (PMDI) sowie Alkaliwasserglas (WG) bestehenden Organomineralharze werden im Stand der Technik jedoch durch organische Phosphorsäureester emulgiert. Aufgrund fehlender chemischer Funktionalitäten der organischen Phosphorsäureester werden diese mit zunehmender Zeit durch das Durchflussmedium ausgeschwämmt und führen zu einer unerwünschten Belastung des Grundwassers, da sie in Klärwerken nicht ausreichend gefiltert werden [5,6].

Die indirekte, zweistufige Reaktion von Isocyanat und Wasserglas führt zu einem duroplastischen Polyharnstoffnetzwerk unter *in situ* Bildung von mikrometergroßen, sphärischen Polysilikatpartikeln. Steife Füllstoffe sind bekannt, bei guter Anbindung an die umgebende Matrix verschiedene Bruchmechanismen zu aktivieren, welche zu einer Steigerung (bruch-)mechanischer Eigenschaften führen [7–11]. Die gezielte Modifikation gefüllter, duroplastischer Kunststoffformulierungen mittels organofunktioneller Silane ermöglicht die chemische Anbindung zwischen organischer Matrix und anorganischem Füllstoff, was zu einer gesteigerten Bruchzähigkeit beiträgt [12, 13]. Ferner sind durch die Anbindung an anorganische Glas- oder Basaltfasern synergistische Effekte zu erwarten, was die Faser/Matrix-Haftung und damit die Bauteilintegrität sowie Lebensdauer positiv beeinflusst [14].

1.2 Ziele und Vorgehensweise

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung neuartiger basaltfaserverstärkter Kunststoffe (BFK) als Werkstoff für die Sanierung defekter und/oder korrosionsbelasteter Rohrleitungen mittels der Kurzliner-Methode. Dazu erfolgt die Modifikation der Matrixformulierung und ihre anschließende Anwendung in glas- und basaltfaserverstärkten Kunststoffen.

Im ersten Schritt wird die Eliminierung umweltschädlicher organischer Phosphorsäureester verfolgt, die nach derzeitigem Stand der Technik in Organomineralharzen (3P Resins®) als Emulgatoren für die PMDI/WG-Systeme dienen. Der Einsatz reaktiver petrochemischer Emulgatorsubstituenten hat in der Vergangenheit bereits vielversprechende Ergebnisse geliefert [15–17]. Die Substitution durch funktionalisierte Öle aus nachwachsenden Rohstoffen unterbindet unerwünschte Belastungen des Durchflussmediums und erhöht den Bio-Anteil des Harzsystems, was zu einem geminderten CO₂-Fußabdruck führt. Aus wirtschaftlichen Gründen (WG dient als günstiger Silikatprecursor) erfolgt eine Variation des stöchiometrischen PMDI/WG-Verhältnisses. Ferner wird der Einsatz von Oxazolidinen als reaktive Viskositätsminderer untersucht, um eine ausreichende Imprägnierviskosität des Harzsystems zu gewährleisten. Die gezielte und systematische Modifikation der phosphatfreien Organomineralharze, so genannte 2P-Harze, welche *in situ* mit Polysilikatpartikeln gefüllt sind, soll durch organofunktionelle Silane zu einer chemischen Anbindung der Partikel und damit einhergehend einer gesteigerten Bruchzähigkeit führen. Weiterhin wird der Einfluss einer nachfolgenden Temperstufe und damit verbundenen Nachvernetzung der kalthärtenden, duroplastischen Matrix betrachtet. Analytisch wird das Hauptaugenmerk aus Verarbeitungsgründen auf die rheologischen Eigenschaften (Viskosität, Topfzeit) und Härtungsgeschwindigkeiten (Shore D Härte), sowie nach Aushärtung, auf die mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften gelegt.

Heute werden vornehmlich ECR-Glasfasergewebematten, bestehend aus 0/90°-Gewebe und Wirrfaser, als Trägermaterial eingesetzt. Die ausgehärteten glasfaserverstärkten Kunststoffe (GFK) werden an der sanierten Stelle nach Wiederinbetriebnahme mechanischen sowie chemischen Belastungen ausgesetzt. Aufgrund dessen wird im nächsten Schritt der Einsatz von Benetzungsadditiven untersucht, welche die Werkstoffintegrität und die mechanische Stabilität im Faserkunststoffverbund (FKV), näher die interlaminare Scherfestigkeit (ILSS), steigern sollen. Nach Auswahl eines geeigneten Additives folgen Betrachtungen der ILSS in Abhängigkeit der Aushärtezeit, sowie des Einflusses der Auslagerung und Belastung durch Wasser und korrosive Medien (HCl, NaOH), um die Dauerhaftigkeit der GFK zu beurteilen.

Um das Ziel neuartiger BFK zu erreichen werden aus der Matrixmodifikation hervorgegangene, neue Formulierungen in GFK und BFK eingesetzt und ferner mit dem Referenzharzsystem nach dem Stand der Technik verglichen. Aufgrund der ähnlichen chemischen Zusammensetzung von Basalt- und Glasfasern, sowie ähnlichen Halbzeugarchitekturen, wird eine unveränderte Verarbeitung und synergistische Effekte durch die Emulgatorsubstitution sowie STP-Modifikation in den resultierenden Kompositen angestrebt. Zur Beurteilung der Lamineigenschaften wird die Faser/Matrix-Haftung mit Hilfe von Double Cantilever Beam (DCB) Versuchen näher betrachtet.

Die Entwicklungsabfolge vom Stand der Technik zu neuartigen basaltfaserverstärkten Kunststoffen (BFK) wird in [Abb. 1.3](#) dargestellt.

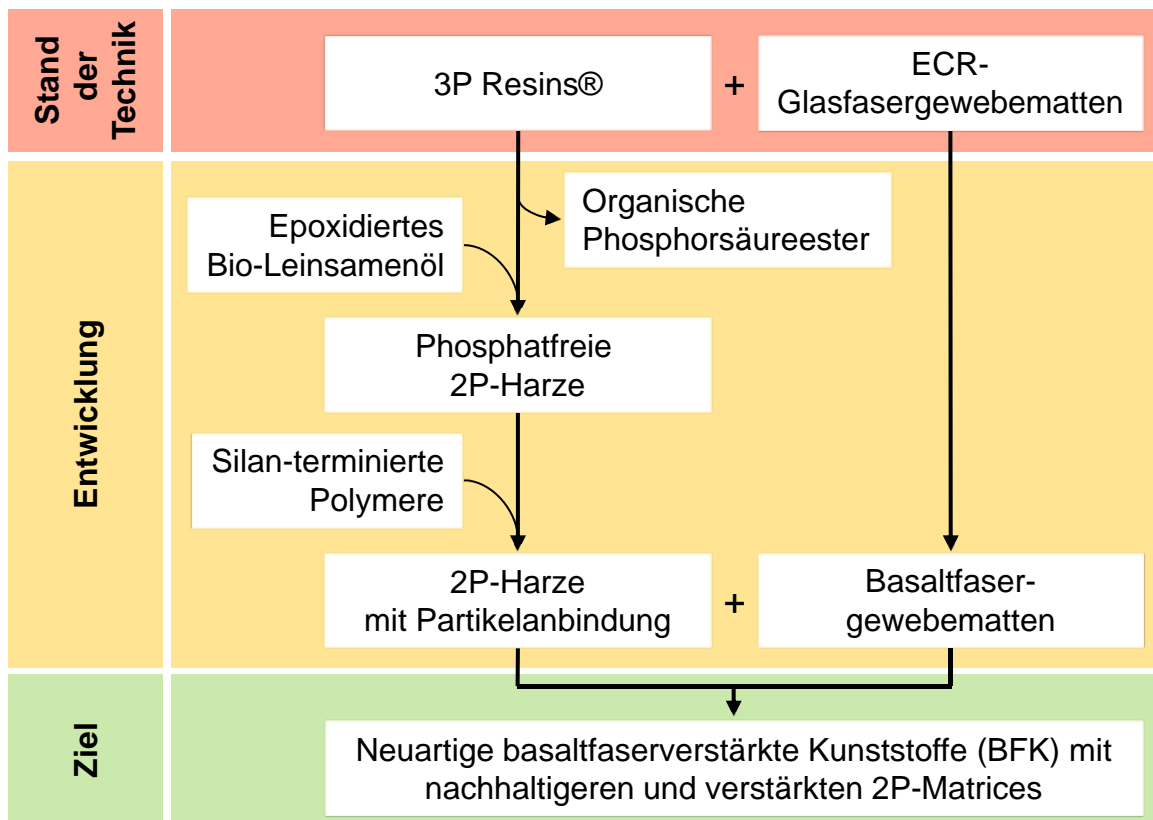


Abb. 1.3: Schematische Darstellung der gewählten Vorgehensweise

2 Stand der Technik

2.1 Faserkunststoffverbundwerkstoffe

Faserkunststoffverbundwerkstoffe (FKV) finden seit über 70 Jahren Einsatz in vielfältigsten Anwendungen. Sie bestehen durch hohe Festigkeiten und Steifigkeiten in Verbindung mit einer relativ geringen Dichte. Die Flexibilität von FKV gewährt Freiheitsgrade in der Gestaltung und Auslegung entsprechender Bauteile. FKV profitieren von der optimalen Lastübertragung extern wirkender Kräfte von der fixierenden und stützenden Matrix auf die hochfesten Fasern (Voraussetzung: Fasermodul \gg Matrixmodul) [18, S. 13, 86].

In der Luft- und Raumfahrt sowie im Automobilsektor haben sich kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) aufgrund ihrer geringen Dichte und dem damit verbundenen Leichtbaupotential etabliert [19]. Im Industriesektor hingegen finden vermehrt glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) aufgrund wirtschaftlicher Aspekte Einsatz [20, S. 4]. Der europäische Bedarf von GFK (1,14 Mt) ist gegenüber CFK (0,04 Mt) um ein Vielfaches höher und stetig wachsend [21]. Dabei dominieren für GFK-Anwendungen die Sektoren Bauindustrie (Brückenbau, Fenster- und Treppen/Leiterprofile, Armierungssysteme) und Transport (Exterieur-Bauteile im Nutzfahrzeug- und Automobilbereich) mit hohen Absatzvolumina (Abb. 2.4).

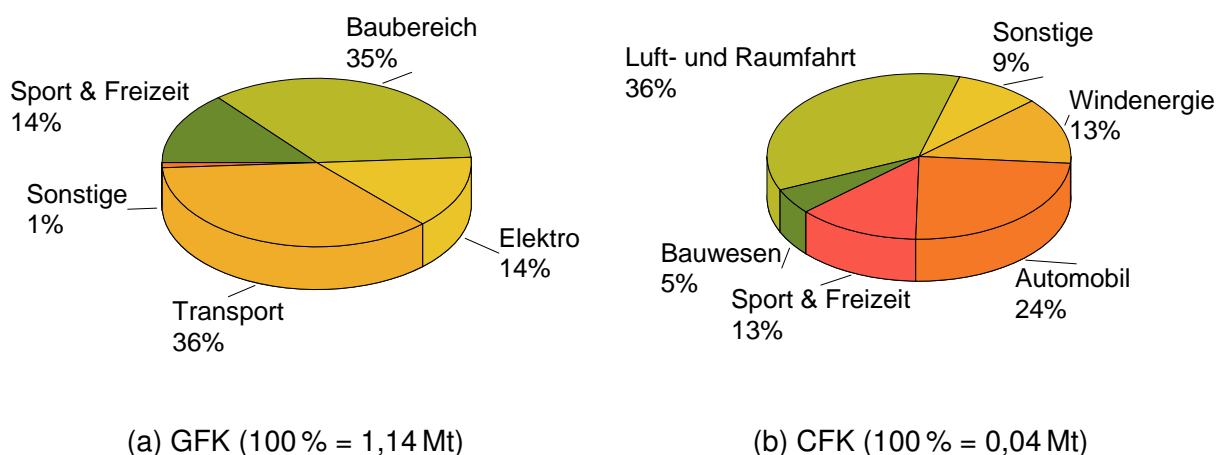


Abb. 2.4: Aufteilung der GFK- und CFK-Produktion in Europa nach Anwendungen, Stand 2018 [21]

Die Herstellung und Verarbeitung von GFK-Bauteilen untergliedert sich in verschiedenste Methoden in Abhängigkeit der Bauteilkomplexität sowie Produktionsmenge. Hochautomatisierte Verfahren wie SMC (*engl.* Sheet Moulding Compound) und BMC (*engl.* Bulk Moulding Compound) zur Herstellung von Bauteilen im Elektro- und Elektro-

nikbereich sowie Transport, vorrangig der Automobilindustrie, dominieren mit ca. 25 % den GFK-Markt. Die Herstellung von GFK im offenen Verfahren, also Handlaminierten oder Faserspritzen, stellt mit ca. 21 % die zweitwichtigste Verarbeitungsmethode dar (Abb. 2.5).

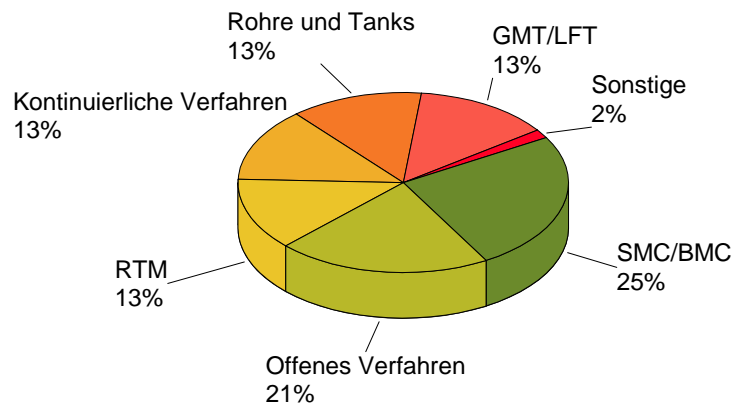


Abb. 2.5: GFK-Produktion in Europa nach Verarbeitungsmethoden, Stand 2018 [21]

Die in vielen Anwendungsbereichen gegenüber anderen Werkstoffklassen technischen sowie oftmals auch wirtschaftlichen Vorteile von FKV zeigen das hohe Marktpotential auf. Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) finden hauptsächlich im Hochleistungssektor Einsatz, wohingegen glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) mit duroplastischen Matrices aus Kostengründen die Massenmärkte dominieren und damit weitergehende Forschung lohnenswert machen.

2.1.1 Fasertypen

Unterschiedliche Anwendungen erfordern differenzierte Eigenschaftsprofile der lasttragenden Fasern. Die gängigen Fasertypen wie Glas-, Kohlenstoff-, Aramid- oder Naturfasern unterscheiden sich vorrangig in ihren Dichten, mechanischen Eigenschaften und dem Preis (Tab. 2.2):

Tab. 2.2: Haupteigenschaften gängiger Fasertypen

		Glas		Basalt	Carbon	Aramid	Natur
		E	ECR		PAN-HT	Kevlar 49	Hanf
Dichte	[g/cm ³]	2,54	2,61	2,67	1,78	1,45	1,45
Zugmodul	[GPa]	72	81	85	240	135	70
Zugfestigkeit	[GPa]	3,5	3,5	3,9	3,8	3,5	0,6
Zugdehnung	[%]	4,6	4,6	3,2	1,6	2,8	1,6
T_{\max}	[°C]	300 – 350		700	500	250 – 300	200
Preis	[€/kg]	1,8	-	2,9	25,0	27 – 45	< 1
Quelle		[20, 22, 23]	[23]	[22–25]	[20, 22]	[20, 26]	[20, 27]

Kohlenstofffasern bestechen bei vergleichsweise hohen Steifigkeiten und Festigkeiten durch eine sehr geringe Dichte, sind aber äußerst kostenintensiv aufgrund des hohen Energieaufwandes bei der Herstellung. Aufgrund dessen finden Kohlenstofffasern hauptsächlich Anwendung in Leichtbauanwendungen in der Luft- und Raumfahrt oder im Automobilsektor [7, S. 309]. Die weitaus günstigeren Glasfasern besitzen etwas höhere Dichten und geringere Steifigkeiten und Festigkeiten. Aufgrund des großen Glasfasermarktes haben sich in der Vergangenheit anwendungsspezifische Unterkategorien etabliert. Durch unterschiedliche chemische Zusammensetzungen existieren neben dem günstigsten Vertreter, E-Glas, zum Beispiel alkali-resistente (AR) oder säure-resistente (ECR) Glasfasertypen. Basaltfasern hingegen besitzen bei nur leicht erhöhter Dichte bis zu 15 % bessere mechanische Eigenschaften als Glasfasern und sind resistenter gegen Korrosion und thermische Belastung. Im Allgemeinen bewegen sich die Durchmesser aller Fasertypen im Bereich 5 – 16 μm [23].

Basaltfasern

Der Ursprung von Basaltfasern geht auf Entwicklungen sowjetischer Forscher Mitte des 20. Jahrhunderts zurück und war vorerst auf den Einsatz in der Raumfahrt und Rüstungsindustrie beschränkt [28, 29]. Basaltfasern werden aus natürlichem und nahezu unerschöpflichen Lavagestein, welches zu etwa 13 % in der Erdkruste vorkommt, gewonnen. Der bei 1500 – 1700 °C aufgeschmolzene Basaltgestein resultiert nach dem Spinnen durch Platin/Rhodium-Düsen und rapiden Abkühlen in einer amorphen Phase. Der Herstellungsprozess gleicht dem der Glasfasern, ist jedoch frei von zusätzlichen Additiven und weitaus energieärmer [24, 30]. Sie heben sich durch chemische Stabilität und Korrosionsresistenz gegenüber sauren und alkalischen Medien, nahezu gar keiner Feuchtaufnahme, UV-Beständigkeit und extrem hoher thermischer Stabilität von –200 bis 600 °C hervor [31]. Aufgrund dieser hervorragenden Eigenschaften finden Basaltfasern als Glassubstitut bereits Einsatz in verschiedensten FKV-Anwendungen in Baubereich, Automobilindustrie oder

Bootsbau [32].

Glas- und Basaltfasern sind anorganischer Natur mit einem hohen SiO_2 -Anteil und unterscheiden sich in den weiteren enthaltenen Metalloxidanteilen und dadurch resultierenden Eigenschaften (Tab. 2.3). Die Zusammensetzung von Basalt variiert je nach Lagerstätte. [25, S. 54].

Tab. 2.3: Chemische Zusammensetzung von Basalt- und E-Glasfasern [23, S. 179]

[Gew.%]	SiO_2	Al_2O_3	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	MgO	Na_2O	TiO_2	K_2O	B_2O_3
Basalt	54,4	14,8	10,3	10,2	5,9	2,8	1,0	0,8	–
E-Glas	55,0	13,7	22,0	0,3	1,0	0,5	0,2	0,3	7,0

Gesundheitsgefahr durch Faserbruchstücke

Ein großes Gesundheitsproblem stellen aerosole Faserbruchstücke dar, welche durch Destruktion oder Abrasion der entsprechenden Werkstoffe generiert werden und lungengängig sind. In Abhängigkeit von Teilchendurchmesser, Dichte und geometrischer Form können diese bis in die Alveolen (Lungenbläschen) vordringen. Da die anorganischen Fasern biobeständig sind können sie durch körpereigene Mechanismen (Makrophagen) nicht abgebaut werden und sammeln sich so an (Silikose). Dies führt letztlich zur Lungenfibrose.

Die folgenden durch die WHO (*engl.* World Health Organization) festgelegten Kriterien spielen dabei eine Rolle [33]:

- Durchmesser $d < 3 \mu\text{m}$
- Längen $l > 10 \mu\text{m}$ (Fasern $> 100 \mu\text{m}$ gelten nicht mehr als alveolengängig)
- Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis $l/d > 3 : 1$ (nadelförmige Struktur; für Fasern $< 10 \mu\text{m}$)

Da Basalt in einigen Charakteristika anorganischem Asbest ähnelt, welches die WHO-Definition erfüllt und kanzerogen wirkt, wurden Studien hinsichtlich Faserbruchfragmenten von Basaltfasern angestellt. In Abrasionsversuchen wurde gezeigt, dass die Fasern in Bruchstücke zerfallen, welche Längen von $231 \pm 143 \mu\text{m}$ und Durchmesser von $11 \pm 2 \mu\text{m}$ aufweisen. Aufgrund des l/d -Verhältnis von 21 sowie der nicht-alveolengängigen Länge fallen sie nicht unter die oben genannten WHO-Definition und dürfen nach diesen Kriterien als unkritisch betrachtet werden [34].

2.2 Grabenlose Rohrsanierung

2.2.1 Sanierungsnotwendigkeit in Deutschland

Das öffentliche deutsche Kanalnetz wächst stetig an, gemäß letzter Erhebung um 2,5% in den Jahren 2010 bis 2013, und umfasst zwischenzeitlich knapp 600.000 km (Abb. 2.7). Die Zunahme des Kanalnetzwerkes in Deutschland ist auf die zunehmende Infrastruktur wie auch den steten Aus- und Umbau bestehender Misch- und Trennsysteme zurückzuführen. Das durchschnittliche Alter bestehender Systeme wird auf 39,8 Jahre beziffert, in Großstädten ist das Alter auf über 50 Jahre zu schätzen [35]. In Extrembeispielen können die kommunalen Versorgungsnetze gar bis zu 100 Jahre alt sein [36].

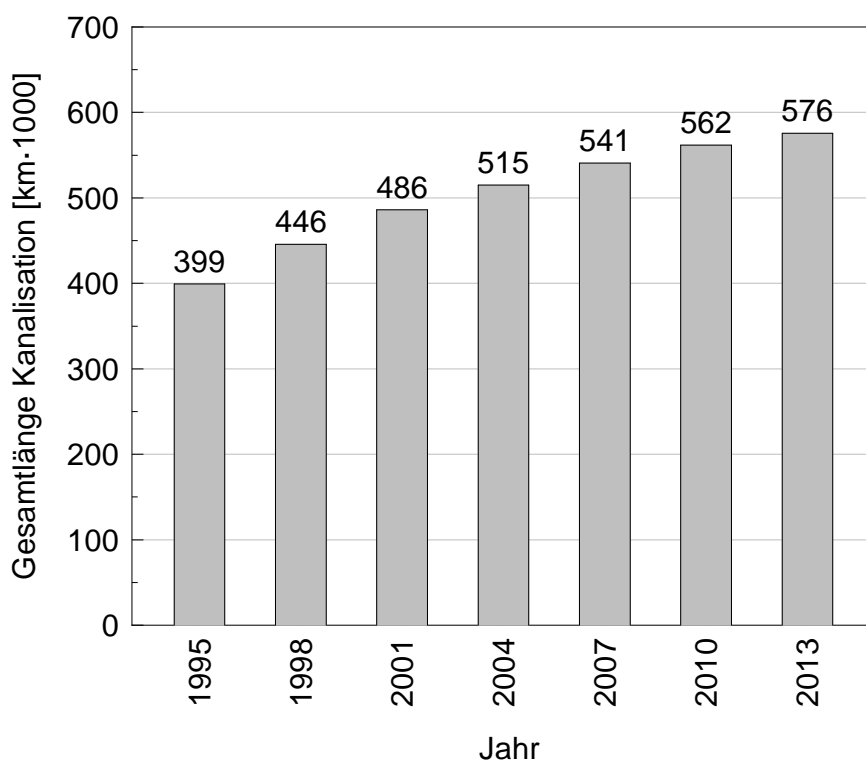


Abb. 2.6: Längenänderung des Kanalnetzes in Deutschland 1995 – 2013 [35]

In Anbetracht von Gesamtlänge und Alter bestehender Kanalsysteme sind Schäden durch Abnutzung, Verschleiß, schadhafte Anschlüsse, Rissbildungen oder Wurzelbewuchs unabdingbar. Dies hat einen enormen Instandsetzungsbedarf zur Folge, welcher sich, in Abhängigkeit des Schadenbildes, in die kostenintensive Erneuerung unter Aufgabe der Substanz (26,3%) sowie den ökonomischeren Verfahren der Reparatur (55,3%) oder Renovierung (18,4%) untergliedert (Abb. 2.7) [35].

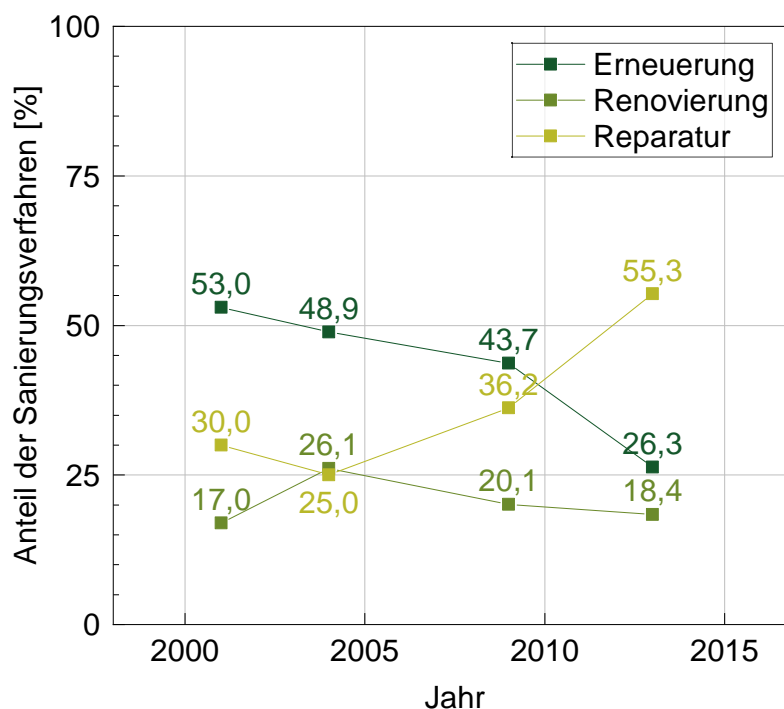


Abb. 2.7: Veränderung des Anteils der Sanierungsverfahrenshauptgruppen in Deutschland 2001 – 2013 [35]

Aufgrund des wirtschaftlichen Vorteils kommt es zu einer steten Abnahme an Erneuerungen und vermehrt zu Reparaturen. Der Bedarf der weniger aufwändigen Renovierungsverfahren blieb in den letzten Jahre konstant. Innerhalb der Renovierung führt das Liner-Verfahren die Statistik mit 93,5 % (2013) als bedeutendste Methode an (Abb. 2.8) [35].

Neben der klassischen Sanierung des kommunalen Kanalnetzes kommt es ebenso in Industrieanlagen zu Korrosion und Degradation konventionell verlegter Stahl- und Betonleitungen. Insbesondere im Bereich der Energieerzeugung (Atom- und Kohlekraftwerke) sowie der petrochemischen Industrie sind Heiz- und Kühlkreise oftmals stark belastet. Durch kostengünstige und deutlich schnellere Renovierungsprozesse können Schäden effizient saniert werden [37]. Ferner führt die Renovierung gegenüber der Erneuerung zu einer deutlich geringeren Emission von klimaschädlichem CO₂ und ist somit die nachhaltigere Lösung [38, S. 36].

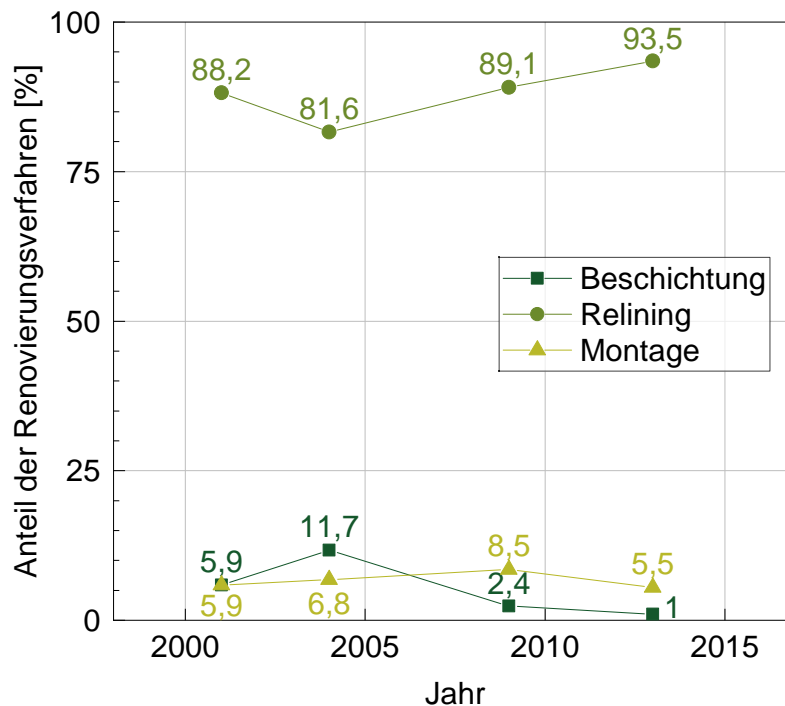


Abb. 2.8: Veränderung des Anteils der Renovierungsverfahren in Deutschland 2001 – 2013 [35]

2.2.2 Partielles Kurzliner-Verfahren

Das Linerverfahren dient der ökoeffizienten Renovierung defekter Kanal- und Rohrleitungen. Der Einsatz von glasfaserverstärkten Kunststoffen (GFK) mit vor Ort an der entsprechenden Schadstelle härtenden Matrices dient der Erhaltung der Substanz nach Schadensbehebung. Kurzliner im speziellen werden vorwiegend zur Reparatur nicht begehrbarer, kreisförmiger Leitungen und Kanäle im Nennweitenbereich von 100 – 800 mm eingesetzt. Als Trägermaterial dienen in der Regel Wirrfaser- oder Glasfaserkomplexe (Abb. 2.9), die Enddicke des Werkstoffverbund muss im öffentlichen Bereich nach Aushärtung ≥ 3 mm betragen [39].

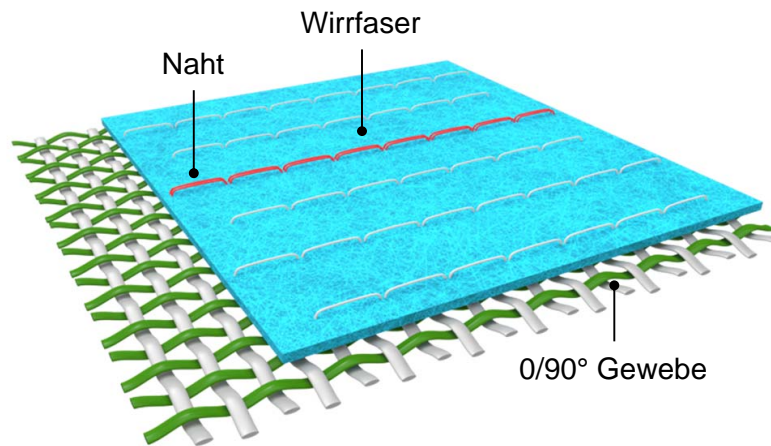


Abb. 2.9: Schematische Darstellung eines 0/90°-Gewebe/Wirrfaser-Komplex aus Glasfasern [40]

Als Reaktionsharze werden kaltaushärtende Organomineralharze verwendet. Weiterhin kommen in Abhängigkeit des Anwendungsfalles aber auch Epoxidharze, Polymethylmethacrylatharze und Polyurethanharze oder in seltenen Fällen ungesättigte Polyesterharze und Vinylesterharze zum Einsatz. Die Applikation der GFK-Liner an der Schadstelle erfolgt mittels eines mit Druckluft beaufschlagbaren Setzgerätes (Packer). Nach händischer Imprägnierung des Faserhalbzeuges mit dem Reaktivharz und anschließender Ummantelung des Packers wird dieser an der Schadstelle positioniert (Abb. 2.10). Der Anpressdruck, welcher vom zu sanierenden Rohrdurchmesser abhängt, wird dabei so lange aufrecht gehalten, bis das reaktive Harz ausgehärtet ist und mit der Kanalwand verklebt. Die Kriterien werden durch die *Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.* (DWA) im Arbeitsblatt DWA-A 147-7 beschrieben [39].

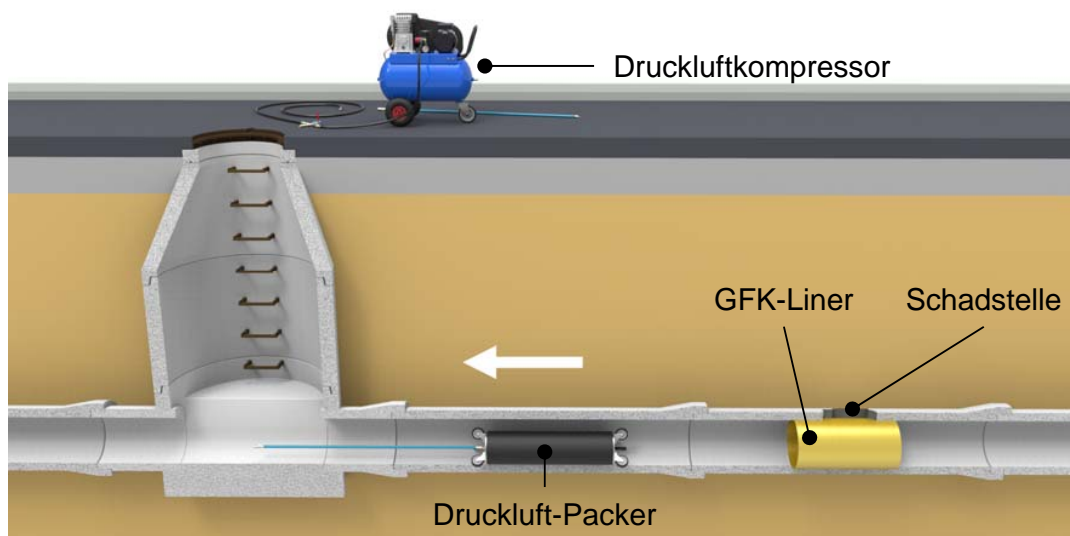


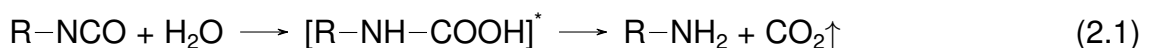
Abb. 2.10: Schematische Darstellung der Entnahme des Packers nach Positionierung des GFK-Liners an der Schadstelle [41]

2.3 Organomineralharze

2.3.1 Chemische Reaktivität

Organomineralharze sind Kunstharze und gehören zur Polymerklasse der Duroplaste. Diese sind, verglichen zu thermoplastischen Kunststoffen oder Elastomeren, irreversibel engmaschig vernetzt und daher nicht thermoverformbar. Oligomerisierte, multifunktionale (Poly)isocyanate dienen als Harz und wässrige Alkali-Silikate (Wasserglas) als Härter. In einer indirekten, zweistufigen Polykondensationsreaktion werden kaltaushärtend die Endkomponenten Polyharnstoff und Polysilikatpartikel gebildet. Die einzelnen Schritte werden im Folgenden näher beschrieben.

Nach Dispergieren von Wasserglas in (Poly)isocyanat kommt es an den Grenzflächen der Wasser-in-Öl-Emulsion zur Hydrolyse der Isocyanatgruppe wobei intermediär eine Carbaminsäure gebildet wird, welche anschließend zu einem primären Amin und CO_2 zerfällt (Gl. 2.1):



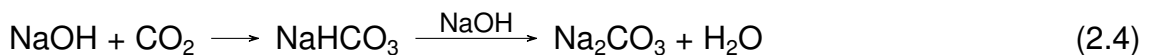
Das gebildete Amin reagiert in einem zweiten Schritt mit weiteren Isocyanatgruppen unter finaler Bildung des dreidimensionalen Polyharnstoffnetzwerkes (Gl. 2.2):



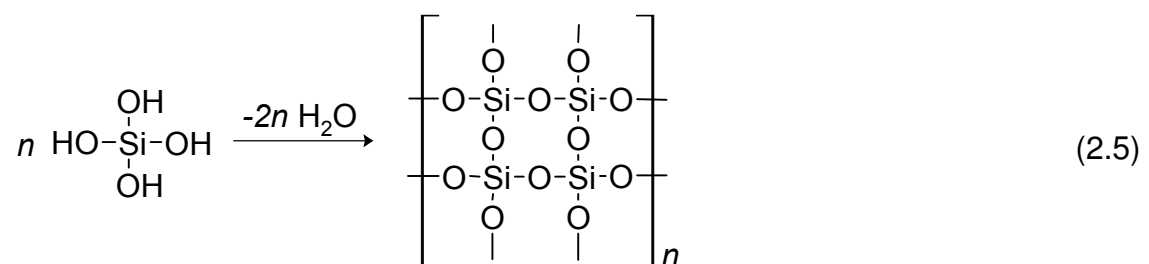
Parallel zur Bildung des organischen Netzwerkes härtet Natrium-Wasserglas in einem Sol-Gel-Prozess zu einer vernetzten Polysilikatstruktur aus. Dabei liegt zu Beginn Natriumsilikat im Gleichgewicht zu Orthokieselsäure und Natriumhydroxid vor (Gl. 2.3):



Die Bindung von vorab freigesetztem CO_2 verschiebt dieses Gleichgewicht unter Bildung von Natriumcarbonat als Nebenprodukt irreversibel auf die Produkt-Seite (Gl. 2.4):



Die Kondensation der Orthokieselsäure führt letztlich zur Bildung des mehrdimensionalen, amorphen Polysilikatnetzwerkes (Gl. 2.5):



Abgekürzt lässt sich der Sol-Gel-Prozess unter Bindung von CO₂ durch Natriumwasserglas und Reaktion zu Polysilikat und Natriumcarbonat wie folgt darstellen (Gl. 2.6):



Die beschriebene Sol-Gel-Transformation des Wasserglas führt dementsprechend zu *in situ* gebildeten Polysilikatpartikeln, welche in die parallel entstehende Polyharnstoffmatrix eingebettet sind. Anzahl und Größe hängen dabei von der Sol-Tröpfchengröße innerhalb der Emulsion sowie deren Stabilisierung durch geeignete Emulgatoren ab.

Bedingt durch den Reaktionsmechanismus kommt es zum Schrumpf während des Silifikationsprozesses und dementsprechend zu keinerlei chemischer Anbindung der gebildeten Polysilikatpartikel. Es wurde bereits gezeigt, dass die Partikeldispersion aufgrund der fehlenden Bindung keinen Einfluss auf die Energiedissipation und somit Bruchzähigkeit besitzt [42].

2.3.2 Emulgatoren

Emulsionen enthalten zwei flüssige Phasen, welche nicht mischbar sind, von denen die eine in Form von Tröpfchen in der anderen verteilt ist. Dabei stellt die Phase, welche die Tröpfchen bildet, die disperse Phase dar, die umgebende Phase wird geschlossene Phase genannt. Das Durchmischen beider Komponenten führt zu einer thermodynamisch instabilen Emulsion, wobei die beiden Phasen über Zeit koaleszieren und sich schließlich vollständig separieren. Zur Verhinderung des Strebens der Phasen nach größtmöglichen Volumen, der Koaleszenz, kann eine dritte Komponente, die der Emulgatoren, eingeführt werden. Diese wirken an den Grenzflächen zwischen beiden Phasen der Koaleszenz durch Herabsenken der Grenzflächenspannung entgegen [43, 44]. Typische Emulgatoren besitzen einen vorwiegend lipophilen (fettliebend) oder hydrophilen (wasserliebend) Teil im Molekül und können nicht-ionischer wie auch ionischer Natur sein.

Organische Phosphorsäureester

Im Rahmen des im Stand der Technik eingesetzten Organomineralharzes 3P Resins® (**P**olyisocyanat/**P**olykieselsäure/**P**hosphat) erfüllen organische Phosphorsäureester in unterschiedlichen Konzentrationen die Aufgabe der Emulgatoren. Dabei kommen Tris(2-chloro-1-methyl-ethyl)phosphat (TCPP) und Isopropylphenylphosphat (3:1, IPPP) zum Einsatz (Abb. 2.11).

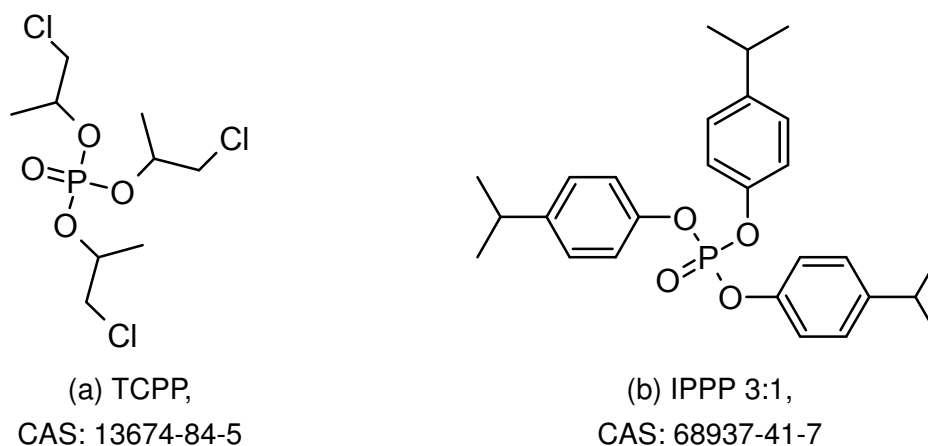


Abb. 2.11: Organische Phosphorsäureester in 3P Resins®

Insbesondere chlorhaltiges TCPP gilt als Massenchemikalie und findet hauptsächlich Einsatz als Flammschutzmittel und Plastifizierer in Kunststoffen, vorrangig in Polyurethanschäumen [45]. Da diese Phosphorsäureesterderivate aufgrund fehlender chemischer Funktionalitäten im Polymer nicht chemisch gebunden werden kommt es zum Ausdiffundieren und durch unvollständiges Klären zur nachhaltigen Belastung des aufbereiteten Wassers [5, 6]. Verschiedene Phosphorsäurederivate, insbesondere bromhaltige, wurden in der Vergangenheit bereits aufgrund ihrer krebserregenden Wirkung verboten [46]. Dementsprechend steht TCPP ebenso in der Gefahr krebserregend zu sein und damit aufgrund der EU-Chemikalienverordnung REACH (EG-Nr. 1907/2006) zukünftig verboten zu werden [47].

Alternative Emulgatoren

Die Substitution organischer Phosphorsäureester führte in der jüngeren Vergangenheit zu zahlreichen Hybridisierungsstrategien von Organomineralharzen. Der Einsatz petrochemisch-basierter duroplastischer Vinylester-, Epoxid- oder Melamin-Formaldehyd-Harze als Emulgatorsubstitute und co-reaktive Substanzen führte erfolgreich zu phosphatfreien Harzsystemen bei zusätzlicher Verbesserung mechanischer Eigenschaften [15–17].

Die fortschreitende Knappheit fossiler Ressourcen bedingt jedoch in vielen Bereichen den stetigen Austausch petrochemischer Produkte durch nachwachsende, klimaneutrale Rohstoffe. Der Einsatz bio-basierter Werkstoffe in der Kunststoffindustrie führt zu einer Unabhängigkeit von Erdöl und somit nachhaltigeren Produkten unter Minderung freigesetzter klimaschädlicher Treibhausgase wie CO₂. Der politische und gesellschaftliche Druck ermöglicht daher die in den letzten Jahren massiv angestiegene Forschung und Produktion im Bereich nachwachsender Rohstoffe [48–50].

Neben der Gewinnung von bio-basierten Monomeren aus der Transformation von Terpenen oder kohlenhydrathaltigen Pflanzen hat sich unter anderem die Extraktion von Triglyceriden (Abb. 2.12) aus Pflanzensamen herauskristallisiert. Die prominentesten Vertreter sind Sojabohnen, Ölpalmen, Raps und Sonnenblumen. Diese werden in großen Maßstab hergestellt (156 Mt) und vorzugsweise für die Lebensmittelindustrie verwendet, wobei davon ca. 30 Mt für Biokraftstoffe und ca. 20 Mt in der chemischen Synthese eingesetzt werden (Stand 2012) [51]. Das Potential von Triglyceriden ist auf die ungesättigten Fettsäureesterreste (R^1 , R^2 und R^3) zurückzuführen, welche eine weiterführende Reaktivität mit sich bringen [20, S. 54]. In der Vergangenheit haben sich bereits eine Vielzahl an Applikationen durch die Verwendung erneuerbarer, veredelter Pflanzenöle in der Kunststoffindustrie ergeben [52–54].

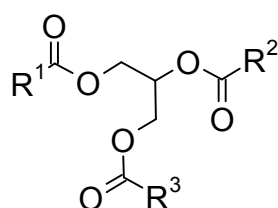


Abb. 2.12: Chemische Grundstruktur des Triglycerids mit den organischen Fettsäureesterresten R^1 , R^2 und R^3

Ein weiterer prominenter Vertreter der Triglyceride ist das Leinsamenöl, welches durch den hohen Anteil ungesättigter Fettsäuren ($> 90\%$) besteht. Leinsamenöl besteht zu 52% aus α -Linolensäure, 22% Ölsäure und 17% Linolsäure [55]. Gegenüber anderen Pflanzenölen besitzt Leinsamenöl eine vergleichbare hohe Doppelbindungsfunktionalität von 6,44 und kann damit so zu höheren Vernetzungsdichten sowie Glasübergangstemperaturen führen [56]. Epoxidiertes Leinsamenöl findet hauptsächlich Einsatz PVC-Plastifizierer und -Stabilisierer sowie als Reaktivverdünner in Farben und Lacken [57, 58].

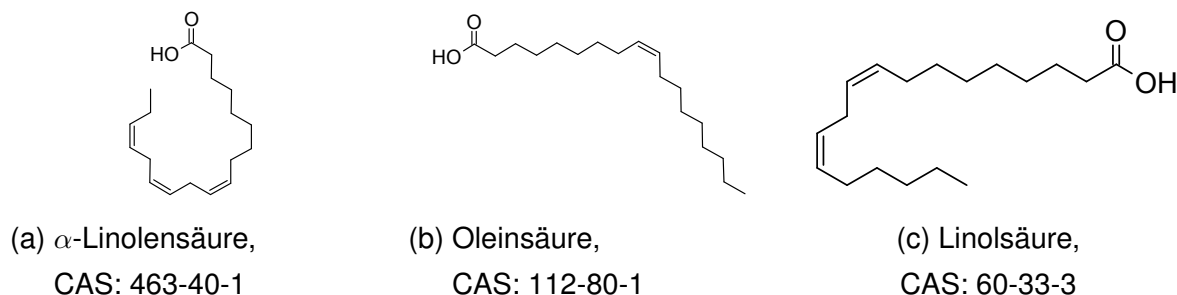
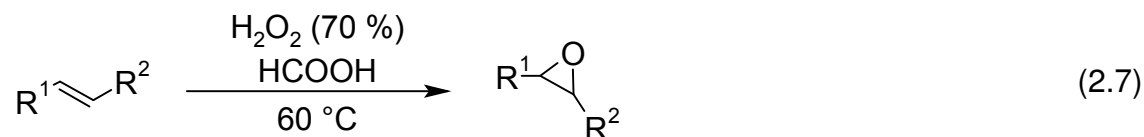


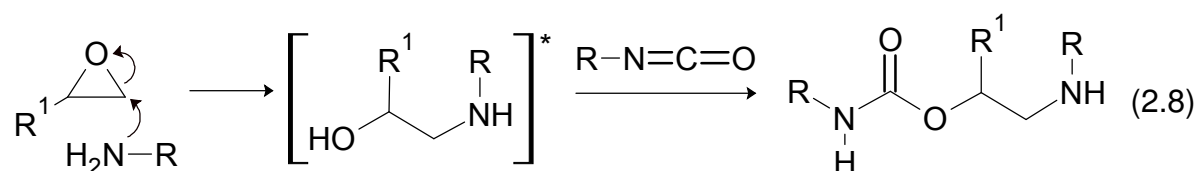
Abb. 2.13: Chemische Strukturen und CAS-Nr. der in Leinsamenöl hauptsächlich vorkommenden ungesättigten Fettsäuren

Industriell hat sich das *in situ* Perameisensäureverfahren, basierend auf der *Prileschajew*-Epoxidierung [59], zur Veredlung der C=C-Doppelbindungen ungesättigter

Fettsäureesterreste etabliert (Gl. 2.7) [60–62]. Chemo-enzymatische Methoden sind zwar hochselektiv, haben bisher aber nur Laborcharakter [63].



Die zuvor ungesättigten Fettsäureesterreste sind stark hydrophob und erhalten durch die Epoxidierung polaren Charakter, was sie zu geeigneten, reaktiven Emulgatoren für Wasser/Öl-Emulsionen macht [64]. Die äußerst reaktiven Epoxidgruppen sind befähigt während der Härtingsreaktion des Organomineralharz in einer Co-Reaktion chemisch eingebunden zu werden. Dies geschieht bei Raumtemperatur durch die nukleophile Ringöffnung des Oxirans durch ein Amin, intermediärer Bildung einer primären Hydroxylgruppe und finaler Urethanbildung (Gl. 2.8). Bei erhöhten Temperaturen kann es zusätzlich zur Bildung von Oxazolidongruppen kommen [16].

