

# **Modifizierte Epoxidharzformulierungen zur Herstellung von kohlenstofffaserverstärkten kryogenen Wasserstoffspeichern im automatisierten Legeverfahren**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften  
der Universität Bayreuth  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

von  
*Fabian Hübner, M. Sc.*  
aus  
*Bayreuth*

Erstgutachter: *Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel*  
Zweitgutachter: *Prof. Dr.-Ing. Tobias Dickhut*  
Tag der mündlichen Prüfung: *08.03.2024*

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe  
Universität Bayreuth  
2024



## Kurzfassung

Eine wichtige Säule der Energiewende sind alternative, nicht petrobasierte Energieträger. Wasserstoff ( $H_2$ ) bietet als solcher Möglichkeiten zur Dekarbonisierung des Transportsektors und insbesondere der Luftfahrt. Dabei besitzt  $H_2$  eine hohe gravimetrische Energiedichte und ist somit als leichter Treibstoff für die Luftfahrt sehr attraktiv. Jedoch kann er, wegen seiner mangelnden volumetrischen Energiedichte, bei Normalbedingungen nicht in ausreichender Menge gespeichert werden. Eine Druckspeicherung bei 700 bar kann die mitführbare Energiemenge deutlich erhöhen, allerdings steigt dabei auch das Gewicht der Drucktanks massiv an. Einen möglichen technischen Ansatz für die Luftfahrt bietet hier das Konzept der Flüssigwasserstoff-Speicherung ( $LH_2$ ). Es sind hierfür zwar sehr tiefe Temperaturen nötig ( $-253^\circ C$ ), dafür ist ein deutlich niedriger Speicherdruck (5-10 bar) nötig, wodurch auch dünnere und leichtere Tankwände eingesetzt werden können.

Dieses Konzept der kryogenen  $LH_2$ -Speicherung ist in der europäischen Raumfahrt seit Jahrzehnten bekannt. Die verwendeten Tanks aus Aluminium sind technisch ausgereift und bieten ein hohes Maß an  $H_2$ -Dichtigkeit. Aktuelle Entwicklungen in der Luft- und Raumfahrt zielen auf eine Substitution des Metalls ab, um das Leichtbaupotential der Tanks durch die Verwendung von leichtem Faser-Kunststoff-Verbund (FKV) voll auszuschöpfen. Dies kann nur gelingen, wenn das Verhalten der FKV bei kryogenen Temperaturen verstanden wird. Die Materialsysteme müssen an Langzeitanforderungen angepasst werden, um einen sicheren Betrieb von Verkehrsflugzeugen mit Passagieren zu gewährleisten.

Neben den Kohlenstofffasern sind bei FKV insbesondere die mechanischen und thermischen Eigenschaften, sowie die Verarbeitung des als Matrixmaterial verwendeten Epoxidharzes (EP) von zentraler Bedeutung. Aufgrund der Nebenprodukt-freien Reaktion und den mechanischen Eigenschaften, eignen sich EP besonders für diese Anwendung. Deren Untersuchung und Optimierung für eine hochqualitative Verarbeitung zum FKV über das *automated fiber placement* (AFP) Verfahren mittels vorimprägnierter Tapes (Prepregs) ist zentraler Bestandteil in dieser Arbeit.

Zunächst wurden fünf EP mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) und Vernetzungsdichten untersucht. Die EP zeigten bei kryogenen Prüfbedingungen in Flüssigstickstoff ( $LN_2$ ,  $-196^\circ C$ ) eine starke Versprödung mit zunehmender Glasübergangstemperatur. Anschließend wurde eine Methodik zur Zähigkeitsmodifikation in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte untersucht und erfolgreich auf ein Prepreg-Basissystem übertragen. Auch bei  $-196^\circ C$

Prüftemperatur wurde eine Steigerung der Zähigkeit durch ein Vergrößern des Radius der plastischen Zone  $R_p$  als Schlüsselfaktor nachgewiesen.

Nach Identifikation der wichtigsten Einflussfaktoren auf das Verhalten von EP bei  $-196\text{ °C}$  wurde im Hauptteil der Arbeit ein neuartiges, einkomponentiges (1K) und zähmodifiziertes EP entwickelt. Dieses wurde durch die Einstellung der idealen Verarbeitungsparameter zu dünn-schichtigen („Thin-ply“) Prepregs weiterverarbeitet. Mit Thin-Ply Prepregs lassen sich Tendenzen zur Rissbildung weiter reduzieren und eine höhere Lagenzahl bei gleicher Wanddicke einbringen. Die Verarbeitung von Thin-Ply Prepregs ist bisher jedoch mit deutlichen Fertigungsproblemen behaftet. Die Systeme haben wenig Formstabilität und die nötigen Verarbeitungseigenschaften sind nicht richtig eingestellt, was die konstante Förderung im AFP-Verfahren erschwert.

Neben dem dichtebezogenen Leichtbaupotential von FKV gegenüber metallischen Werkstoffen eröffnet die mögliche Strukturintegration von Tanks in Rumpfsektionen von Flugzeugen weiteres Gewichtseinsparpotential. Jedoch muss dabei die nötige Kraftübertragung gewährleistet werden. An sogenannten Y-Verbindungen („Y-Joints“) zwischen den äußeren FKV-Rümpfen und den eingesetzten Tankstrukturen treten vor allem interlamina-re Mode I und Mode II Belastungen durch Schubkräfte auf. Diese relevanten Schlüsselkenngrößen  $G_{IC}$  und  $G_{IIC}$  wurden bei kryogenen Temperaturen gemessen, mittels Additiven in neuen 1K EP Systemen verbessert und auf deren Versagenscharakteristik bei kryogenen Lasten untersucht. Der Widerstand des FKV gegen Mode I Belastungen sinkt in der Kälte drastisch ab, konnte jedoch mittels der untersuchten Additive erfolgreich verbessert werden. Insbesondere war es möglich, wesentliche Unterschiede zwischen dem Versagen bei kryogener und Raumtemperatur mittels bruchmechanischer Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abzuleiten. Abschließend wurde mit dem neuartigen Prepregmaterial zur Validierung der Verarbeitungseigenschaften ein doppelt gekrümmter Bauteildemonstrator im industriellen AFP-Verfahren hergestellt.

Aus dieser Arbeit gehen wesentliche Ergebnisse zum Verhalten von Epoxidharzen bei kryogenen Temperatur hervor. Die wissenschaftlichen Erkenntnisse machten es möglich, ein hinsichtlich Latenz, Zähigkeit und Klebrigkeit optimiertes Harzsystem zu entwickeln. Die mechanischen Eigenschaften auf Laminatbasis konnten durch Herstellung von Thin-Ply Prepregs ebenfalls bei kryogenen Temperaturen nachgewiesen werden. Die industrielle Verarbeitungsfähigkeit wurde abschließend erfolgreich an einem Bauteildemonstrator validiert.

## Short summary

An important pillar of the energy transition are alternative, non-petroleum-based energy sources. Hydrogen ( $H_2$ ) offers opportunities for decarbonization of the transport sector and especially aviation.  $H_2$  has a high gravimetric energy density and is therefore very attractive as an alternative to jet-fuel. However, due to its low volumetric energy density, it cannot be stored in sufficient quantities under normal conditions. Pressure storage at 700 bar is necessary, which significantly increases the amount of energy that can be carried. But the weight of the pressure tanks also increases massively the weight of an aircraft. Here, the concept of storing hydrogen in its liquid phase  $LH_2$  offers a possible technical approach for aviation. Although very low temperatures are needed ( $-253^\circ C$ ), significantly lower storage pressure (5-10 bar) is required, which leads to thinner and lighter tank walls.

This concept of cryogenic  $LH_2$  storage has been known in European space travel for decades. The aluminum tanks used are technically sophisticated and offer a high level of  $H_2$ -tightness. Current developments in aerospace are aimed at replacing metal to fully exploit the lightweight construction potential of tanks using fiber reinforced plastics (FRP). This can only be achieved successfully, if the behavior of FRPs at cryogenic temperatures is understood. The material systems must be adapted to long-term service requirements to ensure the safe operation of commercial aircraft with passengers.

In addition to the carbon fibers, the mechanical and thermal properties as well as the processing of the epoxy resin (EP) used as the thermosetting matrix material are of central importance for FRP. EPs are particularly suitable for this because of their superior mechanical properties and the reaction without by-products. Their investigation and optimization for high-quality processing via the *automated fiber placement* (AFP) process using pre-impregnated tapes (prepregs) is a central part of this work.

First, five EPs with different glass transition temperatures ( $T_g$ ) and crosslinking densities were examined. They showed severe embrittlement with increasing glass transition temperature under cryogenic test conditions in liquid nitrogen ( $LN_2$ ,  $-196^\circ C$ ). Thus, a methodology for toughness modification depending on the cross-linking density was investigated and successfully transferred to a prepreg base system. Even at  $-196^\circ C$  test temperature, an increase in toughness was demonstrated by increasing the radius of the plastic zone  $R_p$  as a key indicator for material toughness in polymers.

After identifying the crucial factors influencing the behavior of EP at  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $77\text{ K}$ ), a novel, one-component (1K) and toughness-modified EP was developed in the main part of this work. It was further processed into thin-ply prepregs by setting the ideal processing parameters. With thin-ply prepregs, the tendency towards crack formation can be further reduced and a higher number of layers can be introduced while the same wall thickness is maintained. However, the processing of thin-ply prepregs has been plagued with significant manufacturing problems so far. The systems show poor dimensional stability, and the tackiness of the semi-finished products is not adjusted adequately, which makes constant conveying difficult for the AFP process.

In addition to the density-related lightweight construction potential of FRP compared to metallic materials, the possible structural integration of tanks into fuselage sections enables further potential for weight savings. However, the necessary force transmission must be guaranteed. Here, interlaminar Mode I and Mode II loads occur primarily at so-called Y-joints due to forces between the outer FRP fuselage and the tank structures themselves. These key material parameters  $G_{IC}$  and  $G_{IIC}$ , which are relevant for the structural integration of hydrogen tanks, were measured at cryogenic temperatures. They were further improved using additives in new 1K EP systems and examined for their failure characteristics under cryogenic loads. The resistance of the FRP against Mode I loads drastically drops in cryogenics but could be successfully improved using the additives tested. It was possible to derive a new understanding between cryogenic and room temperature failure using fracture mechanical structure-property relationships. Finally, a double-curved component demonstrator was produced using the industrial AFP process to validate the materials processing properties.

The results of this work provide new insights into the behavior of epoxy resins at cryogenic temperatures. The scientific findings allowed to develop a novel enhanced resin system that was optimized in terms of latency, toughness, and tackiness. The composite mechanical properties were investigated by producing thin-ply prepregs and measure the manufactured laminates at cryogenic temperatures. The industrial processing capability was successfully validated on a component demonstrator.

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Holger Ruckdäschel für die Betreuung der Arbeit und das entgegengebrachte Vertrauen zur Entwicklung der Themen rund um Werkstoffe zur Speicherung von Wasserstoff. Besonders seine stets positiven und motivierenden Worte haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Professor Tobias Dickhut danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur, die zahlreichen Fachdiskussionen und die immer aufbauenden Worte zur Entwicklung von Verbundwerkstoffen für die Luft- und Raumfahrt.

Mein Dank gilt auch Herrn Professor Volker Altstädt als ehemaligen Institutsleiter am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe für die immer anregenden Fachdiskussionen und die Freiheiten zur Gestaltung der Themen.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen ehemaligen Kollegen am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth, insbesondere den Kollegen der Arbeitsgruppe Duomere und Verbundwerkstoffe. Besonders seien hier die technischen Kollegen Christian Bauer, Andreas Mainz, Alexander Brückner, Ute Kuhn und Annika Pfaffenberger genannt, die hinsichtlich praktischer Versuche und Analytik zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Dabei gilt auch ein besonderes Dankeschön Herrn Michael Groll und dem Team der mechanischen Werkstatt der Fakultät.

All meinen Studentinnen und Studenten, die mich in der Zeit am Lehrstuhl im Labor unterstützt haben und zur Weiterentwicklung des Themengebiets beigetragen haben danke ich herzlich, Eduardo, Johannes, Justus, Michael, Nicole, Klaus, Manuel, Jeremias und Moritz.

Herrn Professor Agustín Rios de Anda danke ich für die gute Zusammenarbeit in gemeinsamen Forschungsthemen sowie hilfreiche Anmerkungen zur erfolgreichen Strukturierung der Arbeit.

Herrn Dr. Uwe Beier danke ich herzlich für die kritische Durchsicht der Arbeit, anregende Fachdiskussionen, die ehrliche und stets konstruktive Kritik, welche zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn Andreas Scherer, Markus Groß und dem Team der Professur für Verbundwerkstoffe und technische Mechanik der Bundeswehr Universität München danke ich für die ausgezeichnete Projektpartnerschaft, die Fachdiskussionen und natürlich die technische und wissenschaftliche Unterstützung im Projekt, die maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Meiner Familie und Freundin Kerstin danke ich herzlich für viel Verständnis, Unterstützung in anstrengenden Zeiten und die stets aufmunternden Worte, diesen Weg weiterzugehen.

Dem Freistaat Bayern danke ich für die Finanzierung der Projekte „*Galvanospace*“ (Bayerische Forschungstiftung AZ1162-15 2018-2020) und „*CryoFuselage*“ (Regierung von Oberbayern, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt LABAY108A 2021-2022).

## Abkürzungen und Formelzeichen

1K	einkomponentig
2K	zweikomponentig
AFP	„ <i>automated fiber placement</i> “ automatisches Faserlegeverfahren
AEW	„ <i>amine-equivalent-weight</i> “ Amin Equivalent Gewicht
BCP	Block-Co-Polymer
CSP	„ <i>Core-shell-particle</i> “ Kern-Schale-Partikel
CT	„ <i>Compact Tension</i> “ Kompaktzugprüfkörper
CTBN	carboxylterminierter Butadien-Nitril Kautschuk
CTE	„ <i>Coefficient of thermal expansion</i> “ Wärmeausdehnungskoeffizient
DDS	Diaminodiphenylsulfon
DGEBA	Diglycidylether von Bisphenol A
DICY	Dicyandiamid
DMTA	dynamisch-mechanisch thermische Analyse
DSC	„ <i>differential scanning calorimetry</i> “ Dynamische Differenzkalorimetrie
DV	Druckversuch
$\varepsilon$	Dehnung
E-Modul	Elastizitätsmodul
EEW	„ <i>Epoxy-Equivalent-Weight</i> “ Epoxy Equivalent Gewicht
EP	Epoxidharz
FCEV	<i>fuel cell electric vehicle</i>
FKV	Faser-Kunststoff-Verbund
FVG	Faservolumengehalt
Gew.-%	Gewichtsprozent
GH <sub>2</sub>	gasförmiger Wasserstoff
G <sub>IC</sub>	interlaminare Energiefreisetzungsrate G in Mode I
G <sub>IIC</sub>	interlaminare Energiefreisetzungsrate G in Mode II
HT	„ <i>high tenacity</i> “ hochfest
ILSS	scheinbare interlaminare Scherfestigkeit
IPDA	Isophorondiamin
IM	„ <i>intermediate modulus</i> “ mittelmodulig
K <sub>IC</sub>	Kritischer Spannungsintensitätsfaktor in Mode I
LH <sub>2</sub>	Flüssigwasserstoff
LHe	Flüssighelium



---

LN <sub>2</sub>	Flüssigstickstoff
LO <sub>x</sub>	Flüssigsauerstoff
PAN	Polyacrylnitril
PEA	Polyetheramin
PES	Polyethersulfon
phr	„parts per hundred“ Gewichtsteile pro 100
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur +22 °C
$\sigma$	Spannung
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
T <sub>g0</sub>	Glasübergangstemperatur im ungehärteten Zustand
TGMDA	Tetraglycidylmethyldianilin
UD	unidirektional
Vol.-%	Volumenprozent
ZV	Zugversuch

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>I</b>
<b>Short summary</b> .....	<b>III</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>V</b>
<b>Abkürzungen und Formelzeichen</b> .....	<b>VI</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>VIII</b>
<b>1 Einleitung und Motivation</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Stand der Technik</b> .....	<b>4</b>
2.1 Eigenschaften von Wasserstoff .....	4
2.2 Wasserstoffspeicherung in Tanksystemen .....	6
2.2.1 Allgemeines zu Tanksystemen .....	6
2.2.2 Herstellungsverfahren für rotationssymmetrische Speichertanks .....	11
2.2.3 Versagenskriterien der Faser-Kunststoff-Verbund-Tanks .....	16
2.2.4 Permeation von gespeicherten Medien und Dichtigkeitskonzepte .....	18
2.3 Epoxidharze als duromerer Matrixwerkstoff für Faser-Kunststoff-Verbund-Tanks .....	21
2.4 Mechanische Eigenschaften von Epoxidharzen in Abhängigkeit der Temperatur .....	24
2.4.1 Elastizitätsmodul .....	24
2.4.2 Zugfestigkeit und -dehnung .....	28
2.4.3 Druckbelastung .....	30
2.4.4 Bruchzähigkeit und Plastizität .....	31
2.4.5 Zähigkeitsmodifikation von Epoxidharzen durch Additive .....	35
2.5 Temperaturabhängige mechanische Eigenschaften von Faser-Kunststoff-Verbunden .....	37
2.5.1 Einfluss der Temperatur auf Festigkeit, Bruchdehnung und Modul .....	37
2.5.2 Mikrorissentstehung durch Wärmeausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix .....	42
2.5.3 Interlaminare Bruchzähigkeit .....	43
2.5.4 Verarbeitungsrelevante Anforderungen an Prepregs .....	48
2.6 Zusammenfassung .....	50
<b>3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit</b> .....	<b>52</b>
<b>4 Material</b> .....	<b>56</b>
4.1 Epoxidharze .....	56

---

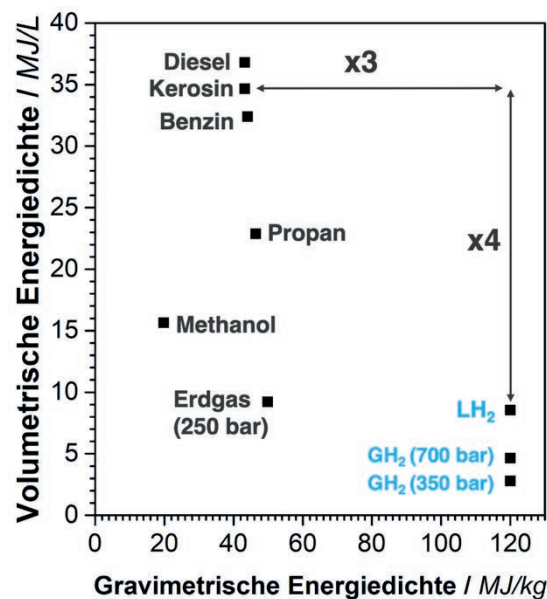
4.2	Härterkomponenten .....	57
4.3	Beschleunigerkomponenten.....	58
4.4	Zähigkeitsadditiv .....	59
4.5	Kohlenstoffasern .....	60
<b>5</b>	<b>Experimentelle Methoden .....</b>	<b>62</b>
5.1	Formulierung und Härtung der Epoxidharzsysteme.....	62
5.2	Herstellung von Prepregs und Laminaten.....	64
5.3	Analytische Methoden.....	66
5.3.1	Dynamische Differenzkalorimetrie .....	66
5.3.2	Dynamisch-mechanisch thermische Analyse .....	67
5.3.3	Rheologische Charakterisierung.....	67
5.3.4	Thermogravimetrische Analyse .....	67
5.3.5	Mikroskopie.....	68
5.3.6	Ultraschallscans.....	68
5.4	Mechanische Prüfung .....	68
5.4.1	Druckversuche .....	69
5.4.2	Bruchzähigkeit $K_{IC}$ , $G_{IC}$ und Radius der plastischen Zone $R_p$ .....	69
5.4.3	Ermittlung der interlaminaeren Bruchzähigkeit $G_{IC}$ und $G_{IIC}$ .....	71
5.5	Herstellung eines Bauteildemonstrators im AFP- Verfahren.....	72
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>73</b>
6.1	Mechanische Eigenschaften von Epoxidharzen in Abhängigkeit der Temperatur .....	73
6.1.1	Einfluss der Glasübergangstemperatur auf die thermo-mechanischen Eigenschaften .....	73
6.1.2	Einfluss der Glasübergangstemperatur auf die Bruchzähigkeit.....	75
6.1.3	Druckverformungsverhalten bei kryogener Temperatur .....	78
6.2	Einfluss der Glasübergangstemperatur auf die Zähmodifizierbarkeit .....	83
6.3	Einfluss von Silikonadditiven auf die mechanischen Eigenschaften von Epoxidharzen in Abhängigkeit der Temperatur.....	86
6.3.1	Einfluss auf Speichermodul und Glasübergangstemperatur.....	86
6.3.2	Einfluss auf die bruchmechanischen Eigenschaften.....	88
6.3.3	Einfluss auf die Druckfließigenschaften und plastische Zone.....	92
6.4	Entwicklung eines neuartigen, latenten zähmodifizierten Prepregharzes.....	95
6.4.1	Härtungsverhaltens und Lagerstabilität .....	95
6.4.2	Rheologisches Fließverhalten zur optimierten Verarbeitung .....	99

---

6.4.3	Einfluss der Epoxidharzkettenlänge auf die Bruchzähigkeit .....	101
6.4.4	Einfluss der Zähmodifikatoren auf die thermisch-mechanischen Eigenschaften .....	103
6.4.5	Bruchmechanik des latenten und zähmodifizierten AFP Prepregharzes unter kryogener Temperatur .....	105
6.5	Eigenschaften des neuartigen AFP-Prepregharzes im Faser-Kunststoff-Verbund bei kryogener und Raumtemperatur auf Couponebene .....	108
6.5.1	Qualität der untersuchten Lamine .....	108
6.5.2	Einfluss der Temperatur auf die interlaminare Mode I- und II-Risszähigkeit .....	110
6.5.3	Einfluss von Additiven auf $G_{IC}$ und $G_{IIC}$ unter kryogener Temperatur .....	112
6.6	Validierung des neuartigen AFP-Prepreg Systems im industriellen Maßstab .....	124
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>127</b>
<b>8</b>	<b>Literatur- und Quellenverzeichnis .....</b>	<b>129</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>140</b>
	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>146</b>
	<b>Publikationen .....</b>	<b>147</b>

# 1 Einleitung und Motivation

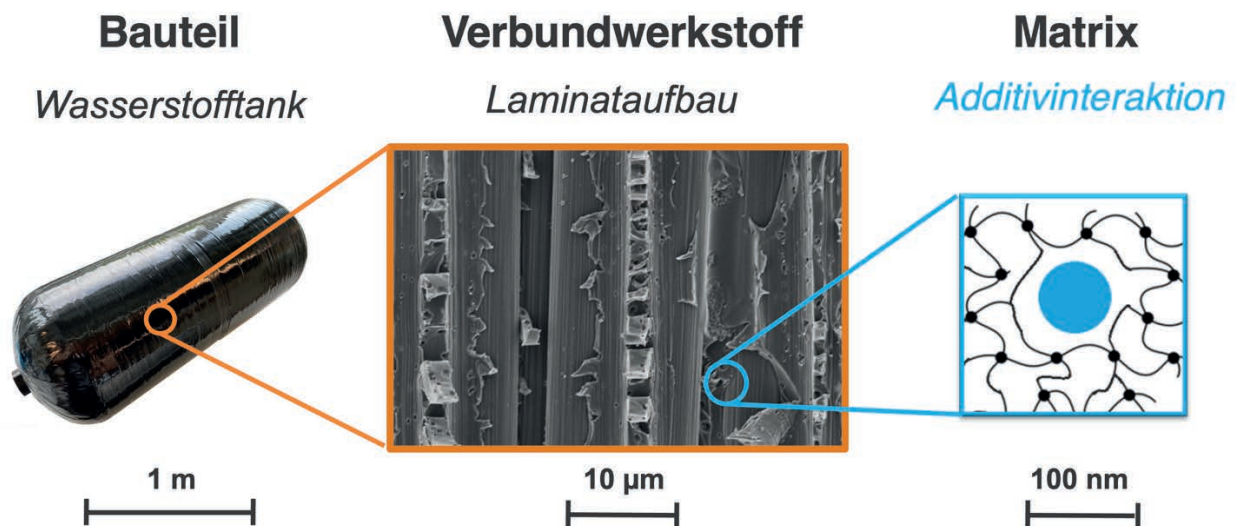
Wasserstoff ist mit 75 Gew.-% Anteil das häufigste Element im Universum. In seiner bimolekularen Form ist  $H_2$  ein Energieträger, welcher 1776 durch Henry Cavendish erstmalig beschrieben wurde. [1] Er ist speicherbar und wird als alternativer Treibstoff zu erdölbasierten Antriebssystemen und der Elektromobilität diskutiert. Der elektrische Strom für Automobile, Busse oder Trucks kann auch mittels  $H_2$  in Brennstoffzellen (*fuel cell electric vehicle* FCEV) generiert werden [2]. Mit der Entwicklung leistungsstarker Batterien verliert  $H_2$  für gewichtsunkritische Mobilitätskonzepte jedoch Relevanz. Für die Luftfahrt ist  $H_2$  eine klimafreundliche Alternative gegenüber Kerosin. Gegenüber Batterien ist er deutlich im Gewichtsvorteil. Für eine energetisch sinnvolle Speicherung des bei RT gasförmigen und flüchtigen  $H_2$  sind jedoch Unterschiede zu herkömmlichen Treibstoffen zu beachten. In Abbildung 1 ist die gewichts- und volumenbezogene Energiedichte von  $H_2$  gegenüber konventionellen Energieträgern aufgetragen.



**Abbildung 1:** Vergleich gravimetrischer und volumetrischer Energiedichten von gängigen Treibstoffen und Energieträgern nach [1,3]

$H_2$  nimmt bei +22 °C unkomprimiert ein sehr großes Volumen ein und ist gasförmig. Diesel, Kerosin und Benzin hingegen liegen bei +22 °C flüssig vor und erzielen deutlich höhere volumetrische Energiedichten. Bei 700 bar steigt die Energiedichte in Drucktanks von  $H_2$  auf ein nutzbares Niveau [4–7], was technologisch zum aktuellen Stand der Technik in FCEV vergleichbare Reichweiten generiert.

Wird  $H_2$  bei  $-253\text{ °C}$  ( $20\text{ K}$ ) in den flüssigen Zustand ( $LH_2$ ) gebracht, steigt trotz der geringeren Drücke die Energiedichte stark an. Bei geringeren Betriebsdrücken sind dünnere Wanddicken der Tanksysteme möglich, was das Leichtbaupotential maßgeblich steigert. Zusätzlich hat  $H_2$  einen entscheidenden Vorteil gegenüber konventionellen Treibstoffen, der es besonders als „leichten“ Treibstoff qualifiziert: Die gravimetrische Energiedichte ist mit  $120\text{ MJ/kg}$  etwa um den Faktor drei höher als Kerosin. Der  $LH_2$  wird daher auch mit flüssigem Sauerstoff ( $LOx$ ) für Trägerraketen verwendet und deshalb mit großem Interesse als „grüner“ Treibstoff der Zukunft für Flugzeuge betrachtet [8–10]. Die Temperatur bei der kryogenen Niederdruckspeicherung stellt jedoch besondere Anforderungen an verwendete Systemkomponenten und insbesondere an die Materialien. Faser-Kunststoff-Verbunde (FKV) werden seit vielen Jahren erfolgreich als Leichtbauwerkstoffe verwendet. Auch für Tanksysteme mit Hochdruckspeicherung werden diese aufgrund der hohen spezifischen Festigkeiten eingesetzt [5,11,12]. Bei kryogenen Bedingungen ergibt sich aus dem aktuellen Stand der Technik jedoch noch großes Forschungspotential. Für ein umfassendes Verständnis der Werkstoffe bei kryogener Belastung müssen mehrere Größenskalen betrachtet und übergreifend kombiniert werden, was in Abbildung 2 schematisch abgebildet ist.



**Abbildung 2:** Größenskalen eines Tanksystems aus Faser-Kunststoff-Verbund

Bei den Rohstoffen beginnend, muss über die molekulare Interaktion der einzelnen Bestandteile über Verarbeitung des Komposits zum Bauteil, von der Nano- über die Meso- bis hin zur Makroskala gedacht werden.

Die Motivation dieser Arbeit besteht darin, Faser-Kunststoff-Verbundmaterialien unter kryogenen Bedingungen für die Luftfahrt der Zukunft zu erforschen, und somit den Stand der Technik mit neuen Erkenntnissen zu erweitern. Darauf basierend sollen Neuentwicklungen initiiert und der Grundstein für eine kommerzielle Anwendung gelegt werden.

## 2 Stand der Technik

Der Stand der Technik dieser Arbeit beschäftigt sich zunächst mit den Eigenschaften von  $H_2$ . Dieses Verständnis ist nötig, um die Technologien rund um die Speicherung des Energieträgers zu verstehen und um daraus die Notwendigkeiten für Weiterentwicklungen in den einzelnen Industriesektoren abzuleiten. Anschließend werden materialwissenschaftliche Grundlagen zu Tankstrukturen erörtert, welche sich in die Eigenschaften von Verbundwerkstoffen aus Epoxidharzen als Matrix und Verstärkungsfasern auf Kohlenstoffbasis aufspalten. Die für Flugzeuge nötige kryogene Temperatur zur Flüssigspeicherung des Mediums soll hier besonders als Einfluss auf die sich verändernden Eigenschaften diskutiert werden. Hieraus werden wissenschaftliche Ansatzpunkte zum Verständnis und der Weiterentwicklung der Verbundwerkstoffe abgeleitet und anschließend in Kapitel 3 als Zielsetzung formuliert.

### 2.1 Eigenschaften von Wasserstoff

Atomarer Wasserstoff  $H^+$  ist ein Nichtmetall mit einem atomaren Gewicht von 1,0079 u in einer 1s Elektronenkonfiguration. Das Molekül  $H_2$  hat einen Schmelzpunkt von  $-259,14\text{ °C}$  (14,01 K) und einen Siedepunkt von  $-252,87\text{ °C}$  (20,28 K). Am Siedepunkt geht  $LH_2$  in den gasförmigen Zustand über. Der kovalente Radius von 31 pm verdeutlicht, wie klein das Molekül  $H_2$  ist. Im Vergleich dazu hat Sauerstoff als  $O_2$  73 pm.  $H_2$  ist nicht toxisch, jedoch als leicht entflammbar eingestuft. [13] Die Eigenschaften in flüssiger und gasförmiger Form sind abhängig von Temperatur und Umgebungsdruck. Anhand des thermodynamischen Zustandsdiagramms in Abbildung 3 lässt sich der Aggregatzustand ableiten.

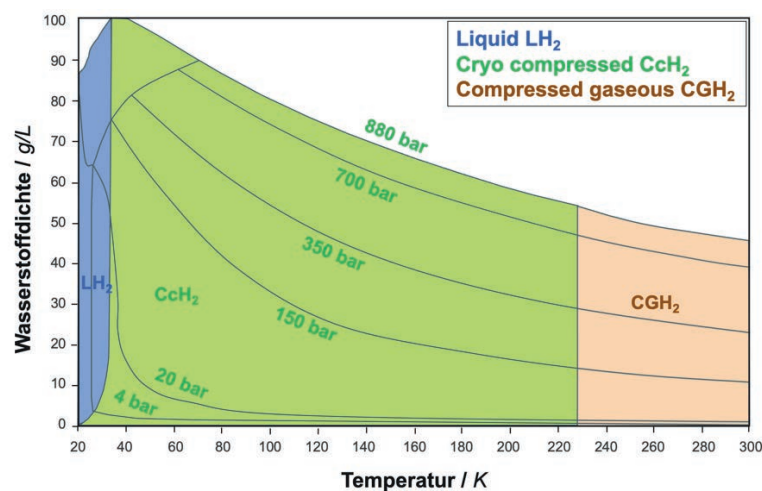


Abbildung 3: Zustandsdiagramm von Wasserstoff nach [14]



Es wird die spezifische gravimetrische Energiedichte in g/L beschrieben, welche die höchste Relevanz hinsichtlich des Systemgewichts für Luft- und Raumfahrtanwendungen darstellt. Die isobaren Drucklinien steigen von rechts nach links an. Dies geht mit einer Steigerung der Energiedichte in g/L mit Abnahme der Temperatur einher. Zudem ist mit steigendem Druck eine Erhöhung der Energiedichte zu beschreiben. Unter 350 bar lassen sich für gasförmig komprimierten  $H_2$  ( $CGH_2$ ) bei 15 °C (288 K) 24 g/L ablesen, während bei 700 bar bereits 40 g/L vorliegen. Die Notwendigkeit der Komprimierung des  $H_2$  zur Erhöhung der Energiedichte ist klar ersichtlich. Der flüssige  $H_2$  ist links im Diagramm in blau dargestellt. Unter geringem Druck ist dieser bis zum Tripelpunkt bei 33 K flüssig, konkret 63 g/L bei 4 bar. Bis zu 80 g/L sind möglich, indem der  $LH_2$  noch zusätzlich auf bis zu 300 bar nahe des Tripelpunkts komprimiert wird. Hoher Druck erfordert eine hohe Festigkeit des Tanks. Dies korreliert mit der benötigten Wanddicke und definiert somit das Systemgewicht. Bei geringerem Druck lässt sich eine geringere Wanddicke realisieren. Jedoch muss hierbei die kryogene Temperaturbelastung mit einbezogen werden, die auf das Material wirkt. Trotz der höchsten Energiedichten bis 80 g/L ist der Zwischenzustand der kryogen komprimierten  $H_2$  wegen der nötigen Wanddicke der Tanks - aufgrund des hohen Drucks - zur Speicherung in der Luft- und Raumfahrt nicht praktikabel.

Weitere Beispiele zur Speicherung von  $H_2$  sind ionische Flüssigkeiten der Forschungsgruppe um Wasserscheid. In diesem Verfahren werden Trägerfluide, wie Ameisensäure verwendet, die mittels Katalysatoren  $H_2$  und  $CO_2$  freisetzen. [15] Insbesondere zur Speicherung von enorm hohen Energiedichten, wie sie für die Luft- und Raumfahrt nötig sind, soll in dieser Arbeit der Fokus nur auf der direkten Speicherung  $H_2$  mittels Tanksystemen liegen.

Die Herstellung von  $H_2$  ist vielfältig. Er kann aus verschiedenen Rohstoffen wie Kohle, Öl, Erdgas, Biomasse oder Wasser abgespalten werden. Hierfür werden Verfahren wie Dampfreformierung, Verdampfung, Elektrolyse, Pyrolyse und andere verwendet, was jeweils den sogenannten „Farbcode des Wasserstoffs“ definiert. [16] Tabelle 1 stellt die Herstellungsverfahren zur Übersicht. Dabei steht „+“ als positiv, „o“ als neutral und „-“ als negativ empirisch betrachteter Einflussfaktor auf die  $CO_2$ -Bilanz und die Umwelt im Allgemeinen.

**Tabelle 1:** Übersicht der Farbcodes von Wasserstoff nach [17]

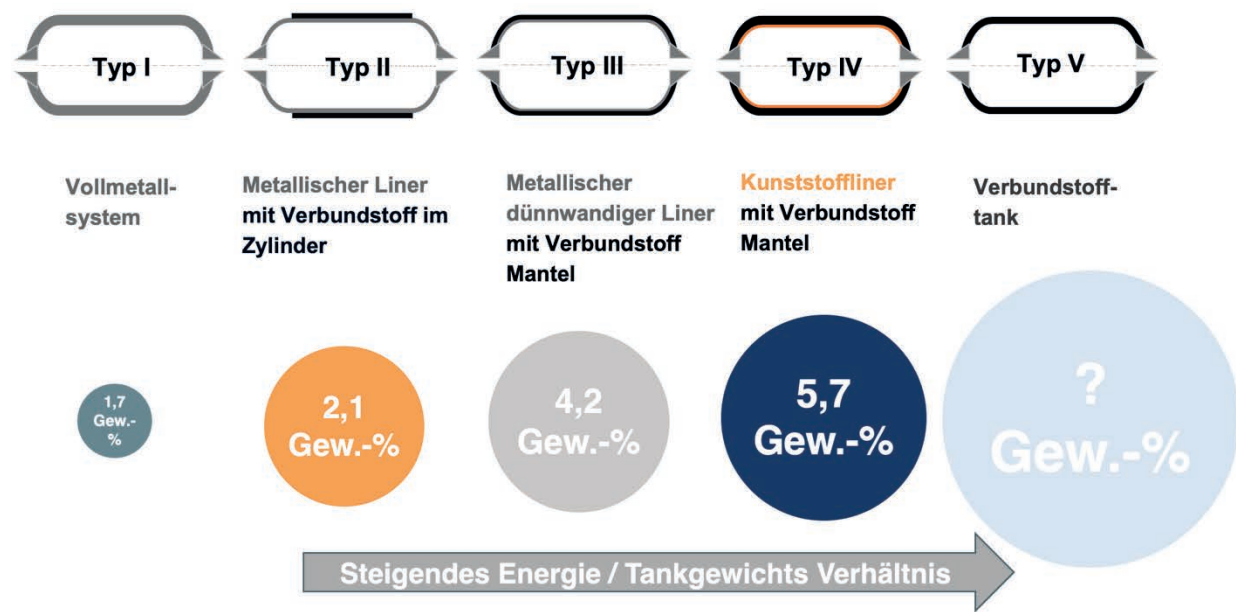
Farbcode	Prozess	CO <sub>2</sub> Emission	Umwelteinflüsse
<b>Braun</b>	Kohleverdampfung	-	-
<b>Grau</b>	Dampfreformierung (CH <sub>4</sub> )	-	-
<b>Blau</b>	Dampfreformierung (CH <sub>4</sub> ), CO <sub>2</sub> Speicherung	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Türkis</b>	CH <sub>4</sub> Pyrolyse mit Feststoffkohlespeicherung	<b>+</b>	<b>0</b>
<b>Pink</b>	Wasserelektrolyse mit Nuklearstrom	<b>+</b>	<b>0</b>
<b>Gelb</b>	Wasserelektrolyse mit Strommix	<b>+</b>	<b>0</b>
<b>Grün</b>	Wasserelektrolyse mit grünem Strom	<b>+</b>	<b>+</b>

Die Farbcodes in Verbindung mit der CO<sub>2</sub>-Bilanz und den tatsächlichen Umwelteinflüssen sind in stetiger Diskussion von Politik, Wissenschaft und Wirtschaft. Dennoch lässt sich festhalten, dass nur CO<sub>2</sub>-neutraler, grüner H<sub>2</sub> aus erneuerbaren Energien für die Elektrolyse einen positiven Einfluss auf die Energiewende hat.

## 2.2 Wasserstoffspeicherung in Tanksystemen

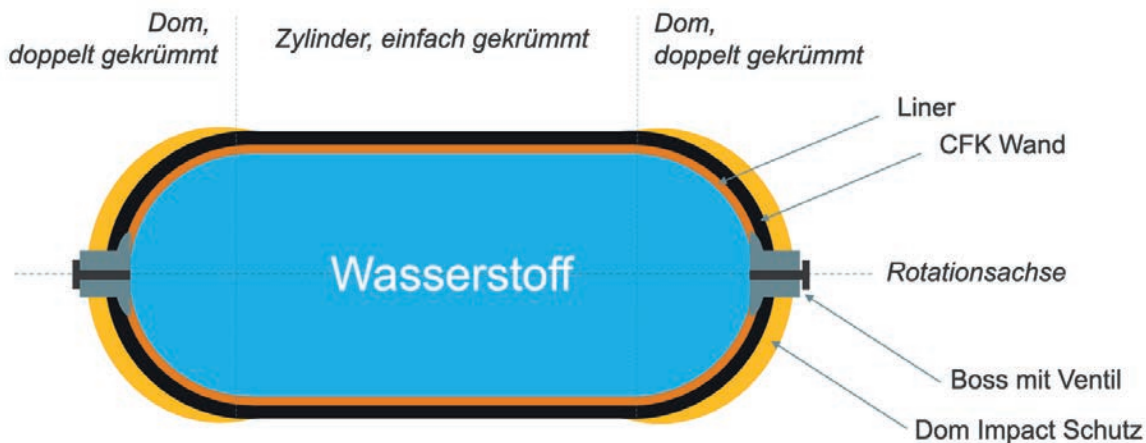
### 2.2.1 Allgemeines zu Tanksystemen

Die Systeme zur gasförmigen, mobilen H<sub>2</sub>-Speicherung wurden über die vergangenen Jahrzehnte - ähnlich wie die Speicherung von Erdgas [18] und anderen Energieträgern - stetig weiterentwickelt. Dabei lassen sich die Entwicklungsstufen in Typ I bis Typ V einteilen. Der Typ V Tank ist auch für die kryogene Speicherung von Relevanz. Die einzelnen Entwicklungsstufen sind nachfolgend in Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 4:** Übersicht der Tanktechnologien zur Speicherung von gasförmigem Wasserstoff. Energiespeicherverhältnis nach [19]

Mit vollmetallischen Drucktanks von Typ I wurde nach [19] ein Energiedichte / Tankgewichts-Verhältnis von 1,7 Gew.-% erreicht. Typ II hat eine vollmetallische Dichtigkeitsblase, welche mit Faserverbundkunststoff am zylindrischen Bereich verstärkt ist. Bei Typ III ist die Metallschicht nur noch dünnschichtig vorhanden, der Verbundwerkstoff wird hier ebenfalls im doppelt gekrümmten Dombereich eingesetzt. Mit der stetigen Substituierung von Metallen durch Faserverbundwerkstoffe steigt das Energiedichte/Tankgewichts-Verhältnis an. Bezogen auf das Tanksystem steigt die Menge an speicherbarem  $H_2$ . Gleichzeitig können Probleme wie Wasserstoff-Ver sprödung von Stählen umgangen werden. Der Typ IV Tank ist derzeit im Automobil Stand der Technik. Die druckförmige Speicherung von  $H_2$  bei 700 bar und RT wird verwendet. Die mechanischen und thermischen Anforderungen an Tankstrukturen sind dabei vielseitig. Mechanisch sind bei Hochdrucktanks mit 700 bar Betriebsdruck vor allem die Spannungszustände in der FKV Tankwand von Interesse. Analog kommen bei den kryogenen Tanks die thermischen Lasten durch die Abkühlung auf  $-253\text{ °C}$  zum Tragen. Ein Typ IV Tank ist nachfolgend in Abbildung 5 dargestellt.

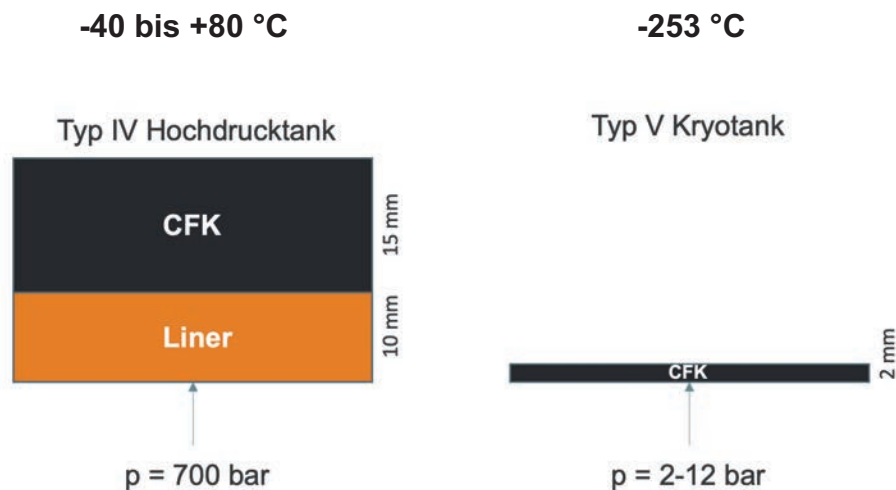


**Abbildung 5:**Wasserstofftank mit seinen Einzelkomponenten

Tanks bestehen aus dem Liner (orange), der CFK Wand (schwarz), Impact Schutz und Boss mit Anschlussventil. Die Segmente sind als Dom, Zylinder und Boss zu bezeichnen. Bei Automobilen sind oft Crashpads an den Domkappen montiert, um mögliche Impactschäden bei Unfällen zu verhindern und somit das Risiko der H<sub>2</sub>-Leckage zu minimieren. Im Inneren sorgt der Liner für die Gasdichtigkeit gegen H<sub>2</sub>-Permeation. Gängige Materialien sind Polyamid oder HDPE [7,18,20]. Insbesondere Anschlussventile an der Boss-Struktur, welche an den Zylinder gekoppelt werden müssen, sind kritische und stark belastete Stellen beim Tankdesign. Weiterführende Technologien nutzen die kalte Hochdruckspeicherung des H<sub>2</sub> [14,21]. Hierbei erfolgt zusätzlich zum kalten hochenergetischen Zustand eine Komprimierung zu einer gesteigerten Energiedichte. Entsprechende Konzepte wurden bereits in den 2000er Jahren von BMW vorgestellt.

Bei der tiefkalten kryogenen Niederdruckspeicherung können deutlich erhöhte Energiedichten realisiert werden [13]. Der LH<sub>2</sub> hat jedoch bei Speichertemperaturen von -253 °C einen besonderen Einfluss auf die Materialauswahl. Trotz niedrigen Drucks sind die Verbundwerkstoffe bei neuartigen linerlosen Typ V Tanks hochbelastet und die Materialauswahl hinsichtlich Faser und Matrix muss bedacht werden. Bei Drucktanks sind lediglich gängige automobiler Temperaturgrenzen von etwa -40 bis +85 °C von Relevanz. Zusätzlich müssen für LH<sub>2</sub>-Speicherung thermische Isolationskonzepte erarbeitet werden, die beim ursprünglichen Gewichtsvorteil mit einberechnet werden müssen. Aus der Raumfahrt sind Multilagen-Isolationen („MLI“) präferiert, welche durch ein Vakuum in einem Schichtaufbau das gespeicherte Medium vor der Erwärmung und einer damit verbundenen Expansion bewahren [22]. Im Thermoskannen-Prinzip können auch doppelwandige Materialkonstruktionen mit einem zwischenliegenden Hochvakuum, ähnlich wie bei dem Modell „BMW 7er Hydrogen“, realisiert werden.

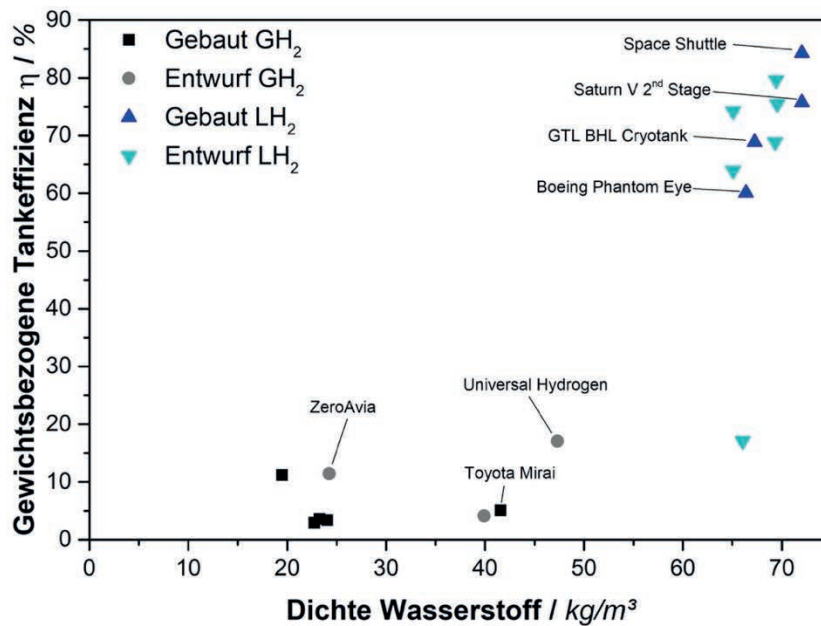
Diese Systeme sind im Hinblick auf die gewichtsspezifische  $H_2$ -Menge bezogen auf das Tankgewicht jedoch deutlich zu schwer. Nachfolgend ist schematisch der deutliche Unterschied in der Wanddicke eines Typ IV und eines Typ V Tankkonzepts visualisiert.



**Abbildung 6:** Typ IV und Typ V Wanddicken mit Betriebstemperatur im Vergleich

Bei Typ IV Tanks ist die CFK Struktur zur Aufnahme der mechanischen Lasten des hohen Innendrucks verantwortlich. Die Dichtigkeit des Tanks wird durch einen zusätzlichen Liner realisiert, welcher gewichtstechnisch einen deutlichen Einfluss. Der Aufbau der Tankwand basiert auf einer Linerstruktur aus Polyethylen oder Polyamid. Diese teilkristallinen Thermoplaste haben eine erhöhte Diffusionsdichtigkeit im Vergleich zu amorphen Kunststoffen. Dies wird in den nachfolgenden Kapiteln tiefergehend erläutert. Für die kryogene Speicherung ist die Verwendung von zwei Materialklassen (Verbund und reiner Kunststoff) problematisch. Das Linermaterial hat mit  $> 40$  ppm/K einen unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten („coefficient of thermal expansion“, CTE) als das CFK-Laminat. Durch den CTE in Longitudinalrichtung der Faser von etwa  $-0,1$  ppm/K und unterschiedliche Lagenrichtungen kann dieses auf nahezu  $0$  ppm/K ausgelegt werden. Zum derzeitigen Stand der Technik werden Typ V Tanks entwickelt, welche ohne Kunststoffliner und lediglich durch die Kompositstruktur die Leckage verhindern [23–25]. Je größer die Tankstruktur, desto größer wird das hier nutzbare Leichtbaupotential. Bei einem Typ V Tank muss der FKV beide Funktionen übernehmen, wodurch er hinsichtlich gespeichertem  $H_2$  - bezogen auf das Systemgewicht - deutlich leichter sein kann. Der Innendruck ist dabei wesentlich geringer, was dazu führt, dass die Wanddicke deutlich reduziert werden kann. Ein Nebeneffekt ist dabei die

kryogene Temperaturbelastung, die sich negativ äußert. In dieser Arbeit wird daher ein besonderer Fokus auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften gelegt, welche auf das Material wirken. Nachfolgend ist in Abbildung 7 die Dichte des  $H_2$  über die Tankeffizienz von Typ IV gegenüber Typ V Tanks nach [26] dargestellt.



**Abbildung 7:** Gravimetrische Dichteeffizienz von Wasserstoff in Typ IV und Typ V Tanks nach [26]

Hier ist deutlich zu sehen, dass mit steigendem Druck von 350 bar (*ZeroAvia*) über 700bar (*Toyota Mirai*) bis hin zu 850 bar (*Universal Hydrogen*) mit höherer Kompression die Dichte des  $H_2$  steigt. Darüber hinaus ist jedoch eine signifikante Steigerung der Dichte lediglich durch Verflüssigung des  $H_2$  zu erreichen. Entsprechende Luft- und Raumfahrtprojekte wie *Space Shuttle* und *Saturn V* sind in der Abbildung benannt. [26]

Die wichtigste Kenngröße in dieser Abbildung ist für die Luft- und Raumfahrt der gravimetrische Wirkungsgrad der Tanks, welche auf der Y-Achse aufgetragen ist. Für Automobile ist das Gewicht des Tanksystems nur zweitrangig, in der Luft- und Raumfahrt ist Gewicht die kritischste Kenngröße in Systemen. Der gravimetrische Wirkungsgrad repräsentiert die Masse an  $H_2$  bezogen auf das Tankgewicht. Bei  $LH_2$  übersteigt diese eine Effizienz von 20 % deutlich. Trägerraketen wie *Saturn V* oder das *Space Shuttle* zeigen hier höchste Gewichtseffizienz zwischen 75 und 85 %. Für Kryotanks als Anwendung in der Luftfahrt liegen die Gesamttanksysteme von GTL BHL jedoch nur bei knapp über 50 % [27], da eine nötige Wärmeisolation und der Abtransport des  $H_2$  durch

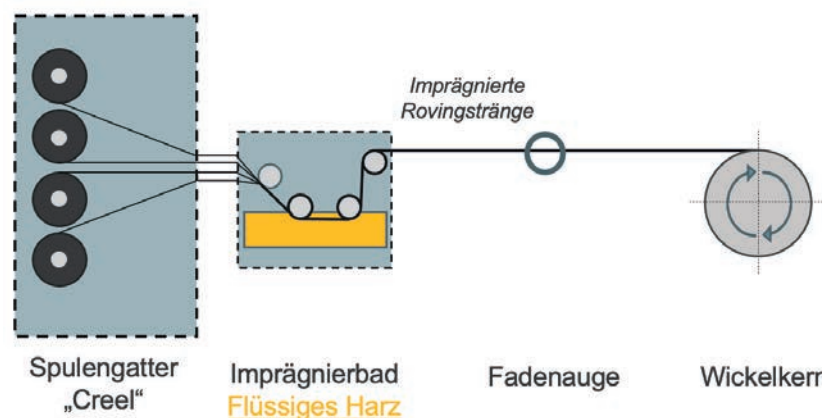
den Boil-Off mit zusätzlichen funktionalen Schichten kompensiert werden muss. Diese steigern das Gewicht deutlich und verringern die massespezifische Effizienz. Dennoch ist ein Fliegen mit kryogenem  $H_2$  trotz nötiger zusätzlicher Funktionsschichten in einem Flugzeug eine Alternative zu Kerosin [28].

Zusammenfassend kann in diesem Kapitel abgeleitet werden, dass eine hohe Effizienz des Tankgewichts für Luft- und Raumfahrttanks unabdingbar ist. Typ V Tanks aus Faserverbundwerkstoffen bieten eine Möglichkeit,  $H_2$  in seiner höchsten Energiedichte flüssig zu speichern. Doch kommt hier eine kryogene Temperaturbelastung zum Tragen, da  $H_2$  bei  $-253\text{ °C}$  flüssig und mit hoher Energiedichte gespeichert werden kann. Ein besonderer Fokus muss auf die Untersuchung der Materialien und Prozesse zur Herstellung von hochqualitativen Tanks gelegt werden. Nur so können diese zukünftig für die Luft- und Raumfahrt zertifiziert werden. Die hierfür Herstellungsverfahren und der Aufbau der Tanks werden in dem folgenden Kapitel beschrieben.

### 2.2.2 Herstellungsverfahren für rotationssymmetrische Speichertanks

Für rotationssymmetrische Tankstrukturen sind vor allem aufgrund der Achsensymmetrie Wickelverfahren prädestiniert, da somit ein konstanter Materialdurchsatz mit hoher Verarbeitungspräzision erreicht werden kann. Es soll in diesem Kapitel auf die Verfahren *Nasswickeln*, *Towpregwickeln*, *Flechten* und *Automatisches Tape Legen* eingegangen werden.

Das kontinuierliche *Nasswickelverfahren* oder auch Filament Wickelverfahren, wurde 1947 von M. W. Kellogg zur Herstellung von einfachen rotations-symmetrischen Bauteilen erstmals eingesetzt [29] und 1956 vorgestellt [30]. Über die Jahre wurde es durch die Verfügbarkeit neuer Materialien und Technologien stetig weiterentwickelt. Ein Schema ist in Abbildung 8 visualisiert.



**Abbildung 8:** Verfahrensprinzip des Nasswickelns zur Herstellung rotationssymmetrischer Bauteile

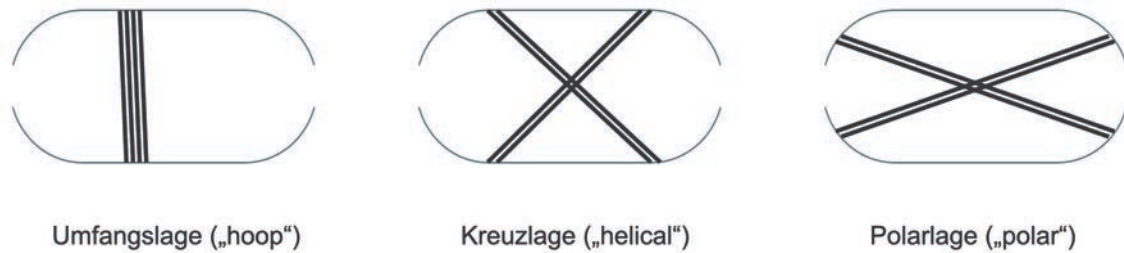
Dabei werden ein oder mehrere trockene Faserrovings auf Basis von Glas, Kohlenstoff oder Aramid aus einem Spulengatter („*Creel*“) durch einen Kamm vorsortiert und durch ein Harzbad gezogen. Dieses tränkt das trockene Halbzeug mit Harz. Überschüssiges Material wird hier zumeist kontrolliert abgestriffen. Das zweikomponentige Duromersystem ist dabei bereits reaktiv und hat Topfzeiten von wenigen Stunden bis bestenfalls Tagen. Neben EP zur Herstellung bei Drucktanks können auch Polyestersysteme als Duromermatrix für andere Wickelbauteile verwendet werden. Um eine möglichst geringe Viskosität zu erreichen, werden zur Harzkomponente Reaktivverdünner zugesetzt. Dies ist analog zu EP-Systemen zur Infusion von Windrotorblättern. Die Härterkomponenten sind meist auf Basis von Aminen oder Anhydriden [31]. Die getränkten Filamente werden auf einem rotierenden Wickelkern drapiert und die Winkel durch variable Geschwindigkeiten des Fadenauges zur Ablage in der Z-Richtung mittels Software gesteuert. Somit werden die Laminatschichten Schritt für Schritt aufgebaut und nach Vollenden des Wickelns in einem Ofen ausgehärtet. Im Detail sei auf einschlägige Reviews im Stand der Technik [29,32–34] und Fachbücher [35] verwiesen. Als problematisch werden oft hohe oder schwankende Harzgehalte, Harznester, das Verarbeiten der Reaktivsysteme in offenen Bädern und die mangelnde zeitliche Flexibilität der Reaktivsysteme betrachtet. Das Nasswickelverfahren bringt somit Qualitätsprobleme in der Fertigung durch einen variierenden Harzgehalt und daraus resultierende schwankende Faseranteile, Inhomogenität, Porosität und Harznester mit sich. Vor allem bei kryogener Belastung können Inhomogenitäten und Materialfehler zum vorzeitigen Versagen führen.

Im Projekt CHATT („*Cryogenic Hypersonic Advanced Tank Technologies*“) wurden vom deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) verschiedene Tankstrukturen entwickelt und unter anderem im Nasswickelverfahren Volumina bis zu 1,9 m<sup>3</sup> hergestellt. Hierbei wurden keine makroskopischen Schäden nach kryogenem Testen der nassgewickelten Strukturen festgestellt, es kam jedoch zu deutlichen Rissgeräuschen beim Thermozyklieren. Bei Untersuchung von Substrukturen und Rohren zeigten Schlifffbilder teils hohe Porositäten. [36].

Grundsätzlich werden CFK Lagen abgelegt, die durch unterschiedliche Winkelrichtungen eine Verbundwerkstoffstruktur mit ausgeglichenem Winkelverbund von je zwei nacheinander folgenden Einzellagen aufbauen. Die Belastung ist jedoch nicht an allen Punkten im Tank gleich, weswegen die Winkel der Einzellagen gezielt nach Berechnung mithilfe von Modellen aufgebaut werden. Die Bestimmung der Winkel kommt aus dem Verhältnis der Polöffnung zum Zylinderdurchmesser, welches dem Gesetz des geodätischen Pfads folgt. Solche Tankstrukturen werden als isotensoid bezeichnet [37–39]. Während dem Wickelvorgang kann der getränkte Roving in dieser



Winkeldefinition nicht auf dem Liner rutschen. Die unterschiedlichen Lagen, welche in diesem Schema auf dem Tank drapiert werden können, werden als axiale Kreuz- (helical), Polar- (polar) und Umfangslagen (hoop) bezeichnet [38] und sind nachfolgend in Abbildung 9 dargestellt.



**Abbildung 9:** Arten von Lagenmustern eines gewickelten Tanks

Die Lagenwinkel resultieren aus der Beziehung des geodätischen Pfads und der Polöffnung/Zylinderdurchmesser Verhältnisses. Durch die geometrische Beziehung nach dem Gesetz von Clairaut [40], ist die Designfreiheit der Lagenwinkel oft eingeschränkt. Lokale Verstärkungen bei Spannungserhöhungen können nicht zielgerichtet durchgeführt werden, was oft zur Überdimensionierung und dadurch zu Gewichtserhöhung führt. Der geodätische Pfad ist beim Wickeln der kürzeste Weg des Rovings von einem Punkt über eine gekrümmte Fläche zu einem gegenüberliegenden Punkt. [38,39,41] Das Clairaut'sche Gesetz definiert hierbei den geometrischen Zusammenhang nach Gleichung 1:

$$r \sin \alpha = R_0$$

**Formel 1**

$r$  ist der Radius an einem ausgewählten Punkt des Zylinders,  $\alpha$  ist der Winkel zwischen dem Faserpfad und dem Kurvenmeridian. Im Falle einer geodätischen gewählten Geometrie ist  $R_0$  der Radius der Polöffnung. In der Theorie ist kein Verrutschen des Rovings möglich. Praktisch ist durch die niedrige Viskosität des Harzes ein Schwimmen möglich. Dennoch kann durch Nutzung der Reibung bzw. der Klebrigkeit des imprägnierten Fadens ein sogenannter semi-geodätischer Pfade gewickelt werden, was mehr Winkelfreiheit ermöglicht [40].

Einige Nachteile des Nasswickelverfahrens können durch das sogenannte *Towpregwickeln* eliminiert werden. Das Towpreg-Wickelverfahren ist seit vielen Jahren bekannt [42–44], wird jedoch aufgrund der höheren Materialkosten, individuellen Anforderungen an Matrix- oder Faserrohmaterial noch kaum industrialisiert verwendet. Hierbei werden Rovings nicht inline imprägniert,

sondern mit dem exakten Faservolumengehalt vorimprägniert bezogen [33,45]. Die verwendeten Harzkomponenten werden dabei in der Viskosität angepasst, um notwendige Klebrigkeiten bei der Verarbeitung durch Adhäsion zu anderen Oberflächen und die Kohäsion also den Zusammenhalt des Halbzeugs selbst zu erreichen [46]. Durch erhöhte Klebrigkeiten auf dem Wickelkern können somit auch Wickelmuster ohne Berücksichtigung der Geodäsie durchgeführt werden, was Freiheiten hinsichtlich Designoptimierung erlaubt. Die Anlagen sind in Sachen Anschaffungskosten geringer und weniger komplex, da Harzbäder und Abstreifer nicht notwendig sind. Durch Wegfall des Inline-Imprägnierschritts sind auch schnellere Abzugsgeschwindigkeiten möglich, was den Wickelprozess verkürzt. Für Towpregs sind analog zu Prepregs einkomponentige Harzsysteme nötig, da durch die Reaktivität sonst Verarbeitungsproblematiken hinsichtlich Klebrigkeit und damit verbundene Qualitätsschwankungen resultieren [47].

