

Abstract

Epoxy resins have achieved acceptance as adhesives, coatings, and potting compounds, but their main application is as matrix to produce reinforced composites. However, their usefulness in this field still limited due to their brittle nature. Some studies have been done to increase the toughness of epoxy composites, of which the most successful one is the modification of the polymer matrix with a second toughening phase.

Resin Transfer Molding (RTM) is one of the most important technologies to manufacture fiber reinforced composites. In the last decade it has experimented new impulse, due to its favorable application to produce large surface composites with good technical properties and at relative low cost.

This research work focuses on the development of novel modified epoxy matrices, with enhanced mechanical and thermal properties, suitable to be processed by resin transfer molding technology, to manufacture Glass Fiber Reinforced Composites (GFRC's) with improved performance in comparison to the commercially available ones.

In the first stage of the project, a neat epoxy resin (EP) was modified using two different nano-sized ceramics: silicium dioxide (SiO_2) and zirconium dioxide (ZrO_2); and micro-sized particles of silicone rubber (SR) as second filler. Series of nanocomposites and hybrid modified epoxy resins were obtained by systematic variation of filler contents. The rheology and curing process of the modified epoxy resins were determined in order to define their aptness to be processed by RTM. The resulting matrices were extensively characterized qualitatively and quantitatively to precise the effect of each filler on the polymer properties.

It was shown that the nanoparticles confer better mechanical properties to the epoxy resin, including modulus and toughness. It was possible to improve simultaneously the tensile modulus and toughness of the epoxy matrix in more than 30 % and 50 % respectively, only by using 8 vol.-% nano- SiO_2 as filler. A similar performance was obtained by nanocomposites containing zirconia. The epoxy matrix modified with 8

vol.-% ZrO₂ recorded tensile modulus and toughness improved up to 36% and 45% respectively regarding EP.

On the other hand, the addition of silicone rubber to EP and nanocomposites results in a superior toughness but has a slightly negative effect on modulus and strength. The addition of 3 vol.-% SR to the neat epoxy and nanocomposites increases their toughness between 1.5 and 2.5 fold; but implies also a reduction in their tensile modulus and strength in range 5-10%. Therefore, when the right proportion of nanoceramic and rubber were added to the epoxy resin, hybrid epoxy matrices with fracture toughness 3 fold higher than EP but also with up to 20% improved modulus were obtained.

Widespread investigations were carried out to define the structural mechanisms responsible for these improvements. It was stated, that each type of filler induces specific energy dissipating mechanisms during the mechanical loading and fracture processes, which are closely related to their nature, morphology and of course to their bonding with the epoxy matrix. When both nanoceramic and silicone rubber are involved in the epoxy formulation, a superposition of their corresponding energy release mechanisms is generated, which provides the matrix with an unusual properties balance.

From the modified matrices glass fiber reinforced RTM-plates were produced. The structure of the obtained composites was microscopically analyzed to determine their impregnation quality. In all cases composites with no structural defects (i.e. voids, delaminations) and good superficial finish were reached. The composites were also properly characterized. As expected the final performance of the GFRCs is strongly determined by the matrix properties. Thus, the enhancement reached by epoxy matrices is translated into better GFRC's macroscopical properties. Composites with up to 15% enhanced strength and toughness improved up to 50%, were obtained from the modified epoxy matrices.

Kurzfassung

Epoxidharze werden als Kleber, Beschichtungen und Einbettmassen verwendet. Ihre Hauptanwendung finden sie jedoch als Matrixharz zur Herstellung von Faser-Kunststoff-Verbunden. Allerdings ist ihr Einsatz in vielen Anwendungen aufgrund der grundsätzlich limitierten Zähigkeit von duroplastischen Systemen begrenzt. Daher wurden in der Vergangenheit eine Fülle von Arbeiten mit dem Ziel der Zähigkeitsverbesserung von epoxidharzenbasierten Faserverbundwerkstoffen durchgeführt. Am erfolgreichsten war dabei die Modifikation des Epoxidharzes mit einer zweiten, zähigkeitsverbessernden Phase.

Das Harzinjektionsverfahren (RTM) ist eines der wichtigsten Technologien zur Herstellung von Bauteilen aus faserverstärkten Hochleistungsverbundwerkstoffen. In der vergangenen Dekade hat dieses Verfahren wegen seiner besonderen Vorteile bei der Herstellung großflächiger Verbundwerkstoff-Bauteile mit guten technischen Eigenschaften bei relativ niedrigen Kosten erhöhte Beachtung gefunden.