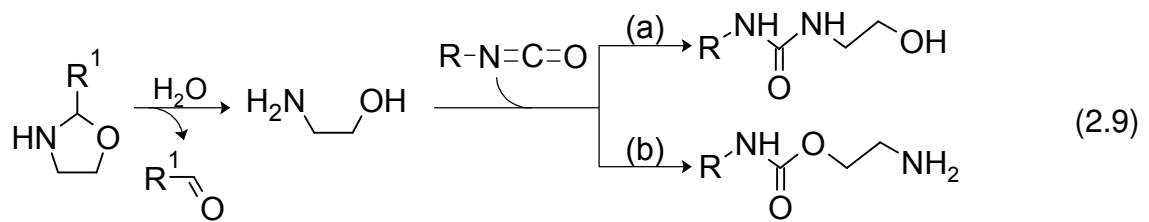


2.3.3 Reaktivverdünner

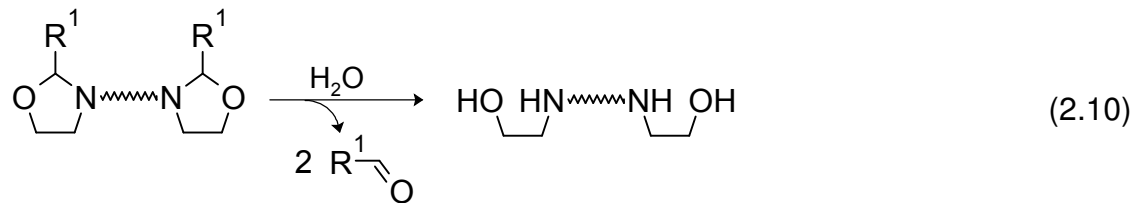
Reaktivverdünner sind, verglichen zum Grundharz, niedrigviskose Verbindungen, welche verdünnend auf die Formulierung wirken und chemisch gebunden werden [65]. Die niedrigviskosen Flüssigkeiten können mono- oder multifunktionell sein und führen so während der Polymerisation entweder zum Kettenabbruch oder agieren als Quervernetzer bzw. Co-Reaktanden. In beiden Fällen wird jedoch die Netzwerkdicke der gehärteten Polymere verändert, was einen negativen Einfluss auf wichtige physikalische und mechanische Kennwerte, z.B. Reduktion der Glasübergangstemperatur sowie Steifigkeit und Festigkeit, mit sich bringen kann. Dementsprechend ist es umso wichtiger die richtige Funktionalität, chemisch wie numerisch, sowie Menge an Reaktivverdünner zu wählen [66].

In der Polyurethanchemie haben sich Oxazolidine als latente Härter wie auch Reaktivverdünner etabliert. Die Aktivierung der heterocyclischen Fünfringe erfolgt hydrolytisch unter Ringöffnung und Bildung eines Aminoalkohols sowie Aldehydnebenproduktes. Die resultierenden Hydroxy- (–OH) und Aminogruppen (–NH₂) werden folglich durch einen nukleophilen Angriff des Isocyanates unter Bildung von (a) Harnstoff- bzw. (b) Urethangruppen in das Polymerrückgrat integriert (Gl. 2.9). Die verbleibenden

endständigen Hydroxy- und Aminogruppen folgen dieser Reaktion ebenso [67, 68].



Bisoxazolidine bestehen aus zwei Oxazolidinderivaten, welche über eine Brücke miteinander verknüpft sind. Die hydrolytische Ringöffnung führt zu sekundären Aminen (Gl. 2.10). Da die Reaktionsgeschwindigkeit sekundärer Amine gegenüber primärer Hydroxide um ein Vielfaches erhöht ist, bewirken Bisoxazolidine eine beschleunigte Quervernetzung mit Isocyanaten [69].



2.4 Bruchmechanik

Die Bruchmechanik befasst sich mit dem Verhalten von Werkstoffen bei Existenz eines natürlichen, kritischen Defekts, z.B. eines Risses und ermittelt einen Widerstand des Werkstoffes gegen Risswachstum bei äußeren Belastungen. Dabei sind Größen wie Spannungen und Verzerrungen zur Beschreibung in der Regel nicht ausreichend, da sie an der Rissspitze unbeschränkt groß werden können, weshalb der spezifischere Spannungsintensitätsfaktor und die Energiefreisetzungsrate eingeführt wurden, welche den lokalen Zustand an der Rissspitze bzw. das globale Verhalten des Risses und der Energiedissipation bei der Ausbreitung charakterisieren [70].

Die Basis für die heutige Bruchmechanik wurde 1920 durch *Griffith* gelegt, welcher die notwendige Energie für einen Rissfortschritt miteinbezog [71]. 1957 folgte das *K*-Konzept durch *Irwin*, welches den Rissspitzenzustand mittels eines Spannungsintensitätsfaktors beschrieb und damit die linear-elastische Bruchmechanik (LEBM) begründete [72]. Da diese nur für spröde Werkstoffe ohne bzw. bei sehr geringer plastischer Verformung gültig ist, folgten 1963 Methoden zur Ermittlung einer kritischen Rissspitzenöffnung δ_t bzw. CTOD (*engl.* crack tip opening displacement) durch *Wells* [73] und 1968 die Einführung des *J*-Integral durch *Rice* [74] für die elastisch-plastische Bruchmechanik (ELBM) zur Beschreibung eines Bruchwiderstandes des Werkstoffes [70].

2.4.1 Linear-elastische Bruchmechanik homogener Werkstoffe

Die linear-elastische Bruchmechanik (LEBM) geht von einem ganzheitlich linear-elastischen Probekörper aus, wobei inelastische Vorgänge auf kleine Regionen inner- oder außerhalb der Prozesszone beschränkt sein müssen, welche aus makroskopischer Sicht vernachlässigbar sind. Von größter Bedeutung innerhalb der LEBM ist das Rissspitzenfeld, welches die Spannungen und Deformationen um die Rissspitze beschreibt [70, S. 58]. Der Belastungszustand an der Rissspitze kann auf verschiedene Arten generiert werden (*Abb. 2.14*), wobei im weiteren Verlauf nur der Mode I (Zug), also die symmetrische Rissöffnung in *x-z*-Ebene, betrachtet wird.

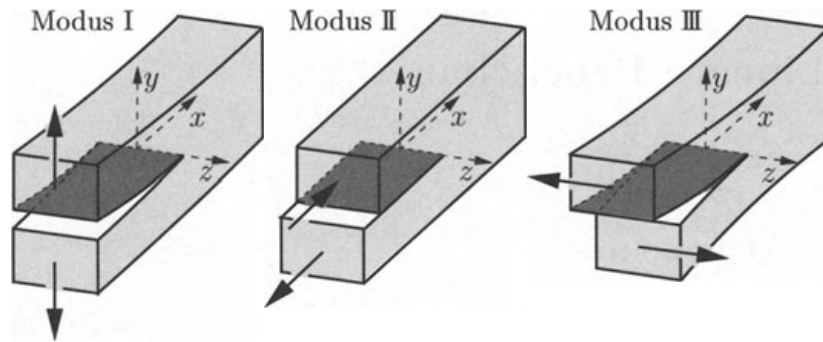


Abb. 2.14: Rissöffnungsarten in der linear-elastischen Bruchmechanik [70]

Unter Belastung kommt es im kritischen Fall an der Risspitze zu einem Rissfortschritt unter Veränderung der Energie dU (Energiedissipation durch plastische und elastische Verformung) sowie sich vergrößernder Fläche dA . Aus beiden Parametern lässt sich verallgemeinert die Energiefreisetzungsrate G definieren, welche im kritischen - also rissfortschreitenden Zustand - als G_c bezeichnet wird. Bezieht man die Risslänge a sowie die Probendicke B mit ein, erhält man gemäß Gl. 2.11:

$$G = \frac{dU}{dA} = \frac{dU}{B \cdot da} = G_c \quad (2.11)$$

Das Spannungsfeld σ an der Risspitzenfront wird durch Gl. 2.12 beschrieben:

$$\sigma = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f(\theta) \quad \text{mit} \quad f(0) = 1 \quad (2.12)$$

Dabei ist r die Distanz der Risspitze und θ der Winkel der Risslinie. Die Spannungen weisen eine Singularität auf, sofern $r \rightarrow 0$ geht, $\sigma\sqrt{r}$ hingegen bleibt endlich und wird durch den Spannungsintensitätsfaktor K beschrieben (Abb. 2.15).

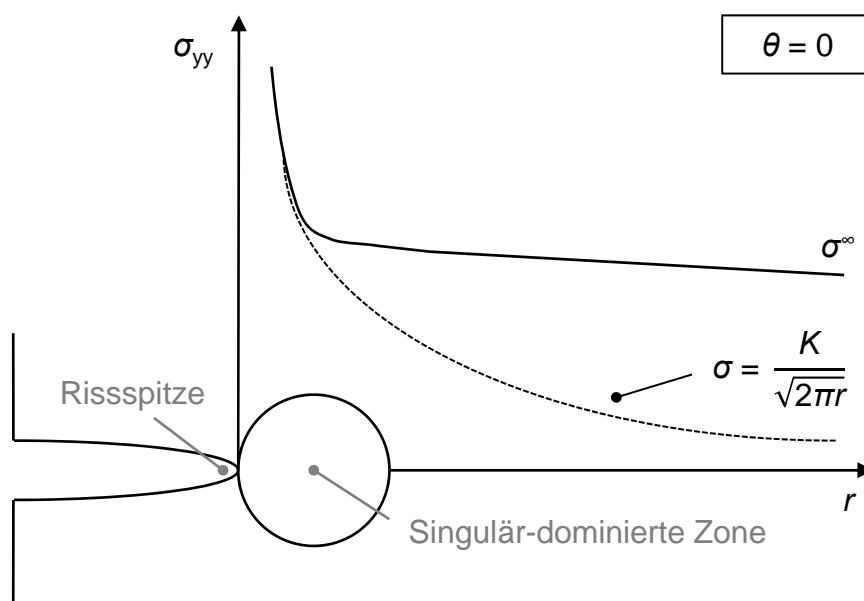


Abb. 2.15: Schematische Darstellung der Spannung in Mode I Belastung bei $\theta = 0$, adaptiert von [75, S. 234]

Dabei stehen der Spannungsintensitätsfaktor K und die Energiefreisetzungsrate G durch den Elastizitätsmodul E (und der Poissonzahl ν), welcher aufgrund viskoelastischer Effekte bei gleichen Belastungskonditionen ermittelt worden sein muss, im ebenen Spannungszustand gemäß Gl. 2.13 in Zusammenhang.

$$G = \frac{K^2}{E} \quad \text{bzw.} \quad G = \frac{K^2 \cdot (1 - \nu^2)}{E} \quad (2.13)$$

Für eine große Platte mit einem zentralen Riss der Länge $2a$, bezogen auf eine gleichmäßige Spannung σ , gilt gemäß Gl. 2.14:

$$K = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \quad \text{bzw.} \quad G = \frac{\sigma^2 \pi a}{E} \quad (2.14)$$

Dabei ist π in diesem Fall der Kalibrierungsfaktor und $\sigma = \frac{F}{h \cdot w}$. Für andere Geometrien ist der Faktor π eine Funktion von α und wurde durch experimentelle sowie simulative Studien ermittelt. Daraus abgeleitet ergibt sich in Mode I im kritischen, rissfortschreitenden Fall die allgemeine Form für K_{Ic} gemäß Gl. 2.15:

$$K_{Ic} = f(\alpha) \frac{F}{h \cdot \sqrt{w}} \quad (2.15)$$

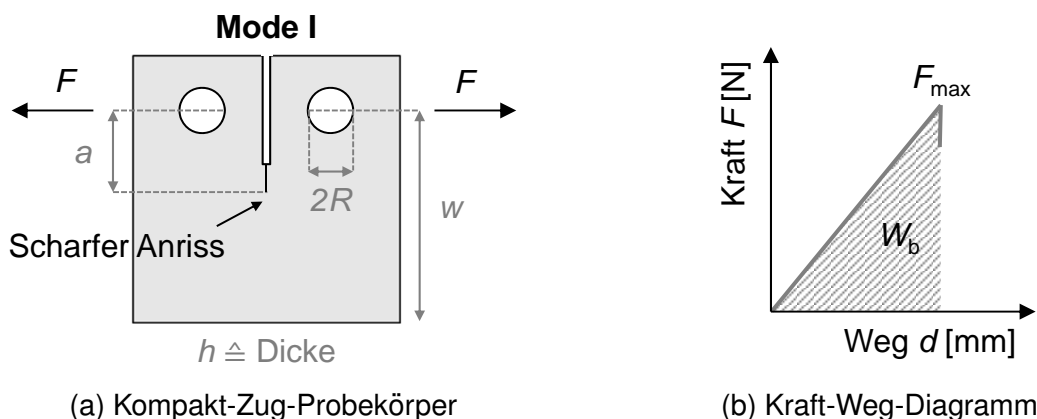


Abb. 2.16: Schemata zur Ermittlung von Bruchzähigkeitskennwerten gemäß LEBM mittels Kompakt-Zug-Versuchen

Diese Herangehensweise ist somit unabhängig von der Kenntnis des Elastizitätsmodul E , was ebenso die Ermittlung von G_{Ic} anhand der im Kompakt-Zug-Versuch ermittelten Bruchenergie W_b sowie der Geometrie (h , w) und einem Kalibrierungsfaktor $\phi(\alpha)$ gemäß Gl. 2.16 ermöglicht (Abb. 2.16).^{*} Aus praktischen Gründen wird die Ermittlung von G_{Ic} über diesen Weg bevorzugt [76, S. 21].

$$G_{Ic} = \frac{W_b}{h \cdot w \cdot \phi(\alpha)} \quad (2.16)$$

^{*}Anm.: Die in der Literatur [76] verwendeten Variablen wurden gemäß der Verwendung in ISO 13586 und Kap. 3.3.5 angepasst.

2.4.2 Partikelverstärkung von spröden Kunststoffen

Duroplastische Kunststoffe sind, verglichen zu ihren duktilen thermoplastischen Verwandten, in der Regel spröde und können aufgrund ihres linear-elastischen Verhaltens mit der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM) beschrieben werden. Um die Bruchzähigkeit zu steigern haben sich in der Vergangenheit verschiedene Konzepte etabliert. Die Verstärkung der Reaktionsharze durch Kurzfasern (z.B. Glas- oder Kohlenstofffasern), keramische oder elastische Partikel haben sich dabei durchgesetzt [7, 8]. Die Zugabe von geeigneten Füllstoffen führt zur Aktivierung von Bruchmechanismen und damit zu einer erhöhten Energiedissipation, was eine gesteigerte Bruchzähigkeit mit sich bringt. Dafür verantwortlich ist die Mikrostruktur vor (intrinsisch) oder hinter (extrinsisch) der Risspitze (Abb. 2.17).

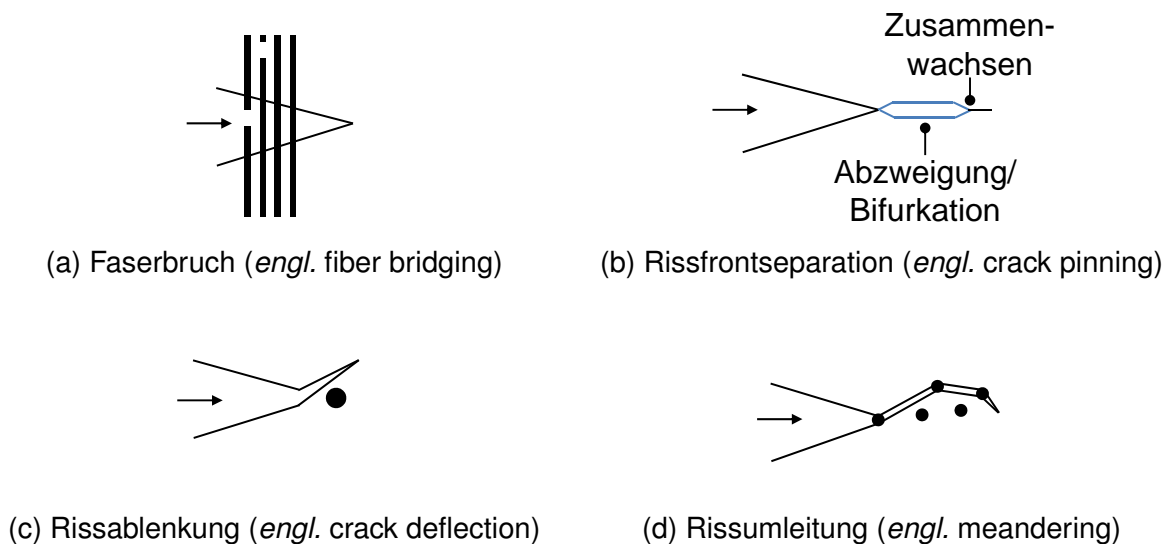


Abb. 2.17: Schematische Darstellung ausgewählter Bruchmechanismen von gefüllten Kompositen (Pfeil = Rissfortschrittsrichtung), adaptiert von [77, 78]

Verschiedene Beispiele demonstrieren erfolgreich die Steigerung der Bruchzähigkeit von spröden Epoxidharzen durch Einarbeitung steifer, keramischer Partikel in die duroplastische Matrix, wie Al_2O_3 (13 nm) bzw. mikroskaliges TiO_2 (300 nm) [9], TiO_2 (agglomeriert 100 – 250 nm) [79] oder SiO_2 (> 50 nm) [10, 11]. Ferner zeigten auch kohlenstoff-basierte Nanofüllstoffe wie Graphenoxid (GO), Graphit-Nanoplatelets (GNP) oder Multiwall-Carbonnanotubes (MWCNT) [77] sowie selbstorganisierende Block-Copolymere (BCP) bzw. Core-Shell-Rubber (CSR) [80] erhebliche Effekte auf die Bruchzähigkeit.

Der Nachteil vorig genannter Nanopartikel ergibt sich aber grundsätzlich aus dem zusätzlichen, aufwändigen Verarbeitungsschritt der Dispergierung. Für optimale Eigenschaften muss eine agglomeratfreie, homogene Verteilung erlangt werden. Weiterhin wurde gezeigt, dass nanoskalige TiO_2 -Partikel (21 nm) gegenüber mikroskaligen TiO_2 -

Partikeln ($0,2\ \mu\text{m}$) negative Auswirkungen auf die Vernetzungsmechanismen und damit die mechanischen Eigenschaften besitzen kann [81]. *In situ* Füllstoffe, wie SiO_2 in Organomineralharzen aus dem Sol-Gel-Verfahren (Kap. 2.3) hingegen, können diese Nachteile umgehen.

2.4.3 Grenzschicht zwischen Faser und Matrix

Die Performance von Faserkunststoffverbundwerkstoffen basiert nicht nur auf den reinen Eigenschaften von Faser und Matrix, sondern viel mehr auch auf der Qualität der Bindung beider Phasen. Das effektive Lasttransferpotential von Matrix zu Faser kann nur durch eine optimale Anbindung dieser ausgespielt werden. Eine detailliertere Betrachtung der dreidimensionalen Grenzschicht (*engl.* Interphase) ist daher notwendig. Die Interphase wird definiert als der Bereich zwischen der Faser, an welcher sie reine Fasereigenschaften aufweist, sowie der Matrix, an der sie reine Matriceigenschaften aufweist (Abb. 2.18) [82].

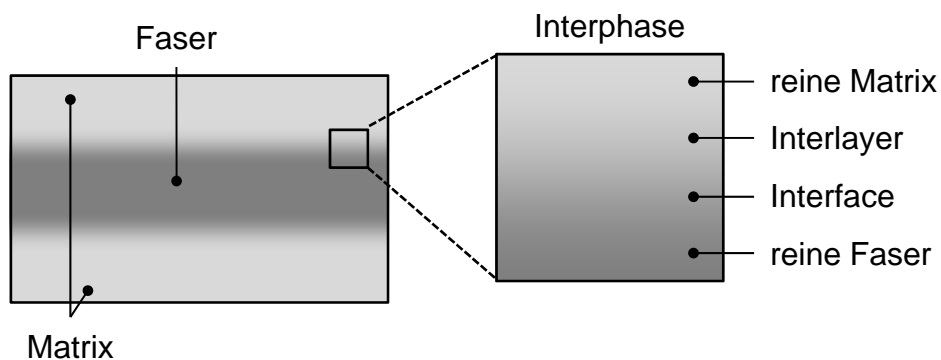


Abb. 2.18: Schematische Darstellung der Interphase zwischen Faser und Matrix, adaptiert von [82, S. 68]

Die Interphase ist dementsprechend inhomogen und weist weder die reinen Eigenschaften von Faser noch von Matrix auf. Sie unterteilt sich trotzdem in bestimmte Regionen, welche durch chemische und mechanische Effekte beeinflusst werden. Dabei spielt die zweidimensionale Faser/Matrix-Grenzfläche (*engl.* Interface), also der Bereich, in dem die chemische und mechanische Bindung zwischen Faser und Matrix auftritt, eine herausragende Rolle. Innerhalb des Interface kommt es zu Wechselwirkungen, welche durch das faserseitige Aufbringen von Schichten bzw. matrixseitig durch die Integration von Haftvermittlern beeinflusst werden können.

Auch wenn die Interphase eine übergeordnete Rolle für die Faser/Matrix-Haftung spielt, ist die genauere Betrachtung technisch sehr komplex. Die Festigkeit ist immer belastungsabhängig und im Verbund ist ebenso die Betrachtung des Versagensverhaltens (kohäsiv oder adhäsiv) relevant [20, S. 67].

2.4.4 Bruchmechanik in faserverstärkten Kunststoffen

Die Ermittlung von Bruchzähigkeiten (K_{Ic} oder G_{Ic}) durch CT- oder auch SENB-Versuche (*engl.* single edge notched bend) an Polymeren lässt lediglich Rückschlüsse auf das kohäsive Materialbruchverhalten, nicht aber auf Fasergrenzflächen, zu. In faserverstärkten Kunststoffen (FVK) hingegen kommt es bei Belastung neben dem Kohäsivbruch in der polymeren Matrix ebenso zu adhäsivem Versagen an der Verstärkungsfaser. Dabei dominieren die dreidimensionale Interphase (Matrix-Substrat-Raum) sowie das zweidimensionale Interface (Matrix-Substrat-Bindung) das adhäsive Verhalten zwischen Matrix und Faser und sind mitverantwortlich für die Bauteilperformance [83, S. 474f].

Vorrangig hat sich das technische Komitee „Polymers and Composites (TC4)“ der ESIS (*engl.* European Structural Integrity Society) mit der Einführung entsprechender Tests und Standards für unidirektional faserverstärkte Kunststoffe beschäftigt [84–86]. In FKV wurden DCB-Tests (*engl.* Double Cantilever Beam) zur Ermittlung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{Ic} von Laminaten in Mode I (Abb. 2.19a) eingeführt, welche indirekt Rückschluss auf die Faser/Matrix-Grenzhaftung geben [83, S. 478]. Mode I stellt den kritischsten Fall dar, weitere Lasteinleitungsfälle wie Mode II (Scheren), Mode III (Torsion) und Mixed-Mode I/II spielen praktisch eher eine untergeordnete Rolle [76, S. 277].

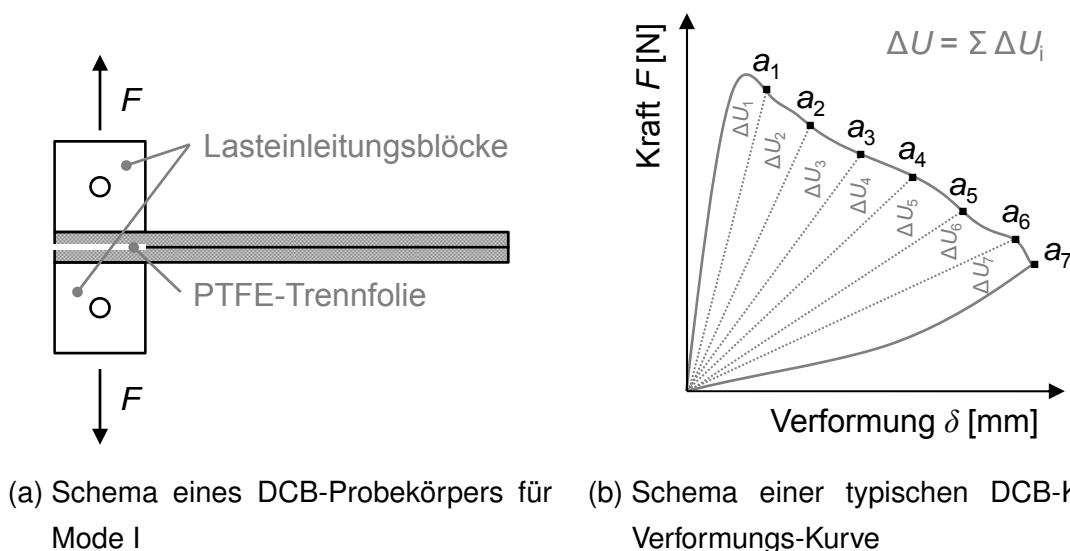


Abb. 2.19: Schemata zur Durchführung des Double Cantilever Beam (DCB) Versuches

DCB-Versuche können über verschiedene Wege analytisch zu resultierenden G_{Ic} -Werten führen:

- Flächenmethode,
- Compliance-Methode nach *Irwin* und *Kies* [87],
- Simple-Beam-Theorie nach *Mostovoy* [88],
- Corrected-Beam-Theorie nach *Hashemi* [89]

Die Flächenmethode betrachtet die notwendige Energie ΔU , welche aus Kraft und Verformung zur Rissöffnung notwendig ist (Abb. 2.19b) und wird mittels der Rissöffnungsfläche ($a \cdot \Delta b$) korreliert um einen unkorrigierten G_{Ic} zu erhalten (Gl. 2.17):

$$G_{Ic} = \frac{\Delta U}{b \cdot \Delta a} \quad (2.17)$$

Die weiteren drei Methoden unterscheiden sich in der Anwendung von Korrekturfaktoren für die quasi-statische Öffnung der Laminatbalken unter Biegung sowie aufgebracht, metallischer Lasteinleitungsblöcke und deren Auswirkungen auf die Risszone/-spitze und G_{Ic} -Ermittlung [90]. Die Auswertung gemäß Corrected-Beam-Theorie (CBT) korrigiert die zuvor genannten Aspekte und wird daher für faserverstärkte Kunststoffe bevorzugt. Nach den Arbeiten von *Hashemi* [89] kann die Energiefreisetzungsrate mit „korrigierter Verformung“ gemäß Gl. 2.18 ausgedrückt werden[†]:

$$G_{Ic} = \frac{3F\delta}{2b(a + |\Delta|)} \cdot \frac{P}{N} \quad (2.18)$$

Dabei sind F die Kraft, δ die Verformung, b die Probenbreite und a die Delaminationslänge. P , N und $|\Delta|$ stellen die spezifischen Korrekturfaktoren dar. Eine detaillierte Beschreibung der Faktoren erfolgt in Kap. 3.3.7 (Gl. 3.37, Gl. 3.38, Gl. 3.39 und Gl. 3.40 sowie in Abb. 3.30).

[†]Anm.: Die in der Literatur [90] verwandten Variablen wurden gemäß der Verwendung in ISO 15024 und Kap. 3.3.7 angepasst.

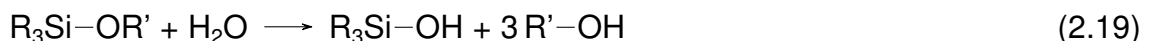
2.5 Haftvermittelnde Organosilane

In vielen Fällen wird zwischen Polymer und Substraten wie Partikeln oder Fasern keine oder nur eine geringe Bindung aufgebaut. Diese ist jedoch notwendig um durch Übertragung extern wirkender Kräfte auf das steifere Substrat optimale Eigenschaften zu bewirken. Abhilfe können Kupplungsadditive schaffen, welche gezielt beide Komponenten chemisch (kovalent) miteinander verbinden und so den Verbund stärken [14].

Die Geschichte der Organosilane geht auf die Suche nach Kupplungschemikalien für glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) durch *Plueddemann et al.* zurück [91–94]. Neben schwermetallhaltigen Titan-, Chrom- oder Zirconiumverbindungen haben sie sich in der Vergangenheit als Kupplungsadditive, Primer oder auch zum Korrosionsschutz deutlich etabliert. Organosilane sind hybride Moleküle, die mindestens über eine hydrolysierbare Alkoxysilangruppe ($R'-Si(OR)_3$), welche mit Hydroxygruppen auf der Substratoberfläche Verbindungen eingeht, sowie über einen organofunktionellen Rest (Epoxy-, Vinyl-, Amino- oder Mercaptogruppen), welcher auf die Matrix angepasst ist, verfügen. Ihre Applikation erfolgt entweder aus wässriger Lösung heraus, z.B. als Schlichtemittel für verschiedene Fasertypen, oder aber innerhalb der Harzformulierung [83].

2.5.1 Aktivierung und Hydrolyse von Organosilanen

Die Aktivierung endständiger Alkoxysilane geschieht mittels Hydrolyse unter Bildung von Silanol und Abspaltung entsprechender Alkohole (Gl. 2.19):



Die anschließende Kondensationsreaktion zwischen gebildeten Silanol und Hydroxygruppen ($-OH$) auf der Substratoberfläche führt zu einer starken, chemischen $Si-O-Si$ -Bindung mit einer Bindungsenthalpie von 452 kJ/mol (Vgl. $\Delta H_{C-C_{Ethanol}}$ 362 kJ/mol [95]) (Gl. 2.20):



Die zweite Funktionalität von Organosilanen sind, in Abhängigkeit der verwendeten Matrices, organofunktionelle Gruppen, oder aber, wie im Falle silan-terminierter Polymere, ein polymeres Rückgrat aus bspw. Polyether oder Polyurethan [96]. Letztere ermöglichen aufgrund physikalischer Wechselwirkungen (Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindung) eine Haftung zum Polymer und sind deutlich weniger toxisch als die kurzkettigen, klassisch-verbundenen Organosilane wie (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (ICTMS), (γ -Glycidylxypropyl)trimethoxysilan (GPTMS), (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTMS)

oder (γ -Aminopropyl)triethoxysilan (APTES). Es sollte jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass physikalische Wechselwirkungen um ein Vielfaches schwächer sind (ca. 0,1 eV bzw. 9,7 kJ/mol) als chemisch-kovalente (ca. 3 – 10 eV bzw. 289 – 965 kJ/mol) [97, 98].

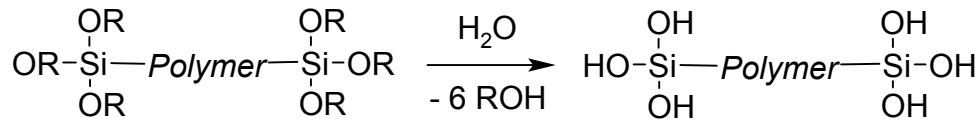


Abb. 2.20: Hydrolyse von silan-terminierten Polymeren (STP)

2.5.2 Beispiele zur Anbindung von Polymeren an anorganische Füllstoffe

Die Verwendung von 10 – 30 Vol.% Aminopropyltrimethoxysilan (APS) bzw. *n*-Butyltrimethoxysilan (*n*BS) in glasspheren-gefüllten Epoxidharzen hat zu gesteigerten Bruchzähigkeiten geführt [12]. Die Polymerisation von Polyamid-6 mit *in situ* Bildung von Nanosilikatpartikeln aus Wasserglas hat gezeigt, dass eine Modifizierung mit (γ -Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) zu einer erhöhten Partikel/Matrix-Anbindung und damit zu verbesserten mechanischen Eigenschaften führt [13]. Ebenso konnte anhand von Polyurethan/Wasserglas-Formulierungen gezeigt werden, dass es mittels 3-(chloropropyl)trimethoxysilan (CTS) zu einer erhöhten Vernetzungsdichte und damit verbundenen verbesserten (bruch-)mechanischen Eigenschaften kommt [99].

2.5.3 Beispiele zur Anbindung von Polymeren an Basaltfasern

In der Regel werden Fasern werkseitig bereits mit einer Schlichte, in den meisten Fällen auf Organosilanbasis, versehen. Diese maßgeschneiderten Schichten dienen dem Schutz der Faser bei mechanischer Verarbeitung und gleichzeitig zur chemischen Kompatibilisierung mit der Polymermatrix. Einige Studien beschäftigten sich mit der thermischen Entfernung und anschließenden Neuaufbringung silanbasierter Schichten. Basaltfaserverstärkte Kunststoffe (BFK) mit aminofunktionalisierter Schlichte konnten in Laminaten mit Bio-Epoxy/Amin-Harzen gegenüber schlichtebefreiten Kompositen eine deutlich gesteigerte Zugsteifigkeit (+468%) und Zugfestigkeit (+22%) generieren [100]. Matrices aus anhydridgehärtetem epoxidiertem Leinsamenöl (ELO) bzw. epoxidiertem Sojabohnenöl (ESBO) haben mit glycidyl- und aminofunktionalisierten Schichten zu deutlich gesteigerten Biege-, Zug- sowie Schlagzähigkeitseigenschaften geführt [101]. Grundsätzlich sind rasterelektronenmikroskopisch Brückenbildungen zwischen Faser und Matrix detektierbar. Ebenso wurde in naturfaserverstärkten Kunststoffen (NFK) der erfolgreiche Einsatz organofunktionaler Silane zur Verbesserung der Grenzflächen berichtet [102].

3 Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden die eingesetzten Materialien mit ihren relevanten physikalischen Kennwerten aufgeschlüsselt. Ferner wird die Vorgehensweise der Probenherstellung von Matrices sowie glas- und basaltfaserverstärkten Verbundwerkstoffen beschrieben. Abschließend erfolgen Beschreibungen der durchgeführten analytischen Methoden mit notwendigen Parametern.

3.1 Verwendete Materialien

Die in dieser Arbeit eingesetzten Glas- und Basaltfaserhalbzeuge werden mit ihren relevanten Eigenschaften in [Tab. 3.4](#) aufgelistet.

Tab. 3.4: Verwendete Glas- und Basaltfaserhalbzeuge

Abk.	Name	ρ [g/cm ³]	$F_{a,Gewebe}$ [g/m ²]	$F_{a,Wirrfaser}$ [g/m ²]
GF1050 ^a	Glasfaser-Gewebematte	2,61	600	450
BF1000 ^b	Basaltfaser-Gewebematte	2,67	475	600
BF700 ^b	Basaltfaser-Gewebematte	2,67	475	250

^aGlasfaser CRF+ 1.050 g/m², Fluvius GmbH (Meerbusch, Deutschland)

^bEntwicklungsmaterial, nicht kommerziell verfügbar

[Tab. 3.5](#) und [Tab. 3.6](#) zeigen eine Übersicht der eingesetzten Harzkomponenten, der Modifizierer, Reaktivverdünner und Additive mit ihren relevanten physikalischen Eigenschaften (Dichte ρ , Viskosität η), ihrer chemischen Natur sowie den Lieferanten. Alle Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufbereitung verwendet.

Im weiteren Verlauf, insbesondere in Grafiken zur Darstellung von experimentellen Ergebnissen, werden die in der ersten Spalte genannten Abkürzungen verwendet.

Tab. 3.5: Verwendete Harzkomponenten und relevante Parameter (bei 25 °C)

Abk.	Markenname	ρ [g/cm ³]	η [Pa·s]	Chemische Natur	Lieferant
A	PI-Liner 3P, Komponente A	1,55	0,60	Natriumwasserglas (Na ₂ O/SiO ₂ 1:1,6-2,6)	Polinvent Ltd. (Gyál, Ungarn)
W1	PI-Liner 3P W1, Komponente B	1,24 – 1,26	0,31 – 0,37	PMDI ⁺ , TCPP [*] , IPPP [#]	
L40	PI-Liner 3P L40, Komponente B	1,20	0,18	PMDI ⁺ , TCPP [*] , IPPP [#]	
O2500	Ongronat® 2500	1,24	0,52-0,68	PMDI ⁺	Borsodchem Zrt. (Kazincbarcika, Ungarn)
M20S	Lupranat® M20S	1,23	0,17-0,25	PMDI ⁺	BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland)
ELO	Lankroflex™ L	1,03	1,30	Epoxidiertes Leinsamenöl	Akros Chemicals Ltd. (Manchester, UK)
ED6	Lankroflex™ ED6	0,92	0,03	Epoxidiertes Octylstearat	

⁺PMDI: Polymeres Diphenylmethandiisocyanat, ^{*}TCPP: Tris(2-chloro-1-methyl-ethyl)phosphat, [#]IPPP: Isopropylphenylphosphat, 3:1

Tab. 3.6: Verwendete Modifizierer, Reaktivverdünner und Additive und relevante Parameter (bei 20 – 25 °C)

Abk.	Markenname	ρ [g/cm ³]	η [Pa·s]	Chemische Natur	Lieferant
SXP2749	DESMOSEAL® S XP 2749	1,01	5,87	Silan-terminiertes Polyurethan (STP-U)	Covestro Deutschland AG (Leverkusen, Deutschland)
STP-E15	GENIOSIL® STP-E 15	1,01	10,00	Silan-terminierter Polyether (STP-E)	Wacker Chemie AG
XB502	GENIOSIL® XB502	1,13	1,30	Silan-terminierter Polyether (STP-E)	(München, Deutschland)
Inc2	Incozol® 2	0,87	0,02	N-Butyl-2-(1-ethylpentyl)-1,3-oxazolidin	Incorez Ltd.
IncLV	Incozol® LV	1,07	0,05	3-Oxazolidinethanol, 2-(1-methylethyl)-, 3,3'- carbonat	(Preston, UK)
APTES	A3648	0,95	–	(3-Aminopropyl)triethoxysilan	Sigma-Aldrich (Steinheim, Deutschland)
FL3777	Efka® FL3777	0,98	0,18-0,33	Polyacrylat, modifiziert, Lösemittel	BASF SE
HS1162	Rheovis® HS1162	1,07	0,05	Emulsion auf Basis: Acryl-Polymere, in Wasser	(Ludwigshafen, Deutschland)
PB2744	Efka® PB2744	0,88	7,50	Entschäumer	
PU1191	Rheovis® PU1191	1,03	2,70	Wässrige Lösung auf Basis: Polyurethan	
PU1331	Rheovis® PU1331	1,03	4,50	Wässrige Lösung auf Basis: Polyurethan	
WE3110	Hydropalat® WE 3110	0,99	0,30	Fettalkohol, ethoxyliert, endgruppenverschl.	
WE3485	Hydropalat® WE 3485	1,07	0,30	Wässrige Lösung Natriumdioctylsulfosuccinat	

3.2 Probenherstellung

3.2.1 Matrices

Die Herstellung von Matrixprobekörpern erfolgte, sofern nicht anders angegeben, durch das Homogenisieren der beiden Komponenten A (Wasserglas) und B (PMDI mit Zusätzen) in einem Plastikbecher mittels eines Turbinenrührers für 1 min bei 500 rpm. Die resultierende, reaktive Wasser-in-Öl-Emulsion wurde anschließend entweder zur Detektion der zeitabhängigen Reaktionsviskosität via Brookfield-Viskosimetrie vermessen (Kap. 3.3.2) bzw. direkt in vorab mit Trennmittel (Indrosil® 2000) imprägnierte Stahlformen mit den Maßen 150 x 100 x 6 mm³ abgefüllt (Abb. 3.21). Die Aushärtung erfolgte, sofern nicht anders angegeben, bei ambienten Laborbedingungen.

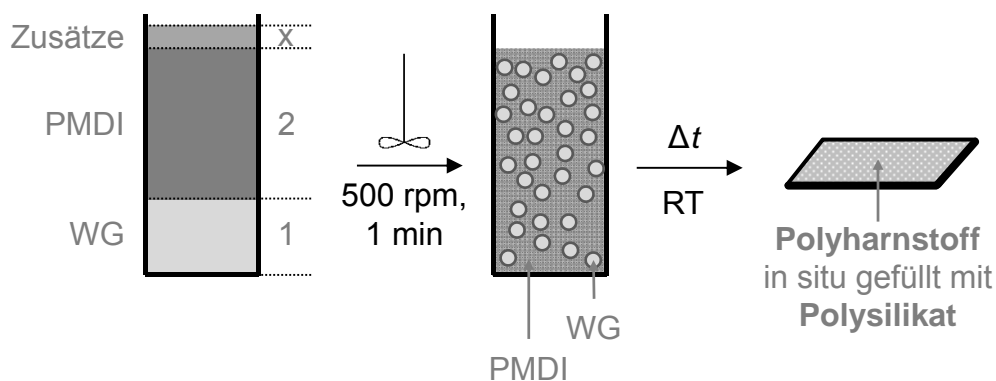


Abb. 3.21: Schematische Darstellung der Herstellung von Matrixproben

Für 3P Resins® lag die PMDI- und phosphathaltige Komponente B (Typ W1 bzw. L40) bereits gemischt vor und konnte direkt verwendet werden. Dabei wurde ein volumetrisches A/B-Verhältnis von 1:2 eingesetzt.

Zur Verarbeitung der phosphatfreien 2P-Systeme wurde die Komponente B vorab, durch das Homogenisieren der jeweiligen Komponenten in einem Plastikbecher mittels eines Turbinenrührers für 1 min bei 500 rpm, hergestellt. Dabei wurde, sofern nicht anders angegeben, ein volumetrisches WG/PMDI-Verhältnis von 1:2 eingesetzt. Die additiv eingesetzten Zusatzstoffe wurden prozentual und volumetrisch auf die WG/PMDI-Emulsion (=100 Vol.%) bezogen und tauchen als numerischer Wert in der in dieser Arbeit verwendeten Nomenklatur auf.

Aus den Matrixplatten wurden mittels diamantbeschichtetem Sägeblatt mit einer Präzisionskreissäge DIADISC 6200 (Fa. MUTRONIC Präzisionsgerätebau GmbH & Co. KG, Rieden am Foggensee, Deutschland) Probekörper mit standardisierter Geometrie präpariert (Kap. 3.3) und anschließend an einer Tellernassschleifmaschine (Körnung P240 – P400) auf Feinmaß poliert.

Nomenklatur

Standardmäßig wurde Ongronat® 2500 als Harz (PMDI) eingesetzt. Es wird daher in der Nomenklatur der Rezepturen nicht erneut aufgeschlüsselt (Abkürzungen s. [Tab. 3.5](#), [Tab. 3.6](#)).

Nomenklatur-Beispiel:

2P-15ELO-10SXP2749 besteht aus

- 2P** PI-Liner 3P, Komponente A (Wasserglas) und Ongronat® 2500 (PMDI), Volumenverhältnis 1:2
- 15ELO** Additiv 15 Vol.% Lankroflex™ L
- 10SXP2749** Additiv 10 Vol.% DESMOSEAL® S XP 2749

3.2.2 Faserverstärkte Kunststoffe

Die Herstellung von glas- und basaltfaserverstärkten Coupon-Probekörpern wurde an den in der Praxis angewandten Prozess angelehnt. Das vorab auf Maß zugeschnittene Faserhalbzeug wurde händisch mittels eines Spachtels laminiert und im Anschluss in einem mit PTFE-Antihaffolie ausgekleideten Stahlwerkzeug (Innenmaße 270 x 270 mm², [Abb. 3.22](#)) über eine Zeit von 1 h bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von 3 bar verpresst.

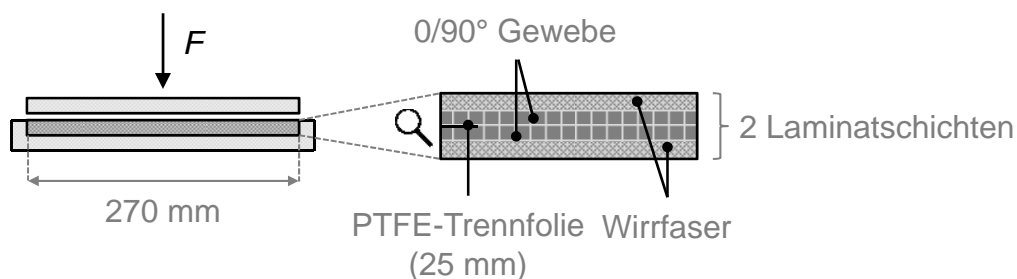


Abb. 3.22: Schematische Darstellung der Herstellung von FVK-Platten

In dieser Arbeit wurden aus den Gewebe-Wirrfaser-Halbzeugen zweilagige FVK-Platten hergestellt. Dazu wurden rechteckige Faserhalbzeuge mit doppeltem Längen- zu Breitenverhältnis geschnitten (540 x 270 mm²) und nach Imprägnieren zu zwei Lagen zusammengeklappt. Aus Gründen des verbesserten Faserauszugsverhaltens in der praktischen Anwendung wurde die Wirrfaserschicht kontinuierlich auf der Außenseite platziert. Für spätere DCB-Prüfkörper ([Kap. 3.3.7](#)) wurde vor dem Verpressen eine PTFE-Trennfolie mit einer Breite von 25 mm als Kerbe für die Rissinitiierung in die offene Kante eingelegt.

Der Faservolumengehalt (FVG) φ_F der resultierenden FKV-Platten wurde gemäß Gl. 3.21 mittels der Masse m_F des Faserhalbzeuges, der spezifischen Faserdichte ρ_F sowie des resultierenden Volumens des FKV V_{FVK} berechnet:

$$\varphi_F = \frac{m_F / \rho_F}{V_{FVK}} \quad (3.21)$$

Das Kompositvolumen V_{FVK} ergab sich aus der nach dem Pressprozess resultierenden Dicke d_{FVK} sowie den Flächenmaßen $270 \times 270 \text{ mm}^3$.

3.3 Analytische Methoden

3.3.1 Härteprüfung nach Shore D

Härtemessungen nach der Shore D Methode wurden an einem Härtemessgerät der Fa. Zwick/Roell (Ulm, Deutschland) gemäß DIN 53505 durchgeführt. Der Eindringkörper hatte einen Radius von 0,1 und einen Winkel von 30° (Abb. 3.23). Die Messungen wurde bei ambienten Bedingungen durchgeführt, die Eindringdauer betrug 15 s. Je Messmittelwert wurden fünf Einzelwerte erhoben.

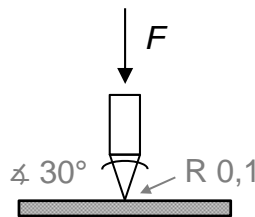


Abb. 3.23: Schematische Darstellung der Härtemessung nach Shore D

3.3.2 Topfzeit- und Viskositätsermittlung nach Brookfield

Viskositätsmessungen wurden mit zwei Viskosimetern der Fa. Brookfield (Lorch, Deutschland) durchgeführt.

Die Bestimmung der zeitabhängigen Reaktionsviskosität zur Ermittlung der Topfzeit erfolgte mit einem Spindelviskosimeter, Typ HBDVII+ (Spindel 2, 10 rpm). Die Messungen wurden bei ambienten Bedingungen und entweder nach Erreichen der vorab definierten Grenzviskosität $\eta = 15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ oder Ablauf von $t = 60 \text{ min}$ beendet.

Die Bestimmung der Viskosität von Komponente B erfolgte mit einem Kegel/Platte-Viskosimeter, Typ DV3T. Als Kegel wurde CPA-52Z (3°) eingesetzt. Die Messungen erfolgten wasserbad-temperiert bei 25°C , mit stufenweisen Anstieg der Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma} = 10 - 200 \text{ s}^{-1}$. Die Auswertung der Viskositäten erfolgte bei $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ (50 rpm).

3.3.3 Ermittlung der Thixotropie mittels Platte/Platte-Rheologie

Der Nachweis der Thixotropie erfolgte mittels eines Platte/Platte-Rheometers ARES (TA Instruments, ehem. Rheometric Scientific Inc., Piscataway, NJ, USA). Die verwendeten, parallel angeordneten Platten besaßen einen Durchmesser von 45 mm, der Abstand betrug 1 mm. Die untersuchten, reaktiven Formulierungen wurden bei 23 °C vermessen. Messstart war 2 min nach Anmischen aller Komponenten. Eingesetzt wurde ein mit 2,5 Vol.% Lankroflex™ ED6 emulgiertes 2P-Harz (2P-2,5ED6).

Thixotropie-Hysterese-Loop

Der Thixotropie-Hysterese-Loop umfasste eine Belastung des Testfluids mit linear steigender Schergeschwindigkeit ($150 \text{ s}^{-1}/\text{min}$), bis zum Erreichen von $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$, Haltezeit der erreichten Schergeschwindigkeit von 4 min und anschließender Hysterese. Dabei wurde die entstehende Scherspannung σ_s während Be- und Entlastung ermittelt und bewertet (Abb. 3.24). Es wurden drei Zustände betrachtet, wobei nach jeder Loop-Durchführung eine belastungsfreie Pause von 15 min definiert wurde.