Das *Flechten* ist als Sonderverfahren zu betrachten und wird daher nur kurz benannt. Hierbei werden mehrere Fadenaugen dazu verwendet, trockene Rovings in einem definierten Muster über einen Kern zu drapieren. Im Nachgang erfolgt die Imprägnierung zumeist im Resin Transfer Molding oder Infusionsprozess. Problematisch für die kryogen-belasteten Hochleistungsbauteile sind die zahlreichen Ondulationen durch Kett- und Schussfaden zu sehen, welche immer mit Harznestern und damit verbunden lokalen Schwachstellen einhergehen. Dennoch sind solche Herstellungskonzepte interessant, da das Verfahren hochgradig automatisierbar ist. [48]

Besonders bei den Entwicklungsprojekten für Verbundwerkstoff-basierte Kryotanks der NASA wurden Materialien für das *AFP-Verfahren* untersucht [49–51]. Dieses wird aufgrund seiner hohen Ablagepräzision, dem Durchsatz und der konturnahen Ablage respektive geringem Abfall vor allem bei der Herstellung von großskaligen Bauteilen in der Luftfahrt benutzt. Die favorisierten Halbzeuge sind Slit-Tapes in gängigen Breiten von  $\frac{1}{4}$ " (6,35 mm) bis 1" (2,54 mm), die mit geringsten Breitentoleranzen aus Prepregbahnen geschlitzt werden. Somit ist ein „Overlap“ oder „Gap“ beim Nebeneinanderdrapieren deutlich verringert, was hochqualitative Laminat ermöglicht. Ebenfalls wird durch die hitze- und druckunterstützte Kompaktierung der Lagen eine hohe Qualität der Laminat erzielt. Für weiterführende Details zum AFP Prozess ist auf einschlägige Fachliteratur verwiesen. [52] Die nachfolgende Tabelle stellt die möglichen Fertigungsverfahren für Wasserstofftanks im Nasswickeln, Towpregwickeln und das AFP-Verfahren gegenüber. Dabei

steht „++“ für einen starken Vorteil, „+“ für einen Vorteil“, „0“ neutrale Eigenschaft, „-“ für einen Nachteil und „--“ für einen starken Nachteil.

**Tabelle 2:** Gegenüberstellung der gängigen Fertigungsverfahren von Verbundwerkstoff-basierten Tankstrukturen

	Nasswickeln	Towpregwickeln	AFP-Verfahren
<b>Fertigungsqualität</b>	-	0	++
<b>Schichtdicken &lt; 100 µm</b>	--	-	++
<b>Fertigungsgeschwindigkeit</b>	-	+	-
<b>Fertigungszeit/Latenz</b>	--	+	+
<b>Fertigungshandhabung</b>	--	+	+
<b>Maschinenaufwand</b>	-	++	--
<b>Abfall</b>	--	+	++
<b>Mechanische Eigenschaften</b>	-	0	++
<b>Drapierfreiheit</b>	--	0	++
<b>Großstrukturtauglichkeit</b>	--	-	++
<b>Anschaffungskosten</b>	0	++	--
<b>Materialkosten</b>	++	0	-
<b>Anpassung Tack</b>	--	0	++
<b>Tapebreiten Varianz</b>	--	0	++
<b>Materialsysteme für kryogene Tanks verfügbar</b>	++	+	--

Beim Nasswickeln ist durch die geringe Viskosität des Harzes ein „Verschwimmen“ des Rovings oder Twists möglich, was die Laminatqualität herabsenkt, die Lagendicken und -breiten sind schwankend und deutlich inhomogener als bei den anderen Fertigungsverfahren. Die Harzsysteme müssen zudem zwingend dünnflüssig sein, was die Rohmaterialien limitiert. Auch resultieren so Harznester und Porosität. Es besteht keine Latenz der Mischungen beim Herstellungsvorgang und die Harze reagieren kontinuierlich innerhalb von Stunden im Harzbad. Jedoch können die flüssigen 2K Systeme mit wenig Aufwand mittels Additiven für die jeweilige Anwendung vom Verarbeiter modifiziert werden.

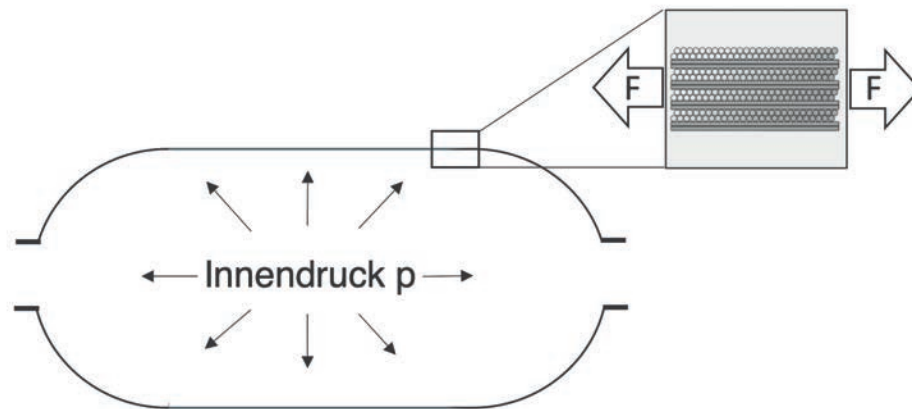
Beim Towpregwickeln können durch die Klebrigkeit der Rovings auf dem Kern auch Wickelpfade ohne das Folgen des geodätischen Pfads realisiert werden, die stark schwankende Breiten- und Dickenvarianz ist jedoch oft nicht ausreichend. Als deutlicher Vorteil gegenüber dem Nasswickeln ist die oft mehrwöchige Latenz und Verarbeitbarkeit der Halbzeuge bei Raumtemperatur.

Das AFP Verfahren qualifiziert sich für die Herstellung von hochqualitativen kryogenen Leichtbauspeichertanks. Durch das Verwenden eines mehrachsigen beweglichen, robotergestützten Ablagekopfes ist für die Herstellung von rotationssymmetrischen Tankstrukturen eine völlige Dimensionsfreiheit der Laminatwinkel möglich. Die einzelnen Tapes müssen nicht kontinuierlich

prozessiert werden, sondern können frei durch den Legekopf drapiert und kompaktiert werden. Die Notwendigkeit zum Folgen der Ablagewinkel entlang des geodätischen Pfades ist somit redundant und es lassen sich problemlos  $0^\circ$  Lagen realisieren, was beim Wickeln nur mit großem Aufwand möglich ist. Weiterhin lassen sich die Rohstoffe für das Harzsystem flexibel auswählen und die Latenz der Tapes ermöglicht die großskalige Tanks über mehrere Wochen, was im Nasswickelverfahren aufgrund der Reaktivität undenkbar wäre. Dünnschichtige AFP Tapes sind zwar möglich herzustellen, jedoch sind solche Halbzeuge für die kryogene Eignung kommerziell in ausreichender Qualität nicht verfügbar. Dünnschichtige Tapes ermöglichen zudem die Verwendung von fein abgestuften Winkeln der Einzellagen. Dadurch resultiert eine erhöhte Dichtigkeit durch eine geringere Anfälligkeit für Mikrorisse der dünnen Einzellagen.

### 2.2.3 Versagenskriterien der Faser-Kunststoff-Verbund-Tanks

Die verwendeten Speichertanks sind geschlossene Behälterstrukturen, welche bei kryogener Flüssigspeicherung unter geringem Druck und bei RT-Gasspeicherung unter hohem Innendruck stehen. Hieraus leitet sich ein Membranspannungszustand der Behälterwand ab, der einer dauerhaften Zugspannung gleicht. Die Eigenschaften von Verbundwerkstoffen sind durch die Orthotropie der unidirektionalen Einzellagen nicht in alle Richtungen gleich, was Tanksysteme aus Verbundwerkstoffen und aluminiumbasierten Strukturen grundsätzlich zueinander differenziert. Durch Drapieren der Lagen in unterschiedliche Richtungen in den Herstellungsverfahren wird, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, ein lastgerechter und ausgeglichener Winkelverbund des Laminats aufgebaut. Starke Winkelunterschiede sind zu vermeiden. Ein Kreuzverbund von  $90^\circ$  Winkelunterschied würde sich bei Laminaten durch den Warp negativ durch eine thermische Verspannung auswirken. Im optimalen Fall werden die Lagen lastgerecht entlang der kritischen Pfade zu einer optimierten Verbundstruktur aufgebaut [11,53]. Die Domkappen sind dabei doppelt gekrümmt und der Zylinder ist eine einfach gekrümmte Oberfläche. Der Belastungszustand eines Tanks ist schematisch nachfolgend in Abbildung 10 skizziert.



**Abbildung 10:** Resultierender Membranspannungszustand durch Innendruck in einer Tankstruktur und resultierender Zugspannungszustand auf die Tankwand aus Faser-Kunststoff-Verbund

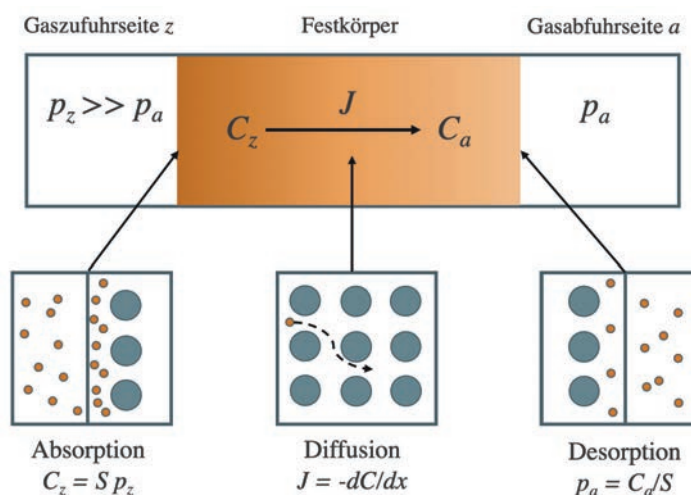
Die Wanddicken werden in Abhängigkeit des nötigen Drucks beispielsweise nach der finite Elemente Analyse errechnet [35,40]. Die nötigen rechnerischen Größen zu einer festigkeitsbasierten Auslegung eines Tanks sind beispielsweise die E-Moduln  $E_{11}$ - und  $E_{22}$ , Schubmodul  $G_{12}$ , Poissonzahl  $\nu$ , Zugfestigkeit  $\sigma_{11}$  und  $\sigma_{22}$  als auch die interlaminare Scherfestigkeit  $\tau_{12}$  und weitere [39,40]. Zusätzlich gehen Dom- und Bossgeometrien als auch der Durchmesser des Tanks ein. Ein beispielsweise 1,72 mm dicker Tank resultiert bei optimaler Auslegung in einem rechnerischen Berstdruck von 117,3 bar [39].

Das schwächste Glied der Tankstruktur ist mikromechanisch betrachtet hierbei das Dehnungsmaximum quer zur Faser, das sogenannte Zwischenfaserbruchkriterium. Dieses darf im Regelbetrieb nicht überschritten werden [35]. Diese Risse treten auf, wenn das maximale Dehnungslevel der Tanks überschritten wird. Dies resultiert aus der mechanischen Beziehung der Dehnungsvergrößerung [54] und führt dazu, dass sich die Matrix im Verbund um ein Vielfaches weniger dehnen kann als ohne. Bei kryogener Temperatur sinkt das Level weiter ab. So wurden in der EP Matrix Cycom 977-2 mit T700S Fasern bei RT 0,9 % Querdehnung gemessen, bei  $-196\text{ °C}$  nur noch 0,5 % [55–57]. Werden Mikrorisse initiiert, wird das Material zum einen in seinen mechanischen Eigenschaften eingeschränkt, zum anderen bildet sich bei einem gewissen Mikrorissniveau ein zusammenhängendes Netzwerk an Rissen [25]. Die Querduehnung ist in solchen Systemen zu prüfen und darauf basierend wird die Auslegung in der Tankberechnung durchgeführt. Werden Materialsysteme verwendet, die eine geringere Querdehnung besitzen, so müssen gegebenenfalls mehr Lagen verwendet werden, damit der Tank die Steifigkeit als Widerstand gegen das Dehnungsvermögen besitzt.

Das Dehnungskriterium zum Zwischenfaserbruch ist daher eine höchst relevante Materialeigenschaft, um die Belastbarkeit von Tankstrukturen zu berechnen und somit eine mögliche Leckage zu verhindern. Der Austritt von  $H_2$  durch ein physisch zusammenhängendes Rissnetzwerk aufgrund von Zwischenfaserbrüchen oder thermoinduzierten Mikrorissen ist um mehrere Dekaden höher, als durch diffundierenden  $H_2$ . Die entsprechenden Grundlagen zur Permeation und den Dichtigkeitsprinzipien relevanter Materialien hierfür werden in nachfolgendem Kapitel genauer beleuchtet.

## 2.2.4 Permeation von gespeicherten Medien und Dichtigkeitskonzepte

$H_2$  ist das kleinste Molekül und somit vor allem in seinem gasförmigen Zustand allgemein als „leicht flüchtig“ zu betrachten. Um das Medium in den Speichertanks flüssig bei geringem Druck oder gasförmig unter hohem Druck zu speichern, müssen vom Blickpunkt der Materialwissenschaft einige physikalische Gegebenheiten benannt werden. Der  $H_2$  kann nur im Behältnis gespeichert, wenn die Permeation verhindert wird. Kunststoffe als technisch favorisierte Materialien sind jedoch niemals völlig gasdicht [58], weswegen die Permeation über einen sehr langen Zeitraum sehr gering gehalten werden muss. Die Permeation durch ein festes Medium lässt sich in die physikalischen Stofftransportphänomene Absorption, Diffusion und Desorption unterteilen. Dies ist eindimensional graphisch in nachfolgender Abbildung 11 dargestellt.



**Abbildung 11:** Permeation in einem Festkörper beschrieben durch Absorption, Diffusion und Desorption nach [59].

Insbesondere die Diffusion durch das Material ist ein Haupttreiber der Permeation. Diese kann eindimensional vereinfacht mit dem 1. Fick'schen Gesetz beschrieben werden [60], aus dem eine Abhängigkeit von einer Materialkonstante folgt [58,59,61].

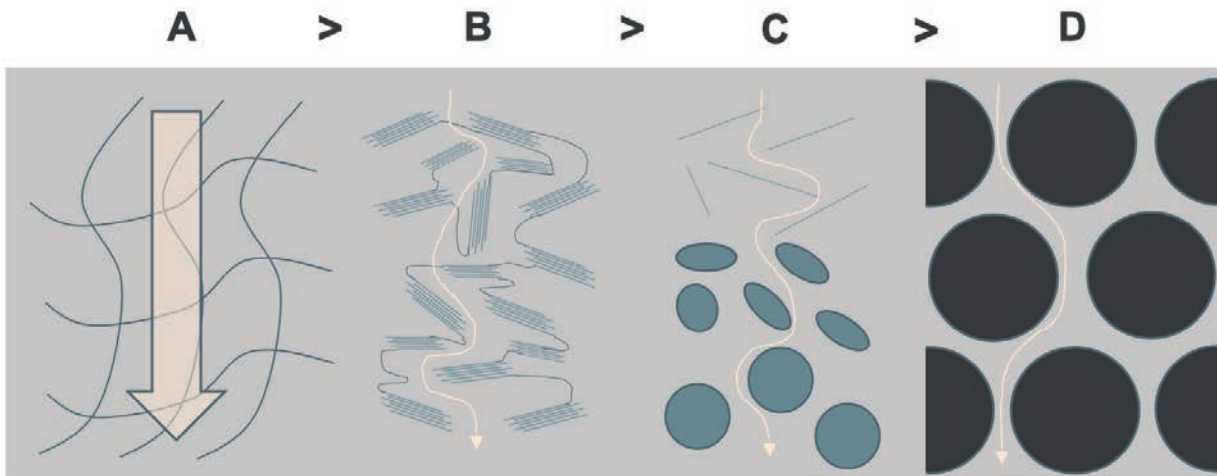
$$J = -D \frac{d\varphi}{dx}$$

Hierbei ist  $J$  der absolute Diffusionsfluss des Gases,  $D$  der materialabhängige Diffusionskoeffizient, und  $\frac{d\varphi}{dx}$  der Gradient des Partialdrucks durch die Wand mit der Länge  $x$ . Zum aktuellen Stand der Technik werden die Liner von Typ IV Tanks beispielsweise aus Polyamid 6 (PA6) [7,19], Polyethylen [20] oder Polyurethanen [4] hergestellt. Ein gängiger Prozess hierfür ist das Rotomolding-Verfahren. Unterschiedliche Diffusionskoeffizienten von Gasen durch relevante Kunststoffe sind in Tabelle 3 aufgeführt.

**Tabelle 3:** Diffusionskoeffizienten  $D$  in  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  von Kunststoffen bei  $25 \text{ °C}$  nach [58]

Material	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
PTFE	1,36	1,25	0,13	0,0039
PA6	0,00472	0,00224	0,00082	0,00025
PP	0,376	0,154	0,048	0,0042
Silikon	100	400	26,7	0,286

Einen großen Einfluss auf die Diffusion des Gases haben die Molekülgrößen der Atome, die nicht unbedingt mit deren Masse einhergehen, was in obiger Tabelle deutlich wird. Allerdings lässt sich beispielsweise bei H<sub>2</sub> eine starke Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten durch Materialien erkennen. Durch Polyamid 6 ist die Diffusion um drei Dekaden langsamer als durch beispielsweise Silikon. Grund hierfür ist der morphologische Aufbau des Polymers. Durch weitmaschig vernetzte und amorphe Elastomere kann H<sub>2</sub> schneller diffundieren als durch teilkristalline Thermoplaste. Die kristallinen Bereiche agieren genau wie nichtpermeable Additive als Barriere, was die Diffusion durch das Material verringert. Schematisch ist dies nachfolgend in Abbildung 12 dargestellt.



**Abbildung 12:** Nicht maßstabsgetreues Schema der Diffusion durch  
 A) weitmaschig vernetztes Elastomer  
 B) teilkristallinen Thermoplast  
 C) additivierten Kunststoff  
 D) faserverstärkten Kunststoff

Die Permeation von Gasen durch Kunststoffe wird mitunter durch die steigende Vernetzungsdichte, Kristallinität, Füllstoffe oder Faserverstärkung verringert [61]. In den ersten beiden Fällen A und B kann hierbei die Veränderung des freien Volumens als Erklärung herangezogen werden. Bei C und D hindern Partikel oder Fasern mit höherer Dichte als die Polymermatrix das Gas an der Diffusion, das den kürzesten Weg durch das Bulk-Material geht. Insbesondere schichtartige Füllstoffe mit hohen Aspekt-Verhältnissen wie Schichtsilikate [62] oder Graphene [63] verringern die Permeation in Polymeren. Kontraproduktiv wirken sich Porosität und Fehlstellen aus. Diese verringern den Widerstand gegen Diffusion und erhöhen den Stofftransport durch beispielsweise eine Tankwand.

Aus den Grundlagen zur Diffusion geht vor allem hervor, dass Polyamid aufgrund des teilkristallinen Aufbaus und der chemischen Struktur besondere Barriereigenschaften hat. Prinzipiell wäre somit die Verwendung als Matrixwerkstoff für CFK in Wasserstofftanks von Relevanz. Auch die hohe Zähigkeit bei Raumtemperatur spräche für eine Verwendung. Als Hauptproblem in den aktuell verfügbaren Blends sind vor allem die hohe Wasseraufnahme im Gleichgewichtszustand der PA6, 6.6 und 11 zu nennen, welches bei kryogenen Temperaturen gefriert und sich negativ auswirken kann. Weiterhin sind für die Konsolidierung von Laminatschichten sehr hohe Temperaturen nötig. Das Polymer muss in einen ausreichend niedrigviskosen Zustand gebracht werden, damit sich die Einzellagen porenfrei miteinander verbinden können. Zudem sind für PA11



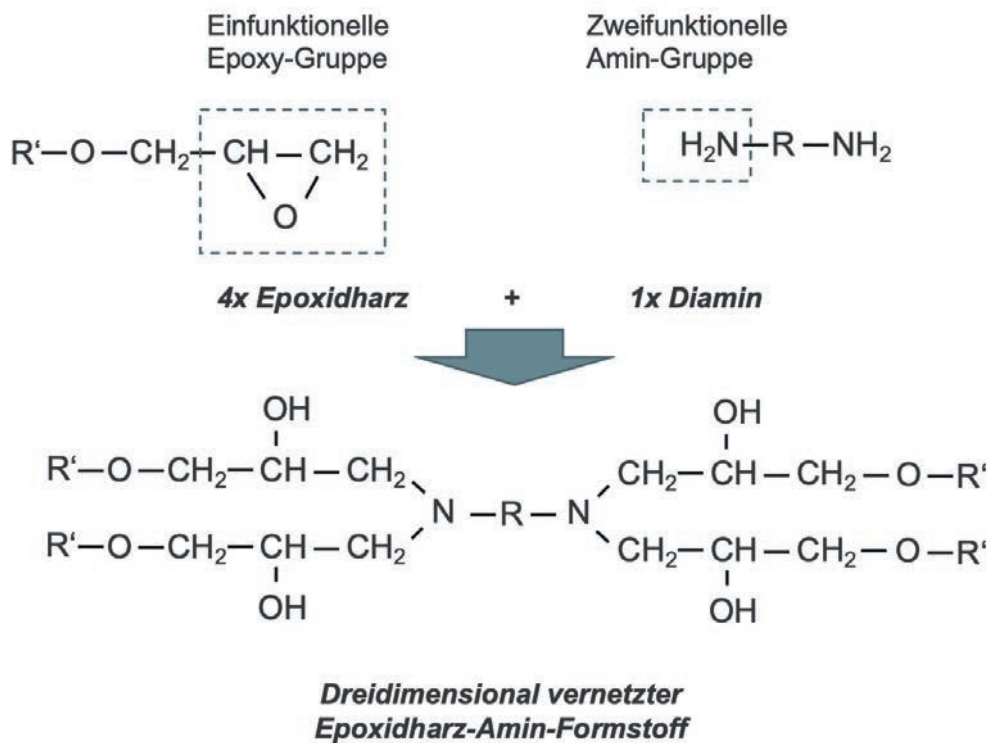
Temperaturen um 190 °C zum Schmelzen für eine Konsolidierung nötig [64], bei PA6 mindestens 220 °C. Ein hoher Temperaturgradient vom Einfrieren der Polymerkette bei Schmelztemperatur bis zur Betriebstemperatur resultiert in starken Spannungen. Zudem wirken sich die linearen Ketten von PA negativ auf die Kettensteifigkeit aus. Im späteren Verlauf wird in Kapitel 2.4.1 näher auf den negativen Einfluss von linearen Ketten in Thermoplasten auf das Verhalten bei kryogener Temperatur eingegangen.

EP sind im Stand der Technik die erste Wahl als Matrixmaterial für kryogen belastete Bauteile. Sie können bei wesentlich geringeren Temperaturen gehärtet und bei niedrigeren Temperaturen vorkonsolidiert werden. Die Wasseraufnahme ist moderat und die Kettenstruktur dreidimensional vernetzt, wodurch kein semikristallines, sondern ein vollständig amorphes Polymer entsteht.

### **2.3 Epoxidharze als duromerer Matrixwerkstoff für Faser-Kunststoff-Verbund-Tanks**

Aufgrund deren Verarbeitungseigenschaften, Qualität, mechanischen Eigenschaften sowie beispielsweise der Chemikalienbeständigkeit [65,66] eignen sich Epoxidharze hervorragend zum Herstellen von Faser-Kunststoff-Verbund basierten Wasserstofftanks. Flüssigsysteme eignen sich, um direkt im Nasswickeln die Verstärkungsfasern zu imprägnieren und verarbeitet werden. Klebrige hochviskose Systeme können im AFP- oder Towpregverfahren verarbeitet werden. Die Natur der EP Systeme definiert sich aus Kombination der Einzelkomponenten.

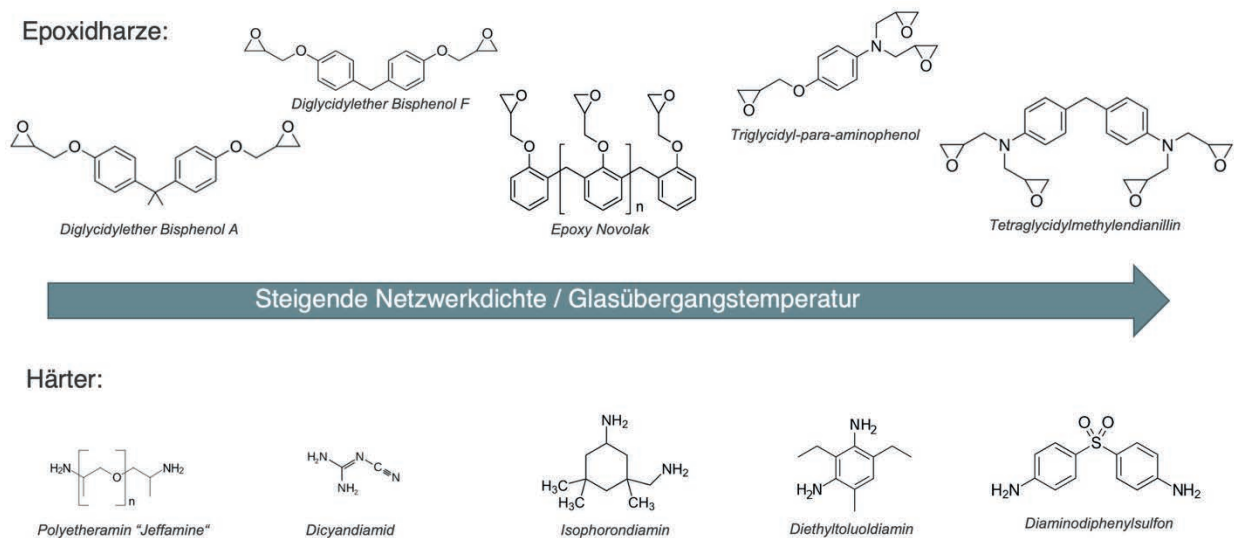
Epoxidharze gehören aufgrund ihrer irreversiblen dreidimensionalen Vernetzung zur Polymergruppe der Duromere. Diese Reaktionsharze werden mittels Polyaddition einer funktionellen Glycidylgruppe am sogenannten Harzmolekül mit aktiven Wasserstoffgruppen von Härtermolekülen verbunden. Beispiele für funktionelle Härtermoleküle mit aktiven Wasserstoffgruppen sind Amine oder Anhydride. Die Reaktion der Harz- und Härtermoleküle ist exotherm und ohne Nebenprodukte, was die Herstellung von hochqualitativen Bauteilen ermöglicht. [65,66] Die Reaktion einer Glycidyl- und einer Diamingruppe zur kovalenten Bindung ist in Abbildung 13 dargestellt.



**Abbildung 13:** Polyadditionsreaktion von Epoxidharzen nach [65]

Da Harz- und Härtergruppen je miteinander reagieren und keine Polymerisation mittels Radikalen stattfindet, müssen diese stöchiometrisch vermischt werden. Die Reaktionsstöchiometrie definiert sich über die Anzahl der Reaktivgruppen pro Molekulargewicht und wird als EP- oder Amin-Äquivalentgewicht (Epoxy-Equivalent-Weight „*EEW*“; Amine-Equivalent-Weight „*AEW*“) bezeichnet. [65]

Der Aufbau von Harzen und Härtern ist entsprechend der Syntheserouten sowie Funktionalitäten der Monomere und Oligomere ist vielfältig. Somit sind diese Monomere und Oligomere flexibel für viele Anwendungen hinsichtlich Verarbeitung und Endeneigenschaften. In Abbildung 14 sind wesentliche relevante Harz- und Härtermoleküle dargestellt. Das Diglycidylether von Bisphenol A („DGEBA“), welches aus Epichlorhydrin und Bisphenol A synthetisiert wird, ist das gängigste Epoxidharzmonomer. Auf Basis von Bisphenol F werden Harze wie Diglycidylether von Bisphenol F oder längerkettige EP-Novolakharze hergestellt. Diese unterscheiden sich in Netzwerkdicke und Viskosität, woraus auch unterschiedliche thermische, mechanische und Verarbeitungseigenschaften resultieren [67]. Höchste  $T_g$  durch hohe Vernetzungsdichten können durch Spezialmonomere wie Aminophenol-basiertem Triglycidyl-para-aminophenol („TGPAP“) oder auf aromatischem Amin basierten Tetraglycidylmethyldianilin („TGMDA“) erreicht werden [66].



**Abbildung 14:** Gängige industriell verwendete Epoxidharze und Aminhärter

Ebenso wie die Epoxidharzmoleküle bilden unterschiedliche Härtermoleküle durch deren unterschiedlichen molekularen Aufbau verschiedene Netzwerke aus. Dies resultiert in unterschiedlichen  $T_g$ , thermischen und mechanischen Eigenschaften. Weiterhin eignen sich einige Härter wie Polyetheramin (PEA), Isophorondiamin (IPDA) oder Diethyltoluoldiamin (DETDA) aufgrund des flüssigen Aggregatzustands besonders für Infusions- oder Injektionsverfahren. Da diese als 2K-Systeme nach Vermischung der Einzelkomponenten jedoch wenig bis keine Latenz zeigen, ist deren Anwendung als Prepreghärter gänzlich ungeeignet. Hierfür sind Dicyandiamid (DICY) oder Diaminodiphenylsulfon (DDS) prädestiniert [68,69]. Nach Vermischung und Halbzeugimprägnierung ist ein Lagern der Materialien von einigen Wochen bis Monaten möglich [47,70,71]. Insbesondere das DICY hat durch die unterschiedlichen Isomerstrukturen einen komplexen Härtungsmechanismus [70,72–74]. Das DICY ist nach Angaben der heutigen Hersteller bis zu 12 Monate in einer 1K-Mischung lagerbar, ohne Monomerumsatz zu zeigen [75]. Es braucht eine Härtungstemperatur von 180 °C für mehrere Stunden. Dieses träge Reaktionsverhalten, kann beispielsweise durch die Zugabe von Beschleunigeradditiven wie Imidazolen [76–79] oder Uronen [73,76,80,81] erzielt werden. Diese verringern jedoch die Latenz [47] und die thermo-mechanischen Eigenschaften wie  $T_g$ .

Einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen und vor allem die thermomechanischen Eigenschaften hat die Steifigkeit des Polymergrundgerüsts, das sogenannte Backbone. Dieses ist definiert durch Vernetzungspunkte („crosslinks“) zwischen Harz und Härter und auch die aromatischen Strukturen. Diese bringen aufgrund der C=C-Doppelbindungen, die im Benzolring

vorhanden sind, eine sehr hohe Steifigkeit in das Netzwerk. Langkettige, linear aliphatische Härter wie PEA mit einem Molekulargewicht von 240 g/mol wirken jedoch flexibilisierend, weswegen die  $T_g$  mit einem bifunktionellen DGEBA nur bei rund 90 °C liegen [82]. Im direkten Vergleich hierzu hat DDS nahezu dasselbe Molekulargewicht von 248 g/mol. Dennoch zeigt die Literatur höhere  $T_g$  (Verlustfaktor) bis zu 215 °C [83], da zwei Aromaten das Netzwerk versteifen. Die Art und Weise, wie unterschiedliche Harze und Härter in Kombination das Netzwerk bilden und somit die Eigenschaften definieren, ist komplex und in vielen Studien betrachtet worden.

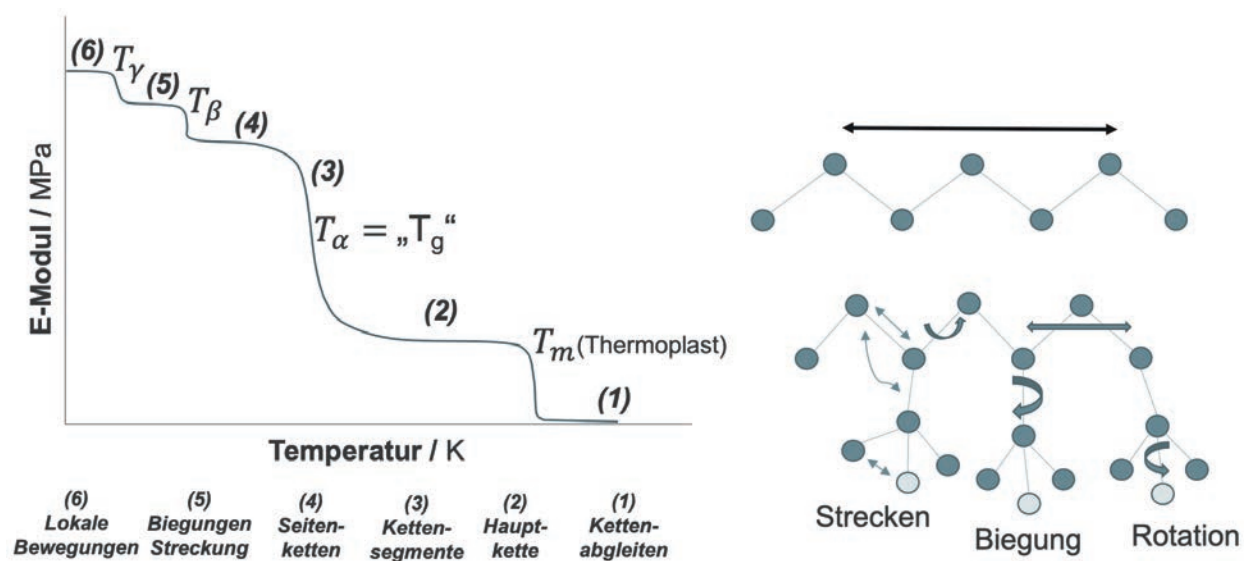
Der Einfluss der unterschiedlichen Harz- und Härterstrukturen auf die kryogenen mechanischen Eigenschaften wurde im Stand der Technik nur unzureichend beschrieben. Entsprechende Publikationen bezüglich der mechanischen Eigenschaften werden im nachfolgenden Kapitel diskutiert.

## **2.4 Mechanische Eigenschaften von Epoxidharzen in Abhängigkeit der Temperatur**

In diesem Kapitel werden die Einflüsse der erforderlichen Betriebstemperatur bei der kryogenen LH<sub>2</sub>-Speicherung auf die Materialeigenschaften erörtert. Insbesondere soll auf das Elastizitätsmodul, die Festigkeit und Bruchdehnung unter Druck- und Zugbelastung, sowie die Bruchzähigkeit genauer eingegangen werden.

### **2.4.1 Elastizitätsmodul**

Grundsätzlich ist das E-Modul von Kunststoffen als Materialeigenschaft abhängig von der Temperatur. Dies ist zurückzuführen auf die einzelnen Energiezustände der Moleküle und deren Bindungen, welche in der Kette oder dem Netzwerk je nach Energiezustand beweglich sind. Nach dem Crankshaft Modell werden Moleküle als mobile Segmente mit gewissen Freiheitsgraden betrachtet. Je nach Anregungszustand äußern sich diese in Strecken, Biegen und Rotieren der Segmente. Die Freiheitsgrade können durch eine Vergrößerung des freien Volumens oder durch Einbringung von Energie in Form von Temperatur erhöht werden. Hieraus resultieren in Abhängigkeit der Molekülstruktur die Glasübergangstemperaturen. Da die Sub-Molekülstrukturen mitunter vielseitig aufgebaut sind, resultieren unterschiedliche Sub-Glasübergangsbereiche, die Relaxationstemperaturen  $T_\alpha$ ,  $T_\beta$  und  $T_\gamma$ . [84,85] Die Verbindung zwischen Molekülbewegung und Änderung des E-Moduls ist in Abbildung 15 dargestellt.

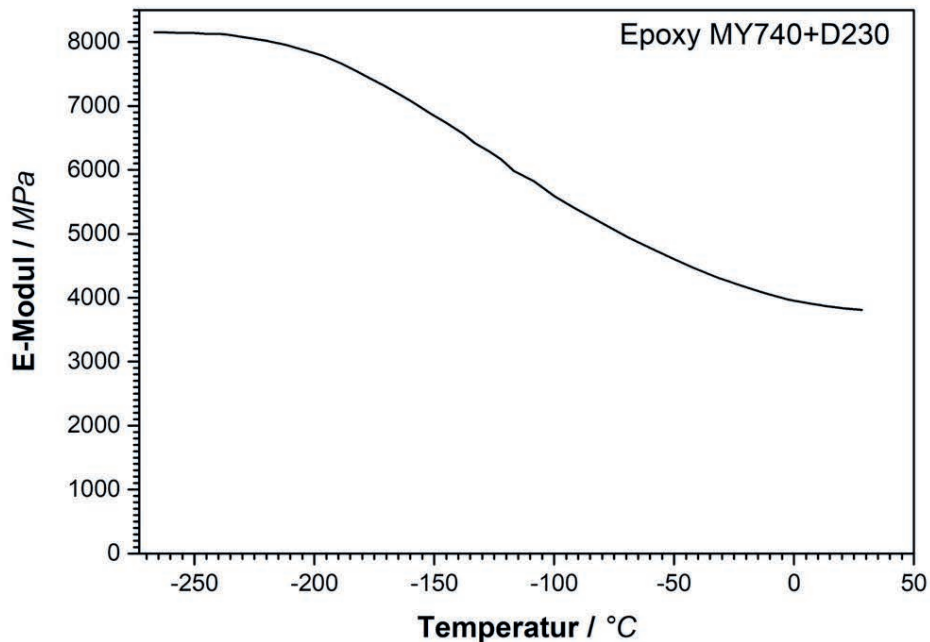


**Abbildung 15:** Einfluss der Relaxationstemperaturen auf das E-Modul in Abhängigkeit der Temperatur nach [84]

Bei sehr geringen Temperaturen sind die Freiheitsgrade stark eingeschränkt und es können lediglich lokal kleine Bewegungen von Seitenketten erfolgen (6). Mit Temperaturerhöhung wird die  $\gamma$ -Relaxation durchlaufen, welche es den Seitenketten erlaubt sich zu strecken, zu biegen oder zu rotieren (5). Mitunter sind hier vor allem bei Epoxidharzen Alkylgruppen zu nennen. Die genaue Messung bei solch tiefen Temperaturen zur Identifizierung ist jedoch nicht immer trivial [84,86]. Danach erfolgt die  $\beta$ -Relaxation (4). In diesem Bereich bewegen sich komplette Seitenketten und Teile der Hauptketten mit 4-8 Atomen [84,87], wie beispielsweise die aromatischen Benzolringe im Epoxidharz [86]. Wird die Temperatur weiter erhöht, kommt die Kette in den „eigentlichen“ Glasübergangsbereich, die  $T_\alpha$ . Hier verliert das Molekül - beziehungsweise das Netzwerk - seine Steifigkeit durch die ermöglichte Beweglichkeit des Hauptgerüsts, was in einem starken Verlust des Moduls resultiert.

Es lässt sich hieraus ableiten, dass die Beweglichkeit der Molekülketten zum einen von deren Energiezustand und zum anderen von deren lokalen Freiheitsgraden abhängig ist. Lokale Freiheitsgrade werden durch eine stärkere Vernetzung oder eine gesteigerte Anzahl an unbeweglichen Benzolringen im Netzwerk stark eingeschränkt. Daraus resultieren die höheren Glasübergangstemperaturen von hochvernetzten EP. Bei kalten Temperaturen ist ebenfalls eine erhöhte Steifigkeit zu erwarten, da das Netzwerk sich intern verspannt und noch weniger Einzelbewegungen stattfinden können.

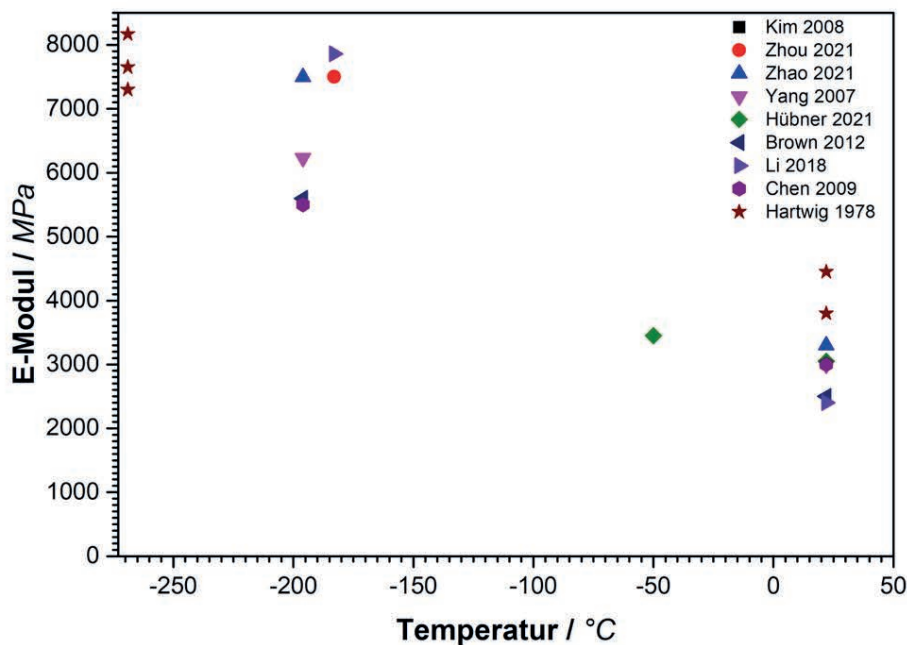
Allgemein ist eine präzise Einordnung der einzelnen Sub- $T_g$  der Molekülsegmente oft durch die nötigen Messbedingungen erschwert. Besonders DSC- und DMTA-Messungen werden oft gekoppelt mit der NMR-Spektroskopie [82,86], was einen hohen Messaufwand für einzelne Systeme bedeutet. Aufgrund der hohen Relevanz von Epoxidharzen als Beschichtungen für beispielsweise Supraleiter, wurden deren Eigenschaften unter kryogenen Eigenschaften bereits von den 1970er bis 1990er Jahren mit großem Fortschritt von der Forschungsgruppe um Hartwig untersucht [88–93]. Die Modulkurve unterschiedlicher Epoxidharze bis zu kryogenen Temperaturen ist nachfolgend in Abbildung 16 dargestellt.



**Abbildung 16:** Gemessenes E-Modul eines untersuchten Standard EP Harz MY740 (DGEBA) mit dem Härter PEA D230 in Abhängigkeit der Temperatur nach [93]

Hartwig hat 1978 bereits die Veränderung des Moduls im Bereich von  $-269\text{ °C}$  (4 K) bis  $+30\text{ °C}$  (303 K) gemessen [93]. Hierbei wurde an einem Modellsystem aus MY740 und Jeffamine D230, ähnlich zu den chemischen Komponenten des EP1 dieser Arbeit, ein starker Anstieg des Moduls bis hin zu  $-269\text{ °C}$  gezeigt. Konkret steigt das E-Modul über 8000 MPa an, was im Vergleich zur RT etwa eine Verdopplung darstellt. Aufgrund der Versteifung beziehungsweise Kontraktion des Polymernetzwerks ist ein grundsätzlich anderes Verhalten unter Last zu erwarten, was zusätzlich das Verhalten im Komposit deutlich beeinflusst. Allgemein läuft das E-Modul unter etwa  $-220\text{ °C}$

in ein Plateau. Die Steigungsänderungen können den zuvor beschriebenen Relaxationstemperaturen zugeordnet werden. Ein Überblick über die in der Literatur verfügbaren Kennwerte von temperaturabhängigen E-Moduli von Epoxidharzen ist in Abbildung 17 dargestellt. Hierbei sind auch die E-Modul Werte der EP Systeme bei RT verglichen. Aufgrund der unterschiedlichen Molekülstrukturen variieren die Werte auch bei RT im Bereich zwischen 2500 und 4300 MPa. Signifikant ist jedoch die allgemeine Steigerung des E-Moduls über den tiefkalten Bereich hin zu  $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Speziell werden oft kryogene Messungen bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\text{LN}_2$  durchgeführt, da dieses Medium mit weniger Sicherheitsrisiken im Vergleich zu  $\text{LH}_2$  verbunden und deutlich günstiger als  $\text{LHe}$  ist.



**Abbildung 17:** Verlauf des Zug-E-Moduls in Abhängigkeit der Prüftemperatur nach [93–101]

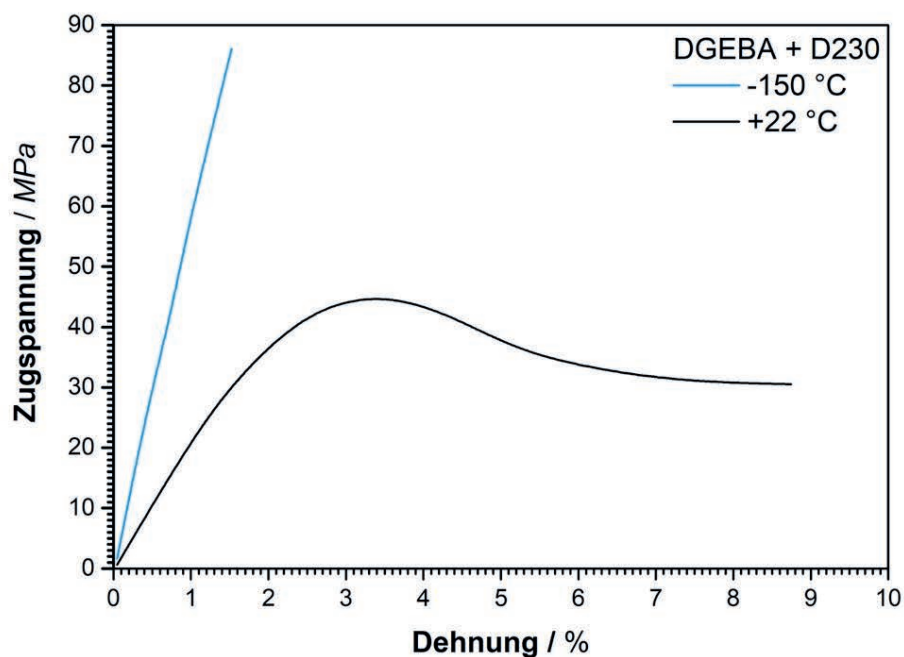
Das Verhalten aus Abbildung 17 zeigt, dass die Hauptkette einfriert und unbeweglich wird. Der Freiheitsgrad der Einzelsegmente wird eingeschränkt und das Material verhält sich zunehmend energieelastisch [93]. Damit verbunden ist auch ein energieelastischer Bruch des Materials ohne Kettenbewegung, Abgleiten oder Strecken der kovalenten Bindungen. Ein energieelastischer Bruch ohne plastische Deformation reduziert die Bruchdehnung deutlich.

Eine starke Modulsteigerung der Matrix ist bei Kompositen unter kryogener Temperatur zwangsläufig einzuberechnen und muss in der Entwicklung von EP Matrices für Verbundwerkstoffe berücksichtigt werden. Hohe Moduli führen zu sprödbrechendem, energieelastischem Material-

verhalten und verändern in der Folge auch das Verhalten des späteren Verbundwerkstoffs. Der in der Literatur bereits betrachtete Einfluss der Versteifung des Netzwerks auf Festigkeit und Bruchdehnung wird im nächsten Kapitel diskutiert.

### 2.4.2 Zugfestigkeit und -dehnung

Aus der Versteifung des Polymernetzwerks erfolgt neben der deutlichen Steigerung des E-Moduls auch eine Veränderung des Dehnungsverhaltens und die dazugehörige Spannung bei Bruch sowie ein mögliches Fließen von weitmaschig vernetzten EP. Das grundsätzliche Verhalten eines EP unter Zugbelastung ist in Abbildung 18 bei +22 °C und -150 °C dargestellt.

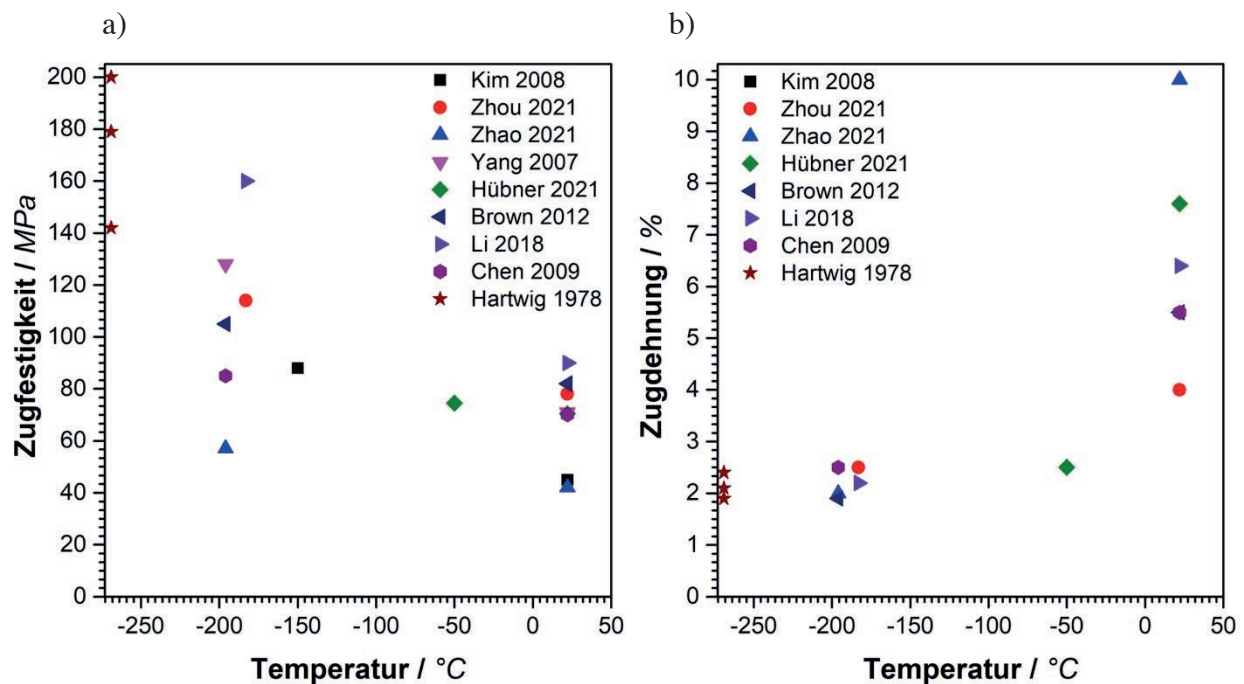


**Abbildung 18:** Exemplarisches Beispiel eines Zugversuchs von DGEBA und Jeffamin D230 nach [94]

Das hier untersuchte DGEBA vernetzt mit D230 ähnlich zum hier in der Arbeit untersuchten EP1 und bricht bereits bei -150 °C spröde [94]. Das System in dieser Publikation hat bei RT eine ausgeprägte Streckgrenze und zeigt eher geringe Festigkeiten. Die Dehnung ist jedoch für EP Harze mit nahezu 9 % herausragend hoch. Bei -150 °C verändert sich das Verhalten grundlegend. Die Dehnung sinkt unter 2 %, es erfolgt keine plastische Deformation. Hier lässt sich besonders die Verringerung der Dehnung durch das nahezu rein energieelastische Verhalten des Polymer Rückgrats feststellen. Gleichzeitig verdoppelt sich die Festigkeit sich nahezu auf über 85 MPa.



Weiterführend wurde ein Screening der verfügbaren Literaturdaten hinsichtlich der Festigkeit und Dehnung über von  $-269\text{ °C}$  bis  $+22\text{ °C}$  durchgeführt, was in Abbildung 19a) und b) aufgetragen ist. Links ist bei der Zugfestigkeit deutlich die Steigerung bei geringen Temperaturen zu sehen, was mit dem energieelastischen Verhalten erklärt werden kann. Bei RT verfügen die meisten der hier ausgesuchten EP über eine Festigkeit zwischen 50 und 85 MPa. Hin zu kryogenen Temperaturen steigt diese bei  $-269\text{ °C}$  deutlich auf bis zu 200 MPa an. Bei  $-196\text{ °C}$  liegen die Werte leicht darunter.

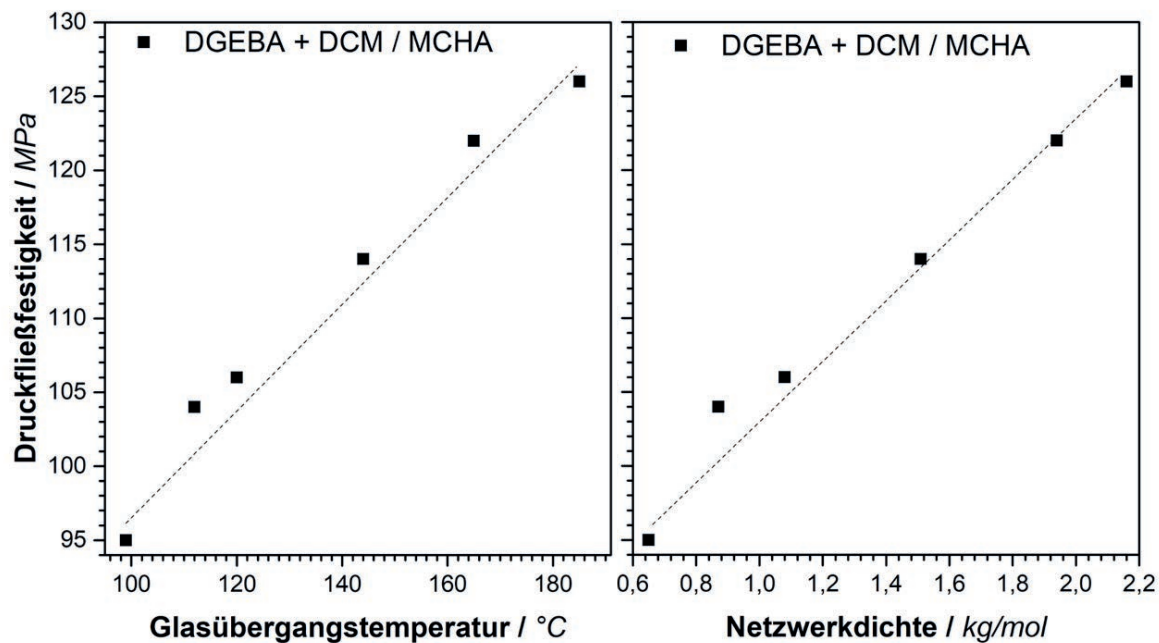


**Abbildung 19:** a) Verhalten Zugfestigkeit von EP Harzen und b) der Dehnung, beide nach [93–101]

Bei RT liegt die Bruchdehnung im Bereich zwischen 4 und 10 %. Bereits ab  $-50\text{ °C}$  sinkt diese ab und erreicht einen Grenzwert von etwa 2 %. Auffallend ist, dass dies ein Minimalplateau darstellt. Ein möglicher Grund hierfür ist das Dehnungsvermögen der molekularen Bindungen, sowie die Streckung der Bindungen im dreidimensionalen Netzwerk, bevor diese brechen. Aufgrund der amorphen Struktur des EP ist nicht von Gleitvorgängen wie bei Thermoplasten auszugehen. Es ist davon auszugehen, dass 2 % Dehnung als ein mittlerer Wert für die Dehnung von EP beim absoluten Nullpunkt betrachtet werden kann. Die Dehnung des EP bei RT - ob 4 oder 10 % - hat in der Literatur keinen Einfluss auf die Dehnung bei kryogener Temperatur, wenn die Systeme sich unterhalb der (Sub-) Glasübergangstemperaturen befinden

### 2.4.3 Druckbelastung

Aufgrund der Sprödigkeit von Duromeren ist unter Zugbelastung tendenziell bereits bei RT wenig plastisches Fließen zu beobachten. Zur Beurteilung des bruchmechanischen Verhaltens wird in der Literatur das Verhalten unter Druckbelastung als Ersatz herangezogen [102]. Besonders bei Duromeren sind die Eigenschaften hinsichtlich Netzwerkdicke und -steifigkeit in direkter Relation zum druckinduzierten Fließen beziehungsweise einer vorhandenen Fließgrenze zu sehen. Nachstehend ist in Abbildung 20 die Druckfließfestigkeit in Abhängigkeit der Netzwerkdicke dargestellt. Durch die Verwendung der Härter 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan (DCM) und des Kettenverlängerers Methylcyclohexylamin (MCHA) konnte bei stöchiometrischer Härtung ein Netzwerk mit unterschiedlicher Netzwerkdicke hergestellt werden.



**Abbildung 20:** Einfluss der Netzwerkdicke auf Druckverformungsverhalten von DGEBA mit DCM / MCHA gehärtet nach [103]

Der starke Effekt der Vernetzungsdichte, beziehungsweise der Glasübergangstemperatur wird hier deutlich. Das untersuchte EP System zeigt mit steigender Vernetzung, beziehungsweise einer steigenden  $T_g$  eine steigende Durchfließgrenze. Ein starker Einfluss des molekularen Aufbaus auf die Fließgrenze von dreidimensional vernetzten Duromeren wird hier deutlich.

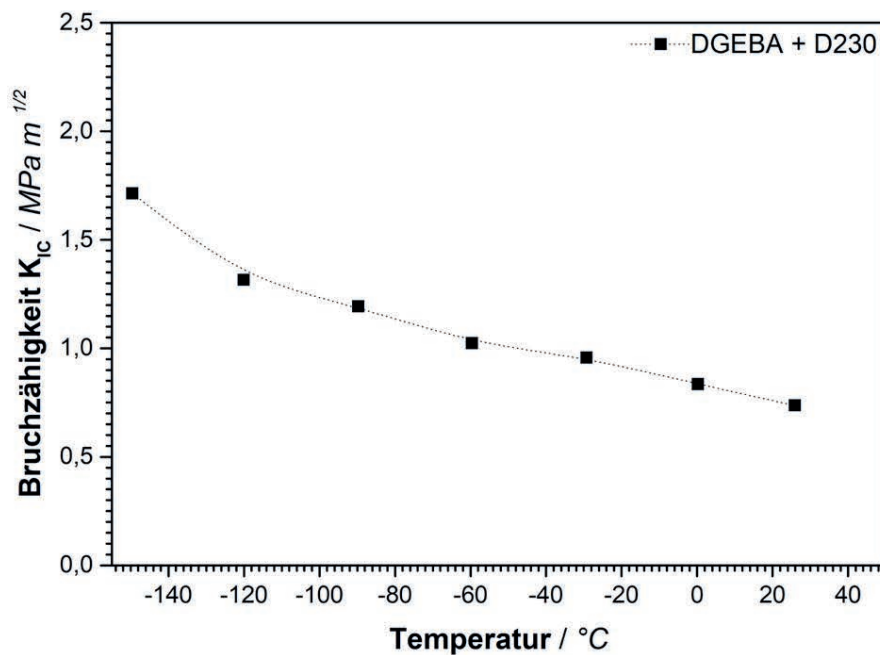
Unter kryogenen Temperaturen wurden wenig Untersuchungen hinsichtlich des Druckfließverhaltens von unterschiedlichen EP durchgeführt. Chen untersuchte modifizierte EP Systeme mittels

Polysiloxanpartikeln und beschrieb den Einfluss der Partikel unter kalten Temperaturen bei  $-109\text{ °C}$ ,  $-80\text{ °C}$ ,  $-55\text{ °C}$  und  $+22\text{ °C}$  [102]. Hier ist eine deutliche Erhöhung der Fließfestigkeit bei  $-109\text{ °C}$  von  $303\text{ MPa}$  im Vergleich zu RT von  $111\text{ MPa}$  zu beobachten [104]. Dies ist mit dem deutlichen Versteifen des Netzwerks erklärt worden. Zhao zeigte eine Erhöhung der Druckfließfestigkeit von  $115\text{ MPa}$  auf bis zu  $390\text{ MPa}$  bei  $-196\text{ °C}$  [96]. Ebenfalls wurde in Voruntersuchungen zu dieser Arbeit das Druckfließverhalten eines zähmodifizierten EP2 für kryogene Anwendungen untersucht. Eine stetige Verringerung der Druckfließgrenze mit Erhöhung der Prüftemperatur von  $-196$  bis  $+90\text{ °C}$  wurde hier gemessen und Druckfestigkeitswerte wurden von etwa  $120\text{ MPa}$  bei RT auf bis zu  $500\text{ MPa}$  bei  $-196\text{ °C}$  erhöht [105].

Es lässt sich somit zusammenfassen, dass sowohl erhöhte Netzwerkdichten, erhöhte Glasübergangstemperaturen, als auch geringe Temperaturen die Druckfestigkeit erhöhen und die Tendenz zum Fließen des Materials verringern. Insbesondere der Einfluss dieses Fließens bzw. plastischen Verhaltens auf die bruchmechanischen Phänomene bei kryogenen Temperaturen ist in der Literatur nicht beschrieben.

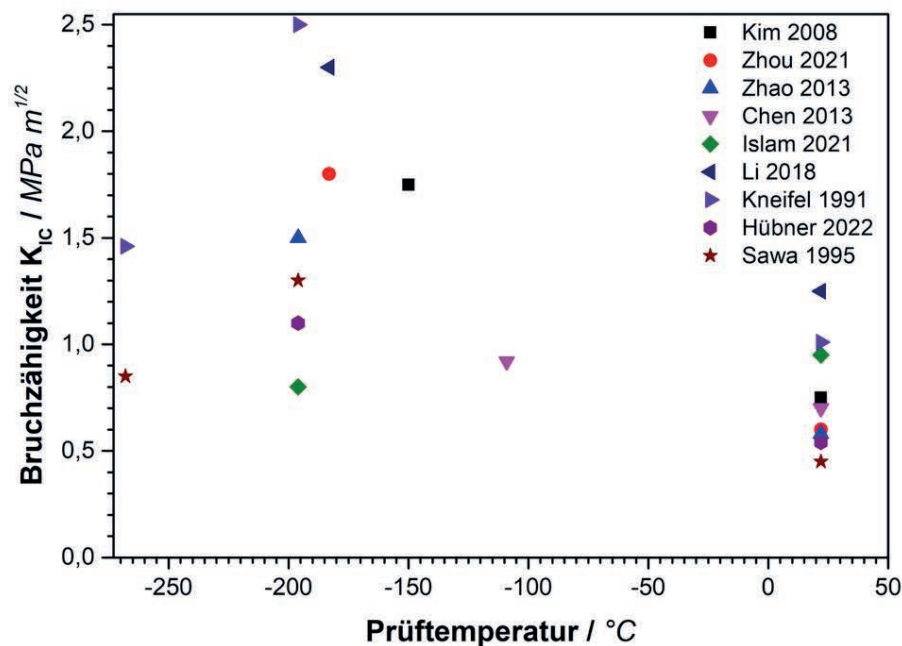
#### **2.4.4 Bruchzähigkeit und Plastizität**

Die Bruchzähigkeit von Duromeren und speziell von Epoxidharzen lässt sich durch die linear elastische Bruchmechanik nach Griffith und Irwin beschreiben [106,107]. Dadurch lassen sich Plastizität und insbesondere der Widerstand des Materials gegen Rissausbreitung quantifizieren. Der kritische Spannungsintensitätsfaktor in Mode I ( $K_{IC}$ ) beschreibt nach ISO 13586 die Bruchzähigkeit als Kennwert. Die dabei abgebaute, modulabhängige Rissenergie wird daraus analog als  $G_{IC}$  berechnet [108]. Insbesondere Epoxidharze als Duromere gelten dabei als spröde und erfahren wenig plastische Deformation vor beziehungsweise während des Rissfortschritts [109]. Besonders bei kalten Temperaturen tritt eine weitere vermeintliche Versprödung von Materialien ein, jedoch ist das Verhalten nicht allein nur am  $K_{IC}$ -Kennwert auszumachen. Nachfolgend ist in Abbildung 21 der  $K_{IC}$  in Abhängigkeit der Prüftemperatur dargestellt.



**Abbildung 21:** Spannungsintensitätsfaktor  $K_{IC}$  in Abhängigkeit der Prüftemperatur nach [94]

Bei RT liegen Werte von 0,7-0,8  $MPa m^{1/2}$  vor, was üblich für das moderat zähe EP-System DGEBA-PEA D230 ( $T_g$  ca. 90 °C) ist. Bei -150 °C Prüftemperatur steigt dieser Wert auf etwa 1,7  $MPa m^{1/2}$  an. Dieses Verhalten ist vorerst konträr zum erwarteten Trend zu sehen. Grund hierfür ist die Verringerung der kovalenten Bindungslängen. Hieraus resultiert ein erhöhtes molekulares Energiepotential, woraus erhöhte Steifigkeiten resultieren. Für den  $K_{IC}$ -Wert geht die Kraft zum Initiieren eines instabilen Risswachstums nach der Norm ISO 13586 linear ein. Somit steigt in erster Linie die Kraft zum Rissfortschritt an, nicht aber unbedingt die oft als solche bezeichnete Bruchzähigkeit. In der Literatur werden in einigen Publikationen die bruchmechanischen Phänomene von Epoxidharzen beschrieben, was als Überblick in Abbildung 22 graphisch illustriert ist.

