

Forschungsberichte

itke

aus dem Institut für Tragkonstruktionen
und Konstruktives Entwerfen,
Universität Stuttgart

Herausgeber:
Professor Dr.-Ing. Jan Knippers

Institut für Tragkonstruktionen und Konstruktives Entwerfen:
Forschungsbericht 30

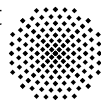
Carsten Ludwig:

Glasfaserverstärkte Kunststoffe
unter hoher thermischer und mechanischer Belastung
Stuttgart, Juli 2009

ISBN 978-3-922302-30-8

D 93

© Institut für Tragkonstruktionen
und Konstruktives Entwerfen
Universität Stuttgart
Keplerstraße 11
D-70174 Stuttgart



V Versuchsergebnisse als Anhang in elektronischer Form

Alle Rechte, insbesondere der Übersetzung, bleiben
vorbehalten. Vervielfältigung jeglicher Art, auch auszugsweise,
ist nicht gestattet.

Glasfaserverstärkte Kunststoffe unter hoher thermischer und mechanischer Belastung

von der Fakultät Architektur und Stadtplanung der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Carsten Ludwig
aus Hannover

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Jan Knippers

Mitberichter: Prof. Dr. h.c. Urs Meier

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Mai 2009

Institut für Tragkonstruktionen und Konstruktives Entwerfen

Mai 2009

Nichts geschieht ohne den Willen zur Veränderung.

Synopsis

Summary	V
Zusammenfassung	VII
Danksagung	XI
Inhaltsverzeichnis	XIII
1. Einführung	1
2. Grundlagen	7
3. Probenpräparation	33
4. Biegung	36
5. Dichtebestimmung, Laminataufbau und Glührückstandsbestimmung	47
6. Theorien	53
7. Ermittlung thermischer Kennwerte	87
8. Thermischen Analyse von E-Glasfaser verstärkten Kunststoffen	98
9. Brandversuche	159
10. Numerisch thermisches Modell	198
11. Bestimmung der Laminatkennwerte mit ESAComp 3.4	222
12. Nachweis des ZTV-Prinzips zur Bestimmung der Prony-Parameter	227
13. Numerisch thermomechanisches Modell	233
14. Schlussfolgerung	243
Abbildungsverzeichnis	248
Tabellenverzeichnis	259
Symbolliste	261
Normenliste	266
Referenzliste	270
Anhang (CD)	283

Summary

The most important criteria for modern construction materials are high strength and stiffness combined with a low density. The development of glass fibre reinforced plastics (GFRP) in the 1930s made it possible to create materials of high specific strength with respect to their density. Today GFRP play an important role in consumer goods and their use in supporting structures is increasing [77, 79]. These developments underline the importance of analysing not only the spread of temperature in a structural member exposed to fire, but also its mechanical behaviour under high temperature.

One of the great advantages of fibre reinforced plastics is the material diversification possibilities by varying fibres and matrices, as well as adjusting production processes and finishing treatment. The elementary research of this dissertation however concentrates on three different material combinations only. The specific composite properties of E-glass fibre/unsaturated polyester-, vinylester- and phenol resin are analysed under the combined influence of high temperature and mechanical bending stress.

Basis for the generation of material data is a thermal analysis. In order to minimize the influence of the specimen fabrication on analysis results, different fabrication methods were evaluated. The thermal stress has an influence on the caloric and gravimetric, as well as the mechanical behaviour. The main indicator for the structural integrity under temperature load is the time dependent change of young modulus. The results of the thermal analysis in connection with the subsequent large scale tests showed that a significant loss of design resistance is already found below the glass transition temperature T_g .

The experiments with the glass fibre reinforced polyester profiles on a small furnace show no linear relation between section modulus and the fire resistance period. The GFRP profiles show particular weakness in the pressure zone in three point bending tests under flame impingement from all four sides. The numeric and analytical models were generated based on the results of these experiments. The numeric models were reduced to thermal loading only, this allowed for an evaluation of the characteristic thermal values and led to a basic recommendation for the failure period in relation to the degree of utilisation. An analytical model was derived from the numeric analysis; here an isothermal velocity could be put into relation with a uniform circumferential temperature rise. Further numeric modelling of the tests showed good accordance with the experiment results from thermal and mechanical loading. This data provides sufficient results on the time dependent, linear elastic material properties of GFRP within a defined temperature range.

Zusammenfassung

Faserverstärkte Kunststoffe (FVK) bieten gegenüber konventionellen Materialien mehrere Vorteile, wie zum Beispiel hohe spezifische Festigkeiten, einen guten Korrosionswiderstand und eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Mit der steigenden Verwendung von Glasfaserverstärkten Kunststoffen (GFK) für Tragstrukturen, wie sie in diversen Projekten [77, 79] eingesetzt wurden, ist es von großer Bedeutung, den Einfluss hoher Temperaturen im Lastfall Brand auf das mechanische Verhalten abschätzen zu können. Dieser fehlende Nachweis schränkt bisher das Applikationspotential als Werkstoff für Tragwerke erheblich ein.

Grundsätzlich lassen sich Faserverstärkte Kunststoffe in ihren Eigenschaften durch die Wahl der Faser und Matrix, über den Herstellungsprozess und die Nachbehandlung innerhalb weiter Grenzen variieren. Für die grundlegenden Untersuchungen in dieser Arbeit wurde jedoch nicht angestrebt, einen bestimmten Verbund für möglichst viele Belastungsfälle umfassend zu charakterisieren, sondern es wurden für drei verschiedene Materialkombinationen (E-Glasfaser/ungesättigtem Polyester-, Vinylester- und Phenolharz) die verbundspezifischen Eigenschaften bei erhöhter Temperatur und unter gleichzeitiger mechanischer Biegebeanspruchung erfasst.

Als grundlegende Methode zur Werkstoffdatengenerierung von glasfaserverstärkten Kunststoffen wird in dieser Arbeit die Thermische Analyse angewendet. Um die Verbunde so wenig wie möglich zu schädigen, wurden verschiedene Methoden zur Herstellung der Probekörper evaluiert, da diese erheblichen Einfluss auf die Messungen der Thermischen Analyse haben. Durch die thermische Beanspruchung der Verbunde in den Untersuchungen verändern sich sowohl kalorische und thermogravimetrische, als auch mechanische Eigenschaften. Insbesondere der Elastizitätsmodulverlauf gilt als einer der Hauptindikatoren zur Beurteilung der Strukturintegrität bei hohen Temperaturen.

Experimentelle Untersuchungen von glasfaserverstärkten Polyesterharzprofilen an einem Kleinversuchssofen zeigen, dass keine Linearität zwischen der Wahl größerer Trägerquerschnitte mit höheren Widerstandsmomenten und einer längeren Feuerwiderstandsdauer besteht. Die Versuche machen Schwächen von GFK-Tragelementen unter Drei-Punkt-Biegung im Druckbereich deutlich, die vierseitig bei hohen Temperaturen beflammt werden.

Auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse wurden im Weiteren numerische und analytische Modelle generiert. Die auf die thermische Belastung reduzierten numerischen Modellierungen erlauben eine Auswertung des Einflusses der thermischen Kennwerte und die Angabe von groben Empfehlungen für die Versagenszeiträume in Bezug auf ihren Ausnutzungsgrad. Dies führte zur Aufstellung eines analytischen Modells, welches unter Annahme gleichmäßiger allseitiger Erwärmung in Abhängigkeit einer Ausbreitungsgeschwindigkeit von Isothermen gesetzt werden konnte. Eine auf den experimentellen Ergebnissen basierende numerische Ergebnismodellierung mit thermischer und mechanischer Beanspruchung zeigte geringe Abweichungen von den versuchstechnisch ermittelten Werten. Dabei konnte die Gültigkeit eines linear elastischen Werkstoffverhaltens der GFK-Profilträger in Abhängigkeit von der Zeit und innerhalb eines bestimmten Temperaturniveaus als hinreichend genau bestätigt werden.

Danksagung

Diese Dissertation ist innerhalb eines Forschungsprojektes, das durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) und die Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) gefördert wurde, während meiner Tätigkeit am Institut für Tragkonstruktionen und Konstruktives Entwerfen (ITKE) der Universität Stuttgart entstanden. Herr Prof. Dr.-Ing Jan Knippers hat das notwendige wissenschaftliche und materielle Umfeld geschaffen, welches mir uneingeschränktes, eigenständiges Arbeiten an seinem Institut erlaubte. Hierfür, wie für das entgegengebrachte Vertrauen während meiner längeren Abwesenheiten zur Durchführung experimenteller Arbeiten an anderen Instituten gilt ihm mein besonderer Dank.

Ich danke auch Herrn Prof. Dr. h.c. Urs Meier für die Übernahme des Mitberichts trotz eines eigenen engen Zeitrahmens. Für die Betreuung in persönlichen und fachlichen Bereichen während meiner Bearbeitungszeit an der EMPA Dübendorf danke ich ganz herzlich Herrn Dr. Erich Hugi und Herrn Dr. Karim Ghazi Wakili. Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Max Meier und Herrn Angelo Demont für die vielen Hilfestellungen bei den Brandversuchen. Ohne ihren Einsatz hätten die Versuche wohl einen abenteuerlichen Charakter angenommen.

Für die Einführung in die Thermische Analyse der Kunststoffprüfungen und deren stete fachliche Begleitung während meiner Zeit an der Fachhochschule Ansbach gilt mein Dank Frau Dipl.-Ing. Ulrike Grünauer sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Hermann Kirchhöfer für die wertvollen Gespräche und Ideen zur Umsetzung einer faktischen Kunststoffanalyse.

Bedanken möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Kollegen am ITKE, die mit Ihrer Persönlichkeit für ein angenehmes und lockeres Arbeitsklima sorgten und Ihr Verständnis für so manch angespannte Situation, wenn die Zeit im Nacken einmal wieder besonders spürbar wurde und zu guter Letzt die Informatik ihre Streiche spielte. Frau Dipl.-Ing. (FH) Petra Heim möchte ich für die Korrektur der Arbeit danken und Herrn Michael Tondera für die schnellen, einfachen und gleichzeitig praktischen Lösungen experimenteller Versuchsaufbauten.

Herrn Prof. Dr. sc. techn. Otto Künzle, dem Leiter der Professur für Tragkonstruktion am Departement Architektur der ETH Zürich gilt mein Dank für die Ausarbeitungszeit während meiner Zeit an seinem Lehrstuhl. Dort wurde die grundlegende Idee dieses Forschungsvorhabens geboren.

Herrn Hans Peter Arm an der Professur für Baustatik und Konstruktion Stahl-, Holz- und Verbundbau gilt mein Dank für die reibungslose Bereitstellung dringend benötigter Stahlelemente für den Aufbau der Versuchsanlage aus dem Fundus der ETH.

Ein besonderer Dank gilt Martin Lössl, Eva Bäuerle, Katharina Imiolczyk, Stefana Parascho, Kim Schopf und Magdalena Machnica, den fleißigen Helfern im Hintergrund. Danke Euch allen.

Inhaltsverzeichnis

Summary	V
Zusammenfassung	VII
Danksagung	XI
1. Einführung	1
1.1. Ziele	2
1.2. Methode	3
1.3. Arbeitsorganigramm	4
1.4. Generelle Materialbeschreibung	6
2. Grundlagen	7
2.1. Verbrauch	7
2.2. Zusatzstoffe: Füllstoffe, Farbmittel, Flammschutzmittel	8
2.2.1. Allgemeines	8
2.2.2. Flammschutzmittel: Funktion, Wirkungsweise, Gruppen	9
2.2.2.1. Funktion	9
2.2.2.2. Wirkungsweise	9
2.2.2. Füllstoffe und Farbmittel	8
2.2.2.3. Flammschutzmittelgruppen	10
2.2.3. Flammschutzmittelverbrauch	13
2.3. Faserwerkstoff	14
2.3.1. Glasfasern	14
2.3.2. Mechanische und thermische Eigenschaften von Glasfasern	16
2.3.3. Temperaturbeständigkeit von E-Glasfasern	17
2.4. Duroplaste	18
2.4.1. Allgemeines	18
2.4.2. Ungesättigte Polyesterharze UP	20
2.4.3. Vinylesterharze VE	21
2.4.4. Phenoharz PF	22

2.5. Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen - Normen	24
2.5.1. Allgemeines	24
2.6. Literaturreblick	27
2.6.1. Allgemeines	27
2.6.2. Thermische Analyse GF- Polyester-, Vinylester-, Phenolharze	28
2.6.3. Brandversuche von Verbundkunststoffen	31
2.6.4. Numerische und analytische Modelle	32
3. Probenpräparation	33
3.1. Bestimmung der Probengeometrien	33
4. Biegung	36
4.1. Allgemeines	36
4.3. Versuchsbedingungen	39
4.4.1. Einfluss großer Durchbiegungen	44
4.4.2 Einfluss der Probenbreite auf die Biegefestigkeit und den Biegemodul der verschiedenen Verbundkörper	45
4.4 Ergebnisse und Diskussion	39
5. Dichtebestimmung, Laminataufbau und Glührückstandsbestimmung	47
5.1. Dichtebestimmung nach DIN EN ISO 1183-1	47
5.2. Laminataufbau	48
5.3. Glührückstand/Faseranteilbestimmung/Veraschung nach DIN EN ISO 1172	50
6. Theorien	53
6.1. Laminattheorie unidirektionaler pultrudierter Verbundkörper	53
6.2. Theorie der Thermischen Analyse	59
6.2.1. Allgemeines	59
6.2.2. Dynamische Differenz-Kalorimetrie DSC	61
6.2.3. Thermogravimetrische Analyse TGA	65
6.2.4. Dynamisch-mechanische Analyse DMA	72
6.2.4.1. Grundbegriffe und allgemeine Zusammenhänge der DMA-Messung	73
6.3. Einführung in die Theorie der Thermoviskoelastizität	78

6.4. Theorie des thermogravimetrischen Zeit-Temperatur-Prinzips	83
6.4.1. Modell zur kinetischen Analyse nach Friedman	84
6.4.2. Modell zur kinetischen Analyse nach Ozawa und Flynn–Wall	85
7. Ermittlung thermischer Kennwerte	87
7.1. Allgemeines	87
7.2. Thermischer Ausdehnungskoeffizient	87
7.3. Wärmekapazität	91
7.5. Glasübergang	97
8. Thermischen Analyse von E-Glasfaser verstärkten Kunststoffen	98
8.1. Allgemeines	98
8.2. Thermische Analyse glasfaserverstärkter Polyesterharze	99
8.2.1. Anwendung des Zeit-Temperatur Verschiebungsprinzips (ZTV) über die DMA zur Bestimmung von Aktivierungsenergien	116
8.2.2. Kinetische Parameter mittels TGA	121
8.3. Thermische Analyse glasfaserverstärkter Vinylesterharze	128
8.4. Thermische Analyse glasfaserverstärkter Phenolharze	140
8.5. Materialvergleich von glasfaserverstärkten Polyester (UP)-, Vinylester (VE)- und Phenolharzen (PF)	155
8.5.1. Dynamische-Differenz-Kalorimetrie - Vergleich (DSC)	155
8.5.2. Thermogravimetrie - Vergleich (TGA)	156
8.5.3. Dynamisch-Mechanische Analyse - Vergleich (DMA)	157
9. Brandversuche	159
9.1. Allgemeines	159
9.2. Versuchsaufbau	159
9.2.1. Probenmaterial	159
9.2.2. Messeinrichtung und Messwerte	162
9.2.3. Überprüfung der Mess-Einrichtung	165
9.3. Wahl der Thermoelemente und deren Applikation	166
9.3.1. Prüfumfang und Messablauf	171

9.4. Ergebnisse	171
9.4.1. Temperaturverteilungen über die Profilhöhe und Profillänge / IPE 120	171
9.4.2. Messwerte als Funktion der Temperatur / IPE 120	175
9.4.3. Temperaturverlauf über die Profilhöhe und Profillänge / IPE 160	177
9.4.4. Messwerte in Funktion der Temperatur / IPE 160	179
9.5. Brandversuche mit Brandschutzmaterial	182
9.5.1. Allgemeines	182
9.5.2. Probekörpervorbereitung mit Steinwolle	182
9.5.3. Messwerte über die Versuchsdauer	184
9.5.4. Brandversuch unter Eigenlast	186
9.5.5. Probekörpervorbereitung für den Brandschutzanstrich	188
9.6. Vergleichsversuche	194
10. Numerisch Thermisches Modell	198
10.1. Allgemeines	198
10.2. Generelle Beschreibung des Modells	199
10.3. Thermische Materialparameter	201
10.4. Ergebnisse	201
10.4.1. Ansatz des analytischen Modells	203
10.4.2. Ergebnisse der analytischen Betrachtung	206
10.5. Brandversuch zur Bestimmung der Abbrandgeschwindigkeit	207
10.5.1. Material und Methoden	207
10.5.2. Probekörper	207
10.5.3. Probekörperherstellung und Messstellen	207
10.5.4. Prüfeinrichtung	210
10.5.5. Messtechnik	211
10.5.6. Versuchsablauf	211
10.5.8. Thermische Schädigung über den Querschnitt	214
10.6. Übertragung der Abbrandgeschwindigkeit in das analytische Modell	216
10.6.1. IPE 120	216
10.6.2. IPE 160	218
10.6.3. Hohlprofil	219

10.7. Diskussion	221
11. Bestimmung der Laminatkennwerte mit ESAComp 3.4	222
11.1. Motivation	222
11.2. Allgemeines	222
11.2. Mikromechanische Berechnung	222
12. Nachweis des ZTV-Prinzips zur Bestimmung der Prony Parameter	227
12.1 Motivation	227
12.2 Überprüfung des ZTV Prinzips	227
12.3 Bestimmung der Prony-Parameter	231
13. Numerisch-thermomechanisches Modell	233
13.1. Generelle Beschreibung des Modells	233
13.2. Materialparameter	234
13.3. Ergebnisse und Diskussion	235
14 Schlussfolgerung	243
14.1 Materialcharakterisierung glasfaserverstärkter Kunststoffe	243
14.2 Brandversuche	244
14.3 Thermische und Thermomechanische Simulationen	245
14.4 Ausblick	246
Abbildungsverzeichnis	248
Tabellensverzeichnis	259
Symbolliste	261
Normenliste	266
Referenzliste	270
Anhang (CD)	283

1. Einführung

Wegen ihrer bevorzugten mechanischen und physikalischen Eigenschaften werden Epoxidharz basierende Verbundwerkstoffe als Tragelemente in Flugzeugen, Militärfahrzeugen, Schiffen, Infrastrukturbauten und im Offshore-Anlagenbau eingesetzt. Mit der Verwendung organischer und damit brennbarer Harze muss ein Augenmerk auf das Brandrisiko mit den damit verbundenen Attributen der Rauchentwicklung und Toxizität der Gase gelegt werden. Um die Sicherheit zu erhöhen, wurden in den letzten Jahren Anstrengungen im Bereich der Flammenschutzmittel unternommen. Die steigende Anwendung von faserverstärkten Kunststoffen (FVK) in infrastrukturellen Bauten mit lasttragenden Elementen zwingt einem die Frage nach Versagensvorhersagen dieser Elemente auf. Die meisten Untersuchungen an faserverstärkten Kunststoffen beziehen sich auf flächenförmige Elemente mit konstanter Temperatur oder einfacher Temperaturverteilung. In der Realität unterliegen die Tragelemente durch Umgebungseinflüsse komplexen Randbedingungen. Das Wissen um die Dauerhaftigkeit der FVK bei hohen Temperaturen ist grundlegend wichtig für Gebäude bzw. Tragwerke aus diesem Werkstoff. Dabei bildet die Kopplung thermischer und mechanischer Eigenschaften eine notwendige Grundlage. Derzeit wird in den Konstruktionsregeln nicht auf die gleichzeitige Betrachtung einer thermo-mechanischen Belastung und das damit verbundene Versagensrisiko eingegangen. Dabei ist das Wissen über das mechanische Verhalten essentiell für die Planung von Schutz- und Sicherungsmaßnahmen.

Der Brandschutz beschreibt zwei grundlegende Ziele:

- Schutz von Leben und Gesundheit
- Schutz von Eigentum und Begrenzung der Sachschäden

Statistiken über Todesfälle und materielle Verluste, wie sie in [43] und [169] beschrieben werden, machen deutlich, wie wichtig Brandschutzkonzepte für infrastrukturelle Bauten sind. Maßnahmen hinsichtlich der Feuerwiderstandsfähigkeit von Bauteilen allein ergeben keine ausreichende Brandsicherheit. In der Regel enthält ein Brandschutzkonzept eine Kombination baulicher (passiver), technischer und organisatorischer (aktiver) Maßnahmen. Das bauliche Konzept eignet sich für Bauten die in Abschnitte eingeteilt werden können. Durch feuerwiderstandsfähige Tragkonstruktionen und Wände wird das Feuer auf bestimmte Teile des Bauwerks begrenzt. Im betroffenen Brandabschnitt wird ein "Totalverlust" akzeptiert. Im Falle von großflächiger und großvolumiger Bauweise erscheint dieses Konzept eingeschränkt effektiv.

Unter die Brandverhütung fällt die Werkstoffwahl. Das Material für Konstruktionen, Ausbau und Einrichtung sollte möglichst nicht leicht brennbar sein, um die Entzündlichkeit, Flammenausbreitung und Wärmeentwicklung zu reduzieren und die Rauchgasproduktion einzuschränken. Dies erlaubt eine gesicherte Räumung und minimiert die Erstickungsgefahr.

Generell gilt, dass Tragkonstruktionen unter Beachtung und Anwendung baulicher Konzepte so gestaltet werden müssen, dass sie einem Vollbrand standhalten. Der bauliche Brandschutz soll sicherstellen, dass ein Brand auf einen Brandabschnitt beschränkt bleibt und die Gesamtkonstruktion weiterhin ihre Tragfähigkeit beibehält. Das Versagen eines einzelnen Bauteils darf nicht zum Versagen der Gesamtkonstruktion führen.

Daraus folgt, dass das Tragwerk so gestaltet werden muss, dass im Falle einer Lastumlagerung durch örtliches Versagen die Umfassungsbauteile des Brandabschnittes die Tragfähigkeit im Brandfall weiterhin gewährleisten. Aus diesen Forderungen leiten sich zwei grundlegende Bedingungen für einen aus brandschutztechnischer Sicht korrekten Entwurf ab:

- Die raumabschließenden Funktionen sind im Brandfall zu erhalten
- Die Tragfunktion im Lastfall Brand ist zu erfüllen

Beide Entwurfskriterien enthalten den Faktor Zeit, bzw. die Zeitspanne, die für die Rettung von Personen eines jeden Gebäudes als notwendig und ausreichend erachtet wird. Umfassungsbauteile eines Brandabschnittes dürfen den Grenzzustand der Tragfähigkeit nicht erreichen. Unter Zugrundelegung eines Sicherheitsniveaus auf Basis der Gesamtsituation können die Forderungen nach Feuerwiderstandsklassen reduziert werden, so zum Beispiel für ein- oder zweigeschossige Gebäude.

Als Feuerwiderstand¹ wird die Zeitdauer in Minuten bezeichnet, für die ein Bauteil unter Brandeinwirkung die gewünschten Anforderungen erfüllt. Somit hängt die Feuerwiderstandsdauer von Bauteilen im Wesentlichen von den zwei Einflüssen ab:

- Temperaturbeanspruchung (Brandmodell)
- Belastung im Tragwerk (Tragmodell)

Das Brandmodell basiert auf dem konventionellen Konzept der Beanspruchung nach der Einheitstemperaturkurve (ETK) Norm ISO 834, Abb. 2.12. Das Tragmodell in dieser Arbeit wird auf die Reduzierung des Gesamttragwerks auf ein Tragelement zurückgeführt, das sich durch einen einfach gelagerten Drei-Punkt-Biegeträger beschreiben lässt. Das gewählte Nachweisverfahren entspricht der ingenieurmäßigen Praxis und stellt die aufwändigste Methode einer baulichen Brandschutzbemessung dar. Die Tragfähigkeit des Tragelements wird unter der Temperaturbeanspruchung des Brandmodells experimentell nachgewiesen. Die Arbeit untersucht gezielt den Einsatz glasfaserverstärkter Kunststoffe basierend auf verschiedenen Harztypen. Dies impliziert die folgenden wichtigen Fragestellungen bei der Bearbeitung des Themengebietes:

- Wie verhalten sich glasfaserverstärkte Kunststoffe unter thermischer Belastung?
- Wie kann dieses Verhalten mittels charakteristischer Materialkennwerte beschrieben werden?
- Inwieweit müssen Materialkennwerte aufbereitet werden?
- In welchem Umfang sind die Materialkennwerte sinnvoll für den Einsatz einer Finite-Elemente-Simulation?
- Lassen sich Simulationen mit Großversuchen in Übereinstimmung bringen?
- Ist dieser Weg eine Alternative, um zukünftig kostenreduzierende Aussagen über die Feuerwiderstandsdauer von GFK-Profilen mittels der Finite-Elemente-Methode machen zu können?

¹Feuerwiderstandsdauer wird in dieser Arbeit als zusammenfassender zeitlicher Begriff von Feuerwiderstandsfähigkeit (engl. fire resistance) verwendet. Der Lastfall Brand ist im Sinne des Eurocode 1 [37] und der SIA 260 [114] als eine außergewöhnliche Einwirkung definiert, die es erlaubt die Sicherheitsfaktoren der Bemessung zu reduzieren.

1.1. Ziele

Ziel der Arbeit ist es, Kenntnisse über das thermische und thermo-mechanische Verhalten von Tragelementen aus glasfaserverstärkten Kunststoffen (GFK) zu gewinnen, um damit erste Grundlagen für die Ermittlung der Feuerwiderstandsdauer von Konstruktionen aus GFK zu schaffen. Um diese Fragen beantworten zu können, müssen folgende Zwischenziele bearbeitet werden:

- Probenherstellung ohne Probeneinflussnahme
- Beschreibung des thermischen Materialverhaltens (kalorisch und gravimetrisch) der GFK-Verbunde als Funktion der Temperatur
- Charakterisierung des thermo-mechanischen Verhaltens als Funktion der Temperatur
- Bestimmung einer Feuerwiderstandsdauer über experimentelle Untersuchungen
- Grundlegende Materialkennwerte und Materialcharakterisierung von Duroplasten
- Möglichkeiten der numerischen thermischen und thermo-mechanischen Simulation
- Entwicklung einer Methode zur Bestimmung des Tragfähigkeitsverlustes unter gegebenen Randbedingungen

1.2. Methode

Das wissenschaftliche Programm gliedert sich in folgende Bearbeitungsebenen:

- Ebene 1a. Ermittlung thermischer Materialkennwerte der Verbunde über die Thermische Analyse (kalorisch und thermogravimetrisch)

Die kalorischen Eigenschaften des Materials, wie zum Beispiel die Wärmekapazität, werden bestimmt sowie das temperaturabhängige gravimetrische Verhalten der Verbundkörper. Durch die Kopplung der Messtechniken ist eine Feststellung der thermo-chemischen Zersetzungsgase des Materials möglich. Erfasst werden auch die Materialeigenschaften wie Dichte, Fasergehalt, Laminataufbau und Wärmeleitfähigkeit in Funktion der Temperatur. Die optische Beschreibung wird durch den Einsatz der Mikroskopie unterstützt.

- Ebene 1b. Grundlagen thermisch-mechanischer Materialkennwerte des Verbundes mittels dynamisch mechanischer Analyse

Weiterhin wird das thermo-mechanische Verhalten biegebelasteter glasfaserverstärkter Verbundproben ermittelt und die Ergebnisse grafisch in Abhängigkeit von der Probengeometrie und der Temperatur dargestellt.

- Ebene 2. Großversuche

Es wird die Feuerwiderstandsdauer handelsüblicher polyesterbasierender profilierter Träger unter Biegebeanspruchung ermittelt. Dabei werden zwei Methoden der Brandschutzverkleidung auf ihre Tauglichkeit untersucht. Die Prüfung erfolgt an einem Horizontalofen mit einer Beanspruchung entsprechend der Einheitstemperaturkurve ETK.

- Ebene 3. Anwendung numerischer Werkzeuge

Die modellierten glasfaserverstärkten Verbundprofilträger werden unter Biegung und realen thermischen Umgebungsbedingungen numerisch in Funktion der Temperatur simuliert. Dabei wird einerseits nur der Temperatureinfluss mit dem Programmmodul Voltra von Physibel und andererseits die Kopplung thermischer und mechanischer Belastung mit dem Finite-Elemente-Programm Abaqus Version 6.6 untersucht. Über die thermische Simulation werden einfache Ansätze für eine Beschreibung der Reduzierung der Tragfähigkeit aufgestellt.

- Ebene 4. Vergleich

Die ermittelte Materialbeschreibung wird mit denen aus der Finite Elemente Simulation auf Übereinstimmungen verglichen.

1.3. Arbeitsorganigramm

Der Forschungsinhalt dieser Arbeit teilt sich in drei große Bearbeitungsebenen: die erste Arbeitsebene beinhaltet die experimentelle thermische Analyse, die zweite Arbeitsebene umfasst den zweiten experimentellen Teil mit Großversuchen am Horizontalofen und die dritte Arbeitsebene die Anwendung numerischer und abgeleiteter analytischer thermischer und thermo-mechanischer Modelle. Der grundsätzliche Aufbau der Arbeit ist im folgenden Organigramm (Abb. 1.1) festgehalten.

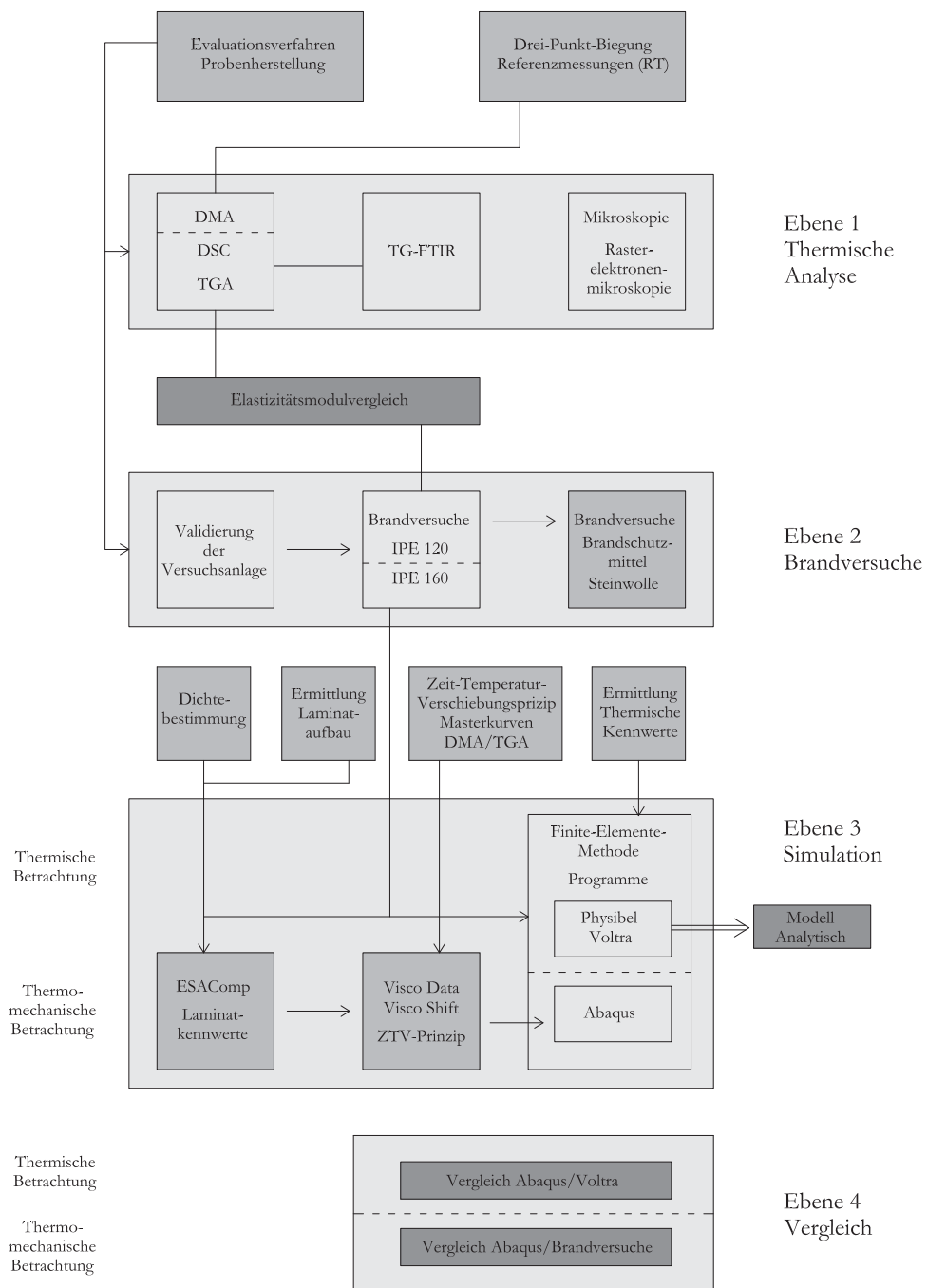


Abb. 1.1 Arbeitsorganigramm

Durch die Zielsetzung wurden weitere Untersuchungen notwendig, die in dem Organigramm durch die grauen Bereiche außerhalb der Ebenen gekennzeichnet sind. Sie stellen zwingend erforderliche Untersuchungen für diese Art der Problembearbeitung dar. In dieser Arbeit wird trotz tangierender Bearbeitungsthemen des viskoelastischen Verhaltens das Ermüdungs-Kriechverhalten nicht explizit untersucht, da Kriechstudien derzeit Bestandteil von laufenden Forschungen am ITKE an der Universität Stuttgart sind [119].

1.4 Generelle Materialbeschreibung

Die Materialuntersuchungen beschränkten sich auf die meistverwendeten Werkstoffe, die mit E-Glasfasern (9 - 20 μm) verstärkten ungesättigten Polyester-, Vinylester- und Phenolharze. Alle Verbundprobekörper waren nicht mit Brandschutzmittel ausgestattet. Ihr genauer Laminataufbau, Fasergehaltsanteil und der Anteil weiterer Zusatzstoffe (Füllstoffe, Farbmittel) waren zu Beginn der Untersuchungen nicht bekannt. Diese Werte wurden durch die in Kapitel 5 beschriebenen Versuche bestimmt.

Alle Probekörper der Kapitel 4 und 5, sowie für die Thermische Analyse in Kapitel 8.1 - 8.3 wurden ausschließlich aus unidirektional faserverstärkten pultrudierten Kunststoffprofilen entnommen. Verwendet wurden unterschiedlich abgelängte Segmente handelsüblicher Kunststoffprofile mit dem Querschnitt eines IPE-120-Trägers aus Restbeständen ein und desselben Herstellers.

In den Brandversuchen in Kapitel 9 wurden unidirektional pultrudierte GF-Polyesterharz-Profile (IPE 120 und 160) getestet, die den Materialuntersuchungen der Thermischen Analyse entsprachen. Auch diese stammten von demselben Hersteller und wurden in Standardlängen von 6,0 m geliefert. Für die Versuche wurden sie auf das nötige Maß abgelängt.

Die Kriterien für die Materialwahl waren die schnelle Verfügbarkeit dieser verschiedenen faserverstärkten Werkstoffe einerseits und andererseits der Wunsch, durch die thermische Untersuchung Aufschluss über die unterschiedlich feuerwiderstandsfähigen Harze zu bekommen.

Diese Werkstoffe stellen Grundmaterialien dar, deren Eigenschaften hauptsächlich von den beiden Komponenten Faser und Matrix abhängig sind. Dadurch wird der Einfluss möglicher Zusatzstoffe auf das thermische und thermo-mechanische Verhalten vermieden und der notwendig erforderliche Versuchsaufwand zur Materialbeschreibung erheblich reduziert.

2. Einleitung

2.1. Verbrauch

Zurzeit werden jährlich über 230 Mio. Tonnen Kunststoffe weltweit produziert. Davon entfallen rund 60,95 Mio. t. auf Westeuropa und allein auf Deutschland 18,4 Mio. t. Die Ursachen für ein anhaltendes Wachstum dieser Werkstoffe lassen sich unter anderem auf ein wesentliches Potential zur Gewichtseinsparung zurückführen, das mit einem geringen Energiebedarf für die Herstellung einhergeht. Dabei resultieren aus der Möglichkeit, komplexe Formteilgeometrien mit einem hohen Automatisierungsgrad produzieren zu können, kostengünstige Massenprodukte. Kunststoff übernimmt ohne besondere zusätzliche Gestaltung weitere Funktionen. Als Beispiel eines solchen „Funktionswerkstoffes“ sei hier die compact disc angeführt.

Die Entwicklung der Glasfaser 1896 und ihre Patentanmeldung in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts führte unter anderem zu ihrem Einsatz als Verstärkung von Kunststoffen, vor allem ungesättigter Polyesterharze, aber auch Epoxid- und Phenolharze. Dies war der Beginn der Substitution konventioneller Werkstoffe. Aus Gründen der Ökologie und Ökonomie wächst die Forderung nach Materialien mit einer geringen Dichte bei hoher spezifischer Steifigkeit und Festigkeit. Diesem Anforderungsprofil werden die Faserverbundwerkstoffe gerecht. Sie haben das Potential, gleichzeitig strukturmechanische Aufgaben, aber auch funktionelle Ansprüche zu erfüllen. Dabei zählen zu den Abnehmern duroplastischer Formmassen nicht nur die Elektro-, Automobil- oder Sport- und Freizeitindustrie. Bei einer derzeitigen GFK-Produktion in Europa von 1,13 Mio. Tonnen ist das fast eine Verdoppelung im Vergleich zu den Produktionsangaben aus dem Jahr 1998. Der Zuwachs von GFK-Produkten von 2005 auf 2006 lag bei 6,2 %, siehe Abb. 2.1. Bezogen auf die Produktionsverfahren ist für den Bereich der Pultrusion von GFK-Profilen ein Anstieg von 12,2 % angegeben. Dabei dominieren die Verpackungsindustrie und die Baubranche, deren Anteile zusammen über 67,6 % betragen [4]. Das entspricht einem Kunststoffverbrauch in der Baubranche von derzeit geschätzten 0,39 Mio. t [161]. Diese Absatzsteigerung ist nach [4] auf eine zunehmende Verwendung im Brückenbau als auch im Schienenverkehr zurückzuführen.

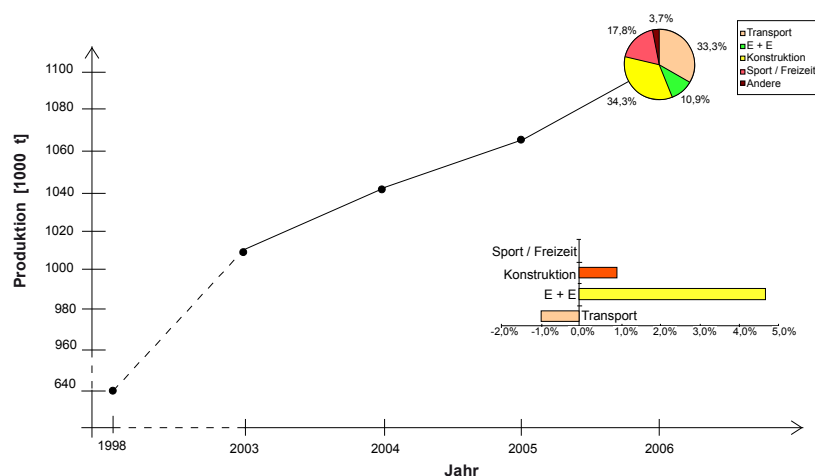


Abb. 2.1 GFK-Produktion der letzten Jahre in Europa

2.2. Zusatzstoffe: Füllstoffe, Farbmittel, Flammschutzmittel

2.2.1. Allgemeines

Die Industrie mit ihrer Vielzahl von Anwendungsbereichen für Kunststoffe stellt unterschiedliche Ansprüche an das Endprodukt.

Für die Erfüllung dieser äußerst vielfältigen und anspruchsvollen Forderungen stehen den Herstellern verschiedene Möglichkeiten offen. Anzusprechen wäre die chemische Modifikation durch Steuerung sämtlicher Synthesereaktionen. Diese wirkt sich auf Molekülgröße, Verzweigungsgrad, Molmassengröße, -verteilung und Polymerkettenlänge aus. Ebenso kann der Werkstoff durch Orientierung der Polymermoleküle in eine oder mehrere Vorzugsrichtungen (Verstreckung) physikalisch modifiziert werden. Vielfach lässt sich die gewünschte Eigenschaft aber erst durch die Einarbeitung von Zusatzstoffen in die Polymere erreichen.

Die Zugabe von Zusatzstoffen hat in der Kunststofftechnik eine fundamentale Bedeutung. Betrachtet man die Definition des Produktionsablaufes eines Kunststoffes, so kommt man zu der Gleichung: Polymer-Rohstoff + Zusatzstoffe = Kunststoff. Je nach ihrer Verwendung lassen sich die Zusatzstoffe unterteilen in Additive zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und/oder der Gebrauchseigenschaften. Welche generellen Forderungen an Zusatzstoffe gestellt werden, fasst Tabelle 2.1 in einer Übersicht zusammen.

Tabelle 2.1 Wichtige Vertreter von Zusatzstoffen in der Matrix

Technisch wichtige Zusatzstoffe	Häufigste Matrixwerkstoffe	Angestrebte Eigenschaftsverbesserung
Glasfasern	UP, EP, VE	Festigkeit, Elastizitätsmodul
anorganische globuläre Stoffe (Glaskugeln, Kreide, Silikate)	UP	Isotrope Schwindung, Abrieb, Preis
Holzmehl	PF	Preis, Verarbeitung
Farbpigmente	Alle	Farbgebung
Reaktionsstoffe, Härter, Vernetzer, Katalysatoren	Alle	Aushärtung
Flammschutzmittel (organisch, anorganisch)	Alle, anwendungsbezogen	Flammwidrigkeit

Da die Zielsetzung in der Praxis sowie die Anzahl der Additive und deren Wirkungsweise derart vielfältig sind, sei im Folgenden nur auf einige wichtige Zusatzstoffe eingegangen.

2.2.2. Füllstoffe und Farbmittel

Ein Füllstoff ist nach DIN EN 923 und DIN 55943 eine feinteilige Substanz, die im Anwendungsstadium unlöslich und nicht flüchtig ist. Er verändert sich im Einsatzbereich nicht.

Kunststoffe enthalten Füllstoffe in Mengen von 0,01 % bis über 50 % (Extremfälle). Dabei unterscheidet man chemisch inerte Füllstoffe (z.B. Holzmehl, Tonerde) und reaktive Füllstoffe (Silikate, Ruß).

Farbmittel ist nach DIN 55944 der Oberbegriff für alle farbgebenden Substanzen. Die dem Kunststoff zugesetzten Farbmittel bewegen sich dabei in Anteilen von ~0,5 % bis 2,0 %. Sie werden in organische und anorganische Farbpigmente und organische Farbstoffe eingeteilt. Farbpigmente sind unlösliche Zusatzstoffe mit deckender Durchfärbung, während Farbstoffe löslich und farblich transparent sind. Faserverstärkte Formstoffe und andere Verbundkunststoffe werden bei Bedarf mit anorganischen Buntpigmenten in der Matrix eingefärbt. Handelsübliche Farbkonzentrate in Form von Pulvern, Chips oder Granulat müssen Bindemittel haben, die mit den faserverstärkten Reaktionsharzen verträglich sind [61]. Das mit Abstand wichtigste Weißpigment ist Titandioxid, das keinerlei toxische Wirkung hat und extrem temperaturbeständig ist.

2.2.2. Flammschutzmittel: Funktion, Wirkungsweise, Gruppen

2.2.2.1. Funktion

Als Kohlenstoffverbindungen gehören Kunststoffe prinzipiell zu den brennbaren Materialien. Für ihren Einsatz im Bauwesen sind besondere Auflagen der Zulassungsbehörden bezüglich Brandverhalten nach DIN 4102 und DIN EN ISO 13501-1 zu erfüllen, siehe Kapitel 2.5. Zu berücksichtigen sind Entzündlichkeit, Brenngeschwindigkeit, Bildung von Brandschwaden und giftigen Brandgasen. Hier helfen Zusätze von Flamm- und Brandschutzmitteln. Flammschutzmittel haben die Aufgabe den Brandverlauf zu kontrollieren. Zudem dürfen sie keine toxischen Gase oder Rauchgase produzieren. Sie können additiv (additive flame retardants) als nur physikalisch eingebundener Zusatz eingebracht werden oder reaktiv (reactive flame retardants) als chemisch gebundener, einreagierter Bestandteil der Matrix. Nach Einarbeitung tritt das Flammschutzmittel zusammen mit dem jeweiligen Werkstoff bzw. Endprodukt auf. Seine Umweltverträglichkeit hängt dabei von der Art der Bindung an die Matrix, den Stoffeigenschaften und den Anwendungsbedingungen des Produkts, dem kombinierten Verhalten von Matrix und Flammschutzmittel z.B. bei thermischer Belastung und ähnlichen Faktoren ab. Sie ist also nicht umstandslos aus den Eigenschaften des „reinen Stoffs“ bzw. Handelsprodukts ableitbar.

2.2.2.2. Wirkungsweise

Man kann Schutzmittel nach der Art ihres Eingreifens in das Brandgeschehen aufteilen:

1. Verdünnung der anteilig brennbaren Gase
2. Thermische Selbstverlöschung
3. Bildung einer Schutzschicht
4. Physikalische Verdünnung
5. Chemische Reaktion

1. Es wird eine große Menge träger nicht brennbarer Gase erzeugt. Dies führt zu einer Verdünnung und somit zu einer Reduzierung der Sauerstoffkonzentration unterhalb der Entflammbarkeitsgrenze. Ein Vertreter ist das Magnesiumhydroxid. Dabei kühlt die für die Wasserabspaltung benötigte Energie den Brandherd zusätzlich ab.

2. Die thermische Selbstverlöschung ist das Ergebnis eines endothermen Zersetzungsvorgangs der Flammschutzmittel. Durch die Herabsetzung der Oberflächentemperatur verringert sich die Abbrandgeschwindigkeit.
3. Erzeugung einer Flüssigschutzschicht oder einer Abbrandschicht. Dadurch wird der Eintrag der Wärmestrahlung auf die Oberfläche reduziert. Vertreter dieser Art ist Phosphor oder ein intumescierender, d. h. im Brandfall aufschäumender Auftrag. Paradoxerweise wirkt hier der an sich leicht brennbare Phosphor (in den Reibflächen der Zündholzschachteln enthalten) als Flammschutzmittel, indem er die Flammreaktion durch eine Verkohlung und die Bildung glasartiger Phosphorsäure unterbricht.
4. Träge reagierende Füllstoffe oder Mineralien agieren durch thermisches Heruntersetzen der Wärmekapazität der Kunststoffe und senken dadurch die Menge an brennbaren Anteilen. Vertreter dieser Gruppe sind Glasfasern, Glimmer und Talkum (Magnesiumsilikathydrat).
5. Diese Flammschutzmittel unterbinden die Bildung von Radikalen, die im Wettbewerb mit dem Kettenwachstum der Verbrennungsprozesse stehen. Sie unterbrechen die Reaktion. Typische Vertreter sind Halogen- und Phosphorverbindungen.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass es auch Kunststoffe gibt, die bei einem Brand von selbst verlöschen, also ohne diese Zusätze auskommen. Als Vertreter wären zu nennen: Polysulfone PSU, Polyethersulfone PES, Polyaryletherketone PEEK).

In [161] wird über die Schwerentflammbarkeit von Polyestern bei Antimontrioxidzusatz berichtet. Diese Harzeinstellungen werden im Allgemeinen als selbstverlöschend oder schwerentflammbar bezeichnet. Die Zugabe von 3 % bis 10 % Antimontrioxid (auf Basis von Chlorparaffin hergestellter Polyesterharz) als Synergist führt beim Verbrennungsvorgang zur Bildung von Antimontrichlorid. Dieser Zusatz lässt aber nur opake Teile zu. In [138] wird der heutige Brandschutz von GFK mit halogenfreien Flammschutzmitteln als realisierbar beschrieben. Zur Brandhemmung wird bevorzugt Aluminiumtrihydroxid (ATH) mit ~ 7 Gew.% eingesetzt, welches ab 200 °C Wasser abspaltet und so Flammentemperaturen und Sauerstoffzufuhr reduziert. Alternativ werden intumescierende Systeme verwendet, die mittels Ammoniumpolyphosphat APP einen Rußschaum auf der Oberfläche bilden, und so das Weiterbrennen verhindern.

2.2.2.3. Flammschutzmittelgruppen

• Phosphorhaltige Flammschutzmittel

Die Bildung von flüchtigen, brennbaren Gasen wird unterdrückt und eine Verkrustung der brennenden Oberfläche gefördert. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Polymermoleküle wird durch ihren eigenen Abbau verlangsamt. Die thermisch abgebaute Phosphorsäure reagiert mit dem zersetzenden Polymer und bildet so eine Abbrandschicht. Auf diese Weise wird eine Sauerstoffbarriere zwischen Oberfläche und dem Rest geschaffen und erschwert das Fortschreiten der oxidativen Zersetzung. Besonders effektiv ist dieser Mechanismus in sauerstoffhaltigen Polymeren.

• Halogenhaltige Flammschutzmittel

Dies sind chlor- und bromhaltige aliphatische oder aromatische Verbindungen wie Decabromdiphenyl oder Bromparaffine. Als allgemeine Regel gilt, dass Bromverbindungen wegen einer schwächeren Bindung an Kohlenstoff früher freigesetzt werden und effektiver sind. Letzteres wird dadurch noch unterstützt, dass sie in einem engen Temperaturbereich als Radikalfänger freigesetzt werden, also konzentrierter auftreten. Grundsätzlich gilt ein 3 - 15 mal höherer Wirksamkeitsgrad gegenüber chloriertem Flammschutzmittel [117, 118]. Ein Nachteil der in der Gasphase wirkenden Halogenverbindungen besteht darin, dass sie korrosive Gase freisetzen (HBr, HCl) und zugleich die Rauchgasdichte fördern

In der Reihe von aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Halogenverbindungen nimmt die Stärke der Bindung des Halogens an das Grundgerüst des Moleküls zu. Die Temperaturstabilität steigt. Sie werden bei Kunststoffen eingesetzt, die bei hohen Temperaturen (80 - 120 °C) verarbeitet werden, erfordern aber Antimontrioxid als effektivitätssteigernden Synergisten.

Die mengenmäßig wichtigsten Verbindungen sind chlorierte Flammschutzmittel, zum Beispiel Chlorparaffine als Aliphaten¹ und Hexachloro-Endomethylen-Tetrahydrophthal (HET) -Säure² als cycloaliphatische³ Verbindung. Bei den bromierten Flammschutzmitteln sind es zum Beispiel HBCD (cycloaliphatisch), Tetrabrombisphenol A (TBBA) sowie die polybromierten Diphenylether, insbesondere Decabromdiphenylether als aromatische⁴ Verbindungen [117].

• Mineralische Flammschutzmittel

Eine dritte große Gruppe stellen anorganische Metallhydroxide dar, allen voran Aluminiumtrihydroxid (ATH). Dies ist mengenmäßig das bedeutendste Flammschutzmittel überhaupt, was sich durch die große Einsatzmenge erklärt, die notwendig ist, um eine flammhemmende Wirkung auszulösen (bis zu 60 %). Metallhydroxide haben damit auch Füllstoffcharakter, wie z. B. Kreide (Kalziumcarbonat) oder Talkum und vermindern dadurch die Masse an brennbarem Material im Polymer. Die anorganischen Verbindungen sind thermisch wenig stabil, was ihren Einsatz ebenso begrenzt wie die hohen Füllmengen. Sie zersetzen sich in der Festphase und bilden dabei nichtbrennbare Gase. Bei ATH (H₂O-Gehalt bei ~ 34 Gew.%) entsteht die flammhemmende Wirkung durch Kühlung bei der Freisetzung von Wasser in einem stark endothermen Peak oberhalb von 180° C. Der Wasserdampf bildet eine Schutzschicht und Verbrennungsgase werden verdünnt. Darin ist ATH Kreide weit überlegen. Sie ist leicht in der Einarbeitung, kostengünstig und toxikologisch unbedenklich. Sollte allerdings nur eine der Wirkungsweisen ablaufen, wäre der Vorgang nicht effizient genug, um einen Brandverlauf zu unterbrechen. Für Polymere mit höheren Verarbeitungstemperaturen ist MDH (Magnesiumhydroxid) besser geeignet, da es bis 300 °C stabil bleibt. Ein wesentlicher Vorteil der anorganischen Flammschutzmittel besteht darin, dass sie wenig Rauch und Ruß abgeben, anders als die in der Gasphase wirkenden und zu unvollständiger Verbrennung führenden halogenierten Flammschutzmittel. In [192] wird die Anwendung von Zinksulfid als Flammschutzadditiv beschrieben. Dabei kann Zinksulfid das bisherige Antimontrioxid substituieren und zugleich das Weißpigment Titandioxid reduzieren. Als Testmethode wurden die LOI, siehe Kapitel 2.5. als auch die UL94 zugrunde gelegt.

¹ organische Kohlenwasserstoff Verbindungen

² HET-Säure ist eine ungesättigte Dicarbonsäure, die zur Herstellung von ungesättigten Polyesterharzen genutzt wird. Diese Polyester haben ein weites Anwendungsgebiet gefunden, u. a. auch als Flammschutzmittel für Kleidung.

³ bei der einige Atome zu einem oder mehreren geschlossenen Ringen verbunden sind

⁴ Aromaten sind mehrfach ungesättigte Verbindungen, die gegenüber der Addition an der Doppelbindung relativ reaktionsträge sind und stattdessen leicht direkt an einer Doppelbindung eine Substitution eingehen.

Tabelle 2.2 Wichtige Vertreter von Flammschutzmitteln in der Matrix

Einteilung nach chemischen Verbindungen		Vertreter der Gruppen	Beschreibung des meist verwendeten Vertreters
organisch	phosphorhaltige	Phosphorsäureester	Phosphorsäureester z.B. TCP bildet eine glasartige Schicht und verhindert weiteren Sauerstoffzutritt.
		Acrylphosphate	
		TCP - Tris-Chloro-Isopropylphosphat	
	halogenhaltige	Brom- oder Chlorverbindungen	Antimontrioxid ATO wird nur mit Chlor verwendet. Geringere Sauerstoffzufuhr und Förderung der Rauchgasdichte. Sollte dieser Zusatz verwendet werden, ist mit einem Anstieg der HCL-Konzentration in einem Temperaturbereich von 500 °C bis 800°C zu rechnen.
Antimontrioxid Synergist für Halogene			
anorganische	Phosphorverbindungen	Ammoniumpolyphosphate	Aluminiumtrihydroxid: geringere Sauerstoffzufuhr und Rauchdichte sowie Reduzierung von Kohlenmonoxid und Chlorwasserstoff in den Rauchgasen.
		Roter Phosphor	
		Zinksulfide	
	mineralische	Borate	
		Silikondioxide	
		Magnesiumcarbonate	
	Metallhydroxide	Magnesiumhydroxide Aluminiumtrihydroxid ATH	

Von Personen-Transportsystemen wird gefordert, dass die bei der Verbrennung entstehende Rauchgasdichte und Rauchgastoxizität so gering wie möglich ist. Ein Vergleich der Rauchgasdichte verschiedener Werkstoffe nach ASTM E-662 zeigte die herausragende Stellung der Phenolharze. Daraus lässt sich ein Verhältnisfaktor von 30 und 33 bei einem Vergleich der Rauchgasdichten von Phenolharz zu Epoxid- und Vinylesterharz ableiten, welche bei einem Brand auftreten [146].

Nicht immer sind die Forderungen der Normen konform mit den gewünschten Eigenschaften ihres Anwendungsbereichs. Um die Forderungen der Norm nach FAR (Federal Aviation Regulation) zu erfüllen, müsste ein Mindestbromanteil von 20 Gew.% eingebunden werden, wodurch die Vernetzungsdichte und damit die Steifigkeit erheblich reduziert wird. Weitere mögliche alternative Flammschutzmittel sind Phosphorverbindungen, Borverbindungen und Stickstoffverbindungen.

Der Zusatz von pulverförmigen Additiven bewirkt meist eine Versprödung der Matrix. Negativ wirken sich auch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Matrix und Zusatzstoffen aus, was zu Mikrorissen führen kann. Durch einen hohen Anteil an Zusatzstoffen erhöht man die Heterogenität in der Matrix und vermindert die mechanische Beanspruchbarkeit.

Mit Flammschutzadditiven erfüllt man die Anforderungen der Normen, hinsichtlich des Eigenschaftsprofils müssen jedoch Einbußen in Kauf genommen werden. In [160] wird bei einem Polyesterharz die Reduzierung der Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Harzmischung aufgezeigt. Dabei reduziert sich die Biegefestigkeit eines mit 25 Gew.% (Chlorparaffin 5 % und Antimontrioxid 20 %) angereicherten Polyesterharzes um 30 % im Vergleich zu einem Polyesterharz ohne Zusatz.

Die preiswertesten Additive sind Aluminiumtrihydrate und Chlorparaffine. Sie sind günstiger als ihre halogenhaltigen organischen Vertreter der aromatischen Bromo.

2.2.3. Flammschutzmittelverbrauch

Mineralische Flammschutzmittel stellen die mit Abstand größte Gruppe mit einem Anteil von fast 50 % am Gesamtverbrauch eingesetzter Flammschutzmittel. Die rein halogenierten Flammschutzmittel (ohne chlorierte Phosphorsäureester) machen etwa 18 % vom Gesamtverbrauch aus, organische und anorganische Phosphorverbindungen ebenfalls etwa 18 %. Die restlichen Anteile entfallen auf Antimontrioxid (8 %), das der Sache nach zur Gruppe der Antimon-Halogen-Flammschutzmittel gehört, und verschiedene sonstige Flammschutzmittel (z. B. Stickstoff-, Bor- und Zink-Verbindungen).

Fasst man die rein halogenierten Flammschutzmittel und die halogenierten Phosphorsäureester zusammen, ergibt sich ein Anteil von 23 %; zusammen mit Antimontrioxid sind es gut 30 % (Gruppe der Antimon-Halogen-Flammschutzmittel).

Demnach gliedert sich der eingesetzte Flammschutzmittelgesamtverbrauch in drei große Flammschutzmittelsysteme:

- 50 % mineralische,
- 30 % Antimon-Halogen-Verbindungen und
- ~20 % halogenfreie Phosphor- und sonstige Verbindungen

1991 wurde in den USA mit einem Gesamtverbrauch von 301.000 Tonnen an Flammschutzmittel gerechnet, wobei für „Engineering plastics“ 1985 1500 t bis 1800 t angegeben wurden. Im Jahr 1992 kamen diese auf einen Absatz von 1700 t bis 2000 t. Weltweit stieg der Verbrauch in den Jahren von 1988 bis 1994 um 20 %. In Deutschland wurden 1999 rund 100.000 Tonnen Flammschutzmittel verbraucht. Um die geforderten Brandschutzleistungen zu erreichen, müssen die einzelnen Flammschutzmittel unterschiedlich stark dosiert werden. Die Verteilung nach Flammschutzmittel-Gruppen sieht daher bei den flammhemmend ausgerüsteten Werk- und Kunststoffen anders aus. Circa 15 - 20 % enthalten mineralische Flammschutzmittel, mehr als 50 % werden mit halogenierten bzw. Antimon-Halogen-Systemen flammgeschützt und knapp 30 % sind mit sonstigen halogenfreien Flammschutzmitteln ausgerüstet.

Führt man die Zunahme der Produktion im Baubereich auch auf eine gestiegene Akzeptanz des Verbundkunststoffes durch Architekten und Ingenieure aufgrund der bekannten und in [77, 95] beschriebenen Materialvorteile zurück, sollte dies gleichzeitig Untersuchungen auf der brandschutztechnischen Seite implizieren. In den letzten Jahren wurden vermehrt Forschungsergebnisse erarbeitet, um das Brandverhalten über die „Thermische Analyse“ Kapitel 6.2., die im Allgemeinen als verlässliche Standardmethode zur Beschreibung von Kunststoffen eingesetzt wird, qualitativ zu erfassen. Vorab werden die Bestandteile des Verbundmaterials in aller Kürze beschrieben.

2.3. Faserwerkstoff

2.3.1. Glasfasern

Die Struktur der Glasfasern unterscheidet sich grundsätzlich von der Struktur organischer Chemiefasern, deren Kettenmoleküle vorwiegend in Längsrichtung orientiert sind und bei denen durch nachträgliche Verstreckung infolge Ausbildung zwischenmolekularer Kräfte eine Festigkeitserhöhung erreicht wird. Dieser Vorgang ist bei Glasfasern nicht mehr möglich, da sie einen starren Zustand angenommen haben. Die mechanischen Eigenschaften der Fäden sind an die Zahl der Bindungen pro Molekül gekoppelt. Dementsprechend haben niedermolekulare Stoffe geringere mechanische Eigenschaften.

Textilglasrovings werden als linienförmige Erzeugnisse im Wesentlichen durch die Glasart, den Nenn-durchmesser, die Feinheit (tex) und die Ausrüstung (Schlichte) definiert. Flächenförmige Erzeugnisse weisen weitere Charakteristika auf: Struktur (Schnitt- oder Endlosmatten, bi- oder unidirektionale Gewebe mit Leinen-, Köper- oder Atlasbindung), flächenbezogene Masse und Binder bei Matten (pulver- oder emulsionsgebunden, leicht- oder schwerlöslich in Styrol). Einzelheiten sind DIN 61853 (Teil 1 und 2), ISO 2559 für Textilglasmatten, DIN 61854 (Teil 1 und 2), ISO 2113 für Textilglasgewebe, DIN 61855 (Teil 1 und 2) und ISO 2797 für Textilglasrovings zu entnehmen.

Als Verstärkung von Reaktionsharz-Formstoffen werden die Textilgläser meistens in Form von Glasrovingsmatten oder -gewebe verwendet. Dabei werden einfache Lamine in Lagen und Mischlamine in Schichten entsprechend der erforderlichen Laminatdicke aufgebaut. Vielfach werden unidirektionale Gewebe und Kombinationen von Matte und Gewebe oder Gelege (Komplexe) und auch multiaxiale Gewebe mit drei Verstärkungsrichtungen verwendet. Als Stand der Technik gilt, dass zwischen Rovings- oder Gewebelagen jeweils eine Wirrfaser- oder Mattenlage vorzusehen ist, um der Gefahr der Delaminierung vorzubeugen. Bei diagonal gewickelten Rovinglaminaten wird von dieser Regel abgewichen.

Der direkte Einfluss von Betriebsbedingungen und Umgebung auf das tragende Laminat muss durch Schutzschichten verhindert werden. Im einfachsten Fall erfolgt dies durch eine Reinharzschicht (gelcoat oder topcoat). Diese Reinharzschicht soll vollflächig ausgebildet sein und eine gleichmäßige Dicke aufweisen. Dies wird durch das Einlegen von Vliesstoffen in die Oberflächenschicht erreicht. So werden Oberflächenrisse, die durch Harzanreicherungen entstehen, vermieden. Die Dicke harzreicher Vlieschutzschichten soll bei Einzellagen zwischen 0,3 und 0,5 mm und bei Doppellagen zwischen 0,5 und 0,9 mm liegen, um eine ausreichende Überdeckung der textilen Verstärkungen des Laminats sicherzustellen. Bei Vlieseinlagen, die meistens als Oberflächenvliese, „surfacing mats“, „surfacing nonwovens“ oder „surfacing veils“ bezeichnet werden, ist unter Verwendung von ungesättigten Polyester- oder Vinylesterharzen die Styrollöslichkeit des organischen Binders zu beachten. Der Begriff „Vliesstoff“ ist in der DIN EN 29092 definiert. Vliesstoffe führen in einer Harzmatrix zu verbesserten mechanischen Eigenschaften und sind insofern grundsätzlich als Verstärkungsstoffe anzusehen. Harzreiche Oberflächenschichten mit Vlieseinlagen gehören zwar nicht zum tragenden Laminat, besitzen jedoch eine erhebliche Bedeutung für Auslegung und Beschaffenheit, Beurteilung und Gebrauchstauglichkeit von Laminaten aus verstärkten Reaktionsharz-Formstoffen.

Eine Oberflächenbehandlung der Fasern wird durchgeführt, um die Einzelfäden vor gegenseitiger Reibung zu schützen und eine ausreichende Scheuerfestigkeit zu erhalten, damit sie bei der weiteren Verarbeitung nicht beschädigt werden. Dem Faden muss die erforderliche Gleitfähigkeit und Geschmeidigkeit gegeben werden, um die textile Verarbeitbarkeit zu gewährleisten. In [160] sind einige Haftvermittlern aufgeführt, deren Anwendung sich auf die Harzsysteme bezieht. Die Schlichte wird normalerweise in einer Menge von weniger als 1,5 % (höchstens 2,5 %) zugegeben. In allen Schichten findet sich eine zweite Substanz, die zur Familie der Organosilane gehört. Diese Produkte stellen normalerweise weniger als 0,05 % der Masse des geschichteten E-Glases dar.

Die Haftung zwischen Faser und Matrix wird verbessert, insbesondere auf Silan- und Chrombasis, steigert das Dehnverhalten des Verbundes und mindert die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Faser. Infolge der komplexen Zusammensetzung der Schlichteaufträge bildet sich auf den Glasfilamenten kein geschlossener Haftvermittlerfilm. Im ungünstigsten Fall sind nur 50 % der Filamentoberfläche mit Haftvermittler versehen (Abb. 2.2). Diese Tatsache beeinflusst aber nicht das Bindungsvermögen zwischen Faser und Harz. Faktoren wie Faserlänge, Art des Haftvermittlers (z. B. Hydroxylgruppe, die auf der Faseroberfläche kondensiert), Art der Schlichte und Formschluss zwischen Harz und Faser nach der Härtung sind ausschlaggebend.

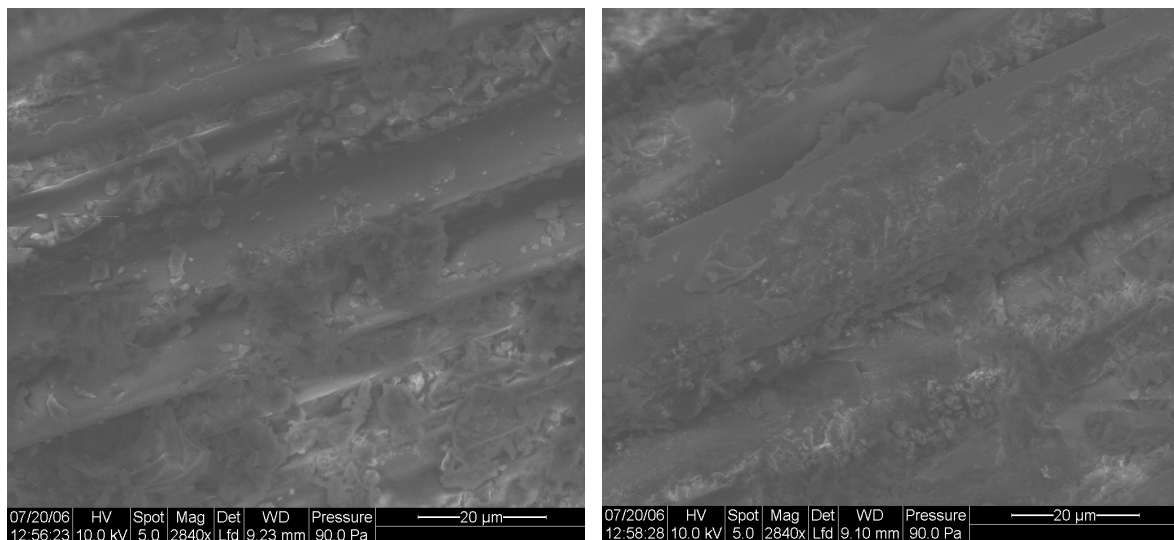


Abb. 2.2 Rasterelektronenmikroskopische (REM-EDX) Aufnahme eines glasfaserverstärkten Polyesterharzes zeigt die Vernetzungsdichte auf der Oberfläche

Die gebräuchlichsten Glasarten sind in DIN EN ISO 2078 (Ersatz für DIN 60850-1) genannt und hinsichtlich ihrer Anwendungseigenschaften charakterisiert. Im Weiteren werden nur die E-Glasfasern betrachtet.

2.3.2. Mechanische und thermische Eigenschaften von Glasfasern

Die isotrop amorph aufgebauten Glasfasern verhalten sich bei Zug- und Biegebeanspruchung vollkommen elastisch. Der Bruch erfolgt gemäß Hook'schem Gesetz nach elastischer reversibler Dehnung ohne einen plastischen irreversiblen Zustand zu durchlaufen. Die Bruchdehnung der E-Glasfasern hängt von der Feinheit ab. Im Allgemeinen rechnet man bei E-Glas von 5 μm mit 3 bis 5 %, bei Fäden von 9 bis 10 μm mit etwa 2 %. Der Elastizitätsmodul wird von den Herstellungsbedingungen und der Glaszusammensetzung [84] bestimmt. Im Bereich von 5 bis 10 μm ist kein Einfluss auf den Elastizitätsmodul der Glasfaserfeinheit festzustellen [84].

In Tabelle 2.3 ist eine Übersicht von mechanischen und thermischen Eigenschaften von E-Glas verschiedener Literaturquellen zusammengestellt. Diese Kennwerte bilden unter anderem die Grundlage für spätere Laminatberechnungen. Häufig sind Grenzbereiche angegeben oder Beschreibungen lückenhaft. Deshalb sollte man Herstellerangaben mit einer produktspezifischen Materialbeschreibung heranziehen. In diesem Zusammenhang wird deutlich, dass in der Standardliteratur den thermischen Kennwerten wenig bis keine Beachtung geschenkt wurde. Diese Kennwerte sind nur über die Hersteller zu erfahren.

Tabelle 2.3 Übersicht mechanischer und thermischer Kennwerte aus diversen Literaturquellen

E-Glas	Dimension	Literaturquelle						
		[129-131]	[160]	[84]	[14-16]	[101]	[106]	
Faserdurchmesser	μm	Sicherheitsbeschreibung > 9,0 Roving: 17 - 24				3 - 13	7 - 13	7 - 13
Dichte	g/cm^3	2,58	2,54	2,60	2,55	2,52 - 2,60	2,60	
Zugfestigkeit	N/mm^2	3400 bei 300 °C 2400 im Verbund	3500	2000 - 2400	3500	3400 - 3500		
E-Modul	N/mm^2	73000	70000	73000	73000	72000 - 77000	73000	
Bruchdehnung	%	4,50		3,00	4,50	3,30 - 4,80	3,00	
Feuchtegehalt	%	< 0,1						
Poissonzahl**	-	0,18					0,18	
thermischer Ausdehnungskoeffizient	$1/\text{K} \times 10^{-6}$	20 °C - 100 °C 5,00	20 °C - 75 °C 4,80			5,00 - 6,00	5,00	4,80
Schmelzpunkt*	°C				840			
Wärmeleitfähigkeit λ	W/mK	1,0				1,0		
Glasübergang T_g	°C	846						
spezifische Wärmekapazität c_p	$\text{J}/\text{K} \times \text{g}$		0,795					
Erweichungspunkt	°C	846						

* Die Bezeichnung als Schmelzpunkt ist nicht zutreffend, da Glas nicht schmilzt. Bei zunehmender Temperatur (1150 °C - 1250 °C entspricht faserbildender Temperatur) nimmt die Viskosität ab.

** Die Poisson'sche Konstante liegt für E-Glas bei 0,18. Dieser Wert ändert sich trotz erheblichen Festigkeitsabfalls nach 2,5 Stunden Erhitzen auf 520 °C nicht.

2.3.3. Temperaturbeständigkeit von E-Glasfasern

E-Glasfasern können ohne Festigkeitsverlust auch über längere Zeiträume bis auf 280 °C erwärmt werden. Darüber nimmt die Festigkeit bis zum Erweichungspunkt, der nach [160] bei ca. 625 °C liegt, rasch ab. Bei Temperaturen um 600 °C reduziert sich die Zeit bis ein erheblicher Festigkeitsverlust hervorgerufen wird. Die Grafik in Abb. 2.3 ist als eine verallgemeinerte Darstellung aus [160] zu verstehen und wird stark beeinflusst durch die Einwirkung von Temperatur, Zeit und der Glaszusammensetzung. In [129-131] wurde ein 100 %-Verlust der Zugfestigkeit bereits bei Temperaturen von 600 °C angegeben.

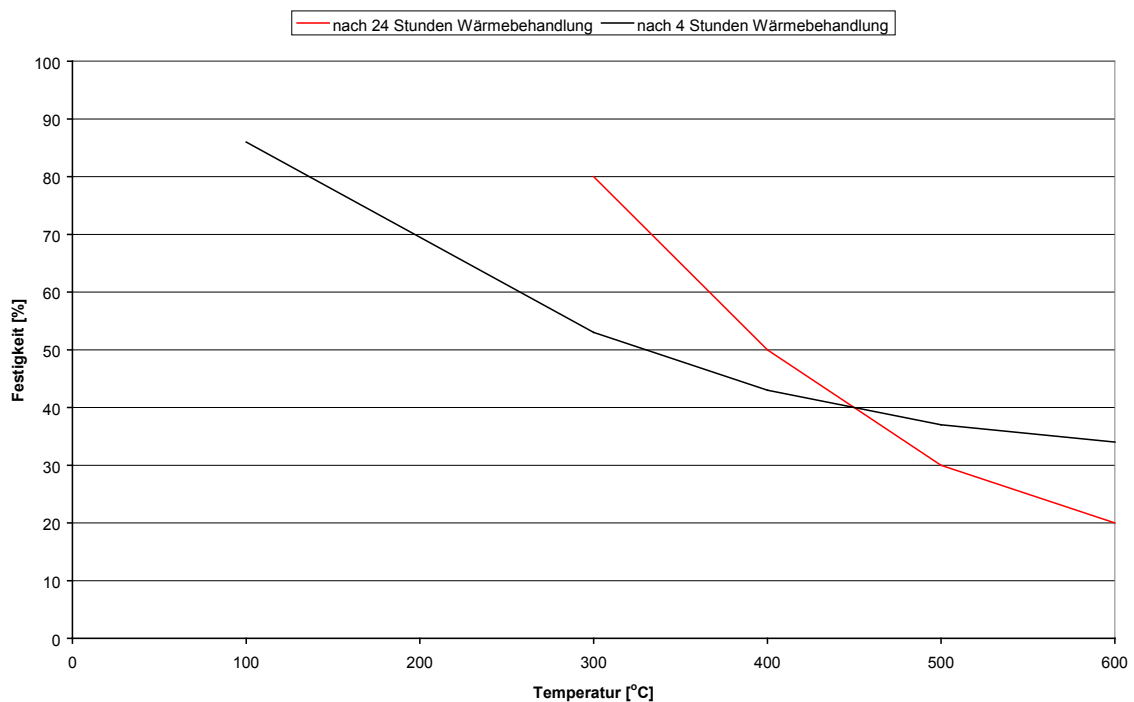


Abb. 2.3 Verlust der Faserfestigkeit von E-Glasfasern in Abhängigkeit von der Temperatur nach [160]

Glasfasern sind im Fall eines Brandes nicht entflammbar. Das bedeutet, dass durch den Faseranteil die Brandlast gesteuert werden kann. Nur der geringe Anteil Schlichte oder Bindemittel zersetzen sich ab einer Temperatur von 200 °C. Die Verbrennungsgase bestehen im Wesentlichen aus Kohlendioxid und Wasserdampf. Dem Sicherheitsdatenblatt der Firma Vetrotex/Saint Gobain Syncoglas ist zu entnehmen, dass geringe Mengen Kohlenmonoxid oder andere nicht identifizierte Zusammensetzungen auftreten, die bei einem größeren Brand Schutzmaßnahmen erfordern.

2.4. Duroplaste

2.4.1. Allgemeines

Duroplaste zeichnen sich durch eine dreidimensionale Verknüpfung der Makromoleküle aus. Sie sind unlöslich, nicht mehr schmelzbar und bis zur Zersetzung fest, weisen jedoch beim Erwärmen geringe Viskositäten auf. Aus den niedermolekularen Ausgangsstoffen werden zunächst unvernetzte bzw. wenig vernetzte, noch plastisch formbare Vorprodukte hergestellt. Diese werden als Harze bezeichnet und dienen zur eigentlichen Vernetzung zum Duroplast. Sie enthalten zu diesem Zweck zwei oder mehr vernetzungsfähige funktionelle Gruppen. Die räumliche Vernetzung erfolgt bei der Zusammenführung mit den Reaktionsmitteln Härter und Beschleuniger und Zuführung von Wärme. Die „Härtung“ findet erst bei der Formung im Werkzeug des Verarbeiters statt.

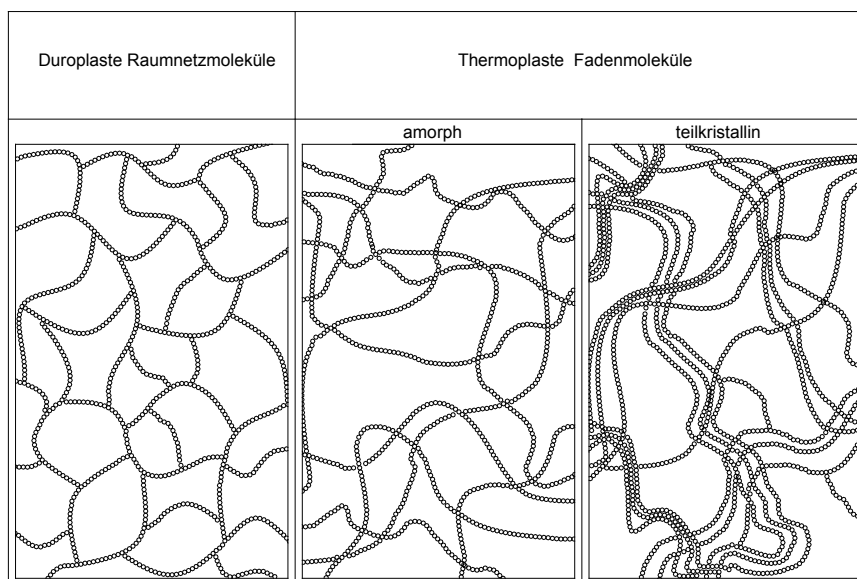


Abb. 2.4 Vernetzung verschiedener Kunststoffklassen [14-16]

Die Klasse der Thermoplaste kann je nach der relativen Anordnung einzelner Polymere in amorphe oder teilkristalline Kunststoffe unterteilt werden, Abb. 2.4. Für die amorphe Gefügestruktur ist kennzeichnend, dass hinsichtlich der Lage der Makromoleküle zueinander keine Ordnung über mehrere Molekülketten besteht und der Abstand zwischen benachbarten Molekülketten nicht konstant ist. Als Folge erscheinen ungefüllte, homogene Polymerwerkstoffe im amorphen Gefügestand transparent. Teilkristalline und amorphe Thermoplaste unterscheiden sich grundsätzlich in ihrer physikalischen Antwort auf thermische Anregung. Amorphe Thermoplaste weisen einen Temperaturbereich auf, in dem sie vollständig erweichen. Dieser Temperaturbereich wird als Glasumwandlungstemperatur T_g bezeichnet. Teilkristalline Kunststoffe können Anteile amorpher Molekülstrukturen besitzen. Es bleibt aber eine Steifigkeit vorhanden. Der Kunststoff erweicht erst vollständig nach Überschreiten der Schmelztemperatur T_m .

Die Formulierung von duktilen Harzsystemen mit hoher Wärmefestigkeit ist leider sehr schwierig. Strukturelle Merkmale, die zu Endprodukten mit hoher Bruchdehnung führen, und solche, die einen hohen Glasumwandlungspunkt zur Folge haben, schließen sich gegenseitig aus. So weisen Produkte mit steifen Molekülkettensegmenten eine hohe Vernetzungsdichte mit hohen Tg-Werten auf, was andererseits zu Harzen mit sprödem Charakter führt.

Die Bildung der Vorprodukte und die Vernetzung können durch gleiche, aber auch verschiedene Reaktionsarten erfolgen. So entstehen Zwischenstufen, Vor- und Endprodukte der Phenoplaste PF, und Aminoplaste UF durch Kondensationspolymerisation, die der vernetzten Polyurethane PUR durch Additionspolymerisation. Dagegen werden die Vorprodukte der ungesättigten Polyesterharze UP durch Kondensationspolymerisation hergestellt und beim Verarbeiter durch radikale Kettenpolymerisation zum Duroplast umgewandelt.

Reaktionsharze sind nach DIN 16945 flüssige und verflüssigbare Harze, die für sich oder mit Reaktionsmitteln ohne Abspaltung flüchtiger Komponenten durch Polyaddition bzw. Polymerisation härten. Zu ihnen zählen ungesättigte Polyester-, Epoxid-, Phenacrylat- oder Vinylester-Harze, sowie Methacrylat- und Isocyanatharz. Flüchtige Stoffe spalten sich während der Härtung bei Kondensationsharzen, wie z.B. Phenolharzen, ab. Diese werden nach DIN 16916 klassifiziert.

Zunächst werden die einzelnen Harze mit ihren Aushärtungsabläufen beschrieben und ihre chemische Struktur dargestellt.

1. Kondensationsharze, z. B. Phenolformaldehydharze

Bei der Härtung reagieren die Ausgangsstoffe unter Abspaltung von Nebenprodukten, z. B. Wasser. Die Reaktion ist endotherm und kann stufenweise (Vorkondensation) erfolgen.

2. Polyadditionsharze, z. B. Epoxidharz, Polyurethane, Vinylester

Härtungsprozesse verlaufen exotherm, wobei keinerlei flüchtige Stoffe freigesetzt werden. Polyaddition zeichnet sich durch einen breiten Gelierzeitbereich aus. Meistens werden EP-Harze auf Basis von Bisphenol A eingesetzt, seltener solche auf (cyclo-) aliphatischer Basis. Zu Duroplasten härten sie nach Zugabe ganz bestimmter Härtermengen, die so hoch sind, dass sie die chemische Beständigkeit stärker beeinflussen als kleinere Harzabweichungen. Das heißt, es werden größere stöchiometrische Mengen an eigenschaftbestimmenden Reaktionsmitteln zugegeben.

3. Polymerisation, z. B. ungesättigte Polyesterharze, Methacrylatharze

Der Härtungsvorgang wird durch Reaktionsmittel eingeleitet und ist irreversibel. Die exotherme Reaktion läuft rasch ab, ohne dass Stoffe freigesetzt werden.

2.4.2. Ungesättigte Polyesterharze UP

Die zunächst linearen und unvernetzten ungesättigten Polyesterharze werden durch Kettenpolymerisation in räumlich engmaschige vernetzte Duroplaste umgewandelt. Als Vernetzungsmittel eignen sich polymerisierbare monomere Vinylverbindungen, üblicherweise Styrol von 30 - 40 Gew.%.. Dabei werden die Doppelbindungen aus Dicarbonsäuren über 2 bis 3 Styrolmoleküle als Brücken miteinander vernetzt.

Die Eigenschaften können durch die Wahl der Säure beeinflusst werden. Die Chemikalienbeständigkeit von UP-Polyester wird durch die Verwendung von Isophthalsäure oder Terephthalsäure an Stelle von Phthalsäure erhöht.

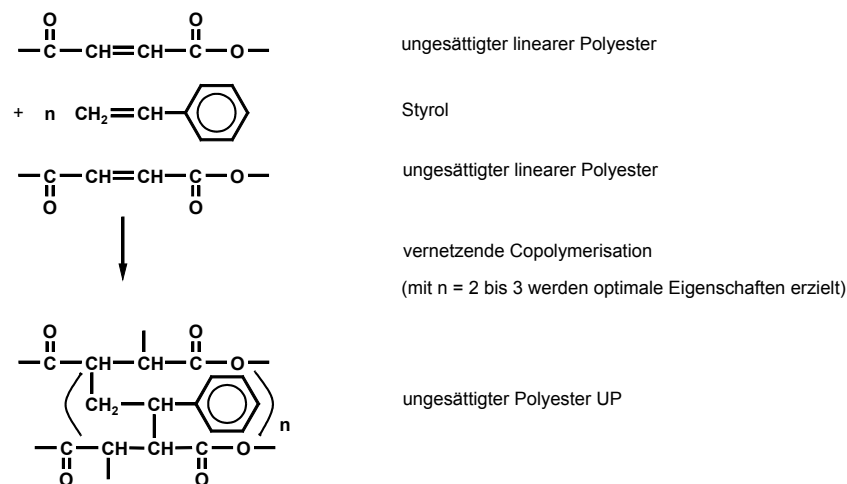


Abb. 2.5 Herstellungs- und Strukturformel für die Vernetzung ungesättigter Polyester UP

Gesättigte Säure hat die grundsätzliche Funktion, die Doppelbindungen zu sperren und damit die Dichte der Verbindungen zu reduzieren. Meistens wird Phthalsäureanhydrid verwendet, um vermehrt unflexible Verbindungen und damit Steifigkeit im Harz zu erzeugen. Dies wirkt sich aber nachteilig auf die Feuerwiderstandsfähigkeit des Harzes aus.

Isophthalsäureanhydrid hat eine höhere Wärmestrahlung, einen größeren Elastizitätsbiegemodul, sowie einen höheren Risswiderstand. Diese Unterschiede lassen sich nicht durch seine Struktur erklären, sondern resultieren aus den generell höheren Viskositäten der Isophthalsäureharze. Diese machen eine Verdünnung mit großen Mengen von Styrenen möglich, wodurch eine stoffliche Optimierung des Feuerwiderstandes erreicht werden kann. Der Styrolmassenanteil erhöht sich dabei auf bis zu 45 Gew.%. Nachteilig sind hohe Kosten und die starke exotherme Aushärtungsreaktion.

Für einige Anwendungen ist es notwendig, dass das Harz selbstverlöschende Eigenschaften hat. Dies kann durch HET-Säure (Chlorsäure) erreicht werden, deren Chlorgehalt bei 54,8 % liegt. Die ausgehärteten Harze sind stark vernetzt, steif und fließen nicht bei Temperatureinfluss. Viele mechanische Eigenschaften sind abhängig von Vernetzungsdichte und Steifigkeit der Moleküle zwischen den Verbindungen. Die Intensität der Vernetzung kann durch das Verhältnis von gesättigten zu ungesättigten Säuren kontrolliert werden. Die Steifigkeit wird durch die Struktur der gesättigten Säure beeinflusst.

2.4.3. Vinylesterharze VE

Vinylesterharze, auch als Phenacrylatharze bezeichnet, stehen den ungesättigten Polyesterharzen in Bezug auf Herstellung, Molekülaufbau, Verarbeitung und Anwendung nahe. Der charakteristische Unterschied von VE-Harzen gegenüber UP-Harzen ist lediglich, dass nur endständige Methacrylatgruppen für eine Vernetzung sorgen und sich auch nur dort Esterbindungen befinden. Bei dem VE-Harztyp auf Bisphenol-A-Basis ergibt sich eine sehr hohe Formstoffzähigkeit. Die Wärmeformbeständigkeit leidet unter dem Mangel an Doppelbindungen (starker Abfall bei 100 °C), siehe Kapitel 8.3. Ein anderer handelsüblicher Vinylesterharztyp, der auf den Grundkomponenten von Phenolharz basiert, ist aufgrund kürzerer Molekülketten wesentlich reaktiver. Deshalb ist er in der Herstellung ungewohnt niedrig viskos und hochvernetzbar. Dies bringt hervorragende Wärmeformbeständigkeit, jedoch auch Sprödeheit mit sich.

Das Eigenschaftsprofil der VE-Harzformstoffe ist zwischen UP- und EP- Produkten einzuordnen. Sie besitzen deutlich höhere mechanische Werte sowie bessere chemische Beständigkeit. In Zusammenhang mit einer hohen Bruchdehnung und der nicht allzu dichten Vernetzung sind die VE-Harzformteile trotz der üblich vorhandenen Verstärkung nicht nur schlagzäh, sondern auch etwas flexibel.

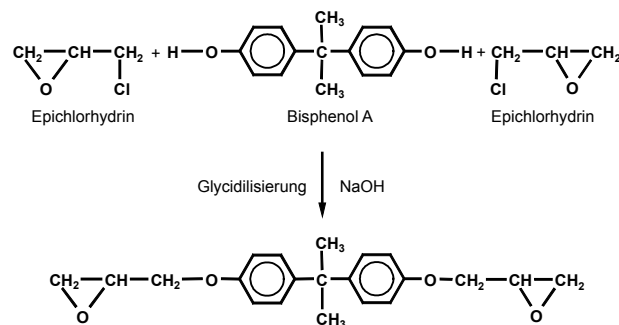


Abb. 2.6 Herstellungs- und Strukturformel für ein Vinylesterharz VE

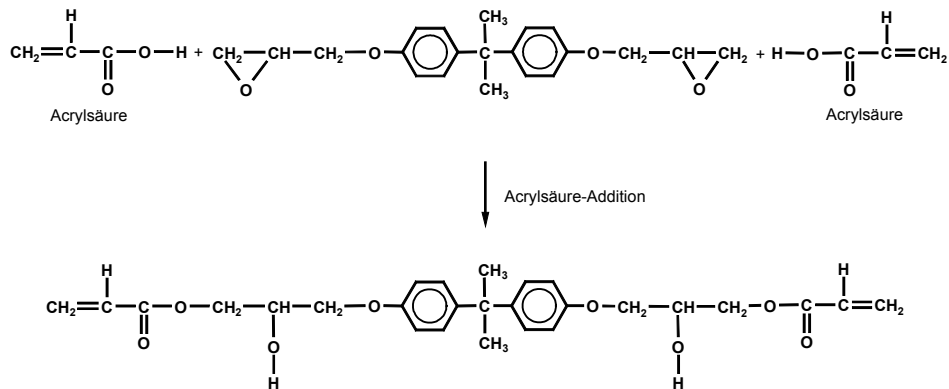


Abb. 2.7 Herstellungs- und Strukturformel für ein Vinylesterharz VE

Wie UP-Harze werden Vinylesterharze in polymerisierbaren Monomeren, meist Styrol, gelöst und reagieren bei der Verarbeitung unter Vernetzen der Kettenpolymerisation durch Kalt- oder Warmhärtung zum duroplastischen Harzformstoff. Im Vergleich zu UP-Harzen haben VE-Harze deutlich weniger Kohlenstoff-Doppelbindungen im Molekül, was zu weniger engmaschiger Vernetzung führt. Außerdem sind die Moleküleenden beim VE-Harz durch Acrylestergruppen im Polymer vernetzt.

2.4.4. Phenoharz PF

Phenolplaste (= Phenol-Formaldehyd-Kondensationsharze)

Phenol hat die chemische Bezeichnung Hydroxybenzol und wird aus Benzol und Propylen über die Spaltung des Zwischenprodukts Cumolhydroperoxid in Phenol und Acetol gewonnen. Durch stufenweise Kondensationspolymerisation von Phenol mit Formaldehyd in wässriger Lösung werden daraus Phenolharze.

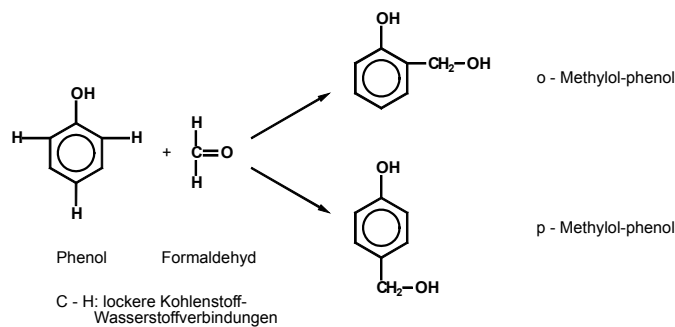


Abb. 2.8 Herstellungs- und Strukturformel der Addition von Formaldehyd an Phenol

Die Umsetzung zur ersten Kondensationsstufe erfolgt drucklos und diskontinuierlich in Schmelzen und kühlbaren Rührkesseln. Dabei dienen Säuren und Basen als Katalysatoren.

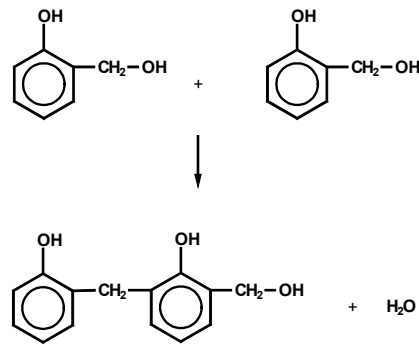


Abb. 2.9 Herstellungs- und Strukturformel zur Entstehung der Vorkondensate eines Phenols

Die Reaktion läuft in beiden Fällen durch Anlagerung (Addition) von Formaldehyd an Phenol über die sehr reaktionsfreudigen Phenolalkohole bzw. Methylolgruppen ($-\text{CH}_2\text{OH}$) Formaldehyd bildet mit Novolaken¹ resolartige methylolgruppenhaltige Verbindungen, die unter Einfluss des Ammoniaks als Katalysator² über die Resitolstufe rasch zum Resit polykondensieren. Durch die drei Reaktionsstufen jedes Phenolmoleküls mit Formaldehyd entstehen räumliche engmaschig vernetzte Molekülstrukturen. Jede Phenolgruppe ist durch Methylengruppen ($-\text{CH}_2-$) mit benachbarten Phenolgruppen verbunden, siehe Abb. 2.10 links.

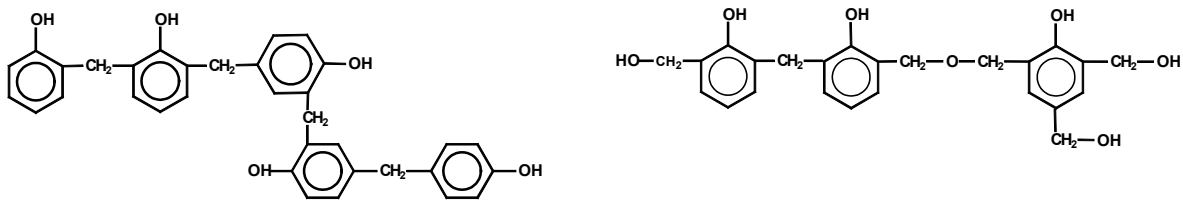


Abb. 2.10 Strukturformel von Novolaken (links) und Resolen (rechts)

Resole reagieren mit Basen als Katalysatoren ohne weitere Zusätze langsam bei Raumtemperatur über eine noch quellbare Zwischenstufe (Resitol, B-Stufe) zur unschmelzbaren Endstufe (Resit, C-Stufe). Dabei werden Wasser und Formaldehyd abgespalten und die Moleküle vergrößert. Durch Säurezusatz kann die Reaktion beschleunigt werden.

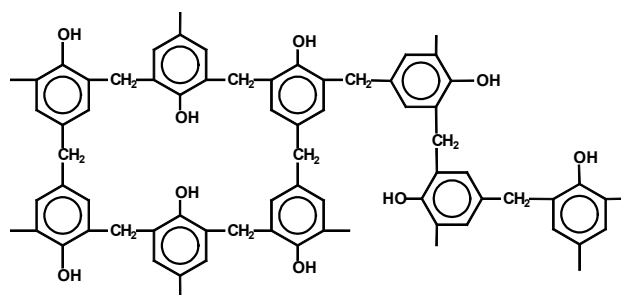


Abb. 2.11 Mögliche Struktur eines ausgehärteten Phenolharzes

¹ Novolake: novus, lat.: neu; lak: schellack - Säuren: Oxalsäure/Salzsäure und Phenolüberschuss

² Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion verändert, ohne dabei verbraucht zu werden. Der Katalysator beschleunigt eine Reaktion bzw. setzt die notwendige Aktivierungsenergie herab, so dass eine Reaktion bei niedrigeren Temperaturen stattfinden kann. Viele Reaktionen sind überhaupt erst durch einen Katalysator möglich, weil die Reaktion ansonsten extrem langsam ablaufen würde.

2.5. Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen - Normen

2.5.1. Allgemeines

Das gewählte Thema ist derart komplex, dass im Rahmen dieser Abhandlung die einzelnen Abschnitte nur in komprimierter Form angerissen werden können mit der Zielsetzung, insbesondere die Problematik der Kunststoffprüfung aufzugreifen und dafür zu sensibilisieren. Fragestellungen, die der Reizwirkung, Toxizität und Rauchgasentwicklung gelten, werden in diesem Zusammenhang nicht dargestellt.

Brandschutz ist ein internationales Anliegen und obwohl Brandverläufe und Baugewohnheiten in allen europäischen Ländern ähnlich sind, zeigt sich, dass in den einzelnen Ländern Auffassungsunterschiede bezüglich der Grundlagen und Maßnahmen bestehen. Dies wird durch die Vielzahl von regionalen Brandschutzvorschriften und durch die nationalen Unterschiede, zum Beispiel bei der Klassifizierung von Bauteilen, deutlich.

Die für das Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen maßgebenden technischen Baubestimmungen sind für Deutschland in der DIN 4102 Teil 1 bis Teil 18 festgelegt. Details der einzelnen Normteile sollen hier nicht erläutert, aber das Grundprinzip des gesamten Normenwerkes erkennbar werden.

Einige Teile der Norm behandeln das Brandverhalten von Baustoffen mit dem Schwerpunkt DIN 4102 Teil 1. Nach diesem Normenteil werden nichtbrennbare Baustoffe der Baustoffklasse A1 und A2 sowie brennbare Baustoffe nach den Klassen B1 bis B3 unterschieden. Die größte Anzahl von Normteilen definiert das Brandverhalten von Bauteilen und Sonderbauteilen mit dem Schwerpunkt DIN 4102 Teil 2. Dieser ist international auf ISO 834 bzw. entsprechende CEN-Normen im Rahmen der europäischen Harmonisierung abgestimmt. In DIN 4102 Teil 2 werden brandschutztechnische Begriffe, Anforderungen und Prüfungen für Bauteile festgelegt. Das Brandverhalten von Bauteilen wird durch die Feuerwiderstandsdauer gekennzeichnet, bei der bestimmte Kriterien im Hinblick auf die Tragfähigkeit, den Temperaturdurchgang und den Raumabschluss zu erfüllen sind. Die Bauteile werden in Abhängigkeit von der Feuerwiderstandsdauer in bestimmte Feuerwiderstandsklassen eingestuft, wobei dies in Abhängigkeit von den Baustoffeigenschaften erfolgt.

Die brandschutztechnische Dimensionierung von tragenden Bauteilen erweist sich im Allgemeinen als unproblematisch. In DIN 4102 Teil 4 sind für die klassischen Baustoffe wie Stahl- und Spannbeton, Stahl und Holz für 95 % der in der Praxis vorkommenden Anwendungsfälle Konstruktionsvorgaben in Abhängigkeit von der erforderlichen Feuerwiderstandsdauer angegeben.

Zu den Anforderungen, die tragende Bauteile für die Dauer des Klassenziels erfüllen müssen, heißt es in der DIN 4102 Teil 2:

Der Prüfbrand soll ein Schadenfeuer im Bauwerk nachbilden. Da es den „praxisüblichen Brand“ nicht gibt, wird der Prüfbrand mit Hilfe einer Standard-Temperatur-Zeit-Kurve im Innenraum des Prüfstandes definiert.

Während des Brandversuches muss die mittlere Temperatur im Brandraum nach der Einheits-Temperatur/Zeit-Kurve ETK ansteigen. In Abb. 2.12 ist die ETK aus einem durchgeführten Brandversuch in Kapitel 9 dargestellt. Die Messung erfolgt mit Thermoelementen nach DIN 43710.

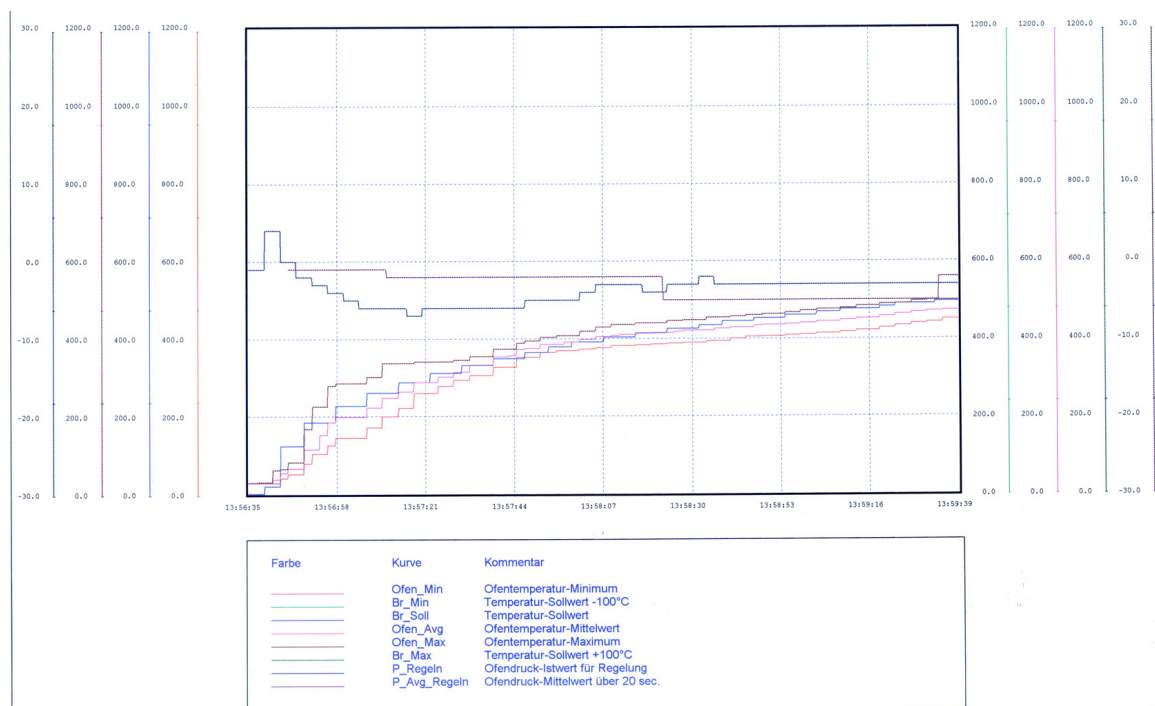


Abb. 2.12 Ausgabeplot der Ofenkurve des 10. Brandversuches aus Steuerungsprogramm nach ISO 834

Der konventionelle Brandschutz geht in der Regel von den bauaufsichtlichen Forderungen aus und erfasst im Wesentlichen die Beurteilung des Einzelbaustoffes und des Einzelbauteils. Diese Einzelanforderungen werden in vielen Fällen sorgfältig betrachtet. Fehler sind jedoch in der Gesamtplanung zu suchen, in der Koordination von Einzelgewerken, die jeweils ein Bauwerk aus unterschiedlicher Sicht beurteilen und den Brandschutz als nebensächlich betrachten. Trotz sorgfältiger Detailbetrachtung der Einzelgewerke konnten sich daher kleine Raumbürände über Knotenpunkte der Tragelemente unterschiedlicher Gewerke zu Großbränden mit weitreichenden wirtschaftlichen Schäden ausweiten. Generell kann man die Aussage treffen, dass die Einstufung aller Bauteile in bestimmte Feuerwiderstandsklassen nur dann möglich ist, wenn tragende Bauteile, Aussteifungen, Anschlüsse und Verbindungen ebenfalls mindestens in die gleiche Feuerwiderstandsklasse eingestuft werden. Eine Holzbinderkonstruktion kann nur dann in die Feuerwiderstandsklasse F30 eingestuft werden, wenn beispielsweise das unterspannende Zugband aus Stahl ebenfalls mindestens in die Feuerwiderstandsklasse F30 eingestuft werden kann. [167]

In DIN EN 1363-1 werden die grundlegenden Verfahren für die Allgemeinen Anforderungen von Feuerwiderstandsprüfungen beschrieben und in DIN EN 13501 wird die Klassifizierung verschiedener Bauteile festgelegt. Für die Prüfung und Klassifizierung des Brandverhaltens von Baustoffen sind in Tabelle 2.4 die derzeit gültigen Normen aufgeführt.