Diese Forschungsarbeit konzentriert sich auf die Entwicklung von modifizierten Epoxidharzen mit erhöhten mechanischen und thermischen Eigenschaften. Die Harze sollen sich durch das Harzinjektionsverfahren verarbeiten lassen, sodass daraus glasfaserverstärkte Verbundwerkstoffe (GFRC's) mit, gegenüber heute üblichen Verbundwerkstoffen, verbesserten mechanischen Eigenschaften herstellbar sind.

In der ersten Projektphase wurde ein reines Epoxidharz (EP) durch Zugabe keramischer Nanopartikel (Siliciumdioxid (SiO_2) oder Zirkoniumdioxid (ZrO_2)) oder in Kombination mit Mikro-Silikonkautschuk (SR) modifiziert. In einer weiteren Phase wurden in-situ hergestellte Nanocomposite durch zusätzliche Additiven mit Füllstoffen gezielt variiert. Die Rheologie und das Härungsverhalten der modifizierten Harze wurden charakterisiert, um ihre Eignung für die RTM- Verarbeitung zu überprüfen. Die Harze wurden außerdem ausführlich mechanisch charakterisiert, um quantitativ und qualitativ den jeweiligen Verstärkungseffekt der verschiedenen Füllstoffarten auf die Epoxidharz-Eigenschaften zu ermitteln.

Es wurde gezeigt, dass die verwendeten keramischen Nanopartikel die mechanischen Eigenschaften der Epoxidharze deutlich verbessern, insbesondere deren Elastizitätsmodul und Bruchzähigkeit. So wurden z.B. mit nur 8 Vol.-% an Nano- SiO_2 -

Füllstoff der Zugmodul um ca. 30 % und die Bruchzähigkeit des Epoxidharzes um 50 % gesteigert. Eine ähnliche Leistungsverbesserung ergab sich für die Nanocomposite, die Zirkonium enthielten. Das Epoxidharz, welches mit 8 Vol.-% Nano- ZrO_2 verändert wurde, zeigte einen um 36% höheren Zugmodul und eine um 45% verbesserte Bruchzähigkeit im Vergleich zum reinen Epoxidharz.

Das Einmischen von Mikro-Silikonkautschuk-Partikeln führte zu einer deutlichen Steigerung in der Bruchzähigkeit. Gleichzeitig nahmen der Elastizitätsmodul und die Festigkeit jedoch geringfügig ab. So führte z.B. die Zugabe von 3 Vol.-% SR zu einer Erhöhung der Bruchzähigkeit um den Faktor 1,5 bis 2,5. Gleichzeitig fiel der Zugelastizitätsmodul und die Zugfestigkeit jedoch um 5 % - 10% ab.

Erst in der richtigen Kombination an Nano-Keramik und Mikro-Kautschuk konnte ein hybrid-modifizierter Epoxidharz-Werkstoff mit einer gegenüber einem handelsüblichen Epoxidharz dreifach höheren Bruchzähigkeit und einem um 20% höheren Elastizitätsmodul hergestellt werden. Es wurden auch vielfältige Untersuchungen durchgeführt, um die strukturellen Mechanismen, die für die Zähigkeits- und Modulverbesserung verantwortlich sind, zu erforschen. Dabei ergab sich, dass jeder der Füllstoffe spezifische strukturelle Mechanismen auslöst, die mit ihrer Natur, Morphologie und ihrer Kopplung an das Epoxidharz zusammenhängen. Der simultane Effekt von Nano-Keramik und Mikro-Kautschuk als Füllstoff mündete in einer Überlagerung dieser Energiefreisetzungsmechanismen, was schließlich in einem modifizierten Harz mit ungewöhnlich gutem Eigenschaftsprofil resultierte.

Mit dem modifizierten Harz wurden glasfaserverstärkte Platten mittels RTM- Verfahren hergestellt. Die Imprägnierungsqualität der so gefertigten Faser-Kunststoff-Verbunde wurde mikroskopisch analysiert. Dabei wurden in der Regel faserverstärkte Platten ohne strukturelle Defekte und mit guter Oberfläche erzielt. Probekörper aus diesen Platten wurden mechanisch charakterisiert. Dabei wurde deutlich, dass die verbesserten Harzeigenschaften auch in den Faser-Kunststoff-Verbund übersetzt werden können.

Die hybrid-modifizierten Epoxidharze verbessern die Festigkeit im Faser-Kunststoff-Verbund um 15 %, die interlaminare Bruchzähigkeit sogar um 50 %.