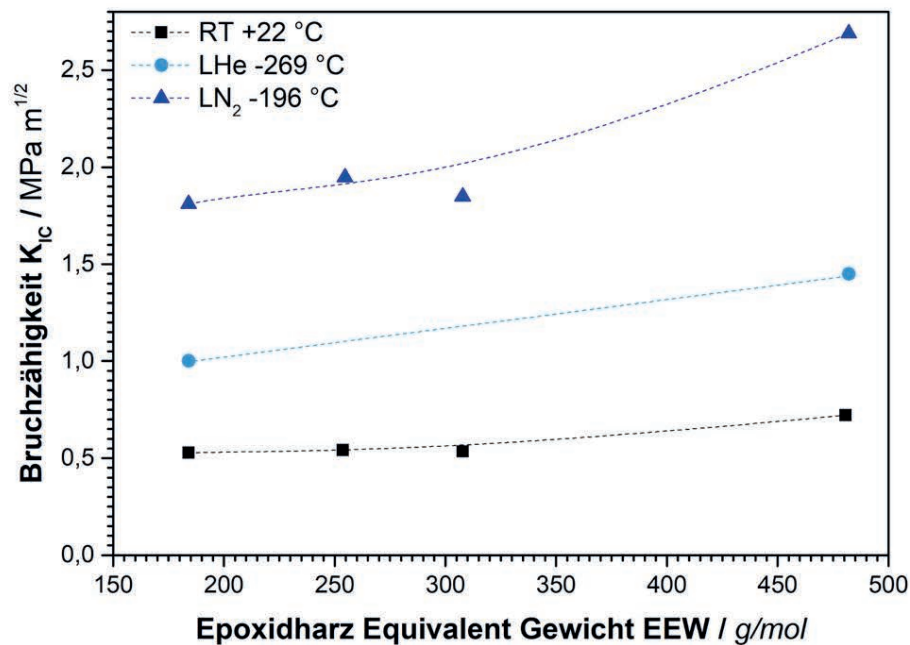


**Abbildung 22:** Veränderung der Bruchzähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur nach [89,94,95,99,102,105,110–112]

Hierbei wird deutlich, dass obiger Trend des DGEBA+D230 kein Einzelfall ist und in allen Publikationen der Trend eines steigenden  $K_{IC}$  beschrieben wird. Während bis  $-196\text{ °C}$  viele Messwerte bekannt sind und der  $K_{IC}$  teils auf  $2,5\text{ MPa m}^{1/2}$  steigt, sind bei  $-269\text{ °C}$  im Prüfmedium LHe nur wenige Daten bekannt. Insbesondere der Einfluss der EP-Struktur wird oft diskutiert.

Bereits Hartwig beschrieb 1978 einen Einfluss der Netzknotenabstände auf die Bruchzähigkeit bei  $+22\text{ °C}$ ,  $-196\text{ °C}$  und  $-268\text{ °C}$  [93] und zeigte, dass die mechanischen Eigenschaften nahe dem absoluten Nullpunkt bei geringen Netzwerkichten besser sind als bei hochvernetzten Systemen. Sawa zeigte in TGMDA – DGEBA Systemen, dass ein steigender Anteil von zweifunktionellem DGEBA Spannungsspitzen reduzierte und somit den  $K_{IC}$  steigert [112]. Eine weitere Publikation von Ueki zeigt einen positiven Einfluss von verlängerten Ketten im Duomer mittels Phenoxyharzen, was zur Steigerung des  $K_{IC}$  führte [113].

Verlängerte Ketten im System lassen sich ebenfalls durch die Erhöhung des Epoxy-Equivalent Gewichts („*epoxy-equivalent-weight*“ EEW) beschreiben. Das EEW korreliert mit der Wiederholungszahl  $n$  des Bisphenol A Mittelglieds im zweifunktionellen DGEBA. Der Zusammenhang ist nach Sawa [114] in nachfolgender Abbildung 23 illustriert.

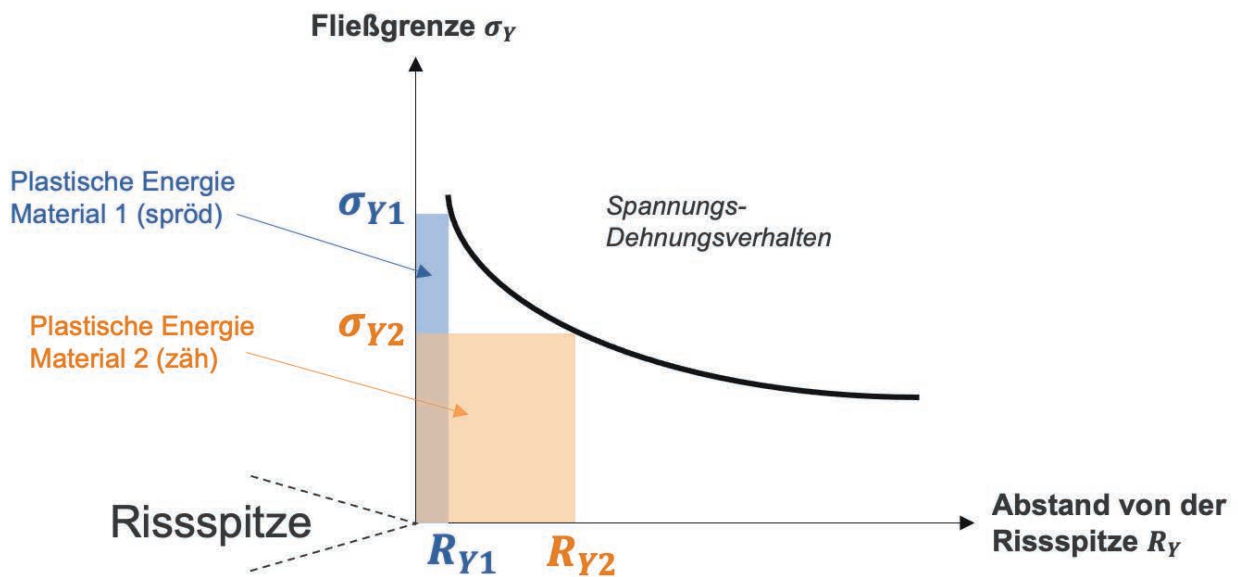


**Abbildung 23:** Einfluss des EEW von poly-DGEBA auf die Bruchzähigkeit nach [114]

Eine gesteigerte Kettenlänge bei gleichbleibender DGEBA Funktionalität von 2 lässt die Vernetzungsdichte sinken, was die Mobilität verbessert und das freie Volumen erhöht. Das Netzwerk wird deformierbar. Die Steigerung der Kettenlänge hat hier eine Erhöhung des  $K_{IC}$  bei -196 °C in LN<sub>2</sub> und -269 °C in LHe zur Folge. Sowohl bei dieser Publikation als auch bei Hartwig ist der  $K_{IC}$  in LHe im Vergleich zu LN<sub>2</sub> gefallen. Es konkurrieren somit vermutlich zwei gegenläufige Effekte:

- 1) Durch die Kälte wird die Hauptkette des Polymers kontrahiert, was die nötigen Kräfte zum Weiterreißen des Risses und damit des  $K_{IC}$  stark erhöht.
- 2) Nahe dem absoluten Nullpunkt ist jegliche Beweglichkeit des Moleküls, eingefroren, was den letzten Rest an elastischer Deformation nimmt und die Kräfte wieder sinken lässt.

Im Allgemeinen lassen sich die Trends durch verlängerte Ketten im System als auch weniger Netzknotenpunkte damit zusammenfassen, dass das freie Volumen steigt. Ein kleiner Teil von Beweglichkeit der Haupt- und Nebenketten wird bei Risswachstum zugelassen, was die elastische Deformierbarkeit erhöht. Diese elastische Deformierbarkeit bei Kälte des Materials wird im  $K_{IC}$  allein jedoch nicht mit einbezogen. Hierfür muss die plastische Zone vor dem Riss betrachtet werden, die von Irwin bereits 1960 beschrieben wurde [115] und nachfolgend in Abbildung 24 illustriert ist.



**Abbildung 24:** Empirische Illustration des Zusammenhangs zwischen Bruchzähigkeit und Fließspannung nach [115,116]

Die plastische Zone beschreibt die Aufweitung einer Deformationszone vor dem Riss. Je größer diese wird, desto mehr Fließprozesse sorgen für Abbau von Rissenergie. Mit Einbeziehung des Spannungs-Dehnungsverhaltens wird hier offensichtlich, dass das nahezu energieelastische Verhalten von EP bei kryogenen Temperaturen trotz des hohen  $K_{IC}$  ein signifikant verringertes plastisches Verhalten zur Folge hat. Das Integral der Rissenergie wird genau wie die plastische Zone bei Kälte verringert. Durch dieses Verhalten wurden neben den intrinsischen Zähigkeitssteigerungen, wie die Verlängerung der Kettenlängen, auch extrinsische Strategien untersucht. Ein Beispiel hierfür ist die Zugabe von partikulären Additiven für verbesserte kryogene Performance. Dies wird im nachfolgenden Kapitel erörtert.

#### 2.4.5 Zähigkeitsmodifikation von Epoxidharzen durch Additive

Zur Zähigkeitssteigerung von Epoxidharzen sind seit vielen Jahrzehnten erfolgreiche Strategien entwickelt worden. Mithilfe von Additiven auf organischer oder anorganischer Basis können bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen wie Scherfließen, Partikelablösen, Rissumlenkung sowie Kavitation erzeugt werden [117–121]. Diese führen zur Unterdrückung der Rissentstehung, erhöhen die dissipierte Rissenergie, falls der Riss anfängt zu laufen und dem verlangsamt diesen gegebenenfalls, was wiederum zum Rissstop führen kann. Prominente Vertreter der Additive für Duromere sind unter anderem Thermoplaste [122,123], Kautschuke/Elastomere [121,124–127],

Silikone [98,128–134], kohlenstoffbasierte Additive (CNT, Ruß, Graphen) [94,100,135,136], oder keramische/nicht-metallische Zusatzstoffe [104,111,137,138]. Insbesondere die chemische Kompatibilität mit der EP Matrix, die eine Phasenbindung ermöglicht, die Partikelgröße, die Zugabemenge und die Dispersionsgüte haben großen Einfluss auf die Effizienz der Additive. Nachfolgend sollen die Untersuchungen aus der Literatur bei kryogenen Umgebungen dargestellt werden. Zu den allgemeinen Gegebenheiten der Zähigkeitssteigerung sei auf die genannten Literaturquellen verwiesen.

Die gängigsten Additive, welche zur Zähigkeitssteigerung führen sind Elastomer-Kautschuke. Diese werden seit vielen Jahrzehnten erfolgreich eingesetzt, und sind als „weiche“ Additive zu betrachten, also Polymere mit einem geringeren Modul als die Matrix. Bei der Standardanwendungstemperatur von +22 oder +80 °C sind diese dabei im gummi-elastischen Zustand über  $T_g$ , welcher etwa zwischen -50 bis -20 °C liegt. Hieraus ergibt sich auch die hohe Effizienz zur Zähigkeitssteigerung. Kryogene Temperaturen sind jedoch viel niedriger als der  $T_g$  von Kautschuken. Polymere mit geringerem  $T_g$  als Kautschuke sind unter anderem Silikone. Diese sind aufgrund der Polarität zwar theoretisch nicht mit Epoxidharzmatrices kompatibel, können aber mithilfe einer räumlichen Trennung durch Endgruppenseparation oder Hüllen (Core-Shell-Partikel) trotzdem eingebracht werden. Der Silikonkern hat hierbei  $T_g$  von etwa -150 bis -120 °C und ist bei deutlich tieferen Temperaturen als Standardkautschuk gummi-elastisch. Der E-Modul von Silikon reicht von einigen MPa bei Flüssigsilikon bis zu einigen GPa bei hochvernetzten Silikonharzen. [139] Die genaue Quantifizierung der einzelnen Systeme (oder Additive) ist somit komplex.

Im Vergleich wurden Kautschuk- und Silikonpartikel vom Typ *KaneAce MX960* unter anderem von Brown [98,140] untersucht. Dabei wurde vor allem bei der Schlagzähigkeit und der Bruchdehnung ein verbessertes Verhalten durch die Silikone beschrieben. Dieses Additiv wurde ebenfalls von Wang untersucht [131]. Insbesondere im Vergleich zu einem ähnlichen Kern-Schale-Partikel auf Basis von Kautschuk (*KaneAce MX130*) wurden bei den Impact-Eigenschaften deutliche Vorteile des Silikonadditivs gegenüber dem Kautschuk vor allem bei kryogenen Temperaturen gemessen. Giannakopoulos zeigte mit *KaneAce MX960* ebenfalls eine starke Steigerung der Bruchzähigkeit [141]. Silikon Kern-Schale-Partikel vom Typ *Albidur EP2240A* wurden jedoch mit Erfolgen unter anderem von Chen eingesetzt. Der  $K_{IC}$  unter kalten Temperaturen wurde nochmals erhöht, was die Funktionsfähigkeit der Partikel bestätigt. [102]

Insbesondere durch die Versprödung der Matrix zeigt sich in der Literatur eine verringerte Effizienz von anorganischen Additiven wie Silikaten oder organischen rigiden Partikeln wie Ruß, CNT



und Graphen für die Steigerung der Zähigkeit. Kim zeigte eine Steigerung des  $K_{IC}$  bei abnehmenden Temperaturen hin zu  $-150\text{ °C}$ . Mit Zugabe von Nanosilikaten und Ruß sank dieser Wert in der Kälte jedoch deutlich von 1,7 auf etwa  $1,2\text{ MPa m}^{1/2}$  [94].

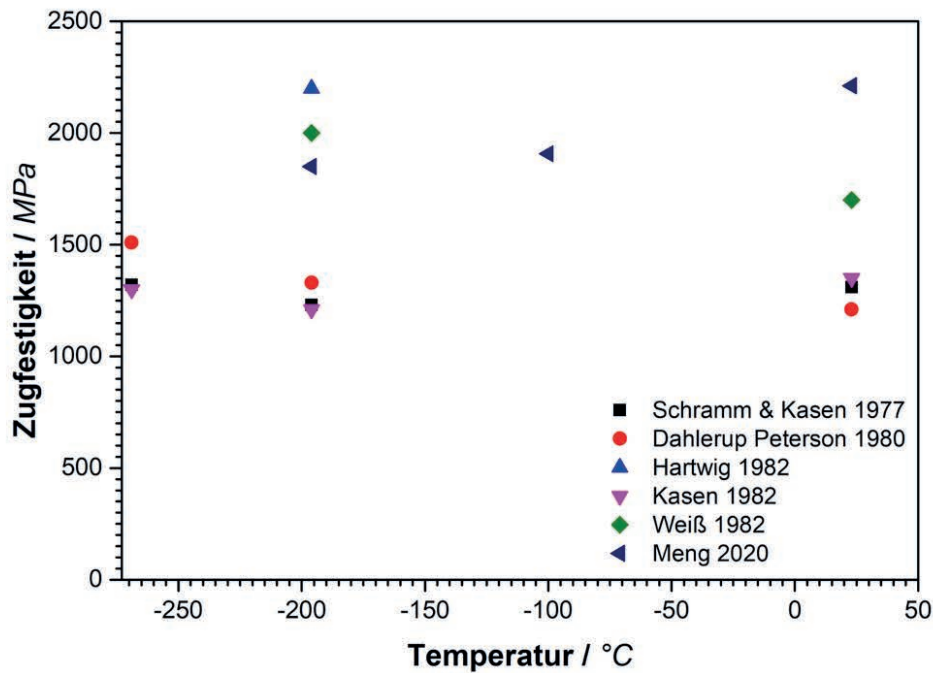
Hinsichtlich der Additivzugabe lässt sich zusammenfassen, dass partikuläre organische Additive wie Silikone einen positiven Effekt auf die Bruchzähigkeit bei kryogenen Temperaturen haben. Da das Modul jeweils von der Verwendung und Vernetzung der jeweiligen verwendeten Produkte abhängt, und diese nicht immer als Bulkmaterial vorliegen, ist die genaue Quantifizierung des Moduls nicht trivial. Trotz der Tatsache, dass die Silikone unterhalb von  $-120\text{ °C}$  in den glasartigen Zustand übergehen, helfen diese aufgrund der weitmaschigen Vernetzung eine gewisse Deformierbarkeit der EP Matrix zu gewährleisten, um die Zähigkeit zu steigern. Somit liegt nahe, in dieser Arbeit eine Strategie zur Performancesteigerung mit einem Additiv auf Silikonbasis zu entwickeln.

## **2.5 Temperaturabhängige mechanische Eigenschaften von Faser-Kunststoff-Verbunden**

Die Veränderungen des Verbundwerkstoffs bei kalten Temperaturen sind auf die Veränderung der einzelnen Komponenten zurückzuführen. Reed und Golda beschrieben dies zusammenfassend damit, dass bei kalten Temperaturen die Festigkeit der faserverstärkten Kunststoffe deutlich zunimmt. Der eigentliche Schwachpunkt des Materials läge bei RT [142]. Mitunter ist diese Schlussfolgerung differenziert zu betrachten, da die Zugfestigkeit im Harz und der Faser und dadurch auch im Verbund steigt, die Dehnung jedoch abnimmt. Besonders bei den auf ein bestimmtes Dehnungslevel ausgelegten Wasserstofftanks sind somit die Veränderungen der Eigenschaften in den nachfolgenden zwei Unterkapiteln genauer beschrieben.

### **2.5.1 Einfluss der Temperatur auf Festigkeit, Bruchdehnung und Modul**

Reed und Golda fassten 1994 wesentliche verfügbare Daten von unidirektionalen Glas-, Aramid- und kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen zusammen [142]. Insbesondere in den 1980er Jahren wurden hier wesentliche Fortschritte bei der Entwicklung der Fasern und Matrices gemacht, sowie die zugehörigen Messtechniken dazu entwickelt. Speziell bei  $-269\text{ °C}$  (4K in LHe) und  $-196\text{ °C}$  (77 K in  $\text{LN}_2$ ) liegen wesentliche ausgewählte Vergleichswerte vor, die nachstehend in Abbildung 25 illustriert sind.



**Abbildung 25:** Einfluss der Temperatur auf die Zugfestigkeit von unidirektionalen Kohlenstofffaserverstärkten Verbunden mit Epoxidharzmatrix nach [143–147] aus Review Paper nach Reed und Golda [142] sowie [148]. Die herangezogenen Quellen beinhalten Faservolumenanteile zwischen 60 und 65 Vol.-%.

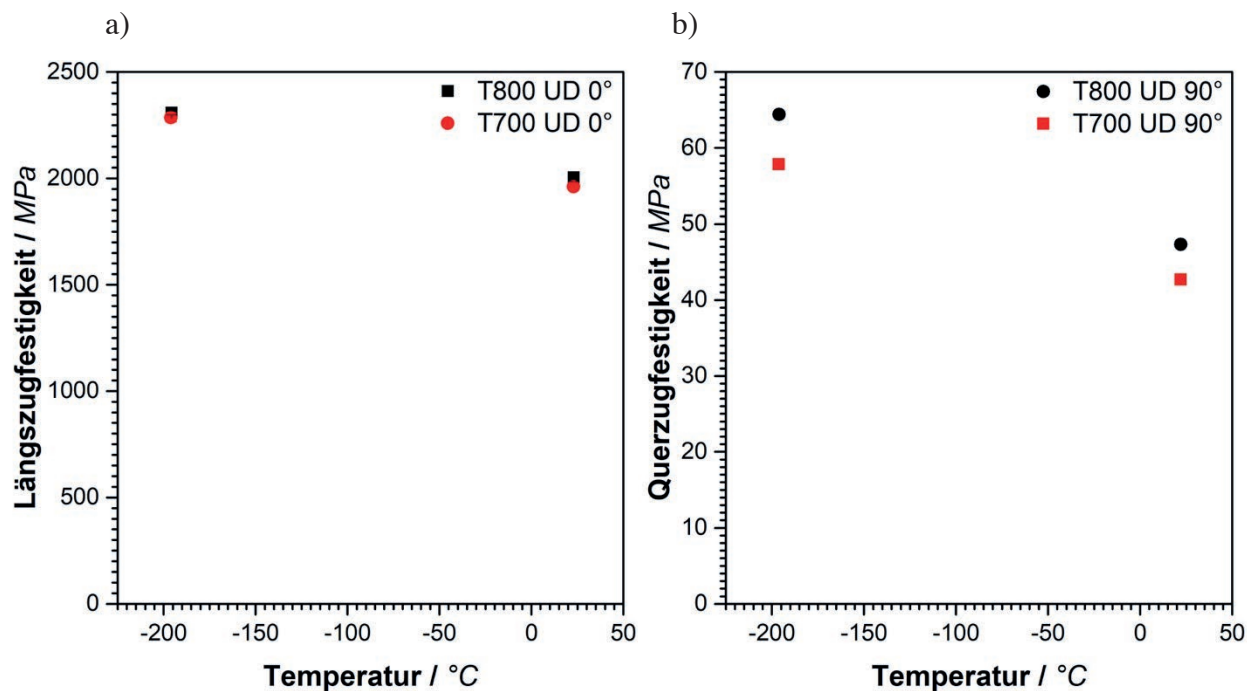
Es wird hierbei auffällig, dass die Zugfestigkeit der untersuchten Systeme im Gesamtbild keinem wesentlichen Trend folgen. Bei Schramm & Kasen [143], Dahlerup-Petersen [147] und Kasen [144] zeigen sich ähnliche Werte für die Festigkeit mit leicht steigender Festigkeit zu kryogenen Temperaturen hin. Gründe hierfür sind die Versteifung der Faserstruktur, welche aus aromatischen Ringstrukturen besteht. Deren kovalente Bindungslänge wird durch die kryogene Temperatur verringert, was die zum Bruch nötige Bindungsenergie erhöht. Das Verhalten unidirektional in Faserrichtung des Verbunds ist faserdominant. Die geringen Temperaturen haben keinen wesentlichen Einfluss auf die Festigkeit.

Im Allgemeinen lässt sich feststellen, dass verglichen zu heutigen Kompositmaterialien niedrige unidirektionale Zugfestigkeitswerte resultieren. Dies ist auf die damaligen Herstellungsqualitäten der Kohlenstofffasern zurückzuführen, welche deutlich unter dem heutigen Niveau liegen. Zugfestigkeitswerte um 3000 MPa mit 60 Vol.-% IM Kohlenstofffasern sind heute gängig [149].

Meng untersuchte ein System mit *Toray T700S* Fasern [148] (Zugfestigkeit Faser nach Datenblatt 4900 MPa). In dieser Publikation sanken die Zugfestigkeitswerte von 2250 MPa bei +22 °C auf 1850 MPa bei -196 °C deutlich ab. Auch die Dehnungen nahmen von 1,4 auf 1,2 % ab. Der Autor

weist ebenfalls auf das im Vergleich zur Literatur unübliche Verhalten hin. Die Dehnung der T700, welche mit 2,2 % im Datenblatt genannt ist, wurde hier auch bei RT nicht erreicht, was möglicherweise auf mangelnde Probenqualität oder Prüfkörpervorbereitung hindeuten kann.

In einer weiteren Publikation ist bei gleichem Messverfahren dezidiert der Unterschied des temperaturabhängigen Verhaltens einer IM Faser (Toray T800) und einer HT Faser (Toray T700) untersucht worden. Die Längs- und Querkzugfestigkeiten der Systeme sind nachfolgend in Abbildung 26a) und b).



**Abbildung 26:** a) Einfluss der Prüftemperatur auf die Längszugfestigkeiten und b) Einfluss der Prüftemperatur auf die Querkzugfestigkeiten von T700 und T800 verstärkten Kompositen nach [150]

Hier wurde ein deutlicher Einfluss der Temperatur gemessen. Beide Systeme zeigen eine Zunahme der Festigkeit von +22 °C hin zu -196 °C. Die Eigenschaften der T700 liegen geringfügig unter denen der T800 aufgrund der niedrigeren Ausgangsfestigkeit der Faser. Ein deutlicher Einfluss der Faser zeigt sich jedoch bei der für Tankstrukturen immens wichtigen Querkzugfestigkeit. Die Festigkeit steigt bei beiden Fasern in der Kälte, jedoch kann ein deutlicher Vorteil der T800 gegenüber der T700 festgestellt werden. Ein Zusammenhang zum Faserdurchmesser (HT T700 7  $\mu\text{m}$ , IM T800 5  $\mu\text{m}$ ) liegt hier nahe. Bei IM Fasern zeigen sich im selben Volumen repräsentativ mehr Fasern und so gesehen zwar kleinere, jedoch mehr matrixreiche Stege dazwischen. Dies ermöglicht vermutlich eine verbesserte Translation der Festigkeit des Harzes in den Verbund quer

zur Faser. Somit sind vor allem die kleineren IM Fasern hinsichtlich Querkzugfestigkeit den HT Fasern überlegen und besitzen ein mechanisch verbessertes Potential für Wasserstofftanks.

Auch andere Einflüsse wie beispielsweise der CTE quer zur Faser, oder die Schlichte sind zu beachten. Der CTE quer zur Faser ist jedoch bei den Produkten ähnlich und verhältnismäßig deutlich geringer als das Harz. Zu den Schichten sind in dieser Publikation keine Angaben verfügbar, beide Fasern sind jedoch mit dem gleichen Sizing kommerziell verfügbar.

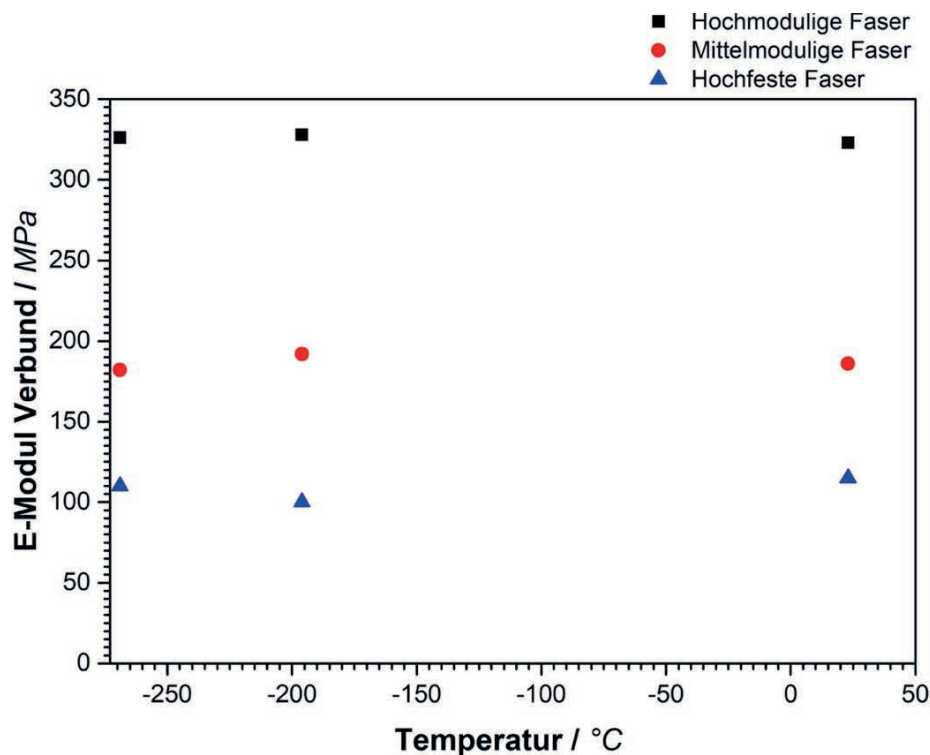
Da das Lastkriterium von Tankstrukturen auf der Dehnung bis Zwischenfaserbruch liegt, ist die Dehnung der Faser in Längsrichtung von geringer Bedeutung. Der limitierende Faktor für die maximale Dehnung ist die Dehnung des Verbundes quer zur Faser, welcher beispielsweise von der NASA für deren Kryo-Tank mit 0,5 % unter kryogenen Temperaturen angenommen wurde [50]. Aktuelle luftfahrtzertifizierte Kohlenstofffasern zeigen Dehnungen zwischen 1,6 und 2,2 % als reine Faser [149], was deutlich über den Auslegungskriterien bei Wasserstofftanks von benannten 0,5 % Dehnung liegt [50].

Entsprechende Materialien wurden in der Literatur auch bei kryogenen Bedingungen unter Zugbelastung untersucht. So zeigten Versuche von Meng, dass sowohl die Querkzugfestigkeit von EP als auch die zugehörige Dehnung mit einer *Toray T700S* Faser von 0,67 % auf 0,37 % fällt [148]. Grund für die mangelnde Querdehnung des Komposits im Vergleich zum reinen Harz (2-5 %) ist die sogenannte Dehnungsvergrößerung. Die Faser wirkt als rigide, nicht-deformierbare, Struktur und die Matrix zwischen den Fasern muss sich überproportional stärker dehnen als größere zusammenhängende Matrixbereiche. [54] Dennoch sind in der Publikation entsprechende Qualitätsprobleme zu vermuten, da üblicherweise die Zugfestigkeit in der Kälte steigt. Dies wurde von Kim bereits 1999 untersucht [151]. Eine Steigerung der Querkzugfestigkeit des Prepregmaterials *Cycom IM7/977-3* von 66,1 auf 94,6 MPa bei Prüfung in LN<sub>2</sub> wurde ermittelt. Dies war mit einer Verringerung der Dehnung von 0,72 auf 0,61 % verbunden. In einem Patent wird vergleichend ein ähnliches *Cycom IM7/977-2* System mit 1,1 % Querdehnung bei RT beschrieben, bei kryogener Temperatur sind jedoch keine Dehnungswerte angegeben, lediglich eine messbare Leckage welche hier vermutlich durch Mikrorisse ausgelöst wurde [152].

Diese hochvernetzten Luftfahrtprepregsysteme sind, wie bereits zuvor beschrieben hinsichtlich Zähigkeit somit auch in ihrer maximalen Dehnung limitiert und es resultiert oft die Entstehung von Mikrorissen aufgrund der schwachen Querkzeugeigenschaften. Die Firma CTD Materials vertreibt unter anderem ein kryogen geeignetes Prepregmaterial mit IM7-Fasern, welches bei RT Dehnungen von 1,13 % zeigt und bei -196 °C immer noch 0,71 % erreicht [153]. Hierzu sind

jedoch keine Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bekannt. Hinsichtlich Verarbeitung und RT-latenz bedient das System nicht die Anforderungen an einen mit AFP hergestellten Tank. Eine Einschränkung der Querdehnung der Verbundwerkstoffe ist trotz Erhöhung der Festigkeit somit zu erwarten. Die Effekte sind nicht eindeutig geklärt, jedoch lässt sich die Modul- und Festigkeitssteigerung insbesondere mit Verringerung der Dehnung sowohl im Reinharz als auch dem Verbundwerkstoff quer zur Faser korrelieren.

Insbesondere die Art der Faser hat nach dem Review von Reed und Golda [142] einen deutlich größeren Einfluss auf die Zugfestigkeit des Komposits als die Temperatur. Dies spiegelt sich ebenso im Verhalten des E-Moduls der Komposite wider. Ausgewählte Werte von [144] sind nachfolgend in Abbildung 27 dargestellt.



**Abbildung 27:** Einfluss der Temperatur auf das Modul von unidirektionalen Kohlenstofffaserverstärkten Verbunden mit Epoxidharzmatrix nach [144] aus Review Paper nach Reed und Golda [142].

Die E-Moduln der gemessenen Verbundwerkstoffe von Kasen [144] blieben hier unabhängig von der Temperatur auf nahezu gleichem Niveau. Bei Zugbelastung macht jedoch vor allem die Art der Faser - hochfest, mittelmodulig oder hochmodulig - einen deutlichen Unterschied. Während hochfeste Fasern im Komposit zu Moduln von etwa 100 bis 110 GPa führen, können mit mittelmoduligen Fasern bis zu 180 GPa und hochmoduligen Fasern über 320 GPa erreicht werden.

Es lässt sich hinsichtlich der relevanten statisch-mechanischen Eigenschaften festhalten, dass sich diese bei kryogenen Temperaturen verändern. Die Zugfestigkeit des Komposits steigt in Längs- als auch in Querrichtung an, was als deutlich positiver Effekt zu bewerten ist. Verantwortlich ist hierfür die Versteifung der Kohlenstofffasern in Längsrichtung und die Festigkeitserhöhung der Matrix in Querrichtung. Damit einher geht jedoch die Verringerung der Dehnung. In Längsrichtung ist diese nicht kritisch, da die Querdehnung bei Tankstrukturen Auslegungskriterium ist. Quer zur Faser ist jedoch eine deutliche Verringerung der Dehnung zu erwarten. Entsprechend verringerte Dehnungskriterien sind somit zu berücksichtigen.

### **2.5.2 Mikrorissentstehung durch Wärmeausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix**

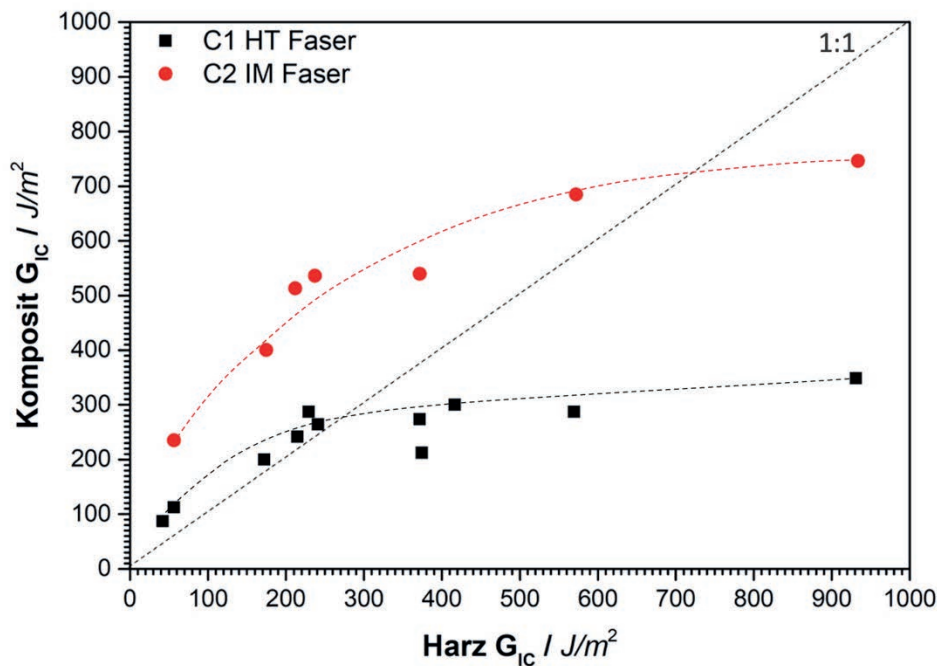
Verbundwerkstoffe neigen zur Rissbildung. Hierbei werden in Abhängigkeit zum Laminataufbau bei mechanischer oder thermischer Belastung Spannungen abzubauen [65]. Ein plötzliches, katastrophales Versagensverhalten ist bei optimal ausgelegten Tankstrukturen nicht zu erwarten. Jedoch können Mikrorisse, sobald diese ein durchgehendes Netzwerk durch eine Tankwand bilden, die Permeation von  $H_2$  durch eine linerlose Typ V Kompositstruktur begünstigen. Undichtigkeiten und Gasverlust wären die Folge. Einschränkungen der Lebensdauer und Sicherheitsrisiken solcher Tankstrukturen wären somit zu erwarten. Bei kryogenen Temperaturen wird dies in einem Patent an unterschiedlichen Materialien untersucht [152], deren limitierender Faktor die Querdehnung des Laminats als schwächstes Glied des Kompositwerkstoffs ist. Hierbei war eine Heliumleckage durch CFK in einem Prüfaufbau bei kryogenen Bedingungen messbar, welche bei RT nicht vorhanden ist. Vor allem thermische Spannungen führen zu Mikrorissen. Dies ist dem Missverhältnis des CTE zwischen Faser und Matrix geschuldet. Während geeignete EP Matrices eine isotrope Wärmeausdehnung von +20 bis +50 ppm/K aufweisen [154], sind insbesondere Kohlenstofffasern anisotrop. In Längsrichtung expandieren diese bei Abkühlung geringfügig mit CTE-Werten zwischen -0,025 und -0,1 ppm/K [142]. Quer zur Faser kontrahiert diese bei Abkühlung, wie die Matrix. Kulkarni und Ochoa gaben für eine *Hexcel IM7* Faser einen Wert von etwa +5,6 ppm/K an. Im Verbundwerkstoff resultiert in dieser Veröffentlichung in einem *Cycom 977-3/IM7* Prepreg somit ein transversaler CTE von +27 ppm/K [155]. Entsprechende Trends mit anderen EP Matrices sind mit einer *Toray T800 IM* Faser mit 23,4 ppm/K bestätigt worden. Die IM Faser zeigt

leicht geringere CTE Werte als eine *Toray T700* HT Faser [150]. Zusammen mit der Matrix entsteht somit zwischen der Längs- und Querrichtung der Laminatlagen ein CTE-Unterschied.

Da für den CTE des Verbunds sind die reinen longitudinalen oder transversalen Werte der Faser gesetzt und in wesentlich geringeren den Dimensionen als die Matrix. Die Wahl der Matrix stellt eine wesentlich stärkere Stellschraube für den Gesamtverbund dar, um den CTE gering zu halten. Bei einer Härtungstemperatur von 120 °C entsteht beim Abkühlen auf -253 °C mit einem angenommenen CTE von etwa +40 ppm/K eine Kontraktion von 1,49 %. Bei 180 °C Härtungstemperatur wären es bereits 1,73 %. Hieraus resultiert, dass geringe Härtungs- und Konsolidierungstemperaturen, und zusätzlich ein spannungsarmes und langsames Abkühlen von Vorteil für die thermische Vorspannung der Verbundwerkstoffe sind. Weiterhin sollte der chemische Schrumpf der Matrix während der Härtung im gelartigen Zustand möglichst gering sein.

### 2.5.3 Interlaminare Bruchzähigkeit

Die Rissinitiierung und -ausbreitung in Kompositen erfolgt in Abhängigkeit der Lastbeaufschlagung genau wie bei anderen Materialien in Mode I, II oder III. Insbesondere die Mode I und II sind für die Bauteilauslegung in Verbindung mit Krafterleitungen bei kryogenen Speichertanks von großer Relevanz [49,51,156]. Dabei spielt neben der Querkzugfestigkeit und -dehnung, der CTE von Harz und Faser, die für Eigenspannungen im Komposit sorgen, auch die Rissausbreitung hinsichtlich interlaminarer Energiefreisetzungsrates für die Auslegung und Berechnung eine Rolle. Die Bruchzähigkeit der Faserverbundwerkstoffe hängt maßgeblich von der Zähigkeit der Matrix ab. Jedoch ist hierbei die Geometrie der im Vergleich zur Matrix nicht-deformierbaren Fasern ein limitierender Faktor, der die Übertragung im Komposit stört. [68,157] Durch die Faser selbst kann keine Rissenergie abgebaut werden, lediglich durch die Matrix oder die Grenzfläche („*Interface*“) zur Faser. Insbesondere die Wahl der Verstärkungsfaser ist von großer Bedeutung, da diese hinsichtlich des Durchmessers verschieden sind. Bei gleichem Faservolumengehalt ist der Anteil der inneren Faser-Matrix-Grenzfläche bei 5  $\mu\text{m}$  IM- Fasern im Vergleich zu 7  $\mu\text{m}$  HT-Fasern deutlich erhöht. Die Oberfläche kann zur Energiedissipation durch Risse benutzt werden, was die interlaminare Bruchzähigkeit neben anderen Faktoren wie Schlichte- oder Matrixauswahl erhöht, Die Übertragung der  $G_{IC}$  Rissenergie von Harz in die Matrix ist nachfolgend in Abbildung 28 dargestellt.



**Abbildung 28:** Komposit- $G_{IC}$  in Abhängigkeit des Harz- $G_{IC}$  mit HT und IM Fasern mit etwa 60 Vol.-% FVG nach [158] und [157]

Altstädt und Heym [157,158] untersuchten EP mit unterschiedlicher Zähigkeit zusammen mit IM und HT Fasern hinsichtlich derer Mode I Risszähigkeiten. Die Steigerung der Harzzähigkeit kann bei beiden Fasertypen nicht 1:1 auf die Kompositzähigkeit übertragen werden. Die steifen Fasern limitieren das mögliche Scherfließen der Matrix durch mögliche Harz-Additiv-Interaktionen. Die plastische Zone, die sich zum Abbau der Rissenergie im Harz unlimitiert ausbreiten kann, hat zwischen den Fasern lediglich einen Platz von etwa  $5-8 \mu m$  [68].

Daher laufen sowohl mit HT als auch IM Fasern die Verbundzähigkeiten gegen einen Grenzwert. Eine plastische Zone mit einem Radius von  $2,5-4 \mu m$  stellt nach Untersuchungen in [157] und dem Dugdale Modell ein Optimum dar. Die generell höheren Mode-I-Risszähigkeiten der IM Faserverbunde sind hier ebenfalls durch *fiber-bridging*-Effekte erklärt worden. IM Fasern haben neben dem höheren E-Modul (ca. 20% höher) sowie dem geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten auch einen um ca 30% geringeren Durchmesser von etwa  $5 \mu m$ . Hochfeste Fasern (HT) haben  $7 \mu m$  Durchmesser [159]. Bei IM Fasern ist eine höhere Randfaserdehnung bei gleicher Last möglich, was ein späteres Versagen der Faser auf der Druckseite bei der  $G_{IC}$  Prüfung zur Folge hätte. Dies kann die *fiber-bridging*-Effekte begünstigen. Es herrschen jedoch auch noch andere Effekte vor, die sich gegenseitig überlagern. Beispielsweise haben IM Fasern ein höheres Oberfläche-



Volumen Verhältnis und damit eine höhere Adhäsionsfläche der Matrix um die Fasern, was den Widerstand zur Rissflächenerzeugung vergrößert.

Beim *fiber-bridging* delaminieren multiple Risse parallel zur Laufrichtung, was zu höheren generierten Oberflächen führt. Diese werden jedoch bei der Berechnung nicht mit einbezogen. Rechnerisch würde somit eigentlich ein niedrigerer  $G_{IC}$  erzielt werden. Risse in Kompositen führen immer zum Energieabbau und, mit Verlust der Rissenergie, letztendlich zu einem Rissstop. Dies verdeutlicht die hohe Schadenstoleranz der Werkstoffe. Es resultiert ein schrittweises, kein katastrophales Versagen. Zusammenfassend lässt sich hier festhalten, dass das mechanische Verhalten der Verbundwerkstoffe durch viele Effekte zu erklären ist, diese sich jedoch überlagern, was keinen eindeutigen Rückschluss auf das Einzelphänomen ermöglicht.

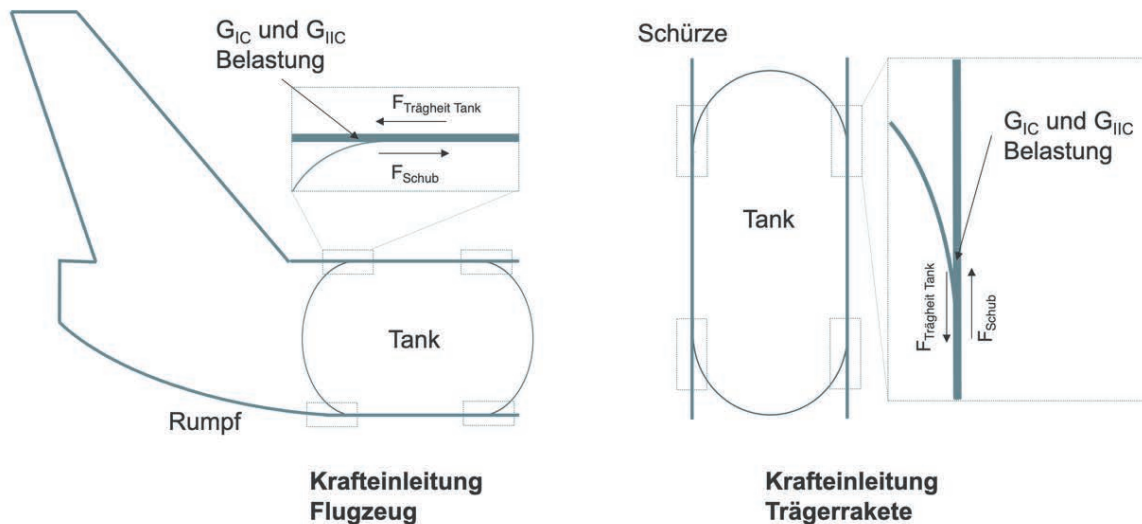
Eine hohe Zähigkeit des Harzes sowie die *fiber-bridging*-Phänomene von IM Fasern sind sehr vorteilhaft zur Entwicklung von neuen Prepregharzsystemen. Besonders bei hochvernetzenden, vierfunktionellen Harzen wie Tetraglycidylmethylendianilin (TGMDA) sind sehr geringe Zähigkeiten des Harzes zu messen. Die extrinsische Zähigkeitsmodifikation mit Additiven ist hier aufgrund der hohen Netzwerkichten oft ineffizient, weswegen bereits in den 1990er Jahren Prepregsysteme der dritten Generation erforscht wurden. [68]

Diese haben zwischen jeder faserreichen Lage ein sogenanntes „Interleaf“. Dieser harzreiche „Spacer“, welcher oft mit Vliesen oder Partikeln angereichert ist, stoppt wachsende Risse zwischen den Schichten. Durch diese Technologie wurden hoch-performante Prepregs wie das *Hexcel Hexply M21E* als Strukturmaterial für die Luftfahrt hervorgebracht [160].

Die Anforderungen für kryogene Tanksysteme sind jedoch nicht an thermische Stabilität bei beispielsweise 120 °C bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit gekoppelt, sondern an eine gleichbleibende Funktionalität bei -253 °C Betriebstemperatur. Insbesondere für LH<sub>2</sub>-Speicher für Träger-raketen wurden von der NASA über die letzten Jahrzehnte erfolgreich Forschungsprogramme zur Entwicklung solcher Systeme durchgeführt [25,49,50].

CFK-Tanks für die Speicherung von LH<sub>2</sub> und LOx wurden für verschiedene Raumfahrtprogramme wie X33, X34 oder X37 entwickelt und untersucht. Ein Grund hierfür ist vor allem hohe Gewichtersparnisse von etwa 30 %. Metallische Referenzmaterialien sind derzeit auf Basis von Aluminium-Lithium Legierungen [50]. Die Entwicklungsstadien begannen standardmäßig mit dem Testen von Coupons, gingen über Verbindungs- und Lasteinleitungstests zu Komponententests und schließlich bis zum gesamten Tank. Insbesondere das Verhalten von Faserverbundwerkstoffen bei kryogenen Temperaturen im Lasteinleitungsbereich wurde an den Y-Verbindungen „Y-

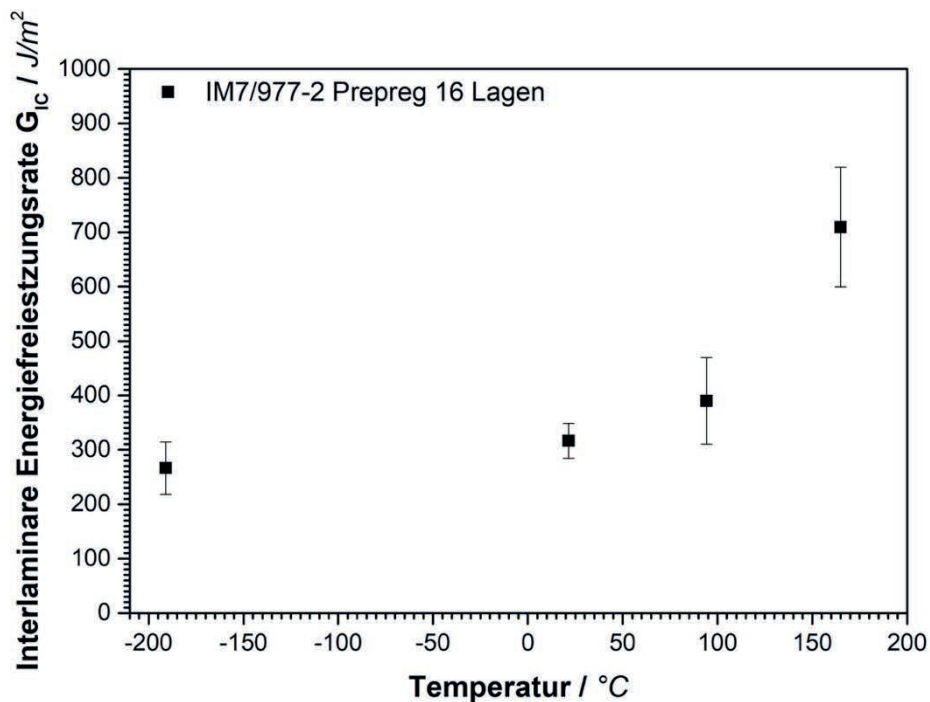
„Joints“ simulativ gestützt und experimentell untersucht [156]. Die wichtige Rolle der Kräfteinleitung durch Y-Joints in der Luft- und Raumfahrt ist nachfolgend in Abbildung 29 schematisch dargestellt.



**Abbildung 29:** Konzept für Kräfteinleitung zwischen Rumpf und Wasserstofftank in einem Flugzeug (links) und Schürze und Tankstruktur einer Trägerrakete (rechts)

Diese Übergänge sind von der Tankwand zur Schürze besonders beim Start belastet. Der Schub während des Starts einer Rakete wird als Kraft über die Schürze in die Tankwand eingeleitet. Die Masse des Tanks wird somit beschleunigt. Hierbei treten in dem Übergangsbereich oben vor allem Mode I Belastungen auf, die bei den kryogen betriebenen Tanks spezifiziert untersucht werden müssen. Am unteren Ende treten umgekehrt hauptsächlich Mode II Schubbelastungen auf. Insbesondere kann eine *mixed-mode*-Belastung angenommen werden, deren Verhältnis zwischen Mode I und II unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Bei einem rumpf-integrierten kryogenen  $\text{LH}_2$ -Tank in einem Flugzeug sind die Lasten beim Start analog dazu zu betrachten.

Das von der NASA verwendete Prepregmaterial war aufgrund der Fertigungstechnologie ein geslittetes Prepreg vom Typ CYCOM 977-2 mit IM7 Fasern [51]. Hierzu wurden  $G_{\text{IC}}$  Untersuchungen an „*double cantilever beams*“ (DCB) Coupons bei  $-196\text{ °C}$ ,  $+22\text{ °C}$ ,  $+93\text{ °C}$  und  $+160\text{ °C}$  durchgeführt. Die daraus resultierenden Rissenergiewerte nachfolgend in Abbildung 30 dargestellt.



**Abbildung 30:** Einfluss der Prüftemperatur auf die interlaminare Energiefreisetzungsrates Mode I des Systems Cycom 977-2 IM7 nach [51]

Insbesondere die Durchführung der Tests in einer mit  $LN_2$  gefluteten, nicht einsehbaren Kammer, war in [51] problematisch. Nach dem instabilen Risswachstum stoppten die Risse und die Probe wurde aus der Kammer genommen, um den Rissfortschritt zu gemessen. Dies führte insbesondere zum Entlasten der Probe, somit wurde keine voll vergleichbare durchgehende Belastung nach der in dieser Arbeit verwendeten DIN EN 6033 durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen von RT hin zu hohen Temperaturen eine Zunahme des  $G_{Ic}$ . Wurde die Prüftemperatur bis  $-196^{\circ}C$  gesenkt, war eine leichte Abnahme von 316 auf 266  $J/m^2$  messbar. Dieser Trend wird als kritisch betrachtet, denn es ist ein gänzlich anderes Verhalten des Risswachstums beobachtet worden. Durch die erhöhte Steifigkeit der Prüfkörper bei  $-196^{\circ}C$  sind die Kräfte zum Risswachstum zwar höher, die Rissausbreitung findet dann jedoch sprunghafter und instationär statt. Die Risse laufen schneller durch das Material als die Traversengeschwindigkeit. Somit kann das Verhalten bei kryogener Mode I Belastung als katastrophal beschrieben werden, sobald ein gewisses Lastlevel überschritten wird.

In genannter Publikation wurden mit großem Aufwand deutliche Fortschritte in der Beurteilung des Verhaltens von CFK bei kryogenen Temperaturen gemacht. Dennoch konnte keine Korrelation zu den Eigenschaften des Reinharzes etabliert werden, um ein EP hinsichtlich der bruchmechanischen Eigenschaften zu optimieren.

#### 2.5.4 Verarbeitungsrelevante Anforderungen an Prepregs

Zur Verarbeitung eines Verbundwerkstoffs über die Prepregroute mittels automatischen Legeverfahrens sind bestimmte Voraussetzungen hinsichtlich der Faser und Matrix nötig. Im Besonderen wird hier auf Anforderungen für das AFP- und das ATL-Verfahren eingegangen, welche sich auf Reaktionslatenz von Harz und Härter, Klebrigkeit und Dimensionsstabilität der Tapes beziehen.

Grundsätzlich werden bereits an die Kohlenstofffasern hohe Ansprüche hinsichtlich Qualität gestellt. Diese müssen ohne Twists und Brüche („*Splices*“) sowie durchgehender Beschichtung besonders für Luft- und Raumfahrtanwendungen eine überwachte und zertifizierte Herstellungsrouten besitzen. Für die imprägnierten Tapes spielen vor allem nachfolgende drei Eigenschaften eine vordergründige Rolle.

Die Härterkomponenten sollten mit dem Epoxidharz während des Verarbeitungszyklus so wenig wie möglich reagieren, um die Eigenschaften während des Prozesses konstant zu halten und die Einzellagen zum Laminat zu konsolidieren. Daher werden hauptsächlich Feststoffhärter wie Diaminodiphenylsulfon, Dicyandiamid oder Anhydride verwendet [71]. Je länger die Latenz der Komponenten ist, desto länger ist die Lagerstabilität der Systeme ohne die Notwendigkeit einer Kühlkette. Für genauere Systemkomponenten und Lagerzeiten sei auf entsprechende Literatur verwiesen [47].

Um eine entsprechende kontinuierliche Verarbeitung im AFP oder ATL durchzuführen, sollten verwendete Halbzeuge wie beispielsweise geschlitzte Prepreg-Bänder („*Slit-Tapes*“) nur eine sehr geringe Breitenvariation besitzen. Somit werden „*Gaps*“ zwischen den einzelnen gelegten Bahnen vermieden. Gleichzeitig muss die Klebrigkeit, also der Tack der Prepregs oder Tapes genau eingestellt werden. Entsprechende Systeme können durch eine teilweise Vorvernetzung („*B-Staging*“) in ihrer Viskosität durch Hitzeeintrag während der Prepregherstellung verändert werden, um das gewünschte Klebrigkeitsverhalten zu erzielen [46,161,162].

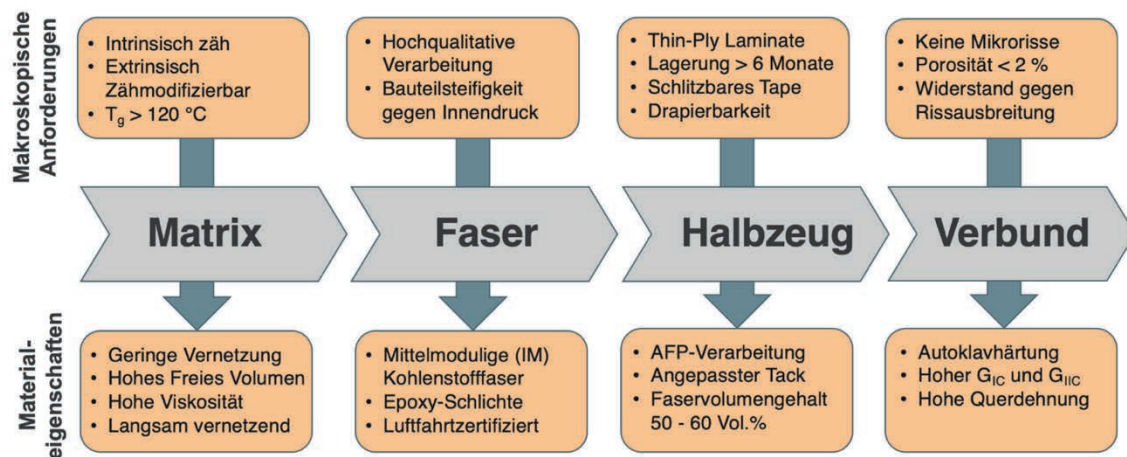
Ist ein B-Staging der Systeme nicht möglich, kann die Viskosität der Einzelkomponenten angepasst werden. EP-Novolac-Harze sind bei einem ähnlichen EEW um 170-190 g/eq mit unterschiedlichen Kettenlängen verfügbar [67], was die Viskosität von zähflüssig wie Honig bis zum Feststoff verändert. DGEBA-Harztypen sind ebenfalls mit unterschiedlich hoher Anzahl an Wiederholungseinheiten des Bisphenol A, also steigender Kettenlänge bei gleichbleibender Bifunktionalität verfügbar. Dies geht oft mit dem Verändern der Netzwerkstruktur und mechanischen Eigenschaften einher [163,164].

Höhere Kettenlängen von Epoxidharzpräpolymeren erhöhen die Viskosität und senken gleichzeitig die Netzwerkichte. Vor allem für kryogene Materialien könnte dies nach Betrachtung der Literatur hilfreich sein. Eine erhöhte Kettenmobilität lässt durch eine verringerte Anzahl von rigiden Netzknotenpunkten eine geringe Zähigkeit und Zähmodifizierbarkeit zu. Durch die Steigerung der Viskosität wird gleichzeitig die Dimensionsstabilität gewährleistet und damit das „Verschwimmen“ der Faserbündel während des Verarbeitens verhindert.

Die Viskosität des Harzes ist neben der Latenz ein Schlüsselfaktor. Sie beeinflusst die Formstabilität der Tapes hinsichtlich Qualität, Klebrigkeit, Materialvorschub und Kompaktierung, was die Verarbeitung zu hochqualitativen Laminaten erst ermöglicht. Auch hinsichtlich des Lagenaufbaus ist bekannt, dass dünnsschichtige Prepregs eine optimale Ausnutzung der theoretisch maximalen Festigkeit mit sich bringen [165–167]. Eine erhöhte Anzahl an Winkelrichtungen der Fasern ermöglichen deutlich feiner abgestufte Winkel im Vergleich zu herkömmlichen Lagendicken, um die Lastpfade ideal auszulegen. Versagen einzelne Lagen durch Mikrorisse, werden diese vermutlich nicht durch eine andere Schicht weiterverlaufen. Somit ist anteilig weniger Defekt im Komposit vorhanden. Eine Entwicklung von dünnsschichtig aufgebauten Verbundwerkstoffen ist für kryogene Tankstrukturen somit von Vorteil.

## 2.6 Zusammenfassung

In diesem abschließenden Kapitel im Stand der Technik werden wesentliche bekannte Aspekte der Literatur zur Materialentwicklung für kryogene LH<sub>2</sub>-Speicher zusammengefasst. Verbundwerkstoffe auf Basis von Kohlenstofffasern und EP eignen sich grundsätzlich als Material, um Tanks mit einem hohen Leichtbaupotential für die LH<sub>2</sub> Treibstoffspeicherung herzustellen. Hierfür müssen jedoch einige Dinge beachtet werden. Die makroskopischen Anforderungen an den Tank definieren die notwendigen Materialeigenschaften, was schematisch in Abbildung 31 zusammengefasst ist.



**Abbildung 31:** Übersicht über makroskopische Anforderungen und nötige Materialeigenschaften, welche den Untersuchungspfad definieren

Epoxidharzsysteme sind bereits vielseitig in der Literatur untersucht worden. Eine Versprödung des Materials resultiert aus dem Einfrieren der Kettenbewegungen bei kryogenen Temperaturen. Das Modul und die Festigkeit der Harze steigt, was sich jedoch negativ auf die Bruchdehnung und die tatsächliche Plastizität bei Rissfortschritt auswirkt. Der  $K_{IC}$  steigt bei Kälte an, dies ist jedoch nur auf die höhere Prüfkörpersteifigkeit beim Risswachstum zurückzuführen. Die Festigkeit steigt und vor allem das Fließen des EP entfällt aufgrund des energieelastischen Verhaltens. Zäher werden die Materialien im kryogenen Bereich nicht. Diesem negativen Effekt muss mittels Additiven und einem gezielten Netzwerkdesign entgegengewirkt werden, was jedoch quantitativ vor allem in Kontext zu den resultierenden Eigenschaften im Faserverbund in der Literatur noch nicht untersucht wurde. Hierfür sind die Vernetzungsdichte, die Glasübergangstemperatur und die molekulare Struktur von Harzen und Härtern als Stellschrauben herausgearbeitet worden. Tankstrukturen für Flugzeuge müssen in großen Dimensionen herstellbar sein. Somit eignet sich vor allem

---

eine robotergestützte Ablage von dünnen Einzelschichten zu laminierten Tankwänden. Eine optimale Verarbeitung mittels AFP setzt eine Anpassung der Viskosität und der Lagerstabilität des Halbzeugs voraus. Im Idealfall kommen solche Systeme durch eine träge Reaktionskinetik bei RT auch ohne Kühlung aus. Im Faser-Kunststoff-Verbund wurden lediglich kommerzielle Systeme verwendet und untersucht, von deren tatsächlichen Bestandteilen aufgrund von Formulierungsgeheimnissen wenig wissenschaftlich korreliert werden konnte. Vor allem die genaue Betrachtung von bruchmechanischen Kennwerten wie  $G_{IC}$  und  $G_{IIC}$  bleibt bei der Entwicklung und Optimierung von Materialien unberührt. Diese Kennwerte sind besonders relevant bei der Übertragung von Lasten bei Trägerraketen oder anderen großskaligen Wasserstofftanks für beispielsweise Flugzeuge. Ein wesentlicher Anteil im Verständnis des Kompositverhaltens, wie sich die Eigenschaften des Harzes im Produkt auswirken fehlen in der Literatur. Entlang der Erforschung und einer resultierenden Entwicklung sind Matrix, Faser, Halbzeug und Verbundeigenschaften gleichermaßen von hoher Relevanz.

### 3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Bei kryogener Temperatur besitzt  $H_2$  eine sehr hohe Energiedichte und ist damit für die Luftfahrt eine Alternative zu Kerosin. Zur Speicherung in ultraleichten Tanks müssen jedoch neuartige FKV entwickelt werden, da es bedingt durch die tiefen Temperaturen besondere Ansprüche an das Material gibt. Trotz der ersten Untersuchungen von Matrix- und den daraus resultierenden Kompositeneigenschaften bei kryogenen Temperaturen in den 1970er Jahren bestehen auch heute noch Lücken im Verständnis. Speziell die matrix-dominierten interlaminaren Eigenschaften der heute verwendeten Verbundwerkstoffe sind wenig untersucht und verstanden. Daher ist es das übergeordnete Ziel dieser Arbeit, wissenschaftliche Beziehungen zwischen dem molekularen Aufbau und dem mechanischen Verhalten von EP bei kryogenen Temperaturen zu schaffen. Die wissenschaftlichen Ergebnisse sollen helfen, ein neues Prepregmaterial mit erhöhter Bruchzähigkeit und einem optimierten Verarbeitungsprofil zur Herstellung von Wasserstofftankstrukturen zu entwickeln. Daraus resultierende Prepreg-Slit-Tapes ermöglichen gegenüber dem heute verwendeten Nasswickelverfahren zudem höhere Fertigungsqualitäten sowie eine vereinfachte Prozessführung.

#### **Neben dem Hauptziel der Arbeit werden folgende Arbeitspakete mit Unterzielen definiert:**

**Im ersten Schritt** werden durch gezielte Untersuchungen von Basis EP die wissenschaftlichen Grundlagen zur Beurteilung des Verhaltens von EP bei kryogenen Temperaturen erarbeitet.

*Hypothese: Die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur und kryogener Temperatur hängen von der Netzwerkstruktur des EP ab.*

Dazu soll das mechanische Verhalten von fünf unterschiedlichen EP-Harz-Modellformulierungen bei kryogener Temperatur und deren molekulare analysiert werden. Die Epoxidharz-Modellformulierungen (EP1-EP5) werden systematisch variiert, um verschiedene Netzwerkichten und Glasübergangstemperaturen zu betrachten.