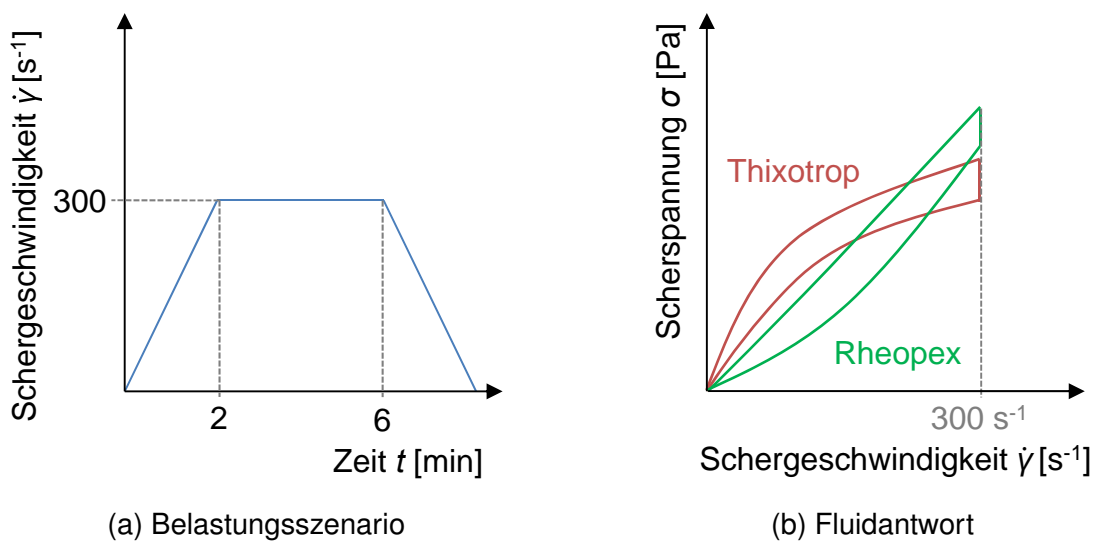


Abb. 3.24: Schemata des Thixotropie-Hysterese-Loop (adaptiert von [103, S. 17])

Konstante Schergeschwindigkeit

Aus dem Thixotropie-Hysterese-Loop lässt sich die bei konstanter Schergeschwindigkeit ($\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1} = \text{const.}$), also externer Belastung, resultierende Viskosität η über Zeit t , extrahieren. Die Abweichung eines linearen Zusammenhangs zwischen Scherspannung σ_s und Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ bzw. degressiven (progressiven) Viskositätsverhaltens über Zeit ist ein simpler Nachweis für ein nichtnewtonsches Fluid sowie dessen Thixotropie (Rheopexie) (Abb. 3.25).

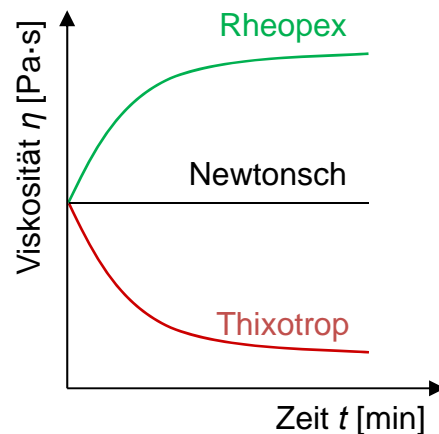


Abb. 3.25: Schematische Darstellung des Fluidverhaltens bei konstanter Schergeschwindigkeit

3.3.4 Ermittlung von Dreipunktbiegeeigenschaften

Die Dreipunktbiegeversuche wurden mit den quasi-statischen Universalprüfmaschinen 1445 sowie 1474 der Fa. ZwickRoell (Ulm, Deutschland) gemäß DIN EN ISO 178 durchgeführt. Nach Erreichen einer Vorkraft von 5 N wurden die Prüfungen mit einer Geschwindigkeit von 2 mm/min bis zum Versagen der Probekörper belastet. Die Prüfungen erfolgten bei ambienten Bedingungen. Zur statistischen Genauigkeit wurde über mindestens fünf gültige Prüfungen der Mittelwert sowie die Standardabweichung gebildet.

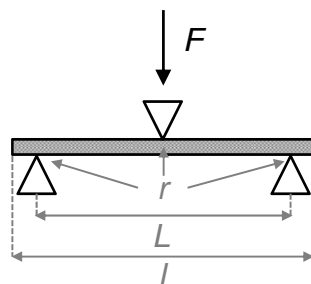


Abb. 3.26: Schematische Darstellung des Dreipunktbiegeaufbaues

Der Radius r von Auflager und Stempel betrug 5 mm (Abb. 3.26). Abhängig von der Probendicke h ergeben sich die Auflagerdistanz L (Gl. 3.22) sowie Probenlänge l (Gl. 3.23). Die Probenbreite b betrug konstant 10 mm.

$$L = 16h \quad (3.22)$$

$$l = 20h \quad (3.23)$$

Für Matrices ergaben sich dabei Probengeometrien von $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ und ein Auflagerabstand L von 64 mm. Die Ermittlung des Biegemodul E_b erfolgte gemäß

Hookesches Gesetz (Gl. 3.24) im linear-elastischen Bereich bei einer Dehnung von $\epsilon = 0,25 - 0,5\%$. Die Biegefestigkeit σ_b sowie Biegedehnung bei Bruch ϵ_b wurden bei Versagen am Bruchpunkt ermittelt.

$$E_b = \frac{\sigma}{\epsilon} = \text{const.} \quad (3.24)$$

3.3.5 Matrixbruchzähigkeit durch Kompakt-Zug-Versuche

Die Kompakt-Zug-Versuche wurden mit den quasi-statischen Universalprüfmaschinen 1445 sowie 1474 der Fa. ZwickRoell (Ulm, Deutschland) gemäß ISO 13586 durchgeführt. Nach Erreichen einer Vorkraft von 5 N wurden die Probekörper mit einer Geschwindigkeit von 2 mm/min bis zum Versagen belastet. Die Prüfungen erfolgten bei ambienten Bedingungen. Zur statistischen Genauigkeit wurde über mindestens fünf gültige Prüfungen der Mittelwert sowie die Standardabweichung gebildet. Der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} und die kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} wurden anhand von CT-Probekörpern (*engl.* compact tension, Abb. 3.27a) mittels linear-elastischer Bruchmechanik ermittelt (Abb. 3.27b).

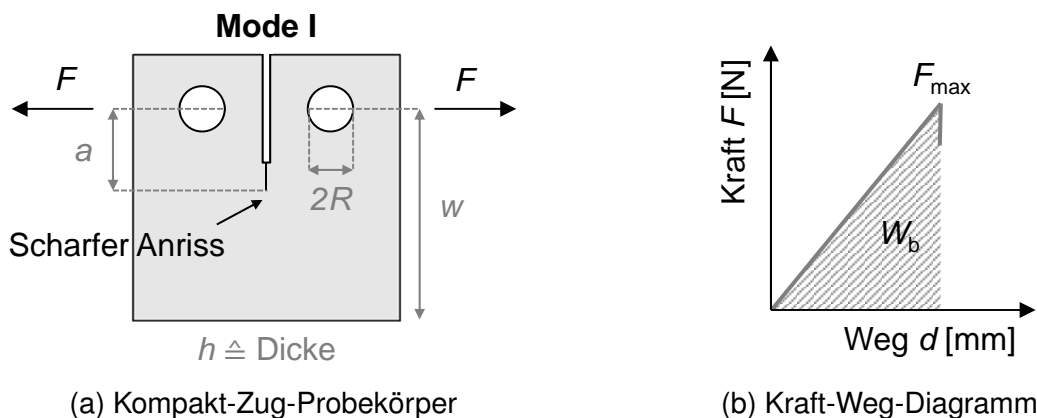


Abb. 3.27: Schemata zur Ermittlung von Bruchzähigkeitskennwerten gemäß LEBM mittels Kompakt-Zug-Versuchen

Die Probendicke h betrug 5 mm, die Seitenlänge der quadratischen Proben 35 mm und der Radius R der Lasteinleitungsbohrungen 3 mm. Die Probekörper wurden mittig eingesägt und anschließend mittels einer scharfen Rasierklinge durch leichtes Klopfen (*engl.* tapping) mit einem Riss versehen. Dieser Riss simuliert einen natürlichen Defekt im spröden Werkstoff. Die zulässige Länge a zwischen dem Mittelpunkt der Lasteinleitung sowie dem Ende des Anrisses ergibt sich gemäß Gl. 3.25:

$$0,45w \leq a \leq 0,55w \quad (3.25)$$

Der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} ergibt sich gemäß Gl. 3.26 aus den Probekörpergeometrien sowie der notwendigen Kraft F_{\max} um einen ersten Rissfortschritt

zu initiieren:

$$K_{Ic} = f(\alpha) \frac{F_{\max}}{h\sqrt{w}} \quad (3.26)$$

Dabei dient $f(\alpha)$, mit $\alpha = \frac{a}{w}$, als Geometriekalibrierungsfaktor und berechnet sich gemäß Gl. 3.27:

$$f(\alpha) = \frac{(2 + \alpha)}{(1 - \alpha)^{3/2}} (0,886 + 4,64\alpha - 13,32\alpha^2 + 14,72\alpha^3 - 5,6\alpha^4) \quad (3.27)$$

Die kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} ergibt sich gemäß Gl. 3.28 aus den Probekörpergeometrien sowie der notwendigen Energie bis zum Bruch W_B :

$$G_{Ic} = \frac{W_B}{h \cdot w \cdot \phi(\alpha)} \quad (3.28)$$

Dabei dient $\phi(\alpha)$, mit $\alpha = \frac{a}{w}$, als Energiekalibrierungsfaktor und berechnet sich gemäß Gl. 3.29, Gl. 3.30 und Gl. 3.31:

$$\phi(\alpha) = \frac{A(1 - \alpha)}{B + 2A} \quad (3.29)$$

$$A = 1,9118 + 19,118\alpha - 2,5122\alpha^2 - 23,226\alpha^3 + 20,54\alpha^4 \quad (3.30)$$

$$B = (19,118 - 5,0244\alpha - 69,678\alpha^2 + 82,16\alpha^3) \cdot (1 - \alpha) \quad (3.31)$$

3.3.6 Interlaminare Scherfestigkeit

Die interlaminare Scherfestigkeit τ (*engl.* interlaminar shear strength, ILSS) von Kompositen wurde mit der quasi-statischen Universalprüfmaschine 1445 der Fa. ZwickRoell (Ulm, Deutschland), gemäß DIN EN 2377, ermittelt. Nach Erreichen einer Vorkraft von 1 N wurden die Probekörper mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min bis zum Scherversagen belastet. Die Prüfungen erfolgten bei ambienten Bedingungen. Zur statistischen Genauigkeit wurde übermindestens fünf gültige Prüfungen der Mittelwert sowie die Standardabweichung gebildet.

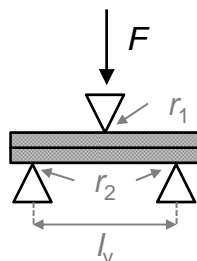


Abb. 3.28: Schematische Darstellung des Kurzbiegeversuchsaufbaues

Die Radien von Stempel r_1 und Auflager r_2 betragen 5 und 2 mm (Abb. 3.28). Abhängig von der Probendicke h (ca. 3 mm) ergeben sich der Auflagerabstand l_v (Gl. 3.32), die Probenlänge l (Gl. 3.33) sowie Probenbreite b (Gl. 3.34).

$$l_v = 5 \cdot h \quad (3.32)$$

$$l = 6,7 \cdot h \quad (3.33)$$

$$b = 3,3 \cdot h \quad (3.34)$$

Die interlaminare Scherfestigkeit τ wird gemäß Gl. 3.35 berechnet, wobei die Kraft F_{scher} dem Kraft-Weg-Diagramm bei Eintreten des Scherversagens entnommen wurde (erster Kraftabfall). Weiterhin dienen die Probenbreite b und Probendicke h zur Berechnung:

$$\tau = \frac{3}{4} \cdot \frac{F_{\text{scher}}}{b \cdot h} \quad (3.35)$$

3.3.7 Laminatöffnungswiderstand durch DCB-Versuche

Die interlaminare Energiefreisetzungsrate G_{Ic} von Kompositen wurde anhand von DCB-Probekörpern (*engl.* Double Cantilever Beam) mit einer quasi-statischen Universalprüfmaschine 1445 der Fa. ZwickRoell (Ulm, Deutschland), angelehnt an DIN EN 6033 und ISO 15024, ermittelt. Der Rissfortschritt wurde mit einer Traversengeschwindigkeit von 10 mm/min generiert. Die Prüfungen erfolgten bei ambienten Bedingungen.

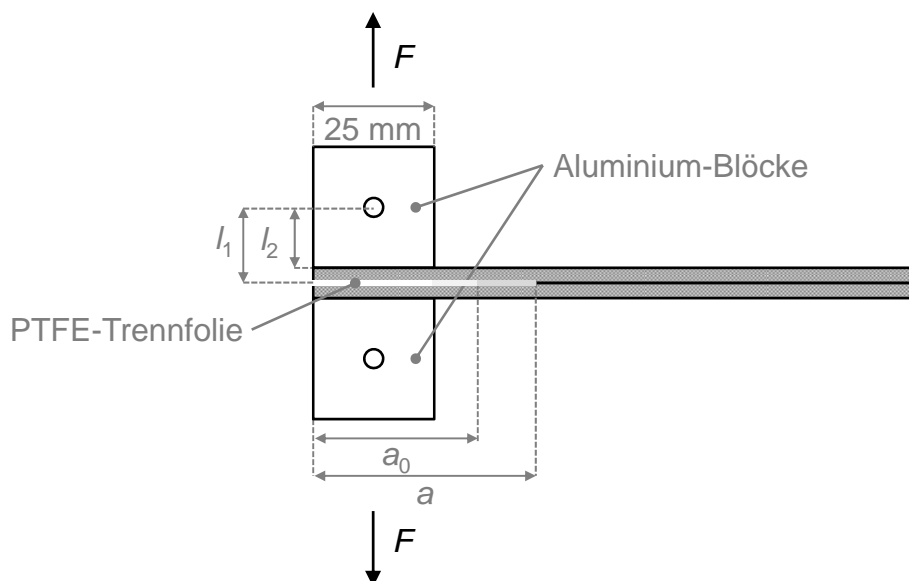


Abb. 3.29: Schematische Darstellung eines Double Cantilever Beam Probekörpers

Die Probekörper wurden im Rissanfangsbereich, wie in [Kap. 3.2.2](#) beschrieben, mit einer mit Trennmittel (Indrosil® 2000) imprägnierten PTFE-Trennfolie (25 mm) versehen. Die auf Maß gesägten Probekörper wurden zur späteren Lasteinleitung beidseitig mittels eines 2K-Epoxy-Klebstoffes (technicoll® 8266/67, Fa. RUDERER KLEBETECHNIK GMBH, Zorneding, Deutschland) mit quadratischen Aluminiumblöcken (Kantenlänge 25 mm, $l_2 = 12,5$ mm) versehen. Die Probenlänge l betrug 250 mm, die Probenbreite $b = 25$ mm. Die Probendicke variierte in Abhängigkeit des eingesetzten Faserhalbzeuges im Bereich von 3–5 mm. Zur Vermeidung von Randeffekten durch die PTFE-Trennfolie wurden die Laminatschichten vor Versuchsbeginn maschinell mehrere Millimeter geöffnet.

Auswertung gemäß DIN EN 6033

Der Versuch wurde bis zu einer Rissöffnung von 100 mm durchgeführt, die Fläche der resultierenden Kraft-Verformungs-Kurve gibt nach Rückbiegung des Schenkels (Hysterese) die für die Rissöffnung notwendige Energie A an, die Delaminationsfläche ergibt sich aus der exakten Probenbreite b und Delaminationslänge a . Die interlaminare Energiefreisetzungsrate wird gemäß DIN EN 6033 nach [Gl. 3.36](#) errechnet:

$$G_{Ic} = \frac{A}{a \cdot b} \cdot 10^6 \quad (3.36)$$

Auswertung gemäß ISO 15024

Während des quasi-statischen Versuchs wurde an vorab im Abstand von 5 mm markierten Stellen die zugehörige Kraft F_i und Verformung δ_i dokumentiert. Die interlaminare Energiefreisetzungsrate G_{Ic} wurde gemäß Corrected Beam Theory (CBT) entsprechend [Gl. 3.37](#) inkrementell an jedem Punkt i berechnet:

$$G_{Ic,i} = \frac{3F_i\delta_i}{2b(a_i + |\Delta|)} \cdot \frac{P_i}{N_i} \quad (3.37)$$

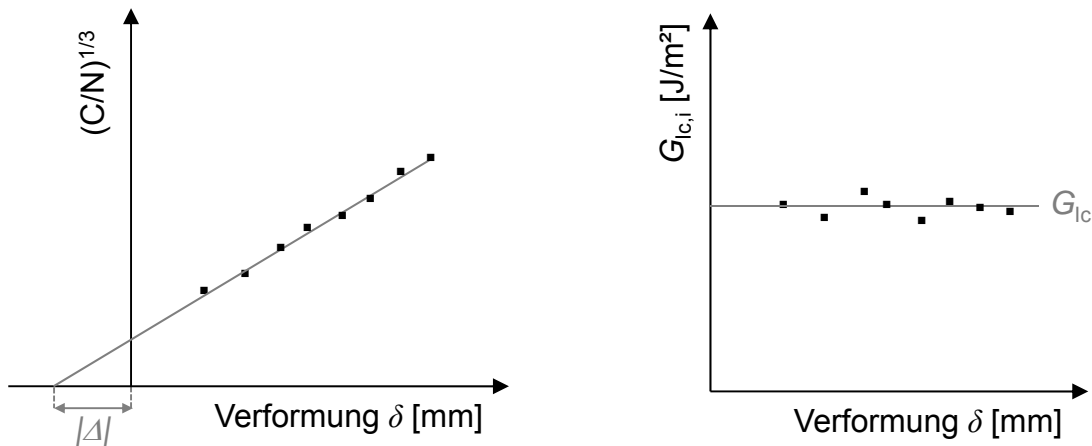
Dabei ist a die totale Delaminationslänge (a_0 + gemessene Delaminationsinkremente) und b die Probendicke. $|\Delta|$ resultiert als X-Achsenabschnitt des linearen Fit aus der Auftragung von $(C/N)^{1/3}$ gegen die Verformung δ (aus Traversenweg) aller Inkremente i ([Abb. 3.30a](#)). Dabei ist C die Compliance ([Gl. 3.38](#)), N der Lasteinleitungsblock-Korrekturfaktor ([Gl. 3.39](#)) und P der Größen-Verformungs-Korrekturfaktor ([Gl. 3.40](#)), welche wie folgt berechnet werden:

$$C = \frac{\delta}{F} \quad (3.38)$$

$$N = 1 - \left(\frac{l_2}{a}\right)^3 - \frac{9}{8} \left[1 - \left(\frac{l_2}{a}\right)^2\right] \frac{\delta l_1}{a^2} - \frac{9}{35} \left(\frac{\delta}{a}\right)^2 \quad (3.39)$$

$$P = 1 - \frac{3}{10} \left(\frac{\delta}{a}\right)^2 - \frac{2}{3} \left(\frac{\delta l_1}{a^2}\right) \quad (3.40)$$

Für die Berechnung der Korrekturfaktoren dienen l_1 und l_2 als Abstand zwischen dem Mittelpunkt des Lasteinleitungsblocks und der Probenmitte bzw. dem Ende des Lasteinleitungsblocks (Abb. 3.29). Die resultierenden, inkrementellen $G_{Ic,i}$ (Gl. 3.37) werden anschließend gegen die totale Delaminationslänge a aufgetragen. Ein linearer Fit mit Steigung = 0 ergibt den Mittelwert G_{Ic} über die Inkremente i (Abb. 3.30b).



- (a) Ermittlung von $|\Delta|$ aus der Auftragung von $(C/N)^{1/3}$ gegen δ (b) Ermittlung von G_{Ic} aus der Auftragung von $G_{Ic,i}$ gegen δ

Abb. 3.30: Schemata zur Auswertung von DCB-Versuchen gemäß ISO 15024

3.3.8 Bruchflächenmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie

Die Morphologie der Bruchoberflächen von geprüften CT- und DCB-Probekörpern wurden mittels eines Supra® 40 VP Rasterelektronenmikroskop (REM, Fa. Zeiss, Jena, Deutschland) im Hochvakuum bei 5 kV betrachtet. Vorab wurden die Probekörper durch einen Sputter Coater SCD 050 (Fa. Bal-Tec AG, Liechtenstein) mit einer leitfähigen Au/Pd-Dünnschicht versehen.

3.3.9 Ermittlung der Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilungen wurde anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen von CT-Bruchflächen ermittelt. Mittels der Software ImageJ 1.52a (National Institutes of Health, USA) wurden 50 – 150 Partikel, auf in ebenen Bereichen der Bruchflächenaufnahmen, vermessen und anschließend im Bereich 0 – 50 μm mit einer Genauigkeit von $\Delta = 0,5 \mu\text{m}$ nach Anzahl sortiert. Die Auftragung der Anzahl gegen die Partikelgröße wurde durch *Gauss*-Fits dargestellt (Gl. 3.41, Abb. 3.31).

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (3.41)$$

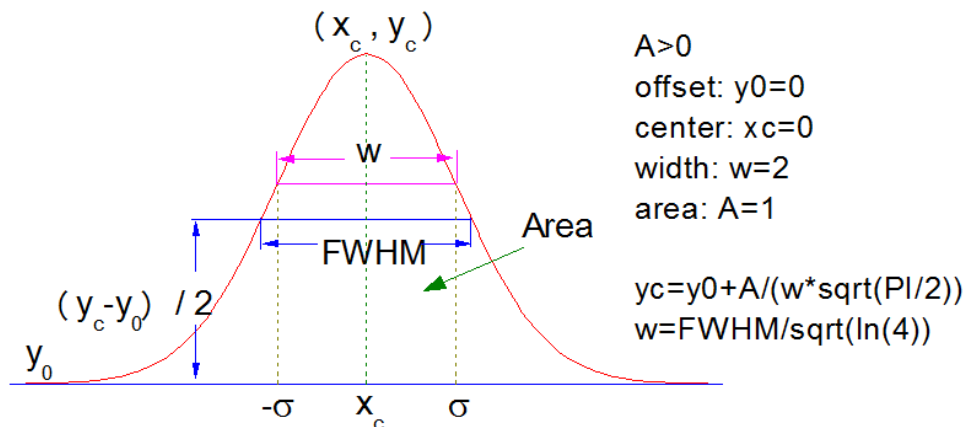


Abb. 3.31: Schematische Darstellung der Variablen des *Gauss*-Fits [104]

Dabei dienen x_c als Partikelgrößenmittelwert \bar{d}_p und y_c als die Höhe.

3.4 Text- und Datenverarbeitung

Die Datenverarbeitung der Rohmessdaten sowie die mathematische Auswertung inklusive diverser Kurvenfits sowie die Diagrammanfertigung wurden mit Origin® 2019 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA) durchgeführt. Dabei wurde Microsoft® Excel® 2010 (Microsoft Corporation, Redmond, WA, USA) zur Hilfe genommen. Schemata sowie Grafiken wurden mittels Microsoft® PowerPoint® 2010 angefertigt bzw. bearbeitet. Chemische Strukturformeln wurden mit ACD/ChemSketch 2012 (Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, Kanada) erstellt. Die textliche Anfertigung der Arbeit geschah mittels \LaTeX unter Zuhilfenahme des Editors TeXstudio 2.12.14 (Lübeck, Deutschland).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Matrixmodifikation

In diesem Kapitel werden sukzessive die Einflüsse der Eliminierung organischer Phosphorsäureester und die Einführung von funktionalisierten Ölen aus nachwachsenden Rohstoffen als Emulgatorsubstitut in PMDI/WG-Hybridharze und dessen Auswirkungen auf Prozess- und Materialeigenschaften beschrieben. Vorrangig wird dabei, verglichen zur Referenz 3P Resins®, die Erhaltung der Werkstoffintegrität, also dem optimalen Zusammenspiel aller Komponenten, nach Substitution der organischen Phosphorsäureester betrachtet.

Weiterhin werden die Auswirkungen verschiedener PMDI/WG-Verhältnisse, variable Verarbeitungsparameter, sowie die Modifikation von phosphatfreien 2P-Hybridharzen mit Oxazolidinderivaten als Reaktivverdünner sowie silan-terminierten Polymeren (STP) als anorganisch/organische Linkermodifikatoren studiert. Das Hauptaugenmerk der Modifikationen liegt auf den rheologischen sowie (bruch-)mechanischen Eigenschaften.

4.1.1 Einsatz von epoxidiertem Leinsamenöl als Emulgatorsubstitut

Dieses Unterkapitel beschreibt die Auswirkungen von 0 – 25 Vol.% epoxidierten Leinsamenöles (ELO) auf die Prozess- und Werkstoffeigenschaften phosphatfreier 2P-Hybridmatrices. Die Eliminierung organischer Phosphorsäureester im Stand der Technik Harz (3P Resins®) und Einführung funktionalisierter Öle führt zu veränderten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, welche näher betrachtet werden. Ziel dabei ist eine unveränderte Verarbeitbarkeit als Matrices in faserverstärkte Kunststoffen sowie gleichbleibende oder verbesserte (bruch-)mechanische Eigenschaften zu erzielen.

Als Referenzharze werden zwei Typen 3P Resins® betrachtet. Beide Typen beinhalten die organischen Phosphorsäureester TCPP und IPPP in unterschiedlichen Konzentrationen, was zu differenzierten Topf- und Aushärtezeiten führt. Typ W1 ist schneller härtend (Topfzeit ca. 14 – 15 min, TCPP-Gehalt > 10 %) und dient als „Winterharz“, da es auch bei niedrigeren Temperaturen ausreichend reaktiv ist. Typ L40 hingegen ist langsamer härtend (Topfzeit ca. 160 min, TCPP-Gehalt < 5 %) und wird daher vorrangig für die Imprägnierung von Schlauchlinern eingesetzt.

Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mischbarer Wasser-in-Öl-Emulsionen hängt vorrangig von der Grenzfläche zwischen anorganischer (wässriger) und organischer

(ölicher) Phase ab. Emulgatoren helfen, die Koaleszenz der wässrigen Phase zu verhindern und so feinere Tröpfchen zu stabilisieren. Dies generiert größere Grenzflächen, welche zu einer erhöhten Reaktivität führen.

Die Substitution der in 3P Resins® u.a. als Emulgatoren eingesetzten organischen Phosphorsäureester (TCPP, IPPP) durch epoxidiertes, also funktionalisiertes, Leinsamenöl (ELO), führt zu einer Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der eingesetzten Mengen. Diese wird folgend anhand der reaktionsabhängigen Viskosität (Abb. 4.32) sowie fortschreitenden Nachhärtung mittels der Shore D Härte (Abb. 4.33) dargestellt und mit den schnell sowie langsam härtenden 3P-Referenzsystemen, Typ W1 bzw. L40, verglichen.

Als Viskositätsgrenze für eine passable Verarbeitung bzw. als Kriterium für die Definition der Topfzeit (angestrebt werden ca. 15 – 30 min für die Kurzliner-Halbzeugimprägnierung) wird das Überschreiten einer Viskosität von $\eta = 15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ definiert. Die Härtung der Systeme, welche mittels der Shore D Härte betrachtet wurde, ist im Anwendungsfall für die Packerentnahme von Relevanz. Da keine definierten Grenzwerte existieren, wird eine Shore D Härte > 60 als ausreichend ausgehärtet angenommen.

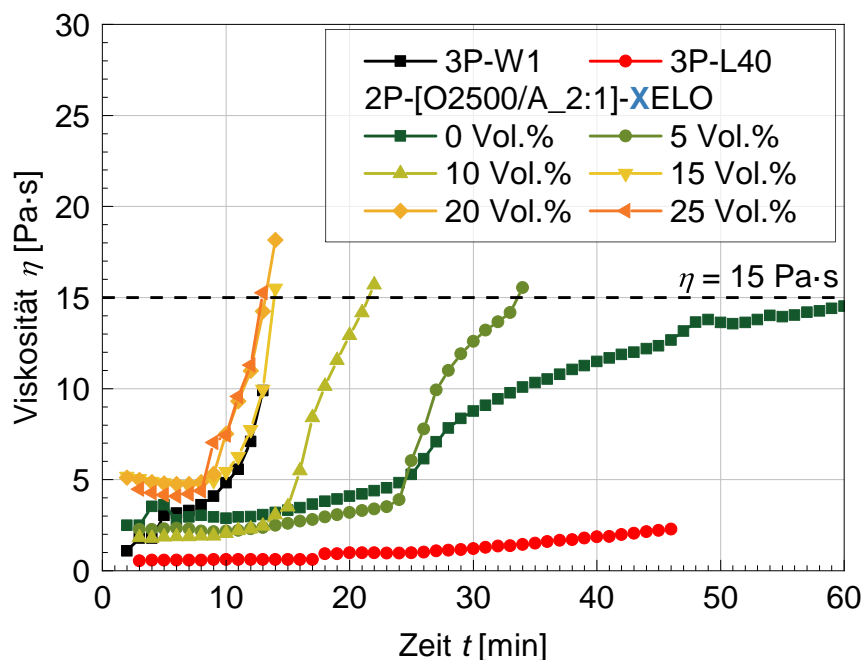


Abb. 4.32: Einfluss von 0 – 25 Vol.% ELO auf die Reaktionsviskosität von 2P und Vergleich zu 3P-W1 und 3P-L40 über Zeit

Die Ermittlung der Reaktionsviskosität nach Anmischen beider Komponenten zeigt die Unterschiede zwischen den beiden 3P-Referenzsystemen, Typ W1 bzw. L40. Während 3P-W1 nach kurzer Einlaufphase rapide einen Viskositätsanstieg aufweist und approximiert nach ca. 15 min die definierte Viskositätsobergrenze von $\eta = 15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ erreicht, wird für 3P-L40 aufgrund der niedrigeren Reaktivität eine deutlich längere, über die für die Kurzliner-Methode notwendige Topf- und Verarbeitungszeit, erreicht.

Die Eliminierung der in 3P Resins® eingesetzten organischen Phosphorsäureester und die Einführung von ELO in verschiedenen Mengen (0 – 25 Vol.%) resultiert in konzentrationsabhängigen Viskositäts-Zeit-Verläufen. Allgemein ergibt sich mit zunehmenden ELO-Anteil eine erhöhte Reaktivität im Sinne der Viskosität, bis zwischen 15, 20 und 25 Vol.% keine Unterschiede mehr zu erkennen sind. So lassen sich in Abhängigkeit des ELO-Anteil die Reaktivität der PMDI/WG-Emulsion und folglich Topf- und Verarbeitungszeiten variabel einstellen.

An den initialen Viskositäten lässt sich aufgrund der erhöhten Viskosität von ELO eine Steigerung der Grundviskosität des Harzgemisches mit zunehmender ELO-Konzentration ablesen, was durch den Einsatz des höherviskosen ELO ($\eta = 1,30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) zustande kommt. Die Imprägnierfähigkeit von Faserhalbzeugen wird durch niedrigere Viskositäten grundsätzlich verbessert.

Für die praktische Anwendung ist jedoch nicht nur die Topfzeit als Verarbeitungszeitfenster für eine hinreichende Faserhalbzeugimprägnierung relevant, sondern aus wirtschaftlichen Gründen ebenfalls der Zeitpunkt der Packerentnahme. Dieser wird durch eine hinreichende Aushärtung bedingt und wird in dieser Arbeit anhand der Shore D Härte bewertet. Da kein Schwellwert definiert ist, wird das Überschreiten einer Shore D Härte von 60 als ausreichend ausgehärtet angenommen.

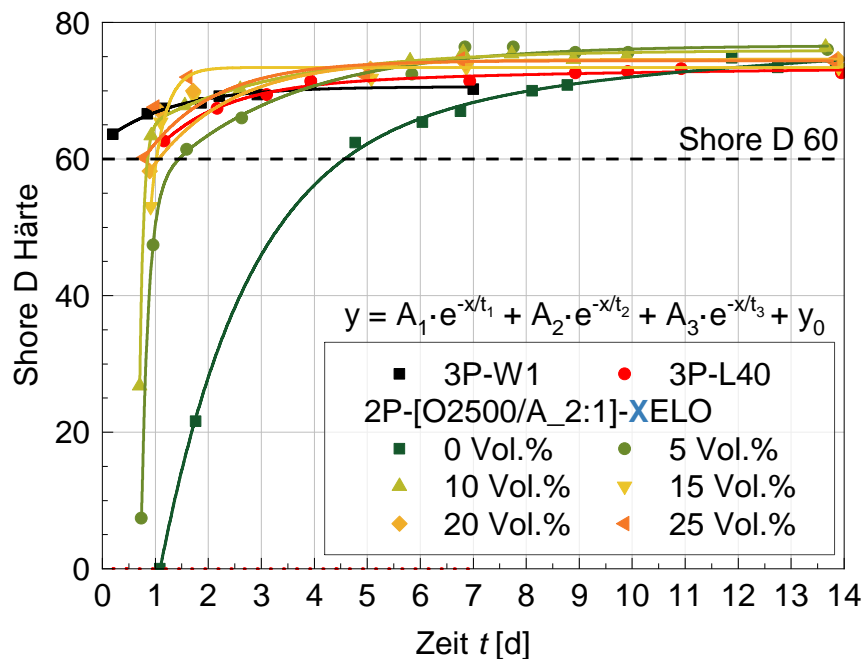


Abb. 4.33: Einfluss von 0 – 25 Vol.% ELO auf die Shore D Härte von 2P und Vergleich zu 3P-W1 und 3P-L40 über Zeit

Erneut weisen die beiden 3P-Referenzsysteme, Typ W1 bzw. L40, erwartungsgemäß entsprechend ihrer Reaktivität Unterschiede auf. 3P-W1 erreicht bereits nach wenigen Stunden nahezu die maximale Härte, wohingegen 3P-L40 mit niedrigerer Reaktivität zeitverzögert zur maximalen Härte gelangt.

Die Emulgatorsubstitution führt, wie bereits anhand der Reaktionsviskosität gesehen, zu einer Beschleunigung der nachgelagerten Materialaushärtung mit zunehmenden ELO-Anteil. Dabei zeigt sich, dass Konzentrationen ≥ 15 Vol.% ELO in einer ähnlichen Geschwindigkeit wie die beiden 3P-Referenzharze resultieren.

Die Betrachtung der finalen Maximalhärten zeigt die weichmachende Eigenschaft bei der Emulgatortypen (TCPP/IPPP bzw. ELO) auf. Gesteigerte Anteile führen zu niedrigeren Shore D Härten im Endaushärtezustand. Da die Härten der Referenzharze nicht unterschritten werden, wird dies nicht als kritisch bewertet.

Mechanische Eigenschaften

Um die Werkstoffintegrität zu verifizieren, wurden die mechanischen Eigenschaften der emulgatorsubstituierten 2P-Hybridharze untersucht und mit den 3P-Referenzsystemen, Typ W1 bzw. L40, verglichen. Näher sind dies die bruchmechanischen Werkstoffkennwerte K_{Ic} und G_{Ic} (Abb. 4.34), welche gemäß linear-elastischer Bruchmechanik ermittelt wurden, sowie die Biegeeigenschaften E-Modul E_b , Biegefestigkeit σ_b und Biegedehnung bei Bruch ϵ_b (Abb. 4.35).

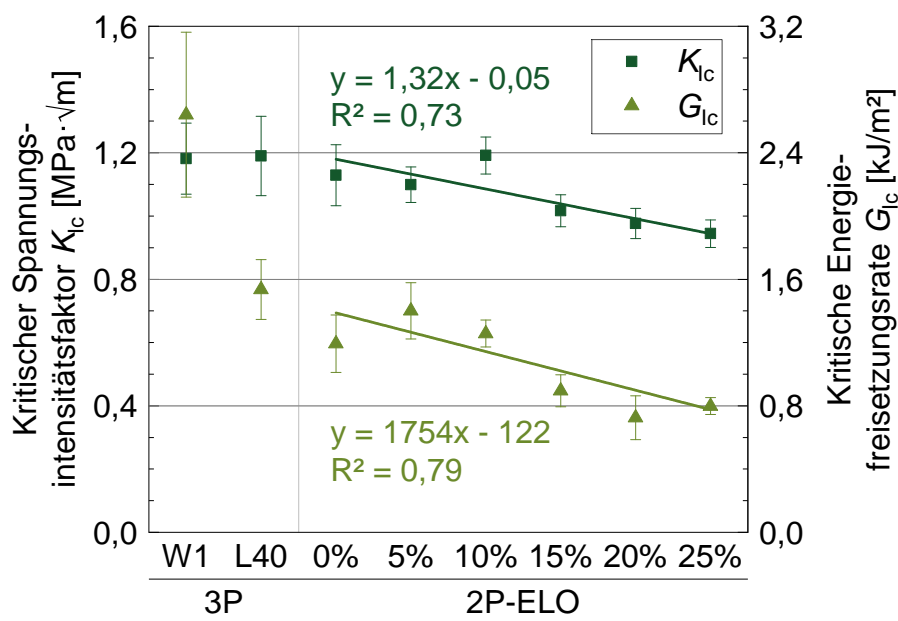


Abb. 4.34: Kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} und kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} für 3P, Typ W1 bzw. L40, sowie 2P-Matrices mit 0 – 25 Vol.% ELO

Die beiden 3P-Referenzsysteme, Typ W1 bzw. L40, resultieren in ähnlichen kritischen Spannungsintensitätsfaktoren K_{Ic} von 1,18 bzw. 1,19 MPa·√m, jedoch sich unterscheidenden kritischen Energiefreisetzungsraten G_{Ic} von 2641 bzw. 1536 J/m². Der auftretende Unterschied der Energiedissipation bei gleichen K_{Ic} lässt sich anhand unterschiedlicher Plastizitäten beider Materialien erklären. Im ebenen Spannungsbzw. Dehnungszustand wirkt sich die Steifigkeit gemäß Gl. 2.13 reziprok-linear auf die Energiedissipation aus. Die ermittelten Biegesteifigkeiten E_b (Abb. 4.35) zeigen, dass 3P-W1 weniger steif ist als 3P-L40 und eine höhere Plastizität zeigt und dementsprechend eine höhere Bruchenergie aufweist.

Mit Eliminierung der organischen Phosphorsäureester (TCPP, IPPP) und Einführung von ELO ändert sich die Materialzusammensetzung und damit einhergehend die Matrixeigenschaften. Die polymere Phase wird durch Co-Reaktion mit den Epo-

xygruppen des ELO verändert, was die Bruchzähigkeit verringert. Wenn auch die Steifigkeit von ELO-emulgierten 2P-Systemen gegenüber den 3P-Referenzharzen, Typ W1 bzw. L40, grundsätzlich erhöht ist (Abb. 4.35), nehmen der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} sowie die kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} aufgrund der veränderten Gefügestruktur mit zunehmenden ELO-Gehalt ab.

Exemplarische Kraft-Verformungs-Kurven werden in der Appendix dargestellt (Abb. 5.79).

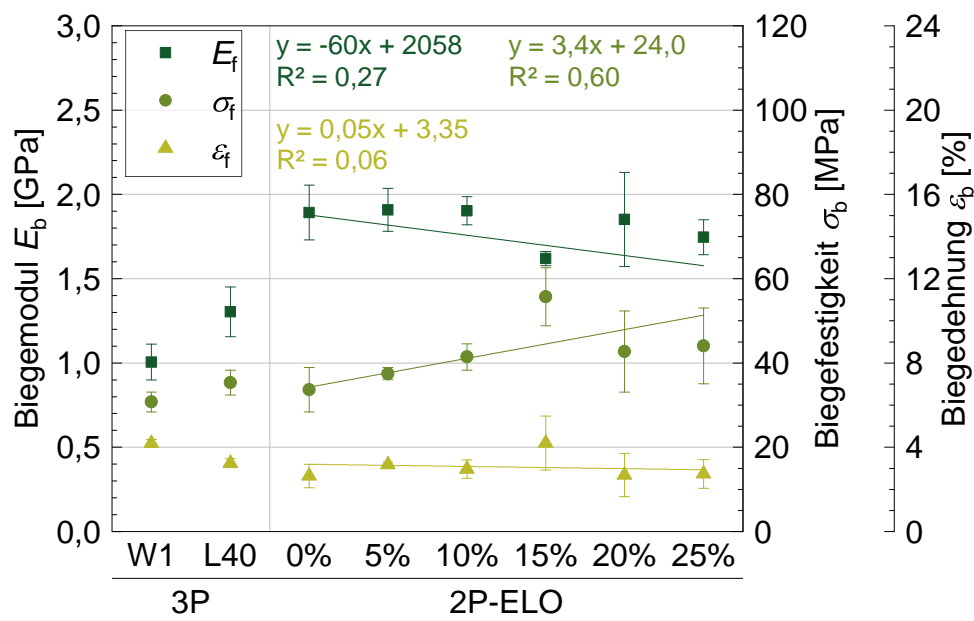


Abb. 4.35: Biegeeigenschaften für 3P, Typ W1 und L40, sowie 2P-Matrices mit 0 – 25 Vol.% ELO

Zwischen den 3P-Referenzsystemen bestehen leichte Unterschiede in den Biegeeigenschaften. 3P-W1 ist weniger steif und fest und besitzt eine leicht höhere Biegedehnung bis zum Bruch als 3P-L40. Die Differenzen sind auf die unterschiedlichen TCPP-Gehalte zurück zu führen. TCPP dient neben seiner Emulgatorfunktion ebenso als Flexibilisierer /Weichmacher und ist in 3P-W1 in größeren Anteilen vertreten (> 10 Vol.%) als in 3P-L40 (< 5 Vol.%) [105, 106].

Die Eliminierung der organischen Phosphorsäureester (TCPP, IPPP) führt nahezu zu einer Verdoppelung der Steifigkeit des reinen, nicht emulgierten PMDI/WG-Systems. Dies ist auf den höheren PMDI-Anteil und der daraus resultierenden höheren Polymerdichte, sowie der fehlenden, flexibilisierenden Funktion der Phosphorsäureester, zurückzuführen. Die Einführung von ELO als Emulgator und Co-Reaktand bewirkt eine leichte Minderung der Steifigkeit mit zunehmendem Gehalt. Gegenüber der

Referenz 3P-W1 besitzt 2P-25ELO jedoch immernoch eine um 44 % erhöhte Steifigkeit. Außerdem wirkt sich der Einsatz von ELO stark positiv auf die Biegefestigkeit aus, die Biegedehnung bis zum Bruch bleibt nahezu unbeeinflusst und auf einem ähnlichen Niveau wie die der 3P-Referenzen.

Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven werden in der Appendix dargestellt (Abb. 5.80). Die beschriebenen Ergebnisse für die Emulgatorsubstitution werden im Vergleich zu den 3P-Referenzsystemen, Typ W1 bzw. L40, in Tab. 4.7 dargestellt:

Tab. 4.7: Zusammenfassung der (bruch-)mechanischen Ergebnisse für 3P-W1 und 3P-L40 sowie 2P-Matrices mit 0 – 25 Vol.% ELO

	K_{Ic} [MPa·√m]	G_{Ic} [kJ/m ²]	E_b [GPa]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]
3P-W1	1,18 ± 0,11	2,64 ± 0,52	1,01 ± 0,11	30,7 ± 2,4	4,18 ± 0,19
3P-L40	1,19 ± 0,13	1,54 ± 0,19	1,30 ± 0,15	35,3 ± 3,0	3,25 ± 0,21
2P-0ELO	1,13 ± 0,10	1,19 ± 0,18	1,89 ± 0,16	33,7 ± 5,3	2,64 ± 0,56
2P-5ELO	1,10 ± 0,06	1,40 ± 0,18	1,91 ± 0,13	37,5 ± 1,5	3,18 ± 0,12
2P-10ELO	1,19 ± 0,06	1,26 ± 0,09	1,90 ± 0,08	41,4 ± 3,2	2,96 ± 0,43
2P-15ELO	1,02 ± 0,05	0,89 ± 0,10	1,62 ± 0,04	55,7 ± 6,9	4,21 ± 1,28
2P-20ELO	0,98 ± 0,05	0,72 ± 0,14	1,85 ± 0,28	42,7 ± 9,6	2,69 ± 1,03
2P-25ELO	0,95 ± 0,04	0,79 ± 0,05	1,75 ± 0,17	44,1 ± 9,0	2,74 ± 0,68

Morphologie

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden die Bruchoberflächen von CT-Probekörpern der 2P-Matrices mit 0 – 25 Vol.% ELO betrachtet (Abb. 4.36). Die Morphologie lässt Rückschlüsse auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Werkstoffe zu.

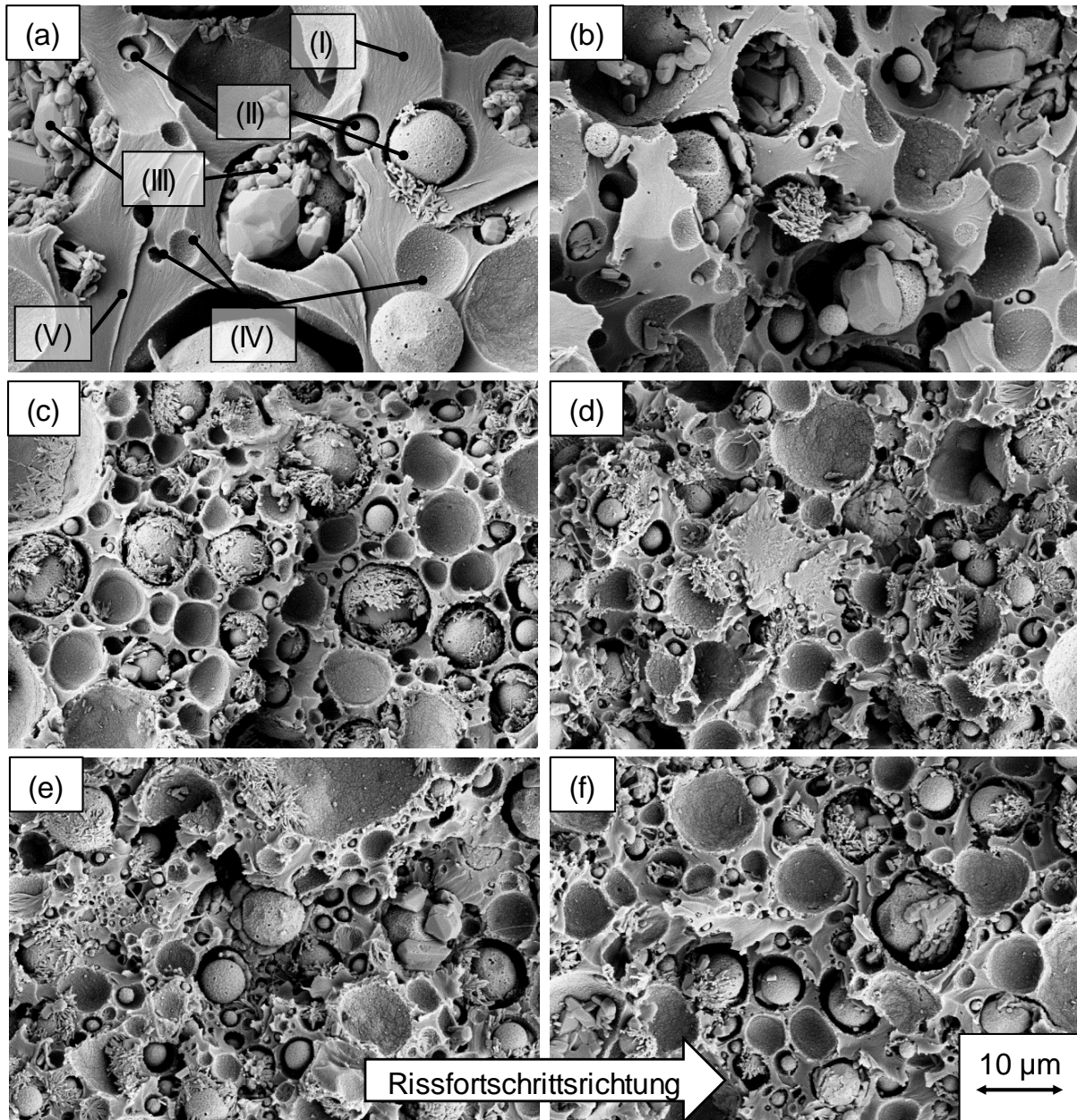


Abb. 4.36: REM-Aufnahmen der CT-Bruchflächen von 2P-Hybridharzen, emulgiert mit (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20 und (f) 25 Vol.% ELO (Vergrößerung x5.000)

Die REM-Aufnahmen der CT-Bruchflächen zeigen die drei vorliegenden, festen Phasen des anorganisch-organischen Hybridsystems, welche exemplarisch in [Abb. 4.36a](#) markiert werden:

- (I) Duroplastische Polyharnstoffmatrix,
- (II) Polysilikatpartikel,
- (III) Natriumcarbonatkristalle.