Tabelle 2.4 Prüfungs- und Klassifizierungsnormen des Brandverhaltens

Prüfmethode	Norm
Nichtbrennbarkeit - Ofenprüfung	EN ISO 1182 - DIN 4102
Single Burning Item	EN 13823
Kleinbrennerprüfung Kanten- und Flächenbeflammung	EN ISO 11925-2
Klassifizierung	EN ISO 13501-1

Für spezifische Eigenschaftsmerkmale von Kunststoffen werden im Folgenden einige wichtige Untersuchungsmethoden vorgestellt und deren Anwendungsmöglichkeit erläutert. Die Prüfung der Nichtbrennbarkeit im Ofen sowie die Kleinbrennerprüfung entsprechen in den Grundzügen der bisherigen Norm nach DIN 4102. Für die Prüfung von brennbaren Baustoffen, an die höhere Anforderungen gestellt werden, gab es in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl von Prüfmethoden sowie Beurteilungskriterien bis zur Einigung auf das völlig neue Verfahren des SBI (Single Burning Item). Dies sollte eine europäische Homogenisierung einleiten, wobei das Bewertungskriterium der SBI Prüfung, die sogenannte Figra (Fire Growth Rate), als Kenngröße umstritten ist. Dies ist der maximale Quotient aus der Wärmefreisetzung durch das brennende Produkt und dem Zeitpunkt ihres Auftretens. Liegt der Zeitpunkt der Wärmefreisetzung sehr früh, geht dies umso kritischer in die Bewertung ein. Das kann für einige Kunststoffe (Phenolharz, Melaminharz) zu einer Beurteilung führen, die dem Harz nicht gerecht wird. Würde man die sogenannte MARHE (Maximum Average Rate of Heat Release) als Kenngröße klassifizieren, würde dies zu einer risikogerechteren Beurteilung führen. Dabei wird die Wärmefreisetzung über die gesamte Versuchsdauer stärker mit einbezogen. Als kritisch anzusehen ist die Rauchgasentwicklung, die durch die SMOGRA (Smoke Growth Rate) und mit dem Integral über die ersten 10 Versuchsminuten (TSP_{600s}) beurteilt wird. Die Rauchentwicklung ist vom Brandszenario abhängig. Faktoren wie Schwelen oder Brennen, sowie die Intensität der Brandbeanspruchung und das Sauerstoffangebot spielen dabei eine wesentliche Rolle. Unberücksichtigt bleiben Raumgeometrie und die Rauchgasabzugsmöglichkeit, welche die Sicherheit beeinflusst.

Zur Ermittlung der Brennbarkeit von Kunststoffen werden verschiedene Entflammbarkeitstests durchgeführt: Schwelanfälligkeit, Entzündbarkeit, Neigung zur schlagartigen Flammausbreitung, Wärmeentwicklung, Brandausdauer und Rauchgasentwicklung. So wird z.B. bei der Sauerstoff-Index-Bestimmung (LOI, Limited Oxygen Index) die Sauerstoffkonzentration angegeben, die mindestens nötig ist, um einen Kunststoff gerade noch am Brennen zu halten. Je höher der LOI-Wert eines Werkstoffes, um so schwerentflammbarer ist dieser. In den USA gilt als wichtiger Parameter die Heat Release Rate (HRR) als Indikator für Brandgefahren. Die ASTM hat zur Ermittlung der HRR zwei Testmethoden herausgegeben: einerseits die ASTM E 1354 (Oxygen Consumption Cone Calorimeter) und andererseits ASTM E 906 (Ohio State University). Bei der ASTM E 1354 werden kleine Materialproben kontrollierten Wärmequellen ausgesetzt, um Aussagen über die Wärmeabgaberate, Entflammbarkeit, Massenverlust, Verbrennungswärme und sichtbare Rauchgasentwicklung zu machen. Der kontrollierte Wärmeeintrag ist festgelegt auf 25, 50, 75 und 100 kW/m². Dies entspricht einem kleinen Feuer, einem größeren Abfalleimerbrand, einem bedeutenden Feuer und dem Brand eines Erdölfeldes.

Um sich nicht weiter in der Fülle nationaler und internationaler Prüfverfahren zu verlieren, wird in den Kapiteln 6.2. und 8. auf bewährte Prüfverfahren für Kunststoffe der Thermischen Analyse zurückgegriffen und die Anwendbarkeit bezogen auf glasfaserverstärkte Duroplaste hergestellt. Das thermo-mechanische Verhalten eines jeden Kunststoffes ist abhängig von Zeit, Temperatur und Belastungsgeschwindigkeit sowie Art und Höhe der Belastung. Deshalb kann man grundsätzlich festhalten, dass die Vielfalt der Methodenwahl auch hier nicht zu einer besseren Vergleichbarkeit oder einheitlichen Beschreibung der Werkstoffe beiträgt [36]. An dieser Stelle wird nur ein Ausschnitt vorhandener Literatur aufgeführt, in welcher das Themengebiet bearbeitet wird. In [78] ist eine vollständige und umfassende Literaturrecherche durchgeführt worden und in [49] eine nach Themengebieten aufgearbeitete explizite Literaturzusammenstellung aufgelistet. Aufgrund der umfassenden Betrachtung beider Quellen wird von einer erneuten Wiederholung abgesehen. Stattdessen werden die Literaturquellen in aller Kürze erwähnt, welche sich auf die Bearbeitungsebenen beziehen - und teilweise kritisch hinterfragt.

2.6. Literaturreview

2.6.1. Allgemeines

Bis heute fehlt eine grundlegende und vergleichende Untersuchung zum thermo-mechanischen Verhalten. Viele Autoren [35, 109, 110, 136] beschreiben ausführlich die Probleme des Materialverhaltens von unterschiedlichen Harzen bei erhöhten Temperaturen (vorwiegend Epoxid, Polyester und Phenol) [44, 45, 55, 95, 110, 136, 143], ohne dabei eine zusätzliche mechanische Belastung zu berücksichtigen. Die einzigen Quellen, die die mechanische Belastung mit berücksichtigen, grenzen den Temperaturbereich ein, belasten nur zu bestimmten Temperaturen oder trennen die thermische Belastung zeitlich von der mechanischen. Andere [101] untersuchen die Fasern (Kurzglasfasern/Gewebe) bei Variation der Probendicke [22, 59, 139] und des Glasgehaltes [136, 62]. Häufig werden Probenform [19, 62, 87, 121, 164], Beanspruchungsart [1, 96, 111, 150, 171] sowie Prüf- und Proben-temperatur [19, 23, 3, 55, 1, 95, 121, 136, 144] nach produktspezifischen Parametern gewählt, ohne die grundlegenden thermischen und mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe zu ermitteln. So sind zum Beispiel Angaben über die "Abbrandtiefe" des Materials [53, 105, 112] nicht vergleichbar, da der Aufbau der Verbundkörper (Gelege, Gewebe, Wicklung) unterschiedlich ist.

Durch den einfachen und weit verbreiteten Einsatz von Additiven zur Flammhemmung und zur Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften oder der Oberflächenbeschaffenheit ist ein Vergleich der Messergebnisse oft nicht möglich [19, 35, 40, 58, 1, 104, 72, 136, 144]. Bis heute existieren keine Regelungen, die die Tauglichkeit von Verbundkunststoffen bei Feuer oder Explosionen zertifizieren.

In [65, 64, 68, 96] präsentieren die Autoren die Möglichkeit einer experimentellen Materialcharakterisierung, mit welcher kinetische Parameter wie die spezifische Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit von thermisch zersetzten Verbundkunststoffen bei erhöhten Temperaturen gewonnen werden können. Eine vollumfängliche Materialcharakteristik glasfaserverstärkter Kunststoffe liegt nicht vor. Der Effekt der Pyrolyse von Verbundkunststoffen wird in [12, 91, 92] beschrieben.

2.6.2. Thermische Analyse glasfaserverstärkter Polyester-, Vinylester-, Phenolharze

• Glasfaserverstärkter ungesättigter Polyesterharz - UP

In Versuchen an den Kanten von GFK-Platten mit Variation der Dicke und Harztypen untersucht [81] Kennwerte, die auf amerikanischen Normen beruhen. Die Arbeit zieht einen Vergleich zwischen flammgeschützten und Standard-Harzen. Die flammgeschützten Polyesterharze sind mit anorganischen Additiven ausgestattet und zeigen eine um 40 Sekunden verzögerte Entzündungstemperatur bei einer Belastung von 25 kW/m². Bei höheren Belastungen schwindet der Einfluss des Additivs. Eine Untersuchung des Autors [82] beschäftigt sich wiederum mit halogenierten ungesättigten Polyesterharzen, wobei der Fokus auf der Beobachtung von entstehenden Gasen bis 380 °C liegt. In [137] wird als Füllstoff Silikat anstelle von Glasfasern verwendet. Die Zugabe ist aber mengenbegrenzt, da durch den Füllstoff die Festigkeit reduziert wird. Die Umgebungseffekte auf glasfaserverstärkte Polyester- und Vinylesterharze bearbeitet [145]. Die Prüftemperaturen liegen zwischen 23 °C und 93 °C bei Variation der Luftfeuchte bis zu 100 % und deren Salzgehalt.

In [73] stellt der Autor die Abhängigkeit vom Molgewicht des Polyesterharzes zur Wärmeformbeständigkeit [160] her und zeigt durch Untersuchungen mittels DMA, dass es durch die Wahl des chemischen Aufbaus und der Formstoffeigenschaften möglich ist, den Verlauf der Torsionsmodulkurve um 35 °C zu höheren Temperaturen zu verschieben.

[128] zeigt einen Zusammenhang des Effekts von Initiatorgehalt und Temperatur auf die Aushärtung ungesättigten Polyesterharzes auf. Dabei wird gleichzeitig die Theorie der Superposition der Zeit-Temperaturverschiebung über den Umsatz untersucht und als anwendbar angesehen. [109] beschreibt die Steifigkeitseigenschaften von Polyester-, Epoxid- und Phenolharz-Verbunden nach einseitiger Feuerbeanspruchung. Dabei wird die Abbrandtiefe an einem Zwei-Schichtmodell bestimmt und diese als querschnittreduzierend in eine analytische Steifigkeitsbetrachtung eingebunden. Hierbei wird davon ausgegangen, dass nur der verbrannte Teil, der auch optisch als solcher feststellbar ist, als nicht mehr tragfähig betrachtet werden kann. Diesem Ansatz kann nicht zugestimmt werden. Diese Arbeit kann als Fortführung, teilweise auch als Wiederholung der Arbeit von [110] betrachtet werden.

In [136] beschreibt der Autor ausführlich unterschiedliche Verbunde unter Einfluss der Zunahme der Materialdicke. Dabei werden sowohl Glasgehalt, Harztyp (polyesterbasierende Harze, bromiert) und die Brandbelastung verändert und in Abhängigkeit der Zeit gesetzt.

[35] hingegen fokussiert in seiner Arbeit die Brandgefahren auf Schiffsstrukturen. Dabei werden grundsätzlich phenolbasierende Harze untersucht, aber keine zeitbezogenen Angaben gemacht. So wird mittels HRR der Vergleich nur über ein anderes Harz angestellt, so dass der Eindruck eines überragenden Harzsystems entsteht. Kritisch betrachtet [62] die brandtechnische Vergleichbarkeit glasfaserverstärkter ungesättigter Polyester mit verschiedenen Laborgeräten bei strikter Normanwendung. Er bestreitet die direkte Bestimmungsmöglichkeit von Kunststoffen unter Brandbeanspruchung durch die derzeitigen labormäßigen Tests.

- **Glasfaserverstärkter Vinylesterharz VE**

[75] untersucht über die DSC die Aushärtereaktion von Vinylester mit unterschiedlichem Glasgehalt, um einen möglichen Einfluss auf das Endprodukt in Bezug auf die jeweiligen Herstellungsverfahren zu ermitteln. Der Autor [172] beschreibt die Aushärtereaktionen in einem Temperaturbereich von 35 °C bis 90 °C unter Verwendung der Reaktionskinetik. T_g wird in Abhängigkeit vom Aushärtegrad gesetzt und zeigt ein lineares Verhältnis auf. [10] stellt ebenfalls T_g in Funktion vom Aushärtegrad für zwei verschiedene Harzsysteme. Die analytische Methode der FTIR (Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie) gibt Aufschluss über die chemischen Reaktionsprozesse. Dieser Zusammenhang wird auch von [173] beschrieben und in Spektrenaufzeichnungen bis zu Temperaturbelastungen von 90 °C ausgewertet. Dabei wird nicht voll ausgehärtetem Material mit freiem Styrolgehalt ein plastizierender Effekt zugeschrieben. [108] beschreibt die HRR von Glas/Vinylester unter besonderer Betrachtung des CO- und CO₂-Ausstoßes in Funktion der HRR. Interessanterweise werden die TGA-Kurven für Polyester-, Vinylester- und Epoxid-Harz unter inerter Atmosphäre in einer Abbaustufe mit gleichem Verlauf bei einem onset von 350 °C dargestellt. Der Autor [142] zeigt, dass das Vinylester bereits bei 121 °C mehr als 50 % Festigkeitsverlust aufweist. In [21] wird über die DMA die Temperatur für den Elastizitätsmodulabfall sogar schon bei 90 °C festgelegt und in diesem Kontext eine bessere Grundlagenforschung für den Einsatz an Ingenieurbauwerken gefördert. [141] kann einen extremen Speichermodulabfall zwischen 93 °C und 121 °C durch einen DMA-Versuch feststellen. Einen weiteren Zusammenhang von T_g und Elastizitätsgröße E unter Einfluss der Wasseraufnahme in Abhängigkeit vom Molekulargewicht stellt [76] her. Der Elastizitätsmodul sinkt mit steigendem Wassergehalt [46]. Dadurch verschiebt sich auch der Dämpfungswert des Materials zu tieferen Temperaturen. Dies untersucht [8] und wird in [36] bestätigt. Einzig scheinen hier die Dämpfungswerte für ein duroplastisches Material sehr hoch. Über REM-Aufnahmen wird das Ablösen von Faser und Matrix dargestellt. Häufig wird über Modellvorstellungen (Abbaureaktionen über die Materialdicke) versucht, das Material zu beschreiben [86]. Dabei dienen die über die Thermische Analyse (TGA/DSC) gewonnenen Materialparameter in Funktion der Zeit als Grundlage zur Beschreibung der Abbauprozesse. Die Untersuchungen zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit und der Wärmekapazität gehen in Temperaturbereiche von bis zu 1100 °C. Innerhalb von 320 °C bis 380 °C zeigt das Material über die TGA einen Massenverlust des Harzes von 100 %. Weiter wird die Wärmekapazität verschiedener Materialproben in Form von Puder, Fragmenten und Abschnitten getestet und ein Vergleich mit unterschiedlichen Heizraten gemacht, die eine bessere Übereinstimmung untereinander zeigen. In [93] wird über ein 10,9 mm dickes Element, welches einseitig feuerbeansprucht wird, die Temperatur gemessen. Mittels Modell, basierend auf kinetischen Parametern und bestimmt über die TGA, wird versucht, eine gute Näherungsgleichung zu finden. Die kalorische Größe c_p wird über die Mischungsregel von Faser und Matrix bestimmt. Diese wurde in [54] bereits für nicht unbedingt empfehlenswert seitens einer Simulationseingabe betrachtet.

Der Autor [140] stellt einen Temperaturverlauf über eine Schichtdicke dar. Innerhalb von weniger als 200 Sekunden stellen sich auf der Oberfläche Temperaturen von ~ 700 °C ein. Dies lässt sich eher auf die gemessenen Temperaturen der ETK zurückzuführen als auf tatsächliche Temperaturen der Profloberfläche.

• Glasfaserverstärkter Phenolharz PF

Ein typisches Beispiel für den Umgang mit Kennwerten, die über die Thermische Analyse ermittelt werden, findet man in der Literatur [153]. Hier werden experimentelle Werte aus Versuchen über die Schichtdicke mit einer Dichtebestimmung über die TGA (ohne Angabe der Atmosphäre) eines anderen Autors aus unterschiedlichen Publikationsjahren aufgegriffen und anhand eines modifizierten Modells aus [86] validiert. Fraglich ist die Gleichung der Dichte bis 1100 °C, da aus dem Temperaturprofil hervorgeht, dass nur eine zeitliche Betrachtung bis ~120 Sekunden besteht und die Dichte weiterhin eine Konstante ist. Die Beschreibung der 3D-Diagramme mit einer Berechnung mittels der Arrheniusgleichung, die nicht in Vergleich zu den Experimenten gesetzt worden ist, sollte in Frage gestellt werden. Bei einer anderen Beschreibung des Materials (über 175 Sekunden) trennen sich experimentelle und Gleichungskurven erheblich. Ein denkbarer Grund könnte die Vernachlässigung der ersten Abbaustufe in diesen Temperaturbereichen sein.

Früh untersucht bereits [45] die Beeinflussung des Abbauverhaltens durch Additive. Dabei stellt er den Unterschied von Bor versetzten Phenolharzen und unmodifizierten Phenolharzen fest. Die Abbaustufe kann um ~200 °C zu höheren Temperaturen verschoben werden. Eine Veröffentlichung von [44] über die Anwendungsmöglichkeiten und das neue Vertrauen in Kunststoffe, die auf Phenolharz basieren, bietet einen guten Überblick, schränkt aber auch gleichzeitig die Gebrauchstemperaturen bis auf ~200 °C ein. Damit besteht immer noch eine thermische Überlegenheit zu anderen Kunststoffen.

Hingegen gibt [57] in seinem Versuch ein Abbruchkriterium nach Erreichen von 140 °C auf der Kaltseite vor. Er bestimmt den Temperaturverlauf über eine Schichtdicke von 11,0 mm mit 9 applizierten Thermoelementen in verschiedenen Schichttiefen. Ein ähnlich aufgebauter Versuch von [56] findet bereits 1998 statt. Die Laminatdicke beträgt 12,6 mm mit sechs eingebetteten Thermoelementen in unterschiedlichen Schichten. Die gemessenen Temperaturen sollen in eine numerische Berechnung Eingang finden.

[63] untersucht die Wärmekapazität von glasfaserverstärktem Phenolformaldehyd-Harz bis 1500 °C unter inerter Atmosphäre. [42] hingegen ermittelt mit einer DMA den Einfluss der Aushärtetemperatur auf die Steifigkeit unter isothermen Bedingungen und Probekörpergeometrien in einer Dicke von 0,2 mm. In einem Versuchsprogramm stellt [13] den Dämpfungswert von Phenolformaldehyd-Harz als quantitativen Maßstab zur Beurteilung des Aushärtegrades dar. [115] konzentriert sich bei seiner Untersuchung der Brandeigenschaften bienenwabenförmiger Phenolharz-Verbunde auf die chemische Betrachtung, die Spektrendarstellung in Abhängigkeit von der Zeit und die Aufzeichnung der stöchiometrischen Bestimmung entstehender Gase (CO₂ und CH₄).

Eine weitergehende Beschreibung der Gasentwicklung im Aushärtvorgang findet man in [123] und eine Untersuchung über die Zunahme der Steifigkeit und der Dämpfungswerte mittels einer DMA in [83]. Einen Überblick über bestehende Brandversuche gibt [69]. Dort beschreibt er Kleinbrennertests zur Einschätzung von Faserverbundstrukturen bei Brandgefährdung im Flugzeugbau. Die Materialprüfung für das Phenolharz wurde nach 900 Sekunden ohne große optische Einbußen abgebrochen, ohne eine Materialempfehlung auszusprechen.

2.6.3. Brandversuche von Verbundkunststoffen

Zur Untersuchung der Eigenschaften von GFK wird das Material intensiven lokalen Wärmequellen, wie denen eines Lasers ausgesetzt, siehe [59] und [60]. Die Entzündungseigenschaften von glasfaserverstärktem Polyester und Epoxidlaminaten wird von [5] mit einem Cone Calorimeter untersucht.

In [19] beschreibt der Autor Brandversuche an verkleideten Profilen. Aufgrund der parallel zur Oberflächentemperatur verlaufenden ETK-Kurve des Phenolprofils kann man auch hier von einer nicht eindeutig zuzuordnenden Messung der Temperaturen ausgehen.

Das Abbrandverhalten von profilierten Trägern ist nur in [17] beschrieben. Die einzige Basis dafür ist eine Tg-Bestimmung mittels DMA unter Stickstoff, dessen Wert in Verbindung mit einem Vier-Punkt-Biegeversuch gebracht wird. Dabei wird bei weniger als 10 % Tragfähigkeitsausnutzung und über die Durchbiegung nach Erreichen von Tg eine Empfehlung als Baumaterial für mehrgeschossige Gebäude ausgesprochen.

Ofenversuche werden auch noch von [18, 22, 24] mit Plattenmaterial durchgeführt. Die Autoren von [53] entwickeln ein mathematisches Modell für GFK-Flächenelemente, die einem Brand ausgesetzt waren. Dieses Modell ist eine vereinfachte Darstellung des Modells von [65]. Es beschreibt einseitig beschichtete Polyesterharz basierende glasfaserverstärkte Flächenelemente, die in einem Ofen nach der Hydrocarbon-Kurve getestet wurden, wobei die Rückseite isoliert war. Sie nutzen die Finite Differenz-Methode, um die Differentialgleichungen zu lösen. Das [165]-Modell zieht noch den Feuchtigkeitsaustausch in die Überlegungen mit ein.

[123] entwickelt selbst ein Modell von Sandwichelementen, ohne das Zersetzungsverhalten zu berücksichtigen. Von 1996 bis 1998 werden von [22] einige Untersuchungen vorgestellt, die über Brandversuche mathematische Gleichungen aufgestellt haben.

[88 - 92] untersuchen GFK-Flächenelemente, die einem Brand ausgesetzt waren und implementierten in ihn den Gewichtsverlust über die Zeit. In [20, 112, 113] wird den Glasfasern eine isolierende Wirkung im Laminat zugeschrieben und somit dem Material ein positiver Effekt für das Brandverhalten bescheinigt. Ihre positiven thermischen Eigenschaften aufgrund geringer Wärmeleitfähigkeit bewirken, dass ihnen eine gute Tragfähigkeit über die Zeit zugeordnet wird. Diese Aussagen gehen meist auf Versuche zurück, die das Material partiell thermisch belasten, ohne die Beeinträchtigung eines Bauteils bei Brandbeanspruchung über die gesamte Länge oder Fläche zu untersuchen. Auch wird eine mechanische Belastung vernachlässigt. So kann diesen Arbeiten nur eine Gültigkeit bei entsprechenden Versuchsrandbedingungen zugeordnet werden, aber nicht eine Verallgemeinerung auf die Strukturintegrität von Tragelementen. Eine partiell betrachtete Materialeigenschaft hat nur solange einen Vorteil, sofern die globale Charakterisierung nicht dominiert.

2.6.4. Numerische und analytische Modelle

In den vergangenen Jahren gab es eine Reihe von Versuchen, mathematische Modelle aufzustellen, welche die thermischen und strukturell bedingten Verbundreaktionen während des thermo-chemischen Zerfalls beschreiben.

Einige Autoren [85, 92, 9] analysieren die Kunststoffmatrix der Verbundkunststoffe während des Materialabbaus bei hohen Temperaturen. Sie entwickeln eine Finite Differenz-Methode für eindimensionale dünne Platten. Die Methode von [147 - 149] verbindet die Gleichungen des Energie-, Massentransportes und der Bewegungsenergie und lösen diese Gleichungen zu jedem Zeitpunkt der Belastungen. Dies ermöglicht ihnen eine Generierung von zweidimensionalen Geometrien.

[66, 67] stellen verschiedene Methoden der Ermittlung kinetischer Parameter von zersetztem Verbundmaterial vor. Henderson und Wesiak beziehen in ihr eindimensionales Modell den durch thermo-chemische Zersetzung entstehenden Druck infolge einer Gasentwicklung mit ein. Die Temperatur, der Druck und die Massenänderung werden basierend auf einem Energiegleichgewicht und chemisch kinetischer Gleichungen berechnet. Die Effekte der Zersetzung von Verbundmaterialien werden von [11, 12] beschrieben.

[44, 45] macht eine Reihe von Untersuchungen am Phenolharz. Aufgrund seiner Empfehlung folgt weitere Forschung zur mathematischen Beschreibung. [91, 92, 9, 94] untersuchen FRP während des Abbaus bei hohen Temperaturen. Sie entwickeln daraus Finite Differenz-Gleichungen für eindimensionale dünne Platten. Analytische Methoden beschreiben das Spannungs- und Versagensverhalten durch Zersetzung der Matrix und Delamination der Fasern.

Häufig sind die numerischen Lösungen zu speziell, oder basieren auf Modellvorstellungen, die nur mit einem großen mathematischen Aufwand umgesetzt werden können.

In einer Reihe von Publikationen [25 - 34], erforscht Y. I. Dimitrienko mit Hilfe numerischer Methoden die thermischen Dehnungen, den inneren Wärme- und Massenverlust und die Abbrandtiefe infolge lokalen Wärmeeinflusses. Er verifiziert experimentelle Werte mit analytischen Resultaten bei physikalisch-chemischen Prozessen des Zerfalls und Abbrandes des Harzes.

Eine allgemeine Beurteilung der Notwendigkeit des Forschungsbedarfs auf diesem Gebiet gibt [142, 79]. In [49] wird zusätzlich eine differenzierte Bewertung der Forschungslücken mit Wichtung der Dringlichkeit aufgezeigt.

Diese Arbeit verfolgt den Ansatz, die aufgezeigten Forschungslücken zu minimieren. Dabei sollen grundlegende und einfache Zusammenhänge aufgestellt werden. Wie in der Materialbeschreibung Kapitel 1.4 beschrieben, werden Standardwerkstoffe untersucht und deren thermischen und thermo-mechanischen Materialkennwerte ermittelt Kapitel 8. Diese sollen als Basis (Referenzwerte) anderer modifizierter Grundwerkstoffe herangezogen werden können. Durch die Kombination experimenteller Untersuchungen der Thermischen Analyse als Eingangswerte von numerischen Simulationen und den zusätzlich durchgeführten Brandversuchen an Tragelementen wird die Möglichkeit gegeben, Vergleiche von Modell zur Realität herzustellen und aufgestellte Modelle zu validieren. Dieser Ansatz ist bisher nicht vorhanden.

3. Probenpräparation

3.1. Bestimmung der Probengeometrien

Mit zunehmender Miniaturisierung steigen die Anforderungen an die Prüfkörper Kapitel 1.4 und deren Herstellung. Die experimentellen Randbedingungen mechanischer und thermo-mechanischer Prüfverfahren beeinflussen die Probengeometrien und deren Herstellungsverfahren. Für Untersuchungen der thermischen Werkstoffcharakterisierung mit Dynamischer Scanning Kalorimetrie und Thermogravimetrieanalyse müssen die Prüfkörper in Geometrien von $D \times T \leq 4$ und ≥ 2 mm hergestellt werden. Die Probengrößen entsprechen je nach Dichte des Materials einer Einwaage von 15 mg – 30 mg. Auch die Dynamisch-Mechanische Analyse als Bestandteil der Thermischen Analyse verlangt eine Geometrie der Prüfkörper, die sich nur in bestimmten geometrischen Grenzen bewegen darf.

In Tabelle 3.1 sind die entsprechenden Geometrieangaben für die Prüfkörper der einzelnen Untersuchungsmethoden aufgeführt. Im Vergleich dazu stehen die in den jeweiligen Grenzbereichen geforderten Abmessungen des Geräteherstellers in [152].

Tabelle 3.1 Grenzbereiche der Probengeometrien

Prüfgerät		Belastungsart	Probengeometrien	Herstellerangaben
TA 2980 DMA Thermisch mechanische Analyse	Zwick/Roell mechanisch	Drei-Punkt- Biegung	50 x 10 / 5 x 2 mm L x B x H	$\geq 50x \geq 5x \geq 1$ mm Zwick/Roell, Drei-Punkt-Biegung
			50 x 10 / 5 x 2 mm L x B x H	$\leq 50x \leq 15x \leq 7$ mm DMA - three point bending-clamp
MT 823° DSC MT 851° TGA Thermische Analyse			$D \leq 4$ mm $T \geq 2$ mm ab 40 μ l	Aluminiumtiegel Standard 40 μ l Standard 100 μ l Aluminiumoxidtiegel Standard 70 μ l
Muffelofen Thermische Analyse			26 x 8 / 32 x 8 mm D x T	
		D = Durchmesser T = Dicke	L = Länge B = Breite	H = Höhe

Um den Prüfumfang zu begrenzen, wurde nur die Probenbreite der Drei-Punkt-Biegeversuche variiert. Der entstandene Einfluss der Verhältnisse von L/B und H/B sollte dabei in Kapitel 4 untersucht werden. Aufgrund der kleinen Geometrien erhöhte sich der Herstellungsaufwand gleicher Proben bei minimalen Toleranzen. Durch die zunehmende Verkleinerung gewinnen Einspanneffekte an Bedeutung, welche die Ergebnisse wesentlich beeinflussen können. Die Prüfkörper wurden mit Abmessungen hergestellt, die sich an die DIN EN ISO 6721 anlehnen und sowohl die Materialsteifigkeit als auch die Herstellerangaben berücksichtigen. Obwohl der Einsatz der richtigen Bearbeitungsverfahren im ersten Augenblick trivial erscheint, sind durch die Wahl der Technik starke Beeinträchtigungen in den Messungen möglich.

Es sollte ein Herstellungsverfahren gefunden werden, dessen Einfluss auf den Probekörper so geringfügig wie möglich war. Dazu wurde ein umfangreiches Evaluationsverfahren zur optimalen Prüfkörperherstellung aufgestellt. Zur Auswahl standen manuelle, mechanische und Strahlverfahren, welche sukzessiv getestet wurden. Der Grad der Probenveränderung durch die Verfahrenstechnik galt als Ausschlusskriterium. Beispielhaft dafür waren die Versuche mit einer Laserschneidmaschine (X-660 der Fa. Universal Laser Systems GmbH) an der ETH Zürich. Dieses Verfahren ist für glasfaserverstärkte Duroplaste nicht geeignet, da der entstandene Abbrand an den Seitenrändern der Probe zu erheblich war. Abb. 3.1 zeigt, dass durch die Wahl der Laserintensität der Abbrand an den Schnittkanten reduziert, aber nicht vermieden werden kann. Die Schneidleistung ist auch bei höchster Intensität auf wenige Tiefenmillimeter begrenzt.

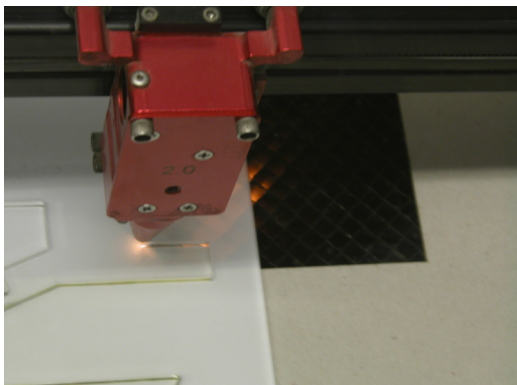


Abb. 3.1 Laser im Schneidevorgang und die Auswirkungen auf die Schnittkanten nach Intensität

Als Stellvertreter der maschinellen Verfahren haben sich die Oberfräse und das Diamantsägeblatt bewährt. Der Einsatz eines Diamantsägeblatts ermöglichte präzise Schlitze und Schnitte, insbesondere bei der Applikation von Thermoelementen an den Prüfkörpern der Brandversuche. Die Energiezufuhr durch Reibung konnte auf ein nicht nennenswertes Maß reduziert werden, da die Drehzahl der Standbohrmaschine reguliert werden konnte, in die das Blatt eingespannt war. Damit wurde eine Materialbeeinflussung infolge Wärme an den Schnittkanten vermieden. Die Oberfräse konnte als ideales Werkzeug zur Reduzierung der gewünschten Querschnittsdicken evaluiert werden. Abb. 3.2 zeigt diesen Vorgang an der Universal Werkzeugfräsmaschine FP1 der Fachhochschule Ansbach. Infolge der niedrig gewählten Drehzahl ist die Rotation der Walzenstirnfräse gut zu erkennen.



Abb. 3.2 Vorlauf der Oberfräse zur Querschnittsreduktion eines glasfaserverstärkten Phenolharz-Probekörpers 50 x 10 x 2 mm

Der maschinelle Einsatz eines Wasserstrahlschneiders, wie er sonst in der Kunststoffverarbeitung üblich ist, wurde zu Beginn der Evaluation ausgeschlossen. Die Bedenken, dass dies zu einer Erhöhung der Feuchtigkeitsvolumina der Prüfkörper führen und die Messwerte nachhaltig beeinflussen könnte, grenzten das Verfahren aus. Die Feuchtigkeitsaufnahme hätte zu einer zusätzlichen Trocknungszeit der Proben unter Raumtemperatur geführt, wobei nicht von einer gleichmäßigen Trocknung aller Prüfkörper ausgegangen werden konnte. Diese Bedenken erwiesen sich aber als unbegründet.

Nur durch Wasserstrahlschneiden mit einer Beimengung von abrasivem Strahlgut in einer Feinheit von 120 tex war es möglich, eine hervorragende Kantenqualität zu erreichen. Die Strahlqualitäten von zwei Anbietern dieses Verfahrens sind in Abb. 3.3 dargestellt. Der untere Bildabschnitt zeigt, dass durch die Wahl größeren Strahlgutes Abrundungen an den Oberflächen der Seitenränder des Schnittes entstanden sind. Die Probekörper waren nur mit Hilfe von Schneidwerkzeug heraus zu schneiden, worauf sie sich schichtweise auftrennten und nicht mehr den gewünschten Probekörpergeometrien entsprachen. Deshalb wurden alle Proben aus dem im oberen Bildabschnitt dargestellten Profil verwendet. Profilierte Träger sollten nicht über die Querschnittshöhe abgelängt werden, da dies zu Ausfransung der Ränder in den unteren Schneidbereichen führt. Weiterhin sollten im Reinwasser der Maschine keine chemischen Zusätze enthalten sein. Diese können in den Messungen der thermischen Analyse nachgewiesen werden, zum Beispiel wurde ein übermäßiger Chloranteil in den Zersetzungsgasen einer glasfaserverstärkten Polyesterharzprobe aufgezeichnet. Chlor wird zum Desinfizieren des Wassers im Schneidbecken des Wasserstrahlgerätes eingesetzt. Dieses Verfahren wurde genutzt um die Probekörper für die mechanischen Untersuchungen und die thermo-mechanische Analyse herzustellen.

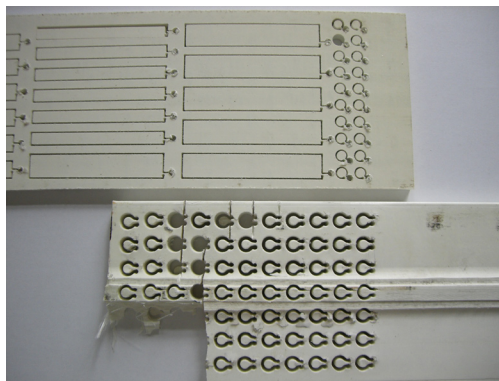


Abb. 3.3 Gegenüberstellung der Wasserstrahlergebnisse von zwei Anbietern

Der Umfang der Prüfkörpervorbereitungen für die Brandversuche am Kleinversuchsofen KVO der EMPA in Dübendorf reduzierte sich auf das Kürzen der gelieferten Sechsmeter-Profile auf Einheiten von 1,5 Meter Länge. Das Ablängen wurde mittels einer Kappsäge ohne Einsatz von Kühlmittelflüssigkeit vollzogen. Durch die Flüssigkeit delaminierte im Testlauf der obere Laminataufbau beidseitig über die gesamte Steghöhe des Profils. Dadurch wurde das Profil nicht nur mechanisch stark geschädigt, sondern infolge Feuchtigkeitseintrages auch physikalisch in seinen Eigenschaften verändert.

4. Biegung

4.1. Allgemeines

Einer der Vorteile von faserverstärkten Verbundkunststoffen besteht darin, dass ihre mechanischen Eigenschaften durch die Wahl der Verbundkomponenten, den Herstellungsprozess und die Nachbehandlung über weite Bereiche variiert werden können. Welche mechanische Eigenschaft für einen Verbundkörper am günstigsten ist, hängt unter anderem stark von der Beanspruchungsart (statische/dynamische Belastung, Schlag usw.) ab, der er bei seiner Anwendung ausgesetzt ist.

Für die experimentelle Bestimmung der Verbundkörperfestigkeit ist der Biegeversuch am besten geeignet, da er im Gegensatz zum Zugversuch keine zusätzlichen Einspannprobleme aufwirft. Der Biegeversuch ergibt jedoch bei unidirektional verstärkten Verbundkörpern oft geringere Festigkeitswerte als der Zugversuch, während dieses Verhältnis bei unverstärkten sprödbrechendem Material umgekehrt ist.

Die geringere Biegefestigkeit bei unidirektional verstärkten Faserverbundwerkstoffen wird dadurch verursacht, dass im Biegeversuch im Bereich der Zugspannungen in Probenlängsrichtung ein Schubspannungsgefälle quer dazu überlagert ist und damit kein reiner Zugbruch auftritt. Aber die Scherfestigkeit ist oft gering. Man macht sich diese Scherbeanspruchung andererseits während der Biegefestigkeitsprüfung zur Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeit nach ASTM D 2344 (short-beam test) zunutze. Dazu wird der Abstand der Biegeauflager soweit verkürzt, dass die so verstärkte Schubspannung ein Versagen durch Delaminierung erzwingt. Auf diese Weise gewinnt man ein Maß für die Haftung zwischen Faser und Matrix [71].

Die im Rahmen der Untersuchungen zum mechanischen Verhalten durchgeführten Versuche beschränken sich ausschließlich auf die Drei-Punkt-Biegung. Hier sollen für verschiedene Materialkombinationen (Glasfaser/UP, VE, PF) die verbundspezifischen Eigenschaften, wie Verformungseigenschaften und Bruchverhalten unter Raumtemperatur anhand einiger charakteristischer mechanischer Prüfdaten beschrieben werden. Zu diesem Zweck wird der statische Biegetest ausgewählt. Die Ergebnisse der Untersuchung sollen gleichzeitig als Vergleichswerte der in Kapitel 8.2., 8.3., 8.4. durchgeführten thermo-mechanischen Materialkennwerte zum Zeitpunkt $t = 0$ dienen.

4.2. Probekörper

Für jeden der drei glasfaserverstärkten Kunststoffe wurden fünf Biegeproben in Anlehnung an die in DIN EN ISO 14125 geforderten Probengeometrien hergestellt und getestet, siehe Tabelle 4.1. Das verwendete Probenmaterial ist in Kapitel 1.4 beschrieben. Der Fasergehalt liegt bei 60 - 65 Gew.% siehe Tabelle 5.3, bei einem unidirektionalem Laminataufbau.

Die grau hinterlegten Felder sind zu Vergleichszwecken mit aufgeführt und richten sich nach den in Tabelle 4.1 angesprochenen Randbedingungen der Klemmenabmessungen des Geräteherstellers.

Tabelle 4.1 Geometrien der Probekörper in Abhängigkeit der Bezugsgröße

	Prüfkörpergeometrien [mm]			
	L	l	b	h
DIN EN ISO 14125	40	60	15	>1;<3
maximale Abweichungen	+0/10	±1	±0,5	±0,2
Universal Prüfmaschine Zwick/Roell	50	60	10	2
	50	60	5	2
Thermische Analyse (DMA)	50	60	10	2
	50	60	5	2

L = Auflagerabstand, l = Probenlänge

Die Herstellung und Konditionierung der Probekörper durch das Wasserstrahlschneidverfahren Abb. 4.1 ist im Kapitel 3.1 beschrieben und wird an dieser Stelle nicht ein weiteres Mal aufgearbeitet.

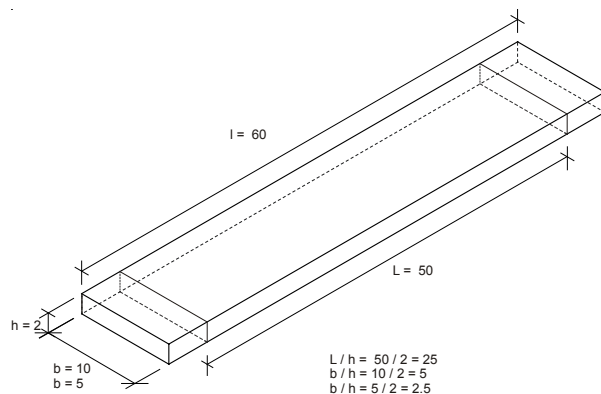
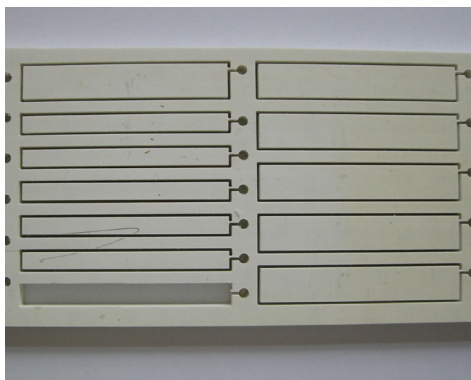


Abb. 4.1 Wasserstrahlgeschnittene GF-Vinylesterharz-Prüfkörper mit Breiten von 10 mm und 5 mm

Das Verhältnis von Auflagerabstand zu Probendicke L/h hat einen maßgeblichen Einfluss auf den Spannungs- und Verformungszustand einer Biegeprobe, siehe Abb. 4.2. In [47] werden verschiedene Werkstoffe bezüglich ihres Biegemoduls in Abhängigkeit von ihrem L/h Verhältnis untersucht. Der Autor stellt fest, dass bereits bei $L/h = 15$ eine weitestgehende Übereinstimmung der Biegemodulwerte des ud 0 – Verbundes mit einem Lagenaufbau $[0]_{19}$ und des Laminats 0 mit dem Lagenaufbau $[0_7\pm 45/90]$ besteht. Oberhalb dieses Wertes bleiben die Modulwerte für das Laminat 0 konstant. Ab dem Verhältnis $L/h = 25$ steigen sie näherungsweise linear an.

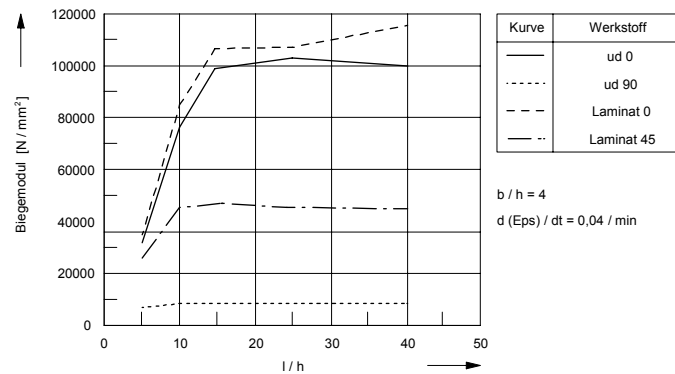


Abb. 4.2 Einfluss des Auflagerabstandes auf das Biegemodul unter Variation des Laminataufbaus [47]

Der Verbund ud 0 erreicht bei $L/h = 25$ einen Grenzwert, kann aber ab dem Verhältniswert von 15 in guter Näherung als konstant angenommen werden.

In [71] wird die Beeinflussung des Verformungsverhaltens der untersuchten Faserverbundwerkstoffe in Folge Querkontraktionsbehinderung durch eine ausgedehnte Geometrie bei großem $L/h = 40$ als gering eingestuft. Eine mögliche Erklärung ist eine durch die Faserverstärkung der Matrix bereits vorliegende weitreichende Querkontraktionsbehinderung im Werkstoff selbst.

Das in dieser Arbeit konstant definierte $L/h = 25$ - Verhältnis der Biegeversuche ergibt sich mitunter aus der Forderung der Norm. Diese gibt vor, dass Länge und Dicke der Probekörper in dem bevorzugten Verhältnis von $L/h = 20 \pm 1$ stehen sollen. Dabei wird im Falle unidirektional faserverstärkter Probekörper eine erhöhte Auflagerdistanz zur Vermeidung von Delamination durch Scherung eingeräumt. Damit wird erreicht, dass die Scherbeanspruchungen der Probekörper eine untergeordnete Rolle spielen. Gleichzeitig wird aber die Forderung zur Erhöhung der Probenhöhe postuliert, was wiederum die Probenkörperbreite beeinflusst.

Die Forderungen der Norm waren nicht in Einklang mit den erforderlichen geometrischen Abmessungen der Drei-Punkt-Biege-Klemme der DMA (maximaler Auflagerabstand 50 mm) und den Materialeigenschaften zu bringen. Da eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse (Zwick/Roell - DMA) gewährleistet werden sollte, wurden die Abmessungen der Probekörper, siehe Tabelle 4.1, festgelegt. Die geometrischen Verhältnisse wurden somit zu Zwangsprodukten, deren geringer Einfluss aber vernachlässigbar ist.

4.3. Versuchsbedingungen

Die Biegeversuche wurden mit einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick/Roell, Typ 1455 unter Verwendung einer Drei-Punkt-Biegeanordnung in Anlehnung an DIN 53457 (alt) / DIN EN ISO 14125 Abb. 4.3 a+b durchgeführt. Alle Untersuchungen erfolgten bei Normklima $23\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ und $50\% \pm 5\%$ relativer Feuchte nach DIN 50014. Diese Umgebungsbedingungen wurden mittels Hygrometer während der Versuchsphase überwacht und konstant gehalten. Die Probenanzahl war in der Regel auf 5 Proben je Versuch limitiert. Geprüft wurden mindestens drei Proben.

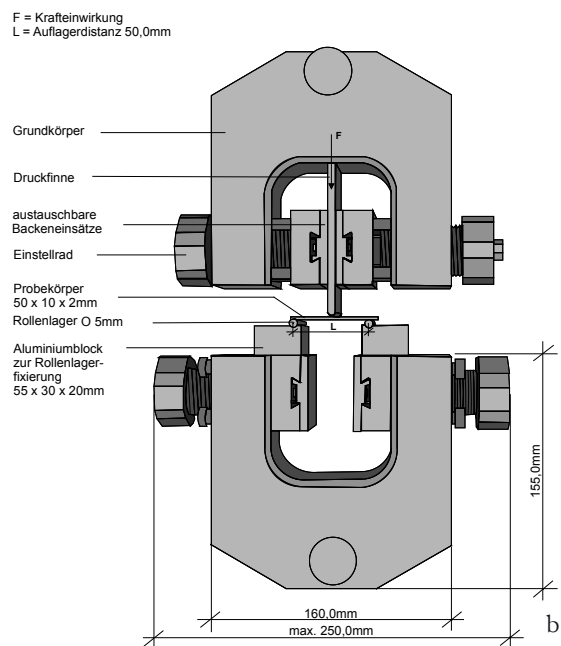
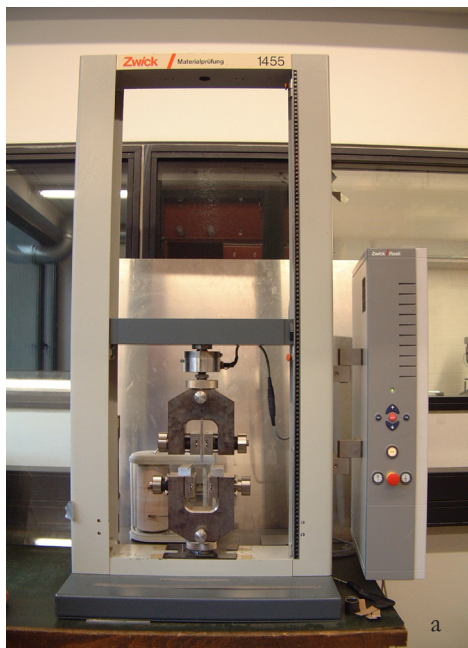


Abb. 4.3 a) Zwick/Roell 1455 Versuchsanlage, b) Klemmbacken mit Prüfeinrichtung

Der geschliffene Abrundungsradius der Druckfinne und die der Auflagerradien betrug $5,0\text{ mm}$. Dieser sollte erst für Querschnitte mit einer Dicke von $h > 3\text{ mm}$ $5 \pm 0,2\text{ mm}$ betragen. Die gewählte mittlere Belastungsgeschwindigkeit war 2 mm/min . Alle Proben hatten einen rechteckigen Querschnitt, der optisch keine Schädigungen aufwies. Die Biegetests wurden bei einem konstanten Verhältnis zwischen Auflagerabstand und Probendicke von $L/h = 25$ durchgeführt.

Um grobe Abweichungen der Messergebnisse zu vermeiden oder mögliche Fehlmessungen durch Imperfektionen auszuschließen, wurde vor Messbeginn eine Vorkraft von 1 N mit einer Geschwindigkeit von 2 mm/min aufgebracht.

4.4 Ergebnisse und Diskussion

Die auf diese Weise erzeugten Kraft–Durchbiegungsdiagramme in Abb. 4.4 sind das Ergebnis der Generierung eines einheitlichen Datenprotokolls. Die Daten (Kraft/Weg) sind von den Messwertaufnehmern der Versuchsanlage direkt eingelesen worden.

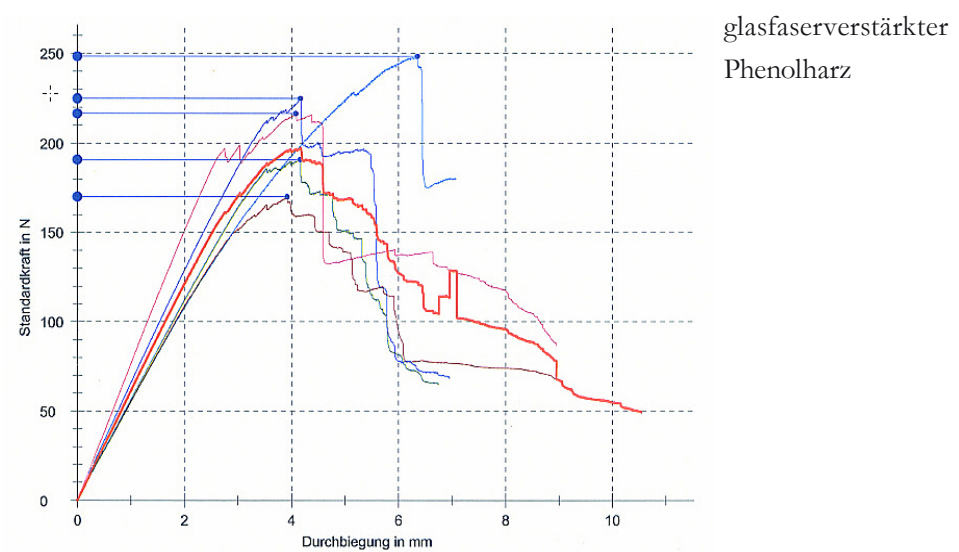
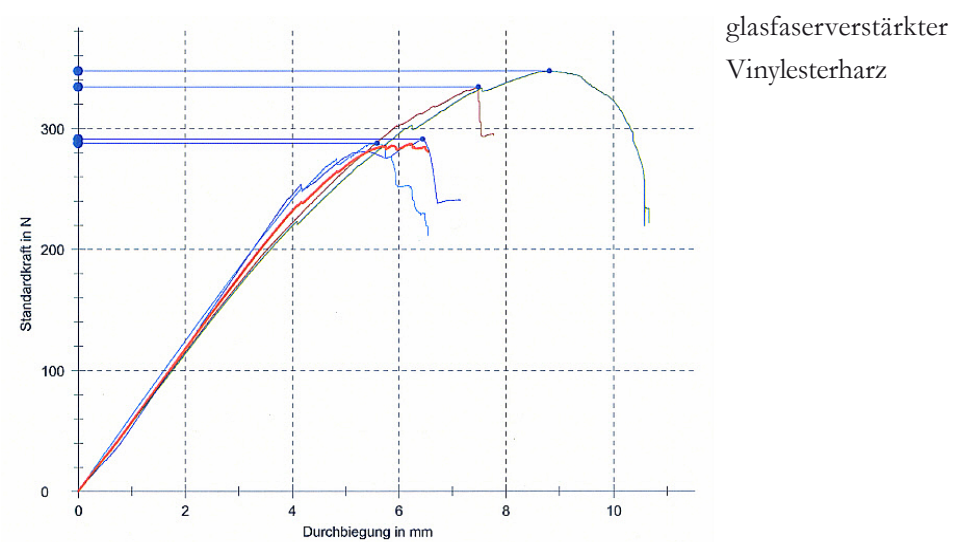
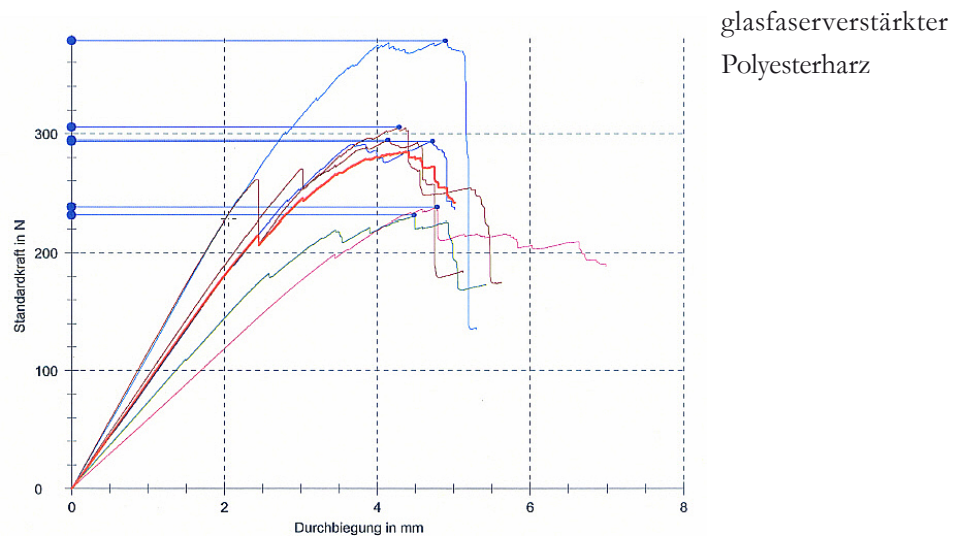


Abb. 4.4 Kraft-Durchbiegungsdiagramme von glasfaserverstärkten Polyester-, Vinylester- und Phenolharz

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der Verbundkörper wurden folgende Berechnungsalgorithmen, die als Auswerterroutine im Programm hinterlegt sind, angewendet:

Die maximal auftretende Biegespannung σ während des Versuchs, die vom Probekörper ertragen wird, wurde berechnet mit

$$\sigma = \left[\frac{1,5 \cdot L_V}{b_0 \cdot a_0^2} \right] \cdot F \quad [N/mm^2] \quad \text{Gl. 1}$$

L_V – Stützweite [mm]

a_0 – Probenhöhe [mm]

b_0 – Probenbreite [mm]

Anmerkung: Nach DIN EN ISO 14125 kann in einigen Auswertungen die Biegespannung σ_{fm} der Biegespannung bei Bruch C entsprechen. Deshalb ist im Weiteren nicht explizit nach σ_{fm} und σ_{fB} unterschieden worden.

Die Randfaserdehnung ε bei der maximalen Spannung σ wird nachfolgend berechnet mit

$$\varepsilon = \left[\frac{600 \cdot a_0}{L_V^2} \right] \cdot f \quad \text{Gl. 2}$$

f – Durchbiegung in Probenmitte [mm]

Die Steigung der Spannungs-Dehnungskurve

$$E = \left[\frac{L_V^3 \cdot (x_H - x_L)}{4 \cdot \Delta l + b_0 \cdot a_0^3} \right] \quad [N/mm^2] \quad \text{Gl. 3}$$

x_H – Ende E – Modulermittlung [N]

x_L – Beginn E – Modulermittlung [N]

Δl – Durchbiegung [mm] zwischen x_H und x_L

nach DIN EN ISO 14125 gilt für

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad \text{Gl. 4}$$

mit der Biegedehnung bei $\varepsilon_{f1} = 0,0005$ und $\varepsilon_{f2} = 0,0025$

Der Kraftverlauf als Funktion der Durchbiegung wurde anschließend in ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm (Abb. 4.5, siehe auch Anhang E1- E3) übertragen. Der aus der Steigung zu bestimmende Elastizitätsmodul weicht von den Forderungen der Norm Gl. 4 ab, kann aber reproduzierbar durch die wahlweise Berechnung von der Sekanten- Regressionsgleichung in Tabelle 4.2 ermittelt werden.

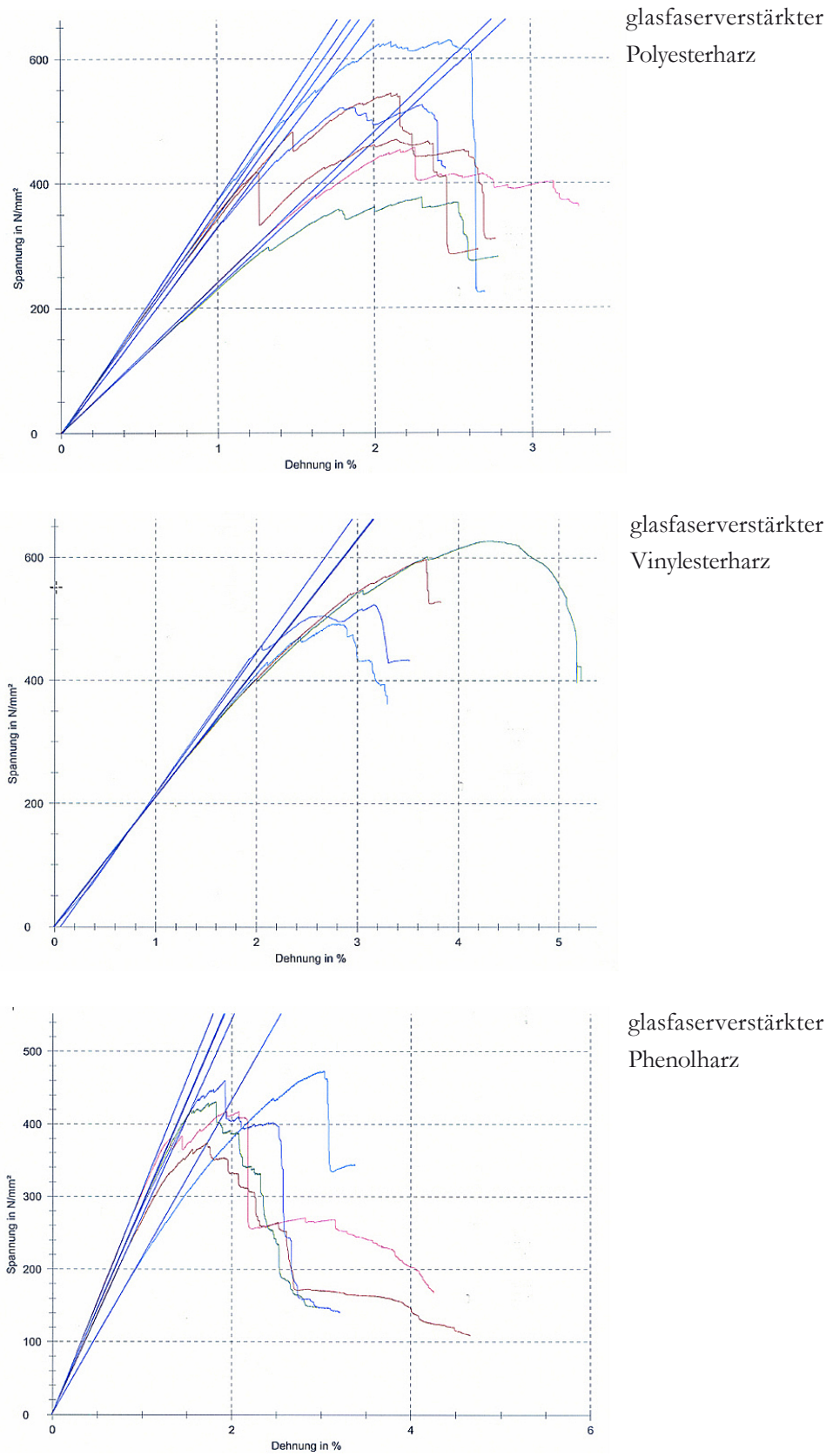


Abb. 4.5 Spannungs-Dehnungsdiagramme von glasfaserverstärkten Polyester-, Vinylester- und Phenolharz

Tabelle 4.2 gibt an, zwischen welchen prozentualen Randwerten der Elastizitätsmodul aus Gl. 3 ausgewertet wurde. Die obere Auswertungsgrenze der Biegedehnung unterlag einem iterativen Prozess. Dabei wurde die Biegedehnung an die maximale Grenze einer linear elastischen Beschreibung geführt.

Tabelle 4.2 Bestimmung des Elastizitätsmoduls

Material	E-Modul-Bestimmung	Biegedehnung [%]	
		von	bis
GF-Polyesterharz I	Sekante	0,0005	0,8
GF-Polyesterharz II	Sekante	0,0005	0,8
GF-Vinylesterharz I	Sekante	0,0005	1,2
GF-Vinylesterharz II	Regression	0,0005	1,4
GF-Phenolharz I	Sekante	0,0005	0,8
GF-Phenolharz II	Regression	0,0005	0,8

L/H = 25

I

b = 10,0 mm

b/h = 5

II

b = 5,0 mm

b/h = 2,5

In Tabelle 4.3 sind jeweils die Mittelwerte der Messwerte mit ihren zugehörigen Standardabweichungen der verschiedenen Verbundkörper dargestellt.

Tabelle 4.3 Mechanische Kennwerte der verwendeten duroplastischen Harze für b = 10,0 mm

	GF-Polyesterharz	GF-Vinylesterharz	GF-Phenolharz
Maximale Kraft [MPa]	289,87	315,03	209,97
Biegedehnung [%]	2,27	3,50	2,09
E-Modul (Biegung) [MPa]	31452,90	21462,20	27403,70
s = Standardabweichung [MPa] v = Varianz	s = 6148 v = 19,55	s = 993,40 v = 4,63	s = 3489,70 v = 12,73

4.4.1. Einfluss großer Durchbiegungen

Bei der Drei-Punkt-Biegung liegt kein idealer einachsiger Spannungs- und Verformungszustand vor [103]. Dies hat zur Folge, dass die im einfachsten Fall berechnete Biegespannung σ_B sich aus

$$\sigma_B = \frac{M_B}{W_{xy}} \quad \text{Gl. 5}$$

errechnen lässt. Mit zunehmender Durchbiegung w der Biegeprobe wächst der Einfluss einer Horizontalkraftkomponente F_H in Abb. 4.6. Dies kann dazu führen, dass unter Umständen die Spannung unter Berücksichtigung der Komponente korrigiert werden muss [47].

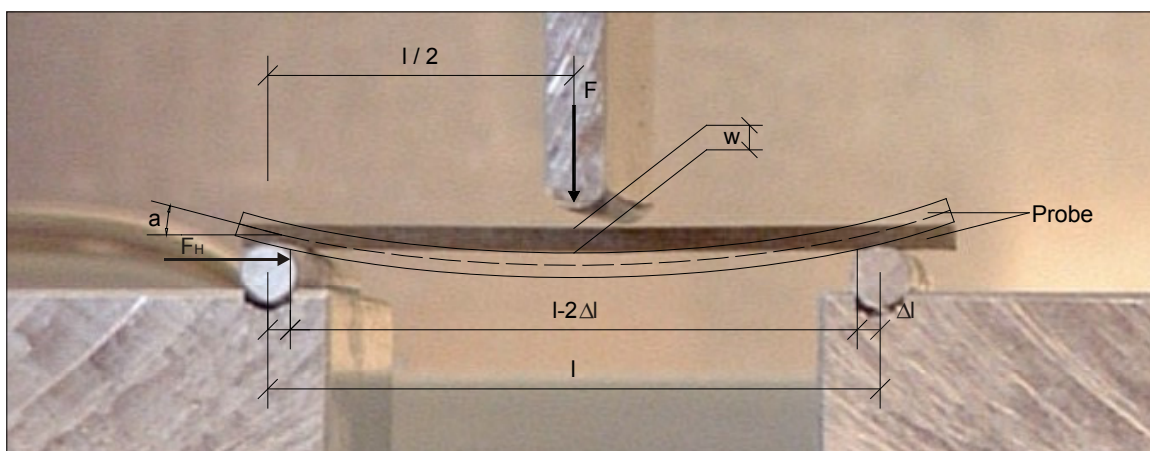


Abb. 4.6 Probekörper unter eingezeichnetem Einfluss einer Horizontalkraftkomponente

Bei großen Verformungen der Proben verkürzt sich der Auflagerabstand l stetig um zwei mal Δl . Das hat zur Folge, dass die Durchbiegung w experimentell um den Fehlbetrag des verkürzten Auflagerabstandes zu groß ermittelt wird. Durch die Wahl großer Auflagerradien erhöht man den Messfehler der tatsächlichen Durchbiegung w . Die DIN EN ISO 178 schreibt über die Gültigkeit der Biegegleichungen von Faserverbundkunststoffen eine Korrektur der Berechnungen nach Anhang B der DIN ISO 14125 erst für größere Durchbiegungen von $\geq 0,1l$ vor. Bei Durchbiegungen von 4,5 mm GF-UP, 5,5 mm GF-VE und 4,0 mm GF-PF wäre eine mögliche Korrektur für die glasfaserverstärkten vinylesterbasierenden Harze angezeigt. Da es bei diesen Untersuchungen a priori um die Gewinnung eines Vergleichswertes des Elastizitätsmoduls unter Raumtemperatur geht und die geometrischen Randbedingungen mit der thermischen Analyse (Vergleichsuntersuchung) übereinstimmen, wird diesem Umstand kein weiterer Einfluss beigemessen.

4.4.2 Einfluss der Probenbreite auf die Biegefestigkeit und den Biegemodul der verschiedenen Verbundkörper

Das Verhältnis von Probenbreite zu Probenhöhe b/h ist mit entscheidend für das Verformungsverhalten bei Biegebelastungen. In multidirektionalen Laminaten treten bei Beanspruchung hohe Randspannungen [103] an den Schichtgrenzen auf. Diese Randspannungen klingen zur geometrischen Mitte ab. Somit würde man bei breiten Proben oder bei großem b/h -Verhältnis ausgedehntere, durch Randspannungen unbeeinflusste Zonen schaffen, in denen werkstoffinterne Spannungsumlagerungen möglich werden [106]. Zur Untersuchung des Breiten-Einflusses auf das Verformungsverhalten von Proben bei Biegebeanspruchungen wurden deshalb Proben mit unterschiedlichem b/h -Verhältnis geprüft. In Abb. 4.7 aus [71] zeigt der Verbund ud 0 keine ausgeprägte Abhängigkeit der Biegefestigkeit von der Probenbreite bei einem b/h -Verhältnis von 10, bei dem er bereits ab dem Verhältnis $l/h = 15$ einen oberen Biegefestigkeitswert erreicht und einen näherungsweise konstanten Biegefestigkeitswert aufweist.

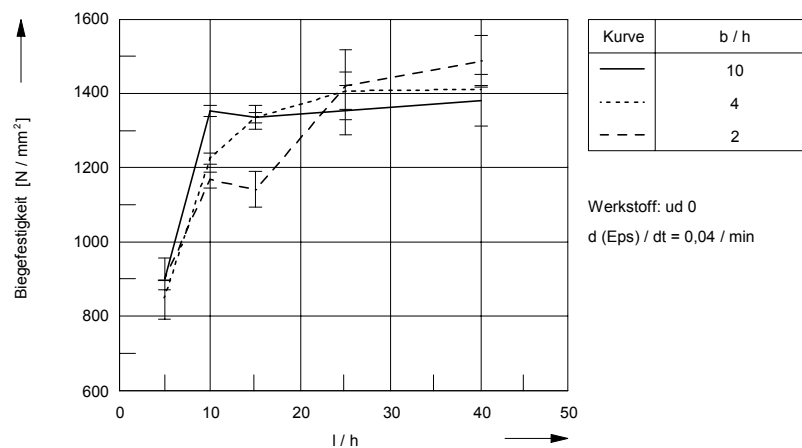


Abb. 4.7 Ergebnisse aus [47] Biegefestigkeit in Funktion von l/h unter Variation der Breite

Interessant ist, dass auch hier durch die Halbierung des b/h -Verhältnisses von 4 auf 2 bei $l/h = 25$ keine Signifikanz fest zu stellen ist. Zieht man eine Parallele zu den durchgeführten Untersuchungen an den drei unterschiedlich harzbasierenden Verbundkörpern mit den b/h -Verhältnissen von 5 und 2,5, lassen sich die Ergebnisse wie im Balkendiagramm Abb. 4.8 darstellen.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass bei einem Verhältnis $l/h = 25$ die Breiten keinen oder nur geringfügigen Einfluss haben. Aufgrund der Tatsache, dass selbst die durch Wasserstrahlen hergestellten Proben geometrische Abweichungen haben, wurde der gemessene Elastizitätsmodul auf einen optimalen b_5/b_{10} -Faktor von 2 normiert. Daraus wurde der Verhältniswert $E_{b_5}/E_{b_{10}}$ ermittelt, wobei die Abweichungen der GF-UP-Probekörper bei 0,46 %, GF-VE bei 2,32 % und GF-PF bei 1,21 % lagen. Dabei wurde für die Betrachtung ein homogenes Material bei linear elastischem Verhalten angenommen.

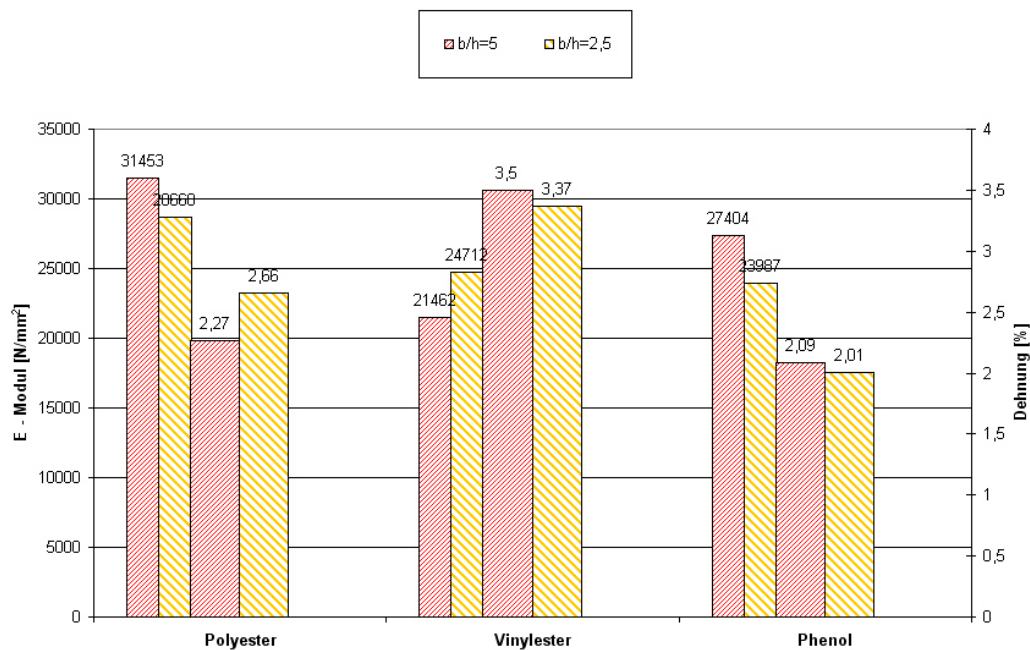


Abb. 4.8 Einfluss der Breite auf den Biegemodul und die Dehnung

Maßgeblich für das beobachtete Verhalten erscheint die bei einer Belastung dominant beanspruchte Verbundkomponente (Faser bzw. Matrix). Das Deformationsverhalten und damit verbunden das Festigkeitsverhalten des Werkstoffes und 0 ist extrem faserorientiert. Ein querverstärktes Laminat und 90 wäre dagegen eher matrixdominant. Das linearelastische Deformationsverhalten tritt bei polymeren Werkstoffen nur bei Faserverbunden auf und auch hier nur bei unidirektional in Beanspruchungsrichtung orientierten Laminaten. Bei diesem Werkstoff stellt sich im Biegebalken bei Deformation eine lineare Spannungsverteilung über die Balkendicke ein. Versagen tritt ein, wenn das Laminat und 0 am Rand der Probe die maximal zulässige Spannung σ_B erreicht. Abb. 4.9 zeigt typische Bruchbilder der Verbundkörper.

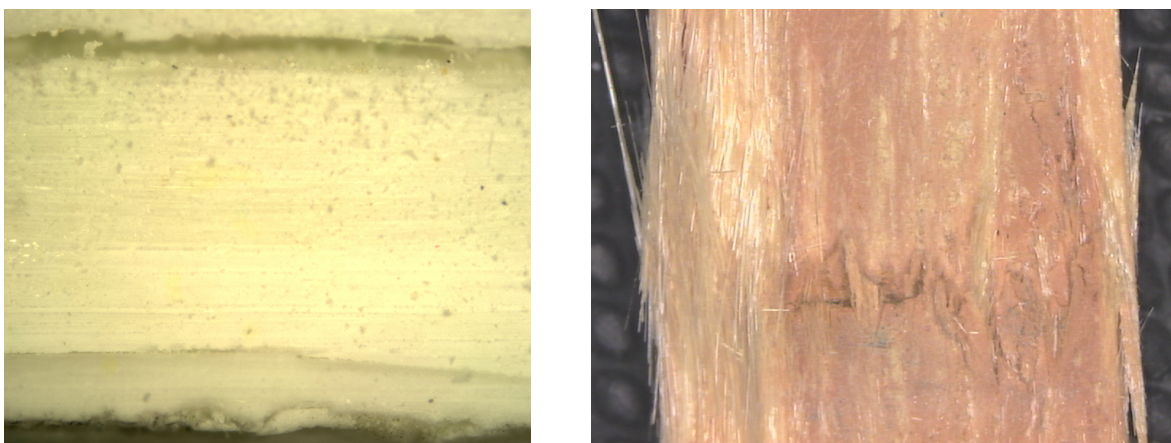


Abb. 4.9 GF-UP-Ansicht mit Rissbildung in der Rovingschicht, GF-PF-Querschnitt mit unregelmäßigem Bruch bei schlechter Grenzflächenfestigkeit

5. Dichtebestimmung, Laminataufbau und Glührückstandsbestimmung

5.1. Dichtebestimmung nach DIN EN ISO 1183-1



Abb 5.1 Ausschnitt über den Querschnitt einer Polyesterprobe mit homogenem Aufbau

Die Dichtebestimmung ρ wurde mit zwei Proben eines jeden Materials auf das einfache Verfahren mit dem Zusammenhang $\rho = \text{Masse}/\text{Volumen}$ zurückgeführt. Die Probekörper wurden einerseits durch eine diamantbesetzte Lochsäge (Außendurchmesser 33 mm) und andererseits durch eine herkömmliche Lochsäge der Fa. LUX (Außendurchmesser 35 mm) aus den Flanschen eines Profils IPE 120 (Proben GF-UP und GF-VE) und dem Schenkel eines Winkelprofils (GF-PF) herausgesägt. Durch die gewählten Geometrien ist es möglich, den Anspruch der Norm DIN EN ISO 1183 (Probengewicht > 1 g) zu erfüllen und gleichzeitig Inhomogenitäten der Proben zu relativieren. Aufgrund entstehender Wärmeentwicklung durch Reibung zwischen Probekörper und Lochfräse wurde die Drehzahl der Standbohrmaschine auf das mögliche Minimum reduziert.

Generell muss das Prüfklima nach ISO 291 eingehalten werden. Durch die maschinelle Herstellung der Probekörper konnte ein möglicher Einfluss durch Feuchtigkeitsaufnahme und den daraus resultierenden Massendifferenzen der Proben ausgeschlossen werden, welches beim Wasserstrahlverfahren zu erwarten war. Auch eine zusätzlich notwendige Trocknungszeit bei 80 °C mit der Gefahr des Entweichens löslicher Dämpfe, wie zum Beispiel Styrole, wurde so vermieden. Unter Umständen hätte dies die anschließende Dichtebestimmung des Verbundes beeinflusst.

Da die Probekörper lagerungsbedingt eine konstante Prüftemperatur erreicht hatten, war ein weiteres Konditionieren nicht mehr erforderlich. Die Masse wurde mit einer Waage von Sartorius BP 211D ermittelt, welche die Massengenauigkeit der Einwaage von 0,1 mg der Norm DIN EN ISO 1183 erfüllt. Das Volumen der kreisringförmigen Proben wurde durch Mittelwertbildung von drei Messstellen des Durchmessers und der Höhe bestimmt. Die Norm nennt drei weitere Verfahrenstechniken (Eintauchverfahren, Flüssigkeitspyknometer, Titrationsverfahren), die bei stark unregelmäßig geformten Probengeometrien zum Einsatz kommen.

In diesem Fall konnte die Dichte von jeweils zwei Proben eines Materials bestimmt werden.

Der Grund liegt in einer hohen uniformen Probengeometrie. Wie aus Tabelle 5.1 zu entnehmen ist, konnte eine Dichteübereinstimmung festgestellt werden, die weitere Versuche entbehrlich machte. Da sich die Ergebnisse der Einzelmessungen im relativen Wert um weniger als 5 % unterscheiden, darf das Prüfergebnis als Mittelwert der beiden Einzelmessungen angegeben werden.

Tabelle 5.1 Ergebnisse der Dichtebestimmung aus zwei Probenserien

GF-Kunststoff	Einwaage*	Durchmesser	Höhe	Volumen	Dichte*
	[g]	[mm]	[mm]	[mm ³]	[g/cm ³]
Probenserie 1					
Polyesterharz	4,27162	23,57	6,10	2661,58	1,605
Vinylesterharz	10,79927	31,37	8,50	6569,58	1,644
Phenolharz	7,32981	23,66	9,94	4370,24	1,677
Probenserie 2					
Polyesterharz	4,35397	23,75	6,07	2689,09	1,619
Vinylesterharz	10,08899	31,13	8,16	6210,67	1,624
Phenolharz	7,30401	23,70	9,93	4380,62	1,667

*Die Angaben sollen keine Messgenauigkeit vortäuschen, sondern vielmehr die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse über diese Verfahrenwahl darstellen.

5.2. Laminataufbau



Abb. 5.2 Links eine thermisch freigelegte, zweifache Vlies- und Gewebeschicht an der Oberfläche, Rechts eine TGA-Probe nach der Messung unter Stickstoff von ursprünglich 2,0 mm Dicke, Tiegelhöhe: 4,5 mm

Im Allgemeinen lässt sich der Aufbau eines faserverstärkten Kunststoffes durch den Vorgang der Veraschung (Oxidation als chemische Vorgangsbeschreibung) feststellen. Da Angaben zu chemischen Komponenten, vorhandenen Füllstoffen und Materialkenntnissen bei der ersten Probenserie fehlten, wurde über mehrere Temperaturzyklen eine optisch vollkommene Oxidation angestrebt. Maximale Endtemperatur der thermischen Belastung ist der Erweichungspunkt des Glases, welcher bei E-Glas bei 846 °C liegt. Um zu vermeiden, dass man das Glas in einen anderen Aggregatzustand überführt, wurde eine um 150 - 175 °C verringerte Endtemperatur gewählt. Nach einer Stunde isothermer Temperaturbeanspruchung und anschließender Abkühlphase waren optisch noch Rückstände feststellbar. Daraufhin wurde der Vorgang bei einer Temperaturerhöhung von 75 - 100 °C wiederholt.

Für die Probenserie 2 bildeten in diesem Ablauf die TGA-Ergebnisse die Grundlagen der Oxidation. Anhand dieser Werte wurde eine erste obere Temperaturgrenze festgelegt, die ca. 50 bis 100 °C unter der bestimmten Temperatur der TGA lag. Das heißt, die Proben wurden 1 Stunde bei 750 °C in den Muffelöfen gelegt. Idealerweise ist weiterhin eine geringe Verbundwirkung von Faser und Matrix vorhanden, d.h. die Pyrolyse ist nicht zu 100 % abgeschlossen. Dies erleichtert erheblich die Trennung der einzelnen Faserstrukturen voneinander, ohne dabei vollkommen den Verbund irreversibel zu schädigen. Durch die Bestimmung der Faserorientierung der Proben aus dem Flanschbereich wurde festgestellt, dass alle glasfaserverstärkten Harze einen ähnlichen strukturellen Aufbau haben. Dieser sieht wie folgt aus:

Tabelle 5.2 Laminataufbau aus den Veraschungsversuchen

Textilglaszeugnisse nach DIN 61850	GF-Polyesterprobe	GF-Vinylesterprobe	GF-Phenolprobe
	Faserstruktur	Faserstruktur	Faserstruktur
Vliesstoff _I			
Gewebe/Rovinggewebe _I			
Vliesstoff _I			
Vliesstoff _{II}	unorientiert	unorientiert	unorientiert
Gewebe _{II}	Leinwandbindung	Leinwandbindung	Leinwandbindung
Vliesstoff _{II}	unorientiert	unorientiert	unorientiert
Roving/Spinnroving			

Der weitere Aufbau ist ein gespiegelter Laminataufbau mit II und I um die Roving-schicht

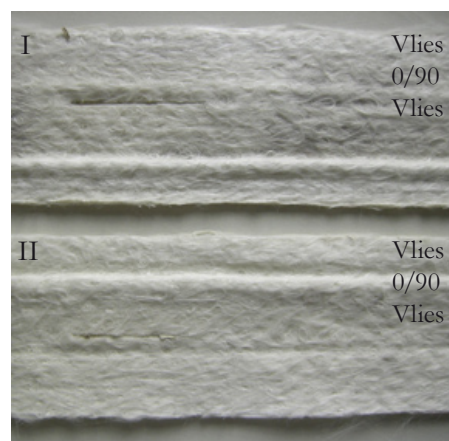


Abb. 5.3 Veraschte Flansche aus dem Brandversuch 11 mit gesteppten Matten aus Vlies - 90/0 - Vlies, siehe Kapitel 9.5.4.

Die römischen Ziffern I und II aus Abb. 5.3 stellt einerseits die Zuordnung zum Laminataufbau der Tabelle 5.2 dar und bestätigen andererseits den über die Veraschung bestimmten Laminataufbau der Probenreihen. Offenkundig zeigt Abb. 5.3, dass in beiden Matten eine Faltung in Längsrichtung vorliegt und mit der Abb. 11.2 in Kapitel 11.2 des Phenolwinkels vergleichbar ist. Aufgrund der Häufung dieser Inhomogenitäten in unterschiedlichen Profiltypen kann man Rückschlüsse auf die derzeitige qualitative Produktionsleistung der Pultrusionsverfahren ziehen.

Der Vinylester basierende Verbund hat einen schlingenförmigen Roving. Die Angaben der Faserlängen beziehen sich auf gemessene Werte, die willkürlich den einzelnen Lagen entnommen wurden. Dabei wurde darauf geachtet, dass die gemessene Faser bei der Probenherstellung nicht verkürzt wurde.

Aufgrund der geforderten Eingabewerte für die Berechnung der Mikromechanik in den Laminatprogrammen wurde die untersuchte Faser einem Produkthersteller zugewiesen. Die Musterpalette der Firma Vetrotex zeigt dabei eine hervorragende Übereinstimmung. „RO99 / P192“ ist ein E-Glas-Roving für die Pultrusion und benetzt mit einem Silan-Haftvermittler. Er ist laut Hersteller geeignet für Polyester, Vinylester und Phenolformmassen. Für das Vinylester basierende Laminat konnte das in Loops strukturierte E-Glas-Produkt „Spun Roving K 247“ zugeordnet werden, das ebenfalls für Pultrusion geeignet ist. Die „Unifilo continuous filament mat U528“ eignet sich für stranggezogene Profile mit einer hohen Zugfestigkeit bei hohen Temperaturen und einer niedrigen Dichte. Die Matten unterscheidet man nach ihrer Bindung und dem Herstellungsverfahren. Die Bindung kann chemisch oder mechanisch durch Steppen erfolgen. Aufgrund des Pultrusionsverfahrens geht man davon aus, dass die Matten mit styrollöslichem Mattenbinder versehen sind, da diese sich in mehreren Lagen drucklos anordnen und nach kurzer Tränkzeit schwierig verformen lassen. Die spinngeteilten Fäden ergeben eine glattere Oberfläche. Der in Abb. 5.3 dargestellte veraschte Flanschabschnitt aus einem der Brandversuche deutet auf eine mechanische Bindung der beiden Matten durch Steppverfahren hin, obwohl eine Perforation der Oberfläche nicht eindeutig zu erkennen war. Das Fehlen der Nadelung wird durch Oxidation mit simultaner Ausgasung und einer eingeschränkten Neuorientierung der Faserlagen während der thermischen Belastung erklärbar.

5.3. Glührückstand/Faseranteilbestimmung/Veraschung nach DIN EN ISO 1172

Diese Internationale Norm legt zwei Kalzinierungsverfahren fest. Als Kalzinierung versteht man in der Chemie das Erhitzen eines Materials mit dem Ziel, dieses zu entwässern oder zu zersetzen. Das gewählte Verfahren A ist definiert für glasfaserverstärkte Kunststoffe zur Bestimmung des Textilglasgehaltes falls keine Mineralfüllstoffe vorhanden sind. Da mittels der thermischen Analyse festgestellt wurde, dass das Laminat rückstandsfrei oxidiert, konnte dieses Verfahren bestätigt werden. Bei den Wägungen durfte somit der Glühverlust gleich dem Harzgehalt gesetzt werden.

Die Bestimmung des Textilglasgehaltes muss an zwei nahezu identischen Proben vorgenommen werden.



Abb. 5.4 Mikroskopieaufnahme der Marmorierung in einer GF-Phenolharzprobe

Die Beobachtungen der Probenserie 1 nach der Veraschung im Muffelofen zeigten, dass die in der Norm festgelegte Temperatur von 625 ± 20 °C nicht ausreichte, um alle Bestandteile des Harzes zu verbrennen. In der Mitte der Phenolharzprobe waren dunkle punktförmige Rückstände („Marmorierungen“) sichtbar, siehe Abb. 5.4. Ein Grund konnte die geometrische Abmessung der Probe (Durchmesser 23 mm) sein, die unter Umständen zu groß gewählt worden war.

An dieser Stelle fordert die Norm EN ISO 1172 die Prüfung nach ISO 11667, da die Prüftemperatur nicht ausreichend hoch ist, um die organischen Bestandteile vollständig zu verbrennen. Die Geometrie der Probe bleibt bei dieser Forderung unberücksichtigt, einzig die Prüfmasse wird beschränkt. Lamine sollten eine Einwaage von 2 – 10 mg haben.

Hier muss jedoch ganz klar festgestellt werden, dass sich durch diese Probenmassen extreme Unterschiede in den Rückständen einstellen können, da die Inhomogenitäten faserverstärkter Kunststoffe einen stärkeren Einfluss haben. Dabei wird dem Pultrusionsverfahren in Normenwerken selbst eine „großzügige“ Qualitätsvariable (DIN EN 13706-2:2002 Tabelle A.1) eingeräumt, die hier voll zum Tragen kommt.

Für tragende Bauteile im Bauwesen gilt dies jedoch nicht. Für sie fordert dieselbe Norm, dass ihre mechanischen Mindestanforderungen der Festigkeitsklasse E17 entsprechen.

Für die Kalzinierung wurden iterativ normabweichende Temperatureinstellungen festgelegt.

Probenserie 1	Probenserie 2
1 h – 650 °C	1 h – 750 °C
10 min – 720 °C	
20 min – 750 °C	

Um feststellen zu können, wie hoch der Grad möglicher flüchtiger Stoffe ist, wurde bei Probenserie 2 die Probe nach dem Trockenschrank Memmert UL 500 nochmals einzeln gewogen.

An einer Phenolprobe lässt sich ein Anteil flüchtiger Stoffe in Höhe von $1,3 \times 10^{-2} \%$ bei einer Einwaage von 96,31 mg feststellen. Aufgrund des Betrages an flüchtigen Stoffen in der Probe, lässt sich bestätigen, dass durch das Wasserstrahlschneiden bei der Probenherstellung keine nennenswerte Feuchtigkeitsaufnahme erfolgte. Tabelle 5.3 zeigt die berechneten Ergebnisse nach der Gleichung für die in der Norm geforderte Auswertung.

Tabelle 5.3 Darstellung der Auswertung nach DIN EN ISO 1172 im Vergleich mit der thermogravimetrischen Analyse

Material GF-	Faseranteil [Gew.%]		
	Probenserie 1	Probenserie 2	TGA*
Polyesterharz	60,46	60,65	$\Sigma_{n=7}$ 65,28
Vinylesterharz	61,76	63,15	$\Sigma_{n=5}$ 66,01
Phenolharz	65,56	65,38	$\Sigma_{n=7}$ 70,85

*Mittelwert über die Anzahl Σ_n ausgewerteter TGA-Versuche

Da die Ergebnisse der Einzelmessungen auch hier um weniger als 5 % voneinander abweichen, ist eine weitere ergänzende Messung nicht notwendig. Der definitive Glasgehalt ist als Mittelwert der beiden Messungen anzugeben. Als Vergleich sind die Ergebnisse der Thermischen Analyse aus den Kapiteln 8.2 - 8.4 mit aufgeführt.

Hier wird deutlich, wie groß der Einfluss der Probengeometrien auf die Messergebnisse werden kann. Wenn man sich in seinen Berechnungen an die Angaben der TGA hält, liegt man grundsätzlich über dem durchschnittlichen Faseranteil nach DIN EN ISO 1172. In der Literatur findet man die TGA häufig als Messmethode zur Ermittlung des Glasfaseranteils. Auch fließen diese Werte über die Mischungsregeln in die Laminatberechnung mit ein (Kapitel 11).

Vorab ist über optische Begutachtung festzustellen, in welchem Zustand sich die Proben befinden, damit der Faseranteil eines Verbundkörpers, der über die TGA ermittelt wurde, auch als Mittelwert angenommen werden darf. Dieses Vorgehen berücksichtigt die Inhomogenität des Probenmaterials und garantiert unter möglichem Probenausschluss einen besseren Durchschnittswert.

6. Theorien

6.1. Laminattheorie unidirektional pultrudierter Verbundkörper

Bei anisotrop faserverstärkten Polyesterharz-Laminaten (UP) handelt es sich um einen Verbundkunststoff aus Glasrovings und einem Harz als Matrix. Zur Ermittlung von Elastizitätskenngrößen eines Mehrschichtverbundes werden die Kenngrößen der Einzelschichten bestimmt und diese dann überlagert.

Abb. 6.1 zeigt den Weg vom Verbundprofilträger zur mikromechanischen Betrachtung der Einzelkomponenten auf.

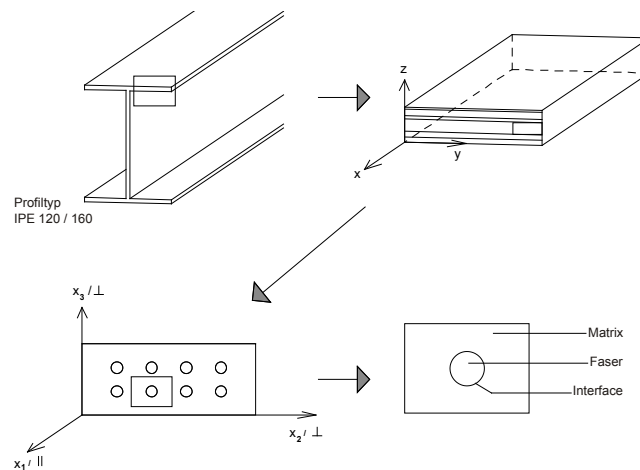


Abb. 6.1 Iterative Übersicht der Laminatanalyse

Zur praktischen Berechnung und Auslegung von Faserverbundlaminaten stehen zwei vereinfachende Ansätze zur Verfügung: die Netztheorie und die Kontinuumstheorie.

In der Netztheorie nimmt man an, dass die Kräfte nur von den Fasern übertragen werden. Die Tragfähigkeit der Matrix wird vernachlässigt. Voraussetzung für die Anwendung der Netztheorie ist, dass die Fasern die Last in der Einzelschicht in Faserlängsrichtung aufnehmen. Das bedeutet, dass Normalspannungen senkrecht zur Faserrichtung und intralaminare Schubspannungen parallel zur Faserrichtung nicht aufgenommen werden können.

Dem gegenüber sieht man in der Kontinuumstheorie sowohl Fasern als auch Matrix als tragend an. Hier gilt die Einzelschicht als homogen und orthotrop mit Ausnahme der Mattenlaminaten (Wirrfasern). Diese werden in ihrer Ebene als isotrop und homogen angenommen.

Unidirektionale Einzelschichten haben die besten mechanischen Eigenschaften in der Laminebene. Gewebe-Einzelschichten können über eine „Annäherung“ an die Eigenschaften einer unidirektionalen Einzelschicht erreicht werden, wenn [47]:

- große Verhältnisse von Kett- zu Schussfadenfasergehalt
- und statt klassischer Leinwandbindung, Bindungsarten mit weniger Kreuzungsstellen, wie zum Beispiel die Atlasbindung, gewählt werden.

Man kann unidirektionale Einzelschichten in Faserrichtung in guter Näherung als linear-elastisch ansehen. Quer zur Faserrichtung sind die Eigenschaften matrixdominierend und nicht linear-elastisch. Deshalb darf korrekterweise nicht mit den konstanten Anfangsmoduln gerechnet werden, sondern mit den Sekantenmoduln, siehe Kapitel 4.4. Die Faserkrümmung in den Gewebe-Einzelschichten beeinträchtigt die mechanischen Eigenschaften. Besonders bei Druckbeanspruchung, kommt es zum „Ausknicken“ der Fasern (Abb. 6.2). Dieses Mikroknicke wird in [103] ausführlich beschrieben.



Abb. 6.2 Druckbereich eines GF-UP-Hohlkastenprofils (100 x 100 x 10 mm) unter Drei-Punkt-Biegung

Nach VDI-Richtlinie 2014 kann eine Gewebeschicht als orthotrope „Kreuzschicht“ modelliert werden. Bei fehlenden Gewebekennwerten darf die unidirektionale Schicht als Ersatzmodellierung herangezogen werden. Dabei sollten entsprechend den Faseranteilen in Kett- und Schussrichtung mehrere unidirektionale Schichten mittensymmetrisch ausgelegt und modelliert werden.

Unter der Voraussetzung von

- idealer Haftung zwischen Matrix und Fasern,
- gleichmäßiger Anordnung und Verteilung der Fasern und
- Parallelität der Fasern sowie
- nur kleiner Verzerrungen,

wird für die unidirektionale Einzelschicht von der Theorie der Mischungsregeln Gebrauch gemacht. Diese werden beispielsweise in Arbeiten von [106], [103] und [122] vorgestellt. Dort wird der Elastizitätsmodul in Längsrichtung der Fasern E_{\parallel} durch folgende Gleichung ermittelt:

$$E_{\parallel} = \varphi \cdot E_{F\parallel} + (1 - \varphi) \cdot E_{M\parallel} \quad \text{Gl. 6}$$

Hierbei sind E_F der Elastizitätsmodul der Faser, φ der Faservolumengehalt des Verbundes und E_M der Elastizitätsmodul der Matrix. Gleichzeitig wird bei [103], [84] oder [107], [127] der Elastizitätsmodul in Faserquerrichtung E_{\perp} mit angegeben.

$$E_{\perp} = \frac{E_{F\perp} \cdot E_{M\perp}}{\varphi \cdot E_{M\perp} + (1 - \varphi) \cdot E_{F\perp}} \quad \text{Gl. 7}$$

Allerdings wird dabei die Querkontraktion noch nicht berücksichtigt. Um diese zu erfassen, wird die Querkontraktionszahl ν benötigt. Sie ist im Faserverbund richtungsabhängig, d.h. es gilt

$$\nu_{\perp\parallel} \neq \nu_{\parallel\perp} \quad \text{Gl. 8}$$

Wenn der Faservolumengehalt φ , die Querkontraktionszahl der Fasern ν_F und die Querkontraktionszahl der Matrix ν_M bekannt sind, kann die Querkontraktionszahl $\nu_{\perp\parallel}$ mit der Mischungsregel bestimmt werden zu

$$\nu_{\perp\parallel} = \nu_F \cdot \varphi + \nu_M \cdot (1 - \varphi) \quad \text{Gl. 9}$$

Mit bekanntem $\nu_{\perp\parallel}$ kann unter der Voraussetzung

$$\nu_{\perp\parallel} = -\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} \quad \text{Gl. 10}$$

über die Beziehung

$$\nu_{\parallel\perp} = \nu_{\perp\parallel} \cdot \frac{E_{\perp}}{E_{\parallel}} \quad \text{Gl. 11}$$

bestimmt werden. Die unidirektionale Schicht ist transversal-isotrop. Sie verhält sich in Ebenen parallel zur Faserrichtung orthotrop und in einer senkrecht zur Faserrichtung gedachten Ebene isotrop.

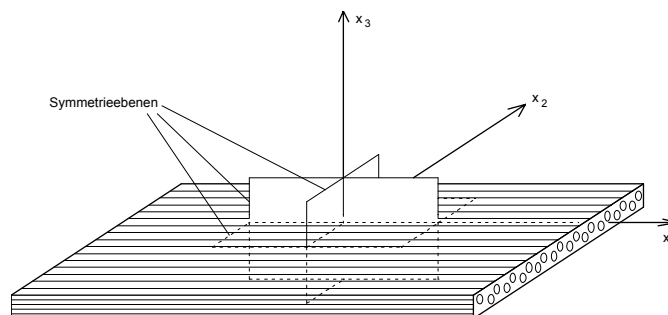


Abb. 6.3 Orthotrope Einzelschicht [100]

Als Bestandteil später folgender Laminatberechnungen sind im Weiteren die Spannungs-Verzerrungs-Beziehungen für die eben beanspruchte Schicht zusammengestellt. Spannung σ und Dehnungen ε sind eine Funktion von

$$\{\sigma\} = f(\{\varepsilon\}, \Delta T, \Delta M) \quad \text{Gl. 12}$$

$$\{\varepsilon\} = \gamma(\{\sigma\}, \Delta T, \Delta M) \quad \text{Gl. 13}$$

Unter mechanischer Belastung für eine beliebige n-te Schicht lautet die Verzerrungs-Spannungs-Beziehung für den ebenen Spannungszustand für unidirektional verstärkte Schichten

$$\{\varepsilon\}_n = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \gamma_{21})_n^T = [S]_n \{\sigma\}_n \quad \text{Gl. 14}$$

oder in Matrixschreibweise

$$\varepsilon_i = S_{ij} \cdot \sigma_j \quad (i, j = 1, 2, 6) \quad \text{Gl. 15}$$

S_{ij} = Nachgiebigkeitsmatrix

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \gamma_{21} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_{\parallel}} & \frac{-\nu_{\parallel\perp}}{E_{\perp}} & 0 \\ \frac{-\nu_{\perp\parallel}}{E_{\parallel}} & \frac{1}{E_{\perp}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{\perp\parallel}} \end{bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{21} \end{Bmatrix} \quad \text{Gl. 16}$$

Analog gilt bei den Spannungs-Verzerrungs-Beziehungen für die Matrixschreibweise

$$\sigma_i = Q_{ij} \cdot \varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2, 6) \quad \text{Gl. 17}$$

Q_{ij} = Steifigkeitsmatrix

$$\begin{Bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \tau_{21} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{E_{\parallel}}{1-\nu_{\parallel\perp} \cdot \nu_{\perp\parallel}} & \frac{\nu_{\perp\parallel} \cdot E_{\perp}}{1-\nu_{\parallel\perp} \cdot \nu_{\perp\parallel}} & 0 \\ \frac{\nu_{\parallel\perp} \cdot E_{\parallel}}{1-\nu_{\perp\parallel} \cdot \nu_{\perp\parallel}} & \frac{E_{\perp}}{1-\nu_{\parallel\perp} \cdot \nu_{\perp\parallel}} & 0 \\ 0 & 0 & G_{\perp\parallel} \end{bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \gamma_{21} \end{Bmatrix} \quad \text{Gl. 18}$$

Um bei Bauteilen den Anteil der Schubspannungen aus Querkraft zu berücksichtigen, muss die Steifigkeitsmatrix um die Beziehung transversaler Schubspannungen und Schubverformungen erweitert werden. Dabei sind die Koppelterme der Steifigkeits- oder Nachgiebigkeitsmatrix einer transversal isotropen räumlich beanspruchten unidirektionalen Schicht nicht besetzt. Schubspannungen führen nicht zu Dehnungen. Weiterhin reduzieren sich die richtungsabhängigen Proportionalitätsfaktoren auf zwei. Damit lautet die Nachgiebigkeitsmatrix:

$$[S] = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_{\parallel}} & -\nu_{\perp\parallel} & -\nu_{\parallel\perp} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\nu_{\perp\parallel}}{E_{\parallel}} & \frac{1}{E_{\perp}} & \frac{-\nu_{\perp\perp}}{E_{\perp}} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\nu_{\parallel\perp}}{E_{\parallel}} & \frac{-\nu_{\perp\perp}}{E_{\perp}} & \frac{1}{E_{\perp}} & 0 & 0 & 0 \\ & & & \frac{1}{G_{\perp\perp}} & 0 & 0 \\ & & & & \frac{1}{G_{\perp\parallel}} & 0 \\ & & & & & \frac{1}{G_{\perp\parallel}} \end{bmatrix} \quad \text{Gl. 19}$$

mit

$$G_{\perp\perp} = \frac{E_{\perp}}{2(1 + \nu_{\perp\perp})} \quad \text{Gl. 20}$$

Dabei gilt für orthotrope Werkstoffe Gl. 8 $\nu_{\perp\parallel} \neq \nu_{\parallel\perp}$. Die Indizes der Querkontraktionszahlen dürfen nicht ausgetauscht werden. Von konventionellen Baumaterialien ist bekannt, dass Verformungen nicht nur durch mechanische, sondern auch aufgrund thermischer Beanspruchung induziert werden. Bei orthotropen Laminaten ist der Wärmeausdehnungskoeffizient richtungsabhängig (Gl. 23 und Gl. 24). Zu der Nachgiebigkeitsmatrix in Gl. 16 addiert sich der Term der Dehnung infolge Temperaturänderung aus den Wärmeausdehnungskoeffizienten des Laminates und der Temperaturdifferenz zur Gesamtdehnung:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{mechanisch}} + \varepsilon_{\text{thermisch}} \quad \text{Gl. 21}$$

$$\varepsilon = [a] \cdot \{\sigma\} + \{\alpha\} \cdot \Delta T \quad \text{Gl. 22}$$

Für die Vektoren der Wärmeausdehnungskoeffizienten im räumlichen Fall gilt:

$$\{\alpha_T\} = (\alpha_{T\parallel}, \alpha_{T\perp}, \alpha_{T\perp}, 0, 0, 0)^T \quad \text{mit} \quad \text{Gl. 23}$$

$$\alpha_{T\parallel} = \frac{V_F \cdot E_{\parallel F} \cdot \alpha_{\parallel F} + V_M \cdot E_M \cdot \alpha_M}{V_F \cdot E_{\parallel F} + V_M \cdot E_M} \quad \text{und} \quad \text{Gl. 24}$$

$$\alpha_{T\perp} = V_F \cdot (\alpha_{\perp F} + \nu_{\parallel F} \cdot \alpha_{\parallel F}) + V_M \cdot \alpha_M \cdot (1 + \nu_M) - (V_F \cdot \alpha_{\parallel F} + V_M \cdot \nu_M) \cdot \alpha_T \quad \text{Gl.25}$$

bei transversal isotropem Material gilt $\alpha_{T\perp 2} = \alpha_{T\perp 3}$ wobei $\alpha_{T\parallel} = \alpha_{T\parallel}$ ist.

Die Wärmeausdehnung einer unidirektionalen Schicht ist in Faserrichtung durch die Faser dominierenden Eigenschaften eher gering. Man geht von einer Matrixdominanz quer zur Faserrichtung aus, wobei mit einer erhöhten Wärmeausdehnung von α_{\perp} zu rechnen ist, siehe Kapitel 7.2. In [103] wird als einfache und schnelle Möglichkeit für Laminataufbauten in Abhängigkeit eines Materialkennwertes die Verwendung von carpet plots empfohlen.

• Volumen- und Gewichtsanteil

Der Faseranteil eines Verbundkunststoffes wird meist mit dem Faservolumenanteil V_F bezeichnet, der sich durch

$$V_F = \frac{V_F}{V_{tot}} \quad \text{Gl. 26}$$

bestimmen lässt. Daraus ergibt sich der Matrixvolumenanteil

$$V_M = 1 - V_F \quad \text{Gl. 27}$$

Häufig sind die Massenanteile der Verbundkunststoffe bekannt. Diese können aus einer grafischen Darstellung in [84] abgelesen werden oder nach

$$\varphi = \frac{1}{1 + \frac{1 - \psi}{\psi} \cdot \frac{\varphi_F}{\varphi_M}} \quad \text{Gl. 28}$$

umgerechnet werden.