Ziel ist es, Kenntnis über den Einfluss der Netzwerkstruktur auf relevante Kenngrößen wie Modul, Festigkeit und Bruchzähigkeit ( $K_{IC}$ ) zu erlangen und somit die grundlegende Eignung der Materialklassen bei kryogenen Bedingungen zu untersuchen.



**Im zweiten Schritt** wird die grundlegende Zähmodifizierbarkeit in Abhängigkeit der Netzwerkdicke anhand von EP1 und EP3 sowie daraus variierenden Mischungen untersucht.

*Hypothese: Die Effizienz von partikulären Zähigkeitsmodifikatoren hängt von der Netzwerkdicke des EP ab.*

Als Basis dieser Zusammenhänge soll die grundsätzliche Zähmodifizierbarkeit von EP mit Kern-Schale-Silikonpartikeln untersucht werden. Dabei werden die flüssigen Harze EP1 und EP3 und in verschiedenen Verhältnissen gemischt, um gezielt eine variable Netzwerkdicke zu erzeugen. Anschließend werden diese mit den Silikonpartikeln additiviert und analytisch hinsichtlich Glasübergangstemperatur und Zähigkeit gemessen.

Ziel ist es, einen Zusammenhang zwischen Netzwerkdicke und Zähmodifizierbarkeit eines für kryogene Temperaturen geeigneten Epoxidharzes herzustellen.

**Im dritten Schritt** wird das Prepreg Basisharz EP2 aus Kenntnissen von Schritt 2 zähmodifiziert und bruchmechanische Effekte in Abhängigkeit der Temperatur untersucht.

*Hypothese: Silikonadditive sind effizient genug, um auch bei kryogenen Temperaturen eine adäquate Zähigkeitssteigerung zu erzielen.*

Das EP2 bietet einen Kompromiss aus Lagerstabilität,  $T_g$  und Zähmodifizierbarkeit und wird daher anwendungsorientiert bei  $-196\text{ °C}$ ,  $-50\text{ °C}$   $+22\text{ °C}$  und  $+90\text{ °C}$  bruchmechanisch untersucht, um alle Grundlagen zur Entwicklung eines darauf basierenden neuen Systems zu kennen. Ziel ist es hierbei, durch Zugabe von Silikonadditiven die Zähigkeit höchstmöglich zu steigern und diese zusätzlich zu  $K_{IC}$ -Messungen mittels Berechnung der plastischen Zone zu quantifizieren.

**Im vierten Schritt** soll als Hauptarbeitspaket auf Basis des Modellsystems EP2 ein neuartiges Prepregharz EP2X mit höherer Zähigkeit bei kryogener Temperatur, automatischer Verarbeitbarkeit und längerer Lagerstabilität entwickelt werden.

*Hypothese: Die Zugabe von hochmolekularem EP verbessert die intrinsische Zähigkeit, extrinsische Zähmodifizierbarkeit und verbessert die Tack-Eigenschaften für das AFP Verfahren. Eine verlangsamte Reaktionskinetik erhöht die Lagerstabilität bei Raumtemperatur und ermöglicht eine spannungsfreie, langsame Härtung.*

EP2 besitzt eine begrenzte Lagerzeit von 6 Wochen bei RT sowie zu hohe Klebrigkeiten für die Verarbeitung im AFP-Verfahren. Für das neuartige Harz EP2X, werden die Formulierungsbestandteile so aufeinander abgestimmt, dass bei möglichst hoher Tieftemperaturzähigkeit

gleichzeitig eine ausreichende Lagerstabilität bei nötiger Verarbeitungviskosität gegeben ist. Die mechanischen Eigenschaften von EP2X werden anschließend ebenfalls im Reinharz mittels  $K_{IC}$  und Druckversuchen bei kryogenen Temperaturen untersucht.

Ziel ist es, auf Basis der vorherigen Erkenntnisse ein neuartiges, zähmodifiziertes und langzeitlagerstabiles EP2X zur Anwendung im AFP Verfahren zu entwickeln.

**Im fünften Schritt** werden die Erkenntnisse des EP2X von der Reinharzbasis auf den Faserverbund übertragen und bei kryogener Temperatur hinsichtlich des interlaminaren Verhaltens untersucht.

*Hypothese: Ein Übertrag der hohen Zähigkeit des Harzes auf den Komposit ist möglich.*

Das interlaminare bruchmechanische Verhalten des kohlenstofffaserverstärkten Modellsystems EP2X wird bei kryogenen Temperaturen gemessen und mit dem bekannten Verhalten bei RT verglichen. In den doppelt gekrümmten Dombereichen von Wasserstofftanks, aber auch an kritischen Lastübergängen von strukturintegrierten Tanks („Y-Joint“), treten Mode I und II Belastungen, sowie Kombinationen daraus auf. Daher werden im Faserverbund praxisorientierte  $G_{IC}$ - und  $G_{IIC}$ -Messungen durchgeführt.

Ziel ist es, die Zähigkeit des EP2X mit Silikonmodifikation auf den Faserverbundwerkstoff zu übertragen und hinsichtlich interlaminarer bruchmechanischer Phänomene zu verstehen.

**Im sechsten Schritt** wird das Prepreg in Form eines konfektionierten Slit-Tapes mit optimierter EP2X-Matrix hinsichtlich Prozesstauglichkeit validiert.

*Hypothese: Es lassen sich durch den neuartigen Prepregwerkstoff hochqualitative Bauteile im AFP-Verfahren fertigen.*

Dafür wird ein doppelt gekrümmtes Panel im industriellen Maßstab im AFP-Verfahren mittels Legeroboter gefertigt. Doppelt gekrümmte FKV Strukturen repräsentieren bei Wasserstofftanks die Dombereiche und sind vor allem in gängigen Wickelverfahren anfällig für Fehler. Eine automatisierte Fertigung reduziert die Fehleranfälligkeit deutlich.

Ziel ist die Herstellung eines Bauteils im AFP Verfahren zur erfolgreichen Demonstration der neuartigen Materialtechnologie.

In Abbildung 32 ist die Struktur der Arbeit graphisch dargestellt.

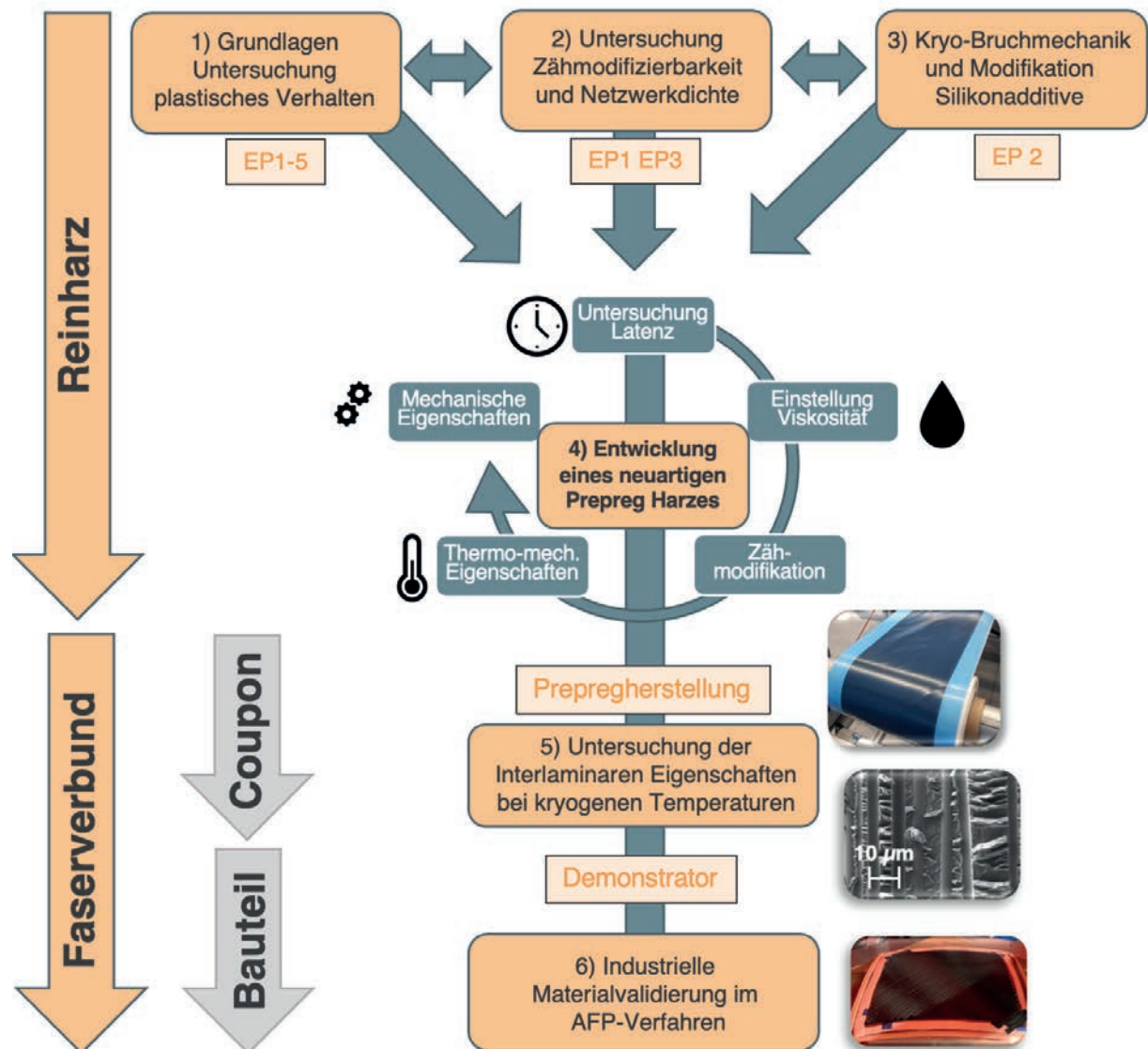


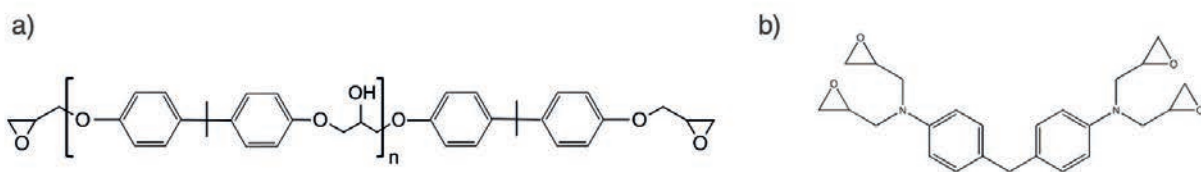
Abbildung 32: Graphische Darstellung zur Struktur der Arbeit

## 4 Material

Nachfolgend werden die technischen Eigenschaften der verwendeten Epoxidharze, Härterkomponenten, Fasern und Additive beschrieben.

### 4.1 Epoxidharze

Die verwendeten Harze basieren auf Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA) der *Olin Blue Cube Germany Assets GmbH & Co. KG* (Stade, Deutschland) und Tetraglycidylmethyldianilin (TGMDA) von *Hexion Inc.* (Columbus, Ohio, USA). Die allgemeinen Strukturformeln sind in Abbildung 33 a) und b) dargestellt.



**Abbildung 33:** Verwendete Epoxidharze

- a) Poly-Diglycidylether von Bisphenol A „DGEBA“ und  
b) Tetraglycidylmethyldianilin "TGMDA"

Die beiden Harze unterscheiden sich maßgeblich in der Funktionalität, welche bei DGEBA unabhängig von der Kettenlänge gleich 2 und bei TGMDA gleich 4 ist. Die Funktionalität bestimmt dabei die Vernetzungsdichte im ausgehärteten Zustand. Die Kettenlänge des in Abbildung 33 a) allgemein dargestellten Poly-DGEBA bestimmt die Viskosität, welche mit zunehmender Anzahl an Wiederholungseinheiten zunimmt. Die wichtigsten Eigenschaften der Harze sind in Tabelle 4 aufgeführt.

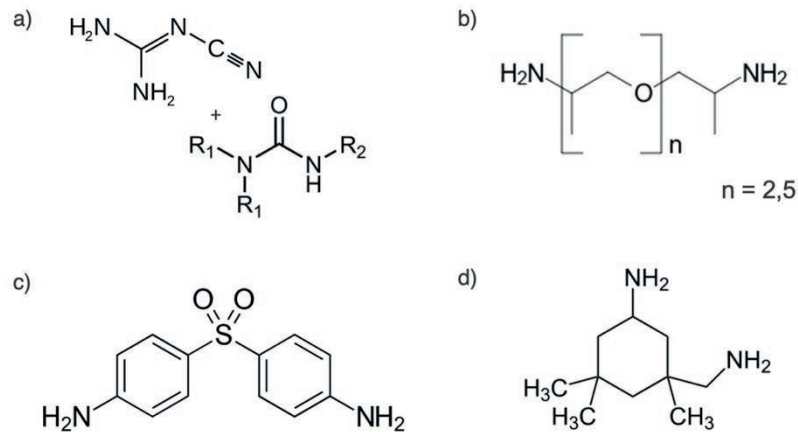
**Tabelle 4:** Kenndaten der verwendeten Epoxidharze

Handelsname	Typ	EEW [g/eq]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Glycidyl- gruppen	Wieder- holungs- einheit n	Zustand bei +22 °C	Viskosität [Pa*s]
D.E.R. <sup>TM</sup> 331	DGEBA	187 ± 5	1,16	2	0,15	Flüssig	12,5 ± 1,5
D.E.R. <sup>TM</sup> 337	DGEBA	230 ± 10	1,17	2	0,5	Halbfest	13,9 ± 0,2**
D.E.R. <sup>TM</sup> 662E	DGEBA	610 ± 20	1,18	2	3,1	Flakes	1,6 ± 0,5***
Epikote <sup>TM</sup> Resin 496	TGMDA	115 ± 5	1,15	4	-	Halbfest	4,5 ± 1,5**

\*Bei 22 °C    \*\*bei 51,7 °C / 125 °F    \*\*\* bei 150 °C

## 4.2 Härterkomponenten

Alle Härterstrukturen sind kommerziell erhältlich und basieren auf Diaminverbindungen als funktionelle Gruppe. In Abbildung 34 a)-d) sind deren chemische Strukturformeln dargestellt.



**Abbildung 34:** Verwendete Aminhärtungsmittel

- a) Dicyandiamid „DICY“ mit Urea Beschleuniger in allgemeiner Form
- b) Polyetheramin "Jeffamin D230"
- c) 4,4'-Diaminodiphenylsulfon "DDS"
- d) Isophorondiamin "IPDA"

Abbildung 34 zeigt das verwendete linear aliphatische Dicyandiamid (DICY) oder Cyanoguanidin, welches in Verbindung mit einem Uronbeschleuniger verwendet wird und durch seine hohe Latenz charakterisiert ist. Die verwendeten kommerziellen Produkte DYHARD® 100S und DYHARD® 100SF der DYHARD® CU-Line bestehen zu 95-99 % aus Dicyandiamid und 1-3 % Siliciumdioxid als Rieselhilfe [75], und wurden von der *Alzchem Group* (Troostberg, Deutschland) bezogen. In Abbildung 34 b) ist das verwendete linear aliphatische Polyetheramin (PEA „Jeffamine“) dargestellt, welches eine Wiederholeinheit von  $n=2,5$  besitzt. In Abbildung 34 c) ist der aromatische Härter 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (DDS) dargestellt, welcher für Hochtemperaturharze und im Luftfahrtbereich üblich ist. Das für die Windenergie gängige, kalthärtende, cycloaliphatische Isophorondiamin (IPDA) ist in Abbildung 34 dargestellt. Die Härter PEA, IPDA und DDS wurden von *Huntsman Advanced Materials GmbH* (Basel Schweiz) bezogen.

Die Reaktionsmechanismen des DICY sind u.a. wegen der Isomer- und Tautomerstrukturen sehr komplex. Im Detail sei hier auf die Untersuchungen von Gaukler und Neumeyer verwiesen [72,168].

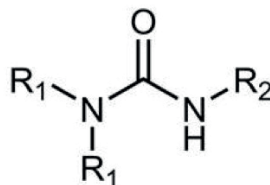
**Tabelle 5:** Eigenschaften der verwendeten Härterstrukturen. Die Kennwerte sind aus den jeweiligen technischen Produktdatenblättern entnommen.

	Handelsname	Typ	AEW [g/eq]	D98 [µm]	Reaktive Gruppen	Zustand bei 22 °C	Viskosität [mPa*s]
a)	DYHARD® 100S DYHARD® 100SF	DICY	12	<10 <6	7*	fest	-/-
b)	Aradur XB3403	PEA	60	-/-	4	flüssig	95
c)	Aradur 9664-1	DDS	62	15	4	fest	-/-
d)	Aradur 42	IPDA	42	-/-	4	flüssig	10-20

\*rechnerische Funktionalität aus Molekulargewicht 84,08 g/mol

### 4.3 Beschleunigerkomponenten

Um die Härtungstemperatur und -zeit der DICY-gehärteten Systeme herabzusenken, wurden unterschiedliche, kommerziell erhältliche, bifunktionelle Uron-Beschleuniger der Firma *Alzchem Group AG* (Trostberg, Deutschland) verwendet. Deren allgemein gültige Formel ist in Abbildung 35 dargestellt.



**Abbildung 35:** Allgemeingültige chemische Strukturformel für uronbasierte Beschleuniger der „UR“ Serie der Firma Alzchem Group AG

Die funktionellen Reste  $R_1$  und  $R_2$  bestimmen die charakteristischen reaktionsbeschleunigenden Eigenschaften [73,74,77,80,81,169,170] sowie deren Lagerstabilität [47,171] und sind vielseitig hinsichtlich Reaktionskinetik mit Epoxidharzen und DICY untersucht worden.

Dabei stehen  $R_1$  und  $R_2$  für:

$R^1 = C1$ - bis  $C5$ -Alkyl,

$R^2 = C1$ - bis  $C15$ -Alkyl,  $C3$ - bis  $C15$ -Cycloalkyl, Aryl, Alkylaryl,

mit  $-NHC(O)NR^1R^1$  substituiertes  $C1$ - bis  $C15$ -Alkyl,

mit  $-NHC(O)NR^1R^1$  substituiertes  $C3$ - bis  $C15$ -Cycloalkyl,

mit  $-NHC(O)NR^1R^1$  substituiertes Aryl oder

mit  $-NHC(O)NR^1R^1$  substituiertes Alkylaryl [81]

**Tabelle 6:** Eigenschaften der verwendeten uronbasierte Beschleunigerkomponenten. Die Eigenschaften sind aus den Produktdatenblättern der Alzchem Group AG entnommen

Handelsname	$D_{98}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Reinheit [%]	90% Umsatz * [min]	Gelzeit* [min]	Topfzeit** [Monate]
<b>DYHARD® UR500</b>	9	99,2	45	14	1,5
<b>DYHARD® UR400</b>	8	98,4	50	20	5
<b>DYHARD® UR800</b>	9	99,7	-/-	43	16

\*1 phr Beschleuniger bei 120 °C mit 6,5 phr DYHARD® 100S und 100 phr DGEBA 187 ± 5 g/eq

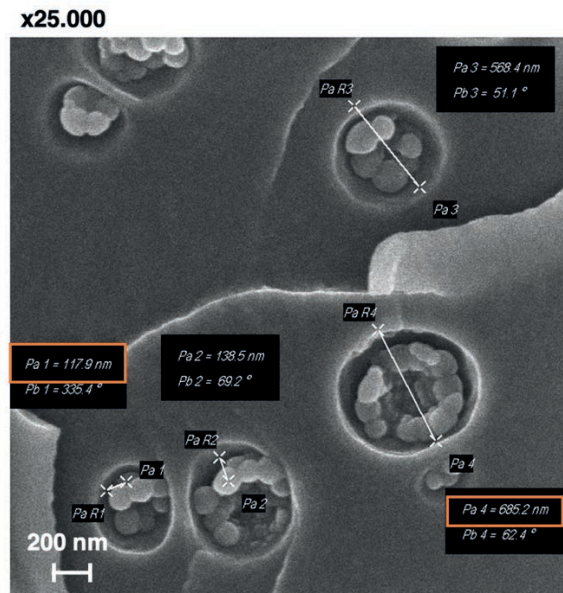
\*\*1 phr Beschleuniger bei RT mit 6,5 phr DYHARD® 100S und 100 phr DGEBA 187 ± 5 g/eq

Die Beschleuniger sind mit einem Partikeldurchmesser von  $< 10 \mu\text{m}$  mikronisiert vermahlen und ermöglichen neben einer erhöhten Reaktivität eine verbesserte Verarbeitung zu Verbundwerkstoffen mit geringen Faserdurchmessern. Die Toxizität der Beschleuniger wird von der Alzchem Group AG als „gering“ eingestuft. [172–174] Die verwendeten Uronbeschleuniger sind nicht halogeniert.

#### 4.4 Zähigkeitsadditiv

In Vorversuchen wurden verschiedene silikon-basierte Additive für EP Harze untersucht. Das kommerziell erhältliche Produkt Genioperl® W36 der Firma Wacker Chemie AG (München, Deutschland) wurde zu Demonstrationszwecken für diese Arbeit ausgewählt, da es kein DGEBA-Masterbatch ist und somit als reines Additiv in die EP Harze dosiert werden kann. Das Block-Copolymer-artige Additiv mit linearer Struktur basiert auf einem funktionellen Silikon und bildet nanoskalige, partikuläre Ausscheidungen während der Härtung [132,175].

Aufgrund des niedrigen  $T_g$  des Silikonkerns von -140 bis -120 °C [176] werden diese als hocheffizient bewertet. Eine REM-Aufnahme des Additivs ist nachfolgend in Abbildung 36 dargestellt.



**Abbildung 36:** Rasterelektronenmikroskopaufnahme des nanoskaligen Zähigkeitsmodifikators Genioperl W36

Die primäre Partikelgröße des Additivs beträgt zwischen 120 und 140 nm, welche zu sekundären Partikelstrukturen in Form von „Trauben“ agglomeriert. Diese Überstrukturen besitzen nach der Prüfung und dem teilweisen Herauslösen aus der Harzmatrix eine Größe von 500-700 nm.

#### 4.5 Kohlenstofffasern

Aus Vorversuchen wurden für diese Arbeit die Kohlenstofffasern Hextow® IM7-GP 12K des Herstellers *Hexcel Corporation* (Stamford, Connecticut, USA) gewählt. Eine Übersicht über die mechanischen Eigenschaften der Produkte der Firma *Hexcel Corporation* ist in Abbildung 37 dargestellt. Die Polyacrylnitril (PAN)-basierten IM-Fasern eignen sich durch die Hexcel HS-CP-5000 Qualitätszertifizierung für Luft- und Raumfahrtanwendungen [177]. Die EP Schlichte vom Typ „GP“ ist mit 0,9 Gew.-% nach Spezifikation für Prepreg- und Wickelanwendungen geeignet. Mit einem Durchmesser der Faser von 5  $\mu\text{m}$  und 12.000 Einzelfilamenten (12K) resultiert eine Garnfeinheit von 446 tex, was die Verarbeitung zu den nötigen *Thin-Plys* ermöglicht.



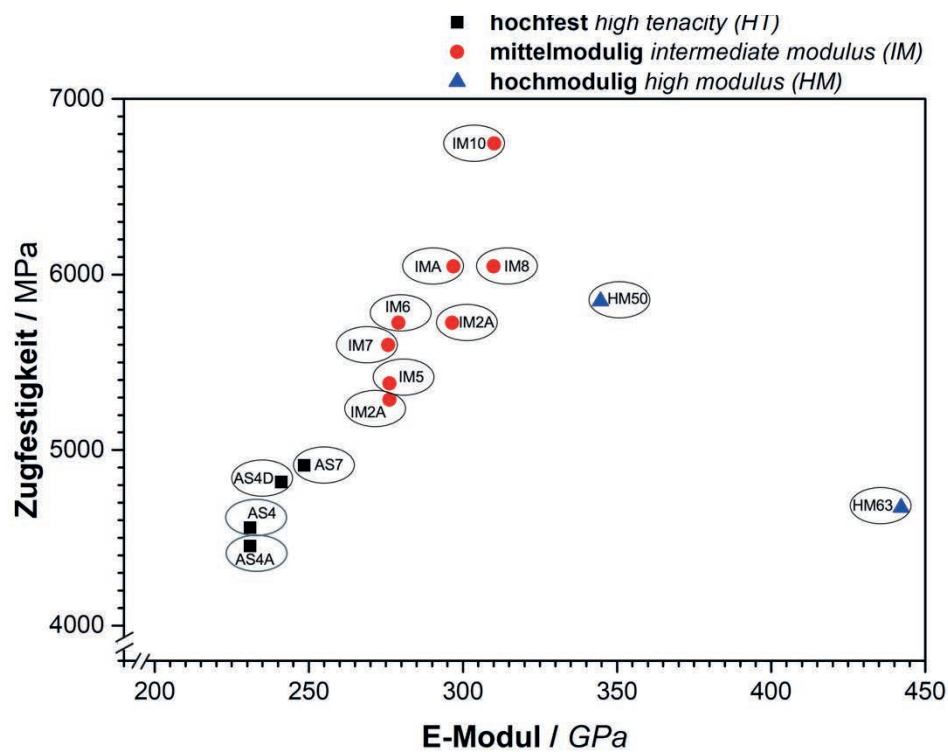


Abbildung 37: Mechanische Eigenschaften der Kohlenstofffasern des Herstellers Hexcel Corporation nach [149]

Tabelle 7 zeigt die reinen mechanischen Eigenschaften des ausgewählten Faserprodukts IM7.

Tabelle 7: Eigenschaften der verwendeten Kohlenstofffaser IM7 nach Batch-Analysezertifikat

Dichte	Typ	Durchmesser	Festigkeit 0°	E-Modul 0°	Dehnung 0°	Garnfeinheit
1,78 g/cm <sup>3</sup>	IM	5 μm	5448 MPa	275 GPa	1,9 %	446 g/km

## 5 Experimentelle Methoden

### 5.1 Formulierung und Härtung der Epoxidharzsysteme

Tabelle 8 visualisiert die Systematik und Nomenklatur der verwendeten Epoxidharze aus den einzelnen Arbeitsschritten. Die Mischungsverhältnisse sind im Anhang detailliert aufgeführt.

**Tabelle 8:** Systematik der verwendeten Epoxidharzmischungen

	Reinharz				Verbund Schritt 5	Bauteil Schritt 6
	Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3	Schritt 4		
Basisscreening	EP1 → EP1	EP1	EP2 → EP2	EP2		
I <sub>g</sub> -K <sub>c</sub> Korrelation		EP1_100/0				
		EP1-3_80/20				
		EP1-3_50/50				
		EP1-3_20/80				
		EP3_0/100				
Mechanik K <sub>100</sub>			EP2-1%			
			EP2-3%			
			EP2-5%			
Latenz				EP2-A-UR500		
				EP2-B-UR400		
				EP2-C-UR800		
Viskosität				EP2X-15		
				EP2X-25 → EP2X-25		
				EP2X-35		
Zähmodi- fikation		EP1-3_X/X-1%		EP2X-25-1%		
		EP1-3_X/X-3%		EP2X-25-3%		
		EP1-3_X/X-5%		EP2X-25-5%		
K <sub>100</sub> G <sub>100</sub>				EP2X-25-1%		
				EP2X-25-3%		
				EP2X-25-5%		
Tank					EP2X-25-5%	

### **Schritt 1: Grundlagen**

Für das Basisscreening wurden fünf unterschiedliche Harzsysteme als Modellsysteme verwendet. Die aus den EEW stöchiometrisch berechneten Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 14 im Anhang dargestellt. Die Flüssigharzsysteme EP1 und EP3 wurden mittels Laborrührer bei 300 rpm stöchiometrisch mit dem Härter PEA beziehungsweise IPDA verrührt und 15 Minuten bei <10 mbar porenfrei entgast. Der Härter DYHARD 100S als gängiger Prepreghärter und der Beschleuniger DYHARD UR500 wurden in der D.E.R.331 Fraktion mittels Speedmixer bei 3500 rpm für 3 Minuten vordispersiert und in das vorgeheizte Harz (55 °C) mittels Laborrührer bei 300 rpm eingerührt. Das pulverförmige 4,4' DDS wurde für EP4 und EP5 jeweils schrittweise dem auf 120 °C vorgeheizten Harz zugegeben und gelöst.

### **Schritt 2: Untersuchung der Zähmodifizierbarkeit**

Zur Bestimmung der Effizienz der Additive in Abhängigkeit des  $T_g$  wurden der Flüssighärter PEA und IPDA jeweils einzeln und in Blendverhältnissen gemischt und mit drei Konzentrationen an Additiven versetzt. Dabei wurde Genioperl W36 bei 70 °C im Harz gelöst und nach dem Abkühlen auf RT mit 300 rpm der Härterblend zugegeben. Für die Porenfreiheit wurde die Mischung bei <10 mbar für 15 Minuten entgast. Die detaillierten Mischungsverhältnisse sowie Härungszyklen sind im Anhang in Tabelle 15 aufgeführt.

### **Schritt 3: Modellsystem zur Untersuchung der bruchmechanischen Eigenschaften bei Hoch- und Tieftemperatur**

Das semilatente Harz EP2 wurde mit drei unterschiedlichen Anteilen Silikonadditiv Genioperl modifiziert und bei vier unterschiedlichen Temperaturen hinsichtlich Bruchzähigkeit und plastischen Verhaltens mit Druckversuchen untersucht. Die Mischungsanteile sind in Tabelle 16 aufgelistet. Die Prozessierung erfolgte analog zum nicht-modifizierten EP2 bzw. dessen Modifikation mit Genioperl W36 analog zu EP1 und EP3.

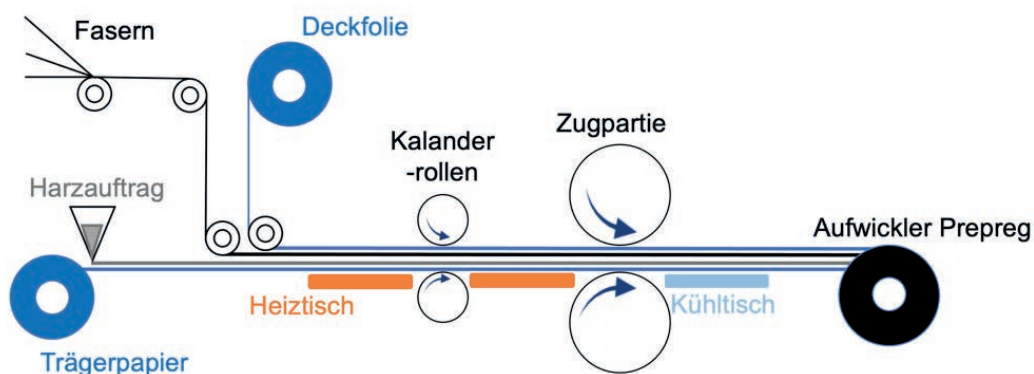
### **Schritt 4: Entwicklung des zähmodifizierten latenten und viskositätsoptimierten Prepregharzes**

Das AFP Prepregharz wird hinsichtlich Lagerstabilität bei RT, Viskosität und Zähigkeit in drei Untersuchungsschleifen durchgeführt. Hinsichtlich Latenz wurden drei verschiedene Beschleuniger mit unterschiedlichen Reaktivitäten über 380 Tage auf Umsatz bei RT mit dem Basisharz

D.E.R. 331 und Dicyandiamid DYHARD 100SF untersucht. Die Mischungen sind in Tabelle 17 dargestellt. Anschließend erfolgte die Modifikation und der schrittweise Austausch des mittleren Molekulargewichts D.E.R.337 in EP2 mit dem hochmolekularen Feststoffharz D.E.R.662E. Das Feststoffharz wurde hierbei bei 120 °C gelöst. Die Zusammensetzungen und Verhältnisse sind im Anhang in Tabelle 18 zu finden. Die Zähigkeitsmodifikation und Erkenntnisse von EP2-1% bis EP2-5% wurden in das reine nicht modifizierte EP 2X-25 überführt, was in Tabelle 19 dargestellt ist. Die Zugabe des Genioperl W36 erfolgte in drei Konzentrationen analog zu Schritt 3.

## 5.2 Herstellung von Prepregs und Laminaten

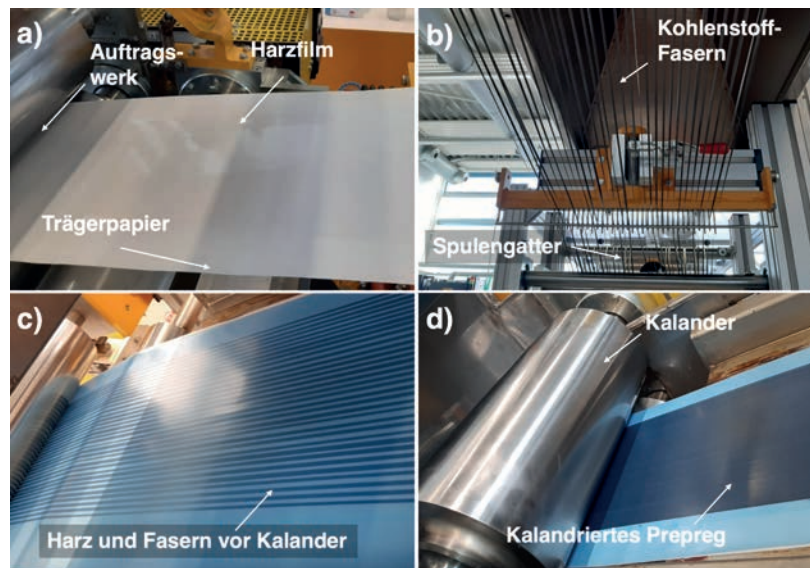
In Schritt 5 folgt der Transfer der erfolgreich modifizierte EP2X-25-X% in den Faser-Kunststoff-Verbund mittels der Herstellung von Couponplatten über imprägnierte Halbzeuge aus dem Prepregverfahren. Hierbei wurden Prepregs auf einer Technikumsanlage des Lehrstuhls für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth des Herstellers *Roth Composite Machinery GmbH* (Steffenberg, Deutschland, ehem. *EHA Composites Machinery GmbH*) hergestellt. Das Anlagenschaubild ist in Abbildung 38 dargestellt.



**Abbildung 38:** Anlagenschema der Prepreganlage (Roth Composites, ehem. EHA Machinery) der Universität Bayreuth

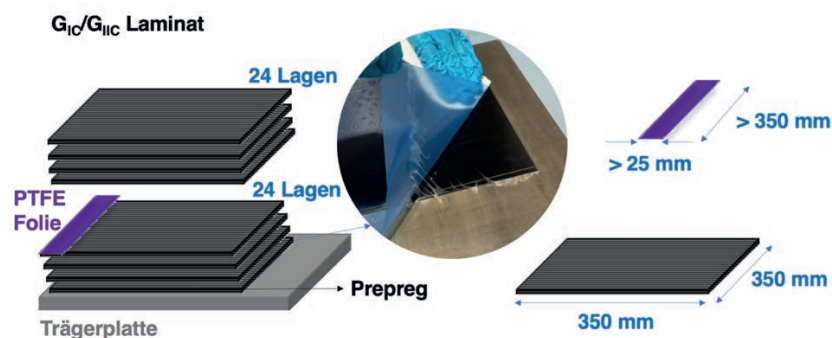
In diesem kontinuierlichen Verfahren wird die Harzmatrix durch das Auftragswerk (s. Abbildung 39a) auf ein Trägerpapier über ein Kommarakel aufgebracht. Die Zuführung der unidirektionalen Fasern erfolgt von oben via Spulengatter (Abbildung 39 b). Die Fasern und das Harz werden anschließend von einer Deckfolie kaschiert und am Heitzisch erwärmt (Abbildung 39 c). Danach erfolgt der Konsolidiervorgang, bei dem mithilfe von 6 bar Anpressdruck eine beheizte Stahlwalze (Kalander) die auf dem Harzfilm aufliegenden Fasern zu einem durchgehenden Tape kalandriert

(Abbildung 39 d). Um ein gleichmäßiges Imprägnieren der Fasern zu gewährleisten ist ein zweiter Heitzisch nachgeschaltet, der das Harz im Prepreg gleichmäßig verteilt. Abschließend ziehen gummierte Walzen der Zugpartie das Halbzeug zum Kühltablett und anschließend zum Aufwickler.



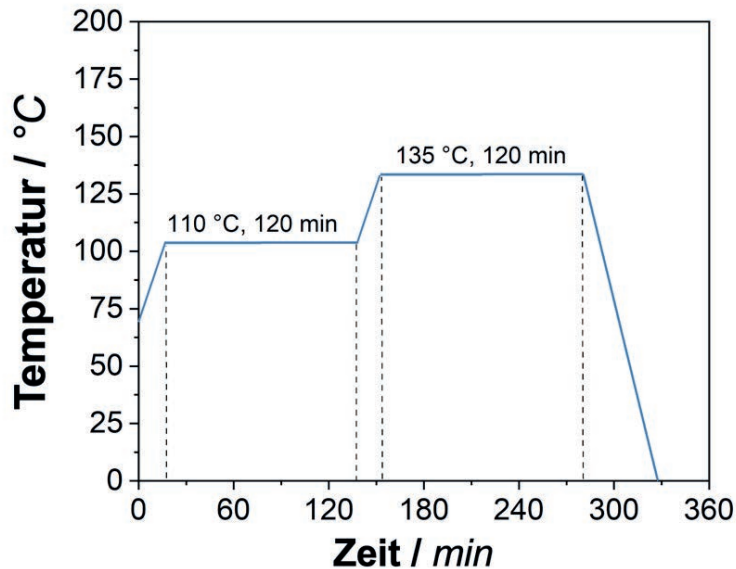
**Abbildung 39:** Wesentliche Abbildungen von Prozessschritten beim Herstellen von dünn-schichtigen Prepregs

Die Prozesseinstellungen zur Herstellung der Prepreghalbzeuge ist in Tabelle 20 im Anhang dargestellt. Das erhaltene unidirektionale, vorimprägnierte Halbzeug wird als konfektionierte Rollenware anschließend in 350 x 200 mm große Stücke geschnitten, welche im Handlaminierverfahren zum mehrschichtigen Prepreg drapiert werden (Abbildung 40). So sind für die verschiedenen Prüfgeometrien unterschiedliche Dicken und somit Einzellagen nötig. Für 3 mm dicke  $G_{IC}$  und  $G_{IIC}$  Prüfkörper werden beispielsweise 42 Lagen benötigt.



**Abbildung 40:** Schema zur Herstellung von Faserverbundplatten mittels Prepregs

Nachfolgend ist in Abbildung 41 der Härtingszyklus für die Lamine mit den Harzsystemen EP2X-25-X% graphisch dargestellt.



**Abbildung 41:** Härtingszyklus zur Herstellung von Prepregs im Autoklav-Verfahren an einer Langzauner Presse

Der Vorhärteschritt bei 110 °C dient neben dem langsamen Gelieren dazu, das hochviskose Harz zu verflüssigen und die Einzellagen zu konsolidieren. Bei 135 °C erfolgt die eigentliche Aushärtung nach dem Gelieren. Der Prozess erfolgt bei 3 bar Druck und <1 mbar anliegendem Vakuum während der kompletten Aushärtung in einer evakuierten Formpresse der Firma Langzauner (Österreich).

### 5.3 Analytische Methoden

#### 5.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Glasübergangstemperatur im unausgehärteten ( $T_{g0}$ ) und ausgehärteten Zustand ( $T_g$ ) sowie die Reaktionsenthalpien wurden mittels des bekannten Prinzips der Dynamischen Differenzkalorimetrie (*“Dynamic differential scanning calorimetry“*, kurz *DSC*) an einer DSC1 der Firma *Mettler Toledo* (Greifensee, Schweiz) durchgeführt. Die Messungen wurden dabei mit  $12 \pm 2$  mg Probenmasse in Aluminiumtiegel mit 50 ml/min  $N_2$ -Spülgas und automatischem Probenwechsler durchgeführt. Die Heizraten wurden je nach nötiger Analyse mit 2, 5, 10, 20 oder 50 K/min gewählt. Die Auswertung erfolgte mithilfe der *Mettler Toledo* Software „*STAR e*“

### 5.3.2 Dynamisch-mechanisch thermische Analyse

Die  $T_g$  wurde aus der Messung des Speicher- und Verlustmoduls  $E'$  und  $E''$  mittels „Dynamisch-mechanisch thermische Analyse (DMTA) an einer *GABO Eplexor (Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland)* in Zugbelastung ermittelt. Es wurden je zwei Reinharzprüfkörper mit  $50 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  gemessen. Der einheitslose Verlustfaktor  $\tan \delta$  wird als qualitativer Vergleich der sekundären und primären  $T_g$  nach folgender Gleichung ausgedrückt

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad [-/-] \quad \text{Formel 2}$$

Hierbei ist  $E'$  das Speichermodul und  $E''$  das Verlustmodul in MPa. Es wurde eine Heizrate von 2 K/min von  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $T_{g\alpha} + 50 \text{ K}$  bei 0,1% Deformation und 1 Hz Frequenz verwendet.  $\text{LN}_2$  wurde als verdampfendes Kühlmedium benutzt. Eine direkte Messung in  $\text{LN}_2$  ist nicht möglich.

### 5.3.3 Rheologische Charakterisierung

Das temperaturabhängige Fließverhalten und die Härtungsreaktionen der Harze wurden mittels Rotationsrheometrie untersucht. Hierfür wurde ein MCR 302 der Firma *Anton Paar Group AG* (Graz, Österreich) im Platte-Platte-Aufbau mit 1 mm Stempeldistanz und 25 mm Durchmesser verwendet.  $G'$  und  $G''$  wurden mit einer Deformation von 5% und 10 rad/s im linear visko-elastischen Bereich gemessen und mit der Software *RheoPlus* analysiert. Der Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$|\eta^*| = \sqrt{\left(\frac{G'}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''}{\omega}\right)^2} \quad [\text{mPa*s}] \quad \text{Formel 3}$$

Dabei ist  $\omega$  die Winkelfrequenz,  $G'$  das gemessene Speichermodul und  $G''$  das vermessene Verlustmodul. Der Gelpunkt der Harze wurde am Kreuzungspunkt von  $G' = G''$  bestimmt.

### 5.3.4 Thermogravimetrische Analyse

Zur Bestimmung des Faservolumengehalts der Lamine wurden Thermogravimetriemessungen mithilfe einer *Netzsch 209 F1 Libra*® (Selb, Deutschland) durchgeführt. Die Probeneinwaage von

$20 \pm 2$  mg wurde bis  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter  $50\text{ ml N}_2$  aufgeheizt, um die Matrix zu pyrolysieren, anschließend wurde die Faser bis  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $50\text{ ml O}_2$  verbrannt. Die gewählte Heizrampe war  $20\text{ K/min}$ .

### 5.3.5 Mikroskopie

Zur Beurteilung der bruchmechanischen Phänomene wurden mittels rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen erstellt. Hierfür wurde ein *Zeiss Leo Gemini* (Oberkochen, Deutschland) mit einer Beschleunigungsspannung von  $10\text{ kV}$  und Inlens- beziehungsweise Rückstreuelektronen-Detektoren verwendet. Die Proben wurden mit einem Cressington Coater 108 Auto mit Platin besputtert, um die nötige elektrische Leitfähigkeit zu generieren.

Die Lamine wurden hinsichtlich Imprägnierqualität und Versagensverhalten zusätzlich mit einem Lichtmikroskop der Firma *Leica* (Osaka, Japan) vom Modell DM6000 untersucht. Entsprechende Vergrößerungen sind im Fließtext den Abbildungen beigelegt.

### 5.3.6 Ultraschallscans

Die Laminatqualität hat einen starken Einfluss auf das Verhalten der Prüfkörper im flüssigen Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Qualität der Lamine wurde daher zusätzlich mit zerstörungsfreier Prüfung mittels Ultraschallscans an einem Airtech HFUS 2400 der Firma *Hillger NDT GmbH* (Braunschweig, Deutschland) untersucht. Aus einem Volumenscan mit einer Durchschallungsgeschwindigkeit von  $3600\text{ m/s}$  wurden C-Scans zur Erstellung der Bilder errechnet.

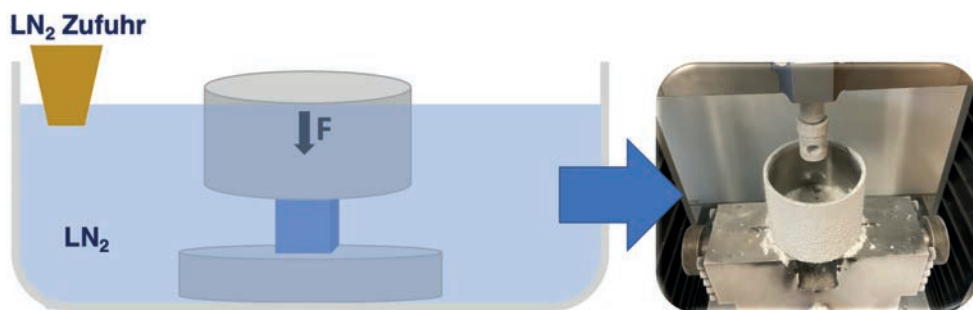
## 5.4 Mechanische Prüfung

Die mechanische Prüfung bei tiefen Temperaturen und insbesondere bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\text{LN}_2$  ist normativ nicht standardisiert. Daher wurden in dieser Arbeit gängige Bruchmechaniknormen oder uniaxiale mechanische Prüfungen verwendet und speziell entwickelte kryogene Behälter an Universalprüfmaschinen angebracht. Hinsichtlich Prüfgeschwindigkeiten und Prüfkörpergeometrien wurde sich jedoch an die Normen gehalten, um vergleichend zwischen Normklima und  $\text{LN}_2$  bzw.  $-50$  und  $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$  Untersuchungen durchzuführen. Nachfolgend sind entsprechende Prüfverfahren dargestellt. Die Prüfung erfolgte unter permanentem Zufluss von  $\text{LN}_2$ .



### 5.4.1 Druckversuche

Zur Untersuchung des Verformungsverhaltens und Ermittlung des Fließverhaltens wurden DV an Reinharzproben nach DIN EN ISO 604 durchgeführt. Bei -50 °C, +22 °C und +90°C wurden die Versuche an einer Z020 der Firma *Zwick GmbH & Co. KG* (Ulm, Deutschland) mit einer 20 kN Lastzelle durchgeführt. Bei -196 °C wurden die Versuche an einer Z100 der Firma *Grip Engineering Thümler GmbH* (Nürnberg, Deutschland) durchgeführt, welche für die kryogene Werkstoffprüfung entwickelt wurde. Nachstehend ist in Abbildung 42 der Versuchsaufbau für die Prüfung in LN<sub>2</sub> dargestellt.



**Abbildung 42:** Versuchsaufbau zur Ermittlung der Druckfließgrenze der Reinharzproben

Die Probe mit einer Grundfläche von 10 x 4 mm<sup>2</sup> und einer Höhe von 10 mm wurde mit einer Vorkraft von 20 N vorbelastet. Anschließend wurde LN<sub>2</sub> eingefüllt. Nach zwei Minuten wurde der Gleichgewichtszustand erreicht und mit einer Traversengeschwindigkeit von 1 mm/min geprüft. Die Druckspannung ermittelt sich nach folgender Gleichung:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \text{ [MPa]} \quad \text{Formel 4}$$

Dabei ist F die Kraft in N und A<sub>0</sub> die technische Querschnittsfläche der Probe in mm<sup>2</sup>.

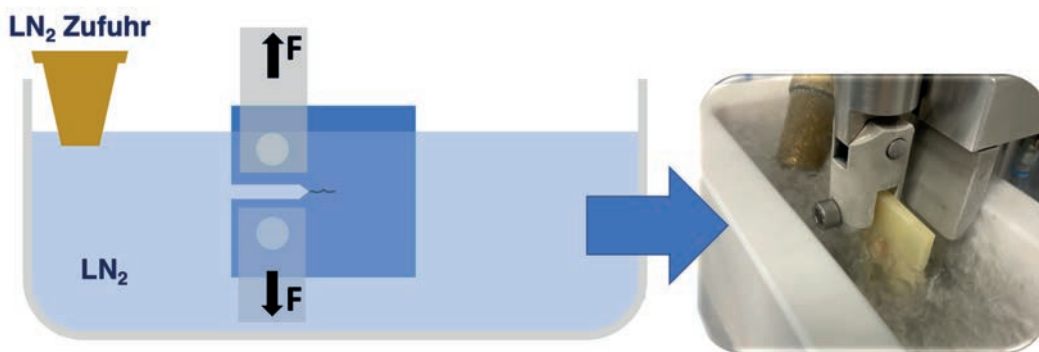
### 5.4.2 Bruchzähigkeit K<sub>IC</sub>, G<sub>IC</sub> und Radius der plastischen Zone R<sub>p</sub>

Zur Beurteilung der Bruchzähigkeit wurde der kritische Spannungsintensitätsfaktor K in rissöffnender Mode I nach linear-elastische Bruchmechanik von Griffith und Irwin [106,107] errechnet. Die Prüfung erfolgte nach ISO 13596 [108] mit Compact Tension („CT“) Prüfkörpern, welche

etabliert und auf Tauglichkeit untersucht sind [109]. Die Prüfkörperdimensionen betragen  $39,6 \times 41,25 \times 4 \text{ mm}^3$  und wurden mit einer Probenkreissäge Diadisc 6200 der Firma *Mutronic Präzisionsgerätebau GmbH & Co. KG* (Kempten, Deutschland) zugeschnitten. Der  $K_{IC}$  ermittelt sich nach folgender Gleichung.

$$K_{IC} = \frac{F_{max}}{d \cdot \sqrt{w}} \cdot f\left(\frac{a}{w}\right) \quad [\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}] \quad \text{Formel 5}$$

Hierbei ist  $F$  die Kraft in N, welche zum instabilen Risswachstum nötig ist,  $d$  die Probenbreite in mm,  $w$  die Probenweite (33 mm) und  $f$  ein geometrischer Korrekturfaktor, der in Abhängigkeit der Risslänge  $a$  und der Probenweite  $w$  nach ISO 13586 interpoliert wird [108]. Der Messaufbau ist nachfolgend in Abbildung 43 dargestellt.



**Abbildung 43:** Messaufbau zum Ermitteln des kritischen Spannungsintensitätsfaktors  $K_{IC}$  in  $\text{LN}_2$

Nach ISO 13586 kann die Rissenergie  $G_{IC}$ , welche beim Rissfortschritt dissipiert wird, nach folgender Gleichung berechnet werden.

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} \cdot (1 - \nu^2) \quad [\text{J}/\text{m}^2] \quad \text{Formel 6}$$

Hierbei wird die Energiefreisetzungsrates  $G_{IC}$  in  $\text{J}/\text{m}^2$  aus dem  $K_{IC}$  mit dem Modul  $E$  und der Poissonzahl  $\nu$  berechnet. Die Poissonzahl bleibt im glasartigen Zustand von Kunststoffen [178], insbesondere bei Epoxidharzen, nahezu gleich bei 0,35 und wurde als konstant angenommen [93].

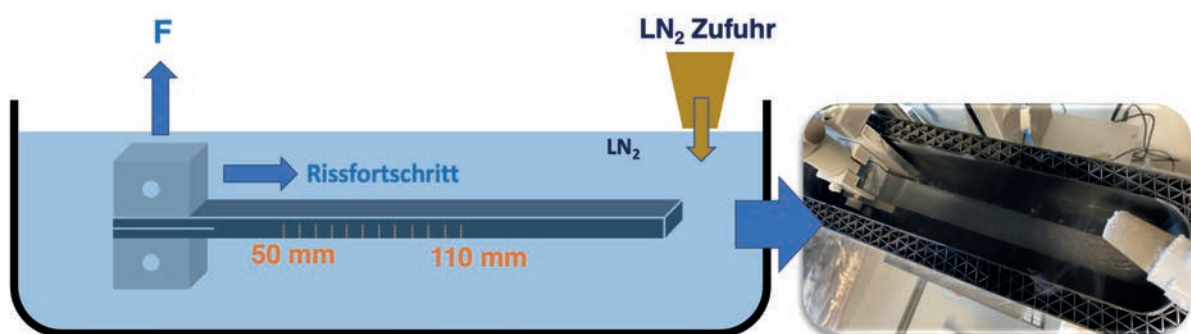
Das plastische Verhalten kann neben der Errechnung des  $K_{IC}$ - oder  $G_{IC}$ - Wertes durch die Quantifizierung der plastischen Zone während des Rissfortschritts beschrieben werden. Der Radius  $R_p$  errechnet sich nach folgender Gleichung [109]:

$$R_p = \frac{1}{6\pi} \cdot \frac{K_{IC}^2}{\sigma_Y^2} \quad [\mu\text{m}] \quad \text{Formel 7}$$

Dabei ist der Vorfaktor  $\frac{1}{6\pi}$  gängig für sprödes „plane-strain“ Versagensverhalten, wie es bei duroplastischen Werkstoffen zu finden ist. Für Duromere ist die plastische Zone zudem abhängig von der Breite des Prüfkörpers. Ab 4 mm breite lässt sich kein Einfluss der Prüfkörperbreite auf den  $K_{IC}$  mehr messen. Da CT-Prüfkörper verwendet werden, wäre es üblich, die Zugfließspannung  $\sigma_Y$  zu benutzen. Da bei duroplastischen Werkstoffen und insbesondere bei kryogenen Temperaturen wenig bzw. kein irreversibles Fließen des Prüfkörpers zu beobachten ist, wird auf die Druckfließspannung zurückgegriffen. Diese wurde mittels des einheitslosen Vorfaktors 0,793 ( $\frac{\sqrt{3-\mu}}{\sqrt{3+\mu}}$  mit  $\mu = 0,2$ ) nach Sultan [127] in eine Zugfließspannung umgerechnet, was ebenfalls von anderen Autoren verwendet wurde [141,179,180].

### 5.4.3 Ermittlung der interlaminaren Bruchzähigkeit $G_{IC}$ und $G_{IIC}$

Die Bruchzähigkeit von Faserverbund-Laminaten wurde bei +22 °C und -196 °C in Mode I angelehnt an DIN EN 6033 [181] und in Mode II in Anlehnung an DIN EN 6034 [182] bestimmt. Die Prüfkörpermaße betragen hierfür 3 x 25 x 250 mm<sup>3</sup>. Der Versuchsaufbau ist nachfolgend in Abbildung 44 dargestellt.



**Abbildung 44:** Versuchsaufbau zur Ermittlung der kryogenen Energiefreisetzungsrate  $G_{IC}$

Bei kryogener Temperatur wurde der Prüfkörper durch eine konstante LN<sub>2</sub>-Zufuhr etwa 5-10 mm über dem Prüfkörper gehalten, um eine Identifikation des Rissfortschritts bei konstanter

Traversengeschwindigkeit von 10 mm/min sicherzustellen. Dabei wurde die Energiefreisetzungsrates  $G$  in Mode I in  $\text{J}/\text{m}^2$  nach folgender Gleichung bestimmt:

$$G_{IC} = \frac{A}{a \cdot w} \cdot 10^6 \quad [\text{J}/\text{m}^2] \quad \text{Formel 8}$$

Hierbei ist  $A$  die tatsächliche Energie zum Wachstum des Risses als Summe der 10 Einzelintegrale im aufgenommenen Kraft-Weg-Diagramm der Traverse in Joule,  $a$  die Risslänge des Prüfkörpers und  $w$  die Prüfkörperbreite in mm. Die Energiefreisetzungsrates in Mode II wird am selben Prüfkörper nach dem  $G_{IC}$  Versuch nach DIN EN 6034 gemessen. Dabei wird ein Drei-Punkt-Biegeversuch mit einem zuvor eingebrachten Riss durchgeführt. Die kritische Energiefreisetzungsrates  $G_{IIC}$  in  $\text{J}/\text{m}^2$  errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$G_{IIC} = \frac{9 \cdot P \cdot a^2 \cdot d \cdot 1000}{2 \cdot w \cdot \left(\frac{1}{4}L^3 + 3a^3\right)} \quad [\text{J}/\text{m}^2] \quad \text{Formel 9}$$

Dabei ist  $P$  die kritische Nennlast zur Auslösung des Weiterreißen des bereits eingebrachten Risses,  $a$  die Anfangsrisslänge in mm (35 mm),  $w$  die Prüfkörperbreite und  $L$  die gewählte Auflager-spannweite von 100 mm im Drei-Punkt-Biegeaufbau.

## 5.5 Herstellung eines Bauteildemonstrators im AFP- Verfahren

Zur Validierung der Prozessfähigkeit des neuartigen Prepregsystems wurden Laminierversuche mittels einer industriellen AFP Anlage durchgeführt. Hierbei wurde auf ein robotergestütztes Fertigungssystem „STAXX One“ mit einem AFP-Kopf der Firma *Brötje-Automation GmbH* (Rastede, Deutschland) zurückgegriffen. Wie in einer kommerziellen Luftfahrt-Serienfertigung üblich, wurden sowohl die Umgebungstemperatur als auch die Luftfeuchtigkeit kontrolliert auf Normklima +22 °C und 50% relative Feuchtigkeit gehalten. Die Herstellung mittels AFP Verfahren bietet wesentliche Vorteile hinsichtlich Laminatqualität, Fertigungsautomatisierung und Drapierfreiheit.

Es erfolgte die Herstellung eines quasiisotropen doppelt gekrümmten Panels in der Größe von etwa 500 x 500 mm<sup>2</sup> mit einem konfektionierten ½“ (12,7 mm) breiten Slit-Tape. Die Matrix wurde auf Basis des neuentwickelten EP2X Harzes mit einer 75 µm Lagendicke verwendet und im selben Härtingszyklus der Couponplatten ausgehärtet.

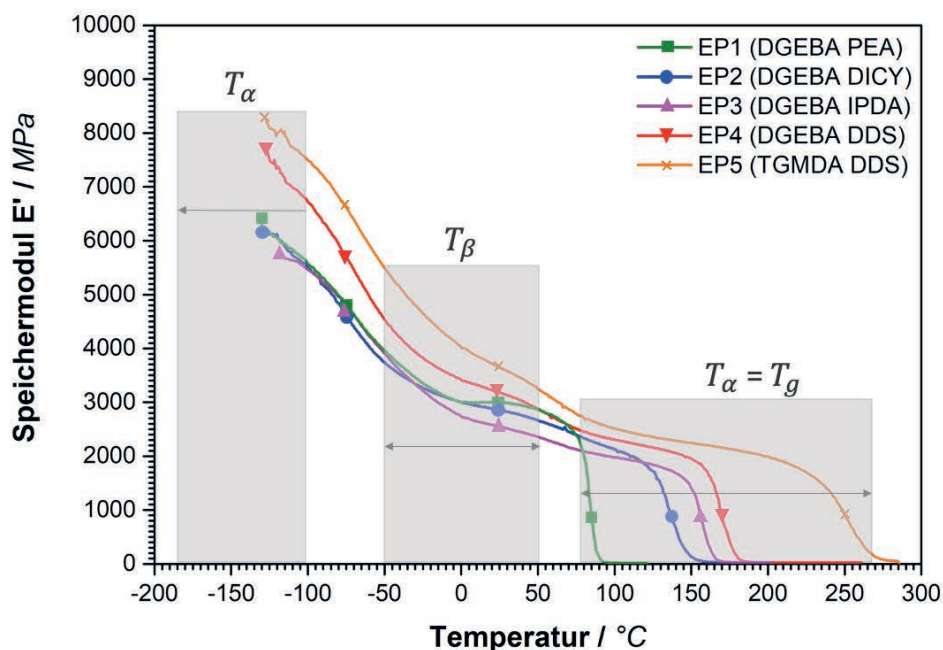
## 6 Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Mechanische Eigenschaften von Epoxidharzen in Abhängigkeit der Temperatur

Zu Beginn werden grundlegende thermo-mechanische Eigenschaften der ausgewählten Epoxidharze EP1 bis EP5 untersucht. Anschließend werden diese bei kryogener Temperatur hinsichtlich Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  und Druckfließgrenze bewertet. Die Zähigkeit wird zusätzlich durch den Vergleich der errechneten plastischen Zone quantifiziert.

#### 6.1.1 Einfluss der Glasübergangstemperatur auf die thermo-mechanischen Eigenschaften

Je nach Vernetzungsdichte und Anzahl beziehungsweise Anordnung der Aromaten in der dreidimensionalen kovalent gebundenen Struktur zeigen EP1-5 variierende Eigenschaften. Dabei ist das Modul immer im Zusammenhang mit der Anwendungstemperatur zu betrachten. So zeigen Materialsysteme bereits vor Erreichen der  $T_{g\alpha}$  einen Abfall des E-Moduls. Eine Erhöhung der Temperatur über die  $T_g$  hinaus führt durch steigende Kettenbeweglichkeit jedoch zum stärksten Abfall des Moduls und einem makroskopisch gummi-elastischen Verhalten. Das Speichermodul  $E'$  der EP1-5 ist in Abbildung 45 über einen breiten Temperaturbereich linear aufgetragen.



**Abbildung 45:** Verlauf des Speichermoduls  $E'$  von EP1 bis EP5 über die Temperatur aus DMTA Messungen

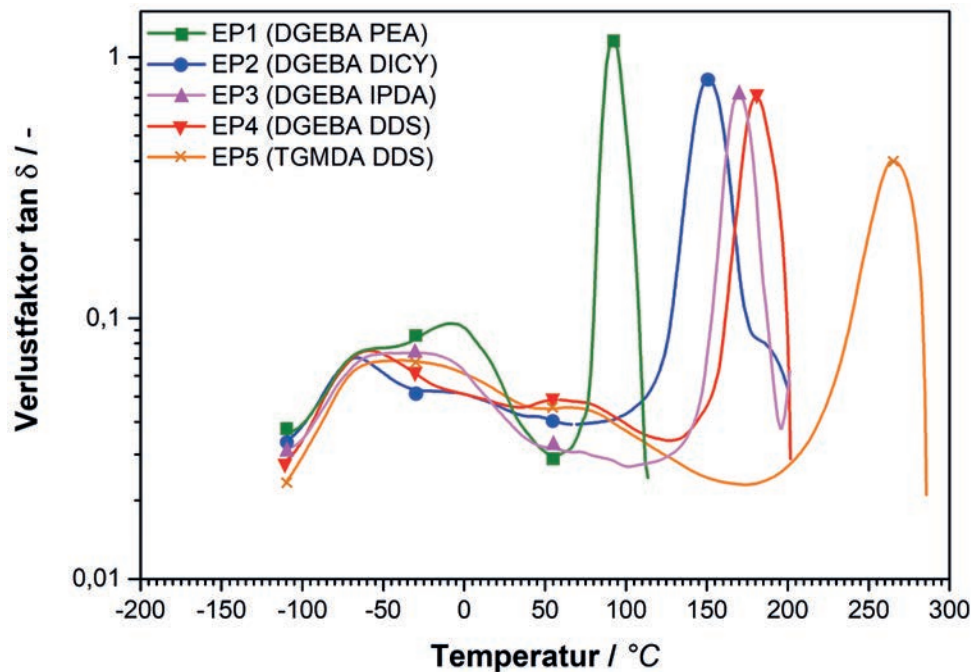
Es wird ersichtlich, dass  $E'$  kontinuierlich ab der tiefsten Messtemperatur abfällt. Die punktuelle Steigungsänderung bei mehreren Temperaturen ist insbesondere auf die steigende Kettenbeweglichkeit der einzelnen Molekülsegmente zurückzuführen. Daraus ergeben sich hier die einzelnen Sub- $T_g$ ,  $T_\beta$  und  $T_\gamma$ , der gemessenen EP.

Bei den tiefsten Temperaturen werden  $\gamma$ -Relaxationen, welche auf lokale Streckungen und Rotationen der Methyl-Gruppen zurückzuführen sind, zuerst im Bereich von  $-120$  °C aktiviert, wodurch der Verlauf von  $E'$  erklärt werden kann.