Ferner sind in allen Fällen Kavitäten (IV) erkennbar, welche durch die versuchsbedingte Auslösung von Partikeln, oder aber durch verarbeitungs- und reaktionsbedingte Porositäten, entstehen. Wichtig zu erwähnen ist, dass die vorliegenden Partikel keinerlei Anbindung an die organische Matrix erfahren. Sie liegen im Fall von (II), sofern nicht durch Kavitationseffekte ausgelöst, aufgrund des Sol-Gel-Prozesses von Wasserglas zu Polysilikat geschrumpft vor.

Der Einsatz von ELO als Emulgator bewirkt eine Abnahme zusammenhängender Polymerflächen, wodurch mit zunehmendem Gehalt vermindert energiedissipierende Bruchmechanismen wie „crack pinning“ (V) ([Abb. 2.17b](#), [77, 78]) detektiert werden können. Die Abwesenheit dieser Mechanismen führt zu einem geringeren Risswachstumswiderstand und erklärt die abnehmende Bruchzähigkeit.

Partikelgrößenverteilung

Zur quantitativen Ermittlung der Partikelgrößenverteilung wurden die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Vergrößerung x1.000) analysiert. Die Verteilungen mit entsprechendem *Gauss*-Fit sind in [Abb. 4.37](#) dargestellt.

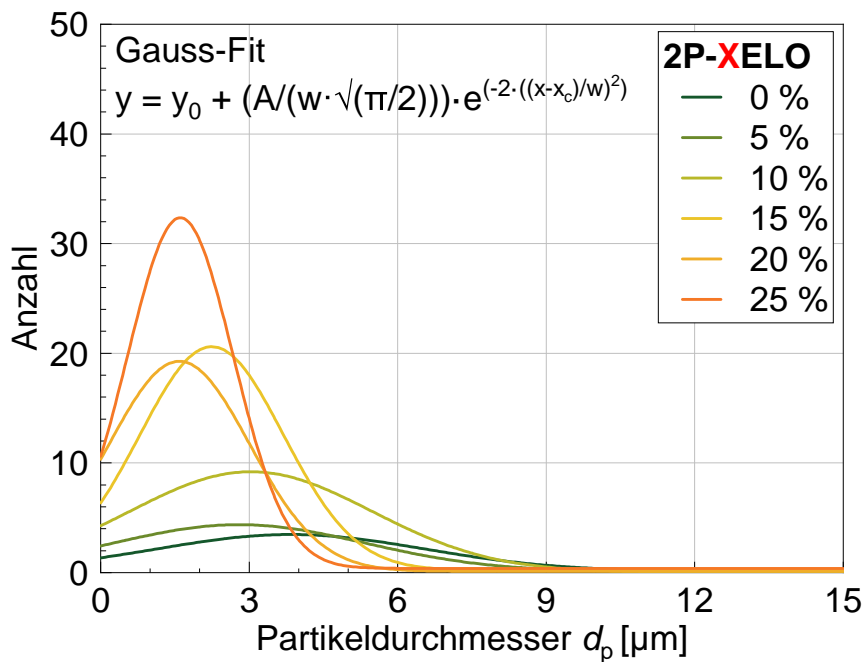


Abb. 4.37: Partikelgrößenverteilung für 2P-ELO in Abhängigkeit des ELO-Gehalts (0 – 25 Vol.%)

Die Auswertung der Partikelgrößenverteilung zeigt, dass sich die Partikeldurchmesser grundsätzlich in einem Bereich $< 10 \mu\text{m}$ bewegen. Der zunehmende ELO-Gehalt führt zu einer homogeneren Partikelverteilung und senkt die durchschnittlichen Partikeldurchmesser \bar{d}_p , was an den schärfer werdenden Peaks zu erkennen ist. Dies ist auf die stabilisierende Wirkung der reaktiven PMDI/WG-Emulsion durch den Emulgator zurückzuführen, welcher eine Koaleszenz des WG im PMDI verhindert. Die stabilisierten, feineren WG-Tröpfchen bewirken nach der Polymerisationsreaktion eine homogene Partikelverteilung. Die Ergebnisse werden in [Tab. 4.8](#) zusammengefasst:

Tab. 4.8: Partikelgrößenverteilung für 2P-ELO in Abhängigkeit des ELO-Gehalts (0 – 25 Vol.%)

ELO [Vol.%]	\bar{d}_p [μm]	Anzahl
0	$3,8 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$
5	$2,8 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,3$
10	$3,0 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,4$
15	$2,2 \pm 0,1$	$20,4 \pm 0,7$
20	$1,6 \pm 0,1$	$19,1 \pm 0,8$
25	$2,1 \pm 0,1$	$31,2 \pm 1,1$

4.1.2 Einfluss der PMDI/WG-Stöchiometrie

Die Reaktivität von Polymerisationsreaktionen ist maßgeblich von der molekularen Monomerstruktur abhängig. Sterische Effekte, wie bspw. voluminöse Molekülreste zwischen funktionellen Gruppen, sowie die Funktionalität n des Monomers (Anzahl der funktionellen Gruppen je Monomer) beeinflussen die Reaktivität wie auch die Bildung des dreidimensionalen, duroplastischen Polymernetzwerkes. Weiterhin ist bei zweikomponentigen Reaktivharzen das stöchiometrische Verhältnis zwischen Harz (PMDI) und Härter (WG) für die Vernetzungsstruktur von entscheidender Bedeutung ([Kap. 2.3](#)).

In diesem Unterkapitel wird der Einfluss zwei unterschiedlich reaktiver PMDI-Typen, Ongronat® 2500 und Lupranat® M20S, untersucht. Beide Typen sind vorab oligomereisierte Methylendiphenylisocyanate (MDI) unterschiedlicher Funktionalitäten ($n = 0 - 6$). WG dient als günstiger Silikatprecursor, weshalb aus ökonomischen Gründen weiterhin verschiedene Stöchiometrien zwischen PMDI und WG untersucht wurden (2:0,75 / 2:1 / 2:1,25 / 2:1,5 / 2:1,75 und 2:2). Die stöchiometrisch-volumetrischen Verhältnisse sind angelehnt an die des Referenzharzes 3P Resins® von 2:1 für Komponente B zu A. Alle Systeme wurden aus den Erkenntnissen vorab ([Kap. 4.1.1](#)) mit 15 Vol.% ELO emulgiert.

Reaktionsgeschwindigkeit

Da die PMDI-Funktionalitäten n sowie die PMDI/WG-Stöchiometrie Einfluss auf die Reaktivität und somit die Viskosität der Hybridharze haben, wurden diese im Sinne der Ermittlung der Topfzeit überprüft (Abb. 4.38).

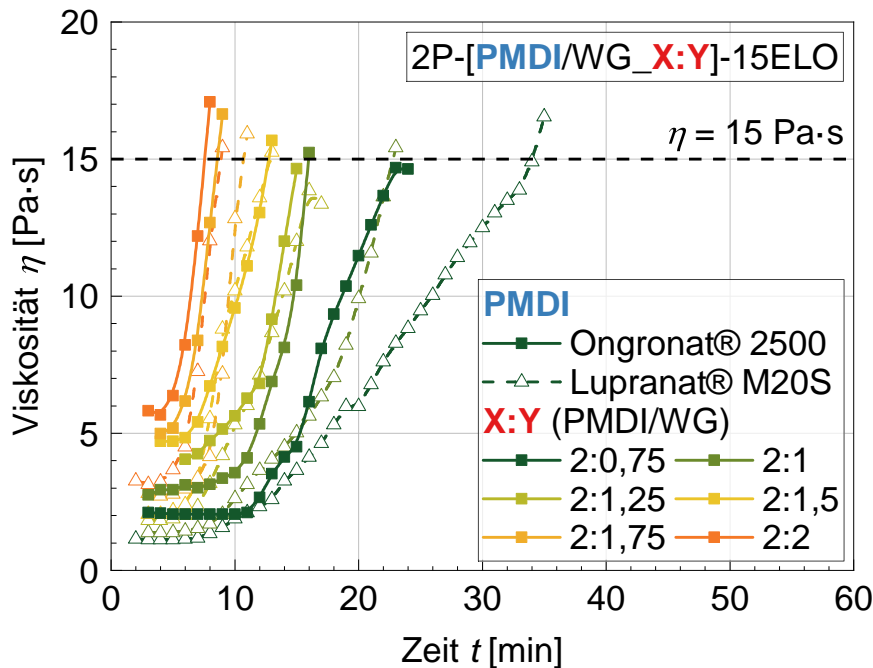


Abb. 4.38: Einfluss des PMDI-Typs sowie der PMDI/WG-Stöchiometrie auf die Reaktivität von 2P-15ELO

Die Betrachtung der Viskositäts-Zeit-Verläufe der reaktiven Hybridharzsysteme zeigt, dass ein zunehmender WG-Anteil zu einer Reaktionsbeschleunigung führt und somit die Topfzeit senkt. Dies lässt sich durch die zweistufige Polymerisationsreaktion des (Poly)isocyanat zum Polyharnstoff, welche im ersten Schritt Wasser (aus Wasserglas) benötigt, erklären (Kap. 2.3). Ebenso wird anhand der initialen Viskositäten zu Messbeginn ersichtlich, dass die Hybridharze mit zunehmenden WG-Anteilen bereits erhöhte Viskositäten aufweisen, was einerseits durch die vergleichsweise höhere WG-Viskosität ($\eta = 0,60 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) verursacht wird, andererseits aber auf die nichtnewtonschen Eigenschaften zurück zu führen ist, welche in Kap. 4.1.7 näher betrachtet werden.

Ebenso reagiert das höher funktionelle Ongronat® 2500 gegenüber dem niedriger funktionellen Lupranat® M20S in einer Beschleunigung der Polymerisationsreaktion und führt vergleichsweise zu einer erhöhten Grundviskosität.

Die nachgelagerte Aushärtung wurde mittels der Shore D Härte der 2P-Hybridmatrixes über Zeit bewertet (Abb. 4.33).

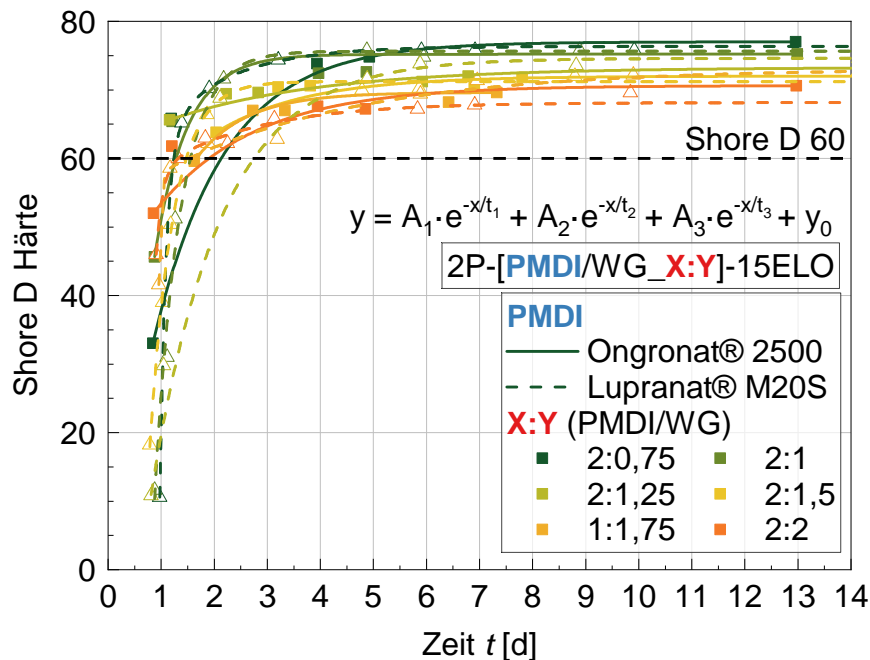


Abb. 4.39: Einfluss des PMDI-Typ sowie der PMDI/WG-Stöchiometrie auf die Shore D Härte

Die mittels der Brookfield-Viskosität (Abb. 4.38) nachgewiesenen Reaktivitätsunterschiede spiegeln sich ebenso in der nachgelagerten Aushärtung, gemessen an der Shore D Härte, wider. Ein höherer WG-Anteil führt zu einer Beschleunigung der Nachhärtung, insbesondere während der ersten zwei Tage. Ferner wird diese durch den Einsatz des höherfunktionellen Ongronat® 2500 gegenüber Lupranat® M20S beschleunigt.

Nach endgültiger Aushärtung (> 4 d) und asymptotischem Verlauf gegen die Endhärte zeigt sich, dass es mit zunehmendem WG-Anteil und unabhängig vom eingesetzten PMDI-Typ zu einer verringerten Shore D Härte kommt. Dies ist als Indiz zu deuten, dass die Polymerisation aufgrund unpassender Stöchiometrie nicht vollständig verlaufen ist und möglicherweise überschüssige Isocyanatreste bzw. Natriumsilikate vorliegen.

Mechanische Eigenschaften

Zur Beurteilung der (bruch-)mechanischen Eigenschaften, beeinflusst durch die PMDI/WG-Stöchiometrie sowie PMDI-Typen, wurden die Bruchzähigkeiten (Abb. 4.40) sowie Biegeeigenschaften (Abb. 4.41) ermittelt.

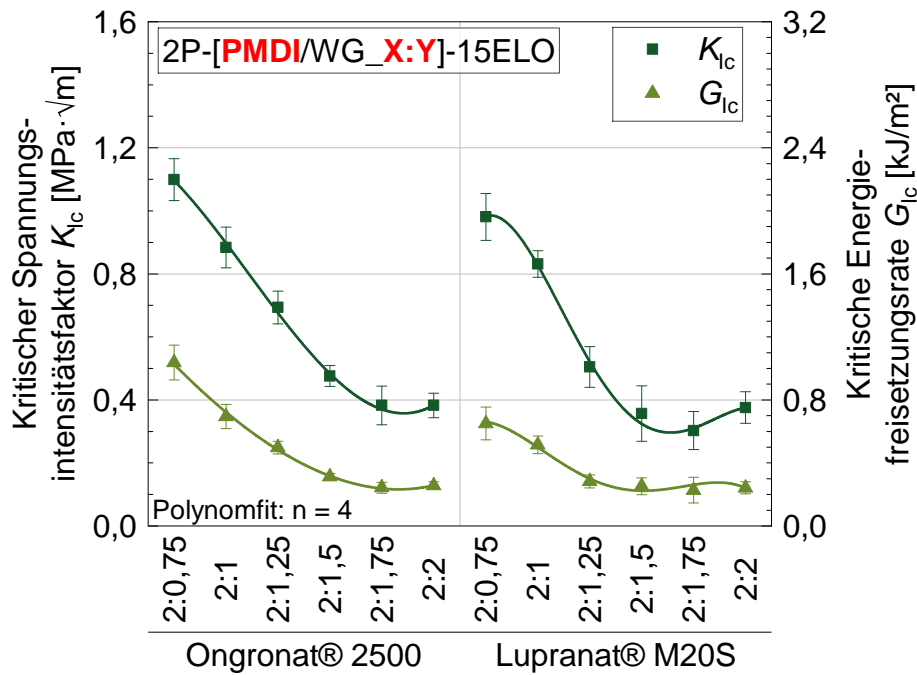


Abb. 4.40: Kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} und kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} von 2P-15ELO in Abhängigkeit des PMDI-Typ und PMDI/WG-Verhältnis

Für beide untersuchten PMDI-Typen sind ähnliche Entwicklungen bei Variation der PMDI/WG-Stöchiometrie zu beobachten. Steigt der WG-Anteil in der Formulierung, sinken der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} sowie die kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} kontinuierlich und verlaufen letztlich in ein Plateau (2:1,75, 2:2). Daraus ist zu schließen, dass ein höherer WG-Anteil versprödet wirkt, was auf den verringerten Polymeranteil zurückzuführen ist, welcher maßgeblich zur Strukturintegrität beiträgt.

Der Vergleich der beiden PMDI-Typen bei gleichen PMDI/WG-Stöchiometrien zeigt, dass Ongronat® 2500 generell leicht verbesserte Bruchzähigkeiten aufweist. Eine Erklärung wird in der höheren Funktionalität n und der damit stärkeren Vernetzung vermutet. Die G_{Ic} sind ebenfalls vergleichsweise erhöht. Dieser Effekt ist auf die leicht erhöhten K_{Ic} sowie tendenziell etwas niedrigere Steifigkeit und deren linear-reziproken Zusammenhang (Gl. 2.13) zurückzuführen.

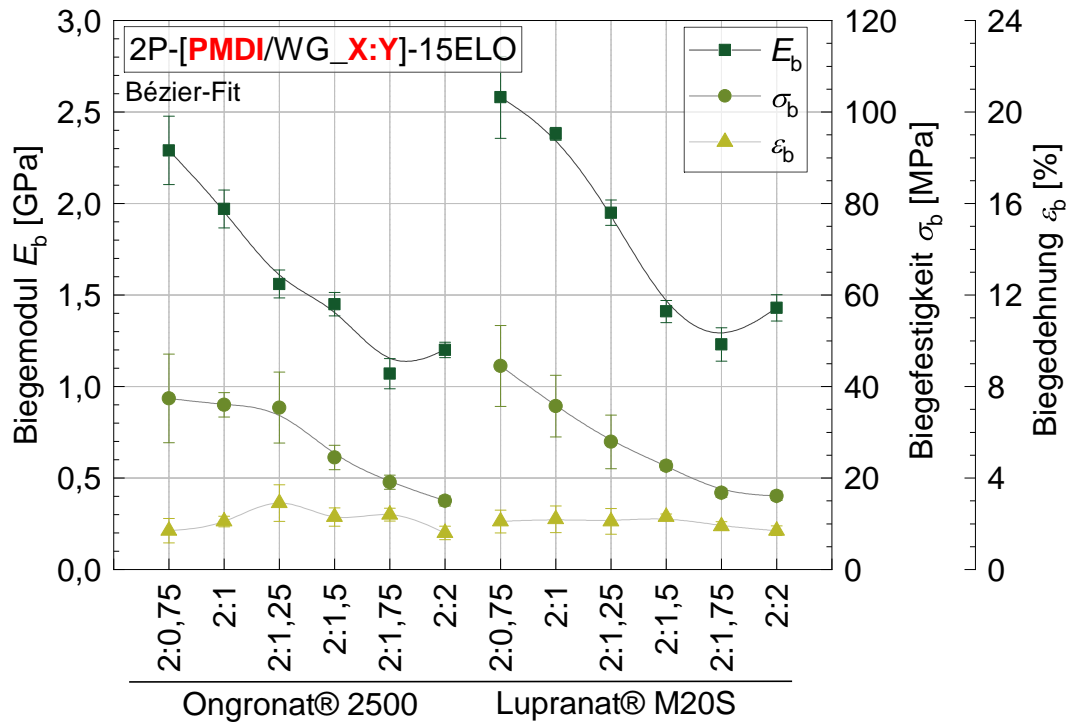


Abb. 4.41: Biegeeigenschaften in Abhängigkeit des PMDI-Typ und PMDI/WG-Verhältnis, je emulgiert mit 15 Vol.% ELO

In ähnlicher Weise wie die Bruchzähigkeit verhalten sich die Biegeeigenschaften der 2P-ELO-Hybridmatrices. Die Biegesteifigkeit E_b sinkt mit zunehmendem WG-Anteil, wobei in diesem Fall ein leichter Anstieg für das Verhältnis 2:2 zu erkennen ist. Ebenso wird die Biegefestigkeit σ_b durch einen höheren WG-Anteil negativ beeinflusst. Die Biegedehnung bis Bruch ϵ_b erfährt in beiden Fällen bei Stöchiometrien von 2:1,25 bzw. 2:1,5 ein leicht erhöhtes Maximum.

Offensichtlich führt die unstöchiometrische und damit unvollständige Vernetzung durch erhöhte WG-Anteile zu einer Verringerung der Biegeeigenschaften des Werkstoffes. Trotz wirtschaftlichem Vorteil wird aufgrund der (bruch-)mechanischen Eigenschaften ein gesteigerter WG-Anteil nicht empfohlen. In den folgenden Kapiteln wird daher mit einer volumetrischen PMDI/WG-Stöchiometrie 2:1 gearbeitet.

Alle Ergebnisse der (bruch-)mechanischen Tests werden in [Tab. 4.9](#) zusammengefasst:

Tab. 4.9: Zusammenfassung der (bruch-)mechanischen Ergebnisse für 2P-15EL0 unter Verwendung der PMDI-Typen Ongronat® 2500 und Lupranat® M20S in den PMDI/WG-Stöchiometrien von 2:0,75, 2:1, 2:1,25, 2:1,5, 2:1,75 und 2:2

PMDI/WG	K_{Ic} [MPa·√m]	G_{Ic} [kJ/m ²]	E_b [GPa]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]
Ongronat® 2500					
2:0,75	1,10 ± 0,07	1,04 ± 0,11	2,29 ± 0,19	37,4 ± 9,7	1,7 ± 0,5
2:1	0,88 ± 0,07	0,69 ± 0,08	1,97 ± 0,10	36,0 ± 2,7	2,1 ± 0,2
2:1,25	0,69 ± 0,05	0,50 ± 0,04	1,56 ± 0,08	35,4 ± 7,8	2,9 ± 0,8
2:1,5	0,48 ± 0,03	0,31 ± 0,02	1,45 ± 0,06	25,4 ± 2,7	2,3 ± 0,4
2:1,75	0,38 ± 0,06	0,24 ± 0,04	1,07 ± 0,08	19,1 ± 1,5	2,4 ± 0,3
2:2	0,38 ± 0,04	0,26 ± 0,02	1,20 ± 0,04	15,0 ± 1,1	1,6 ± 0,3
Lupranat® M20S					
2:0,75	0,98 ± 0,08	0,65 ± 0,10	2,58 ± 0,22	44,5 ± 8,8	2,1 ± 0,5
2:1	0,83 ± 0,04	0,52 ± 0,06	2,38 ± 0,04	35,7 ± 6,8	2,2 ± 0,6
2:1,25	0,51 ± 0,06	0,28 ± 0,04	1,95 ± 0,07	27,9 ± 5,8	2,1 ± 0,6
2:1,5	0,36 ± 0,09	0,25 ± 0,05	1,41 ± 0,06	22,7 ± 1,0	2,3 ± 0,1
2:1,75	0,30 ± 0,06	0,23 ± 0,08	1,23 ± 0,09	16,8 ± 1,0	1,9 ± 0,2
2:2	0,38 ± 0,05	0,24 ± 0,04	1,43 ± 0,07	16,1 ± 1,0	1,8 ± 0,2

4.1.3 Einfluss der Rührgeschwindigkeit

Die Tröpfchengröße und damit die reaktive Grenzfläche stehen in direktem Zusammenhang mit der Durchmischung der PMDI/WG-Emulsion. Eine stärkere Durchmischung führt zu kleineren Tröpfchen und damit nach Aushärtung zu kleineren Partikeln ([Kap. 2.3.2](#)).

In diesem Unterkapitel wurde die 2P-Mischung bewusst mit 2,5 Vol.% ED6 emulgiert, als Referenzsystem wurde das langsam härtende 3P-L40 verwendet. Dies dient dazu die Effekte bei weniger beschleunigter Aushärtung besser auflösen zu können.

Reaktionsgeschwindigkeit gemäß Viskosität

Bedingt durch die unterschiedliche Tröpfchengröße wird auch die reaktive Grenzfläche zwischen organischer und anorganischer Phase variiert. Ferner resultiert dies in variablen und entsprechend einstellbaren Reaktivitäten (Abb. 4.42).

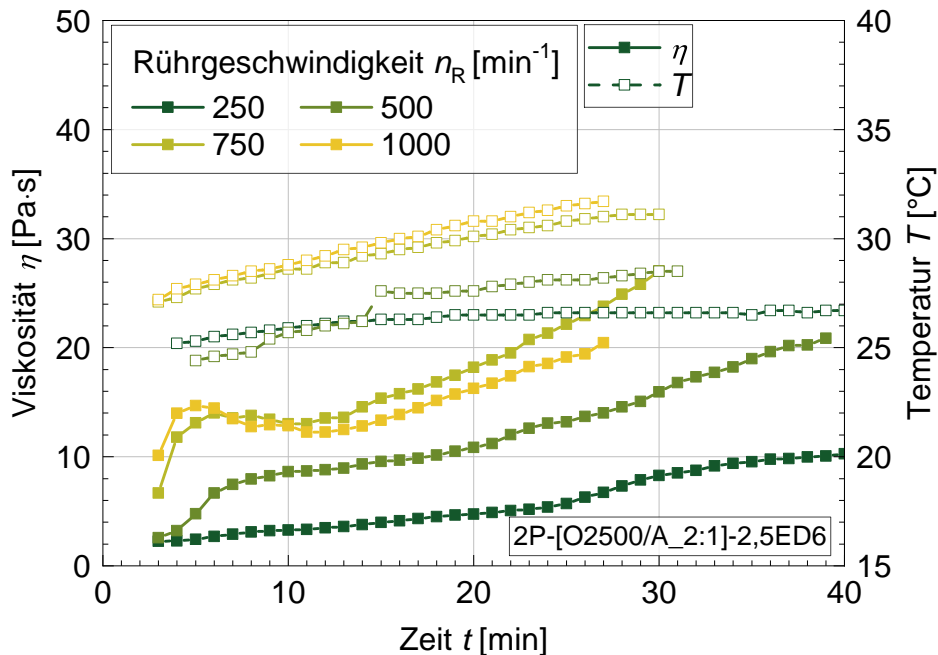


Abb. 4.42: Einfluss der Rührgeschwindigkeit n_R auf die Reaktivität von 2P-2,5ED6

Die Variation der Rührgeschwindigkeit n_R von 250 – 1000 rpm resultiert in einer Veränderung der Reaktivität. Diese spiegelt sich ebenso in der frei werdenden Wärme (Exothermie) wider. Die Untersuchung bestätigt die Theorie, dass höhere Scherkräfte zu einer gesteigerten Reaktivität und damit Exothermie führen, was sich grundsätzlich, bedingt durch die beschleunigte Polymerisation, in einem steileren Viskositäts- und Temperaturanstieg äußert.

Die Grundviskosität wird bei Messbeginn ($t = 3$ min) in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit n_R beeinflusst, was bereits ein Indiz auf eine Verdickung während des Mischvorgangs ist. Die Verdickung wird durch die nichtnewtonsche Eigenschaft des Fluids erklärt. Im Fall von 750 und 1000 rpm ergibt sich nach etwa 10 min ein Setzeffekt, welcher ebenso auf die Thixotropie der Hybridharze zurückzuführen ist und in Kap. 4.1.7 näher betrachtet wird.

Mechanische Eigenschaften

Bedingt durch die Variation der Rührgeschwindigkeiten n_R resultieren veränderte Morphologien mit Einfluss auf die (bruch-)mechanischen Eigenschaften der Matrices. Aufgrund dessen werden im Folgenden die Bruchzähigkeit (Abb. 4.43) sowie Biegeeigenschaften (Abb. 4.44) in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit betrachtet.

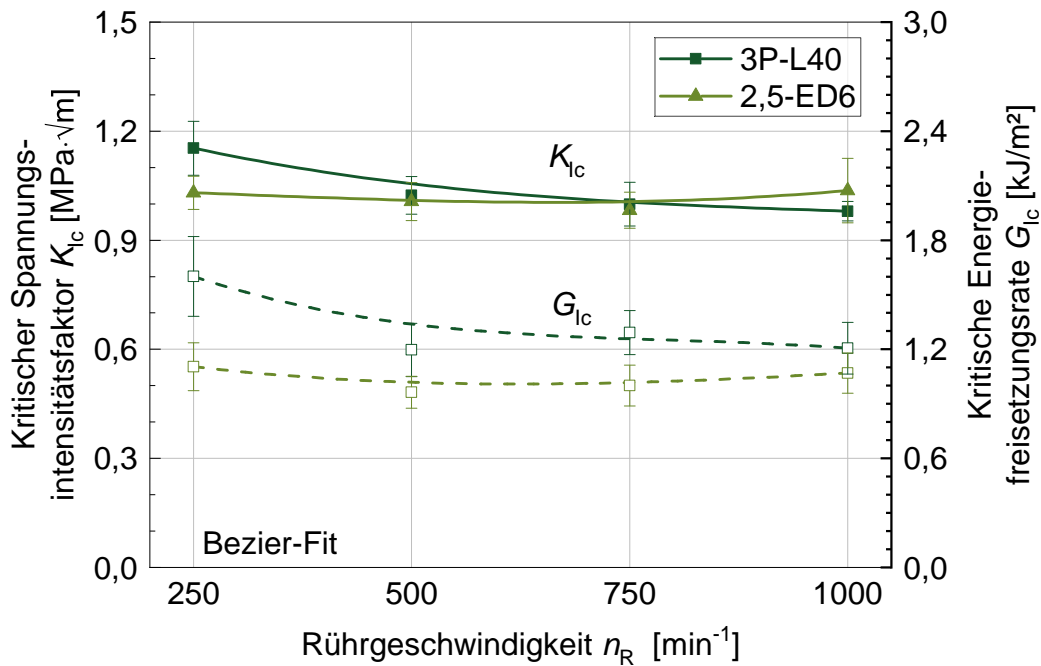


Abb. 4.43: Kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} und kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit n_R

Die Variation der Rührgeschwindigkeiten n_R resultiert für 3P-L40 sowie 2P-2,5ED6 in nahezu unveränderten Bruchzähigkeiten, mit geringfügiger Tendenz hin zu niedrigeren K_{Ic} bei höheren Rührgeschwindigkeiten. Dies legt nahe, dass die Rührgeschwindigkeit und die mittels REM ersichtliche morphologische Veränderung (Abb. 4.45, Abb. 4.46) keinen signifikanten Einfluss auf die Bruchzähigkeit besitzen. Somit kann der Schluss gezogen werden, dass die Größe der *in situ* gebildeten Polysilikatpartikel (Abb. 4.47, Abb. 4.48) keine direkte Auswirkung auf die Bruchzähigkeit hat. Dies wird durch die fehlende Anbindung der Partikel an die Matrix erklärt, was die Aktivierung von Bruchmechanismen durch die Partikelverstärkung verhindert.

Die Betrachtung der Biegemoduln E_b zeigt grundsätzlich, dass die 2P-2,5ED6 Formulierungen steifer sind als 3P-L40, was auf die weichmachende Wirkung von TCP und IPPP zurück zu führen ist. Bedingt durch erhöhte Rührgeschwindigkeiten n_R kommt es zu einem leichten Steifigkeitsanstieg (Abb. 4.44).

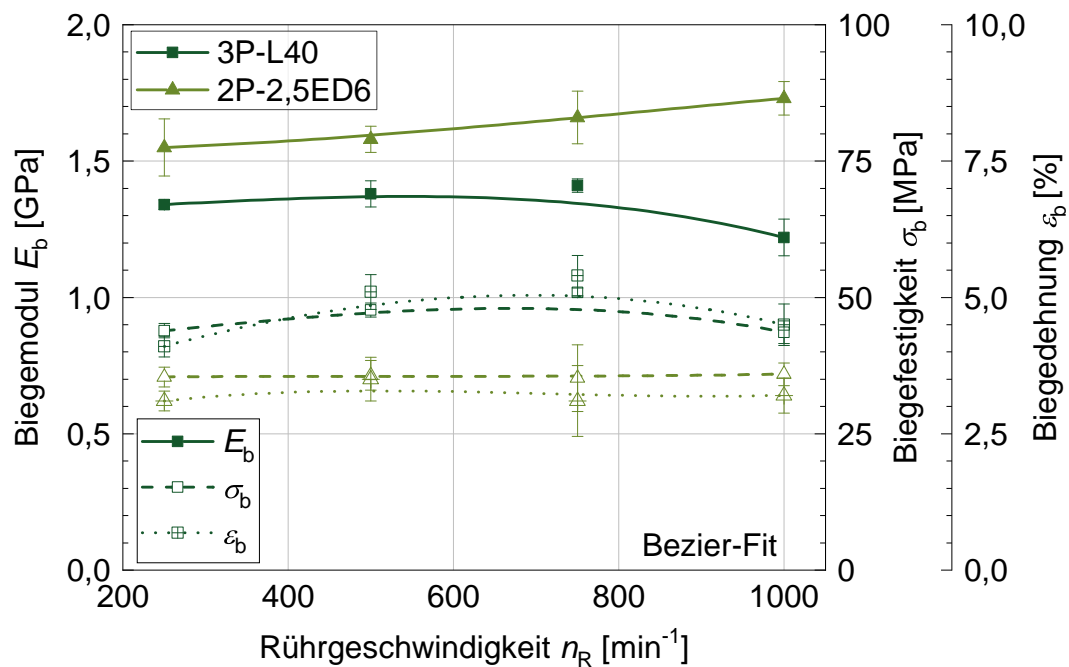


Abb. 4.44: Biegemodul E_b in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit n_R

Der Steifigkeitsanstieg mit zunehmender Rührgeschwindigkeit wird durch ein feinere Gefügestruktur erklärt. Die Bildung vermehrter und kleinerer Partikel sowie resultierenden Kavitäten wirkt sich ebenso auf die umgebende, feiner strukturierte und mikroskopisch engmaschigere Polymermatrix aus. Für 3P-L40 ist bis 750 min^{-1} ein Anstieg der Biegefestigkeit σ_b und Biegedehnung bis Bruch ϵ_b erkennbar. Die geminderten Werte für 1000 min^{-1} sind nicht eindeutig identifiziert und werden als Ausreißer gedeutet. Für die 2P-2,5ED6-Werkstoffe sind bezogen auf die Biegefestigkeit und Biegedehnung bis Bruch keine Veränderungen über die Rührgeschwindigkeit erkennbar [Tab. 4.10](#).

Alle (bruch-)mechanischen Kennwerte werden in [Tab. 4.10](#) zusammenfassend aufgelistet.

Tab. 4.10: Zusammenfassung der (bruch-)mechanischen Ergebnisse für die Rührgeschwindigkeitsvariation über $n_R = 250 - 1000$ rpm

n_R [min ⁻¹]	K_{Ic} [MPa·√m]	G_{Ic} [kJ/m ²]	E_b [GPa]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]
3P-L40					
250	1,15 ± 0,07	1,60 ± 0,22	1,34 ± 0,02	43,9 ± 1,3	4,1 ± 0,2
500	1,02 ± 0,05	1,20 ± 0,15	1,38 ± 0,05	47,7 ± 1,3	5,1 ± 0,3
750	1,00 ± 0,06	1,29 ± 0,12	1,41 ± 0,03	50,9 ± 0,8	5,4 ± 0,4
1000	0,98 ± 0,03	1,21 ± 0,14	1,22 ± 0,07	43,6 ± 2,1	4,5 ± 0,4
2P-2, 5ED6					
250	1,03 ± 0,05	1,10 ± 0,13	1,55 ± 0,11	35,4 ± 1,8	3,1 ± 0,2
500	1,00 ± 0,05	0,96 ± 0,09	1,58 ± 0,05	35,7 ± 2,7	3,5 ± 0,4
750	0,98 ± 0,05	1,00 ± 0,11	1,66 ± 0,10	35,2 ± 6,1	3,1 ± 0,7
1000	1,04 ± 0,09	1,07 ± 0,11	1,73 ± 0,06	35,9 ± 2,1	3,2 ± 0,3

Morphologie

Die Morphologien der CT-Bruchflächen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie betrachtet und werden in [Abb. 4.45](#) (2P-2,5ED6) sowie [Abb. 4.46](#) (3P-L40) dargestellt.

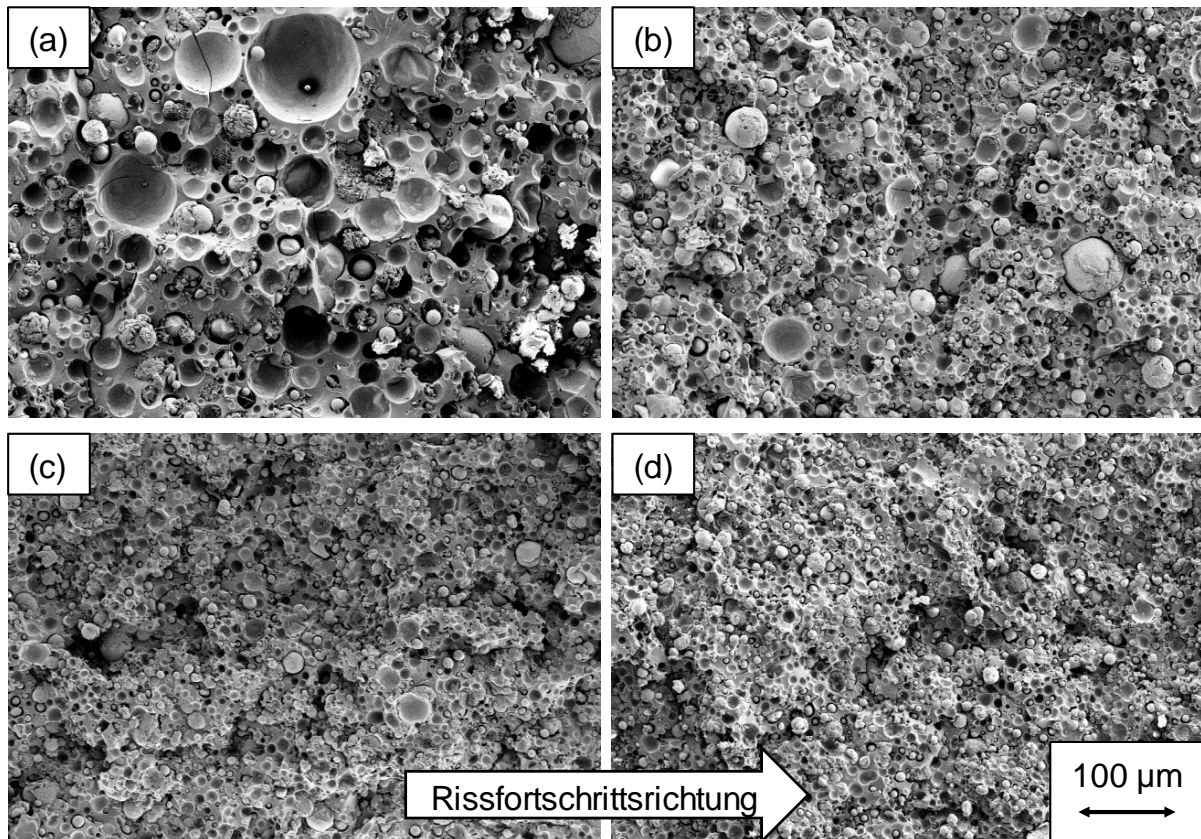


Abb. 4.45: REM-Aufnahmen von CT-Bruchflächen von 2P-2,5ED6, für die Rührgeschwindigkeiten n_R (a) 250, (b) 500, (c) 750 und (d) 1000 min^{-1} (Vergrößerung $\times 500$)

Die morphologische Analyse der 2P-2,5ED6-Formulierungen zeigt eine homogene Partikelverteilung im Gefüge auf. Qualitativ ist eine Verringerung der Partikelgrößen zu erkennen. Wie bereits zuvor, ist ersichtlich, dass die *in situ* gebildeten Polysilikatpartikel keinerlei Anbindung an die Matrix erfahren und so bei Bruch kavieren können. Dies verhindert die Aktivierung von Bruchmechanismen, die aufgrund erhöhter Energiedissipation die Bruchzähigkeit steigern.

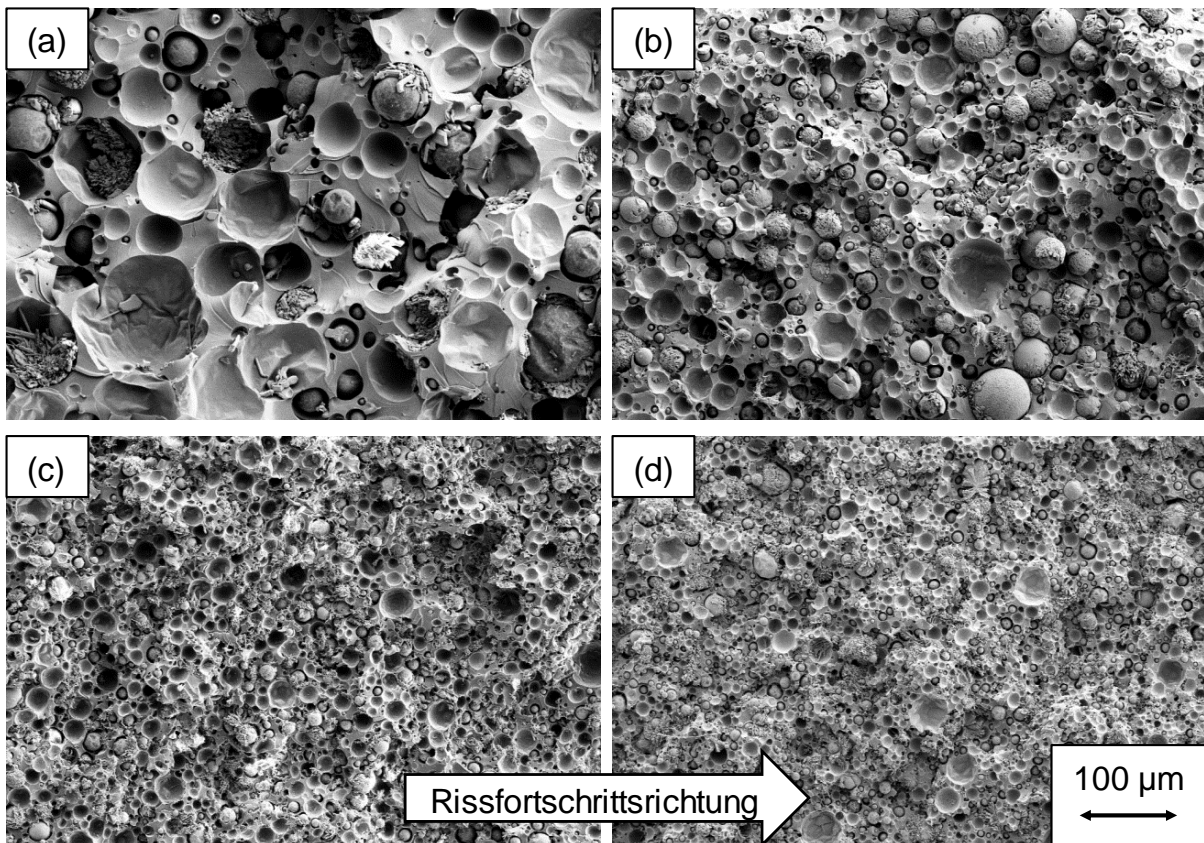


Abb. 4.46: REM-Aufnahmen von CT-Bruchflächen von 3P-L40, für die Rührgeschwindigkeiten n_R (a) 250, (b) 500, (c) 750 und (d) 1000 min^{-1} (Vergrößerung $\times 500$)

Die 3P-L40-Formulierungen weisen gleichermaßen eine homogene Partikelverteilung im Gefüge auf. Auch hier ist aufgrund erhöhter Rührgeschwindigkeiten n_R eine qualitative Verringerung der Partikelgrößen, welche nicht angebunden vorliegen, zu erkennen.

Partikelgrößenverteilung

Zur quantitativen Ermittlung der Partikelgrößenverteilung wurden die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Vergrößerung x500) analysiert. Die Verteilungen mit entsprechendem Gauss-Fit sind in [Abb. 4.47](#) (2P-2,5ED6) und [Abb. 4.48](#) (3P-L40) dargestellt.

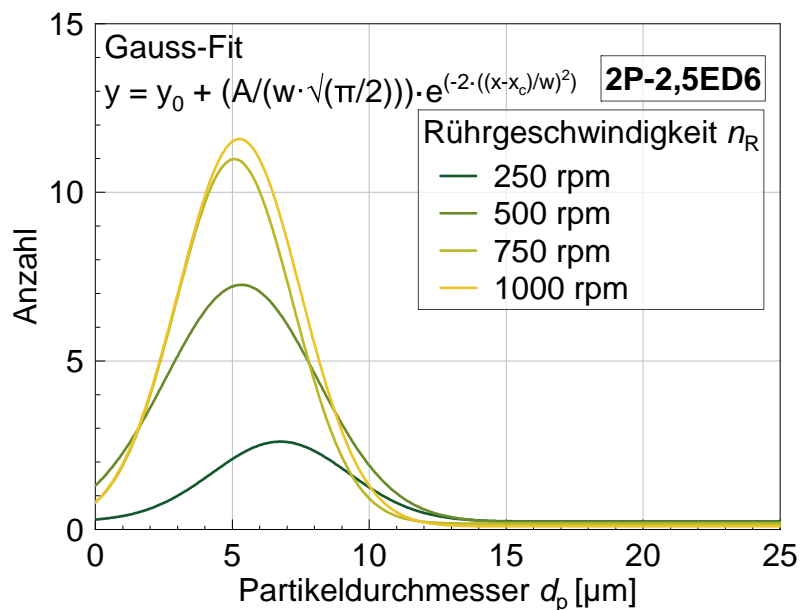


Abb. 4.47: Partikelgrößenverteilung für 2P-2,5ED6

In beiden Fällen zeigt sich, dass sich die Partikeldurchmesser im Allgemeinen hauptsächlich im Bereich $< 15 \mu\text{m}$ bewegen. Die Analyse mittels *Gauss*-Fit zeigt auf, dass mit zunehmender Rührgeschwindigkeit erwartungsgemäß der Peak zu verringerten Partikeldurchmessern verschoben wird. Extremere zeigt sich jedoch, dass der Peak geschärft wird - also die Anzahl der Partikel mit entsprechendem Durchmesser ansteigt und die Varianz abnimmt. Dies lässt den Schluss zu, dass höhere Rührgeschwindigkeiten n_R zu einer homogeneren Partikelgrößenverteilung und Morphologie führen.

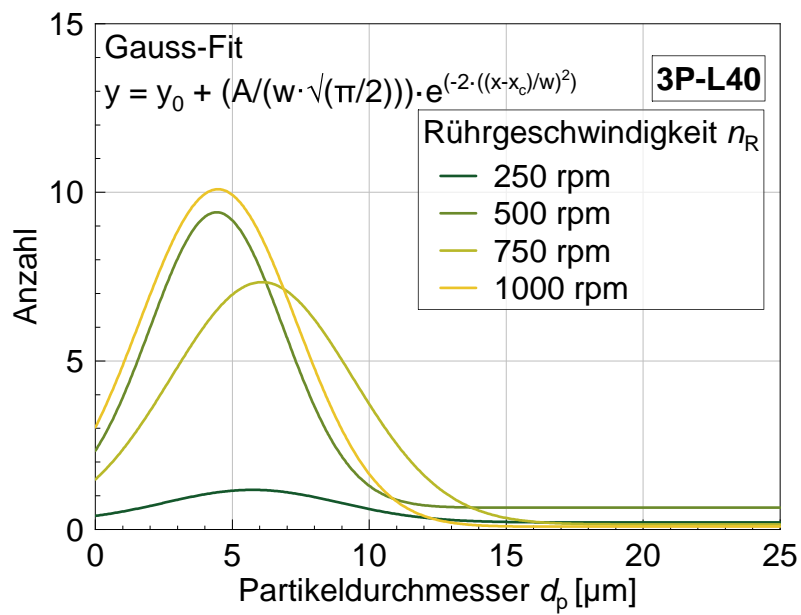


Abb. 4.48: Partikelgrößenverteilung für 3P-L40

Die Ergebnisse werden in [Tab. 4.11](#) zusammengefasst:

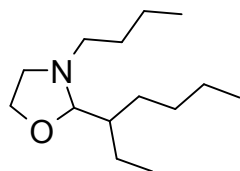
Tab. 4.11: Partikelgrößenverteilung für 2P-2,5ED6 und 3P-L40 in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit n_R

n_R [min^{-1}]	\bar{d}_p [μm]	Anzahl
3P-L40		
250	$5,7 \pm 0,8$	$1,0 \pm 0,2$
500	$4,8 \pm 0,6$	$4,2 \pm 0,4$
750	$2,7 \pm 0,1$	$11,6 \pm 0,8$
1000	$1,9 \pm 0,1$	$23,6 \pm 1,5$
2P-2,5ED6		
250	$6,7 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,3$
500	$5,3 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,5$
750	$5,1 \pm 0,1$	$10,8 \pm 0,5$
1000	$5,3 \pm 0,1$	$11,5 \pm 0,5$

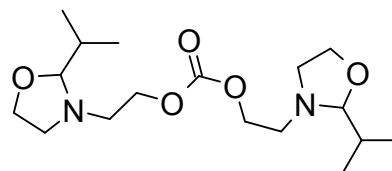
4.1.4 Einsatz von Oxazolidinen als Reaktivverdünner

Die organischen Phosphorsäureester TCPP und IPPP in 3P Resins® dienen nicht nur als Emulgatoren und Flexibilisierer, sondern, aufgrund ihrer niedrigen Eigenviskosität, auch als Verdünner. Um eine optimale Imprägnierung der Faserhalbzeuge zu gewährleisten wird eine möglichst niedrige Harzviskosität vorausgesetzt.