• Dichte

Die Dichte eines Verbundkunststoffes ergibt sich aus den Volumenanteilen sowie den Dichten der Matrix und der Faser zu

$$\rho = V_F \cdot \rho_F + V_M \cdot \rho_M \quad \text{Gl. 29}$$

Die Ergebnisse der in diesem Kapitel aufgestellten analytischen Gleichungen wurden mit den über das Programm ESAComp Version 3.4 ermittelten Verbundkennwerten verglichen. Die Anwendung dieses Programms (Kapitel 11.2) und die Mischungsregeln der Laminattheorie benötigen Materialkennwerte der Komponenten, die entweder auf Herstellerangaben beruhen oder als Ergebnisse bereits durchgeführter Versuche in die Berechnung eingehen.

6.2. Theorie der Thermischen Analyse

6.2.1. Allgemeines

Mit der Thermischen Analyse wird das Ziel verfolgt, für die unterschiedlich harzbasierenden Verbunde das Verhalten bei erhöhten Temperaturen allgemein gültig zu beschreiben, sowie den Nachweis über ihre Eignung als duroplastischen Verbund zu führen. Eine formalkinetische Beschreibung der Degradation soll einer möglichen Modellierung des Werkstoffverhaltens genügen. Die Vergleichbarkeit der Degradation durch thermische Analyse und den realen Brandversuchen wird angestrebt.

Die thermische Analyse spielt bei der Qualitätskontrolle, Qualitätssicherung, Schadensanalyse sowie Werkstoffentwicklung eine bedeutende Rolle. Dabei ist die Materialauswahl unbegrenzt. Nach DIN 51005 ist „Thermische Analyse“ der Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische oder chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden. Dabei wird die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen und folgt diesem passiv [36].

Zur Bestimmung des Temperaturverhaltens von GFK wurden thermoanalytische Untersuchungen mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA), Dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DSC) und Dynamisch-Mechanischer Analyse (DMA) durchgeführt [151]. Die Applikationsmöglichkeiten dieser Methoden sind sehr umfangreich und umfassend dokumentiert [36], so dass in dieser Arbeit nur ein kurzer Abriss der verwendeten Messgeräte gegeben wird. Tabelle 6.1 zeigt die Eigenschaften auf, die durch Untersuchungen über die Thermische Analyse ermittelt werden können. Wichtige Anwendungen sind mit einem großen Punkt gekennzeichnet. TMA steht für thermomechanische Analyse Untersuchungen. Dieses Messverfahren wurde an den Probenmaterialien nicht durchgeführt und ist deshalb im weiteren Verlauf nicht erklärt.

Tabelle 6.1 Überblick der Anwendungsverfahren der thermischen Analyse zur Beschreibung duroplastischer Werkstoffe

Dynamische Differenz Kalorimetrie	DSC	TMA	TGA	DMA	LFA
Glasübergang/Glastemperatur	●	●		●	
Erweichen		●		●	
Verdampfen, Verdunsten	●				
Thermische Zersetzung	●	●	●		
Thermische Stabilität	●	●	●		
Oxidativer Abbau	●	●	●		
Aufbauanalyse			●		
Spezifische Wärmekapazität	●				
Viskoelastisches Verhalten		●		●	
Ausdehnungs- und Schrumpfverhalten		●			
Ausdehnungskoeffizient		●			
G, E-Modul, Steifigkeit				●	
Dämpfungsverhalten		●		●	
Temperaturleitfähigkeit					●
Wärmeleitfähigkeit					●

• Fehlerquellen bei thermoanalytischen Messungen

Die Resultate von thermoanalytischen Messungen können durch eine Reihe von Parametern beeinflusst werden und dadurch Fehlerquellen implizieren [36]. Einige sind im Folgenden aufgelistet.

Proben-/ Tiegelwahl

- Chemische Reinheit der Proben (Verunreinigungen)
- Thermische Vorgeschichte der Probe (Aushärtung/ warm- oder kalthärtend)
- Reaktionen der Probe mit dem Tiegelmaterial oder mit der umgebenden Atmosphäre (bei nicht genügender Abdichtung des Ofens)
- Unterschiede der Probenform – Probenpräparation (Pulver, Stücke, Film...)
- Kontakt zwischen Probe und Tiegel
- Tiegelmaterial (Alu/ Keramik/ Platin) und Tiegeltyp

Gerät

- Einwaage minimal und maximal
- Empfindlichkeit bei kinetischen Effekten, sehr langsame Gleichgewichtseinstellung
- Verunreinigung der Messapparatur durch zuvor gemessene Substanzen
- Pseudosignale in der Messkurve infolge temperaturbedingter Auftriebseffekte und reaktionsbedingter Abtriebseffekte

Methode

- Abhängigkeit des Mess-Signals von der Masse
- Abhängigkeit des Mess-Signals von der Heizrate
- Einfluss von Gasatmosphäre und Durchflussrate auf das Mess-Signal - Gaswärmeleitfähigkeit
- Auftriebseffekte bei hoher Heizrate

Software

- Unterschiede, die aus der Wahl möglicher Auswertungsmethoden resultieren
- Kenntnisse des Operators im Umgang mit der Thermoanalyse-Apparatur - gerätespezifisches Verhalten
- Kann die Standardsoftware Auskunft über die Fragestellung geben? – Wird ein Zusatz-tool, zum Beispiel modellfreie Kinetik, notwendig?

All diese Faktoren können die experimentellen Daten beeinflussen. Deshalb ist es wichtig, saubere Proben einzusetzen, sowie die Probenmenge möglichst gering und die Probenoberfläche möglichst groß zu wählen. Auch apparative Faktoren beeinflussen die Messkurven. So ist die Proben temperatur im Gerät, auch wenn dies korrekt kalibriert wird, immer leicht fehlerbehaftet. Der Probenraum wird während der Messung permanent mit einem Gas durchströmt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit Auswirkungen auf die Waage hat. Trotz aller genannten Schwierigkeiten hat die thermogravimetrische Analyse aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten und ihrer einfachen Bedienung einen festen Platz bei der Charakterisierung von Werkstoffen.

Dynamische Differenz-Kalorimetrie

6.2.2. Dynamische Differenz-Kalorimetrie DSC

Mit der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DIN 53765) misst man die Differenz der Energiezufuhr zu einer Substanz und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur - Zeit. Dabei unterliegen die Substanz und das Referenzmaterial einem geregelten Temperaturprogramm. Vom Ofen, dessen Temperatur linear ansteigt, fließen Wärmeströme zur Probe und zur Vergleichsprobe. Dadurch soll in der Probe ein konstanter Wärmestrom entstehen. Durch die freiwerdende Reaktionswärme des Probenmaterials wird der Gleichgewichtszustand gestört. Das bedeutet, die Proben temperatur nimmt durch die Reaktionswärme stärker zu als die Vergleichsprobentemperatur, die weiter gleichmäßig ansteigt. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Ofen verringert sich, wodurch der zwischen Ofen und Probe ausgetauschte Wärmestrom kleiner wird. Somit ist die Änderung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Ofen ein proportionales Maß für die Änderung des Wärmestroms vom Ofen zur Probe und damit für den Reaktionswärmestrom. Beginnt in der Probe eine exotherme oder endotherme Reaktion, dann wird der stationäre Zustand gestört. Diese Änderung ist ein Maß für den Reaktionswärmestrom. Im Fall völliger Symmetrie der Proben und der Messanordnung tritt zwischen den beiden Proben keine Temperaturdifferenz auf, da die Wärmeströme vom Ofen zur Probe und Referenzprobe gleich groß sind.

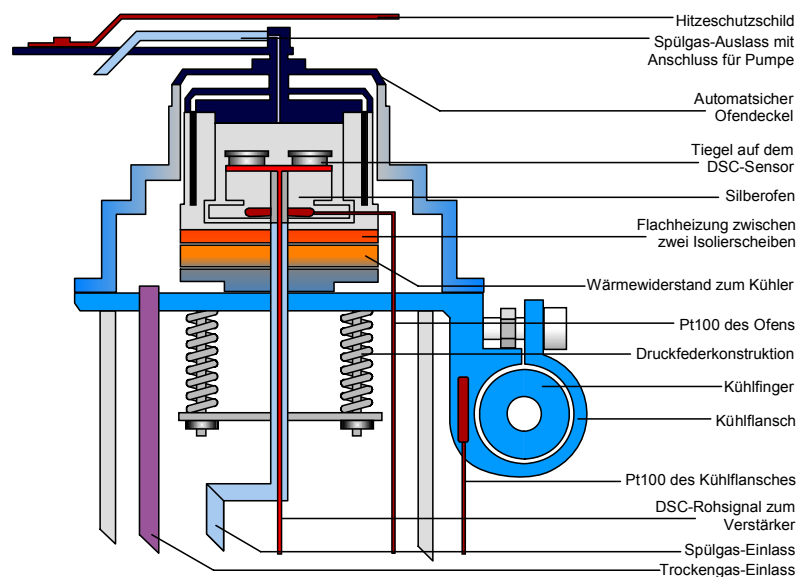


Abb. 6.4 Aufbau einer Wärmestrom-DSC; schematische Darstellung des Gerätes in Anlehnung an [170]

Das DSC 823^e Messmodul, wie in Abb. 6.4 dargestellt, wird meist ohne einen Zuleitungsanschluss für Sauerstoff-Druckluftflaschen konzipiert. Dies war auch die Ausgangssituation im Labor für Kunststofftechnik der Fachhochschule Ansbach, wo die Thermische Analyse für diese Arbeit durchgeführt wurde. Da in Anlehnung an reale Brände aber konsequent das Prinzip der Oxidation verfolgt wurde, wurde eine neue Anordnung entwickelt.

Für die Sauerstoffzufuhr wurde an die Zuleitung des Stickstoffes über eine Olive eine handelsübliche Aquariumpumpe mit einer Mindest-Durchflussleistung von 100 ml/min angeschlossen. Abb. 6.5 zeigt den Anschluss an das Messmodul. Wie sich herausstellte, lieferte diese Pumpe die benötigte Durchflussrate von 50 ml/min Sauerstoff konstant und zuverlässig über die Versuchsdauer. Sie erweist sich als tauglich und wirtschaftlich, um als einfacher Nachrüst- oder Umbausatz Anwendung zu finden.

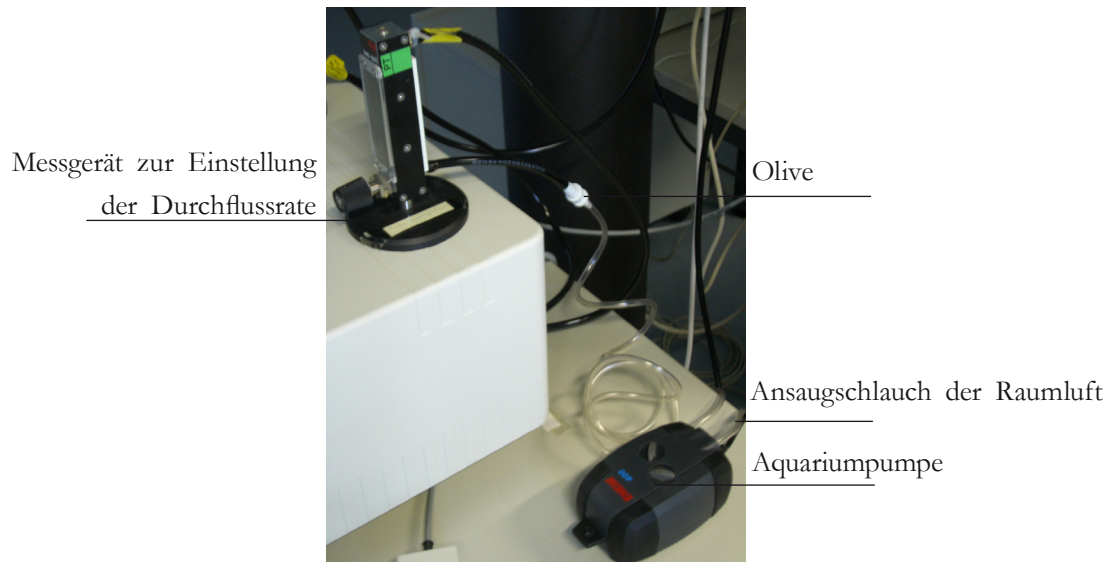


Abb. 6.5 Umbausatz zur Herstellung von Sauerstoffatmosphäre des DSC-Messmoduls

Durch thermische Analyseverfahren können temperaturabhängige Veränderungen in der Probe beobachtet werden. In Abb 6.6 wird der Kurvenbeginn durch den Buchstaben a gekennzeichnet. Er symbolisiert den Einschwingbereich des Messverlaufes. Er trägt nicht zur Auswertung bei und wird meistens über softwareseitige Einstellungsmöglichkeiten ausgeschnitten. Am häufigsten werden DSC-Messungen zur Bestimmung des Phasenverhaltens der Probe durchgeführt. Nach der Kalibrierung des Gerätes entspricht die Fläche unter der Kurve einer Enthalpie¹ ΔH bzw. nach weiterer Auswertung innerhalb der festgesetzten Integrationsgrenzen einer spezifischen Wärmekapazität c_p . Beim Glasübergang kann die Glasübergangstemperatur und die Änderung der Wärmekapazität² ΔC_p bestimmt werden, siehe Abb. 6.6b. In Abb 6.6c wird ab der Temperatur von ~ 200 °C der Beginn (onset) einer exothermen Reaktion gekennzeichnet, welche durch zwei Reaktionsphasen beschrieben werden kann. Als Konvention künftiger DSC-Messergebnisse werden endotherme Vorgänge (Vergrößerung der Enthalpie des Stoffes) auf der Abzisse in negativer Richtung abgetragen. Entsprechend werden exotherme Vorgänge positiv aufgetragen.

¹ Die Enthalpie ist das Maß für die Energie eines thermodynamischen Systems, mit der Symbolbezeichnung H für (heat content = Wärmeinhalt) in [J]. Bei Angabe der spezifischen Enthalpie bezieht man sich auf die Molmasse [J/mol] oder auf die Masse [J/g].

² Wärmekapazität bezeichnet das Vermögen eines Körpers, Energie in Form von thermischer Energie zu speichern. C gibt die Wärmemenge Q (in Joule) an, die einem Körper zugeführt werden muss, um einen Anstieg der Temperatur T (in Kelvin) zu erreichen. Der Index p kennzeichnet, dass die Angabe sich auf einen konstanten Druck bezieht.

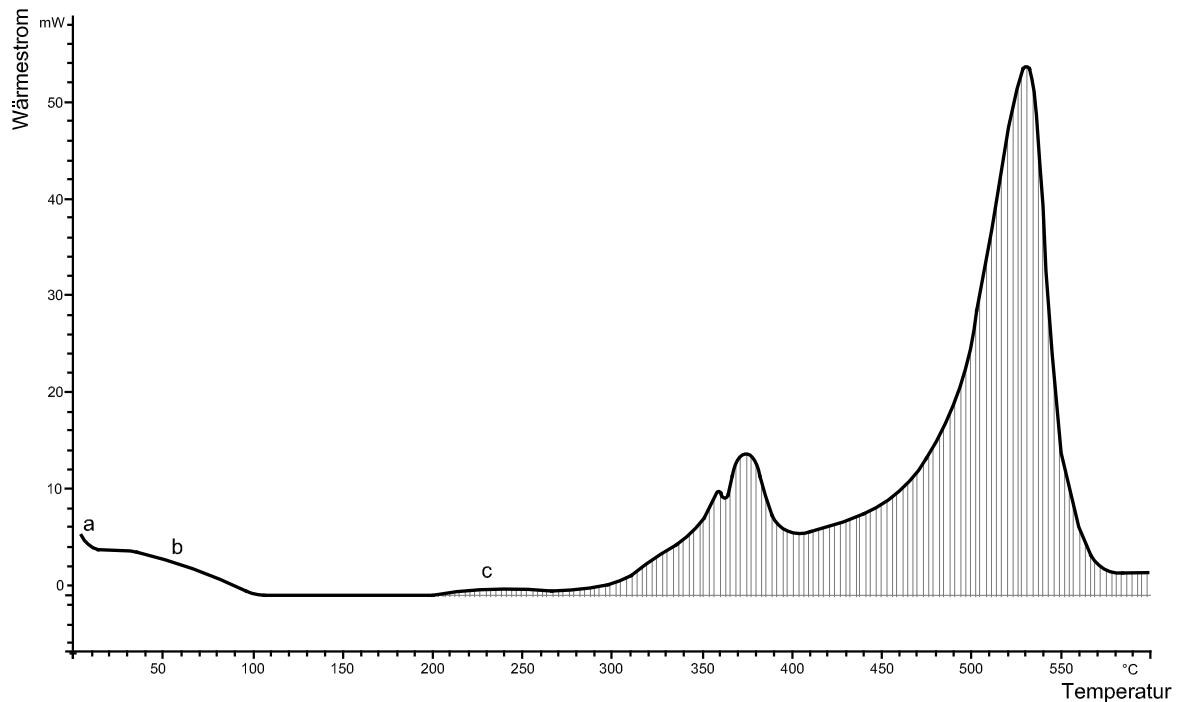


Abb. 6.6 Typische DSC-Messkurve eines unter Sauerstoff exotherm reagierenden duroplastischen Verbundkunststoffes (GF-UP ~ 60 - 70 Gew.% Fasern). Anmerkung: Die Darstellung des mit b gekennzeichneten Glasübergangsbereiches ist in dieser Zeichnung mehrfach überhöht dargestellt.

Außer diesen rein physikalischen Vorgängen können durch die thermische Analyse auch chemische Reaktionen verfolgt werden. In [36] werden verschiedene Auswertungsmethoden gegenübergestellt und bewertet. Für diese Arbeit wurde die Mittelpunkttemperatur über die Wendepunktmethode als Vergleichswert bestimmt. Im Bereich des Glasübergangs, in dem die Duroplaste vom hartelastischen in den „viskoserer“ Zustand übergehen, beschreibt der DSC-Kurvenverlauf einen stufenförmigen Wärmefluss. In Bezug auf Duroplaste mit hohem Füllstoffanteil bleibt ungeklärt, wie stark die Art der Auswertungsmethode das Messergebnis, zum Beispiel T_g , beeinflusst.

Diese Frage wird auch in [36] nicht diskutiert. Der Wert T_g steigt mit zunehmender Vernetzungsdichte, daher kann er als Maß für den Aushärtzustand eines Werkstoffes herangezogen werden. Für Duroplaste gilt ein hoher T_g -Wert als Gütefaktor.

Sollte ein Referenzwert maximaler Aushärtung nicht bekannt sein, kann man diesen durch zwei Aufheizläufe generieren. Dabei wird das Versuchsmaterial im ersten Heizlauf über eine Temperatur hinaus erwärmt, in der keine Reaktion mehr festgestellt wird. Anschließend wird im zweiten Heizlauf T_g des vollständig ausgehärteten Harzes bestimmt. Da die Phasenumwandlungen häufig über einen breiten Temperaturbereich ablaufen, ist es gegebenenfalls sinnvoll, statt einer Phasenumwandlungstemperatur einen Temperaturbereich anzugeben.

Bei der Auswertung von DSC-Kurven von Duroplasten ist mit nachfolgenden Problemen zu rechnen:

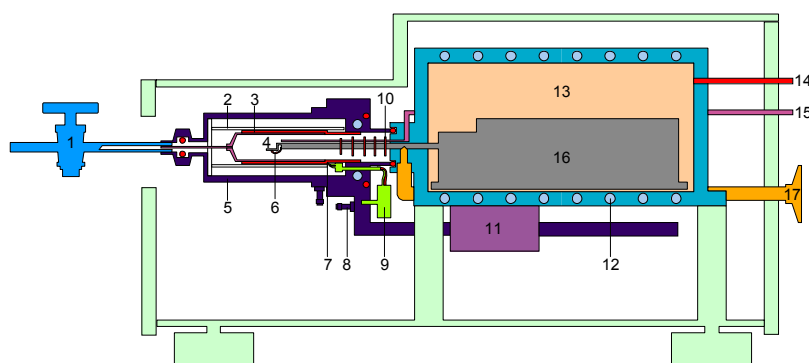
Der Glasübergang von Duroplasten ist wenig ausgeprägt, vor allem bei hochvernetzten Systemen $T_g > 150$ °C [89]. Oft erschwert eine zusätzliche starke Drift der Messkurve die Erkennung der Effekte. Nachhärtungen, die beim Aufheizen oftmals im Glasübergangsbereich eintreten, überlagern sich ganz oder teilweise. Enthält der Formstoff Wasser, entstehen bei Härtingsreaktionen endotherme Schmelz- und Verdampfungspeaks, die hohe Enthalpiewerte aufweisen und Glasübergänge des Harzes überlagern. Das Auftreten eines Temperpeaks im Bereich des Glasüberganges ist ein weiterer Einfluss des Formstoffes, der die Auswertung eines DSC-Kurvenverlaufs erschwert.

Die Thermogravimetrie (Kapitel 6.2.3) kann als unerlässlicher Vorversuch zur Differential-Kalorimetrie angesehen werden. Sie stellt sicher, dass die Proben im gewünschten Messbereich thermisch stabil sind. Anderenfalls würden Abbauprozesse oder das Verdampfen von Lösungsmitteln nicht nur die Messung verfälschen, sondern könnten den empfindlichen Messkopf beschädigen. Als Faustregel gilt, dass in der DSC maximal bis zur Temperatur des 5 %-igen Abbaus gemessen werden sollte.

6.2.3. Thermogravimetrische Analyse TGA

Bei der Thermogravimetrie nach DIN 51006 wird die Masse oder Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit kontinuierlich gemessen. Die Probenreaktion mit einer Proben temperatur T , gesteuert über die Ofentemperatur, kann sowohl mit linearer Heizrate $\beta = dT/dt$, als auch unter isothermen Bedingungen bestimmt werden. Als Messkurve erhält man eine Auftragung der Masse als Funktion der Temperatur. Der Messbereich reicht dabei je nach Messmodul von Raumtemperatur bis 800 oder 1100 °C. Über die Wahl einer Temperierflüssigkeit des Gerätes Julabo F32 lassen sich auch Messungen bei extrem niedrigen (kryogenen) Temperaturen durchführen, siehe Anhang H. Für diese Arbeit stand als Flüssigkeit deionisiertes Wasser mit einer maximalen Kälteleistung von ~ 5 °C zur Verfügung.

Eine Masseänderung tritt nur ein, wenn bei thermischen Belastungen flüchtige Komponenten auftreten, die dem offenen System „Probe“ (im Sinne der Thermodynamik) zu- oder abströmen. Die Probe kann z. B. beim Verdampfen oder bei Zersetzungsreaktionen flüchtige Komponenten an die Umgebung abgeben oder aus der Umgebung einen Reaktionspartner aufnehmen (Oxidation). Dabei ist nicht ausgeschlossen, dass durch die oxidativen Reaktionen eine Gewichtserhöhung zu verzeichnen ist. Abb. 6.7 zeigt einen Querschnitt der TGA-Messeinrichtung bei geschlossenem Ofenraum mit dem Tiegelhalter (4) auf dem die Proben in dem Tiegel (Abb. 6.8) platziert werden.



1 Gasauslasshahn	6 Proben temperatursensor	12 Kühlung
2 Reflektorrohr	7 Ofen temperatursensor	13 Thermostatisierter Waagenraum
3 Ofenheizung	8 Anschlüsse Kühlkreislauf	14 Waagenschutzgas-Einlass
4 Tiegelhalter	9 elektrische Anschlüsse	15 Reaktivgas-Einlass
5 Kühlmantel	10 Reflektoren	16 parallel geführte Ultra-Mikro-Waage
	11 Ofenmotor	17 Vakuum-Spülgas-Einlass

Abb. 6.7 Aufbau einer Thermogravimetrie waage



Abb. 6.8 Von links nach rechts: Aluminium Standard 100 µl ohne Noppen und Deckel, Aluminium Standard 40 µl mit Noppen und Deckel, Alu-Oxide 40 µl ohne Noppen mit Deckel

Bei der TGA werden Prozesse beobachtet, die beim Erhitzen zu einer Massenänderung führen und der Zersetzungsmechanismus des Materials wird deutlich. Dabei entstehen durch chemische Reaktionen meist stufenweise Abbaubereiche. Die Temperaturbereiche, an denen diese Abbaustufen liegen, charakterisieren die Stabilität des Materials in der untersuchten Atmosphäre.

Generell schreibt man die erste Abbauphase bei relativ geringer Temperatur den flüchtigen Stoffen zu, wie z.B. Wasser oder Lösungsmittel. Weitere Stufen geben die Pyrolyse-Oxidationsreaktionen mit ihren Abbaumengen (b und c) in Abb. 6.9 an. Bei nicht inerter Atmosphäre ist es möglich, nach der letzten Abbaustufe den Rückstand von Füllstoffen zu bestimmen, siehe in Abb. 6.9 mit (d) gekennzeichnete Bereich. Der horizontale Kurvenverlauf zeigt die vollkommene Zersetzung an.

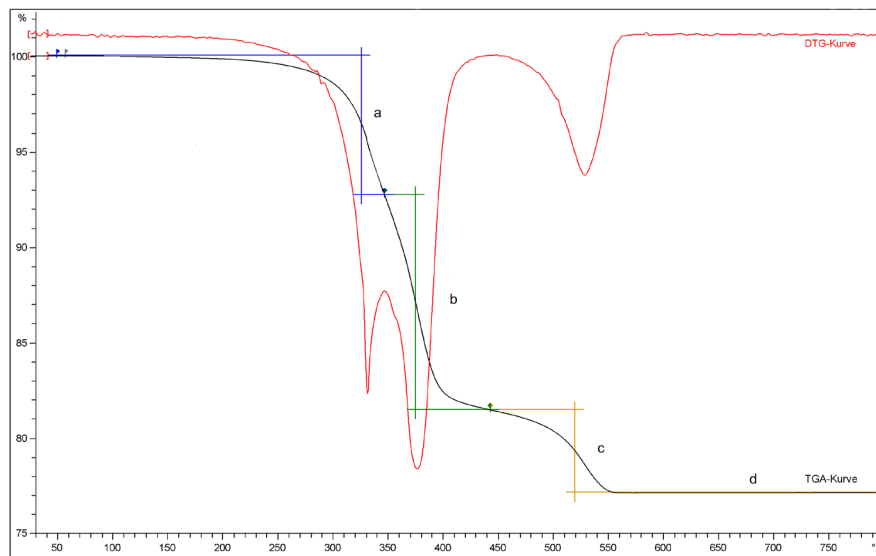


Abb. 6.9 Schematische Darstellung eines dreistufigen TGA-Kurvenverlaufes eines duroplastisch glasfaserverstärkten Verbundkunststoffes unter oxidativer Atmosphäre

Die DTG-Kurve ist die erste Ableitung nach der Zeit (dm/dt). Wenn über die Methode der Wendetangente ausgewertet wird, entsprechen die Temperaturmaxima deshalb den Wendepunkten der TGA-Kurve. In dieser Arbeit beziehen die Temperaturangaben aber stets auf Mittelpunktttemperaturen und weisen deshalb geringfügig Abweichungen zur DTG-Kurve auf. Die Thermische Analyse zeichnet sehr genau die Massenverluste über die Temperatur/Zeit auf.

Mit Hilfe der Kopplung von TGA und Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) ist es möglich, Informationen über die Gase zu erhalten, die bei den Abbaustufen entstehen.



Abb. 6.10 Kopplung der Thermogravimetrie mit der Infrarot-Messzelle über eine Transferleitung und dem Temperiergerät unterhalb des TGA-Messmoduls

Bei der TGA/FTIR-Kopplung (Abb. 6.10) werden die gasförmigen Komponenten, die in der TGA-Apparatur bei der programmierten Aufheizrate entstehen, mit einem konstanten Gasstrom von min. 50 bis 100 ml/min in die Gasmesszelle (Wellenzahlbereich von 4000 bis 400 cm^{-1}) eines Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometers überführt. Dabei werden kontinuierlich über die Messzeit Infrarot (IR)-Spektren aufgenommen und sequentiell gespeichert. Diese werden anschließend über Referenzspektren in hinterlegten Datenbanken mit bekannten Gasspektren abgeglichen und zugeordnet. Die Möglichkeiten der Auswertung sind gleich zu setzen mit dem investierten Volumen in diese Datenbanken, die nicht zur Grundausstattung zählen, aber optional erworben werden können. Das Kunststofflabor der Fachhochschule Ansbach verfügt über eine Vielzahl von Datenbanken, die hier nicht im Einzelnen aufgelistet werden.

Die Kopplung der TG-Messeinheit mit der Infrarot-Messzelle erfolgt über eine Transferleitung aus Kupfer, die innen mit Glas beschichtet ist. Messzelle und Transferleitung wurden vor jeder Messung auf 200 °C aufgeheizt, um die inzwischen angelagerten Kondensate zu beseitigen.

Die FTIR-Spektroskopie ist den konventionellen IR-Spektrometern (Monochromatoren mit Beugungsgitter) überlegen, da die Aufnahmezeit eines IR-Spektrums bei 10 bis 20 min liegt, woraus sich keine nützliche Kopplung für Synchronaufnahmen der TG-Experimente ableiten lässt.

Das FTIR-Spektrometer arbeitet mit einem Michelson¹-Interferometer [151]. Dieses hat gegenüber einem Monochromator folgende Vorteile:

- Die Strahlung wird räumlich nicht zerlegt. Es werden aus allen vorhandenen Wellen der Strahlungsquelle Interferenzen erzeugt, die simultan am Detektor registriert werden.
- Die Aufnahmezeit reduziert sich auf wenige Sekunden.

¹ Das Michelson-Interferometer ist nach dem Physiker Albert Abraham Michelson benannt. Besonderheit: Der Strahlteiler und der teildurchlässige Spiegel, in dem die Strahlen wieder vereinigt werden, ist der gleiche Spiegel.

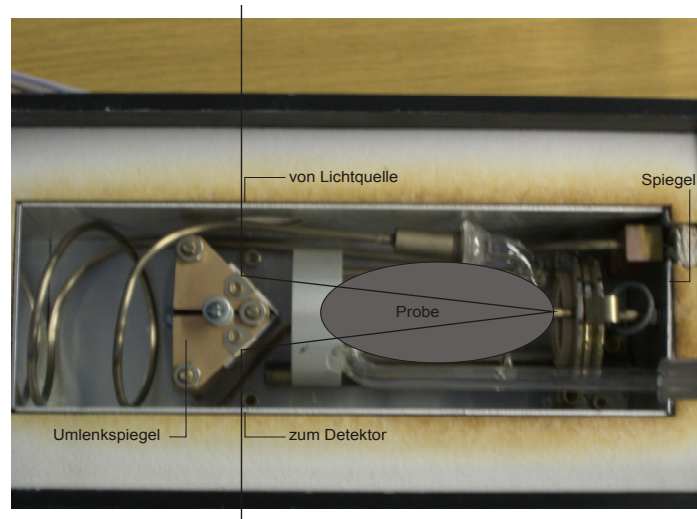


Abb. 6.11 Messzelle eines FTIR-Spektrometers

Die generelle Funktionsweise eines Interferometers besteht darin, dass eine Lichtwelle in zwei Teile aufgeteilt wird, siehe Abb. 6.11. Diese zwei Wellen durchlaufen dann unterschiedlich lange Strecken oder Medien, in denen die Lichtgeschwindigkeit verschieden ist. Dadurch ergibt sich eine Phasenverschiebung zwischen den zwei Wellen. Werden diese dann wieder zusammengeführt, kommt es zur Interferenz.

Verändert man die optische Weglänge einer der beiden Wellen, z.B. indem man einen der beiden Spiegel verschiebt, so verschieben sich die Phasen der beiden Wellen gegeneinander. Sind sie nun in Phase, addiert sich ihre Amplitude. Man spricht von konstruktiver Interferenz - Überlagerung. Sind sie jedoch gegenphasig, so löschen sie sich gegenseitig aus (destruktive Interferenz). Die polychromatische Interferenz ist die Summation verschiedener Wellenlängen dargestellter Intensitätsverläufe als Funktion der Spiegeltranslation.

Die am Detektor einfallende Intensität als Funktion des Spiegelwegs $I(x)$ entspricht einer Fourier-Cosinus-Transformation und über diese mathematische Beziehung dem Einstrahlenspektrum $I(\nu)$. Das Extinktionsspektrum einer Probe berechnet sich durch die Aufnahme eines Referenzspektrums (background) und des Aufnahmespektrums der Probe. Die Bezeichnung der Ordinate in der grafischen Darstellung des Spektrums ist nach DIN 1349 geregelt. Der früher übliche Begriff der Extinktion wird durch die Absorption ersetzt. In dieser Arbeit wird diesem aus softwaretechnischen Gründen nicht Rechnung getragen.

Die Extinktion/Absorption wird als negativer Logarithmus der Transmission T (Durchlässigkeit) ($E/A = -\log T$; $T = I/I_0$; I_0 : Anfangsintensität, I : durchgelassene Intensität) aufgezeichnet.

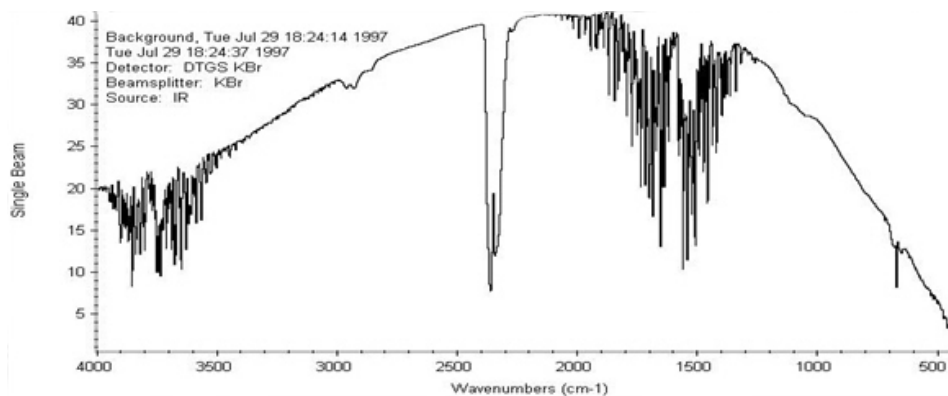


Abb. 6.12 Ein typisches FTIR-Background-Spektrum

Die molekülspektroskopischen Analysemethoden beruhen auf der Wechselwirkung zwischen Molekülen und Licht unterschiedlicher Energie, der transversalen elektromagnetischen Wellenbewegung. Sie werden nach Spektralbereichen benannt und beinhalten je nach Energie unterschiedliche Wirkungen auf die Moleküle – wie Elektronenanregung, Molekülschwingungen und Molekülrotation.

Infrarot-Strahlung mit geringerer Energie erzeugt Molekülschwingungen, d.h. mechanische Schwingungen zwischen den Atomen eines Moleküls, siehe Abb. 6.13. Diese können in Richtung der Bindungs-Valenz-Achse als Valenzschwingung auftreten. Dies entspricht einer Änderung der Bindungslänge der einzelnen Atome im Molekül.

Bei einer Deformation der Bindungswinkel entsteht Deformationsschwingung.

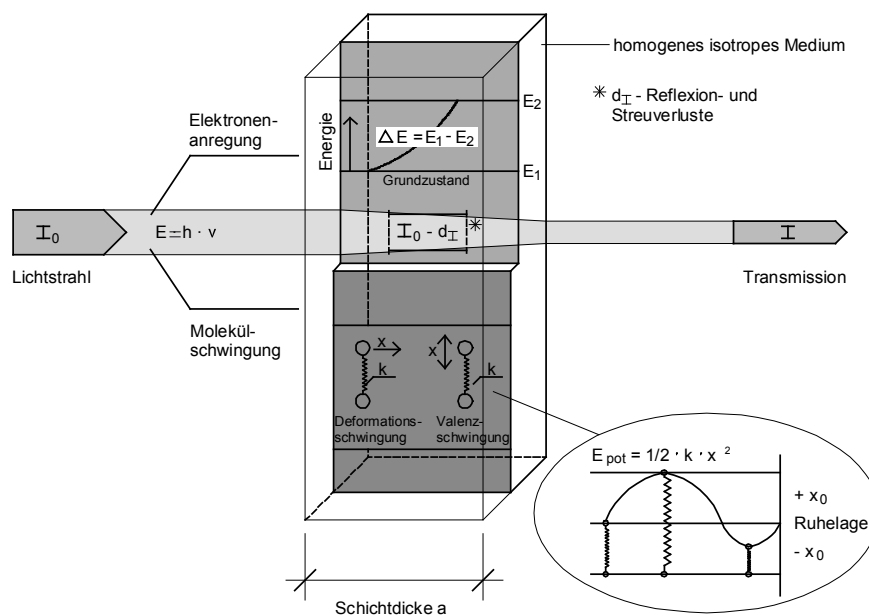


Abb. 6.13 Vereinfachtes Ablaufschema zur Entstehung eines Spektrums unter Anregung der Elektronen- und Molekülschwingungen

Die IR-Spektren unterschiedlichster Verbindungen weisen meist zahlreiche Banden auf. Dies sind Intervalle gleicher Wellenlänge. Daher erscheint es statistisch unwahrscheinlich, dass Verbindungen hinsichtlich Lage und Intensität der Banden genau übereinstimmen. Hierauf gründet sich die Möglichkeit zur Identifizierung der Moleküle. Die Schlüsselbanden sind Absorptionen an bestimmten definierten Stellen des IR-Spektralbereiches. Sie erscheinen mit wenigen Ausnahmen zwischen 4000 bis 667 cm^{-1} ($2,5\text{ }\mu\text{m}$ und $15\text{ }\mu\text{m}$), also in einem recht kleinen Ausschnitt des umfangreichen Infrarot-Spektralbereichs.

Abb. 6.14 gibt einen groben Überblick über die Lage wichtiger Absorptionsbanden verschiedener Moleküle. Die Absorption ist von der Anregungsenergie der Schwingung abhängig, die sie hervorruft. Ein Maß ist die Wellenzahl ν , die der Anregungsenergie direkt proportional ist. Die Einheit 1 cm^{-1} entspricht einer Energie von $2,86 \times 10^{-3}\text{ kcal/mol}$. Somit liegen Absorptionen von Schwingungen mit hoher Anregungsenergie in der IR-spektrographischen Darstellung rechts. Das heißt, die Energie ist umso größer, je fester die betrachtete Bindung im Molekül und je geringer die Masse der an ihr beteiligten Atome ist.

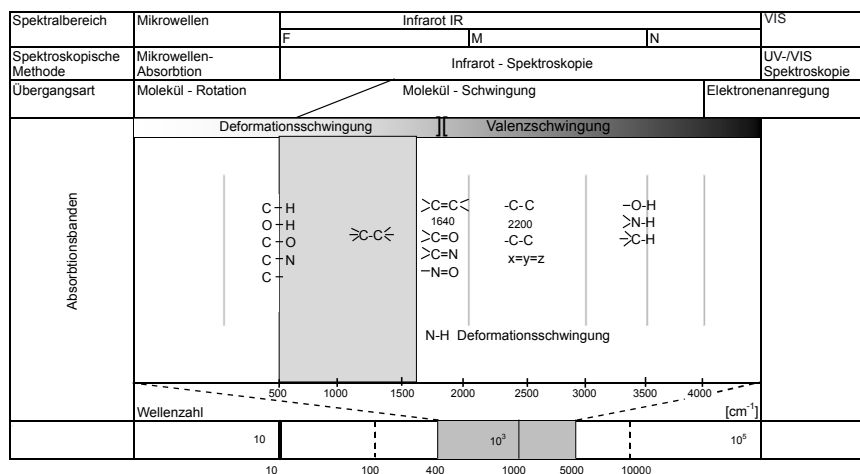


Abb. 6.14 Untersuchter Spektralbereich unter Angabe wichtiger Absorptionsbanden zugeordneter Wellenzahlen

Ferner erfordert die Valenzschwingung von den Grundschnungen einer Bindung stets eine höhere Anregungsenergie als eine Deformationsschwingung. In Abb. 6.14 ist dies durch den Graustufen-Verlauf über den Absorptionsbanden kenntlich gemacht.

Der rechte Teil des Spektrums zeigt vor allem Valenzschwingungen solcher Bindungen, an denen Wasserstoff beteiligt ist. Es folgt das Gebiet der Dreifachbindungen bei 2300 bis 1950 cm^{-1} ($4,35\text{ }\mu\text{m}$ bis $5,13\text{ }\mu\text{m}$), in denen auch Moleküle mit zwei aneinander grenzenden (kumulierten) Doppelbindungen absorbieren. Es schließt sich der Bereich der Doppelbindung bei 1800 bis 1600 cm^{-1} ($5,56\text{ }\mu\text{m}$ bis $6,25\text{ }\mu\text{m}$) mit den wichtigen Kohlenwasserstoff- und doppelten Kohlenstoff-Absorptionen an.

Andere Bindungen des Molekülrestes beeinflussen die Schwingung durch Kopplung so geringfügig, dass die Absorptionen konstant in einem sehr kleinem Intervall liegen.

Dies unterscheidet sie von Valenzschwingungen der C-C Einfachbindungen unterhalb von 1650 cm^{-1} ($6,06\text{ }\mu\text{m}$). Dominante polare Valenzen des Kohlenstoffes, also starke Bindungen unterschiedlicher Teilchenladung der Atome, zeigen starke Absorptionen, die vielfach als Schlüsselbanden dienen.

Nur in diesem Bereich treten die Deformationsschwingungen als Wasserstoffverbindungen auf, welche insbesondere bei olefinischen C-H Valenzen, Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Doppelbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen, wichtige Schlüsselbereiche darstellen. Im Fall der Kombination C-H findet man nur eine sehr schwache Bindungspolarität. Die meisten Kohlenwasserstoff-Moleküle weisen dementsprechend sehr kleine Teiladungen auf. Ihre Siedepunkte sind daher, verglichen mit anderen Molekülen ähnlicher Größe, relativ niedrig. Sie werden häufig zur Kontrolle oder zur Erklärung von aus anderen Banden gezogenen Schlüssen herangezogen.

Eine vollständige Zuordnung der im Bereich von 1250 bis 667 cm^{-1} ($8\text{ }\mu\text{m}$ bis $15\text{ }\mu\text{m}$) liegenden Absorptionen ist aufgrund der zahllosen Möglichkeiten ihrer Herkunft bei komplex gebauten Molekülen meist außerordentlich schwierig. Häufig findet der Bereich des Spektrums die Bezeichnung „finger-print“- Gebiet. Dieser Umstand ist auf die Differenzierung von Spektren trotz sehr ähnlicher Struktur und gleichen funktionellen Gruppen zurück zu führen.

In den meisten Anwendungen werden die Spektren eines TG/FTIR-Kopplungsexperiments qualitativ interpretiert, da die aufgenommenen Spektren aus gasförmigen Verbindungen stammen und diese im Vergleich zu Flüssigkeiten oder Feststoffen ein unterschiedliches Erscheinungsbild haben. Leichte Moleküle weisen bei temperaturabhängigen Messungen eine zusätzliche Rotationsfeinstruktur auf. Deshalb ist es wichtig, dass in einem Vergleich mit Referenzspektren aus hinterlegten Bibliotheken die Bedingungen der Messungen möglichst identisch sind. Als hilfreich erweist sich das Vorgehen durch eine Subtraktionmethode reiner Komponenten von dem aufgenommenen Gasgemischspektrum. Dabei gilt, dass die empfohlene Probeneinwaage der gewöhnlichen TGA-Messung von (10 bis 20 mg) unter Umständen für die Analyse nicht ausreicht, da der Verbundkörper nur niedrig konzentrierte Bestandteile in der Matrix enthält.

6.2.4. Dynamisch-mechanische Analyse DMA

Für Anwendungen in infrastrukturellen Bereichen mit dem Lastfall Brand müssen die Festigkeits- und Steifigkeitseigenschaften von Raumtemperatur bis hin zu hohen Temperaturen einem gesetzten Anforderungsprofil genügen. Für die Ermittlung solcher temperaturabhängiger Werkstoffdaten sind Versuche mittels DMA prädestiniert. Neben der Temperaturabhängigkeit von Speicher- und Verlustmodul und der Dämpfung, die auch als Verlustfaktor bezeichnet wird, kann der Einfluss von Frequenz und Zeit auf die Materialkennwerte untersucht werden.

In vorliegender Arbeit wurde der Elastizitätsmodul als Funktion von Temperatur/Zeit und Frequenz mit der Dynamisch-Mechanischen Analyse DMA TA2980 der Firma TA Instruments untersucht. Eine umfassende Beschreibung des Gerätes sowie die Darstellung der experimentellen Messbedingungen mit einer potentiellen Optimierung der Versuchsmethoden ist in [152, 132] gegeben. Abb. 6.15a stellt den kompletten Geräteaufbau dar. Er besteht im Wesentlichen aus einer austauschbaren Probenhalterung (Biegung, Zug, Druck), der temperierbaren Kammer (Abb. 6.15c), der Steuerungseinheit (nicht im Bild) und dem Flüssigstickstofftank. Dadurch können Messungen im kryogenen Bereich durchgeführt werden. Die Probenbelastung kann mit Kräften bis zu 18 N übertragen werden, wobei die einstellbaren Frequenzen im Bereich von 0,01 bis 200 Hz liegen. Bevor eine Messung gestartet wird, müssen die Randbedingungen der Messparameter definiert und über ein Methodenfenster softwareseitig eingegeben werden.

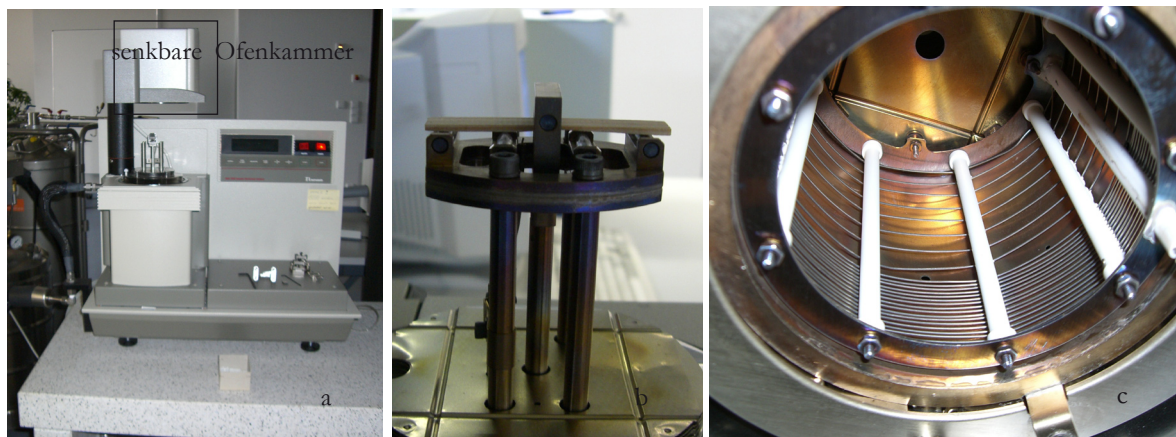


Abb. 6.15 a) Dynamisch-Mechanisches Messgerät, b) Drei-Punkt-Biegeklammer mit eingebauter Probe, c) Innenansicht der senkbaren Ofenkammer

6.2.4.1. Grundbegriffe und allgemeine Zusammenhänge der DMA-Messung

Bei dynamisch-mechanischen Messungen wirkt im einfachsten Fall eine sich periodisch ändernde sinusförmige Spannung σ auf einen idealelastischen Körper. Die resultierende Verformung (Dehnung ε) verändert sich mit der Zeit ebenfalls sinusartig und folgt der angelegten Spannung ohne Verzögerung, das heißt, beide Größen sind zeitlich in Phase. Es gilt:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad \text{und} \quad \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad \text{Gl. 30}$$

Wobei σ_0 bzw. ε_0 die maximale Amplitude und $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz bezeichnet. Polymere verhalten sich jedoch im festen Zustand nicht idealelastisch, sondern viskoelastisch. Als ideale Viskoelastizität wird die für Kunststoffe typisch verzögerte, aber vollständig reversible Elastizität bezeichnet [151, 154].

Ein genau untersuchter Grenzfall bei festen Kunststoffen, der nur bei sehr geringer Deformation von ca. ≤ 1 bis 2 % gilt, ist die lineare Viskoelastizität. Lineares viskoelastisches Verhalten besteht darin, dass anstelle der definierten Materialkonstanten des idealelastischen Festkörpers Kennfunktionen der Belastungsdauer oder der Frequenz treten. Der Ursprung dieser mathematischen Beziehung geht auf die relaxationszeitbehafteten kooperativen Rückstell- bzw. Umordnungs- und Bewegungsvorgänge in und zwischen den langen Kettenmolekülen der Polymere zurück.

Bei dynamischen Beanspruchungen schwingt die resultierende Verformung um eine bestimmte Phase verzögert der angelegten Spannung hinterher. Der Phasenunterschied bzw. Phasenwinkel (δ) zwischen Spannung und Dehnung liegt aufgrund der inneren Dämpfung zwischen dem idealelastischen und dem idealviskosen Grenzfall, also $0^\circ < \delta < 90^\circ$. Dabei gibt das Verhältnis ω/δ an, wie weit die Dehnung hinter der Spannung liegt. Für den linearen Bereich gilt [14, 15]:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{und} \quad \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad \text{Gl. 31}$$

Zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens kann die Spannung (Spannungsvektoren) als Summe zweier Komponenten aufgefasst werden. Eine Komponente σ' ist mit der Dehnung in Phase, während die andere σ'' der Dehnung um den Winkel 90° ($\pi/2$) außer Phase vorausleitet. Es folgt:

$$\sigma(t) = \sigma'(t) + \sigma''(t) = \sigma_0 [\sin(\omega t) \cos \delta + \cos(\omega t) \sin \delta] \quad \text{Gl. 32}$$

Man kann jeder dieser beiden Komponenten der In- und Außer-Phase ein Modul zuordnen, so dass sich folgende Beziehungen ergeben:

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 E'' \cos(\omega t) \quad \text{Gl. 33}$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{und} \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad \text{Gl. 34}$$

Hierbei ist E' der reale und E'' der imaginäre Anteil des zerlegten dynamischen Moduls E^* . Die komplexe Schreibweise kann wie folgt angegeben werden:

$$\sigma = \sigma_0 \exp i(\omega t + \delta) \quad \text{und} \quad \varepsilon = \varepsilon_0 \exp i(\omega t) \quad \text{Gl. 35}$$

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \exp(i\delta) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'' \quad \text{Gl. 36}$$

Der für die ideale Elastizität stehende Speichermodul E' ist proportional zur Energie, die bei der Maximalamplitude jeder Schwingung (Belastungszyklus) gespeichert und anschließend vollständig zurückgewonnen wird. Er entspricht dem Elastizitätsmodul aus den Zug- und Relaxationsversuchen und ist ein Maß für die Steifigkeit bzw. Formsteifigkeit. Der viskose Außer-Phase-Modulanteil (Verlustmodul E'') entspricht der mechanischen Deformationsenergie, die bei jedem Belastungszyklus aufgrund innerer Reibung als Wärme irreversibel dissipiert, also abgegeben wird. Das Verhältnis beider Module wird als Verlustfaktor bezeichnet:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Gl. 37}$$

Diese Kenngröße wird auch als innere Reibung bzw. mechanische Dämpfung bezeichnet. Sie ist, wie auch der mechanische Modul, besonders empfindlich für molekulare Bewegungen, Übergänge und Relaxationsprozesse sowie für strukturelle Heterogenität von Mehrphasensystemen [50, 51].

Das linear viskoelastische Verhalten kann auch durch mechanischen Modelle beschrieben werden, die die Grundelemente (Feder und Dämpfer) des Hooke'schen und des Newton'schen Gesetzes für den Elastizitätsmodul (E) und die Viskosität (η) miteinander kombinieren [2, 38, 39]. Es gilt:

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad \text{und} \quad \sigma = \eta \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right) \quad \text{Gl. 38}$$

Der sogenannte Maxwell-Körper verhält sich am Anfang ideal-elastisch. Durch Rückstellvorgänge bzw. molekulare Umlagerungsprozesse fällt die Spannung mit zunehmender Zeit exponentiell aus, sie relaxiert.

Der Quotient $\eta/E = \tau$ stellt die Zeitkonstante/Relaxationszeit des Modells dar. Die komplexen Relaxationsverhalten realer Polymere lassen sich mit einer Relaxationszeit nur unzureichend beschreiben. Eine Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment wird durch die Einführung eines diskreten Relaxationsspektrums erreicht. Die Umsetzung im rheologischen¹ Modell führt zu einer Parallelschaltung mehrerer Maxwell-Elemente, wie sie in Abb. 6.17 veranschaulicht wird.

¹ Die Rheologie beschäftigt sich mit dem Messen und Beschreiben der Fließeigenschaften eines Stoffes.

Im Unterschied zum Maxwell-Modell eignet sich das Voigt-Kelvin-Modell, bei dem Feder und Dämpfer parallel geschaltet sind, mehr für Retardationen (Kriechversuche).

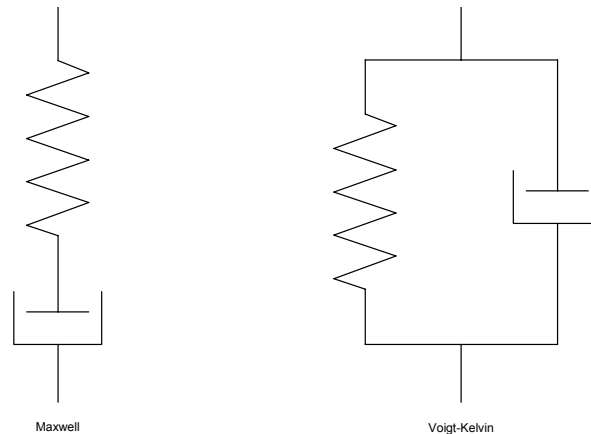


Abb. 6.16 Maxwell- und Voigt-Kelvin Modell

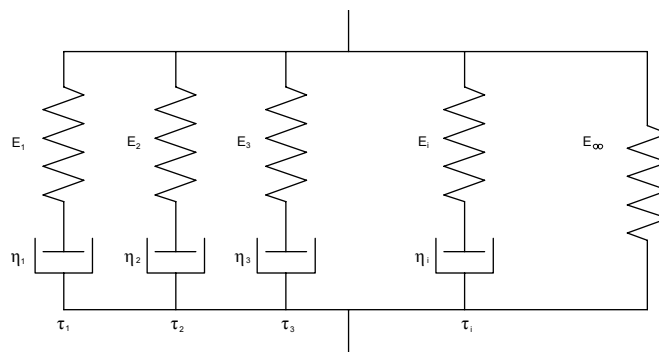


Abb. 6.17 Parallelschaltung mehrerer Maxwellmodelle zur Beschreibung eines viskoelastischen Verhaltens

Das Relaxationsmodul $E(t)$ dieses Analogiemodells ergibt sich aus der Summe der Relaxationsmoduln E_i der Einzelelemente zu:

$$E_{(t)} = E_{\infty} + \sum_{i=1}^n E_i \exp(-t / \tau) \quad \text{Gl. 39}$$

Bei Duroplasten liegt ein engmaschiges Netzwerk vor. Dies führt dazu, dass sie bei Erwärmung nicht schmelzbar sind. Die Temperaturabhängigkeit mechanischer Kennwerte, z.B. die des Elastizitätsmoduls/Schubmoduls sind für eine Dimensionierung von Kunststoffteilen von größerem Interesse als die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens. In Abb. 6.18 ist die Temperaturabhängigkeit eines zeitabhängigen Moduls zu einer bestimmten Messzeit und deren Auswirkung bei Wahl unterschiedlicher Heizraten schematisch dargestellt.

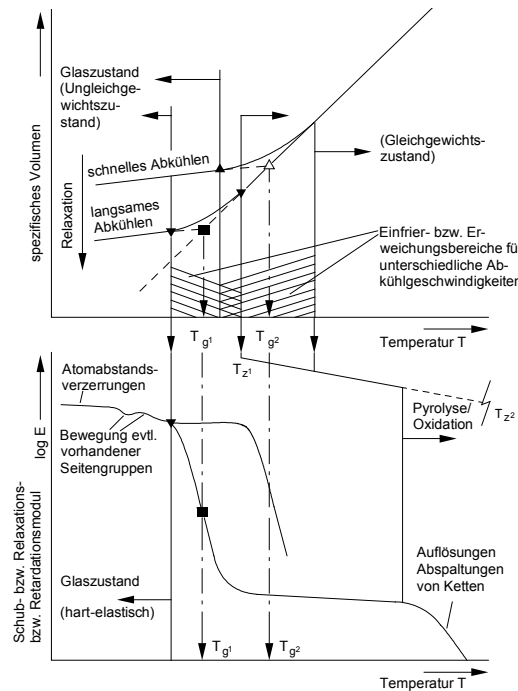


Abb. 6.18 Einfluss von Aufheiz- und Abkühlraten auf den Elastizitätsmodulverlauf und der Parallelität zur messbaren Glasübergangstemperatur

Die unter dem Einfluss einer äußeren Kraft erfolgende Strukturänderung führt also zu einer Änderung der inneren Energie (U) des Probekörpers. Die Auswirkung ist, dass bei Temperaturen unterhalb des Glasübergangspunktes der elastische Teil dominiert. Oberhalb des Glaszustandes resultiert die Verformung in einer Verschiebung der Gleichgewichtslage benachbarter Atome oder Atomgruppen. Die Verformungsarbeit wird „energieelastisch“ vom Körper gespeichert. Im viskoelastischen Bereich sind aufgrund der Segmentbewegungen unter dem Einfluss der äußeren Spannung orientierte, weniger wahrscheinliche Kettenformen („Konformationen“) möglich. Man spricht von Entropieelastizität. Sie führt zu Elastizitätsmoduln im Bereich von 0,1 bis 10 MPa, während die Energieelastizität Elastizitätsmoduln von 1 bis 10 GPa bedingt. Im Bereich des Glasübergangs zeigt der Elastizitätsmodul einen Sprung auf, bei dem gleichzeitig mechanische Schwingungen gedämpft werden. Die energieelastisch bzw. entropieelastisch gespeicherte Energie wird nämlich nach Absetzen der äußeren Spannung fast vollständig wieder freigesetzt.

Im Bereich des Glasübergangs reicht die mechanisch zugeführte Energie zwar aus, vorher eingefrorene Segmentbewegungen zu aktivieren, nach Absetzen der Spannung verharren die Moleküle jedoch in der neuen Lage. Die zugeführte Energie bleibt gespeichert, die Schwingung ist stark gedämpft.

Bei tiefen Temperaturen ist das Material im Glaszustand. Der Speichermodul hat seinen maximalen Wert bei Raumtemperatur. Ausgehend von diesem Zustand sinkt die Kurve leicht ab und fällt anschließend in einem relativ kurzen Temperaturbereich über ungefähr 70 °C stark ab. Der Speicheranteil weist bei der Glasübergangstemperatur einen Wendepunkt auf.

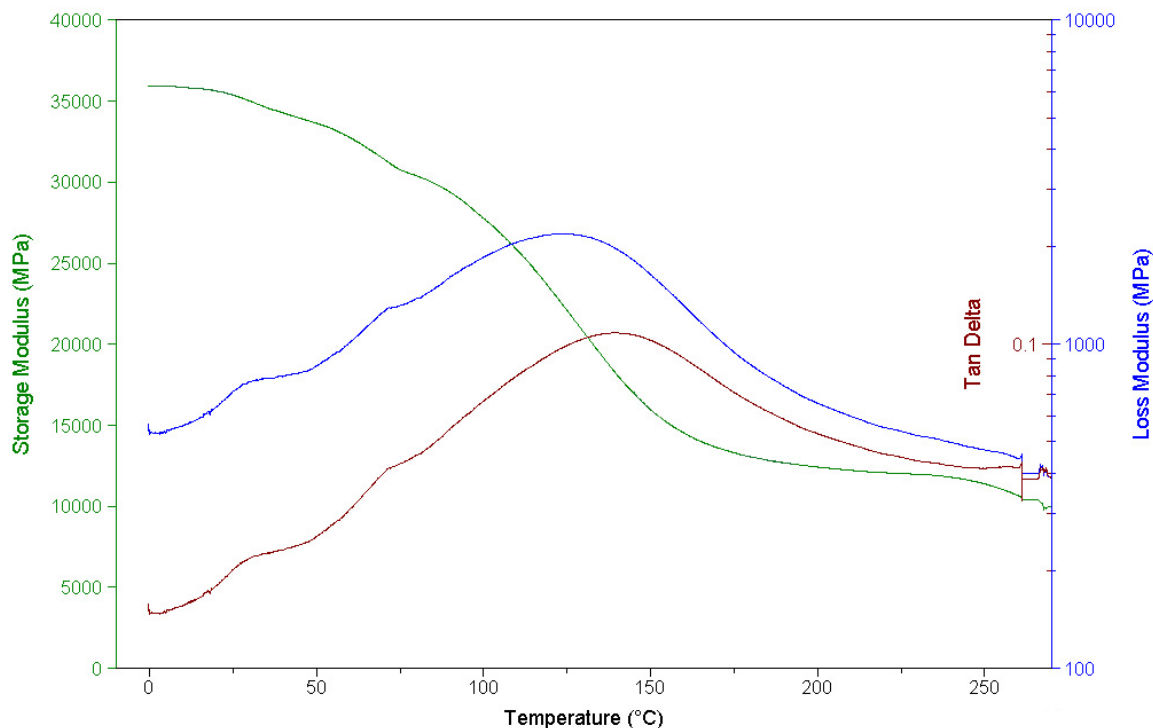


Abb. 6.19 Beispielhafter DMA-Verlauf in Funktion der Temperatur einer glasfaserverstärkten Polyesterharzprobe im Drei-Punkt-Biegemodus

Der Verlustmodul und die Dämpfung besitzen im viskoelastischen Zustand niedrige Werte und durchlaufen im Bereich des Glasübergangs ein Maximum, das heißt, in diesem Bereich sind Dämpfung und die vom System dissipierte Energie maximal. Das bedeutet, dass bei der dynamisch-mechanischen Methode eine Änderung des Moduls in geringen Temperaturbereich sogenannte Nebenrelaxationen oder in weiten Temperaturintervallen die Hauptrelaxationen anzeigt. Die Nebenrelaxationen werden mit β , γ usw. bezeichnet und werden auf Seitenkettenbewegungen der Polymermoleküle zurückgeführt. Der als α Peak bezeichnete, primäre Dispersionsbereich des "Glasübergangs" wird auf kooperative mikrobrown'sche Hauptkettenbewegungen bei höheren Temperaturen zurückgeführt. Durch die Wahl höherer Messfrequenzen wird die Relaxationsregion zu höheren Temperaturen verschoben. Nach dem Durchlaufen des Relaxationsbereichs schließt sich ein fast konstanter Modulkurvenverlauf an, der als Gummiplateau bezeichnet wird. Es ist abhängig vom Polymerisationsgrad oder der Vernetzungsdichte. Bei höheren Temperaturen fällt der E-Modul bei der Zersetzungstemperatur T_z weiter ab.

In dieser Arbeit werden Proben mit einheitlichen Abmessungen von 50,0 mm x 10,0 mm x 2,0 mm (L x B x H) untersucht, siehe Tab. 3.1. Generell werden die Messungen an den untersuchten Materialien in einem Temperaturbereich von -50 bis 450 °C mit einer Heizrate von 3 °C/min bei einer konstant vorgegebenen Frequenz von 1 Hz durchgeführt. Für das glasfaserverstärkte Polyesterharz wurde die temperaturabhängige Messung in Kombination mit einer Variation der Messfrequenz von 0,1 bis 31,6 Hz durchgeführt. Bei jeder Messung wurden die Größen des Speichermoduls (storage modulus), des Verlustmoduls (loss modulus) und des Verlustfaktors $\tan \delta$ erfasst und in einem Diagramm in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

6.3. Einführung in die Theorie der Thermoviskoelastizität

Bei viskoelastischen Werkstoffen sind die Materialkoeffizienten nicht nur von der Zeit und gegebenenfalls von der Spannung abhängig, sondern auch von der Temperatur. Der Temperatureinfluss kann reversible und irreversible Effekte bewirken. Irreversible Effekte sind z.B. das Zerreißen von Molekülketten und der Gewichtsverlust durch thermische Pyrolyse bzw. Oxidation.

Beschrieben wird der Ansatz der thermischen reversiblen, linearen Thermoviskoelastizität, die aber aufgrund mechanischer Beanspruchung auch Irreversibilitäten beinhalten kann.

Zu diesem Thema existieren nur wenige Arbeiten und die wenigsten haben einen experimentellen Hintergrund zur Anwendbarkeit der linearen Thermoviskoelastizität.

Man kann viskoelastische Werkstoffe hinsichtlich der Temperatur-Zeit-Abhängigkeit ihrer Materialkoeffizienten unterteilen in:

- thermorheologisch einfache Materialien (TSM)
- thermorheologisch komplexe Materialien (TCM)

Diese Klassifizierung ist den Arbeiten von [157 - 159, 41] zum Spannungs-Deformations-Verhalten von Kunststoffen im Festbereich für das Materialverhalten bei zeitlich konstanten Temperaturen entnommen. Neuere Forschungen zeigen, dass diese Einteilung auch für das Materialverhalten bei transienten, das heißt zeitlich veränderlichen Temperaturen gilt. Die Definitionen der beiden Materialklassifizierungen gehen von grafischen Darstellungen aus, die die Zeitabhängigkeiten ein- und desselben Materialkoeffizienten bei verschiedenen zeitlich konstanten Temperaturen darstellen.

Ein Material ist dann thermorheologisch einfach (TSM), wenn die zu verschiedenen Temperaturen gehörenden, den jeweiligen Materialkoeffizienten charakterisierenden Kurvenzüge sich längs der logarithmisch eingeteilten Zeitachse/Frequenzachse so in unterschiedliche Zeitbereiche/Frequenzbereiche verschieben lassen, dass über einen größeren Zeitbereich/Frequenzbereich eine „glatte“ Kurve entsteht (Masterkurve). Man geht davon aus, dass mit ansteigender Temperatur molekulare Relaxations- bzw. Retardationsprozesse schneller ablaufen. Die Relaxations- bzw. Retardationszeiten werden kürzer und die Spektren verschieben sich unter Änderung der Gestalt in Richtung kürzerer Zeiten. Die Änderung der Zeit mit der absoluten Temperatur kann mit Hilfe der Reaktionskinetik beschrieben werden. Man überträgt die Theorie der chemischen Reaktionen sinngemäß auf die Platzwechselforgänge der molekularen Relaxations- bzw. Retardationsprozesse.

Bei dieser Modellvorstellung treten an die Stelle der Reaktionsgeschwindigkeiten die reziproken Relaxationszeiten. Die Ereignisse können mit der Theorie der Thermodynamik erklärt werden. Diese beschreibt die Zustände und Änderungen infolge Wechselwirkungen mit der Umgebung von makroskopisch zusammengesetzten Systemen. Das System wird primär mikroskopisch betrachtet.

Dabei werden mikroskopische Systemeigenschaften auf die Wechselwirkung der Systembestandteile (Atome/Moleküle) zurückgeführt. Diese werden durch Zustandsgliederungen beschrieben, die vom Anfangs- und Endzustand abhängen, aber vom Aggregatzustand des thermodynamischen Systems unabhängig sind. Zustandsänderungen ΔZ werden durch Wärmezufuhr von außen herbeigeführt.

Die Änderung ΔZ einer Zustandsgröße Z hängt nicht von der Art der Umstände ab, sondern nur von zwei betrachteten Zuständen, $\Delta Z = Z_2 - Z_1$. Die phänomenologischen Zustandsgrößen erhalten ihre mechanische Interpretation durch die kinetische Gastheorie. Man leitet die thermodynamischen Eigenschaften der Gase aus der Bewegung der Gasmoleküle bei Anwendung der Gesetze der Mechanik ab. Wird die Grundgleichung der kinetischen Gastheorie in der Form

$$P \cdot V = \frac{1}{3} \cdot N \cdot m_m \cdot v^{-2} \quad \text{Gl. 40}$$

geschrieben, so ist eine Verwandtschaft mit der allgemeinen Zustandsgleichung idealer Gase

$$P \cdot V = N \cdot k \cdot T \quad \text{Gl. 41}$$

gegeben. Durch Gleichsetzung der Seiten entsteht die Beziehung

$$\frac{1}{3} \cdot m_m \cdot v^{-2} = k \cdot T \quad \text{Gl. 42}$$

die zeigt, dass das mittlere Geschwindigkeitsquadrat proportional zur Temperatur ist. Daraus folgt die Temperaturabhängigkeit einer mittleren Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m_m}} \quad \text{Gl. 43}$$

Eine plastischere Deutung der Temperaturbegriffe ist über die Einführung der kinetischen Energie E_{kin} eines Teilchens der Masse m_m möglich

$$E_{kin} = \frac{1}{3} m_m \cdot v^{-2} \quad \text{Gl. 44}$$

mit der Geschwindigkeit Gl. 43

$$E_{kin} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad \text{Gl. 45}$$

Die Temperatur ist ein Maß für die mittlere kinetische Energie des Moleküls. Die „Wärme“ ist Energie aufgrund eines Temperaturunterschiedes zwischen zwei Systemen:

Die gesamte thermische Energie eines Systems, die in der ungeordneten Bewegung der Teilchen steht, wird mit der Inneren Energie (U) beschrieben.

$$U = N \cdot E_{kin} \quad \text{mit} \quad \text{Gl. 46}$$

$$N = \nu \cdot N_A \quad \text{Gl. 47}$$

$$U = \nu \cdot N_A \cdot \frac{1}{3} \cdot N \cdot m_m \cdot v^2 \quad \text{Gl. 48}$$

Um nun mit ansteigender Temperatur die ablaufenden Relaxations- bzw. Retardationszeiten beschreiben zu können, müssen zwei Energiezustände E_1 und E_2 betrachtet werden. Dazu bedient man sich des Boltzmann-Faktors.

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2-E_1}{k \cdot T}} = e^{-\frac{\Delta E_a}{k \cdot T}} \quad \text{Gl. 49}$$

Er gibt an, welcher Bruchteil der Teilchen aufgrund ihrer thermischen Bewegung die Energieschwelle $E_2 - E_1$ überschritten haben. Über die empirische Arrheniusgleichung

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 50}$$

wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben. Bei TSM wird die Verschieblichkeit einzelner Kurvenzüge zu einer glatten Kurve wie folgt begründet:

Bei ähnlichen Belastungsgeschichten läuft im Falle unterschiedlicher Temperaturen immer die gleiche Folge von molekularen Bewegungsprozessen ab, d.h. die Form des Relaxations- bzw. Retardationszeitspektrums bleibt bei Temperaturänderung erhalten, verschiebt sich aber in andere Zeitbereiche. Daraus folgt die Verschiebung der Kurvensegmente der Materialkoeffizienten parallel zur logarithmisch geteilten Zeitachse.

Bei einem thermorheologisch komplexen Material (TCM) ändert sich die Geschwindigkeit der molekularen Bewegungsprozesse mit der Temperatur. In allen stofflichen Zuständen, insbesondere im Glaszustand, können in Haupt- und Seitenketten der Makromoleküle sekundäre Relaxations- bzw. Retardationsmechanismen wirksam werden, siehe Kapitel 6.2.4. Die Sekundärmechanismen treten im Allgemeinen nicht alleine auf. Ihre Spektren überlagern sich teilweise mit denjenigen anderer Mechanismen, insbesondere der Primären.

Da sich die Aktivierungsenergien für verschiedene Arten von Mechanismen unterscheiden, verschieben sich auch deren Spektren bei Temperaturänderungen unterschiedlich stark in Bereiche anderer Relaxations- bzw. Retardationszeiten, sodass das Gesamtspektrum verzerrt wird. Eine Masterkurve kann durch einfache Parallelverschiebung von Kurvensegmenten nicht mehr erstellt werden. Einfache Parallelverschiebung kann unter Umständen in Teilbereichen noch gegeben sein, wenn der Schwerpunkt eines Spektrums aus einer Reaktion stark dominiert oder ausreichend weit von den anderen Reaktionen entfernt ist.

[162, 163, 168] beschreiben ausführlich die Temperatur-Zeit-Analogie (TZA) oder Zeit-Temperatur Verschiebung (ZTV). Damit besteht durch die Verschiebungen längs der logarithmisch geteilten Zeitachse die unter anderem auf den Temperatureinfluss zurückzuführen ist, Materialkoeffizienten ermitteln zu können.

Aufgrund der empirisch hergeleiteten Gesetzmäßigkeit der Bewegung der Molekülketten ist es prinzipiell nicht möglich, die Gültigkeit der TZA für ein Material vorauszusagen. Dies muss durch experimentelle Untersuchungen nachgewiesen werden.

Polymere Werkstoffe weisen aufgrund ihrer viskoelastischen Eigenschaften sowohl temperatur- als auch zeitabhängiges (frequenzabhängiges) Verhalten während der Deformation und des Fließens auf. Wenn ein Polymer einer konstanten Belastung ausgesetzt ist, nimmt die Deformation bzw. die Dehnung über der Zeit zu. Diese Erscheinung basiert auf der molekularen Neuordnung des Werkstoffs, um lokale Spannungen zu minimieren. Zur exakten Beschreibung des Werkstoffverhaltens ist es sinnvoll, notwendige Untersuchungen bei den während des Einsatzes real auftretenden Temperaturen und Zeiten (Frequenzen) durchzuführen. Häufig führt dies allerdings zu Problemen, da die erforderlichen Temperaturen oder Frequenzen den Messbereich der Versuchsgeräte überschreiten bzw. die Versuchsdurchführung extrem lange Zeiten bedingt [155, 156].

Eine experimentelle Methode der frequenz- und temperaturabhängigen Untersuchung dynamisch-mechanischer Eigenschaften der Polymere beruht auf der bekannten TZA. Durch die Superposition von Zeit und Temperatur ist es möglich, die viskoelastischen Eigenschaften eines Werkstoffs experimentell in vertretbaren Temperatur- und Frequenzbereichen zu charakterisieren, da ein funktionaler Zusammenhang zwischen Beanspruchungsfrequenz und Temperatur besteht, der als Temperatur-Frequenz-Äquivalenz-Prinzip bezeichnet wird. Hohe Temperaturen entsprechen niedrigen Frequenzen, tiefe Temperaturen hohen Frequenzen.

In der Praxis werden verbreitet temperaturabhängige Messungen bei konstanten Frequenzen durchgeführt.

Wird die Messfrequenz bei einer temperaturabhängigen Messung erhöht, kann man bei TSM eine Verschiebung des Spektrums mit deren dynamisch-mechanischen Größen zu höheren Temperaturen beobachten. Dabei hängt der Einfluss der Frequenz von der Polymerstruktur und der Art des jeweiligen Relaxationsprozesses ab, Kapitel 6.2.4. Die Nebenrelaxationen weisen eine wesentlich stärkere Frequenzabhängigkeit bzw. niedrigere Aktivierungsenergien als die Hauptrelaxationen des Glasüberganges auf. Die α Hauptrelaxation erstreckt sich meist über mehrere Dekaden auf der Zeitachse und kann daher eine besonders hohe Aktivierungsenergie haben.

Die Analogie von Frequenz und Zeit ist über die harmonische Schwingung beschrieben mit Frequenz $f = (1/\text{Schwingungsdauer } T) = \omega/2\pi$. Damit lassen sich die thermisch "aktivierten" (eher induzierten) Relaxationsprozesse von Temperatur - Frequenz prinzipiell auf die Arrheniusgleichung übertragen. Um experimentelle Daten darstellen zu können, muss die Gl. 50 logarithmiert werden und durch den Term $(\ln x = 2,3 \lg x)$ erweitert. Mit der Gleichung $\lg k = \lg A - E_a/2,3 R T$ werden wie in der Gl. 49 zwei Energiezustände bei unterschiedlich gewählter Frequenz betrachtet, woraus sich die der Ausdruck der Gl. 51 ergibt. T_{\max} ist die Temperatur, bei der die betrachtete Relaxation ($\alpha, \beta, \gamma \dots$), Kapitel 6.2.4, in E'' - bzw. $\tan \delta$ -Kurve bei entsprechender Messfrequenz f ein Peakmaximum aufweist und R die Gaskonstante ist.

$$\log f = \log f_o - 0,434 \left(\frac{\Delta E_a}{R \cdot T_{\max}} \right) \quad \text{Gl. 51}$$

Durch eine grafische Darstellung in einem Arrhenius-Diagramm ($\log f$ gegen $1/T$) lassen sich bei TSM mit hoher Genauigkeit Geraden beschreiben. Aus der Geradensteigung mit $\frac{\Delta E_a}{R \cdot 2,303}$ kann man die Aktivierungsenergie bestimmen. Für den Bereich des Glasüberganges gilt häufig die von Williams, Landel und Ferry [41] aufgestellte WLF-Gleichung Gl. 52. Damit kann die Verschiebung des Hauptmaximums in der logarithmischen Zeitskala als Funktion der Temperaturdifferenz zwischen Messtemperatur (T) und einer bestimmten Bezugstemperatur (T_{ref}) ermittelt werden. Es gilt:

$$\log a_T = -\frac{c_1(T - T_{ref})}{c_2 + (T - T_{ref})} \quad \text{Gl. 52}$$

wobei a_T ein temperaturabhängiger Shiftfaktor ist. C_1 und C_2 sind empirische (materialspezifische) Konstanten zur betrachteten Referenztemperatur T_{ref} .

Innerhalb des experimentell zugänglichen Frequenzfensters misst man bei unterschiedlichen Temperaturen die entsprechenden Modulkurven des Polymers. Eine der Kurven wird als Referenzkurve gewählt. Durch Verschiebung entlang der Frequenzachse können die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Frequenzspektren zu einer Kurve mit erweiterter Frequenzachse superponiert werden. Zunächst ist die Referenztemperatur T_{ref} (zum Beispiel die Einsatztemperatur) festzulegen, für die eine Masterkurve Gültigkeit haben soll. Entlang der in der Mitte der Frequenzachse liegenden Referenztemperatur werden die bei niedrigerer Temperatur gemessenen Kurven zu höheren Frequenzen, die bei höheren Temperaturen bestimmten zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Eine optimale Verschiebung liegt vor, wenn sich die Enden der bei der nächst höheren bzw. niedrigeren Temperatur gemessenen Kurven berühren oder partiell überlappen, so dass ein stetiger Übergang gewährleistet ist, siehe Kapitel 8.2.1. Durch die Überlagerung der Einzelkurven entsteht eine Masterkurve, die einen Frequenzbereich mehrerer Dekaden umfasst und durch gewöhnliche experimentelle Versuchsgeräte nicht zugänglich ist.

6.4. Theorie des thermogravimetrischen Zeit-Temperatur-Prinzips

Im Verlauf der vorgestellten experimentellen Untersuchungen der thermischen Analyse werden physikalische und chemische Eigenschaften einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit gemessen, wobei ein kontrolliertes Temperaturprogramm durchlaufen wird. Die wichtigsten thermischen Analysemethoden sind die Differential Scanning Calorimetry (DSC) und die Thermogravimetrische Analyse (TGA), wie bereits in Kapitel 6.2.2. und 6.2.3. beschrieben. Letztere wird überwiegend für Untersuchungen zur thermischen Stabilität von Werkstoffen unter verschiedenen Bedingungen (Atmosphäre, Druck u.a.) eingesetzt. Mit bestimmten Modellen, die im Weiteren erläutert werden, können kinetische Parameter der Abbaureaktionen wie Reaktionsordnung, Aktivierungsenergie und Stoßfaktor der Arrhenius-Gleichung ermittelt werden.

Dabei ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr schwierig. Entscheidende Faktoren, die die Abbauprodukte beeinflussen können, sind die Reinheit der Probe und ihre Beschaffenheit. Bereits Spuren von Initiatoren oder sonstigen Additiven führen zu Abweichungen in den Ergebnissen, da sie die Abbaureaktionen katalysieren können. Wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Materialien kann es insbesondere bei höheren Aufheizraten $> 15 \text{ K/min}$ zu großen Wärmegradienten innerhalb der Probe kommen. Außerdem ist es denkbar, dass Abbauprodukte nur langsam heraus diffundieren können und/oder ebenfalls katalytisch wirken.

Bei der Thermogravimetrischen Analyse wird das Probengewicht m in Abhängigkeit von der Temperatur T und der Zeit t aufgezeichnet. Bei bekannter Ausgangsmasse m_0 zur Zeit $t = 0$ werden die Endmasse m_e und der Massenverlust m_t zur Zeit t experimentell bestimmt. Mit diesen gemessenen Werten werden der Grad des Reaktionsfortschrittes und der Umsatz der Depolymerisation x_D wie folgt definiert:

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_e - m_0} \quad \text{mit} \quad x_D = 1 - \alpha \quad \text{Gl. 53}$$

T , t und α sind grundlegende Größen, mit denen eine chemische Reaktion/ein Abbauprozess beschrieben werden kann. Alle anderen Daten, die mit Hilfe der genannten Größen berechnet werden können, sind sekundär. Aus dem TGA-Experiment sind sowohl $d\alpha/dt$ als auch $d\alpha/dT$ zugänglich. Die Bedeutung von $d\alpha/dt$ kann dabei nicht als Reaktionsrate verstanden werden, da diese wie oben erwähnt als Fortschritt einer Reaktion definiert ist. Bei nicht isothermen Messungen wird zudem die Heizrate β definiert:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad \text{Gl. 54}$$

Um die Kinetik einer chemischen Reaktion zu beschreiben, wird folgender Ansatz formuliert:

$$\frac{d\alpha}{dT} = f(\alpha(t)) \cdot k(T(t)) \quad \text{Gl. 55}$$

wobei d_α/d_T eine differentielle Funktion des Umsatzes ($\alpha = 1 - x_D$) ist und $k(T)$ eine Funktion der Temperatur. Für nicht isotherme Experimente wird die zeitabhängige Form durch die Heizrate β dividiert und so in eine temperaturabhängige überführt.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot f(\alpha) \cdot k(T) \quad \text{Gl. 56}$$

$k(T)$ kann durch folgenden Arrhenius-Ansatz ausgedrückt werden:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 57}$$

dabei ist A der Stoßfaktor und E_a die Aktivierungsenergie der Reaktion. Die Kombination von Gleichung 56 und 57 führt zu Gleichung 58, die als Ausgangspunkt für die beiden im Folgenden beschriebenen Modelle dient.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot f(\alpha) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 58}$$

6.4.1. Modell zur kinetischen Analyse nach Friedman

Von Friedman stammt folgende Methode zur Bestimmung kinetischer Parameter aus experimentell ermittelten (α, T) -Kurven [48]. Durch Umformung von Gleichung 58 und anschließende Logarithmierung erhält man Gleichung 59.

$$\ln\left(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A \cdot f(\alpha)) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \text{Gl. 59}$$

Bei konstantem Umsatz ist $\ln(A \cdot f(\alpha))$ eine Konstante. β und $d\alpha/dt$ können experimentell bestimmt werden. Die Auftragung von

$$\left\{ \ln\left(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right) \quad \text{vs} \quad \frac{1}{T} \right\} \quad \text{Gl. 60}$$

ergibt eine Gerade, aus deren Steigung $-(E_a/R)$ die Aktivierungsenergie bestimmt werden kann.

Abb. 6.20 zeigt Beispiele für (α, T) -Kurven, die durch TGA-Experimente mit unterschiedlichen Aufheizraten $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$ aufgenommen wurden. Man erkennt, dass mit steigender Aufheizrate der Massenverlust bei höherer Temperatur eintritt, da das System weniger Zeit hat, um auf die Temperaturerhöhung zu reagieren. Bei konstantem Umsatz $\alpha_M = \text{konstant}$ erhält man für n Kurven mit den Aufheizraten β_1 bis β_n n Wertepaare $(T_{M1}, \beta_1) \cdot \cdot \cdot (T_{Mn}, \beta_n)$. Die Auftragung der Wertepaare ergibt eine Gerade, aus deren Steigung man die Aktivierungsenergie $E_a(\alpha_M)$ für den Umsatz α_M berechnen kann, siehe Abb. 8.28a-c

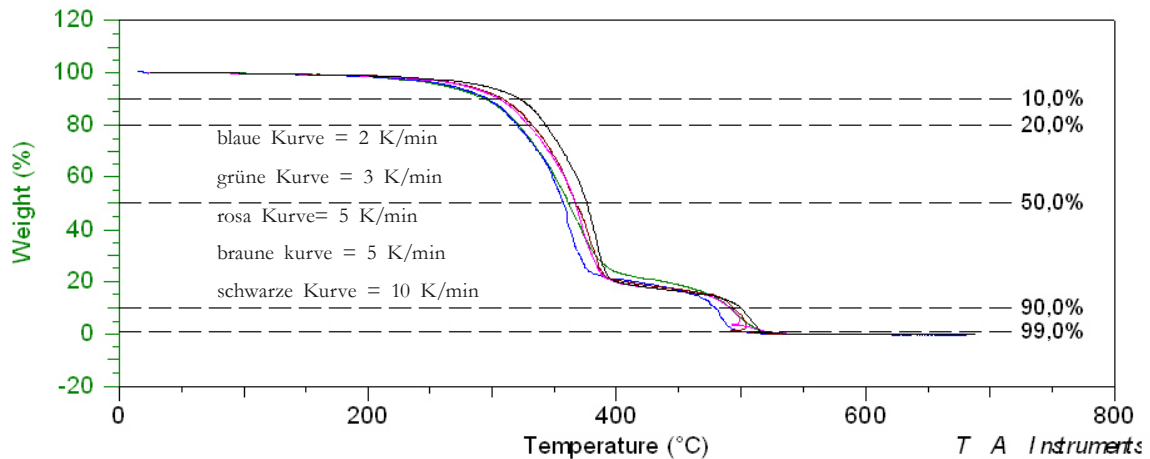


Abb. 6.20 Mit Hilfe von thermogravimetrischer Analyse ermittelte (α, T) -Kurven mit unterschiedlichen Aufheizraten $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$. $(T_{M1}, \beta_1) \cdot \cdot \cdot (T_{Mn}, \beta_n)$, anhand derer die Aktivierungsenergie $E_a(\alpha_M)$ bestimmt wird. Auf diese Art und Weise kann man für den thermischen Abbau von beliebigen Materialien die Aktivierungsenergie für die Abbaureaktion als Funktion des Umsatzes ermitteln.

6.4.2. Modell zur kinetischen Analyse nach Ozawa und Flynn-Wall

Unabhängig voneinander haben Ozawa und Flynn-Wall [41] eine andere Methode zur modellfreien Bestimmung der Aktivierungsenergie entwickelt. Aus Gleichung 58 erhält man durch einfache Umformung:

$$\frac{d_\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \cdot dT \quad \text{Gl. 61}$$

Für das Integral gilt:

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d_\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \cdot dT \quad \text{Gl. 62}$$

Ist T_0 deutlich kleiner als die Temperatur, bei der die Reaktion einsetzt, kann die untere Integrationsgrenze $T_0 = 0$ gesetzt werden ($T_0 = 0$ wenn $\alpha_0 = 0$). Diese Annahme muss für alle Heizraten 1 bis β_n gelten. Nach Integration und Logarithmierung erhält man:

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \underbrace{\exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)}_{p\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \cdot dT \quad \text{Gl. 63}$$

Bei Werten von $E_a/RT \geq 20$ lässt sich jedoch eine einfache Näherung einführen. Mit dieser von Doyle vorgeschlagenen Approximation

$$\ln p\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \approx -2,315 - 0,457 \cdot \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \text{Gl. 64}$$

vereinfacht sich Gleichung 63 zu

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{A}{g(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,457 \cdot \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \text{Gl. 65}$$

Bei konstantem Umsatz ist $\ln(A/g(\alpha))$ konstant und die Auftragung

$$\left\{ \ln \beta \quad \text{vs} \quad \frac{1}{T} \right\} \quad \text{Gl. 66}$$

ergibt eine Gerade mit der Steigung $-0,457 \cdot E_a/R$.

Für jedes $\alpha_M = \text{konstant}$, kann man durch Auftragung die über die Aufheizraten β_n erhaltenen Wertepaare (Γ_{Mn} , β_n , n Element von $\{1, 2 \dots n\}$) die Aktivierungsenergie $E_a(\alpha_M)$ bestimmen, siehe Kapitel 8.2.2.

7. Ermittlung thermischer Kennwerte

7.1. Allgemeines

Während der thermischen Beanspruchung finden verschiedene energetisch induzierte Übergänge statt. Diese werden durch charakteristische Übergangsbezeichnungen, wie Glasübergang T_g , Schmelztemperatur T_M und Zersetzungstemperatur T_Z beschrieben. Die physikalischen Veränderungen nehmen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften, die über Kenngrößen wie den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_T [134, 135], Wärmekapazität c_p und die Wärmeleitfähigkeit λ beschrieben werden. Die Ermittlung der Eigenschaften als Funktion der Temperatur erfordert unter Umständen zusätzliche Messungen. Einen Vorteil bieten die Temperaturfunktionen bei einer Implementierung Finiter Differenz- oder Finiter Element-Methoden. Die Funktionen können mit geringem Aufwand in einlesbare Daten umgeschrieben werden. Für die im Anschluss folgenden thermischen und thermo-mechanischen Simulationen der untersuchten glasfaserverstärkten Kunststoffharze war es unumgänglich, diese Kennwerte zu generieren.

7.2. Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Vorab sollen kurz die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_T von unidirektionalen Laminaten betrachtet werden..

Meist wird die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturbereich von 40 bis 120 °C vernachlässigt. Dies bedeutet, dass die Dehnung als Funktion der Temperatur linear angesetzt und α_T als Konstante betrachtet werden kann. Diese Vereinfachung ist für Temperaturdifferenzen von ~ 100 °C zulässig. Bei größeren Differenzen ist α_T als Funktion der Temperatur in die mikromechanische Beziehung einzusetzen, da sich ungünstigerweise in Längsrichtung der Matrix Zug- und in der Faser Druck-Eigenstressungen einstellen. Durch den Faservolumenanteil ergibt sich die Möglichkeit, die thermische Dehnung konstruktiv zu beeinflussen [133 - 135].

Die auf das Laminat wirkende Belastung setzt sich somit aus mechanischer Belastung plus den aus der thermischen Belastung resultierenden Eigenstressungen zusammen. Finden instationäre, also zeitabhängige Vorgänge statt, wie zum Beispiel die einseitige Aufheizung eines dickeren Laminates, sollte nicht von einer konstanten Temperaturdifferenz über die einzelne Schichtdicke ausgegangen werden. Eine Anpassung über eine schichtweise und damit stufenförmige Annäherung an das Temperaturprofil beschreibt das Problem genauer. Das Gleiche gilt für die Zuweisung zugehöriger Temperaturdifferenzen der einzelnen Schichten.

Die in dieser Arbeit untersuchten vierseitig beflamten Träger unterliegen bei mikromechanischer Betrachtung des Laminates Eigenstressungen. Folgende Gründe sprechen für die Vernachlässigung der Eigenstressungen:

- Die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{T||}$ und $\alpha_{T\perp}$ einer unidirektionalen Schicht beeinflusst die Höhe der thermischen Eigenstressungen und die Höhe der Temperaturdifferenz ΔT , nicht jedoch die absolute Temperaturhöhe.

- Bei dem Einsatz eines Laminates bei höherer Temperatur reduziert sich die Temperaturdifferenz und damit nach der klassischen Laminattheorie die Höhe der thermischen Eigenspannungen.
- Mögliche Zwischenfaserbrüche in bestimmten Belastungsbereichen parallel zur Faserrichtung reduzieren die Steifigkeit, also gleichzeitig auch die thermischen Eigenspannungen.

In der Literatur können unterschiedlichste Werte verschiedenster Laminates gefunden werden. Tabelle 7.1 zeigt eine knappe Zusammenfassung einiger wichtiger Literaturquellen bzw. Firmenbroschüren, auf die Bezug genommen wurde. Diese dienen zur Beschreibung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten eines unidirektionalen Laminates zur Orientierung.

Tabelle 7.1 Thermische Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich

Thermischer Ausdehnungskoeffizient *	Literaturquelle			
	[145]	[78]	[134]	[106]
$\alpha_{ }$ [10^{-6} K^{-1}]	8,0	8,0 – 14,0	8,0	9,5
α_{\perp} [10^{-6} K^{-1}]	52,3	16,0 - 22,0	38,5**	56,5

*der Bezug zum Glasvolumenanteil konnte nicht vollständig geklärt werden und deshalb auf die Angabe verzichtet, **Wert aus grafischer Darstellung [135]

Der thermische Längenausdehnungskoeffizient α_T lässt sich auf zwei verschiedene Arten bestimmen:

- Experimentelle Versuche, zum Beispiel Dilatometermessungen liefern die genauesten Ergebnisse. Gilt die Untersuchung anisotropen Fasern, ist der experimentelle Wert unabdingbar, da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Fasern senkrecht zur Faserlängsrichtung nicht bekannt sind. Ein weiterer Vorteil einer direkten Ermittlung ist die komplementäre Aufzeichnung von Temperatur und Zeit, $\alpha_T = f(T,t)$.
- Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten können auch über mikromechanische Beziehungen der Einzelkomponenten errechnet werden. Da dieses Verfahren die Grundlage der ermittelten Kennwerte darstellt, wird näher darauf eingegangen.

Die Wärmeausdehnungskoeffizienten von Faser ($\alpha_F = 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und Matrix ($\alpha_M = 50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ engvernetzt bis $150 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei weichen Harzen) können sehr unterschiedlich sein. Bei einem Laminataufbau kann man davon ausgehen, dass die Wärmeausdehnungskoeffizienten richtungsabhängig sind. Wenn man von einer Bezugstemperatur ausgeht, die der Raumtemperatur von $23 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht, sowie einer Haftungsfreiheit von Faser und Matrix, würde sich unter volumenanteiliger Mischungsregel ein Wärmeausdehnungskoeffizient zu folgender Gleichung ergeben:

$$\alpha_{\perp} = \varphi \cdot \alpha_F + (1 - \varphi) \cdot \alpha_M \quad \varphi = \text{Glasvolumenanteil} \quad \text{Gl. 67}$$

Setzt man den tatsächlichen Verbund von Fasern und Materialien an, wird sich die Matrix infolge der Temperaturerhöhung und des größeren Ausdehnungskoeffizienten wesentlich stärker (Faktor 10 bis 30) ausdehnen. Mit zunehmendem Glasvolumengehalt nähert sich der Wärmeausdehnungskoeffizient α_{\parallel} dem Wert von α_F . In [145] wird die Größe dieser Abweichung vom E-Modulverhältnis E_M/E_F bestimmt. Je größer E_M/E_F ist, umso schneller erfolgt die Annäherung. In [135] werden anhand eines unidirektionalen Laminatmodells Berechnungsvorschläge zur Bestimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten angegeben. Dieses Modell besteht aus hexagonal angeordneten Fasermatrixelementen, die von einem zylindrischen Mantel umgeben sind. Daraus lassen sich folgende Gleichungen bestimmen:

$$\alpha_{\parallel} = \frac{\varphi \cdot E_F \cdot \alpha_F + (1 - \varphi) \cdot E_M \cdot \alpha_M}{\varphi \cdot E_F + (1 - \varphi) \cdot E_M} \quad \text{Gl. 68}$$

$$\alpha_{\perp} = \alpha_M - (\alpha_M - \alpha_F) \cdot \left[\frac{2(1 + \nu_M) \cdot (\nu_M^2 - 1) \cdot C}{(1 + 1,1 \cdot \varphi) / (1,1 \cdot \varphi - 1) - \nu_M + 2\nu_M^2 \cdot C} - \frac{\nu_M E_F / E_M}{1/C + E_F / E_M} \right] \quad \text{Gl. 69}$$

mit $C = 1,1 \cdot \varphi / (1 - 1,1\varphi)$ $\varphi = \text{Glasvolumenanteil [\%]}$
 $\nu_M/\nu_F = \text{Querdehnzahl der Matrix/Faser [-]}$ Gl. 70

Die Wärmeausdehnungskoeffizienten aus Gleichung 67 sind in Abb. 7.1 eingetragen, die gleichzeitig der grafischen Umsetzung der Aussage von [134, 135] entspricht.

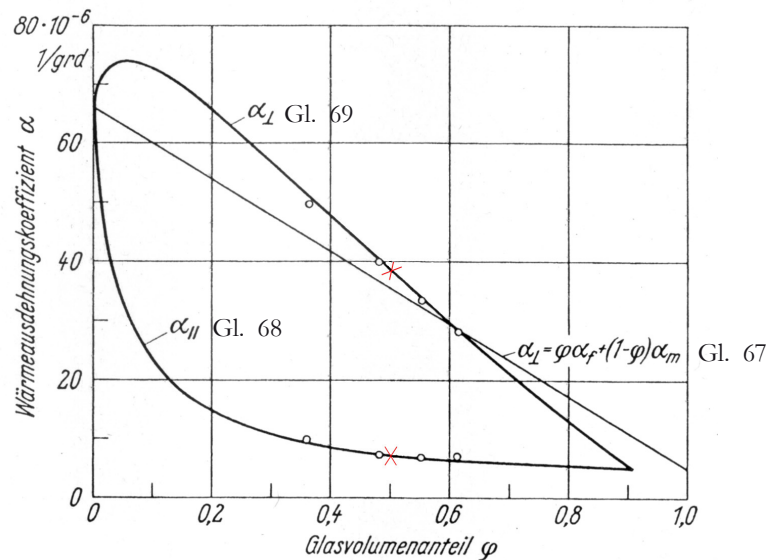


Abb. 7.1 Wärmeausdehnungskoeffizient in Funktion des Glasvolumenanteils nach [134] mit folgenden Ausgangsparametern eines Epoxidharz basierenden E-Glasroving Verbundes: $\alpha_F = 4,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und der Matrix mit $\alpha_M = 66 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $E_F = 7300 \text{ kp/mm}^2$, $E_M = 320 \text{ kp/mm}^2$, $\nu_F = 0,25$, $\nu_M = 0,4$

Ein weiterer Vergleichswert der Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{||}$ und α_{\perp} (Abb. 7.2) wurde über das Programm ESAComp 3.4 berechnet, siehe Kapitel 11.

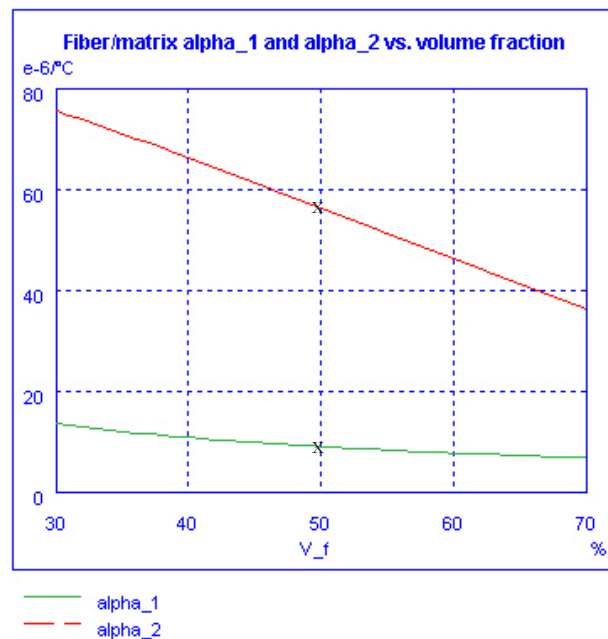


Abb. 7.2 Wärmeausdehnungskoeffizient in Funktion des Glasvolumenanteils nach ESAComp 3.4

Daraus ergeben sich die in Tabelle 7.2 zusammengefassten Ergebnisse der vorab beschriebenen verschiedenen Quellen. Zur Berechnung der Mischungsregeln und als notwendige Vorgaben des Programms wurden folgende Ausgangsgrößen zugrunde gelegt: Wärmeausdehnungskoeffizienten der Fasern mit $\alpha_F = 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und der Matrix mit $\alpha_M = 80 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $E_F = 73000 \text{ N/mm}^2$, $E_M = 3500 \text{ N/mm}^2$, $\nu_F = 0,22$, $\nu_M = 0,32$ und einem Glasvolumenanteil von 51,3 %.

Tabelle 7.2 Thermische Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich

	[135]	ESAComp 3.4	Gleichungen	
α_{\perp}	38×10^{-6}	$55,9 \times 10^{-6}$	$41,53 / 52,3 \cdot 10^{-6}$ Gl. 67,68	[K ⁻¹]
$\alpha_{ }$	8×10^{-6}	$8,71 \times 10^{-6}$	$8,27 \cdot 10^{-6}$ Gl. 69	[K ⁻¹]

Der thermische Ausdehnungskoeffizient wird in dieser Arbeit nach Gl. 67 für eine Temperatur bis 200 °C als konstant angenommen.

7.3. Wärmekapazität

Für die Ermittlung der kalorischen Kenngröße der Wärmekapazität c_p wurde das in Kapitel 6.2.2 beschriebene DSC-Messverfahren benutzt. Abb. 7.3 zeigt die Auswertung der spezifischen Wärmekapazitätsmessung für eine GF-Polyesterharz-Probe. Die softwareseitige Auswertung der $c_p = f(T)$ Funktion erfolgt mittels der in Gleichung 71 angegebenen Formel, aus den erforderlichen c_p -Daten für Saphir, der Saphirmessung und der Proben- und Basislinienmessung. Abb. 7.3 zeigt die Verläufe des Wärmestroms [mW] und die Wärmekapazität [J/gK] auf.

$$c_{p_{Pr(T)}} = \frac{m_s}{m_{Pr}} \cdot \frac{DSC_{Pr(T)} - DSC_{Bas(T)}}{DSC_{S(T)} - DSC_{Bas(T)}} \cdot c_{p_{S(T)}} \quad \text{Gl. 71}$$

$DSC_{Pr(T)}$ - Temperatursignalwert der Probe (rote Kurve)

$DSC_{S(T)}$ - Temperatursignalwert der Saphirkurve

$DSC_{Bas(T)}$ - Temperatursignalwert der Basislinie

m_{Pr} - Masse der Probe

m_s - Masse Saphir (Kalibriersubstanz)

Die Messung wurde in einem 70 μl -Platintiegel mit Tiegeldeckel in Sauerstoffatmosphäre bei einem Gasfluss von 50 ml/min durchgeführt. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 10 K/min von 30 °C auf 325 °C aufgeheizt. Eine isotherme Haltezeit von je 3 min. wurde nach Erreichen der Starttemperatur und der Endtemperatur eingelegt. Für die Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität des GF-UP wurde entsprechend DIN EN ISO 11357-1 / DIN 53765:1994-03 ein Mittelwert von drei Messungen gebildet. Der c_p -Verlauf (rot) und der Wärmestromverlauf (grün) sind Kurven aus Mittelwerten.

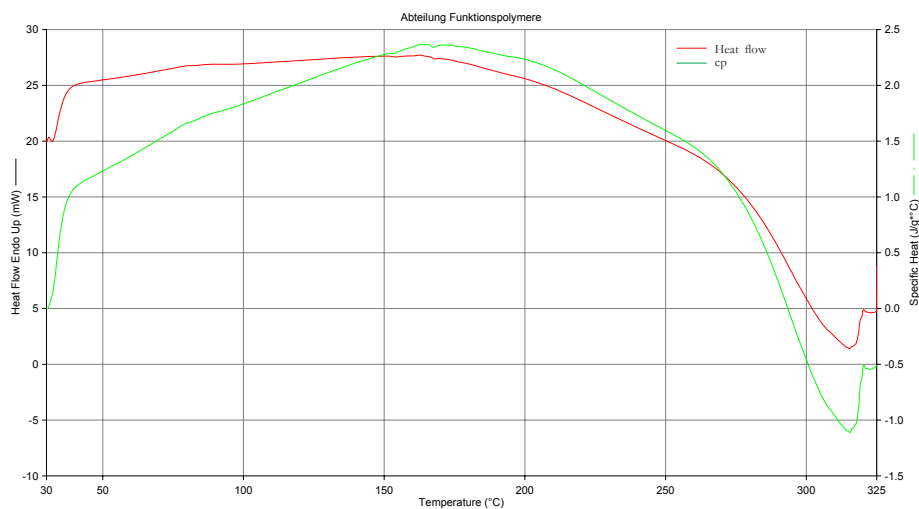


Abb. 7.3 Messung der mittleren spezifischen Wärmekapazität von GF-Polyesterharz (60 bis 70 Vol.% E-Glasfasern), der Abteilung Funktionspolymere der EMPA Dübendorf

Die spezifische Wärmekapazität c_p von Polymeren steigt kontinuierlich mit der Temperatur. Die Molekülsegmente fangen an, sich zu bewegen und steigen extrem in den Glasübergangsbereichen amorpher Polymere und den Schmelzbereichen kristalliner Polymere. Bei Raumtemperatur bewegt sich die Wärmekapazität zwischen 0,85 [J/Kg] für Polyvinylchlorid (PVC) und 2,7 [J/Kg] für Polyethylen. Durch Zugabe mineralischer Anteile kann die Wärmekapazität gesenkt werden. Die c_p -Werte von Dämmstoffen betragen 0,8 bis 2,7 [J/Kg] und sind höher als die von Metallen, welche von 0,13 bis 0,89 [J/Kg] variieren können. Die aus [6] ermittelten c_p -Werte für Vollglaskugeln, deren chemische Zusammensetzung mit der des Kalk-Soda-Glases oder der Glasfasern identisch ist, liegen zwischen 0,9 [J/Kg] und 1,0 [J/Kg] bei Raumtemperatur von 20 °C. Sie steigen mit der Temperatur von 120 °C bis auf 1,3 [J/Kg] oder 1,5 [J/Kg] an.