Über den Bereich von  $-50$  bis  $+50$  °C erstreckt sich die sogenannte  $\beta$ -Relaxation als zweiter  $T_g$ -Bereich. Hierbei kommt es zu einer Anregung der Aromaten im Molekül. Die  $T_\beta$  ist insbesondere bei EP4 und EP5 stark ausgeprägt und breit. Der Grund hierfür liegt im Aromatenanteil des verwendeten Härters DDS, wodurch neben der resultierenden hohen  $T_g$  zudem ein hohes Speichermodul bei tiefen Temperaturen resultiert.

Der hier als  $T_g$  benannte  $T_\alpha$  kennzeichnet den Übergang in den gummi-elastischen Bereich. Hier sind alle Molekülsegmente beweglich. Die  $T_\alpha$  steigen schrittweise bei EP1 bis EP5 an. Besonders bei EP4 und EP5 ist das erhöhte Modul bei tiefkalten Umgebungen damit verbundene erhöhte Steifigkeiten des Netzwerks präsent. Damit einher geht eine gewisse Sprödigkeit dieser hochvernetzten EP im Vergleich zu den anderen Systemen. Bei EP2 und EP3 sind die Bereiche weniger ausgeprägt, da das System keine Aromaten in der Härterstruktur hat. Das EP2 und EP3 sind lediglich kurzkettig aliphatisch (DICY) und cycloaliphatisch (IPDA) vernetzt. Auffallend geradlinig verläuft das gering vernetzte Wickelharz EP1 im Bereich von  $0$  °C bis  $+50$  °C. Der Bereich ist hier konstant und sinkt anschließend gekennzeichnet durch den Übergang in den gummi-elastischen Bereich ab. Der verwendete Härter PEA ist ein langkettiger linear aliphatischer Härter, welcher ab dieser Temperatur bereits seine  $T_\alpha$  erreicht. Das Verhalten der einzelnen Relaxationstemperaturen lässt sich auch im Verlustfaktor, dem Verhältnis aus  $E''$  und  $E'$ , errechnen und ist nachfolgend in Abbildung 46 dargestellt.

Es ist klar ersichtlich, dass die linken Peaks unterhalb des Verhältnisses von  $0,1$  der  $T_\beta$  zugeordnet werden können, die rechten Peaks bis zum Verhältnis von  $1$  der  $T_\alpha$ . Die  $E'$  Werte, Verlustfaktormaxima,  $T_g$  und Netzwerkdichten der EP Harze sind im Anhang in Tabelle 21 zu finden.

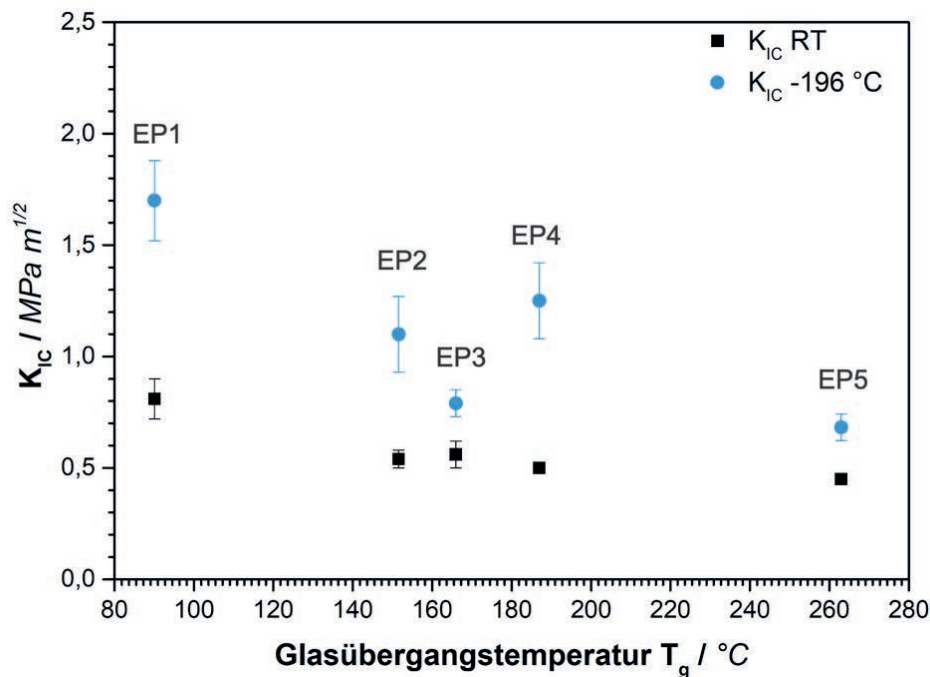


**Abbildung 46:** Verlauf des Verlustfaktors von EP1 bis EP5 über die Temperatur aus DMTA Messungen

Es lässt sich aus den DMTA Messungen festhalten, dass Epoxidharze ein stark temperaturabhängiges Verhalten zeigen. Dies ist auf die ausgewählten Harz- und Härterbestandteile zurückzuführen. Oberhalb der charakteristischen Temperaturen setzen Segment- oder Kettenbeweglichkeiten ein, die im Abfall von  $E'$  und einem Peak im Verlustfaktor resultieren. Je höher die  $T_{g\alpha}$  der Systeme, desto höher ist auch das Modul. Dieses steigt auch bei kryogenen Umgebungen deutlich an und führt zu einer Versprödung.

### 6.1.2 Einfluss der Glasübergangstemperatur auf die Bruchzähigkeit

Epoxidharze sind aufgrund der dreidimensionalen Vernetzung im Vergleich zu thermoplastischen teilkristallinen oder amorphen Matrices tendenziell spröder [65,183]. Aus der Literatur ist bekannt, dass die  $K_{IC}$ -Werte bei reinen EP zwischen 0,4 und 1 MPa m<sup>1/2</sup> mit einem Median von etwa 0,7 MPa m<sup>1/2</sup> variieren. Je nach Durchführung der Messung sind geringe Abweichungen möglich, allerdings vergleichen wenige Studien viele unterschiedliche Systeme. Insbesondere ist das Verhalten von unterschiedlichen Basisharzen ohne Additive bei kryogenen Umgebungen nur vereinzelt und nicht tiefergehend beschrieben. Nachfolgend sind daher die  $K_{IC}$ -Werte der EP1 bis EP5 bei +22 °C und -196 °C in Abbildung 47 vergleichend dargestellt.

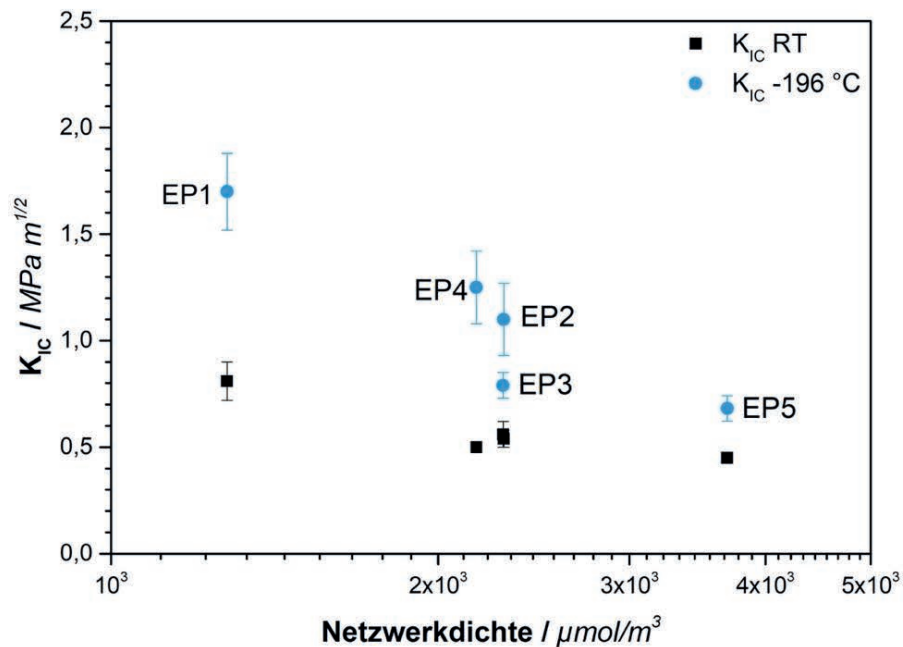


**Abbildung 47:**  $K_{IC}$ -Werte der EP1 bis EP5 (v.l.n.r.) über die  $T_g$  bei +22 °C und -196 °C

Alle Systeme zeigen bei RT ein ähnlich sprödes Verhalten, wobei EP1 mit 0,8 MPa  $m^{1/2}$  das zähste ist. EP5 weist durch die hohen Vernetzungsgrade die geringste Zähigkeit mit etwa 0,45 MPa  $m^{1/2}$  auf. Der  $K_{IC}$  bei -196 °C ist überraschenderweise höher als bei +22 °C. Somit ist dieser Kennwert nicht allgemeingültig, um die Zähigkeit der Systeme in Temperaturabhängigkeit zu beurteilen. Wie aus den Literaturquellen bekannt [94,95,110], scheint die Bruchzähigkeit einiger EP durch die Kälte gesteigert zu werden. Tatsächlich sind im tiefkalten Milieu höhere Kräfte nötig, um das instabile Risswachstum im CT-Prüfkörper zu initiieren, da der Prüfkörper durch die Versteifung des Netzwerks auch höhere Festigkeiten mit sich bringt. Es wird jedoch erkenntlich, dass auch bei -196 °C geringere Vernetzungsdichten und niedrigere  $T_g$  vorteilhaft sind, da die  $K_{IC}$ -Werte hier tendenziell höher ausfallen. Grund hierfür ist eine höhere Beweglichkeit der dreidimensionalen Struktur, welche in höherem freien Volumen zwischen den Vernetzungspunkten resultiert. Die linear aliphatischen Ketten des PEA in EP1 können sich trotz Kaltversprödung und Einfrieren der Molekülsegmente dehnen, bevor ein instabiles Risswachstum stattfindet. Die Systeme EP2 und EP3 werden mit zunehmendem  $T_g$  spröder. EP5 bringt bei einem  $T_g$  von über +260 °C eine noch stärkere Versprödung mit sich. Auffallend ist der erhöhte  $K_{IC}$ -Wert von EP4 in LN<sub>2</sub>, welcher ebenfalls in der Literatur vorzufinden ist [95]. Die genauen Kennwerte sind im Anhang in Tabelle 22 aufgeführt.



Um dieses Phänomen genauer zu betrachten, wurde die Netzwerkdicke der Systeme quantifiziert. Nachfolgend ist in Abbildung 48 der  $K_{IC}$  über die berechnete Netzwerkdicke aufgetragen.



**Abbildung 48:** Abhängigkeit der  $K_{IC}$ -Werte von der Netzwerkdicke der EP 1-5

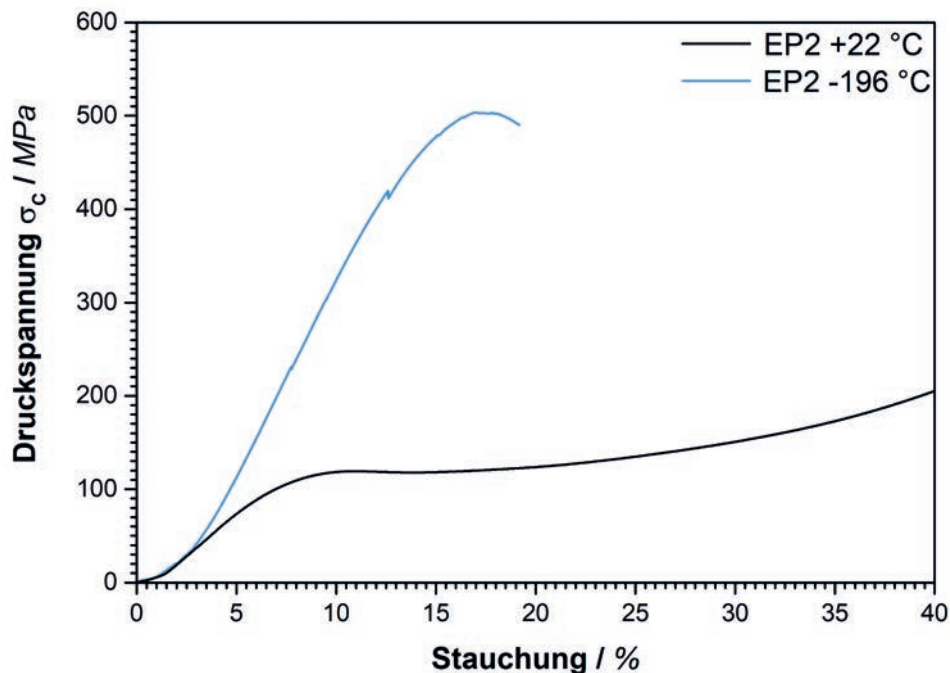
Hier setzt sich ein ähnlicher Trend fort. Das EP4 zeigt jedoch geringere Vernetzungsdichten als die anderen Systeme. Dies liegt an dem großen Molekül DDS, welches längere Abstände der Netzknotenpunkte erzeugt und zudem sehr langsam und verhältnismäßig spannungsfrei mit wenig chemischen Schrumpfung reagieren kann. Ein hoher chemischer Schrumpfung und hohe Temperaturunterschiede resultieren in Zugspannungen im Duromernetzwerk. Dies stellt vor allem bei geringen Temperaturen ein Problem dar. Diese werden durch mögliche Homopolymerisationen von Beschleunigern bei EP2 oder schnelle und stark exotherme Reaktionen bei EP3 begünstigt. Zwar besitzt EP4 durch die hohen Aromatenanteile auch eine hohe  $T_g$ , jedoch ist durch das hohe Molekulargewicht des Härterers eine geringe Anzahl an Netzknotenpunkten vorhanden. Somit muss hier nicht nur die  $T_g$ , sondern auch die Netzwerkdicke und ebenfalls die thermische Spannung während der Reaktion als wesentliche Einflussgröße benannt werden.

Durch diese ersten Messungen scheint der  $K_{IC}$  bei  $-196\text{ °C}$  anzusteigen, was zuerst positiv erscheint. Jedoch muss einbezogen werden, dass der Riss durch eine kritische Kraft initiiert wird. Die Kraft allein geht allein in den  $K_{IC}$  ein. Die Geschwindigkeit des Risses selbst wird dabei nicht mit einbezogen. Dies wurde bei  $-50\text{ °C}$  in vorangegangenen Untersuchungen zu dieser Arbeit

festgestellt. [101] Die Rissgeschwindigkeit von unmodifiziertem Nasswickel-EP ist bereits bei -50 °C um mehrere Dekaden höher, was zu einer Verringerung der tatsächlichen Bruchzähigkeit im Sinne von Widerstand gegen Rissausbreitung führt. Die genauen Kennwerte sind im Anhang in Tabelle 22 aufgeführt. Der  $K_{IC}$ -Wert kann somit nur teilweise als quantitative Kennzahl zur Beurteilung der Bruchzähigkeit herangezogen werden. Es müssen weitere mechanische Prüfungen mit der Bruchzähigkeit korreliert werden, um ein tieferes Verständnis der EP bei kryogenen Temperaturen zu erlangen. Grundsätzlich wurde hierbei bereits gezeigt, dass geringere Vernetzungsdichten und eine geringe thermische Spannung während des Aushärtvorgangs zu einem besseren Verhalten der EP bei kryogenen Temperaturen führt.

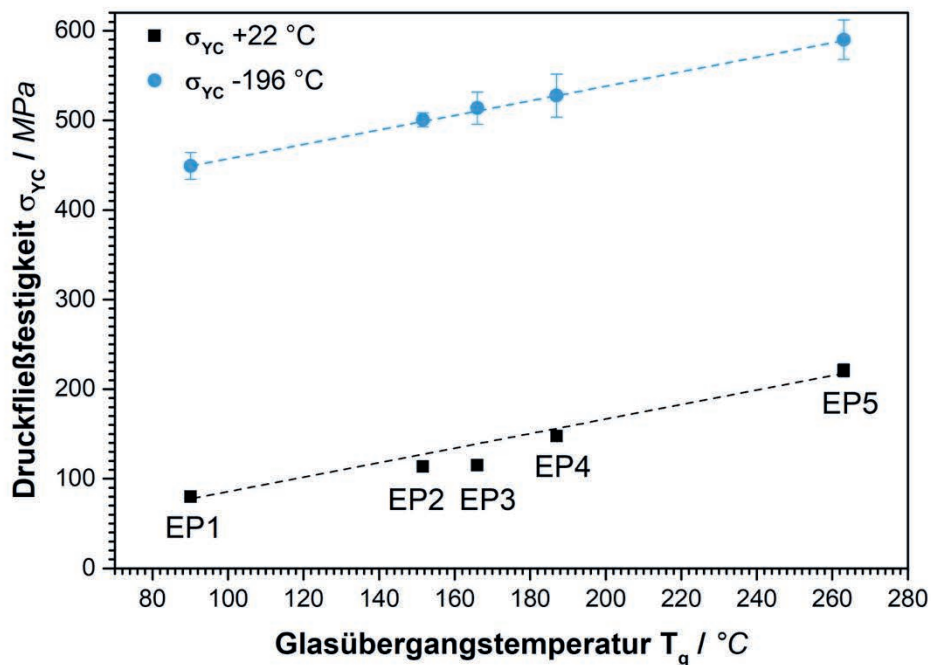
### 6.1.3 Druckverformungsverhalten bei kryogener Temperatur

Neben dem Rissinitiierungsverhalten und dem Modul ändert sich bei Epoxidharzen unter kryogener Temperatur auch das Verformungsverhalten deutlich. Aus der Literatur ist bekannt, dass aus der Versteifung der Prüfkörper die Erhöhung der Festigkeit bei gleichzeitiger Verringerung der Dehnung einhergeht. Das Druckverformungsverhalten des EP2 ist nachfolgend in Abbildung 49 dargestellt.



**Abbildung 49:** Verlauf des Druckverformungsverhaltens bei +22 und -196 °C des Harzes EP2

Die grundsätzliche Veränderung des Verformungsverhaltens durch den Übergang in den vollständigen glasartigen Zustand beim Unterschreiten der  $\gamma$ -Relaxation des Epoxidharzes wird hier ersichtlich. Bei RT zeigt diese Probe bei 120 MPa ein lokales Maximum und geht ins Fließen über. Die Probe beginnt sich zu bauchen und wird nach Norm gezielt bis zu 40% gestaucht. Bei -196 °C steigt das Maximum deutlich an. Sobald der Bereich überschritten wird, kommt es zu einem Abfall der Spannung und die Probe bricht sofort. Ein klassisches Bauchen der Probe ist nicht zu erkennen. Bei einigen kryogen geprüften Druckprüfkörpern kam es entlang des elastischen Bereichs zu Kraftabfällen. Dies war mit der Entstehung von kleinen Spannungsrissen an den Prüfkörperkanten zu erklären und ist in obiger Darstellung zu sehen. Das Verhalten ist morphologisch möglicherweise auf thermische Spannungen zurückzuführen, da dieser Effekt besonders bei den Systemen mit hohen  $T_g$  ausgeprägt sichtbar war. Nachdem die wesentlichen Phänomene bei der Druckprüfung bei -196 °C und +22 °C gegenübergestellt wurden, sind im Weiteren die Druckfließfestigkeiten der Harze EP1 – EP5 in Abbildung 50 dargestellt. Diese sind zur Errechnung der plastischen Zone nötig und werden im weiteren Verlauf bei +22 und -196 °C als repräsentativere Kenngröße zum  $K_{IC}$  diskutiert.



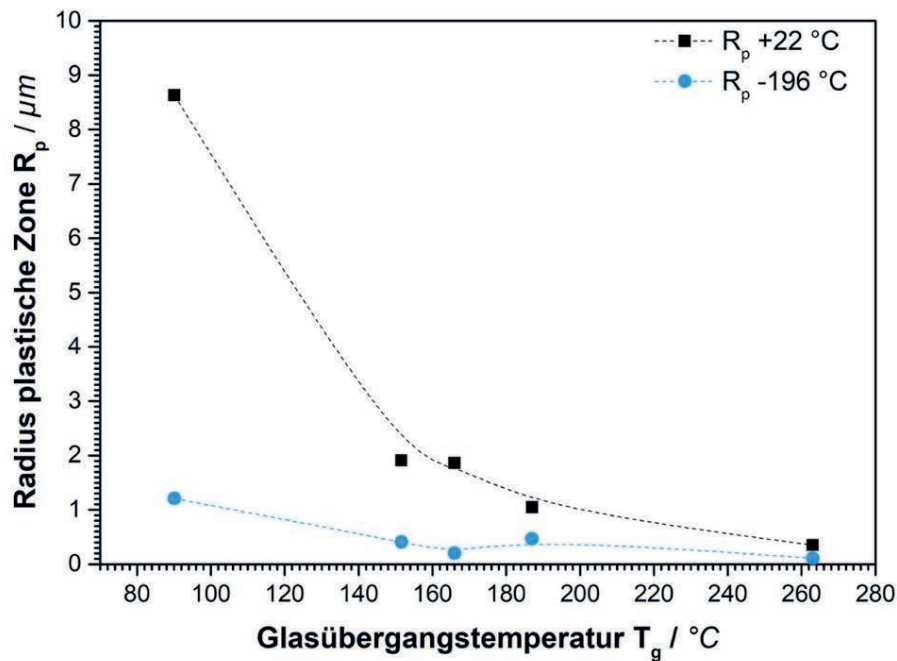
**Abbildung 50:** Druckfließfestigkeit der EP1 bis EP5 bei +22 °C und -196 °C

Die Druckfließfestigkeit der fünf untersuchten Basis-EP steigt bei RT nahezu linear mit dem  $T_g$  an. Die Werte variieren von 80 MPa bei EP1 bis nahezu 200 MPa bei EP5. Zurückzuführen ist

dies vor allem auf das dreidimensionale Netzwerk, das mit steigender  $T_g$  auch eine steigende Anzahl von Netzknotenpunkten hat, sowie steigenden aromatischen Anteil. Bei  $-196\text{ °C}$  Prüftemperatur herrscht dieser Effekt ebenfalls vor. Die Fließgrenze wird hierbei jedoch um ein Vielfaches erhöht. Die Bindungsabstände sinken und die Festigkeit der Materialien durch die Versteifung steigt rapide an. Eine geringfügig erhöhte Standardabweichung bei  $-196\text{ °C}$  kann durch Randeffekte in den Prüfkörpern erklärt werden. Bereits kleine Inhomogenitäten wie feine Lufteinschlüsse oder Schnittkanten von der Prüfkörperpräparation wirken sich bei geringen Temperaturen durch die eingefrorene thermische Spannung stark aus. Ein deutlicher Effekt ist auch in den unterschiedlichen Basis EP zu erkennen. Während EP1 mit der geringsten Netzwerkdichte und weitmaschiger Vernetzung auf etwa 450 MPa steigt, ist bei EP5 als sprödes und engmaschig vernetztes Hoch- $T_g$ -System 580 MPa Druckfließfestigkeit messbar, was bei tiefen Temperaturen einen Unterschied von etwa 30 % bedeutet. Vergleichend sei hier die Druckfließfestigkeit von technischen Gläsern genannt, die mit 700 bis 1000 MPa in derselben Größenordnung liegen [184]. Die genauen Kennwerte sind im Anhang in Tabelle 22 aufgeführt.

Eine plastische Deformation im Falle der Belastung ist durch die kryogene Verglasung somit stark eingeschränkt. Das Material verhält sich nahezu vollständig linear elastisch. Aus den Messungen geht zum einen eine steigende Druckfließfestigkeit mit steigendem  $T_g$  hervor, was auf eine Versprödung durch eine höhere Netzwerkdichte erklärt werden kann. Zum anderen wird hier der Effekt der zusätzlichen Versprödung durch die tiefkalten Temperaturen offensichtlich. Die Fließgrenze wird je nach EP-System vervierfacht. Dies geht ebenfalls mit der Erhöhung des E-Moduls aus den vorangegangenen DMTA-Messungen einher. Im Fall der  $-196\text{ °C}$  Messungen befindet sich das gesamte EP-Netzwerk, entsprechend  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Relaxationen, im glasartigen Zustand und es ist wenig plastische Deformation im Vergleich zu RT möglich. Daher ist eine höhere Anfälligkeit gegen Rissausbreitung zu erwarten. Der  $K_{IC}$ -Wert bezieht die Änderung der Fließspannung nicht ein und wird zur temperaturabhängigen Betrachtung als ungeeignet betrachtet. Somit wird nun die plastische Zone herangezogen. Der Radius der plastischen Zone ( $R_p$ ) ist die lokale Deformationszone um die Rissspitze und unterstützt die bruchmechanische Beurteilung vor allem bei Kunststoffen. Je größer sich die plastische Zone, desto größer ist die theoretische Energiedissipation während des Rissfortschritts. Makroskopisch betrachtet steigt somit die inhärente Zähigkeit des Materials. Auf bruchmechanischer Ebene lässt sich daraus bei ausreichendem Risswiderstand ein Verlangsamen und danach gegebenenfalls das Stoppen des Risses ableiten. In den Radius der plastischen Zone während des Rissfortschrittsversuchs gehen der  $K_{IC}$ -Wert und die

Druckfließfestigkeit quadratisch ein. Der  $R_p$  als tatsächlich quantifizierende Kennzahl bezieht im Gegensatz zu alleinigen  $K_{IC}$ -Prüfungen somit die Fließspannung des Materials mit ein und damit die Versteifung des Prüfkörpers durch das linear elastische Verhalten bei  $-196\text{ °C}$ . Daher kann der errechnete  $R_p$  als eine differenziertere Kennzahl zur Beurteilung der Bruchzähigkeit betrachtet werden und ist in Abbildung 51 für EP1 bis EP5 bei  $+22\text{ °C}$  und  $-196\text{ °C}$  visualisiert.



**Abbildung 51:** Plastische Zone der EP1 bis EP5 bei kryogener und Raumtemperatur im Vergleich

Bereits beim Vergleich der  $R_p$  bei RT wird der Unterschied der Plastizität zwischen den fünf EP deutlich. Während für EP1 mit einem  $T_g$  von  $+90\text{ °C}$  der  $R_p$  über  $5\text{ }\mu\text{m}$  beträgt, ist dieser Wert bei EP5 bei unter  $0,4\text{ }\mu\text{m}$ . Für EP2 und EP3 errechnet sich  $1,8\text{ }\mu\text{m}$  für  $R_p$ . Der verfügbare Platz der Matrix zur Deformation zwischen den Fasern bei 60 Vol.-% Fasern ist geometrisch begrenzt. Je nach Anordnung der Fasern beträgt dieser  $2\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ . Somit spiegeln  $3,6\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser der errechneten plastischen Zone bei EP1-3 bereits eine gute Ausnutzung der Matrixplastizität dar.

Der Trend der abnehmenden Plastizität bei steigender  $T_g$  bestätigt sich bei kryogenen Messungen und ist folgendermaßen zu erklären. Durch die immens gestiegene Druckfließfestigkeit verringern sich die  $R_p$ -Werte bei  $-196\text{ °C}$  stark. Das zähste EP1 sinkt auf  $1,2\text{ }\mu\text{m}$  und das sprödeste EP5 drastisch auf  $0,2\text{ }\mu\text{m}$ . Analog zu den  $K_{IC}$ -Untersuchungen ist auffällig, dass der erhöhte Wert von EP4 von  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  gegenüber den eigentlich zäher erwarteten EP2 und EP3 ist. Grund hierfür, dass

dieses homogen vernetzte EP4 auch einen höheren  $K_{IC}$  bei  $-196\text{ °C}$  hat, was quadratisch in  $R_p$  eingeht. Das spröde Verhalten von EP3 kann durch die sehr hohe Reaktionsenthalpie und Reaktivität des Härters IPDA erklärt werden. Dies führt zu internen Spannungen und kann hohes Risswachstum begünstigen.

Das EP4 zeigt sich nach den ersten Untersuchungen hinsichtlich Bruchzähigkeit und  $T_g$  als ein geeigneter Kandidat zur Zähmodifikation, da es EP2 überlegen ist. Dennoch ergeben sich aufgrund der hohen Netzwerkdicke mit hohem Aromatenanteil Nachteile, welche hier mit Bezug auf den Stand der Technik erläutert werden. Eine Zähigkeitssteigerung durch bruchmechanische Wechselwirkungen mittels eingebrachter partikulärer Additive ist aufgrund der zu hohen Netzwerkdicke nicht zielführend. Eine Zugabe von Silikonen, Kautschuken oder anorganischen Partikeln in die Matrix hätte kaum positive Effekte auf die Bruchzähigkeit. Allerdings würden diese die thermische Stabilität und das Modul stark senken. In gängigen Luftfahrtprepregsystemen werden Strategien zur interlaminaren Zähigkeitssteigerung mittels Vliesen oder makroskaligen phasenseparierenden thermoplastischen Partikeln verfolgt [123]. Somit können im Komposit die Mode I- und Mode II-Werte erhöht werden und damit die Schadenstoleranz verbessert werden. In diesen interlaminar modifizierten Prepregs entstehen reine Harzzwischenschichten, welche die faserreichen Bereiche trennen und dazwischen eine plastische Deformationszone zum intralaminaren Rissstop ausbilden [68]. Bei Wasserstofftanks sind zur Aufnahme der Lasten und für die Steifigkeit des Tanks Faservolumenanteile von etwa 58% optimal. Würden solche interlaminaren Deformationszonen ohne Fasern zwischen den Prepreg-Lagen eingebracht werden, würde sich der Faservolumenanteil in der faserreichen Schicht deutlich erhöhen. Dies würde der interlaminaren Zähigkeit, Querdehnung und -festigkeit mit dem Zwischenfaserbruch als Auslegungskriterium in einem Tank negativ entgegenwirken. Somit ist dies keine zielführende Strategie zur Zähigkeitssteigerung von EP basierten Prepregsystemen für kryogene Anwendungen. Die genauen Kennwerte sind im Anhang in Tabelle 22 aufgeführt.

Es ist zusammenfassend festzuhalten, dass  $R_p$  als quantitative Kennzahl die Bruchzähigkeit unter Einbeziehung der Druckfließgrenze vor allem bei tiefkalten Temperaturen differenzierter als der  $K_{IC}$  abbildet. Grund hierfür ist die starke Modulerhöhung bei Kälte. Mit steigender Vernetzungsdichte und  $T_g$  steigt zudem auch die Sprödigkeit trotz der erhöhten  $K_{IC}$ -Werte an. Die EP5 und EP3 eignen sich aufgrund der hohen Vernetzungsgrade nicht, um im CFK bei kryogenen Temperaturen verwendet zu werden. Die Hauptgründe hierfür sind thermische Spannungen und die damit einhergehenden Sprödigkeit. Das EP4 bringt überraschenderweise trotz hohem  $T_g$  eine moderate

Zähigkeit bei tiefen Temperaturen mit sich. Es eignet sich jedoch aufgrund der geringen Effizienz von Zähmodifikatoren durch die hohe Netzwerksteifigkeit ebenfalls nicht für die Anwendung als Matrixmaterial. Das EP1 bringt durch die langen linear aliphatischen Ketten eine hohe inhärente Zähigkeit und auch eine ausreichende plastische Deformation mit sich. Aufgrund der Reaktivität bei Vermischung von Harz und Härter, der niedrigen Viskosität und des niedrigen  $T_g$  hat es jedoch wenig Potential für die technische Anwendung in Flüssigwasserstofftanks. An dem semilaten System EP2 wurden moderate  $K_{IC}$  Werte und ein  $R_p$  von  $0,4 \mu\text{m}$  bei  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen. Es zeigt aufgrund der Semi-Latenz der Reaktanten ein Potential für Prepregs, das EP2 ist hinsichtlich Zähigkeit und Verarbeitung jedoch nicht optimal. Die physikalischen Gegebenheiten hinsichtlich bruchmechanischer Effekte sind dabei abhängig von der Netzwerkarchitektur.

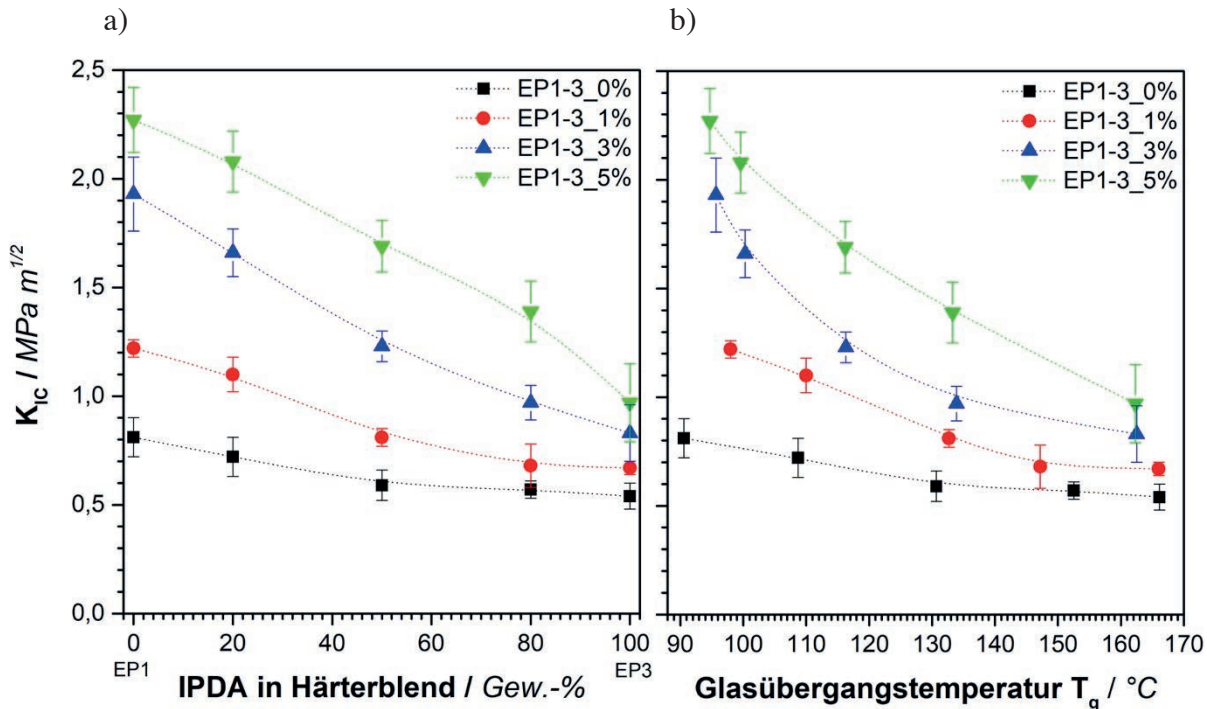
Die grundsätzliche Zähmodifizierbarkeit wird daher im nächsten Kapitel anhand EP1, EP3 und bestimmter Mischungen beider Systeme demonstriert, um den starken Einfluss des Vernetzungsgrades auf die Effizienz von Zähmodifikatoren aufzuzeigen. Darauf soll eine Zähigkeitsstrategie für das EP2 abgeleitet werden. Entsprechende Systeme mit flüssigen Härterkomponenten sind zwar nicht für Slit-Tapes oder Towpregs geeignet, im Infusions- oder Injektionsverfahren könnten jedoch später dickwandige Bauteile wie Anschlussventile (Boss) mit deutlich höherem Leichtbaupotential als metallische Äquivalente abgeleitet werden. Hierbei werden aktuell Invarbauteile mit einem möglichst ähnlichem CTE zu CFK hergestellt, welche mit Dichten des Invarstahls  $8,1 \text{ g/cm}^3$  noch ein erhebliches Optimierungspotential bieten.

## 6.2 Einfluss der Glasübergangstemperatur auf die Zähmodifizierbarkeit

Epoxidharze sind hinsichtlich Zähigkeit nicht beliebig modifizierbar. Aus der Literatur geht zudem oft ein starker Abfall der thermischen Stabilität oder des E-Moduls mit Zugabe von weichen Kautschuken, Silikonen oder anderen Additiven hervor [104,185]. Insbesondere Hoch- $T_g$  Systeme, wie EP4 und EP5, werden mittels partikulärer Zusätze nicht wesentlich zäher. Aus der Literatur ist eine bestimmte Zähmodifizierbarkeit in Abhängigkeit der Netzwerkdicke bekannt [121,132]. Wird ein bestimmter Anteil Additiv zugegeben, so steigt der  $K_{IC}$  bei EP mit niedriger Vernetzungsdichte stärker als bei hochvernetzten Systemen.

Um die grundlegende Zähmodifizierbarkeit in dieser Arbeit zu demonstrieren, wurden EP1 und EP3 als gängige Flüssighärter in ausgewählten Blendverhältnissen von 100:0 bis 0:100 PEA und IPDA gehärtet. Bei den Härtern handelt es sich um flüssige Diamine, welche stöchiometrisch

beliebig in unterschiedlichen Verhältnissen homogen mischbar sind. Alle Systeme werden unter Zugabe von 1, 3 und 5 vol.% Additiv gehärtet. Die  $K_{IC}$  Trends sind in Abbildung 52 visualisiert.

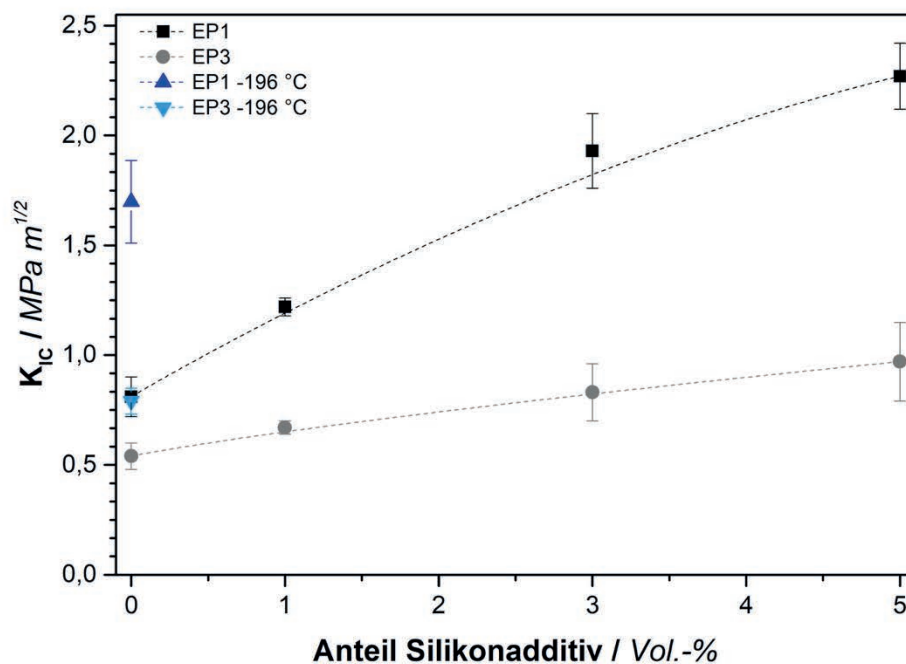


**Abbildung 52:** a)  $K_{IC}$  über Mischungsverhältnis und daraus resultierend  
b) Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  in Abhängigkeit des  $T_g$

Mit steigendem Anteil nimmt der  $K_{IC}$  ab und der  $T_g$  zu. Die steigende Netzwerkdicke verringert die Interaktion mit den Silikonpartikeln. Partikelkavitation, Rissumlenkung und Scherfließen der Matrix als Mechanismen zur Energiedissipation werden verringert. In Abbildung 52 b) wird die daraus resultierende  $T_g$  mit einbezogen. Beispielsweise kann mit 1% Additiv bei einer  $T_g$  von +98 °C ein  $K_{IC}$  von 1,2  $MPa \cdot m^{1/2}$  erreicht werden, während für dieselbe Bruchzähigkeit bei einer  $T_g$  von +115 °C bereits 3 % Additiv nötig sind. Je engmaschiger das EP vernetzt (gesteigerter Anteil IPDA), desto niedriger der Effekt der Additive auf die Duktilität und den Widerstand gegen Rissinitiierung und Risswachstum im späteren Kompositbauteil. Neben der intrinsischen Zähigkeit des reinen EP, ist auch die extrinsische Zähigkeitsmodifikation mittels Additiven stark von der Vernetzungsdichte abhängig. Weiterhin ist aus dem Graph abzuleiten, dass das Additiv bei höheren Vernetzungsdichten einen leichten  $T_g$ -senkenden Effekt hat, was grundsätzlich gängig für organische Additive auf Basis von Kautschuk oder Silikon ist. [79,132,141,186] Die Effekte sind jedoch deutlich geringer als bei reinen Kautschukzusätzen. Bei den reinen 100:0 PEA gehärteten EP1 mit 1, 3 und 5 vol.% Additiv wird der  $T_g$  jedoch erhöht. Diese Effekte wurden bereits in



Voruntersuchungen mittels NMR quantifiziert [82]. Die nanoskaligen Partikel haben eine thermoplastische Hülle, die die Vernetzungsdichte erhöht. Das freie Volumen des weitmaschig vernetzten EP wird dadurch verringert. Eine höhere Vernetzungsqualität mit vollständig umgesetzten Glycidyl- und Amingruppen konnte nachgewiesen werden. [82] Ein detaillierter Vergleich des gering vernetzten EP1 und des hochvernetzten EP3 in Abhängigkeit der Additivzugabe ist in Abbildung 53 dargestellt.



**Abbildung 53:** Effizienz der Bruchzähigkeitssteigerung der reinen EP1 und EP3 mit Silikonadditivgehalten

Hier wird deutlich in welchem Rahmen sich die Effizienz der Zähigkeitssteigerung von EP1 gegenüber EP3 befindet. Dies ist direkt auf die Vernetzungsdichte zurückzuführen. Das weitmaschige Netzwerk ermöglicht eine stärkere Wirkung der Partikel während des Rissfortschritts und erhöht die Dissipation der Rissenergie. Der  $K_{IC}$  des EP1 wurde mit 1 % Additiv auf  $1,2 \text{ MPa m}^{1/2}$  erhöht ( $T_g = +98 \text{ °C}$ ), während EP3 mit derselben Menge auf  $0,67 \text{ MPa m}^{1/2}$  steigt ( $T_g = +164,8 \text{ °C}$ ). Bei 5 % Zugabe konnte der  $K_{IC}$  des EP1 auf  $2,27 \text{ MPa m}^{1/2}$  gesteigert werden, während EP3 lediglich  $0,97 \text{ MPa m}^{1/2}$  erreicht werden. Auf Basis der generierten Daten ist nicht davon auszugehen, dass eine weitere Steigerung der Additivkonzentration die maßgebliche Steigerung des  $K_{IC}$  zur Folge hätte. Somit ist eine optimale Zähmodifizierbarkeit der Systeme zwischen 3 und 5 Vol.-% Additiv zu erwarten. Gleichzeitig wird hier deutlich, dass EP1 bei  $-196 \text{ °C}$  deutlich stärker im  $K_{IC}$

steigt als EP3. Dies ist ebenfalls auf das weitmaschige Netzwerk zurückzuführen, was sich strecken kann.

Es lässt sich zusammenfassen, dass der  $K_{IC}$  mit Zugabe von Additiven bei niedriger  $T_g$  stärker steigt als bei höherer  $T_g$ . Dies zeigt die Notwendigkeit von verringerten Vernetzungsdichten für die kryogene Anwendung, was sowohl eine höhere intrinsische Zähigkeit als auch extrinsische Zähmodifizierbarkeit zur Folge hat. Dennoch darf die  $T_g$  nicht zu gering sein, um eine ausreichende Temperaturstabilität der Tanks für Spezifikationen zu gewährleisten. Im nachfolgenden Kapitel wird daher EP2 als vielversprechender Kandidat zur Weiterentwicklung mittels Zähigkeitsmodifikation untersucht. Es ist bedingt durch die Härter bereits ein semilatentes 1K System, hinsichtlich Fließverhalten beziehungsweise Tack anpassbar und die  $T_g$  ist moderat. Durch die moderate  $T_g$  ist eine erfolgreiche Zähmodifizierbarkeit im Gegensatz zu Hoch- $T_g$ -Systemen zu erwarten. Das bruchmechanische Verhalten wird in Bezug auf den  $K_{IC}$ , plastische Zone und Rissenergie untersucht. Später wird EP2 zusätzlich hinsichtlich Kettenlänge modifiziert.

### **6.3 Einfluss von Silikonadditiven auf die mechanischen Eigenschaften von Epoxidharzen in Abhängigkeit der Temperatur**

In diesem Kapitel wird das Basisharz EP2 mit dem Silikonadditiv modifiziert und die daraus resultierende Veränderung der mechanischen und thermischen Eigenschaften untersucht. Zunächst werden die mechanischen Eigenschaften bei +90 °C, +22 °C, -50 °C und -196 °C untersucht, wobei der Schwerpunkt auf der Bruchzähigkeit bei kryogenen Temperaturen liegt. Insbesondere soll auch hier der  $K_{IC}$  hinsichtlich Aussagekraft bei kryogenen Temperaturen mit Bezug auf die Wirkung der Additive beurteilt werden. Die Druckfließfestigkeit fließt hierbei zur Betrachtung der plastischen Zone ein.

#### **6.3.1 Einfluss auf Speichermodul und Glasübergangstemperatur**

Eingangs wurden die Harze mittels dynamisch-mechanisch thermischer Analyse untersucht, um über einen breiten Temperaturbereich die Einflüsse der Partikel auf das Modul und die  $T_g$  zu beschreiben. Dies ist nachfolgend in Abbildung 54 dargestellt. In Anlehnung an das bereits beschriebene typische Verhalten amorpher Epoxidharze [85,86] sinkt auch bei diesen Messungen das Speichermodul  $E'$  mit steigender Temperatur ab. Daraus leitet sich ein Erweichen des Materials über einen breiten Temperaturbereich ab. Bei der niedrigsten gemessenen Temperatur von -130 °C ist

das Modul deutlich höher als bei RT und zeigt Werte zwischen 6530 bis 6850 MPa. Dies ist auf ein Einfrieren der Ringbeweglichkeit des DGEBA-Moleküls, der sogenannten  $\beta$ -Relaxation zurückzuführen, was in Abbildung 55 anhand des Verlustfaktorverlaufs dargestellt ist.

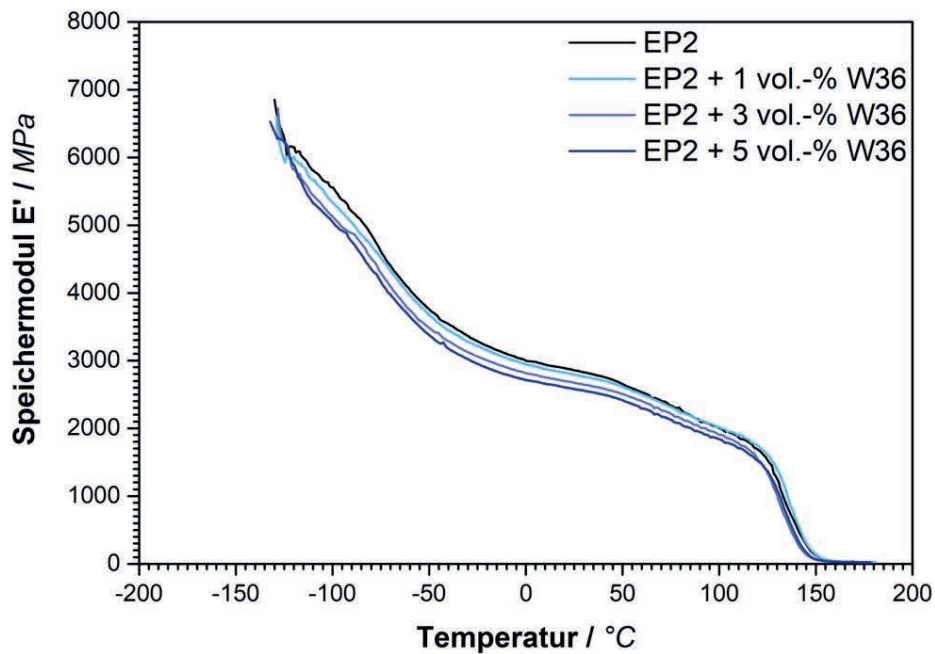


Abbildung 54: Verlauf des Speichermoduls  $E'$  über die Temperatur

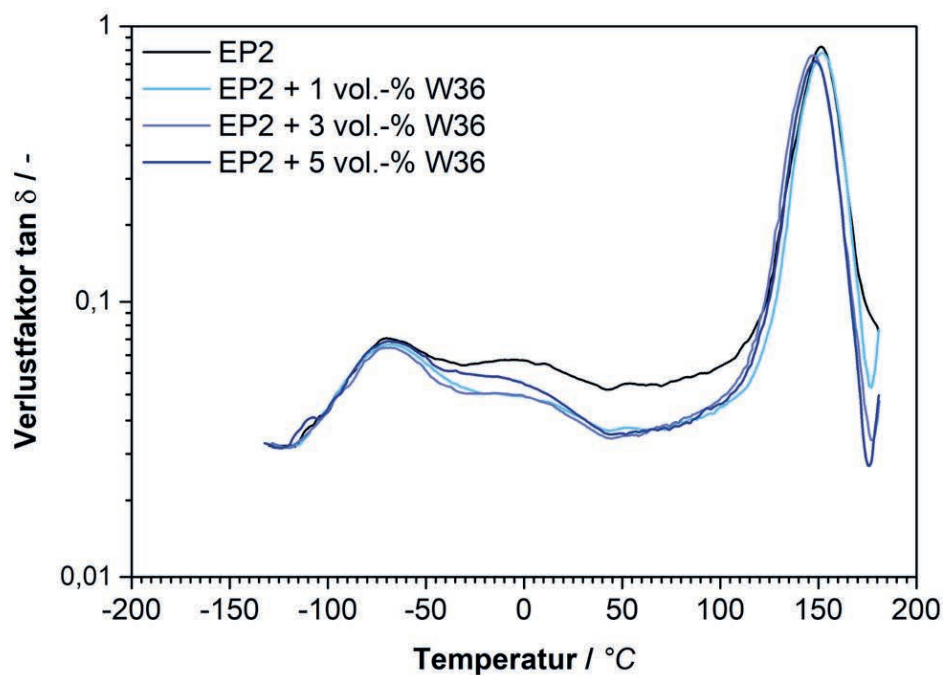


Abbildung 55: Verlustfaktor des EP2 errechnet aus  $E'$  und  $E''$  in Abhängigkeit der Temperatur

Die  $\beta$ -Relaxation ist durch den Peak des logarithmisch dargestellten Verlustfaktor zwischen  $-60$  bis etwa  $0$  °C erkenntlich. Diese eingefrorene Molekülbewegung der aromatischen Ringe hat einen starken Einfluss auf das Modul des Materials und die Steifigkeit des Netzwerks. Weiterhin wäre unterhalb von  $-130$  °C eine Steigungsänderung durch den  $\gamma$ -Übergang (lokale  $\text{CH}_3$ -Seitengruppen) sichtbar. Hier sind vor allem Rotations- und Streckbewegungen der Methylgruppen präsent [86,187].

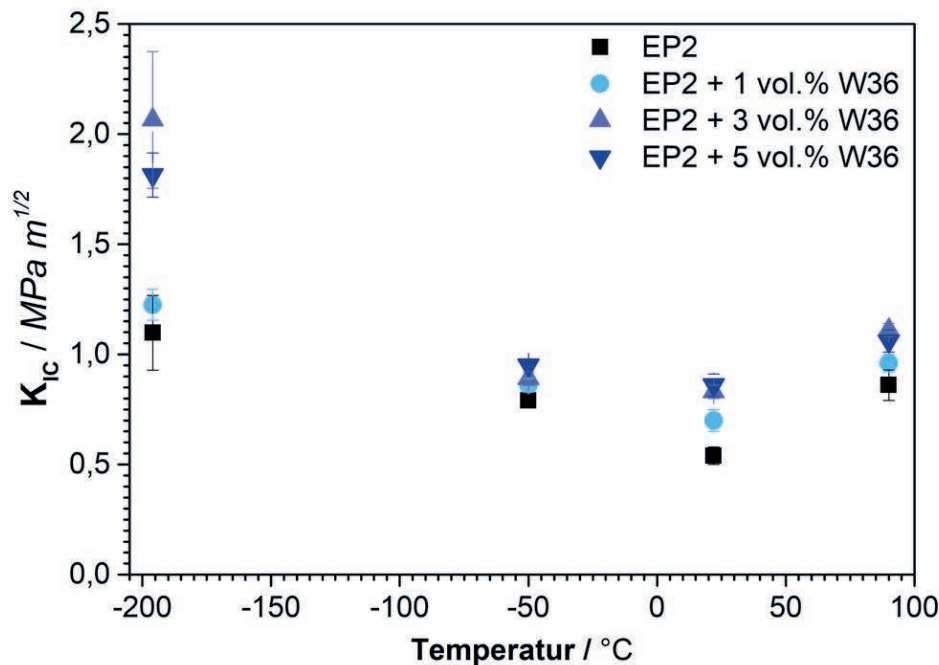
Weiterhin ist der Einfluss der Additivkonzentration von hoher Bedeutung. Das Silikonadditiv führt sowohl bei  $-130$  °C als auch bei  $-50$  °C zu einer Verringerung des Moduls, welche in Tabelle 24 im Anhang aufgeführt ist. Der Grund für die Verringerung der Moduln ist die Wechselwirkung zwischen dem steifen Epoxidnetzwerk und dem partikulären Silikonadditiv. Nach der  $\beta$ -Relaxation erreicht das Modul ein Plateau um  $2700$  MPa, was für  $E'$  ein gängiger Wert für ein duroplastisches System bei RT ist. Schließlich geht das Material in den gummiartigen Zustand über. Dieser wird im Bereich von  $120$  bis  $130$  °C durch den rapiden Abfall des Moduls kenntlich. Oberhalb der  $\alpha$ -Relaxationstemperatur, auch als die  $T_g$  bezeichnet, ist das gesamte dreidimensionale Netzwerk beweglich.

Global betrachtet bewirkt eine steigende Additivkonzentration eine Abnahme des Moduls über den gesamten Messbereich. Zurückzuführen ist dies auf den geringen Modul des Silikonadditivs und dem zugrunde liegenden der Mischungsregel. Es ist zudem ein leichter Abfall der  $T_g$  von  $+152$  °C auf minimal  $+148$  °C bei  $5$  % Zugabe zu erkennen. Der Einfluss auf die Vernetzungsqualität ist somit eher gering, was durch die bestehende Schärfe des Verlustfaktors belegt werden kann. Aus der Literatur ist bekannt, dass Kautschukadditive einen deutlicheren Einfluss auf die Vernetzungsdichte des Materials haben können. Dies würde zu einem stärkeren und früheren Abfall des Moduls und der  $T_g$  führen [185]. Beim hier verwendeten Silikonadditiv reduzieren sich die thermomechanischen Eigenschaften der Materialien nur geringfügig. Es gibt dem Duromernetzwerk jedoch vor allem im tiefkalten Bereich eine bessere Beweglichkeit.

### 6.3.2 Einfluss auf die bruchmechanischen Eigenschaften

Der Einfluss auf die  $K_{IC}$ -Werte des Systems bei unterschiedlichen Temperaturen ist in dieser Arbeit von besonderem Interesse. Dieser spiegelt im Allgemeinen die Zähigkeit der Matrix und damit den Widerstand gegen Rissentstehung und -wachstum wider, was zur Leckage und zum Versagen

der Tanks führen kann. Abbildung 56 zeigt die Veränderung des  $K_{IC}$  in Abhängigkeit der Additivkonzentration bei unterschiedlichen Temperaturen.



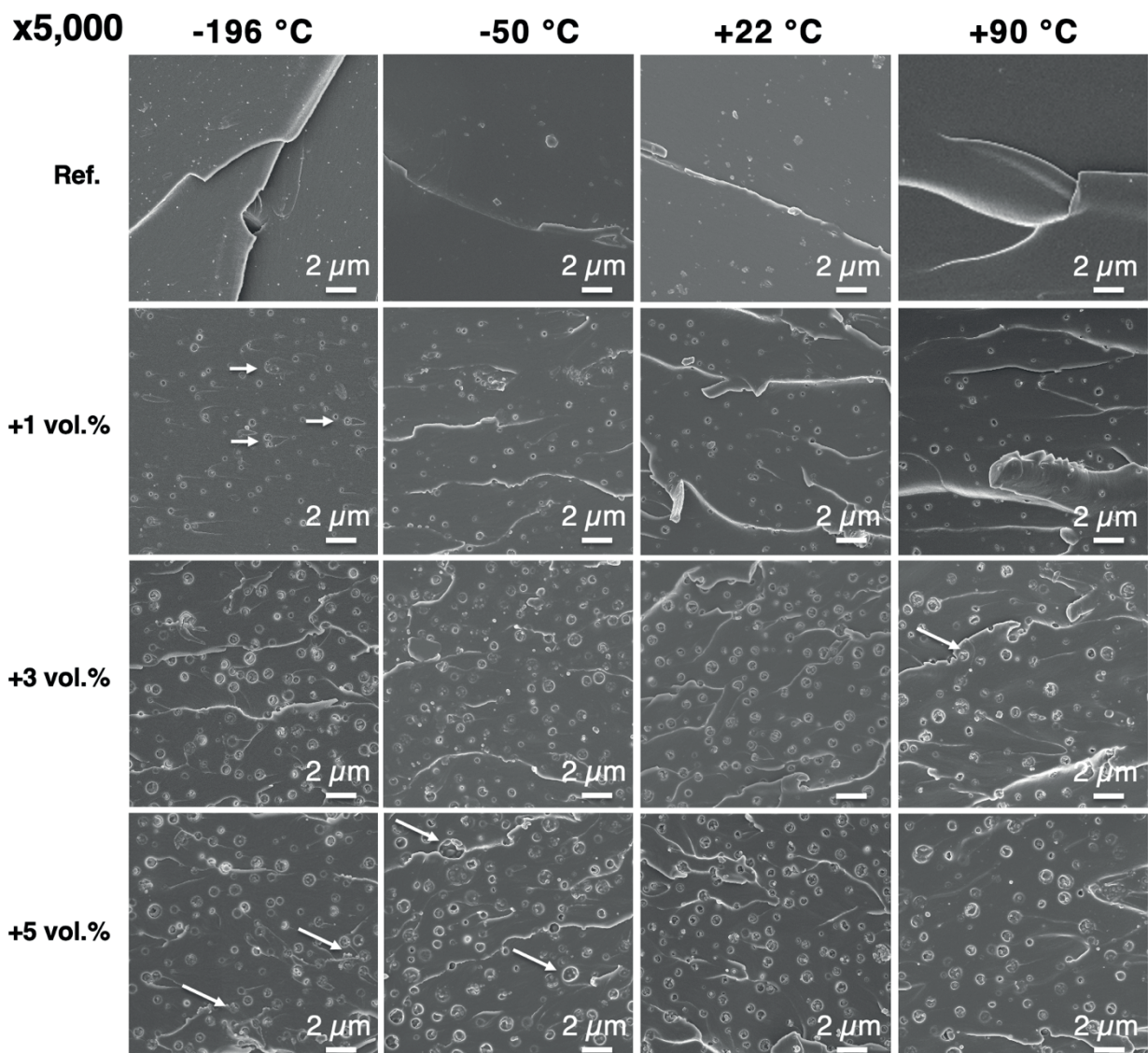
**Abbildung 56:**  $K_{IC}$ -Werte des zähmodifizierten EP2 in Abhängigkeit der Temperatur

Der  $K_{IC}$  hängt stark von der Prüftemperatur ab. Überraschenderweise zeigen alle Materialien bei RT ein lokales Minimum. Die Referenz EP2 erreicht  $0,54 \text{ MPa m}^{1/2}$ , was durch die Zugabe von bis 5 Vol.-% Silikon auf bis zu  $0,86 \text{ MPa m}^{1/2}$  gesteigert werden kann. Wie bereits in den DMTA-Messungen zuvor beschrieben, wird bei  $+90 \text{ °C}$  das Netzwerk beweglicher, was die Zähigkeit des reinen EP und der modifizierten Systeme steigert. Die  $K_{IC}$ -Werte und die daraus errechneten  $G_{IC}$  Bruchzähigkeitswerte sind in Tabelle 25 zu finden.

Bei niedrigen Temperaturen sind mehrere Phänomene hervorzuheben. Ein Anstieg des  $K_{IC}$  der Referenz EP2 ist, wie bereits in der Literatur beschrieben [96,97,154,188], auf die Kontraktion des Netzwerks zurückzuführen. Eine höhere Kraft zum Rissfortschritt ist nötig, um einen Kettenbruch zu initiieren. Daher wird der  $K_{IC}$  bei  $-196 \text{ °C}$  auf  $1,1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  verdoppelt, wie bereits in Abbildung 47 beschrieben.

Der Einfluss der Additive auf die Bruchzähigkeit ist positiv. Bei  $-50 \text{ °C}$  steigt diese mit zunehmender Partikelmenge leicht an, was auf die niedrige  $T_g$  des sich hier im gummiartigen Zustand befindlichen Partikelkerns zurückzuführen ist. Das Silikon hat ein deutlich geringeres Modul als das EP. Der  $T_g$  liegt bei etwa  $-120 \text{ °C}$ , das Silikon ist bei  $-50 \text{ °C}$  noch im gummielastischen

Zustand, was eine Zähigkeitssteigerung ermöglicht. Eine Interaktion der Partikel mit dem EP-Netzwerk kann durch Scherfließen induziert werden, wodurch Rissenergie dissipiert wird. Bei 196 °C ist eine Erhöhung des  $K_{IC}$  auf bis zu 2,07 MPa m<sup>1/2</sup> bei 3 Vol.-% zu erkennen, obwohl die Additive hier bereits unterhalb deren jeweiliger  $T_g$  des Silikonkerns sind. Diese Effekte sind auf eine Art Schwellenwert bei EP2 zurückzuführen, welcher ab 3% die Bruchzähigkeit aufgrund vermehrter Partikelinteraktionen erhöht. Das Zusammenspiel ist durch den immer kleiner werdenden interpartikulären Abstand der Additive zurückzuführen.



**Abbildung 57:** Rasterelektronenmikroskopiemessungen von Prepregharzsystem EP2 bei unterschiedlichen Temperaturen und Silikonkonzentrationen unter 5000-facher Vergrößerung nach [105]

Die Referenzproben zeigen in Abbildung 57 bei allen Temperaturen einzelne Scherbänder. Mit 1 Vol.-% Additiv sind bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $+22\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$  mikroskopische viel lokalisierte Scherbänder sichtbar, welche sich in Bezug auf die erhöhten  $K_{IC}$ -Werte stärker an der Rissenergie-dissipation beteiligen.

Bei 1% Additivanteil nehmen die Scherbänder mit sinkender Temperatur ab. Bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  sind diese nicht mehr erkennbar. Dieses Phänomen kann durch eine Änderung des Energiedissipationsmechanismus beschrieben werden. Das sogenannte „Crack Pinning“ (dargestellt mit Pfeilen) ist hier der einzige bruchzähigkeitssteigernde Effekt. Bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$  sind zusätzlich Scherbänder sichtbar.

Bei 3 Vol.-% Additiv ist insgesamt die Scherbandbildung deutlich ausgeprägter als bei 1 Vol.-% und die Fließlinien sind auch bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  jetzt deutlich sichtbar. Diese Menge wirkt als eine Art Schwellenwert. Die Zugabemenge von 3 Vol.-% ist erforderlich, damit Partikel nah genug beieinander liegen, der interpartikuläre Abstand wird klein genug um „*crack bridging*“ zu ermöglichen [189]. Dann kann die plastische Zone ausreichend vergrößert werden, damit die Partikel zur Bruchenergie-dissipation wechselwirken können.