Bedingt durch die in 2P-Hybridmatrices eingesetzten Grundkomponenten PMDI und ELO kommt es durch deren Viskositäten (Tab. 3.5) zu einer, verglichen zu 3P-W1, erhöhten Viskosität der Komponente B. Diese kann negative Folgen auf die Imprägnierung haben. Aufgrund dessen wird in diesem Unterkapitel der Einsatz von alternativen Verdünnern untersucht. Um ein späteres, unerwünschtes Ausdiffundieren aus den FKV in die Umwelt zu vermeiden wurden zwei niedrigviskose, reaktive Oxazolidinderivate (Abb. 4.49) ausgewählt und 2P-15ELO mit 10 – 30 Vol.% zugesetzt.



(a) *N*-Butyl-2-(1-ethylpentyl)-1,3-oxazolidin,
 $n = 1$, CAS: 165101-57-5



(b) 3-Oxazolidinethanol, 2-(1-methylethyl)-,
3,3'-carbonat, $n = 2$, CAS: 145899-78-1

Abb. 4.49: Chemische Strukturen, Bezeichnungen, Funktionalitäten und CAS-Nr. der eingesetzten Reaktivverdünner (a) Incozol® 2 und (b) Incozol® LV

Die heterocyclischen Oxazolidinringe werden durch Wasser (aus Wasserglas) hydrolysiert und zu Amino- und Hydroxyresten geöffnet, welche folglich mit (Poly)isocyanat reagieren können und so chemisch im Polymer gebunden werden (Kap. 2.3.3, Gl. 2.9). Die ausgewählten Reaktivverdünner verfügen über unterschiedlichen Funktionalitäten und führen so während der Polymerisation zum Kettenabbruch ($n = 1$) bzw. zu einer Co-Polymerisation ($n = 2$).

Rheologie

Da für 3P- und 2P-Harze die WG-Komponenten die gleiche ist, werden hier nicht die reaktiven Viskositäten über Zeit, sondern die Viskosität der Komponente B, dargestellt. Die Ermittlung geschah bei 25 °C mittels Kegel/Platte-Viskosimetrie (Abb. 4.50).

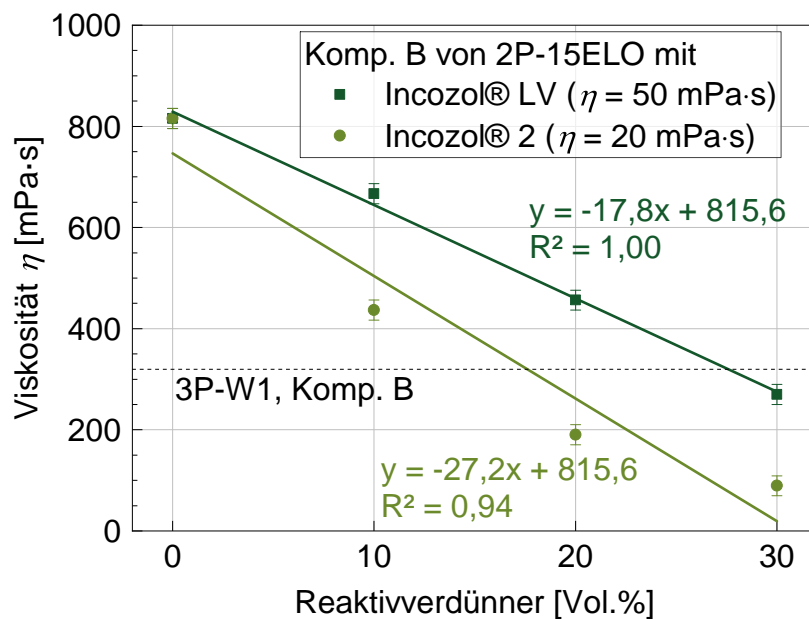


Abb. 4.50: Einfluss der Reaktivverdünner Incozol® 2 und Incozol® LV auf die Viskosität der Komponente B von 2P-15ELO

Als Referenzmarke wurde die Viskosität der Komponente B von 3P-W1 gesetzt ($\eta = 0,35 \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Beide Reaktivverdünner wirken erwartungsgemäß in einer Minderung der Viskosität, wobei das niedrigerviskose Incozol® 2 zu einer stärkeren Verdünnflüssigung führt. Die Viskositätsverläufe folgen einer linearen Mischungsregel. Um die Viskosität von 3P-W1, Komponente B, zu erlangen sind der 2P-15ELO-Formulierung gemäß linearem Fit 17 Vol.% Incozol® 2 bzw. 26 Vol.% Incozol® LV beizusetzen.

Mechanische Eigenschaften

Die Co-Reaktion zwischen (Poly)isocyanat und Oxazolidin führt zu einer Veränderung der Polymerstruktur und beeinflusst damit die (bruch-)mechanischen Eigenschaften. Insbesondere sind die Funktionalität n sowie bei mindestens bifunktionellen Oxazolidinen ($n \geq 2$) die Brückenstruktur zwischen den Heterocyclen von großer Bedeutung für den chemisch-strukturellen Aufbau des Polymers. Ermittelt wurden die Bruchzähigkeiten (Abb. 4.51) sowie Biegeeigenschaften (Abb. 4.52) der reaktivverdünnten Formulierungen.

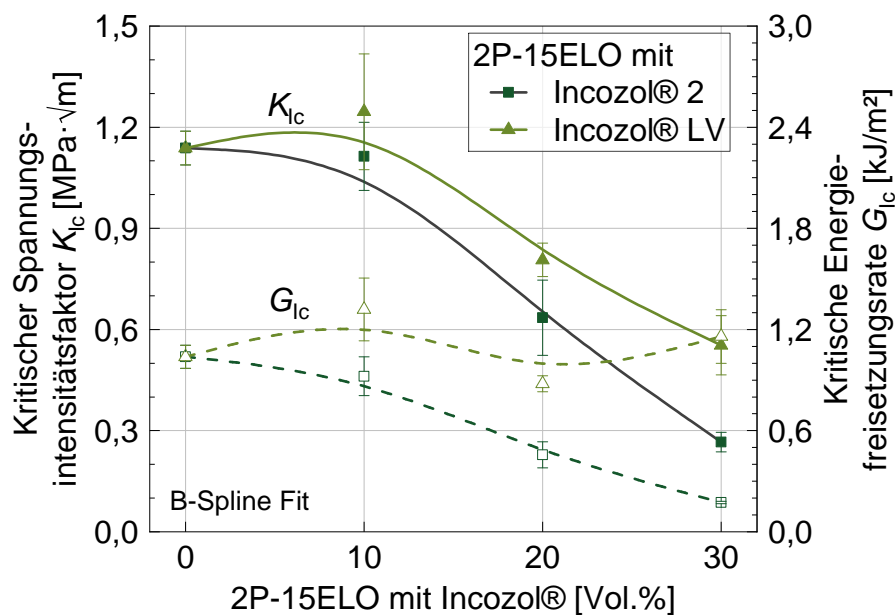


Abb. 4.51: Kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} und kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} von 2P-15ELO, reaktivverdünnt mit 10 – 30 Vol.% Incozol® 2 und LV

Die Bruchzähigkeiten weisen bis ca. 10 Vol.% keinen negativen Einfluss durch die beiden eingesetzten Reaktivverdünner auf. Ein höherer Anteil hingegen resultiert in einer starken Minderung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_{Ic} .

Im Gegensatz zur Bruchzähigkeit wirken bereits 10 Vol.% der Reaktivverdünner negativ auf die Biegeeigenschaften (Abb. 4.52). Die Steifigkeit und Festigkeit der reaktivverdünnten 2P-Hybridharze nimmt linear mit der Menge ab. Ein Unterschied zwischen mono- bzw. bifunktionellen Reaktivverdünner kann nicht detektiert werden. Einzig die Biegedehnung bis Bruch wird mit bis zu 30 Vol.% des bifunktionellen Incozol® LV deutlich gesteigert.

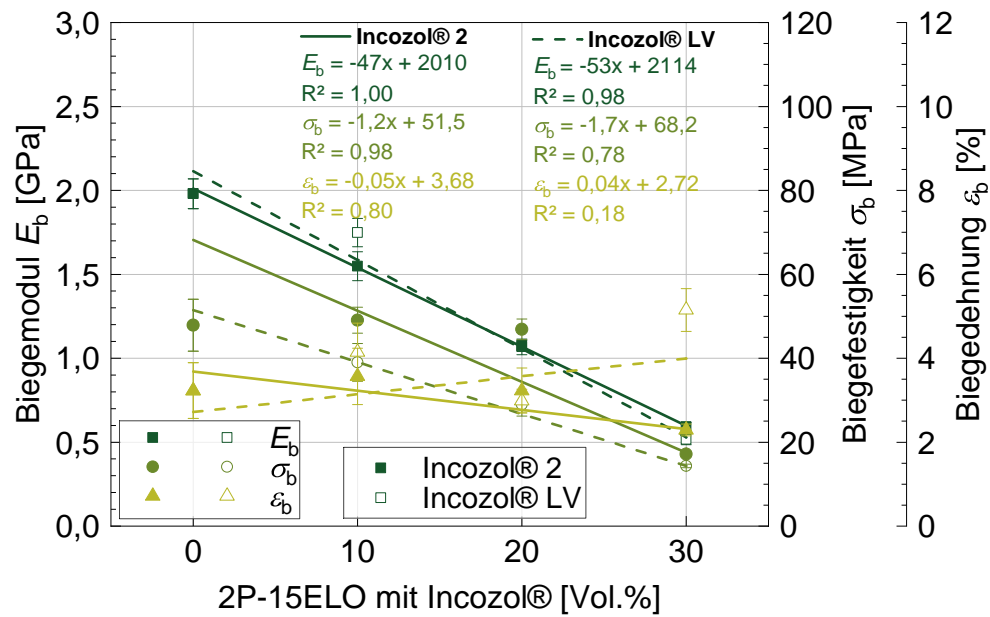


Abb. 4.52: Einfluss der Reaktivverdünner Incozol® 2 und LV (10 – 30 Vol.%) auf die Biegeeigenschaften von 2P-15ELO

Aufgrund der (bruch-)mechanischen Eigenschaften wird der Einsatz des bifunktionalen Incozol® LV bevorzugt. Die flexibilisierende Co-Reaktion bzw. Hybridisierung führt bei gleichen Volumina zu vergleichsweise besseren Eigenschaften. Als nachteilig ist jedoch die reaktionsbedingte Freisetzung von Aldehyden zu bewerten (Gl. 2.9). Neben einer Geruchsbelästigung führt die Freisetzung im Anwendungsfall zu einer Belastung der Umwelt.

Alle Ergebnisse der (bruch-)mechanischen Tests werden in [Tab. 4.12](#) zusammengefasst:

Tab. 4.12: Zusammenfassung der (bruch-)mechanischen Ergebnisse der Reaktivverdünnung von 2P-15EL0 mit 10 – 30 Vol.% Incozol® 2 und Incozol® LV

[Vol.%]	K_{Ic} [MPa·√m]	G_{Ic} [kJ/m ²]	E_b [GPa]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]
Incozol® 2					
0	1,14 ± 0,05	1,04 ± 0,07	1,98 ± 0,09	47,9 ± 6,2	3,2 ± 0,7
10	1,11 ± 0,10	0,92 ± 0,12	1,55 ± 0,09	39,0 ± 4,5	3,6 ± 0,7
20	0,64 ± 0,11	0,46 ± 0,08	1,08 ± 0,03	29,0 ± 2,8	3,2 ± 0,5
30	0,27 ± 0,03	0,17 ± 0,01	0,59 ± 0,02	14,3 ± 0,4	2,3 ± 0,1
Incozol® LV					
0	1,14 ± 0,05	1,04 ± 0,07	1,98 ± 0,09	47,9 ± 6,2	3,2 ± 0,7
10	1,25 ± 0,17	1,04 ± 0,07	1,75 ± 0,08	49,1 ± 3,1	4,2 ± 0,7
20	0,84 ± 0,05	1,32 ± 0,19	1,07 ± 0,05	27,7 ± 2,5	3,0 ± 0,3
30	0,55 ± 0,09	1,16 ± 0,16	0,52 ± 0,03	17,2 ± 0,5	5,2 ± 0,5

4.1.5 Einsatz silan-terminierter Polymere zur Substratanbindung

Wie in den Kapiteln vorab gezeigt, erfahren die *in situ* geformten Polysilikatpartikel nach Aushärtung keinerlei Anbindung an die organische Polyharnstoffmatrix. Ferner kommt es, bedingt durch die wasser-getriebene Polymerisation, zum Schrumpf der homogen verteilten WG-Tröpfchen, unter Bildung von sphärischen Polysilikatpartikeln (Sol-Gel-Prozess). Um jedoch im Sinne der Aktivierung von Bruchmechanismen zur Steigerung der Energiedissipation einen optimalen Nutzen aus dem steifen *in situ* Füllstoff zu ziehen, muss dieser bestmöglich an die polymere Matrix angebunden sein.

Dementsprechend ist es das Ziel, die Bindung zwischen dem anorganischen Substrat sowie dem organischen Polymer mittels chemischer und physikalischer Wechselwirkungen zu realisieren ([Kap. 2.5](#), [Gl. 2.19](#), [Gl. 2.20](#)). Als geeignete Modifikatoren kommen silan-terminierte Polymere (STP) in Betracht, welche an den Enden mit hydrolysierbaren Silanen versehen sind. Das Rückgrat besteht aus Polyether (STP-E) oder Polyurethan (STP-U). Die drei Modifikatoren DESMOSEAL® S XP 2749 (STP-U), GENIOSIL® STP-E 15 sowie GENIOSIL® XB 502 (beide STP-E) wurden aufgrund ihrer vergleichsweise niedrigen Viskosität selektiert und in Konzentrationen von 1 – 10 Vol.% als Modifikatoren im 2P-15ELO-Hybridharz untersucht.

Rheologie

Die eingesetzten STP-Typen besitzen Viskositäten, welche die des PMDI und ELO übersteigen (Tab. 3.6). Dadurch beeinflussen diese die Viskosität der Komponente B in Abhängigkeit des eingesetzten Volumens (Abb. 4.53).

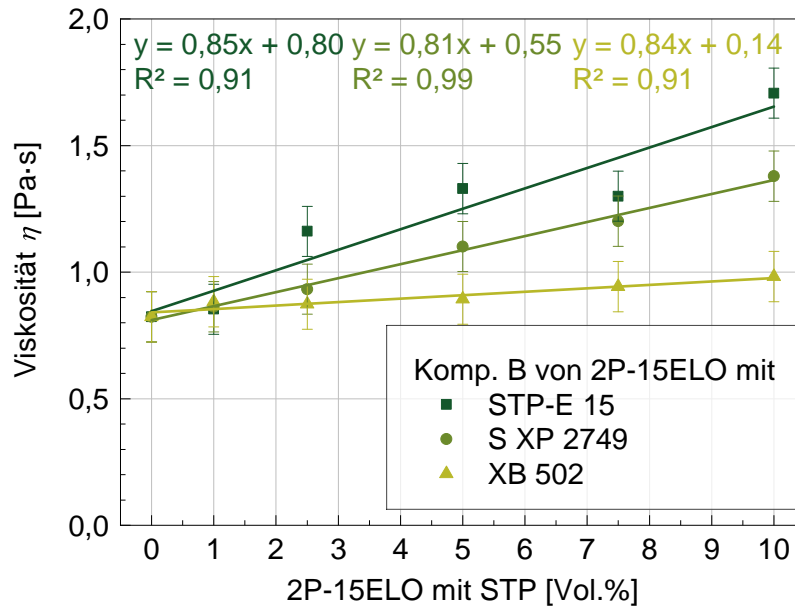


Abb. 4.53: Einfluss der silan-terminierten Modifikatoren STP-E15, S XP 2749 und XB 502 auf die Viskosität η der Komponente B von 2P-15ELO

Erwartungsgemäß wird die Viskosität von 2P-15ELO, Komponente B, linear mit dem STP-Volumenanteil erhöht. In Abhängigkeit der STP-Grundviskositäten resultiert die Modifizierung mit STP-E 15 im stärksten Viskositätsanstieg, wohingegen XB 502 aufgrund seiner niedrigen Eigenviskosität den geringsten Einfluss auf die Formulierung besitzt.

Punktuelle Härtezustand

Da die Modifizierung von 2P-15ELO mit STP die Reaktivität der Formulierungen beeinflusst, wurde exemplarisch für die Modifizierung von 2P-15ELO mit 1 – 10 Vol.% S XP 2749 die Shore D Härte nach 5 h Härtezeit mit der des 3P-Referenzsystems, Typ W1, verglichen (Abb. 4.54).

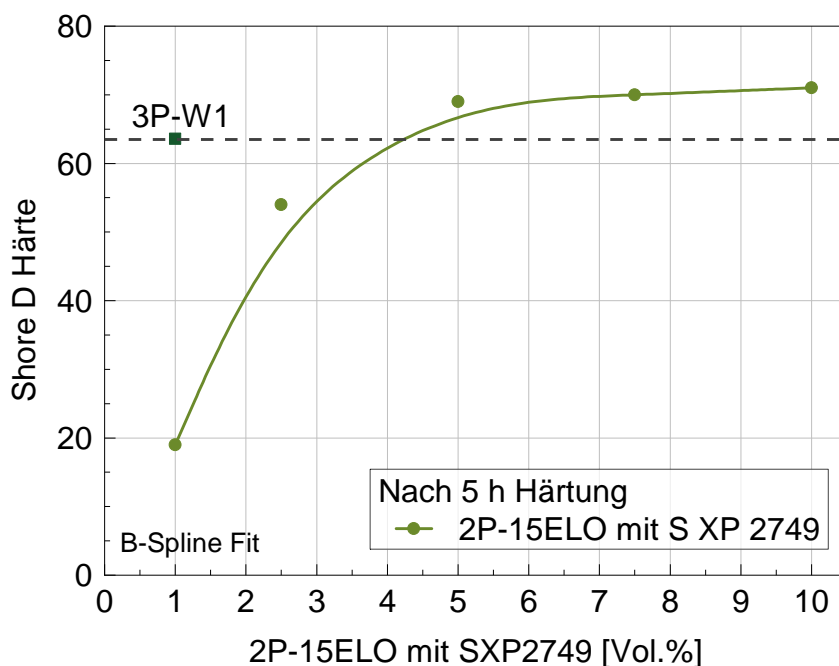


Abb. 4.54: Einfluss von 1 – 10 Vol.% S XP 2749 auf die Shore D Härte von 2P-15ELO bei $t = 5$ h, verglichen zu 3P-W1

Die konzentrationsabhängige Modifizierung von 2P-15ELO mit S XP 2749 weist nach 5 h differenzierte Aushärtegrade auf. Dabei zeigt sich, dass die Modifizierung mit Konzentrationen < 5 Vol.% zu diesem Zeitpunkt noch nicht den finalen Aushärtegrad bewirkt haben. Höhere Konzentrationen hingegen besitzen zu diesem Zeitpunkt bereits mindestens den gleichen Härtegrad wie das Referenzsystem 3P-W1.

Der Aushärtegrad der Matrix ist in der Praxis von essentieller Wichtigkeit für die Packerentnahme nach Applikation der FKV-Liner. Aus wirtschaftlichen Gründen ist eine möglichst schnelle Entnahme und damit einhergehende Wiederinbetriebnahme des Rohres zu bevorzugen.

Mechanische Eigenschaften

Angestrebtes Ziel der Modifizierung ist die Anbindung der *in situ* gebildeten, anorganischen Polysilikatpartikel an die organische Polyharnstoffmatrix. Die Anbindung

soll Bruchmechanismen aktivieren und so die Werkstoffeigenschaften, insbesondere die Bruchzähigkeit, verbessern. Die Einflüsse durch die Modifizierung von 2P-15ELO mit 1 – 10 Vol.% STP auf die Bruchzähigkeit (Abb. 4.55) sowie Biegeeigenschaften (Abb. 4.56) werden folgend dargestellt.

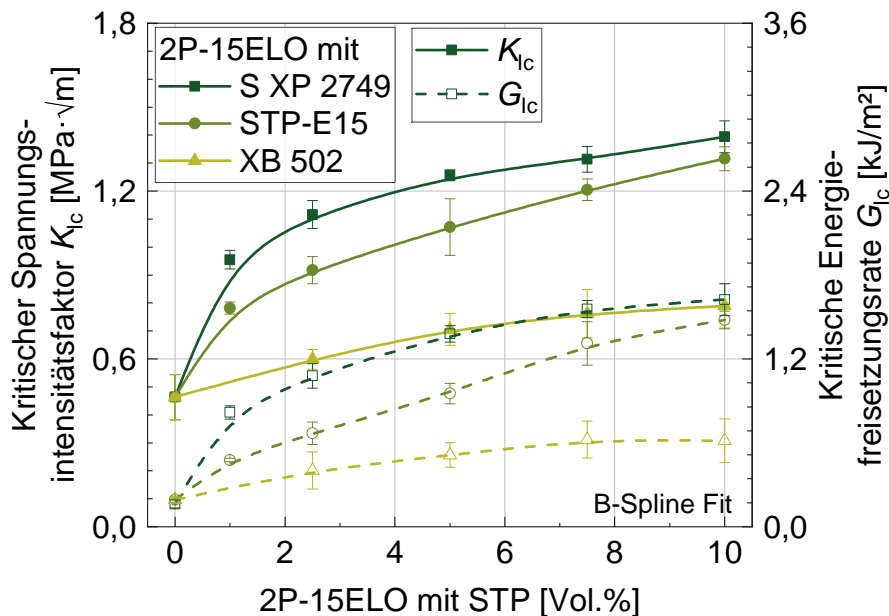


Abb. 4.55: Einfluss der silan-terminierten Modifikatoren STP-E15, S XP 2749 und XB 502 auf die Bruchzähigkeit

Das nicht modifizierte 2P-15ELO resultiert in einem kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} von $0,46 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ sowie einer kritischen Energiefreisetzungsrate G_{Ic} von 160 J/m^2 .[‡] Die STP-Modifikation führt grundsätzlich zu einem konzentrations- und typenabhängigen Anstieg der Bruchzähigkeit. Der höchste K_{Ic} wird mit 10 Vol.% des STP-U-Modifikators S XP 2749 erreicht ($1,39 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$). Ähnlich stark wirkt der STP-E-Modifikator STP-E15 und resultiert maximal in einem K_{Ic} von $1,32 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$. Die Auswirkungen durch den STP-E-Modifikator XB 502 sind hingegen weitaus geringer, der maximale K_{Ic} ist $0,79 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$.

Ebenso wird die kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} konzentrations- und typenabhängig gesteigert. Dabei zeigt sich, dass die STP-Modifikatoren S XP 2749 und STP-E15 zu einer nahezu neun- bzw. achtfachen Steigerung führen ($1,62$ bzw. $1,48 \text{ kJ/m}^2$). Der STP-Modifikator XB 502 hingegen erzielt lediglich eine etwa dreifach erhöhte Energiefreisetzungsrate ($0,62 \text{ kJ/m}^2$).

[‡]Bedingt durch unterschiedliche Aus- bzw. Nachhärtezeiten variieren die Kennwerte verglichen zu den vorigen Kapiteln. Innerhalb der Serien wird eine gleichbleibende Aushärtezeit und somit Vergleichbarkeit gewährleistet.

Exemplarische Kraft-Verformungs-Kurven werden in der Appendix dargestellt (Abb. 5.81).

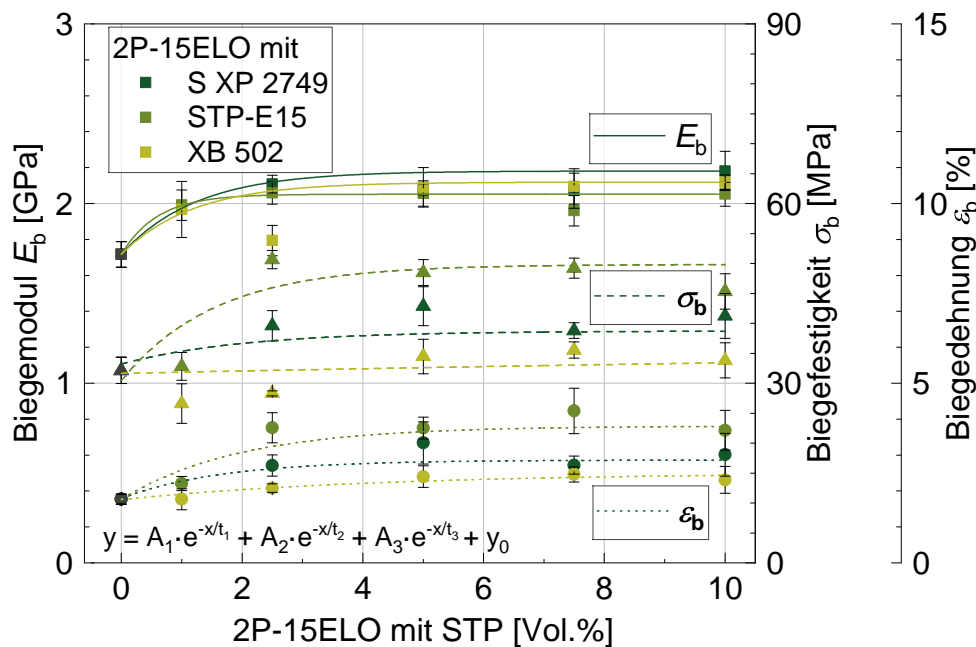


Abb. 4.56: Einfluss der silan-terminierten Modifikatoren STP-E15, S XP 2749 und XB 502 auf die Biegeeigenschaften von 2P-15ELO

Der Biegemodul E_b liegt unmodifiziert bei 1,72 GPa und wird mit 10 Vol.% S XP 2749 um 27 % auf 2,18 GPa gesteigert. Ebenso führt die Modifikation mit 10 Vol.% STP-E15 zu einem Anstieg der Biegefestigkeit σ_b von 32,1 MPa um 41 % auf 45,3 MPa. Zusätzlich resultieren 7,5 Vol.% STP-E15 zu einer maximal gesteigerten Biegedehnung bis Bruch ϵ_b von 1,8 % um 167 % auf 4,2 %.

Grundsätzlich führen alle drei eingesetzten STP-Modifikatoren zu einer Steigerung der Biegeeigenschaften, jedoch in unterschiedlichem Maße. Der STP-U-Modifikator S XP 2749 hat bereits den stärksten Effekt auf die Bruchzähigkeit bewirkt und weist den höchsten Versteifungsgrad auf, wobei ebenso die Biegefestigkeit und -dehnung positiv beeinflusst werden. Mittels der Modifizierung durch den STP-E-Modifikator STP-E15 werden die Biegefestigkeit und -dehnung vergleichsweise maximal gesteigert. Die Eigenschaftsoptimierung durch die Modifizierung mit XB 502 äußert sich hauptsächlich in der Steifigkeit. Festigkeit und Dehnung sind nur marginal gesteigert. Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven werden in der Appendix dargestellt (Abb. 5.82).

Zusammenfassend kann der Einsatz aller STP-Modifikatoren als erfolgreich eingestuft werden. Bis zu 10 Vol.% S XP 2749 führen zu dreifach erhöhten K_{Ic} sowie neunfach erhöhten G_{Ic} , verglichen zu unmodifizierten 2P-15ELO. Ebenso wird in allen

Fällen ein Steifigkeitsanstieg beobachtet, für STP-E 15 und S XP 2749 können ferner die Biegefestigkeit sowie Dehnung gesteigert werden. Alle Ergebnisse der (bruch-)mechanischen Tests werden in [Tab. 4.13](#) zusammengefasst:

Tab. 4.13: Zusammenfassung der (bruch-)mechanischen Ergebnisse Modifizierung von 2P-15EL0 mit 1 – 10 Vol.% silan-terminierter Polymere

[Vol. %]	K_{Ic} [MPa·√m]	G_{Ic} [kJ/m ²]	E_b [GPa]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]
GENIOSIL® STP-E15					
0	0,46 ± 0,08	0,19 ± 0,02	1,72 ± 0,07	32,1 ± 2,2	1,8 ± 0,1
1	0,78 ± 0,02	0,48 ± 0,01	1,99 ± 0,09	32,8 ± 2,3	2,2 ± 0,2
2,5	0,92 ± 0,05	0,69 ± 0,08	2,01 ± 0,06	50,6 ± 1,5	3,8 ± 0,4
5	1,07 ± 0,10	0,95 ± 0,07	2,06 ± 0,07	48,5 ± 2,2	3,8 ± 0,3
7,5	1,21 ± 0,04	1,31 ± 0,16	1,96 ± 0,09	49,2 ± 1,7	4,2 ± 0,6
10	1,32 ± 0,04	1,48 ± 0,06	2,05 ± 0,07	45,3 ± 2,9	3,7 ± 0,6
DESMOSEAL® S XP 2749					
0	0,46 ± 0,08	0,19 ± 0,02	1,72 ± 0,07	32,1 ± 2,2	1,8 ± 0,1
1	0,95 ± 0,03	0,82 ± 0,05	–	–	–
2,5	1,11 ± 0,05	1,08 ± 0,09	2,11 ± 0,05	40,0 ± 2,5	2,7 ± 0,3
5	1,26 ± 0,02	1,38 ± 0,06	2,08 ± 0,03	42,9 ± 3,3	3,3 ± 0,6
7,5	1,31 ± 0,05	1,56 ± 0,06	2,07 ± 0,10	38,8 ± 1,3	2,7 ± 0,3
10	1,39 ± 0,06	1,62 ± 0,11	2,18 ± 0,11	41,2 ± 3,7	3,0 ± 0,6
GENIOSIL® XB 502					
0	0,46 ± 0,08	0,19 ± 0,02	1,72 ± 0,07	32,1 ± 2,2	1,8 ± 0,1
1	–	–	1,97 ± 0,16	26,6 ± 3,3	1,8 ± 0,3
2,5	0,60 ± 0,04	0,40 ± 0,13	1,80 ± 0,09	28,3 ± 0,4	2,1 ± 0,1
5	0,71 ± 0,06	0,51 ± 0,09	2,09 ± 0,11	34,5 ± 2,9	2,4 ± 0,3
7,5	0,76 ± 0,09	0,62 ± 0,13	2,10 ± 0,98	35,5 ± 1,4	2,5 ± 0,2
10	0,79 ± 0,08	0,62 ± 0,16	2,12 ± 0,04	33,8 ± 2,9	2,3 ± 0,4

Morphologie

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden die Bruchoberflächen von CT-Probekörpern der mit 0 – 10 Vol.% STP-modifizierten 2P-15EL0-Matrices betrachtet (Abb. 4.57).

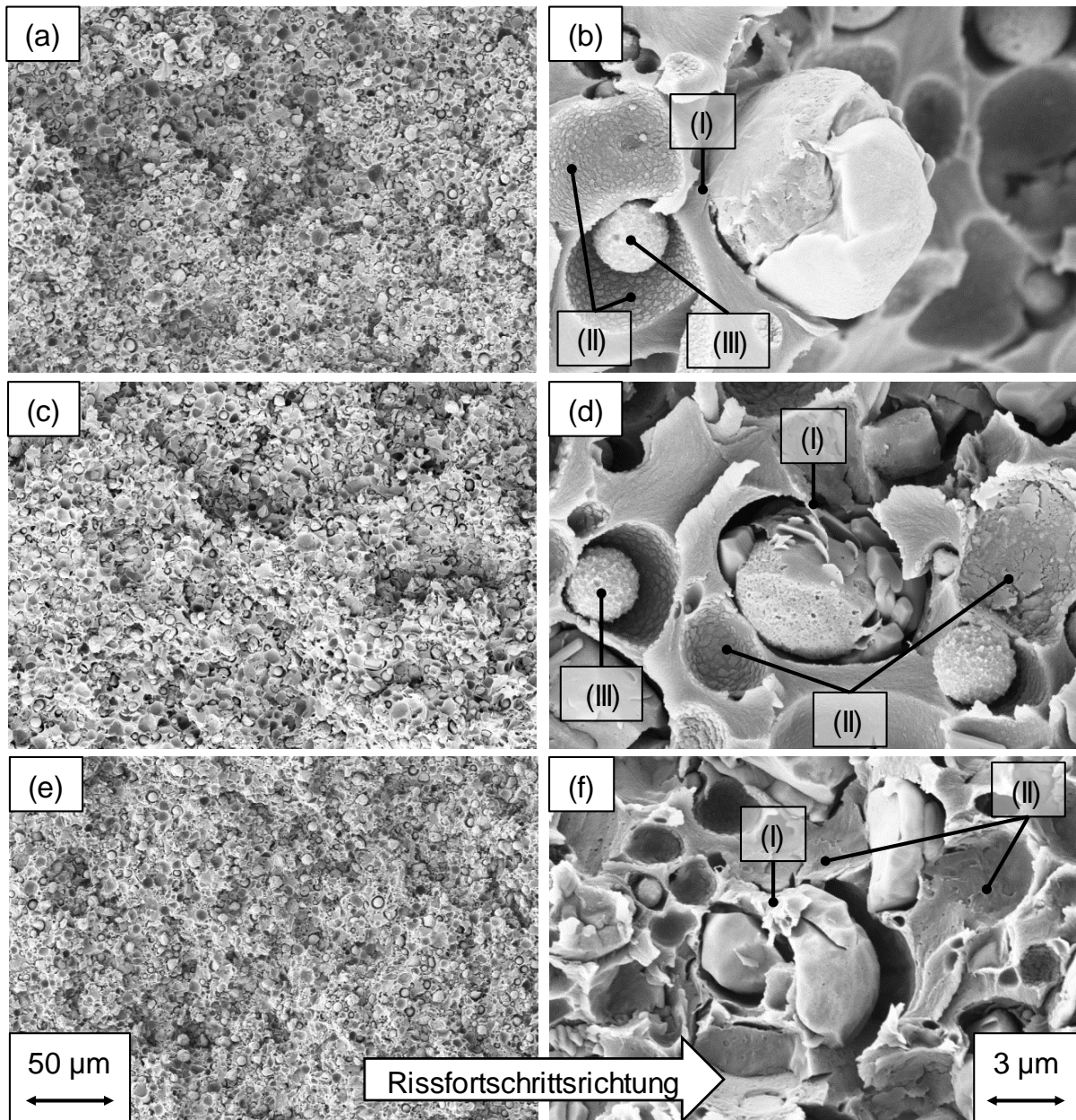


Abb. 4.57: REM-Aufnahmen der CT-Bruchoberflächen von 2P-15EL0 mit je 10 Vol.% S XP 2749 (a,b), STP-E15 (c,d) und XB 502 (e,f) in den Vergrößerungen x1.000 (links) und x15.000 (rechts)

Die REM-Aufnahmen der Bruchflächenmorphologien in geringerer Vergrößerung (Abb. 4.57, links, x1.000) zeigen eine homogene Verteilung der *in situ* gebildeten Polysilikatpartikel im Gefüge. Bei höheren Vergrößerungen der Bruchflächenmorphologien (Abb. 4.57, rechts, x15.000) ist zu erkennen, dass es in allen Fällen der STP-

Modifizierung zur sporadischen Ausbildung von Brücken zwischen anorganischen Polysilikatpartikeln an die polymere Matrix kommt (I). Diese bedingen bei Rissöffnung und Kavitation der Partikel eine erhöhte Energiedissipation, was sich in gesteigerten Bruchzähigkeiten äußert. Als weiterer Nachweis der erfolgreichen Konnektivität zwischen Partikel und Matrix werden die rauen Oberflächen der Kavitätswände (II) wie auch Partikel (III) gedeutet. Diese deuten auf eine ursprüngliche Verbindung zwischen beiden Phasen hin, welche durch den Schrumpf während des Sol-Gel-Prozesses gekappt wurden.

4.1.6 Einfluss durch nachgelagertes Tempern

Bedingt durch die hohe Reaktivität der Grundkomponenten erfolgt die Aushärtung der PMDI/WG-Organomineralharze bereits bei Raumtemperatur. Thermische Effekte können die Härtungsgeschwindigkeit jedoch beschleunigen und die dreidimensionale, duroplastische Vernetzung beeinflussen. Aus diesem Grund wird in diesem Unterkapitel der Einfluss durch eine nachgelagerte Temperstufe (20 h bei 25 °C und 4 h bei 100 °C) untersucht.

Aus dem vorigen [Kap. 4.1.5](#) wurde der STP-Modifikatoren S XP 2749 als wirkungsvollster identifiziert und hier beispielhaft in drei Konzentrationen (0, 5, 10 Vol.%) verglichen.

Mechanische Eigenschaften

Die Auswirkungen der nachgelagerten Temperstufe wurden mittels der Bruchzähigkeit (Abb. 4.58) sowie Biegeeigenschaften (Abb. 4.59) ermittelt.

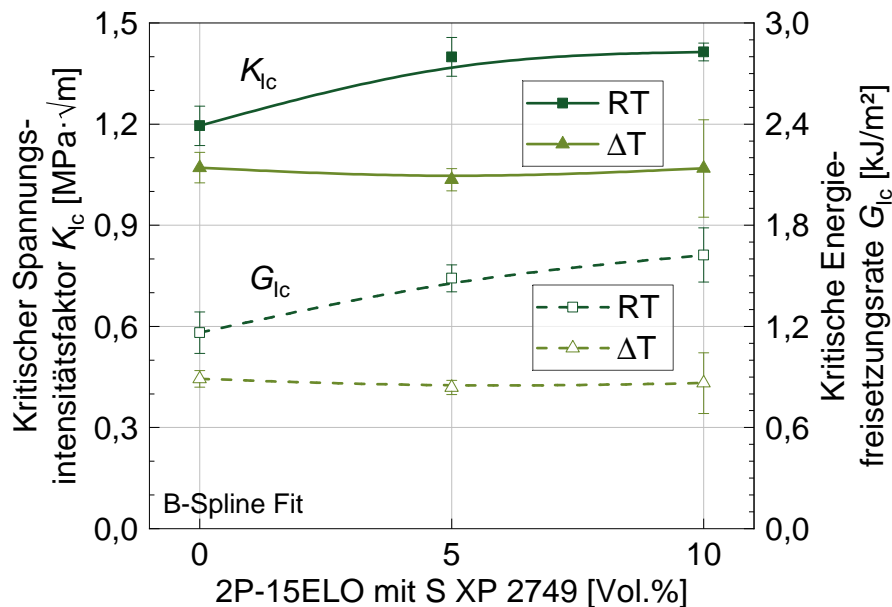


Abb. 4.58: Einfluss einer nachgelagerten Temperstufe auf die Bruchzähigkeit

Wie bereits im vorigen Kapitel gezeigt, wird die Bruchzähigkeit durch den Einsatz des STP-Modifikators S XP 2749 positiv beeinflusst. Die K_{Ic} werden von $1,20$ auf bis zu $1,40 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ gesteigert, die G_{Ic} von $1,16$ auf bis zu $1,62 \text{ kJ/m}^2$. Dies wurde auf die partikelanbindende Funktion des Modifikators zurückgeführt.

Die nachgelagerte Temperstufe von 4 h bei 100°C (nach 20 h bei 25°C) eliminiert diese Effekte gänzlich. Die Bruchzähigkeit im Sinne der K_{Ic} sowie G_{Ic} bleibt trotz STP-Modifikation mit 5 und 10 Vol.% S XP 2749 konstant auf dem Niveau des unmodifizierten 2P-15ELO ($K_{Ic} = 1,20 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$, $G_{Ic} = 0,89 \text{ kJ/m}^2$). Da die Bruchzähigkeitskennwerte konstant bleiben und nicht sinken liegt die Vermutung nahe, dass die Brückenbildung zwischen Polysilikatpartikeln und Polyharnstoffmatrix durch die thermische Nachbehandlung destrukturiert wird und sich eine mögliche Nachvernetzung der Matrix nicht positiv auf die Bruchzähigkeit auswirkt.

Die Betrachtung der Biegeeigenschaften zeigt nur geringe Effekte durch die nachgelagerte Temperstufe auf. Das unmodifizierte 2P-15ELO wird etwas steifer, Biegefestigkeit und Biegedehnung bis Bruch bleiben nahezu konstant. Im Gegensatz dazu werden die mit 5 und 10 Vol.% STP-modifizierten Systeme flexibler, die Biegefestigkeit sowie

Biegedehnung bis Bruch werden nur marginal beeinflusst.

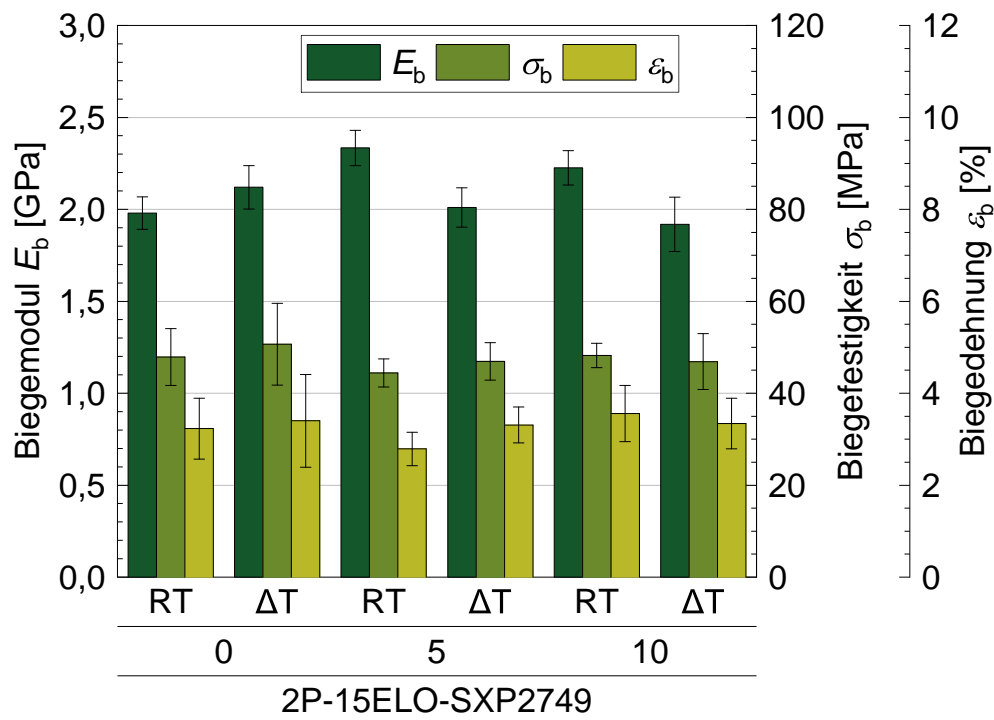


Abb. 4.59: Einfluss einer nachgelagerten Temperstufe auf die Biegeeigenschaften

Alle Ergebnisse der (bruch-)mechanischen Tests werden in [Tab. 4.14](#) zusammengefasst:

Tab. 4.14: Zusammenfassung der (bruch-)mechanischen Ergebnisse der nachgelagerten Temperung STP-modifizierter 2P-Hybridharze

[Vol.%]	K_{Ic} [MPa · \sqrt{m}]	G_{Ic} [kJ/m ²]	E_b [GPa]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]
RT					
0	1,20 ± 0,06	1,16 ± 0,12	1,98 ± 0,09	48,9 ± 6,2	3,2 ± 0,7
5	1,40 ± 0,06	1,49 ± 0,08	2,33 ± 0,04	44,4 ± 3,1	2,8 ± 0,4
10	1,41 ± 0,03	1,62 ± 0,16	2,23 ± 0,09	48,2 ± 2,7	3,6 ± 0,6
ΔT					
0	1,07 ± 0,05	0,89 ± 0,05	2,12 ± 0,12	50,7 ± 8,9	3,4 ± 1,1
5	1,04 ± 0,03	0,84 ± 0,04	2,01 ± 0,11	46,9 ± 4,1	3,3 ± 0,4
10	1,07 ± 0,15	0,86 ± 0,18	1,92 ± 0,15	46,9 ± 6,1	3,3 ± 0,6

4.1.7 Thixotropes Verhalten von Organomineralharzen

Im Rahmen der praktischen Anwendung der in dieser Arbeit erforschten Organomineralharze ist das Wissen über rheologisches Materialverhalten essentiell, da die Imprägnierfähigkeit von Faserhalbzeugen stark viskositätsabhängig ist und durch externe Krafteinwirkung beeinflusst werden kann. Aufgrund ihrer Eigenschaft, dass während der Polymerisation durch einen Sol-Gel-Prozess *in situ* Polysilikatpartikel gebildet werden, stellt dieses Stoffgemisch physikalisch-rheologisch ein nichtnewtonsches Fluid dar. Das heißt, das vorliegende Fluid reagiert auf externe Krafteinwirkungen, wie z.B. Scherkräfte, durch Viskositätsänderungen.

Aufgrund dessen wurden in dieser Arbeit mittels geeigneter rheologischer Analytik Untersuchungen zum Nachweis der Thixotropie angestellt. Dazu wurden zwei verschiedene Versuchstypen angewandt:

- Be- und entlasten des Fluid im Schergeschwindigkeitsbereich $\dot{\gamma} = 0 - 300 \text{ s}^{-1}$ (sog. Thixotropie-Hysterese-Loop, [Abb. 4.60](#))
- Belastung unter konstanter Schergeschwindigkeit ($\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$) über Zeit t ([Abb. 4.61](#))

Zur größtmöglichen Vermeidung von Randeffekten wurde für die folgenden rheologischen Messungen die 2P-Formulierung bewusst nur mit 2,5 Vol.% Lankroflex™ ED6 emuligert (2P-2,5ED6). Vorversuche haben gezeigt, dass die Polymerisation bzw. Aushärtung so stark verlangsamt stattfindet und zeitlich punktuelle Messungen somit begünstigt.

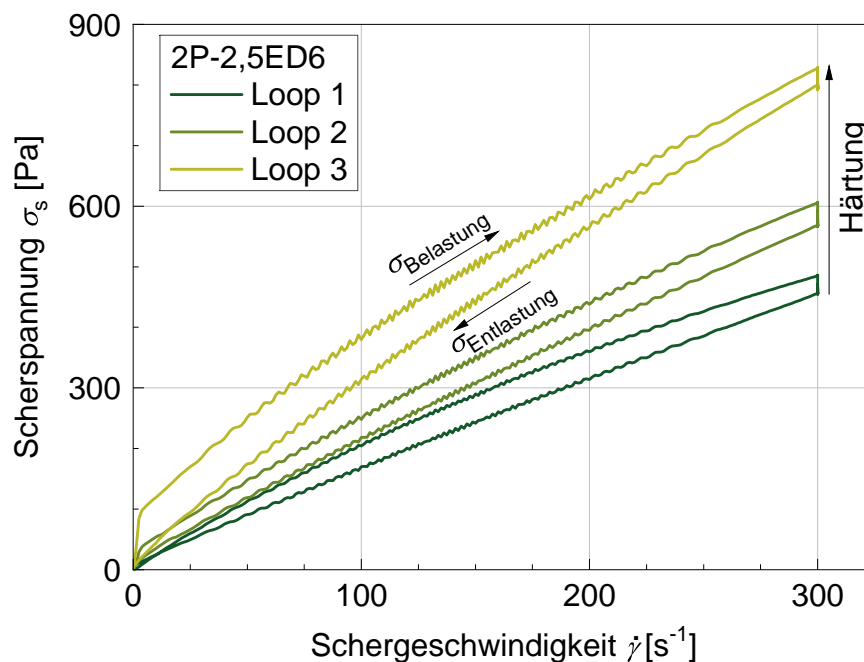


Abb. 4.60: Schubspannung σ_s in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$: Hystereseloops während der reaktiven Härtung von 2P-2,5ED6

Die Betrachtung des zu drei Zeitpunkten nach Anmischen ($t_{\text{Start}} = 2; 25; 48$ min) durchgeführten Thixotropie-Hystereseloops (Abb. 4.60) zeigt mehrere nennenswerte Effekte auf. Einerseits gilt für alle drei Loops $\sigma_{s,\text{Belastung}} > \sigma_{s,\text{Entlastung}}$, was durch die scherinduzierte Strukturveränderung erklärt werden kann und als Nachweis für Thixotropie gilt. Ebenso lässt sich der bei steigender Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ degressive Kurvenverlauf der Scherspannungs-Belastungskurve so erklären. Der Effekt der allgemein ansteigenden Scherspannung σ_s von Loop 1 bis 3 wird durch die unvermeidbare Vernetzungsreaktion (Polymerisation, Sol-Gel-Transformation) bedingt.

Eine weitere Möglichkeit, den externen Einfluss von Scherkräften auf Fluide zu detektieren besteht in der Betrachtung der Viskosität η bei konstanter Schergeschwindigkeit ($\dot{\gamma} = \text{const.}$) über die Zeit t . Die Kennwerte wurden während der 4-minütigen konstanten Schergeschwindigkeit der Thixotropie-Hystereseloops entnommen (Abb. 4.61). Bei allen drei Loops zeigt sich ein degressives Viskositätsverhalten über die Zeit, was für eine Scherverdünnung und somit Thixotropie spricht. Der nicht-lineare Viskositätsanstieg zwischen den drei Loops spiegelt die exponentiell verlaufende Härtung wider (vgl. Abb. 4.32).