Der gemessene c_p -Wert von 0,943 [J/Kg] bei 37 °C entspricht den in der Literatur angegebenen c_p -Werten von 1,0 [J/Kg] für Glaskugeln [6, 7] und 0,6 bis 0,8 [J/Kg] für Quarzglas in [116] bzw. 0,9 [J/Kg] für Polyesterharz mit Kurzglasfasern nach [80]. Bei 150 °C wird ein c_p -Wert von 2,277 [J/Kg] erreicht. Dies ist normalerweise durch einen größeren Gehalt von UP-Harz zu erklären, sowie durch den Einfluss des Aushärtegrades des Materials. Mit höherem Aushärtegrad werden die Werte kleiner. In [6] wird für Verbundkunststoffe mit anorganischen pulverförmigen Füllstoffen bis zu 65 Gew.% folgende Mischungsregel

$$C_{p(T)} = (1 - \psi) \cdot C_{p_{M(T)}} + \psi \cdot C_{p_{F(T)}} \quad \psi = \text{Gewichtszusammensetzung} \quad \text{Gl. 72}$$

als eine bewährte Methode zur Bestimmung der c_p -Werte vorgestellt. Es sollte aber klar sein, dass diese Vereinfachung über die Mischungsregel zu einer eher konservativen Vorhersage führt, da die Mischungsregel in Funktion des Harzvolumenanteils zu verstehen ist und sich dieser mit der Temperatur ändert. Als grundlegende Ausgangsgröße sollte sie aber auch experimentell für den verbundspezifischen Probekörper ermittelt werden. Zu diesem Ergebnis ist auch [53] gekommen. In seiner neuen Programmversion 1.1 SINGLE_Laminate, wird empfohlen, die gemessenen Werte, die experimentell gewonnen wurden, als Eingabedateien zu implementieren. Fraglich bleibt in diesem Zusammenhang der Nutzen der Mischungsregel, da für eine Beschreibung des Materials als Funktion der Temperatur über die Mischungsregeln zwei Messungen (d. h. für jede Komponente) notwendig wären, oder zumindest deren Werte verfügbar sein müssten. Diese sind in den meisten Fällen nicht vorhanden und deshalb wird häufig der Versuch unternommen, auf Literaturwerte zurückzugreifen, deren Übertragbarkeit wiederum in Frage zu stellen ist. Um in dieser Arbeit reproduzierbare Messwerte zu erlangen, wurden zwei weitere Messungen durch die Firma Netzsch durchgeführt.

Die spezifische Wärmekapazität wurde mit einem Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter Netzsch DSC 204 Phoenix[®] gemessen. Das Gerät erlaubt Messungen in einem Temperaturbereich zwischen - 170 °C bis 700 °C. Die DSC 204 ist konform zu den nationalen und internationalen Normen ASTM-C351 sowie DIN 51004 - 51007. Die untersuchten Proben hatten Massen von 34 mg bis 37 mg. Die Messungen wurden ebenfalls in Platintiegeln mit Deckel und in einer dynamischen Stickstoffatmosphäre bei einer Gasflussrate von 20 ml/min durchgeführt. Während der Messung wurde die Probe von 10 °C auf 110 °C mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt.

Die gemessenen thermophysikalischen Eigenschaften der Probe 1 und Probe 2 sind in der Tabelle 7.3 angegeben.

Tabelle 7.3 Spezifische Wärmekapazität von GF-Polyester (60 bis 70 Vol.% E-Glasfasern) mittels DSC 204, Netzsch Applikationslabor Selb

		Probe 1	Probe 2
	Probenhöhe [mm]	2,29	3,2
	Dichte [g/cm ³]	1,563	1,662
	Wärmekapazität [J/Kg]		
Temperatur	20	0,973	0,915
	100	1,23	1,114

Die Dichte der Proben induziert bereits einen höheren Füllstoffgehalt der Probe 2. Damit lässt sich auch die höhere Wärmekapazität erklären. Die Standardabweichungen der jeweils 5 Messpunkte sind kleiner als 1 % (laut Laborangaben). Die Ergebnisse sind grafisch aufgearbeitet und in Abb. 7.4 ins Verhältnis zur Messung der Abteilung Funktionspolymere der EMPA gesetzt worden.

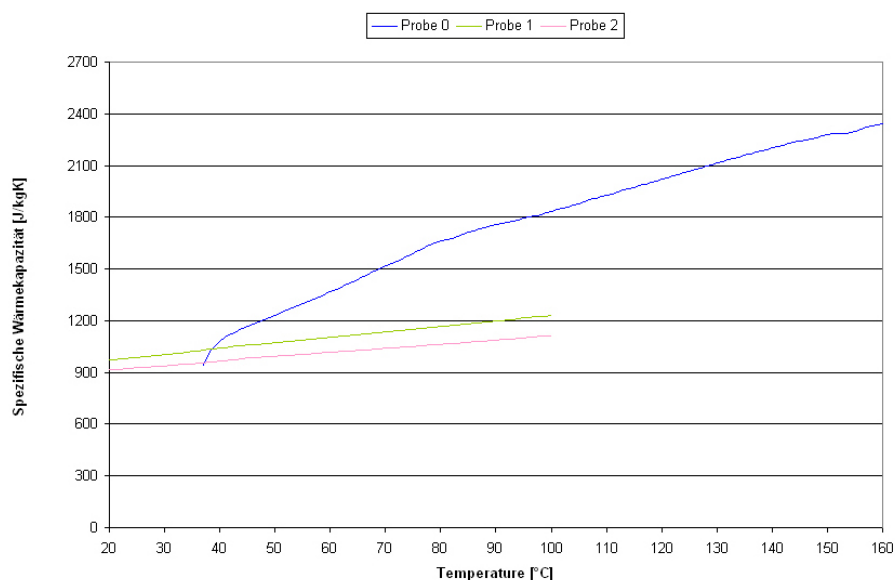


Abb. 7.4 Vergleich der spezifischen Wärmekapazität, Probe 0 steht für die Messung der Abteilung Funktionspolymere der EMPA, Probe 1 und Probe 2 des Applikationslabors Netzsch

Abb. 7.4 zeigt weiterhin deutlich, wie wichtig es ist, die Angaben der Messmethode (sowohl Gerätetyp, als auch die Atmosphäre, unter der gemessen wird) mit anzugeben. Weit verbreitet ist, dass ohne Angabe Stickstoff als Spülmedium vorausgesetzt wird. Die Kurvenverläufe der Probe 0 und Proben 1 und 2 divergieren erheblich. Vergleicht man den Verlauf der Proben 1 und 2 bei gleicher Messmethode und gleichem Probenmaterial, stellen sich parallel verlaufende Geraden ein, da nur zwei Messwerte vorliegen und zwischen ihnen geradlinig interpoliert wurde. Für die weiteren Anwendungen fanden die Werte der Probe 0 Eingang in die Simulationen, da die Messung unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wurde.

7.4. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit λ mit der Dimension [W/mK] ist ein Maß für das thermische Leitvermögen eines Stoffes. Danach fließt die Wärmemenge dQ in der Zeit dt durch die Fläche dA mit dem Temperaturgradienten $\text{grad}T$ von höheren zu tieferen Temperaturen.

Konventionelle Polymere haben eine vielfach geringere Leitfähigkeit als Metalle. In Polymeren wird die Wärme über Wellen und nicht über Elektronen transportiert. Die Wärmeleitfähigkeit λ von amorphen Polymeren und Elastomeren steigt mit der Temperatur und geht in ein schwaches Maximum bei der Glas temperatur über. Die Wertebereiche liegen von 0,14 [W/mK] bei PVC bis hin zu 0,51 [W/mK] bei Polyethylen.

Durch einen Brand treten in Bauteilen thermische Belastungen auf. Bei dem Aufheizvorgang sind Temperaturfelder im Allgemeinen zeitlich homogen verteilt. Dies bedeutet, dass die jeweiligen Temperaturprofile als Funktion der Zeit zu bestimmen sind. Dazu wird die Wärmeleitfähigkeit des Laminates benötigt. Diese kann experimentell oder auch aus mikromechanischen Beziehungen bestimmt werden. Die Wärmeleitfähigkeit ist im isotropen Fall richtungsunabhängig. Die dem verwendeten Material entsprechende unidirektionale Schicht zeigt ein richtungsabhängiges orthotropes Verhalten. In der Faserrichtung einer solchen Schicht zeigt sich eine Parallelschaltung der Wärmeströme in den Fasern und der Matrix. Die Wärmeleitfähigkeit λ_{\parallel} einer ud-Schicht ergibt sich daher aus der Mischungsregel zu

$$\lambda_{\parallel} = \lambda_{F\parallel} \cdot \varphi + \lambda_M \cdot (1 - \varphi) \quad \text{Gl. 73}$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ_{\perp} ist ebenfalls aus den Mischungsregeln zu errechnen mit

$$\frac{1}{\lambda_{\perp}} = \frac{1}{\lambda_{F\perp}} \cdot \varphi + \frac{1}{\lambda_M} (1 - \varphi) \quad \text{Gl. 74}$$

Mikromechanisch liegt eine Hintereinanderschaltung der Leitfähigkeit von Faser und Matrix vor. Überführt man analog der klassischen Laminattheorie die unidirektionalen Schichten der Ebene in einen Mehrschichtverbund, addieren sich die Wärmeleitfähigkeiten λ_x/λ_y des Laminates unter Gewichtung der relativen Schichtdicken der Einzelschichten k , wie bei der Steifigkeit. Somit gilt für stationäre, von der Zeit unabhängige Wärmeleitungen:

$$\lambda_x = \sum_{k=1}^n \lambda_{xk} \cdot \frac{t_k}{t} \quad \lambda_y = \sum_{k=1}^n \lambda_{yk} \cdot \frac{t_k}{t} \quad \text{Gl. 75}$$

In Dickenrichtung der Mehrschichtverbunde addieren sich die Reziprokwerte der Wärmeleitfähigkeit zu:

$$\lambda_z = \frac{t}{\sum_{k=1}^n \frac{t_k}{\lambda_{\perp k}}} \quad \text{Gl. 76}$$

Zur Vereinfachung wurde in dieser Arbeit trotz des unter Kapitel 5.2 bestimmten Laminataufbaus von einer homogenen Einzelschicht ausgegangen. Somit vereinfachen sich die Gleichungen der Wärmeleitfähigkeiten zu $\lambda_x = \lambda_{||}$ und $\lambda_z = 1/\lambda_{\perp}$, da $t_k = t$ gesetzt wird, wobei t der Schichtdicke des Querschnitts entspricht.

Die Temperaturleitfähigkeit a wurde mit einer Flash-Apparatur Netzsch LFA 447 Nano Flash™ gemessen. Sie ist definiert als Materialkonstante, die zur Beschreibung der zeitlichen Veränderung und der räumlichen Verteilung der Temperatur durch Wärmeleitung als Folge eines Temperaturgradienten dient. Diese ist allgemein konform den nationalen und internationalen Normen DIN 30905, DIN EN 821 und ASTM E-1461. Die Messung der Temperaturleitfähigkeit wurde in einem Standardprobenhalter zwischen 25 °C und 100 °C vorgenommen, wobei jeweils 5 Einzelmessungen an zwei Proben durchgeführt wurden. Die Probekörper wurden beidseitig mit Graphit beschichtet, um das Emissions- und Absorptionsvermögen zu erhöhen. Zu Vergleichszwecken sowie der definitiven Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit wurde parallel dazu in der Abteilung für Funktionspolymere der EMPA mit dem selben Messgerät zwischen 37 °C und 160 °C Messungen durchgeführt. Die ermittelte Temperaturleitfähigkeit a wird zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit λ eingesetzt, wobei cp die Wärmekapazität und ρ die Dichte des Materials als bekannte Größen in die Gleichung

$$\lambda = cp \cdot a \cdot \rho \tag{Gl. 77}$$

eingehen. Folgende Tabelle 7.4 gibt einen Überblick der gemessenen Temperaturleitfähigkeiten als Funktion der Temperatur mit den sich aus Gl. 77 ableitenden Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten Verbundkörper.

Tabelle 7.4 Temperaturleitfähigkeiten verschiedener glasfaserverstärkter Harze aus unterschiedlichen Laboren

	Harz	Temperatur	Temperaturleitfähigkeit	Wärmeleitfähigkeit
		[°C]	a [mm²/s]	λ [W/mK]
EMPA Abteilung Funktionspolymere T = 3,35 mm D = 27 mm, Coating Grafit, 50 ml/min, Ar, Sensor In Sb1	Vinylester*	26,0	0,152	k.A.**
		50,1	0,147	
		75,40	0,133	
		101,0	0,126	
T = 3,234 mm, D = 27 mm, Coating Grafit, 50 ml/min, Ar, Sensor In Sb1	Phenol*	27,8	0,204	k.A.**
		50,3	0,210	
		75,4	0,203	
		101,10	0,183	
Netzsch Applikationslabor T = 2,29 mm, Coating Grafit, 20 ml/min, N₂	Polyester	20,0	0,178	0,27
		100,0	0,157	0,30
T = 3,2 mm Coating Grafit, 20 ml/min, N₂	Polyester	20,0	0,200	0,30
		100,0	0,181	0,34

*Mittelwert aus mindestens vier Messungen für jede Temperatur

**keine Angabe

Wie aus Tabelle 7.4 ersichtlich ist, liegen von der Abteilung Funktionspolymere der EMPA keine Angaben von GF-Polyester-Proben vor. Dies lag an den nicht mehr glaubwürdigen Ergebnissen der Messungen und wurde auf einen Defekt der Messeinheit zurückgeführt. Deshalb wurde die Temperaturleitfähigkeitsmessung von GF-UP ebenfalls durch das Applikationslabor Netzsch in Selb durchgeführt.

Bei beiden Polyesterharz-Messungen von Probe 1 und 2 werden sowohl Temperatur- als auch Wärmeleitfähigkeit linear zwischen zwei Temperaturmesspunkten interpoliert. Ein Nachteil ist, dass gerade in den Bereichen möglicher thermophysikalischer Effekte keine Veränderungen aufgezeichnet werden. Unabhängig von unterschiedlichen Ausgangswerten der Temperaturleitfähigkeit stellt sich bei der ersten Probe eine Wärmeleitfähigkeit bei 100 °C ein, die dem Ausgangswert bei 20 °C der zweiten Probe entspricht. Als wahrscheinlichste Erklärung bietet sich die Inhomogenität der Proben an, da alle weiteren Randbedingungen gleich gehalten wurden. Interessanterweise stellt sich in der Phenolprobe eine ähnliche Temperaturleitfähigkeit über die Temperatur ein wie bei der zweiten Polyesterprobe. Beide Versuche wurden unter inerter Atmosphäre (Argon, Stickstoff) durchgeführt und hatten vergleichbare Probengrößen, aber eine unterschiedliche Matrix.

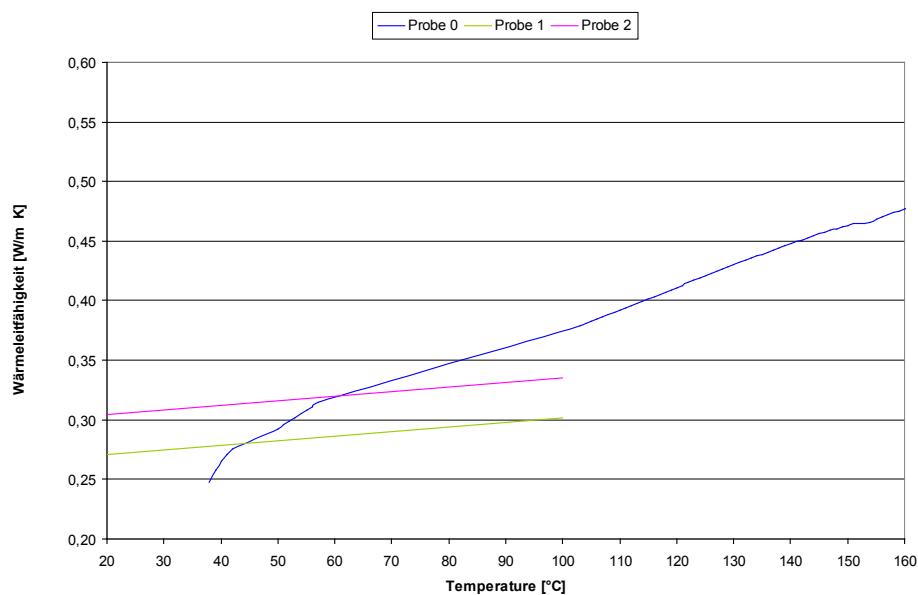


Abb. 7.5 Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur aus verschiedenen Messungen

Die Wärmeleitfähigkeiten von GF-Vinylesterharz und GF-Phenolharz konnten aufgrund fehlender Wärmekapazitätsmessungen nicht bestimmt werden und sind in Tabelle 7.4 mit k.A. gekennzeichnet.

Der Kurvenverlauf der Wärmeleitfähigkeit der Probe 0 in Abb. 7.5 bestimmt sich nach Gl. 77. Die Berechnung stützt sich auf die Messung der Temperaturleitfähigkeit a des Vinylesters der Abteilung Funktionspolymere der EMPA mit den Tabellenwerten aus Tabelle 7.4, die Wärmekapazitätsmessung des Polyesters der gleichen Abteilung aus Abb. 7.4 und die unter Kapitel 5.2 ermittelte Dichte.

Da somit keine brauchbare Temperaturleitfähigkeitsmessung des GF-UP unter Sauerstoff vorlag, fand die Temperaturleitfähigkeit des Vinylesters Eingang in die Wärmeleitfähigkeitsberechnung.

Aufgrund der Inhomogenität des Materials und den damit verbundenen Streuungen kann grundsätzlich nicht von absoluten Werten ausgegangen werden, sondern vielmehr von Wertebereichen, siehe Tab. 7.4. Die Messungen zeigen ähnlich große Streuungen innerhalb gleicher Messbedingungen wie in einem Vergleich von Vinylester- zu Polyesterharzmesswerten. Ausschlaggebender ist aber, dass der Harztyp (Vinylester oder Polyester) im Vergleich (Kap. 8.5) geringeren Einfluss auf den Verlauf der Messung hat, als die Wahl der Atmosphäre, siehe Kap. 8.2 und Kap. 8.3. Für die weitere Anwendung fanden deshalb konsequenterweise die Werte der Probe 0 Eingang in die Simulationen, da sie auf der Wärmekapazitätsmessung und Temperaturleitfähigkeitsbestimmung beruhen, die unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wurden.

7.5. Glasübergang

Die Methoden zur Bestimmung des Glasüberganges T_g können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Dabei wird das thermische oder das thermo-mechanische Verhalten der Probe gemessen.

Experimentell wird in den meisten Fällen mit der Kalorimetrie (DSC) der Glasübergang bei konstantem Druck über die Wärmekapazität ermittelt. Bei den dynamisch-mechanischen Methoden zeigt eine Verlustmoduländerung in einem Temperaturbereich den Glasübergangsbereich an, siehe Kap. 6.2.4. Der Übergangsbereich ist abhängig von der Frequenz und/oder der einwirkenden Kraft.

Die Phasenübergänge können erster oder zweiter Ordnung sein. Phasenübergänge erster Ordnung sind mit einer Aufnahme oder Abgabe latenter Wärme verbunden. Diejenigen zweiter Ordnung laufen ohne diese Vorgänge ab. Die Enthalpie zeigt hier bei der Umwandlungstemperatur einen Knick, die Wärmekapazität eine Stufe in der Auftragung über die Temperatur. Wichtigste Phasenübergänge sind zum Beispiel das Schmelzen und das Sieden von Flüssigkeiten.

8. Thermischen Analyse von E-Glasfaser verstärkten Kunststoffen

8.1. Allgemeines

Die thermischen und thermo-mechanischen Eigenschaften der untersuchten Faserverbundwerkstoffe, die aus E-Glasfasern und jeweils Polyester-, Vinylester-, und Phenolharz bestehen, werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt und diskutiert. Die thermischen Untersuchungen schließen Sauerstoff und Stickstoffmessungen ein. Im Folgenden steht die technische Vorgangsbeschreibung der Oxidation¹ als Begriff für die thermische Zersetzung/Pyrolyse² unter Sauerstoffatmosphäre. Die Sauerstoffatmosphäre wird im Weiteren auch als Luftatmosphäre oder synthetische Luft bezeichnet, wobei allen Synonymen ein Sauerstoffgehalt von 20 % bis 23 % zugeordnet werden kann. Wenn nicht anders angegeben, ist die Angabe der ausgewerteten Temperaturen über die Mittelpunkttemperatur (Schnittpunkt der Tg Kurve mit der Parallelen zur Abzissenachse durch den Mittelpunkt zwischen Anfangs- und Endpunkt) bestimmt. In [36] finden sich Bewertungen möglicher Auswertungsverfahren. Der Fasergehalt der TGA ist bei allen Verbundsystemen in Gewichtsprozent angegeben.

An dieser Stelle wird nochmal darauf hingewiesen, dass bewusst auf die Angabe einer Standardabweichung verzichtet wurde. Die Angabe der Standardabweichung erhält bei dieser Art der Messmethoden ausschließlich den Charakter eines Inhomogenitätsindex. Gründe sind der immer noch als gering anzuschende Messumfang (fehlende Vergleichswerte) dieser Materialien und der wachsende Einfluss der Inhomogenität des Materials (Tabelle 4.3) auf den Messwert durch die messtechnisch bedingt kleinen Probengeometrien (Kapitel 3.1). Grundsätzlich stellt die Untersuchung über die Thermischen Analyse eine Einzelmessung der Probenmaterialien dar. Deshalb erscheint es im ersten Schritt einer grundlegenden Materialbeschreibung erstrebenswerter, Bereichswerte festzulegen, sofern über mehrere Messungen ein einfaches Streuungsmass angegeben werden soll. Die Wiederholungsmessung in dieser Arbeit haben die Aufgabe, Größenordnungen der Materialcharakterisierung aus mangelnden Referenzbeschreibungen und -werten zu bestimmen, wie sie in [36] für herkömmliche Kunststoffe zu finden sind. Bisher existieren keine allgemeingültigen Referenzwerte glasfaserverstärkter Kunststoffe.

¹ Oxidation im engeren Sinne ist die Vereinigung eines Elementes oder einer Verbindung mit Sauerstoff, klassische Beispiele für die Oxidation durch Sauerstoff sind alle Arten der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Stoffen unter Luftsauerstoff.

² Pyrolyse ist die thermische Zersetzung chemischer Substanzen, bei der aus höhermolekularen Verbindungen durch Spaltung chemischer Bindungen und zahlreicher Folgereaktionen niedermolekulare Stoffe entstehen. Pyrolytische Vorgänge treten vor allem bei dem Erhitzen von organischen Materialien auf. Meistens geschieht dies unter Sauerstoffausschluss (inert), um die Verbrennung zu verhindern. Man spricht dann auch von Verschwelung oder Verkohlung als technischen Prozess.

8.2. Thermische Analyse glasfaserverstärkter Polyesterharze

Die Abbildungen 8.1 und 8.2 zeigen die thermogravimetrischen Kurvenverläufe mit ihren ersten Ableitungen nach der Zeit von glasfaserverstärktem ungesättigtem Polyesterharz unter inerter und Sauerstoff-Atmosphäre. Für GF-UP-Verbundproben ist unter Stickstoffatmosphäre eine beginnende Zersetzung bei einem onset der thermogravimetrischen Kurve bei etwa 313 °C zu beobachten. Der Abbau wird deutlich durch zwei Zersetzungsstufen beschrieben. Die Mittelpunktttemperaturen der Abbaustufen liegen bei 329 °C der Stufe I und 391 °C in der II Stufe.

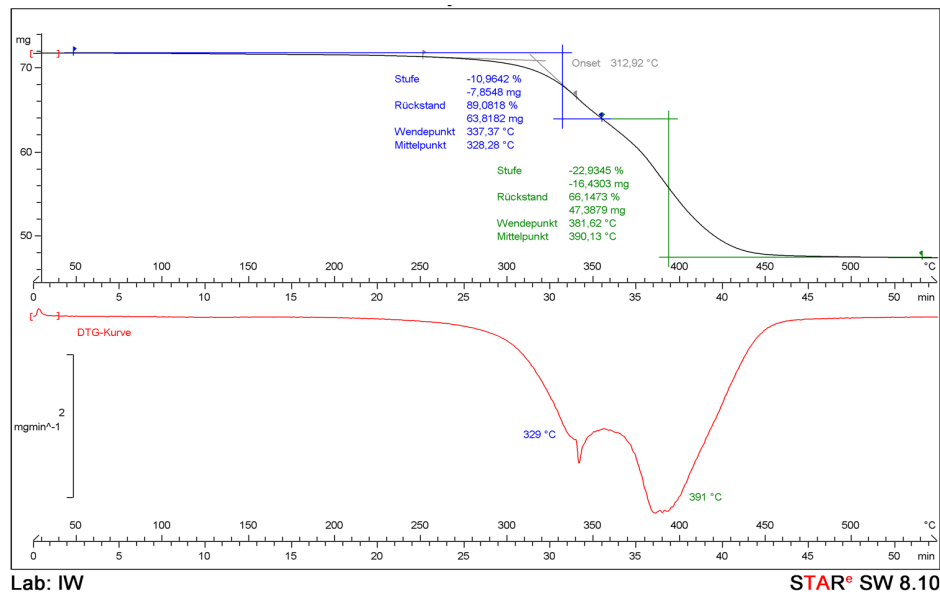


Abb. 8.1 Thermogravimetrische Kurve von ungesättigtem Polyesterharz Probe 4 unter Stickstoff

Der gesamte Massenverlust der Probe über beide Stufen beträgt ~ 34 %. Bei einer Probentemperatur von > 460 °C ist unter Stickstoffatmosphäre die Pyrolyse bereits abgeschlossen. Bis ~ 280 °C stellt sich keine Massenänderung ein, was durch weitere Versuche bestätigt wurde. Wie der Ordinatenwert der TG-Kurven in Abb. 8.1 zeigt, wurde ein in der Praxis eher unüblicher Einwaagewert von 71,64 mg gewählt. Dies leitet sich aus den Erfahrungen vorangegangener Versuche mit geringerer Einwaage ab. In diesem Versuch handelt es sich um die Kopplung mit der FTIR. Aufgrund von einer zu geringen Gasentwicklung infolge geringer Probenmasse musste der erste Versuch abgebrochen werden. Aus diesem Grund wurde entsprechend bei weiteren Versuchen mit höheren Einwaagen gearbeitet.

Die Oxidation unter Luftatmosphäre vollzieht sich hingegen in drei Stufen. Die zweite Stufe bildet dabei die Hauptzersetzungsstufe. Die erste Stufe kann auch als Schulter der zweiten Stufe charakterisiert werden. Die dritte Stufe ist die mit dem geringsten Umsatz. Die Peaks mit der größten Umsatzrate liegen bei 320 °C und 375 °C. Die auftretenden Massenverluste der Proben variieren in ihrem Betrag von 51 % bis zu 23 %. Das entspricht einem Fasermassenanteil von 49 % bis 77 %.

Die großen Schwankungen sind ein Maß für die Inhomogenität des Probenmaterials.

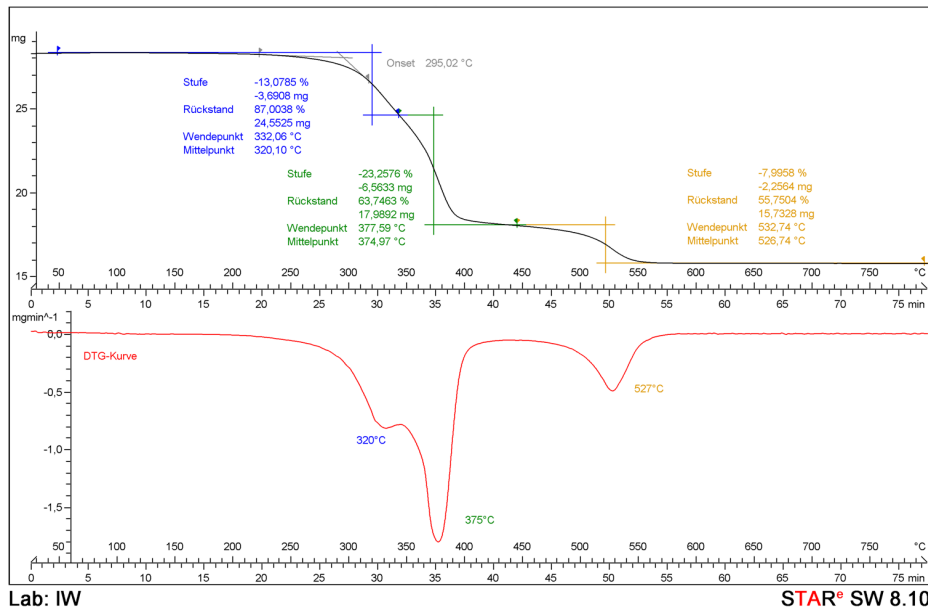


Abb. 8.2 DTG-Kurve von GF-UP-Harz unter Luftatmosphäre Probe 1

Bei einem Vergleich beider Spülmedien über den Zersetzungsverlauf unterscheiden sich die ersten Peaks nicht grundsätzlich voneinander. Der Unterschied besteht in einer temperaturverschobenen Peakfläche, die unter inerter Atmosphäre mit ihrem Maximum zu höheren Temperaturen von bis zu 15 °C verschoben ist. Die erste und zweite Stufe der Pyrolyse erstreckt sich über einen Temperaturbereich bis zu 460 °C, während dieser unter Luft schon bei ca. 400 °C abgeschlossen ist. Die Umsatzrate dm/dt in der DTG-Kurve ist unter N_2 gleichfalls ausgeprägter, was sich unter Umständen auf einen höheren Harzanteil in der Probe zurückführen lässt, nicht aber auf das Spülmedium.

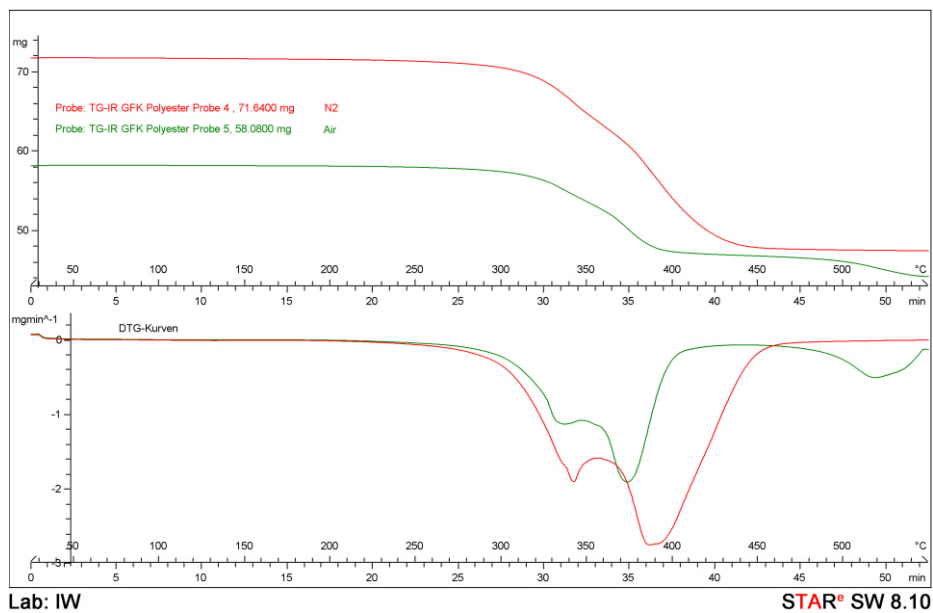


Abb. 8.3 Einfluss des Spülmediums auf das Verbundmaterial

Dies lässt sich über die Variation der Heizrate bestätigen. Ein Heizratenvergleich mit 2, 10, 50 K/min (Abb. 8.4) bei einem annähernd gleichem Probengewicht von ~28,77 mg zeigt erwartungsgemäß eine Kurvenverschiebung zu höheren Temperaturen bei Wahl einer größeren Heizrate.

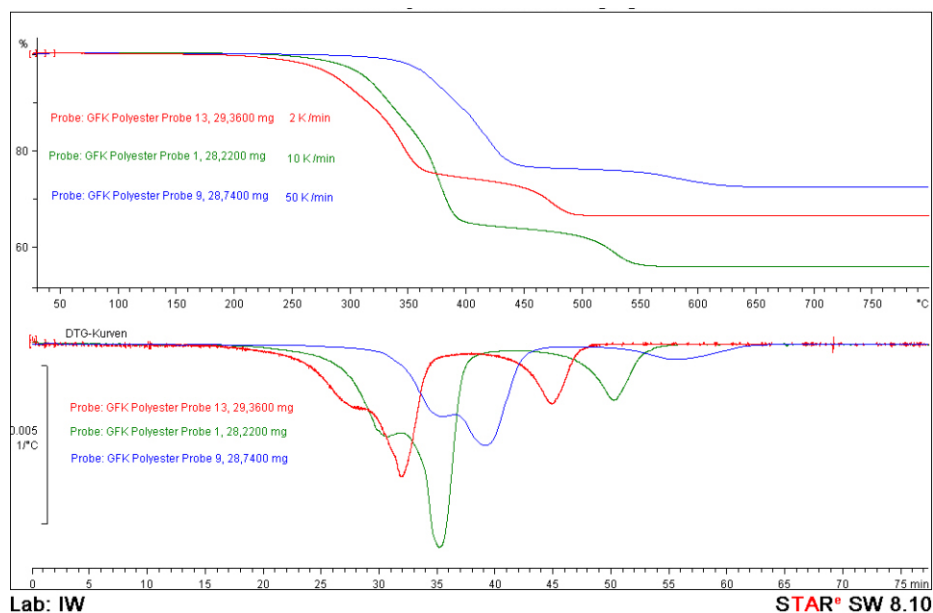


Abb. 8.4 Einfluss der Heizrate unter Sauerstoff auf das Materialverhalten bei ähnlichen Einwaagen

Durch die stark unterschiedlich ausgeprägten Peakmaxima der DTG-Kurven wird die Inhomogenität des glasfaserverstärkten Polyesterharzes unterstrichen und die Schwierigkeiten einer einheitlichen Materialbeschreibung verdeutlicht. Sorgsame Probenvorbereitung und -auswahl minimieren den Einfluss weiterer Faktoren, wie zum Beispiel geometrischer Probenabweichungen oder variierender Laminataufbauten durch unterschiedliche Entnahmestellen. Veränderungen der Peakbreite als auch der Peakhöhe können deshalb nicht eindeutig auf das Spülmedium bezogen werden.

Vor dem Programmstart der Methodenmessung wurde das System noch einmal für 20 min mit 200 °C ausgeheizt und anschließend durchgespült, um verbliebenen Wasserdampf oder das in der Luft enthaltene Kohlendioxid zu entfernen. Nach der Aufnahme des Backgroundspektrums wurde das System gestartet. Es wurden 16 Interferogramme mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} bei einer Messzeit von 10 Sekunden aufgezeichnet. Aus dem Mittelwert der Interferogramme wurde ein FTIR-Spektrum in einem Bereich von 4000 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} berechnet.

Mittels TG-FTIR-Kopplung wurden die Infrarotspektren (IR) der Zersetzungsprodukte von ungesättigtem Polyesterharz in Stickstoff und synthetischer Luft erfasst. Dadurch besteht die Möglichkeit, die bei dem Zersetzungsverlauf auftretenden gasförmigen Abbauprodukte zeitlich und qualitativ zu interpretieren und gleichzeitig quantitative Aussagen zur thermischen Stabilität zu treffen. Da diese vorwiegend als Gasgemische und nicht als reine Komponenten vorliegen, ist es in seltenen Fällen von Vorteil, reine Komponenten aus den Referenzdatenbanken rechnerisch zu subtrahieren.

Gleichzeitig kann untersucht werden, wie das mechanische Verhalten an den Zersetzungsmechanismus gekoppelt ist, wenn die Polymerkettenstruktur durch thermische Belastung aufgelöst wird. Durch die Angabe der Gase sowie deren quantitativen Gasmengenausstoß ist der Zersetzungsgrad festzulegen. Das Gram-Schmidt¹-Diagramm in Abb. 8.5 stellt die Summe aller Änderungen als Funktion der Zeit des Experiments dar. Der Verlauf entspricht dem differentiellen Massenverlust. Die darunter liegende Abb. 8.6 beinhaltet die Chemigramme für die Bereiche mit den Banden $2431 - 2223 \text{ cm}^{-1}$ (Kohlendioxid), $3526 - 1697 \text{ cm}^{-1}$ (Wasser) und $3177 - 2797 \text{ cm}^{-1}$ (Styrene/Methylstyrene). An den Bandenmaxima der Gram-Schmidt-Kurve sind die zugehörigen Temperaturen vermerkt.

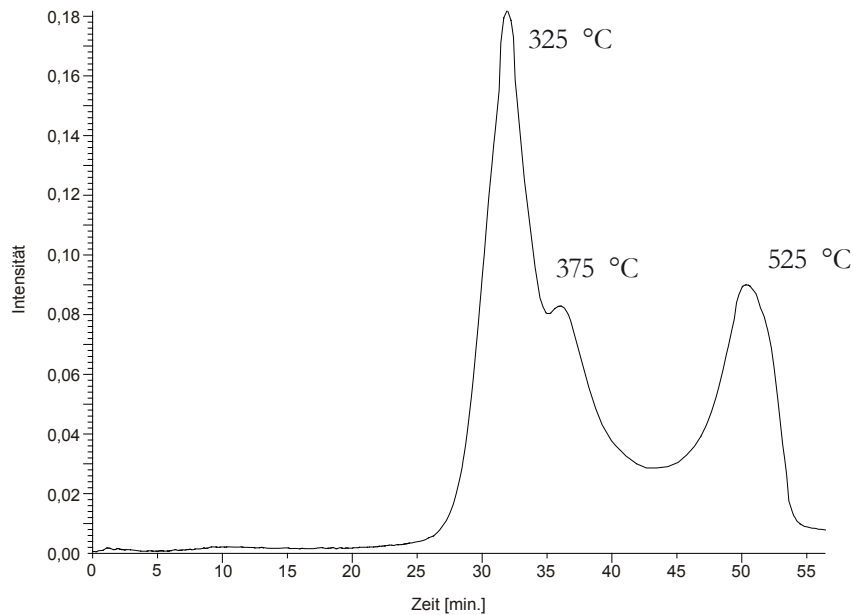


Abb. 8.5 Gram-Schmidt von GF-UP unter Sauerstoff

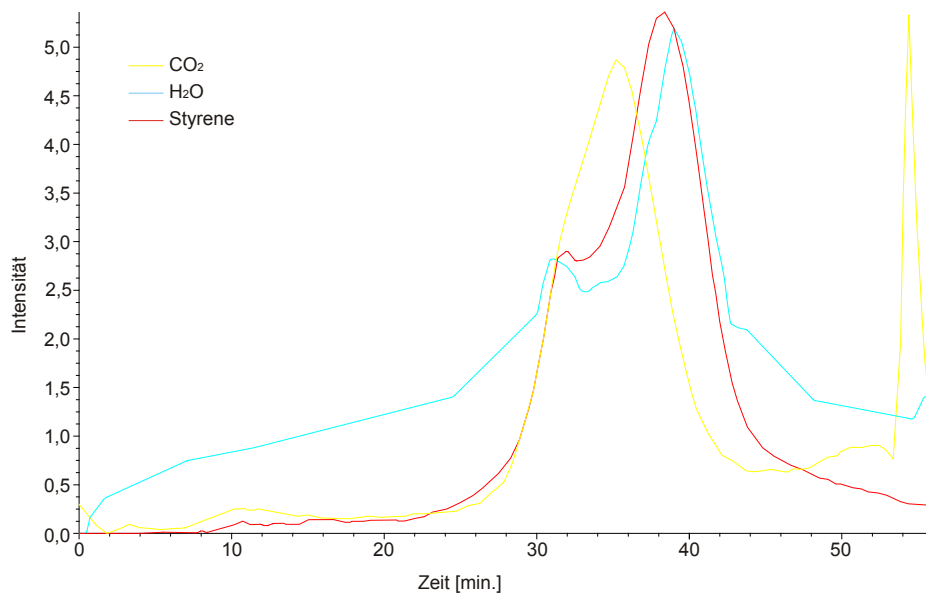


Abb. 8.6 Zuordnung von Chemigrammen in Funktion der Zeit

¹ Nach Jørgen Pedersen Gram und Erhard Schmidt benannt. Das Gram-Schmidt Verfahren bezeichnet einen Algorithmus zur Berechnung von Vektorräumen.

Eine Übersicht über den gesamten Spektrenverlauf bietet die Darstellung über die Omnic Software (Abb. 8.7). Das dreidimensionale Infrarot-Spektrum von GF-UP-Verbunden unter Sauerstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ml/min zeigt auftretende Absorptionsbanden/Extinktionsbanden, die sich für diesen Harztyp in Funktion der Zeit einstellen.

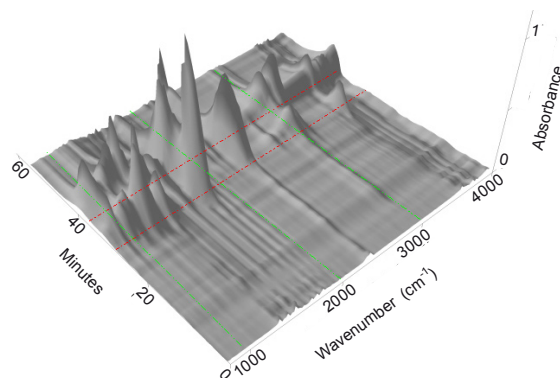


Abb. 8.7 3D-Spektrum von GF-UP unter Sauerstoff

Das Spektrum bei 7,5 min ≈ 100 °C steht repräsentativ für die Spektren bis zu einem Zeitpunkt von ~ 28 min ≈ 300 °C. Bei einer Recherche in den hinterlegten Gasspektrenbibliotheken zeigte sich eine Übereinstimmung mit den Banden von Wasser, die mit ihrem kontinuierlichen Verlauf den horizontalen Spektrenbereich prägen. Die bei einer Temperatur von 100 °C entstehende Kondensation von Wasser konnte über die DSC nicht eindeutig bestimmt und zugeordnet werden und bestätigt sich durch eine nicht signifikante Absorption der Wasserbanden. Wegen der "geringen" Temperatur kann wiederum noch nicht mit anderen Zersetzungsbestandteilen gerechnet werden. Dies ändert sich bei dem Massenverlust der thermogravimetrisch ermittelten ersten Stufe bei 30 min ≈ 325 °C.

Das Spektrum zeigt Banden von CO_2 , CO, H_2O und Styrenen. Ein Vergleich mit dem Gesamtspektrum ist wenig sinnvoll. Bei einer Spektralsuche im Fingerprint-Bereich $700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung mit Essigsäure. Das Spektrum bei 36,30 min (~ 385 °C) zeigt hohe CO_2 -Banden und abnehmende Essigsäure. Das heißt, dass bei einem Temperaturbereich von 325 °C bis 385 °C die Hauptzersetzung der Polymerketten einsetzt. Das Spektrum zeigt einen Übergang überwiegender Absorption kurzkettiger Verbindungen zu langkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen im Bereich von $2800 - 3200 \text{ cm}^{-1}$. Bei weiteren Temperaturerhöhungen zeigt das Spektrum eine stark gekrümmte Basislinie mit einem wellenförmigen Anstieg im Bereich hoher Wellenzahlen (kleinen Wellenlängen).

Der Grund ist die Zersetzung einer großen Menge an Substanz bei dieser Temperatur. Dadurch bilden sich feine Raumpartikel, die das Infrarot-Licht in der Messzelle streuen. Kleine Wellenlängen werden stärker gestreut als große. Auf die Möglichkeit einer Korrektur der Basislinie wurde verzichtet. Nach Erreichen von Temperaturen über 525 °C nähert sich die Umsatzkurve wieder der Basislinie, so dass von einer vollständigen oxidativen Pyrolyse ausgegangen werden kann.

Die Pyrolyse unter Stickstoff läuft in den ersten beiden Stufen bei gleichen Temperaturen ab. Der Unterschied liegt in der größeren Intensität sowie der Verschiebung zu höheren Temperaturen des CO_2 -Peaks. Im Allgemeinen verlaufen die Abbaustufen geregelter und sind im 3D-Diagramm leichter voneinander zu trennen, siehe Abb. 8.8. An repräsentativen Schnitten bei 7,47 min, 29,89 min und 50,17 min wurde der spektrale Verlauf untersucht. Bei 7,47 min konnten die permanent messbaren Wasserbanden und die Banden von Styrenen detektiert werden.

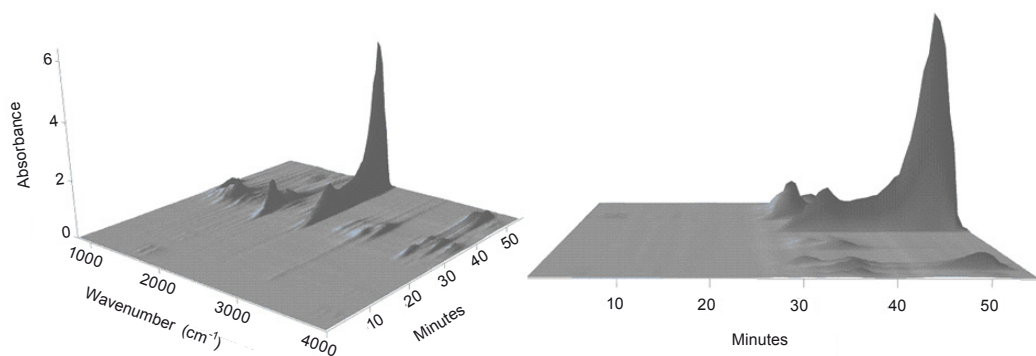


Abb. 8.8 3D-Spektrum von GF-UP unter Stickstoff

Im zweiten Schnitt konnten geringe Extinktionen von Kohlenmonoxid, erhöht freiwerdende Kohlendioxide und eine hohe Absorption von Essigsäure spektral erfasst werden. Das Spektrum zum Zeitpunkt 50,17 min zeigt hauptsächlich nur noch Gase von Kohlendioxid auf. In Anhang A.2.4 wurden die Chemigramme definierter Wellenzahlbereiche dem Gram-Schmidt zugeordnet, so dass eindeutig die gasförmigen Zersetzungsprodukte unter Stickstoff simultan den beiden Abbaustufen als Funktion der Zeit entsprechen.

Die DSC-Messungen zeigen eine breite Streuung der Versuchsergebnisse. Untersucht wurden der Glasübergang, die Verdampfung sowie die Änderung des Spülmediums. Generell konnte aber nur durch eine für physikalische Versuche hohe Versuchsanzahl eine tendenzielle Materialbeschreibung erreicht werden, durch die teilweise einige Effekte des Materialverhaltens charakterisiert werden konnten. Grundsätzlich kann das Verhalten der Kalorimetrie einer glasfaserverstärkten Polyester-Probe durch den Verlauf, wie er in Abb. 8.9 zu sehen ist, wiedergegeben werden. Ausnahmsweise wurde zur ganzheitlichen Probenbeschreibung das Temperaturmaximum auf 600 °C festgelegt. Das Temperaturmaximum der Methode einer DSC-Messung wird normalerweise durch die vorangegangene TGA-Messung festgelegt, um eventuelle Schädigungen der empfindlichen Messzelle durch chemische Reaktionen zu vermeiden [36].

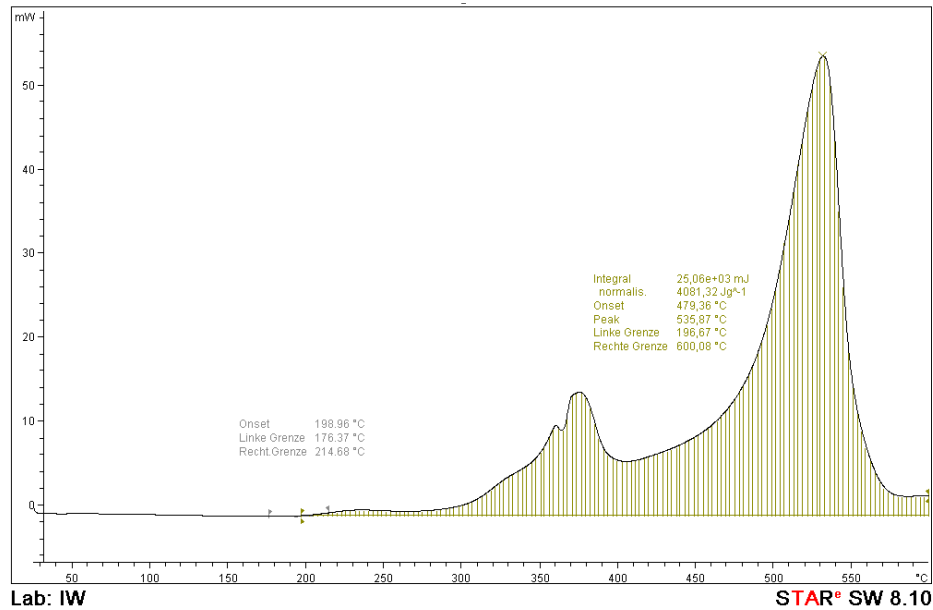


Abb. 8.9 Außergewöhnliche kalorische Messung von GF-UP unter Sauerstoff (Probe 20)

Die Probe 20 mit einer Masse von 6,14 mg unter Luftatmosphäre zeigt den Beginn exothermer Reaktionen bei 198,96 °C. Dabei kann der onset bei ~ 197 °C als durchschnittliche Temperatur über acht Versuche als Beginn der chemischen Reaktion von GF-UP-Verbunden bestimmt werden. Dies entspricht bei einer Heizrate von 10 K/min einem Zeitpunkt von 17,5 min. Der eigentliche Hauptbereich der Oxidation ist über die TGA von 280 bis 400 °C ermittelt worden. Dies bedeutet nicht zwangsläufig, dass parallel ablaufende Wärmeströme von gleicher Intensität sein müssen, obwohl dies aus einem Vergleich der Abb. 8.12 nicht hervorgeht. Ein Vergleich der Mittelpunkttemperaturen von 320 °C und 380 °C der beiden ersten Abbaustufen, die mit der TGA ermittelt wurden, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Temperaturmaxima des DSC-Verlaufs. Die Temperatur am absoluten Peakmaximum des Wärmestroms liegt bei 535 °C, welche mit der dritten Stufe der Zersetzung korreliert. Durch die Darstellung in Abb. 8.9, die eher einer generellen exothermen Vorgangsbeschreibung gleicht, ist es allerdings nicht mehr möglich, die physikalisch ablaufenden Effekte im Temperaturbereich bis 200 °C deutlich hervorzuheben. Deshalb sind die weiteren Messungen bis zu Temperaturen von 350 °C durchgeführt worden.

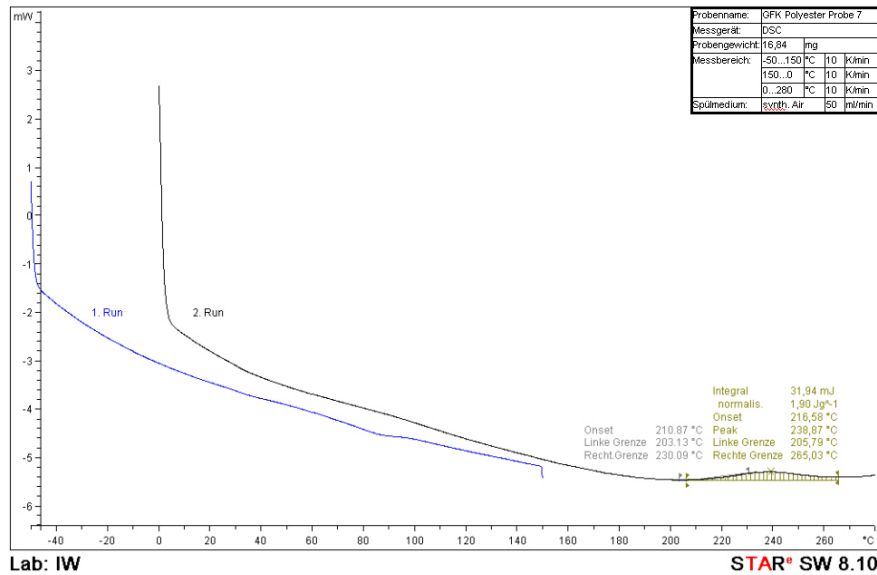


Abb. 8.10 Messung zum Nachweis von Wasser in den GF-UP-Proben (Probe 7)

Die Probe 7 mit einer Masse von 16,84 mg zeigt im ersten Heizlauf im Temperaturbereich von 60 bis 110 °C einen möglichen Verdampfungspeak auf. Dieser wurde nicht ausgewertet, da auch ein Glasübergang nicht ausgeschlossen werden konnte. Da Glasübergänge reversible physikalische Effekte sind, hätte dieser in einem zweiten Heizlauf leicht temperaturverschoben wieder auftreten müssen. Aufgrund des erneut nicht messbaren Glasübergangs im zweiten Heizlauf sowie eines fehlenden endothermen Verdampfungspeaks wurde auf die Auswertung des Kurvenverlaufs (2. Heizlauf) in der Abb. 8.10 verzichtet. Weitere Messungen mit ähnlichen Messmethoden führten zu keiner eindeutigen Aussage, wobei im Temperaturbereich von 50 bis 70 °C eher von einem Glasübergang auszugehen ist. Dieser kann aber nur über einen Mittelwert mehrerer Messungen bei einer Temperatur 62 °C mit Streubereich ± 15 °C festgelegt werden.

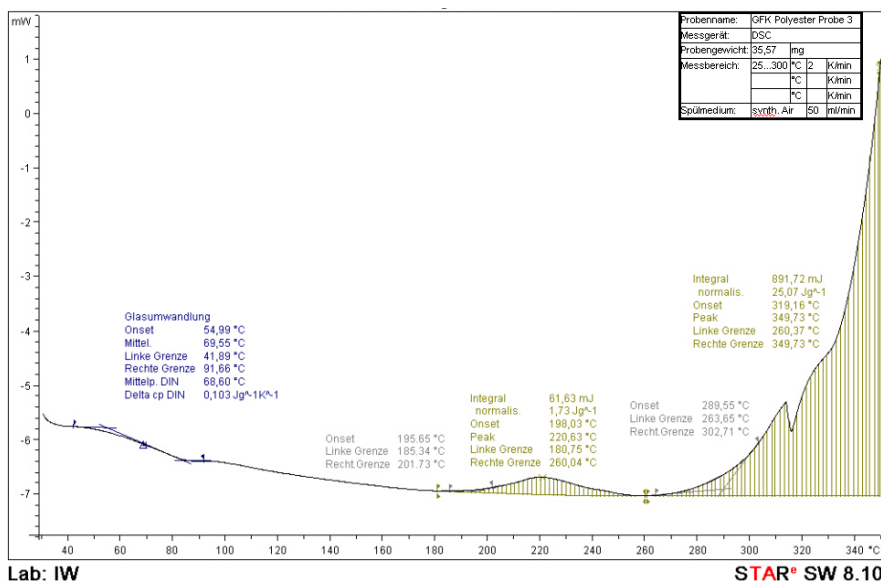


Abb. 8.11 Messung zur Bestimmung einer Glasumwandlung von GF-UP (Probe 3)

Abb. 8.11 zeigt einen eindeutig bestimmten Glasübergang mit einer Mittelpunkttemperatur von 69,55 °C und dem onset einer sich anschließenden dominanten exothermen Reaktion bei 195,65 °C der Probe 3.

Der Verlauf des ersten Heizlaufs der Probe 3 ist bis 350 °C grundsätzlich vergleichbar mit dem der Probe 20 und kann als Ausschnittsvergrößerung für den Temperaturbereich bis ~ 300 °C angesehen werden. Um auszuschließen, dass der Glasübergang durch den Einschwingbereich beeinflusst wird, wurden zwei Messungen aus dem kryogenen Bereich von -50 °C aus gestartet, siehe Anhang A.2.1, Probe 18 und 19. Es konnte gezeigt werden, dass die Auswertung der Glasübergänge nicht durch die Wahl der Starttemperatur geprägt wird und weiterhin in den vorab angesprochenen Temperaturbereich fällt. Eine Beeinflussung der Proben durch freies oder gebundenes Wasser kann ausgeschlossen werden, da in den Abkühlphasen sowie im zweiten Heizlauf eine Einfrier- oder Schmelzenthalpie bei 0 °C hätte festgestellt werden müssen. Diese war nicht zu bestimmen. Eine Messung der Probe 16 unter Stickstoff zeigt ein ähnliches Materialverhalten in endothermer Richtung. Dabei ist die gesetzte linke Grenze zur Bestimmung des Integrals der Wärmemenge als strittig anzusehen, da das Anlegen einer Basislinie essentiell einer komplexen Abschätzung unterliegt. In dieser Arbeit wird nicht explizit auf die integrale Auswertung der Wärmemengen J/g eingegangen. Diese sind in den Tabellen A.3 des Anhangs vollständigshalber mit aufgeführt. Ein Grund ist, dass ein Vergleich der Enthalpien bei wechselnden Methoden nicht unbedingt zweckmäßig ist. Ihr Einfluss auf das Messergebnis kann nicht abgeschätzt werden und nimmt im Vergleich zu den Inhomogenitäten des Materials vielmehr eine untergeordnete Rolle ein. Ein Vergleich wäre von Nutzen bei identischen Methoden, gleichen Einwaagen und bei homogenem Probenmaterial. Zeichnen sich die Proben wie in diesem Fall durch Inhomogenität aus, kann kein Vergleich angestrebt werden. Die Probenmasse sollte bei Verbundproben bei 30 mg \pm 5 mg liegen. Dies bietet die Sicherheit, dass bei optisch feststellbarer Inhomogenität, Proben ausreichend große Harzmassen enthalten, mit denen physikalische und chemische Reaktionen aufzeichnenbar sind. Ergibt eine optische Beurteilung, dass von einer harzreichen Probe ausgegangen werden kann, sind Einwaagen ausreichend, wie sie in Probe 20 gewählt wurden.

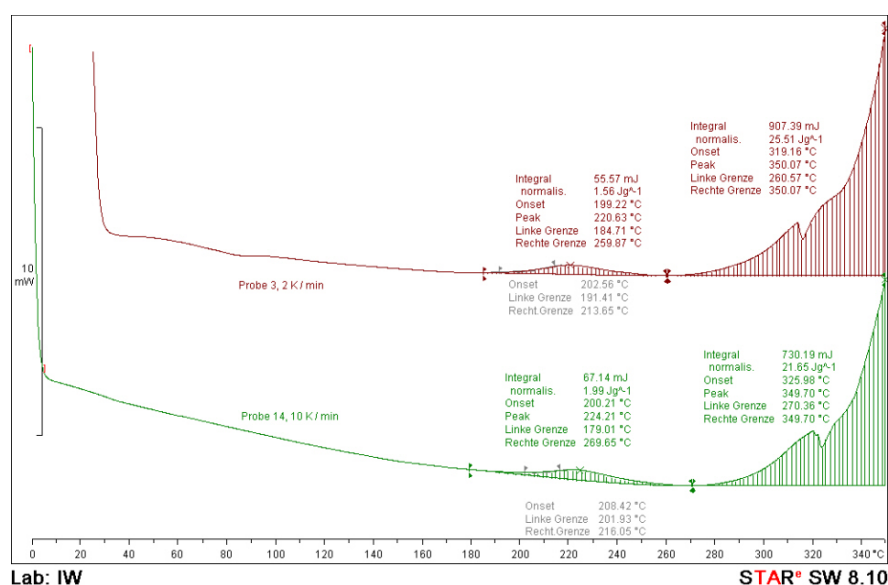


Abb. 8.12 Einfluss der Heizrate kalorischer Messungen auf das Materialverhalten unter Sauerstoff

Die Heizrate sollte nicht höher als 10 K/min angesetzt werden, da die äußerst geringfügigen physikalischen Effekte entweder nicht mehr messbar werden oder zu höheren Temperaturen verschoben sind. Eine Heizrate von 2 K/min hingegen führt zu extremen Messzeiten, die nicht zwangsweise an ein verbessertes Messergebnis gekoppelt sind. In Anhang A.2.1 stehen Probe 8 und 10 für eine Methode mit zwei Heizläufen mit 2 K/min und einer nicht dargestellten Abkühlkurve bei einer Probeneinwaage von 17,0 mg und 17,6 mg. Über einen Temperaturbereich von 180 bis 201 °C lässt sich ein onset der exothermen Reaktion festlegen, aber die Mittelpunkttemperatur der Glasumwandlung 0,22 J/gK liegt im ersten Heizlauf ~ 23 °C tiefer als die der Probe 3 mit 0,103 J/gK. In einem Vergleich der Heizraten (Abb. 8.12) zeichnet sich ein ähnliches kalorisches Materialverhalten ab, wobei sich dieses hauptsächlich über die Reaktionen ab 200 °C definiert.

Grundsätzlich kann gesagt werden, dass eine Auswertung über die DSC anspruchsvoll ist, sofern die Interpretation sich auf eine Messung bezieht. Die Materialeigenschaften von GF-UP-Verbunden lassen sich nicht mit einem Versuch beschreiben, aber es können Tendenzen der Materialeigenschaften als Funktion der Temperatur aufgezeigt und mögliche physikalische Effekte über einen Temperaturbereich abgesteckt werden. Da für GF-UP keine vergleichbaren Referenzwerte vorliegen, ist die Angabe einer Abweichung nicht möglich.

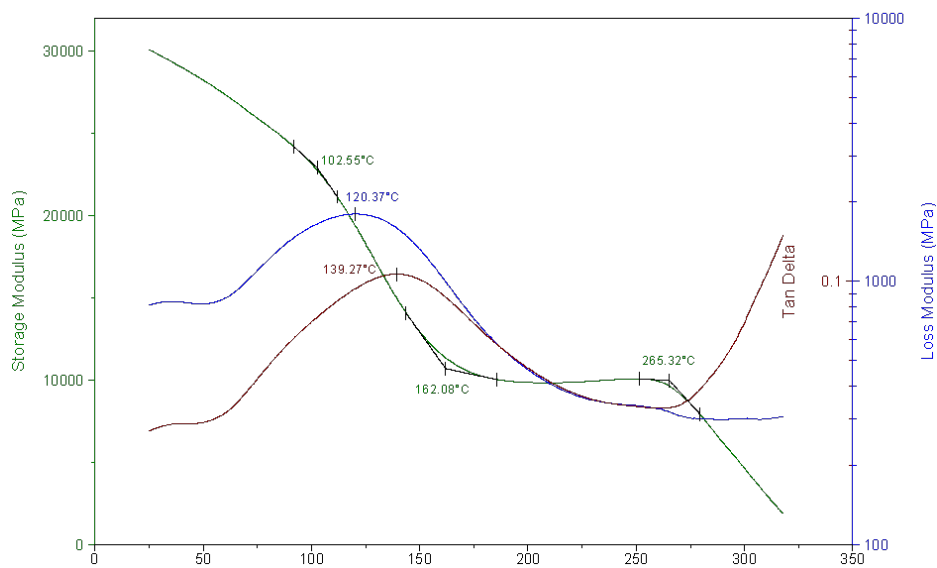


Abb. 8.13 Ein repräsentativer Versuchsverlauf einer GF-UP-Probe mit den Abmessungen 50/5/2 mm

Abb. 8.13 zeigt einen typischen Verlauf von Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und dem Verlustfaktor $\tan \delta$ des untersuchten glasfaserverstärkten UP-Harzes in Abhängigkeit von der Temperatur. In der $\tan \delta$ -Kurve sind insgesamt zwei Relaxationsbereiche erkennbar. Die Bedeutung der Relaxationen und deren molekulare Interpretation wurden in Kapitel 6.2.4.1 diskutiert [2, 88 - 93]. Bei der maximalen Dämpfungstemperatur von 139,27 °C tritt die dominante α -Hauptrelaxation auf.

Wie in Abb. 8.13 dargestellt, ist allerdings das $\tan \delta$ -Maximum 18,9 °C höher angegeben als das Maximum des Verlustmodulverlaufs, welches im Durchschnitt 14,72 °C höher liegt, siehe Tabelle A.3 im Anhang A.

Diese Temperatur stellt den Übergangsbereich zwischen dem Glaszustand und dem "gummielastischen" Zustand dar, der als Glas"übergangs"bereich gekennzeichnet ist. Die Glasübergangstemperatur 120,37 °C (Angabe über das Verlustmodulmaximum) ist mit einem starken Abfall des Speichermoduls verbunden. So fällt der E' -Modulwert des glasfaserverstärkten UP-Harzes von durchschnittlich 27222 MPa bei Raumtemperatur auf 9520 MPa bei ~ 150 °C ab. Dies entspricht einem prozentualen Steifigkeitsverlust von 65 % innerhalb von 50 °C. In dem Temperaturbereich von 25 bis 60 °C erkennt man einen weniger stark ausgeprägten Peakbereich.

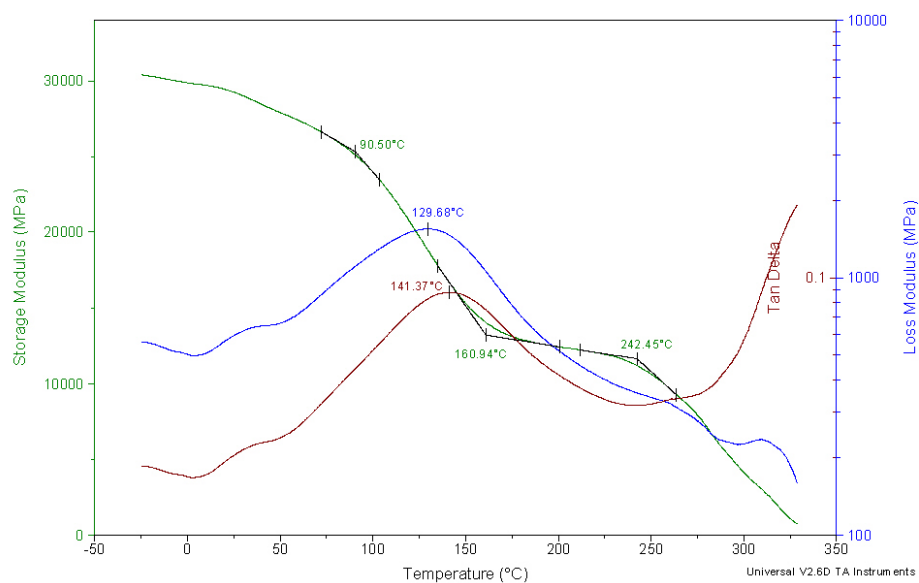


Abb. 8.14 GF-UP-Probe mit kryogener Starttemperatur zur Identifizierung der β -Relaxation

Diese sekundäre β -Relaxation Kapitel 6.2.4.1 wird durch lokale Bewegungen von wenigen, kleinen Kettensegmenten hervorgerufen. Um diesen Bereich genauer interpretieren zu können, wurden weitere Messungen mit kryogenen Starttemperaturen durchgeführt, wie in Abb. 8.14 zu sehen ist.

Hier zeigt die Reproduzierbarkeit der β -Relaxation, die in der DSC-Messung nicht eindeutig bestimmt werden konnte, dass es sich um einen Glasübergang handeln muss. Aufgrund der einheitlichen Probenlagerung und -herstellung können die Messdifferenzen der DMA-Kurven nicht auf ihre thermische Vorbehandlung zurückgeführt werden, sondern auftretende Abweichungen sollten auf die in Kapitel 5. angesprochenen Inhomogenitäten bezogen werden.

Unterschiede zwischen den einzelnen Proben sind gekennzeichnet durch die Betragsschwankungen der Elastizitätsmoduln. Der Kurvenverlauf lässt sich tendenziell als eine vertikale Verschiebung über die Ordinate beschreiben, siehe Abb. 8.15.

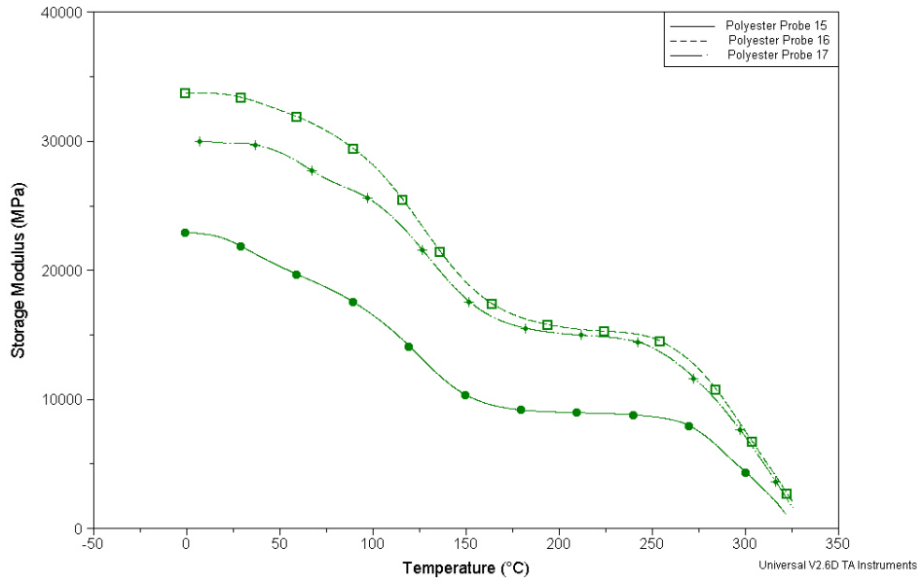


Abb. 8.15 Vergleich des Speichermodulverlaufs von GF-UP-Proben

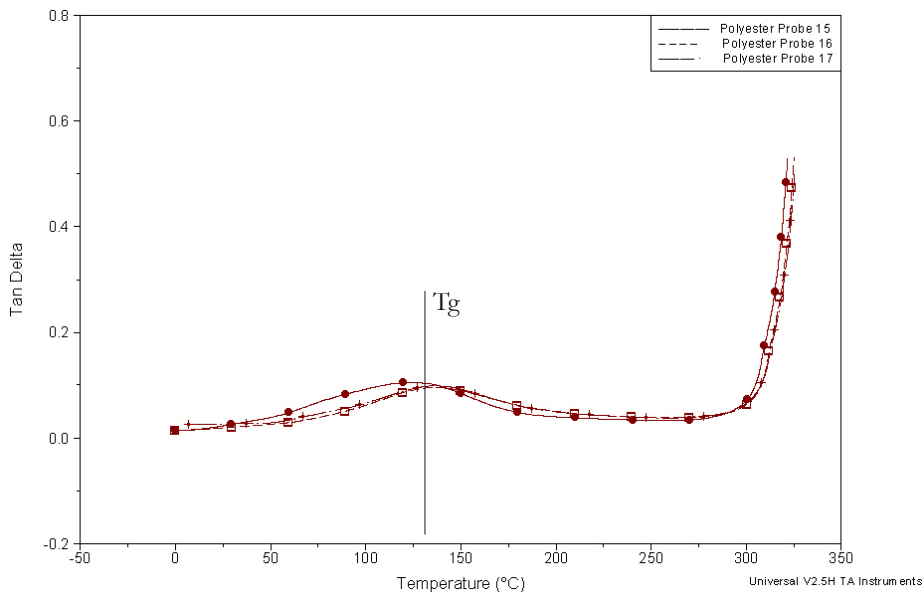


Abb. 8.16 Verlustfaktor in Funktion der Zeit analog zur Abb. 8.15

Die Glasübergangstemperatur, d. h. die Temperatur des Hauptmaximums des Relaxationspeaks in der $\tan \delta$ liegt bei $T_g = 134,9 \text{ °C}$ ($\tan \delta = 0,1$). Oberhalb der Glasübergangstemperatur nimmt die Steifigkeit weiter ab. Der E' -Modulwert verliert nach Durchlaufen eines horizontalen Plateaus über 100 °C seine Restfestigkeit von $\sim 39 \%$. Dieser sich anschließende Bereich wird als Zersetzungsbereich T_z bezeichnet, der ein durchschnittliches Temperaturniveau von $256,73 \text{ °C}$ erreicht. Ab dieser Temperatur fällt der Verlustmodul E'' (Verlust von $61,81 \%$) auf Null ab und die Dämpfung $\tan \delta$ strebt ab 265 °C gegen unendlich. Stellt man diesen thermo-mechanischen Kennwert in eine praktisch relevante Anwendung, so kann bereits von einer nicht mehr empfehlenswerten Gebrauchstemperatur

gesprochen werden. Dieser Ansatz korreliert mit den Messergebnissen aus der DSC, die durch den onset bei ~ 200 °C die chemische Zersetzung wiedergeben. Dies ist allerdings nicht mit einem Massenabbau bzw. einer Dichteänderung verbunden, die erst bei ~ 300 °C beginnt. Dadurch wird deutlich, dass das Temperaturniveau für GF-UP-Verbunde einschränkend bis 300 °C betrachtet werden kann, um thermo-mechanische Untersuchungen ausreichend zu interpretieren. Am Institut für Flugzeugbau IFB der Universität Stuttgart fand eine in Auftrag gegebene parallel laufende Messung mit einer DMA im Torsionspendelversuch zu Vergleichszwecken statt. Dieses Gerätesystem arbeitet im Torsionsschwingversuch. Die Methodenwahl wurde in Anlehnung an die anderen Versuche festgelegt, um die Anzahl möglicher Einflüsse gering zu halten. Der Versuch wurde bei einer Frequenz von 1 Hz mit einer Probengeometrie von 50,52 mm x 10,18 mm x 2,21 mm (LxBxH) unter Sauerstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 25,0 bis 200 °C mit 3 K/min gefahren. Die Probekörper wurden auf die gleiche Weise hergestellt wie alle anderen Probekörper auch. Der Kurvenverlauf in Funktion der Temperatur ist in Abb. 8.17 dargestellt und entspricht dem Speichermodulverlauf in Abb. 8.15. Mit einem Schubmodul von 6387 MPa bei Raumtemperatur und einem Verlust von 72,47 % bei Erreichen einer Temperatur von 190 °C kann ein vergleichbares Materialverhalten von GF-UP-Verbunden auch durch ein anderes Messgerät nachgewiesen werden. Bei einer Rest-Scherfestigkeit von 27,53 % ist die Bestimmung von T_z sekundär.

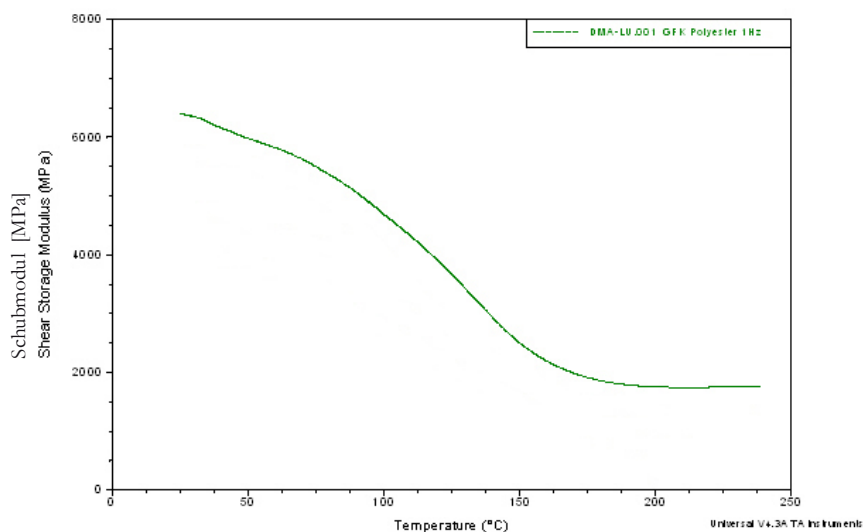


Abb. 8.17 Schubmodulverlauf einer GF-UP-Probe in Funktion der Temperatur

Die Ausgangswerte der Elastizitätsmoduln, die über die dynamisch-mechanische Analyse zum Zeitpunkt $t = 0$ (Raumtemperatur) ermittelt wurden, sind mit den Versuchsergebnissen der Drei-Punkt-Biegeversuche der Zwick/Roell referenziert worden, siehe Abb. 8.17. Den Wertevergleich für beide Probengeometrien gibt Tabelle 8.1 wieder. Differenzen hätten dazu geführt, dass die generierten Messergebnisse aus der DMA mit den gewählten Randbedingungen als nicht uneingeschränkt geeignet für eine Materialbeschreibung in Funktion der Zeit/Temperatur für die glasfaserverstärkten

Harze wären. Aufgrund der konvergierenden Ergebnisse konnte von einem abgesicherten Speichermodulverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur ausgegangen werden.

Tabelle 8.1 Vergleich der Ergebnisse zwischen Thermischer Analyse und Tischprüfmaschine unter Raumtemperatur

Messgeräte	Probenmaterial GF-UP
	50/10/2 [mm]
Zwick/Roell	31453 N/mm ²
DMA TA Instruments	30011 N/mm ²
	50/5/2 [mm]
Zwick/Roell	28724 N/mm ²
DMA TA Instruments	27223 N/mm ²

Auch hier zeigt sich, dass sich durch eine Veränderung der Probenbreite keine signifikanten Änderungen der Messergebnisse ableiten lassen. Vielmehr bestätigt sich, dass durch die gewählten Probengeometrien und den sich ergebenden Verhältnissen der Verlauf und die Höhe der Messergebnisse nicht beeinflusst werden, so wie bereits in Kapitel 4.4.2 beschrieben.

In Abb. 8.15 ist die Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls E' dargestellt. Der Kurvenverlauf der dynamisch-mechanischen Kenngrößen von Verbunden lässt erkennen, dass sich durch die Einlagerung von Glasfasern das Eigenschaftsbild erheblich beeinflussen lässt. Die Schwankungen des Elastizitätsmoduls können auf die unterschiedlichen Fasergehalte zurückgeführt werden. Ein weiterer Effekt ist normalerweise eine Abnahme der Dämpfungswerte mit steigendem Fasergehalt. Aufgrund der Annahme der Homogenität bei diesen Proben kann dieser Effekt in diesem Ausmaß nicht nachgewiesen werden, die Streuungen in der TGA unterstützen diesen Ansatz.

Bei Temperaturen über 260 °C werden dynamisch-mechanische Eigenschaften vor allem von den Glasfasern dominiert, sowie von der Effektivität der Wechselwirkung zwischen Faser und Matrix. Dieser Einfluss scheint aber aufgrund sehr kleiner Werkstoffdämpfungen über dem „Plateaubereich“ gering zu sein.

Zusammenfassend kann das glasfaserverstärkte Polyesterharz wie in Abb. 8.18 beschrieben werden. Prägend ist, dass die Beschreibung der thermischen Analyse über Bereichswerte angegeben wird, da eine eindeutige Festlegung von Materialkennwerten nicht möglich ist. Dies geht aus den einzelnen Untersuchungen hervor. Es wird noch einmal darauf aufmerksam gemacht, dass es sich um eine grundlegende Beschreibung des Materials handelt. Diese Angaben haben aber allein Gültigkeit für den untersuchten Verbund und sind in ihrem Verhalten nicht repräsentativ für alle glasfaserverstärkten Isophthalsäurepolyester. Die grünen Bereiche markieren die Auswertungen über die DSC, die blauen Angaben stehen für die Messergebnisse aus der DMA und die roten Markierungen gehen auf die Untersuchung der TGA zurück. Die Beschreibung des Materialverhaltens ist in die DSC-Messung der Probe 20 eingetragen. In dieser Darstellung wird anschaulich, dass bei einer thermo-mechanischen und kalorischen Betrachtung unter Sauerstoffatmosphäre das glasfaserverstärkte Polyesterharz bis zu einer Temperaturgrenze von maximal 260 °C ausreichend interpretiert werden kann. Ein thermogravimetrischer Abbau des Materials findet bei Temperaturbeanspruchungen ab 300 °C von Bedeutung statt. Das heißt, dass für praktische Berechnungen die Dichte als Konstante hinreichend genau definiert ist.

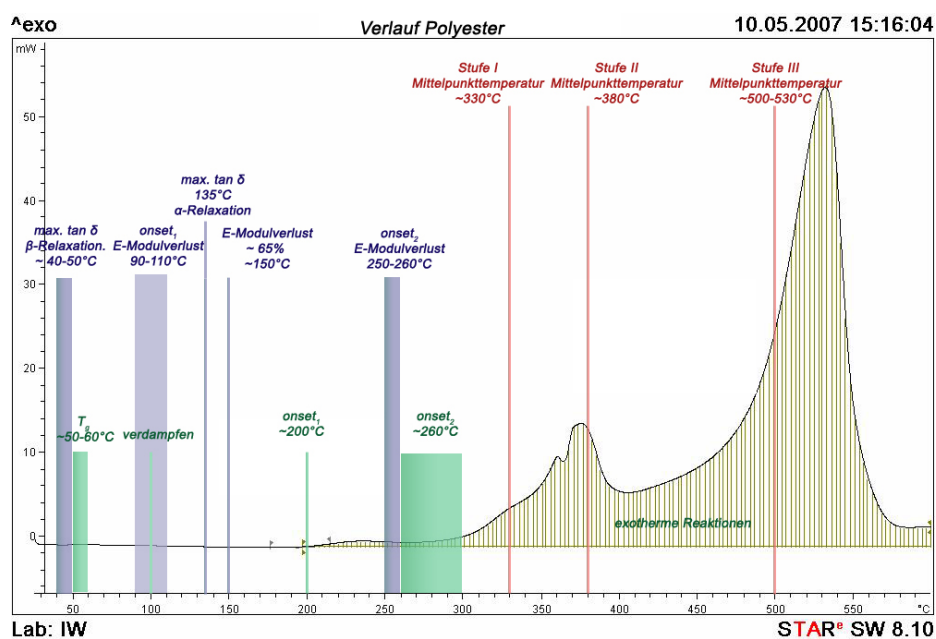


Abb. 8.18 Zusammenfassende Material-Charakterisierung aus den Ergebnissen der Thermischen Analyse

Sollte wie unter dem Literaturrückblick Kapitel 2.6.2 beschrieben, der Ansatz einer Materialcharakterisierung allein auf thermischen Kennwerten beruhen, sollte die maximale Temperaturgrenze bei der vollständigen Oxidation 600 °C liegen. Sollte das Ziel eine thermo-mechanische Beschreibung sein, ist es ausreichend (Abb. 8.18), die maximale Anwendungstemperatur unterhalb der Glastemperatur T_g anzusetzen. Bevor das Material einem Gewichtsverlust oder einer chemischen Reaktion unterliegt, ist die Anwendung als lasttragendes Element bereits eingeschränkt.

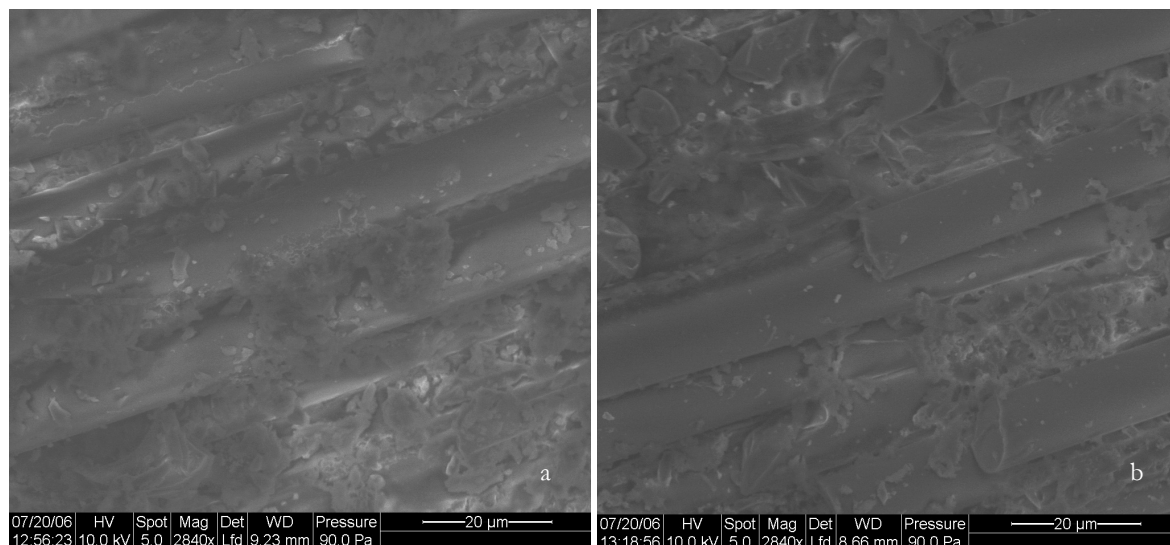


Abb. 8.19 a) REM-Aufnahme einer GF-UP-Probe vor dem Versuch und b) nach einer thermischen Beanspruchung von 330 °C

Abb. 8.19 zeigt für einen GF-UP-Verbund eine energiedispersive rasterelektronenmikroskopische (REM-EDX) Aufnahme der pultrudierten Probe. Es ist deutlich erkennbar, dass die Fasern unidirektional ausgerichtet sind, aber einer ungleichmäßigen Verteilung in der Matrix unterliegen. Fraglich ist, ob dieser Zustand durch die Ablösung eines Fragments der Probe zu Untersuchungszwecken entstanden ist, oder damit eine repräsentative Haftung der Faser-Matrix widergespiegelt wird. Durch die dichte Lagerung der Filamente im Roving ist die Benetzung der Filamente untereinander, wie sie häufig als Modellvorstellung der klassischen Laminattheorie (Kapitel 6.1.) herangezogen wird, durch die Mikroskopie nicht eindeutig zu belegen.

Die Bindung zwischen Matrix und Faser scheint teilweise gelöst und etwas zerklüftet zu sein, was durch die relativ scharfen Grenzen in den REM-Aufnahmen festgestellt werden kann. Dieser Effekt ist auf eine begrenzte Haftung zwischen den beiden Komponenten zurückzuführen. Sie bestätigen damit weitgehend die oben diskutierten dynamisch-mechanischen Ergebnisse. Mit Hilfe der Mikroskopie eines AxioTech 100 HD (Anhang H) wurde versucht, die Materialcharakterisierung bei unterschiedlichen thermischen Belastungsmaxima optisch zu bestätigen. Die Mikroskopie der Probe 4 einer TG-IR-Analyse ist eine 200-fache Vergrößerung der Oberfläche nach 550 °C unter Stickstoff. Bei dieser Temperatur ist die Pyrolyse abgeschlossen. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die dargestellten Rückstände die Harzmenge abbilden, die in der dritten Abbaustufe unter Sauerstoff noch vorliegt. Die unregelmäßig verteilten Harzreste zeigen den Grad der Vernetzung der bei dieser Temperatur noch vorhanden ist. Abb. 8.19 zeigt eine DMA-Probe mit 500-facher Vergrößerung nach 330 °C. Es lässt sich eine Art Tropfenbildung des ungesättigten Polyesterharzes erkennen, sowie Faserfilamente, die nur stellenweise harzbenetzt sind. Die Ansammlungserscheinung lässt sich in Verbindung mit dem Verlust der Restfestigkeit und dem Unvermögen weiterer Dämpfung des GF-UP bringen.

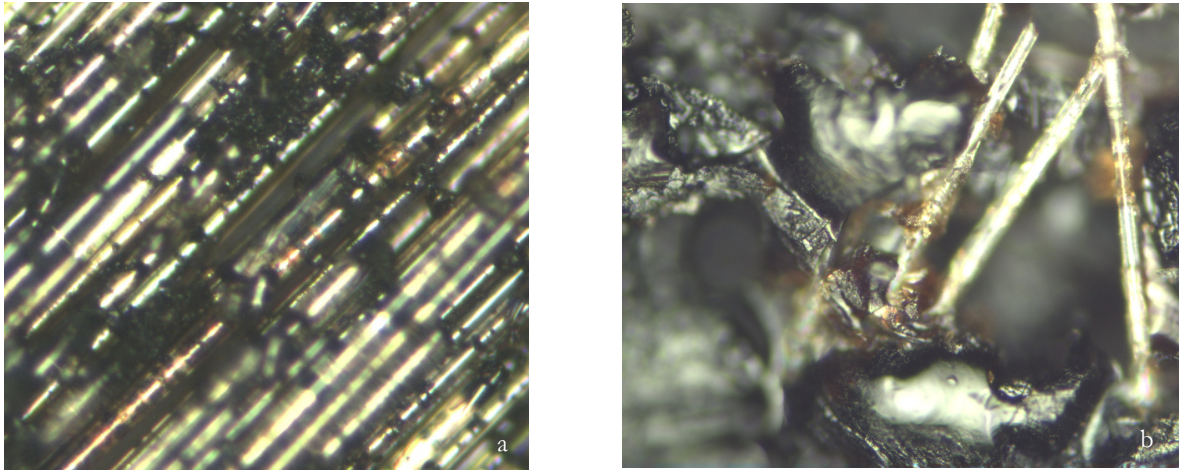


Abb. 8.20 a) TG-FTIR Probe 4 unter Stickstoff nach 550 °C mit partiell pyrolysierten Harzbereichen auf der Faser, b) DMA Probe 1 nach 330 °C bei starker Neigung zu Harzagglomerationen

Um ein optisches Einteilungskriterium des Oberflächenmaterials bei unterschiedlichen Temperaturen zu erhalten, sind in Abb. 8.21 DMA-Probekörper nach unterschiedlichen thermischen Belastungsmaxima verglichen worden. Das wählbare Kriterium bei diesen Randbedingungen ist über die Intensität der Oberflächenverfärbung getroffen worden. Bei diesem Vergleich konnte überraschenderweise festgestellt werden, dass ein Festigkeitsverlust nicht unbedingt an eine deutlich erkennbare Degradation der Oberfläche gebunden ist, sofern von einer Koppelung mechanischer und thermischer Belastung ausgegangen wird.

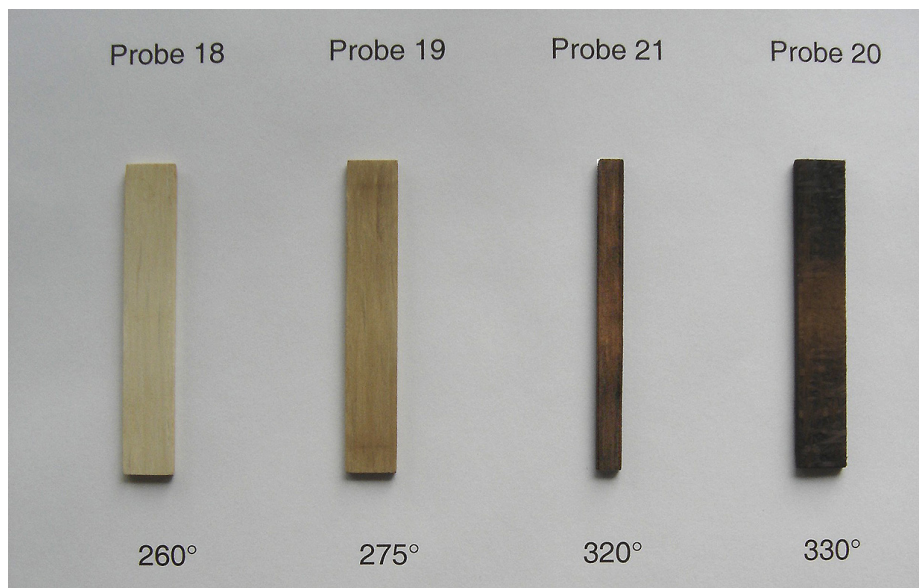


Abb. 8.21 GF-UP-Proben nach ihrem thermischen Belastungsmaximum geordnet

Die Probe 18, deren Oberfläche eine kaum erkennbare Verfärbung aufweist, hatte nach 175 °C einen Speichermodulverlust von 62,07 % bei einer T_z von 243,72 °C. Der $\max \tan \delta$ lag bei 137,54 °C. Die Probe 20 zeigt dunkelbraune bis schwarze Verfärbungen der Oberfläche ohne weitere signifikante Merkmale. Die T_z lag bei 242,45 °C bei einem bereits 60,15 prozentigem Speichermodulverlust. Erst durch die ergänzende mikroskopische Aufnahme der gleichen Probe in Abb. 8.19 zeigt sich, wie stark die Polyester matrix bereits oxidativ pyrolysiert ist. Mit der dargestellten Auswahl der Proben wird der optische Eindruck über einen Temperaturverlauf von 260 bis 330 °C beschrieben. Die Verfärbung des GF-UP-Verbundes indiziert den chemischen Abbau Abb. 8.21 mit beginnender Dichteänderung. Die bereits bestehenden hohen Festigkeitsverluste der GF-UP-Proben schränken die konstruktiven Anwendungsmöglichkeiten stark ein. Diese Beschreibung ist für das Kapitel 10.6.1. von besonderem Wert.

In [78] wird über optische Einteilungskriterien, die einem Zersetzungsgrad der Verbundkörper entsprechen, eine Resttragfähigkeit zugeordnet. Diese besteht aber, wie eben beschrieben, bereits bei optisch nicht feststellbaren Verfärbungen nicht mehr.

8.2.1. Anwendung des Zeit-Temperatur Verschiebungsprinzips (ZTV) über die DMA zur Bestimmung von Aktivierungsenergien

Im Folgenden wird die unter Kapitel 6.3 aufgestellte Theorie zum Zeit-Temperatur Verschiebungsprinzip mittels der dynamisch mechanischen Analyse überprüft und die sich daraus ableitenden Aktivierungsenergien als zukünftige Eingangsparameter der viskoelastischen Simulation, für das Finite Elemente Programm Abaqus Kapitel 12, generiert.

Das dynamisch-mechanische Verhalten von einigen ausgewählten Materialproben wurde über einen breiten Temperatur-Messbereich von 60 bis 170 °C bei verschiedenen Frequenzen untersucht. Dabei wurde die Messfrequenz während der temperaturabhängigen Messung zwischen 0,1 und 100 Hz (drei Dekaden) variiert, so dass kombinierte Temperatur-Frequenz-Sweeps durchgeführt werden konnten.

Abb. 8.22 zeigt am Beispiel der GF-UP-Verbundkörper die Temperaturabhängigkeit vom E' -Modul und $\tan \delta$ für die Frequenzen von 0,1, 0,32, 1, 3,2, 10 und 31,6 Hz. Bei der Wahl der Frequenz von 100 Hz konnte kein brauchbarer Kurvenverlauf aufgezeichnet werden. Ein Grund dafür könnte die Massenträgheit der Klemme sein. Aus den aufgenommenen Kurven ist deutlich zu erkennen, dass die Erhöhung der Messfrequenz das dynamisch-mechanische Verhalten des Materials über einen breiten Temperaturbereich stark beeinflussen kann.

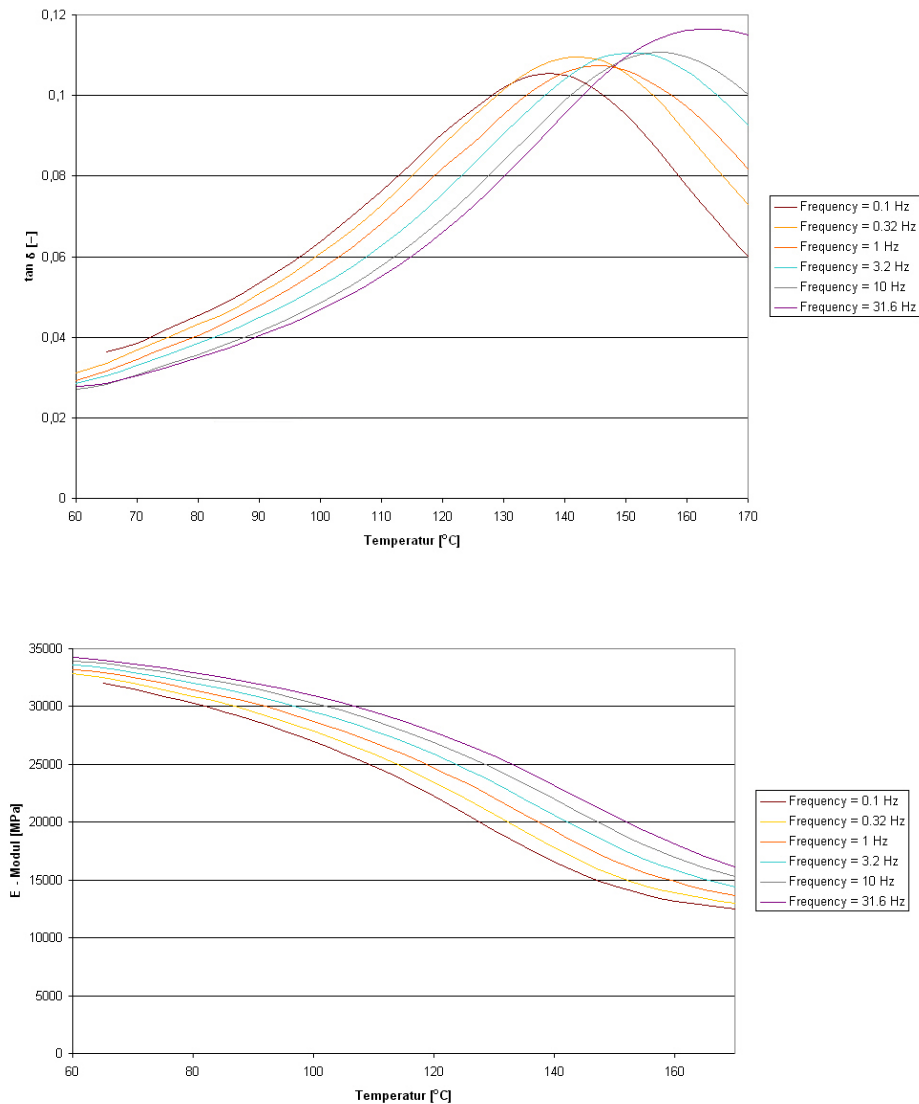


Abb. 8.22 Speichermodul- und Verlustfaktorverlauf im Temperaturbereich von 60 bis 170 °C in Abhängigkeit von der Temperatur und Frequenz

Aufgrund der Untersuchung des Materials im Bereich der Glasübergangstemperatur des α -Hauptrelaxationspeaks und der Bestimmung einer ihr zugeordneten Aktivierungsenergie (Arrhenius-Gleichung) wurde die Starttemperatur des Aufheizvorgangs auf 60 °C festgelegt. Bei dieser Temperatur nimmt das E' -Modul mit steigender Frequenz zu. Entsprechend fällt die Dämpfung $\tan \delta$ mit zunehmender Frequenz über den gesamten Temperaturbereich ab. Im Bereich der Glasübergangstemperatur beobachtet man in den $\tan \delta$ -Kurven eine Verschiebung zu höheren Temperaturen. Bei der Frequenz 0,1 Hz wird eine Glasübergangstemperatur von 135 °C ($\tan \delta = 0,1051$) ermittelt, während diese für 100 Hz bei einem T_g von 160 °C ($\tan \delta = 0,1162$) liegt.

Die ermittelten Ergebnisse können mit dem bekannten Temperatur-Zeit-Verschiebungsprinzip assoziiert werden. Der Frequenzeinfluss auf das α -Hauptrelaxationsgebiet bei der Glastemperatur führt zu einer leichten Erweiterung der Peakbreite sowie der unterschiedlichen Intensitäten der Dämpfungsmaxima der $\tan \delta$ -Werte. Infolge bestehender Probeninhomogenitäten wird das frequenzabhängige viskoelastische Verhalten von GF-UP durch den Anteil der Glasfasern beeinflusst [2].

Der Zusammenhang zwischen der Temperaturlage der Relaxation und der aufgetragenen Anregungsfrequenz kann mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung beschrieben werden (Kapitel 6.3).

$$\log f = \log f_n - 0,434 \left(\frac{\Delta E_a}{RT_{\max}} \right) \quad \text{mit} \quad n \in R\{0,1,\dots\} \quad \text{Gl. 79}$$

Wobei R die Gaskonstante und ΔE_a die scheinbare Aktivierungsenergie des Relaxationsprozesses ist. Für zwei verschiedene Frequenzen und die daraus resultierende Verschiebung der Temperatur des betreffenden Relaxationspeaks lässt sich das Temperatur-Zeit-Verschiebungsprinzip wie folgt schreiben:

$$\log f_{n-1} - \log f_n = \frac{\Delta E_a}{2,303R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{mit} \quad n \in R\{0,1,\dots\} \quad \text{Gl. 80}$$

Das Material wurde bei sieben Frequenzen von 0,1 Hz bis 100 Hz gemessen. Zur Ermittlung der „scheinbaren“ Aktivierungsenergie eines Relaxationsbereiches wird grundsätzlich die Temperaturlage des verschobenen Peakmaximums in Abhängigkeit von der veränderten Frequenz dargestellt. Dieses wird als Arrhenius-Diagramm bezeichnet, in dem $1/T_{\max}$ gegen $\log f$ aufgetragen ist. In Abb. 8.23 ist exemplarisch ein solches Diagramm für den α -Peak von GF-UP wiedergegeben. Die Regressionsgeradengleichung ist mit dem Korrelationskoeffizienten angegeben. Je näher dieser dem Wert 1 entspricht, desto besser beschreibt die Gerade die gemessenen Daten. Es ergibt sich daraus mit großer Genauigkeit eine Gerade $R^2 = 0,9691$, aus deren Steigung ($\Delta E_a / 2.303 \times R$) die Aktivierungsenergie bestimmt werden kann.

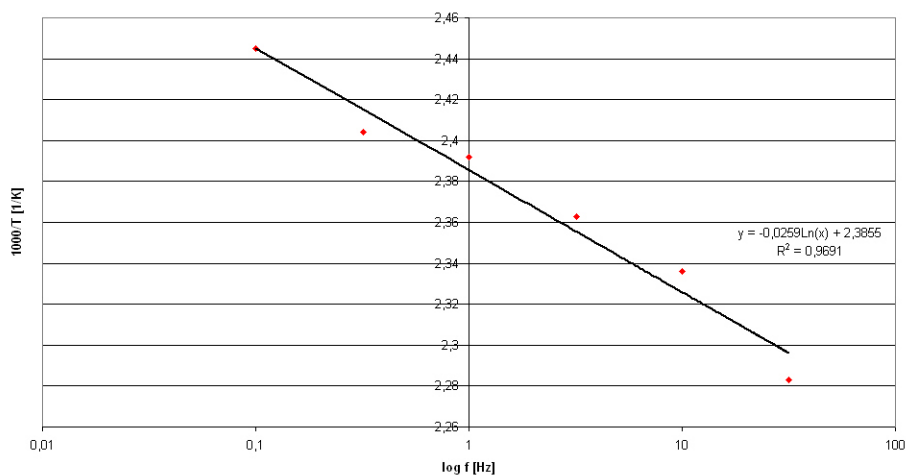


Abb. 8.23 Arrhenius-Diagramm über alle Frequenzen

Trennt man die Frequenz in zwei Reihen mit der ersten Reihe von 0,1, 1, 10 Hz und der zweiten Reihe mit 0,32, 3,2 31,6 Hz auf, so zeigt sich eine noch bessere Näherung einer Regressionsgeraden an die Reihe 0,1, 1, 10 Hz. Diesen Umstand gibt die Tabelle mit den ausgewerteten Aktivierungsenergien wieder. Es wird anschaulich, dass sowohl durch die Wahl der Frequenzreihen als auch über die Wertepaare der Geradengleichung ein Sensitivitätseinfluss auf die Aktivierungsenergie ausgeübt werden kann. So variiert die Aktivierungsenergie über die Wahl der Geradengleichung von 315,60 kJ/mol bis 350,92 kJ/mol. Aus [2] ist zu entnehmen, dass die Aktivierungsenergie aus einer Geraden, die aus mindestens vier Frequenzen bestimmt wurde, ermittelt werden soll.