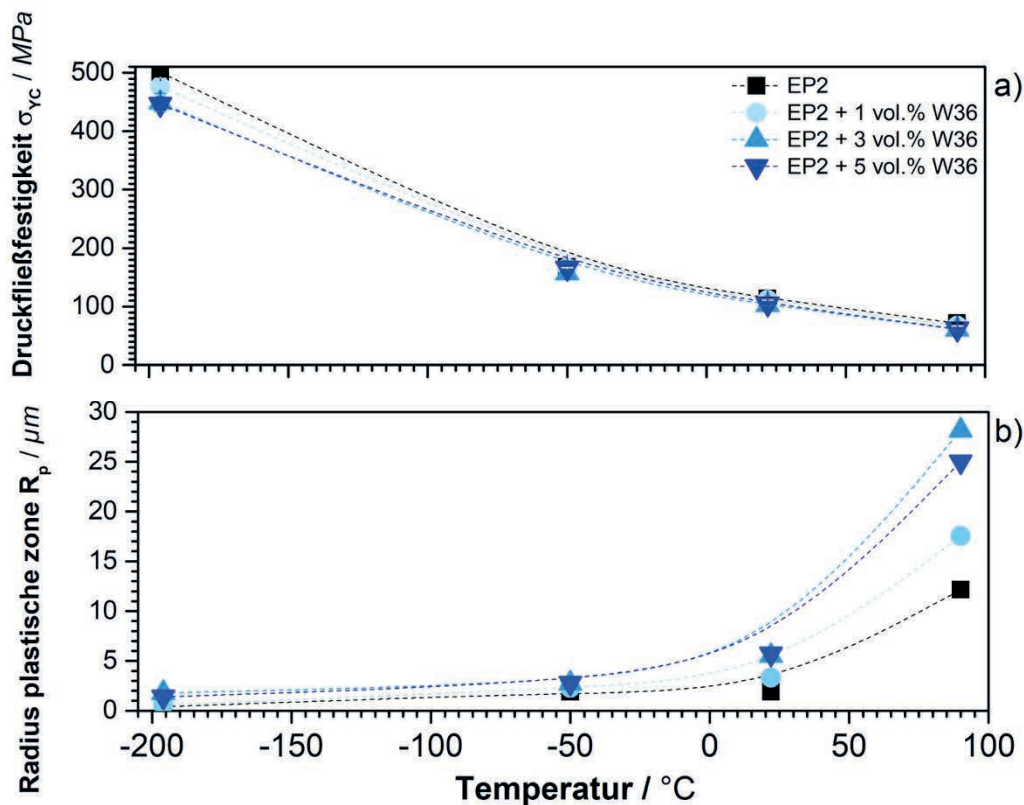
Bei 5 Vol.-% zeigen die Bruchflächen den gleichen Trend wie bei 3 Vol.-%. Wenn diese detailliert betrachtet werden, können mehrere Effekte erklärt werden. Bei 5% ist die Partikelmenge zwar höher, jedoch wachsen die Primärpartikel durch die Ausscheidung während der Härtung nicht mehr an, sondern tendieren hier zur Agglomeration zu größeren sekundären „Trauben“. Durch die Ausbildung traubenartiger Strukturen kommt es zu keiner weiteren Verringerung der Matrix zwischen den Partikeln um mehr „*crack bridging*“ zu ermöglichen. Folglich tritt keine weitere Steigerung energiedissipierender Rissmechanismen auf, was sich u. a. in geringeren, beziehungsweise im Rahmen der Standardabweichung gleichen,  $K_{IC}$ -Werten zeigt.

Zusammenfassend sind bruchzähigkeitssteigernde Effekte der Partikel durch die REM-Aufnahmen nachgewiesen worden. Bei 1% ist der interpartikuläre Abstand noch zu groß, um Scherbänder zu erzeugen, weshalb lediglich „Crack Pinning“ und „Pull-Outs“ als Mechanismen wirken. Bei 3% können Scherbänder beobachtet werden. Der  $K_{IC}$  steigt jedoch nur bis zu einem gewissen Grenzwert, da möglicherweise aufgrund der Härtungskinetik des semilatenten und schnellhärtenden EP2 die traubenartigen Agglomerationen auftreten. Ab 3% kann auch im kryogenen Bereich das Scherfließen beobachtet werden und somit die Verringerung des interpartikulären Abstands als Grund für erfolgreiche Steigerung des  $K_{IC}$  vermutet werden. Wie bereits vorher anhand der

reinen, nicht modifizierten Harze untersucht, soll im Folgenden zur besseren Quantifizierung der Zähigkeit zusätzlich  $R_p$  diskutiert werden.

### 6.3.3 Einfluss auf die Druckfließigenschaften und plastische Zone

Nachfolgend werden die Effekte des Silikonadditivs auf die Druckfließigenschaften beschrieben und daraus die plastische Zone der Systeme untersucht.



**Abbildung 58:** a) Einfluss des Silikonadditivs auf die temperaturabhängige Druckfließfestigkeit des Prepregharzes EP2 und b) die daraus errechnete plastische Zone

Die Temperaturabhängigkeit der Druckfließfestigkeit korreliert in Abbildung 58a) mit dem Trend des abfallenden Moduls. Die Druckfestigkeit ist bei hohen Temperaturen am niedrigsten und bei niedrigeren Temperaturen am höchsten. Sie zeigt ein Maximum bei  $-196\text{ °C}$  von fast 500 MPa. Chen et al. bestätigen die Zunahme der Druckfließfestigkeit bei kalten Temperaturen. Jedoch sind in der Studie nur Messungen bis  $-109\text{ °C}$  durchgeführt worden, was in diesem untersuchtem System bis zu 300 MPa ergab [104]. Der Trend der Festigkeitssteigerung hin zu tiefen Temperaturen ist nicht linear, sondern steigt tendenziell exponentiell an. Das Verhalten ist hier auf den Wegfall der Beweglichkeit der aromatischen Kettenstrukturen und aliphatischen Seitenketten am Molekül



zurückzuführen. Bei  $-196\text{ °C}$  wurde mit der Referenzprobe ein Wert von 500 MPa erreicht, was eine extreme Festigkeitssteigerung von 410 % darstellt. Abbildung 58a) zeigt ebenfalls den Einfluss des Additivs. Während der Einfluss auf die Druckfließgrenze selbst bei  $-50\text{ °C}$ ,  $+22\text{ °C}$  und  $+90\text{ °C}$  nicht so deutlich ausgeprägt ist, ist der Effekt bei  $-196\text{ °C}$  prägnanter. Die Kurven zeigen, dass die Druckfestigkeit bereits bei 3 % auf ein Minimum reduziert wurde, was ein verfrühtes Fließen des Materials hervorbringt. Eine Zugabe von 5% verbessert, ähnlich wie beim  $K_{IC}$ , die Plastizität nicht wesentlich und liegt auf einem Level mit 3 Vol.-%. Die detaillierten Werte sind in Tabelle 9 aufgeführt.

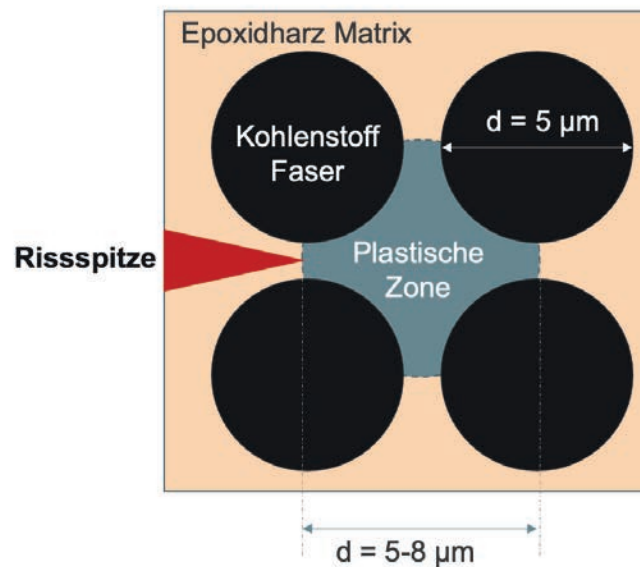
**Tabelle 9:** Druckfließfestigkeitswerte und errechnete plastische Zone des zähmodifizierten EP2

	<i>Referenz</i>	<i>1 vol% W36</i>	<i>3 vol% W36</i>	<i>5 vol % W36</i>
$\sigma_{yc}$ [MPa] $-196\text{ °C}$	500,7 ± 7,9	467,7 ± 14,4	449,0 ± 15,3	446,7 ± 9,5
$\sigma_{yc}$ [MPa] $-50\text{ °C}$	167,7 ± 2,4	166,7 ± 0,9	157 ± 0,1	165,7 ± 3,3
$\sigma_{yc}$ [MPa] $+22\text{ °C}$	113,7 ± 1,2	112 ± 1,3	103 ± 1,0	104,6 ± 1,3
$\sigma_{yc}$ [MPa] $+90\text{ °C}$	71,7 ± 1,2	66,6 ± 1,0	60,8 ± 0,6	61,6 ± 0,4
$R_p$ [ $\mu\text{m}$ ] $-196\text{ °C}$	0,4 ± 0,01	0,6 ± 0,01	<b>1,8 ± 0,35</b>	1,4 ± 0,03
$R_p$ [ $\mu\text{m}$ ] $-50\text{ °C}$	1,9 ± 0,01	2,3 ± 0,01	2,7 ± 0,03	2,8 ± 0,01
$R_p$ [ $\mu\text{m}$ ] $+22\text{ °C}$	<b>1,9 ± 0,01</b>	3,3 ± 0,01	5,5 ± 0,00	5,7 ± 0,02
$R_p$ [ $\mu\text{m}$ ] $+90\text{ °C}$	12,1 ± 0,1	17,5 ± 0,03	28,1 ± 0,02	24,1 ± 0,1

Es ist hervorzuheben, dass die Druckfließfestigkeit in der kryogenen Umgebung von 501 auf 449 MPa reduziert werden konnte, was zu einem früheren Fließen des Materials aufgrund der durch das Silikon verursachten Flexibilisierung der Epoxidmatrix führt. Der Radius der plastischen Zone zeigt eine direkte Abhängigkeit von der Fließgrenze. Diese ist indirekt vom Modul des Materials durch die Temperaturabhängigkeit gegeben. Die Sprödigkeit des Materials bei Kälte resultiert aus der Vervierfachung der Druckfestigkeit. Sie führt zu einem drastischen Abfall der  $R_p$  von EP2 von  $1,9\ \mu\text{m}$  ( $+22\text{ °C}$ ) auf  $0,4\ \mu\text{m}$  ( $-196\text{ °C}$ ). Mit 3 Vol.-% ist jedoch zu sehen, dass  $R_p$  wieder auf ein Niveau von  $1,8\ \mu\text{m}$  ansteigt.

Dies bedeutet, dass die Tendenz zur plastischen Verformung in Bezug auf die Energiedissipation in dieser Formulierung genauso hoch ist, wie das nicht modifizierte Material bei RT. Es ergibt sich weiterhin die Bewertung des errechneten Korrelationswerts  $R_p$  für den späteren Verbundwerkstoff.

Nachfolgend ist in Abbildung 59 eine symbolisierte Ansicht der Rissspitze mit vorlaufender plastischer Zone im Querschnitt, der durch ein Verbundmaterial verläuft, dargestellt.



**Abbildung 59:** Schematische Darstellung der plastische Zone im Querschnitt des FKV bei Rissfortschritt nach [105]

In einem Kompositbauteil mit 55 - 60 Vol.-% Kohlenstofffasern mit einem Durchmesser von  $5 \mu\text{m}$  ist das Volumen der Matrix zwischen den Fasern stark begrenzt. Die plastische Zone in einem Verbundwerkstoff wird durch die nicht verformbaren steifen Fasern begrenzt. Für eine hohe interlaminare Zähigkeit des Komposits sollte eine Größe der Wechselwirkungszone mit einem Durchmesser von  $5-8 \mu\text{m}$ , um Fließen und Riss-Pinning-Mechanismen zwischen den Partikeln zu erzielen. Bei  $5 \mu\text{m}$  wären die Fasern bereits in Kontakt, was den schlechtesten Fall der Lage bedeutet, da somit keine plastische Deformation auftritt und hier lokal die Dehnungsvergrößerung maximal wird. Die verfügbare Matrix zwischen den Fasern würde optimal ausgenutzt werden, wenn die Fasern gleichförmig mit regelmäßigen Abständen zueinander verteilt wären. Somit wäre der ideale Abstand tendenziell eher bei  $8 \mu\text{m}$ . [70]

Die Additivierung mit diesem Silikon bei  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  resultiert in einem  $K_{IC}$  von  $2 \text{ MPa m}^{1/2}$ , der zum Durchmesser der plastischen Zone von etwa  $3,6 \mu\text{m}$  führt. Eine optimale Ausnutzung der Deformationsfähigkeit der Matrix zur Erhöhung der Bruchzähigkeit scheint somit grundsätzlich gegeben.

Nachdem die mechanischen Eigenschaften bei kryogenen Temperaturen und erhöhten Temperaturen untersucht wurden, wird im nächsten Schritt das EP2 in Bezug auf Handhabung und Prozessierbarkeit weiterentwickelt. Die Systemkomponenten des EP2 führen zu einer erhöhten Klebrigkeit, was problematisch beim AFP Verfahren wäre. Es besitzt keine ausreichende Latenz und härtet sehr schnell aus [47], was im Kompositbauteil vor allem bei kryogenen Temperaturen zu thermisch induzierten Spannungen führen kann. Daher werden die Latenz, Viskosität und Zähmodifizierung im nächsten Kapitel auf Basis der nun bekannten Grundlagen weiterentwickelt und die Eigenschaften optimiert.

#### **6.4 Entwicklung eines neuartigen, latenten zähmodifizierten Prepregharzes**

Die Grundlagenuntersuchungen aus dem Harzscreening, der Untersuchung der Zähmodifizierbarkeit und die Beschreibung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur brachten wesentliche Erkenntnisse. Daraus soll ein neuartiges AFP-Prepreg-geeignetes Harz EP2X entwickelt werden. Die Kenngrößen Latenz, thermisch-mechanische Eigenschaften, die Viskosität und insbesondere die mechanischen Eigenschaften bei +22 °C und -196 °C werden in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

Zu Beginn sollen Beschleuniger untersucht werden, welche eine möglichst langsame Kinetik aufweisen, um so eine lange Lagerstabilität ohne Kühlkette zu ermöglichen. Gleichzeitig soll durch diese langsame Kinetik eine spannungsarme Härtung erzielt werden, was für die mechanischen Eigenschaften unter kryogenen Bedingungen von Vorteil ist.

##### **6.4.1 Härtungsverhaltens und Lagerstabilität**

Die Reaktion von funktionellen Harz- und Härtergruppen führt zu Umsatz der Monomere und dem Aufbau von Ketten und schließlich einem dreidimensionalen Netzwerk. In Abhängigkeit der chemischen Reaktionskinetik, vernetzen die Systeme unterschiedlich schnell. Sollen Prepregs mit dem Ziel von einer möglichst langen Lagerstabilität als 1K System gelagert werden, so muss das System möglichst niedrig reaktiv und latent gestaltet werden. Das DICY als reine Härtungskomponente für EP ist bekanntermaßen bis zu 12 Monate in Mischung mit EP verwendbar, bringt jedoch lange Prozesszeiten bei gleichzeitig hohen Härtungstemperaturen von über 180 °C mit sich. Entsprechend resultieren durch das niedermolekulare, multifunktionelle Härtermolekül DICY auch hohe  $T_g$  [75].

Beschleuniger kommen diesen Nachteilen zuvor. Sie katalysieren die Reaktion durch Herabsenken der Temperatur und Zeit zur vollständigen Aushärtung. Entsprechende Moleküle haben jedoch oft negativen Einfluss auf die Topfzeit bei RT und verändern durch die Viskositäts-erhöhung beziehungsweise Oligomerbildungen im Harz die Kompaktierfähigkeit. Dies hat sich in einer Vorstudie zu dieser Arbeit vor allem auf die interlaminare Qualität von Prepregs ausgewirkt [47]. Das verwendete DYHARD UR500 ist bei RT nicht latent genug. Daher wurden zwei weitere uronbasierte Beschleuniger untersucht, um eine möglichst langes „Out-Life“ der Prepregs zu ermöglichen. Die grundlegenden Eigenschaften der Beschleuniger in DGEBA mit DICY alternativ zu EP2 sind vergleichend in Tabelle 10 aufgeführt.

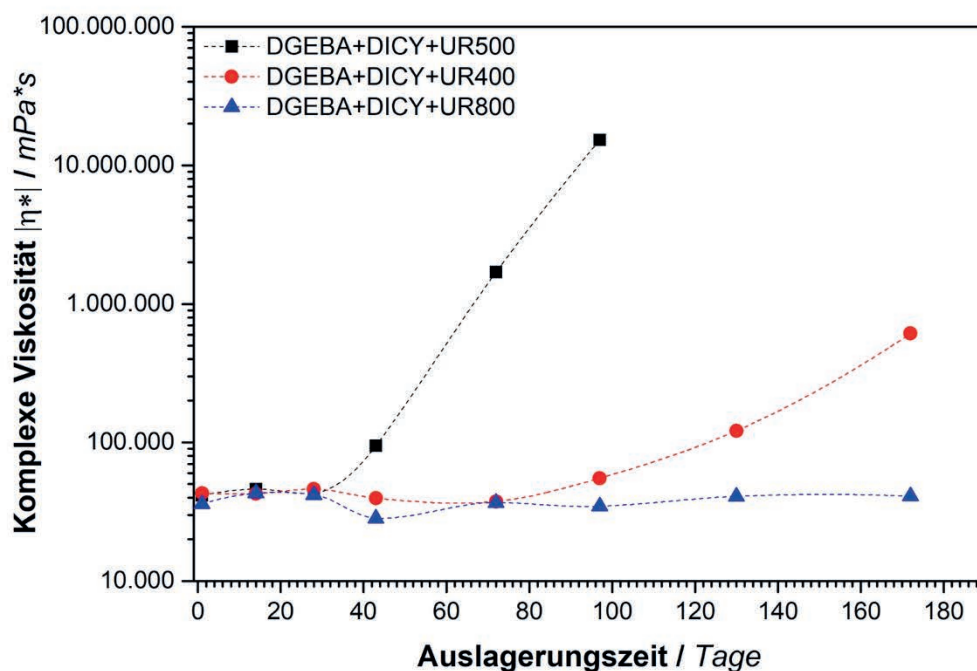
**Tabelle 10:** Mechanische und thermo-mechanische Eigenschaften des EP2 als Modellbasis mit drei unterschiedlichen Beschleunigern

	EP2 UR500	EP2 UR400	EP2 UR800
<b>Gelpunkt 95 °C / min</b>	70 min	> 90 min	> 90 min
<b>Gelpunkt 110 °C / min</b>	23 min	32 min	61 min
<b>T<sub>g</sub> Verlustfaktor DMTA / °C</b>	+161,0 °C	+160,0 °C	+154,5 °C
<b>K<sub>IC</sub> +22 °C / MPa m<sup>1/2</sup></b>	0,64 ± 0,03	0,73 ± 0,02	0,81 ± 0,03
<b>K<sub>IC</sub> -196 °C / MPa m<sup>1/2</sup></b>	1,09 ± 0,04	1,07 ± 0,02	1,16 ± 0,1

Die Reaktivität der Beschleuniger in DGEBA mit DICY sinkt von UR500 über UR400 zu UR800 ab. Insbesondere die Gelzeit bis zum Erreichen des Schnittpunkts von G' und G'' im Rheometer wurde bei UR400 und UR800 innerhalb von 90 Minuten Messzeit bei +95 °C nicht erreicht. Hieraus ergibt sich bereits ein hohes Potential an Verarbeitungsflexibilität. Die Verarbeitung zum Prepreg oder Towpreg kann Verweilzeiten von bis zu 90 Minuten bei ca. +80 °C im Hot-Melt-Verfahren erfordern. Aufgrund des geringen Umsatzes des UR400 und UR800 im Vergleich zu UR500 ist eine hohe zeitliche Flexibilität bis zum Reaktionsstart einkalkuliert, bis Vorvernetzung und Gelierung eintritt. Der Gelpunkt bei +110 °C zeigt weiterhin Unterschiede auf. UR500 reagiert innerhalb von 23 Minuten bis zum unlöslichen Netzwerk während UR800 mit 61 Minuten die dreifache Zeit benötigt. Ein vollständiges Nachinfiltrieren der Faserbündel und eine gleichmäßige Kompaktierung der Lagen kann damit während der Härtung bei ausreichend niedriger Viskosität von +110 °C über einen längeren Zeitraum erfolgen.

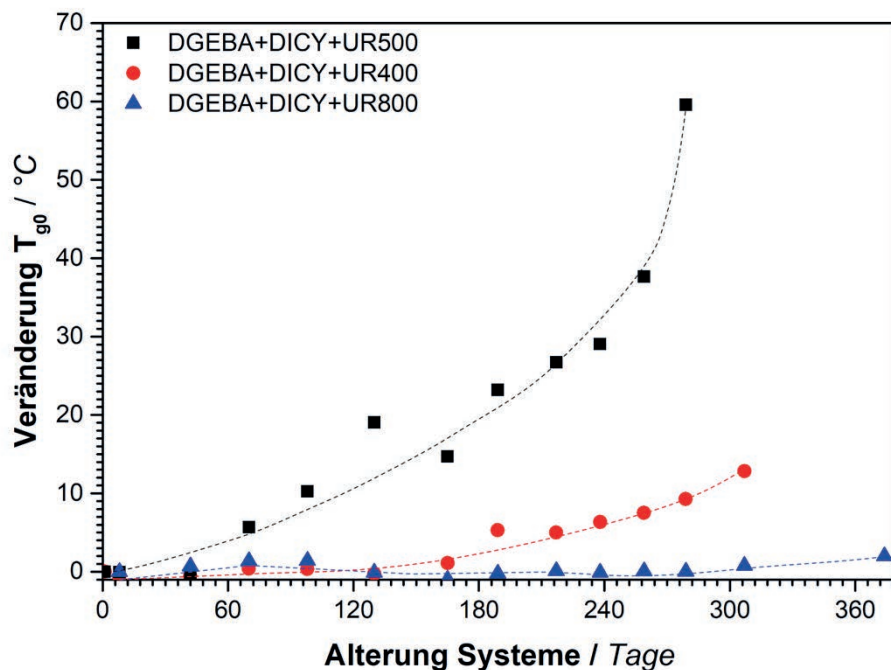
Die beschriebenen Phänomene werden durch unterschiedliche Molekülstrukturen erreicht, die durch Seitengruppensubstitutionen bereits in Kapitel 4 beschrieben wurden. Es kommen weitmaschigere Vernetzungen zustande, welche einen Einfluss auf die mechanischen und thermisch-mechanischen Eigenschaften haben. Die  $T_g$  des UR500 ist mit  $+161,0\text{ }^\circ\text{C}$  hierbei am höchsten und sinkt mit UR800 auf  $+154,5\text{ }^\circ\text{C}$  ab. Geringere Vernetzungsdichten äußern sich auch in verbesserten mechanischen Eigenschaften und erhöhter Zähmodifizierbarkeit. Dies wirkt sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften bei kryogenen Bedingungen aus und wurde in Kapitel 6.2 untersucht. Bei RT steigt der  $K_{IC}$  von  $0,64\text{ MPa m}^{1/2}$  (UR500) bis zu  $0,81\text{ MPa m}^{1/2}$  (UR800) an, der Trend bestätigt sich bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Der Beschleuniger UR800 zeigt durch die langsamere Vernetzungskinetik Vorteile bei den bruchmechanischen Eigenschaften.

Weiterführend wurde durch Auslagern der EP2 Modellsysteme mit unterschiedlichen Beschleunigern die Alterung untersucht. Die Topfzeit, also die Zeit bis zur Verdoppelung der Ursprungviskosität des Harzes, ist eine Schlüsselgröße für das „Out-Life“ der Prepregs. Das ist die Zeitspanne, in der ein Prepreg ohne wesentliche Unterschiede in der Verarbeitungsqualität verwendet werden kann. In Abbildung 60 ist die Veränderung der Viskosität über den Auslagerungszeitraum von 180 Tagen bzw. 6 Monaten dargestellt.



**Abbildung 60:** Veränderung der Viskosität über die Auslagerungszeit von drei verschiedenen Basisharzen

Das UR500 (schwarz) als semilatenter Beschleuniger zeigt bereits nach 6 Wochen einen deutlichen Anstieg der Viskosität durch Vorvernetzung. Es ist somit für eine Langzeitlagerung bei RT untauglich. Im Gegensatz dazu hat UR400 einen deutlich späteren Anstieg der Viskosität. Die Steigung ist zudem geringer. Hier beginnt nach 3 Monaten die Überschreitung der kritischen Topfzeit. Mit UR800 zeigt sich trotz Messschwankungen keine signifikante Steigerung der Viskosität über den Zeitraum von 6 Monaten, was die hervorragende Lagerstabilität und Latenz im Rahmen der rheologischen Fließeigenschaften zeigt. Ein weiterer Indikator zur Untersuchung der Latenz der Systeme ist die Veränderung des  $T_{g0}$  im ungehärteten Zustand. Im Vergleich zu Viskositätsmessungen ist keine Probenkörperformung bzw. -dosierung nötig, weshalb diese Untersuchung deutlich länger durchgeführt werden konnte. In Abbildung 61 ist die Veränderung über den Zeitraum bis 1 Jahr dargestellt.



**Abbildung 61:** Veränderung des  $T_{g0}$  im unausgehärteten Zustand über die Auslagerungszeit

Hier zeigt sich hinsichtlich Alterung derselbe Trend wie im Fließverhalten. UR500 reagiert deutlich schneller als UR400 und erzielt bei RT einen Umsatz, der zu einer  $T_g$  von bis zu  $+60\text{ °C}$  führt. UR800 zeigt nach etwa 310 Tagen einen erkennbaren Anstieg der  $T_{g0}$ . Nach einer Kontrollmessung nach etwa einem Jahr ist hier erneut ein leichter Anstieg der  $T_{g0}$  gemessen worden. Zurückzuführen ist dies auf die Reaktion von Amin und EP-Gruppen des Beschleunigers bzw. des DICY.

Die EP Gruppe wird von den Amingruppen des Beschleunigers geöffnet und reagiert, wodurch das Molekulargewicht des Systems steigt. Somit steigt die Viskosität und die  $T_{g0}$ . Im Allgemeinen führt diese Vorreaktion jedoch kein Duromernetzwerk mit unendlichem Molekulargewicht herbei. Die Alterung führt lediglich zur lokalen Bildung von Oligomeren. Die Auswirkungen der Alterung von Prepregs und der Einfluss auf die Lamine wurden in Vorstudien zu diesem Kapitel beschrieben [47]. Somit ist UR800 in EP2 mindestens 6 Monate, jedoch weniger als 12 Monate bei RT lagerstabil.

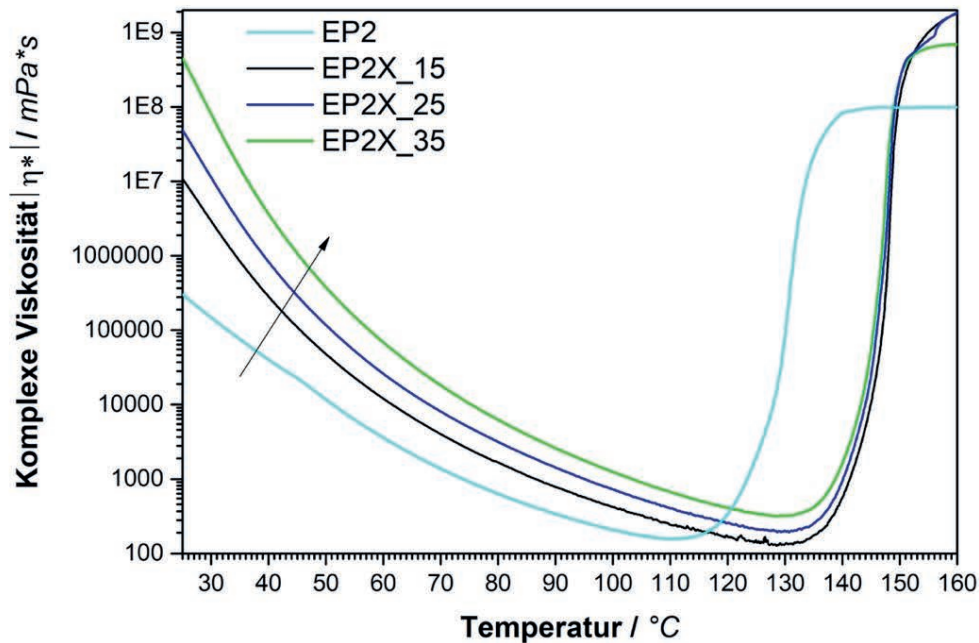
Zusätzlich zur langen Lagermöglichkeit in einem 1K System ist die langsame Härtung des UR800 vorteilhaft. Dies wurde durch den langsamen Reaktionsstart bei +110 °C deutlich (61 Minuten). Die langsame Härtung führt zu spannungsreduzierten Bauteilen und ist vorteilhaft, da eingefrorene Spannungen im Polymer schneller zu Rissinitiierungen im kryogen belasteten Wasserstofftank führen. Die längeren Zykluszeiten von etwa 6 Stunden (60 min Aufheizen, 120 min +110 °C, +120 min +135 °C, 60 min abkühlen) sind dennoch kürzer als von klassischen, bei +180 °C härtenden Luftfahrtssystemen.

Die nachfolgenden Kapitel beschäftigen sich mit der Anpassung der Prozessierbarkeit durch gezielte Veränderung der Viskosität. Jedoch wird im Gegensatz zum Stand der Technik nicht die Vorvernetzung der Prepregs als Stellschraube gewählt.

#### 6.4.2 Rheologisches Fließverhalten zur optimierten Verarbeitung

Prepregharze, die im AFP Prozess vollautomatisch über einen Förderroboter verwendet werden, haben ein spezielles Viskositätsprofil, was die Klebrigkeit beeinflusst. [46,161,162] Aufgrund der Natur des Härter DDS, welcher vorreagiert werden kann, wird über den Grad der Vorvernetzung die Viskosität eingestellt. Dies ist oft schwer kontrollierbar, anfällig im Prozess und kann stark variieren. Daher wurde mit hochmolekularem DGEBA das mittlere Molekulargewicht der Mischung variiert, bis eine entsprechend niedrige Klebrigkeit des Systems bei RT erreicht ist. Der Einfluss von hochmolekularem DGEBA auf die Viskosität ist nachfolgend in Abbildung 62 über die Temperatur aufgetragen. Dem Harz EP2 wurden gezielt Anteile des hochmolekularen DGEBA beigefügt, welche die Viskosität stark beeinflussen. Da das mittlere Molekulargewicht der Mischung steigt, verändert sich stufenweise die Viskosität. Bei Zugabe von 15 Teilen gibt es bereits einen starken Anstieg, welcher bis 35 Teile bezogen auf die Harzmenge zunimmt. Das hochmolekulare EP wird mit einem Schmelz- bzw. Erweichungspunkt von +87 °C bis +93 °C angegeben.

Ein rapider Abfall der Viskosität ist jedoch bei keinem der Harze zu beobachten. Dies lässt auf eine erfolgreiche Vermischung ohne Phasenseparation der hochmolekularen, mittelmolekularen und Standard-DGEBA-Monomere im Ansatz schließen. Hierdurch verändert sich auch das Gesamtnetzwerk, welches ein höheres Molekulargewicht zwischen den Vernetzungspunkten und dadurch ein größeres freies Volumen hat.



**Abbildung 62:** Einfluss des Anteils eines hochmolekularen DGEBA auf die Viskosität

Weiterhin fällt die nun langsamere Vernetzung des modifizierten EP2X im Vergleich zum semi-latenten Prepregharz EP2 auf, welche aus den ermittelten dynamischen Gelpunkten in Tabelle 11 ersichtlich ist. Die Temperatur bei welcher der Gelpunkt erreicht ist, wird um etwa +20 °C verschoben. Zurückzuführen ist dies auf die verringerte Reaktivität des Beschleunigers UR800 im Vergleich zu UR500 im schnellhärtenden EP2 System.

Als problematisch könnte die Übertragbarkeit beziehungsweise Gewährleistung des latenten Reaktionsprofils von UR800 des EP2 Standard DGEBA auf EP2X betrachtet werden. Die Reaktivität des Beschleunigers wird durch die spätere Zugabe von langkettigem EP nicht erhöht. Tendenziell wird diese eher erniedrigt, da weniger Epoxidgruppen pro Volumen durch das steigende EEW in der Mischung zur Reaktion verfügbar sind. Somit wird durch die hohe Viskosität im späteren Prepregharz die Diffusion eingeschränkt und die Latenz erhöht.



EP2X\_25 mit 25 Teilen hochmolekularen EP stellt sich hier aus technischer Sicht als optimaler Kompromiss dar, damit eine möglichst niedrige Klebrigkeit bei RT für die Verarbeitung erreicht wird. Gleichzeitig können die Halbzeuge flexibel drapiert und an doppelt gekrümmten Oberflächen abgeformt werden. Es lässt sich festhalten, dass sich die Viskosität durch Zugabe von hochmolekularem DGEBA gezielt einstellen lässt, was ein großer Vorteil gegenüber der Vorhärtung bei anderen Prepregsystemen auf Basis von DDS ist. Das Zusammenspiel mit dem Beschleuniger UR800 ist auch bei höheren Imprägniertemperaturen optimiert. Die Reaktivität hinsichtlich des Gelpunkts ändert sich dabei kaum. Die dynamischen Gelpunkte der EP2X liegen im Bereich +145 bis +147 °C.

**Tabelle 11:** Rheologische Kenndaten des EP2X mit hochmolekularem DGEBA

System	Dyn. Viskosität +22 °C	Imprägnierviskosität	+110 °C	Dyn. Gelpunkt
EP2	300.000 mPa*s	*6273 mPa*s	157 mPa*s	129,3 °C
EP2X_15	20.780.000 mPa*s	**1663 mPa*s	241 mPa*s	145,8 °C
EP2X_25	101.300.000 mPa*s	**3139 mPa*s	406 mPa*s	147,5 °C
EP2X_35	673.950.000 mPa*s	**6219 mPa*s	670 mPa*s	146,6 °C

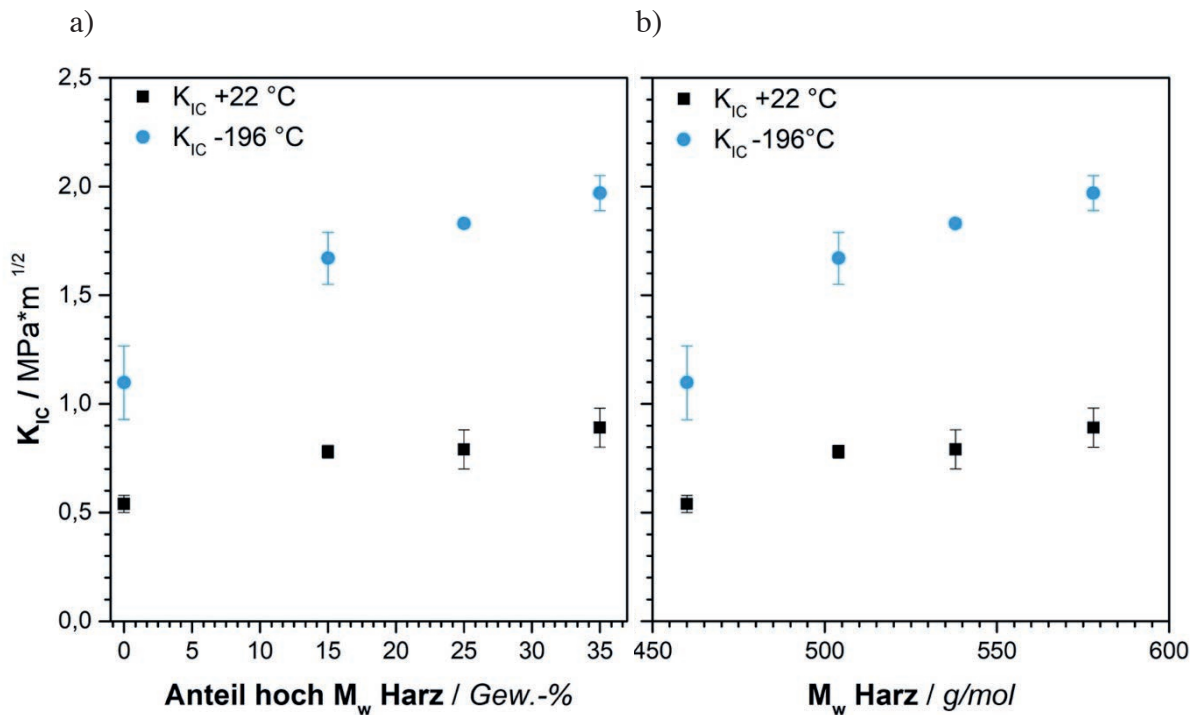
\*Imprägniertemperatur +55 °C; \*\*Imprägniertemperatur +80 °C

Trotz der hohen Viskosität bei RT sind alle untersuchten Kompositionen bei +110 °C ausreichend niedrigviskos (<1000 mPa\*s), um bei der Härtung eine Kompaktierung der Prepregschichten und Infiltration der Faserbündel zu gewährleisten. Nachdem das Viskositätsprofil, Reaktivität und Latenz optimiert wurden, wird der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften im nachfolgenden Kapitel untersucht.

### 6.4.3 Einfluss der Epoxidharzkettenlänge auf die Bruchzähigkeit

Das EP1 zeigte bei gleicher Menge Additiv in vorherigen Kapiteln eine deutlich einfachere Steigerung der Zähigkeit als EP3. Grund hierfür ist die hohe Kettenlänge des Härterers. Die Netzwerkdicke wird gesenkt und die Deformierbarkeit des Systems erhöht. Das Härter-Beschleunigersystem von EP2 aus DICY und Uron bietet aufgrund der nötigen Latenz für Prepregs jedoch keine weiteren Variationsmöglichkeiten. Daher wird die Kettenlänge der Epoxidharzkette in diesem Kapitel variiert und untersucht. Der positive Einfluss eines erhöhten Molekulargewichts beziehungsweise eines höheren EEW auf die Bruchzähigkeit bei kryogenen Temperaturen wurde bereits 1994

in der Literatur beschrieben [114]. Durch Reduktion der reaktiven Gruppen werden die Ketten länger, bevor ein dreidimensionaler Vernetzungspunkt über das Härtermolekül gebunden wird. Somit steigt das freie Volumen im Duromernetzwerk an und es ergibt sich, wie bereits demonstriert, sowohl ein Einfluss auf die intrinsische Bruchzähigkeit als auch auf die extrinsische Zähmodifizierbarkeit. Abbildung 63a) zeigt den Einfluss der Mengen des hochmolekularen EP auf die Bruchzähigkeit, und b) zeigt die Korrelation mit dem mittleren Molekulargewicht.



**Abbildung 63:** a) Einfluss des Anteils der hochmolekularen EP Komponente auf den  $K_{IC}$  des Harzes EP2 und  
b) Einfluss des mittleren Molekulargewichts der Harzfraction auf den  $K_{IC}$

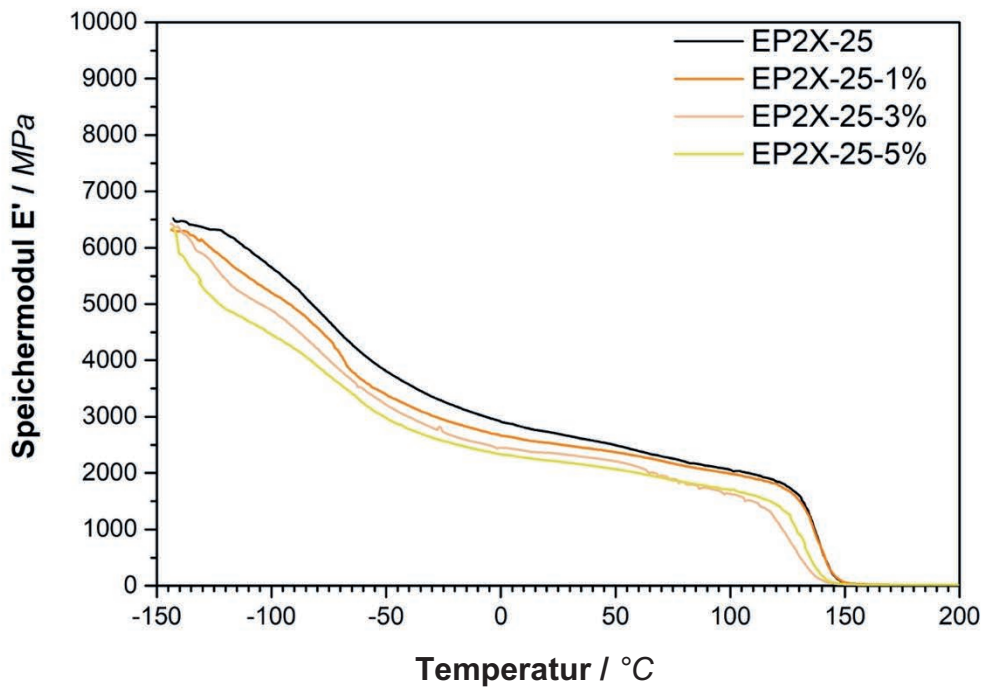
Bei RT wird eine geringe Steigerung des  $K_{IC}$  von  $0,54 \pm 0,04 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  auf bis zu  $0,89 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  erzielt. Bei kryogener Temperatur ist der Effekt wesentlich stärker ausgeprägt. Der  $K_{IC}$ -Wert ist grundsätzlich höher, da die nötige Kraft zur Rissinitiierung höher ist. Durch das hochmolekulare EP wird der Wert weiter erhöht und es werden Maxima bis  $1,97 \pm 0,08 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  erzielt. Dies stellt eine deutliche Verbesserung der Zähigkeit dar. Aus Abbildung 63 b) wird ersichtlich, dass durch die Zugabe des hochmolekularen DGEBA das mittlere Molekulargewicht der Harzfraction deutlich steigt, und somit auch der  $K_{IC}$  bei  $-196 \text{ °C}$  ansteigt. Durch die verringerte Vernetzungsdichte (vgl. Tabelle 26) kann eine erhöhte Dehnung des dreidimensionalen Netzwerks erfolgen. Dies führt makroskopisch zu einer höheren Duktilität, respektive einem höheren Widerstand gegen

Risswachstum. Obwohl die Netzwerkdicke durch Erhöhung des mittleren Molekulargewichts der Harzfraktion sinkt, bleibt der  $T_g$  nahezu konstant. EP2X\_35 hat mit +146,3 °C lediglich einen um 6 °C niedrigeren  $T_g$  (Verlustfaktor) als EP2. Dennoch ist die Netzwerkdicke von 2295 auf 1771  $\mu\text{mol}/\text{m}^3$  um 23 % deutlich gesunken. Grund hierfür ist die nahezu gleichbleibende Anzahl von Aromatenstrukturen pro Volumen. Die Menge an aromatischen Strukturen im Netzwerk hat einen dominanteren Effekt auf den  $T_g$  als die tatsächliche Anzahl der Netzknötchenpunkte. Weiterhin lässt sich aus den DMTA-Messungen ein leicht verringertes Modul mit Zugabe der hochmolekularen Harzfraktion erkennen. Vor allem bei tiefen Temperaturen kann das verringerte E-Modul auf die Netzwerkdicke zurückgeführt werden.

Zusammenfassend lässt sich ableiten, dass die verringerte Netzwerkdicke durch Zugabe von hochmolekularem DGEBA einen stark positiven Einfluss auf die Bruchzähigkeit bei +22 °C und -196 °C hat. Zudem sind kaum Einbußen an thermischer Stabilität beziehungsweise der  $T_g$  festzustellen. Eine verbesserte Wirkung des Silikonadditivs zur Erhöhung des plastischen Verhaltens durch verringerte Netzwerkdichten ist das Ziel der Systematik. Dies soll insbesondere bei kryogener Temperatur in den nachfolgenden Kapiteln untersucht werden.

#### **6.4.4 Einfluss der Zähmodifikatoren auf die thermisch-mechanischen Eigenschaften**

In der Literatur werden durch die Zugabe von Additiven starke Veränderungen des Moduls von EP sowie die Verringerung der  $T_g$  beschrieben [102,190–192]. Der Einfluss des hier verwendeten Kern-Schale-Silikonadditivs auf die dynamisch-mechanisch thermischen Eigenschaften des optimierten EP2X-25 wird in Abbildung 64 gezeigt.



**Abbildung 64:** Einfluss des Silikonadditivs auf das dynamisch ermittelte E-Modul  $E^*$

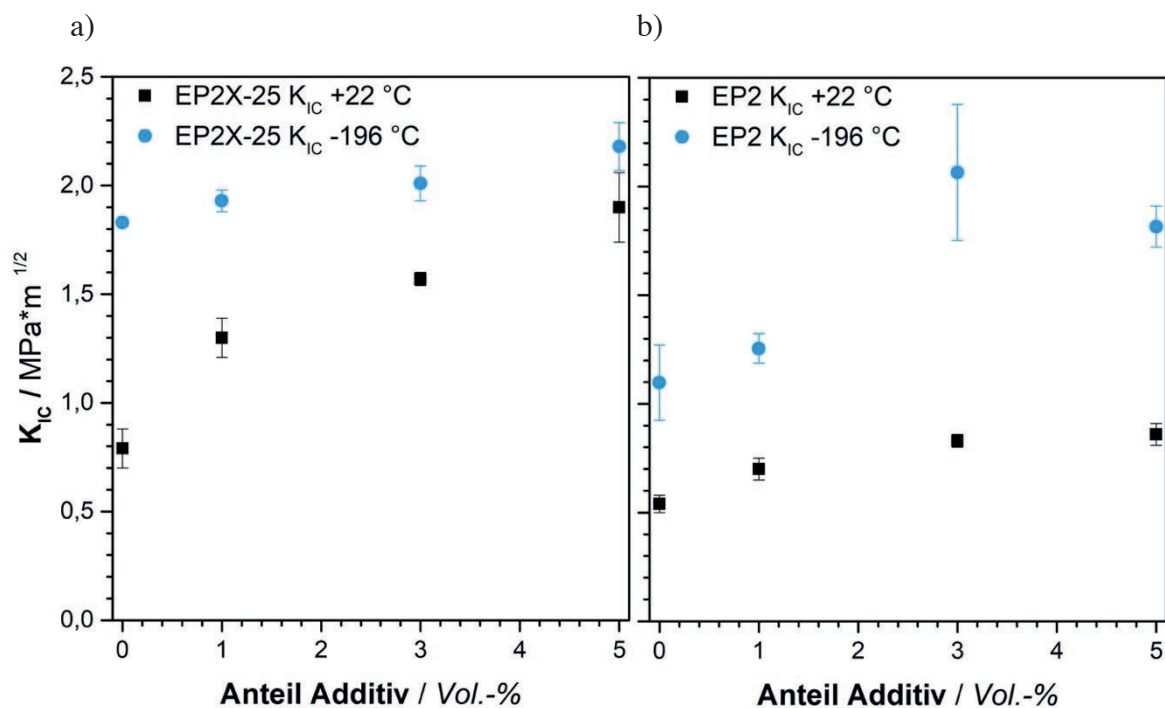
Der Modul fällt mit zunehmender Temperatur analog zu EP1-EP5 ab. Mit zunehmender Temperatur erweichen schrittweise bestimmte Bereiche im Molekül. Durch das erhöhte Energiepotential finden wie beschrieben zunehmend Schwing-, Streck- und Rotationsbewegungen statt [86,193,194]. Durch die Zugabe der Silikonnanopartikel findet eine Erweichung des Netzwerks statt, welche durch die stetige Abnahme des Moduls über den gesamten gemessenen Temperaturbereich zu erkennen ist. Eine Verschiebung der Kurve ist zu beobachten. Besonders bei tiefen Temperaturen lässt sich durch den  $T_g$  des Silikonkerns, welcher vom Hersteller mit -120 bis -140 °C angegeben wird, eine Plastifizierung des Netzwerks erkennen. Diese Effekte wurden bereits in vorherigen Publikationen beschrieben und sind im Wesentlichen auf die Interaktionen der Partikel mit dem Netzwerk zurückzuführen [82,101,105]. Das Modul ist über alle Temperaturen niedriger, da Silikon durch die weitmaschige Vernetzung eine signifikant niedrigere Steifigkeit aufweist als EP. Durch die Schalen um die Silikonpartikel ist jedoch im Vergleich zu anderen Publikationen, welche sich mit Silikon beschäftigen, eine geringere Reduktion erkenntlich. Die chemische Kompatibilität zwischen Silikon und EP wird durch die thermoplastische Hülle verbessert und der Modul sinkt weniger stark.

Die  $T_g$  gemessen am Verlustfaktor wird leicht reduziert, da die Erweichung des Netzwerks mit 5 % Zugabe deutlich früher stattfindet. Die  $T_g$  sinkt jedoch nur auf +142,9 °C. Der tatsächliche Materialerweichungspunkt, definiert durch Abfall des  $E'$ -Moduls, ist bei +122 °C. Dies ist bei

EP2X-25-5% jedoch hoch genug, um bei Betriebstemperaturen von +90 °C ausreichend Sicherheiten des Komposits zu gewährleisten. Weiterhin können bei einer Bauteilsteifigkeit bis +122 °C beispielsweise Klebeverbindungen oder Anbauteile maßhaltig bis beispielsweise +120 °C Härtungstemperatur gefertigt und erneut gehärtet werden. Die bruchmechanischen Effekte des neuartigen Harzes werden im nachfolgenden Kapitel nach Zugabe der Silikonpartikel untersucht.

#### 6.4.5 Bruchmechanik des latenten und zähmodifizierten AFP Prepregharzes unter kryogener Temperatur

Bei dem viskositätsoptimierten Reinharz EP2X-25 wurden die bisher zugegebenen Anteile 1, 3 und 5 vol% des Silikonadditivs wie bei EP1, EP2 und EP3 gleichgehalten. Abbildung 65a) zeigt den  $K_{IC}$  in Abhängigkeit der Additivzugabe bei dem neuen modifizierten System EP2X-25 sowie b) den Vergleich zum ursprünglichen EP2.

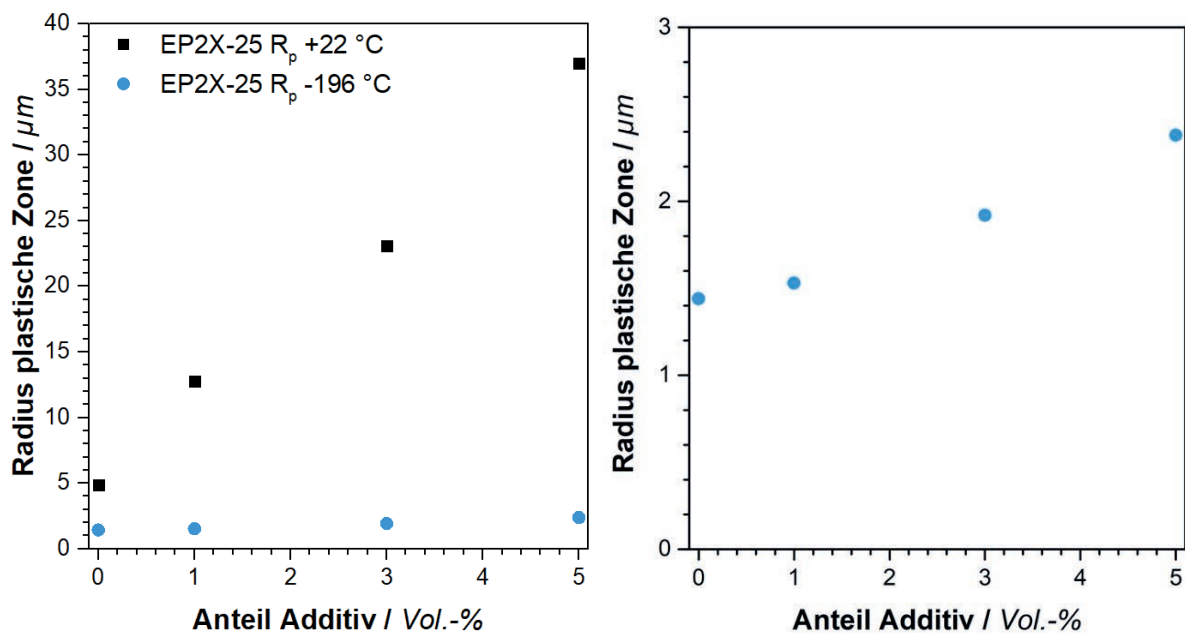


**Abbildung 65:** a) Einfluss des Silikonadditivs auf den  $K_{IC}$  des EP2X\_25 und b) im Vergleich bei EP2

Der  $K_{IC}$  des EP2X steigt mit zunehmendem Anteil des Silikonadditivs auf ein Level von 1,9  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  an, was auf eine optimale Interaktion der Partikel mit der hochmolekularen DGEBA in EP2X-25 zurückzuführen ist. Der Trend des starken  $K_{IC}$  Anstiegs durch Verringerung der Netzwerkichte verläuft ähnlich wie bei der EP1 / EP3 Blendstudie. Somit ist eine erfolgreiche

Übertragung sichergestellt. Im Vergleich ist bei EP2 verringerte Zähigkeit bei gleicher Additivmenge festzustellen. Da EP2 eine höhere Netzwerkichte im Vergleich zu EP2X-25 besitzt, bestätigt dies den stärkeren Einfluss der Additivzugabe bei erhöhtem Anteil von hochmolekularem DGEBA. Bei kryogener Temperatur steigt der  $K_{IC}$  des EP2X mit zunehmender Additivmenge weniger stark an. Dies ist darauf zurückzuführen, dass EP2X-25 bereits eine deutlich erhöhte intrinsische Zähigkeit in der Grundstruktur aufweist.

Bei kalten Temperaturen wurde ein ähnlicher Trend in einer vorangegangenen Publikation beobachtet. Die Partikel wirken sich dennoch deutlich positiv auf das Versagensverhalten aus, da verringerte Rissgeschwindigkeiten in dynamischen Versuchen gemessen wurden [101]. Der  $K_{IC}$  steigt nicht mehr so deutlich an wie bei RT, jedoch verringert das Additiv das Modul und die Prüfkörpersteifigkeit, und damit die Plastizität. Die plastische Zone wurde hier wieder mithilfe von Druckversuchen errechnet, und ist in Abbildung 66 dargestellt (vgl. Messwerte Tabelle 28).

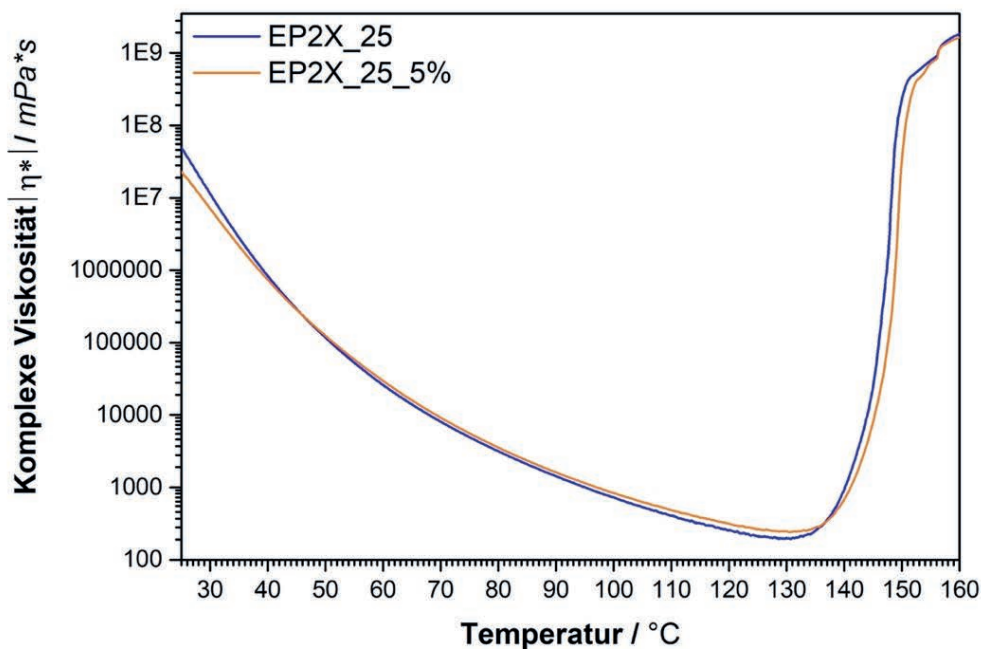


**Abbildung 66:** Radius der plastischen Zone über den Anteil des Silikonadditivs bei  $+22\text{ °C}$  und  $-196\text{ °C}$

Die  $R_p$  ist beim unmodifizierten EP2X-25 mit  $4,87\ \mu\text{m}$  bereits deutlich größer als bei EP2 mit  $1,9\ \mu\text{m}$ . Das zähste gemessene EP1 mit langkettigem PEA in der Härterstruktur hat eine  $R_p$  von  $8,63\ \mu\text{m}$ . Das hochmolekulare DGEBA zeigt hier einen ähnlich plastifizierenden Einfluss. Mit Zugabe von 5 % Silikonadditiv kann dann eine deutliche Steigerung auf bis zu  $37\ \mu\text{m}$  erzielt werden. Bei kryogener Temperatur fällt der Wert ohne Silikon auf  $1,45\ \mu\text{m}$  ab, kann jedoch

schrittweise auf bis zu  $2,39 \mu\text{m}$  gesteigert werden. Im Vergleich dazu hat EP2 mit selbigem Additivgehalt nur  $1,79 \mu\text{m}$ . Das langkettige EP steigert die Fließfähigkeit und die Energiedissipation im Harz, was zur erhöhten Bruchzähigkeit bei kryogenen Temperaturen führt. Erneut kann hier verdeutlicht werden, dass die Steigerung des  $K_{IC}$  im kryogenen Bereich nur bedingt in Bezug auf die tatsächliche Bruchzähigkeit des Materials herangezogen werden kann.

Nach Untersuchung der Tieftemperaturzähigkeit wurden 5% Silikonadditiv als optimale Konzentration zur Maximierung der Zähigkeit ausgewählt. Hieraus ergibt sich eine leichte Verringerung der Viskosität, was in Abbildung 67 vergleichend dargestellt ist.



**Abbildung 67:** Viskositätsprofil des EP2X-25 und EP2X-25-5% mit 5 % Silikonadditiv

Es wird erkenntlich, dass 5% Silikonadditiv im Vergleich zu thermoplastischen Additiven oder anorganischen Zusatzstoffen einen viskositätssenkenden Effekt hat. Insbesondere bei der Imprägniertemperatur von  $+80 \text{ }^\circ\text{C}$  und der ersten Härtungsstufe von  $+110 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigen sich jedoch kaum Unterschiede, was durch die thermoplastische Hülle des Silikonadditivs zu erklären ist. Es ist hervorzuheben, dass somit Zähigkeit und Fließfähigkeit getrennt voneinander einstellbar sind.

**Tabelle 12:** Rheologische Kenndaten des EP2X mit und ohne Additivzugabe

System	Viskosität +22 °C	Viskosität +80 °C*	Viskosität +110 °C**	Dyn. Gelpunkt
EP2X_25	101.300.000 mPas	3.139 mPas	406 mPas	+147,5 °C
EP2X_25_5%	36.164.000 mPas	3.570 mPas	482 mPas	+149,0 °C

\*Bevorzugte Imprägnierviskosität im Hot-Melt-Verfahren

\*\*Erster Härtungsschritt zur vollständigen Infiltration der Faserbündel

Die Latenz des Harzes wurde durch Untersuchung der Beschleuniger auf die Lagerstabilität der Harzmischungen maximiert. Die Viskosität wurde hinsichtlich Grundanforderung an das Harz im AFP Verfahren eingestellt. Abschließend wurde das Steigerungspotential der Zähigkeit durch Verwendung des hochmolekularen DGEBA maximiert, um den höchstmöglichen Widerstand des Harzes gegen Rissentstehung und -wachstum auch bei kryogenen Temperaturen zu erreichen. Somit wird im nachfolgenden Kapitel das Epoxidharz EP2X-25 über die Prepreg-Route zum Faser-Kunststoff-Verbund überführt und hinsichtlich interlaminarer mechanischer Eigenschaften bei kryogenen Temperaturen untersucht.

## 6.5 Eigenschaften des neuartigen AFP-Prepregharzes im Faser-Kunststoff-Verbund bei kryogener und Raumtemperatur auf Couponebene

In diesem Kapitel werden die hergestellten Lamine auf Qualität, Handhabbarkeit und mechanische Eigenschaften untersucht. Ein besonderer Fokus liegt auf der Veränderung der Eigenschaften bei kryogener Temperatur.

### 6.5.1 Qualität der untersuchten Lamine

Zur Überprüfung der Laminatqualität wurde der Faservolumengehalt mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt und zerstörungsfreie Prüfungen über Ultraschallmessungen durchgeführt. Weiterhin wurde die interlaminare Scherfestigkeit als gängige Methode zur Sicherstellung der interlaminaren Qualität gemessen. Die FVG sowie ILSS Werte sind in Tabelle 13 dargestellt.

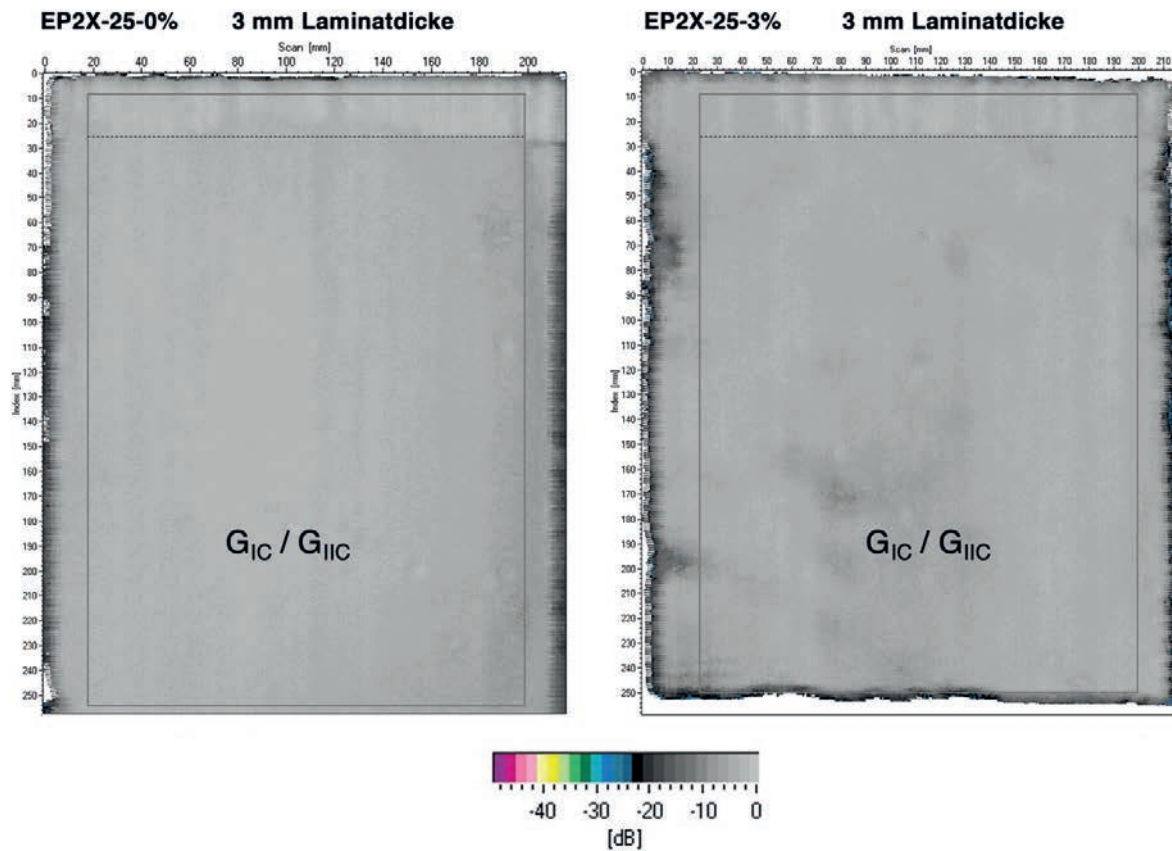


**Tabelle 13:** Fasergehalte und ILSS der untersuchten Lamine, bestimmt mittels TGA

	<b>EP2X-25</b>	<b>EP2X-25-1%</b>	<b>EP2X-25-3%</b>	<b>EP2X-25-5%</b>
<b>Gew.-%</b>	67,8 ± 0,1	68,4 ± 0,9	64,4 ± 0,2	67,4 ± 0,1
<b>Vol.-%</b>	58,3 ± 0,1	59,0 ± 1,0	54,5 ± 0,2	57,2 ± 1,5
<b>ILSS / MPa</b>	83,9 ± 1,4	79,3 ± 1,1	77,6 ± 0,5	76,5 ± 0,8

Der Faservolumengehalt der Lamine wurde anhand thermogravimetrischer Messungen bestimmt und liegt zwischen 54,4 und 59,0 Vol.-%. Zu hohe FVG sind bei diesen Temperaturen tendenziell eher von Nachteil. Da die Matrix zwischen den Fasern zur Ausbreitung der plastischen Zone und Dissipation der Energie während des Risswachstums möglichst groß sein soll, sind gängige Faservolumengehalte aus Luftfahrtstrukturen von 60-65 Vol.-% nicht vorteilhaft. Weiterhin resultiert durch die Dehnungsvergrößerung ein Nachteil.