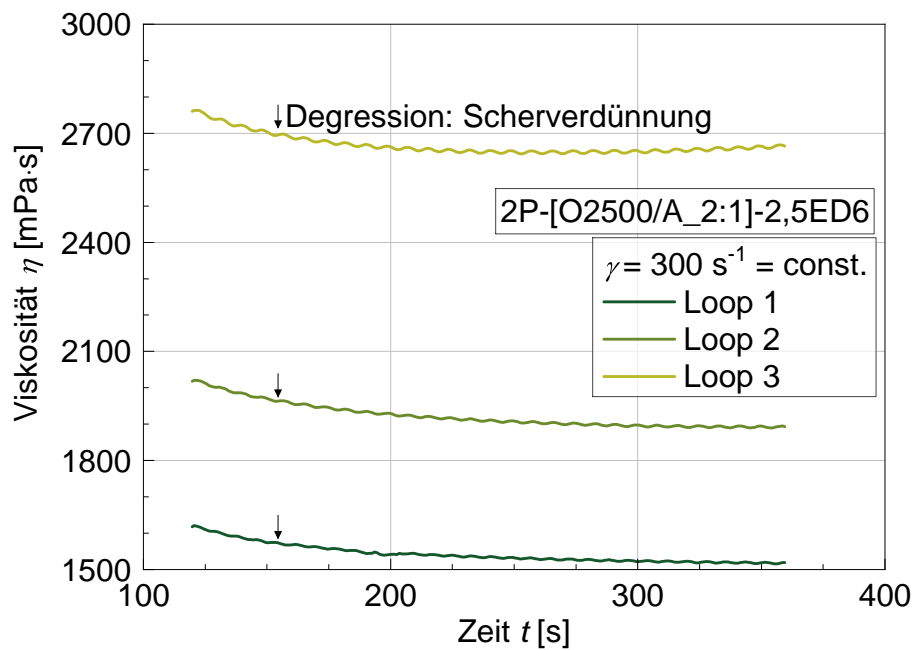


Abb. 4.61: Viskosität η in Abhängigkeit der Zeit t bei konstanter Schergeschwindigkeit ($\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1} = \text{const.}$) für 2P-2,5ED6

Der positive Nachweis der Thixotropie ist daher gehend relevant, da dieser während der Applikation, genauer bei Imprägnierung des Faserhalbzeuges, von Vorteil ist. Bedingt durch die bei der händischen Imprägnierung eingebrachte Kraft, kommt es zur Verdünnung des Harzes, was gemäß *Darcy*-Gesetz einen höheren Durchlässigkeitsbeiwert k_f bedingt und so die Permeabilität K erhöht (Gl. 4.42):

$$k_f = K \cdot \frac{\rho_F}{\eta_F} \cdot g \quad (4.42)$$

4.2 Glasfaserverstärkte Komposite

Gemäß aktuellem Stand der Technik werden in der grabenlosen Rohrsanierung Kurzliner nach Handimprägnieren von Halbzeugen aus ECR-Glasfasern (*engl.* E-Glass Corrosion Resistant) appliziert. Die resultierenden glasfaserverstärkten Kunststoffe (GFK) werden während ihrer Lebensdauer dauerhaft von wässrigen Medien umgeben, welche situationsbedingt sauer oder alkalisch sind und somit zur beschleunigten Destruktion der GFK führen können.

In diesem Kapitel wird der Einsatz von 2P-15ELO-Matrices der zuvor beschriebenen Emulgatorsubstitution ([Kap. 4.1.1](#)), verglichen mit 3P-W1, in GFK näher betrachtet. Hauptaugenmerk liegt dabei auf den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, welche einerseits durch die Emulgatorsubstitution, andererseits aber durch externe, mediale Einflüsse zustande kommen. Als zentrale Stabilitätskomponente von FKV wird die Faser/Matrix-Haftung verantwortlich gemacht, welche hier anhand der interlaminaren Scherfestigkeit τ dargestellt wird. Diese wurde in Kurzbiegeversuchen (KBV) an zweilagigen GFK ermittelt.

Die Berechnung der ILSS gemäß [Gl. 3.35](#) wurde bei Eintreten des ersten interlaminaren Scherversagens (erster erkennbarer Kraftabfall) durchgeführt ([Abb. 4.62b](#)). Nachgelagerte Zug- und Druckversagen treten zwar bei Prüfung auf, sind für die Auswertung aber nicht relevant ([Abb. 4.62c](#)).



Abb. 4.62: Versuchsdurchführung zur Ermittlung der interlaminaren Scherfestigkeit τ mit (a) unbelasteter Probe (b) interlaminaren Scherversagen und (c) nachgelagerten Zug-/Druckversagen

4.2.1 Auswahl geeigneter Benetzungsadditive

Im ersten Schritt wurde die emulgatorsubstituierte 2P-Matrix (2P-15ELO) mit acht vor-ausgewählten Benetzungsadditiven (je 1 Vol.%) modifiziert. Die Benetzungsadditive dienen der Optimierung der Faser/Matrix-Anhaftung und beeinflussen damit die interlaminaire Scherfestigkeit τ . Die Ergebnisse der resultierenden ILSS entsprechender GFK werden in [Abb. 4.63](#) dargestellt.

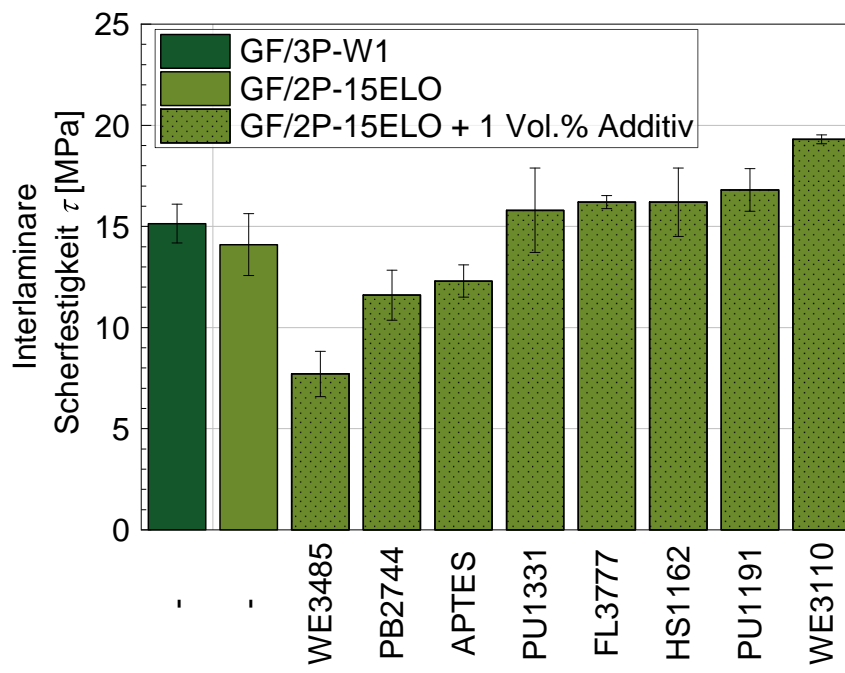


Abb. 4.63: Interlaminare Scherfestigkeit τ von GF/3P-W1 und GF/2P-15ELO mit je 1 Vol.% Benetzungsadditiv (WE3485, PB2744, APTES, PU1331, FL3777, HS1162, PU1191, WE3110)

Die interlaminare Scherfestigkeit τ wird durch die Emulgatorsubstitution (GF/3P-W1 und GF/2P-15ELO) innerhalb der Fehlertoleranzen nicht beeinflusst. Die Modifizierung von 2P-15ELO mit 1 Vol.% Benetzungsadditiv bewirkt, in Abhängigkeit des gewählten Additives, deutliche Veränderungen der interlaminaren Scherfestigkeit. Die Additive WE3485, PB2744 und APTES verringern die ILSS wohingegen die Additive PU1331, FL3777, HS1162, PU1191 und WE3110 zu einer Steigerung führen. WE3110 weist mit +37% die höchste Verbesserung auf und wurde daher für die Auslagerungsversuche im Folgekapitel ausgewählt.

Die ermittelten ILSS werden in [Tab. 4.15](#) zusammenfassend aufgelistet.

Tab. 4.15: Zusammenfassung der interlaminaren Scherfestigkeiten τ von GF/3P-W1 und GF/2P-15ELO mit 1 Vol.% Benetzungsadditiv

Grundharz	Benetzer (1 Vol.%)	τ [MPa]
3P-W1	-	15,1 ± 1,0
2P-15ELO	-	14,1 ± 1,5
	WE3485	7,7 ± 1,1
	FL3777	16,2 ± 0,3
	PB2744	11,6 ± 1,2
	HS1162	16,2 ± 1,7
	APTES	12,3 ± 0,8
	PU1191	16,8 ± 1,1
	PU1331	15,8 ± 2,1
	WE3110	19,3 ± 0,2

4.2.2 Interlaminare Scherfestigkeit von GFK über die Zeit

Die Matrixmodifikation hat bereits gezeigt, dass, bedingt durch den Einsatz verschiedener Emulgatoren sowie deren Mengen, Einflüsse auf die Härtungsgeschwindigkeit des organisch/anorganischen Hybridpolymers resultieren ([Abb. 4.33](#)). Da der Aushärtungsgrad ebenso für die finalen Eigenschaften von FKV essentiell ist, wurde der ILSS-Verlauf über Zeit dokumentiert ([Abb. 4.64](#)).

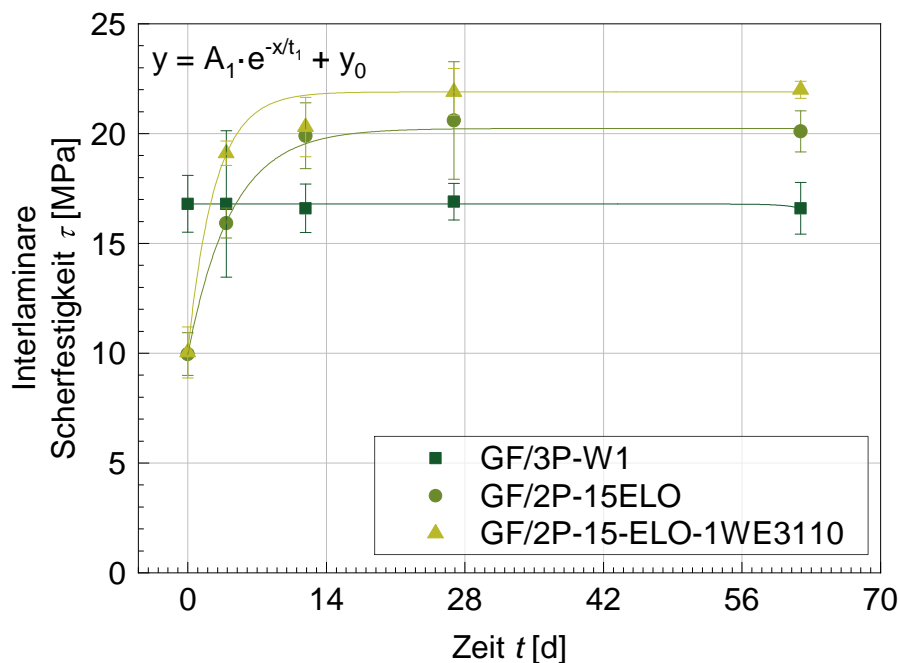


Abb. 4.64: Interlaminare Scherfestigkeit τ über Zeit t bei Auslagerung unter ambienten Bedingungen

GF/3P-W1 folgt der schnellen Aushärtung der Matrix und erreicht von Messbeginn an die maximale ILSS, im Laufe der Zeit kommt es zu keiner Veränderung mehr. Die Emulgatorsubstitution hingegen bewirkt einen anfänglichen Anstieg, bis die maximale ILSS nach mehreren Tagen erreicht wird. Die unmodifizierten GF/2P-15ELO erreichen dabei nach finaler Aushärtung, verglichen zur Referenz GF/3P-W1, um 21 % gesteigerte ILSS. Die Modifizierung mit 1 Vol.% WE3110 wirkt zusätzlich beschleunigend und führt zu einer erneut um 10 % erhöhten ILSS.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Emulgatorsubstitution wie auch die weitere Modifizierung mit einem geeigneten Benetzungsadditiv zu einer höheren interlamiaren Scherfestigkeit führen. Da diese aus der notwendigen Schubspannung σ_s bis zum Versagen resultiert, wird eine verbesserte Faser/Matrix-Wechselwirkung abgeleitet.

Die zeitabhängigen ILSS bei ambienten Auslagerungsbedingungen werden in [Tab. 4.16](#) zusammenfassend aufgelistet.

Tab. 4.16: Zusammenfassung der interlaminaren Scherfestigkeit τ für glasfaser-verstärkte Komposite bei Lagerung unter ambienten Bedingungen

Zeit [d]	0	4	12	27	62
	τ [MPa]				
3P-W1	$16,8 \pm 1,3$	$16,8 \pm 3,3$	$16,6 \pm 1,1$	$16,9 \pm 0,8$	$16,6 \pm 1,2$
2P-15ELO	$10,0 \pm 1,0$	$15,9 \pm 0,7$	$19,9 \pm 1,5$	$20,6 \pm 2,7$	$20,1 \pm 0,9$
2P-15ELO-1WE3110	$10,0 \pm 1,2$	$19,1 \pm 0,6$	$20,3 \pm 1,4$	$21,9 \pm 1,1$	$22,0 \pm 0,4$

4.2.3 Korrosionsbeständigkeit von GFK über die Zeit

Die FKV werden während ihrer Lebensdauer dauerhaft wässrigen Medien, situationsbedingt sauer oder alkalisch, ausgesetzt. Die entsprechenden Medien können zu einer Veränderung der FKV-Eigenschaften durch Matrixdestruktion oder, über Diffusionswege eingedrungen, zur Zersetzung des Interface und somit einer Schwächung der Faser/Matrix-Haftung führen.

Um die Dauerhaftigkeit von 3P- und 2P-GFK zu beleuchten wurden 48 h nach Herstellung ILSS-Probekörper in deionisiertem Wasser, 1 M Salzsäure (HCl_{aq}) sowie 1 M Natronlauge (NaOH) ausgelagert. In regelmäßigen Zeitintervallen wurde die interlaminare Scherfestigkeit τ sowie die auftretende Massendifferenz Δm ermittelt.

Auslagerungsmedium: Deionisiertes Wasser

Die Ergebnisse der ILSS sowie Massendifferenz nach Auslagerung in deionisiertem Wasser werden in [Abb. 4.65](#) und [Abb. 4.66](#) dargestellt.

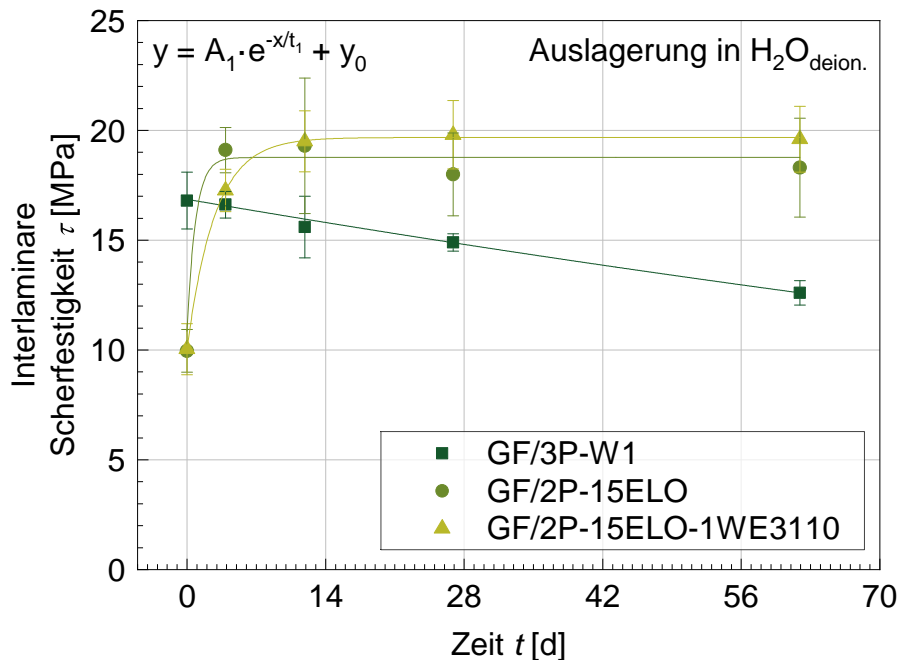


Abb. 4.65: Interlaminare Scherfestigkeit τ über Zeit t bei Auslagerung in deionisiertem Wasser

Die Auslagerung der ILSS-Proben in deionisiertem Wasser bewirkt auf GF/3P-W1 eine stete Eigenschaftsabnahme. Die GF/2P erreichen, wie bei der Aushärtung unter ambienten Bedingungen, erst nach einer mehrtägigen Aushärtephase die maximale ILSS. Erwähnenswert ist, dass die Aushärtung und finalen Eigenschaften auch im Auslagerungsmedium generiert werden. Erneut führt die Modifikation mit 1 Vol.% des Benetzungsadditives WE3110 zu einer gesteigerten ILSS. Im Vergleich zur GF/3P-Referenz ist trotz wässrigen Mediums keine Abnahme der ILSS detektierbar. Die Emulgatorsubstitution bewirkt also eine Verbesserung der Dauerhaftigkeit.

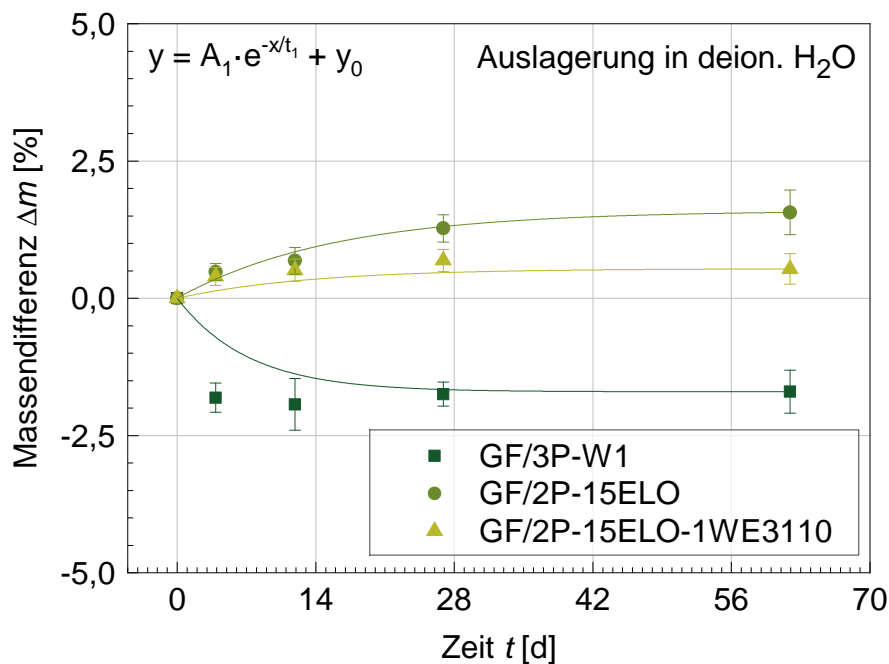


Abb. 4.66: Massendifferenz Δm über Zeit t bei Auslagerung in deionisiertem Wasser

Die Betrachtung der Massendifferenz Δm über Zeit t zeigt, dass GF/3P-W1 bereits kurz nach Auslagerungsbeginn einen vergleichsweise hohen Massenverlust von nahezu 2 Gew.% aufweist. Dies wird auf ausdiffundierende organische Phosphorsäureester zurück geführt. Es ist anzunehmen, dass ein konservativer Wert ermittelt wurde, da Effekte der Feuchtigkeitsaufnahme das Ausdiffundieren überdecken. Ferner war eine Trübung des Auslagerungsmediums zu beobachten (Abb. 4.67), was die These ausdiffundierender Phosphate bestätigt. Dieses Phänomen führt zu einer unerwünschten Phosphatbelastung des Mediums und im Applikationsfall letztlich der Umwelt. Die Emulgatorsubstitution wirkt diesem Effekt positiv entgegen. Es kommt lediglich zu einer geringfügigen Wasseraufnahme, welche durch den Einsatz des Benetzungsadditives WE3110 weiterhin begrenzt wird. Optisch lässt sich anhand des Auslagerungsmediums kein Ausdiffundieren der Emulgatoren erkennen. Dies lässt die erfolgreiche, chemische Anbindung im Polymernetzwerk erkennen.



Abb. 4.67: Bilder nach Auslagerung von ILSS-Proben in wässrigem Medium, Probekörper (a) GF/3P-W1, (b) GF/2P-15ELO und (c) GF/2P-15ELO-1WE3110

Alle ILSS über Zeit werden in [Tab. 4.17](#) zusammenfassend aufgelistet.

Tab. 4.17: Zusammenfassung der interlaminaren Scherfestigkeit τ für GFK bei Lagerung in deionisiertem Wasser

t [d]	0	4	12	27	62
τ [MPa]					
3P-W1	$16,8 \pm 1,3$	$16,6 \pm 0,6$	$15,6 \pm 1,4$	$14,9 \pm 0,4$	$12,6 \pm 0,6$
2P-15ELO	$10,0 \pm 1,0$	$19,1 \pm 1,0$	$19,3 \pm 3,1$	$18,0 \pm 1,9$	$18,3 \pm 2,3$
2P-15ELO-1WE3110	$10,0 \pm 1,2$	$17,3 \pm 1,0$	$19,5 \pm 1,4$	$19,8 \pm 1,6$	$19,6 \pm 1,5$
Δm [Gew.%]					
3P-W1	–	$-1,8 \pm 0,3$	$-1,9 \pm 0,5$	$-1,8 \pm 0,2$	$-1,7 \pm 0,4$
2P-15ELO	–	$+0,5 \pm 0,2$	$+0,7 \pm 0,2$	$+1,3 \pm 0,3$	$+1,6 \pm 0,4$
2P-15ELO-1WE3110	–	$+0,4 \pm 0,2$	$+0,5 \pm 0,2$	$+0,7 \pm 0,2$	$+0,5 \pm 0,3$

Auslagerungsmedium: 1 M Salzsäure

Die Ergebnisse der ILSS sowie Massendifferenz nach Auslagerung in 1 M Salzsäure (HCl_{aq}) werden in [Abb. 4.68](#) und [Abb. 4.69](#) dargestellt.

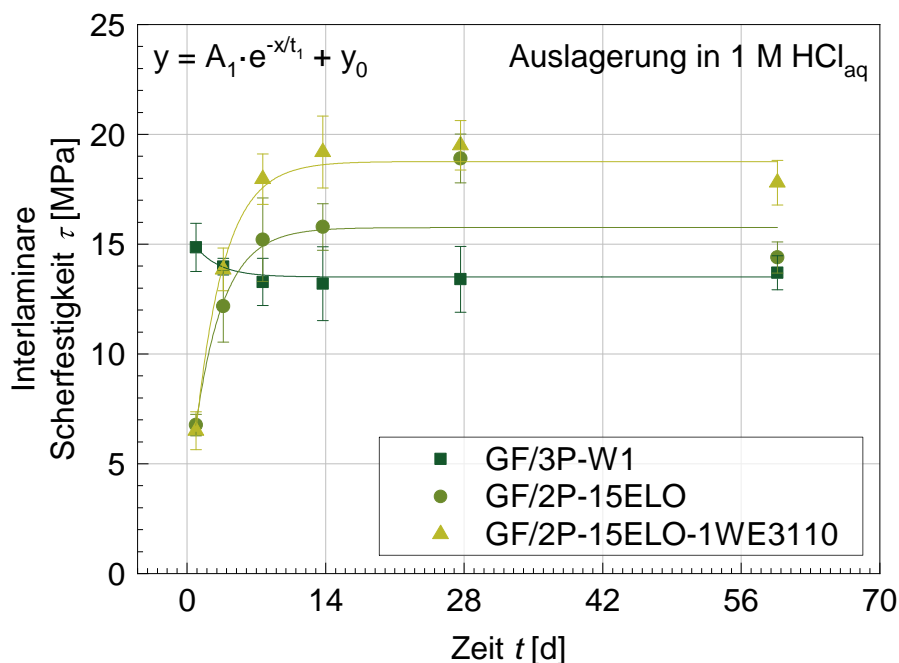


Abb. 4.68: Interlaminare Scherfestigkeit τ über Zeit t bei Auslagerung in 1 M HCl

Die Auslagerung der ILSS-Proben in 1 M Salzsäure bewirkt bei GF/3P-W1 erneut eine Abnahme der ILSS, wobei diese nach etwa 14 d in eine Sättigung verläuft. Die GF/2P

härten wie unter ambienten Bedingungen sowie in wässriger Lösung über Zeit nach, bis sie nach etwa 14 d das ILSS-Maximum erreichen. Ein negativer Einfluss kann durch die Auslagerung nicht erkannt werden. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass niedrigere ILSS als unter ambienten Bedingungen erreicht werden.

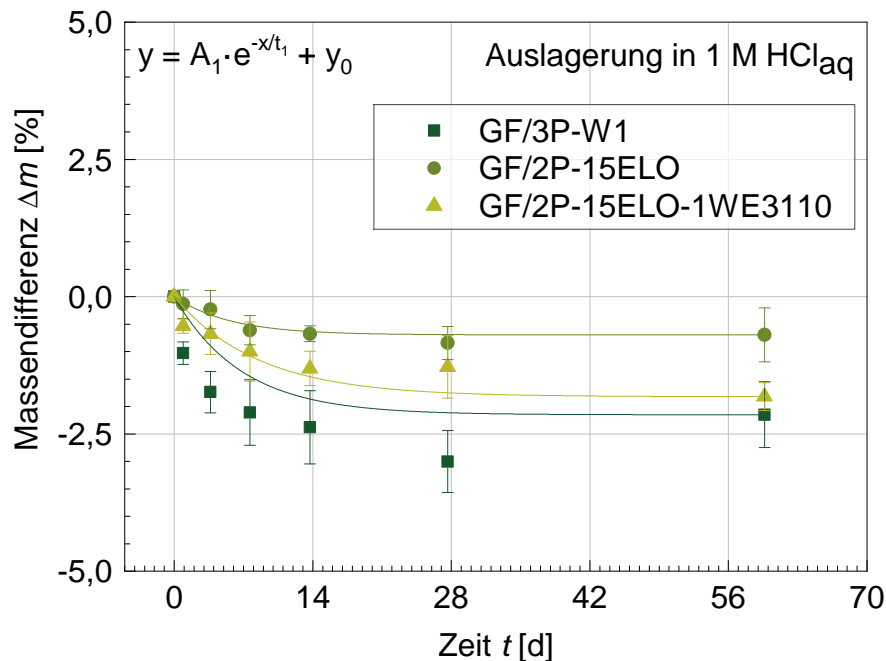


Abb. 4.69: Massendifferenz Δm über Zeit t bei Auslagerung in 1 M HCl

Die Auslagerung in 1 M Salzsäure führt für alle drei geprüften GFK zu einer Massenabnahme. Diese verläuft gemäß exponentiellen Fit in allen Fällen nach ca. 28 d in eine Sättigung. Erneut weist GF/3P-W1 den höchsten Masseverlust auf, was wieder auf das Ausdiffundieren organischer Phosphorsäureester zurück zu führen ist. Die in wässriger Lösung beobachtete Wasseraufnahme von GF/2P wird durch die säurebedingte Matrixdestruktion und damit verbundene Massenabnahme überdeckt. Erneut führt das Benetzungsadditiv WE3110 zu einer verbesserten Dauerhaftigkeit mit verringerter Massenabnahme.

Alle ILSS über Zeit werden in [Tab. 4.18](#) zusammenfassend aufgelistet.

Tab. 4.18: Zusammenfassung der interlaminaren Scherfestigkeit τ und Massendifferenz Δm für GFK bei Lagerung in 1 M Salzsäure

t [d]	1	4	8	14	28	60
τ [MPa]						
3P-W1	$14,9 \pm 1,1$	$14,0 \pm 0,4$	$13,3 \pm 1,1$	$13,2 \pm 1,7$	$13,4 \pm 1,5$	$13,7 \pm 0,8$
2P-15ELO	$6,8 \pm 0,5$	$12,2 \pm 1,6$	$15,2 \pm 1,9$	$15,8 \pm 1,1$	$18,9 \pm 1,1$	$14,4 \pm 0,7$
2P-15ELO-1WE3110	$6,5 \pm 0,9$	$13,9 \pm 1,0$	$18,0 \pm 1,2$	$19,2 \pm 1,6$	$19,5 \pm 1,1$	$17,8 \pm 1,0$
Δm [Gew. %]						
3P-W1	$-1,0 \pm 0,2$	$-1,7 \pm 0,4$	$-2,1 \pm 0,6$	$-2,4 \pm 0,7$	$-3,0 \pm 0,6$	$-2,2 \pm 0,6$
2P-15ELO	$-0,1 \pm 0,3$	$-0,2 \pm 0,3$	$-0,6 \pm 0,3$	$-0,7 \pm 0,1$	$-0,9 \pm 0,3$	$-0,7 \pm 0,5$
2P-15ELO-1WE3110	$-0,5 \pm 0,1$	$-0,7 \pm 0,4$	$-1,0 \pm 0,5$	$-1,3 \pm 0,3$	$-1,3 \pm 0,6$	$-1,8 \pm 0,3$

Auslagerungsmedium: 1 M Natronlauge

Die Ergebnisse der ILSS sowie Massendifferenz nach Auslagerung in 1 M Natronlauge (NaOH) werden in [Abb. 4.70](#) und [Abb. 4.71](#) dargestellt.

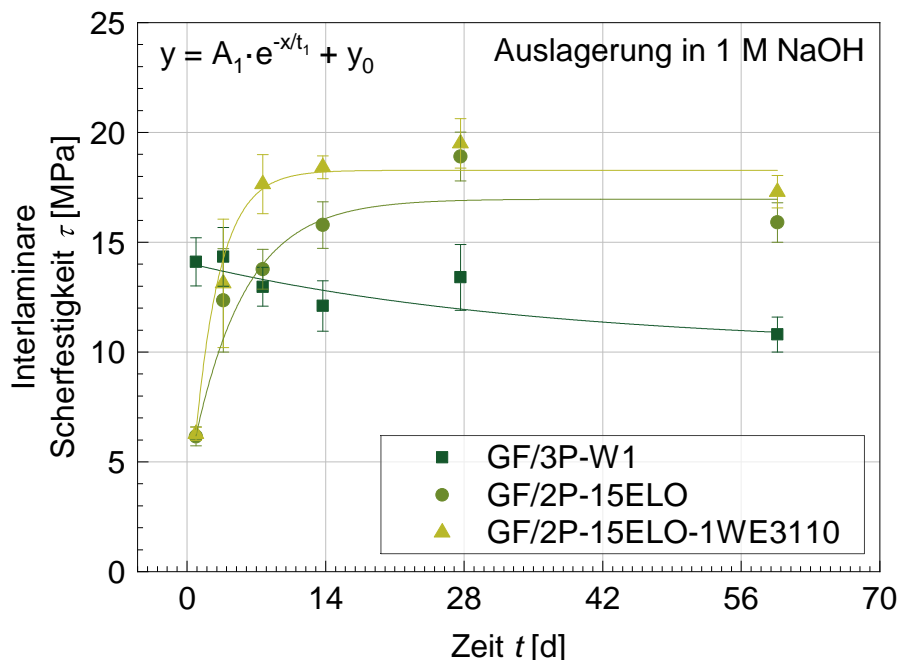


Abb. 4.70: Interlaminare Scherfestigkeit τ über Zeit t bei Auslagerung in 1 M NaOH

Die Auslagerung von ILSS-Proben in 1 M Natronlauge führt zu einer stetigen Eigenschaftsverringern von GF/3P-W1, welche bis Ende der Messzeit (62 d) nicht beendet war. Auch in diesem Fall erreichen die GF/2P das ILSS-Maximum erst nach

mehreren Tagen, verhalten sich dann jedoch konstant und unbeeinflusst durch das alkalische Auslagerungsmedium. Das Benetzungsadditiv WE3110 weist erneut eine grundsätzliche Verbesserung der ILSS auf. Verglichen zur ambienten Auslagerung erreichen die in alkalischem Medium ausgelagerten Probekörper verringerte maximale ILSS.

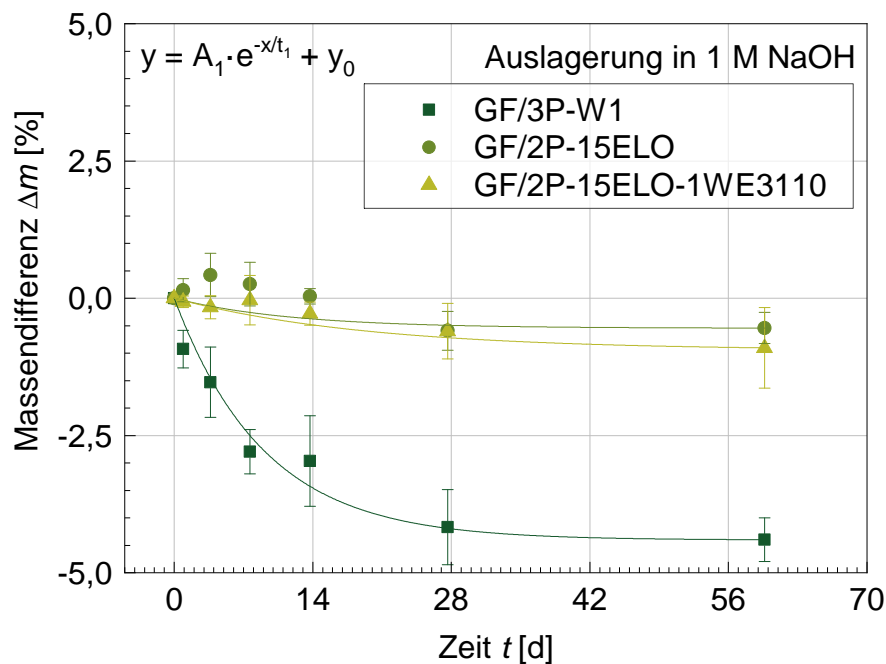


Abb. 4.71: Massendifferenz Δm über Zeit t bei Auslagerung in 1 M NaOH

Die Auslagerung in 1 M Natronlauge bewirkt an GF/3P-W1 eine deutlich gesteigerte Massenabnahme, verglichen zur Auslagerung in 1 M Salzsäure bzw. deionisiertem Wasser. Bis zur Sättigung verlieren die Probekörper etwa 8,5 Gew.%, was auf die Diffusion der organischen Phosphorsäureester durch das alkalische Medium zurückgeführt wird. Die GF/2P resultieren in nur geringer Massenabnahme.

Alle ILSS über Zeit werden in [Tab. 4.19](#) zusammenfassend aufgelistet.

Tab. 4.19: Zusammenfassung der interlaminaren Scherfestigkeit τ und Massendifferenz Δm für GFK bei Lagerung in 1 M Natronlauge

t [d]	1	4	8	14	28	60
τ [MPa]						
3P-W1	$14,1 \pm 1,1$	$14,4 \pm 1,3$	$13,0 \pm 0,9$	$12,1 \pm 1,2$	$13,4 \pm 1,5$	$10,8 \pm 0,8$
2P-15ELO	$6,2 \pm 0,4$	$12,4 \pm 2,4$	$13,8 \pm 0,9$	$15,8 \pm 1,1$	$18,9 \pm 1,1$	$15,9 \pm 0,9$
2P-15ELO-1WE3110	$6,3 \pm 0,3$	$13,1 \pm 2,9$	$17,7 \pm 1,3$	$18,4 \pm 0,5$	$19,5 \pm 1,1$	$17,3 \pm 0,7$
Δm [Gew.%]						
3P-W1	$-0,9 \pm 0,3$	$-1,5 \pm 0,6$	$-2,8 \pm 0,4$	$-3,0 \pm 0,8$	$-4,2 \pm 0,7$	$-4,4 \pm 0,4$
2P-15ELO	$+0,2 \pm 0,2$	$+0,4 \pm 0,4$	$+0,3 \pm 0,4$	$+0,0 \pm 0,1$	$-0,6 \pm 0,4$	$-0,5 \pm 0,3$
2P-15ELO-1WE3110	$-0,1 \pm 0,1$	$-0,2 \pm 0,2$	$-0,0 \pm 0,4$	$-0,3 \pm 0,2$	$-0,6 \pm 0,5$	$-0,9 \pm 0,7$

Zusammenfassung

Die Auslagerungsversuche zeigen, dass die Emulgatorsubstitution ein Ausdiffundieren des Emulgators verhindert und eine erhöhte Dauerhaftigkeit der GFK generiert wird.

Grundsätzlich wird die maximale interlaminare Scherfestigkeit erst nach nahezu 14 d erreicht, ist dann jedoch gegenüber GF/3P-W1 erhöht. Die Auslagerung in deionisiertem Wasser und 1 M Salzsäure führt zu einer stetigen Abnahme der interlaminaren Scherfestigkeit von GF/3P-W1, in 1 M Natronlauge ist diese begrenzt. Die Massendifferenzen zeigen, dass der Gewichtsverlust durch die Emulgatorsubstitution unabhängig vom Auslagerungsmedium limitiert ist. Der Einsatz von 1 Vol.% des Benetzungsadditives WE3110 steigert die Eigenschaften grundsätzlich positiv.

4.3 Basaltfaserverstärkte Komposite

In diesem Kapitel wird der kombinierte Einsatz von Basaltfasern als ECR-Glasfaser-Substitut sowie phosphatfreier, STP-modifizierter 2P-Organomineralharze dargestellt. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung von Basaltfasern, die Glasfasern ähnelt, ist mit Synergieeffekten durch die STP-Modifizierung zu rechnen. Hydroxylgruppen auf der silikathaltigen Faseroberfläche bewirken ein mögliches chemisches Anbinden des STP-Modifikators und somit eine Stärkung der Faser/Matrix-Wechselwirkung.

Zur Vergleichszwecken wurden zweilagige BFK und GFK mit der Referenzmatrix 3P-W1 sowie mit 2P-15ELO und 2P-15ELO-10SXP2749 gefertigt und miteinander hinsichtlich ihrer Faser/Matrix-Haftung im Sinne des G_{Ic} aus DCB-Versuchen sowie den Biegeeigenschaften verglichen.

4.3.1 Neuartige Basaltfaserhalbzeuge

Zwei neu entwickelte, bisher nicht marktverfügbare Basaltfaserhalbzeuge (Flächengewichte 700 und $\pm 1000 \text{ g/m}^2$) wurden im Vergleich zum Referenz-Glasfaserhalbzeug (Flächengewicht 1050 g/m^2) eingesetzt. Die Eigenschaften der resultierenden GFK und BFK mit den drei Matrices werden zusammenfassend in [Tab. 4.20](#) gelistet.

Tab. 4.20: Zusammenfassung der Eigenschaften zweilagiger GFK und BFK

Matrix	F_a [g/m^2]	d [mm]	φ_F [Vol. %]
GF1050			
3P-W1	1050*	3,70	23
2P-15ELO	1050*	3,74	22
2P-15ELO-10SXP2749	1050*	3,50	24
BF1000			
3P-W1	1007	5,00	15
2P-15ELO	936	4,50	16
2P-15ELO-10SXP2749	914	4,50	15
BF700			
3P-W1	700	4,18	13
2P-15ELO	700	3,79	14
2P-15ELO-10SXP2749	701	3,96	13

*Herstellerangabe

Die neuartigen Basaltfaserhalbzeuge mit 700 und ca. 1000 g/m² Flächengewicht bestehen, genauso wie das Referenz-ECR-Glasfaser-Halbzeug, aus einer Wirrfaser- sowie einer 0/90°-Gewebeschicht (Abb. 4.72). Erwähnenswert sind jedoch die unterschiedlichen Anteile der jeweiligen Schichten in BF1000-, BF700 und GF1050-Halbzeug (Tab. 3.4). Gegenüber dem Referenzhalbzeug wurden die neu entwickelten Basaltfaserhalbzeuge aufgrund der gesteigerten mechanischen Eigenschaften der Basaltfasern mit geringeren 0/90°-Gewebeanteilen ausgestattet. Der im BF1000-Halbzeug erhöhte Wirrfaseranteil führt zu einer höheren notwendigen Harzmenge zur Imprägnierung und damit gewünscht zu höheren Dicken der BFK mit zwangsweise geringeren Faservolumengehalt φ_F . Dies ermöglicht eine zweilagige Applikation, was gegenüber dem dreilagigen Stand der Technik zu Materialersparnis führt. Im BF700-Halbzeug wurde zusätzlich der Wirrfaseranteil gesenkt um die Auswirkungen auf den Gesamtverbund vergleichend zu überprüfen. Ebenso ist anzumerken, dass es sich bei den Basaltfaserhalbzeugen um Entwicklungsprodukte handelt, was die sich produktionsbedingt unterscheidenden Flächengewichte F_a erklärt.

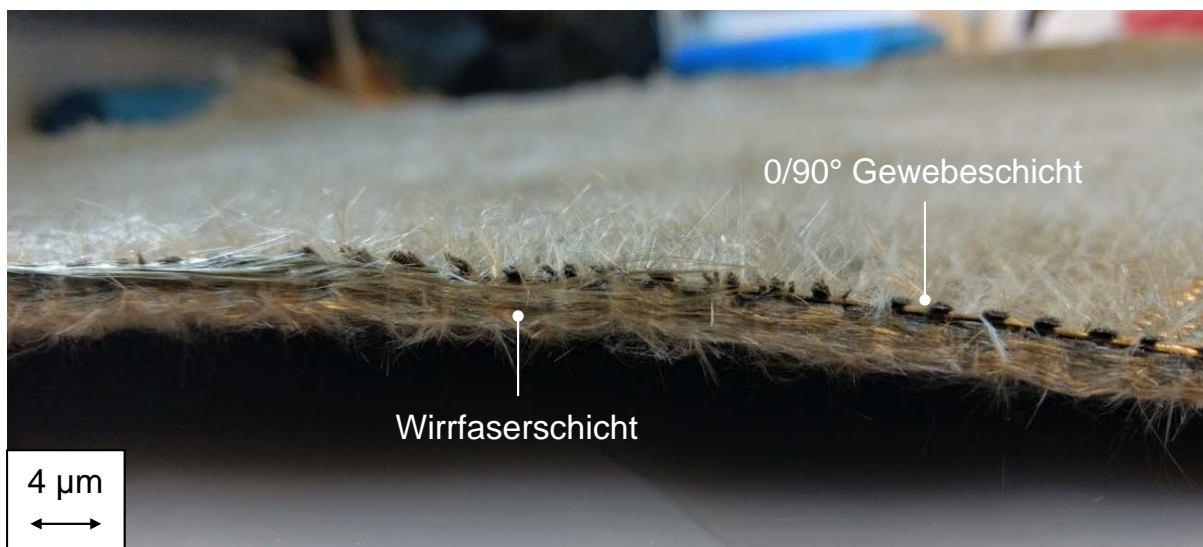


Abb. 4.72: Bild eines BF1000-Halbzeuges, bestehend aus Wirrfaser- sowie 0/90°-Gewebeschicht

4.3.2 Interlaminare Bruchzähigkeit von BFK und GFK

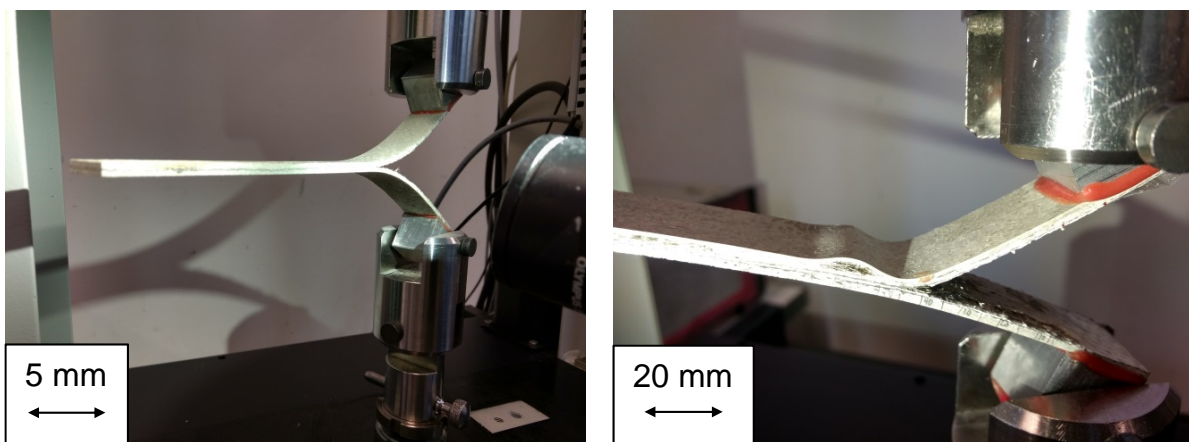
DIN EN 6033 vs ISO 15024

Die Ermittlung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates $G_{Ic,comp}$ resultiert in einer Energie je Flächeneinheit (J/m²) und lässt sich bei gleichem Versuchsaufbau und ähnlicher Durchführung über verschiedene Wege ermitteln. Der Versuchsaufbau folgt in beiden Fällen den Normen DIN EN 6033 und ISO 15024 (Kap. 3.3.7). Erwähnenswert ist jedoch, dass beide Normen für unidirektional faserverstärkte Kom-

posite ausgelegt sind. Randeffekte, welche durch den hier verwendeten $0/90^\circ$ -Aufbau im interlaminaren Bereich zustande kommen, werden nur nebensächlich behandelt.

Der Unterschied in der Durchführung ergibt sich bei der Ermittlung von Delaminationsenergie und -fläche. Während gemäß DIN EN 6033 die vollständige Fläche und damit Energie A der Hysteresekurve von Rissöffnung und Schenkelrückbiegung (Gesamtlänge 100 mm) benötigt wird, folgt ISO 15024 einer inkrementellen Entwicklung (alle 5 mm) über die gleiche Länge, Die Schenkelbiegung wird über vorgegebene Faktoren korrigiert. Bedingt durch die hier eingesetzten Halbzeugaufbauten ist jedoch ein Versagen innerhalb der Wirrfaserschicht bzw. zwischen Wirrfaser- und Gewebeschicht nicht ausgeschlossen. Dies hat zur Folge, dass die Hysteresekurve (DIN EN 6033) nicht vollständig ermittelt wird und der Versuch nicht auswertbar ist. Die Methode der inkrementellen Detektion von $G_{Ic,comp}$ (ISO 15024) hingegen hat den Vorteil, dass auch Probekörper, welche in der Halbzeugzwischenlage versagen, ausgewertet werden können und zu einem Ergebnis führen.

Exemplarische Beispiele eines (a) regulär sowie (b) in der Halbzeugzwischenlage versagenden DCB-Probekörpers sind in [Abb. 4.73](#) dargestellt.



(a) Reguläres Versagen zwischen Laminat-schichten (auswertbarer Versuch) (b) Versagen in der Halbzeugzwischenlage (nicht auswertbarer Versuch)

Abb. 4.73: Unterschiedlicher Verlauf der DCB-Versuchsdurchführung (Auswertmöglichkeit gemäß DIN EN 6033)

Die Ermittlung der interlaminaren Energiefreisetzungsrate $G_{Ic,comp}$ wurde mittels beider genannten Methoden durchgeführt und ausgewertet. Die Auftragungen von $(C/N)^{1/3}$ und $G_{Ic,i}$ gegen die Delaminationslänge a gemäß ISO 15024 werden in der Appendix dargestellt (GF1050: [Abb. 5.83](#), [Abb. 5.84](#), [Abb. 5.85](#); BF1000: [Abb. 5.86](#), [Abb. 5.87](#), [Abb. 5.88](#); BF700: [Abb. 5.89](#), [Abb. 5.90](#), [Abb. 5.91](#)).