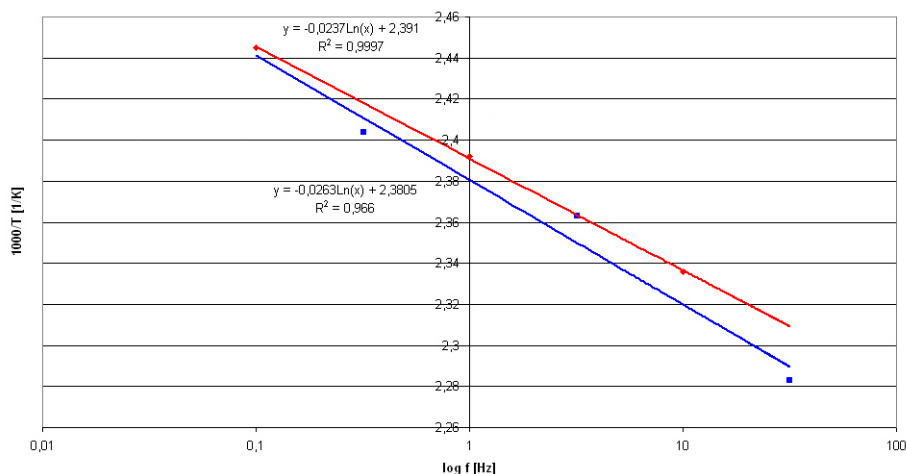


Abb. 8.24 Arrhenius-Diagramm mit unterteilten Frequenzreihen

Tabelle 8.2 Berechnete Aktivierungsenergien

Peak	1000/T	Temperatur	Temperatur	Frequenz
	[K ⁻¹]	[K]	[°C]	[Hz]
α	2,44	409,02	135,87	0,10
α	2,392	418,13	144,98	1,0
α	2,336	428,11	154,96	10
ΔE _a [kJ/mol]	341,91			
Peak	1000/T	Temperatur	Temperatur	Frequenz
	[K ⁻¹]	[K]	[°C]	[Hz]
α	2,404	415,97	141,97	0,32
α	2,363	423,12	149,97	3,20
α	2,283	438,11	164,96	31,60
ΔE _a [kJ/mol]	315,60			
ΔE _a kJ/mol	350,92	Abb. 8.23		

In der Tabelle 8.2 sind die entsprechenden ΔE_a-Werte für den Relaxationsprozess von ausgewählten GF-UP-Proben aufgelistet. Die höchste Aktivierungsenergie von ca. 350,92 KJ/mol ist durch die Bestimmung einer Regressionsgleichung (Abb. 8.23) für den α-Hauptrelaxationspeak ermittelt worden.

In [2] wird aufgezeigt, dass sich über die Integration der Peakfläche des Verlustmoduls E'' gegen die Temperatur eine gemittelte Aktivierungsenergie bestimmen lässt. Diese wird aber im Vergleich zu den aus der Peakverschiebung bedingten niedrigen ΔE_a -Werten (max 23 kJ/mol) errechnet. In Anbetracht der aus Tabelle 8.2 ausgewerteten Aktivierungsenergien stellt sich nicht das Problem von Differenzen über die Wahl der Auswertemethode. Vielmehr muss geklärt werden, wie groß Differenzen aus einer Messung über die Wahl der Auswerteparameter sein dürfen, damit sie in ihrem Betrag das Material sachgemäß und zutreffend beschreiben. Um einerseits den derzeitigen Stand der Technik zu nutzen und andererseits den Parameter der Aktivierungsenergie zu verifizieren, wurde hierzu in der vorliegenden Arbeit sowohl die geräteinterne Software Universal und V2.6D von TA Instruments als Vergleichsinstrumente zu Hilfe genommen. Grundsätzlich bietet die gerätespezifische Software die Möglichkeit, die Bildung der Masterkurve bei Gültigkeit des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips mit der Gl. 51 oder der WLF Gl. 52 in Kapitel 6.3. auszuwerten.

In Abb. 8.25 ist der Shiftfaktor a_T gegen die Temperatur mit den beiden Gleichungen als Ergebnisplot der DMA TA 2980 dargestellt. Da die Theorie der WLF-Gleichung, wie in Kapitel 6.3 beschrieben, auf die Entstehung eines freien Volumens im Temperaturbereich des definierten Übergangsbereichs zurückgeht, steht die Arrhenius-Gleichung für thermisch aktivierte Prozesse mit temperaturabhängiger Reaktionsgeschwindigkeit. Im Vergleich beider Auswertungen in Abb. 8.25 erkennt man eine gute Übereinstimmung der Kurvenverläufe beider Theorien im untersuchten Temperaturbereich 60 bis 175 °C bei einer Referenztemperatur T_{ref} von 110 °C, die der Glasübergangstemperatur entspricht. Die Konstanten C1 und C2 sind nur für GF-UP für eine Bezugstemperatur von $T_{ref} \approx T_g \pm 50$ °C gültig.

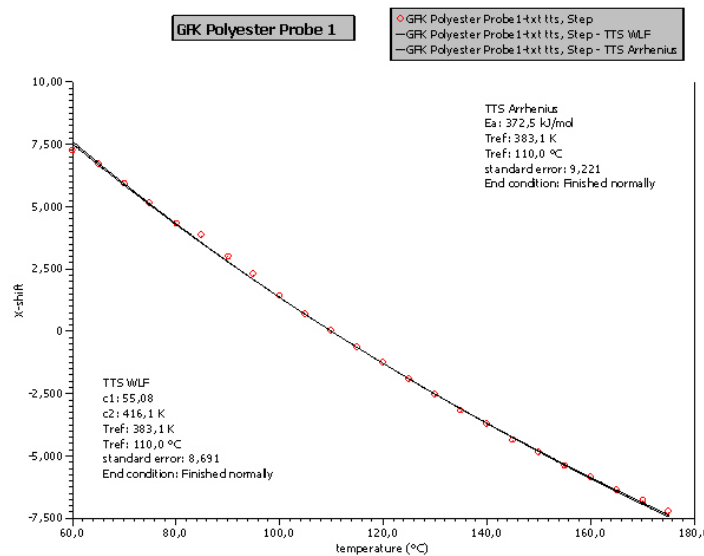


Abb. 8.25 Ausgabedaten der softwareseitig bestimmten kinetischen Parameter der DMA TA 2980 bei T_{ref} von 110 °C

Das verhältnismäßig einfache, aber aufwendige Verschiebungsverfahren über die Software der DMA erlaubte es für eine Bezugstemperatur $T_{\text{ref}} \approx$ Temperaturminimum der Messung von 60 °C und für eine Bezugstemperatur von 140 °C mit den gleichen Messwerten die Masterkurve zu erstellen und über ein X-Shift (Verschiebungsfaktor)/Temperatur-Diagramm die Aktivierungsenergien ausgeben zu lassen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8.3 dargestellt.

Tabelle 8.3 Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der gewählten Referenztemperatur

$T_{\text{ref}} [^{\circ}\text{C}]$	60	110	140
E_a [kJ/mol]	357,9	372,5	375,3

Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergie sich über den Temperaturbereich $T_g \pm 50$ °C unter Berücksichtigung der Verschiebungsschwierigkeiten reproduzieren lässt. Mit steigender Abweichung von der Glasstemperatur nimmt aber der Differenzbetrag zu der Aktivierungstemperatur bei T_g zu, da die Ausgleichsgerade keine tatsächliche Gerade ist, sondern einen leichten Bogen beschreibt. Deshalb ist die Divergenz der Aktivierungsenergie von $T_{\text{ref}} = 60$ °C zu $T_{\text{ref}} = 110$ °C auch größer als die, welche bei 140 °C ermittelt wurde. In diesen Berechnungen verwischen die Aktivierungsenergien über diesen Temperaturbereich.

Die Arrhenius-Gleichung beschreibt nur die quantitative Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k von der Energie, die erforderlich ist, um ein Teilchen (Molekül, Atom, Elektron, usw.) aus einem bestimmten Energieniveau in ein höheres zu überführen. Und das in Kapitel 6.2.4.1 andiskutierte Thema der Bezeichnung eines Phasenübergangs ist wissenschaftlich immer noch strittig. Deshalb stellte sich die Frage einer anderen Möglichkeit zur gezielten Bestimmung der Aktivierungsenergie. Dabei bietet die TGA über die Kinetik eine gute alternative Bestimmungsmethode, siehe Kapitel 6.4..

8.2.2. Kinetische Parameter mittels TGA

Mit bestimmten Modellen, die in Kapitel 6.4 erläutert werden, können kinetische Parameter der Abbaureaktionen und Aktivierungsenergien der Arrhenius-Gleichung (Gl. 51) ermittelt werden. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist sehr schwierig. Basierend auf den TG-Daten sind sowohl die Messmethode als auch die Homogenität der Probe ausschlaggebende Parameter. In [84, 151] werden aus unterschiedlichen Literaturquellen Vergleiche von Messergebnissen (Aktivierungsenergien) der Materialien Polystyrol und Polyurethan aufgezeigt. Ein Vergleich zwischen dem Berechneten und den Literaturwerten ist kaum möglich. Bereits Spuren von Initiatoren oder sonstigen Additiven führen zu Messdifferenzen, da sie die Abbaureaktionen katalysieren können. Die geringe Wärmeleitfähigkeit der Materialien kann insbesondere bei der Wahl höherer Aufheizraten (> 15 K/min) zu Wärmegradienten innerhalb der Proben führen. Diese Faktoren können die experimentellen Daten beeinflussen. Als geeignete Probengeometrie werden dünne Filme empfohlen [36]. Aber auch apparative Faktoren nehmen Einfluss auf die Messkurven. So ist die Proben temperatur im Messgerät, obwohl dieses kalibriert ist, immer mit einem leichten Fehler behaftet. Die Auflistung bekannter Einflussgrößen ist im Kapitel 6.2.2. aufgeführt.

Wie aus Abb. 8.2 deutlich wurde, erfolgt die oxidative Pyrolyse von glasfaserverstärktem Polyester unter Sauerstoff in drei Stufen.

Eine Auswertung der Aktivierungsenergie über den gesamten Kurvenverlauf mit den drei Abbaustufen eines 99 %-Umsatzes entspricht einer Zuordnung der Aktivierungsenergie über den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 600 °C. Das bedeutet, dass der Verlauf der Oxidation nur durch eine mögliche Aktivierungsenergie gekennzeichnet ist. Da aber über die DMA bereits zwei Relaxationsgebiete bis 150 °C festgestellt wurden, wäre die Auswertung über nur eine umsatzbezogene Stufe der TGA-Kinetik zu ungenau. Da aber ein Vergleich mit den Ergebnissen der Masterkurvenbildung über die DMA in einem Temperaturbereich von 60 bis 175 °C angestrebt wurde, war es erforderlich eine Auswertung nur für die erste Stufe durchzuführen. Zum Verständnis des Einflusses der Umsatzraten in Funktion der Temperatur/Abbaustufen auf die Aktivierungsenergie wurde auch die erste mit der zweiten Stufe als Zwischenschritt untersucht.

• Aktivierungsenergien aus TGA-Experimenten

Um die Aktivierungsenergien für die thermische Depolymerisation von GF-UP experimentell bestimmen zu können, besteht eine Messung aus vier bis fünf Probekörpern, die bei verschiedenen Heizraten bis zu ihrer Zersetzung thermisch belastet werden. Die erhaltenen Kurven stellen den Gewichtsverlust als Funktion der Temperatur dar. Die Temperaturen für verschiedene konstante Umsätze werden bestimmt über die resultierende Gewichtsverlustkurve. Die über die Arrhenius-Gleichung bestimmte Aktivierungsenergie ermittelt sich aus dem Ergebnis der grafischen Darstellung der logarithmischen Heizrate in Funktion der reziproken absoluten Temperatur bei bestimmten Umsatzraten. Die Aktivierungsenergie kann anschließend dazu verwendet werden, um die thermische Dauerhaftigkeit zu bestimmen und die Lebenszeit des Materials bei gewissen Temperaturen abzuschätzen.

Die oxidative Pyrolyse wurde mit einer TGA TA 951 durchgeführt. Die thermogravimetrischen (α , T)-Kurven wurden für die Aufheizraten $\beta_n = 2, 3, 5, 5, 10$ K/min (Auswertung über drei Stufen), $\beta_n = 2, 3, 5, 10$ K/min (Auswertung über die erste und zweite Stufe) und $\beta_n = 1, 2, 5, 10, 20$ K/min (Auswertung über die erste Stufe) gemessen. Die Probenmassen betragen 20 mg. Alle Experimente wurden unter Luftatmosphäre mit einem Gasfluss von 50 ml/min gefahren. Die Ergebnisse der drei Messungen gibt Abb. 8.26 wieder.

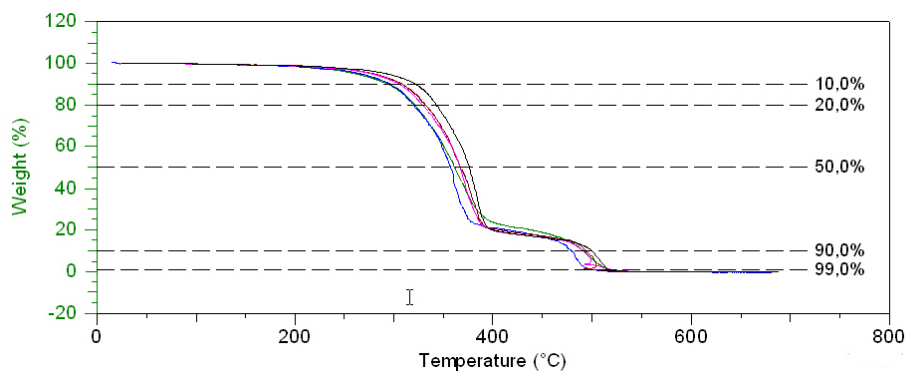


Abb. 8.26 a) Depolymerisation von GF-UP mit unterschiedlichen Aufheizraten β bis zur vollständigen Zersetzung

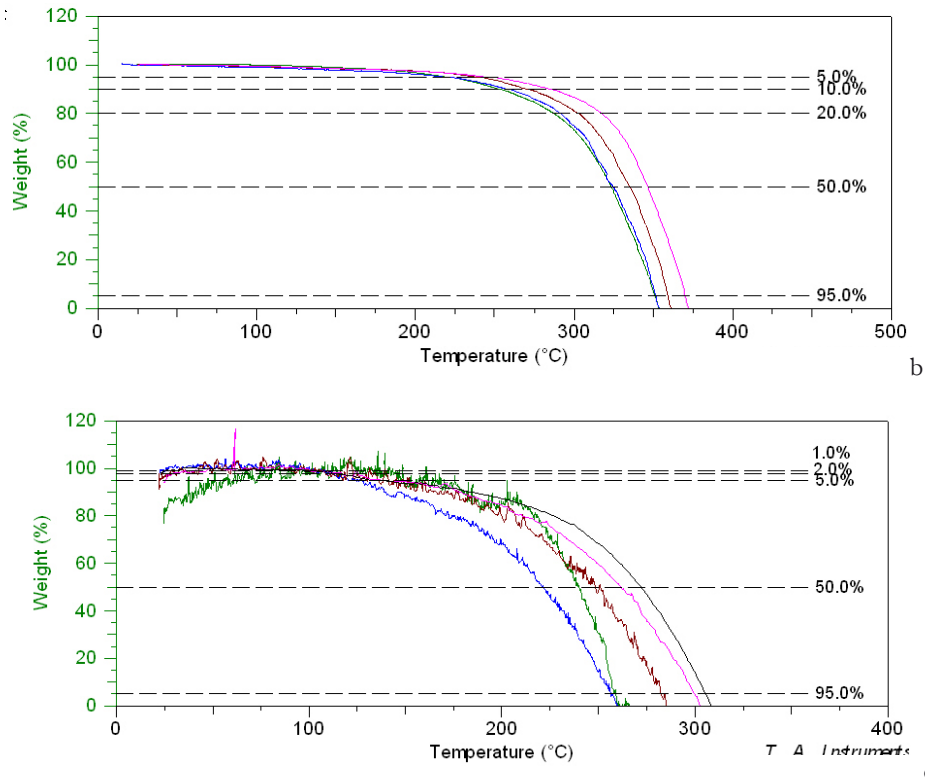


Abb. 8.26 b) Depolymerisation von GF-UP mit unterschiedlichen Aufheizraten β bis in die zweite Abbaustufe, c) und nur bis zur ersten Abbaustufe

Mit der graphischen Darstellung über die Achsenbezeichnung ($\log \beta_n / 1/T$) wurden die aus der Arrhenius-Gleichung bekannten Kurven über den kinetischen Ansatz nach Kapitel 6.4. generiert. Diese Kurven können als Eignungsprüfung der Anwendbarkeit des kinetischen Modells als auch zur Beschreibung der Genauigkeit der Messung herangezogen werden. Der Verlauf der ($\log \beta_n, 1/T$)-Kurve sollte durch eine Geradengleichung beschrieben werden können. Die Aktivierungsenergie ist die Steigung der Geraden Gl. 59 und 60, wobei die Geraden in Abhängigkeit vom Umsatz gleiche Steigungen aufweisen und somit parallel ausgerichtet sein sollten. Dieser Umstand würde für nur einen Reaktionsmechanismus sprechen. Differenzen in der Geradensteigung indizieren Änderungen der Reaktionsmechanismen und zeugen von mehr als nur einer Reaktion des Materials.

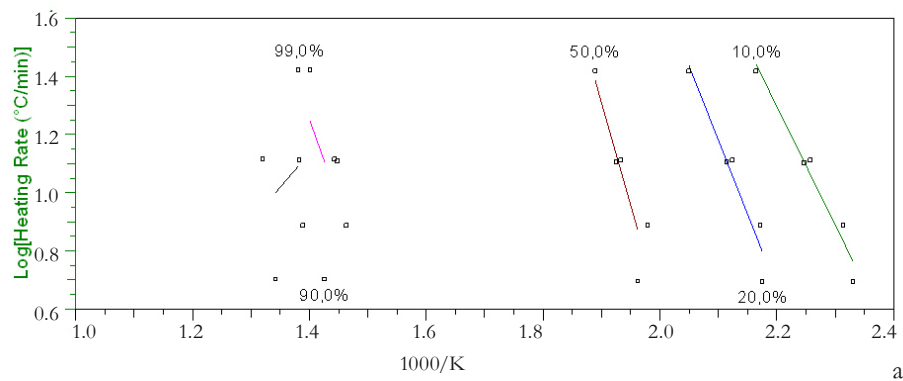


Abb. 8.27 a) Darstellung der Arrhenius-Gleichung über alle Abbaustufen

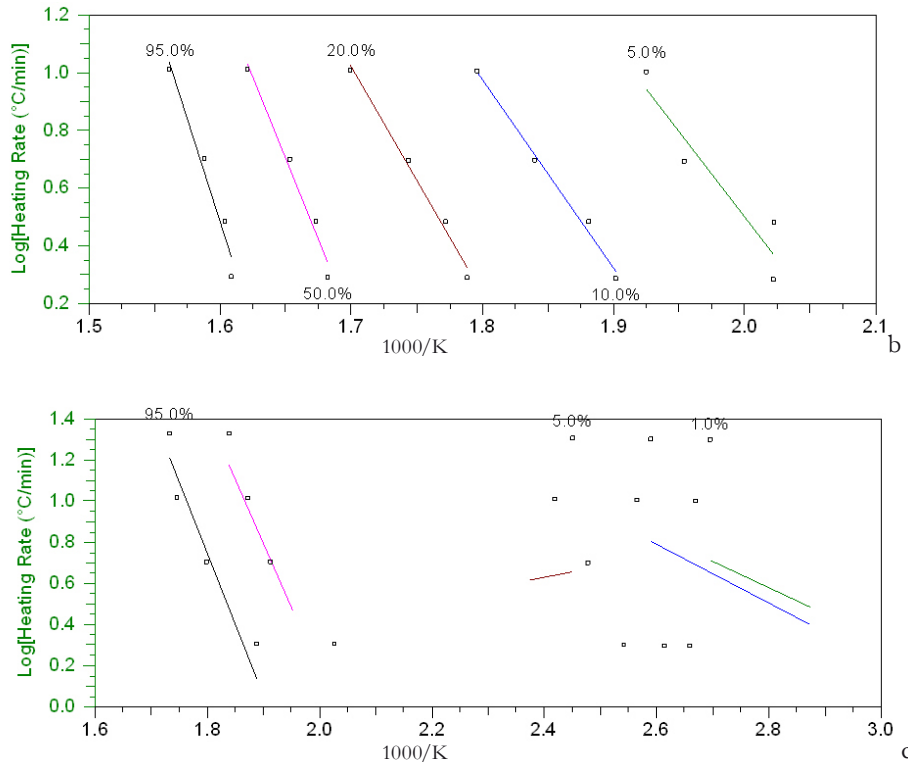


Abb. 8.27 b) Darstellung der Arrhenius-Gleichung über die erste und zweite Abbaustufe und c) nur über die erste Abbaustufe

Mit der graphischen Darstellung über die Achsenbezeichnung ($\log \beta_n / 1/T$) wurden die aus der Arrhenius-Gleichung bekannten Kurven über den kinetischen Ansatz nach Kapitel 6.4. generiert. Diese Kurven können als Eignungsprüfung der Anwendbarkeit des kinetischen Modells als auch zur Beschreibung der Genauigkeit der Messung herangezogen werden. Der Verlauf der ($\log \beta_n, 1/T$)-Kurve sollte durch eine Geradengleichung beschrieben werden können. Die Aktivierungsenergie ist die Steigung der Geraden Gl. 59 und 60, wobei die Geraden in Abhängigkeit vom Umsatz gleiche Steigungen aufweisen und somit parallel ausgerichtet sein sollten. Dieser Umstand würde für nur einen Reaktionsmechanismus sprechen. Differenzen in der Geradensteigung indizieren Änderungen der Reaktionsmechanismen und zeugen von mehr als nur einer Reaktion des Materials.

Bei einer Umsatzbetrachtung von 10 % und 20 %, welche einer Temperaturdifferenz von ~ 20 °C entspricht liegt ein Sprung der berechneten Aktivierungsenergien vor (bis 320 °C 134 kJ/mol und bis 345 °C bei 171,8 kJ/mol). Aufgrund der Feststellung, dass sowohl die physikalischen Vorgänge (DSC) als auch die mechanischen Relaxationen (DMA) sich bei niedrigeren Temperaturen bis zur ersten Abbaustufe bei maximal 300 °C vollziehen, wurden zwei weitere kinetische TG-Analysen durchgeführt. Diese sollten Aufschluss über die Aktivierungsenergie bei kleineren Umsätzen des entsprechenden Temperaturniveaus ermöglichen. Die Ergebnisse der Messwerte (T_n/β_n), $n \in \{1, 2, \dots, 4\}$ und (T_n/β_n), $n \in \{1, 2, \dots, 5\}$ sind in nachfolgender Tabelle 8.4 dargestellt. Die Stufe gibt an, über welchen Bereich des TGA-Verlaufs die Aktivierungsenergie ermittelt wurde, sowie die über den Umsatz zugeordnete Temperatur.

Die grau hinterlegten Zeilen bezeichnen vergleichbare Aktivierungsenergien in Bezug auf das Temperaturmaximum bei geringen Umsatzdifferenzen. So bestimmt sich die Aktivierungsenergie bei 315 bis 320 °C zu 134 kJ/mol der Stufe I-III über 133,7 kJ/mol der Stufe I+II und 136,2 kJ/mol der Stufe I.

Dabei entspricht der 10 %-Umsatz der Stufe I-III einem 20 %-Umsatz der Stufe I+II und einem 95 %-Umsatz der Stufe I. Desweiteren lässt sich über die Temperaturen von 270 °C und 275 °C der Stufe I und Stufe I+II bei einem Umsatz von 50 % und 20 % eine Aktivierungsenergie von 120,9 kJ/mol und 118,6 kJ/mol ermitteln. Für den Temperaturbereich (110 °C ± 15 °C), der sich auf die α -Hauptrelaxation bezieht, werden über die Auswertung der ersten Stufe bei Umsätzen von 1 % und 2 % nur geringe Aktivierungsenergien von bis zu 24,2 kJ/mol ermittelt.

Tabelle 8.5 Zusammenfassung der berechneten Aktivierungsenergien als Funktion von Umsatz und Temperatur

Heizraten	Stufe	Umsatz		Aktivierungsenergie	Temperatur
			[%]	[kJ/mol]	[°C]
T_n/β_n $\beta = 2, 3, 5, 10$ K/min	I + II		5	116,1	250
		B	10	118,6	275
			20	133,7	320
			50	189,7	340
			95	240,7	370
T_n/β_n $\beta = 1, 2, 5, 10, 20$ K/min	I	A	1	19,5	~125
			2	24,2	~130
			5	-99,3	~150
		B	50	120,9	~270
			95	136,2	~315
T_n/β_n $\beta = 2, 3, 5, 5, 10$ K/min	I-III	B	10	134,0	320
			20	171,8	340
			50	285,2	375
			90	225,5	500
			95	-101,2	520

Verfolgt man die Aussage der Anwendbarkeit der Kinetischen Modelle in Bezug auf die Parallelität der Geradengleichungen, lässt sich ein interessanter Zusammenhang feststellen. In dem Experiment über die Stufen I-III verlaufen in der Abb. 8.27a die Umsätze von 10, 20 und 50 % parallel. Bei der Untersuchung über die Stufen I+II weisen die Geraden von 5, 10 bis 20 % eine gute Übereinstimmung der Parallelität auf.

Hingegen verlaufen bei der Betrachtung der Geradenverläufe der ersten kleinen Stufe nur die 50 %- und 95 %-Umsatzgerade parallel und, wie aus Tabelle 8.3 zu sehen ist, weisen sie eine ähnliche Aktivierungsenergie auf. Man kann aus den Temperaturen ablesen, dass sich bis 275 °C vergleichbare Aktivierungsenergien ergeben, sich bei 320 °C eine leichte Steigerung der Aktivierungsenergie einstellt und anschließend zwischen 320 °C und 340 °C der Betrag schlagartig erhöht. Dies korrespondiert mit den Daten der Überwachung aus Tabelle 9.3 Brandversuche. Nach 3:39 min bei 312 °C und 3:41 min mit 390 °C beginnt das glasfaserverstärkte ungesättigte Polyesterharz zu entflammen.

Stellt man einen Vergleich der Aktivierungsenergie zu der in Abb. 8.25 über die DMA bestimmten Aktivierungsenergie von 372,5 kJ/mol an, sollte zwingend bei Angabe der ermittelten Werte die Messmethode mit angegeben werden.

• Erneute Anwendung des Dynamisch-Mechanischen ZTV-Prinzips zur Überprüfung

Aufgrund der hohen Differenzen der ermittelten Messwerte sowie zu weiteren Vergleichszwecken wurde darüber hinaus am Institut für Flugzeugbau IFB der Universität Stuttgart eine Messung mit einer DMA (Torsionspendelmodus) durchgeführt.

Dieses Modell arbeitet im Torsionsschwingversuch von 0,01 bis 10 Hz mit Proben der geometrischen Abmessungen von 43,09 mm x 10,5 mm x 2,18 mm (LxBxH) unter Sauerstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 27,7 bis 183,6 °C mit 3 K/min.

Die Probekörper wurden auf die gleiche Weise hergestellt, wie alle anderen Probekörper auch. In diesem Fall wurde aufgrund der geometrischen Abmessungen der Klemme die Probe über die freie Einspannlänge angegeben.

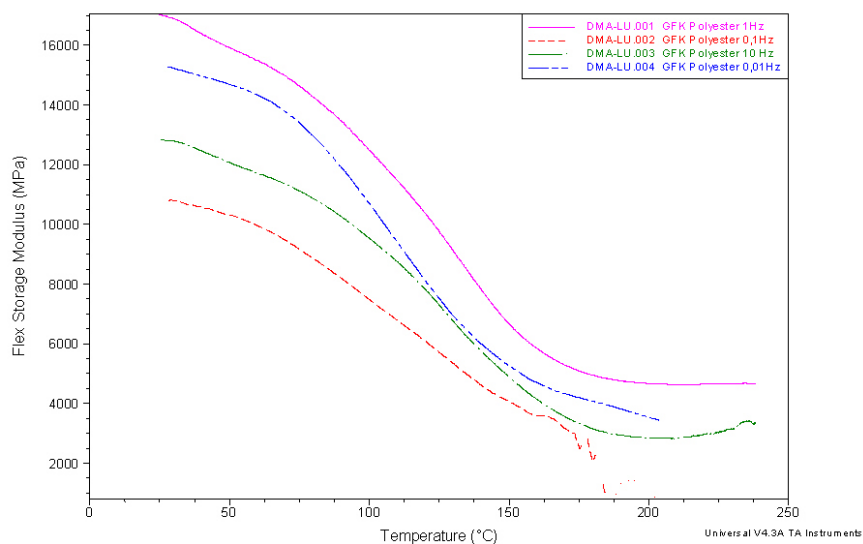


Abb. 8.28 DMA-Ausgabeplot vom IFB der Universität Stuttgart

Tabelle 8.5 Daten des ermittelten Verschiebungsfaktors für die Generierung der Masterkurve

TABLE OF HORIZONTAL	SHIFT FACT	TABLE OF HORIZONTAL	SHIFT FACT
Temperature	Log(a)	Temperature	Log(a)
27,7	12,842	109,4	-0,988
30,5	12,216	114	-1,991
35,1	11,381	118,6	-2,977
39,8	10,963	123,3	-4,002
44,4	10,441	127,9	-4,988
49	9,71	132,6	-6,033
53,7	8,701	137,2	-6,787
58,3	8,179	141,8	-7,599
63	7,251	146,5	-8,353
67,6	6,439	151,1	-8,875
72,2	5,801	155,8	-9,629
76,9	5,336	160,4	-10,487
81,5	4,292	165,1	-11,172
86,2	3,538	169,7	-12,007
90,8	2,726	174,3	-13,260
95,4	1,963	179	-14,930
100,1	1,002	183,6	-16,705

Aus der Arrhenius-Gleichung in einem Temperaturbereich von 58,3 bis 169,7 °C bei einer Referenztemperatur von 104,7 °C bestimmt sich die Aktivierungsenergie zu 50,49 kJ/mol. In einem direkten Vergleich zu der DMA-Masterkurve mit der Aktivierungsenergie von 372,5 kJ/mol aus der Tabelle 8.3 lassen sich ebenfalls keine Übereinstimmungen feststellen. Vielmehr tendiert dieser Wert zu dem Ergebnis der TGA von 24,2 kJ/mol bei Auswertung eines 2 %-igen Umsatzes über die erste Stufe.

Wie hoch Abweichungen aufgrund einer anderen Messmethode oder auch einer Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus unterschiedlichen Messgeräten sein dürfen, konnte nicht recherchiert werden, da veröffentlichte Informationen nur vereinzelt vorliegen. In [2] wurde Styrene-Butadien-Kunststoff mit den bekannten und in Kapitel 6.4 vorgestellten Methoden untersucht. Das Ergebnis waren Schwankungen der Aktivierungsenergie von 55,0 - 237,0 kJ/mol, wobei die Messungen unter Stickstoff gemacht wurden. Obwohl diese unterschiedlichen Angaben nicht dazu veranlassen, sich auf eine bestimmte Aktivierungsenergie festzulegen, wurde im Verlauf der Arbeit der Materialkennwert aus der DMA TA 2980 zugrunde gelegt, da die Generierung der Aktivierungsenergie mit derselben Drei-Punkt-Biegeklammer unter gleichen Messmethoden durchgeführt wurde. Glaubhafter und reproduzierbar sind definitiv die über die Kinetik bestimmten Aktivierungsenergien der TGA.

8.3. Thermische Analyse glasfaserverstärkter Vinylesterharze

Wie sich aus Abbildung 8.29 ergibt, erfolgt die Zersetzung von GF-Vinylesterharz (GF-VE) unter Stickstoff in zwei Stufen. Wie in allen Auswertungen wird auch hier die Mittelpunkttemperatur als Vergleichstemperatur herangezogen. Diese liegt in der ersten Stufe bei 334 °C und in der zweiten Stufe bei 423 °C. Die DTG-Maxima entsprechen den Mittelpunkttemperaturen bei einem auftretendem durchschnittlichen Gesamtmassenverlust (2 Proben) von 39 %. Daraus ergibt sich ein Faseranteil von 61 Gew.% bei einer Probeneinwaage von 80,13 mg und einer maximalen Prüftemperatur von 800 °C. Das Ende der Zersetzung bei ~ 550 °C kennzeichnet der horizontale Verlauf der TG-Kurve bei gleichbleibendem Umsatz.

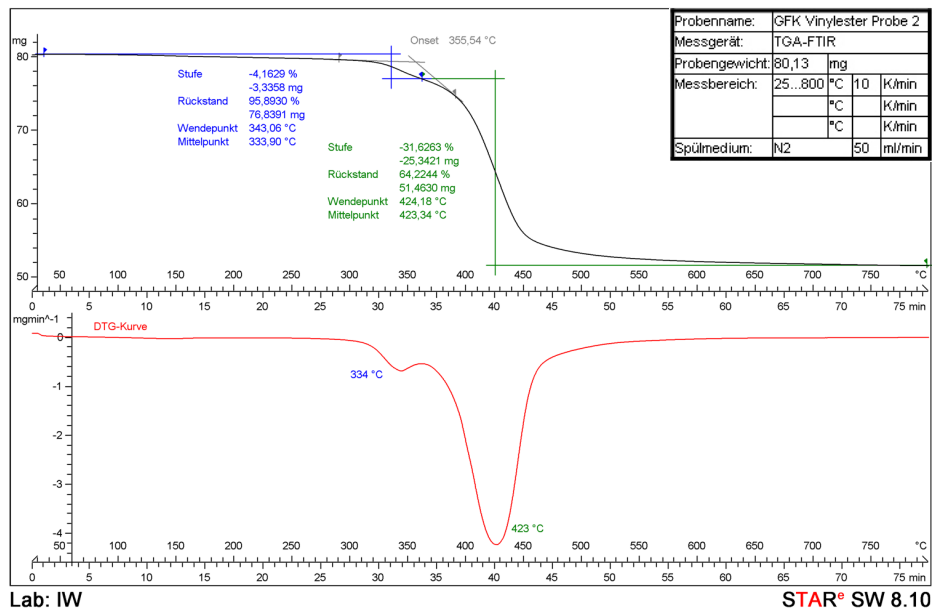


Abb. 8.29 TG-FTIR-Messung einer GF-VE-Probe unter Stickstoff

Bei den Versuchsdurchführungen unter Luftatmosphäre ergeben sich drei Abbaustufen Abb. 8.30. Die erste Stufe mit der Auswertung über die Mittelpunkttemperatur bei ~ 330 °C ist vergleichbar mit der Messung unter inerter Atmosphäre. Das Umsatzmaximum liegt bei 408 °C. Die gesamte Massenänderung beträgt ~ 38 %. Die durchschnittlichen Massenverluste der einzelnen Stufen unter Einbezug von fünf bis sieben Probenergebnissen haben eine Höhe von 1,482 mg (Stufe I), 6,689 mg (Stufe II) und 3,084 mg der Stufe III. Aufgrund schwankender Probeneinwaagen ist die Angabe über den Massenabbau in mg pro Stufe wenig sinnvoll. Vorzuziehen ist die Angabe des Rückstandes oder deren Kehrwert in Prozent. Die Inhomogenität des Probenmaterials GF-VE zeigt sich deutlich in der Streuung des Faseranteils, der im Durchschnitt mit 62,3 % (min. 46,14 %, max. 75,09 %) angegeben werden kann.

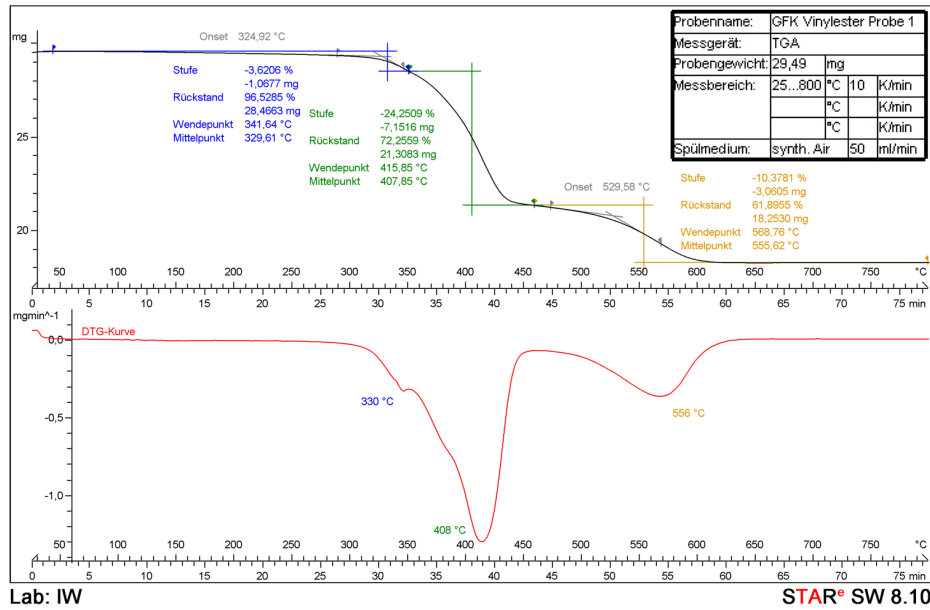


Abb. 8.30 TG-FTIR-Messung einer GF-VE-Probe unter Sauerstoff

Werden beide Zersetzungverläufe der unterschiedlichen Spülmedien verglichen, so unterscheiden sie sich maßgeblich durch die fehlende Abbaustufe III unter inerter Atmosphäre. Auch ist der Peak des maximalen Umsatzes um ~ 30 °C zu höheren Temperaturen verschoben. Aufgrund eines reduzierten Messumfangs unter Stickstoff kann keine eindeutige Aussage getroffen werden. Der erste Peak bei ~ 330 °C lässt sich als Schulter des Peaks des Hauptumsatzes interpretieren. Dieser ist in inerter Atmosphäre stärker ausgeprägt. Abb 8.31 zeigt, dass die Intensität des Peaks nicht zwangsweise auf die Wahl der Atmosphäre zurück geführt werden kann. Vielmehr tragen die entsprechenden Zusammensetzungen und Massenanteile des jeweiligen Harzes im Verbundkörper ihren Teil zum Verlauf bei.

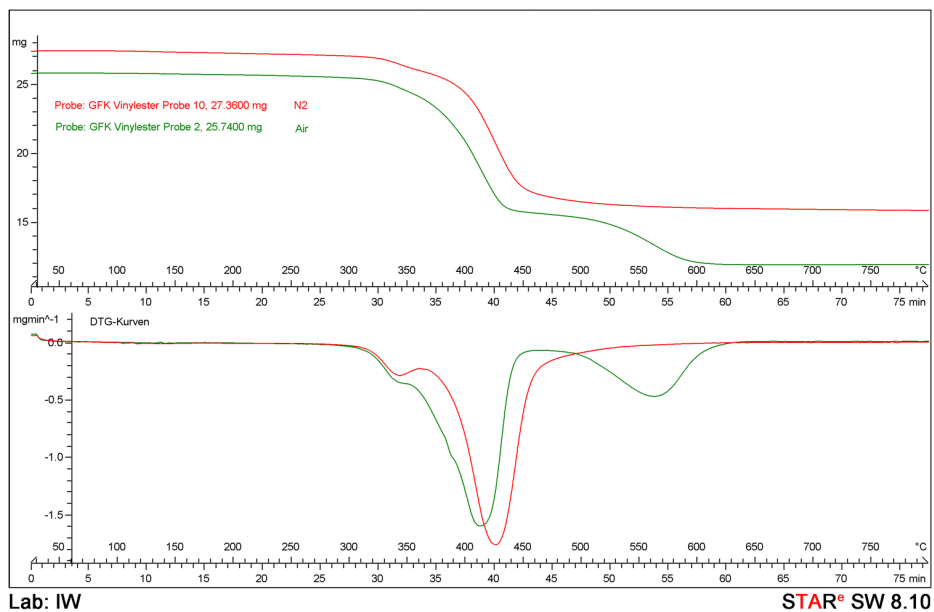


Abb. 8.31 Einfluss der Atmosphäre auf das Materialverhalten von GF-VE

Ein weiterer Vergleich von GF-Vinylester-Proben mit gleicher Heizrate aber unterschiedlichen Probengewichten in Abb. 8.32 zeigt ganz deutlich die Interpretationsschwierigkeiten. Diese ergeben sich aus der Inhomogenität. Bei einem Massenvergleich hat die Probe 2 mit der kleinsten Einwaage 25,74 mg den höchsten Harzanteil, wohingegen die Probe 3 mit 40,35 mg den höchsten Rückstand hat. Das Verhältnis weist eben keine Proportionalität von Gewicht zu Harzanteil auf.

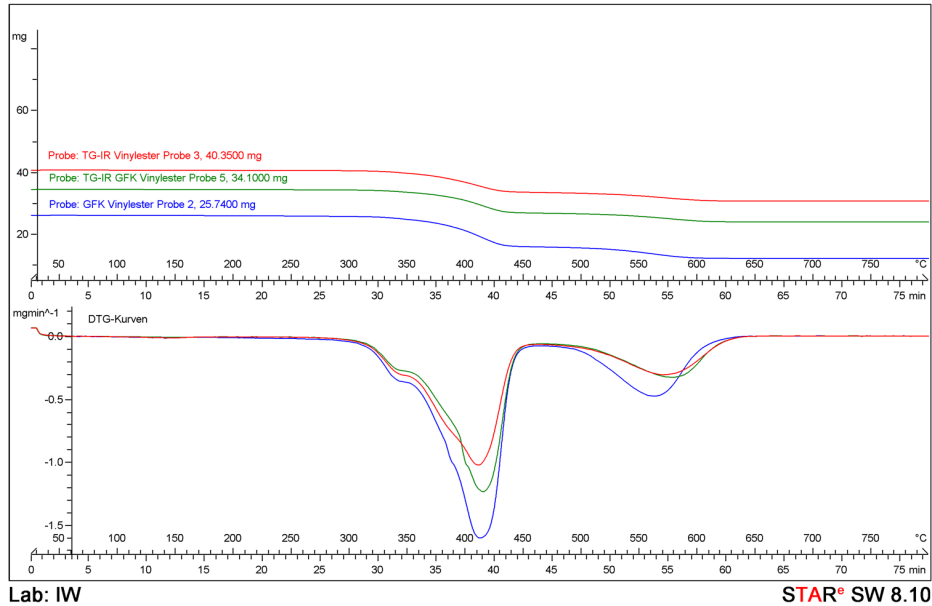


Abb. 8.32 Einfluss der Probenmasse auf das Materialverhalten unter Sauerstoff

Ein Vergleich über die Variation der Heizrate mit 2/10/50 K/min bei annähernd gleichem Probengewicht $\sim 30,5 \text{ mg} \pm 1,5 \text{ mg}$ zeigt die klassische Verschiebung des Kurvenverlaufs zu höheren Temperaturen bei steigender Heizrate, siehe Abb. 8.33.

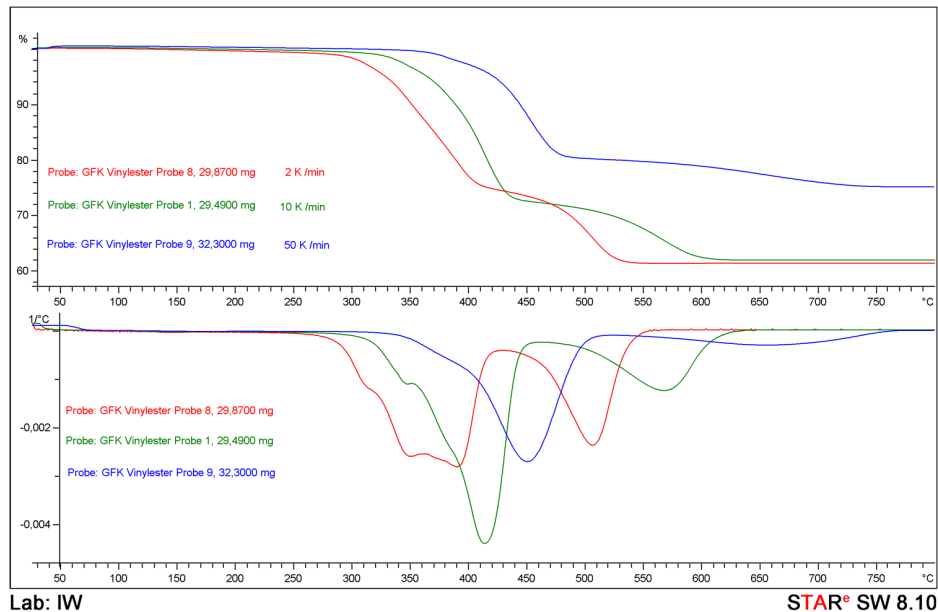


Abb. 8.33 Vergleich der Heizraten von GF-VE-Proben bei annähernd gleicher Einwaage

Der Grund liegt in dem verzögertem Materialverhalten. Je höher die Heizrate gewählt worden ist, desto weniger "schnell" kann das Material auf die thermische Beanspruchung reagieren. Der Grad bzw. die Intensität der Reaktion, die nur auf die Zusammensetzung des Harzes zurückzuführen ist, bleibt temperaturunabhängig, kann sich aber bei hoher Heizrate überlagern. Im Kurvenverlauf der Probe 8 mit der Masse 29,87 mg (Abb. 8.33) erkennt man zwei ausgeprägte Peaks in der zweiten Stufe, die sich in dem Probenverlauf 9 in dieser Form nicht vermuten lassen. Dadurch kann deutlich gezeigt werden, dass sich durch die Wahl hoher Heizraten mögliche Effekte überlagern. Die Mittelpunkttemperatur der dritten Abbaustufe der Probe 9 (32,30 mg) liegt bei 650 °C. Im Vergleich dazu liegt die Mittelpunkttemperatur der Probe 8 bei 510 °C. Bei einer so erzeugten Differenz von nahezu 140 °C über die Methodenwahl kann man die Materialeigenschaften in erheblichem Maße beeinflussen, sofern man die Methode nicht explizit mit angibt.

Das IR-Spektrum (Abb. 8.34) der gasförmigen Zersetzungsprodukte von GF-VE in Stickstoff ist an zwei Zeitpunkten (33,35 min und 41,63 min) untersucht worden. Wenn man von einer Heizrate von 10 K/min und einer Raumtemperatur von 25 °C ausgeht, entsprechen die beiden Schnitte einer Temperatur von 355 °C und 435 °C. Sie liegen zeitlich gesehen hinter dem Umsatzmaximum der DTG-Kurven oder der Mittelpunkttemperatur der TGA.

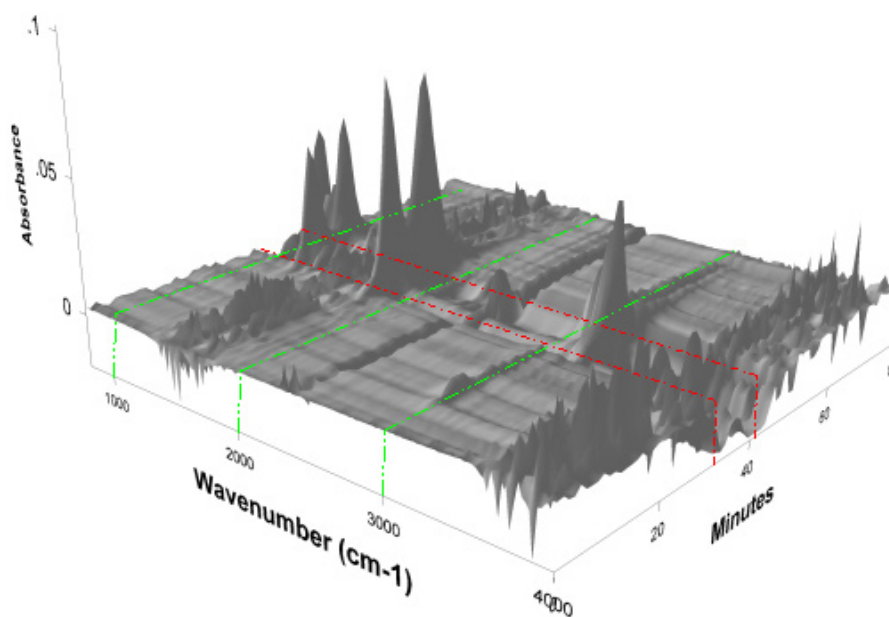


Abb. 8.34 3D-Spektrum einer GF-VE-Probe unter Stickstoffatmosphäre

Spektrenanalysen im Schnitt 2 bei 41,63 min, können geringe Zunahmen der Adsorptionsbanden von CO und H₂O sowie starke Zunahmen von CO₂, Styrenen und Essigsäure festgestellt werden. Die 3D-Darstellung (Aufsicht) in Abb. 8.34 zeigt, dass erste Adsorptionen im Fingerprintbereich von Styrenen und Essigsäure (~ 11 min oder 135 °C) stattfinden. Das Gram-Schmidt über die Zeit des Versuches zeigt einen Verlauf, der dem differentiellen Massenabbau der DTG-Kurve entspricht (siehe Anhang B.2.4). Wie auch bei GF-Polyesterharz zeigt das Spektrum bei einer Temperatur ~ 320 °C einen wellenförmigen Verlauf der Basislinie, der zeitlich dem intensivsten Absorptionsbandenbereich der Hauptzersetzung entspricht. Dieser Zersetzungsbereich stimmt mit einem Zeitraum von ~ 20 min mit dem unter inerter Atmosphäre überein.

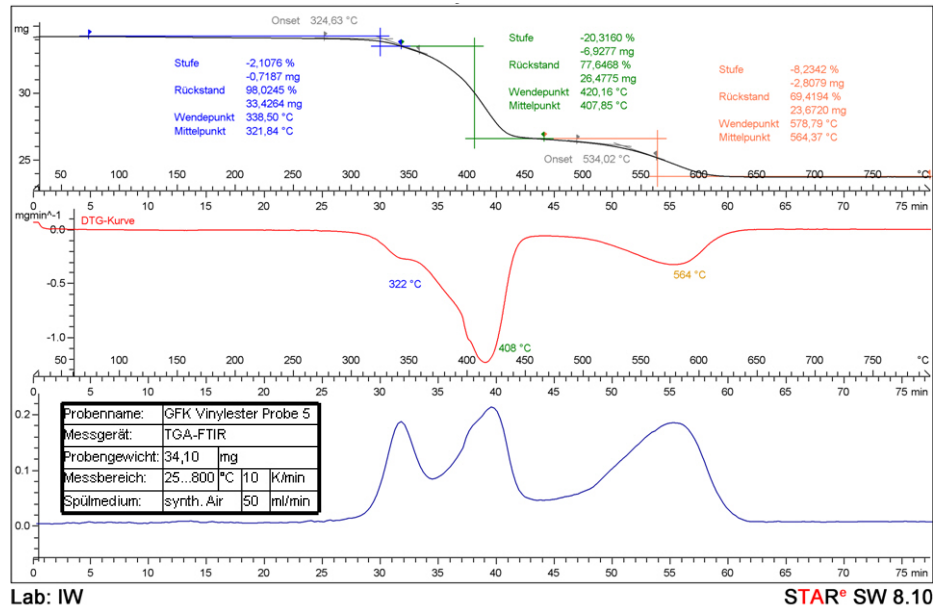


Abb. 8.35 Gram-Schmidt einer GF-VE-Probe unter Sauerstoff

Die TG-Kurve unter Sauerstoff zeigt einen dreistufigen Abbau. Die erste Ableitung dm/dt zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der drei Maxima mit dem Gram-Schmidt. Mit Hilfe des 3D-Diagramms ist es möglich, das erste Maximum bei 322 °C der Essigsäure zuzuordnen, die sich mit dem zweiten Peak überlagert. Mit der Essigsäure entstehen auch Kohlenmonoxid und Kohlendioxid aus der Oxidation von Acrylsäure.

Acrylsäure hat einen Siedepunkt von 114 °C und entsteht unter Abspaltung von H_2O aus der Oxidation von Propenal/Acrolein. Acrolein kann durch Reaktion von Acetaldehyd/Ethanal mit Formaldehyd/Methanol entstehen.

Propenal/Acrolein ist ein unerwünschtes Produkt vieler Oxidationsreaktionen diverser organischer Verbindungen. Die Siedetemperatur liegt bei 52 °C.

Somit ergeben sich zwei mögliche Interpretationen von GF-Vinylester bei dieser Temperatur. Eine Annahme könnte sein, dass sich GF-VE aufgrund der starken Neigung freier Acrylsäure (Flammpunkt 48 °C) zur Polymerisation, d.h. durch die Auflösung von Mehrfachbindungen, erfolgt. Eine weitere Erklärung wäre, dass durch eine anfängliche Oxidation bereits Abbaureaktionen der Kohlenstoffe stattfinden.

Für die Darstellung der beiden Abbaustufen in Anhang B.2.4 ist das eingestellte Absorptionsvermögen zu klein gewählt worden, so dass die Peakmaxima im oberen Bereich abgeschnitten wurden. Nachteilig wirkt sich dies bei der dreidimensionalen Grafik aus. Die Ablesbarkeit infolge der Verhältnismäßigkeit leidet stark. Auch ein ergänzender TG-FTIR-Versuch überzeugte in der Anschaulichkeit nicht. In der Tabelle 8.6 werden den Abbaustufen in Abhängigkeit von der Zeit/Temperatur die entstandenen Hauptoxidationsgase zugewiesen. Sie entsprechen der in Anhang B.2.4 dargestellten Chemigrammauswertung. Der wohl größte mengenmäßige Anteil an der Oxidation ist ohne Zweifel dem Kohlendioxid zuzuschreiben.

Tabelle 8.6 Hauptzersetzungsgas als Funktion der Abbaustufe und Temperatur

Stufe	Stufe I	Stufe II	Stufe III
DTG Maximum	322 °C	408 °C	564 °C
Identifikation der Gasspektren	Essigsäure Acrylsäure Wasser Kohlenmonoxid Kohlenmonoxid	Essigsäure Wasser Kohlenmonoxid Kohlenmonoxid Dimethyloxalate	Wasser Kohlenmonoxid Kohlenmonoxid

Die kalorische Beschreibung des Materials GF-Vinylester in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 8.36 umfasst für Kunststoffe unübliche Temperaturbereiche.

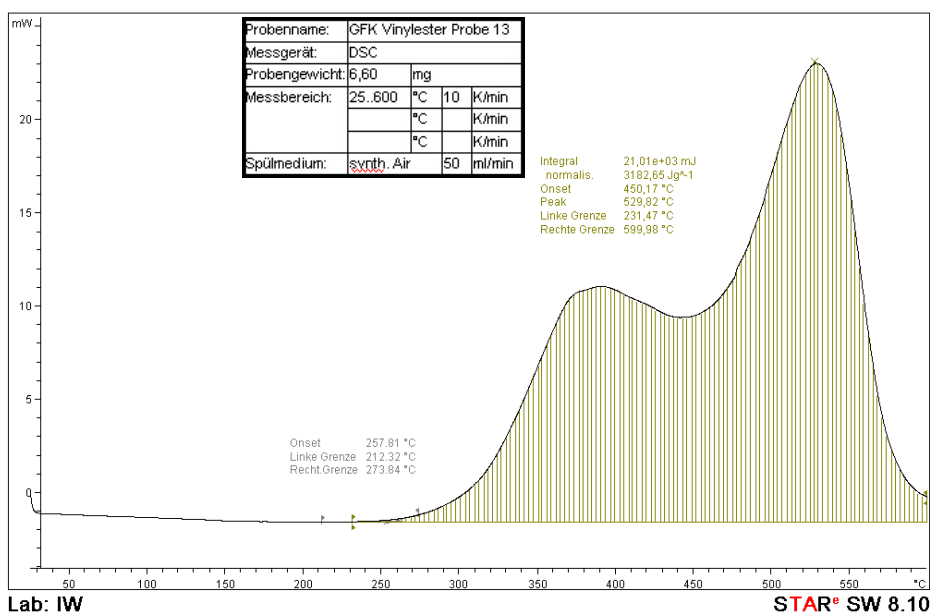


Abb. 8.36 DSC-Messung einer GF-VE-Probe

Die Einwaage betrug 6,5 mg. Die Probe wurde in einen 40 µl Aluminium-Standardtiegel mit gelochtem Tiegeldeckel gelegt und von 25 °C bis 600 °C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Luftatmosphäre thermisch belastet. Der onset für die exotherme Reaktion liegt bei 257,81 °C. Es schließt sich ein Integral mit einer scharf getrennten Schulter an. Die Energie des gesamten Integrals dQ/dm liegt bei 3182,6 J/g.

Unabhängig von einer Materialbeschreibung in Funktion der Zeit sollte erwähnt werden, dass es Nachteile haben kann, eine DSC-Messung in hohe Temperaturbereiche zu fahren. Einerseits werden die anfänglichen physikalischen Messeffekte des Materials nicht mehr eindeutig auswertbar, und andererseits generiert man einen Kurvenverlauf, der nur die Exothermie/Endothermie der chemischen Reaktionen dokumentiert, aber keine physikalischen Materialeigenschaften mehr aufzeichnet.

Die weiteren Einzelversuche, die zusammenfassend in Anhang B.3 dargestellt sind, sind aus diesem Grund nur noch geringfügig über den onset gefahren worden.

Ein Vergleich der Proben 3, 12 und 13 mit einer Einwaage von 25,59 mg, 35,75 mg und 6,50 mg bei einer Heizrate von 10 K/min unter Luftatmosphäre sollte Aufschluss über den Einfluss des Probengewichts bringen, siehe Abb. 8.37. Zusätzlich konnte über die Messbedingungen die Empfindlichkeit des Gerätes auf das unterschiedliche Probengewicht untersucht werden.

In [160] wird für die gewöhnliche DSC-Messung empfohlen, das Probenmaterial zu zerstoßen, um eine größere Oberfläche zu schaffen und gleichzeitig für einen gleichmäßigen Wärmefluss durch die Probe zu sorgen. Mit dieser Art der Probenaufbereitung hätte man den Verbund und die Auswirkung auf ihre thermischen Eigenschaften vollkommen verändert. Der Gewinn dieser Messwertegenerierung läge nur in einem reduzierten Aufwand zur Probenherstellung, aber zweifelhaft bleibt der Gewinn eines verbesserten Messwertes. Bei dieser Verfahrensweise des Zerstoßens hätte man zudem nur die Harzkennwerte gemessen, da die Verbundkomponenten durch das Verfahren getrennt worden wären. Damit entkoppelt man den Einfluss der Fasern vom Verbund.

Das Ziel war es, die Verbundeigenschaften so gut als möglich zu ermitteln, weshalb auch der hohe Aufwand für die Probenherstellung (Kapitel 3.1) betrieben wurde.

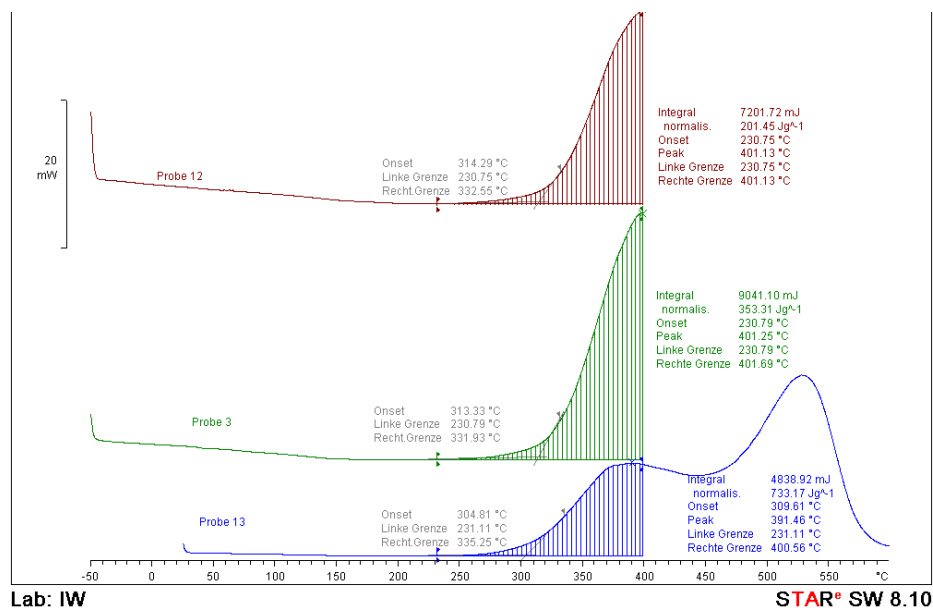


Abb. 8.37 Vergleich der von GF-VE-Proben mit gleicher Messmethode bis zur ersten Abbaustufe

Es ist nicht möglich, aus Abb. 8.37 trotz gleichen Kurvenverlaufs eine Abhängigkeit von Masse und Reaktionsenthalpien abzulesen. Man kann aber den Beginn der exothermen Reaktion auf ungefähr 265 °C festlegen. Bei höherer Heizrate verschiebt sich dieser zu ~ 20 °C höheren Temperaturen, dies in Abhängigkeit der Heizrate 2/10/50 K/min, siehe Abb. 8.38.

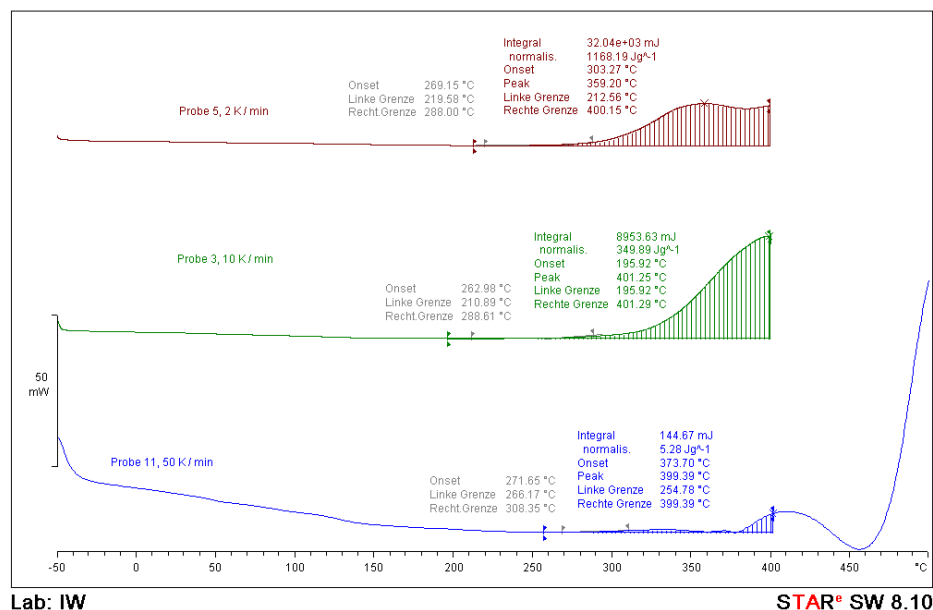


Abb. 8.38 Einfluss der Heizrate auf das Materialverhalten von GF-VE-Proben

Es wurde versucht, die Probenmassen den Möglichkeiten entsprechend gleich zu halten. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen $\leq 5\%$. Auffällig sind die deutlich erkennbaren Glasübergänge des GF-VE bei 45,36 °C und 132,80 °C bei einer Heizrate von 50 K/min. Der Betrag der Wärmekapazität konnte bei wiederholten Versuchen reproduziert werden, siehe Anhang B.2.1 in Tabelle B.3. Die Messungen mit 10 K/min-Heizraten sind exemplarisch für das Materialverhalten. Bei der vorab beschriebenen Auswirkung der Materialträgheit hoher Heizraten werden normalerweise kleinere Effekte "überfahren". Beispielhaft kann hier der allgemein wenig stark ausgeprägte Glasübergang angeführt werden. Durch die Wahl einer Heizrate von zum Beispiel 2 K/min sollten sich überlagerte Effekte trennen und einen deutlicheren Verlauf aufzeichnen. Wie Probe 5 im Anhang B.2.3 zeigt, ändert sich Δc_p um den Faktor vier von 0,04 J/gK auf 0,16 J/gK der Probe 11 bei einer Heizrate von 50 K/min.

Es lässt sich feststellen, dass nicht nur Inhomogenitäten des Materials mehrfache Messungen notwendig machen, sondern diese auch für die grundlegende Beschreibung und Einschätzung des Materialverhaltens notwendig sind. Deshalb ist es um so wichtiger, bei Angaben eines Messergebnisses die Methode mit anzugeben, da die Interpretation der Messung nicht unbedingt als repräsentativ für das Material angesehen werden kann. Hilfreich kann in diesem Zusammenhang eine Dokumentation des Probenzustandes sein.

Die dynamisch-mechanischen Versuche sind mit dem selben Messgerät wie die der GF-Polyester-Untersuchungen durchgeführt worden. Die Messbedingungen und die Probekörpergeometrien entsprechen denen der vorangegangenen Versuche.

Probe 5 in Abb. 8.39 beschreibt exemplarisch für die GF-VE-Probekörper mit den Abmessungen 50 mm x 10 mm x 2 mm (L x B x H) den Steifigkeitsverlauf in Funktion der Temperatur.

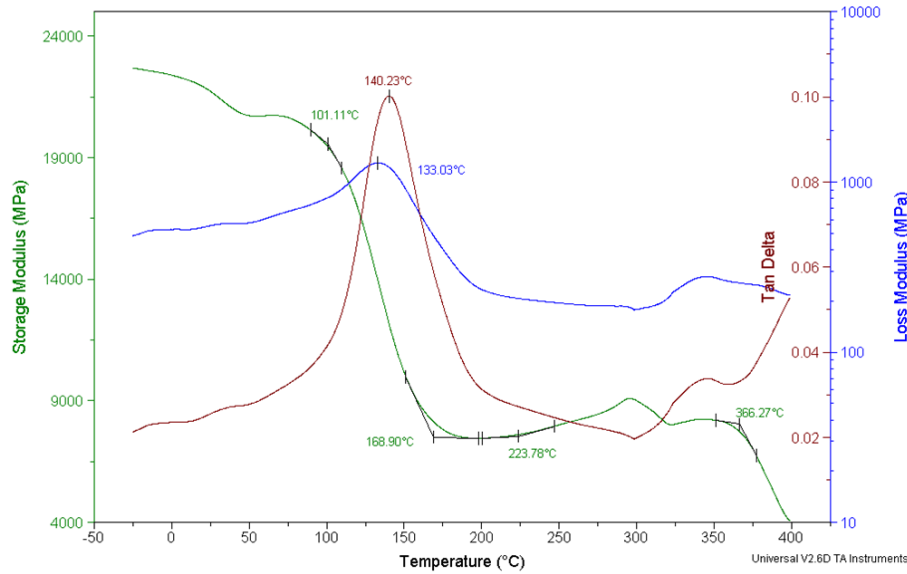


Abb. 8.39 exemplarischer Speicher-, Verlustmodul- und Dämpfungsverlauf einer GF-VE-Probe

Unter Raumtemperatur ist der Elastizitätsmodul von 21586 N/mm^2 gemessen worden. Bei einer Temperatur von 50 °C verzeichnet man bereits einen geringen Speichermodulverlust von $< 7 \%$, sofern die Methode aus einem kryogenen Temperaturbereich von -25 °C gestartet wird. Deutlich lässt sich dieser Festigkeitsverlust einem β -Relaxationsgebiet von 25 °C in Peakgrenzen von 25 bis 50 °C zuordnen. Der Beginn eines Festigkeitsverlustes von $> 60 \%$ liegt bereits bei Temperaturen von $< 100 \text{ °C}$, siehe Tabelle DMA Vinylester Anhang B.3 Der Verlust erstreckt sich von ≤ 100 bis 170 °C . Dies entspricht einer Verlustrate von 200 N/mm^2 pro ein Grad Celsius Temperaturerhöhung im Profil. Hierbei wird eine gleichmäßige Temperaturverteilung über die Profildicke und eine Übereinstimmung von Profiltemperatur und Innenraumtemperatur angenommen. Im weiteren Verlauf schließt sich ein Plateau an, in dem eine eventuelle Nachhärtereaktion bei ungefähr 280 °C nicht auszuschließen ist. Diese Temperatur entspricht in der DSC-Messung dem onset exothermer Reaktionen. In den anderen Kurvenverläufen der DMA, siehe Anhang B.2.2 ist sie sehr viel stärker ausgeprägt. Der vollkommene Verlust der Festigkeit bei 366 °C liegt $\sim 40 \text{ °C}$ vor dem Maximum der zweiten Abbaustufe der TGA und ist mit dem ersten Maximum der exothermen Reaktion identisch. Der oberste Wert der $\tan \delta$ -Kurve von $140,23 \text{ °C}$ liegt mit $\sim 7 \text{ °C}$ höher als das Maximum des Verlustmoduls. Dies gleicht einer ähnlichen Temperaturdifferenz des GF-Polyesters.

Der Festigkeitsverlauf des glasfaserverstärkten Vinylesterharzes konnte durch die Parallelversuche an der Tischprüfmaschine Zwick/Roell (Kapitel 4.4 und Anhang E.3) referenziert werden und zeigte eine gute Übereinstimmung, siehe Tabelle 8.7.

Tabelle 8.7 Vergleich der Elastizitätsmoduln bei Raumtemperatur zwischen DMA und Tischprüfmaschine

Messgerät	GF-VE
	50/10/2 [mm]
Zwick/Roell	21462,17 N/mm ²
DMA TA Instruments	22161,6 N/mm ²
	50/5/2 [mm]
Zwick/Roell	24712,21 N/mm ²
DMA TA Instruments	32570,75 N/mm ²

Bei einer Standardabweichung von 5277,68 N/mm² der Probengeometrien von 50/5/2 mm bei der Bestimmung über die Tischprüfmaschine, bleibt insofern die Similarität der Elastizitätsmoduli unter Raumtemperatur erhalten.

Eine sinnvolle Anwendungsgrenze bleibt der onset des Speichermoduls. Aus einem Vergleich zum GF-UP kann als grobe Näherung eine Verschiebung des Kurvenverlaufs um 10 °C zu höheren Temperaturen festgestellt werden. Eine Beurteilung des weiteren Kurvenverlaufs über das Festigkeitsminimum hinaus macht aus Sicht thermo-mechanischer Beanspruchung keinen Sinn, da bereits bei diesen Temperaturen von einer unzureichenden Tragfähigkeit durch thermische Schädigung ausgegangen werden muss. In der "Kunststoffwelt" ist die praktische Anwendungsgrenze der Kunststoffe über den T_g definiert, der über das Maximum tan δ oder das niedrigere Verlustmodulmaximum angegeben wird. Aus Abb 8.40 kann ein T_g-Bereich der fünf Versuche von 131,5 bis 150,51 °C definiert werden. Aus diesem Grund erscheint die Angabe eines definitiven T_g-Wertes zweifelhaft.

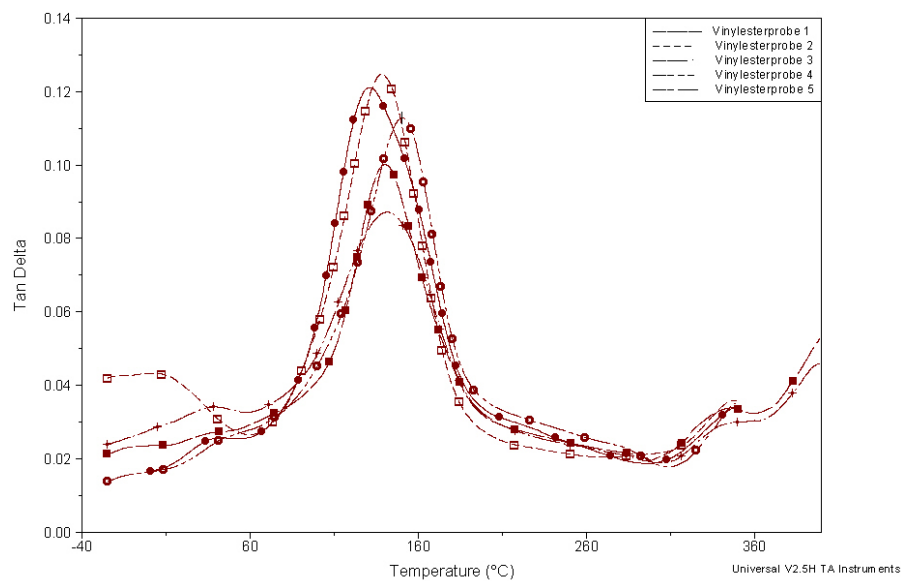


Abb. 8.40 Vergleich der tan δ-Kurvenverläufe gleicher GF-VE-Probekörpergeometrien

Um der Fragestellung nachzugehen, ob sich das glasfaserverstärkte Vinylesterharz auch nach optischen Kriterien beurteilen lässt, wurde eine Mikroskopie an DMA-Probekörpern vorgenommen. Abb. 8.41 zeigt eine 100-fach vergrößerte Oberflächenaufnahme der Probe 4, die bis 350 °C belastet wurde. Die dunklen Einschlüsse können nicht erklärt werden, da entsprechende Füllstoffanteile in dieser Größenordnung nicht denkbar sind und Schmutzpartikel aufgrund der Probenlagerung in Plastikbeuteln ausgeschlossen werden können. Die Rovingführung strukturiert den Querschnitt in faser- und harzreiche Flächen und eine leichte Gelb-Braun-Färbung des Harzes zeugt von der ersten thermischen Schädigung der Oberfläche. Diese geht über in eine dunkelbraune Harzverfärbung der DMA-Probe 3 nach 400 °C bei 500-facher Vergrößerung, wobei zusätzlich Rissbildungen aufgenommen werden konnten. Dabei konnte kein einheitliches Rissbild in Faserlängs- oder Quer- richtung dokumentiert werden, es handelte sich vielmehr um Einzelrissbildungen in willkürlicher Ausrichtung. Die Faserorientierung der Probe 3 zeigt, dass es sich bei der Oberfläche um die Grenzschicht zwischen unidirektionaler Rovinglage und Deckschicht mit dem in Kapitel 5.2 ermittelten Aufbau handelt.

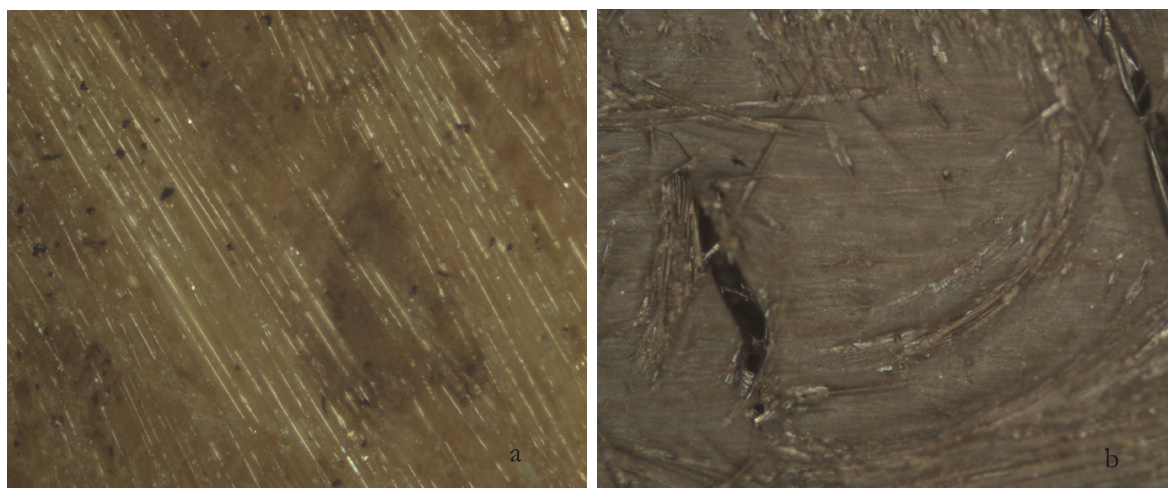


Abb. 8.41 a) Probenoberfläche nach 350 °C thermischer Belastung, 100x, (Probe 4) und, b) nach 400 °C, 500x, (Probe 3)

Durch die Halbierung der beiden Probekörper in Längsrichtung, wie in Abb. 8.42 dargestellt, kann die thermische Degradation in der Probentiefe abgeschätzt werden. Diese beiden Hälften zeigen einerseits den Querschnitt in Probenmitte und andererseits eine Fläche des Probenrandes. Nach einer thermischen Belastung von 350 °C mit einer Heizrate von 3 K/min zeigt sich ein leichte, im geschätzten μm -Bereich liegende Abbrandtiefe. Dagegen weist der Querschnitt in Probe 3 bei 400 °C und gleicher Heizrate eine vollständig einheitliche thermische Degradation auf. Dieser gleicht dem Aussehen des Probenrandes, welcher kontinuierlich über die Zeit thermisch belastet wurde Abb. 8.42. Das bedeutet, dass das Vinylesterharz innerhalb von 50 °C über eine Dicke von 2 mm oxidativ pyrolysiert wurde.

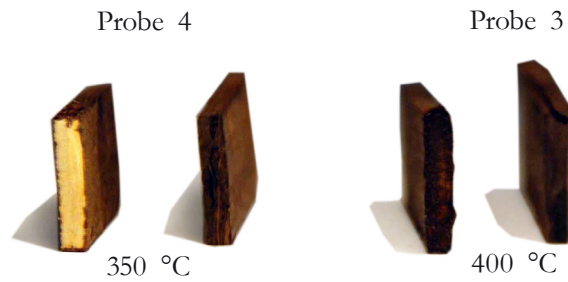


Abb. 8.42 In Probenmitte geteilte Probe mit den Ansichten von aufgetrenntem Querschnitt und Rand

Wenn man das Materialverhalten des glasfaserverstärkten Vinylesterharzes zusammenfasst, ergibt sich interessanterweise eine Übereinstimmung mit der ersten exothermen Reaktion der DSC-Messergebnisse und dem onset der ersten Stufe der TGA bei 10 - 20 °C verschobenen Mittelpunkttemperaturen. Das heißt, dass sie stellvertretend für die Auswirkungen der thermischen Schädigungen am Beginn und am Ende der ersten exothermen Abbaustufe stehen. Daraus kann geschlossen werden, dass bereits die erste Abbaustufe erheblichen Einfluss auf die thermische Zersetzung des Harzes hat. Wie auch schon in der Beschreibung glasfaserverstärkter Polyesterharze empfiehlt sich für eine sinnvolle und praktische Beschreibung thermo-mechanischer Materialeigenschaften, eine maximale Anwendungstemperatur von ~ 100 °C, da bereits bei Temperaturen von 170 bis 180 °C mit einem 75 %-igem Steifigkeitsverlust gerechnet werden muss.

8.4. Thermische Analyse glasfaserverstärkter Phenolharze

Wie sich aus Abb. 8.43 ergibt, erfolgt die Zersetzung von GF-PF unter Stickstoff in drei Stufen. Dabei überlagern sich die erste und die zweite Stufe. Aus den Kurvenverläufen der Proben wird deutlich, dass von Beginn an ein Abbau des Materials stattfindet. Die Umsatzrate liegt bei 0,01 mg/min. Das Maximum der DTG-Kurve für die erste Stufe liegt bei 137 °C, das der zweiten Stufe bei 253 °C. Die Probe 7 zeigt zu diesem Zeitpunkt einen Peak mit geringer Breite, so dass hier eher von einem Artefact; d. h. systemtechnisch bedingtem Fehler ausgegangen werden muss. Durch die Wahl eines Splines zur Überbrückung des Artefacts wird das DTG-Maximum in Richtung niedriger Temperatur verschoben.

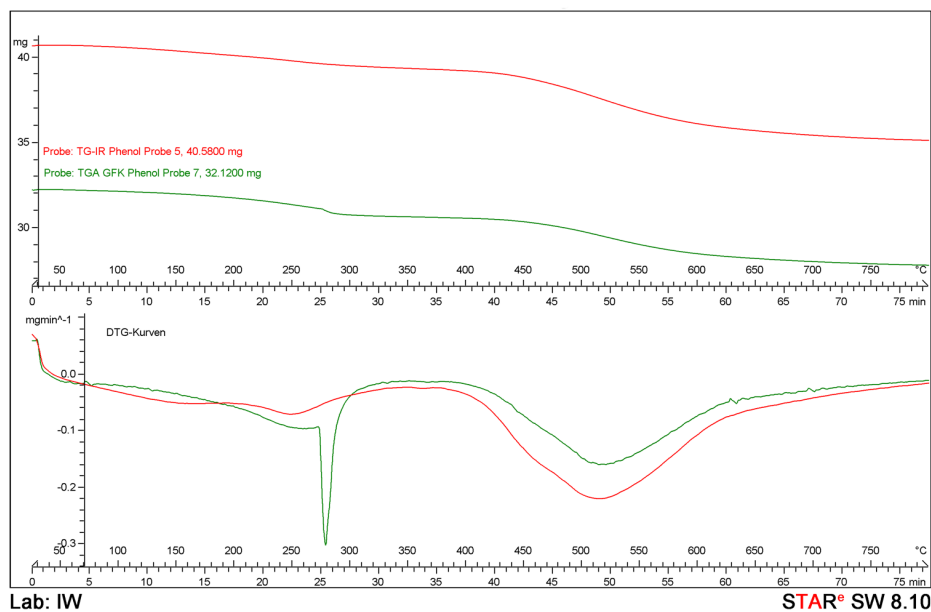


Abb. 8.43 Vergleich von GF-PF-Proben unter inerter Atmosphäre

Die dritte Stufe als Hauptzersetzungsbereich ist bei den Proben unterschiedlich stark ausgeprägt. Mit den ermittelten DTG-Maxima von 530 °C + 3 °C liegen die Temperaturen überraschend dicht zusammen. Der Rückstand liegt bei beiden Proben bei ~ 86,0 Gew.%, wobei ungefähr 10 % der Probenmasse in der dritten Stufe umgesetzt werden.

In Luftatmosphäre ergeben sich ebenfalls drei Abbaustufen, siehe Abb. 8.44. Der DTG-Kurve nach zu urteilen, würde man eher von vier Abbaustufen sprechen, da sich an der zweiten Stufe eine weitere Zersetzung überlagert, die nur durch Betrachtung der TG-Kurven allein zu interpretieren gewesen wäre. Wie unter inerter Atmosphäre beginnt der Abbau des Materials direkt nach thermischer Belastung bei einem Umsatz von 0,001 mg/min bei 50 °C bis zu 0,005 mg/min bei 250 °C. Aus dem Verlauf wird deutlich, dass sich die Umsatzgeschwindigkeit in der ersten Stufe bei 200 °C ändert. Dies entspricht bei 5 Messungen einer durchschnittlichen Abbaumenge von ~ 6,375 Gew.% in der ersten Stufe bei einer ungefähren Mittelpunkttemperatur von 209,2 °C. Nach Durchlaufen dieser Maximumtemperatur sinkt die Umsatzrate auf ein horizontales Umsatznull zwischen 300 bis 400 °C.

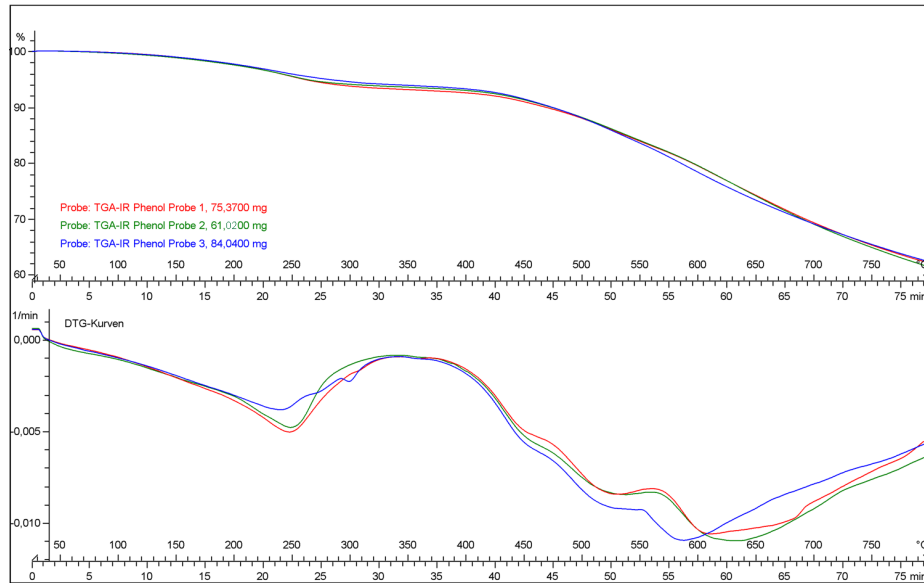


Abb. 8.44 Vergleich der thermogravimetrischen Analyse von GF-PF-Proben

Die sich anschließende zweite Abbaustufe zeichnet sich durch die Überlagerung zweier Abbauprozesse aus. Aufgrund der geringen oder teilweise nicht ablesbaren „Schulterausprägung“ werden sie zusammengefasst und als eine Stufe - „Stufe II“ - ausgewertet.

Die Mittelpunkttemperatur von $\sim 502,5$ °C der Stufe II verzeichnet einen Umsatz von ~ 10 Gew.%. Die dritte Stufe ist als Fortsetzung des laufenden Abbauprozesses zu beschreiben, der bei einer Mittelpunkttemperatur von 640 °C seinen Wendepunkt hat und damit den Rückgang des Kurvenverlaufes zur Umsatz-Nulllinie ankündigt. Diese ist bei maximaler Prüftemperatur von 800 °C noch nicht vollständig abgeschlossen. Die Einwaagen der Proben sind mit 61,03 mg bis 84,04 mg sehr hoch gewählt, aber infolge gesammelter Messerfahrungen konnte den Empfehlungen aus [36] nicht gefolgt werden, da diese zu keinen brauchbaren Messungen der TG-FTIR-Kopplung geführt hätten.

Ein Vergleich der Heizraten von 2/10/50 K/min bestätigte das typische Materialverhalten. Auch hier dominiert die Inhomogenität das Materialverhalten. Ein wiederkehrendes Verhaltensmuster oder eine Linearität bei gleichem Probengewicht zum Harzanteil konnte nicht ermittelt werden. Die Kurvenverläufe sind in Peakintensität und Peakbreite nicht vergleichbar, siehe Abb. 8.45.

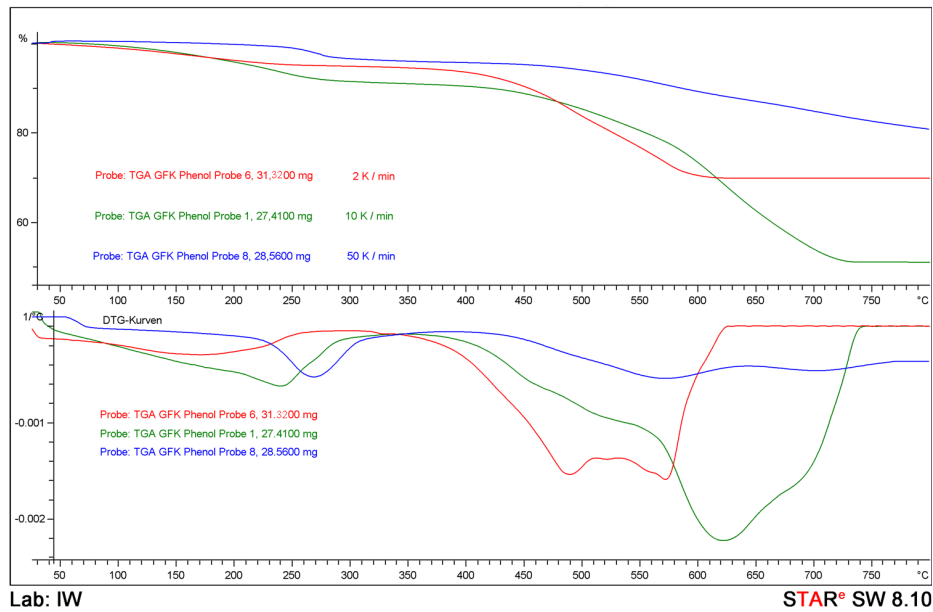


Abb. 8.45 Einfluss der Heizraten bei gleicher Probenmasse

Dies bestätigt der Vergleich von unterschiedlich gewählten Probenmassen von 27,41 mg bis 84,04 mg, Abb. 8.46. Es besteht keine Zuordnung des Materialverhaltens zum Harz/Fasermassenanteil und entsprechend der Kurvenverläufe ist nur eine tendenzielle Beschreibung möglich.

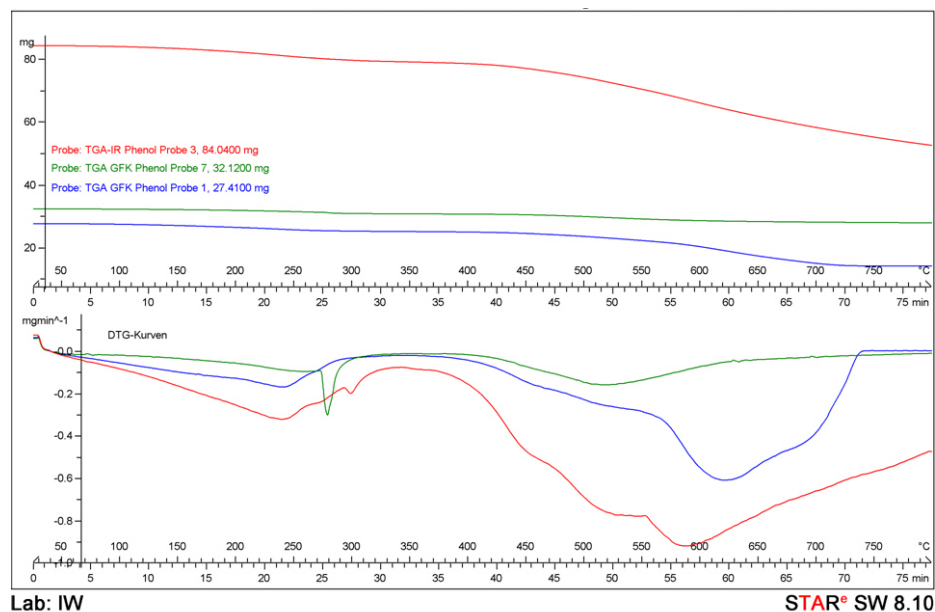


Abb. 8.46 Einfluss der Probenmasse bei gleicher Heizrate von 10 K/min

Daraus sollte nicht abgeleitet werden, dass das Messverfahren nicht geeignet ist, sondern vielmehr soll darauf hingewiesen werden, dass bei FVK eine Einzelmessung, wie sie sonst üblich ist in der Kunststofftechnik nicht ausreichend ist, um das Material vollumfänglich zu charakterisieren. Man darf nicht von dem Einzelmessergebnis auf das ganze Probenvolumen schließen, da dies den Materialeigenschaften nicht entsprechen würde. Durch die kleinen Probengrößen gewinnen die Inhomogenitäten bei diesen Messverfahren an Bedeutung, so dass Mehrfachmessungen unumgänglich sind.

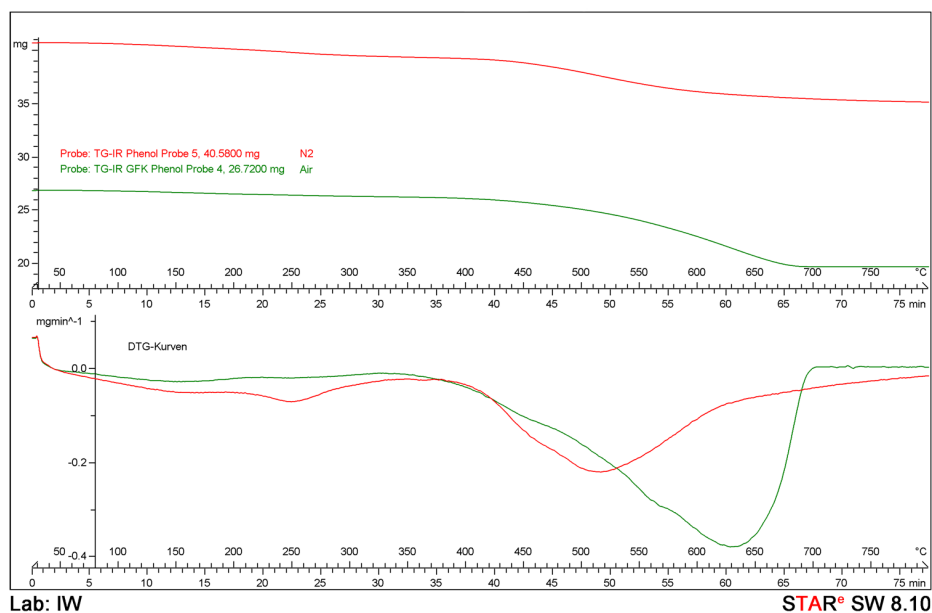


Abb. 8.47 Einfluss des Spülmediums auf das Probenverhalten

Der Vergleich der atmosphärischen Bedingungen in Abb. 8.47 zeigt einen weitaus stärkeren (doppelten) oxidativen Abbau in der dritten Stufe mit einer Peakbreite, die sich von ~ 400 °C bis ~ 700 °C erstreckt. Das Umsatzmaximum unter Sauerstoff liegt um ~ 110 °C zu höheren Temperaturen verschoben, fällt aber innerhalb eines Temperaturbereichs von ~ 50 °C auf die Basislinie ab. Hingegen verlaufen unter inerter Atmosphäre die ersten beiden Stufen intensiver. Der Temperaturbereich der dritten Stufe stimmt mit der Oxidation überein. Unter beiden Bedingungen kann man von einem 6 %-igen Gewichtsverlust der Probe bei 400 °C ausgehen, an die sich die Hauptzersetzung anschließt. Die einzige Parallele zwischen der DSC- und TGA-Messung ist der onset der exothermen Reaktion bei ~ 180 °C, der mit einem leichten Anstieg der Umsatzgeschwindigkeit der DTG-Kurve in zeitliche Übereinstimmung gebracht werden kann.

Das Infrarot-Spektrum von GF-Phenolharz unter Luftatmosphäre ist an zwei auffällenden Zeitpunkten untersucht worden. Ein erster Vergleich gasförmiger Zersetzungsprodukte zum Zeitpunkt von 20 min bringt eine Deckung gasförmiger Bibliotheksspektren mit Wasser, Formaldehyd und Kohlendioxid. Zu diesem Zeitpunkt hat der Probekörper eine Temperatur von 225 °C. Bis ~ 400 °C tritt keine Veränderung der gasförmigen Zersetzungsprodukte ein, wie aus der 3D-Darstellung in Abb. 8.48 zu erkennen ist.

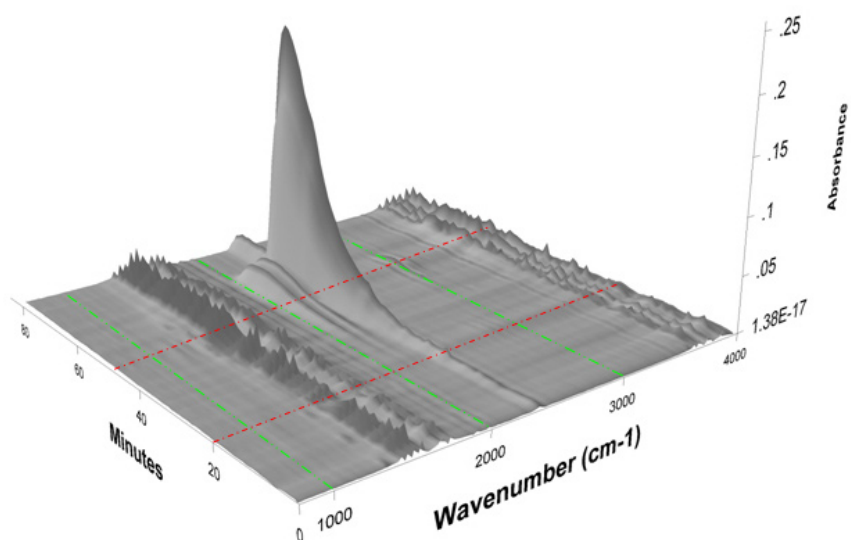


Abb. 8.48 3D-Darstellung des GF-PF-Spektrums unter Luftatmosphäre

Ein leichter Anstieg von CO_2 kündigt den Beginn der Hauptzersetzung an. Dabei überlagern sich, wie zuvor beschrieben, mehrere parallel ablaufende Zersetzungen. Ein Schnitt bei 52,29 min entspricht einer Temperatur von 548 °C, die nur 50 °C vor dem Maximum der Zersetzung liegt. Aufgrund des überlegenen CO_2 -Ausstoßes tritt die angesprochene Überlagerung in der zweiten Stufe durch die Verhältnismäßigkeit der Darstellung nur geringfügig hervor. Sie kann sowohl durch den zeitlich leicht versetzten CO-Peak erklärt werden, als auch durch den bei 3000 cm^{-1} erkennbaren Methanausstoß, der durch den in Abb. 8.49 aufgezeigten Spektrenvergleich dargestellt ist.

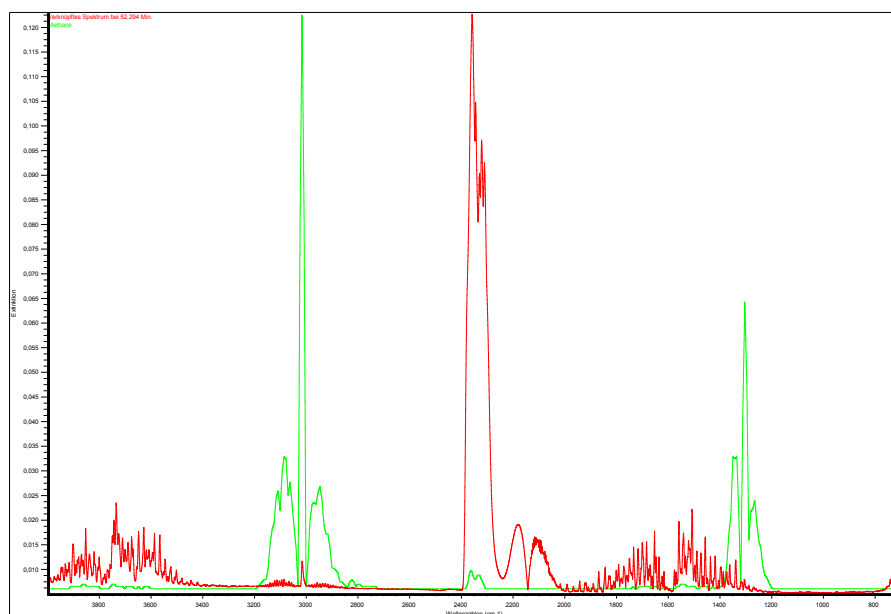


Abb. 8.49 Vergleichsspektrum des Methans zum Zeitpunkt von 52,29 min.

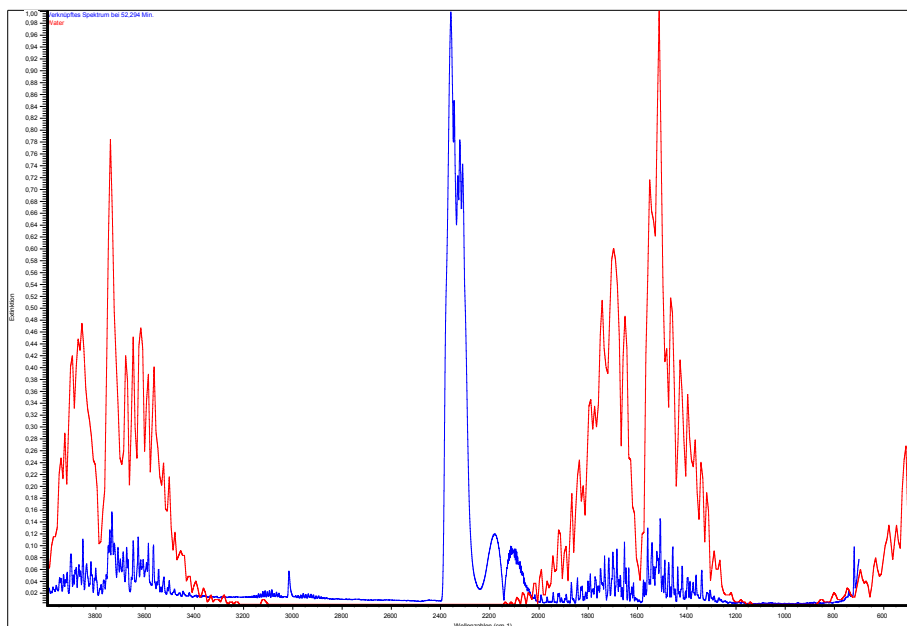


Abb. 8.50 Vergleichsspektrum von Wasser zum Zeitpunkt von 52,29 min.

Aus der Reaktion eines Methanmoleküls mit zwei Sauerstoffmolekülen entstehen zwei Wasser- und ein Kohlenstoffdioxidmolekül. Dies erklärt die zum Zeitpunkt erhöhte Wasserabsorbance des Methans. Mit ausreichendem Sauerstoffangebot ist eine vollständige Verbrennung von Methan bei optimaler Energie möglich (Zündtemperatur 600 °C). Dies stimmt mit der 3D-Darstellung überein. Wasser und Formaldehyd sind permanente Zersetzungsprodukte, die anfangs noch als flüchtige Gase im Material enthalten sind und bei Zersetzung freigesetzt werden, Abb. 8.51. Die Darstellung der Wellenzahl im Nachkommastellenbereich ist nicht üblich, aber aufgrund softwaretechnisch induzierter Probleme zwangsweise mit angegeben worden.

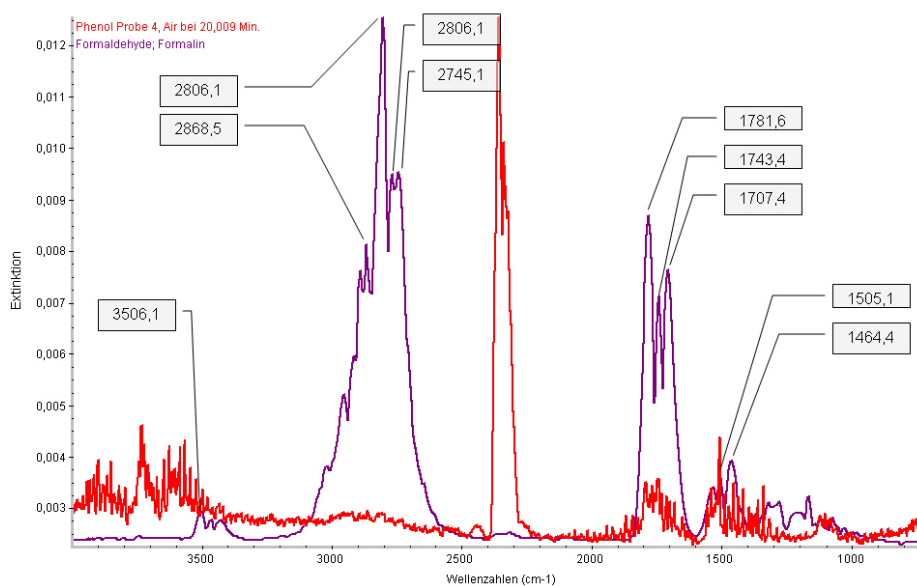


Abb. 8.51 Vergleichsspektrum des Formaldehyds zum Zeitpunkt von 20,09 min.

Nachweisen lässt sich dies durch die TG-FTIR-Messung von GF-PF unter inerter Atmosphäre. Bei ungenügender Sauerstoffzufuhr, wie sie unter Stickstoff vorliegt, entstehen Nebenprodukte wie Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoff (Ruß). Die DTG-Kurve im Gram-Schmidt-Diagramm verdeutlicht den zeitlichen Ablauf dieser Prozesse, Abb. 8.52. Zu sehen ist eine integrale Änderung der Spektren über den gesamten Wellenzahlbereich. Dabei treten analog jedoch in einem stark eingegrenzten Wellenzahlbereich die „typischen“ Absorptionsbanden von vermuteten Zersetzungsgasen auf.