Die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit der Lamine sinkt mit zunehmendem Additivgehalt leicht ab. Der Verlust bei 5 Vol.-% Additiv beschränkt sich auf 8,8% und ist auf die geringere Druckfestigkeit der Matrix zurückzuführen. Eine Korrelation der ILSS mit dem Faservolumengehalt ist hierbei nicht signifikant und dadurch auszuschließen. Der leichte Abfall der ILSS folgt tendenziell eher dem Trend der Additivzugabe, nicht dem Faservolumengehalt. Dennoch wurden Ultraschallbilder von den untersuchten Couponplatten angefertigt, um mittels zerstörungsfreie Prüfung Qualitätsproblematiken auszuschließen. Diese sind in Abbildung 68 dargestellt. Je dunkler der Grauton, desto stärker ist der Signalverlust, was auf Dichteunterschiede hinweist.



**Abbildung 68:** C-Scans der  $G_{IC}$ -Laminat EP2X-25 mit 0 Vol.-% und 3 Vol.-%

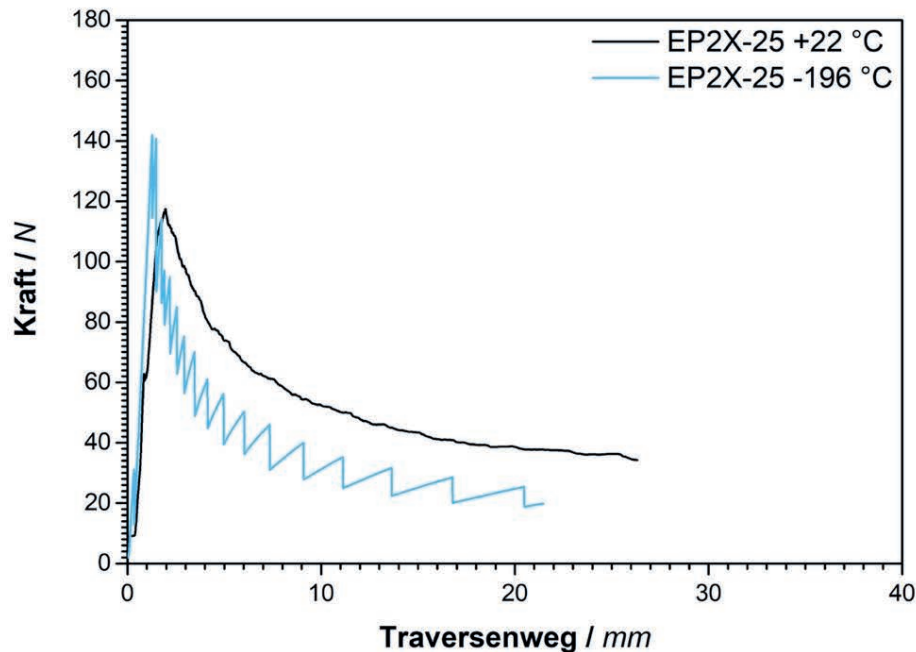
Bei den beiden exemplarisch dargestellten Laminaten waren keinerlei Auffälligkeiten im Rahmen dieser Untersuchungen feststellbar. Die Grauskala auf den markierten Ausschnitten, aus denen die  $G_{IC}$ -Prüfkörper entnommen wurden, ist regelmäßig und lässt lediglich leichte Schatten vom oberen zum unteren Bildrand erkennen.

Die leichten mittigen Irregularitäten sind auf das Handlaminieren zurückzuführen. Eine signifikante Veränderung der Messskala in den farbigen Bereich, welche auf Defekte schließen ließe, ist nicht zu erkennen. Die Teflonfolie, die als Trennfolie zwischen Lage 21 und 22 zur Sollbruchstelle für die Rissinitiierung der  $G_{IC}$ -Prüfung eingelegt ist, ist klar erkennbar und somit als Referenz zu betrachten. Mithilfe der Faservolumengehaltbestimmung, den ILSS und Ultraschalluntersuchungen kann eine einwandfreie Qualität der Laminat sichergestellt werden.

### 6.5.2 Einfluss der Temperatur auf die interlaminare Mode I- und II-Risszähigkeit

Die interlaminare Risszähigkeit in Belastungsmodus I wird mittels DCB Prüfkörper am FKV gemessen und ist das analoge Messverfahren zum  $K_{IC}$  im Reinharz. Die aufgezeichnete Kraft ist über

den Traversenweg des EP2X-25 dargestellt. Die Kurven wurden repräsentativ als Mittelwert aus vier gültigen Prüfungen je Temperatur gewählt. Zuerst wird in Abbildung 69 das grundlegende Verhalten bei RT und kryogener Temperatur beschrieben, im weiteren Verlauf des Kapitels dann die Integrale der freigewordenen Rissenergie.



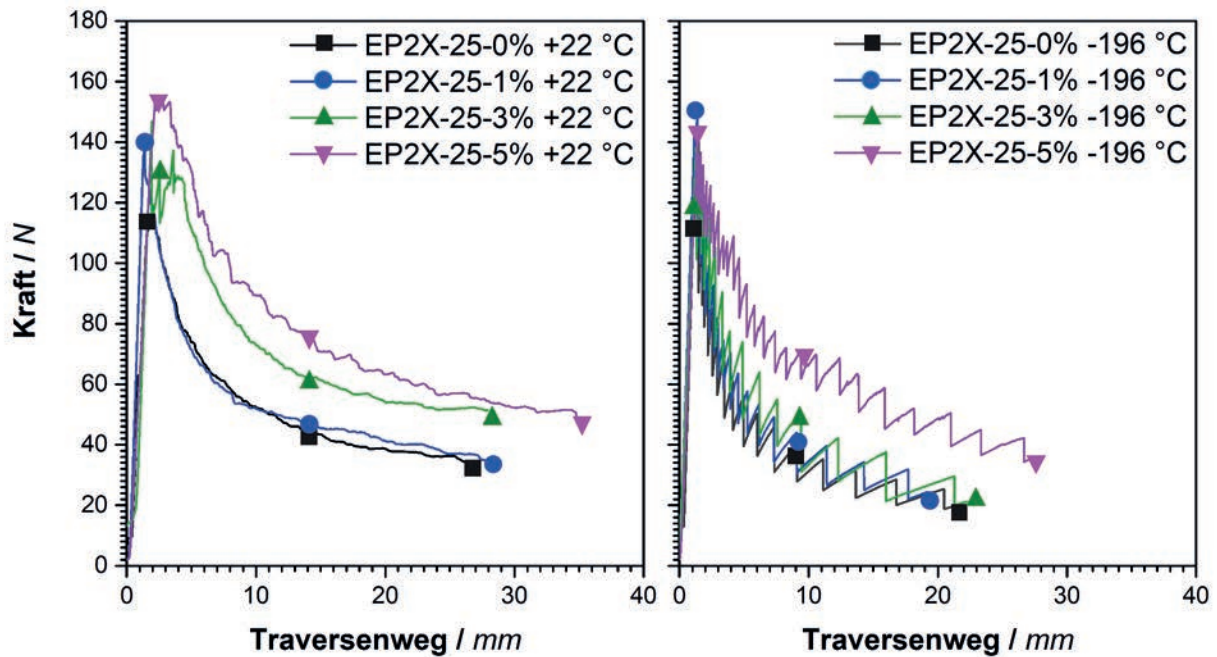
**Abbildung 69:** Grundlegendes mechanisches Verhalten von EP2X-25 bei Raumtemperatur und kryogener Temperatur in Mode I

Bei RT wird im DCB Prüfkörper in der Mitte zwischen Lage 21 und 22 ein konstanter Rissfortschritt mit fortschreitendem Traversenweg induziert. Die nötige Kraft bis zum Risswachstum ist bei kryogenen Temperaturen (140 N) höher als bei RT (120 N) und spiegelt die höhere Steifigkeit des Prüfkörpers wider. Bei kryogener Temperatur ist zudem ein zackenartiges Versagensverhalten zu beobachten. Dies ist dadurch zu erklären, dass instabiles Risswachstum in einer Art „Stick-Slip“-Effekt resultiert. Die Kraft steigt zuerst an, bis ein Riss loslaufen kann. Vorher tritt kein stabiles Mode I-Wachstum des Risses ein. Ist diese Schwelle erreicht, so „rennt“ der Riss mit einer höheren Geschwindigkeit durch die Probe als die Traverse mit  $>10\text{mm/min}$ . Die Kraft fällt schlagartig ab, sobald der Riss stoppt. Dieses Verhalten deckt sich mit den Beobachtungen aus Vorversuchen am reinen Harz. Bei kalten Temperaturen nehmen die Rissgeschwindigkeiten stark zu. Das Versagen bei der  $G_{IC}$ -Prüfung ändert sich vom stabilen Risswachstum bei Lastaufgabe mit Rissstop bei Entlastung hin zu instabilem plötzlichem und schnellem Risswachstum bei  $-196\text{ °C}$ . Damit

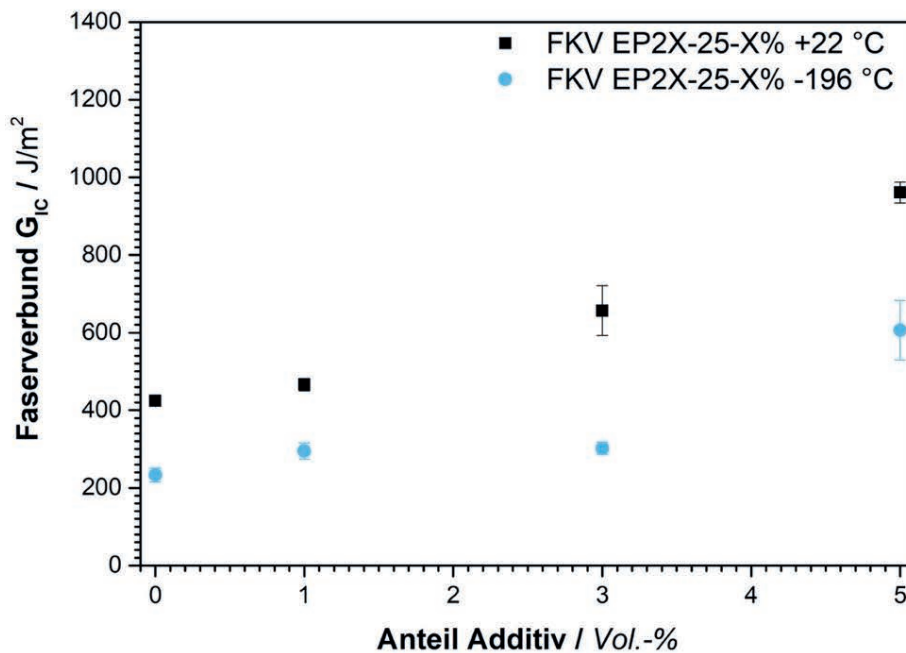
verbunden sind Mode I Zähigkeitseinbußen bei kryogenen Temperaturen. Zusätzlich muss auf die geringere Dehnung, also einen geringeren Traversenweg zum Erreichen des Rissendes bei 110 mm Risslänge, hingewiesen werden. Während bei +22 °C 25 mm Traversenweg nötig sind, sind im tiefkalten Milieu im Schnitt lediglich 17 mm nötig. Der Prüfkörper besitzt eine höhere Steifigkeit und das Bruchkriterium wird bei geringeren Dehnungen hinsichtlich Kerbwirkung bei dem zuvor eingebrachten Riss erreicht. Nachfolgend wird der Einfluss der Additive auf die Änderung des interlaminaren Rissverhaltens bei +22 °C und -196 °C beschrieben. Das Ziel hierbei ist die höchstmögliche Ausnutzung der maximierten Harzzähigkeit, um auch im Komposit eine möglichst hohe interlaminare Zähigkeit zu demonstrieren.

### 6.5.3 Einfluss von Additiven auf $G_{IC}$ und $G_{IIC}$ unter kryogener Temperatur

Durch die Zähmodifizierung wird der  $K_{IC}$  und  $G_{IC}$  des Harzes, und damit die plastische Zone um die Risspitze auch bei kryogener Umgebung trotz der Versteifung des Netzwerks erfolgreich vergrößert. Nachfolgend ist der Einfluss und somit der Übertrag der Harzeigenschaften in den Faserverbund dargestellt. In Abbildung 70a) wird der positive Effekt des partikulären Silikons auf die Mode I Energiefreisetzungsrates  $G_{IC}$  bereits durch die schrittweise Erhöhung des Kraftlevels sichtbar. Mit steigendem Anteil Silikonadditiv steigt auch die Kraft an, die zum Rissfortschritt der Prüfung nötig ist. Es ist herauszustellen, dass 1% noch keinen signifikanten Einfluss hat, ab 3% jedoch ein signifikanter Zuwachs der Energiefreisetzung stattfindet. Im kryogenen Bereich in Abbildung 70 b) ist das Verhalten grundlegend anders. Ein quantitativer Vergleich der Zähmodifikation wird nachgehend in Abbildung 71 durch Berechnung und Darstellung der  $G_{IC}$  Werte der Prüfserien dargestellt.



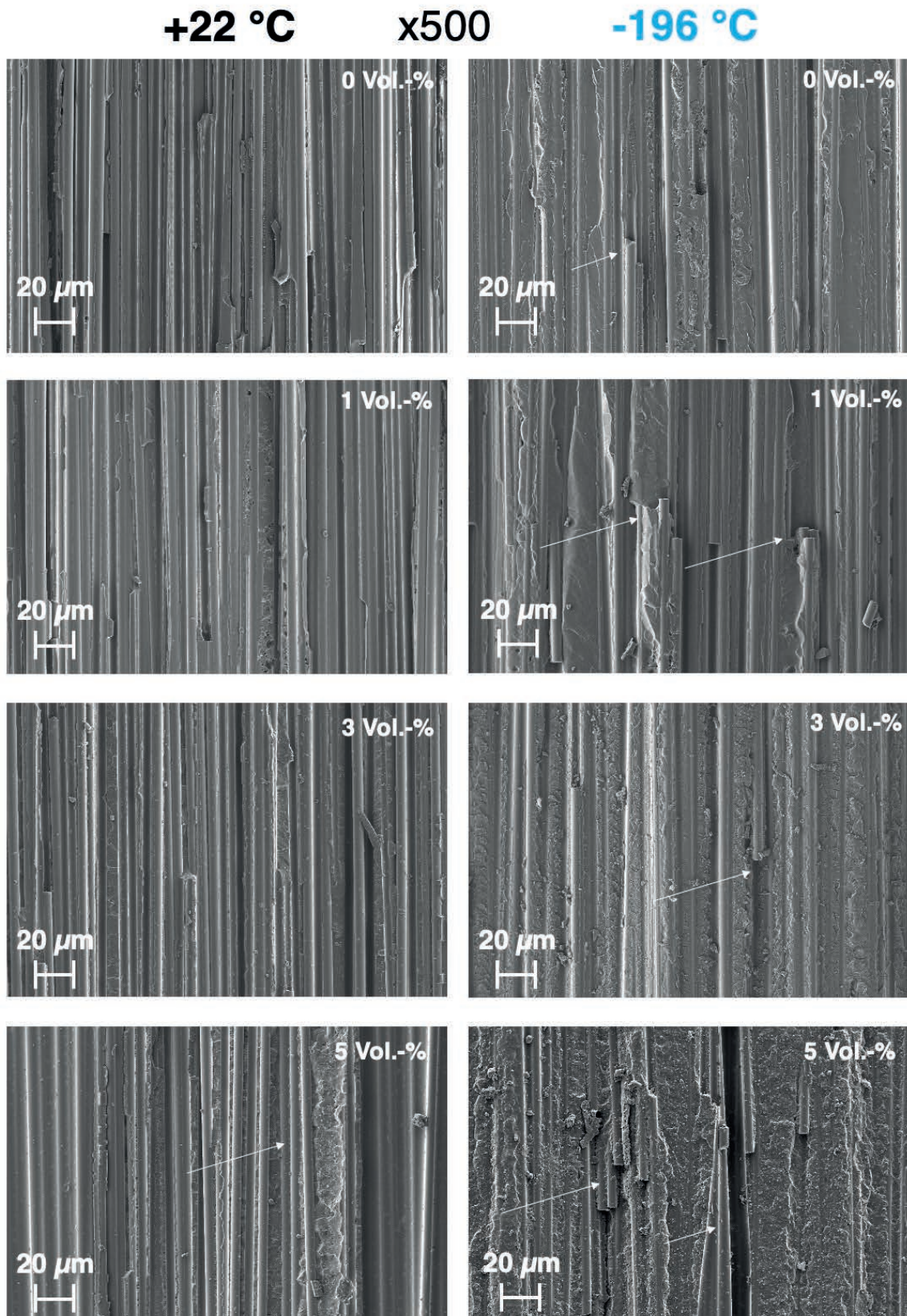
**Abbildung 70:** Kraft-Weg-G<sub>IC</sub> Kurven der modifizierten Harze EP2X-25-X% im Vergleich bei Raumtemperatur (links) und kryogener Temperatur (rechts)



**Abbildung 71:** Veränderung des Faserverbunds G<sub>IC</sub> durch Silikonadditiv bei Raumtemperatur und kryogener Temperatur

In Abbildung 70 ist das zackenartige Verhalten wie im vorangegangenen Abschnitt aufgetragen. Eine Erhöhung des  $G_{IC}$  ist bei kryogener Temperatur ab 5% gegeben. Bei 0% und RT ist ein Wert von  $424 \text{ J/m}^2$  gemessen worden, was die grundlegende Zähigkeit des EP bereits ohne Additive aufzeigt. Bei Zugabe des Additivs steigt der Wert schrittweise auf ein Level von  $961 \text{ J/m}^2$  an, was im Vergleich zur Literatur ein deutlich zäheres Verhalten darstellt [51]. Zur Erklärung des Verhaltens ließe sich aus REM-Aufnahmen eine starke Faser-Matrix-Anbindung erkennen. Bei kryogenen Temperaturen ist generell jedoch ersichtlich, dass die  $G_{IC}$  Werte stark abnehmen und bis 3% auf einem ähnlich niedrigen Niveau wie das Reinharz verbleiben. Mit 5% kann jedoch eine signifikante Verbesserung der Mode I-Zähigkeit erreicht werden. Die Einflüsse des Additivs und der Temperatur auf die visuelle Veränderung der Bruchoberflächen werden nachfolgend anhand der REM-Bilder in Abbildung 72 und Abbildung 73 erörtert.

Links in Abbildung 72 sind die Messungen bei RT dargestellt, rechts in  $\text{LN}_2$  und nach unten hin steigt der Additivgehalt an. Werden die RT-Messungen betrachtet, so fällt mit steigendem Additivgehalt hier nur eine leichte Steigerung der Oberflächenrauigkeit, der Faserbündelrisse und des Scherfließens auf. Entsprechende Effekte werden mit 10.000-facher Vergrößerung in nachfolgender Abbildung 73 deutlicher. Jedoch kann bereits bei dieser geringen 500-fachen Vergrößerung eine stärker strukturierte Oberfläche bei kryogener Prüfung festgestellt werden. Der Riss, welcher aus den Kraft-Weg-Diagrammen ersichtlich mit einem ruckartigen Wachstum läuft, reißt ganze Faserbündel aus dem Laminat und trennt die Lagen in Mode I voneinander ab. Es liegt hier ein Springen des Risses in darüber oder darunter liegende Lagen nahe. Bei 0, 1 und 3% ist dieses für „Fiber-Bridging“ typische Verhalten bereits sichtbar und wächst zunehmend an. Bei 5% ist die Oberfläche am stärksten strukturiert. Die im Vergleich zu RT niedrigere Bruchenergie der Systeme bei  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  deutet auf ein schnelles Risswachstum hin, sobald eine kritische Last überschritten wird. Dann „entlädt“ sich die aufgebaute Spannung durch eine schnelle und abrupte Rissausbreitung.



**Abbildung 72:** Rasterelektronenmikroskop Bilder des EP2X-25 mit 0 bis 5 % Additiv bei +22 °C und -196 °C in 500-facher Vergrößerung  $G_{IC}$  Belastung

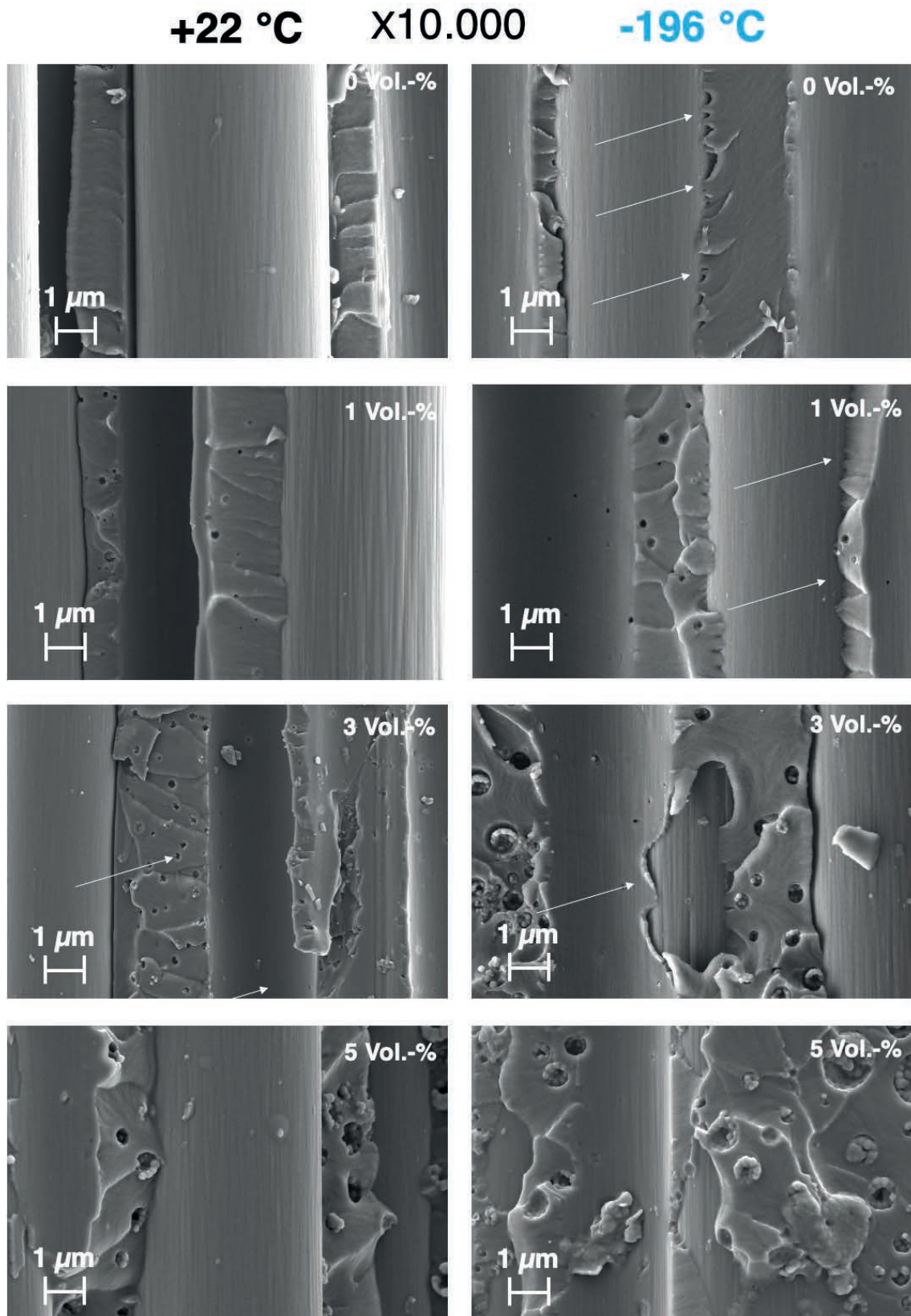
Auch im Harz zwischen den Fasern wird ersichtlich, dass bei kryogener Temperatur eine höhere Rauigkeit vorhanden ist und Fließlinien stärker ausgeprägt sind als bei RT. Im Vergleich zu den reinen Harzbruchoberflächen aus den  $K_{IC}$ -Versuchen decken sich diese Beobachtungen jedoch nur bedingt. Im reinen Harz ist bei 1% nur Risspinning an Partikeln erkennbar, bei 3% und 5% beginnen Scherfließlinien zwischen den Partikeln. Im Komposit  $G_{IC}$ -Versuch wird auch ohne Additiv das Rissverhalten entlang der Fasern verändert, was sich bis 5% immer weiter steigert. Als Hauptgrund ist die starke thermische Spannung der Matrix um die Faser in der Grenzfläche zu benennen, was anhand der REM Bilder in einer scheinbar höheren Faser-Matrix-Anbindung resultiert. Diese wird separat in Abbildung 73 diskutiert.

Durch die Kälte zieht sich die Matrix mit einem CTE von +69 ppm/K stark zusammen, die Faser mit einem longitudinalen CTE von - 0,1 ppm/K jedoch nicht. Die Matrix schrumpft auf die Faser auf und es entstehen Scherspannungen in der Matrix. Dies kann dadurch bestätigt werden, dass weniger Fiber-Pullouts sichtbar werden. Die Ablösung der Matrix von den Fasern fällt als energiedissipierender Mechanismus zur Zähigkeitssteigerung in kryogener Umgebung somit weg. Der Riss wird zwangsläufig durch die Matrix laufen, wodurch offene Faserflächen erklärbar sind. Die dominierende Ausprägung von reiner Matrixfläche auf den Bildern ist erkenntlich, die Fasern rücken in den Hintergrund. Der Faservolumengehalt der Systeme auf diesen Bildern liegt mit  $57,3 \pm 2,7 \%$  nahezu gleichauf und ist anhand der Bilder rein optisch nicht unterscheidbar. Die veränderte Faser-Matrix-Anbindung durch den Kälteschrumpf der Matrix wird aus Abbildung 73 noch deutlicher.

Bei 0% und 1 % Additivgehalt ist bereits die stärkere Matrixanbindung bei -196 °C Prüftemperatur sichtbar. Es ragen kleinere Rissstrukturen von der Faser in die Matrix, was als erhöhte Energiefreisetzung beim Ablösen der Matrix von der Faser zu deuten ist (vgl. Pfeile rechts).

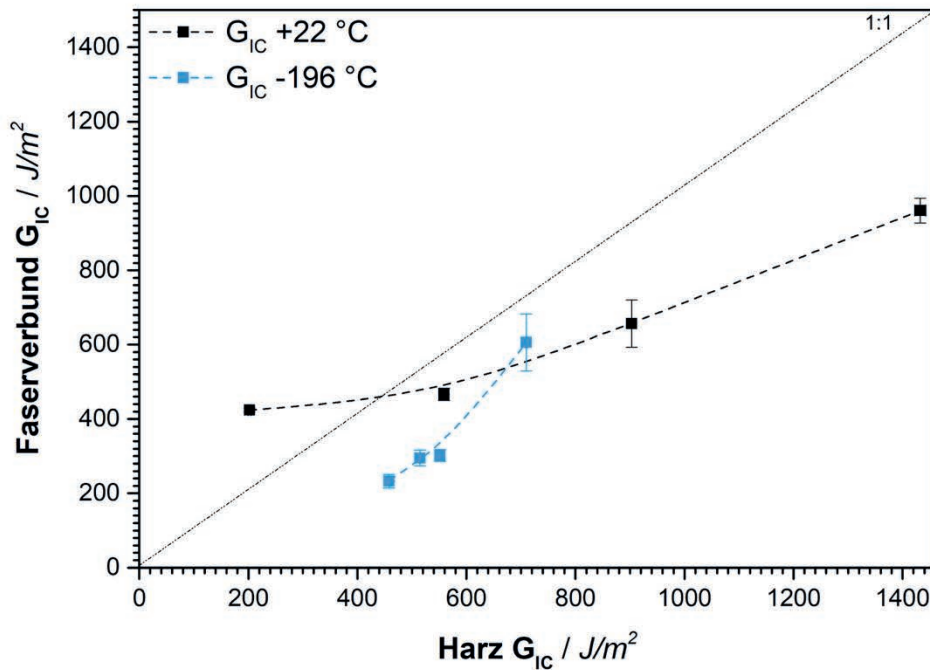
Bei 5% wurde aus Abbildung 71 eine deutliche Steigerung des  $G_{IC}$  auch bei -196 °C erzielt. Somit ist das Verhalten des Reinharzes, also der  $K_{IC}$  respektive die  $R_p$  der Matrix ebenfalls ein starker Einfluss, der in einer moderaten interlaminaren Zähigkeit im Laminat resultiert. Das Scherfließen der Matrix wird durch die Partikel ermöglicht, welche auch bei kalten Temperaturen eine Wirkung zeigen. Mit 5% Additiv wurde bei -196 °C nahezu die selbige Zähigkeit wie mit 3 % Additiv bei RT gemessen. Trotz der Vorspannung des Laminats durch den deutlich höheren CTE der Matrix scheint die Faser-Matrix-Anbindung bei -196 °C deutlich besser zu sein als bei Raumtemperatur. Der Riss wird tendenziell vermehrt durch die Matrix verlaufen, statt die Matrix von der Faser abzulösen.





**Abbildung 73:** Rasterelektronenmikroskopbilder des EP2X-25 mit 0 bis 5 % Additiv bei +22 °C und -196 °C in 10.000-facher Vergrößerung nach  $G_{IC}$  Belastung

Insbesondere bei 5 % ist diese jedoch zäh, wodurch genügend Energie dissipiert werden kann. Die interlaminare Zähigkeit steigt. Da das Abschälen der Matrix von der Faser in der Kälte unterdrückt ist, bleibt dieser Rissenergie dissipierende Effekt aus. Dadurch ist der  $G_{IC}$  bei  $-196\text{ °C}$  im Vergleich zu  $+22\text{ °C}$  erniedrigt. Zur genaueren Korrelation ist in Abbildung 74 der Harz und der Laminat- $G_{IC}$  gegeneinander aufgetragen.



**Abbildung 74:** Korrelation der Laminatzähigkeit und der Harzzähigkeit in Belastungsmode I

Da der Raum, welcher die Matrix zwischen den starren Fasern einnehmen kann, limitiert ist, ergibt sich keine 1:1 Translation des Harz- und Komposit- $G_{IC}$ . Da die Werte jedoch nicht wie in der Literatur in ein Plateau laufen, ist dieser Effekt zu diskutieren. Vor allem die verwendete IM-Faser, welche durch den  $5\ \mu\text{m}$  Faserdurchmesser mehrere kleine Zonen zur plastischen Deformation ermöglicht, kann als positiv zur Festigkeitstranlation gesehen werden. Die dünn-schichtigen Prepregs fördern den Widerstand gegen Mikrorissbildung durch die Möglichkeit, mehr unterschiedliche Winkelrichtungen zu drapieren. Die errechnete verkleinerte plastische Zone bei Kälte lässt sich durch kleinere jedoch häufigere Rissbereiche bei  $5\ \mu\text{m}$  Fasern im Vergleich zu weniger und großen Bereichen bei  $7\ \mu\text{m}$  der HT-Faser zur Energiedissipation besser ausnutzen.

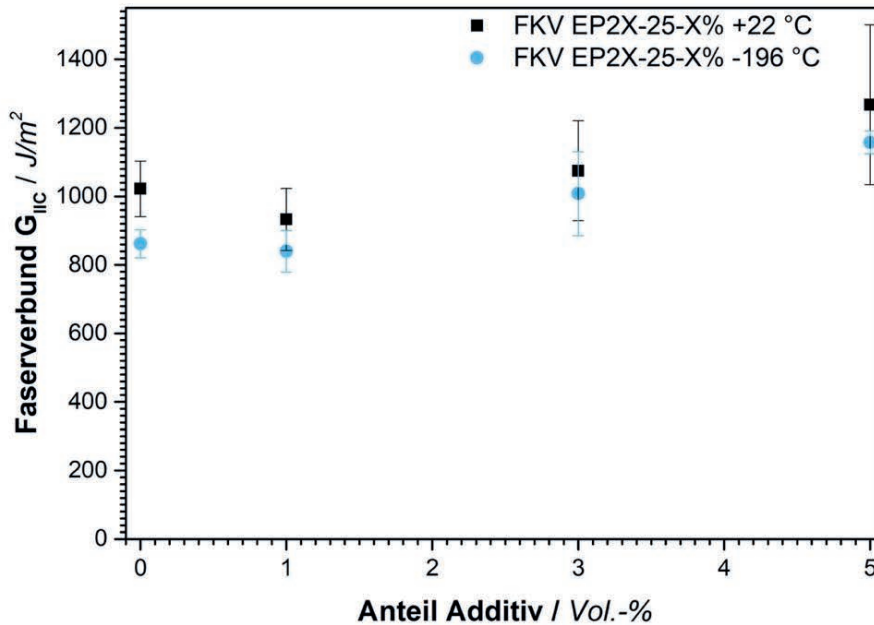
Bei kryogenen Temperaturen wird der  $G_{IC}$  des Harzes deutlich verringert. Somit zeigt sich bis 3% nur eine sehr geringe Steigerung mit Additivzugabe. Bei 5% wird der  $-196\text{ °C}$  - $G_{IC}$  jedoch nahezu

auf das Niveau des RT- $G_{IC}$  mit 3% Additiv gehoben, was einen signifikanten Erfolg der Modifikation zeigt. Aus den Untersuchungen ergibt sich eine Art Schwellenwert für eine signifikante Zähigkeitssteigerung. In Vorversuchen mit EP2 [105] wurde für ein System ohne hochmolekulares DGEBA die größte Zähigkeitssteigerung bei 3% Additivierung gemessen, welche jedoch ab 5% vor allem im  $K_{IC}$  und  $R_p$  nicht mehr signifikant gestiegen ist. Die langen DGEBA-Ketten können durch das vergrößerte freie Volumen und die niedrigere Netzwerkdicke eine bessere Wechselwirkung mit dem Additiv zur Energiedissipation ermöglichen. Werden die Aufnahmen der Oberflächen mit einbezogen, so lassen sich folgende Effekte zusammenfassen:

Bei Kälte erfolgt eine starke Versprödung des Harzes, was sich auch auf die deutliche Verringerung des  $G_{IC}$  bei  $-196\text{ °C}$  auswirkt. Fiber-bridging ist aufgrund des CTE Unterschieds von Faser und Matrix bei  $-196\text{ °C}$  deutlich dominanter als bei RT. Somit ist bei  $-196\text{ °C}$  eine stärkere Faser-Matrix-Anbindung zu sehen, welche nicht dominant ist, aber dennoch den  $G_{IC}$  bei 0-3% Additiv zwischen 200 und 300  $J/m^2$  einpendelt. Eine Zugabe von 5% Silikonadditiv ist nötig, um die interlaminaire Rissenergie zu steigern, damit zusätzlich zum Fiber-bridging durch Partikelpullout und Scherfließen mehr Rissenergie in der plastischen Zone dissipiert werden kann. Der Riss wird durch die Vorspannung gezwungen durch die versprödete Matrix zu laufen. Wird diese mit 5% ausreichend modifiziert, wird eine plastische Deformation durch die Partikel ermöglicht. So steigt auch der Komposit- $G_{IC}$  deutlich an und erzeugt veränderte Rissoberflächen. Anhand der Bruchoberflächen in Abbildung 72 bei 5% und  $-196\text{ °C}$  ist dies deutlich erkennbar. Das Verhalten des EP2X-25 wurde im Faserverbund weiterführend auf Mode II-Versagen untersucht, was in Abbildung 75 dargestellt ist.

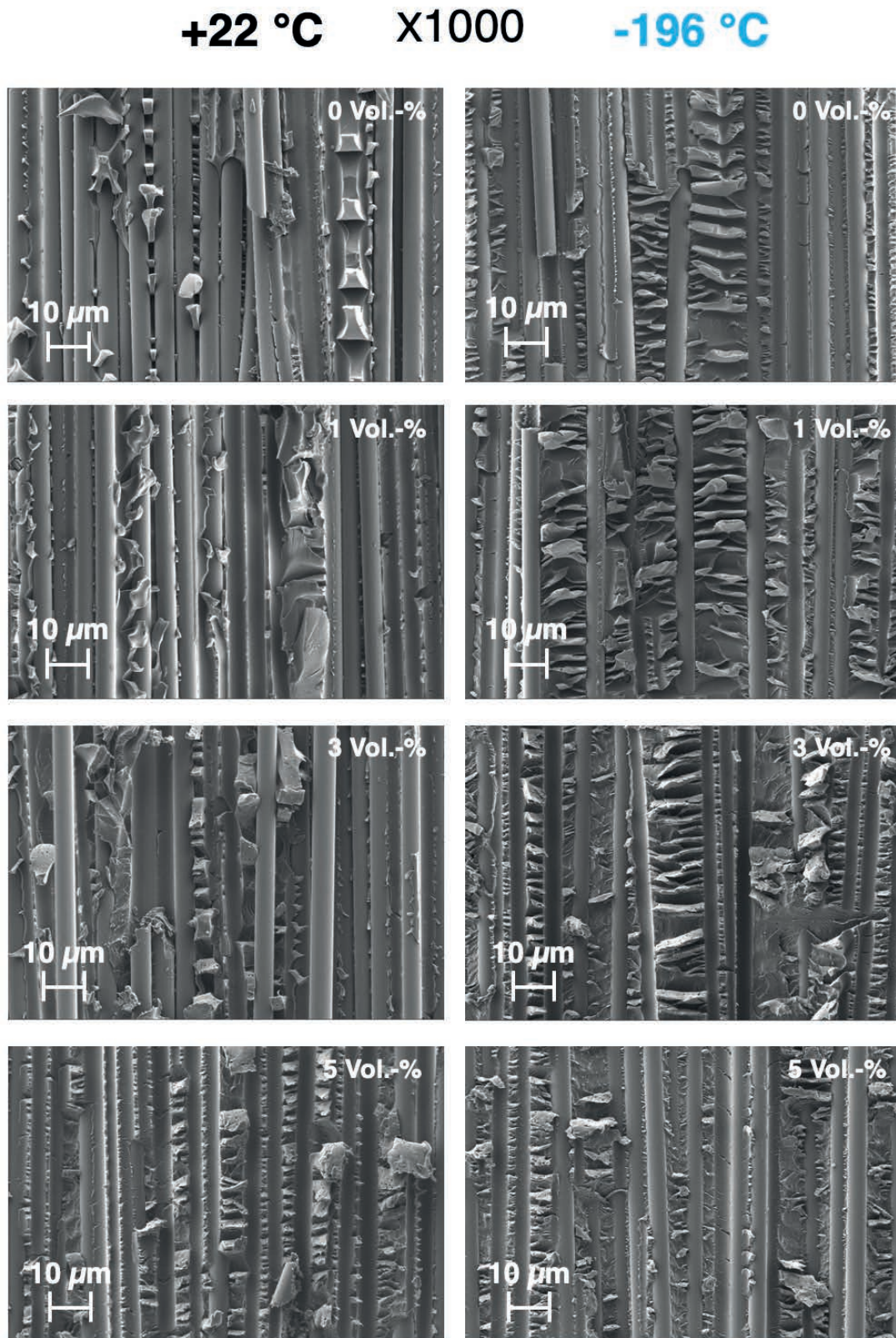
Es fällt auf, dass die Mode II Bruchzähigkeit aller Systeme mit rund 1000  $J/m^2$  auf einem ähnlich hohen Niveau ist. Daraus resultiert eine hohe Qualität der Lamine. Wäre die interlaminaire Qualität gering, würde sich dies im  $G_{IC}$  bemerkbar machen. Mit steigendem Gehalt an Additiv kann diese mit 5% zwar innerhalb der Standardabweichung, dennoch auf bis zu  $1157 \pm 33\text{ J/m}^2$  gesteigert werden. Der leicht verringerte Wert bei 1% ist möglicherweise auf den erhöhten Faservolumengehalt dieses Systems von 59 Vol.-% zurückzuführen, die Effizienz des Additivs bei lediglich 1% Zugabe ist jedoch nur bedingt erhöht. Bei  $-196\text{ °C}$  fällt hier im Gegensatz zu den  $G_{IC}$ -Werten auf, dass kein signifikanter Verlust dieses Kennwerts zu erkennen ist. Während der  $G_{IC}$  wie zuvor betrachtet stark abfällt, ist in Mode II als Scherbelastung innerhalb der Standardabweichung lediglich ein geringer Verlust zu sehen, was auf erhöhte Fähigkeit der Matrix zur Aufnahme von Scherbelastung schließen lässt. Eine erfolgreiche Zähigkeitsmodifikation lässt sich dennoch

erkennen, da bei 0 und 1 % Additiv der  $-196\text{ °C}$ -Wert etwas unterhalb des von RT liegt. Bei 3 und 5 % ist eine Erhöhung über das RT-Niveau deutlich. In Abbildung 76 sind die  $G_{IIC}$ -Bruchflächen des EP2X-25 mit 0-5 Vol.-% Additiv dargestellt.

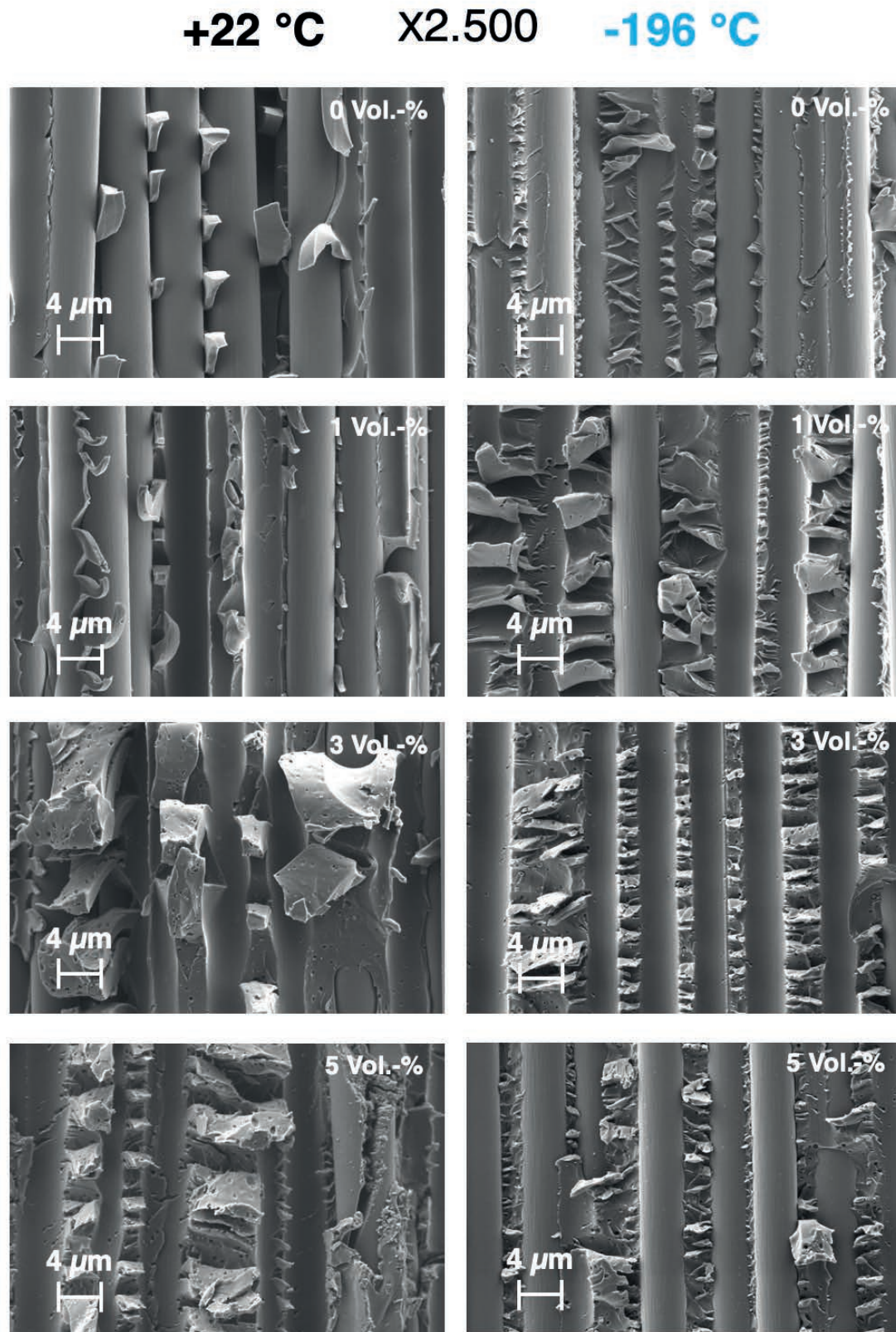


**Abbildung 75:** Veränderung der Laminatzähigkeit in Mode II durch Silikonadditiv bei Raumtemperatur und kryogener Temperatur

Bei Prüfung unter RT nehmen die Hacklingstrukturen mit steigendem Volumenanteil des Additivs leicht zu. Dies erklärt den leichten Anstieg des  $G_{IIC}$  Wertes. Die Matrix wird weitestgehend von den Fasern abgeschält. Bei 5 Vol.-% Zugabe sind insbesondere feinere kleine Risse zu erkennen, die von den Fasern weglafen. Im Gegensatz zu den  $G_{IC}$  Bruchflächen ist durch die Additive beim  $G_{IIC}$  nur ein leichter Anstieg der Oberflächenrauigkeit erkenntlich. Bei kryogener Prüfung zeigt sich eine starke Veränderung der Bruchoberflächen. Die bei RT noch  $10\text{-}20\ \mu\text{m}$  großen Harzausbuchtungen werden stark verkleinert. Eine Korrelation mit der stark steigenden Druckfließgrenze im Harz liegt hier nahe. Vor allem oben links bei 0 % und  $-196\text{ °C}$  werden viele kleine Mikrohacklings erzeugt. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf die verringerte Deformationsfähigkeit der Matrix. Die Struktur kann sich unter Last deutlich weniger dehnen, bevor ein Riss zum Scherver-sagen zwischen den Fasern führt. Diese Effekte sind über alle Volumenzugaben des Additivs erkenntlich. Zur genaueren Betrachtung der Brucheffekte sind nachfolgend in Abbildung 76 Aufnahmen der Bruchstrukturen in 2.500-facher Vergrößerung dargestellt.



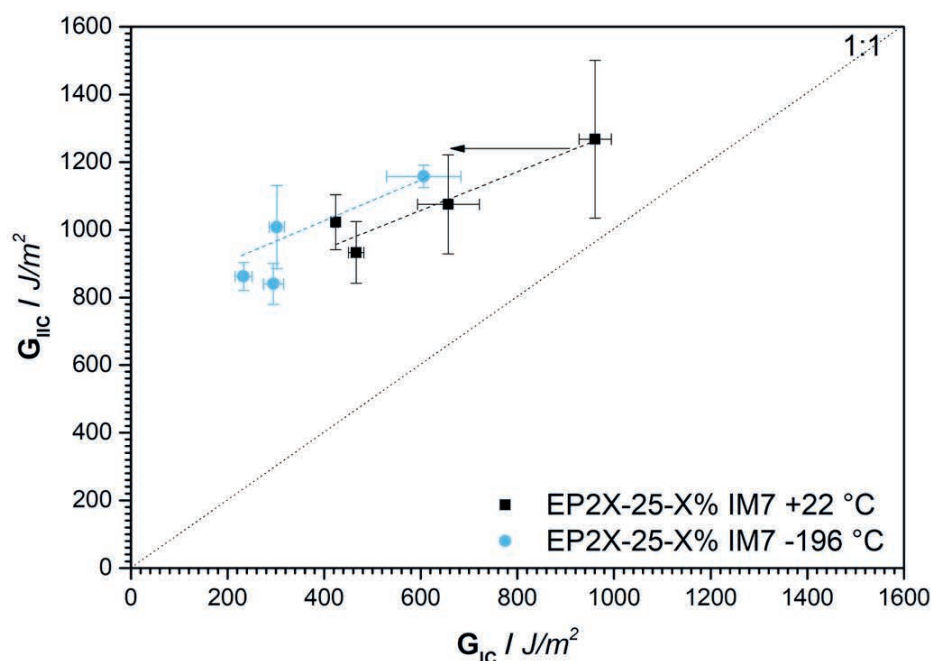
**Abbildung 76:** Rasterelektronenmikroskopbilder des EP2X-25 mit 0 bis 5 % Additiv bei +22 °C und -196 °C in 1.000-facher Vergrößerung bei  $G_{IIc}$  Belastung



**Abbildung 77:** Rasterelektronenmikroskopbilder des EP2X-25 mit 0 bis 5 % Additiv bei +22 °C und -196 °C in 2.500-facher Vergrößerung bei G<sub>IIc</sub> Belastung

Hier werden die Dimensionen der verkleinerten Hacklingstrukturen im kryogenen Bereich deutlich. Vor allem bei 0 und 3 Vol.-% wurden bei +22 °C sehr große Harzansammlungen zwischen den Fasern durch die Mode II-Scherung herausgerissen. Analog hierzu ist bei -196°C das verringerte Dehnvermögen des EP sichtbar. Grundsätzlich wird das Harz aufgrund des deutlich höheren CTE im Vergleich zur Faser kälteinduziert unter eine Zugspannung versetzt. Die Faser erfährt jedoch nahezu keine Längen- oder Breitenänderung beim Abkühlen. Diese Vorspannung verringert noch das Dehnungsvermögen unter Last zusätzlich.

Der Grund für die dennoch hohen  $G_{IIC}$ -Werte liegt darin, dass die gemessene Energiefreisetzungsrates linear zur nötigen Last zum Weiterreißen des Risses unter Scherung ist. Ähnlich wie bei der  $K_{IC}$ -Prüfung geht die Rissausbreitungsgeschwindigkeit hier nicht in die  $G_{IC}$ -Berechnung ein, was das Versagensverhalten qualifizierter beschreiben könnte. Die nötige Last zum Rissfortschritt ist trotz hoher Sprödigkeit aufgrund der höheren Festigkeit und der auf der Matrix liegenden Druckspannung ähnlich hoch wie bei RT. Zur abschließenden Beurteilung des gesamten Bruchzähigkeitsverhaltens von Laminaten ist in Abbildung 78 die Mode I über Mode II Energiefreisetzungsrates aufgetragen.



**Abbildung 78:** Mode I über Mode II Laminatbruchzähigkeit bei Raumtemperatur und kryogener Temperatur

Es sind hierbei zwei maßgebliche Effekte bei den beiden Prüftemperaturen deutlich erkennbar. Bei RT steigt der  $G_{IC}$  mit Additivgehalt stärker an als der  $G_{IIC}$ . Dieser ist bereits ohne Modifikation

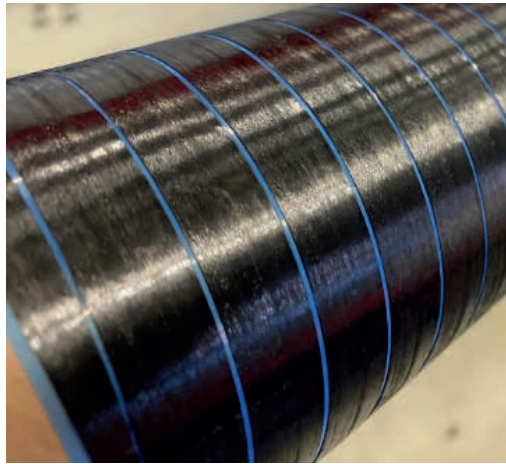
des Harzes auf einem hohen Niveau. Zurückzuführen ist dies auf die gesteigerte Plastizität der Matrix durch die Silikonpartikel, welche mit steigender  $R_p$  in Verbindung gebracht werden kann. Bei  $-196\text{ °C}$  ist eine Verschiebung der Messpunkte nach links dargestellt. Ein deutlich niedriger  $G_{IC}$ -Wert wurde errechnet, da die Risse hauptsächlich durch die Matrix laufen und diese als schwächstes Glied bei  $-196\text{ °C}$  als Versagenspfad dienen. Die kälteinduzierte Druckspannung erhöht die Faser-Matrix-Anbindung als dominierenden, energiedissipierenden Effekt. Weiterhin ermöglichen 5 % Additiv eine Steigerung des  $G_{IC}$  durch eine Erhöhung der Harzzähigkeit. Ein moderates Level von  $606\text{ J/m}^2$  wurde erreicht. Der  $G_{IIC}$  wird durch die kryogene Umgebung geringfügig erniedrigt, kann durch Additive jedoch auf das Ausgangslevel angehoben werden. Somit konnte die Tauglichkeit der neuartigen und latenten Harzformulierungen am Beispiel EP2X-25 mechanisch validiert werden. Die Effizienz und Wirkweise der Additive wurde durch die Verwendung von hochmolekularem DGEBA maximiert und gleichzeitig die Viskosität gesteigert. Die kryogenen interlaminaren Eigenschaften des EP2X-25 im Komposit wurden untersucht. Mit 5% Additiv lässt sich die Kaltversprödung des Verbundwerkstoffs wieder auf ein geeignetes Level ausgleichen. Der Einfluss der Viskositätsanpassung durch die Verwendung hochmolekularer DGEBA-Harze wird im nächsten Kapitel durch Erprobung des Materials im Prozess abschließend beschrieben.

## 6.6 Validierung des neuartigen AFP-Prepreg Systems im industriellen Maßstab

Die Herstellung von großskaligen Tankstrukturen soll aufgrund der Drapierfreiheit, der möglichen dünnen Einzelschichten und der hohen interlaminaren Qualität der Einzellagen zukünftig kommerziell in automatisierten Tapelegeverfahren wie AFP oder ATL durchgeführt werden. Entsprechende Vorteile gegenüber Nasswickeln oder Towpregwickeln wurden detailliert bereits im Stand der Technik beschrieben. Großskalige Tanks wurden von der NASA in diesem Verfahren hergestellt. Zur Herstellung der Faserbündel als Halbzeug wurden in dieser Arbeit Prepregbahnen hergestellt, die mittels Schlitzprozess zu definierten Slit-Tapes in Luftfahrtqualität konfektioniert wurden. Die Prepregs wurden hierbei als „Thin-Ply“ mit einer ausgehärteten Schichtdicke von  $1/14\text{ mm}$  ( $70\text{--}75\text{ }\mu\text{m}$ ) hergestellt. Gängige Breiten leiten sich aus dem imperialen Maßsystem ab und sind  $1/8\text{''}$ ,  $1/4\text{''}$  oder  $1/2\text{''}$ . Hierbei wurden  $1/2\text{''}$  breite Slit Tapes hergestellt, welche nachfolgend in Abbildung 79 dargestellt sind. Besondere Problematiken treten bei der Konfektionierung

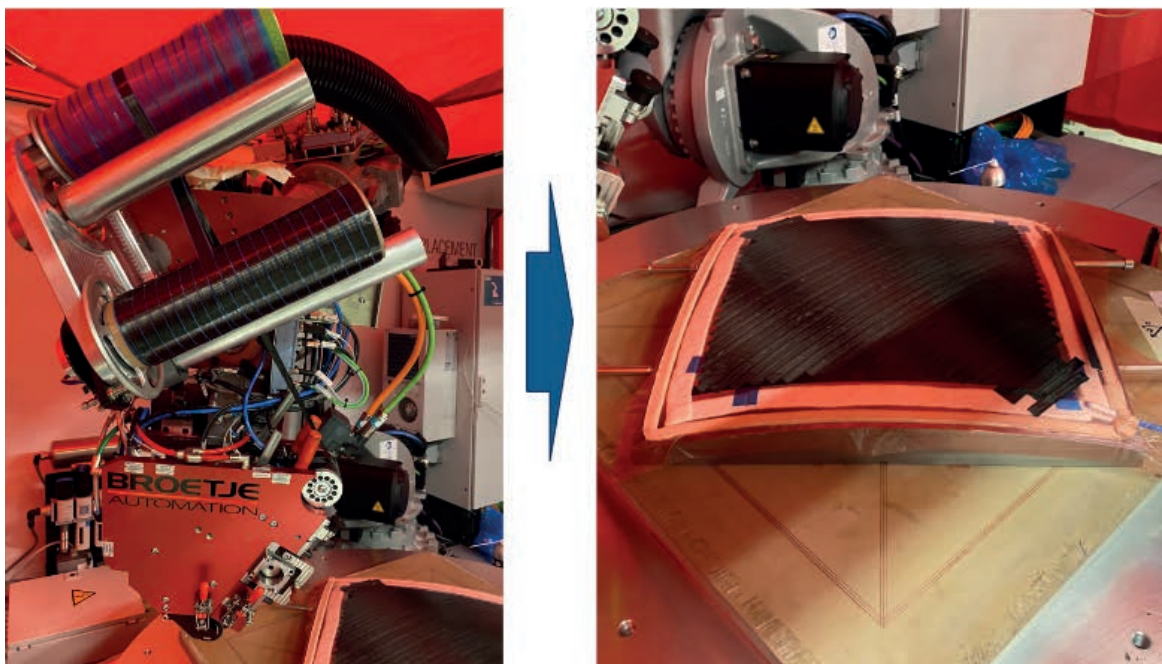


solcher Tapes aufgrund der dünnen Schichten auf. Die imprägnierten Faserbahnen sind hochsensibel. Diese tordieren oft in sich oder verkleben bei unsachgemäßer Handhabung.



**Abbildung 79:** Konfektioniertes Slit-Tape auf Spulen mit Trägerfolie

Bei diesem Prepreg mit optimierter Klebrigkeit tritt die Problematik durch die verbesserte Dimensionsstabilität des Harzes nicht auf. Die Tapes sind, wie in obiger Abbildung dargestellt, auf die exakte Breite schlitz- und wickelbar. Entsprechend konnte die AFP-Anlage gerüstet werden. Die Anlage ist in Abbildung 80 illustriert.



**Abbildung 80:** Automatische Laminierversuche mit dem Slit-Tape mittels AFP Kopf (Links) auf ein Werkzeug mit doppelt gekrümmter Oberfläche (rechts)

Links ist der auf einem mehrachsigen Roboter montierte AFP-Kopf, der das Band abwickelt, strafft, fördert und mittels Kompaktierrollen (unten) auf die Werkzeugoberfläche anpresst. Am oberen Ende wird das Trägerpapier entfernt, welches das Tape vor dem Verkleben auf der Spule schützt. Der Roboter bewegt den AFP Kopf zur Ablage über dem Werkzeug und legt die Tapestreifen in zuvor programmierten Bahnen ab. Das hier zur Demonstration verwendete Ablagemuster ist ein quasiisotroper Aufbau. Das Material zeigte sich über die verwendete Temperaturführung als robust gegen Ablageungenauigkeiten. Bei klebrigen Harzmatrices im Prepreg muss sowohl der Tapeschrank, die Zuführungsrohre als auch das Werkzeug oft deutlich herabgekühlt werden. Bei zu trockenen Systemen ist ein Aufheizen nötig, damit eine Mindestklebrigkeit erzielt wird.

Bei diesem Harzsystem wurde das Material bei einer Temperatur von +22 °C verarbeitet, was die gezielte Einstellung der Klebrigkeit zur Verarbeitung bei RT demonstriert. Dies ist insbesondere bei langen Herstellungszyklen von Tagen bis Wochen vorteilhaft. Durch die lange Latenz des Materials ohne Vorhärtung können Tankbauteile über eine ausreichend lange Zeit in einer Halle auf einem Werkzeug drapiert bleiben, ohne dass sich hieraus eine abweichende Laminatqualität herausstellt.

Im Hinblick auf die Fertigungsmöglichkeiten zeigt sich der größte Erfolg durch die hochqualitative Ablage auf das doppelt gekrümmte Plattenwerkzeug. Diese Art von Krümmung ist bei großskaligen Tankstrukturen beispielsweise am Dom, also dem Übergang vom einfach gekrümmten Zylinder in das Anschlussventil (Boss), zu finden. Der Dom geht gleichzeitig am kritischen Lastpunkt, dem Y-Joint, in die Strukturschützen über. Durch den komplexen Spannungszustand, welcher im Innendruck-belasteten Tank herrscht, ist dies oft die Schwachstelle hinsichtlich Dehnungsvergrößerung und Mikrorissentstehung. Die gesteigerte Performance in Mode I- und II-Belastung ist dabei deutlich von Vorteil. Somit konnte abschließend die Herstellung eines Demonstratorbauteils im industriellen AFP-Fertigungsverfahren erfolgreich nachgewiesen werden.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde erfolgreich ein Beitrag zur Erforschung und Industrialisierung von EP-Prepregwerkstoffen zum Bau von ultraleichten kryogenen Wasserstoffspeichern geleistet. Die wesentlichen Beiträge der Arbeit zur Forschungslandschaft sind nachfolgend entlang der Arbeitsschritte gegliedert und zusammenfassend herausgearbeitet:

Die grundlegenden Eigenschaften von EP wurden anhand von Modellsystemen in Abhängigkeit der Temperatur erarbeitet. Geringe Netzwerkichten und lange Abstände der Netzknotenpunkte wirken sich positiv auf die Bruchzähigkeit bei kryogenen Temperaturen aus.

Die verwendeten Additive wirken bei geringeren Netzwerkichten wesentlich effizienter, da Wechselwirkungen zwischen Harz und Additiv durch höhere molekulare Freiheitsgrade ermöglicht werden.

Der  $K_{IC}$  allein kann nicht zur Beurteilung der Zähigkeit herangezogen werden. Aus der Kontraktion des Netzwerks bei kryogenen Temperaturen folgt eine starke Modul- und Festigkeitserhöhung. Der  $R_p$  kann somit differenzierter Aufschluss über die Zähigkeit geben, da hier die Fließspannung mit einbezogen wird.

Ein neuartiges, intrinsisch und extrinsisch zähes und fließoptimiertes EP wurde systematisch entwickelt, mechanisch charakterisiert und morphologisch untersucht. Die Zugabe von hochmolekularem EP erhöht den mittleren Abstand der Netzknotenpunkte, respektive die Bruchzähigkeit. Es erhöht gezielt die Viskosität des Harzes, was vorteilhaft für Prepregs ist. Die Lagerstabilität des Prepregharzes bei Raumtemperatur wurde durch einen systematischen Vergleich der Beschleuniger auf über sechs Monate erhöht.

Das interlaminare Versagen von unidirektionalen dünn-schichtigen FKV-Werkstoffen wurde erfolgreich bei kryogener Temperatur untersucht. Zum Risswachstum sind zwar höhere Kräfte als bei Raumtemperatur nötig, die Rissgeschwindigkeit ist dann jedoch deutlich erhöht. Die hohe Reinharzzähigkeit des neuartigen EP wurde erfolgreich in den FKV übertragen. Bei 5 % Additivzugabe steigt der  $G_{IC}$  bei kryogener Temperatur auf das Level bei RT mit 3 %. Der Mode II bleibt auf einem ähnlichen Level wie bei RT. Der CTE Unterschied führt bei Mode I- und Mode II-Belastung zu einem Aufschumpfen der Matrix auf die Faser und zu einer mechanischen Vorspannung. Eine erhöhte Faser-Matrix-Interaktion ist die Folge.