Der Vergleich beider Normauswertungen für die zweilagigen GFK und BFK wird in [Abb. 4.74](#) dargestellt:

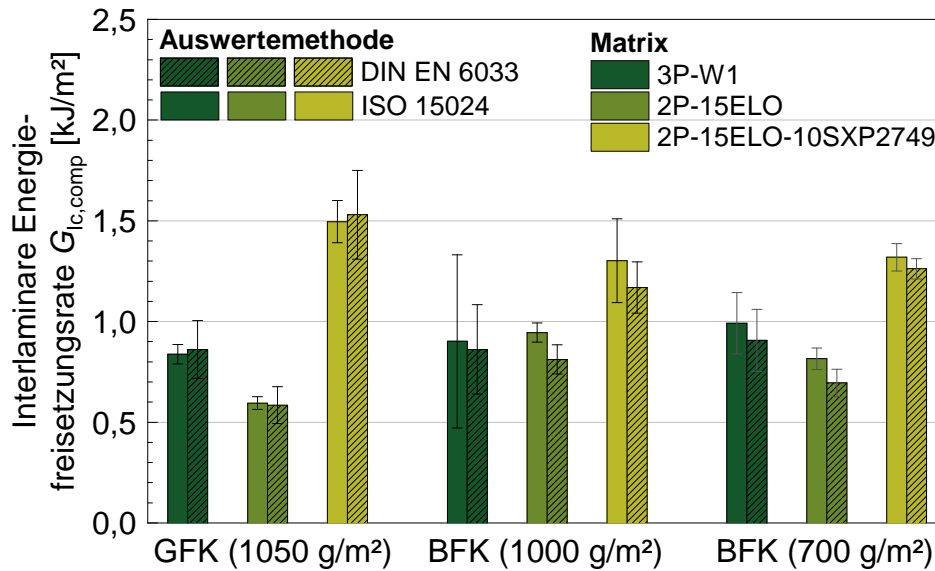


Abb. 4.74: Interlaminare Energiefreisetzungsrates $G_{lc,comp}$ zweilagiger GFK und BFK, ausgewertet nach DIN EN 6033 sowie ISO 15024

Der Werkstoffvergleich zeigt für alle getesteten Faserhalbzeuge, unabhängig ob Glas- oder Basaltfaser, gleiche Trends. Dies bestätigt im ersten Schritt die Werkstoffintegrität durch die Substitution des Glas- durch die Basaltfaser-Halbzeuge. Die Emulgatorsubstitution führt in allen Fällen zu niedrigeren $G_{lc,comp}$, wohin gegen die weiterführende STP-Modifikation (2P-15ELO-10SXP2749) zu einer deutlichen Steigerung der kritischen Energiefreisetzungsrates führt. Auch dieser Effekt ist gleichermaßen in den GFK wie auch BFK zu erkennen, was die Synergieeffekte der STP-Modifikation klar bestätigt.

Der Vergleich der Auswertung beider Normen, DIN EN 6033 und ISO 15024, resultiert in vergleichbaren Kennwerten. Die Fehlertoleranzen, also die Präzision der eruierten Werte, macht keine Aussagen über eine zu bevorzugende Methode.

Alle Kennwerte werden in [Tab. 4.21](#) zusammenfassend aufgelistet.

Tab. 4.21: Zusammenfassung der interlaminaren Energiefreisetzungsrate $G_{Ic,comp}$ für GFK und BFK, Vergleich der Auswertemethoden nach DIN EN 6033 und ISO 15024 (Anzahl ausgewerteter Probekörper n in Klammern)

	$G_{Ic,comp}$ [kJ/m ²]		
	GF1050 (n)	BF1000 (n)	BF700 (n)
ISO 15024			
3P-W1	0,86 ± 0,14 (5)	0,86 ± 0,22 (5)	0,91 ± 0,15 (5)
2P-15ELO	0,59 ± 0,09 (6)	0,81 ± 0,07 (5)	0,70 ± 0,07 (5)
2P-15ELO-10SXP2749	1,53 ± 0,22 (4)	1,17 ± 0,13 (5)	1,26 ± 0,05 (7)
DIN EN 6033			
3P-W1	0,84 ± 0,05 (5)	0,90 ± 0,43 (3)	0,99 ± 0,15 (4)
2P-15ELO	0,60 ± 0,03 (6)	0,95 ± 0,05 (5)	0,82 ± 0,05 (6)
2P-15ELO-10SXP2749	1,50 ± 0,11 (4)	1,30 ± 0,21 (2)	1,32 ± 0,07 (7)

Morphologie

Zur qualitativen Untersuchung der Faser/Matrix-Haftung wurden aus den geprüften DCB-Probekörpern $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Proben für rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen entnommen (Abb. 4.75). Aufgrund der Faserhalbzeuggeometrie im Lamina-tinneren ($0/90^\circ$ -Gewebe) und der willkürlichen Entnahme wurde die Rissfortschritts-richtung außer Acht gelassen.

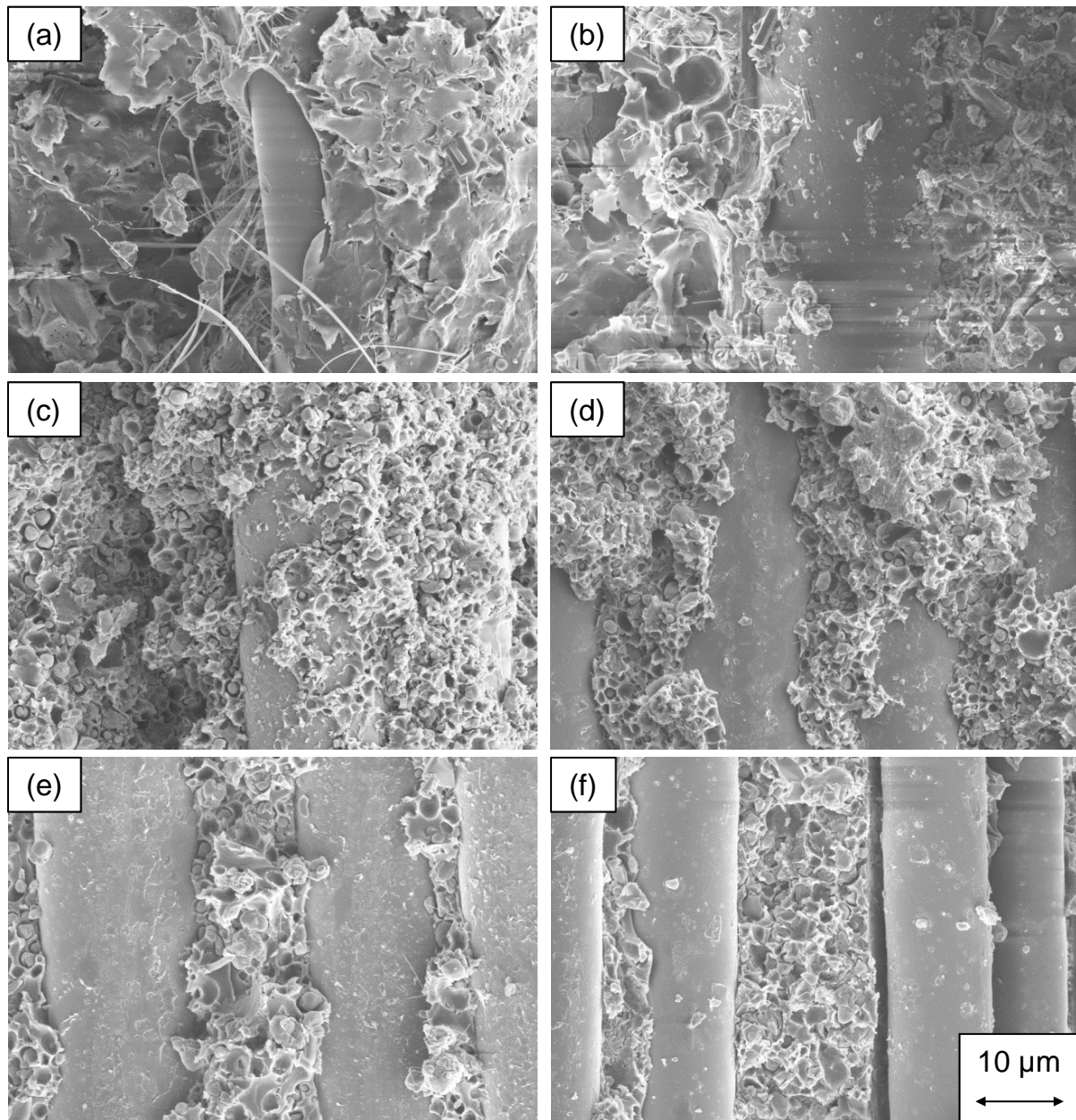


Abb. 4.75: REM-Aufnahmen von DCB-Bruchflächen von (a) GF/3P-W1, (b) BF/3P-W1, (c) GF/2P-15ELO, (d) BF/2P-15ELO, (e) GF/2P-15ELO-10SXP2749 und (f) BF/2P-15ELO-10SXP2749 (Vergrößerung $\times 5.000$)

Die Betrachtung der DCB-Bruchflächenmorphologien zeigt, dass 3P-W1 (a, b) gegenüber 2P-15ELO (c, d) und 2P-15ELO-10SXP2749 (e, f) entgegen der reinen

Matrixbruchflächen in Fasernähe deutlich weniger Partikelkavitäten generiert.

Im Falle der Glasfaserverstärkung zeigt sich für 3P-W1 (a) eine nach Matrix-Kohäsivbruch vollkommen freigelegte Glasfaser, welche keinerlei Matrixreste an sich bindet. Entgegen dieser Erkenntnis weisen die glasfaserverstärkten 2P-Hybridmatrices (c, e) Haftungen auf der Faseroberfläche auf. Der Vergleich der GFK (a, c, e) mit den BFK (b, d, f) zeigt in Abhängigkeit der jeweiligen Matrix ein ähnliches Bild. Die Basaltfasern liegen relativ frei und sind nur marginal mit Matrixresten bedeckt. Dies ist einerseits auf eine verstärkte Faser/Matrix-Haftung in GFK, andererseits aber auf eine höhere Bruchzähigkeit der Matrices zurückzuführen. Beide Effekte sind für die Delaminierung, welche u.a. in DCB-Versuchen geprüft wurde, verantwortlich.

Um die in der Matrix erkannten Effekte durch die STP-Modifikation auch an anorganischen Glasfasern zu detektieren, wurden von GF/2P-15ELO-10SXP2749 REM-Aufnahmen in höherer Vergrößerung erstellt (Abb. 4.76, x30.000).

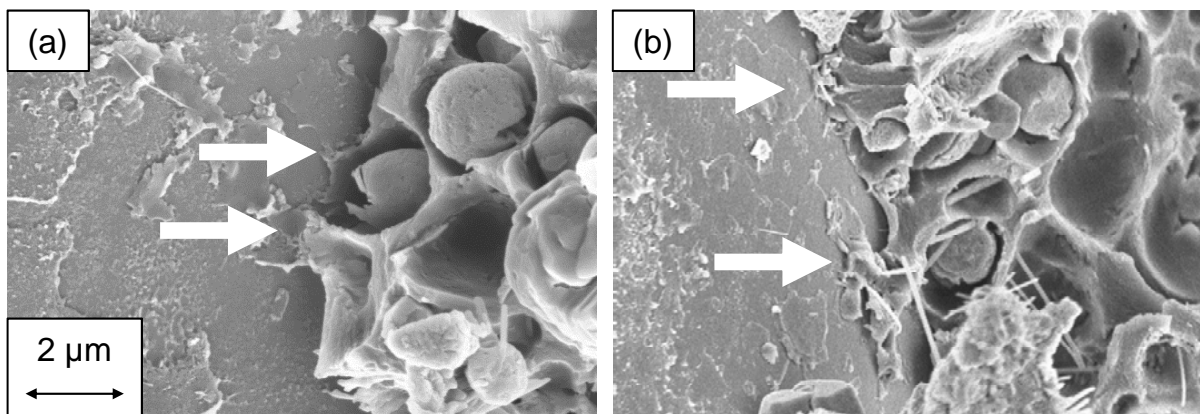


Abb. 4.76: REM-Aufnahmen der DCB-Bruchfläche von GF1050/2P-15ELO-10SXP2749 (Vergrößerung x30.000)

Beide Aufnahmen an unterschiedlichen Stellen (a, b) zeigen Verbindungen zwischen der partikelgefüllten Matrix und der anorganischen Glasfaser auf. Diese Brücken wurden ohne STP-Modifikator nicht gefunden und sind, neben der höheren Bruchzähigkeit, der Grund für die vorab ermittelte, gesteigerte kritische Energiefreisetzungsrate $G_{Ic,comp}$.

4.3.3 Biegeeigenschaften von BFK und GFK

Neben der Faser/Matrix-Haftung sind ebenso die Biegeeigenschaften für ein strukturell belastetes Bauteil relevant. Aufgrund sich unterscheidender Faservolumenanteile φ_F , bedingt durch die unterschiedlichen Flächengewichte F_a der Gewebe- und Wirrfaserschichten, wurde für eine bessere Vergleichbarkeit und Darstellung (Abb. 4.77) die erhaltenen Biegeeigenschaften durch den Faservolumenanteil φ_F gemäß Gl. 4.43 normiert.

$$E_{b,comp,norm} = \frac{E_{b,comp}}{\varphi_F} \quad \text{bzw.} \quad \sigma_{b,comp,norm} = \frac{\sigma_{b,comp}}{\varphi_F} \quad (4.43)$$

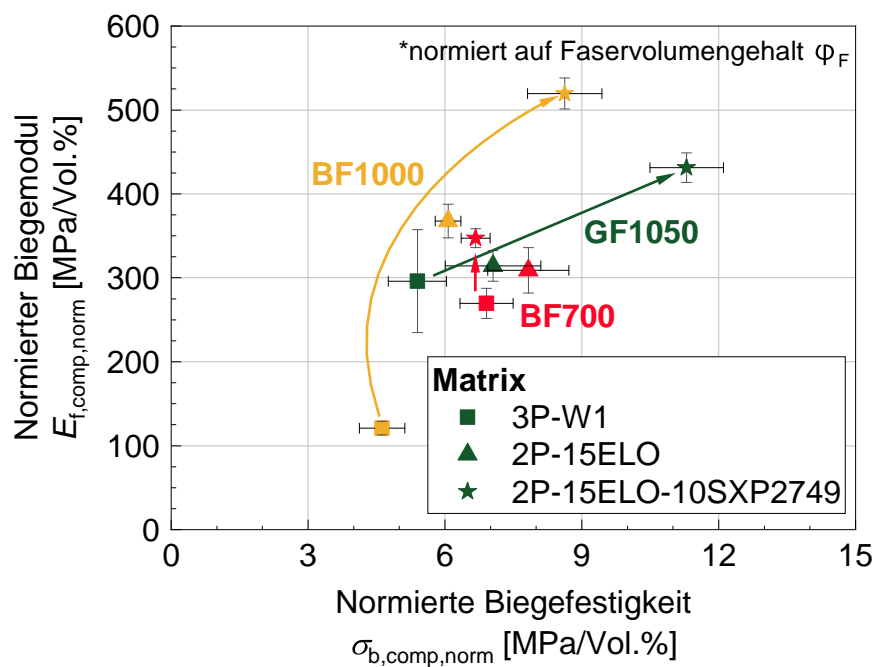


Abb. 4.77: Auf Faservolumenanteil φ_F normierte Biegemoduln $E_{b,comp,norm}$ und Biegefestigkeiten $\sigma_{b,comp,norm}$ zweilagiger GFK und BFK

Im Falle der BF1000- und GF1050-verstärkten Matrices ist eine klare Stärkung durch die Emulgatorsubstitution sowie anschließende STP-Modifikation erkennbar. Für das BF700-Halbzeug ist kein klarer Trend ersichtlich, die Biegeeigenschaften liegen unabhängig von der Matrix in einem vergleichbaren Bereich. Trotz dessen erlangen die BF700-verstärkten Laminates mit geringerem Flächengewicht ähnliche Eigenschaften wie die des Stand der Technik Laminates (GF1050/3P-W1). Die sich unterscheidenden Kennwerte zwischen den Faserhalbzeugen werden auf die unterschiedlichen 0/90°-Gewebe- sowie Wirrfaseranteile zurückgeführt (Tab. 3.4). Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven werden in der Appendix dargestellt (Abb. 5.92).

Biegeeigenschaften der GFK und BFK werden in [Tab. 4.22](#) zusammenfassend aufgelistet.

Tab. 4.22: Zusammenfassung der absoluten Biegeeigenschaften von GFK und BFK

Matrix	E_b [GPa]	σ_b [MPa]	ϵ_b [%]
GF1050			
3P-W1	$6,8 \pm 1,4$	124 ± 15	$2,2 \pm 0,4$
2P-15ELO	$6,9 \pm 0,4$	155 ± 23	$3,0 \pm 0,3$
2P-15ELO-10SXP2749	$10,4 \pm 0,4$	271 ± 19	$3,3 \pm 0,2$
BF1000			
3P-W1	$1,8 \pm 0,1$	69 ± 8	$4,8 \pm 0,3$
2P-15ELO	$5,8 \pm 0,3$	97 ± 5	$2,0 \pm 0,1$
2P-15ELO-10SXP2749	$7,8 \pm 0,3$	129 ± 12	$2,0 \pm 0,2$
BF700			
3P-W1	$3,5 \pm 0,2$	90 ± 8	$3,0 \pm 0,2$
2P-15ELO	$4,3 \pm 0,4$	110 ± 12	$3,5 \pm 0,7$
2P-15ELO-10SXP2749	$4,5 \pm 0,2$	87 ± 4	$2,4 \pm 0,1$

4.3.4 Vergleich der G_{Ic} von Matrix und Komposit

Um die Synergieeffekte der Emulgatorsubstitution sowie des STP-Modifikators zwischen Matrix- und Kompositeigenschaften zu beurteilen, wurden die kritischen Energiefreisetzungsraten G_{Ic} beider gegeneinander aufgetragen (Abb. 4.78).

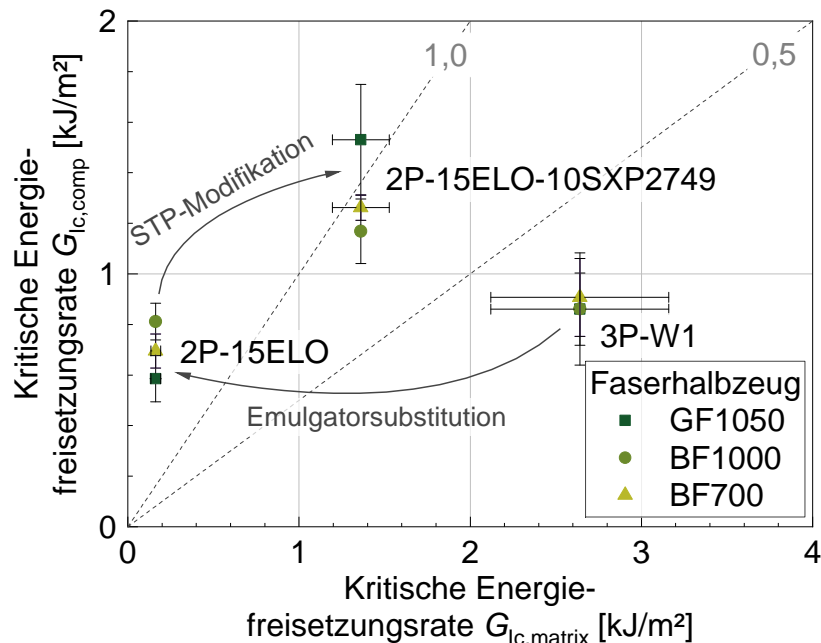


Abb. 4.78: Vergleich der kritischen Energiefreisetzungsraten $G_{Ic,matrix}$ und $G_{Ic,comp}$

Die Auftragung zeigt, dass die Referenzmatrix 3P-W1 zwar äußerst hohe $G_{Ic,matrix}$ aufweist, jedoch im faserverstärkten Verbund diese Kapazitäten nicht ausspielt. Entgegengesetzt dazu resultieren die emulgatorsubstituierten Matrices 2P-15ELO in erhöhten $G_{Ic,comp}$ bei vergleichsweise niedrigen Matrixeigenschaften. Die STP-Modifikation führt gleichermaßen zu einer Steigerung der Matrix- wie auch Kompositfähigkeiten. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die STP-Modifikation zu den gewünschten Synergieeffekten geführt hat und die Bruchmechanik von Matrix wie auch Komposit verbessert wurden.

5 Zusammenfassung

Das öffentliche deutsche Kanalnetz wächst stetig an und die bestehende Infrastruktur altert kontinuierlich, was vermehrt zu Defekten führt. Interne (Verschleiß, Degradation) und externe Einflüsse (Wurzelbewuchs, Beschädigungen) sind unvermeidbar und bedingen die Instandsetzung. Die vollständige Erneuerung der Substanz ist kostenintensiv und besitzt einen abnehmenden Trend, viel mehr werden defekte Rohre, sofern es das Schadensbild zulässt, aus wirtschaftlichen Gründen repariert oder renoviert. Unter den Renovierungsverfahren hat sich das partielle Kurzliner-Verfahren mit Faserkunststoffverbunden für kurzstreckige Defekte (bis ca. 5 m) etabliert. Eingesetzt werden vor-Ort-härtende, duroplastische Kunststoffe mit Glasfaserverstärkung. Innerhalb dieser Harzklassen haben sich Organomineralharze aufgrund ihrer hervorragenden Verarbeitungs- und Endeigenschaften etabliert.

Organomineralharze bestehen allgemein aus einer organischen Polymermatrix mit anorganischen Füllstoffen. Die in dieser Arbeit untersuchten Harze entstehen kalthärtend aus einer (Poly)isocyanat- sowie Wasserglaskomponente. Die zweistufige, indirekte Reaktion führt zu einer Polyharnstoffmatrix mit *in situ* gebildeten, jedoch geschrumpften und nicht angebondenen Polysilikatpartikeln. Bedingt durch die unterschiedlichen Polaritäten der Grundkomponenten werden im Stand der Technik organische Phosphorsäureester (TCPP, IPPP) als Emulgatoren sowie Flexibilisierer eingesetzt (3P Resins®: **P**olyisocyanat/**P**olykieselsäure/**P**hosphat). Aufgrund ihrer chemischen Natur sind diese nicht im duroplastischen Polymernetzwerk angebonden und können durch Ausdiffundieren zu einer unerwünschten Belastung der Umwelt führen. Weiterhin besteht die Gefahr, dass sie aufgrund der europäischen Verordnung REACH (EG-Nr. 1907/2006) zukünftig restriktiert werden. Im Stand der Technik eingesetzte Verstärkungsfasern aus ECR-Glas sind durch alkalische oder saure Medieneinflüsse beeinträchtigt. Dies limitiert deren Anwendungsgebiete. Auf dem westeuropäischen Markt bisher noch weniger bekannte Basaltfasern, aus natürlichem Lavagestein gewonnen, sind in ihrer Zusammensetzung Glasfasern äußerst ähnlich. Bei gleicher Verarbeitbarkeit und etwa 15 % besseren mechanischen Eigenschaften, verglichen zu gewöhnlichen Glasfasern, könnten Basaltfasern Türöffner für neue Märkte sein.

Das in dieser Arbeit verfolgte Ziel bestand dementsprechend aus der ganzheitlichen Entwicklung neuartiger basaltfaserverstärkter Kunststoffe (BFK) mit modifizierter, phosphatfreier Organomineralharzmatrix (2P: **P**olyisocyanat/**P**olykieselsäure). Systematisch wurde dabei schrittweise die Substitution der organischen Phosphorsäureester durch funktionalisiertes Öl aus nachwachsenden Rohstoffen, die Untersuchung reaktiver Verdünner zur Verbesserung der Faserhalbzeugim-

prägnierfähigkeit, sowie die Modifizierung mit silan-terminierten Polymeren (STP) zur Partikelanbindung durchgeführt. Hauptaugenmerk lag dabei analytisch auf der unveränderten Verarbeitbarkeit (Topfzeit, Rheologie, Härtezeit) sowie mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaften, u.a. durch die Anbindung der *in situ* gebildeten (Poly)Silikatpartikel mittels STP. Die erlangten Erkenntnisse sowie synergistische Effekte waren auf glas- und basaltfaserverstärkte Kunststoffe zu übertragen. Die Korrosionsbeständigkeit von 3P- und 2P-GFK gegenüber sauren und alkalischen Medien (HCl, NaOH), sowie die Faser/Matrix-Haftung glas- und basaltfaserverstärkter STP-modifizierter 2P-Organomineralharze, ermittelt durch Double Cantilever Beam Versuche, standen dabei im Mittelpunkt.

Es wurde gezeigt, dass epoxidiertes Leinsamenöl (ELO) aus nachwachsenden Rohstoffen (100% erneuerbarer Kohlenstoffgehalt) erfolgreich als Emulgatorsubstitut eingesetzt werden kann. Mit bis zu 25 Vol.% ELO wurde eine einstellbare Topf- sowie Aushärtungszeit nachgewiesen, wobei im Vergleich zur Referenz die Dreipunktbiegeeigenschaften positiv und die bruchmechanischen Eigenschaften nur leicht negativ beeinflusst wurden. Die erfolgreiche Stabilisierung der Wasser-in-Öl-Emulsion durch den eingesetzten Bio-Emulgator äußerte sich ferner in einer Verringerung sowie Konzentrierung der Partikelgrößenverteilung (2,1 µm mit 25 Vol.% ELO). Erwähnenswert ist der Schrumpf, der durch den Sol-Gel-Prozess gebildeten Polysilikatpartikel, welcher eine kovalente Anbindung behindert und somit eine bruchmechanische Verstärkungswirkung der Partikel nachteilig beeinflusst. Die Untersuchung stöchiometrischer PMDI/WG-Verhältnisse aus Gründen der Wirtschaftlichkeit (WG dient als günstiger Precursor) zeigte, dass ein volumetrisches Verhältnis von 2:1 aufgrund vorteilhafter (bruch-)mechanischer Eigenschaften zu bevorzugen ist. Ebenso wurden zwei unterschiedlich funktionelle PMDI-Typen, Ongronat® 2500 sowie Lupranat® M20S, untersucht und leichte Unterschiede in der Bruchzähigkeit sowie den Dreipunktbiegeeigenschaften aufgedeckt. Ongronat®2500 wurde wegen seiner beschleunigten Reaktivität für die weiteren Arbeit bevorzugt. Aufgrund erhöhter Viskositäten der eingesetzten Grundkomponenten wurde ferner der Einsatz von 10 – 30 Vol.% Oxazolidinen als Reaktivverdünner untersucht. Nebst der erwarteten Verdünnungseffekte wurde gezeigt, dass die (bruch-)mechanischen Eigenschaften mit ≤10 Vol.% keine drastischen Einbußen generiert. Der Einsatz des multifunktionalen Oxazolidinderivates (Incozol® LV) wird gegenüber dem monofunktionalen Derivat (Incozol® 2) aufgrund der höheren Vernetzungsmöglichkeit bevorzugt. Die systematische Modifikation der ELO-emulgierten 2P-Harze mit bis zu 10 Vol.% drei unterschiedlicher silan-terminierter Polymertypen (DESMOSEAL® S XP 2749 (STP-U), GENIOSIL® STP-E15 und GENIOSIL® XB502 (beide STP-E)) führte erfolgreich zu einer Brückenbildung und damit Anbindung zwischen anorganischen Partikeln

und organischer Matrix. Es wurde gezeigt, dass die Modifikation im Bestfall eine Verdreifachung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_{Ic} sowie Verneunfachung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{Ic} bewirkt. Ebenso wirken sich die STP-Modifikatoren positiv auf die Dreipunktbiegeeigenschaften aus (Biegemodul E_b +27 %, Biegefestigkeit σ_b +41 %, Biegedehnung bis Bruch ϵ_b +133 %). Erwähnenswert ist jedoch, dass eine thermische Nachbehandlung der Werkstoffe bei 100 °C für vier Stunden nach 20-stündiger Härtung bei Raumtemperatur den positiven Einfluss wieder eliminiert. Die Gründe für dieses Verhalten wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht. Weiterhin wurde die aus Verarbeitungsgründen gewünschte Thixotropie der nichtnewtonschen Fluide untersucht und nachgewiesen.

Die Applikation phosphatfreier 2P-Harze in GFK zeigte im Vergleich zu Harzen nach dem Stand der Technik eine unveränderte interlaminare Scherfestigkeit (ILSS). Der Einsatz von 1 Vol.% an geeigneten Benetzungsadditiven führte zu einer gesteigerten ILSS. Die Auslagerung in neutralen (H_2O), sauren (HCl) und alkalischen (NaOH) Medien zur Untersuchung der Dauerhaftigkeit zeigte, dass die 2P-GFK auch im Auslagerungsmedium (nach-)härten und - im Gegensatz zu 3P Resins® - keinen Eigenschaftsverlust aufweisen. Gegenüber den Eigenschaften unter ambienten Bedingungen sind diese jedoch leicht erniedrigt. Ferner wurde anhand der Massendifferenz ein Ausdiffundieren/Degradieren der 3P-Harze aufgezeigt, wohin gegen 2P-Harze kaum beeinflusst wurden. Die interlaminare Energiefreisetzungsrate $G_{Ic,comp}$ ist durch die Emulgatorsubstitution zwar zunächst geschwächt (-31 %), wird aber durch die synergistischen Effekte der STP-Modifikation wieder drastisch gesteigert (+78 %). Durch ähnliche chemische Zusammensetzungen können die gefunden Erkenntnisse auch auf gleichermaßen aufgebaute BFK übertragen werden (Emulgatorsubstitution: -23 %; STP-Modifikation: +39 %). Der Vergleich der Auswertung von DCB-Versuchen durch die simple Flächenmethode (DIN EN 6033) sowie Corrected Beam Theory (ISO 15024) ergab ähnliche Kennwerte und Trends. Anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen der Bruchflächenmorphologien wurde, wie bereits bei der Partikel/Matrix-Anbindung, die Anbindung der Matrix an die Fasern durch den STP-Modifikator nachgewiesen.

Zusammenfassend kann die ganzheitliche Entwicklung neuartiger basalfaserverstärkter Kunststoffe mit modifizierten, phosphatfreien Organomineralharzmatrices als erfolgreich gewertet werden. Die Substitution organischer Phosphorsäureester führt zu einer REACH-Konformität ohne Eigenschaftsverluste und verhindert Ausdiffundieren und umweltbelastende Phosphate. Die Matrixmodifikation mit silan-terminierten Polymeren beeinflusst aufgrund synergistischer Effekte die Bruchzähigkeit der Matrices wie auch die Faser/Matrix-Haftung in GFK und BFK positiv.

Diese Arbeit hat sich intensiv mit den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der entwickelten Matrices sowie ihres Einsatzes in FKV befasst und ermöglicht somit die zukünftige Anwendung phosphatfreier Organomineralharze in neuartigen basaltfaserverstärkten Kunststoffen mit Hauptaugenmerk auf die (bruch-)mechanischen Eigenschaften. Um tieferes Verständnis der Härtungsmechanismen zu erlangen, können Studien durch den gekoppelten Einsatz von *Fourier*-transformierter Infrarotspektroskopie (FT-IR) und Rheologie zielführend sein, u. a. um den finalen Aushärtegrad definieren zu können. Auch die Verwendung anderer Bio-Emulgatoren, welche nicht in Konkurrenz mit der Lebensmittelindustrie stehen, könnten untersucht werden. Bedingt durch die chemische Natur sowie Verarbeitung der Matrices sind Porositäten im Werkstoff jedoch weiterhin nicht zu vermeiden und ihr Einfluss auf die Eigenschaften sollte strukturmechanisch und röntgenmikroskopisch näher betrachtet und quantifiziert werden. Geeignete Dispergiermethoden können die aktuell mikrometergroßen Partikel in den Submikro- oder Nanobereich verlagern und so größere Grenzflächen und weitere Eigenschaftsverbesserungen ermöglichen. Zukünftige Studien sollten sich auch mit zyklischen Belastungen sowie der Dauerhaftigkeit von BFK näher befassen.

Literaturverzeichnis

- [1] Jäger Mare Solutions. www.jaeger-maresolutions.com.
- [2] CG TEC Carbon und Glasfasertechnik GmbH. www.cg-tec.de: Veröffentlichungsgenehmigung 12.06.2019.
- [3] Forum Technologie & Wirtschaft e.V. Basalt: Das Magazin der deutschen Basaltfaserindustrie. 2016.
- [4] Fluvius GmbH. Kurzliner-Sanierung: <http://www.fluvius.info/produkte/partielle-sanierung/partielle-sanierung-bild1.html>.
- [5] J. A. Andresen, A. Grundmann, and K. Bester. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters. *The Science of the total environment*, 332(1-3):155–166, 2004.
- [6] J. A. Andresen, D. Muir, D. Ueno, C. Darling, N. Theobald, and K. Bester. Emerging Pollutants in the north sea in comparison to lake ontario, Canada, Data. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(6):1081, 2007.
- [7] K. Friedrich, S. Fakirov, and Z. Zhang. *Polymer Composites: From Nano- to Macro-Scale*. Springer US, 2005.
- [8] S. Sprenger. *The Effects of Silica Nanoparticles in Toughened Epoxy Resins and Fiber-Reinforced Composites (Print-on-Demand)*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2015.
- [9] B. Wetzels, P. Rosso, F. Hauptert, and K. Friedrich. Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms. *Engineering Fracture Mechanics*, 73(16):2375–2398, 2006.
- [10] P. Rosso, L. Ye, K. Friedrich, and S. Sprenger. A toughened epoxy resin by silica nanoparticle reinforcement. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(3):1849–1855, 2006.
- [11] H. Zhang, L.-C Tang, Z. Zhang, K. Friedrich, and S. Sprenger. Fracture behaviours of in situ silica nanoparticle-filled epoxy at different temperatures. *Polymer*, 49(17):3816–3825, 2008.
- [12] T. Kawaguchi and R. A. Pearson. The effect of particle–matrix adhesion on the mechanical behavior of glass filled epoxies. Part 2. A study on fracture toughness. *Polymer*, 44(15):4239–4247, 2003.

- [13] L. Shen, Q. Du, H. Wang, W. Zhong, and Y. Yang. In situ polymerization and characterization of polyamide-6/silica nanocomposites derived from water glass. *Polym. Int.*, 53(8):1153–1160, 2004.
- [14] G. W. Ehrenstein. *Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe - Verarbeitung - Eigenschaften*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2018.
- [15] J. Karger-Kocsis, S. Erdélyi, and G. Nagy. Polyurea/vinylester hybrid thermoset resins within situ produced silicate filler: Preparation and static mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(2):853–859, 2007.
- [16] N. Castella, S. Grishchuk, J. Karger-Kocsis, and M. Unik. Hybrid resins from polyisocyanate, epoxy resin and water glass: Chemistry, structure and properties. *Journal of Materials Science*, 45(7):1734–1743, 2010.
- [17] N. Castellà, S. Grishchuk, J. Karger-Kocsis, and M. Schehl. Hybrid thermosets from polyisocyanate/water glass/emulsifier systems: Effects of melamine-formaldehyde resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(1):7–14, 2011.
- [18] H. Schürmann. *Konstruieren mit Faserverbundwerkstoffen*. Springer, Berlin, 1. aufl. edition, 2004.
- [19] U. P. Breuer. *Commercial Aircraft Composite Technology*. Springer International Publishing, Cham, 2016.
- [20] M. Neitzel, P. Mitschang, and U. Breuer, editors. *Handbuch Verbundwerkstoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung*. Hanser, München, 2., aktualisierte und erweiterte auflage edition, 2014.
- [21] E. Witten, V. Mathes, M. Sauer, and M. Kühnel. Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen. *AVK Composites-Marktbericht 2018*, 2018.
- [22] D. Pavlovski, B. Mislavsky, and A. Antonov. CNG cylinder manufacturers test basalt fibre. *Reinforced Plastics*, 51(4):36–39, 2007.
- [23] R. Teschner. *Glasfasern*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [24] V. Fiore, T. Scalici, G. Di Bella, and A. Valenza. A review on basalt fibre and its composites. *Composites Part B: Engineering*, 74:74–94, 2015.
- [25] H. Schürmann. *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [26] Frederick T. Wallenberger and Paul A. Bingham. *Fiberglass and Glass Technology*. Springer US, Boston, MA, 2010.

-
- [27] K. Pickering. *Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*. Elsevier Science, 2008.
- [28] N. Morova. Investigation of usability of basalt fibers in hot mix asphalt concrete. *Construction and Building Materials*, 47:175–180, 2013.
- [29] H. P. Degischer and S. Lüftl. *Leichtbau: Prinzipien, Werkstoffauswahl und Fertigungsvarianten*. Wiley, 2012.
- [30] A. Nanni, A. de Luca, and H. J. Zadeh. *Reinforced Concrete with FRP Bars: Mechanics and Design*. CRC Press, 2014.
- [31] T. Deák and T. Czigány. Chemical Composition and Mechanical Properties of Basalt and Glass Fibers: A Comparison. *Textile Research Journal*, 79(7):645–651, 2009.
- [32] K. Singha. A Short Review on Basalt Fiber. *International Journal of Textile Science*, (1(4)):19–28, 2012.
- [33] H. F. Bender. *Das Gefahrstoffbuch: Sicherer Umgang mit Gefahrstoffen nach REACH und GHS*. Wiley, 2013.
- [34] J. Militky, V. Kovacic, and J. Rubnerova. Influence of thermal treatment on tensile failure of basalt fibers. *Engineering Fracture Mechanics*, 69(9):1025–1033, 2002.
- [35] C. Berger, C. Falk, F. Hetzel, J. Pinnekamp, S. Roder, and J. Ruppelt. Zustand der Kanalisation in Deutschland: Ergebnisse der DWA-Umfrage 2015. *KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 2016(6):498–508, 2016.
- [36] Preview JEC World. *JEC Composites Magazine*, 2019(127):138–139.
- [37] Special JEC World. *JEC Composites Magazine*, 2018(119):66–67.
- [38] J. A. Eterno and C. Roberson. *The Detective's Handbook*. Taylor & Francis, 2014.
- [39] Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall. *Arbeitsblatt DWA-A 143-7 Sanierung von Entwässerungssystemen außerhalb von Gebäuden - Teil 7: Reparatur von Abwasserleitungen und -kanälen durch Kurzliner, T-Stücke und Hutprofile (Anschlusspassstücke)*, volume 143-7 of *DWA-Arbeitsblatt*. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, Hennef, november 2017 edition, 2017.
- [40] Fluvius GmbH. Glasfasergewebematte: <http://www.fluvius.info/produkte/partielle-sanierung/kurzliner/glasfasertypen.html>.

- [41] Fluvius GmbH. Kurzliner-Sanierung: <http://www.fluvius.info>.
- [42] S. Erdélyi, J. Karger-Kocsis, and G. Nagy. Polyurea Resins with In situ Produced Silicate Filler from Water Glass: Static and Dynamic Mechanical Properties. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 46(1):21–31, 2007.
- [43] W. Clayton, F. G. Donnan, and L. F. Loeb. *Die Theorie der Emulsionen und der Emulgierung*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1924.
- [44] H. Mollet and A. Grubenmann. *Formulierungstechnik*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 1999.
- [45] J. Meyer and K. Bester. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants. *Journal of environmental monitoring : JEM*, 6(7):599–605, 2004.
- [46] I. van der Veen and J. de Boer. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 88(10):1119–1153, 2012.
- [47] Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des europäischen Parlamentes und des Rates. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH): <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2006/1907>, 2006.
- [48] M. I. Aranguren and M. A. Mosiewicki. A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors. *European Polymer Journal*, 49(6):1243–1256, 2013.
- [49] M. Poletto. *Composites from Renewable and Sustainable Materials*. IntechOpen, 2016.
- [50] C. Bonten. *Kunststofftechnik: Einführung und Grundlagen*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2016.
- [51] Y. Zhu, C. Romain, and C. K. Williams. Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*, 540(7633):354, 2016.
- [52] J.-M. Raquez, M. Deléglise, M.-F. Lacrampe, and P. Krawczak. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Progress in Polymer Science*, 35(4):487–509, 2010.
- [53] G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià, and V. Cádiz. Renewable polymeric materials from vegetable oils: A perspective. *Materials Today*, 16(9):337–343, 2013.
- [54] S. Miao, P. Wang, Z. Su, and S. Zhang. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta biomaterialia*, 10(4):1692–1704, 2014.

-
- [55] F. S. Güner, Y. Yağcı, and T. A. Erciyas. Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, 31(7):633–670, 2006.
- [56] A. Zlatani, C. Lava, W. Zhang, and Z. S. Petrovi. Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42(5):809–819, 2004.
- [57] M. Rüschen, Klaas and S. Warwel. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. *Industrial Crops and Products*, 9(2):125–132, 1999.
- [58] I. Hilker, D. Bothe, J. Prüss, and H.-J. Warnecke. Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated plant oils. *Chemical Engineering Science*, 56(2):427–432, 2001.
- [59] N. Prileschajew. Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 42(4):4811–4815, 1909.
- [60] B. Gruber, R. Höfer, H. Kluth, and A. Meffert. Polyole auf Basis fettchemischer Rohstoffe. *Fett Wissenschaft Technologie/Fat Science Technology*, 89(4):147–151, 1987.
- [61] H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zoebelin, and J. Falbe. Natürliche Fette und Öle – nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie. *Angewandte Chemie*, 100(1):41–62, 1988.
- [62] A. Behr and T. Seidensticker. *Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe: Vorkommen, Konversion, Verwendung*. Lehrbuch. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2018.
- [63] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J. O. Metzger, M. Rüschen, Klaas, H. J. Schäfer, and M. P. Schneider. Neue Synthesen mit Ölen und Fetten als nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie. *Angewandte Chemie*, 112(13):2292–2310, 2000.
- [64] P. Eyerer, M. Weller, and C. Hübner. *Polymers - Opportunities and Risks II: Sustainability, Product Design and Processing*. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [65] B. Müller and U. Poth. *Lackformulierung und Lackrezeptur: das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis*. Vincentz, 2005.
- [66] I. Hamerton. *Recent Developments in Epoxy Resins*. Rapra Technology Limited, 1996.
- [67] N. G. Carter. Oxazolidine diluents: Reacting for the environment. *Surface Coatings International*, 82(10):497–502, 1999.

- [68] G. A. Howarth. Oxazolidines and tetramethylxylenediisocyanate based polyurethanes in legislation-compliant anticorrosion coatings. *Surface Coatings International*, 82(1):14–18, 1999.
- [69] K. L. Mittal and A. Pizzi. *Handbook of Sealant Technology*. CRC Press, 2009.
- [70] D. Gross and T. Seelig, editors. *Bruchmechanik*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [71] A. A. Griffith. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 221(582-593):163–198, 1921.
- [72] G. Irwin. Analysis of Stresses and Strains near the End of a Crack Traversing a Plate. *Journal of Applied Mechanics*, (24):361–364, 1957.
- [73] A. A. Wells. Application of fracture mechanics at and beyond general yielding. *British Welding Journal*, 10, 1963.
- [74] J. R. Rice. A Path Independent Integral and the Approximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks. *Journal of Applied Mechanics*, 35(2):379, 1968.
- [75] S.-Y. Fu, B. Lauke, and Y.-W. Mai. *Science and engineering of short fibre reinforced polymer composites*. Woodhead Publishing and CRC, Oxford and Boca Raton, 2009.
- [76] D. R. Moore, J. G. Williams, and A. Pavan. *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites*. Elsevier Science, 2001.
- [77] S. Chandrasekaran, N. Sato, F. Tölle, R. Mülhaupt, B. Fiedler, and K. Schulte. Fracture toughness and failure mechanism of graphene based epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 97:90–99, 2014.
- [78] M. E. Launey and R. O. Ritchie. On the Fracture Toughness of Advanced Materials. *Advanced Materials*, 21(20):2103–2110, 2009.
- [79] P. Carballeira and F. Hauptert. Toughening effects of titanium dioxide nanoparticles on TiO₂/epoxy resin nanocomposites. *Polymer Composites*, 40:NA–NA, 2009.
- [80] A. Klingler, A. Bajpai, and B. Wetzel. The effect of block copolymer and core-shell rubber hybrid toughening on morphology and fracture of epoxy-based fibre reinforced composites. *Engineering Fracture Mechanics*, 203:81–101, 2018.

-
- [81] G. C. Papanicolaou, V. Kostopoulos, L. C. Kontaxis, E. Kollia, and A. Kotrotsos. A comparative study between epoxy/Titania micro- and nanoparticulate composites thermal and mechanical behavior by means of particle-matrix interphase considerations. *Polymer Engineering & Science*, 58(7):1146–1154, 2018.
- [82] C. J. Spragg and L. T. Drzal. *Fiber, Matrix, and Interface Properties*. ASTM, 1996.
- [83] L.F.M. da Silva, A. Öchsner, and R. D. Adams. *Handbook of Adhesion Technology*. Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [84] ESIS TC4. Determination of the Mode I Delamination Resistance (Critical Energy Release Rate or Fracture Toughness G_{Ic}) of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Laminates Using the Double Cantilever Beam Specimen (DCB). 1995.
- [85] International Organisation for Standardisation. Fibre-Reinforced Plastics Composites: Determination of Mode I Interlaminar Fracture Toughness, G_{Ic} , For Unidirectionally Reinforced Materials: ISO 15024. 1999.
- [86] P. Davies, B. R. K. Blackman, and A. J. Brunner. Standard Test Methods for Delamination Resistance of Composite Materials: Current Status. *Applied Composite Materials*, 5(6):345–364, 1998.
- [87] G. R. Irwin and J. A. Kies. The Welding Journal. *Res. Suppl*, 33:193, 1954.
- [88] S. Mostovoy. Use of crack-line-loaded specimens for measuring plane-strain fracture toughness. *Journal of materials*, 2(3):661–681, 1967.
- [89] S. Hashemi, A. J. Kinloch, and J. G. Williams. The Analysis of Interlaminar Fracture in Uniaxial Fibre-Polymer Composites. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 427(1872):173–199, 1990.
- [90] B. Blackman, J. P. Dear, A. J. Kinloch, and S. Osiyemi. The calculation of adhesive fracture energies from double-cantilever beam test specimens. *Journal of Materials Science Letters*, 10(5):253–256, 1991.
- [91] E. P. Plueddemann. Principles of interfacial coupling in fibre-reinforced plastics. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1(6):305–310, 1981.
- [92] E. P. Plueddemann. Silane adhesion promoters in coatings. *Progress in Organic Coatings*, 11(3):297–308, 1983.
- [93] E. P. Plueddemann. Adhesion Through Silane Coupling Agents. *The Journal of Adhesion*, 2(3):184–201, 2008.

- [94] E. P. Plueddemann, editor. *Silane Coupling Agents*. Springer, New York, NY, 2013.
- [95] R. Steudel. *Chemie der Nichtmetalle: Synthesen - Strukturen - Bindung - Verwendung*. De Gruyter studium. De Gruyter, Berlin and Boston, 4., vollständig neu bearbeitete auflage edition, 2014.
- [96] Wacker Chemie AG. Für starke Verbindungen: GENIOSIL Produktbroschüre, 2013.
- [97] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [98] J. R. Christman. *Festkörperphysik: Die Grundlagen*. De Gruyter, 2019.
- [99] Z. He, Q. Li, J. Wang, N. Yin, S. Jiang, and M. Kang. Effect of silane treatment on the mechanical properties of polyurethane/water glass grouting materials. *Construction and Building Materials*, 116:110–120, 2016.
- [100] J. M. España, M. D. Samper, E. Fages, L. Sánchez-Nácher, and R. Balart. Investigation of the effect of different silane coupling agents on mechanical performance of basalt fiber composite laminates with biobased epoxy matrices. *Polymer Composites*, 34(3):376–381, 2013.
- [101] M. D. Samper, R. Petrucci, L. Sanchez-Nacher, R. Balart, and J. M. Kenny. Properties of composite laminates based on basalt fibers with epoxidized vegetable oils. *Materials & Design*, 72:9–15, 2015.
- [102] Y. Xie, C. A.S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(7):806–819, 2010.
- [103] J. M. Krishnan, A. P. Deshpande, and P. B. S. Kumar. *Rheology of Complex Fluids*. Springer New York, New York, NY, 2010.
- [104] OriginLab Corporation. Origin 2019 v9.6.0.172.
- [105] Polinvent Kft. Sicherheitsdatenblatt PI-Liner 3P W1, S1 Komp. B, 2016.
- [106] Polinvent Kft. Sicherheitsdatenblatt PI-Liner 3P L40 Komp. B, 2011.
- [107] M. Kopietz, S. Grishchuk, and B. Wetzel. Novel phosphate-free alternatives for silicate resins applied in sewer rehabilitation. *AIP Conference Proceedings*, 1914(1):070006, 2017.