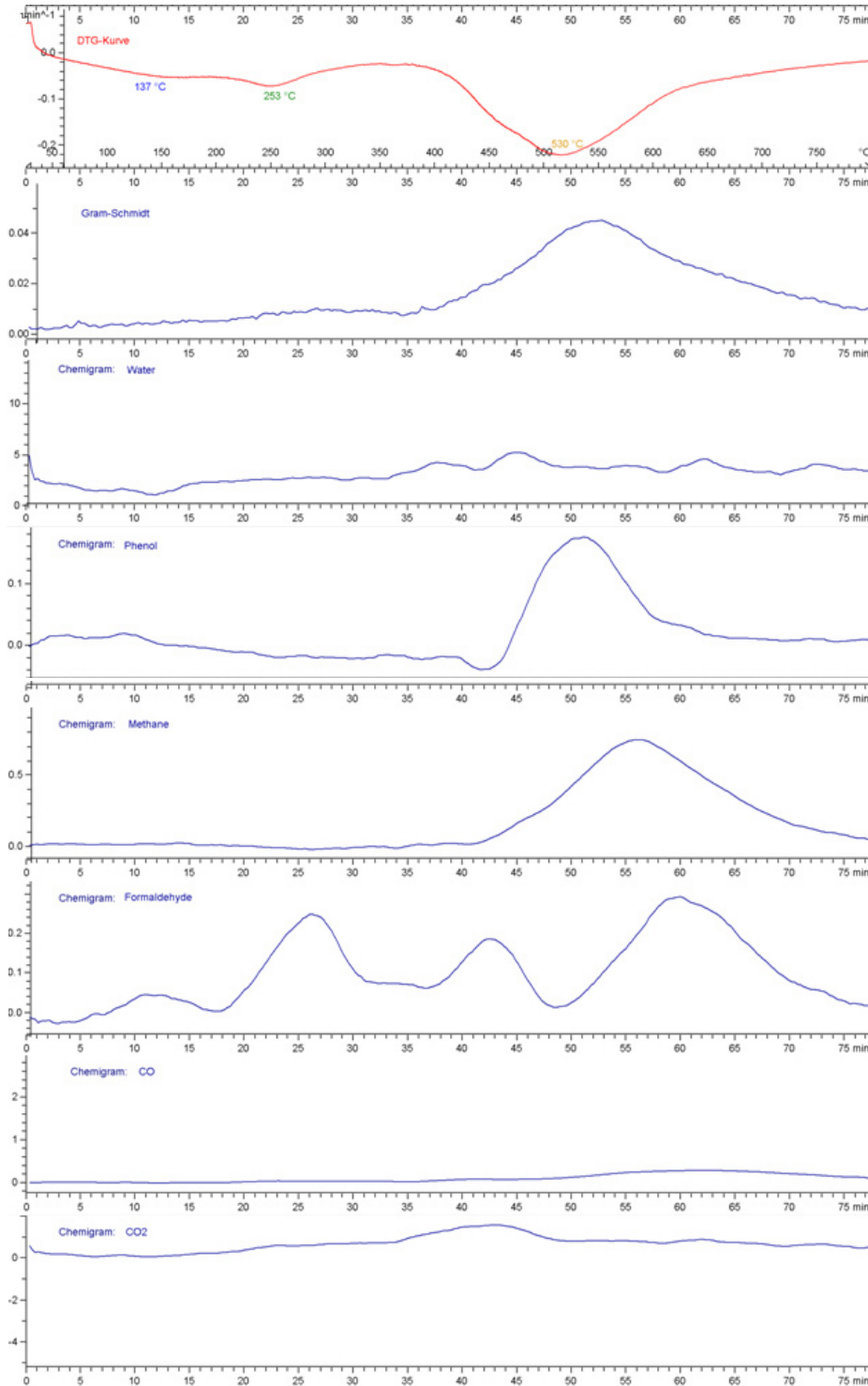


Abb. 8.52 Gram-Schmidt mit Zuordnung bestimmter Chemigramme in Funktion der Zeit

Die aufgezeichneten Chemigramme 2745 cm^{-1} und 2806 cm^{-1} sowie 1781 cm^{-1} und 1707 cm^{-1} deuten auf Absorptionsbanden eines Formaldehyds hin. Zum Zeitpunkt von 25 Minuten (zweite Massenänderungsstufe) wird der Anstieg von Kohlenstoffdioxid CO_2 aufgezeichnet, dessen Spektrum noch einmal gesondert aufgeführt wird, Abb. 8.53.

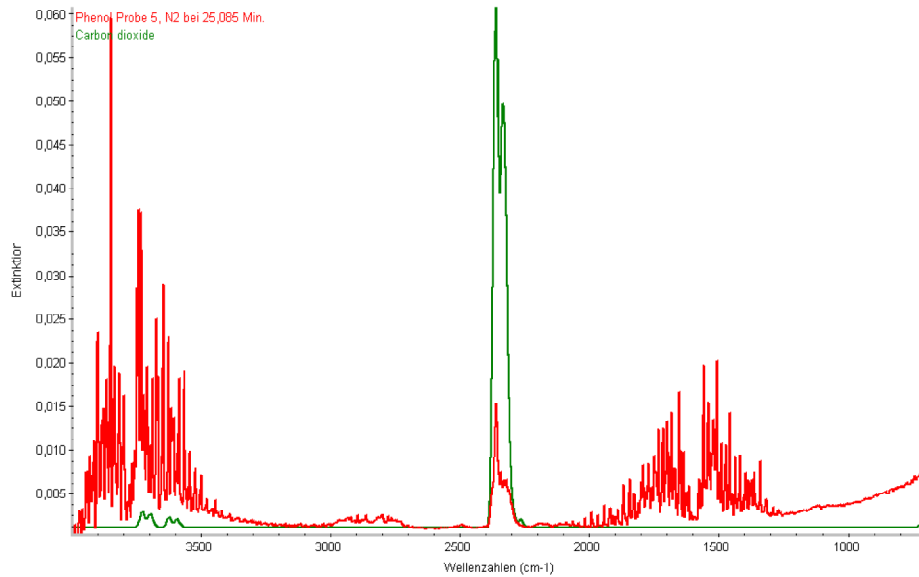


Abb. 8.53 Spektrum des Kohlendioxids bei 25 min. unter inerter Atmosphäre

Die als „Schulter“ bezeichnete überlagerte Abbaustufe III kann durch erhöhten CO_2 - und Formaldehydausstoß ausgewertet werden. Auf diese Weise sind den Gasen nach 50 min. über eine weitere Spektrenanalyse folgende Verbindungen bzw. Verbindungsklassen zugeordnet worden: Wasser H_2O , Kohlenstoffmonoxid CO , Methane, Kohlenstoffdioxid und Phenol. Die gesamten Zuordnungen sind nur mit Einschränkungen zu werten, da wie in Kap. 6.2.3 beschrieben, die Übereinstimmung einerseits von dem Umfang der Spektrendatenbank und andererseits von der Einheitlichkeit der überführten Gase abhängt.

Wie bei den vorausgehenden Materialuntersuchungen der glasfaserverstärkten Faserverbundwerkstoffe wurde unter Anderem mit Hilfe kalorischer Messungen das thermische Verhalten bestimmt. Hierzu wurden die DSC-Kurven beim zweiten Aufheizvorgang sowie beim Abkühlen aufgenommen. Weiterhin wurde die Prüfmethode über die Heizrate, das Spülmedium und die Masse verändert. Wichtige Parameter, die eine aufschlussreiche Betrachtung der thermischen Eigenschaften von GF-Phenolharz (GF-PF) ermöglichen, sind die Glasumwandlung T_g , Wärmekapazität c_p , der onset und der Verlauf der exothermen Reaktion. Diese werden an den Kurven der Probe 11 und Probe 13 exemplarisch aufgezeigt. Entsprechend der höheren Wärmebeständigkeit des Phenolharzes wurde das Temperaturmaximum der Messungen auf bis zu 450 °C heraufgesetzt. Eine Ausnahme bildet auch hier die nicht ganz übliche Methode der Probe 13, die wie für jedes der drei Materialien bis zur vollkommenen Zersetzung bis 600 °C gefahren wurde, siehe Abb. 8.54. Dabei ist die Einwaage im Vergleich zu den anderen Proben mit 6,57 mg sehr gering gewählt.

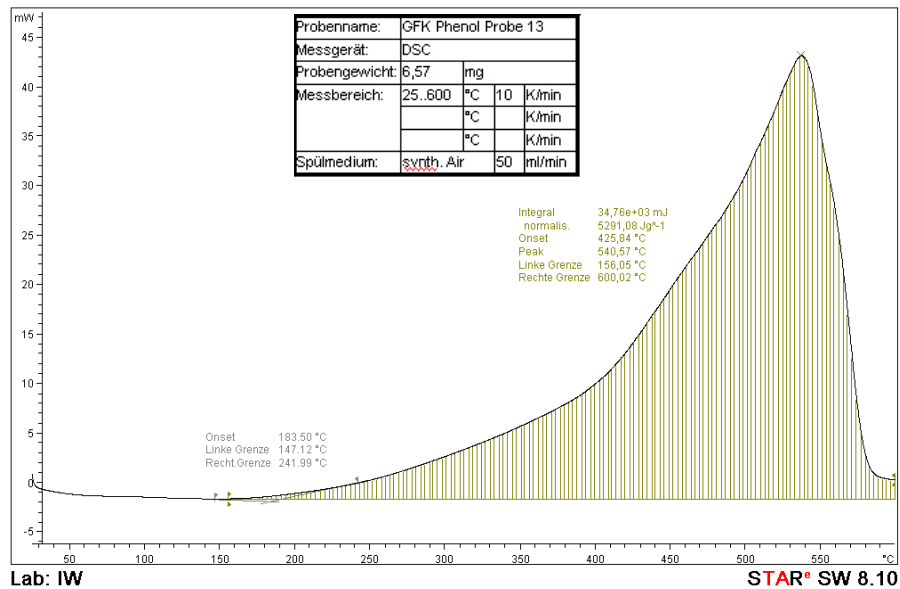


Abb. 8.54 Kalorische Messung der GF-PF-Probe 13

In dem betrachteten breiten Temperaturmessbereich von Raumtemperatur bis 600 °C konnten in der aufgenommenen DSC-Kurve keine Phasenübergänge oder andere thermisch physikalischen Änderungen festgestellt werden. Dieser Messverlauf zeigt beispielhaft einen onset bei 183,5 °C einer dominierenden exothermen Reaktion von 5291 [Jg⁻¹]. Bei einer Temperatur von 570 °C nähert sich die Kurve der Basislinie und kennzeichnet damit das Zersetzungsende der Matrix. Mit dieser Darstellung lässt sich das Materialverhalten im Temperaturbereich von 180 bis 600 °C grundsätzlich beschreiben.

Für eine detailliertere Wiedergabe und bessere Interpretationsmöglichkeit thermischer Eigenschaften des GF-Phenolharzes, die unterhalb des onsets liegen, kann stellvertretend die Untersuchung der Probe 11 in Abb. 8.55 zur Charakterisierung herangezogen werden.

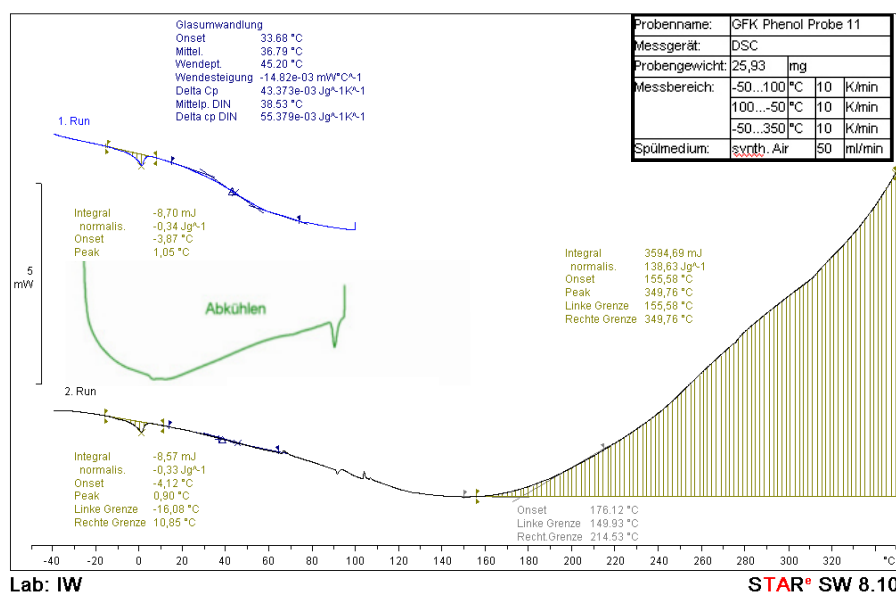


Abb. 8.55 GF-PF-Probe 11 mit zwei Heizläufen und einer Abkühlkurve

In diesem Probenverlauf kann die Präsenz von Wasser eindeutig nachgewiesen werden. In den DSC-Kurven der Proben 3, 5, 9 und 12 im Anhang C.2.1, die nur über einen Aufheizlauf mit einer ausgeprägteren Peakfläche verfügen, hätten die endothermen Reaktionen über verschiedene Effekte (Schmelzen, Verdampfen, Glasübergang) beschrieben werden können.

Dieser Effekt tritt ebenfalls in der Abkühlphase auf. Dadurch wird deutlich, dass es sich dabei bei Temperaturen um den Gefrierpunkt des Wassers 0 °C um ein Auftauen und Einfrieren freien Wassers handeln muss. Tabelle C.3 im Anhang zeigt bei der Zusammenstellung der max. Peaktemperatur des 1. Integrals eine durchschnittliche Temperatur aus 7 Heizläufen von 1,75 °C. Infolge des Temperaturmaximums im ersten Heizlauf von 100 °C bei einer Heizrate von 10 K/min (keine Haltephase) ist von einem Beginn der Kondensation des Wassers in der Probe abzusehen. Der Vorgang bleibt dadurch reversibel. Der Nachweis von Wasser lässt sich nicht unbedingt auf die Probenherstellung zurückführen, da sich dieser Effekt dann auch in den anderen Materialien gezeigt hätte.

Auch kann unter Angabe einer Mittelpunkttemperatur von 40 bis 50 °C eine Glasumwandlung mit einem stark variierenden Δc_p von 0,055 J/gK im ersten und 0,202 J/gK im zweiten Heizlauf festgestellt werden. Grundsätzlich ist die Glasumwandlung nicht immer auswertbar und stark schwankend in ihren Beträgen, so dass es trotz fünf Wiederholungsmessungen nicht möglich war, Bereichswerte anzugeben, siehe Tabelle DSC Phenol, Anhang C.3. Durch die Wahl einer kleinen Heizrate von 2 K/min in der Untersuchung der Probe 5 (Anhang C.2.1) zeigte sich eine Verschiebung des Integrals um 1,5 °C zu tieferen Temperaturen und der ausgewerteten Mittelpunkttemperatur der Glasumwandlung zu höheren Temperaturen. Angemerkt werden sollte, dass es sich bei diesen Kurven um nicht geglättete Kurven handelt. Deshalb erschwert sich die Auswertung und die Interpretation der kalorischen Effekte erheblich. So hat die Festlegung der Grenzen des Auswertungsbereichs zur Ermittlung der Mittelpunkttemperatur einen wesentlichen Einfluss.

Deshalb wird Δc_p in Temperaturbereichen angegeben und nicht als Absolutwert mit einer Standardabweichung betrachtet. Bezieht man in die in Kapitel 6.2.4.1 aufgestellten Materialcharakteristiken mit ein, dass kalorische Kennwerte als Funktion der Abkühlrate anzusehen sind, wird dieser Ansatz unterstützt.

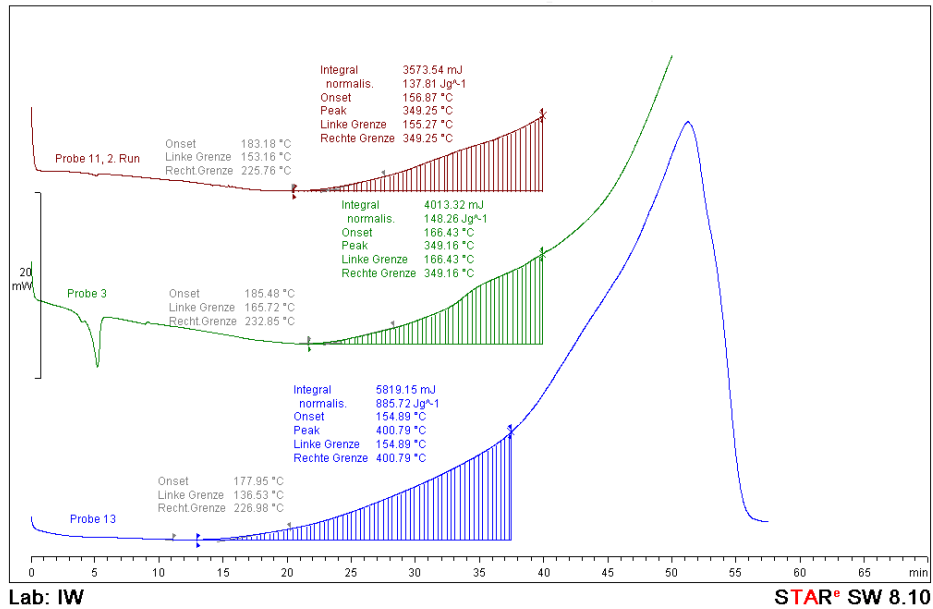


Abb. 8.56 GF-PF-Probenvergleich bei gleicher Methodenwahl

Ein einfacher Probenvergleich in Abb. 8.56 zeigt, wie stark sich die Auswertungsmöglichkeiten durch die Darstellung reduzieren können. Deutlich wird auch, dass es bei Verbundwerkstoffen nicht ausreicht, durch Einzelversuche die Materialeigenschaften zu bestimmen und diese als Referenzwerte anzugeben. Vielmehr ist es nur möglich, durch eine gewisse Anzahl von Versuchen in einem Vergleich die Tendenzen des Materials zu beschreiben. Die Einflussnahme des Laboranten auf die Probenauswahl beschränkt sich auf eine optische Beurteilung. Insbesondere bei GF-Phenolharz zeigte sich eine Inhomogenität des Materials in Abb. 8.57, die die Wahrscheinlichkeit eines reproduzierbaren Messergebnisses ausschließt.



Abb. 8.57 GF-Phenolharzprobekörper der DSC- und TGA-Messung über die Querschnittshöhe

Allgemeine Regeln der kunststoffspezifischen Messmethodik, wie sie in [36] beschrieben werden, treten teilweise außer Kraft. Dies kann in einem Heizratenvergleich in Abb. 8.58 deutlich gezeigt werden.

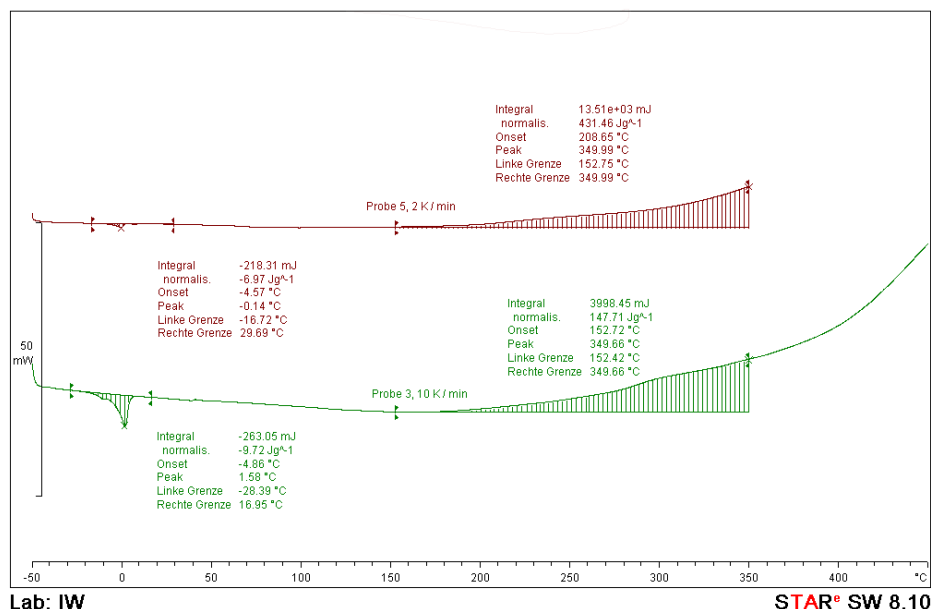


Abb. 8.58 Einfluss der Heizrate auf das Probenverhalten

Auch hier gilt der Grundsatz der Massenträgheit. Das heißt, dass Effekte durch die Wahl kleiner Heizraten deutlicher hervorgehoben werden. In diesem Vergleich tritt das erste Integral der Probe 3 mit einer Heizrate von 10 K/min durch eine ausgeprägtere Peakbreite und Peakhöhe deutlich hervor. Der Vergleich der Probenmassen bietet dafür keine Erklärung. Probe 5 hat mit 31,52 mg eine höhere Masse und, wie aus dem normalisierten Integral zu sehen ist, mit 431,46 J/g auch eine höhere exotherme Wärmeenergie als Probe 3. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Matrixanteil entsprechend größer ist. Wenn man annimmt, dass Wasser in der Probe gebunden ist, müsste über das erste Integral davon ausgegangen werden, dass die Probe 3 trotz geringerem Matrixanteil mehr Wasser bindet. Das würde nach sich ziehen, dass selbst über den Matrixanteil keine Aussage über das Bindungsvermögen von Wasser getroffen werden kann. Tendenziell kann durch die DSC-Messungen das GF-Phenolharz durch einen Schmelzbereich von Wasser bei 0 °C, einen Glasübergang bei 40 bis 50 °C und den onset der exothermen Reaktion bei 180 °C ± 10 °C beschrieben werden, wobei sich die exotherme Reaktion durch ein deutliches Zersetzungsmaximum bei 540 °C auszeichnet. Bei einer Messung unter Stickstoff konnte der Effekt des Schmelzens ebenfalls beobachtet werden, siehe Anhang C.2.1. Auf einen ausführlichen Vergleich der Spülmedien wurde verzichtet, da die Auswertung der Probe 9 unter inerter Atmosphäre nicht eindeutig (Basislinienansatz) und auch nicht reproduzierbar war.

Die Versuche an den Probengeometrien 50/10/2 mm des GF-Phenolharzes wurden mit der TA 2980 durchgeführt. Die Messmethoden und die Probekörperkonditionierungen sind im Anhang C allen Versuchen zugeordnet und gleichen den Messmethoden der anderen beiden Werkstoffe. Das Materialverhalten wird an den zusammengefassten Messverläufen verdeutlicht, da aufgrund der Ordinateneinteilung die Kurvenverläufe mit ihren vorhandenen Effekten überhöht dargestellt werden. Unter Raumtemperatur verzeichnet der E-Modul Schwankungen bei maximaler Differenz der Extremwerte von 10512 N/mm^2 . Dieser Wert entspricht $45,26 \%$ des durchschnittlichen E-Moduls von $23225,33 \text{ N/mm}^2$ unter Vernachlässigung maximal abweichender Werte. Damit besteht eine gute Näherung zu dem unter Raumtemperatur ermittelten E-Modul von $23007,3 \text{ N/mm}^2$ der Probengeometrien 50/5/2 mm in Tabelle 8.8.

Tabelle 8.8 Referenzierung der Elastizitätsmoduln bei Raumtemperatur über die Tischprüfmaschine

Messgeräte	GF-PF
	50/10/2 [mm]
Zwick/Roell	$27403,66 \text{ N/mm}^2$
DMA	$28045,67 \text{ N/mm}^2$
TA Instruments	$(23225,33) \text{ N/mm}^2$
	50/5/2 [mm]
Zwick/Roell	$23987,37 \text{ N/mm}^2$
DMA	
TA Instruments	24443 N/mm^2

Der Steifigkeitsverlauf des Speichermoduls (Abb. 8.59) hebt sich deutlich von den anderen Werkstoffen GF-Polyester und GF-Vinylester ab.

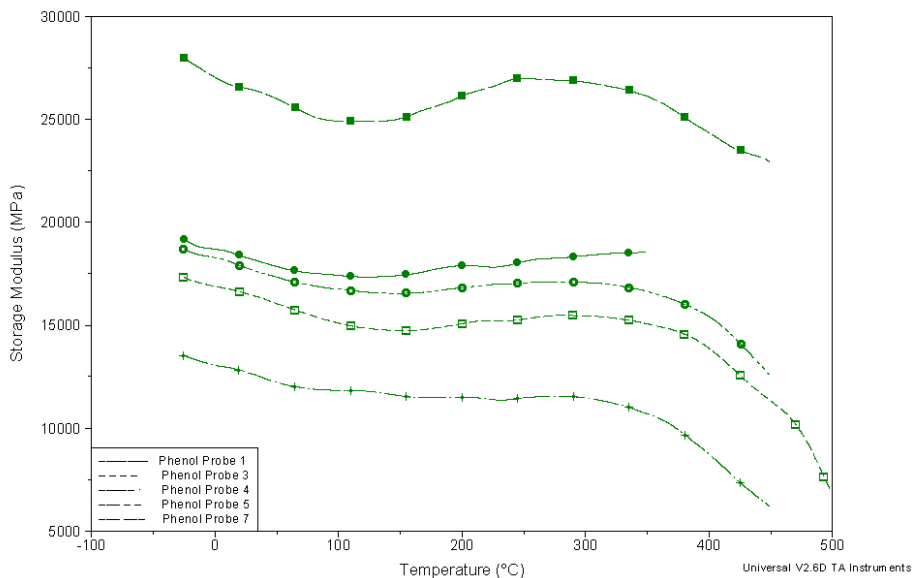


Abb. 8.59 Speichermodul in Funktion der Temperatur von GF-PF Probekörpergeometrien (50x10x2) mm

Kennzeichnend für das GF-PF ist der geringe ($\sim 7,46\%$) Modulabfall bis $\sim 100\text{ °C} + 20\text{ °C}$ mit einem sich anschließenden nahezu horizontalen Kurvenverlauf bis zum onset₂ (T_2) in Temperaturbereiche von ~ 350 bis 360 °C . Dies macht sich in den sehr niedrigen Dämpfungswerten $\tan \delta$ bemerkbar, wodurch sich die Ermittlung von Relaxationsgebieten erschwert, Abb. 8.60. Durch einen Abfall des $\tan \delta$ bei 200 bis 300 °C gegen Null, könnte von einer Nachhärtung des Materials ausgegangen werden. Diese wird durch einen geringen Abfall des Verlustmoduls und einer wenig ausgeprägten Peakbreite kenntlich. Bei $120\text{ °C} \pm 20\text{ °C}$ β -Relaxation und $200\text{ °C} \pm 30\text{ °C}$ α -Relaxation könnte man von einer Glasübergangstemperatur sprechen, welche sich aber nicht eindeutig festlegen lässt. Dies wird in den DSC-Messungen, insbesondere der Messung bei Probe 12 nicht bestätigt. In dieser Messmethode sind zwei isotherme Segmente von 5 min bei 100 °C und 210 °C festgelegt worden, um festzustellen, ob der Werkstoff im Verlauf des Wärmestroms eine Glasumwandlung aufzeigt. Bei 120 bis 130 °C bestünde über eine starke Erhöhung des Effekts die Möglichkeit, eine solche Δc_p -Änderung auszuwerten, was angesichts des Betrages von $\sim 1 \times 10^{-3}$ aber unwesentlich erscheint.

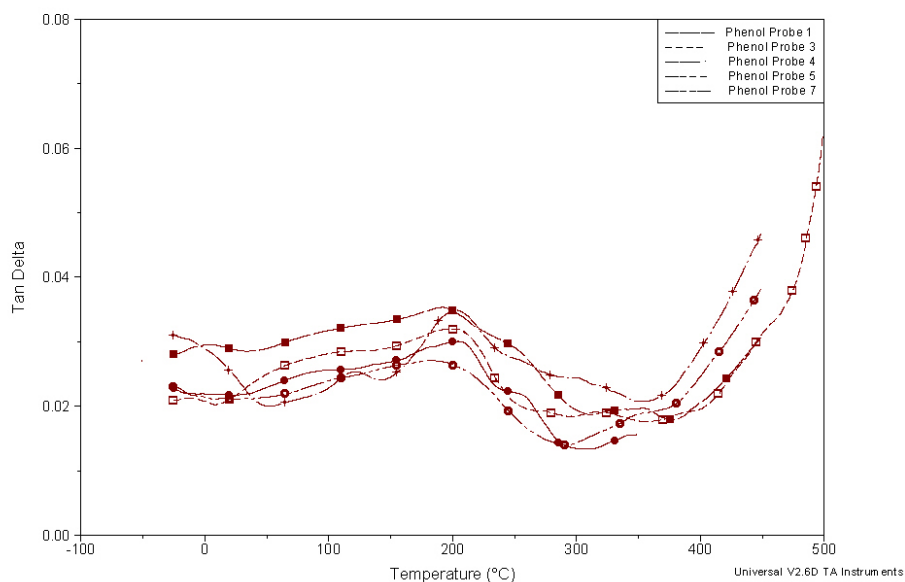


Abb. 8.60 Dämpfungsverhalten in Funktion der Temperatur mit α - und β - Relaxationsbereichen

Aufgrund der höheren Anwendungstemperaturen der glasfaserverstärkten Phenolharze sind die dynamisch mechanischen Versuche über die Zersetzungstemperatur T_z bis 450 °C und 500 °C gefahren worden, so dass auch nur bei diesen Temperaturen mikroskopische Aufnahmen vorliegen. Abb. 8.61 zeigt die Oberfläche der Probe 4 nach 450 °C bei 100-facher Vergrößerung. Die zerklüftete Matrix ist nicht nur durch einen hohen Rissanteil gekennzeichnet, sondern zeigt auch Ablösungen der Fasern durch scharfe Kantenbildungen. Die Abstände von Matrix und Fasern lassen auf einen Haftungsverlust schließen. Dies bestätigt sich durch den geringen Speichermodul. Die Abb. 8.61 der DMA-Probe 3 zeigt nach einer Temperaturbeanspruchung von 500 °C an der Faser eine deutlich sichtbare Trennung zur Matrix. Auf der Faseroberfläche zeugen durch oxidative Pyrolyse verbliebene Rückstände ebenfalls von einem definitiven Verlust der Haftreibung.

Die Matrix neigt zur Bildung von Agglomerationen, die eine dunkelbraune bis schwarze Verfärbung aufweisen und somit auf die Freilegung durch einen hohen Zersetzungsgrad hinweisen. Durch die einfache Darstellung der Oberflächenverfärbung in Abhängigkeit von der Temperatur kann eine Parallele gezogen werden. Bereits ab 350 °C stellen sich bräunliche Verfärbungen ein, die mit einem Speichermodulverlust (Abb. 8.59) verbunden sind. Ab 450 °C zeigt das glasfaserverstärkte Phenolharz stark flächenhaft zersetzte Bereiche und bei 500 °C sind die obersten Faserlagen erheblich freigelegt. Dieser Temperaturbereich kann mit dem Ende der zweiten Abbaustufe gleichgesetzt werden.

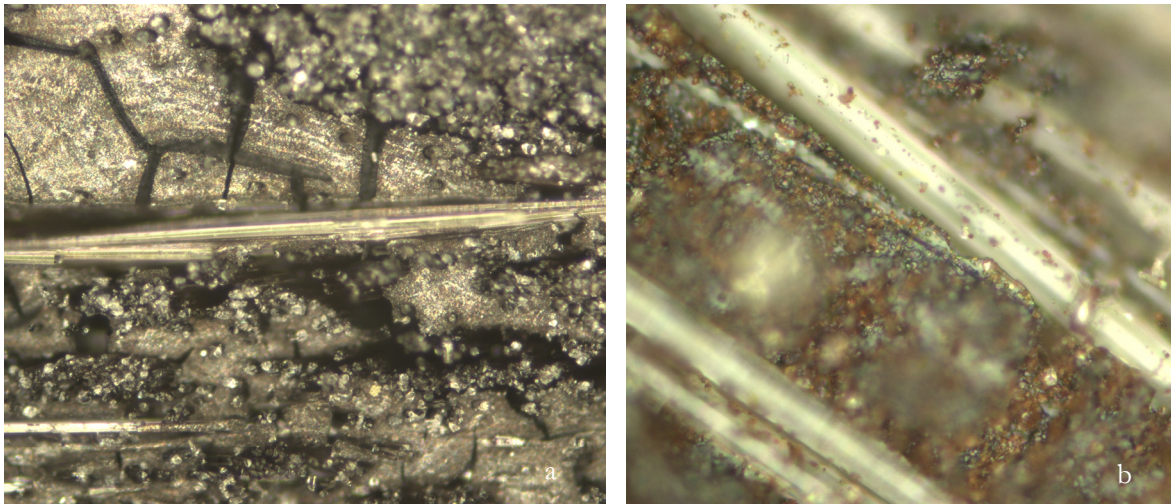


Abb. 8.61 GF-PF-Probekörper nach a) 450 °C und b) 500 °C der DMA-Untersuchung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich das Phenolharz dadurch auszeichnet, dass es erst nach über 170 °C einer exothermen Reaktion (onset 170 °C - 190 °C) seine Steifigkeit verliert, die noch 90 % der Anfangssteifigkeit beträgt. Dies entspricht einem Massenverlust des Probenmaterials von durchschnittlich 6 % nach der ersten Abbaustufe bei ~ 220 °C. Damit zeigt das glasfaserverstärkte Phenolharz einen wesentlichen Unterschied zu den anderen untersuchten Verbundkörpern, die längst vor Erreichen der ersten Abbaustufe über einen nicht mehr nennenswerten Speichermodul verfügen. Weiterhin auffällig ist der relativ große Temperaturabstand zu der als "Schulter" bezeichneten Vorstufe der zweiten Abbaustufe bei 410 °C bei einer Mittelpunkttemperatur von 520 °C. Das Phenolharz beweist damit eine ausgeprägte Temperaturbeständigkeit bei geringem Speichermodulabfall. Dies prädestiniert das glasfaserverstärkte Phenolharz für höhere Anwendungstemperaturen und könnte unter Umständen im Lastfall Brand zu einer erhöhten Feuerwiderstandsdauer führen.

8.5 Materialvergleich von glasfaserverstärkten Polyester (UP)-, Vinylester (VE)- und Phenolharzen (PF)

8.5.1 Dynamische-Differenz-Kalorimetrie - Vergleich (DSC)

Ein kalorischer Vergleich (Abb. 8.62) der DSC-Messungen zwischen den drei glasfaserverstärkten Verbundkörpern zeigt, dass der onset des GF-Vinylester-Verbundes im Verhältnis zum GF-Polyester-Verbund um $\sim 60\text{ °C}$ zu höheren Temperaturen verschoben ist. Gleichzeitig ist der Verlauf der exothermen Reaktionen von GF-VE weniger stark ausgeprägt. Die Messungen entsprechen sich durch die gewählte Heizrate von 10 K/min , die Einwaage von $6,14\text{ mg}$ bis $6,57\text{ mg}$ und die unter Sauerstoff durchgeführte Atmosphäre. Bei dem GF-Polyester lassen sich wesentliche Maxima chemischer Reaktionen über den Verlauf feststellen. Der Wärmestrom des GF-Phenolharzes kann annähernd durch eine linear ansteigende Gerade beschrieben werden, die ihr Peakmaximum bei $540,57\text{ °C}$ hat. Darin unterscheidet es sich aber nicht von den anderen beiden GF-Harzen, deren Peaktemperatur ein ähnliches Temperaturniveau erreicht. Das Integral des Wärmestroms ist bei diesen Verbundkörpern kein guter Indikator zur Materialcharakterisierung, da dieser in hohem Maße von der Homogenität der Proben abhängt. Das heißt, der Kurvenverlauf wird gleich beschrieben und nur die Fläche unterliegt einer Abweichung.

Durch diese Darstellung wird noch einmal deutlich, dass DSC-Methoden mit einer maximalen Temperatur von 600 °C nicht dazu führen, mögliche Effekte in physikalisch interessanten Temperaturbereichen (in Abhängigkeit vom Verbund) genauer hervorzuheben. Aber sie lassen, wie in diesem Fall, eine grundsätzliche Beschreibung zu. Aufgrund der sehr früh einsetzenden chemischen Reaktionen (onset $183,44\text{ °C}$) des Phenolharzes, aber der höheren Temperaturbeständigkeit bei $\sim 360\text{ °C}$ ist der onset nicht zwangsweise ein Anzeichen für einen beginnenden Steifigkeitsverlust durch Degradation.

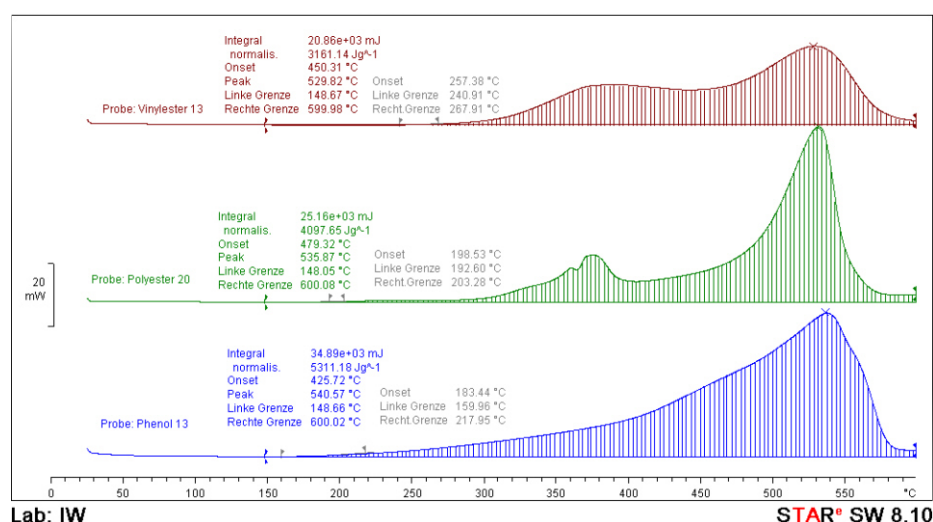


Abb. 8.62 Vergleich der kalorischen Materialverhalten in Funktion der Zeit: oben Vinylester, mitte Polyester, unten Phenol

8.5.2 Thermogravimetrie - Vergleich (TGA)

Abb. 8.63 stellt für eine vergleichende Beurteilung der thermogravimetrischen Untersuchungen unter Sauerstoff drei Verbundprobekörper mit Einwaagen von 27,41 mg bis 29,49 mg dar, die stellvertretend für die Materialien stehen. Sie wurden einer thermischen Belastung von 25 bis 800 °C bei Heizraten von 10 K/min ausgesetzt. Die GF-Polyester- und GF-Vinylester-Verbunde unterteilen sich in drei Abbaustufen und sind in den DTG-Kurven mit ihrem Temperaturmaxima gekennzeichnet. Damit bestätigen sich die mit der DSC getroffenen Beschreibungen einer leicht höheren Temperaturbeständigkeit der GF-Vinylester-Verbunde mit einer größeren Peakbreite und geringeren Peakhöhen. Das bedeutet, dass die Reaktionsmechanismen länger andauern, aber schwächer und gleichmäßiger ablaufen. Der GF-Phenolharz-Verbund kann über einen mehrstufigen Abbau beschrieben werden, wie unter Kapitel 8.4 in der zweiten Abbaustufe.

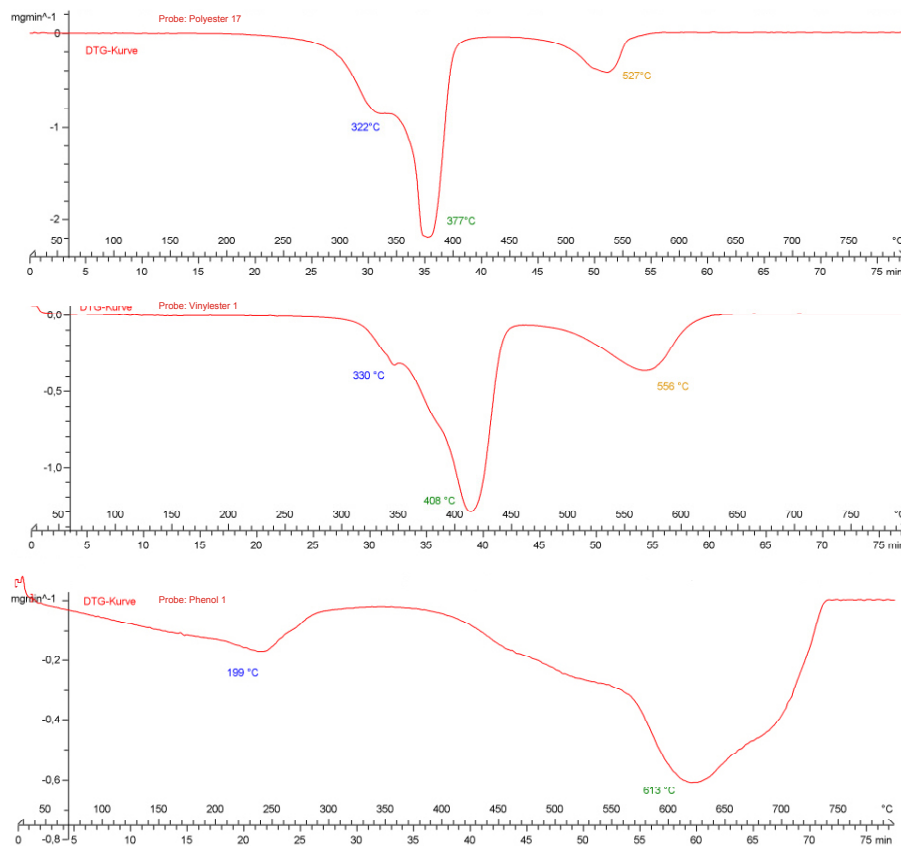


Abb. 8.63 DTG-Vergleich der drei Verbundkunststoffe: oben Polyester, mitte Vinylester, unten Phenol

In der DTG-Kurve der Probe 1 ist diese zu einem Temperaturmaximum zusammengefasst. Während die UP- und VE-Harze das Maximum der zweiten Abbaustufe erreichten, stellte sich bei dem Phenolharz der Beginn der Hauptoxidation ein. Ein Einfluss der ersten Abbaustufe des PF-Harzes auf die mechanischen Eigenschaften konnte nicht nachgewiesen werden. Im Vergleich dazu trat zu diesem Zeitpunkt bei Polyester- und Vinylesterharzen bereits der Festigkeitsverlust ohne Abbau ein.

Der durchschnittliche Abbau von $\sim 5,6\%$ in der ersten Stufe hat aber keine weiteren Auswirkungen. Eine Verbindung zu einem Speichermodulverlust von 8% ist fraglich, da dieser sich bereits nach weniger als $50\text{ }^\circ\text{C}$ einstellt und eher als Einschwingbereich einer Messung gewertet werden kann. Die oxidative Pyrolyse hingegen beträgt zu diesem Zeitpunkt wenige Promille.

Aus thermogravimetrischen Beurteilungskriterien der Temperaturbeständigkeit müsste eine klare Materialempfehlung für das glasfaserverstärkte Phenolharz abgegeben werden.

8.5.3 Dynamisch-Mechanische Analyse - Vergleich (DMA)

Das glasfaserverstärkte Polyesterharz zeigt im Vergleich einen stetigen Abfall des Speichermoduls nach Temperaturbeanspruchung. Der ganze Kurvenverlauf ist um wenige Grad zu niedrigen Temperaturen verschoben, ähnelt aber stark dem Speichermodulverlauf des Vinylester basierenden faserverstärkten Harzes. Bei einer leicht höheren Temperaturbeständigkeit und den spröderen Materialeigenschaften ist der Festigkeitsverlauf über die größere Geradenneigung des Modulabfalls gekennzeichnet. Bei Temperaturen über $260\text{ }^\circ\text{C}$ ist von einer eventuellen Nachhärtung auszugehen, die aber aus mechanischer Sicht bei dem reduzierten Speichermodul eine untergeordnete Rolle spielt. Das Phenolharz ist als Einzelkurve nur schwer zu beschreiben, siehe Anhang C.2.2. In diesem Vergleich ist die mechanische Stabilität bis zu Temperaturen von $350\text{ }^\circ\text{C}$ auffällig. Der geringe Anfangsspeichermodul kann um bis zu 10000 MPa vertikal verschoben werden, so dass die Ausgangsmoduln den gleichen Betrag haben. Dies war bereits in Abb. 8.59 abzulesen.

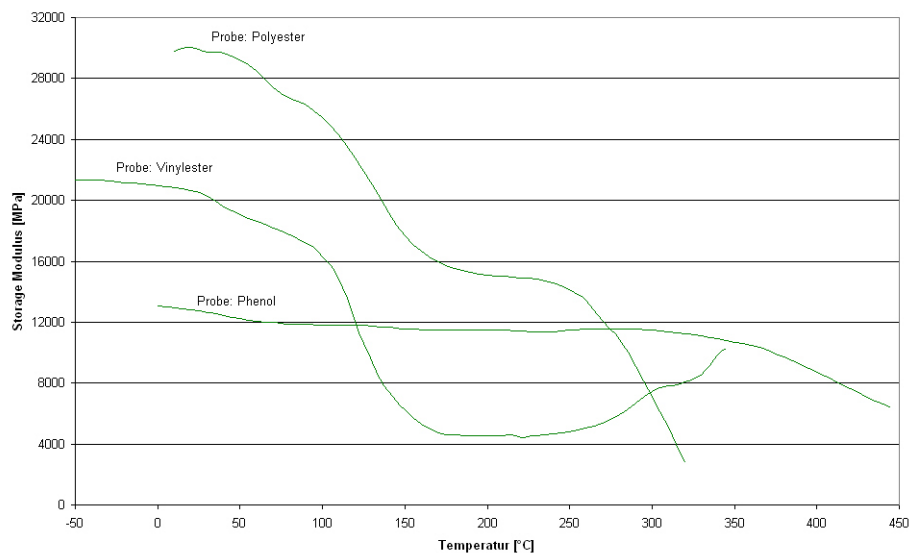


Abb. 8.64 Speichermodulvergleich in Funktion der Zeit

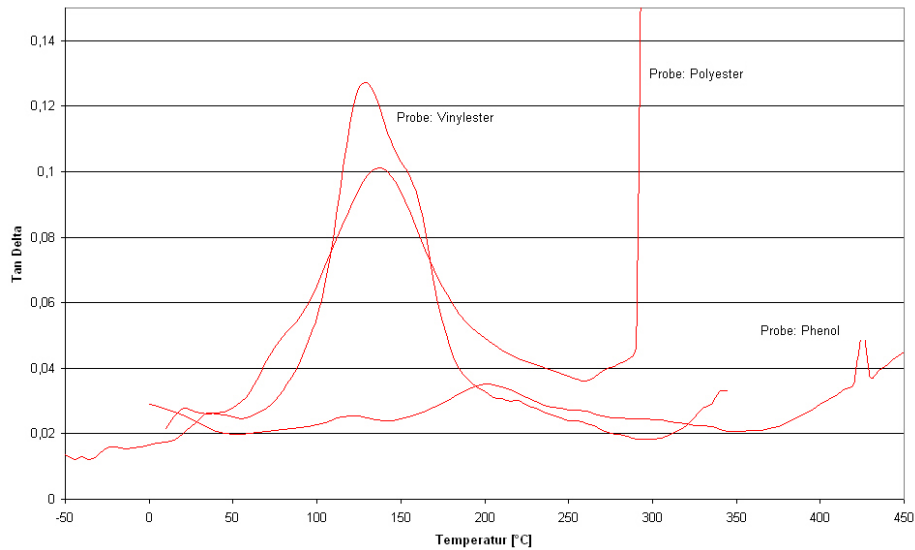


Abb. 8.65 Vergleich der Dämpfungsverläufe und Relaxationsbereiche:

Bei einem Vergleich der $\tan \delta$ -Werte zeigt sich noch einmal sehr anschaulich der allgemein geringe Dämpfungswert der Duroplaste. Dieser kann bei Elastomeren gerade im Glasübergangsbereich ein vielfaches des maximalen Dämpfungswertes von 0,128 des GF-Vinylesters aufweisen. Alle drei Verbundkunststoffe zeigen eine ausgeprägte α -Hauptrelaxationszone und eine kleine β -Relaxation, die wie in den Anhängen A.2.2, B.2.2 und C.2.2 über Einzelauswertungen dargestellt, nicht immer interpretierbar sind.

GF-Polyesterharz weist den geringsten Verlustfaktorverlauf auf. Es könnte möglicherweise über den Temperaturbereich bis zur Zersetzungstemperatur von 350 °C als linear elastisch in Berechnungen der Tragfähigkeit eingehen, da sein Verhalten weniger stark durch den Glasübergang T_g geprägt ist. Dieser Umstand würde dazu führen, dass bei Nachweisen der Feuerwiderstandsdauer, wie sie in Kapitel 10.6 über analytische Modelle vorgestellt werden, noch bessere Näherungen für Ausnutzungsgrade der Tragelemente unter 0,3 erreicht werden können.

Man muss betonen, dass die Ergebnisse und ihre Auswertungen nur und ausschließlich für diese Werkstoffe gelten und nur bedingt auf Berechnungen anderer GF-Kunststoffe übertragbar sind.

Über die vergleichenden Untersuchungsmethoden mittels DSC, TGA und DMA der Thermischen Analyse ist dem glasfaserverstärkten Phenolharz eine wesentlich höhere Temperaturbeständigkeit zuzuschreiben. Die Unterschiede zwischen GF-Polyesterharz und GF-Vinylesterharz sind formal und würden bei einer Entscheidung für praktische Anwendungen aufgrund der leicht höheren thermischen Belastbarkeit zugunsten des Vinylesterharzes ausfallen.

Da aber GF-Polyesterharz den größten Absatzmarkt hat, wird dieses Material im weiteren Verlauf der Arbeit experimentell untersucht. Hierzu werden profilierte Träger bei thermischer und mechanischer Belastung unter Drei-Punkt-Biegung beansprucht.

9. Brandversuche

9.1. Allgemeines

Die Brandversuche bilden die Grundlage zur Beschreibung von glasfaserverstärkten ungesättigten Polyesterharz-Biegeträgern unter dem Lastfall Brand bei simultaner mechanischer Belastung. Dies ermöglicht eine Materialbeschreibung als Funktion der Zeit und Temperatur. Weiterhin stellt die ermittelte Feuerwiderstandsdauer Referenzwerte dar, die zur Validierung der Simulationen dienen. Es können Parallelen zum Tragfähigkeitsverlust der Thermischen Analyse gezogen werden und Aussagen über den Nutzen der thermischen Analyse zur Generierung von Eingangsgrößen in thermischen und thermo-mechanischen Programmberechnungen getroffen werden.

9.2. Versuchsaufbau

9.2.1. Probenmaterial

Die untersuchten glasfaserverstärkten ungesättigten Polyesterharz-Profile (siehe Kap. 1.4) wurden aus 6,0 m langen Standardlieferlängen auf 1,6 m lange Elemente abgelängt. Die verwendeten IPE-Profile hatten die Querschnitte $120 \times 60 \times 6 \times 6$ mm und $160 \times 80 \times 8 \times 8$ mm mit $(H \times B \times t_{\text{Flansch}} \times t_{\text{Steg}})$. Mit diesen Abmessungen stellen sie Standardprofile dar, die weltweit vertrieben werden und somit die beiden Auswahlparameter erfüllten. Wie in Kapitel 3.1 evaluiert, stellte das Schneidverfahren mittels Kappsäge ohne Einsatz von Kühlflüssigkeit das geeignete Verfahren dar. Ziel war es, die Profilträger zu kürzen, ohne sie dabei mechanisch zu schädigen oder das Material nachhaltig zu beeinflussen. Die Profilträger wurden über einen Zeitraum von bis zu 5 Monaten in der Brandhalle gelagert. Die Raumtemperatur lag konstant bei $20,9$ °C und es herrschte eine kontrollierte Luftfeuchtigkeit von $31,9$ %.

Die Dimensionierung der Versuchsanlage richtete sich nach den Abmessungen des Kleinen Versuchsofens (KVO) der Brandhalle der Abteilung für Bauphysik der EMPA Dübendorf, wo der Aufbau und die Durchführung der Versuche stattfanden. Wie schon bei der Thermischen Analyse wurden auch hier die Versuche im Drei-Punkt-Biegemodus durchgeführt. Um die vorhandene Ofenöffnung in ihren maximal nutzbaren Abmessungen zu erhalten, wurde ein Rahmen aus HEB-300-Stahlprofilen konstruiert und auf den Betonsockel des Ofenrandes aufgesetzt. Auf diesen Rahmen wurde ein Joch errichtet, welches aus den gleichen Profilen bestand wie der Rahmen, siehe Abb. 9.1.

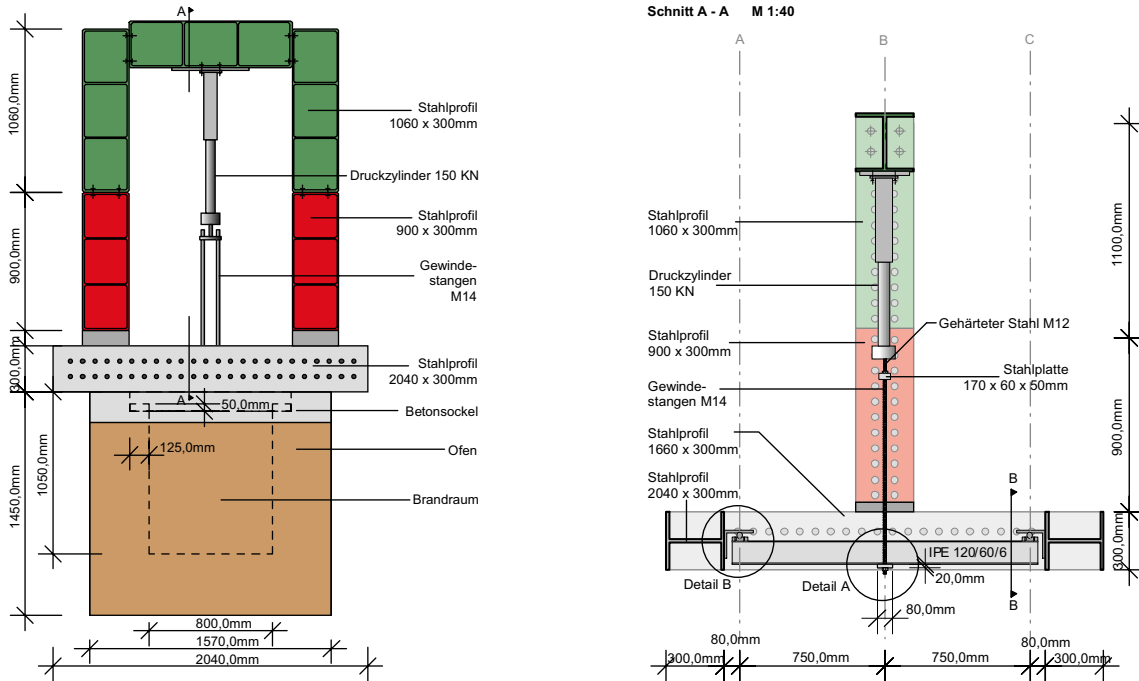


Abb. 9.1 Ansicht des Kleinen Versuchsofens KVO mit Prüfanlage, Konstruktionsansicht der Prüfanlage

An den Riegel des Jochs wurde über eine Kopfplatte ein Druckzylinder angeschlossen. Eine Druckmessdose wurde direkt am Kolben des Druckzylinders (Typ Hydrel 2NKX, Prüfkraft 150 kN) befestigt. Zwei Gewindestangen dienen als Zügelemente, die durch eine mit Bohrungen versehene Stahlplatte geführt wurden, siehe Abb. 9.2.

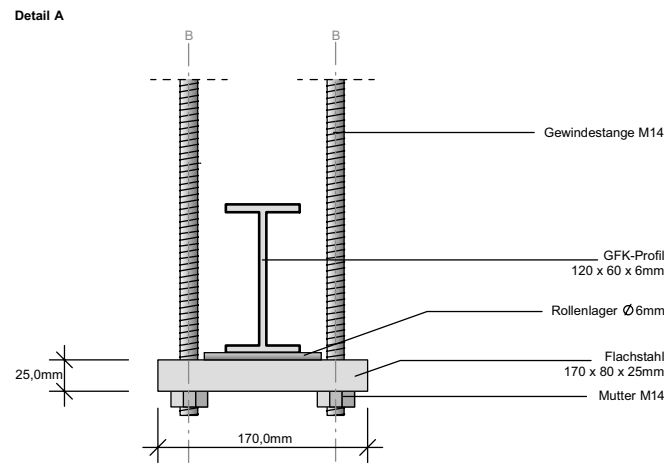


Abb. 9.2 Detail des Lasteinleitungsbereichs

Die Stahlplatte mit den angehängten Gewindestangen wurde über ein kurzes Gewindestück aus gehärtetem Stahl an die Druckmessdose angeschlossen. Als Lasteinleitungsfläche für die Profile wurde am unteren Ende der Zügelemente eine Stahlplatte eingebaut. Stahlhüllrohre mit 5 mm Wandstärke schützten die Gewindestangen während der Brandversuche vor direkter Beflammung.

Die Auflager wurden als Rollenlager ausgebildet, Abb. 9.3.

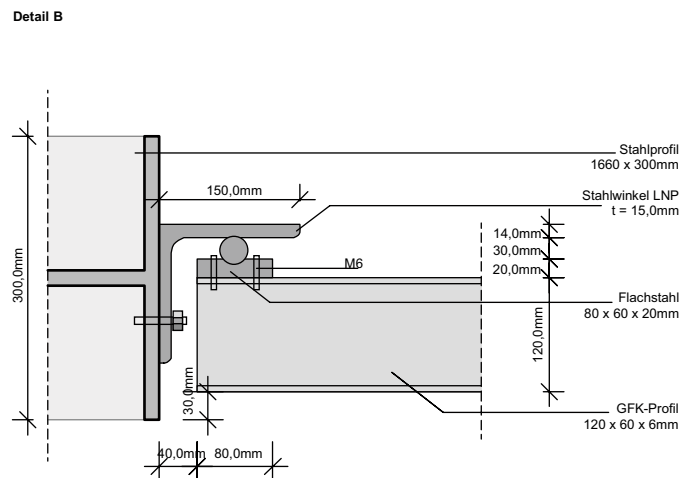


Abb. 9.3 Ausbildung des Auflagerbereichs

Auf dem Profil lag ein 20 mm starkes Stahlblech, das in Querrichtung eine runde Aussparung hatte, die dem darauf aufgelegten Radius des Rundstahlvollprofils entsprach. Bei Lasteinleitung wurde das Rundstahlvollprofil gegen den Stahlwinkel (LNP) gedrückt, der mit M24-Schrauben an dem Rahmen befestigt war. Durch den Abstand von 40 mm des Profils zum Winkel, wurde die infolge Durchbiegung entstehende Profilverdrehung im Auflagerbereich berücksichtigt.

Aufgrund der Höhe des Jochs musste die Rauchgas-Absaugungsanlage des Ofens versetzt werden. Dies führte zwangsläufig zu einer nun notwendigen Neukonstruktion eines einfachen Raumabschlusses, siehe Abb. 9.4. Dieser diente vor allem zum Schutz der Versuchsanlage vor der entstehenden Wärmefreigabe, aber auch als Raumabschluss für entstehende Rauchgase.

Die Brandkiste wurde aus feuerfesten Faserzementplatten aufgebaut, die in ihren Abmessungen dem inneren Ofenrand des KVO entsprachen. Der Innenraum des Raumabschlusses wurde mit 50 mm Steinwolle ausgekleidet und abschließend mit einer Gipsschicht versiegelt. Für Beobachtungen und Videoaufzeichnungen wurden seitlich in die Faserzementplatten zwei feuerfeste Glasscheiben 250 mm x 250 mm eingebaut. Durch Bohrungen im Deckel des Raumabschlusses wurden die Mess- und Belastungseinrichtungen der Versuchsanlage geführt, Abb. 9.4.

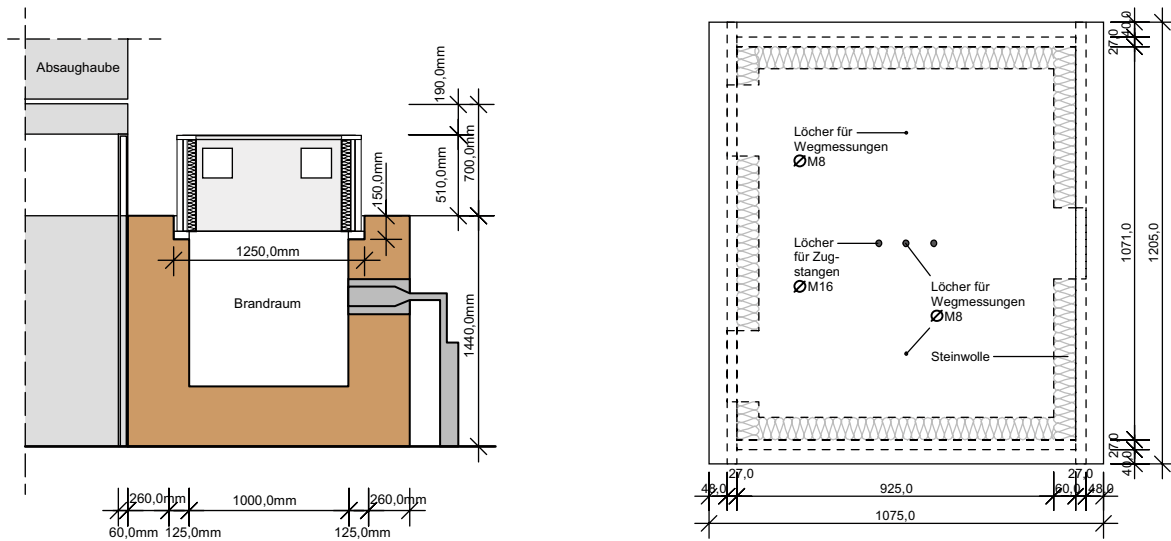


Abb. 9.4 Raumabschluss auf dem KVO ohne Versuchsanlage, Schnitt durch die Konstruktion des Raumabschlusses

Um die Auflagerbedingungen vergleichbar zu halten, musste für die Versuche mit den IPE-160-Profilträgern die gesamte Versuchsanlage um 30 cm angehoben werden. Dafür wurde sie auf Holzklötze 300 x 300 x 400 mm gehoben. Aufgrund des hohen Eigengewichtes der Gesamtkonstruktion waren keine weiteren Sicherungsmaßnahmen notwendig. Die Führungsöffnungen des Raumabschlusses, welche die Vergrößerungen betrafen, wurden modifiziert.

9.2.2. Messeinrichtung und Messwerte

Die Brandversuche wurden in dem kleinen Horizontalofen (Abb. 9.5) durchgeführt. Der Brandraum hat ein Volumen von $0,5 \text{ m}^3$. Die Feuerung des Ofens wird durch zwei Ölbrenner übernommen, die an einer Seite parallel angeordnet sind. Die Ofenöffnung erlaubt es, Probekörper mit 1050 mm Breite und 1250 mm Länge zu untersuchen. Sechs auf dem Ofen platzierte Thermolemente zeichnen zeitgleich zu den Brandversuchen die Temperatur des Innenraums auf. Je drei Thermolemente sind gleichmäßig über die Ofenlänge auf beiden Seiten verteilt. Die Möglichkeit einer mechanischen Belastung ist nur durch zusätzliche Konstruktionen möglich.



Abb. 9.5 Aufsicht auf den KVO mit den Thermolementen zur Gasraumtemperaturmessung und der Profilführung über die Ofenöffnung

Alle Versuche am Horizontalofen sind durch die Brandbeanspruchung entsprechend der ISO 834 der Einheitstemperaturzeitkurve ETK belastet. Die ISO 834-Kurve steht für eine modellhafte Entwicklung eines natürlichen Brandes, wie sie in Kapitel 2.5 durch die Abb. 2.12 dargestellt wird.

Um die Kraft aufzubringen, wurde ein Amsler Pendelmanometer (Abb. 9.6) verwendet. Der aufgebaute Druck wurde über Öldruckschläuche zum Druckzylinder geführt. Die Bedienung des Gerätes geschieht manuell. Deshalb war es erforderlich, dass vorab mehrere Belastungstestläufe durchgeführt wurden. Dies sollte sicherstellen, dass die Kraft mit einer einheitlichen Belastungsgeschwindigkeit aufgebracht werden konnte. Dabei stellte sich heraus, dass die Belastungseinrichtung am Beginn des Druckaufbaus leicht zeitverzögert reagierte, da zuerst ein entsprechender Druck im Leitungssystem aufgebaut werden musste. Anschließend war es möglich, eine Belastungsgeschwindigkeit zu halten und eine lineare Belastung bis zum gewünschten Kraftmaximum aufzubringen. Die Kraft wurde direkt über die am Druckzylinder befindliche Druckmessdose ausgelesen.



Abb. 9.6 Amsler Pendelmanometer mit Druckleitung zum Prüfzylinder, Belastungseinrichtung außerhalb des Raumabschlusses, Zugeinrichtung ohne Raumabschluss

Die durch die Kraft am Probekörper hervorgerufenen Deformationen wurden mit Wegaufnehmern direkt am Profil gemessen, siehe Abb. 9.7. Als Messstellen wurden die Viertelpunkte (Abstand 250 mm) der beflamten Länge 1000 mm definiert. Anfänglich wurden die Wegaufnehmerspitzen am Profil durch aufgeklebte Haltepunkte fixiert. Dabei wurde die Erfahrung gemacht, dass dies zu Verformungen der Wegaufnehmer führt, wenn sich das Profil zum Bruchzeitpunkt stark zu deformieren beginnt. Deshalb wurde im Weiteren darauf verzichtet. Die Durchbiegung wurde mit einem Wert pro Sekunde aufgenommen.



Abb. 9.7 Konstruktion zur Wegmesserfixierung an den Viertelpunkten, Aufnahme der Wegaufnehmer auf dem Profil an den Messstellen II und III

Zu den bereits erwähnten Messungen der sechs Ofenraumtemperaturen, deren Mittelwert der genormten Einheitstemperaturzeitkurve ETK entsprach, wurden am Profil 12 Messstellen zur Oberflächentemperaturmessung appliziert, deren Verteilung und Bezeichnung in Abb. 9.8 dargestellt ist. Die Messstellen der Temperaturen am Flansch entsprachen den Messpunkten der Wegaufnehmer an der Profilloberfläche.

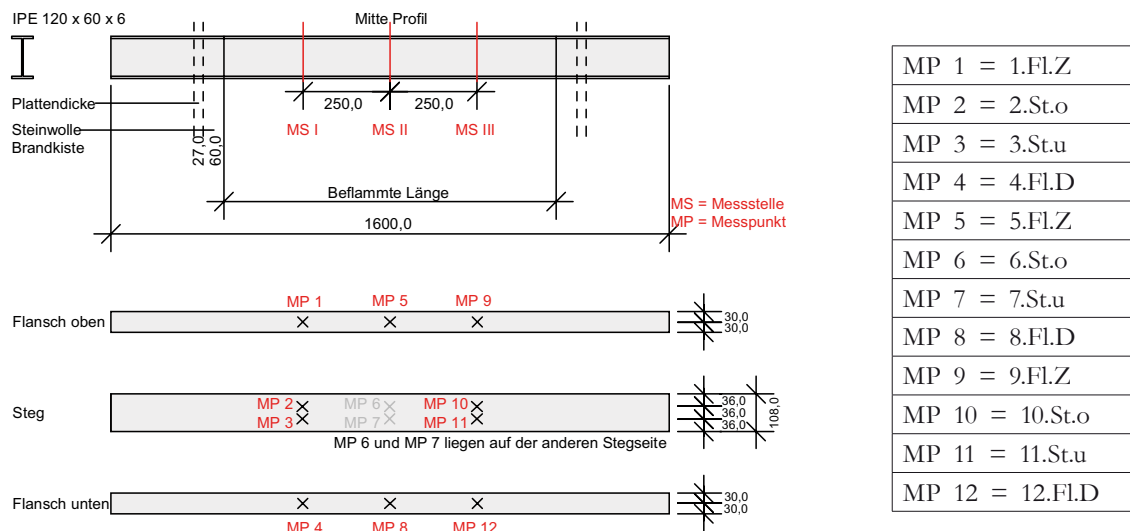


Abb. 9.8 Anordnung der Temperaturmessstellen und Messpunkte am Profil mit der Bezeichnungskonvention der Messpunkte

Die Temperaturaufzeichnung des Ofenraumes erfolgte über eine Verteilerstation neben dem KVO. Von diesem gelangten die Signale über einen Datenumwandler zur Erfassung und Weiterleitung in eine Datenverarbeitungssoftware. Die weiteren Temperaturaufzeichnungen wurden direkt in eine Messbox des Datenumwandlers übertragen.



Abb. 9.9 Messbox der Ofentemperaturen und Rückseite der Messbox zur Aufnahme der Temperaturen des Profils

Die Datenverarbeitung erfolgte an einem Notebook. Dazu wurde ein Datenbankprogramm verwendet, das an der EMPA, Abteilung für Bautechnologie, entwickelt wurde. Die Messfrequenz von einem Messwert pro Sekunde wurde, wie bei der Durchbiegung, beibehalten.

9.2.3. Überprüfung der Mess-Einrichtung

Um einerseits die Versuchsanlage auf ihre Tauglichkeit zu prüfen und andererseits die Mess-Einrichtung auf das Materialverhalten abzustimmen, wurden Versuche unter Raumtemperatur durchgeführt. Die IPE-120-Profile wurden mit 30 % (10 kN) der rechnerisch bestimmten Bruchlast von 33,09 kN belastet. Diese Höhe der Belastung sollte verhindern, dass die Querkrafteinleitung an den Auflagern zu einem maßgebenden Bruchkriterium wird. Um in den Untersuchungen möglichst in einem Bereich maßgebender Biegespannungen zu bleiben, wurde eine Laststeigerung ausgeschlossen. Bei einer versuchsweisen Laststeigerung auf ~ 20 kN versagte das Profil im oberen Flansch-Steg-Übergang auf Schub. Auch war ein seitliches Ausweichen quer zur Längsachse des Profils festzustellen, welches durch Schlupf der Versuchsapparatur im Bereich der Zugstangen begünstigt wurde. Um diese translatorische Bewegungsrichtung in den weiteren Versuchen auszuschließen, wurde über dem Raumabschluss an den vertikalen Rahmenelementen des Jochs über Querverbindungen eine konstruktive Aussteifung errichtet. Um ein seitliches Ausweichen des Trägers an den Auflagern zu verhindern, wurden außerhalb des Brandraums an den Rollenlagern hölzerne, an die Profilform angepasste Aussteifungen angebracht. Vertikale Bewegungen und Verdrehungen des Profils während der Belastung wurden dadurch jedoch nicht behindert, siehe Abb. 9.10.



Abb. 9.10 Versagen des Profils im Auflagerbereich, Auskippen des Profils bei erhöhter Belastung, Aussteifungskonstruktion zur Verminderung translatorischer Bewegungen, Aussteifungen im Auflagerbereich

9.3. Wahl der Thermoelemente und deren Applikation

Die meisten elektrischen Leiter liefern ein thermoelektrisches Signal, wenn sie sich in einem Temperaturgradienten befinden. Bezieht man die zu messenden Temperaturbereiche sowie die Forderung nach geringen Messwertabweichungen mit ein, so ergibt sich eine eingeschränkte Auswahl an Thermoelementen. Mit den heute zur Verfügung stehenden Werkstoffen kann mit Thermopaaren im Temperaturbereich von -270 °C bis $+2600\text{ °C}$ gemessen werden. Allerdings kann nicht der gesamte Bereich mit einem einzigen Thermopaar abgedeckt werden. Jede Materialkombination besitzt einen definierten Anwendungstemperaturbereich sowie spezifische Eigenschaften. Die DIN EN 60584 Teil 1 definiert acht der zehn Thermopaare: die Typen K, T, J, N und E sowie die Platin-Thermopaare R, S und B.

Im Allgemeinen teilt man Thermopaare in zwei Kategorien: Thermopaare aus Edelmetallen und solche aus unedlen Metallen, wie zum Beispiel Thermopaare Typ K (Nickel-Chrom/Nickel-Aluminium). Letztere haben einen eingeschränkteren Temperaturbereich (0 bis 1200 °C bei kurzzeitigem Einsatz) sowie einen Mangel an thermoelektrischer Stabilität, bieten aber den Vorteil eines stärkeren Messsignals. Daraus erklärt sich das gesteigerte Interesse am Thermopaar Typ N (Nickel-Chrom-Silizium) mit der Aussicht auf Edelmetalleigenschaften zu Preisen von unedlen Thermopaaren.

Stabilitätsprobleme können in verschiedenen Formen auftreten. Zum Beispiel eine Langzeitdrift, die bei Dauereinsatz in hohen Temperaturen entsteht. Sie wird durch eine Änderung der Materialzusammensetzung durch Oxidation verursacht. Bei Temperaturen über 800 °C kann bei Typ K durch Oxidation in Luft die Homogenität der Thermodrähte gestört werden, was zu Messfehlern von mehreren Prozent führt. Bei [17] wird angegeben, dass dies bei einer Temperatur von 400 °C zu Fehlern von bis zu ≤ 5 Kelvin führen kann. Gründe sind meistens strukturelle Inhomogenitäten im Werkstoff. Beim Typ N sind solche Instabilitäten infolge von entwickelten Legierungen ausgeschlossen. Für den Typ N ist die Hysterese¹ zwischen 200 °C und 1000 °C mit einem Höchstwert von 2 bis 3 Kelvin bei 750 °C angegeben. Im Vergleich dazu betragen die Hysterese bedingten Abweichungen 7 bis 10 Kelvin bei „konventionellen“ Thermopaaren.

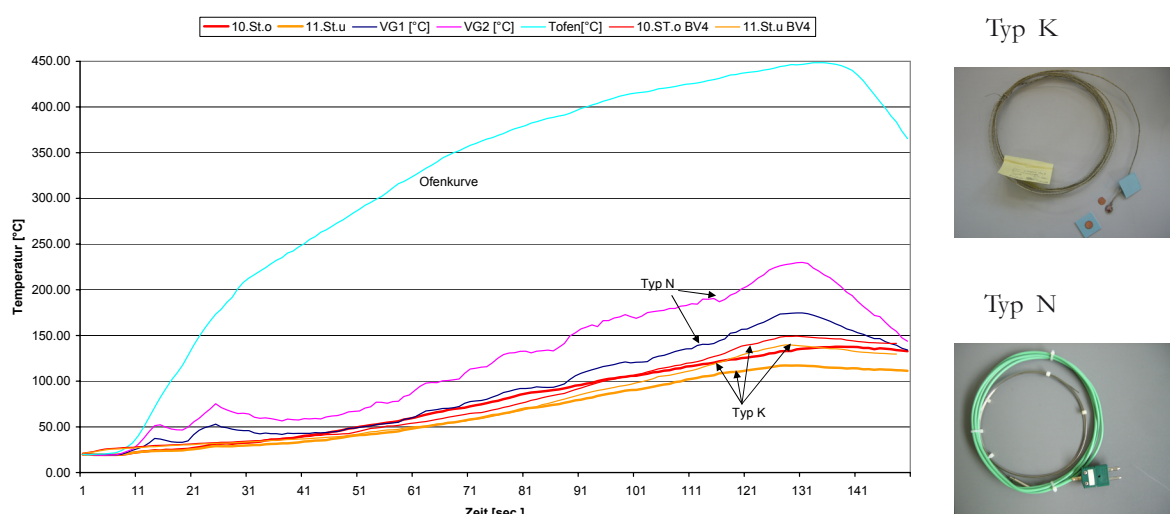


Abb. 9.11 Temperaturmessungen im Vergleich - Thermoelement Typ N und Typ K

Zur Auswahl des geeigneten Thermopaars für eine spezifische Messanwendung müssen die physikalischen und chemischen Umgebungsbedingungen, die Aufenthaltsdauer in der Messzone sowie die Genauigkeitsanforderung berücksichtigt werden. In Abb. 9.11 ist der Vergleich der Thermoelemente Typ N und K an der Messstelle III über die Messpunkte 10.St.o und 11.St.u dargestellt. Die Thermoelemente Typ N bestehen aus einer 2 m langen Teflon-Anschlussleitung mit einem 0,5 mm Fühler des Mantelrohrdurchmessers.

Die Thermoelemente Typ N mit VG1/VG2 zeigen im Verhältnis zu den komplementär gemessenen Temperaturen der Messpunkte 10.St.o und 11.St.u mit den Thermoelementen Typ K bei gleicher Zeit höhere Temperaturen an. Auch wurden größere Differenzen zwischen VG1 und VG2 bis maximal 51 °C aufgezeichnet. Weiterhin ist der Verlauf der Kurve Typ N durch starke Schwankungen gekennzeichnet, was darauf schließen lässt, dass hier mögliche Umgebungseinflüsse mit in die Temperaturmessung eingeflossen sind. Die Temperaturen des Typ K zeigen bei gleicher Versuchsdauer größere Abweichungen (um 110 °C tiefere Temperaturen) am gleichen Messpunkt. Infolge der großen Streuung der Messkurven stellt sich die Frage einer anderen Applikationstechnik, um die Einflussnahme äußerer Umstände zu reduzieren.

¹ griech.: hysteros = hinterher, bezeichnet das Fortdauern einer Wirkung nach Wegfall ihrer Ursache

Daraufhin wurde die Applikationsmethode verändert.

Die folgenden Verlegetechniken über die Profillänge wie das

- Verkleben mit Epoxidharz - Typ N/Typ K
- Einlegen in ein Keramikband - Typ N, Abb. 9.12c
- Einschlitzn der Profile mit anschließendem Verkleben mit Epoxidharz Typ N und Typ K, Abb. 9.12b

sowie die Applikationsmöglichkeiten der Messspitze durch

- eine Kupferplatte mit Keramikplättchen-Isolierung mittels Wasserglas - Typ K, Abb. 9.12c
- das frei aufliegende Ende der Messspitze - Typ N/Typ K, Abb. 9.12a
- eine frei aufliegende Kupferplatte an der Profloberfläche- Typ K, Abb. 9.12d
- das Einschlitzn der Profile mit anschließendem Verkleben mit Epoxidharz - Typ K

wurden getestet.

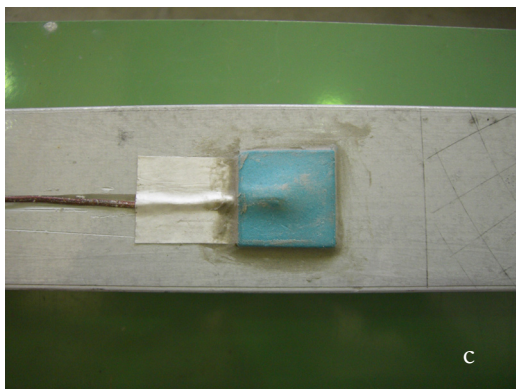
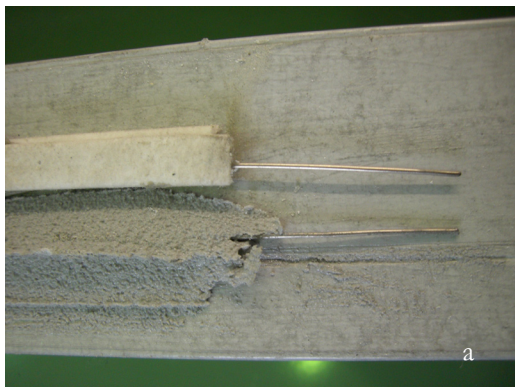


Abb. 9.12 Auswahl einiger Applikationstechniken an verschiedenen Messstellen

Abb. 9.12 zeigt sowohl untersuchte Verlege- als auch Applikationstechniken. Das Verkleben (Abb. 9.12a) wurde mit einem lösungsmittelfreien thixotropen, d. h. bei Rühren sich verflüssigenden 2-Komponenten-Armierungskleber auf Epoxidharzbasis Sikadur-30 von Sika vorgenommen. Da dem Kleber keine tragende Wirkung zukam, wurde die Aushärtezeit auf einen Tag beschränkt, da bei kurzen Härtezeiten mit geringeren Festigkeiten zu rechnen ist. Dazu wurde das Thermoelement Typ N in Trägerlängsrichtung aufgelegt und mit Epoxidharz verklebt. Die Applikation der Thermoelemente Typ N gestaltete sich problematisch. Das 2 m lange Mantel-Thermoelement mit elektrisch isolierter Messspitze kann zu Anpassungszwecken an die Messstelle gebogen werden, ohne dabei die thermischen Eigenschaften zu verändern, muss aber über die Profillänge aus dem Brandraum geführt werden. Durch die extrem elastischen Eigenschaften gelang es nur über stellenweise Fixierungen, das Thermoelement zu verlegen. Nach dem Aushärten des Epoxidharzes konnten die zur Befestigung verwendeten Klebestreifen entfernt und die Klebeflächen gesäubert werden.

Parallel wurde ein Thermoelement gleichen Typs in zwei einseitig klebende hitzefeste Keramikbänder (2 x 9 mm) der Firma Wisabax AG eingelegt, Abb. 9.12a. Bei beiden Thermoelementen lag die Messspitze frei auf dem Profil auf. Die Temperaturen als Funktion der Zeit sind in Abb. 9.13 durch die Verläufe T2 und T3 dargestellt. Die Temperaturen stellen die obere Messwertgrenze der unterschiedlichen Applikationen dar.

In Abb. 9.12c und d wurden die Thermoelemente Typ K in einen eingefrästen Schlitz eingelegt und die Messspitze mit einem Welder Schweißgerät Modell J60M an ein Kupferplättchen geschweißt. Die Schlitz wurden mittels einer Diamant-Trenn-Schleifscheibe D1A1R75-2-10D357GAG (Fa. Pferd) mit einer Schnittbreite von 2 mm ausgeführt. Diese Breite entspricht ungefähr der Breite der Thermodrähte EGAR-050-K-RGRS von 2 x 0,5 mm. Die Adern sind mit R-Glasfasern 2-fach umspinnen und der Mantel mit R-Glasfasergeflecht isoliert, so dass die Thermoelemente passgenau eingelegt werden konnten. Die rechteckig geschnittenen Plättchen NefalitBio der Firma Kapyfract sind asbestfreies Plattenmaterial mit keramischen Fasern, klassifiziert bis 1200 °C maximaler Temperaturbeanspruchung. Ein Bindemittel aus Talk und Wasser wurde angemischt, um die NefalitBio-Plättchen über die Kupferplatten zu kleben. Abb. 9.12d zeigt einen Versatz der Klebung, so dass die Kupferplatte auf dem Profil frei auflag.

In Abb. 9.13 ist über T1 die abgedeckte Variante dargestellt. Sie bildet die untere Temperaturgrenze der Messwerte. So ergibt sich bei 118 Sekunden eine maximale Differenz von ~ 75 °C beider Messverfahren. Die Variante mit frei aufliegenden Kupferplättchen ist nicht aufgeführt worden, da diese einen näherungsweisen Temperaturverlauf der ET-Kurve aufwies.

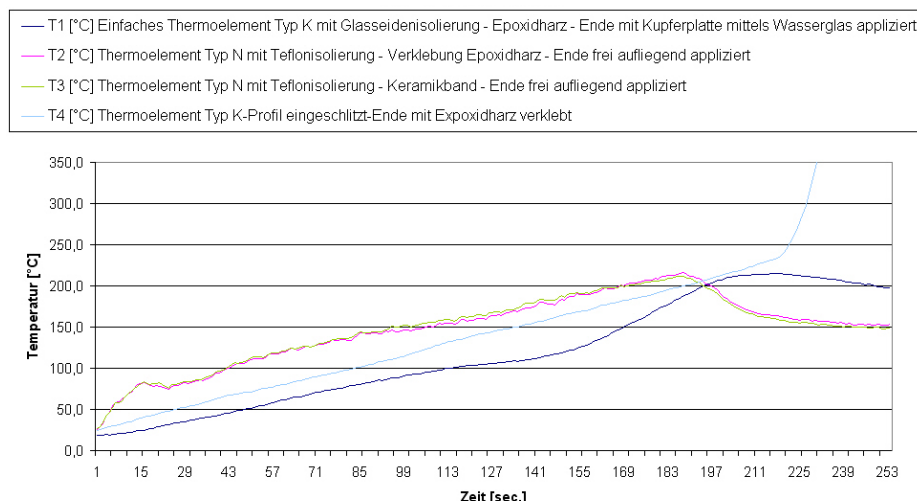


Abb. 9.13 Vergleich der Applikationstechniken über die Temperaturdifferenzen

Die bereits angesprochene Flexibilität gepaart mit einer geringen Biegsamkeit führten zum Ausschluss der Thermoelemente Typ N in dieser Versuchsanordnung. Ein anderer Grund liegt im Verlust des Thermoelements nach einmaliger Anwendung durch die Applikationsmethode.

Aufgrund der gewonnenen Erfahrungen wurde das Thermopaar Typ K gewählt und dessen Messspitze in einem eingefrästen 3 bis 5 cm langen Schlitz verlegt, der bis zum Messpunkt führte und anschließend mit Epoxidharz verklebt wurde. Auf die Verklebung wurde ein Teflonstreifen mit einer darüber liegenden Aluminiumplatte gelegt. Auf diese Weise wurde der Druck, der mit einer Schraubzwinde erzeugt wurde, gleichmäßig auf den Messpunkt verteilt. Den Unterschied zwischen einer "nur" verstrichenen Epoxidharzverklebung und dem Bereich eines nachbehandelten Messpunktes zeigt Abb. 9.14. Der Vorteil liegt in einer flächenbündigen und porenfreien Verfüllung der Kavität.

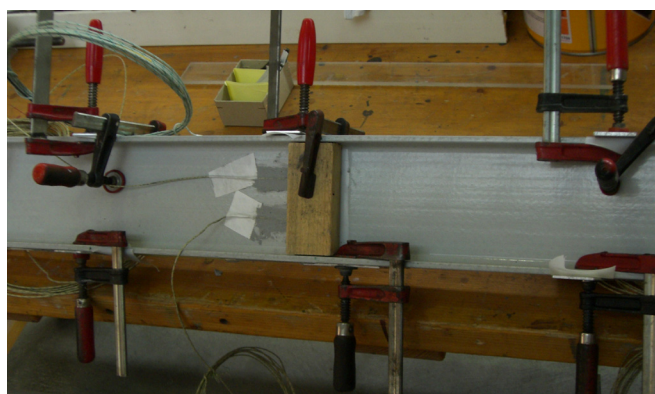


Abb. 9.14 Verklebung der Messpunkte und das Ergebnis mit der flächenbündigen Messstelle MIII des oberen Flansches

9.3.1. Prüfumfang und Messablauf

Insgesamt wurden 11 weitere Brandversuche mit glasfaserverstärkten Polyesterharzprofilen durchgeführt. Diese gliedern sich in folgendes Messprogramm:

Tabelle 9.1 Übersicht der Versuchsdurchführungen

Profiltyp	Versuchsanzahl	Messwerte			
IPE 120	3	x/F/T/t	x	=	Durchbiegung
IPE 160	3	x/F/T/t	F	=	Kraft
IPE 120	1	x/F/-/t	T	=	Temperatur
Steinwolle	1	x/F/T/t	t	=	Zeit
IPE 120	1	x/-/-/t			
Clariant	1	x/-/T/t			
IPE 120 Eigenlast	1	x/-/T/t			

Die Profile wurden über die gesamte Versuchszeit mit der rechnerisch bestimmten und versuchstechnisch unter Raumtemperatur überprüften Kraft F von 10 kN belastet. Diese Belastung wurde anschließend gemäß Einheitstemperaturkurve der ISO 834 bis zum Erreichen des Bruchzustandes aufrecht erhalten. Zwischen der kraftgesteuerten Belastungsphase und der Brandphase wurde für einen Zeitraum von ≥ 2 min eine Haltephase eingelegt, so dass sich eventuell vorhandene Eigenspannungen des Materials abbauen konnten.

9.4. Ergebnisse

9.4.1. Temperaturverteilungen über die Profilhöhe und Profillänge / IPE 120

In Abb. 9.15 ist die Temperatur des untersuchten glasfaserverstärkten Isophthalsäurepolyester in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. In dem Vergleich der drei Brandversuche des IPE 120 an Messstelle I am Messpunkt 4.Fl.D zeichnet sich ein ähnlicher Kurvenverlauf ab. Dies zeigt sehr deutlich, dass die gewählte Applikation der Thermoelemente eine Methode ist, um reproduzierbare Temperaturmessungen zu erhalten. Wäre dies nicht der Fall, würde zum Beispiel infolge anfänglich großer Wärmeturbulenzen im Brandraum ein sehr viel individuellerer Messverlauf aufgezeichnet.

Zum Zeitpunkt von ca. 10 Sekunden kann ein schnellerer Wärmeanstieg an der Profilloberfläche der Messstellen I und III festgestellt werden. Dieser Umstand lässt sich durch die Brenneranordnung sowie die geometrischen Abmessungen des Ofens erklären. Unterhalb der Messstelle I sind die Ölbrenner angeordnet, was gerade im Zündungszeitpunkt zu höheren Temperaturen in diesem Bereich führt. Da die Brenner horizontal in Längsrichtung eingebaut sind, trifft der Wärmestrahle auf die hintere Wand und wird nach oben zur Messstelle III abgelenkt. Somit können sich in den ersten 10 Sekunden der Messung Temperaturdifferenzen von ≤ 10 °C ergeben.

Stellt man die Temperaturverläufe über die Profilhöhe an der Messstelle I als Funktion der Zeit dar, lässt sich eine gleichmäßige thermische Beanspruchung der Messpunkte feststellen, Abb. 9.16.

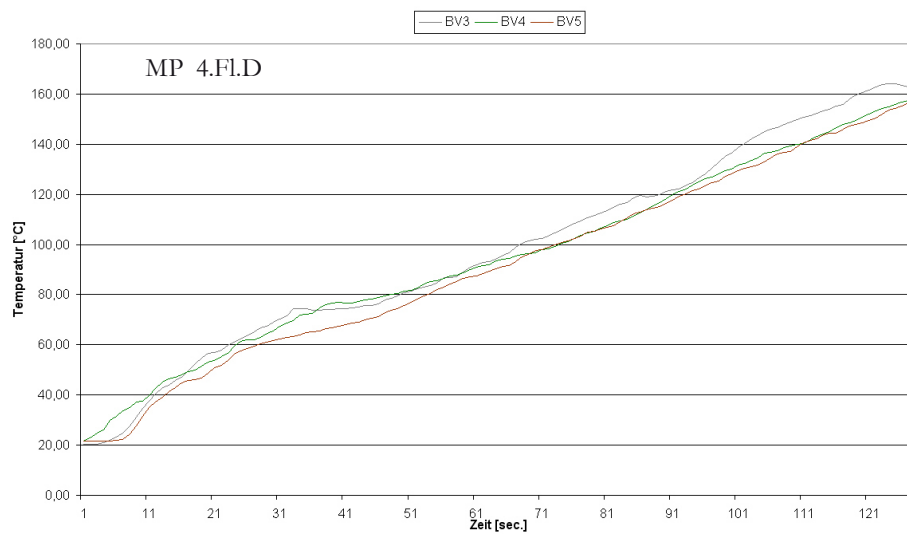


Abb. 9.15 Vergleich der Temperaturverläufe der drei Brandversuche am Messpunkt I

Ab einem Zeitpunkt von 45 bis 51 Sekunden kann eine Änderung der Geradensteigung am Messpunkt II beobachtet werden. Interpretiert man diesen Effekt als eine physikalische Veränderung des Materials, entsprechen die Auswirkungen einer Reduktion des Feuerwiderstandes von bis zu 81 Sekunden am Krafteinleitungsbereich.

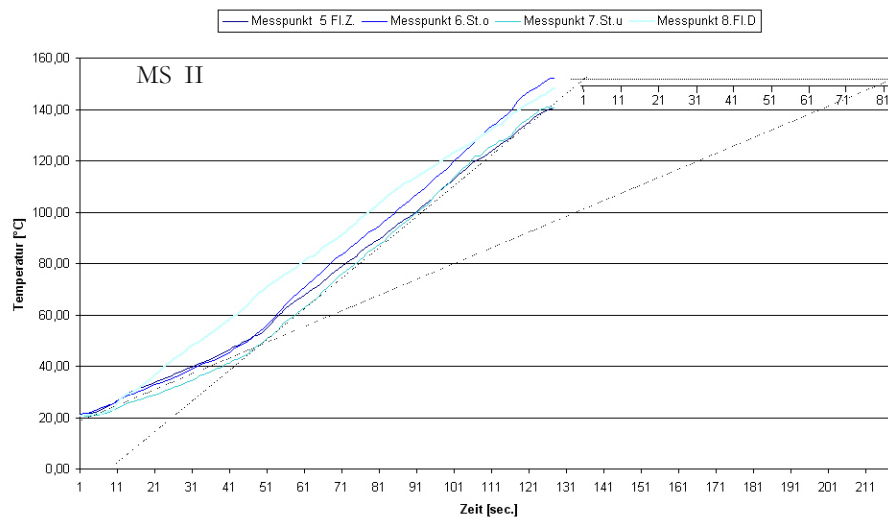


Abb. 9.16 Temperaturverlauf (Masterkurve) über die Querschnittshöhe an der Messstelle II

Durch eine grafische Umsetzung der gemessenen Temperaturen über die Querschnittshöhe an den Messstellen II und III lässt sich das Wärmeströmungsbild in Abb. 9.17 visualisieren. Anhand dessen wird deutlich, dass nicht nur die Ränder aller Flansche thermisch gesehen eine exponierte Lage einnehmen, sondern auch der obere Stegbereich. Die 1 steht für den thermisch am stärksten belasteten Bereich abnehmend bis zur 4. Der maximale Temperaturunterschied liegt bei maximal 18 °C, was einer zeitlichen Verschiebung von 16 Sekunden entspricht. Die Definition der Temperatureinteilung von 3 und 4 ist nicht ganz eindeutig und kann von Profilmitte zur Profilmitte variieren, siehe Abb. 9.18 bis 9.21. Dort ist die untere Stegtemperatur kleiner als die obere Flanschttemperatur.

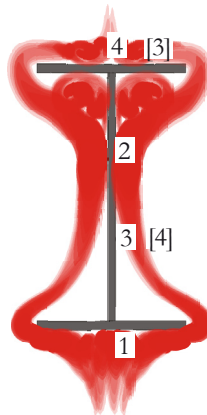


Abb. 9.17 Zeitaufnahme thermischer Strömungen über die Profilhöhe

Aus einem Vergleich der einzelnen Messpunkte der Brandversuche BV3 bis BV5 (IPE 120) kann ein fast deckungsgleicher Kurvenverlauf der Temperatur über die Zeit festgestellt werden. Das heißt, dass sich das Material auch bei kleineren zeitlichen Verzögerungen der Startzeit des Brenners und der Ausgangstemperaturen (Raumtemperatur $23\text{ °C} \pm 3 - 5\text{ °C}$) ähnlich verhält. Deshalb wurde der Masterkurvenverlauf aus den drei Brandkurven gebildet. Die Temperatur über die Profillänge ist in den Abb. 9.18 - 9.21 dargestellt. Über die Profillänge ergeben sich maximale Temperaturdifferenzen bis zu 30 °C. Dadurch wird deutlich, dass die Wahl des Querschnitts die Berechnung beeinflusst.

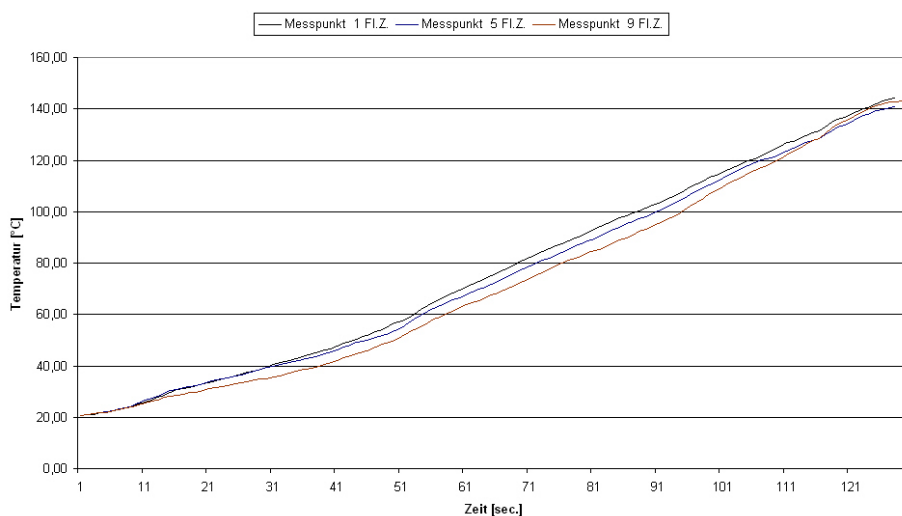


Abb. 9.18 Masterkurven der Zugflanschttemperaturen in Funktion der Zeit und Messstelle

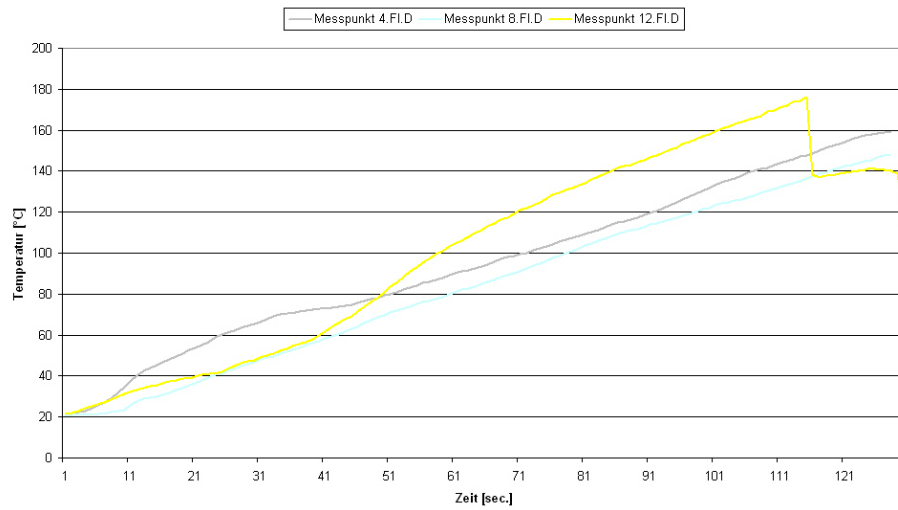


Abb. 9.19 Masterkurven der Druckflanschttemperaturen in Funktion der Zeit und Messstelle

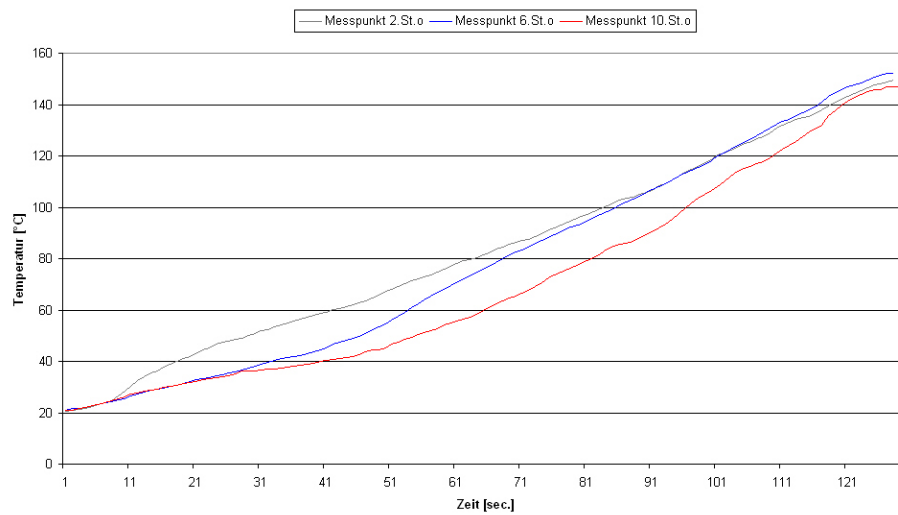


Abb. 9.20 Masterkurven der oberen Stegtemperaturen in Funktion der Zeit und Messstelle

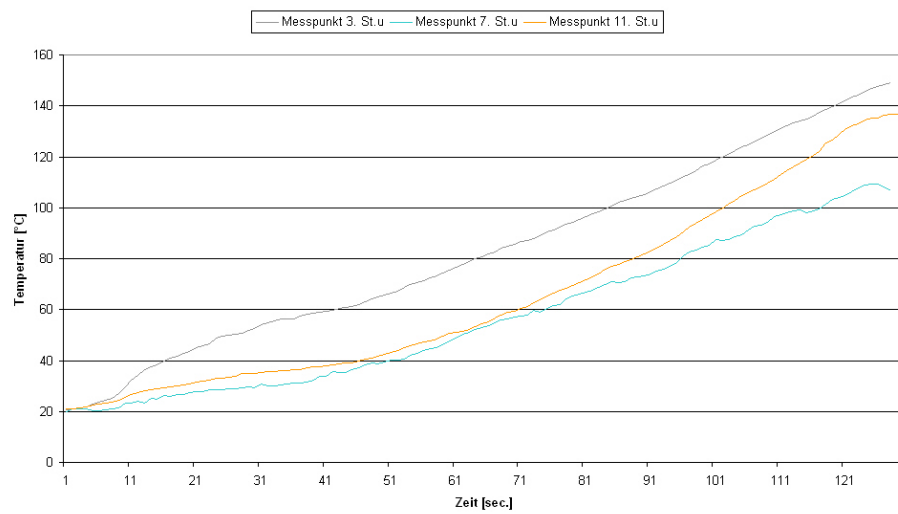


Abb. 9.21 Masterkurven der unteren Stegtemperaturen in Funktion der Zeit und Messstelle

Aus den Temperaturverläufen geht hervor, dass durch die Anordnung der Thermolemente auf den Flanschen Temperaturen gemessen wurden, die unabhängiger von exponierten Stellen und damit von der Wärmeströmung sind. Deutlich wird dies durch Abb. 9.18. Die dargestellte Masterkurve zeigt, dass über die Profillänge auf der oberen Flanschseite weniger als 10 °C Temperaturdifferenzen gemessen wurden. Anders ist dies hingegen am Druckflansch, dessen Temperaturen durch die angesprochenen Brenneranordnungen geprägt sind. Insgesamt weist diese aber einen linearen Verlauf auf und nicht die Steigungsänderungen und maximalen Temperaturdifferenzen der Stegtemperaturen. Am glasfaserverstärkten Polyesterharzträger werden über seine 1000 mm beflamte Länge unterschiedliche Temperaturen gemessen, die sich alle in niedrigen Toleranzbereichen bewegen, aber nicht ganz unerheblichen Einfluss auf die Bestimmung der Feuerwiderstandsdauer haben können. Dieser Einfluss wächst durch die derzeitigen Bemessungszeiten von weniger als 2 Minuten.

9.4.2. Messwerte als Funktion der Temperatur / IPE 120

Stellvertretend für die Brandversuche werden die Versuchsergebnisse der Durchbiegung x in Feldmitte und des Kraftverlaufs F mit dem Temperaturverlauf des Messpunktes 5.Fl.Z als Funktion der Zeit in Abb. 9.22 mit dem BV 4 grafisch dargestellt. Abb. 9.23 zeigt gesondert den ermittelten Elastizitätsmodulverlauf als Funktion der Temperatur/Zeit auf. Die Kurve TOfen bildet den Mittelwert der sechs Thermolemente des Ofens und entspricht im Verlauf der Einheitstemperaturzeitkurve.

Tabelle 9.2 Auswertung der Brandversuche des IPE-120-Biegeträgers

IPE 120		x_0	x_E	Δx	E_0	E_E	E_{Verlust}	$T_E/5.\text{Fl.Z}$	t	$\Delta \epsilon$
		[mm]	[mm]	[mm]	[%]	[%]	[%]		[min]	[%]
	BV 3	9,3	10,7	1,4	24430	15105	38,2	122,2	1:40	0,7
	BV 4	12,2	15,7	3,5	22803	13134	42,4	124,8	1:47	1,0
	BV 5	9,0	12,0	3,0	25226	18706	25,9	122,1	1:49	0,9
Abbruchkriterium: Kraftverlust ≥ 10 %; Index 0 - vor Brandphase, E - nach Brandphase										

Die Tabelle 9.2 fasst die Versuchsergebnisse der drei Brandversuche zusammen. Angegeben sind die Durchbiegung x_0/x_E , der Elastizitätsmodul E_0/E_E , die Endtemperatur T_E an der Profloberfläche am Messpunkt 5.Fl.Z vor der thermischen Belastung (Index 0) sowie zum Bruchzeitpunkt (Index E) und die Feuerwiderstandsdauer t . Als Versagenszeitpunkt wurde der Kraftverlust von ≥ 10 % angenommen. Bei einem durchschnittlichen Elastizitätsmodulverlust von 35,5 % und einem Kriechdehnungsanteil von 0,87 % tritt schlagartig der Bruch ein. Man kann davon ausgehen, dass kurz vor dem Bruch der noch erforderliche tragfähige Querschnittsanteil vorhanden ist. Dieser unterscheidet sich von dem thermisch geschädigten Querschnittsanteil, der seine Tragfähigkeit vollkommen verloren hat. Das schlagartige Versagen schließt mögliche Spannungsumlagerungen aus. Zum Bruchzeitpunkt haben die Trägeroberflächen eine Temperatur von 122,1 bis 124,8 °C am 5.Fl.Z und eine um bis zu 16 °C höhere Temperatur an dem Druckflansch der Messstelle II.