Das neuartige EP wurde im industriellen AFP-Verfahren als Slit-Tape zum Demonstratorbauteil verarbeitet. Die Qualität des Materials wurde als Thin-ply realisiert und die Robustheit des Prozesses validiert.

Wesentliche Einflussfaktoren auf das mechanische Verhalten von FKV unter kryogenen Bedingungen wurden erarbeitet. Die Eigenschaftsvariationen konnten im Rahmen dieser Arbeit ausgewählt abgebildet werden. Für zukünftige Arbeiten bleiben hinsichtlich Auswahl der Basismaterialien, der Herstellungsverfahren und der mechanischen Eigenschaften Aspekte offen, um tiefergehend untersucht und kombiniert zu werden.

Die Basismaterialien wurden aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit ausgewählt. Die Harzmatrix basiert zum aktuellen Standpunkt, wie bei den meisten industriellen Anwendungen, auf Erdöl. Zusätzlich sind die Inhaltsstoffe der Harze und Härter zumeist gesundheitsschädlich. Biobasierte Harze, recyclebare Vitrimere oder gesundheitlich bedenkliche Chemikalien müssen untersucht werden, um schrittweise herkömmliche Materialien zu substituieren. Hierbei muss auch der CTE der Matrix vertieft betrachtet werden. Der CTE und die Barriereigenschaften können auf dieser Basis mit nanoskaligen Additiven wie Graphenen optimiert werden.

Kostengünstige PAN Fasern und ultrahochmodulige Pechfasern sollten untersucht werden, welche die Dehnung des Komposits optimieren können. Auch die Faserschichte ist ein wichtiger Faktor, der die Verarbeitung, Anbindung und Spreizbarkeit der Rovings beeinflusst.

Niedrigere Faserflächengewichte als  $70 \text{ g/m}^2$  im Prepreg könnten die mechanischen Eigenschaften zudem weiter verbessern. Eine systematische Kombination mit höheren Flächengewichten an unkritischen Stellen würde eine wirtschaftlichere Herstellung durch geringere Ablegezeiten ermöglichen.

Der Herstellungsprozess der Tankstrukturen ist oft mehrstufig. Bossbauteile oder Leitungsrohre sind ebenfalls kryogenen, aber weniger starken mechanischen Lasten ausgesetzt. Hohe Wanddicken könnten mit vernähten Gelegen mit Flüssigharzen wirtschaftlich imprägniert und ausgehärtet werden. Die systematischen Mischungen aus dem Kapitel zur Zähmodifizierbarkeit mittels flüssigen EP1 und EP3 können hierfür als Baukasten dienen. Weiterführend soll anhand der hergestellten Coupons und des Demonstratorbauteils das Permeations- und Leckageverhalten untersucht werden. Abschließend ist die Validierung der Quersugeigenschaften als Hauptversagenskriterium der Tanks zu nennen. Daran gekoppelt muss die Dehnungsvergrößerung im Verbund untersucht werden, um das Zwischenfaserbruchkriterium genau zu identifizieren und die Sicherheiten im Betrieb der Flüssigwassertanks genauer berechnen zu können.

## 8 Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] B. Zohuri, *Hydrogen Energy - Challenges and Solutions for a Cleaner Future*, Springer Nature Switzerland AG, Cham, Switzerland, **2019**, ISBN:9783319934600.
- [2] J. Töpler, J. Lehmann, *Wasserstoff und Brennstoffzelle - Technologien und Marktperspektiven*, Springer Verlag, **2017**, ISBN:978-3-662-53360-4.
- [3] Hydrogen Storage - Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office, (n.d.). <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage> (accessed February 18, 2022).
- [4] S. Villalonga, F. Nony, C. Magnier, et al., Composite 700 bar-vessel for on-board compressed gaseous hydrogen storage, *ICCM Int. Conf. Compos. Mater.* (**2009**).
- [5] D. Leh, P. Saffré, P. Francescato, et al., A progressive failure analysis of a 700-bar type IV hydrogen composite pressure vessel, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (**2015**) 13206–13214. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.05.061.
- [6] Y. Nonobe, Development of the fuel cell vehicle mirai, *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.* 12 (**2017**) 5–9. doi:10.1002/tee.22328.
- [7] H. Otsubo, M. Mizuno, Y. Negishi, et al., High-pressure hydrogen tank for FCHV, *SAE Tech. Pap.* (**2007**) 548–553. doi:10.4271/2007-01-2009.
- [8] B. Khandelwal, A. Karakurt, P.R. Sekaran, et al., Hydrogen powered aircraft: The future of air transport, *Prog. Aerosp. Sci.* 60 (**2013**) 45–59. doi:10.1016/j.paerosci.2012.12.002.
- [9] R.V. V. Petrescu, A. Machín, K. Fontánez, et al., Hydrogen for aircraft power and propulsion, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (**2020**) 20740–20764. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.05.253.
- [10] A. Jeffs, CRYOPLANE: Hydrogen Fuelled Aircraft -Status and Challenges, *J. Mar. Biol. Assoc. India*. 52 (**2010**) 320–326.
- [11] F.C. Shen, A filament-wound structure technology overview, *Mater. Chem. Phys.* 42 (**1995**) 96–100. doi:10.1016/0254-0584(95)01554-X.
- [12] D. Cohen, S.C. Mantell, L. Zhao, The effect of fiber volume fraction on filament wound composite pressure vessel strength, *Compos. Part B Engineering*. 32 (**2001**) 413–429. doi:10.1016/S1359-8368(01)00009-9.
- [13] B. Zohuri, *Hydrogen energy: Challenges and solutions for a cleaner future - Chapter 4*, **2018**, ISBN:9783319934617. doi:10.1007/978-3-319-93461-7.
- [14] O. Kunze, Klaas, Kirchner, *Cryo-Compressed Hydrogen Storage*, in: *Cryog. Clust. Day Oxford*, **2012**.
- [15] M.E.M. Berger, D. Assenbaum, N. Taccardi, et al., Simple and recyclable ionic liquid based system for the selective decomposition of formic acid to hydrogen and carbon dioxide, *Green Chem.* 13 (**2011**) 1411–1415. doi:10.1039/c0gc00829j.
- [16] IEA, *Global Hydrogen Review 2021*, (**2021**). [www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021](http://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021) (accessed October 12, 2023).
- [17] R.L. Gernscheidt, D.E.B. Moreira, R.G. Yoshimura, et al., Hydrogen Environmental Benefits Depend on the Way of Production: An Overview of the Main Processes Production and Challenges by 2050, *Adv. Energy Sustain. Res.* 2 (**2021**) 2100093. doi:10.1002/aesr.202100093.
- [18] B.S. Kim, B.H. Kim, J.B. Kim, et al., Study on the development of composite CNG pressure vessels, *Cryogenics (Guildf)*. 38 (**1998**) 131–134. doi:10.1016/S0011-2275(97)00123-9.

- [19] E. Rivard, M. Trudeau, K. Zaghbi, Hydrogen storage for mobility: A review, *Materials (Basel)*. 12 (2019). doi:10.3390/ma12121973.
- [20] E.. Barboza Neto, L.. Coelho, M.. Forte, et al., Processing of a LLDPE/HDPE pressure vessel liner by rotomolding, *Mater. Res.* 17 (2014) 236–241. doi:10.1590/S1516-14392013005000168.
- [21] J. Moreno-Blanco, G. Petitpas, F. Espinosa-Loza, et al., The fill density of automotive cryo-compressed hydrogen vessels, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 1010–1020. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.10.227.
- [22] C.-S. Kang, Multilayer Insulation for Spacecraft Applications, *COSPAR Colloq. Ser.* 10 (1999). doi:https://doi.org/10.1016/S0964-2749(99)80023-7.
- [23] J. Cronin, K. Mallick, M. Lake, et al., US 8,074,826 B2 Damage and leakage barrier in all composites pressure vessel and storage tanks, 2008.
- [24] M. Tupper, F. Paul, M. Kaushik, et al., US 2015 / 0258769 A1 High pressure carbon composite pressure vessel, 2015.
- [25] K. Mallick, J. Cronin, S. Arzberger, et al., Ultralight linerless composite tanks for in-space applications, *A Collect. Tech. Pap. - AIAA Sp. 2004 Conf. Expo.* 1 (2004) 1–13. doi:10.2514/6.2004-5801.
- [26] E.J. Adler, J.R.R.A. Martins, Hydrogen-Powered Aircraft: Fundamental Concepts , Key Technologies , and Environmental Impacts, (2023).
- [27] GTL Cryo Tank, (2022). <https://hydrogen-central.com/hypoint-zero-emission-hydrogen-flight-range-ultralight-liquid-hydrogen-fuel-tanks/> (accessed February 5, 2023).
- [28] C. Winnefeld, T. Kadyk, B. Bensmann, et al., Modelling and designing cryogenic hydrogen tanks for future aircraft applications, *Energies*. 11 (2018) 1–23. doi:10.3390/en11010105.
- [29] M. Munro, Review of manufacturing of fiber composite components by filament winding, *Polym. Compos.* 9 (1988) 352–359. doi:10.1002/pc.750090508.
- [30] The M. W. Kellogg Company, *Jet Propuls. Arch.* 26 (1956). doi:10.2514/8.7015.
- [31] J.A. Rinde, E.T. Monas, H.A. Newey, Filament Winding Epoxy Resins for Elevated Temperature Service, *Dep. Def. - Plast. Tech. Eval. Cent. - Lawrence Livermore Lab.* (1978).
- [32] M. Azeem, H.H. Ya, M. Kumar, et al., Application of Filament Winding Technology in Composite Pressure Vessels and Challenges: A Review, *J. Energy Storage*. 49 (2022). doi:10.1016/j.est.2021.103468.
- [33] P. Alves, W. Gul, C. Alberto Cimini Junior, et al., A Review on Industrial Perspectives and Challenges on Material, Manufacturing, Design and Development of Compressed Hydrogen Storage Tanks for the Transportation Sector, *Energies*. (2022).
- [34] P.A. Arrabiyeh, D. May, M. Eckrich, et al., An overview on current manufacturing technologies: Processing continuous rovings impregnated with thermoset resin, *Polym. Compos.* 42 (2021) 5630–5655. doi:10.1002/pc.26274.
- [35] S.T. Peters, Composite Filament Winding, ASM International, 2011.
- [36] M. Sippel, A. Kopp, Progress on Advanced Cryo-Tanks Structural Design Achieved in CHATT-Project, *14th Eur. Conf. Spacecr. Struct. Mater. Environ. Test.* (2016) 1–12.
- [37] J. Zickel, Isotensoid pressure vessels, *ARS J.* ;32:950-1 (1962).
- [38] H.S. Roh, T.Q. Hua, R.K. Ahluwalia, Optimization of carbon fiber usage in Type 4 hydrogen storage tanks for fuel cell automobiles, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 12795–12802. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.07.016.

- [39] T.L. Teng, C.M. Yu, Y.Y. Wu, Optimal design of filament-wound composite pressure vessels, *Mech. Compos. Mater.* 41 (2005) 333–340. doi:10.1007/s11029-005-0058-0.
- [40] M. Lossie, H. Van Brussel, Design principles in filament winding, *Compos. Manuf.* 5 (1994) 5–13. doi:10.1016/0956-7143(94)90014-0.
- [41] S. Nagakalyan, B. Raghukumar, Preparation and characterization of carbon/epoxy towpreg composite material, *Mater. Today Proc.* 23 (2020) 499–506. doi:10.1016/j.matpr.2019.05.395.
- [42] M. Tsuzuki, K. Sano, T. Kamae, Towpreg, method for manufacturing same, and method for manufacturing pressure container, EP003786218A1, 2021.
- [43] F. Maldonado, J. Fernandez-Marquez, N. Atushi, et al., Tow prepreg and system and method for forming the same, US 2012/0286657 A1, 2012.
- [44] I. Taketa, R. Takaiwa, Method for Producing Towpreg, WO 2020/161516 A1, 2020.
- [45] T.K. Christ, Dissertation - Rechnerische und experimentelle Untersuchungen zum Versagensverhalten CFK-umwickelter Kryo-Druckbehälter, 2017.
- [46] D. Budelmann, C. Schmidt, D. Meiners, Prepreg tack: A review of mechanisms, measurement, and manufacturing implication, *Polym. Compos.* 41 (2020) 3440–3458. doi:10.1002/pc.25642.
- [47] F. Hübner, J. Meuchelböck, F. Wolff-fabris, et al., Fast curing unidirectional carbon epoxy prepregs based on a semi-latent hardener: The influence of ambient aging on the prepregs Tg0 , processing behavior and thus derived interlaminar performance of the composite, *Compos. Sci. Technol.* 216 (2021). doi:10.1016/j.compscitech.2021.109047.
- [48] M. Ruf, H.-U. Stahl, K. Kunze, et al., Neue Bauweisen von Wasserstoffdruckbehältern für die Integration in zukünftige Fahrzeugarchitekturen, in: Proc. Munich Symp. Light. Des. 2020, 2020.
- [49] D.A. McCarville, J.C. Guzman, A.K. Dillon, et al., Design, manufacture and test of cryotank components, Elsevier Ltd., 2017, ISBN:9780081005330. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.09958-6.
- [50] T. Johnson, D. Sleight, R. Martin, Structures and design phase I summary for the NASA composite cryotank technology demonstration project, 2011.
- [51] W.S. Johnson, M.M. Pavlick, Determination of Interlaminar Toughness of IM7 / 977-2 Composites at Temperature Extremes and Different Thicknesses, 2005.
- [52] F. Wolff-Fabris, H. Lengsfeld, Faserverbundwerkstoffe Prepregs und ihre Verarbeitung, 2016, ISBN:9783446433007.
- [53] H. Fukunaga, M. Uemura, Optimum design of helically wound composite pressure vessels, *Compos. Struct.* 1 (1983) 31–49. doi:10.1016/0263-8223(83)90015-6.
- [54] H. Schürmann, Wichtige Kenngrößen der Einzelschichten und des Laminats, 2005. doi:10.1007/3-540-26485-x\_6.
- [55] M.D. Holt, Fatigue Microcracking of Composite Material IM7/977-2, (2007) 74.
- [56] K.. Mallick, S.. Arzberger, Hybrid Polymer Nanocomposites for Linerless, Composite Tanks, in: Cryotanks Work. Natl. Sp. Missile Mater. Symp., 2005.
- [57] S. Arzberger, Strain to Initiate Microcracking in Materials for Linerless Composite Cryogenic Tanks, in: Sp. Cryog. Work. Color. Springs, 2005.
- [58] P. Kjeldsen, Evaluation of gas diffusion through plastic materials used in experimental and sampling equipment, *Water Res.* 27 (1993) 121–131. doi:10.1016/0043-1354(93)90202-S.
- [59] D. Schultheiß, Permeation Barrier for Lightweight Liquid Hydrogen Tanks, (2007).

- [60] A. Fick, Ueber Diffusion, *Ann. Der Phys. John Wiley Sons Ltd.* (1855). doi:https://doi.org/10.1002/andp.18551700105.
- [61] P.K. Sandhya, R. Lakshmipriya, M.S. Sreekala, Gas Permeability Through Thermosets, Elsevier, **2018**, ISBN:9780128098851. doi:10.1016/B978-0-12-809884-4.00023-9.
- [62] C. Habel, E. Tsurko, R. Timmins, et al., Lightweight Ultra-High-Barrier Liners for Helium and Hydrogen, *ACS Nano*. (2020) 7018–7024. doi:10.1021/acsnano.0c01633.
- [63] K.K. Sadasivuni, D. Ponnamma, S. Thomas, et al., Evolution from graphite to graphene elastomer composites, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 749–780. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.08.003.
- [64] Arkema, Technical Datasheet Rilsan Polyamide 11, (n.d.).
- [65] G.W. Ehrenstein, Faserverbund-Kunststoffe, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, **2006**, ISBN:978-3-446-22716-3.
- [66] J.-P. Pascault, R.J.J. Williams, Epoxy Polymers - New Materials and Innovations, Wiley-VCH Verlag GmbH & CO. KGaA, **2010**, ISBN:978-3-527-32480-4.
- [67] Dow Plastics, Epoxy Novolac Resins: High temperature and high performance epoxy resins, *Dow Chem. Co.* (1998) 27.
- [68] V. Altstädt, D. Gerth, M. Stängle, et al., Interlaminar crack growth in third-generation thermoset prepreg systems, *Polymer (Guildf)*. 34 (1993) 907–909. doi:10.1016/0032-3861(93)90379-O.
- [69] F. Wolff-Fabris, H. Lengsfeld, J. Krämer, Kapitel 2: Prepregs und deren Ausgangsmaterialien, *Faserverbundwerkstoffe*. (2014) 11–25. doi:doi:10.3139/9783446440807.002.
- [70] S.D. Vacche, V. Michaud, M. Demierre, et al., Curing kinetics and thermomechanical properties of latent epoxy/carbon fiber composites, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 139 (2016). doi:10.1088/1757-899X/139/1/012049.
- [71] H. Lengsfeld, F. Wolff-Fabris, J. Krämer, et al., Faserverbundwerkstoffe - Prepregs und ihre Verarbeitung, Hanser Publishers, Munich, **2016**, ISBN:9783446433007.
- [72] J.C. Gaukler, Oligomer Formation in Epoxy-Dicyandiamide Systems, *J. Adhes.* 88 (2011) 720–750. doi:10.1080/00218464.2012.682939.
- [73] T. Güthner, B. Hammer, Curing of Epoxy Resins with Dicyandiamide and Urons, *J. Appl. Polym. Sci.* 50 (1993) 1453–1459.
- [74] L. V. Chursova, A.I. Tkachuk, N.N. Panina, et al., A study of the mechanism of curing of the dicyandiamide-epoxydiane oligomer system in the presence of asymmetrical urea, *Polym. Sci. Ser. D*. 8 (2015) 153–162. doi:10.1134/s1995421215020057.
- [75] Alzchem Group AG, Technisches Produktdatenblatt DYHARD® 100 series, (2020).
- [76] M. Hayaty, H. Honarkar, M.H. Beheshty, Curing behavior of dicyandiamide/epoxy resin system using different accelerators, *Iran. Polym. J. (English Ed.)* 22 (2013) 591–598. doi:10.1007/s13726-013-0158-y.
- [77] T.F. Saunders, M.F. Levy, J.F. Serino, Mechanism of the tertiary amine-catalyzed dicyandiamide cure of epoxy resins, *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* 5 (1967) 1609–1617. doi:10.1002/pol.1967.150050711.
- [78] W.P. Yen, K.L. Chen, M.Y. Yeh, et al., Investigation of soluble PEG-imidazoles as the thermal latency catalysts for epoxy-phenolic resins, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 59 (2016) 98–105. doi:10.1016/j.jtice.2015.08.007.
- [79] C. Meier, P.P. Parlevliet, P. Manfred, High temperature epoxy resins : Latent curing with various imidazoles and further enhancement of the mechanical and flame retardant properties, in:



- Thermosets 2015, Berlin, **2016**.
- [80] N. Poisson, A. Maazouz, H. Sautereau, et al., Curing of dicyandiamide epoxy resins accelerated with substituted ureas, *J. Appl. Polym. Sci.* 69 (**1998**) 2487–2497.
- [81] C. Winkler, M. Ebner, H.-P. Krimmer, Verwendung von N,N'-(Dimethyl)-Uronen sowie Verfahren zur Härtung von Epoxidharz-Zusammensetzungen, EP 2 780 388 B1, **2015**.
- [82] F. Hübner, E. Szpoganicz, M. Demleitner, et al., Time Domain 1 H NMR, Thermomechanical, and Rheology Multiscale Structural Characterization of Polydimethylsiloxane-Toughened Epoxy Nanocomposites for Liquid Composite Molding , *ACS Appl. Polym. Mater.* (**2020**). doi:10.1021/acsapm.0c00763.
- [83] M.J. Marks, R.V. Snelgrove, Effect of conversion on the structure-property relationships of amine-cured epoxy thermosets, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 1 (**2009**) 921–926. doi:10.1021/am900030u.
- [84] K.P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis - A practical Introduction, CRC Press Taylor & Francis Group, **2008**, ISBN:978-1-4200-5312-8.
- [85] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, Thermal Analysis of Plastics - Theory and Practice, Hanser, Munich, Germany, **2004**, ISBN:156990362X.
- [86] L. Monnerie, F. Lauprêtre, J.L. Halary, Investigation of solid-state transitions in linear and crosslinked amorphous polymers, *Adv. Polym. Sci.* 187 (**2005**) 35–213. doi:10.1007/b136955.
- [87] R.F. Boyer, Dependence of mechanical properties on molecular motion in polymers, *Polym. Eng. Sci.* 8 (**1968**) 161–185. doi:10.1002/pen.760080302.
- [88] G. Schwarz, F. Krahn, G. Hartwig, Thermal expansion of carbon fibre composites with thermoplastic matrices, *Cryogenics (Guildf)*. 31 (**1991**) 244–247. doi:10.1016/0011-2275(91)90085-B.
- [89] B. Kneifel, G. Hartwig, Fracture properties of Epoxy Resins at Low Temperatures, in: Non-Metallic Mater. Compos. Low Temp., Karlsruhe, **1991**: pp. 123–129.
- [90] G. Hartwig, Non-Metallic Materials and Composites at Low Temperatures, in: Cryogenics (Guildf)., **1991**: pp. 217–323. doi:10.1088/0031-9112/30/12/067.
- [91] G. Hartwig, Polymer Properties at Room and Cryogenic Temperatures, *Polym. Prop. Room Cryog. Temp.* (**1994**). doi:10.1007/978-1-4757-6213-6.
- [92] G. Hartwig, S. Knaak, Fibre-epoxy composites at low temperatures, *Cryogenics (Guildf)*. 24 (**1984**) 639–647. doi:10.1016/0011-2275(84)90083-3.
- [93] G. Hartwig, Low-Temperature Properties of Epoxy Resins and Composites., *Adv Cryog Eng.* 24 (**1978**) 17–36. doi:10.1007/978-1-4613-9853-0\_2.
- [94] B.C. Kim, S.W. Park, D.G. Lee, Fracture toughness of the nano-particle reinforced epoxy composite, *Compos. Struct.* 86 (**2008**) 69–77. doi:10.1016/j.compstruct.2008.03.005.
- [95] Z. Zhou, J. Qian, J. Zhang, et al., Phosphorus and bromine modified epoxy resin with enhanced cryogenic mechanical properties and liquid oxygen compatibility simultaneously, *Polym. Test.* 94 (**2021**) 107051. doi:10.1016/j.polymertesting.2021.107051.
- [96] Y. Zhao, R. Huang, Z. Wu, et al., Effect of free volume on cryogenic mechanical properties of epoxy resin reinforced by hyperbranched polymers, *Mater. Des.* 202 (**2021**) 109565. doi:10.1016/j.matdes.2021.109565.
- [97] G. Yang, S.Y. Fu, J.P. Yang, Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines, *Polymer (Guildf)*. 48 (**2007**) 302–310. doi:10.1016/j.polymer.2006.11.031.
- [98] H.R. Brown, Investigation of the deformation mechanisms of Core-Shell Rubber-Modified Epoxy

- at Cryogenic Temperatures, Mississippi State University, **2012**.
- [99] S. Li, H. Wang, M. Liu, et al., Epoxy-functionalized polysiloxane reinforced epoxy resin for cryogenic application, *46930* (**2018**) 1–9. doi:10.1002/app.46930.
- [100] Z.K. Chen, J.P. Yang, Q.Q. Ni, et al., Reinforcement of epoxy resins with multi-walled carbon nanotubes for enhancing cryogenic mechanical properties, *Polymer (Guildf)*. 50 (**2009**) 4753–4759. doi:10.1016/j.polymer.2009.08.001.
- [101] F. Hübner, A. Brückner, T. Dickhut, et al., Low Temperature Fatigue Crack Propagation in Toughened Epoxy Resins aimed for Filament Winding of Type V Composite Pressure Vessels, *Polym. Test.* 102 (**2021**). doi:10.1016/j.polymertesting.2021.107323.
- [102] J. Chen, Toughening Epoxy Polymers and Carbon Fibre Composites with Core-Shell Particles, Block Copolymers and Silica Nanoparticles, *Mech. Eng. Dep. Imp. Coll. London, PhD.* (**2013**).
- [103] E. Espuche, J. Galy, J. -F Gérard, et al., Influence of crosslink density and chain flexibility on mechanical properties of model epoxy networks, *Macromol. Symp.* 93 (**1995**) 107–115. doi:10.1002/masy.19950930115.
- [104] J. Chen, A.J. Kinloch, S. Sprenger, et al., The mechanical properties and toughening mechanisms of an epoxy polymer modified with polysiloxane-based core-shell particles, *Polymer (Guildf)*. 54 (**2013**) 4276–4289. doi:10.1016/j.polymer.2013.06.009.
- [105] F. Hübner, M. Hoffmann, N. Sommer, et al., Temperature-dependent fracture behavior of towpreg epoxy resins for cryogenic liquid hydrogen composite vessels: The influence of polysiloxane tougheners on the resin yield behavior, *Polym. Test.* 113 (**2022**) 107678. doi:10.1016/j.polymertesting.2022.107678.
- [106] G.R. Irwin, Structural aspects of brittle fracture, *Applied Materials Research*, 3, 3 (**1964**).
- [107] A.A. Griffith, The phenomena of rapture and flow in solids, *Philos. Trans. R. Soc. London.* 221 (**1920**) 163–198.
- [108] ISO 13586 Plastics - Determination of fracture toughness - Linear elastic fracture mechanics (LEFM) approach, Beuth Verlag, **2000**, ISBN:6006987001201.
- [109] W. Grellmann, S. Seidler, W. Grellmann, et al., Zähigkeitsbewertung mit bruchmechanischen Methoden, *Kunststoffprüfung.* (**2015**) 247–303. doi:10.3139/9783446443907.005.
- [110] Y. Zhao, Z.K. Chen, Y. Liu, et al., Simultaneously enhanced cryogenic tensile strength and fracture toughness of epoxy resins by carboxylic nitrile-butadiene nano-rubber, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 55 (**2013**) 178–187. doi:10.1016/j.compositesa.2013.09.005.
- [111] M.S. Islam, L.F. Benninger, G. Pearce, et al., Toughening carbon fibre composites at cryogenic temperatures using low-thermal expansion nanoparticles, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 150 (**2021**) 106613. doi:10.1016/j.compositesa.2021.106613.
- [112] F. Sawa, S. Nishijima, T. Okada, Molecular design of an epoxy for cryogenic temperatures, *Cryogenics (Guildf)*. 35 (**1995**) 767–769. doi:10.1016/0011-2275(95)90910-8.
- [113] T. Ueki, K. Nojima, K. Asano, Toughening of epoxy resin systems for cryogenic use, *Adv. Cryog. Eng. Mater.* 44 (**1998**).
- [114] F. Sawa, S. Nishijima, Y. Ohtani, et al., Fracture Toughness and Relaxation of Epoxy Resins at Cryogenic Temperatures, *Adv. Cryog. Eng. Mater.* 40 (**1994**) 1113–1119. doi:10.1007/978-1-4757-9053-5\_141.
- [115] G.R. Irwin, Plastic Zone Near a Crack Tip and Fracture Toughness, in: *Sagamore Ordnance Mater. Conf.*, **1960**: pp. 63–78.
- [116] C.. Wang, Introduction to fracture mechanics, Aeronautical and Maritime Research Laboratory,

**1988.**

- [117] Y. Huang, a. J. Kinloch, Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers Part 1, Finite element analysis studies, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 2753–2762. doi:10.1007/BF00540702.
- [118] J.K. Huang, A.; Kinloch, The role of plastic void growth in the fracture of rubber-toughened epoxy polymers, *J. Mater. Sci. Lett.* 11 (1992) 484–487. doi:10.1007/BF00731112.
- [119] A.C. Guild, F.J.; Kinloch, A.J.; Taylor, Particle cavitation in rubber toughened epoxies : the role of particle size, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 3882–3894. doi:10.1007/s10853-010-4447-y.
- [120] A. Arbor, Rate and temperature effects on the fracture toughness of a rubber - modified epoxy, *Polymer (Guildf)*. 34 (1993) 1695–1701. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(93)90329-9.
- [121] R.A. Pearson, A.F. Yee, Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies - Part 3 The effect of cross-link density, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 2571–2580. doi:10.1007/BF01174528.
- [122] S. Swier, B. Van Mele, Reaction-induced phase separation in polyethersulfone-modified epoxy-amine systems studied by temperature modulated differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta.* 330 (1999) 175–187. doi:10.1016/S0040-6031(99)00032-5.
- [123] I. Blanco, G. Cicala, O. Motta, et al., Influence of a selected hardener on the phase separation in epoxy/thermoplastic polymer blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 361–371. doi:10.1002/app.20927.
- [124] J. Karger-Kocsis, K. Friedrich, Microstructure-related Fracture Toughness and Fatigue Crack Growth Behavior in toughened, Anhydride-cured Epoxy Resins, *Compos. Sci. Technol.* 48 (1993) 263–272.
- [125] M. Nobelen, B.S. Hayes, J.C. Seferis, Influence of Elastomer Distribution on the Cryogenic Microcracking of Carbon Fiber/Epoxy Composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 2268–2275. doi:10.1002/app.12900.
- [126] A.G. Evans, Z.B. Ahmad, D.G. Gilbert, et al., Mechanisms of toughening in rubber toughened polymers, *Acta Metall.* 34 (1986) 79–87. doi:10.1016/0001-6160(86)90234-8.
- [127] J.N. Sultan, F.J. McGarry, Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy, *Polym. Eng. Sci.* 13 (1973) 29–34. doi:10.1002/pen.760130105.
- [128] Z. Xu, S. Zheng, Morphology and thermomechanical properties of nanostructured thermosetting blends of epoxy resin and poly( $\epsilon$ -caprolactone)-block-polydimethylsiloxane-block-poly( $\epsilon$ -caprolactone) triblock copolymer, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 6134–6144. doi:10.1016/j.polymer.2007.07.072.
- [129] W.S. Hanoosh, E.M. Abdelrazaq, Polydimethyl Siloxane Toughened Epoxy Resins: Tensile Strength and Dynamic Mechanical Analysis, *Malaysian Polym. J.* 4 (2009) 52–61.
- [130] P.K. Roy, N. Iqbal, D. Kumar, et al., Polysiloxane-based core-shell microspheres for toughening of epoxy resins, *J. Polym. Res.* 21 (2014). doi:10.1007/s10965-013-0348-5.
- [131] J. Wang, D. Magee, J.A. Schneider, Dynamic mechanical properties and fracture surface morphologies of core-shell rubber (CSR) toughened epoxy at Liquid Nitrogen (LN2) temperatures, *Int. SAMPE Symp. Exhib.* 54 (2009) 12–13.
- [132] C. Uhlig, O. Kahle, O. Schäfer, et al., Blends of tri-block copolymers and addition curing resins: Influence of block copolymer-resin compatibility on toughness and matrix properties on toughenability, *React. Funct. Polym.* 142 (2019) 159–182. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2019.06.012.
- [133] E. Douse, S. Kopsidas, D. Jesson, et al., Modification of stress-strain behaviour in aromatic

- polybenzoxazines using core shell rubbers, *React. Funct. Polym.* 103 (2016) 117–130. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2016.04.009.
- [134] T.K.L. Nguyen, B.G. Soares, J. Duchet-Rumeau, et al., Dual functions of ILs in the core-shell particle reinforced epoxy networks: Curing agent vs dispersion aids, *Compos. Sci. Technol.* 140 (2017) 30–38. doi:10.1016/j.compscitech.2016.12.021.
- [135] N. Domun, H. Hadavinia, T. Zhang, et al., Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials-a review of the current status, *Nanoscale.* 7 (2015) 10294–10329. doi:10.1039/c5nr01354b.
- [136] Q.P. Feng, Y.H. Deng, H.M. Xiao, et al., Enhanced cryogenic interfacial normal bond property between carbon fibers and epoxy matrix by carbon nanotubes, *Compos. Sci. Technol.* 104 (2014) 59–65. doi:10.1016/j.compscitech.2014.09.006.
- [137] B.B. Johnsen, A.J. Kinloch, R.D. Mohammed, et al., Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers, *Polymer (Guildf).* 48 (2007) 530–541. doi:10.1016/j.polymer.2006.11.038.
- [138] S. Sprenger, Epoxy resin composites with surface-modified silicon dioxide nanoparticles: A review, *J. Appl. Polym. Sci.* 130 (2013) 1421–1428. doi:10.1002/app.39208.
- [139] L. Kent, DOW, Can You Estimate Modulus From Durometer Hardness for Silicones ? Yes , but only roughly ... and you must choose your modulus carefully !, n.d.
- [140] H.R. Brown, J.A. Schneider, T.L. Murphy, Experimental studies of the deformation mechanisms of core-shell rubber-modified diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy at cryogenic temperatures, *J. Compos. Mater.* 48 (2014) 1279–1296. doi:10.1177/0021998313485262.
- [141] G. Giannakopoulos, K. Masania, A.C. Taylor, Toughening of epoxy using core-shell particles, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 327–338. doi:10.1007/s10853-010-4816-6.
- [142] R.P. Reed, M. Golda, Cryogenic properties of unidirectional composites, 34 (1994) 909–928.
- [143] R.E. Schramm, M.B. Kasen, Cryogenic mechanical properties of boron-, graphite- and glass-reinforced composites, *Mater Sci Eng.* 30 (1977).
- [144] M.B. Kasen, Mechanical performance of graphite- and aramid- reinforced composites at cryogenic temperatures, *Adv Cryog Eng Mater.* 28 (1982) 165–177.
- [145] G. Hartwig, Reinforced polymers at low temperatures, *Adv Cryog Eng.* 179–189 (1982).
- [146] W. Weiss, Low temperature properties of carbon fibre reinforced epoxide resins, Plenum, 1982.
- [147] K. Dahlerup-Peterson, Tests of composite materials at cryogenic temperatures: facilities and results, *Adv Cryog Eng Mater.* 26 (1980) 268–279.
- [148] J. Meng, Y. Wang, H. Yang, et al., Mechanical properties and internal microdefects evolution of carbon fiber reinforced polymer composites: Cryogenic temperature and thermocycling effects, *Compos. Sci. Technol.* 191 (2020) 108083. doi:10.1016/j.compscitech.2020.108083.
- [149] Hexcel Corporation, HexTow Carbon Fiber Selector Guide, (2018).
- [150] W. Wei, H. Rongjin, H. Chuanjun, et al., Cryogenic performances of T700 and T800 carbon fibre-epoxy laminates, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 102 (2015). doi:10.1088/1757-899X/102/1/012016.
- [151] R.Y. Kim, Polymer Matrix Composite (PMC) Damage Tolerance and Repair Technology, 2001.
- [152] K. Mitani, T. Ssaio, M. Yamashita, Carbon fiber reinforced resin composite material for use at extremely low temperature and partition wall structure, EP 1321265A1, 2003.
- [153] I. Composite Technology Development, Technical Data Sheet CTD-133 High Strain Cryogenic

- Prepreg Epoxy Resin, (n.d.).
- [154] J.W. Yi, Y.J. Lee, W. Lee, et al., Cryogenic thermal expansion and mechanical properties of epoxy resin modified with polydimethylsiloxane, in: ECCM 2012 - Compos. Venice, Proc. 15th Eur. Conf. Compos. Mater., **2012**.
- [155] R. Kulkarni, O. Ochoa, Transverse and longitudinal CTE measurements of carbon fibers and their impact on interfacial residual stresses in composites, *J. Compos. Mater.* 40 (**2006**) 733–754. doi:10.1177/0021998305055545.
- [156] B.H. Mason, D.W. Sleight, R.W. Grenoble, Test and analysis correlation for a Y-Joint specimen for a composite cryotank, (**2015**).
- [157] M. Heym, V. Altstädt, G.W. Ehrenstein, et al., Einfluß des Matrixtyps auf die statischen und dynamischen Eigenschaften von polymeren Hochleistungsverbundwerkstoffen Teil 1, *Mater. Und Rohstoffforsch.* (**1990**).
- [158] V. Altstädt, Effect of the polymer matrix on the properties of advanced composites, *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* 50 (**1991**) 137–145. doi:10.1002/masy.19910500114.
- [159] H. Lengsfeld, H. Mainka, V. Altstädt, Carbonfasern - Herstellung, Anwendung, Verarbeitung, Carl Hanser Verlag, **2019**.
- [160] E. Kappel, M. Albrecht, A controlled recipient evacuation process to form composite profiles from flat multi-angle prepreg stacks—infrastructure and C-profile verification, *Adv. Manuf. Polym. Compos. Sci.* 5 (**2019**) 140–154. doi:10.1080/20550340.2019.1660455.
- [161] E. Szpoganicz, M. Demleitner, F. Hübner, et al., Phenolic prepreps for automated composites manufacturing – Correlation of rheological properties and environmental factors with prepreg tack, *Compos. Sci. Technol.* 218 (**2022**). doi:10.1016/j.compscitech.2021.109188.
- [162] D. Budelmann, C. Schmidt, D. Meiners, Tack of epoxy resin films for aerospace-grade prepreps : Influence of resin formulation , B-staging and toughening, *Polym. Test.* 114 (**2022**) 107709. doi:10.1016/j.polymertesting.2022.107709.
- [163] G. Levita, S. De Petris, A. Marchetti, et al., Crosslink density and fracture toughness of epoxy resins, *J. Mater. Sci.* 26 (**1991**) 2348–2352. doi:10.1007/BF01130180.
- [164] T.M. Prozonic, The Effect of Epoxy Network Structure on Toughenability, Lehigh University, **2012**.
- [165] T. Joy, W. Strieder, Percolation in a Thin Ply Of Unidirectional Composite, *J. Compos. Mater.* 13 (**1979**) 72–78. doi:10.1177/002199837901300106.
- [166] B. Kötter, Influence of Ply Thickness on Failure Initiation , Propagation Influence of Ply Thickness on Failure Initiation , Propagation and Mechanical Properties in Cfrp Laminates, *ICFC 7 – 7TH Int. Conf. Fatigue Compos. Vicenza, Italy, 4-6 July 2018.* (**2018**) 0–10.
- [167] A. Arteiro, C. Furtado, G. Catalanotti, et al., Thin-ply polymer composite materials: A review, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 132 (**2020**). doi:10.1016/j.compositesa.2020.105777.
- [168] T. Neumeyer, Dissertation: Struktur und Eigenschaften neuer, flammgeschützter Prepreg-Matrixsysteme für Anwendungen in der Kabine von Verkehrsflugzeugen, (**2015**) 201.
- [169] B. Antelmann, S. Huber, T. GÜthner, EP1629025A2 Verwendung von Harnstoff-derivaten als Beschleuniger für Epoxidharze, **2003**.
- [170] X.D. Liu, M. Kimura, A. Sudo, et al., Accelerating effects of N-aryl-N',N'-dialkyl ureas on epoxy-dicyandiamide curing system, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 48 (**2010**) 5298–5305. doi:10.1002/pola.24329.
- [171] Alzchem AG, Technischer Produktkatalog DYHARD Product line Resin additives, (**2017**).

- [172] Alzchem Group AG, Technisches Produktdatenblatt DYHARD® CAT-Line UR800, (2020).
- [173] Alzchem Group AG, Technisches Produktdatenblatt DYHARD® CAT-Line UR500, (2020).
- [174] Alzchem Group AG, Technisches Produktdatenblatt DYHARD® CAT-Line UR400, (2020).
- [175] G. Kuhlmann, C. Scheuer, P. Saltapidas, et al., Zusammensetzung Enthaltend ein Polymer auf der Basis von Epoxidverbindungen EP 3 255 103 A1, **2017**.
- [176] Wacker Chemie AG, Produktdatenblatt Genioperl® W36, (2019).
- [177] Hexcel Corporation, Technisches Produktdatenblatt Hextow IM7, *Hexcel Corp. Aufgerufen 28.07.2022*. (2020).
- [178] S. Yasuhide, K. Yu, T. Tomo, et al., Electrical resistance change and crack behavior in carbon nanotube/polymer composites under tensile loading, *Compos. Part B Eng.* 43 (2021). doi:<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.04.028>.
- [179] T.H. Hsieh, A.J. Kinloch, K. Masania, et al., The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles, *Polym. Eng. Sci.* 52 (2012) 2518–2522. doi:10.1002/pen.23211.
- [180] A. Bajpai, B. Wetzel, K. Friedrich, High strength epoxy system modified with soft block copolymer and stiff core-shell rubber nanoparticles: Morphology, mechanical properties, and fracture mechanisms, *Express Polym. Lett.* 14 (2020) 384–399. doi:10.3144/expresspolymlett.2020.32.
- [181] DIN EN 6033 Luft- und Raumfahrt - Kohlenfaserverstärkte Kunststoffe - Prüfverfahren: bestimmung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates Mode I - GI, (2013).
- [182] DIN EN 6034 Luft- und Raumfahrt - Kohlenfaserverstärkte Kunststoffe - Prüfverfahren: bestimmung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates Mode II - GII, (2013).
- [183] W. Grellmann, S. Seidler, W. Grellmann, et al., Mechanische Eigenschaften von Kunststoffen, *Kunststoffprüfung*. (2015) 79–246. doi:10.3139/9783446443907.004.
- [184] F. Bos, C. Louter, F. Veer, Challenging Glass: Conference on Architectural and Structural Applications of Glass, (2008).
- [185] A.J. Kinloch, R.D. Mohammed, A.C. Taylor, et al., The effect of silica nano particles and rubber particles on the toughness of multiphase thermosetting epoxy polymers, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 5083–5086. doi:10.1007/s10853-005-1716-2.
- [186] R. Könczöl, L.; Döll, W.; Buchholz, U., Mülhaupt, Ultimate Properties of Epoxy Resins Modified with a Polysiloxane-Polycaprolactone Block Copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.* 54 (1994) 815–826.
- [187] K. Saalwächter, Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 51 (2007) 1–35. doi:10.1016/j.pnmrs.2007.01.001.
- [188] G. Christoph, Bruchprozesse von Polymeren bei tiefen Temperaturen, Universität Karlsruhe, **1996**.
- [189] X.C. Bucknall, C.A.; Kardopinis, A.; Zhang, A model for particle cavitation in rubber-toughened plastics, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 3377–3383.
- [190] A.J. Kinloch, A.C. Taylor, M. Techapaitoon, et al., From matrix nano- And micro-phase tougheners to composite macro-properties, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 374 (2016). doi:10.1098/rsta.2015.0275.
- [191] A.J. Kinloch, F.J. Guild, Predictive Modeling of the Properties and Toughness of Rubber-Toughened Epoxies, (1996).
- [192] Z. Heng, Z. Zeng, B. Zhang, et al., Enhancing mechanical performance of epoxy thermosets: Via designing a block copolymer to self-organize into “core-shell” nanostructure, *RSC Adv.* 6 (2016)

- 77030–77036. doi:10.1039/c6ra15283j.
- [193] E.S. Zhavoronok, I.N. Senchikhin, O.A. Khlebnikova, et al., Relaxation Transitions in Mixed Epoxy Networks Based on Diane and Aliphatic Epoxy Resins, 89 (2015) 715–723. doi:10.1134/S0036024415040305.
- [194] Y. Sun, Z. Zhang, K. Moon, et al., Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* (2004). doi:10.1002/polb.20251.

## 9 Anhang

### A) Komponenten der Harzsysteme

**Tabelle 14:** Komponenten des Basisscreenings

Bezeichnung	EP1	EP2	EP3	EP4	EP5
<b>Harz</b>	100 phr	15 phr	100 phr	100 phr	100 phr
	D.E.R. 331	D.E.R. 331	D.E.R. 331	D.E.R. 331	Epikote
		85 phr D.E.R.337			Resin 496
<b>Härter</b>	32 phr	5,25 phr	22 phr	33 phr	54 phr
	PEA	DYHARD100S	IPDA	DDS	DDS
<b>Beschleuniger</b>	-/-	1 phr	-/-	-/-	-/-
		UR500			

**Tabelle 15:** Harzsysteme Untersuchung der grundlegenden Zähmodifizierbarkeit

Bezeichnung	EP1	EP1-3	EP1-3	EP1-3	EP3
	<b>100:0</b>	<b>80:20</b>	<b>50:50</b>	<b>20:80</b>	<b>0:100</b>
<b>Harz</b>	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr
	D.E.R.331	D.E.R.331	D.E.R.331	D.E.R.331	D.E.R.331
<b>Härter PEA</b>	22 phr	25,6	16 phr	6,4 phr	22 phr
<b>Härter IPDA</b>	-/-	4,4 phr	11 phr	17,6 phr	-/-
<b>Additivierung</b>	0% Referenz	0% Referenz	0% Referenz	0% Referenz	0% Referenz
<b>Genioperl W36</b>	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %
	3 %	3 %	3 %	3 %	3 %
	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %
<b>Prozessierung</b>	Laborrührer und Entgasen				
<b>Härtungszyklus</b>	0,5 h 60 °C	0,5 h 60 °C	0,5 h 60 °C	0,5 h 60 °C	0,5 h 60 °C
	4 h 90 °C	4 h 110 °C	4 h 120 °C	4 h 130 °C	4 h 150 °C



**Tabelle 16:** Harzsysteme Untersuchung der Eigenschaften von EP2 bei Hoch- und Tieftemperatur

Bezeichnung	EP2	EP2-1 %	EP2-3 %	EP2-5 %
D.E.R. 331	15 phr	15 phr	15 phr	15 phr
D.E.R. 337	85 phr	85 phr	85 phr	85 phr
DYHARD 100S	5,25 phr	5 phr	4,8 phr	4,5 phr
DYHARD UR500	1 phr	1 phr	1 phr	1 phr
Genioperl W36	0%	1 %	3 %	5 %
Prozessierung	Laborrührer und Entgasen			
Härtungszyklus	2h 95 °C 2h 125 °C			

**Tabelle 17:** Basisharzsysteme für die Latenzuntersuchungen

Bezeichnung	EP2-A-UR500	EP2-B-UR400	EP2-C-UR800
Harz	100 phr D.E.R.331	100 phr D.E.R.331	100 phr D.E.R.331
Härter	6,5 phr DYHARD100S	6,5 phr DYHARD100S	6,5 phr DYHARD100S
Beschleuniger	1 phr UR500	1 phr UR400	1 phr UR800

**Tabelle 18:** Harzsysteme für die Viskositätsoptimierung des Prepregharzes EP2

Bezeichnung	EP2	EP2X-15	EP2X-25	EP2X-35
D.E.R. 331	15 pt	15 pt	15 pt	15pt
D.E.R. 337	85 pt	70 pt	60 pt	50 pt
D.E.R. 662E	-	15 pt	25pt	35pt
DYHARD 100SF	5.25 phr	4,5 phr	4,8 phr	5 phr
DYHARD UR500	1 phr	-	-	-
DYHARD UR800	-	1 phr	1 phr	1 phr

**Tabelle 19:** Zähmodifikation des Viskositätsoptimierten Harzes EP2X

Bezeichnung	EP2X-25	EP2X-25-1%	EP2X-25-3%	EP2X-25-5%
D.E.R. 331	15 pt	15 pt	15 pt	15pt
D.E.R. 337	60 pt	60 pt	60 pt	60 pt
D.E.R. 662E	25 pt	25 pt	25 pt	25 pt
DYHARD 100SF	4,8 phr	4,8 phr	4,8 phr	4,8 phr
DYHARD UR800	1 phr	1 phr	1 phr	1 phr
Genioperl W36	0 % Referenz	1%	3%	5%

## B) Anlagenparameter zur Herstellung von Prepregs

**Tabelle 20:** Wesentliche Maschineneinstellungen zur Herstellung der dünn-schichtigen Prepregs

Rovings	32 Hexcel IM7 12K GP 0,9 %
Trägerpapier (unten)	Mondi GL G02J1 90 g/m <sup>2</sup>
Deckfolie (oben)	Loparex PP/O-PET Verbundfolie 127 g/m <sup>2</sup>
Spalt Kommarakel	100 µm
Temperatur Auftragswerk und Kalanders	70 °C
Temperatur Kalanders	70 °C
Heiztisch vor Kalanders	70 °C
Heiztisch nach Kalanders	20 °C
Anpressdruck Kalanders	6 bar
Flächengewicht Fasern	70 g/m <sup>2</sup>

## C) Mechanische Kennwerte der untersuchten EP Harze

**Tabelle 21:** Dynamisch-mechanische Kennwerte der EP Harze

System	E' -120 °C / MPa	E' -50 °C / MPa	E' +22 °C / MPa	T <sub>g</sub> E' Onset / MPa	T <sub>g</sub> tan δ / MPa	Netzwerkdichte / μmol/m <sup>3</sup>
EP1	6050	3967	2990	76,3	90,6	1279
EP2	6124	3741	2869	126,9	152,2	2298
EP3	5787	3934	2565	148,6	166,1	2295
EP4	7339	4535	3214	161,5	188,0	2159
EP5	8295	5496	3690	228,8	263,0	3690

**Tabelle 22:** Mechanische Kennwerte der EP1 bis EP5

System	K <sub>IC</sub> +22 °C / MPa m <sup>1/2</sup>	K <sub>IC</sub> -196 °C / MPa m <sup>1/2</sup>	σ <sub>F</sub> +22 °C / MPa	σ <sub>F</sub> -196 °C / MPa	R <sub>p</sub> +22 °C / μm	R <sub>p</sub> -196 °C / μm
EP1	0,81 ± 0,09	1,7 ± 0,18	80,1 ± 2,2	449,2 ± 15,1	8,63	1,21
EP2	0,54 ± 0,04	1,1 ± 0,17	113,7 ± 1,2	500,1 ± 7,9	1,91	0,41
EP3	0,56 ± 0,06	0,79 ± 0,06	115 ± 1,3	513,7 ± 18	1,86	0,2
EP4	0,50 ± 0,02	1,25 ± 0,17	147,7 ± 1,9	527,6 ± 24	1,05	0,47
EP5	0,45 ± 0,02	0,68 ± 0,06	221 ± 7,1	590 ± 22	0,35	0,11

**Tabelle 23:** Mechanische und thermische Kennwerte der Blends aus EP1 und EP3

Gewichtsverhältnis EP1/EP3	100/0	80/20	50/50	20/80	0/100
T <sub>g</sub> 0 Vol.-% Referenz / °C	90,6	108,7	130,7	152,5	166,1
T <sub>g</sub> 1 Vol.-% W36 / °C	98,0	110,0	132,7	147,2	166,0
T <sub>g</sub> 3 Vol.-% W36 / °C	95,7	100,3	116,3	133,9	162,5
T <sub>g</sub> 5Vol.-% W36 / °C	94,7	99,6	116,2	133,2	162,3
K <sub>IC</sub> +22 °C 0 Vol.-% W36 / MPa m <sup>1/2</sup>	0,81	0,72	0,59	0,57	0,54
K <sub>IC</sub> +22 °C 1 Vol.-% W36 / MPa m <sup>1/2</sup>	1,22	1,10	0,81	0,61	0,67
K <sub>IC</sub> +22 °C 3 Vol.-% W36 / MPa m <sup>1/2</sup>	1,93	1,66	1,23	0,97	0,83
K <sub>IC</sub> +22 °C 5 Vol.-% W36 / MPa m <sup>1/2</sup>	2,27	2,08	1,69	1,39	0,97
K <sub>IC</sub> -196 °C 0 Vol.-% W36 / MPa m <sup>1/2</sup>	1,7	-	-	-	0,79

**Tabelle 24:** Mechanische und thermische Kenndaten des EP2 mit Silikonadditiv

	Referenz	1 vol% W36	3 vol% W36	5 vol % W36
T <sub>g</sub> Verlustfaktor max. / °C	152	152	148	149
E*  -130 °C / MPa	6850	6610	6720	6530
E*  -50 °C / MPa	3790	3670	3510	3390
E*  +22 °C / MPa	2880	2810	2690	2600
E*  +90 °C / MPa	2080	2120	2030	1950

**Tabelle 25:** Bruchmechanische Kenngrößen des zähmodifizierten EP2

	0 Vol.-% W36	1 vol% W36	3 vol% W36	5 vol % W36
K <sub>IC</sub> -196 °C / MPa·m <sup>1/2</sup>	1,1 ± 0,17	1,26 ± 0,07	<b>2,07 ± 0,31</b>	1,82 ± 0,1
K <sub>IC</sub> -50 °C / MPa·m <sup>1/2</sup>	0,79 ± 0,03	0,87 ± 0,02	0,89 ± 0,03	0,95 ± 0,01
K <sub>IC</sub> +22 °C / MPa·m <sup>1/2</sup>	0,54 ± 0,04	0,7 ± 0,05	0,83 ± 0,03	0,86 ± 0,05
K <sub>IC</sub> +90 °C / MPa·m <sup>1/2</sup>	0,86 ± 0,07	0,96 ± 0,04	1,11 ± 0,03	1,06 ± 0,05
G <sub>IC</sub> -196 °C / J/m <sup>2</sup>	<b>154,8 ± 3,7*</b>	348,8 ± 0,7*	<b>558,1 ± 12,6*</b>	444,1 ± 1,4*
G <sub>IC</sub> -50 °C / J/m <sup>2</sup>	<b>145,1 ± 0,3</b>	181,29 ± 0,2	198,9 ± 0,3	234,5 ± 0,0
G <sub>IC</sub> +22 °C / J/m <sup>2</sup>	89,1 ± 0,5	153,34 ± 0,8	225,5 ± 0,3	250,7 ± 0,9
G <sub>IC</sub> +90 °C / J/m <sup>2</sup>	313,4 ± 2,1	382,2 ± 0,7	533,3 ± 0,4	507,8 ± 1,2

\*Errechneter Ersatzwert mit E' Modul bei -130 °C da keine Modulermittlung mittels DMTA in LN<sub>2</sub> möglich ist

**Tabelle 26:** Mechanische und thermische Kenndaten des Harzes EP2X

System	M <sub>w</sub> Harz / g/mol	K <sub>IC</sub> +22 °C / MPa m <sup>1/2</sup>	K <sub>IC</sub> -196 °C / MPa m <sup>1/2</sup>	tan δ max / °C	Netzwerkdichte / μmol/m <sup>3</sup>
EP2	460	0,54 ± 0,04	1,10 ± 0,17	152,3	2295
EP2X-15	504	0,78 ± 0,03	1,67 ± 0,12	153,5	2001
EP2X-25	538	0,79 ± 0,09	1,83 ± 0,02	147,1	1731
EP2X-35	578	0,89 ± 0,09	1,97 ± 0,08	146,3	1771

**Tabelle 27:** Dynamisch-thermische Analyse des EP2X-25

System	E' -130 °C / MPa	E' -50 °C / MPa	E' +22 °C / MPa	E' +90 °C / MPa	E' Onset T <sub>g</sub> / MPa	tan δ max / -
EP2X-25	6263	3724	2717	2131	130,0	148,9
EP2X-25-1%	6128	3579	2660	2056	129,7	148,3
EP2X-25-3%	5884	3218	2353	1732	119,1	141,9
EP2X-25-5%	5287	2978	2217	1777	122,3	142,9

**Tabelle 28:** Mechanische Kennwerte des EP2X-25 mit unterschiedlichen Konzentrationen an Silikonadditiv

System	EP2X-25	EP2X-25-1%	EP2X-25-3%	EP2X-25-5%
K <sub>IC</sub> +22 °C / MPa m <sup>1/2</sup>	0,79 ± 0,09	1,30 ± 0,09	1,57 ± 0,03	1,90 ± 0,16
K <sub>IC</sub> -196 °C / MPa m <sup>1/2</sup>	1,83 ± 0,02	1,93 ± 0,05	2,01 ± 0,08	2,18 ± 0,11
σ <sub>F</sub> +22 °C / MPa	104,0 ± 2,0	105,6 ± 1,1	95,0 ± 2,0	90,8 ± 2,2
σ <sub>F</sub> -196 °C / MPa	442 ± 4	454 ± 10	421 ± 15	409 ± 23
R <sub>p</sub> +22 °C / μm	4,87	12,79	23,06	37,00
R <sub>p</sub> -196 °C / μm	1,45	1,53	1,92	2,39
E' +22 °C / MPa	2716	2661	2403	2218
E' -130 °C / MPa	6263	6128	5884	5287

## D) Mechanische Kennwerte der untersuchten Lamine

**Tabelle 29:** Mode I und II Bruchzähigkeit der Lamine

	EP2X-25	EP2X-25-1%	EP2X-25-3%	EP2X-25-5%
G <sub>IC</sub> + 22 °C / J/m <sup>2</sup>	424 ± 4,8	466 ± 16	657 ± 64	961 ± 27
G <sub>IC</sub> -196 °C / J/m <sup>2</sup>	233 ± 18	295 ± 21	302 ± 16	606 ± 77
G <sub>IIC</sub> +22 °C / J/m <sup>2</sup>	1022 ± 81	933 ± 91	1075 ± 145	1267 ± 233
G <sub>IIC</sub> -196 °C / J/m <sup>2</sup>	861 ± 41	840 ± 60	1008 ± 122	1157 ± 33

# Lebenslauf

**Persönliche Daten:** Fabian Hübner

Geboren am 21.07.1993 in Bayreuth

**Familienstand:** ledig

**Nationalität:** Deutsch

**Schulbildung:** 1999 – 2003      Grundschule Alexander von Humboldt Goldkronach  
2003 – 2011      Graf-Münster-Gymnasium Bayreuth

**Studium:** 10/2011-12/2017      Universität Bayreuth  
Fakultät für Ingenieurwissenschaften  
Bachelor Materialwissenschaft und Werkstofftechnik  
Master Materialwissenschaft und Werkstofftechnik

**Beruf:** 02/ 2018-10/2022      Wissenschaftlicher Mitarbeiter  
Universität Bayreuth  
Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe  
Arbeitsgruppe Duroplaste und Verbundwerkstoffe

seit 11/2022      Composite Scientist  
Central Research and Technology  
Airbus Defence and Space GmbH  
Willy-Messerschmitt-Str. 1 82024 Taufkirchen

## Publikationen

### Begutachtete Publikationen:

**“Time Domain  $^1\text{H}$  NMR, Thermomechanical, and Rheology Multiscale Structural Characterization of Polydimethylsiloxane-Toughened Epoxy Nanocomposites for Liquid Composite Molding”**

*ACS Applied Polymer Materials*, 2020, [doi.org/10.1021/acsapm.0c00763](https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00763)

Fabian Hübner, Eduardo Szpoganicz, Martin Demleitner, Justus Kuhnigk, Volker Altstädt, Agustín Rios de Anda

**“Low temperature fatigue crack propagation properties of toughened epoxy resins for low viscosity thermoset composite processing”**

*Polymer Testing*, 2021, [doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107323](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107323)

Fabian Hübner, Tobias Dickhut, Holger Ruckdäschel, Volker Altstädt, Agustín Rios de Anda

**“Fast curing unidirectional Carbon Epoxy Prepregs based on a Semi-latent Hardener: The Influence of Ambient Aging on the Prepregs  $T_{g0}$ , Processing Behavior and thus derived Interlaminar Performance of the Composite”**

*Composites Science and Technology Vol. 216*, 2021 [doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.109047](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.109047)

Fabian Hübner, Johannes Meuchelböck, Felipe Wolff-Fabris, Martin Mühlbach, Volker Altstädt, Holger Ruckdäschel

**“Temperature dependent fracture mechanics of towpreg epoxy resins for cryogenic liquid hydrogen composite vessels: The modification of the yield behavior by polysiloxane tougheners”**

*Polymer Testing*, 2022, [doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107678](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107678)

Fabian Hübner, Michael Hoffmann, Nicole Sommer, Andreas Scherer, Tobias Dickhut, Volker Altstädt, Holger Ruckdäschel

**“Fully Bio-based Epoxy-Amine Thermosets Reinforced With Recycled Carbon Fibers as Low Carbon-footprint Composites Alternative”**

*ACS Applied Polymer Materials*, 2021, [doi.org/10.1021/acsapm.0c01187](https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01187)

Nour Mattar, Valérie Langlois, Estelle Renard, Tim Rademacker, Fabian Hübner, Martin Demleitner, Volker Altstädt, Holger Ruckdäschel, Agustín Rios de Anda

**“Multiscale Characterization of Creep and Fatigue Crack Propagation Resistance of Fully Bio-Based Epoxy-Amine Resins”**

*ACS Applied Polymer Materials*, 2021, [doi.org/10.1021/acsapm.1c00894](https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00894)

Nour Mattar, Fabian Hübner, Martin Demleitner, Alexander Brückner, Valérie Langlois, Estelle Renard, Holger Ruckdäschel, Agustín Rios de Anda

**"Phenolic prepregs for automated composites manufacturing – Correlation of rheological properties and environmental factors with prepreg tack"**

*Composites Science and Technology*, 2021 [doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.109188](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.109188)

Eduardo Szpoganicz, Martin Demleitner, Fabian Hübner, Youngseok Oh, Youngdo Kweon, Hyojae Lee, Volker Altstädt, Holger Ruckdäschel

**"Digital Approaches for Optimization of Composite Processing: Bayesian optimization for Impregnation and Fiber Spreading In-Situ Monitoring"**

*Proceedings of the Munich Symposium on Lightweight Design 2022*, ISBN 978-3-031-33758-1

Florian SchönI, Fabian Hübner, Marius Luik, Jeremias Thomas, Rodrigo de Albuquerque, Holger Ruckdäschel

**"A scientific view on composite inlays in running shoes: The influence of epoxy resin crosslink density on bending and fatigue properties"**

*Results in Materials*, 2023, [doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100404](https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100404)

Florian Max, Fabian Hübner, Michael Frisch, Holger Ruckdäschel

**"Influence of network structure determined by Time-domain  $^1\text{H}$  Double Quantum NMR on the creep properties of non-stoichiometric epoxy-amine resins aimed for chemical anchoring applications"**

*Polymer*, 2023, [doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126373](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126373)

Martin Demleitner, Fabian Hübner, Andreas Mainz, Holger Ruckdäschel, Volker Altstädt, Laurent Michely, Agustín Rios de Anda



**Buch- und Zeitschriftenbeiträge:****„Thermisch latente Epoxidharzsysteme und deren Einsatz für Prepregs“**

*Shaker Verlag, SKZ-KFE gGmbH, ISBN 3844079785*

Martin Mühlbach, Fabian Hübner, Johannes Gädigk, Alexander Gebhardt, Felipe Wolff-Fabris

**„Kleine Lücken zum leichteren Drücken“**

*Kunststoffe, 11/2015, Hanser Verlag*

Christin Baumgart, Fabian Hübner, Volker Altstädt

**„Von der Raumfahrt zur Alltagsmobilität“**

*Spektrum, Vol. 16 /2020, Universität Bayreuth*

Volker Altstädt, Florian SchönI, Fabian Hübner

**„Ultraleichtbau-Werkstoffe für Wasserstofftanks“**

*Spektrum, Vol. 16 /2020, Universität Bayreuth*

Fabian Hübner, Florian SchönI, Volker Altstädt

**Vorträge auf Konferenzen:****„Mechanics of Epoxy Resins in Cryogenic Environments“**

*Münchener Leichtbau Seminar, 17.11.2021*

Fabian Hübner, Michael Hoffmann, Nicole Sommer, Volker Altstädt, Holger Ruckdäschel

**"Digital Approaches for Optimization of Composite Processing: Bayesian optimization for Impregnation and Fiber Spreading In-Situ Monitoring"**

*Münchener Leichtbau Seminar, 16.11.2022*

Florian SchönI, Fabian Hübner, Marius Luik, Jeremias Thomas, Rodrigo de Albuquerque, Holger Ruckdäschel

**"The effect of graphene as multifunctional additive for carbon-fiber composites in cryogenic environments"**

*International conference on composite materials 2023, Belfast, 03.08.2023*

Eduardo Szpoganicz, Fabian Hübner, Uwe Beier, Matthias Geistbeck, Maximilian Korff, Andreas Scherer, Martin Demleitner, Holger Ruckdäschel