-
- [108] M. Kopietz, F. Bilgin, S. Grishchuk, and B. Wetzel. Fiber/Matrix Adhesion in Glass Fiber Reinforced Inorganic-Organic Polyurea/Polysilicate Resins. *Key Engineering Materials*, 742:9–16, 2017.
- [109] M. Kopietz. Basalt, ein interessanter Werkstoff im Bereich der Faserverbundwerkstoffe. *Carbon Composites Magazin*, 2017(2):79–80, 2017.
- [110] M. L. Keller, M. Pahn, M. Kopietz, and B. Wetzel. Long-term-performance of Loaded GFRP Bars in Alkaline Environment. *Proceedings of the 8th Biennial Conference on Advanced Composites In Construction (ACIC-17)*, 2017.
- [111] Y. Kyosev, B. Mahltig, and A. Schwarz-Pfeiffer. *Narrow and Smart Textiles*. Springer International Publishing, Cham, 2018.
- [112] M. Kopietz and B. Wetzel. Impact of Aggressive Media on the Interlaminar Shear Strength of Innovative Glass Fiber Reinforced Polyurea/Polysilicate Hybrid Resins. *Procedia Structural Integrity*, 13:143–148, 2018.
- [113] M. Kopietz, B. Wetzel, and K. Friedrich. Flexural and fracture mechanical properties of in situ particulate reinforced organomineral hybrid resins modified by organofunctional silanes. *Composites Science and Technology*, 174:169–175, 2019.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Anwendungsbeispiele von basaltfaserverstärkten Kunststoffen (BFK) . . .	1
1.2	Rohrsanierung mittels der Kurzliner-Methode	2
1.3	Schematische Darstellung der gewählten Vorgehensweise	4
2.4	Aufteilung der GFK- und CFK-Produktion in Europa nach Anwendungen, Stand 2018 [21]	5
2.5	GFK-Produktion in Europa nach Verarbeitungsmethoden, Stand 2018 [21]	6
2.6	Längenänderung des Kanalnetzes in Deutschland 1995 – 2013 [35] . .	9
2.7	Veränderung des Anteils der Sanierungsverfahrenshauptgruppen in Deutschland 2001 – 2013 [35]	10
2.8	Veränderung des Anteils der Renovierungsverfahren in Deutschland 2001 – 2013 [35]	11
2.9	Schematische Darstellung eines 0/90°-Gewebe/Wirrfaser-Komplex aus Glasfasern [40]	12
2.10	Schematische Darstellung der Entnahme des Packers nach Positionie- rung des GFK-Liners an der Schadstelle [41]	12
2.11	Organische Phosphorsäureester in 3P Resins®	15
2.12	Chemische Grundstruktur des Triglycerids mit den organischen Fettsäureesterresten R ¹ , R ² und R ³	16
2.13	Chemische Strukturen und CAS-Nr. der in Leinsamenöl hauptsächlich vorkommenden ungesättigten Fettsäuren	16
2.14	Rissöffnungsarten in der linear-elastischen Bruchmechanik [70]	20
2.15	Schematische Darstellung der Spannung in Mode I Belastung bei $\theta = 0$, adaptiert von [75, S. 234]	20
2.16	Schemata zur Ermittlung von Bruchzähigkeitskennwerten gemäß LEBM mittels Kompakt-Zug-Versuchen	21
2.17	Schematische Darstellung ausgewählter Bruchmechanismen von gefüllten Kompositen (Pfeil = Rissfortschrittsrichtung), adaptiert von [77, 78]	22
2.18	Schematische Darstellung der Interphase zwischen Faser und Matrix, adaptiert von [82, S. 68]	23
2.19	Schemata zur Durchführung des Double Cantilever Beam (DCB) Versu- ches	24
2.20	Hydrolyse von silan-terminierten Polymeren (STP)	27
3.21	Schematische Darstellung der Herstellung von Matrixproben	32
3.22	Schematische Darstellung der Herstellung von FVK-Platten	33
3.23	Schematische Darstellung der Härtemessung nach Shore D	34
3.24	Schemata des Thixotropie-Hysterese-Loop (adaptiert von [103, S. 17]) .	35

3.25 Schematische Darstellung des Fluidverhaltens bei konstanter Schergeschwindigkeit	36
3.26 Schematische Darstellung des Dreipunktbiegeaufbaues	36
3.27 Schemata zur Ermittlung von Bruchzähigkeitskennwerten gemäß LEBM mittels Kompakt-Zug-Versuchen	37
3.28 Schematische Darstellung des Kurzbiegeversuchsaufbaues	38
3.29 Schematische Darstellung eines Double Cantilever Beam Probekörpers	39
3.30 Schemata zur Auswertung von DCB-Versuchen gemäß ISO 15024	41
3.31 Schematische Darstellung der Variablen des <i>Gauss</i> -Fits [104]	42
4.32 Einfluss von 0 – 25 Vol.% ELO auf die Reaktionsviskosität von 2P und Vergleich zu 3P-W1 und 3P-L40 über Zeit	44
4.33 Einfluss von 0 – 25 Vol.% ELO auf die Shore D Härte von 2P und Vergleich zu 3P-W1 und 3P-L40 über Zeit	46
4.34 Kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} und kritische Energiefreisetzungsrates G_{Ic} für 3P, Typ W1 bzw. L40, sowie 2P-Matrices mit 0 – 25 Vol.% ELO	47
4.35 Biegeeigenschaften für 3P, Typ W1 und L40, sowie 2P-Matrices mit 0 – 25 Vol.% ELO	48
4.36 REM-Aufnahmen der CT-Bruchflächen von 2P-Hybridharzen, emulgiert mit (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20 und (f) 25 Vol.% ELO (Vergrößerung x5.000)	50
4.37 Partikelgrößenverteilung für 2P-ELO in Abhängigkeit des ELO-Gehalts (0 – 25 Vol.%)	52
4.38 Einfluss des PMDI-Typs sowie der PMDI/WG-Stöchiometrie auf die Reaktivität von 2P-15ELO	54
4.39 Einfluss des PMDI-Typ sowie der PMDI/WG-Stöchiometrie auf die Shore D Härte	55
4.40 Kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} und kritische Energiefreisetzungsrates G_{Ic} von 2P-15ELO in Abhängigkeit des PMDI-Typ und PMDI/WG-Verhältnis	56
4.41 Biegeeigenschaften in Abhängigkeit des PMDI-Typ und PMDI/WG-Verhältnis, je emulgiert mit 15 Vol.% ELO	57
4.42 Einfluss der Rührgeschwindigkeit n_R auf die Reaktivität von 2P-2,5ED6	59
4.43 Kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} und kritische Energiefreisetzungsrates G_{Ic} in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit n_R	60
4.44 Biegemodul E_b in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit n_R	61
4.45 REM-Aufnahmen von CT-Bruchflächen von 2P-2,5ED6, für die Rührgeschwindigkeiten n_R (a) 250, (b) 500, (c) 750 und (d) 1000 min ⁻¹ (Vergrößerung x500)	63

4.46 REM-Aufnahmen von CT-Bruchflächen von 3P-L40, für die Rührgeschwindigkeiten n_R (a) 250, (b) 500, (c) 750 und (d) 1000 min^{-1} (Vergrößerung x500)	64
4.47 Partikelgrößenverteilung für 2P-2, 5ED6	65
4.48 Partikelgrößenverteilung für 3P-L40	66
4.49 Chemische Strukturen, Bezeichnungen, Funktionalitäten und CAS-Nr. der eingesetzten Reaktivverdünner (a) Incozol® 2 und (b) Incozol® LV	67
4.50 Einfluss der Reaktivverdünner Incozol® 2 und Incozol® LV auf die Viskosität der Komponente B von 2P-15EL0	68
4.51 Kritischer Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} und kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} von 2P-15EL0, reaktivverdünnt mit 10 – 30 Vol.% Incozol® 2 und LV	69
4.52 Einfluss der Reaktivverdünner Incozol® 2 und LV (10 – 30 Vol.%) auf die Biegeeigenschaften von 2P-15EL0	70
4.53 Einfluss der silan-terminierten Modifikatoren STP-E15, S XP 2749 und XB 502 auf die Viskosität η der Komponente B von 2P-15EL0	73
4.54 Einfluss von 1 – 10 Vol.% S XP 2749 auf die Shore D Härte von 2P-15EL0 bei $t = 5$ h, verglichen zu 3P-W1	74
4.55 Einfluss der silan-terminierten Modifikatoren STP-E15, S XP 2749 und XB 502 auf die Bruchzähigkeit	75
4.56 Einfluss der silan-terminierten Modifikatoren STP-E15, S XP 2749 und XB 502 auf die Biegeeigenschaften von 2P-15EL0	76
4.57 REM-Aufnahmen der CT-Bruchoberflächen von 2P-15EL0 mit je 10 Vol.% S XP 2749 (a,b), STP-E15 (c,d) und XB 502 (e,f) in den Vergrößerungen x1.000 (links) und x15.000 (rechts)	78
4.58 Einfluss einer nachgelagerten Temperstufe auf die Bruchzähigkeit	80
4.59 Einfluss einer nachgelagerten Temperstufe auf die Biegeeigenschaften	81
4.60 Schubspannung σ_s in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$: Hystereseloops während der reaktiven Härtung von 2P-2, 5ED6	83
4.61 Viskosität η in Abhängigkeit der Zeit t bei konstanter Schergeschwindigkeit ($\dot{\gamma} = 300\text{s}^{-1} = \text{const.}$) für 2P-2, 5ED6	84
4.62 Versuchsdurchführung zur Ermittlung der interlaminaren Scherfestigkeit τ mit (a) unbelasteter Probe (b) interlaminaren Scherversagen und (c) nachgelagerten Zug-/Druckversagen	85
4.63 Interlaminare Scherfestigkeit τ von GF/3P-W1 und GF/2P-15EL0 mit je 1 Vol.% Benetzungsadditiv (WE3485, PB2744, APTES, PU1331, FL3777, HS1162, PU1191, WE3110)	86
4.64 Interlaminare Scherfestigkeit τ über Zeit t bei Auslagerung unter ambienten Bedingungen	88

4.65 Interlaminare Scherfestigkeit τ über Zeit t bei Auslagerung in deionisiertem Wasser	90
4.66 Massendifferenz Δm über Zeit t bei Auslagerung in deionisiertem Wasser	91
4.67 Bilder nach Auslagerung von ILSS-Proben in wässrigem Medium, Probekörper (a) GF/3P-W1, (b) GF/2P-15ELO und (c) GF/2P-15ELO-1WE3110	91
4.68 Interlaminare Scherfestigkeit τ über Zeit t bei Auslagerung in 1 M HCl	92
4.69 Massendifferenz Δm über Zeit t bei Auslagerung in 1 M HCl	93
4.70 Interlaminare Scherfestigkeit τ über Zeit t bei Auslagerung in 1 M NaOH	94
4.71 Massendifferenz Δm über Zeit t bei Auslagerung in 1 M NaOH	95
4.72 Bild eines BF1000-Halbzeuges, bestehend aus Wirrfaser- sowie 0/90°-Gewebeschicht	98
4.73 Unterschiedlicher Verlauf der DCB-Versuchsdurchführung (Auswertemöglichkeit gemäß DIN EN 6033)	99
4.74 Interlaminare Energiefreisetzungsrate $G_{Ic,comp}$ zweilagiger GFK und BFK, ausgewertet nach DIN EN 6033 sowie ISO 15024	100
4.75 REM-Aufnahmen von DCB-Bruchflächen von (a) GF/3P-W1, (b) BF/3P-W1, (c) GF/2P-15ELO, (d) BF/2P-15ELO, (e) GF/2P-15ELO-10SXP2749 und (f) BF/2P-15ELO-10SXP2749 (Vergrößerung x5.000)	102
4.76 REM-Aufnahmen der DCB-Bruchfläche von GF1050/2P-15ELO-10SXP2749 (Vergrößerung x30.000)	103
4.77 Auf Faservolumengehalt φ_F normierte Biegemoduln $E_{b,comp,norm}$ und Biegefestigkeiten $\sigma_{b,comp,norm}$ zweilagiger GFK und BFK	104
4.78 Vergleich der kritischen Energiefreisetzungsraten $G_{Ic,matrix}$ und $G_{Ic,comp}$	106
5.79 Exemplarische Kraft-Verformungs-Kurven aus CT-Versuchen für 3P, Typ W1 bzw. L40, sowie 2P-Matrices mit 0 – 25 Vol.% ELO	127
5.80 Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven aus Biegeversuchen für 3P, Typ W1 und L40, sowie 2P-Matrices mit 0 – 25 Vol.% ELO	127
5.81 Exemplarische Kraft-Verformungs-Kurven aus CT-Versuchen für die STP-Modifikation von 2P-15ELO mit STP-E15, S XP 2749 und XB 502	128
5.82 Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven aus Biegeversuchen für die STP-Modifikation von 2P-15ELO mit STP-E15, S XP 2749 und XB 502	128
5.83 Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für GF1050/3P-W1	129
5.84 Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für GF1050/2P-15ELO	129
5.85 Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für GF1050/2P-15ELO-10SXP2749	130

5.86 Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für BF1000/3P-W1	130
5.87 Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für BF1000/2P-15ELO	131
5.88 Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für BF1000/2P-15ELO-10SXP2749	131
5.89 Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für BF700/3P-W1	132
5.90 Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für BF700/2P-15ELO	132
5.91 Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für BF700/2P-15ELO-10SXP2749	133
5.92 Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven aus Biegeversuchen für GF1050-, BF1000- und BF700-verstärkte 3P-W1, 2P-15ELO und 2P-15ELO-10SXP2749	133

Tabellenverzeichnis

2.2	Haupteigenschaften gängiger Fasertypen	7
2.3	Chemische Zusammensetzung von Basalt- und E-Glasfasern [23, S. 179]	8
3.4	Verwendete Glas- und Basaltfaserhalbzeuge	29
3.5	Verwendete Harzkomponenten und relevante Parameter (bei 25 °C)	30
3.6	Verwendete Modifizierer, Reaktivverdünner und Additive und relevante Parameter (bei 20 – 25 °C)	31
4.7	Zusammenfassung der (bruch-)mechanischen Ergebnisse für 3P-W1 und 3P-L40 sowie 2P-Matrices mit 0 – 25 Vol.% ELO	49
4.8	Partikelgrößenverteilung für 2P-ELO in Abhängigkeit des ELO-Gehalts (0 – 25 Vol.%)	52
4.9	Zusammenfassung der (bruch-)mechanischen Ergebnisse für 2P-15ELO unter Verwendung der PMDI-Typen Ongronat® 2500 und Lupranat® M20S in den PMDI/WG-Stöchiometrien von 2:0,75, 2:1, 2:1,25, 2:1,5, 2:1,75 und 2:2	58
4.10	Zusammenfassung der (bruch-)mechanischen Ergebnisse für die Rührgeschwindigkeitsvariation über $n_R = 250 - 1000$ rpm	62
4.11	Partikelgrößenverteilung für 2P-2,5ED6 und 3P-L40 in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit n_R	66
4.12	Zusammenfassung der (bruch-)mechanischen Ergebnisse der Reaktivverdünnung von 2P-15ELO mit 10 – 30 Vol.% Incozol® 2 und Incozol® LV	71
4.13	Zusammenfassung der (bruch-)mechanischen Ergebnisse Modifizierung von 2P-15ELO mit 1 – 10 Vol.% silan-terminierter Polymere	77
4.14	Zusammenfassung der (bruch-)mechanischen Ergebnisse der nachgelagerten Temperung STP-modifizierter 2P-Hybridharze	81
4.15	Zusammenfassung der interlaminaren Scherfestigkeiten τ von GF/3P-W1 und GF/2P-15ELO mit 1 Vol.% Benetzungsadditiv	87
4.16	Zusammenfassung der interlaminaren Scherfestigkeit τ für glasfaserverstärkte Komposite bei Lagerung unter ambienten Bedingungen	89
4.17	Zusammenfassung der interlaminaren Scherfestigkeit τ für GFK bei Lagerung in deionisiertem Wasser	92
4.18	Zusammenfassung der interlaminaren Scherfestigkeit τ und Massendifferenz Δm für GFK bei Lagerung in 1 M Salzsäure	94
4.19	Zusammenfassung der interlaminaren Scherfestigkeit τ und Massendifferenz Δm für GFK bei Lagerung in 1 M Natronlauge	96
4.20	Zusammenfassung der Eigenschaften zweilagiger GFK und BFK	97

- 4.21 Zusammenfassung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates $G_{Ic,comp}$ für GFK und BFK, Vergleich der Auswertemethoden nach DIN EN 6033 und ISO 15024 (Anzahl ausgewerteter Probekörper n in Klammern) . . . 101
- 4.22 Zusammenfassung der absoluten Biegeeigenschaften von GFK und BFK 105

Appendix

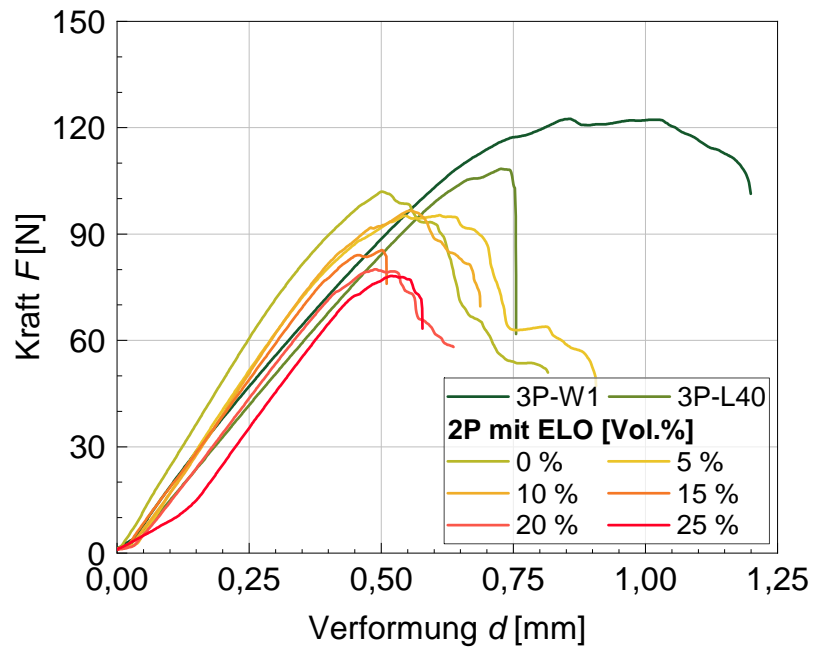


Abb. 5.79: Exemplarische Kraft-Verformungs-Kurven aus CT-Versuchen für 3P, Typ W1 bzw. L40, sowie 2P-Matrices mit 0 – 25 Vol.% ELO

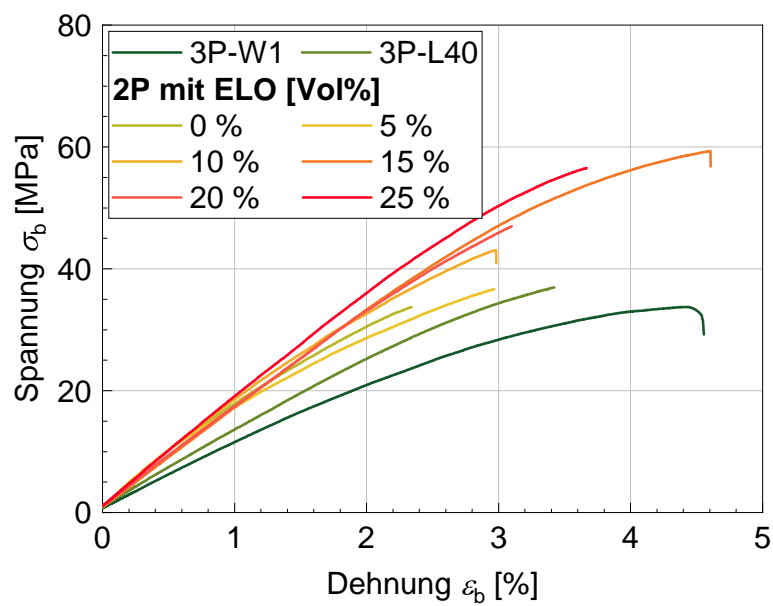


Abb. 5.80: Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven aus Biegeversuchen für 3P, Typ W1 und L40, sowie 2P-Matrices mit 0 – 25 Vol.% ELO

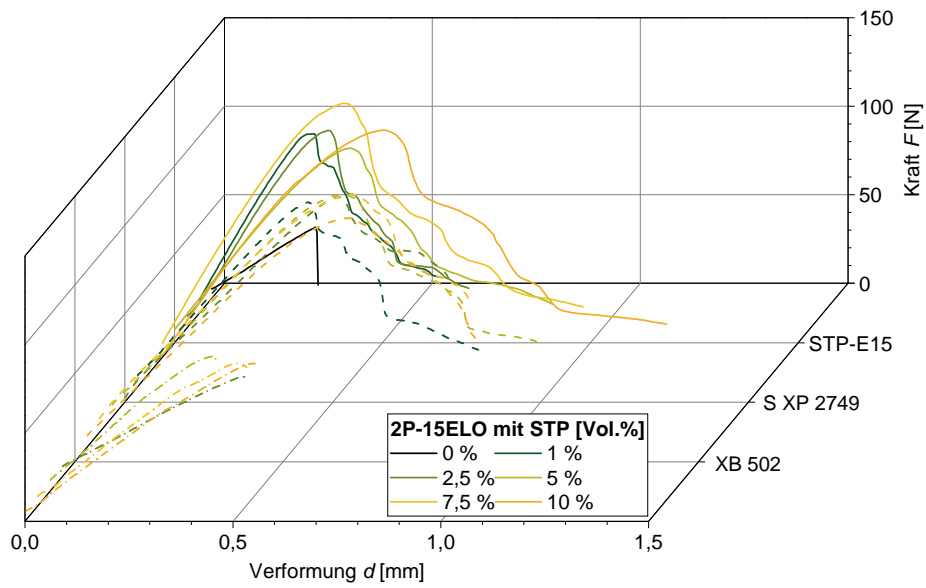


Abb. 5.81: Exemplarische Kraft-Verformungs-Kurven aus CT-Versuchen für die STP-Modifikation von 2P-15ELO mit STP-E15, S XP 2749 und XB 502

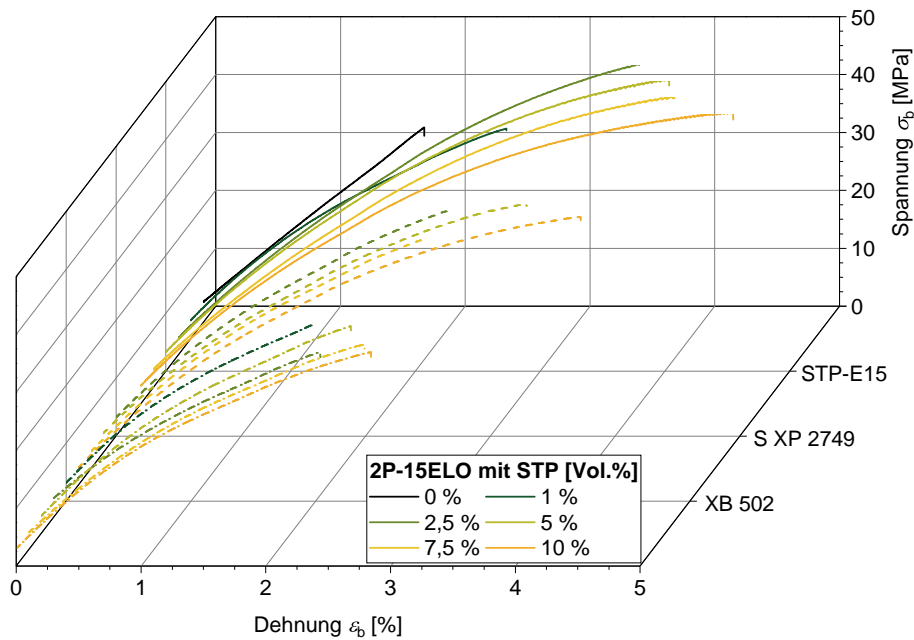


Abb. 5.82: Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven aus Biegeversuchen für die STP-Modifikation von 2P-15ELO mit STP-E15, S XP 2749 und XB 502

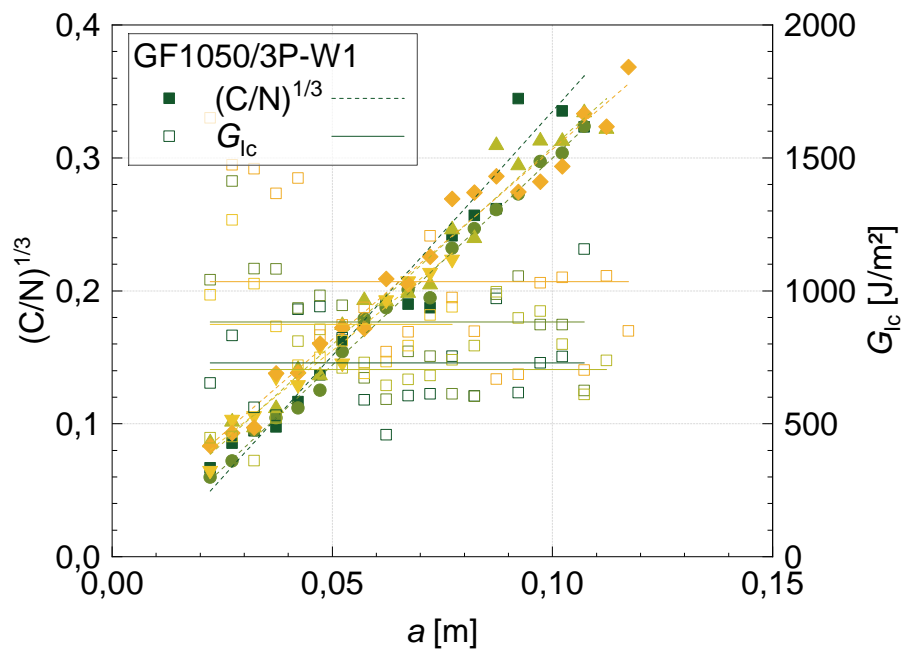


Abb. 5.83: Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für GF1050/3P-W1

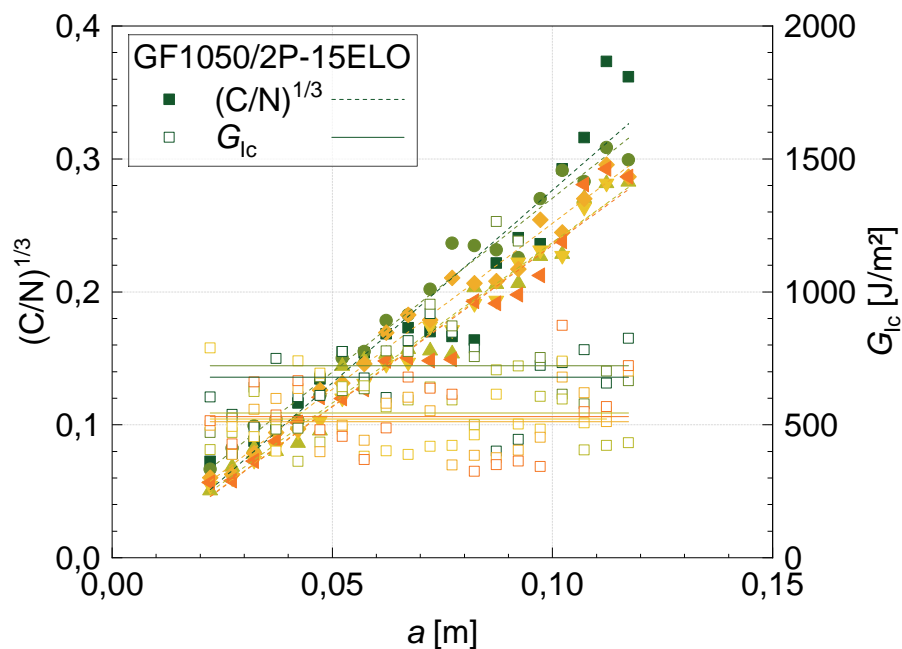


Abb. 5.84: Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für GF1050/2P-15ELO

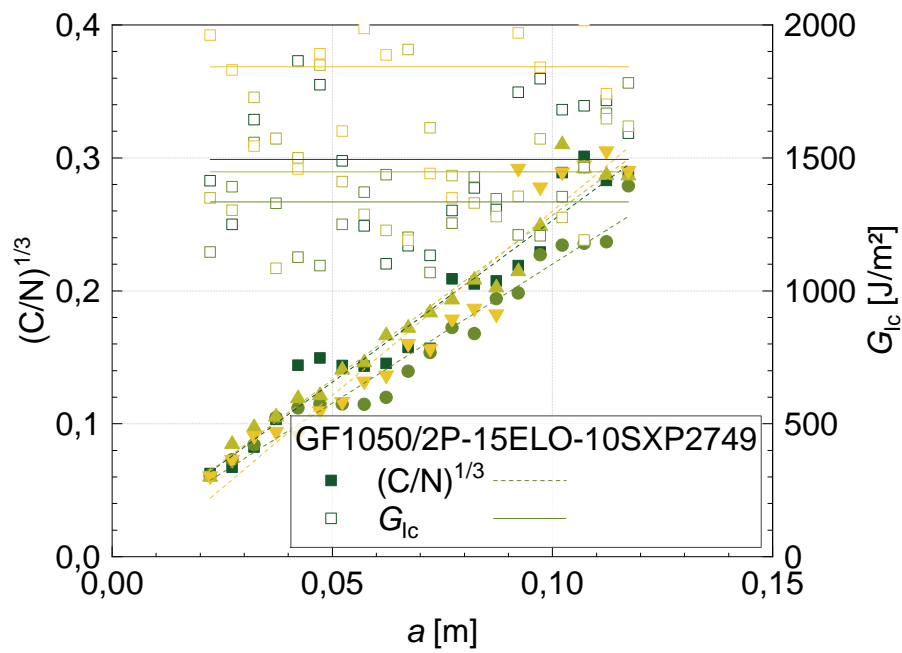


Abb. 5.85: Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für GF1050/2P-15ELO-10SXP2749

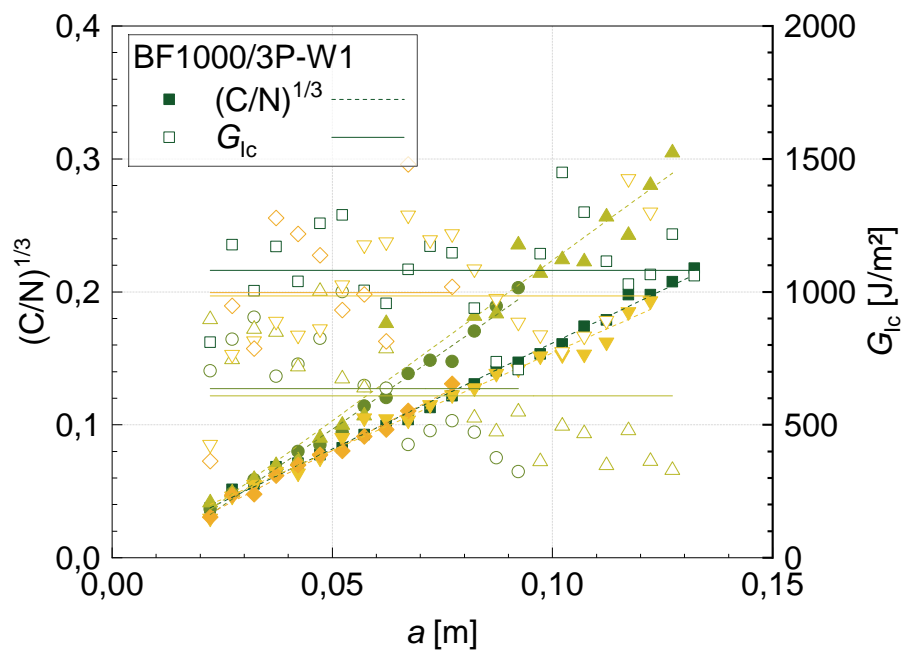


Abb. 5.86: Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für BF1000/3P-W1

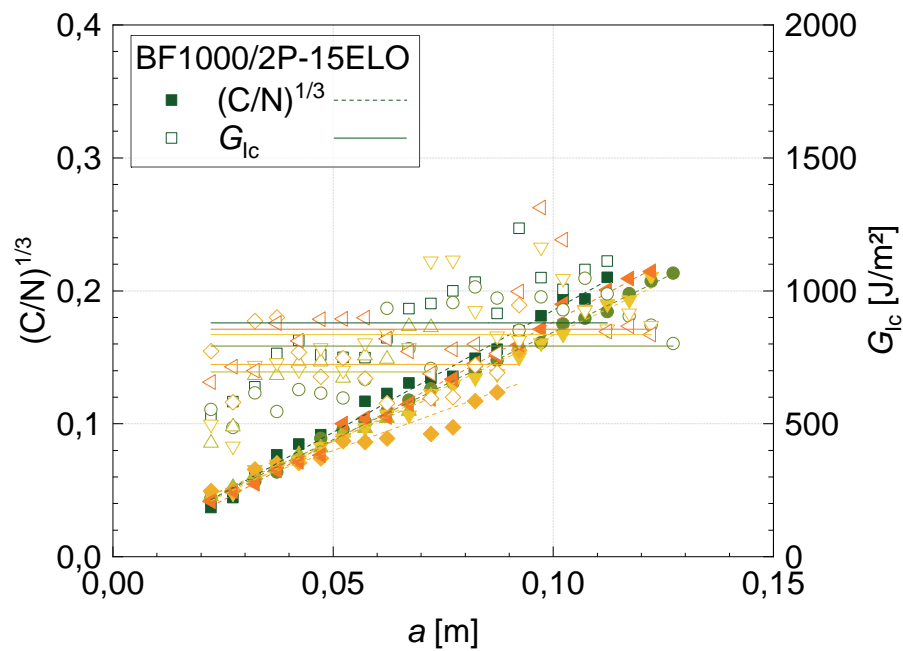


Abb. 5.87: Inkrementelle Auswertung von G_{1c} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für BF1000/2P-15ELO

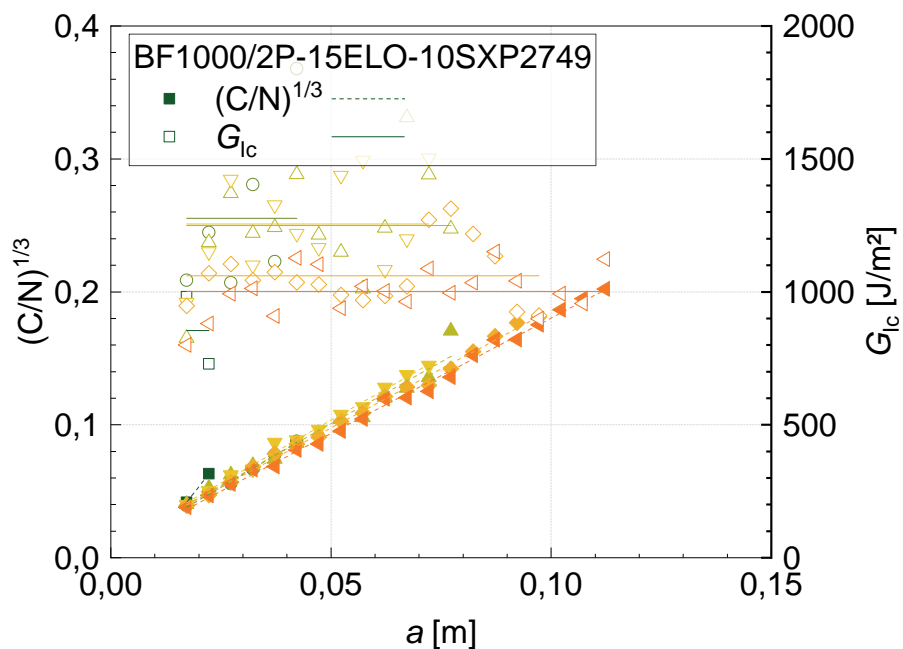


Abb. 5.88: Inkrementelle Auswertung von G_{1c} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für BF1000/2P-15ELO-10SXP2749

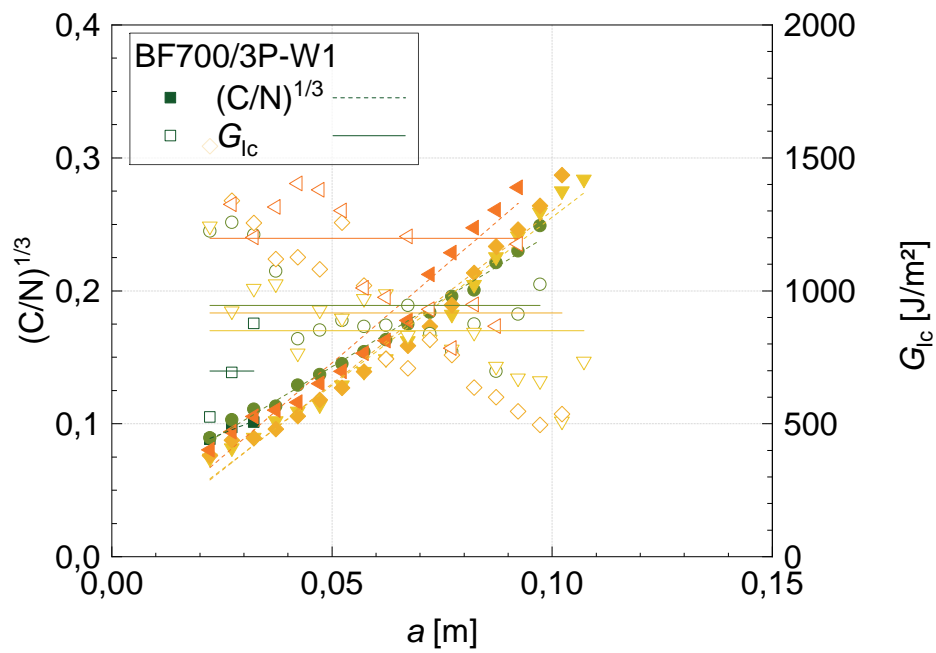


Abb. 5.89: Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für BF700/3P-W1

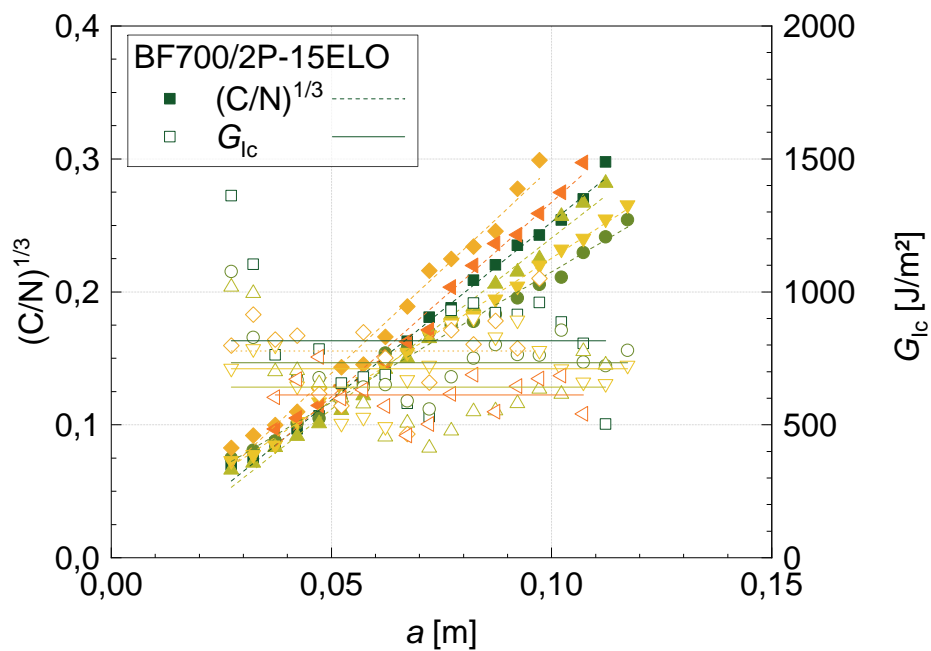


Abb. 5.90: Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für BF700/2P-15ELO

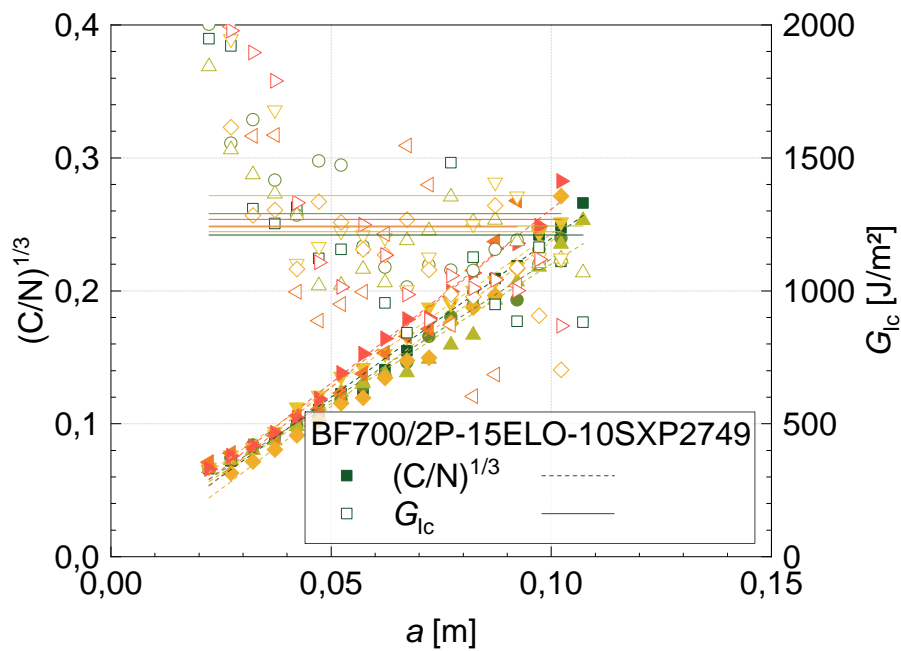


Abb. 5.91: Inkrementelle Auswertung von G_{Ic} und $(C/N)^{1/3}$ gegen Delaminationslänge a nach ISO 15024 für BF700/2P-15ELO-10SXP2749

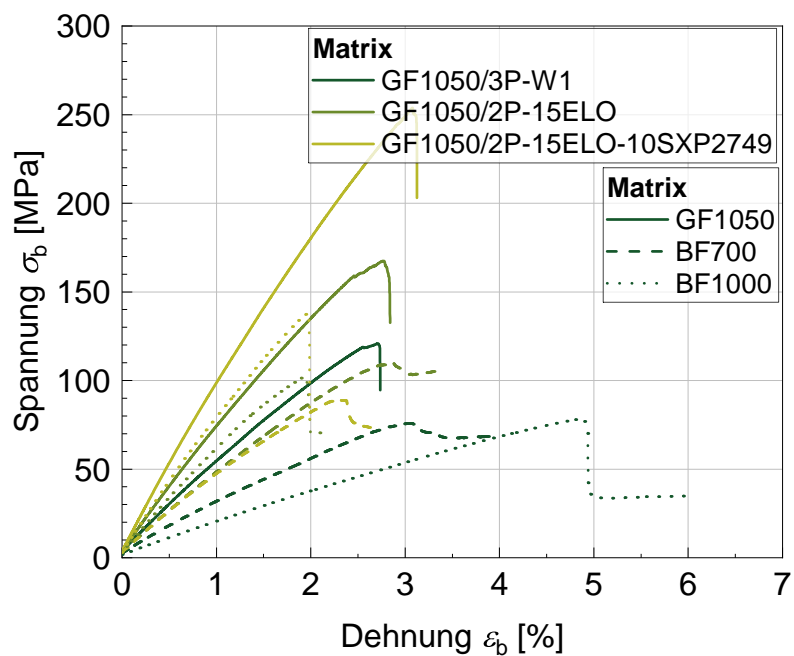


Abb. 5.92: Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven aus Biegeversuchen für GF1050-, BF1000- und BF700-verstärkte 3P-W1, 2P-15ELO und 2P-15ELO-10SXP2749

Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen

- [107] Kopietz, M., Grishchuk, S., Wetzel, B.: Novel Phosphate-Free Alternatives for Silicate Resins Applied in Sewer Rehabilitation, *AIP Conference Proceedings* **2017**, 1914. DOI: 10.1063/1.5016733
- [108] Kopietz, M., Bilgin, F., Grishchuk, S., Wetzel, B.: Fiber/Matrix Adhesion in Glass Fiber Reinforced Inorganic-Organic Polyurea/Polysilicate Resins, *Key Engineering Materials* **2017**, 742, 9-16. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.742.9
- [109] Kopietz, M.: Basalt, ein interessanter Werkstoff im Bereich der Faserverbundwerkstoffe, *Carbon Composites Magazin* **2017**, ISSN 2366-8024, 79-80.
- [110] Keller, M.L., Pahn, M., Kopietz, M., Wetzel, B.: Long-term-performance of Loaded GFRP Bars in Alkaline Environment, *Proceedings of the 8th Biennial Conference on Advanced Composites In Construction (ACIC-17)*, University of Sheffield, UK, **2017**, 97-102.
- [111] Grethe, T., Mahltig, B., Miao, H., Kick, T., Haase, H., Kopietz, M., Grishchuk, S.: Fibers and Textiles for Fully Bio-Based Fiber Reinforced Materials, *Narrow and Smart Textiles*, Springer, **2018**, 33-48. DOI: 10.1007/978-3-319-69050-6
- [112] Kopietz, M., Wetzel, B.: Impact of Aggressive Media on the Interlaminar Shear Strength of Innovative Glass Fiber Reinforced Polyurea/Polysilicate Hybrid Resins, *Procedia Structural Integrity* **2018**, 13, 143-148. DOI: 10.1016/j.prostr.2018.12.024
- [113] Kopietz, M., Wetzel, B., Friedrich, K.: Flexural and fracture mechanical properties of in situ particulate reinforced organomineral hybrid resins modified by organofunctional silanes, *Composites Science and Technology* **2019**, 174, 169-175. DOI: 10.1016/j.compscitech.2019.02.013

Fachvorträge

- (a) Kopietz, M.; Grishchuk, S.; Wetzel, B.: *Toughening of Thermosetting Cyanate Ester Hybrid Resins with Commercially Available Nanodispersed SiO₂*, 3rd International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2015), Lviv, Ukraine, 26.-29. August 2015.
- (b) Kopietz, M., Grishchuk, S., Wetzel, B.: *Innovative Phosphate-Free Alternatives for Silicate Resins Applied in Sewer Rehabilitation*, 32nd International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-32), Lyon, Frankreich, 25.-29.07.2016.
- (c) Kopietz, M., Bilgin, F., Grishchuk, S., Wetzel, B.: *Fiber/Matrix-Adhesion in Glass Fiber Reinforced Organic/Inorganic Polyurea/Polysilica Resins*, 21. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde (Verbund-2017), Bremen, Deutschland, 5.-7.7.2017.
- (d) Kopietz, M., Wetzel, B.: *Biobasierte Duroplastsysteme für Hochleistungskomposite im Abwasserbereich*, CCEV AG-Treffen CC TUDALIT, Kaiserslautern, Deutschland, 9. November 2017.
- (e) Kopietz, M., Wetzel, B.: *Impact of Aggressive Media on the Interlaminar Shear Strength of Innovative Glass Fiber Reinforced Polyurea/Polysilicate Hybrid Resins*, 22nd European Conference on Fracture (ECF-22), Belgrad, Serbien, 27.-31.8.2018.

Betreute studentische Arbeiten

- (1) Braun, Kai: *Untersuchung verschiedener pflanzlicher Öle als Emulgatorersatz (epoxidiertes Leinsamenöl, Kaschuschalenöl, Sojabohnenöl bzw. Weizenkeimöl) in 2P-Systemen*, Studienarbeit, IVW-Bericht 15-009, 03/2015.
- (2) Potawski, Jurij: *Entwicklung innovativer, phosphatfreier 2P-Harze mit bio-basierten Ölen*, Studienarbeit, IVW-Bericht 15-010, 03/2015.
- (3) Geisler, Paul: *Einfluss von Mischbedingungen sowie Thixotropie-Effekten auf innovative phosphatfreie 2P-Silikatharze*, Diplomarbeit, IVW-Bericht 16-007, 04/2016.
- (4) Schimmelpfenning, Volker: *Untersuchung des Einflusses verschiedener Holzmehltypen auf die mechanischen Eigenschaften von Bio-Furanharz*, Projektarbeit, IVW-Bericht 16-086, 11/2016.
- (5) Bilgin, Fatih: *Untersuchung der Faser-Matrix-Wechselwirkung glasfaserverstärkter Komposite auf Basis innovativer Polyharnstoff/Polysilikat-Matrices*, Diplomarbeit, IVW-Bericht 16-087, 11/2016.
- (6) Vogtmann, Julia: *Untersuchung der haftvermittelnden Wirkung organofunktionaler Silane auf innovative glasfaserverstärkte Polyharnstoff/Polysilikat-Harze*, Diplomarbeit, IVW-Bericht 18-057, 10/2018.

Lebenslauf

Name Mark Julian Kopietz

Hochschulausbildung

04/2014 – 12/2019 IVW GmbH, Kaiserslautern
Abteilung Werkstoffwissenschaft
Wissenschaftlicher Mitarbeiter

02/2014 – 03/2014 IVW GmbH, Kaiserslautern
Hilfswissenschaftler

10/2007 – 01/2014 Technische Universität Kaiserslautern
Studium der Diplom-Chemie
Vertiefung Katalyse

Schulischer Bildungsweg

08/1998 – 03/2007 Leininger Gymnasium Grünstadt
Allgemeine Hochschulreife

08/1994 – 07/1998 Dekan-Ernst-Schule Grünstadt