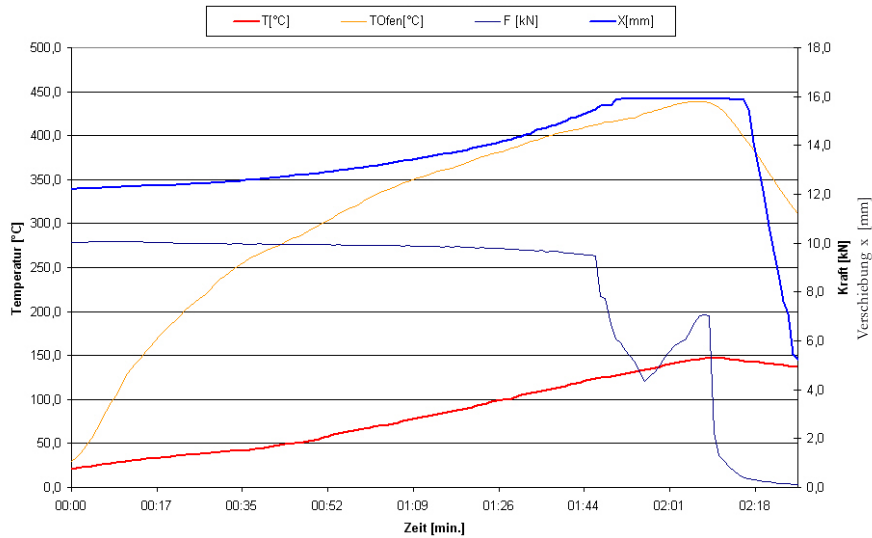


Abb. 9.22 Kraft- und Durchbiegungsverlauf in Funktion der Zeit und Oberflächentemperatur, BV 4

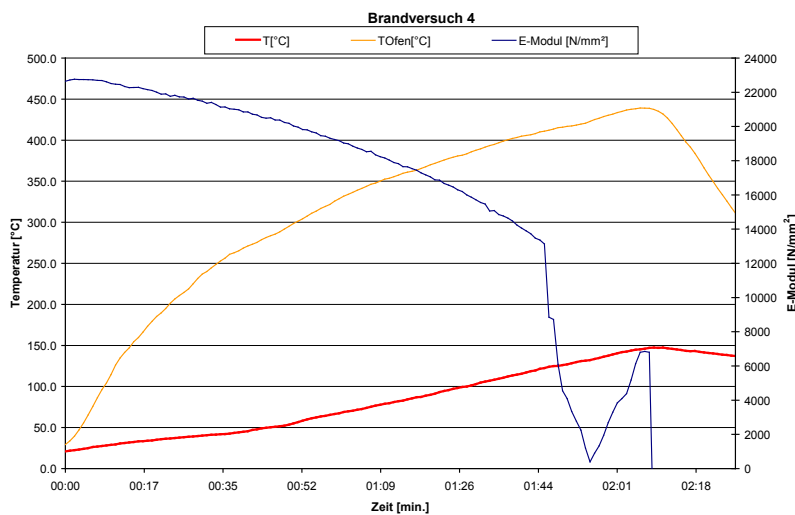


Abb. 9.23 Ermittelter Elastizitätsmodulverlauf in Funktion der Zeit und Oberflächentemperatur, BV 4

Die Bruchbilder zeigen ein Versagen im Druckflansch, was durch die Auswertungen der Versuchsüberwachung eindeutig bestätigt werden konnte. Das Versagen kann durch das Ausknicken der Fasern im Mikrobereich beschrieben, aber nicht einer Flanschseite zugeordnet werden. Der zusätzlich angeordneten Aussteifungskonstruktion Abb. 9.10 kam keinerlei Bedeutung zu. Nach dem Versagen des Flansches wurde der restliche Querschnitt überdrückt und die Druckzone verlief bis in den oberen Stegquerschnitt, wie in Abb. 9.24 zu sehen ist. Im oberen Zugflansch zeigten sich Delaminationen durch Querkzugkräfte an der Schichtgrenze von der Vlieslage zur ud 0-Schicht. Die optische Beschreibung der Träger reduziert sich auf eine wenig nennenswerte und geringe Bläschenbildung der obersten Schutzschicht bei leicht gelb-bräunlicher Verfärbung.



Abb. 9.24 Bruchbilder vom Druckflansch der IPE-120-Biegeträger

9.4.3. Temperaturverlauf über die Profilhöhe und Profillänge / IPE 160

Aus Vergleichsgründen wurden die Versuche nun mit den glasfaserverstärkten Polyesterharzträgern IPE 160 durchgeführt. Dadurch erhöhte sich das Widerstandsmoment W_y um mehr als das doppelte (Faktor 2,34) bei gleicher Belastung 10 kN, einem Auflagerabstand von 1400 mm und einer beflamten Länge von 1000 mm. Alle Versuchsrandbedingungen wurden ebenfalls beibehalten.

Vergleicht man die Temperaturverläufe der drei Brandversuche des IPE 160, lässt sich, wie schon bei den IPE-120-Trägerprofilen, eine gute Übereinstimmung feststellen. Bildet man aus den drei Brandversuchen des IPE 160 eine Masterkurve und stellt die Verläufe der Messpunkte grafisch über die Profilhöhe dar, kann die Wärmeströmung des Profils beschrieben werden, wie bereits in Abb. 9.17 dargestellt.

Die maximalen Temperaturdifferenzen über die Profilhöhe der drei Messstellen sind weniger signifikant und betragen an der MS II im Maximum nur 8 °C, Abb. 9.25. An den beiden Messpunkten 8.Fl.D und 12.Fl.D des Druckflansches liegen die gemessenen Temperaturen deutlich höher und zeigen über die Versuchsdauer größere, aber konstant bleibende Divergenz der Masterkurvenwerte bei ~ 30 °C. Dies ist durch die Ofengeometrie und die Brenneranordnung zu erklären. Wie aus den Abbildungen 9.25 und 9.26 zu erkennen ist, ergeben sich nur größere Temperaturdifferenzen über die Profillänge, wobei diese im Vergleich zum IPE 120 geringer sind, Abb. 9.27. Man kann sagen, dass sich bei größeren Profiltypen bei allseitiger Beflammung ein regelmäßiger Temperaturanstieg im Profil ergibt. Dadurch zeigt sich, dass bei kleineren Profiltypen die Geometrie eine größere Rolle bei der Temperaturverteilung spielt. Dieser Einfluss gewinnt insofern an Bedeutung, weil die damit verbundenen geringeren Dicken des untersuchten Querschnitts maßgebend für die Berechnung werden.

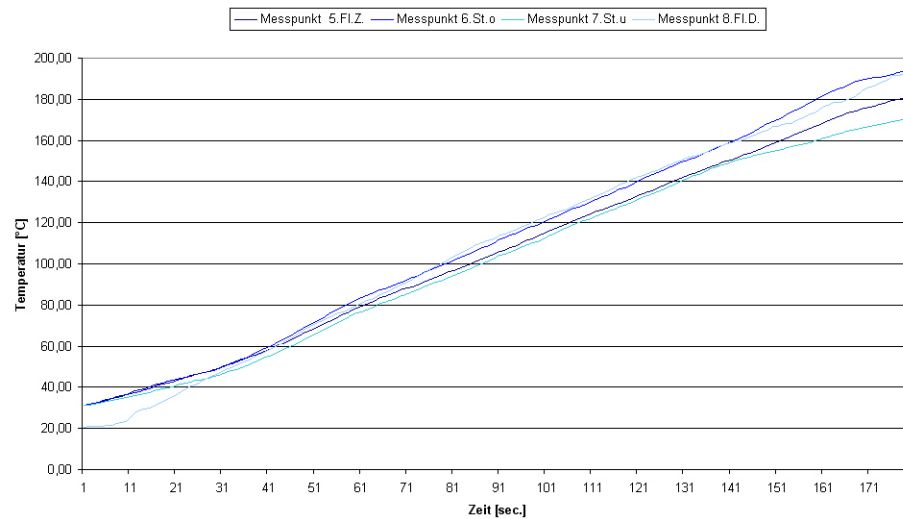


Abb. 9.25 Temperaturverlauf über den Querschnitt an Messstelle II

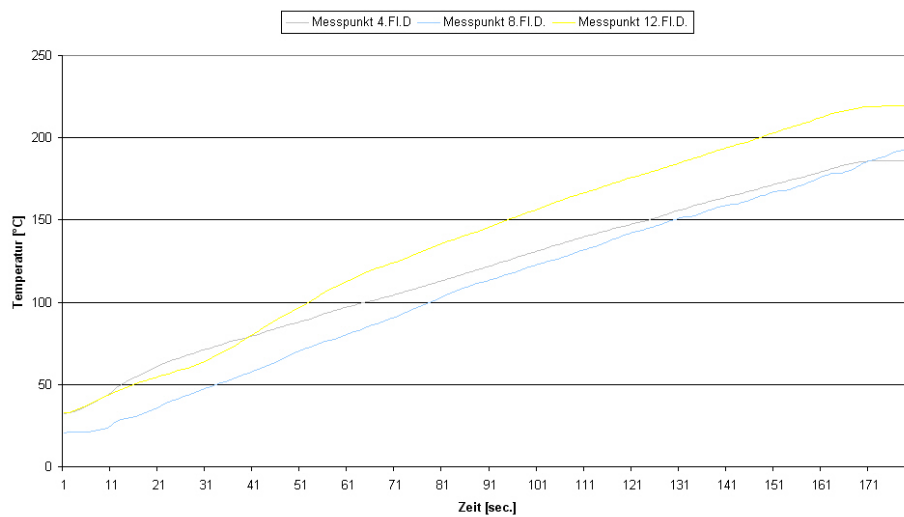


Abb. 9.26 Temperaturverlauf über die Profillänge - Druckflansch

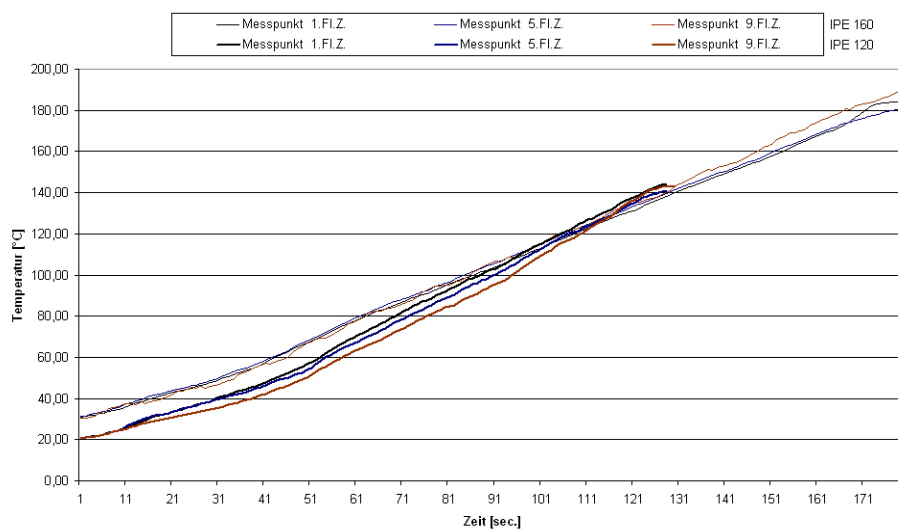


Abb. 9.27 Vergleich der Flanschttemperatureverläufe über die Profillänge zwischen IPE 120 und IPE 160

9.4.4. Messwerte in Funktion der Temperatur / IPE 160

Tabelle 9.3 Auswertung der Brandversuche des IPE-160-Biegeträgers

IPE 160		x_0	x_E	Δx	E_0	E_E	E_{Verlust}	$T_E/5.Fl.Z$	t	$\Delta \epsilon$
		[mm]	[mm]	[mm]	[%]	[%]	[%]		[min]	[%]
	BV 8	4,3	7,1	2,8	13827	6637	52,0	142,1	2:26	1,36
	BV 9	3,4	8,5	5,1	14711	5427	63,0	144,5	2:23	2,34
	BV 10	2,9	6,6	3,7	18219	7162	60,7	178	2:24	1,81
Abbruchkriterium: Kraftverlust ≥ 10 %; Index 0 - vor Brandphase, E - nach Brandphase										

Die Tabelle 9.3 zeigt die Versuchsauswertung der drei Brandversuche der IPE-160-Biegeträger. Man erkennt, dass der ermittelte prozentuale Elastizitätsmodulverlust durchschnittlich 58,6 % beträgt und damit größer ist als der für die IPE-120-Profile bestimmte Modulverlust von 35,5 %. Daraus lässt sich ableiten, dass der Modulverlust oder eine über diesen ermittelte Resttragfähigkeit nur bedingt geeignet ist, um als Indikator für Feuerwiderstandsdauern herangezogen zu werden. Die Kriechdehnung liegt durchschnittlich bei 1,84 %. Die hohe Temperatur von 178 °C des Messpunktes 5.Fl.Z bei dem Brandversuch 10 ist nicht zu erklären, zumal zu diesem Zeitpunkt die anderen Messpunkte Temperaturen um die 155 °C angeben. Betrachtet man die Flanschtemperatur allerdings zwei Sekunden vorher, liegt diese bei 152 °C. An dieser Stelle wird auffällig, wie sensibel mit den Daten umgegangen werden muss, sofern man sich in diesen kurzen Zeitbereichen bewegt. Bei einer häufig verwendeten Messfrequenz von 5 bis 10 Sekunden Messwertaufnahme kommt dies einer Kurvenglättung gleich, mit der die Materialcharakteristik pauschalisiert wird. Erstaunlicherweise liegen auch bei diesem Trägerprofil die Feuerwiderstandsdauern extrem dicht zusammen. Dies lässt darauf schließen, dass durch die Profilgeometrie die Temperaturverteilung gleichmäßiger war, was sich durch die enger liegenden Temperaturverläufe bestätigen lässt.

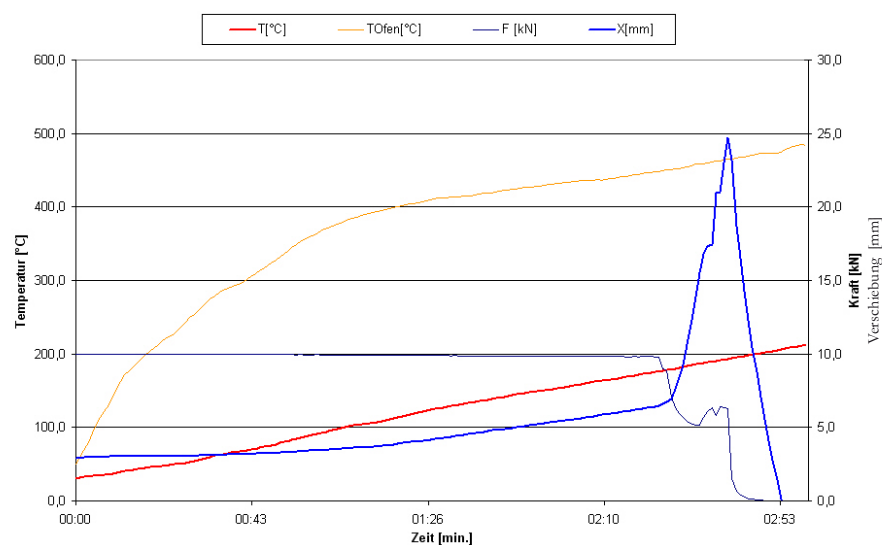


Abb. 9.28 Kraft- und Durchbiegungsverlauf in Funktion der Zeit und Oberflächentemperatur

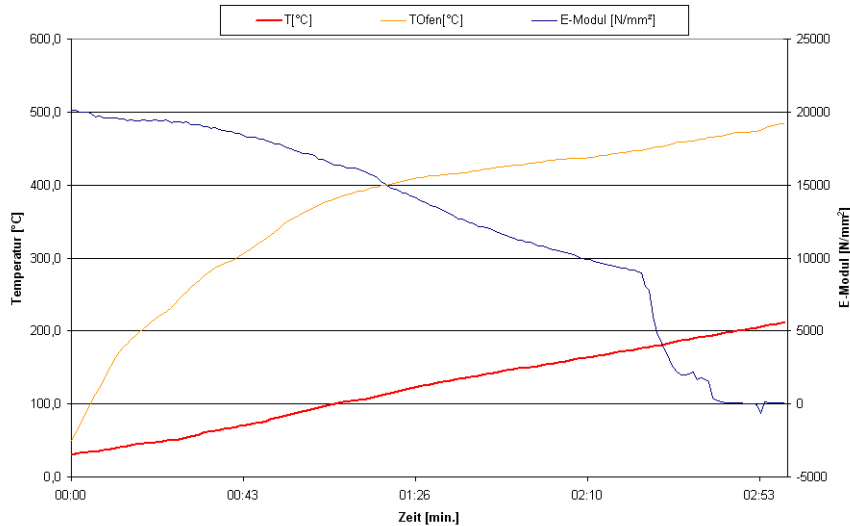


Abb. 9.29 Elastizitätsmodulverlauf in Abhängigkeit von der Zeit

Stellvertretend für die ermittelten Versuchswerte der IPE-160-Träger wird der Brandversuch BV 9 in den Abbildungen 9.28 und 9.29 dargestellt. Auch hier wird durch den Verlauf der Durchbiegung x das schlagartige Bruchverhalten dokumentiert, das zu diesem Zeitpunkt einem vollständigen Verlust der Tragfähigkeit gleichkommt. Bereits nach 36 Sekunden und einer Oberflächentemperatur von 63 °C beginnt die stetige Zunahme der Kriechdehnungen. In diesem Zusammenhang wäre interessant, ob sich durch einen höheren Ausnutzungsgrad $\geq 0,3$ die Kriechdehnungen wesentlich beeinflussen lassen. Bei zwei der drei untersuchten IPE-160-Profile erhöhte sich der Durchbiegungsanteil durch die thermische Belastung um das Doppelte. Das heißt, dass durch die Querschnittsvergrößerung höhere Durchbiegungen während der Brandbelastung zu erwarten sind. Unter Einhaltung der Grenzzustände der Gebrauchstauglichkeit für Decken nach EC 3 würde dies einer Beschränkung der Verformungen im Endzustand auf $1/400 = 3,75$ mm bezogen auf die Trägerachse zwischen den Auflagern (1500 mm) bedeuten. Dieser Wert ist bereits nach 1:13 min. erreicht.

Setzt man die maximale Verformung auf $1/250$ an, was das Aussehen des Gebäudes bereits beeinträchtigt, liegt man mit 2:03 min. weiterhin unter dem Bruchzeitpunkt. Dies zieht nach sich, dass sich allein durch die Gebrauchstauglichkeitsbetrachtung eine Nutzungseinschränkung infolge thermischer Belastung ergibt, die vor dem Versagen des Trägers liegt. Für die kleineren IPE-120-Profile würde bereits der Grenzzustand der Gebrauchstauglichkeit dazu führen, dass die Profile in der Belastungsphase den empfohlenen Grenzwert überschreiten. Zu bemerken wäre noch, dass durch eine Homogenität der Verbundkörper der Elastizitätsmodul in geringeren Grenzen streuen würde. Dies würde sich über den Modulverlust positiv auf ein Bemessungskriterium auswirken. In diesem Zusammenhang muss allerdings davon abgesehen werden. Die Erhöhung des Widerstandsmomentes bei gleichen Versuchsbedingungen bedeutet eine Erhöhung der Feuerwiderstandsdauer von 40 Sekunden. Dabei ist in Frage zu stellen, ob nicht eher durch die Erhöhung der Querschnittsdicke eine direkte Art des Brandschutzes erfolgte. Das heißt, dass die Querschnittserhöhung bei einer Belastung von 10 kN wie eine Brandschutzschicht für den notwendig erforderlichen Querschnittsanteil wirkte und so diese Verzögerung verursachte.

Die Abbildungen 9.30 a bis c zeigen die Versagensstellen der drei Brandversuche. Wie auch schon bei den IPE-120-Trägern versagte der Druckflansch infolge Ausknicken der Fasern durch die reduzierte Stabilität der Matrix. Besitzt der Stegquerschnitt eine Resttragfähigkeit, beult dieser aus, oder zeigt bei geringer Tragfähigkeit "Druckbögen" ohne Beulverhalten wie in Abb. 9.30 b. Man kann davon ausgehen, dass sich das Tragverhalten des Biegeträgers nach dem Versagen verändern kann und dieser überwiegend Zugkräfte aufnimmt, also die Funktion eines Seils übernimmt. Dies würde sich erst nach längeren Versuchszeiten abzeichnen, wie es eindeutig über den Versuch unter Eigenlast demonstriert wurde.

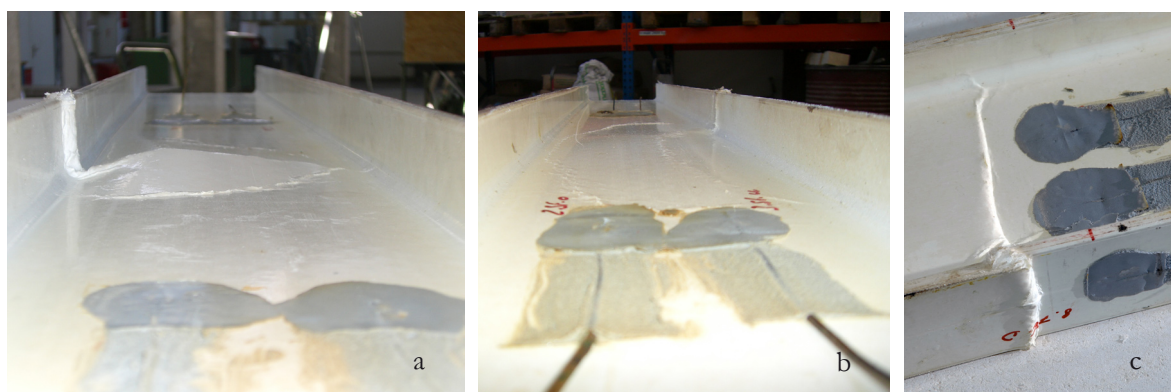


Abb. 9.30 Bruchbilder der Versagensstellen der IPE-160-Träger,
a) Beulen des Steges, b) Ausbildung von Druckbögen, c) Ausknicken der Fasern im Druckflansch

9.5. Brandversuch mit Brandschutzmaterialien

9.5.1. Allgemeines

Diese Untersuchung diente allein dem Ziel, ganz grundsätzliche, einfache und schnell zur Verfügung stehende Brandschutzmaterialien auf ihre Tauglichkeit in Verbindung mit GF-Verbundkunststoffen zu testen. Als ein Brandschutz-Material bot sich die Steinwolle an, die in der Brandhalle in unterschiedlichen Mattenstärken (30/50/60 mm) zur Verfügung stand. Als zweites wurde ein wasserbasierender intumeszierender Brandschutzanstrich verwendet, der auf Nachfrage von der Firma Clariant zusammengestellt wurde.

Die Tests hatten drei Hauptziele:

- den Aufwand der Applikation ins Verhältnis zur erhöhten Einsatzdauer zu stellen,
- die quantitative Bestimmung der Feuerwiderstandsdauer bei unterschiedlichem Brandschutz zu testen,
- einen Vergleich der Ergebnisse anzustreben mit der Möglichkeit, eine Empfehlung für einen wirkungsvollen Brandschutz abzugeben.

Experimentelles Programm

Es wurde eine grundsätzliche Bauteiluntersuchung über die Bestimmung der Feuerwiderstandsdauer und eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse angestrebt. Dazu wurden die Brandschutzverkleidungen jeweils an zwei IPE-120-Profilen getestet. Der erste Versuchsdurchlauf mit Steinwollverkleidung fand ohne Thermoelemente statt. Bei den weiteren drei Versuchen wurden die Temperaturmessungen mit der in Kapitel 9.3 beschriebenen Applikationsmethode vorgenommen. Die Temperaturbelastung entsprach der ETK nach DIN ISO 834.

9.5.2. Probekörpervorbereitung mit Steinwolle

Die Profilträger IPE 120 mit einer Länge von 1600 mm wurden wieder aus den handelsüblichen gelieferten 6,0 m Elementen abgelängt. Die Lagerungsbedingungen entsprachen denen der anderen Profile. Im ersten Arbeitsschritt wurden den Prüfkörpern entsprechend Kapitel 9.3 zwölf Thermolemente Typ K appliziert. Anschließend wurden die Steinwolleverkleidungen für die Träger vorbereitet, die eine beflamte Länge von 1071 mm hatten. Für die Verkleidung mit 30 mm Steinwolle wurden zuerst Streifen von 110 mm x 30 mm x 1100 mm (BxHxL) geschnitten. Die Breite von 110 mm versetzte die Streifen in der Steghöhe unter leichte Spannung. Durch den geringen Anpressdruck an den Ränder sollte eine luftundurchlässige Verkleidung hergestellt werden.

Die 2 mm Überstand verhalfen zu einem leichten Anpressdruck an die Flansche und beugten einer Luftzufuhr über entstehende Spalten vor. Über eine konstruktive Streifenverteilung wurde versucht, die Anzahl von Stößen auf ein Minimum zu reduzieren. Die Verkleidung der Flansche bestand aus einer 50 mm dicken Steinwollplatte zweier 120 mm x 50 mm x 1100 mm (BxHxL) Streifen. Diese wurden über ihre Länge mit einer 60 mm breiten und 20 mm tiefen zentrisch liegenden Aussparung versehen und über die Flansche gelegt. Somit war das Profil allseitig von 30 mm Steinwolle umgeben.

Als Nachteil dieser Verkleidung könnte man die Überlappungslänge von nur 14 mm über die Flanschränder ansehen, da sie als Überhöhung der Verkleidungsdicke des Steges um ~ 14 mm gewertet werden kann. Andererseits wäre eine über alle vier Flanschränder horizontal verlaufende Schwachzone entstanden, bei der in den Versuchen von einer erhöhten Luftzufuhr ausgegangen werden musste. Wie der Brandversuch BV 6 zeigen sollte, erwies sich die Entscheidung dieser konstruktiven Verkleidung als wirkungsvoll. Über kleine Holzbretter die zur Lastverteilung des Anpressdruckes dienten, wurden mittels Schraubzwingen die Steinwollestreifen leicht an die Profilträgeroberfläche gepresst, um die Sicherheit eines vollständigen Kontaktes zwischen Wolle und Profil herzustellen.

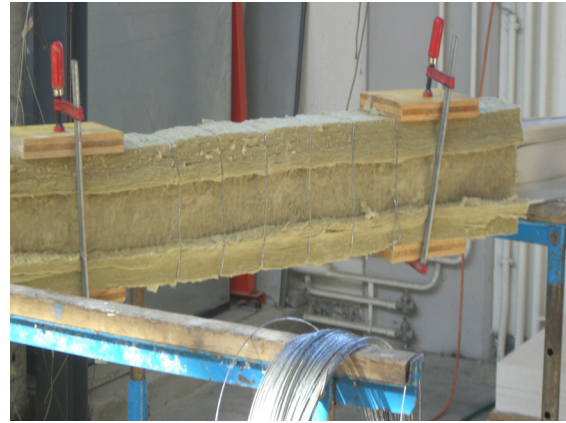


Abb. 9.31 Ummantelung des Profils IPE 120 mit Steinwolle; Ansicht des steinwollverkleideten und drahtverbügelten Trägers

In diesem Zustand wurde der Profilträger im regelmäßigen Abstand von 8 cm über die verkleidete Prüflänge mit Drahtbügeln versehen. Diese wurden aus handelsüblichem biegsamen Wickeldraht vorgeformt und an den Knotenpunkten kraftschlüssig verbunden. Dadurch erreichte man eine "Konservierung" des Anpresszustandes, was zur Folge hatte, dass selbst trotz äußerer Einflüsse, wie Transport und Einbau die hergestellten Kontaktflächen erhalten blieben. Auch während des Versuchs lösten sich keine Verkleidungsteile durch die Wärmeströmung ab, so dass Änderungen der Versuchsrandbedingungen ausgeschlossen werden konnten.

Das Abbruchkriterium wurde mit dem Verlust der Kraft um 10 % festgelegt und über den Datenaufnehmer während der Versuchszeit kontrolliert.

9.5.3. Messwerte über die Versuchsdauer

Die Kurven der Brandversuche BV 6 und BV 7 mit der Kraft und Durchbiegung als Funktion der Temperatur und Zeit sind in den Abbildungen 9.32 a und b dargestellt.

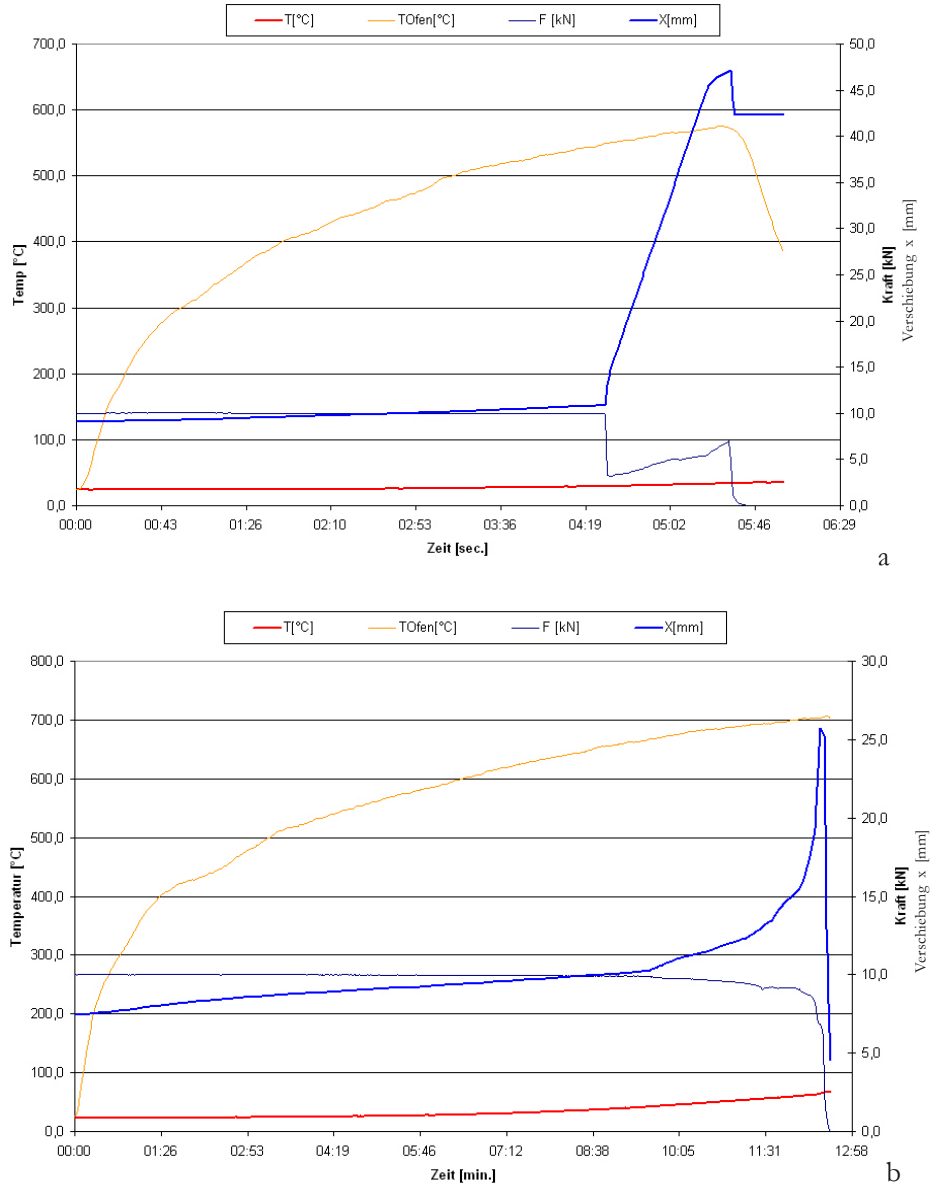


Abb. 9.32 a) Ergebnisse des Brandversuches 6 und b) des Brandversuches 7

Der Brandversuch 6 wurde nach 4:29 min. abgebrochen. Trotz einer hohen Arbeitsgenauigkeit und Vorsichtsmaßnahmen bei Transport und Einbau des verkleideten Trägers, konnte kein reibungsloser Versuchsdurchlauf durchgeführt werden. Zwischen der Isolierung des Raumabschlusses und der Verkleidung des Trägers kam es scheinbar zu einer Spaltbildung. Dies führte nach 4:29 min. an der Messstelle III schlagartig zu einem Sprung der Durchbiegung von 2,2 mm. Die Temperatur an der Profilloberfläche betrug zu diesem Zeitpunkt 29,4 °C am Messpunkt FL.Z.5.

Die anderen Messpunkte zeigten gleichfalls leicht erhöhte Raumtemperaturen von $\sim 28\text{ °C}$ an, obwohl die Bruchstelle mit weniger als 200 mm am nächsten an den Messpunkten der Messstelle III lag. Der Brandversuch 6 kann grundsätzlich als Ausschnitt des Brandversuchs 7 interpretiert werden. Wie aus Tabelle 9.4 zu entnehmen ist, stellen sich Parallelitäten der Temperaturentwicklung bis zum Bruchzeitpunkt von 4:29 min. ein. Zum Versagenszeitpunkt bei 12:06 min. liegt die Temperatur an der Messstelle FL.Z.5 bereits bei $60,2\text{ °C}$, wobei diese unter der Durchschnittstemperatur von $\sim 70\text{ °C}$ liegt. Auch hier stellt sich ein eher schlagartiges Versagensbild dar. Wie aus Abb. 9.32 zu erkennen ist, muss an zwei Stellen der Flansche die Möglichkeit der Luftzufuhr entstanden sein. Hier liegen an den Flanschen die Fasern bereits durch eine vollständig erfolgte Oxidation frei. Die ermittelte Durchbiegung der Messstelle II in Tabelle 9.4 ist durch die Versagensstelle beeinflusst, da sich der Träger durch die seitlich gelegene Bruchstelle über die Profillänge neigte. Der Elastizitätsmodul, der normalerweise die globale Steifigkeit bezeichnet, ist in diesem Fall hauptsächlich über die lokal auftretenden Durchbiegungen an den Versagensstellen definiert. Aus diesem Grund kann er nicht mehr als Funktion der Temperaturen in Feldmitte gesehen werden und wurde deshalb nicht in der Tabelle 9.4 angegeben. Die Abbildungen 9.33 a und b zeigen das klassische Versagen über den Druckflansch bei der Belastungart Drei-Punkt-Biegung, sowie dunkle Rückstände von Rauchgasen. Nachdem der glasfaserverstärkte Polyesterharzträger von der Steinwolle befreit war, unterlag er weiter einer oxidativen Pyrolyse.

Tabelle 9.4: Auswertung der Brandversuche der verkleideten IPE-120-Träger

Brandversuch	Zeit	E-Modul	Temperatur	Messstelle II
	[min.]	[MPa]	[°C]	[mm]
BV 6	0:00	25068	23	9,1
	4:30	-	30	13,2
BV 7	0:00	30471	23	7,4
	4:30	-	26	9,0
	9:37	-	60,2	15,6

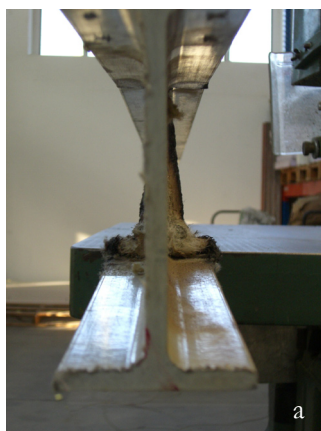


Abb. 9.33 Versagensstellen im Druckflansch am Übergangsbereich des Raumabschlusses, a) Querschnitt
b) Seitenansicht



Abb. 9.33 c) Schwarze Einfärbungen der freiliegenden Fasern durch Pyrolysegase, d) von Steinwolle befreiter Träger mit vollkommenen Zersetzungsbereich der oberen und unteren Flansche

Dies wirft die Frage auf, ab welchem Zeitpunkt oder Temperaturmaximum an der Oberfläche die Steinwolle keine Schutzfunktion mehr ausübt, sondern vielmehr als Wärmesperre austretender Gase fungiert und somit zu einem möglichen beschleunigten Abbrandverhalten beiträgt. Der Bruchzeitpunkt, welcher auch von der Belastung abhängt, wäre bei einer Vier-Punkt-Biegung infolge der höheren Schnittkräfte an dieser Stelle früher eingetreten. Aufgrund nicht sichtbarer Schädigungen während der thermischen und mechanischen Belastung und eines schlagartigem Versagensmechanismus ist es ratsam, auf andere Brandschutzmethoden zurückzugreifen. Aus diesen Versuchen wurde deutlich, dass selbst bei sehr hohem Arbeitsaufwand und sorgfältiger Verkleidung kein über die Versuchsdauer wirksamer und kontrollierbarer Schutz gewährleistet werden kann. Um die Möglichkeit der Bildung von Spalten und Öffnungen zu vermeiden, wäre der Ansatz über einen flächenhaften Auftrag sinnvoll. Deshalb wurde in den Brandversuchen 12 und 13 ein wasserbasierender, intumeszierender Brandschutzanstrich untersucht. Zuvor wurde ein Brandversuch unter Eigenlast durchgeführt.

9.5.4. Brandversuch unter Eigenlast

Ziel war die Erfassung des generellen Materialverhaltens und die Bestimmung der Feuerwiderstandsdauer eines ungeschützten IPE-120-Profilträgers als einfach gelagerter Balken ohne mechanische Belastung, aber unter thermischer Beanspruchung nach der ETK. Da es sich bei diesem Versuch um einen grundsätzlichen Referenzwert handelte, wurde das Profil wie die anderen auch mit zwölf Temperaturmessstellen ausgestattet. Die Auswertung der Versuchsüberwachung über die Öffnungen des Raumabschlusses sind in der Tabelle 9.5 dokumentiert.

Tabelle 9.5: Aufnahmeprotokoll des Monitorings

Zeit	Temperatur (5.Fl.Z)	Beobachtungen
[min]	[°C]	
2:40	210,1	Blasenbildung an der Oberfläche
3:41	390,1*	Flammenentwicklung
4:00	656,6	Vollbrand
10:41	712,4	Negative Durchbiegung, keine Flammen

* ab 280 °C am Messpunkt feststellbarer außergewöhnlicher Temperaturanstieg

Interessanterweise lassen sich diese Beobachtungen in gute Übereinstimmung mit einem Brandversuch der ETH Zürich an einem IPE-200-Träger (200 x 100 x 10 mm) bringen, der 1999 am KVO der EMPA durchgeführt wurde. Dieser Träger wurde als einfacher Balken über die Ofenöffnung gelegt und vierseitig beflammt. Es fanden keine Temperatur- oder andere Messungen statt, sondern nur die Verlaufsbeobachtungen in Abhängigkeit von der Zeit, mit den Bemerkungen: 2:40 min. Träger beginnt zu entflammen – kein Qualm; 4:00 min. Träger brennt stark; 11:00 min. Träger brennt nur noch sehr gering. Wenn man annimmt, dass mit der Beschreibung "Träger brennt stark" der Vollbrand bezeichnet wurde, kann zum Zeitpunkt von 4:00 min. unabhängig vom Trägerprofil die Neigung des Polyesterharzes zum Entzünden beobachtet und auf einen Zeitraum von 3:30 bis 4:00 min. festgelegt werden.

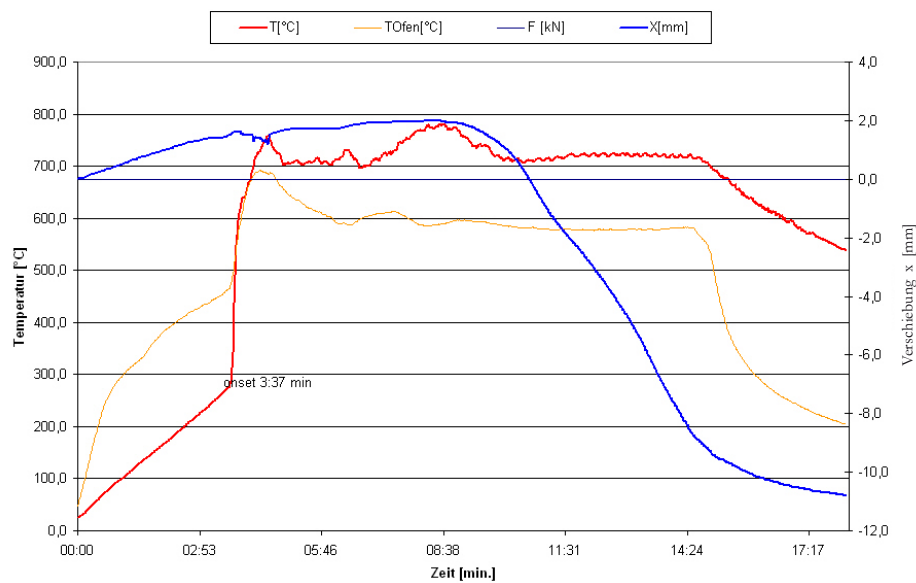


Abb. 9.34 Temperaturverlauf in Funktion der Zeit unter Eigenlast

Der Temperaturverlauf als Funktion der Zeit ist Abb. 9.34 zu entnehmen. Das Abbruchkriterium wurde wie bei den Versuchen mit der Steinwollverkleidung durch eine negative Durchbiegung bestimmt, die nach 10:41 min. erreicht wurde. Die negative Durchbiegung ist als Hebung des Profils zu verstehen. Die gemessene Hebung von ~ 9 mm bei Abschalten des Ofens bei 14:44 min. ist durch das Abrutschen und eine Wellenbildung der oberen freigelegten Deckschicht erklärbar. Diese Effekte treten auf, nachdem das Profil nicht mehr brennt. Daraus kann geschlossen werden, dass kein Verbund mehr von Faser und Matrix besteht und der negativen Durchbiegung keine Haftungskräfte entgegengesetzt werden können. Mit dem in Abb. 9.34 eingezeichneten onset stellt sich eine extreme Temperaturentwicklung mit einer hohen Wärmefreisetzung ein. Durch die Brandgase wird die Umgebungstemperatur in einem Raumvolumen von circa $1,5 \text{ m}^3$ innerhalb von 41 sek. von $469,2 \text{ °C}$ auf $691,1 \text{ °C}$ erhöht. Zu diesem Zeitpunkt würde nach ETK die Temperaturbeanspruchung normalerweise bei 485 °C liegen. Eine Erklärung für die Drift der ETK nach 7:26 min. ist auf ein Problem der Ofensteuerung zurückzuführen. Deshalb kann der weitere Kurvenverlauf nicht als repräsentativ angesehen werden. Bei Versuchsabbruch sollte die Raumtemperatur bei ca. 730 °C liegen.

Der onset bei 3:37 min., der einer Temperatur von ~ 280 °C entspricht, zeigt Parallelen zu den Materialuntersuchungen der Thermischen Analyse. Über die Dynamische Differenz-Kalorimetrie kann dieser onset der exothermen Reaktion zugeordnet werden. In der Thermogravimetrischen Analyse beginnt hier der erste Massenabbau, woraus sich die Änderung der Dichte bestimmt. In der Dynamisch-Mechanischen Analyse liegt man im Bereich des vollständigen Verlustes der Festigkeit. Beurteilt man die Feuerwiderstandsdauer des Materials aufgrund der Durchbiegung des Versuchsträgers, wäre selbst eine Angabe von 10:41 min. nicht vertretbar. Zu diesem Zeitpunkt liegen nur noch die Fasern vor und von einem Verbund kann nicht mehr ausgegangen werden. Ferner sollte zwingend in Betracht gezogen werden, dass bereits nach 3:30 min. von einer stark reduzierten Festigkeit auszugehen ist.

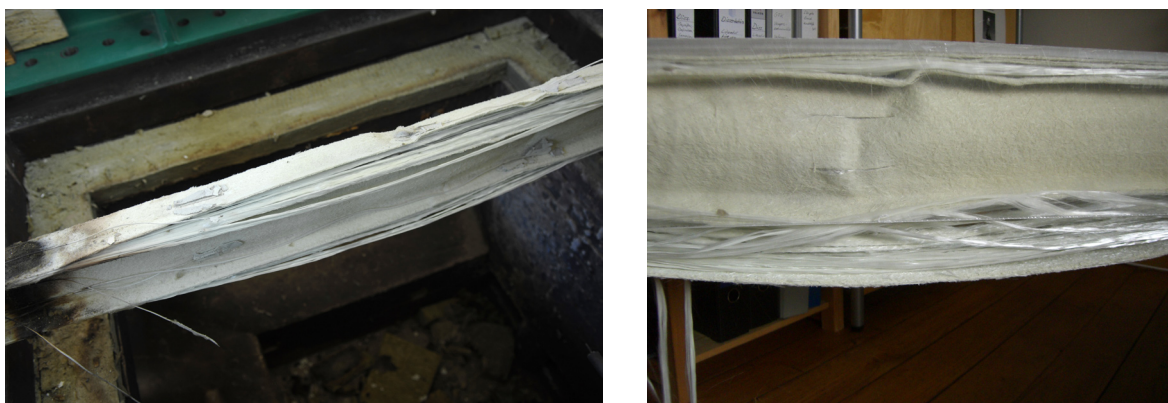


Abb. 9.35 Veraschter Träger über die beflamte Länge im Brandversuch unter Eigenlast

Die Gebrauchstauglichkeit wird üblicherweise über die zulässige Durchbiegung im Lastfall Brand definiert. Dieser Versuch macht deutlich, dass diese letztendlich nur noch über den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Fasern bestimmt wird und sich die Tragwirkung eines Seils einstellt. Dies zeichnete sich schon in den Brandversuchen BV 8 bis 10 ab.

Diese Ergebnisse werfen die Frage nach konventionellen Brandschutzmethoden auf. In Kapitel 2.2 Additive wurden die Flammenschutzmittel beschrieben. Aufgrund des gesetzten Zeitrahmens war eine Beschaffung flammgeschützter Profile produktionsbedingt nicht möglich. Für die vorliegenden Profile wären nur noch additive Brandschutzmittel „flame retardants“ in Frage gekommen. Außerdem sollte der alternative Schutz einfach aufzubringen sein. Das führte zur Nachfrage bei der Firma Clariant, die daraufhin ein intumeszierendes, wasserbasierendes coating bereitstellte.

9.5.5. Probekörpervorbereitung für den Brandschutzanstrich

Die unter der Bezeichnung BV 12 und BV 13 gekennzeichneten Brandversuche fanden ebenfalls an IPE-120-Profilen in einer Länge von 1600 mm statt, die mit einem Schutzanstrich versehen wurden. Vor der Durchführung der Versuche mussten die Profile zuerst vorbereitet werden.

Folgende drei Schritte waren notwendig:

- Applikation der Thermoelemente
- Oberflächenbearbeitung durch Sandstrahlen
- Beschichtung durch Airbrush-System

Die Applikation der Thermoelemente entsprach dem beschriebenen Vorgehen in Kapitel 9.2. Unter dem Begriff der Oberflächenbearbeitung ist das abrasive Entfernen der Schutzschicht zu verstehen. Mit der Zielvorgabe einer idealen, gleichmäßigen Abtragung ohne mechanische Beschädigung der darunterliegenden Faserschichten, stellt das Sandstrahlen eine gute Alternative dar. Zur definitiven Entscheidung über die Art des Strahlgutes (Glasperlen, Quarzsand) wurden bei der Firma Rüegg AG an einem Testprofil verschiedene Quarzsandkörnungen geprüft. Die Entscheidung für ein Strahlgut von 200-400 μm wurde über ein optisches Rauigkeitskriterium am Profil getroffen, siehe Abb. 9.36. Die Profilkörper wurden mit bereits applizierten Thermoelementen sandgestrahlt, deren Anschlussstellen am Profil zuvor durch elastisches Klebeband isoliert wurden, damit die Glasseidenummantelungen der Thermoelemente geschützt waren.

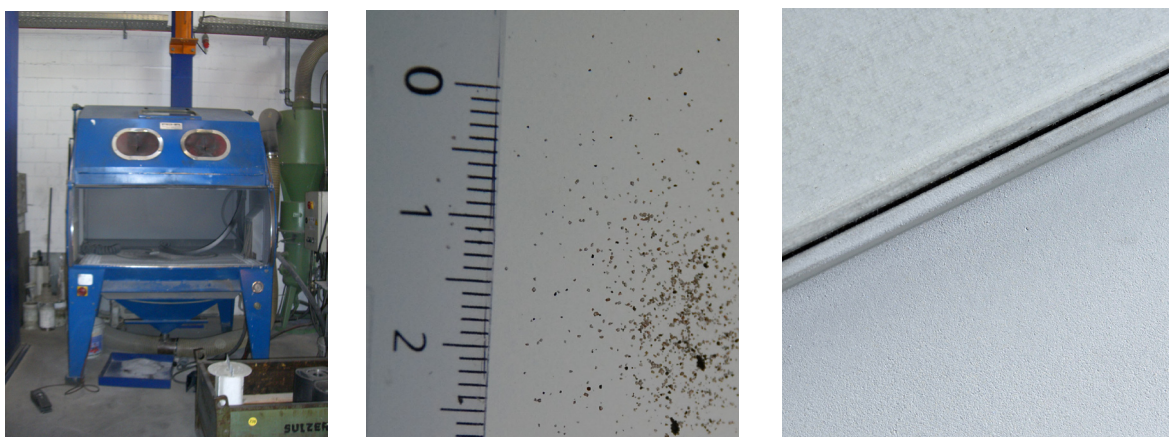


Abb. 9.36 Sandstrahlgerät der Firma Rüegg AG; Quarzsand Strahlgut; Oberflächen vorher und nachher

Der Vorgang des Sandstrahlens gewährleistete, dass auf die bearbeitete Oberfläche eine gleichmäßige Beschichtung aufgetragen werden konnte. Eine Nachfrage bei dem Hersteller Clariant und die Produktbeschreibung ergaben, dass ein mehrfacher Auftrag mittels Pinsel oder Rolle als ausreichend angesehen wird. Auf diese Beschichtungsmethode wurde verzichtet und stattdessen das Airbrushing, ein Verfahren aus dem Lackierwesen mit höchster Genauigkeit zum Farbauftrag ausgewählt. Aufgrund mangelnder Erfahrung im Umgang mit Airbrushsystemen wurde dies durch die Firma Airbrush Mundwiler Dübendorf ausgeführt. Der Brandschutzanstrich wurde in vier Arbeitsgängen in einer Dicke von durchschnittlich 190,4 μm mit einer Standardabweichung von 8,21 aufgetragen. Dies wurde nachträglich mit dem Ultraschall-Schichtdickenmessgerät QuintSonic mit einer Messunsicherheit von 2 μm +2% bestimmt.

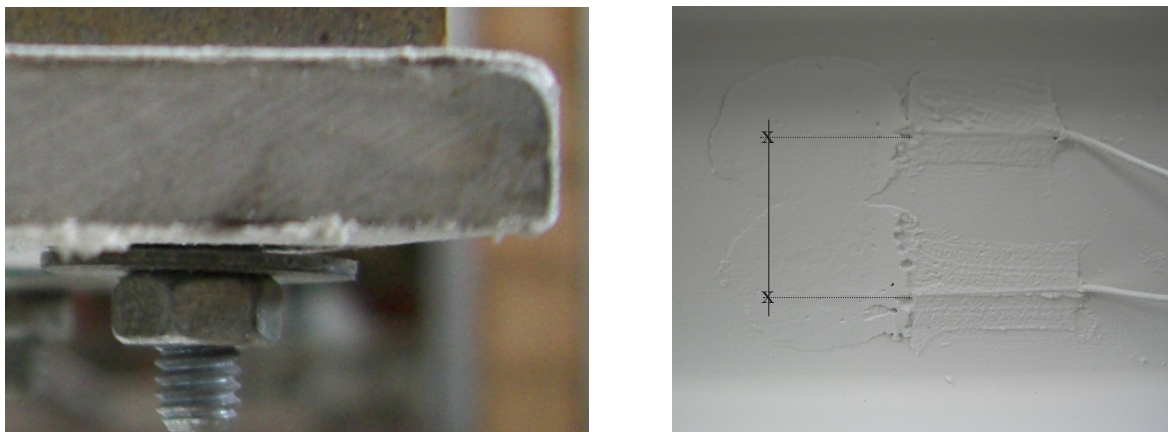


Abb. 9.37 Sichtbarer Schichtdickenauftrag im Flanschquerschnitt; Messpunkte im Steg nach Auftrag des Brandschutzanstriches über das Airbrush-System

Die Herstellerangaben über die Rohstoffe des intumeszierenden Systems sind beschränkt und können daher nur wie folgt aufgelistet werden:

Wasser, Exolit AP 422/462, Pentaerythritol, Melamin, Verdicker, Bindemittel, Pigment - Titandioxide und ein Dispergiermittel

Die Bezeichnung Exolit AP 422/462 geht auf eine firmeninterne Bezeichnung zurück und steht für nicht halogenierte Produkte, die in Form von weißem Puder vorliegen. Infolge der steigenden Temperatur wird ein Schaum aus Kohlenstoff erzeugt. Dieser Schaum bildet ein 10 bis 100-faches Volumen seiner aufgetragenen Schichtdicke und isoliert durch eine verminderte Wärmeleitfähigkeit die darunter liegende Materialschicht. Dabei schmilzt zuerst der Grundstoff und bildet die Basis für die flexible Schaumoberfläche. Anschließend zersetzt sich das Exolit AP 422/462 und setzt Polyphosphorsäure frei. Diese Polyphosphorsäure reagiert mit dem Pentaerythritol zu Polyphosphorsäureester. Die Zersetzung dieser Ester führt zu Kohlenstoffverbindungen, die zusammen mit dem Melamin (Blasenbildner) eine Isolierungsschicht aus Schaum aufbauen.

• Versuchsablauf

Beide Brandversuche BV 12 und BV 13 wurden nicht mechanisch beansprucht. BV 12 kann als Vorversuch für BV 13 angesehen werden. Bei diesem Brandversuch wurde nur die Durchbiegung über die Versuchszeit aufgenommen, um die Funktions- und Wirkungsweise des Brandschutzes zu testen. Das Abbruchkriterium wurde durch eine negative Durchbiegung unter Eigenlast festgelegt. In diesen beiden Versuchen wurde keine zusätzliche mechanische Belastung aufgebracht. Durch die Kontaktstelle des Rollenlagers am Profil hätte die höhere Wärmeleitfähigkeit des Metalls zu einer früheren Reaktion des intumeszierenden Brandschutzes an dieser Stelle geführt. Da deren Einflussnahme auf die Messungen nicht abgeschätzt werden konnte, wurde auf eine Belastung verzichtet. An dem Probekörper des BV 13 wurden die Temperaturen über die zwölf applizierten Thermoelemente gemessen.

9.5.6 Messwerte über die Versuchsdauer

Beide Kurvenverläufe zeigen einen Anstieg der Durchbiegung von 2,0 bis 3,4 mm zwischen $\sim 7,0$ min. und $\sim 8,0$ min. mit einem sich anschließenden stetigen Abfall, siehe Abb. 9.40. Dieser Verlauf ist vergleichbar mit dem Brandversuch unter Eigenlast. Es können ebenfalls die gleichen Ursachen für die Hebung des Profils angenommen werden. Von der Möglichkeit, dass durch die Schaumentwicklung die Messelemente der Durchbiegung angehoben wurden, kann nicht ausgegangen werden, da die Schaumschicht eine derart poröse Konsistenz aufwies, dass ihr keinerlei Tragfähigkeit zugesprochen werden kann. In der Darstellung der Messergebnisse des BV 12 bildet die rote Kurve den Temperaturverlauf eines Thermoelements ab, welches über der Oberfläche des Profils positioniert wurde, indem es über eine kleine Öffnung im Deckel des Raumabschlusses eingeführt wurde, Abb. 9.38. Durch die Applikation dieses Thermoelementes Typ K, welches über eine freiliegende Messspitze verfügt, wurden die Umgebungstemperaturen aufgezeichnet. Deshalb kann dieser Temperaturverlauf nur als Vergleichstemperatur für die über die sechs Thermoelemente des Ofens gemittelte ETK angesehen werden. Gleichsam wird aber der Einfluss des Profils im Brandraum mit der in Abb. 9.17 skizzierten Wärmeströmung deutlich. Zum Zeitpunkt von 3:05. min liegt die an der Oberfläche des Profils gemessene Temperatur $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ tiefer als die ETK.

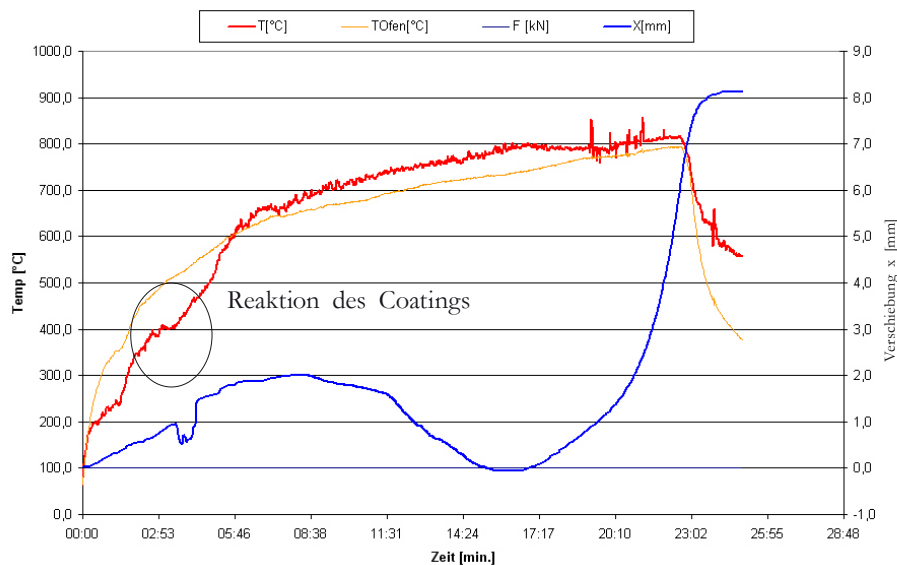


Abb. 9.38 Verlauf der Durchbiegung in Abhängigkeit von der Zeit des BV 12 unter Eigenlast, $F = 0\text{ kN}$

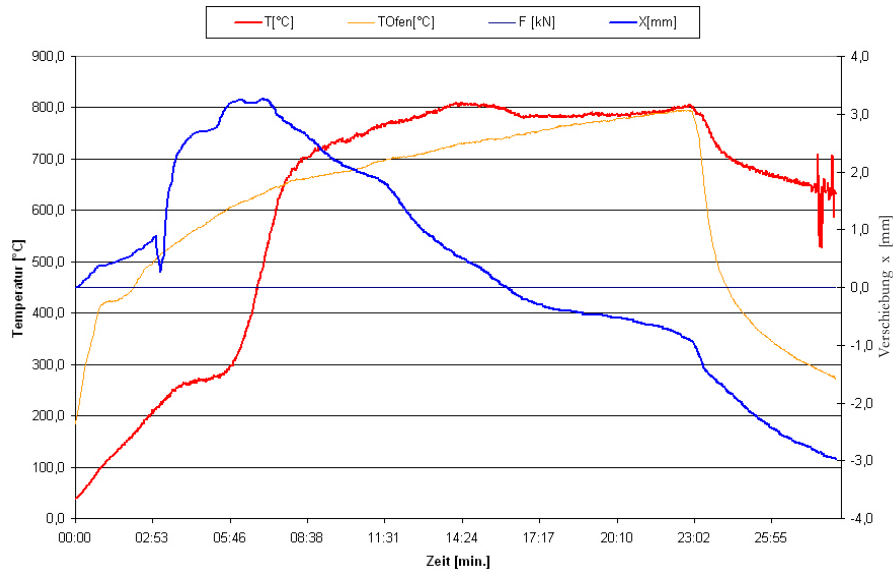
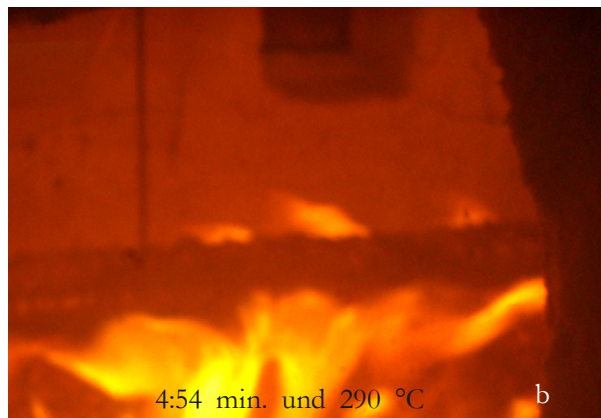
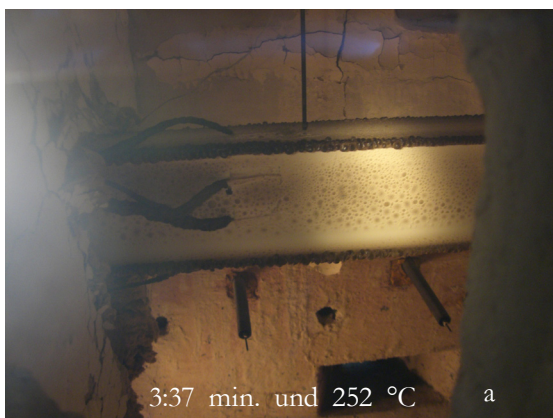


Abb. 9.39 Temperaturverlauf des BV 13 in Funktion der Zeit mit deutlichem Reaktionsbereich des coatings

Weiterhin ist aus dem Temperaturverlauf BV 13 des Messpunktes FL.Z.5 (rote Kurve) bei einer Temperatur von $260\text{ °C} + 10\text{ °C}$ ein horizontaler Abschnitt von 4:09 min. bis 5:15 min. zu erkennen, Abb. 9.39. Dies entspricht dem Zeitpunkt der Aktivierung des Brandschutzes bei einer Temperatur von ungefähr 260 °C . Der Schmelzpunkt von Pentaerythritol liegt bei 261 °C . Setzt man den horizontalen Verlauf der Temperaturmessung einem Gewinn der Feuerwiderstandsdauer gleich, so entspricht die Effektivität des Brandschutzmittels einer Verzögerung von 1:06 Minuten. Danach entzündet sich der Profilträger. Innerhalb von $\sim 2\text{ min.}$ steigt die Temperatur um knapp 400 °C schlagartig an. Nach 7:55 min. und $653,3\text{ °C}$ übersteigt die Profiltemperatur die ETK, führt aber nicht wie im BV 11 zu einer Temperaturerhöhung des Brandraums. Das ablesbare Materialverhalten ist äquivalent zu der Videoaufzeichnung. Nutzt man das Monitoring zur Beschreibung der Aktivierung des Brandschutzanstrichs, so bestätigt sich das Messergebnis. Die Abbildungen 9.40 a bis c zeigen durchlaufene Zustände des Profilträgers während der Beanspruchung, aufgenommen durch die Fenster des Raumabschlusses.



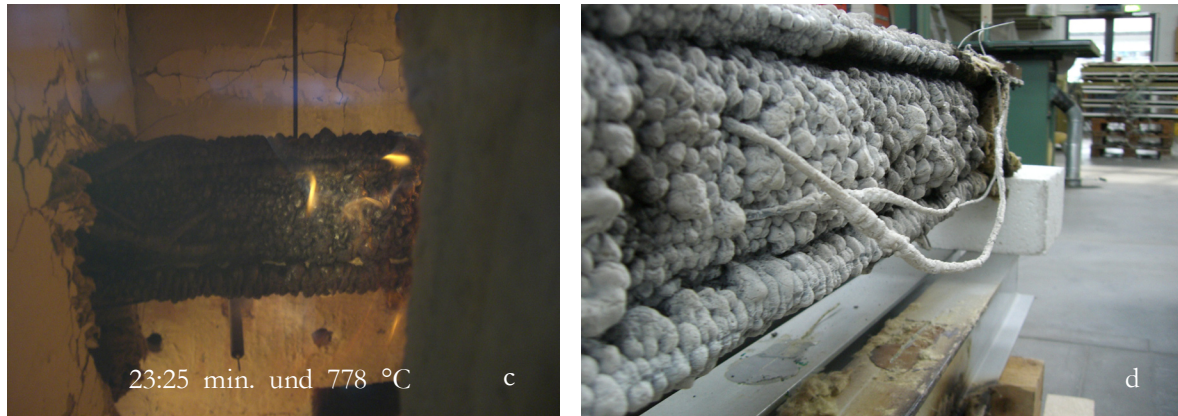


Abb. 9.40 Ablaufmechanismus der Reaktion des Brandschutzanstriches; a) Brandschutz reagiert und beginnt leicht aufzuschäumen, b) Flammenentwicklung, c) Erlöschen des Brandes, d) Träger nach Bergung aus dem Ofen

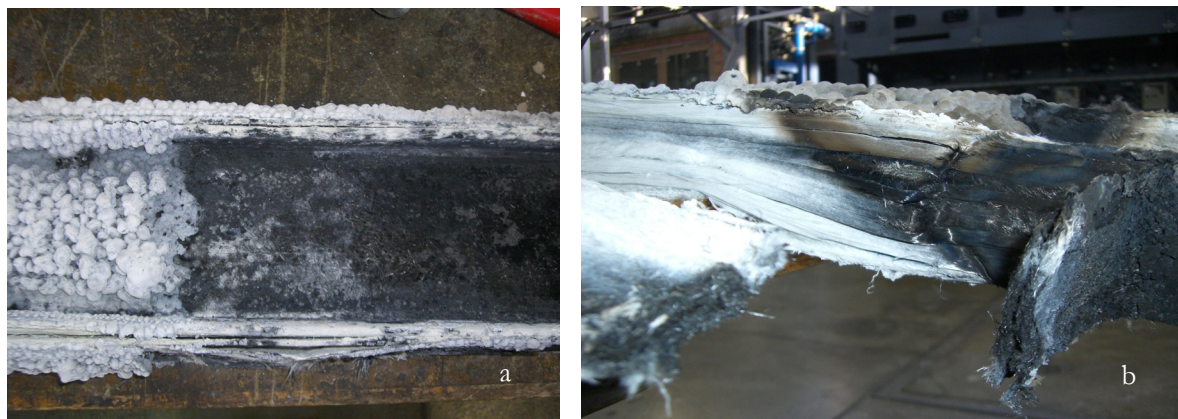


Abb. 9.41 a) Probekörper nach Entfernen des aufgeschäumten Brandschutzmittels, b) aufgeschnittene Vliesschicht mit unterschiedlich stark ausgeprägten Oxidationszonen am unteren Flansch sowie das Versagen des Faserausknickens infolge thermische Belastung in der Druckzone

Abb. 9.41 a zeigt die Oberfläche des Trägers unterhalb des Brandschutzanstriches. Die Oberfläche ist dunkel verfärbt, was auf die reduzierte Diffusion der Pyrolysegase durch die Faserschichten zurückzuführen ist. Der gesamte Träger war auf der beflamten Länge zersetzt. Abb 9.41 b stellt die freiliegenden Rovings nach Aufschneiden der beiden Faserlagen der oberen Deckschichten dar. Die Bruchstelle zeichnet sich durch eine nach innen gerichtete, verschlaufte Rovingschicht aus, die das beschriebene Versagen anschaulich dokumentiert.

Ohne Aufschneiden der oberen Schichten wäre das Ausknicken nicht feststellbar gewesen, da an der Deckschicht keine Anzeichen einer Bruchstelle auszumachen waren.

Die Tabelle 9.6 ist eine komplette Zusammenstellung aller Versuche in Reihenfolge der Versuchsdurchführungen. Bis auf die Brandversuche BV 8, 9, 10 sind alle Versuche mit einem Trägerprofil IPE 120 durchgeführt worden.

Tabelle 9.6 Versuchsergebnisse

Versuch IPE 120/160	E-Modul	Zeitpunkt Bruch	E-Modul bei Bruch	Ofentemp. bei Bruch	Profiltem. bei Bruch	Weg bei Bruch
	[N/mm ²]	[sec.]	[N/mm ²]	[°C]	[°C]	[mm]
BV1**	24051	2:04	16422	424.8	95.4*	13.7
BV2**	23907	1:42	15374	416.8	112.1	13.3
BV3	24430	1:40	14862	420.9	122.8	10.7
BV4	22803	1:47	13134	413.5	122.1	15.7
BV5	25026	1:49	18706	410.2	121.1	12.0
BV6	22302	4:29	20679	550.3	29.4	13.1
BV7	26448	12:06	11116	701.8	60.2 5.Fl.Z	15.6
BV8***	13627	2:26	6637	436.8	142.1	7.1
BV9***	14711	2:23	5427	453.5	144.5	8.5
BV10***	18219	2:24	7162	450	178	6.6
BV11		10:41		581.9	710.7	-0.1
BV12		15:32		730.6	785.6	-0.1
BV13		16:11		742.2	793.2	-0.1

* Thermoelement mittels Kupferplatte und Keramikplättchen appliziert

**Validierungsversuche

***Profiltyp IPE 160

9.6. Versuchsvergleiche

Es wurden folgende Vergleiche zwischen den Versuchen angestellt:

- Brandversuch 11 (Eigenlast) - Brandversuch 13 (Brandschutzanstrich)
- Brandversuch 11 (Eigenlast) - Brandversuch 4 IPE 120 (10 kN)
- Vergleich der Elastizitätsmodulermittlung

Ein Vergleich der gebildeten Masterkurven aus den jeweiligen Brandversuchen führt nur zu einem Vergleich der Feuerwiderstandsdauern, der in Tabelle 9.6 wiedergegeben wurde. Der Einfluss der Profilgeometrien auf die Temperaturmessstellen wurde ansatzweise in Abb. 9.17 und 9.27 wiedergegeben und beschrieben.

• Brandversuch 11 - Brandversuch 13

Abb. 9.42 zeigt einen Vergleich am Temperaturmesspunkt 5.Fl.Z des ungeschützten Trägers aus dem Brandversuch BV 11 und des mit Brandschutzanstrich versehenen Trägers von BV 13.

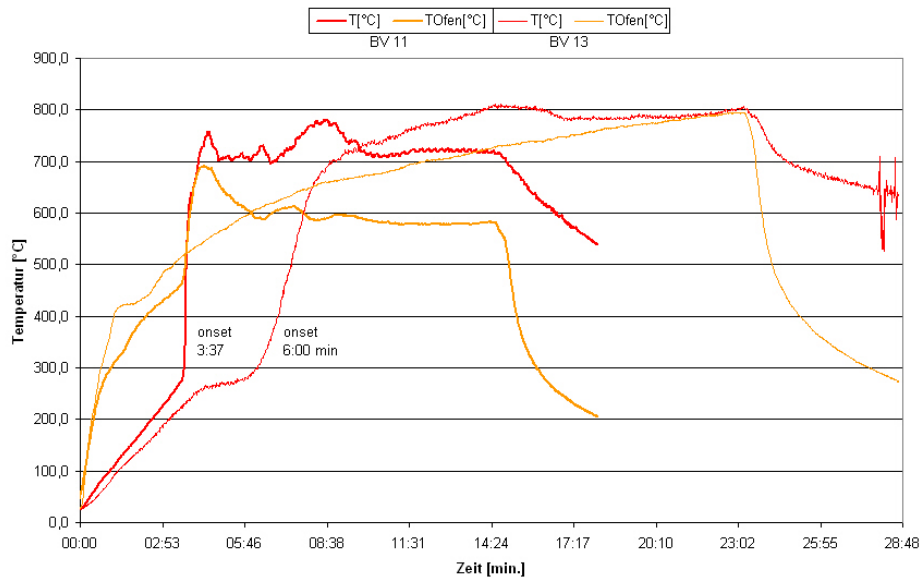


Abb. 9.42 Vergleich der Brandversuche unter Eigenlast und Eigenlast mit Brandschutzanstrich

Durch die Gegenüberstellung kann die Verzögerungszeit und damit die Effektivität dieses Brandschutzmittels auf 2:23 min. bestimmt werden, bei einer onset-Temperatur der exothermen Reaktion von 286 °C. Bei hohen Temperaturen (700 °C) wächst die Effektivität durch Reduzierung der Geschwindigkeit der Brandphase auf 4:43 min., was sich eventuell auf die verminderte Sauerstoffzufuhr durch das aufgeschäumte Brandschutzmittel erklären lässt. Bei beiden Versuchen handelt es sich um thermisch belastete Untersuchungen. Sobald der Faktor äußerer Lasteinwirkung additiv wirkt, bewegt man sich in „niedrigen“ Temperaturbereichen und kürzeren Zeiten. Das bedeutet, dass bei diesem aktiven Brandschutz und einem geringen Ausnutzungsgrad das Profil bereits versagt hätte. Bezieht man in diese Betrachtung noch die Ergebnisse der dynamisch mechanischen Untersuchungen mit ein, so liegt die Aktivierungstemperatur des Brandschutzes mit 260 °C (Herstellerangabe) viel zu hoch und ist für einen auf glasfaserverstärktes Polyesterharz bezogenen Brandschutz eher wirkungslos.

• Brandversuch 11 - Brandversuch 4 IPE 120

Um den Einfluss zusätzlicher mechanischer Einwirkungen in zeitlicher Dimension fassbar zu machen, wurde in Abb. 9.43 der Brandversuch der Eigenlast mit dem repräsentativen Brandversuch BV 4 (Abb. 9.22 und 9.23) der IPE-120-Profile in den ersten 7 Minuten verglichen. Mit dem Abfall des Kraftverlaufs ist der Festigkeitsverlust verbunden. Das bedeutet, dass sich durch die Kopplung von mechanischer und thermischer Belastung die Feuerwiderstandsdauer des Trägers unter Lasteinwirkung um 1:50 min. verkürzt.

Mit dem Verhältniswert der vorhandenen Belastung zur maximalen Traglast unter Raumtemperatur wird ein Ausnutzungsgrad des Bauteils definiert. Mit der Belastung von 10 kN liegt der Ausnutzungsgrad in diesen Versuchen bei 0,3. Wird das Versagen des Trägers unter Eigenlast zum Zeitpunkt negativer Durchbiegung (Abb. 9.34) festgelegt, so liegt der Einfluss der Belastung mit einem Ausnutzungsgrad von 0,3 bei einer siebenfach reduzierten Feuerwiderstandsdauer. Legt man den zu vergleichenden Versagenszeitpunkt des Trägers unter Eigenlast auf die Selbstentzündung (3:37 min.) fest, reduziert sich die Feuerwiderstandsdauer um mehr als die Hälfte, Abb. 9.43. Hingegen führt eine Verdopplung des Widerstandsmoments durch die Wahl größerer Träger (IPE-160) zu einer Verlängerung der Feuerwiderstandsdauer um ~ 40 Sekunden, Tabelle 9.6.

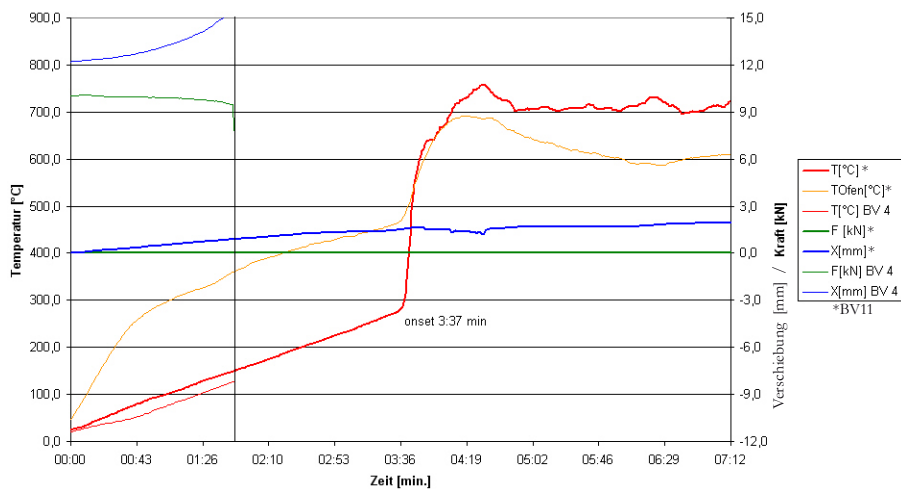


Abb. 9.43 Verkürzung der Feuerwiderstandsdauer infolge Belastung

Um die Berechnung des Elastizitätsmoduls über die linear elastische Betrachtung in den Brandversuchen validieren zu können, wurde ein Vergleich der Modulbestimmung mit der Thermischen Analyse hergestellt und in Abb. 9.44 visualisiert

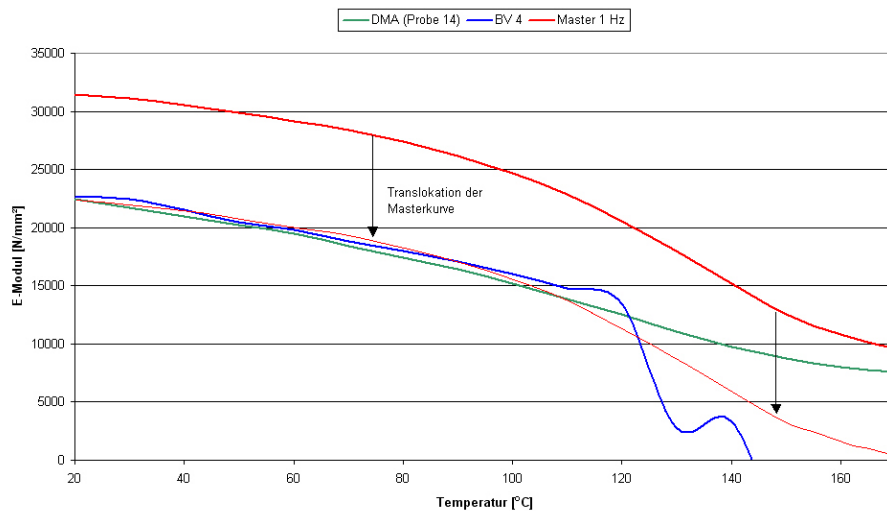


Abb. 9.44 Elastizitätsmodulvergleich zwischen der Dynamisch-Mechanischen Analyse, der Masterkurve über das angewendete ZTV-Prinzip und dem Brandversuch 4

Durch die Herstellung des Bezugs beider experimenteller Untersuchungen konnte bewiesen werden, dass sich mit dem linear elastischen Ansatz der Berechnung des Elastizitätsmoduls in den Brandversuchen in Temperaturbereichen bis 130 °C ein näherungsweise deckungsgleicher Verlauf einstellt. Dies gilt für den durch die DMA berechneten Speichermodul in Funktion der Zeit, wie auch für den Speichermodulverlauf der Masterkurve bei einer Frequenz von 1 Hz, Kapitel 8.2.1, Abb. 8.22. Es zeigt sich, dass sich bei Temperaturen über 140 °C eine größere Differenz beider über die DMA ermittelten Kurven einstellt. Dies lässt sich durch die Messmethode begründen. Einerseits wird der Ofenraum (die Profiloberfläche) mit einer geregelten Heizrate von 3 K/min erwärmt und in der anderen Messmethode wird mit isothermen Segmenten von 5 min. und Temperaturinkrementen von 5 °C in den untersuchten Temperaturbereichen gearbeitet. Mit dieser Erklärung würde man davon ausgehen, dass ab einem der Glastemperatur entsprechenden Temperaturniveau der Modulverlauf durch die Messmethode erheblich beeinflusst wird. Die gemessene Temperatur entspricht nicht der Profiltemperatur im Querschnitt, sondern vielmehr einer gemessenen Oberflächentemperatur, wie es auch die Abb. 9.45 bestätigt. Hingegen entspricht eine über die Masterkurve gemessene Temperatur durch die inkrementelle Aufheizung der Probertemperatur.

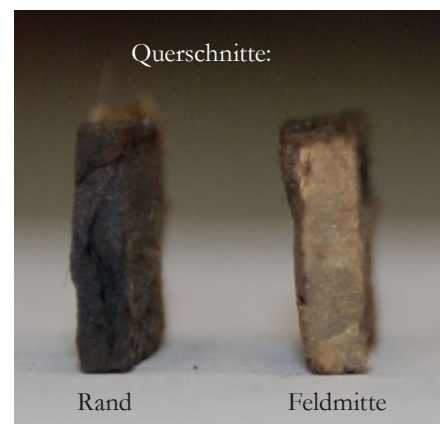
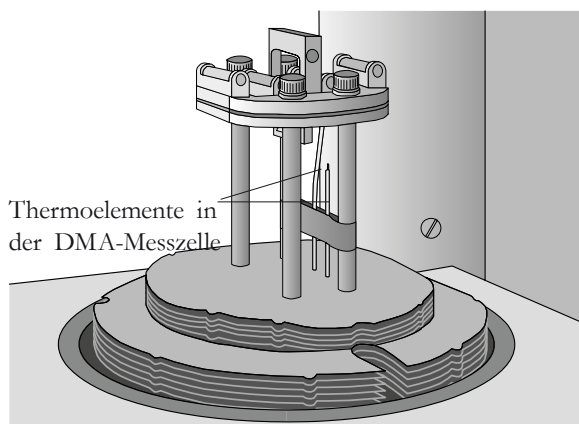


Abb. 9.45 DMA-Probenhalterung mit eingezeichneten Thermoelementen; GF-Polyesterharz-Probe 7 im Querschnitt nach 330 °C

Für Vergleiche ist aber die Betrachtung des Speichermodulverlaufs als Funktion der Zeit sinnvoll, da das Material einer gewissen Trägheit unterliegt. Die Masterkurve Abb. 9.44 wurde aus Darstellungsgründen parallel auf das E-Modulniveau der beiden anderen Kurvenverläufe verschoben. Wie aus allen Kurvenverläufen hervorgeht, hat der GF-Polyesterharz-Verbundkörper > 140 °C mehr als 50 % Festigkeitsverlust, was aus Gründen der Tragfähigkeit eine weitere Betrachtung höherer Temperaturbereiche unnötig macht. Betrachtet man konstruktiv interessante Temperaturbereiche mit der Wahl von Ausnutzungsgraden von bis zu maximal 0,3, kann man den Temperaturbereich weiter auf < 120 °C einschränken. Dadurch werden in guter Approximation linear elastische Berechnungsansätze an den Elastizitätsmodul-Kurvenverlauf zulässig.

10. Numerisch Thermisches Modell

10.1. Allgemeines

Im ersten Schritt sollte in der numerischen Simulation nur die thermische Belastung betrachtet werden. Das heißt, dass die thermischen Modelle grundsätzlich zunächst vorhandene Wärmeleitungsprobleme entkoppelt von der mechanischen Belastung lösen sollten. Dazu wurde das Programmmodul Voltra von Physibel eingesetzt. Voltra ist ein thermisches Analyse-Programm zur Betrachtung von transienter, also vorübergehender Wärmeübertragung in dreidimensionalen rechteckigen Objekten. Im Fokus standen Fragestellungen wie die Temperaturverteilung über das Profil als Funktion der Zeit und der Profildicke, als auch Vorhersagen möglicher Versagensmechanismen.

Eine weitere wichtige Antwort sollte sich aus dieser Untersuchung ergeben: Lassen sich mit diesem Mittel einfach und schnell Feuerwiderstandsdauern prognostizieren. Dieses kommerzielle numerische Programm arbeitet mit der Crank-Nicolson-Finite-Differenz-Methode. Es wurden sukzessive vereinfachte Modelle generiert und die Randbedingungen der experimentellen Versuche über mehrere Iterationsschritte an das Modell angepasst. Die über die Experimente gewonnenen Materialparameter als Funktion der Zeit stellten die Eingabewerte in das Modul Voltra dar. Parameter, wie zum Beispiel die Homogenität, der Laminataufbau, die Belastungen oder auch Änderungen von Auflagerbedingungen wurden angepasst. Im Verlauf des folgenden Kapitels wurden einige Modelle aufgestellt. Durch die Brandversuche in den Kapiteln 9.4.2 und 9.4.3 konnte zusätzlich untersucht werden, ob ein möglicher Zusammenhang der unterschiedlichen Profiltypen besteht. Vorgestellt werden im Weiteren nur die endgültigen, relevanten Modelle mit den zutreffenden Eingabedateien.

- Thermisches 3D-Finite-Elemente-Modell eines IPE 120 mit transientem Wärmeverhalten
- Thermisches 3D-Finite-Elemente-Modell eines IPE 160 mit transientem Wärmeverhalten
- Thermisches 3D-Finite-Elemente-Modell eines (100*100) Hohlprofils mit transientem Wärmeverhalten

Die Randbedingungen der Modelle werden im weiteren Verlauf genauer beschrieben.

10.2. Generelle Beschreibung des Modells

Die Geometrie des IPE-Profiles wurde mit rechteckigen Volumen modelliert. Als Eingabewerte für die Beschreibung der Materialeigenschaften werden die Wärmeleitfähigkeit, Dichte und die Wärmekapazität gefordert. Dabei werden die Wärmeleitfähigkeit und die Wärmekapazität durch temperaturabhängige Funktionsfiles implementiert.

Als abhängige Randbedingungen gehen die Temperaturkurven ein. Diese sind die zwölf aus den Großversuchen experimentell gewonnenen Temperaturen als Funktion der Zeit mit den vier Messpunkten über die Profilhöhe und den drei Messstellen über die beflamte Profillänge. Um die Auflösung der Temperaturfelder zu erhöhen und die Übergänge für die Temperaturgradienten zu minimieren, wurden durch Interpolation drei weitere Temperaturfelder zwischen den Messstellen und zwei weitere zwischen den Stegmesspunkten bestimmt. Das heißt, dass die Oberflächentemperatur des Profils über 48 Temperaturfelder beschrieben wurde. Für die Eingabe zeitabhängiger Randbedingungen bietet Voltra die Möglichkeit, diese Zeitfunktionen extern einzulesen. Diese externen Zeitfunktionen sind eigene Dateien, die über eine gekoppelte Programmroutine „Funcedit“ editiert und implementiert werden. Definiert wurden folgende Zeitfunktionen:

T01 – T48	Temperaturfunktionen [°C]
L01	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
C01	Wärmekapazität [J/kgK]
I01	Wärmeabgabe [W/m ²]

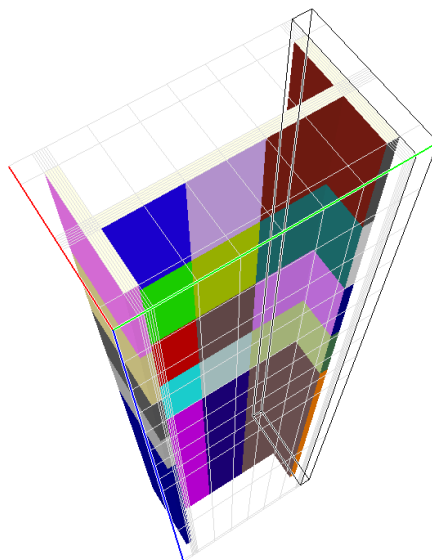


Abb. 10.1 interpolierte Temperaturfelder, Darstellung über den halben Querschnitt des IPE 120

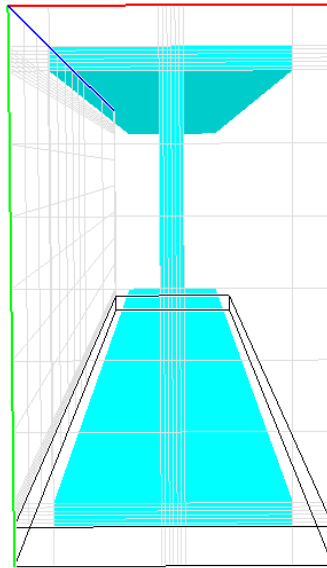


Abb. 10.2 Dreidimensional modellierter IPE-120-Träger mit Netzeinteilung und unter Annahme homogener GF-Polyesterharz-Verbundeigenschaften

Das Material ist über den gesamten Querschnitt als unidirektional pultrudiert und homogen angesetzt und deshalb durch einen Satz an Materialparametern beschrieben worden. Aufgrund der Messergebnisse der thermogravimetrischen Analyse sowie des begrenzt betrachteten Zeit- und Temperaturbereichs der Simulationen geht die Dichte als Konstante in die Berechnung ein.

Die Netzeinteilung wurde mit einem Raster von 1 mm über die Querschnittsfläche als hinreichend genau angenommen. Eine weitere Verfeinerung des Netzes zeigte einen unverhältnismäßigen Zeitaufwand der Berechnung, der immer zum Programmabbruch führte.

10.3. Thermische Materialparameter

In Kapitel 7.3 sind die Materialparameter der Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur beschrieben. Sie gehen als Daten entsprechend der über die Abteilung für Funktionspolymere an der EMPA ermittelten Kurvenverläufe in die Berechnung ein.

Aufgrund der Annahme einer Materialgleichheit der Trägerprofile IPE 120 und IPE 160 ist mit denselben Eingabedateien gerechnet worden, wobei die Oberflächentemperaturen den experimentell gewonnenen Versuchswerten entsprechen. Das Unterscheidungsmerkmal beider Simulationen ist durch die Versuchsdauer geprägt, die bei den IPE-160-Profilen bei 2:20 min liegt.

Als Randbedingungstyp der Elemente wurde im Programmmodul Voltra der Simulationstyp "BC-Simple" ausgewählt, der Wärmekonvektion und Wärmestrahlung zwischen der Objekt Oberfläche und der Umgebung über die Cranck-Nicholson-Gleichung diskretisiert. An den Trägerenden wurden adiabatische Zustandsänderungen, d. h. Zustandsänderungen ohne Energieaustausch angesetzt, da die Steinwolle als Isolierung Wärmeströme in jeglicher Form verhindert. Weiterhin wird angenommen, dass keine Wärmeleitung, kein konvektiver Wärmeübergang oder Strahlungsaustausch möglich ist, was in der Realität nicht erreichbar ist, aber die Vorgänge in guter Näherung beschreibt.

Im Verlauf einer iterativen Modell-Modellierung wurde die Annahme aufgestellt, dass sich durch eine thermische Belastung eine Querschnittsschwächung einstellt. Als Kriterium dieser Schwächung wurde eine Isotherme von 120°C angenommen. Diese Isotherme ist der Temperatur zugeordnet, die aus den dynamisch mechanischen Analysen hervorgeht und annähernd der Glastemperatur T_g des glasfaserverstärkten Polyesterharzes entspricht. Es wird nicht wie in [78] der Ansatz verfolgt, dass mit optischen Einteilungskriterien, die dem T_g gleichgesetzt werden, Tragfähigkeitsreduzierungen verbunden sind.

Es konnte in den optischen Untersuchungen der Kapitel 8.2 bis 8.4 aller Verbundmaterialien nachgewiesen werden, dass diese Annahmen keinen Bestand haben. Vielmehr soll untersucht werden, ob eine Isotherme als Kennlinie interpretiert werden kann, die den tragfähigen Querschnittsanteil von einem nicht mehr tragfähigen abgrenzt.

10.4. Ergebnisse

Die folgenden Thermografien zeigen den Isothermenverlauf der glasfaserverstärkten IPE-120-Profilträger zum Bruchzeitpunkt bei 1:47 min.. Diese Temperatureausschnitte wurden ab 100 °C betrachtet, um wie oben erwähnt, einen möglichen Zusammenhang zur Glastemperatur ermitteln zu können. Abb. 10.3 beschreibt die Isothermen in Trägermitte, dem Versagensbereich des Druckflansches. Da aus den Brandversuchen hervorging, dass die Ofengeometrie das Temperaturgefälle über die Profillänge prägt, wurde die Untersuchung auf die Profilmittte, also den Versagensbereich eingeschränkt.

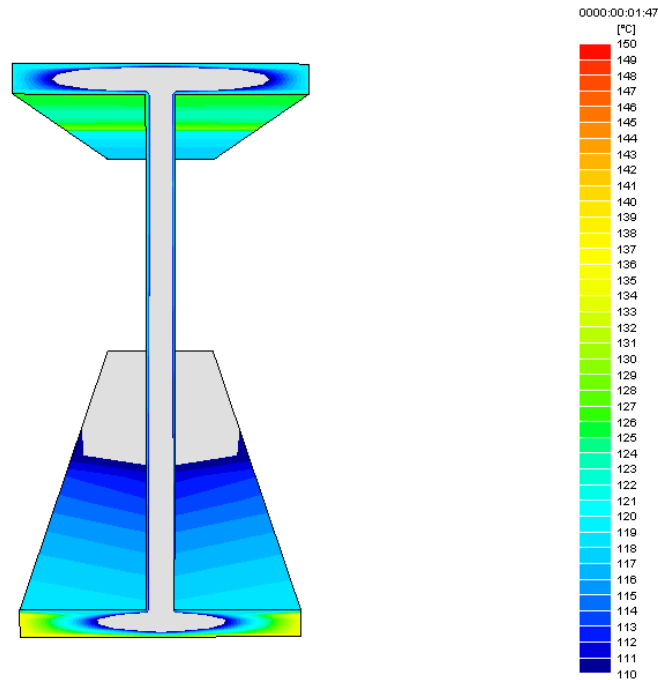


Abb. 10.3 Temperaturverteilung über den Querschnitt in Probenmitte

Die grau hinterlegten Flächen zeigen die Trägerbereiche, die unter 110 °C liegen. Bei dieser Art der Darstellung wird deutlich, dass der Querschnitt einer signifikanten Veränderung unterliegt.

Die Flanschfläche reduziert sich thermisch betrachtet auf elliptische Flächen. Der Steg bleibt durch eine annähernd gleichmäßige Temperaturbelastung sowie die geringen Temperaturunterschiede ± 20 °C über die Profilhöhe bei seiner ursprünglich geometrischen Ausprägung einer rechteckigen reduzierten Fläche.

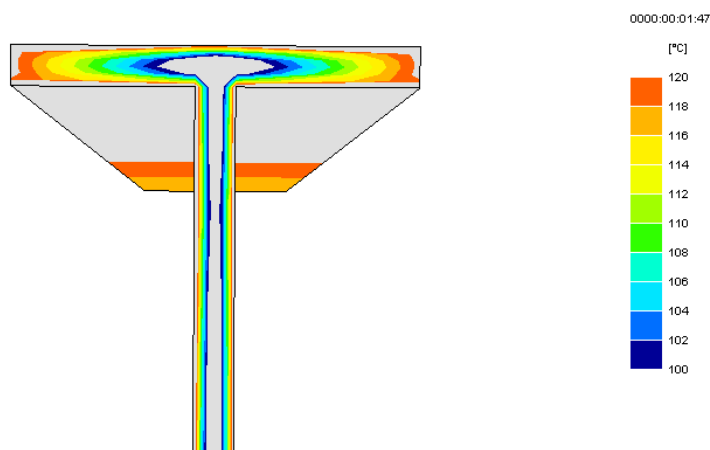


Abb. 10.4 Oberer Trägerbereich in Profilmittle zum Bruchzeitpunkt

Abb 10.4 zeigt bei eingeschränktem Temperaturbereich von 100 bis 120 °C eine geringe Einschnürung oder Querschnittsminderung im oberen Stegbereich. Dies spiegelt den leicht erhöhten Energieeintrag wider, der durch den Messpunkt St.o.6 der Brandversuche gemessen wurde. Der Wärmeverlauf ist in Kapitel 9.4.1 abgebildet. Durch das Programm war es möglich einzelne Temperaturkennlinien darzustellen. Dies wurde für den thermischen Kennwert T_g von 120 °C umgesetzt, der aus der dynamisch-mechanischen Analyse hervorging.

10.4.1 Ansatz des analytischen Modells

Abbildung 10.5 zeigt den unteren Flansch (Druckbereich) in Trägermitte mit den Isothermen 100 bis 120 °C zum Bruchzeitpunkt.

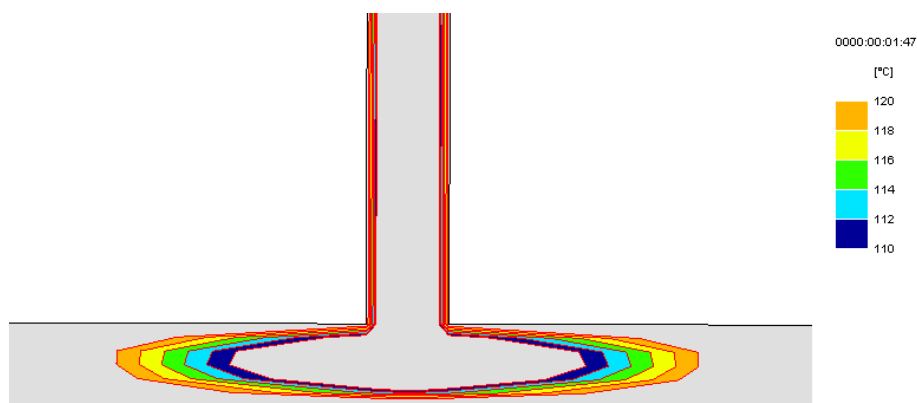


Abb. 10.5 Isotherme Kennlinien über einen definierten Temperaturbereich zum Bruchzeitpunkt

Sind die Isothermen gleichbedeutend mit dem Tragquerschnitt des Profils zum Bruchzeitpunkt, kann jeder Temperaturkennlinie ein Resttragquerschnitt zugeordnet werden. Die Isothermen zeigen einen erheblichen Unterschied in ihren elliptischen Flächen des Bruchzeitpunkts.

Verknüpft man diese Zuordnung mit der Glastemperatur und schreibt ihm einen Steifigkeitsverlust zu mit der allgemein üblichen Charakterisierung der maximalen Anwendungstemperatur, bewegt man sich in Streubereichen, da T_g eigentlich in Grenzwerten angegeben werden sollte. Damit wird deutlich, dass eine Festlegung auf die Glastemperatur T_g erheblichen Einfluss auf die thermisch belastete Fläche und somit den untersuchten reduzierten Tragquerschnitt hat. Deshalb wurde durch ein iteratives Verfahren versucht, eine mögliche Übereinstimmung der Isothermenwahl ausgehend von T_g und dem Tragfähigkeitsverlust herzustellen. Dies führte zu den Abbildungen 10.6.. Die grau eingezeichneten parallel verlaufenden Linien im Abstand von 1 mm stellen die horizontale und vertikale Netzeinteilung für Flansch und Steg dar. Dadurch wird veranschaulicht, wie hoch der Einfluss durch die Wahl der Isotherme bei einer gering gewählten Temperaturdifferenz von 5 °C sein kann.

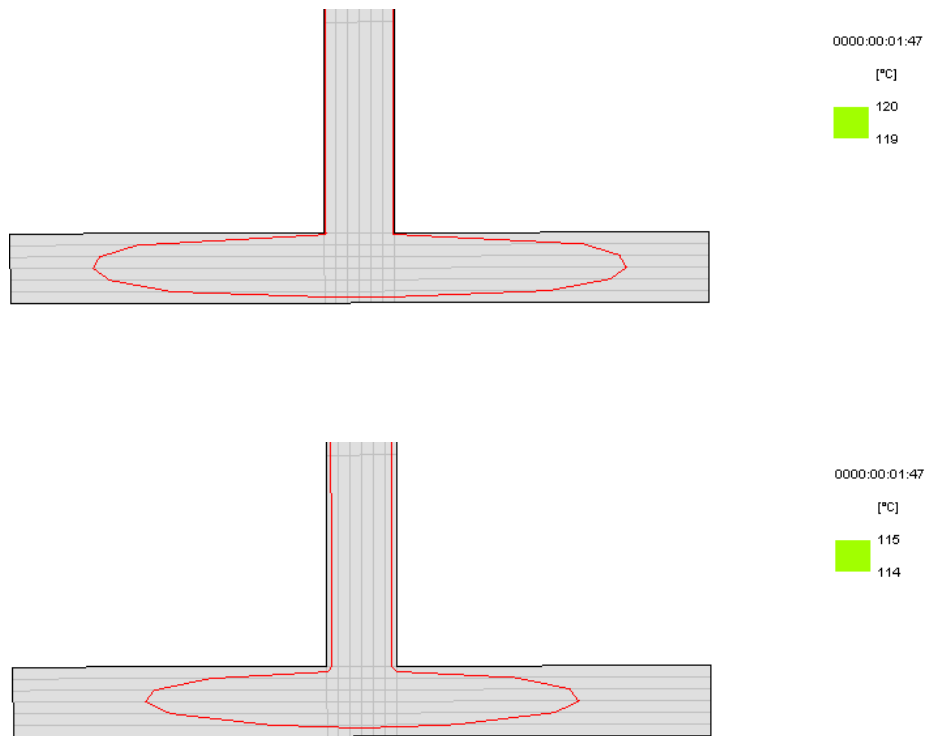


Abb. 10.6 Veränderung der Querschnittsfläche bei Betrachtung von Isothermen von 120 °C und 115 °C

Für die Berechnung des Trägheitsmomentes sowie des Widerstandsmomentes aus dem reduzierten Tragquerschnitt wurde das Modell in Abb. 10.7 aufgestellt und durch die Gleichungen 81 - 84 beschrieben. Die geometrischen Parameter sind ausgelesene Werte aus den Kennlinien der isothermen Darstellung.

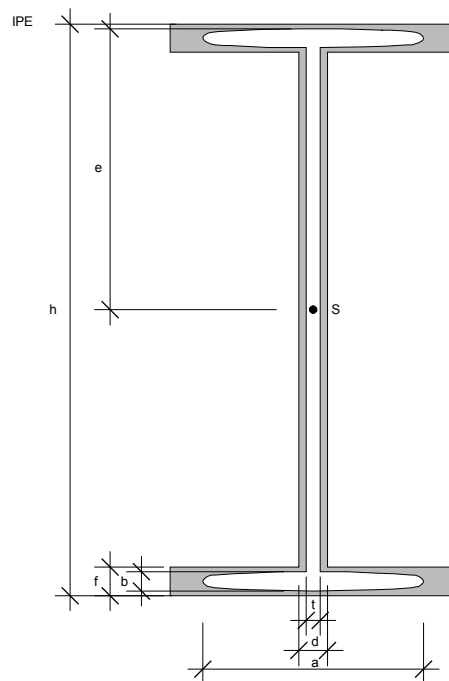


Abb. 10.7 Analytisches Modell zur Beschreibung der Querschnittsreduzierung

Für die Berechnung gelten folgende Formeln:

$$e = \left(h - 2 \left(\frac{f}{2} + b \right) \right) \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \cdot (h - f - 2b) \quad \text{Gl. 81}$$

$$I_{\text{Ellipse}}^{\text{red}} = 4 \cdot a \cdot b^3 + (e - b)^2 \cdot ab\pi \quad \text{Gl. 82}$$

$$I_{\text{Steg}}^{\text{red}} = \frac{t \cdot (2(e - 2b))^3}{12} = \frac{t \cdot (2e - 4b)^3}{12} \quad \text{Gl. 83}$$

Woraus sich das gesamte reduzierte Tragfähigkeitsmoment von $I_{\text{red ges}}$ von

$$I_{\text{ges}}^{\text{red}} = \frac{1}{12} \cdot t(2e - 4b)^3 + 2[4ab^3 + (e - b)^2 \cdot ab\pi] \quad \text{Gl. 84}$$

ergibt.

Mit $\frac{I_{\text{ges}}^{\text{red}}}{e}$ erhält man das Widerstandsmoment W_{red} des thermisch geschwächten Trägers. Das erforderliche Widerstandsmoment W_{erf} errechnet sich aus:

$$\sigma = \frac{M}{W} \quad \text{mit} \quad M = \frac{F \cdot l}{4} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} F = 10 \text{ kN} \\ l = 1,5 \text{ m} \end{array} \quad \text{Gl. 85}$$

zu

$$W_{\text{erf}} = \frac{M}{\sigma_{\text{max}}} \quad \text{mit} \quad \sigma_{\text{max}} = 240 \text{ N/mm}^2 \quad \text{Gl. 86}$$

$$W_{\text{erf}} = 15625 \text{ mm}^3$$

10.4.2. Ergebnisse der analytischen Betrachtung

Unter Zugrundelegung der Gl. 81 bis Gl. 84 errechnet sich für eine Isotherme von 110 °C (Abb. 10.8) ein reduziertes Widerstandsmoment von 188803 mm³ mit den ausgelesenen Abständen der Isotherme zur Oberfläche von a = 14,177 mm, b = 2,046 mm, t = 4,674 mm. Das ermittelte Widerstandsmoment ist zum untersuchten Bruchzeitpunkt noch größer als das W_{erf} .

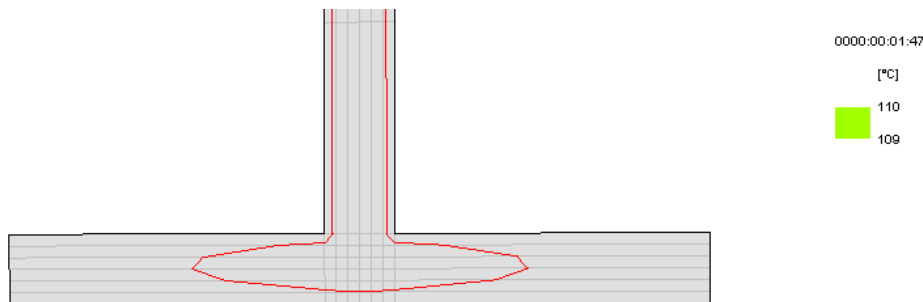


Abb. 10.8 Isotherme von 110 °C

Durch die Wahl einer geringen Isotherme von 107 °C und mit a = 11,37 mm, b = 1,866 mm und t = 4,218 mm wird W_{red} zu 15369,81 mm³ und $\leq W_{\text{erf}}$.

Diese Isotherme trennt den Bereich des noch tragfähigen glasfaserverstärkten Polyesterharzes von der thermisch geschwächten Querschnittsfläche zum Zeitpunkt 1:47 min., bei einem notwendig erforderlichen Widerstandsmoment. Um sich zum Beispiel für den gekennzeichneten Bereich in Abb. 10.8 eine Ausbreitungsgeschwindigkeit der Isotherme zu berechnen, wurde der Abstand der Isotherme zur Oberfläche dividiert durch die benötigte Zeit der Isothermen von 107 °C. Die Zeit bestimmt sich aus der Subtraktion von experimenteller Bruchzeit und gemessener Oberflächentemperatur der Isotherme. Die in der Gleichung 90 im Nenner berechneten Zeiten von 15 und 25 sec. wurden für den Brandversuch 4 (107 sec. - 91 sec.) und 5 (115 sec. - 90 sec.) berechnet, siehe Tabelle 10.3. und geben einen Eindruck der Geschwindigkeitsschwankungen wieder.

$$\frac{1,134}{16} - \frac{1,134}{25} = 0,0708 - 0,0454 \quad \left[\frac{\text{mm}}{\text{sec.}} \right] \quad \frac{\text{Abstand der Isotherme zur Oberfläche}}{\text{Zeitdauer der Ausbreitung}} \quad \text{Gl. 87}$$

Um diese verifizieren zu können, musste ein weiterer Brandversuch durchgeführt werden. Dieser galt der Bestimmung eines Ausbreitungsgeschwindigkeitsprofils der Isothermen von GF-Polyesterharz-Verbunden. Das Ausbreitungsgeschwindigkeitsprofil sollte es ermöglichen, das aufgestellte analytische Modell dynamisch an die Wahl einer Isotherme anpassen zu können.

10.5. Brandversuch zur Bestimmung der Abbrandgeschwindigkeit

10.5.1. Material und Methoden

Dieser Versuch geht aus den Fragestellungen hervor, die sich durch die Bearbeitung mit dem Programmmodul Voltra ergeben haben, und stellt eine Ergänzung zum besseren Verständnis der thermischen Vorgänge des Materials dar. Dabei stand die Untersuchung thermisch induzierter Versagenszustände im Vordergrund. Dieser Versuch sollte es ermöglichen, die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Isothermen über einen Profilquerschnitt zu bestimmen und sie anschließend in Abhängigkeit von der Zeit in die Berechnung der Widerstandsmomente eingehen zu lassen. Damit wäre es möglich, Aussagen über die Feuerwiderstandsdauer, Abbrandtiefe und die Materialschädigung treffen zu können.

10.5.2. Probekörper

Anstelle der bisher verwendeten Profilträger IPE 120/160 musste ein anderer Querschnitt konstruiert werden. Der Probekörper ist ein zusammengesetzter Querschnitt aus den abgelängten Materialien der IPE-120-Profile von 1200 mm Länge. Von diesen Profilen wurden die beiden Flansche abgetrennt. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Schnitt bündig mit der Oberfläche des Flansches war und eine Ebene bildete. Alles andere hätte zu einer Erhöhung der Klebefuge geführt. Anschließend wurde auf der Unterseite der Flansche in Längsrichtung eine Nut bis zu ihren Messstellen eingefräst. Die Tiefe der Nut (1 mm) entspricht dem Durchmesser der Thermoelemente (Typ K).

10.5.3. Probekörperherstellung und Messstellen

Um den Anspruch regelmäßiger Abstände zu erfüllen, wurde ein schichtweiser Aufbau erforderlich. Durch das Abtrennen der Flansche vom Steg der IPE-120-Profile erhielt man je zwei Schichten des späteren Querschnitts, siehe Abb. 10.9. Insgesamt wurden von 3 Trägern die Flansche abgetrennt, so dass bei Aufeinanderlegen eine Querschnittsfläche von 36 mm erreicht wurde, die aber nicht der endgültigen Höhe entsprach. Wie in Kapitel 9.3 beschrieben, wurde die Applikation der Thermoelemente auch in diesem Versuch auf gleiche Art und Weise vorgenommen.

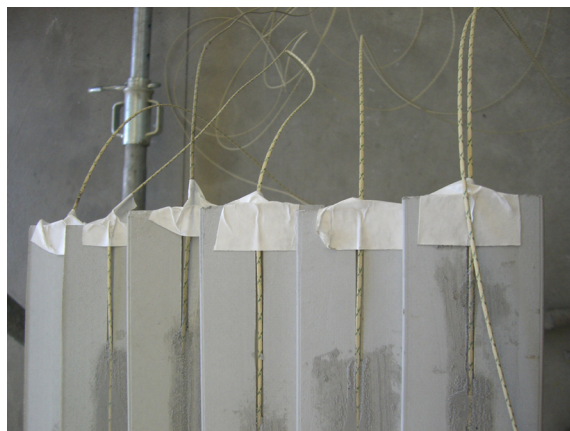
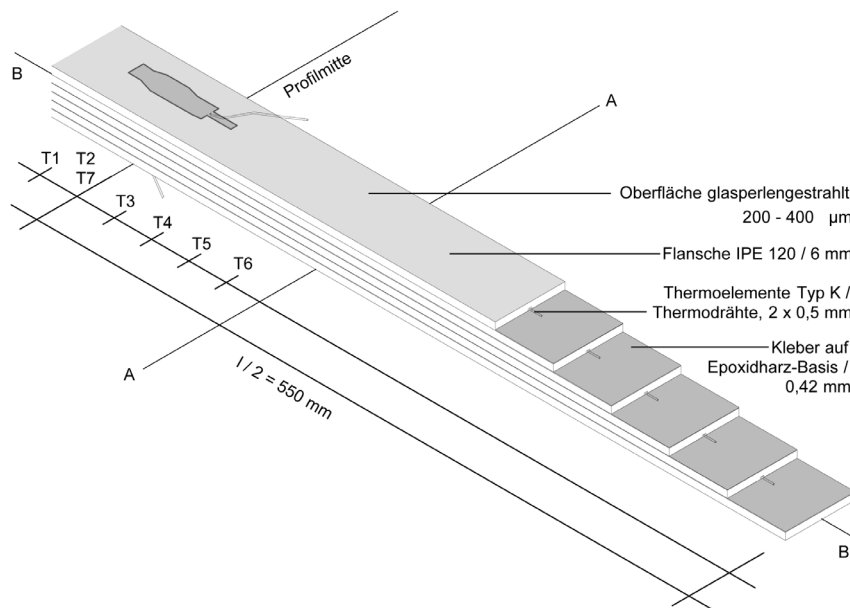


Abb. 10.9 Vorbereitete Flansche aus drei IPE-120-Profilen nach Verlegung der Thermoelemente und vor der Querschnittsverklebung

Die Thermolemente verliefen parallel zur Pultrusionsrichtung. Der maßgebliche Grund dafür war der Ausschluss oder zumindest eine Reduzierung von potentiellen Messeinflüssen infolge der Klebeschicht aus Epoxidharz und der Thermolemente selbst. Durch die Thermolementeführung über die Schichten sowie deren Anordnung über die Querschnittshöhe hätte die Wärmeleitfähigkeit des jeweilig darüberliegenden Thermolements beeinflusst werden können. Deshalb wurden sie in Abständen von jeweils 3,0 cm ausgehend von der Profilmittle lageweise über die Höhe gestaffelt



Schnitt B-B

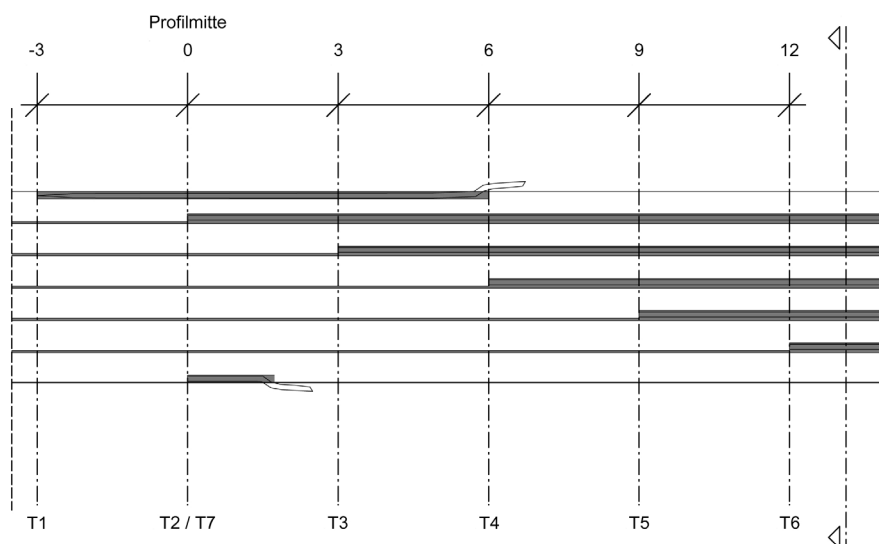


Abb. 10.10 Anordnung der Thermolemente in den Schichten des Querschnitts

Infolge der fünf Klebefugenschichten erhöhte sich die Querschnittshöhe um 2,1 mm, was einer Klebeschichtdicke von 0,42 mm entspricht.

Alle Oberflächen wurden durch die Firma Rüegg AG glasperlengestrahlt. Dabei wurden Glasperlen im Durchmesser von 200 μm bis 300 μm verwendet. Damit wurde erreicht, dass die Oberfläche aufgeraut, aber nicht durch Abtragungen verändert wurde. Die mit Epoxidharz verfüllten Thermoelementschlitzte konnten geglättet werden und gleichzeitig entstand durch die gestrahlte Oberfläche eine bessere Haftung des Klebers. Der Verbund wurde durch einen beidseitigen gleichmäßigen Auftrag des Klebers über die gesamten Profilflächen hergestellt, siehe Abb. 10.11.

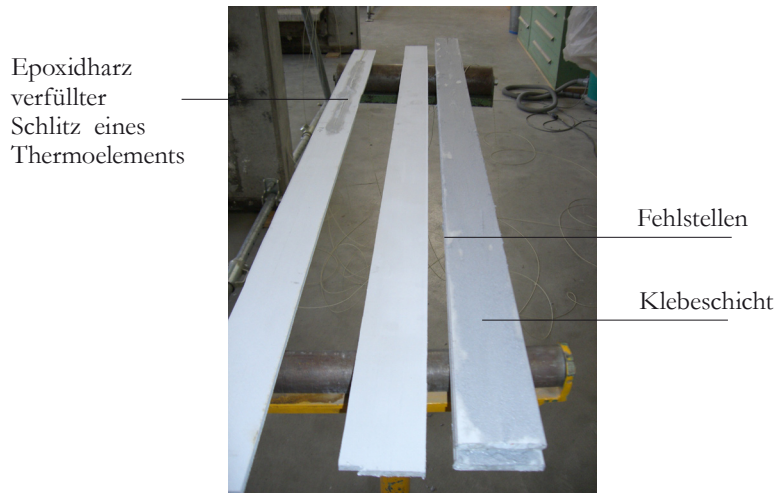


Abb. 10.11 Glasperlengestrahlte Flanschoberflächen vor der Verklebung mit Epoxidharz Sikadur 30

Die in Abb. 10.11 sichtbaren Fehlstellen am Rand hatten keinen Einfluss auf den Verbund. Durch das anschließende Zusammenfügen der sechs Schichten und das Anziehen mittels Schraubzwingen füllten sich nachweislich diese Fehlstellen, da überschüssiger Kleber an den Rändern ausgepresst wurde. Die Schraubzwingen wurden im Laufe der Tropfzeit immer wieder nachgezogen, um einen möglichst gleichbleibenden Druck aufrecht zu erhalten. Um ein seitliches Abgleiten der einzelnen Schichten zu verhindern, wurde der Querschnitt an den Seiten durch Schalbretter fixiert, die ebenfalls über Schraubzwingen montiert waren, siehe Abb. 10.12.



Abb. 10.12 Montage des Querschnitts

10.5.4. Prüfeinrichtung

Wie alle Brandversuche wurde auch dieser mit dem Kleinversuchsofen durchgeführt. Durch das Aufsetzen eines vorgefertigten Stahlbetonprüfrahmens auf den KVO verkleinerte sich die Ofenöffnung auf die Prüfdimensionen 1080 mm x 940 mm (LxB). Dem Prüfrahmen kam keine Funktion zu.

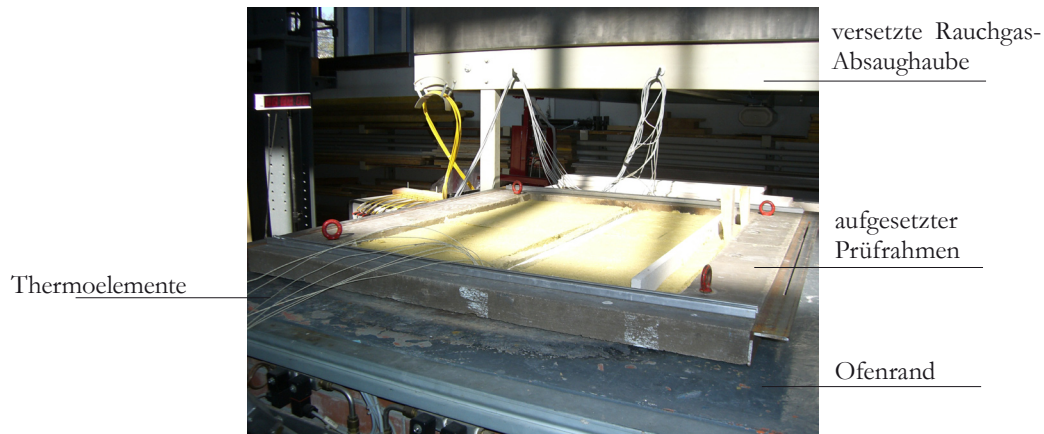


Abb. 10.13 Aufbau mit Prüfrahmen auf dem Kleinen Versuchsofen KVO

Der Prüfkörper mit einer Länge von 1060 mm wurde mittig in Längsrichtung ausgerichtet und beidseitig aufgelagert. Um ein Geschwindigkeitsprofil zu generieren, musste das Profil einseitig beflammt werden. Diese Anforderung wurde durch Silikat-Brandschutzplattenstreifen Typ: PROMATECT H und Steinwolle konstruktiv gelöst. Aus den steiferen Brandschutzplatten wurde ein horizontaler Ofenbrandraumabschluss gebildet, der zusätzlich durch seitliche Keilung eine Arretierungsfunktion für das Profil übernahm und die dazwischen liegenden 30 mm Steinwollstreifen durch den aufgebrachten Druck an das Profil presste. Kleinere, unregelmäßig verteilte Gipshäufchen, die vorab einseitig auf die Steinwolle aufgetragen wurden, sollten für eine zusätzliche Sicherheit der Dämmung über die Versuchsdauer sorgen. Die PROMATECT-Streifen wurden mit einer zusätzlichen Lage von 30 mm zurechtgeschnittenen Steinwollplatten abgedeckt, so dass der Anteil der Steinwollestöße minimiert wurde.



Abb. 10.14 Auflagerbereich mit herausgeführten Thermoelementen

Durch die einfache Auflagerung des Trägers am Ofenrand konnten thermische Zwängungen durch Längenänderungen ausgeschlossen werden, die einen Einfluss auf den Träger hätten haben können.

10.5.5. Messtechnik

Die Messtechnik entsprach der in Kapitel 9.2.2. beschriebenen. Die Temperaturoaufzeichnung vom Ofenraum erfolgte über eine Verteilerstation neben dem KVO. Von dieser gelangten die Signale über einen Datenumwandler zur Erfassung und Weiterleitung in eine Datenverarbeitungssoftware. Die weiteren Temperaturoaufzeichnungen wurden direkt in eine Messbox des Datenumwandlers geleitet. Die Datenverarbeitung erfolgte an einem Notebook. Dabei wurde ein an der EMPA Dübendorf (Abteilung für Bautechnologie) entwickeltes Datenbankprogramm verwendet.

10.5.6. Versuchsablauf

Nach dem Einbau des Probekörpers im Prüfraumen erfolgte der Anschluss aller Thermoelemente an die Messbox. Dies impliziert die sechs permanenten Ofenraumthermoelemente des KVO sowie die sieben applizierten Profilvermoelemente. Dann wurde die Messwertaufzeichnung jedes einzelnen Thermoelements mit Angabe der ungefähren Raumtemperatur überprüft. Im Anschluss folgte der Versuch unter Einhalten der ETK. Über die Angabe der Raumtemperatur aller Thermoelemente konnte von einer vollständigen Aushärtung ausgegangen werden. Die Versuchsdauer stand in Zusammenhang mit der anfänglichen thermischen Simulation mit dem Programmmodul Voltra. Das Abbruchkriterium des Versuchs wurde mit dem Erfassen einer Temperatur von $\sim 100\text{ °C}$ am Messpunkt T1 festgesetzt. Dies kann mit einem vollständigen Festigkeitsverlust des Gesamtquerschnitts über 38,1 mm gleichgesetzt werden. Nach dem Brandversuch wurden erst die Steinwollplatten und anschließend die Brandschutzplatten entfernt. Das Profil verblieb bis zum Abkühlen auf dem Prüfraumen und wurde durch auf die Profilenen aufgestellte Eisengewichte gesichert.



Abb. 10.15 Profil nach dem Brandversuch über der Ofenöffnung

10.5.7. Ergebnisse

Im Weiteren werden die Ergebnisse dieses Versuches aufgezeigt. Die ermittelten Temperaturen des Trägerquerschnittes in Funktion der Zeit wurden in Abb. 10.16 dargestellt.

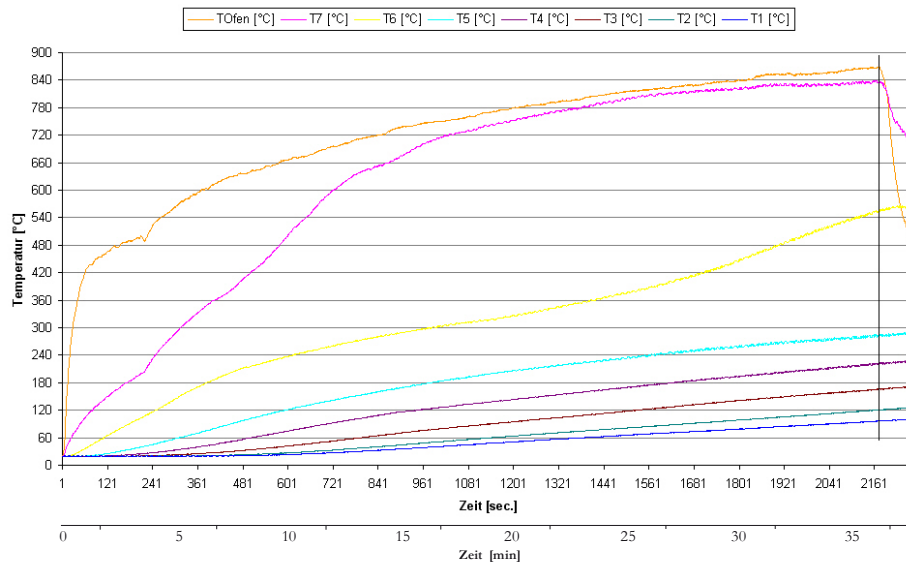


Abb. 10.16 Temperatur-Zeit-Diagramm

Der Temperaturverlauf T7 (beflammte Seite) zeigt bereits nach ~ 14 Minuten einen um wenige Grad Celsius parallel verschobenen Verlauf zur Ofenkurve. T6 weist in den ersten 10 min. und nach 24 min einen stärkeren Temperaturanstieg mit einem dazwischen liegenden flachen Temperaturanstieg von 240 – 360 °C in einem Zeitraum von 18 Minuten auf. T1, T2 und T3 zeigen erste Temperaturänderungen nach einer Beflammung von 8,0 min. Das Abbruchkriterium von T1 ≥ 100 °C ist bei 36,02 Minuten erreicht.

Stellt man die Isothermen von 100 °C, 120 °C und 140 °C in Abhängigkeit von der Zeit über die Probendicke der Messpunkte dar, ergibt sich aus der Steigung der Geraden zwischen den Messpunkten die Ausbreitungsgeschwindigkeit. Diese ist abhängig von der Wahl der Isotherme und dem Abstand zur Oberfläche, (siehe Abb. 10.18).

Schnitt A-A

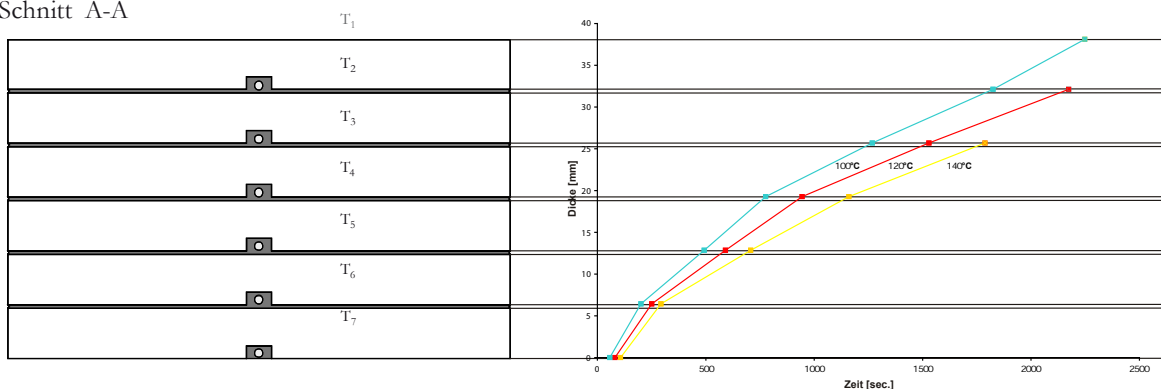


Abb. 10.17 Temperatur in Funktion von der Zeit über die Querschnittsdicke drei ausgewählter Isothermen

Für erste Näherungs- oder Abschätzungsrechnungen kann man bei einer Materialdicke von $\leq 6,42$ mm und einer Temperatur von 100 bis 120 °C von ein und derselben Ausbreitungsgeschwindigkeit ausgehen, (siehe Abb. 10.17). In diesem Zusammenhang sollte darauf hingewiesen werden, dass sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Isotherme aus der thermischen Belastung der ETK nach ISO 834 bestimmt. In diesem Fall ergibt sich daraus eine Allgemeingültigkeit für die berechneten Ausbreitungsgeschwindigkeiten.

Vergleicht man die ermittelten Geschwindigkeiten der Tabelle 10.1 von 0,045 bis 0,04 mm/sec bei 100 bis 110 °C mit dem unteren Grenzwert von 0,0454 mm/sec der Isothermengeschwindigkeit bei 107 °C der Brandversuche, lässt sich eine gute Übereinstimmung feststellen. Die Randbedingung einseitiger- oder allseitiger Beflammung bleibt aufgrund der kurzen Zeiten für die Erwärmung bei einer Profildicke von 6,42 mm und einer Probenbreite von 60 mm scheinbar unbeeinflusst.

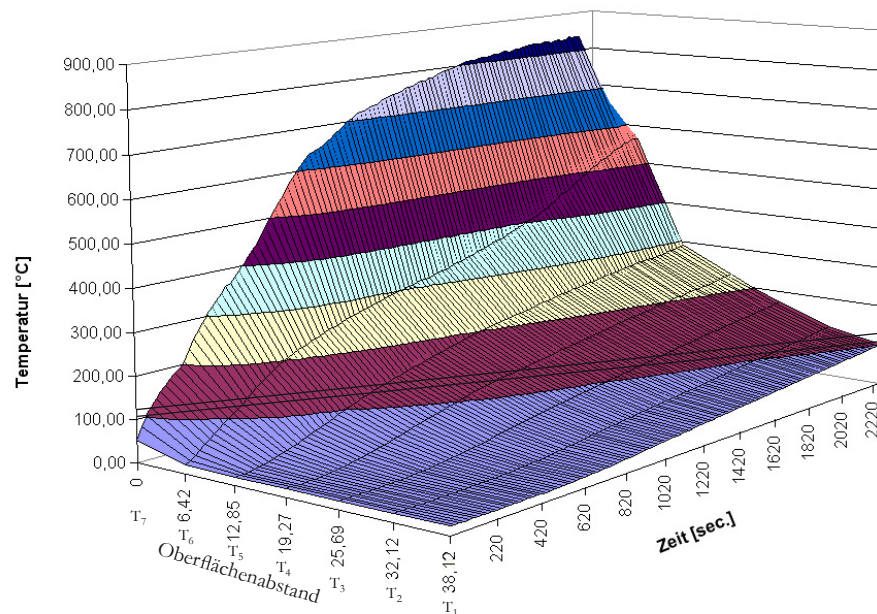


Abb. 10.18 3D-Diagramm der Versuchsergebnisse

In der dreidimensionalen Darstellung wird ersichtlich, dass sich die Erwärmung bei „niedrigen“ Temperaturen ≤ 200 °C in den ersten 6,42 mm relativ schnell vollzieht, am Messpunkt T1 hingegen gar nicht mehr gemessen wird.

Dies beweist die geringe Wärmeleitfähigkeit des glasfaserverstärkten Polyesterharzes, die sich aber aufgrund der starken Zeit-Temperatur-Abhängigkeit erst bei größeren Schichtdicken wirkungsvoll zeigt. Beurteilt man die Anwendungsgrenze des Materials über den Tg von 120 °C, ist dieser bereits nach ~ 4 min in einer Schichtdicke von 6,42 mm erreicht und nach 10 min in einer Tiefe von 12 mm bei einseitiger Beflammung. Geht man von einem thermisch induzierten Beginn des Festigkeitsverlustes aus, müsste man ca. 31,78 mm Material aufwenden um 6,42 mm tragfähiges Material 30 Minuten lang vor einer Temperatur von 110 °C zu bewahren. Bei diesem Ansatz verliert unter Anderem das Argument des Leichtbaus von GF-Kunststoffen die Bedeutung. Für weitere Untersuchungen ist nur ein eingeschränkter Bereich bis 120 °C von Interesse.

10.5.8. Thermische Schädigung über den Querschnitt

Zu einer umfassenden Materialcharakterisierung des thermisch beanspruchten Tragelements wurden auch die optischen Merkmale zur Beurteilung herangezogen, da sie sich wie in den Kapiteln 8.2 bis 8.4 als wichtige Ergänzungen erwiesen.



Abb. 10.19 Thermische Schädigung der Seitenansicht und Verfärbungen am Querschnitt des Profilendes

Die Abbildungen 10.19 vermitteln einen Eindruck des Probekörpers nach der thermischen Belastung über einen Zeitraum von 33,66 Minuten. Die Seitenansicht über die Profillänge zeigt Steinwollreste und Gipsrückstände auf der Oberfläche. Die hellen Flecken im oberen Bereich der fünften und sechsten Flanschlage sind die durch den Gips geschützten Bereiche. Die beflamte Seite zeigt an den Rändern eine weiß-gräuliche Färbung, die sich durch die Freilegung der Fasern erklären lässt. Das Querschnittsbild des Trägerrandes zeigt durch Rauchgase stark dunkel eingefärbte harzreiche Zonen, an denen wiederum die Inhomogenität des Materials sichtbar wird. Um einen Eindruck des Schädigungsmaßes über den Querschnitt zu bekommen, wurde der Träger in der Mitte geteilt und in Vergleich zum thermisch unbelasteten Trägerrand in Abb. 10.20 gestellt. Die Volumenzunahme der oberen drei Schichten ist deutlich zu erkennen. Das Aufbrechen zwischen der dritten und vierten Schicht ist durch die mechanische Einwirkung des Sägens eingetreten und nicht auf die Oxidation des Harzes in der Klebefuge zurück zu führen.



Abb. 10.20 Querschnittsveränderung der Höhe durch thermische Belastung

In [78] wird ein Zwei- und Drei-Schichtmodell nach optischen Einteilungskriterien (unberührt, partiell geschädigt, voll geschädigt) vorgestellt. In dem Zwei-Schichtmodell wird der ersten unbeschädigten Laminatschicht das Erreichen der Glasübergangstemperatur zugeordnet. Bei dem Drei-Schichtmodell wird der partiell geschädigten Zone eine Resttragfähigkeit von 30 % und ein Pauschalverlust von ungefähr 70 % auf Grundlage eines selbst definierten Temperaturbereichs von 85 – 250 °C zugewiesen. Über eine zugeordnete Dicke wird anschließend die Steifigkeit des Querschnitts aus dem optisch eingeteilten Bereich bestimmt. Abb. 10.21 zeigt, dass ein solches Modell nicht ausreicht, um einen Schädigungsverlauf über die Materialdicke wiederzugeben. Auch sind die Einteilungen nicht eindeutig definiert. In diesem Fall wurde eine thermisch beanspruchte Zone infolge der GF-UP-Verbundkörperuntersuchungen hinzugefügt, so dass ein Vier-Schichtmodell entstand. Diese Schicht spiegelt den Teil des Materials wieder, der thermisch belastet, aber nicht unbedingt optisch stark geschädigt wurde. Sie unterscheidet sich aber von dem Bereich, der als vollkommen unbelastet (Temperaturen < T_g) angesehen werden kann.

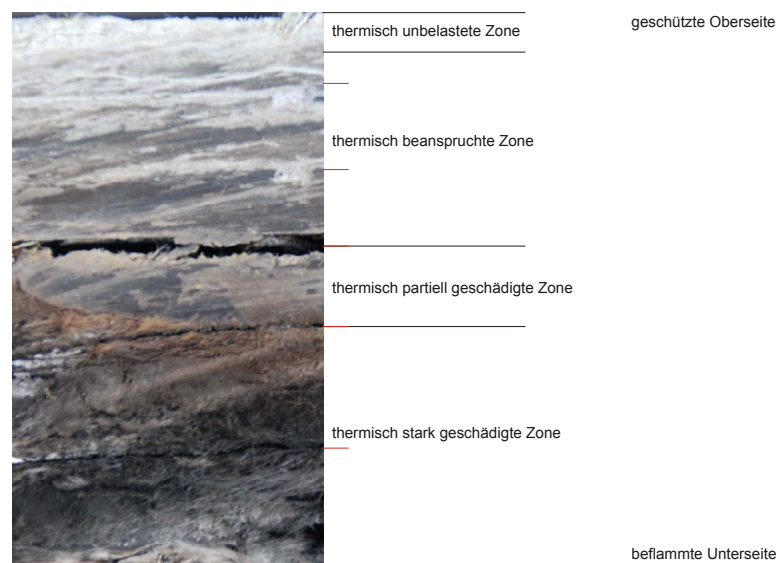


Abb. 10.21 Optische Einteilungskriterien über die Profilhöhe

Es wurde nicht weiter untersucht, ob der Steifigkeitsverlust über ein optisch eingeteiltes Schichtmodell, wie es in [78] beschrieben wurde, nachzuweisen war. Diese Annahmen wurden durch die komplementäre mikroskopische als auch optische Beschreibung des GF-Polyesterharz-Verbundes mit der thermischen Analyse ausgeschlossen und unter Kapitel 8.2 bereits erwähnt. Es zeigte sich erneut, dass es aufgrund einer optischen Schädigung nicht möglich ist, einer bestimmten Schichtdicke eine Glastemperatur T_g oder den T_g -onset zuzuordnen. Der immer wiederkehrende Ausdruck T_g -onset ist eine nicht ganz korrekte Beschreibung für den Beginn des Steifigkeitsabfalls. Der Steifigkeitsabfall wird durch den Kurvenverlauf des Speichermoduls beschrieben, während die Glastemperatur ein bestimmtes Temperaturmaximum des Dämpfungswertes oder des Verlustmoduls kennzeichnet.

Dieser Versuch galt einzig der Bestimmung isothermer Geschwindigkeiten, sowie der Verifizierung der getroffenen Annahmen aus den Brandversuchen zur analytischen Modellberechnung infolge Querschnittsreduzierung durch thermische Einwirkung.

10.6. Übertragung der Abbrandgeschwindigkeit in das analytische Modell

10.6.1. IPE 120

Im weiteren Verlauf soll die Ausbreitungsgeschwindigkeit von 0,042 mm/sec der Isotherme von 105 °C in die Gleichungen 81 bis 84 der Querschnittsreduzierung eingesetzt werden. Um dies zu ermöglichen, müssen die Flächenberechnungsparameter als auch die Tragfähigkeitseigenschaften geschwindigkeitsabhängig gemacht werden. Damit gilt für

$$b = \frac{t}{2} - x_{ISO} \quad \text{Gl. 88}$$

wobei mit

$$x_{ISO} = v \cdot t \quad [\text{mm}] = [\text{mm/sec.}] \cdot [\text{sec.}] \quad \text{Gl. 89}$$

der Abstand der Isotherme zur Oberfläche beschrieben wird. Für die geometrischen Größen a und t wurde mittels des Isothermenbildes durch maßstabsgerechtes Auslesen die Ausbreitungsgeschwindigkeit ermittelt. Für den IPE 120 ergaben sich letztendlich folgende drei Ausbreitungsgeschwindigkeiten für die Isotherme von 105 °C (siehe Tabelle. 10.1) zum Bruchzeitpunkt bei 1:47 Minuten, siehe Abb. 10.22.

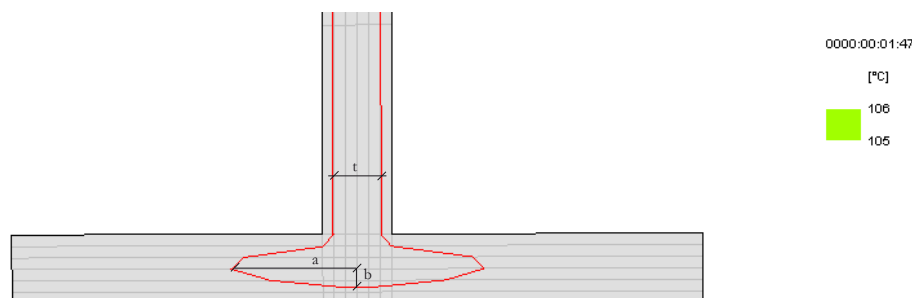


Abb. 10.22 Isotherme von 105 °C

Tabelle 10.1 Geschwindigkeitsabhängige geometrische Querschnittsparameter

$v_t = 0,032 \text{ mm/sec.}$	mit	$t = 4,27 \text{ mm}$
$v_a = 0,71 \text{ mm/sec.}$	mit	$a = 10,82 \text{ mm}$
$v_b = 0,042 \text{ mm/sec.}$	→	$b = 1,866 \text{ mm}$

Durch die Geschwindigkeitabhängigkeit der drei Flächenberechnungsparameter a, b, t ergibt sich ein reduziertes Widerstandsmoment W_{red} von $14421,89 \text{ mm}^3$ nach 28 Sekunden. Das bedeutet, dass bereits nach 26 bis 27 sec. das erforderliche Widerstandsmoment von 15625 mm^3 erreicht wird. Aus der Addition der Zeit bis zum Erreichen der Temperatur von 105 °C an der Oberfläche aus dem Experiment und dem Zeitbedarf der Isotherme bis zur reduzierten Querschnittstiefe der analytischen Berechnung ergibt sich die berechnete Bruchzeit. Aus den Brandversuchen BV 2 bis BV 5 ermitteln sich folgende Feuerwiderstandsdauern, Tabelle 10.2.

Tabelle 10.2 Feuerwiderstandsdauer IPE 120

Brandversuch	Experimentelle Bruchzeit	Berechnete Bruchzeit
	[sec.]	[sec.]
BV 2	1:42 = 102	90 + 26 = 116
BV 3	1:40 = 100	92 + 26 = 118
BV 4	1:47 = 107	91 + 26 = 117
BV 5	1:55 = 115	90 + 26 = 116

Wie aus der Tabelle 10.2 ersichtlich wird, liegen die rechnerisch ermittelten Bruchzeiten ungefähr 10 sec. höher als die experimentellen. Dieser Unterschied ist durch die Temperaturverteilung des Profils zu erklären. Die in den beiden Abb. 10.23 und 10.24 gekennzeichneten Bereiche stellen den zeitlichen Schwankungsbereich über die Flanschttemperaturen in Funktion der Profillänge dar

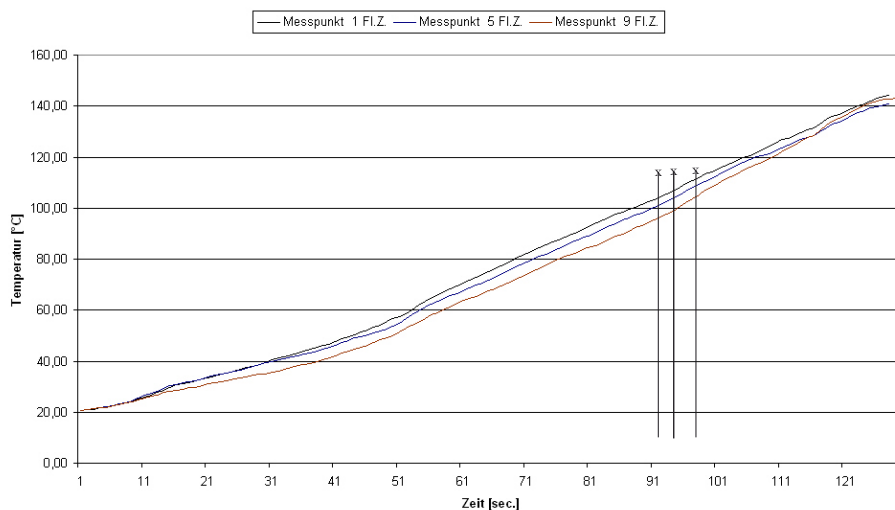


Abb. 10.23 Temperaturverteilung über die Zugflanschlänge der Masterkurve des IPE 120

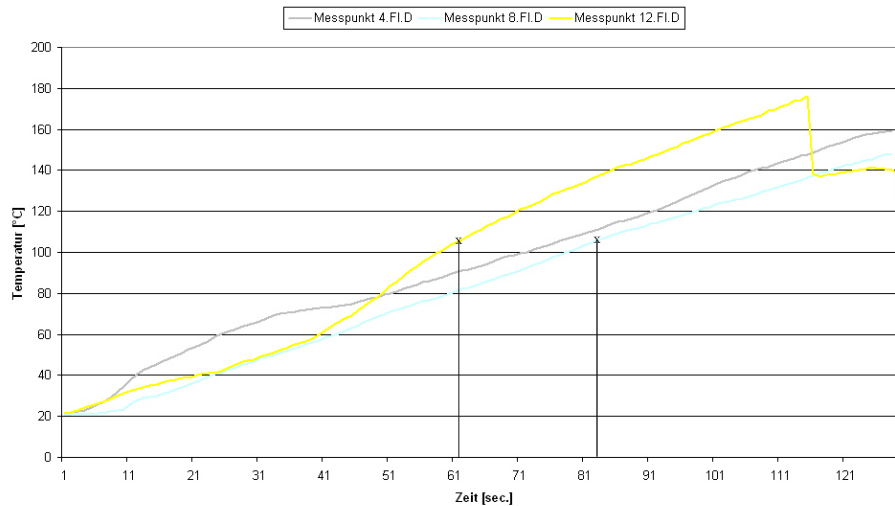


Abb. 10.24 Temperaturverteilung über die Druckflanschlänge der Masterkurve des IPE 120

Der Berechnung der Tabellenwerte liegt die Temperatur 5.Fl.Z der Flanschzugseite zugrunde. Bei der Betrachtung der Temperaturen der Flanschdruckseite 8.Fl.D wird deutlich, dass die 105 °C an der Oberfläche dort bereits nach 83 sec. und nicht erst nach 92 sec. erreicht werden. Reduziert man infolgedessen die Zeit der Isothermen bis zum Zeitpunkt der 105 °C Oberflächentemperatur, ergeben sich Versagenszeiten von 108 Sekunden..

10.6.2. IPE 160

Um diese Methode zur Ermittlung der Feuerwiderstandsdauer zu konstatieren, wurde der gleiche Ablauf mit dem IPE-160-Profil durchgeführt. Wieder wurde für die Isotherme von 105 °C zum Zeitpunkt des Bruches bei 2:23 min das Geschwindigkeitsprofil bestimmt, Tabelle 10.3. Die Geschwindigkeiten v_a und v_b blieben konstant, hingegen musste v_t aufgrund der festgestellten veränderten Wärmeströmung am Profil angepasst werden. v_t unterscheidet sich durch eine Verdopplung der Geschwindigkeit auffällig im Vergleich zum IPE 120.

Tabelle 10.3 Geschwindigkeitsabhängige geometrische Querschnittsparameter IPE 160

$v_t = 0,063$ mm/sec.	mit	$t = 2,982$ mm
$v_a = 0,71$ mm/sec.	mit	$a = 4,47$ mm
$v_b = 0,042$ mm/sec.	→	$b = 2,20$ mm

Mit den Gleichungen 81 - 86 bestimmt sich das W_{red} zu 18498,99 mm³ nach 43 sec.. Nach weiteren 2 bis 3 sec. liegt ein W_{red} von 14665,22 mm³ vor. Abb 10.25 zeigt eine Temperaturverteilung des IPE 160 zum Bruchzeitpunkt von 2:23 min. sowie die Darstellung der Isothermen von 105 °C.

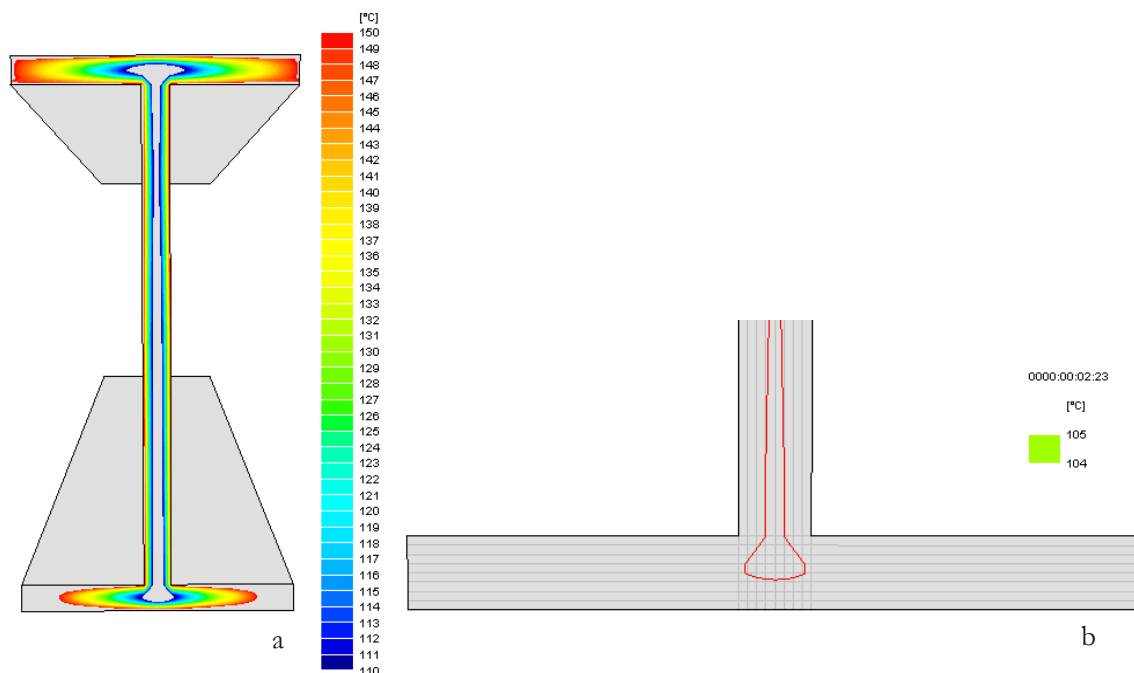


Abb. 10.24 a) Temperaturverteilung über den Querschnitt in Profilmittle, b) Isothermenkennlinie von 105 °C

Tabelle 10.4 zeigt die Zusammenstellung eines glasfaserverstärkten Polyesterharz-Verbundträgers IPE 160, für den die Feuerwiderstandsdauern auf gleiche Weise ermittelt wurden wie in Kapitel 10.6.1.

Tabelle 10.4 Feuerwiderstandsdauern IPE 160

Brandversuch	Experimentelle Bruchzeit	Berechnete Bruchzeit
	[sec.]	[sec.]
BV 8	2:26 = 146	103 + 45 = 148
BV 9	2:23 = 143	99 + 45 = 144
BV 10	2:25 = 145	72 + 45 = 117

Der schnelle Temperaturanstieg im Brandversuch 10, den Tabelle 10.4 aufzeigt, kann nicht erklärt werden, da die Randbedingungen dieselben waren. Ein Vergleich der Tabellenwerte zeigt auch hier, dass durch die rechnerisch bestimmten Geschwindigkeitskonstanten eine gute Näherung an die experimentellen Bruchzeiten über die Grenztemperatur von 105 °C möglich ist.

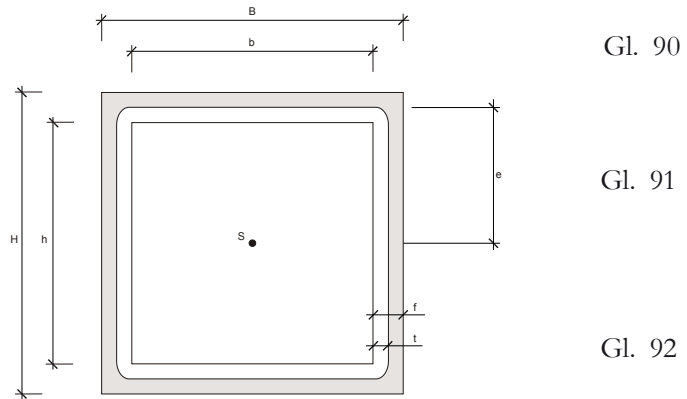
10.6.3. Hohlprofil

Die Berechnung sollte noch einmal überprüft und gleichzeitig die Möglichkeit der Anwendbarkeit auf andere Querschnitte getestet werden. Dazu wurde ein in [95] gefahrener Versuch mit gleichem Versuchsaufbau wie in Kapitel 9, aber unter Verwendung einer anderen Profilgeometrie (Hohlprofil 100 x 100 x 10 mm) durchgeführt. Dieser bot die Gelegenheit einer Kontrollrechnung. Dabei wurden folgende Gleichungen der Widerstandsberechnung aufgestellt und angewendet.

$$e = \frac{h}{2} - f + \frac{t}{2}$$

$$I_{ges}^{red} = \frac{(2e+t)^4}{12} - \frac{(2e-t)^4}{12}$$

$$I = \frac{B \cdot H^3 - b \cdot h^3}{12}$$



Gl. 90

Gl. 91

Gl. 92

Für die thermische Simulation mit dem Programmmodul Voltra wurde das 3D-Modell entsprechend der geometrischen Abmessungen des Profils generiert.

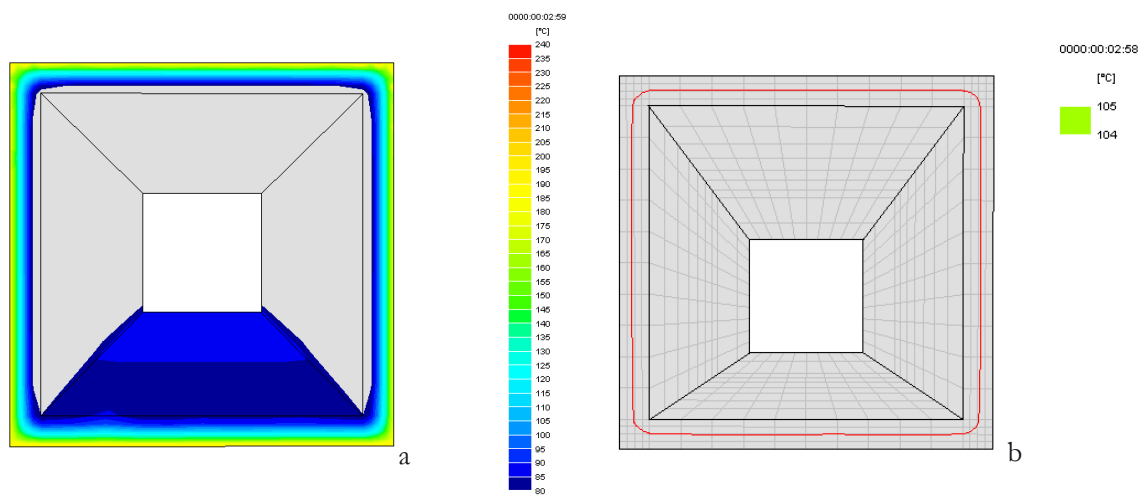


Abb. 10.26 a) Temperaturverteilung über den Hohlprofilquerschnitt in Profilmittte mit stärker thermisch belastetem Druckflansch, b) Isothermenkennlinie von 105 °C

Als Eingangsdaten wurden die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit wie bei den anderen Simulationen eingelesen. Die Temperaturbelastung reduziert sich aus den ursprünglich 48 Temperaturflächen auf 28, da eine einheitliche und gleiche Temperaturverteilung auf beiden Profilstegen angenommen wurde. Diese Annahme ist insofern gerechtfertigt, da sich dieses Profil nicht durch exponierte Profilgeometrien auszeichnet, die auf einen Temperaturverlauf einwirken könnten. Deshalb wurden die Oberflächentemperaturen der Messpunkte des unteren Steges für die thermische Beanspruchung ausgewählt, da diese weniger durch die Thermik beeinflusst sind. Die Temperaturen stammen aus den Messpunkten der Brandversuche der IPE-160-Träger, da deren Versuchszeiten länger sind. Es muss eine gemessene Bruchzeit von 2:58 min simuliert werden, was dem Bruchzeitpunkt des in [95] gemessenen Versuches entspricht. Das Profilinnere wurde durch eine zusätzlich eingeführte Randbedingung BC_FREE beschrieben. Diese wird gewöhnlich zur Simulation materialgeschlossener Hohlräume verwendet, bei denen die Lufttemperatur unbekannt ist. Die Eingangsparameter sind in Anhang G.3 auf der Eingabedatendatei des Hohlraumprofils beschrieben. Die konvektive Wärmeübertragung wurde mit dem Wärmeübergangskoeffizienten h_c von 4,0 W/m²K angenommen.

Die Wärmestrahlung des Hohlraums wurde über einen linearen Hohlraumstrahlungskoeffizienten h_{rb} von $5,25 \text{ W/m}^2\text{K}$ und einen Emissionsgrad der Oberfläche ϵ von 0,9 in Funktion der Oberflächentemperaturdifferenzen bestimmt. Die Gleichungen zur Berechnung der Wärmeübertragung sind in [122] ausführlich beschrieben.

Wie aus Abb. 10.26 zu erkennen ist, hat die Isotherme zum Zeitpunkt des Bruches eine gewisse Tiefe im Querschnitt erreicht. Durch die angesetzte Ausbreitungsgeschwindigkeit der Isotherme von $0,042 \text{ mm/sec.}$ beträgt die Tiefe $4,8 \text{ mm}$ nach 116 sec. für die idealisierte Querschnittsschwächung mit einem notwendigen Widerstandsmoment $W_{\text{erf}} 31250 \text{ mm}^3$. Addiert man zu ihr die aus Abb. 10.24 bestimmte Zeit bis zum Erreichen der $105 \text{ }^\circ\text{C}$ am Messpunkt 8.Fl.D mit 83 sec. , ergibt sich die berechnete Bruchzeit von $199 \text{ sec./ 3:19 min.}$ Damit ist die errechnete Feuerwiderstandsdauer um 20 Sekunden höher als die angegebene experimentelle Bruchzeit von $2:58 \text{ min.}$ Die Abweichung der Bruchzeiten lässt sich durch den Umstand erklären, dass die Temperaturen von dem IPE-160-Profil auf das Hohlprofil übertragen wurden und nicht unbedingt dem tatsächlichen Temperaturverlauf entsprechen. Die im damaligen Versuch gemessenen Temperaturen waren nicht repräsentativ, da sie durch an der Oberfläche applizierte Kupferplatten gemessen wurden. Diese erfassten aber nicht die Profiltemperatur, sondern die Umgebungstemperatur.

10.7. Diskussion

Es kann festgestellt werden, dass eine Veränderung der Probengeometrie bzw. die Wahl des Trägers veränderte Wärmeströme und damit andere Temperaturbelastungen einzelner Flächen auf dem Profil nach sich zieht. Diese können bis $30 \text{ }^\circ\text{C}$ streuen und infolgedessen den Fortschritt der Isotherme um bis zu 20 Sekunden zeitlich beeinflussen, siehe Abb. 10.24. Dies entspricht einer berechneten Isothermentiefe x_{ISO} von $1,26 \text{ mm}$ bei einer Ausbreitungsgeschwindigkeit der Isotherme von $0,042 \text{ mm/sec.}$ Man könnte diesen als Weg-Zeitverschiebungsfaktor einrechnen und würde in der Versagenszeit auf der sicheren Seite liegen.

Es konnte auch gezeigt werden, dass mit dem Programmmodul Voltra von Physibel bei Eingabe gemessener Datenreihen eine thermische Simulation möglich ist, die einen Zusammenhang von Isothermengeschwindigkeit und der Verringerung eines berechneten Widerstandsmomentes aufzeigt. In diesem Fall sollte einschränkend und aus Sicherheitsgründen von einer noch geringeren Isotherme $\leq 105 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgegangen werden. Das heißt, man vergrößert den nicht mehr als tragfähig bezeichneten Flächenanteil. Für GF-Polyesterharz würde diese Temperatur dem Beginn des Speichermodulabfalls aus der dynamisch-mechanischen Analyse entsprechen. Es besteht eine Parallelität beider Untersuchungen, die aber zusätzlicher Experimente mit anderen Profilquerschnitten bedarf. Deshalb erscheint ein Übertrag auf andere Profile derzeit nur bedingt möglich. Aufgrund bis heute fehlender gleichartiger Brandversuche können keine Vergleiche oder Referenzwerte zur Beurteilung herangezogen werden. Vielmehr bleibt es auch hier bei einer Bestimmung für den Einzelfall. Auch sollte man aus dem gefundenen Zusammenhang keine Rückschlüsse auf gleiche Profiltypen verschiedener Hersteller ziehen. Weiterhin darf nicht vergessen werden, dass sich die Harzzusammensetzung aus dem Anwendungsbereich bestimmt und somit innerhalb gleicher Profiltypen variieren kann. Damit würde sich ein, wenn auch nicht vollständig anderes, aber doch zeitlich verschobenes Materialverhalten ergeben und damit die Übertragbarkeit erneut in Frage stellen.

11. Bestimmung der Laminatkennwerte mit ESAComp 3.4

11.1. Motivation

Die Motivation zur Anwendung des Programms liegt in der Überprüfung und Validierung der Eingangsgrößen der Laminatkennwerte in das Finite Elemente Programm Abaqus. ESAComp bietet einen schnellen Zugang zur Laminatberechnung. Die Berechnungszeiten für Laminat erlauben es, den Einfluss verschiedener Materialparameter zu untersuchen. Es stellt somit unter anderem ein hilfreiches Tool dar, um Verbundkennwerte zu verifizieren und erste Laminatberechnungen durchzuführen. Die Validierung der Laminatparameter wird in dieser Arbeit über Vergleiche der berechneten Durchbiegung modellierter Biegebalken mit ESAComp und den experimentellen Ergebnissen der Biegung (Kapitel 4) einerseits und der Brandversuche (Kapitel 9) andererseits vorgenommen.

11.2. Allgemeines

Das Programm ESAComp Version 3.4 ist eine Software, mit der Design- und Forschungsstudien von Verbundkunststoffen durchgeführt werden können. Es wurde ursprünglich für die europäische Raumfahrtforschung entwickelt. Eine detaillierte Beschreibung der Software ist dem User Manual [126] zu entnehmen. Sie ermöglicht die Analyse der Faser-Matrix-Mikromechanik von Schichten, Laminaten, Platten, Trägern, Klebeverbindungen bis hin zu mechanischen Verbindungen. In ESAComp wird das Laminat in Schichten (ply) aufgeteilt und durch ein Koordinatensystem 1,2,3 definiert. In einer unidirektionalen faserverstärkten Schicht liegt die Achse 1 normal in Richtung der Fasern. Das transversal-isotrope Material (Kapitel 6.1) mit elastischen Materialeigenschaften wird durch die bekannten „engineering constants“: Young's moduli (E), shear moduli (G), und Poisson's ratio (ν) mit der isotropen Ebene 23 dargestellt, siehe Abb. 6.3. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten gehen, wie unter Kapitel 7.1 beschrieben, in die Berechnung ein.

11.2. Mikromechanische Berechnung

Aus den Kennwerten der Komponenten Harz und Matrix einer transversal isotropen parallelfaserverstärkten Einzelschicht werden die unabhängigen Verformungskennwerte ermittelt. In [106] werden drei verschiedene Modelle, das Zylindermodell von Hashin, das Federmodell nach Kehl und einfache Formeln von Chamis vorgestellt. Die Analogie der Modelle beruht auf der Gültigkeit einer Verhältnismäßigkeitsbetrachtung der Volumina der Komponenten des Verbundes. Für die Berechnung werden allerdings die Kenntnis und die Verfügbarkeit der Materialkennwerte der Verbundkomponenten vorausgesetzt. Diese liegen häufig nicht in vollem Umfang vor. Deshalb wurde auf die in [126] aufgeführten Theorien zur Bestimmung der Elastizitätskonstanten von [124, 125], [80], [116] und [100] zurückgegriffen. Zur Bestimmung dieser Laminatkennwerte stehen verschiedene relativ einfache Berechnungsansätze über die Mischungsregeln zur Verfügung. In die Berechnung gingen der Faservolumenanteil φ sowie die Dichte ρ als experimentell gewonnene Parameter ein, siehe Kapitel 4.2. Sie wurden für die Berechnung als Konstanten angenommen.

Die eingesetzten Materialkennwerte der Fasern stammten von der Firma Vetrotex [129 - 131], die des Harzes sind in erster Näherung gemittelte Literaturwerte von diversen Herstellern der Iso-phthalsäurepolyester-Harze [80, 86, 71, 48, 61, 47].

Die mit diesen Ausgangsgrößen berechneten Laminatwerte waren nicht glaubhaft. Deshalb wurde im Weiteren konservativ von den experimentellen Kennwerten der Mikromechanik auf die Werte der Einzelkomponenten rückgerechnet. Dabei wurden die Kennwerte der Fasern von der Firma Vetrotex als zuverlässige und nachvollziehbare Referenzwerte eingestuft und so iterativ über die Mischungsregeln auf die Harzwerte geschlossen, deren Materialgrößen nicht bekannt waren.

Abb 11.1 zeigt die Ingenieurskonstanten in Abhängigkeit frei wählbarer Faservolumenanteile, die hier zu 30 % bis 70 % gesetzt wurden, bei einer 100-prozentigen unidirektionalen Verteilung. Eine Näherung, die den Probenkörpern der DMA und der Tischprüfmaschine Zwick/Roell entsprechen und den Entnahmeort der Proben berücksichtigen. Ein Vergleich der Ausdehnungskoeffizienten kann direkt aus der Tabelle 11.1 entnommen werden.

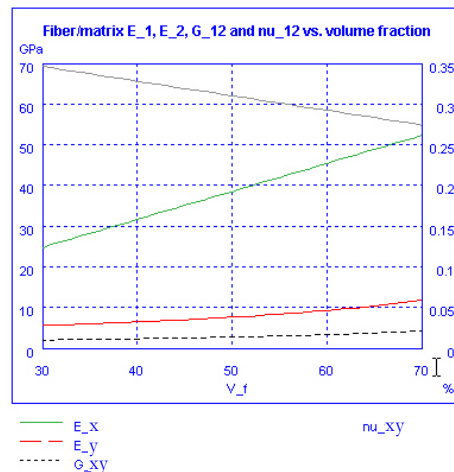


Abb. 11.1 Plot der Laminatkennwerte in Funktion des Faservolumenanteils über die Mikromechanik von ESAComp 3.4

Tabelle 11.1 Ergebnisse des Ausdehnungskoeffizienten über [135] und ESAComp 3.4

	[135]	ESAComp 3.4
α_{\parallel} [1/K]	$5 \cdot 10^{-6}$	8,71
α_{\perp} [1/K]	$52 \cdot 10^{-6}$	55,87

Welche Theorie für welchen Werkstoff die besten Ergebnisse liefert, muss durch Versuche herausgefunden werden. Die Abweichungen der experimentellen Ergebnisse E_{\parallel}/E_x werden durch die Inhomogenitäten der Faser/Matrix-Verteilung in der unidirektionalen Schicht erklärt, siehe Abb. 11.2.

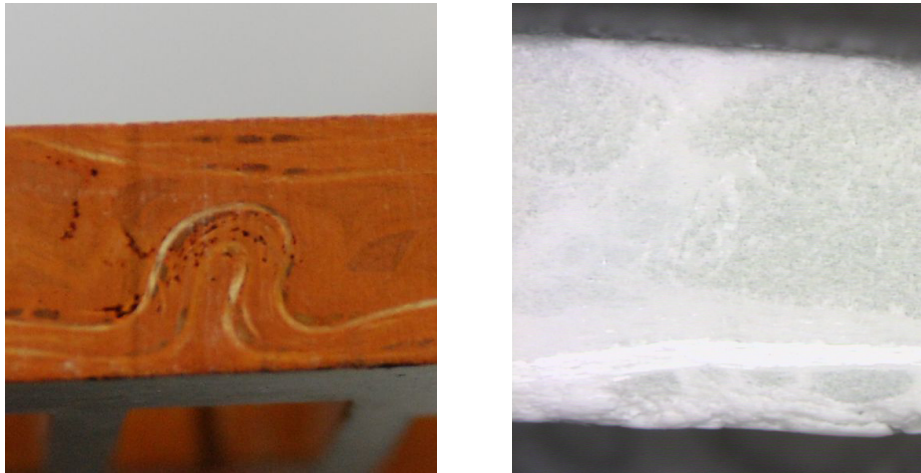


Abb. 11.2 Ausschnitt des Querschnitts eines GF-Phenolharzwinkels mit Schlaufenbildung der äußeren Mattenlage, GF-Polyesterharzquerschnitt eines Matrix/Faser-Konglomerates

Die in der Abb. 11.2 dargestellten Profilquerschnitte werden durch die Norm DIN EN 13706-2 toleriert. Meist werden Versuche an labormäßig hergestellten Proben durchgeführt, deren Ziel es ist, durch den produzierten Laminataufbau der klassischen Laminattheorie zu entsprechen.

Dabei werden die geometrischen Imperfektionen nicht mit berücksichtigt, denen ein Profil herstellungsbedingt unterliegen kann. Da nicht nur die betragsmäßigen Materialeigenschaften der Einzelkomponenten, sondern besonders die Inhomogenität einen Einfluss auf die Verbundkennwerte haben, lässt sich daraus eine erhebliche Einflussnahme der Entnahmeorte auf die Messergebnisse der Kleinproben ableiten. Wobei hier gilt, je kleiner die geforderte Probengeometrie, desto höher der Einfluss auf das Ergebnis der Messung. Dies wird bei Laborproben mit optimaler Verteilung gänzlich vernachlässigt.

Deshalb ist ein Eingabewert für Programme nur als Mittelwert sinnvoll, oder die Berechnung mit Kenngrößen, die eine Angabe von Ober- und Untergrenze erforderlich machen wie in [106].

Zu Vergleichs- und Validierungszwecken wurde mit ESAComp 3.4 eine erste Laminatberechnung erstellt. Diese sollte den Biegeversuchen mit der Zwick/Roell-Belastungseinrichtung unter Raumtemperatur entsprechen.

Dazu wurde eine unidirektionale Schicht definiert, die den geometrischen Abmessungen 50 x 10 x 2 mm der Probekörpergeometrien der Drei-Punkt-Biegeversuche entsprach. Diese unidirektionale glasfaserverstärkte Polyesterschicht wurde aufgebaut durch die im Mikromechaniktool definierten Parameter der Verbundkomponenten. Die Schichtspezifikationen werden über ein Fenster mit den Optionen ihrer physikalischen Natur verstärkt und ihr mechanisches Verhalten als transversal isotrop 23 eingeben. Die Schicht wurde noch über die Dicke, Dichte, den Faservolumengehalt sowie den Ingenieurkonstanten beschrieben. Anschließend wurde der Schichtaufbau des Materials zusammengestellt. In dieser Arbeit entspricht der Schichtaufbau einem Laminataufbau aus einer 2 mm unidirektionalen Schicht. Die Belastung ist in Feldmitte ($a = b = 25 \text{ mm}$) mit 289 N angesetzt. Dies ist die statistische Bruchlast der Drei-Punkt-Biegeversuche von GF-Polyesterharz über die Zwick/Roell-Tischprüfmaschine.

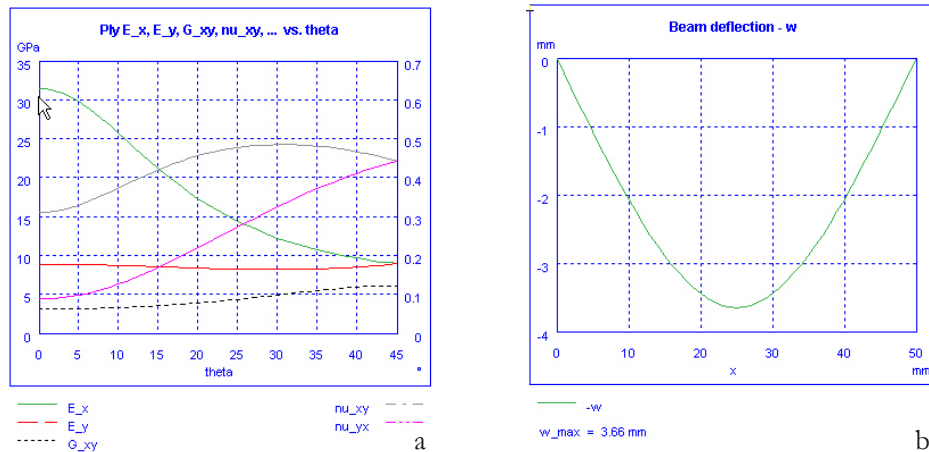


Abb. 11.3 a) Steifigkeitsparameter zur Berechnung der b) Durchbiegung der GF-UP-Probekörper der Tischprüfmaschine im Drei-Punkt-Biegemodus

Zum Zeitpunkt des Bruches liegt eine maximale Dehnung von 2,27 % vor, welche unter Beachtung eines plastischen Dehnungsanteils einer Durchbiegung von 4,1 mm entspricht, siehe Anhang E.1. Das Programm bestimmt die Durchbiegung in Feldmitte (Abb. 11.3b) mit 3,66 mm mit den in Abb. 11.3a angegebenen Steifigkeitsparametern.

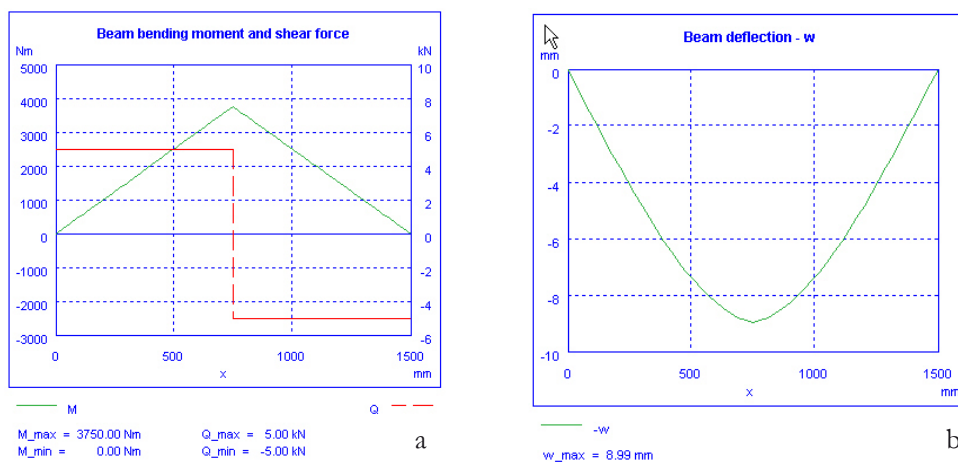


Abb. 11.4 a) Schnittkraftlinien und b) Durchbiegung eines IPE-Biegebalkens mit 1500 mm Länge

In Abb. 11.3a sind die Steifigkeitszahlen des GF-UP-Verbundes in Abhängigkeit von der Faseroorientierung θ dargestellt. Die bei θ von 0 bestimmten Elastizitätsgrößen waren die maßgebenden Verbundkennwerte der Validierungsberechnungen. Die Durchbiegung mit 3,66 mm stimmt sehr gut mit dem Ergebnis der Drei-Punkt-Biegeversuche an der Zwick/Roell von 4,1 mm überein.

Um eine weitere Parameterüberprüfung mit experimentellen Ergebnissen durchzuführen und andererseits eine Vernachlässigung/Vereinfachung des Laminataufbaus auf einen ud0-Verbund zu untersuchen, wurden das IPE-Profil 120 ebenfalls in Drei-Punkt-Biegemodus mit ESAComp 3.4 berechnet. Als erstes wurde der IPE-Profiltyp über eine interne Datenmaske modelliert und die mechanische Belastung in Übereinstimmung mit den Versuchsrandbedingungen der Brandversuche in Kapitel 9 wie folgt eingegeben.

Das statische System wurde durch einen einfach gelagerten Balken beschrieben, der mit einer Last von 10 kN in Feldmitte beansprucht wird. Der Auflagerabstand wurde wie im Versuch auf 1500 mm gesetzt. Aus den Angaben bestimmte das Programm das maximale Biegemoment von 37,5 kN in Feldmitte. Abb. 11.4a zeigt die Schnittkraftlinien bei einer maximalen Durchbiegung von 8,99 mm in Abb. 11.4b.

Zu einer endgültigen Überprüfung wurde zusätzlich der Profiltyp IPE 160, der ebenfalls in den Brandversuchen untersucht wurde, mit den oben beschriebenen Randbedingungen und Laminatwerten berechnet. Das bedeutete, dass nur die Eingabe der Geometrie auf den IPE 160 abgestimmt wurde. Auch für diese Vergleichsrechnung wurde der Träger durch eine ud0-Schicht reduziert. Tabelle 11.2 zeigt den vollständigen Vergleich der Durchbiegungsberechnungen.

Tabelle 11.2 Durchbiegungen als Vergleichsgröße zur Validierung der Laminatkennwerte

Profiltyp	ESAComp	Durchbiegung	Brandversuche
	[mm]	[mm]	[BV]
IPE120	8.99	9,3	BV3
		12,2	BV4
		9,0	BV5
		Ø 10,16 mm	
IPE160	3.2	4,3	BV8
		3,4	BV9
		2,9	BV10
		Ø 3.5 mm	

Aufgrund der guten Übereinstimmungen kann gesagt werden, dass sich die Elastizitätskenngrößen als gute Näherungswerte auszeichnen und durch die Vereinfachung des Laminataufbaus keine Nachteile entstanden sind. Normalerweise sollte die Berechnung größere Differenzen erzeugen, da konservativ/modellhaft gerechnet wird. Anzumerken ist, dass die Gewebeteilung bei einer Steifigkeitsberechnung nur durch die "Richtungsanteile" der Fasern berücksichtigt wird. Das heißt, eine Gewebeteilung kann durch ein (0°/90°)-Sub-Laminat mit entsprechendem Kett- und Schussfadenanteil angepasster Schichtdicken modelliert werden.

Die Faserkrümmungen in einer Gewebe-Einzelschicht können vernachlässigt werden, was sich bei einer Druckbeanspruchung natürlich nachteilig auswirkt. Bei der Mikromechanik, die der klassischen Laminattheorie zugrunde liegt, werden die Laminateneigenschaften der Einzelschichten und die geometrische Anordnung der Laminatenebenen berechnet. Auf dieser modellhaften Basis wird in diesem Fall durch die Vereinfachung einer ud0-Schicht über die gesamte Schichtdicke eine Steifigkeitserhöhung (erhöhter Faservolumenanteil in Längsrichtung) modelliert. Die Wirrfaserschicht wird in Form von Fasermatten oder Vliesen oft als „Deckschicht“ zum Erzielen einer besseren Oberflächenqualität eingesetzt. Da diese Schichten keine lasttragenden Anteile übernehmen, können sie demzufolge in Berechnungen vernachlässigt werden. In diesem Modell gehen sie als weiterer ud0-Schichtdickenanteil mit ein. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Durchbiegungen der drei Laminatberechnungen bei Raumtemperatur wird davon ausgegangen, dass die Laminatwerte eine gute Näherung für die Ausgangsgrößen der Folgeberechnungen in Abaqus 6.6 darstellen.

12. Nachweis des Zeit-Temperatur-Verschiebungs-Prinzips zur Bestimmung der Prony-Parameter

12.1 Motivation

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wie lineare und nichtlineare Materialkoeffizienten der Verbundkörper ermittelt werden können. Dazu wurde das als Preprozessor dienende Programm ViscoShift verwendet. ViscoShift überführt die "Rohdaten" von Relaxationsmessungen in eine Masterkurve. Diese Masterkurve ist dann das Objekt der Messdatenreduktion durch Regression mit dem Programm ViscoData.

Die Entscheidung für die Auswertung von Materialfunktionen mit dem Softwaretool ViscoData/ViscoShift geht auf den eingeschränkten Umfang der Messdaten zurück, der sowohl örtlich als auch gerätespezifisch geprägt ist. Da der Zugang zur gerätespezifischen Auswertungssoftware nicht mehr bestand (Thermische Analyse Untersuchungen fanden an der FH Ansbach statt) lagen die Daten als nicht einlesbarer Code vor. Um aber gleichzeitig die einmal ausgewerteten Daten über eine andere Art der Bestimmung auf ihre Analogie zu überprüfen, war diese externe Software von großem Nutzen. Gleichzeitig war es möglich über das Programmmodul das Prinzip der Zeit-Temperatur Verschiebung (ZTV) Kapitel 6.3 zu überprüfen. Ein zusätzlicher Vorteil dieser Softwaremodule lag in der Aufbereitung der Prony-Koeffizienten, die als Eingangsparameter zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens über das Finite-Elemente-Programm Abaqus als geforderte Parameter implementiert werden mussten.

12.2 Überprüfung des ZTV Prinzips

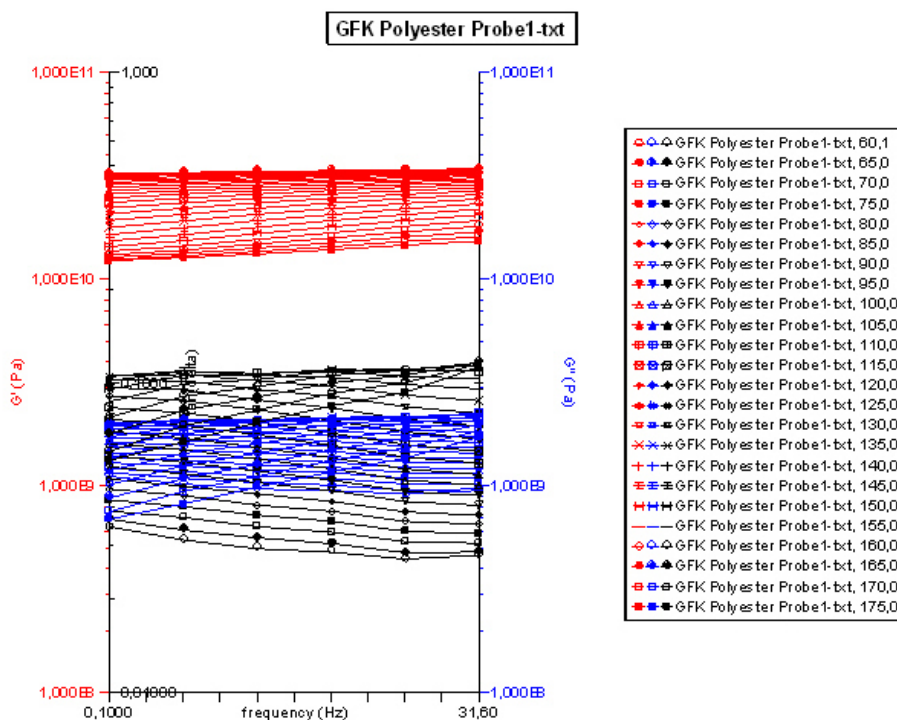


Abb. 12.1 Ungeeignete Visualisierung des Elastizitätsmodulverlaufs über die gerätespezifische Software von TA 2980

Die Messergebnisse aus den DMA-Untersuchungen an GF-Polyesterharz (Kapitel 8.2) wurden hinsichtlich ihrer Implementierbarkeit in die Software ViscoShift aufbereitet. Dabei erwies sich das Einlesen der Eingabedatei in ViscoShift aufgrund einer definierten Formatkonvention als äußerst umständlich, so dass die Rohdaten über ein geschriebenes Skript umformatiert werden mussten.

Die eingelesenen Daten wurden anschließend in einem Fenster (Abb. 12.1) visualisiert und nach der Theorie von Williams, Landel und Ferry (WLF) zu einer Masterkurve geschoben, siehe Abb. 12.2. ViscoShift ermöglicht dabei das „Verschieben = shiften“ von Isothermen, die entweder den Speichermodul (E' , G') den Verlustmodul (E'' , G'') oder den Verlustfaktor $\tan \delta$ abbilden. Das Ergebnis des Shifting-Prozesses zeigt unter Umständen, dass bei dem Verlustmodulverlauf E'' und dem Dämpfungsverhalten $\tan \delta$ starke Abweichungen von einem glatten Masterkurvenverlauf auftreten.

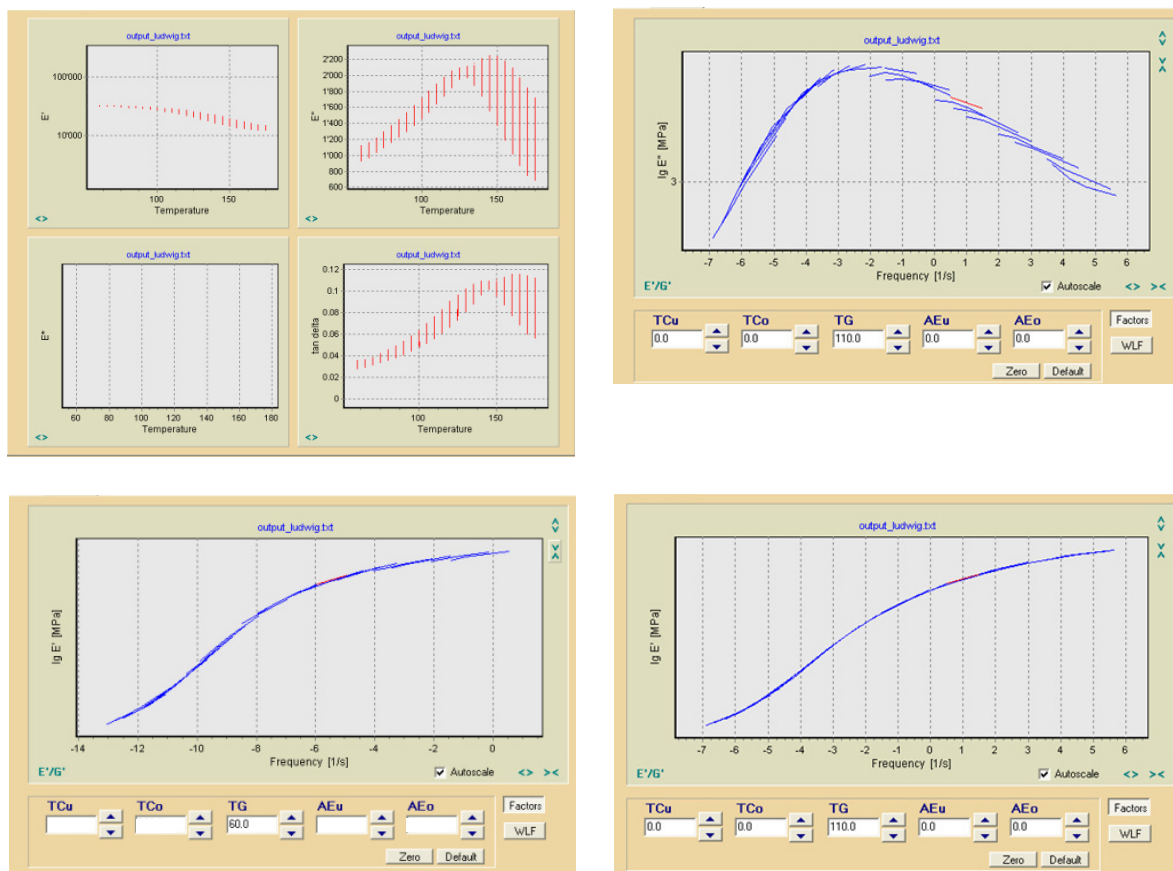


Abb. 12.2 a) eingelesene DMA-Datei und von ViscoShift visualisierte Datei, b) beispielhafte Abweichungen in der Masterkurvendarstellung des Verlustmoduls $\lg E''$ in Funktion der Frequenz durch den gewählten Shiftfaktor in der Darstellung c) mit einer glatten Masterkurve des Speichermoduls $\lg E'$ für ein T_{ref} von 60 °C, d) und einer weiteren glatten Masterkurve des Speichermoduls $\lg E'$ für ein $T_{\text{ref}} = T_g$ von 110 °C

Der Grund ist der Shiftfaktor, der für alle Kurvengenerierungen der Gleiche ist. Um in einem Ablauf zu einem befriedigenden Ergebnis zu kommen, sollte während des Prozesses zwischen den Kurvenverläufen abgeglichen werden. Als Ergebnis können sowohl die Datenpaare für die Masterkurve als auch die der WLF-Funktion ($\lg a_T / T - T_{\text{ref}}$) gespeichert werden.

Eine detaillierte Analyse des Zeit-Temperaturverhaltens von faserverstärkten Duroplasten ist nur sehr eingeschränkt möglich. Infolge lückenhafter experimenteller Untersuchungen als auch teilweise fehlender quantitativer Modelle zur beschreibenden Gültigkeit dieser Materialien [52] kann kein Vergleich mit diesem Material angestellt werden.

Der Shifting-Prozess ist für T_{ref} von 110 °C und 60 °C durchgeführt worden. Die Abbildungen 12.2c und d zeigen die vollständig geshifteten Masterkurven bestehend aus den Isothermen, die durch das Shiften an der gewählten Referenzisotherme relativ verschoben wurden. Nachdem der Modul über ein bestimmtes Zeit- oder Frequenzintervall in einem doppelt logarithmischen Diagramm eingetragen wurde, ist die Zeit- oder Frequenzvariable mit einem Faktor multipliziert worden, der in Abb. 12.2 c und d einer Verschiebung entspricht. Dadurch lassen sich die experimentellen Datensätze als eine kontinuierliche Kurve auf einer erweiterten Zeit- oder Frequenzachse darstellen. Die Shiftfaktoren a_T , die im Allgemeinen mit $\log a_T$ bezeichnet werden, stellen die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit oder -frequenz dar. Da die Relaxationszeit die Viskoelastizität enthält und diese stark von der Temperatur abhängt, ist der Temperatureinfluss des E-Moduls im Modell enthalten. Unter der Annahme, dass die Zeitabläufe mit steigender Temperatur alle gleichmäßig beschleunigt werden, kann man experimentell unerreichbare „schwierige“ Zeitabläufe durch Temperaturänderungen zugänglich machen. Der Temperaturbereich sollte in Grenzen noch nicht ablaufender chemischer Reaktionen gewählt werden.

Williams, Landel und Ferry haben herausgefunden, dass für Polymere in der Übergangsphase vom entropieelastischen zum glasartigen Verhalten die Temperaturabhängigkeit der Shiftfaktoren durch eine allgemeine Beziehung ausgedrückt werden kann. In Kapitel 6.1 wurde der grundlegende Zusammenhang zwischen Materialverhalten und Temperatur über die WLF-Gleichung 52 dargestellt. Es soll gezeigt werden, dass diese Beschreibung auch für glasfaserverstärkte Polyesterharze ihre Gültigkeit hat. Dazu wurde, wie beschrieben, der Shiftfaktor in Funktion von der Temperatur über die WLF-Gleichung für T_{ref} gleich der Glasemperatur T_g 110 °C gesetzt und in Abb. 12.3 dargestellt.

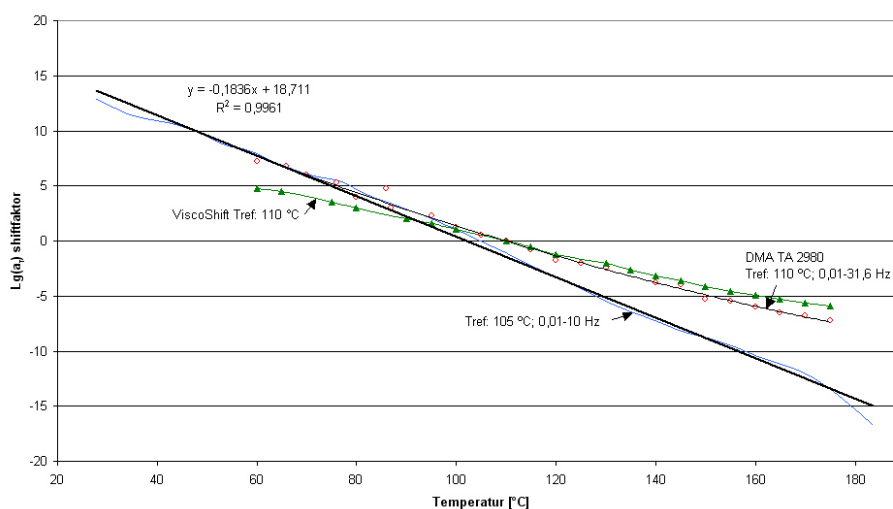


Abb. 12.3 Ergebnisse von drei unterschiedlichen Shift-Prozessen dargestellt in einem WLF-Diagramm

Der Vergleich der beiden Kurven, die mit der gerätespezifischen Software TA 2980 generiert wurden, mit der von Visco Shift berechneten Kurve zeigt eine gute Übereinstimmung, aber keinen deckungsgleichen Verlauf. Da beide Shiftprozesse dieselben Isothermesegmente als Grundlage hatten, wäre das eigentlich zu erwarten gewesen.

Es wird deutlich, dass durch den manuellen Shiftprozess Differenzen in den Geradengleichungen produziert werden und eine Übereinstimmung nur durch Zufall entstehen kann. Je größer die Temperaturdifferenz von T_{ref} zur geshifteten Isotherme ist, desto größer wird die Abweichung der Geraden.

Ein weiterer Grund für diese Abweichungen ist, dass der Shift-Faktor in Abhängigkeit von der Temperatur durch die WLF-Gleichung in einem Temperaturbereich der Glastemperatur ± 50 °C Gültigkeit hat. Dies lässt sich auf die Theorie der WLF-Gleichung zurückführen, die von der Entstehung eines freien Volumens im Temperaturbereich eines definierten Übergangsbereichs ausgeht. Dies wird hier auch durch die Kurvenverläufe bestätigt.

Um eine weitere Vergleichsmöglichkeit zu schaffen, wurde eine zusätzliche Messung am Institut für Flugzeugbau IFB der Universität Stuttgart mit einer DMA (Torsionspendelmodus) durchgeführt. Diese wurde anstatt über eine Drei-Punkt-Biegeklemme im Torsionsschwingversuch von 0,01 bis 10 Hz mit Probengeometrien von 43,09 mm x 10,5 mm x 2,18 mm (LxBxH) unter Sauerstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 27,7 bis 183,6 °C mit 3 K/min gefahren. Die Probekörper wurden auf die gleiche Weise hergestellt wie alle anderen Probekörper auch. In diesem Fall wurde aufgrund der geometrischen Abmessungen von Ofenkammer und Klemme die Probe durch Sägen auf eine Länge von 43,09 mm gekürzt.

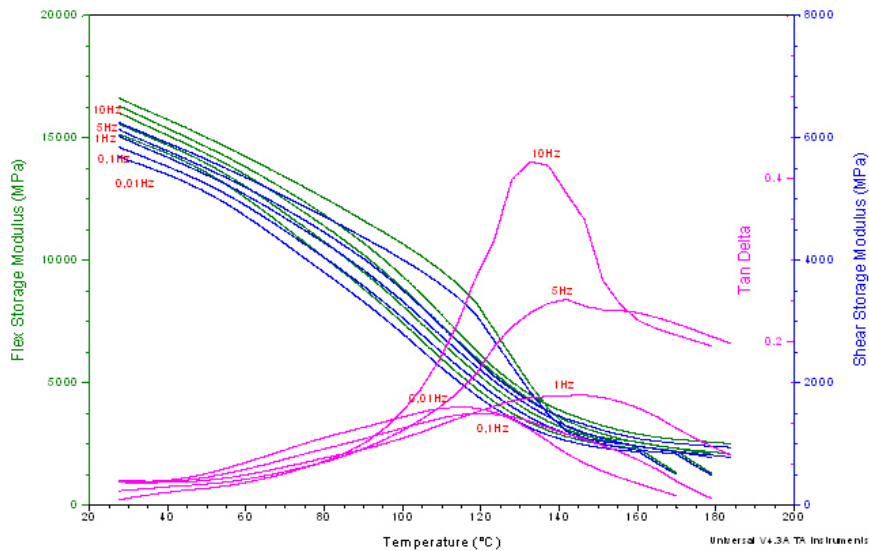


Abb. 12.4 DMA-Ausgabedatei eines GF-Polyesterharz-Probekörpers, IFB Universität Stuttgart

Das Ergebnis des Shiftprozesses ist bereits in Abb. 12.3 mit aufgenommen. Sie zeigt einen von 50 bis 170 °C nahezu linearen Verlauf. Dieser hat von 60 bis 105 °C eine vergleichbare Steigung mit dem Verlauf, der über die DMA TA 2980 gemessen wurde. Es kann festgehalten werden, dass sich die Theorie der WLF-Gleichung auf GF-Polyesterharz-Verbundkörper ableiten lässt. Aber bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs T_g , die mit erheblichen Steifigkeitsverlusten einhergehen, treten größere Streuungen auf. Es ist weiterhin möglich, mit der Software ViscoShift glaubhafte Masterkurven zu generieren, wie durch den Vergleich gezeigt werden konnte.

12.3 Bestimmung der Prony-Parameter

Der sich anschließende Fit-Prozess mit Visco Data beschreibt eine möglichst genaue Anpassung einer Modellfunktion an die experimentelle Masterkurve. Die folgenden Abbildungen 12.5 a - d zeigen Lösungen eines Fit-Prozesses mit ViscoData für die Fälle $N = 1$, $N = 5$, $N = 10$ und $N = 14$. Die vertikalen Linien geben die Relaxationsstärke E_i an. Ausgehend von $N = 1$ entspricht die Maxwell-Standardmodellvorstellung der Viskoelastizitätstheorie, siehe Abb. 12.5a.

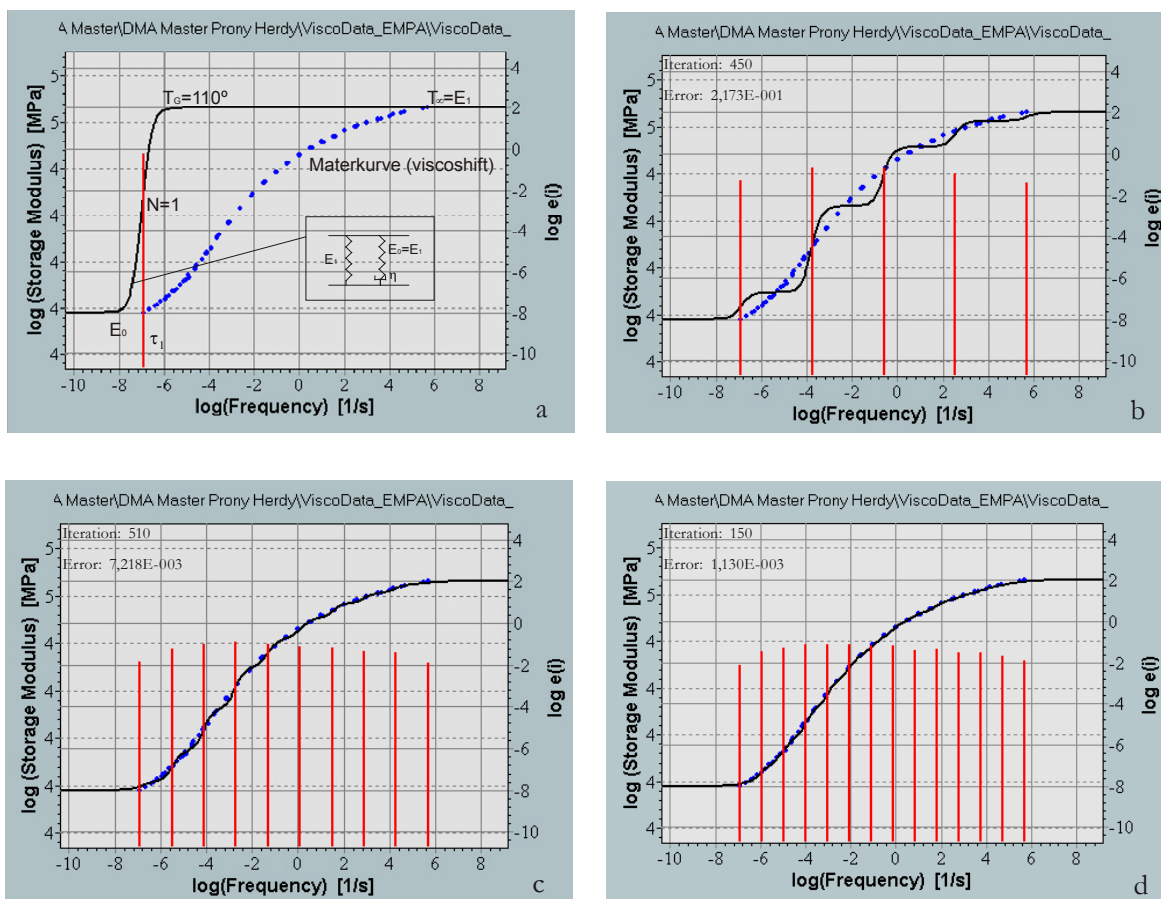


Abb. 12.5 Vergleich der Fitfunktionen in Abhängigkeit der Maxwell-Elemente, a) Standard, b) 5ter Ordnung, c) 10ter Ordnung und d) 14ter Ordnung

Dieses Modell kann mit einer Relaxationszeit die Plateaus im Glaszustand und im entropieelastischen Zustand nur zufriedenstellend beschreiben und gibt den Übergang zwischen den beiden Zuständen nur ausreichend wieder.

Der Glasübergang ist breiter, als der Modul ihn beschreiben kann. Um die Relaxation genau beschreiben zu können, reicht es nicht aus, nur ein Maxwell-Element zu definieren. Mit der Einführung von mehreren Maxwell-Elementen gleicht man die große Stufe aus und nähert sich dem realen Kurvenverlauf an. Wie Abb. 12.5 zeigt, kann durch die Wahl einer maximalen Anzahl von $N = 14$ keine bessere Annäherung mehr erzielt werden. Deshalb wurden die Maxwell-Elemente zur Beschreibung des Relaxationsspektrums auf $N = 10$ beschränkt. Der zeitabhängige Modul eines viskoelastischen Stoffverhaltens kann durch die Pronykoeffizienten beschrieben werden. Abb. 12.5 zeigt den Vergleich von experimenteller Masterkurve und Fitfunktionen bei Berücksichtigung unterschiedlich vieler Maxwell-Elemente. Neben der Fitfunktion (schwarze Kurve) ist auch das Linienspektrum der Relaxationsfrequenz (rote Linien) zu sehen. Die Fitfunktionen c) und d) zeigen im Vergleich zur Maxwell-Modellierung höherer Ordnung kaum eine Verbesserung des Fehlers. Der Fit-Fehler ist in der Abbildung mit angegeben.

Hieraus resultiert jeweils ein Satz von Koeffizienten, die sogenannten Prony-Koeffizienten E_i und τ_i , welche die experimentelle Masterkurve in Abhängigkeit von der Ordnung N mit hinreichender Genauigkeit beschreiben können. Die Fitfunktion für ein allgemeines Maxwell-Modell N 'ter Ordnung lautet:

$$E_{(\omega, T_z)} = E_0 \left[1 - \sum_{i=1}^N e_i \frac{1}{1 + (\tau_i \cdot \omega)^2} \right] \quad \text{Gl. 93}$$

Tabelle 12.1 Pronykoeffizienten als Ausgabewerte aus dem Programm ViscoData

Frequency	Coefficients	Time constants	Coefficients
1,24E+6	1,41E-2	1,29E-7	4,59E-1
4,97E+4	6,24E-2	3,20E-6	1,36E-8
2,00E+3	1,01E-1	7,96E-5	2,13E-7
8,04E+1	1,21E-1	1,98E-3	2,91E-8
3,23E+0	9,55E-2	4,92E-2	1,27E-8
1,30E-1	7,77E-2	1,22E+0	8,99E-8
5,23E-3	6,48E-2	3,04E+1	4,82E-7
2,10E-4	4,75E-2	7,57E+2	5,20E-7
8,46E-6	3,97E-2	1,88E+4	6,37E-8
3,40E-7	1,28E-2	4,68E+5	1,78E-1

Es konnte gezeigt werden, dass die Zeit-Frequenz-Temperaturfunktion auch auf GF-Polyesterharz-Verbunde übertragbar ist. Das heißt, dass sich das Material als thermoreologisch einfach (TSM) Kapitel 6.3 beschreiben lässt, da man den Kurvenverlauf über eine Arrhenius-Gerade darstellen kann.

Über das Programm ViscoShift als Preprozessor ist es möglich, eine zuverlässige und schnelle Auswertung experimenteller Daten zu erzielen, ohne dabei örtlich oder gerätespezifisch gebunden zu sein. Divergenzen ergeben sich einzig aus dem manuellen Shiftprozess und unterliegen einem gewissen Fehlerquotienten. Diese Abweichungen übertragen sich auf die Fitfunktion, deren Auswirkungen aber nicht Gegenstand der Untersuchungen waren.

13. Numerisch-thermomechanisches Modell

13.1. Generelle Beschreibung des Modells

Mit dem Finite-Elemente-Programm Abaqus sollte, wie im Versuchsablauf in Kapitel 9.3.1 beschrieben, die mechanische Belastung mit einer sich anschließenden thermischen Belastung gekoppelt werden. Der Querschnitt, die geometrischen Abmessungen und die Auflagerbedingungen im Modell basieren auf den Angaben der Brandversuche, siehe Kapitel 9. Ein IPE-120-Biegeträger wird statisch in Drei-Punkt-Biegemodus belastet und vierseitig beflammt. Die Eingabedateien beinhalten die Materialparameter aus der thermischen Analyse, die entweder als Konstanten (Thermischer Ausdehnungskoeffizient, Dichte) oder als Funktion der Zeit und/oder Temperatur (Ingenieurskonstanten, Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität) eingehen, als auch die Systemparameter (geometrische Randbedingungen) und die Lastangaben (Kraft in Feldmitte). Zeit- und temperaturabhängige Randbedingungen, die über konvektive Wärmeleitungsparameter beschrieben werden, entfallen, da die Temperaturen direkt aus den Brandversuchen implementiert werden. Für einen Vergleich mit der thermischen Simulation aus dem Programm-Modul Voltra sind die Temperaturverteilungen interessant. Dagegen ermöglichen Spannungsverteilungen, Verschiebungen und Dehnungen einen Vergleich mit den Brandversuchen.

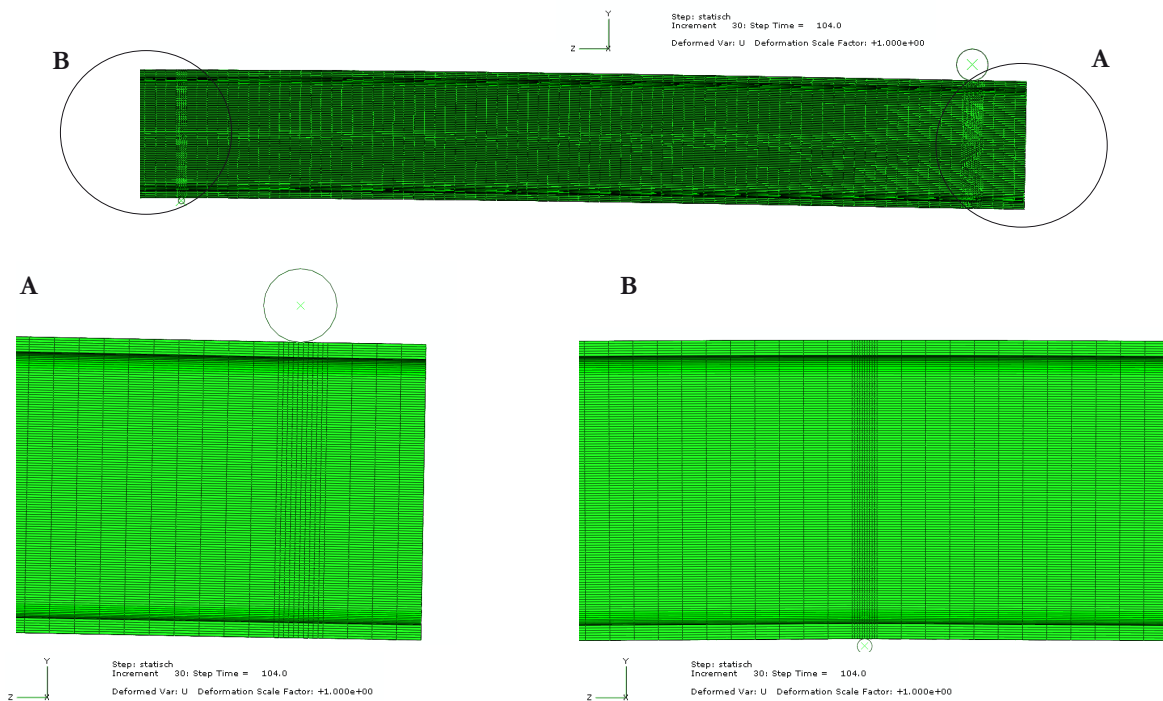


Abb. 13.1 Geometrie und Netzgenerierung des thermomechanischen 3D-Modells

Die Modellierung des IPE-Profiles entsprach den tatsächlichen geometrischen Abmessungen und berücksichtigte die Ausrundungsradien an den Flansch-Steg-Übergängen des Profils. In den Versuchen wurden die Auflager des Trägers über eine Metallplatte konstruiert, auf der sich ein Rollenlager befand.

Diese Metallplatte wurde wie in Abb. 13.1 vernachlässigt und das Rollenlager direkt auf das Profil gesetzt. Es wurde ein Reibungsbeiwert von $0,1 \mu$ angenommen. Die Belastung wurde am unteren Flansch in Feldmitte aufgebracht, wobei ebenfalls eine Rolle mit geringerem Durchmesser als die der Auflager eingesetzt wurde. Dies entsprach somit der Belastungseinrichtung der Versuche. Für die Einhaltung der Randbedingungen des Temperaturverlaufs wurden diese als Zeitfunktionen direkt aus generierten Datendateien der Masterkurve des IPE 120 eingelesen. Die Temperaturfelder betrafen allerdings nur die 12 gemessenen Oberflächentemperaturen und nicht, wie bei der thermischen Simulation, die Erweiterung mittels Interpolationen auf 48 Felder.

Die statische Belastung von 10 kN musste erst über einen weggesteuerten Shift an den Balken und eine kraftgesteuerte Rampe aufgebracht werden, da sich wegen zu großer Netzeinteilung und einer Kräfteinleitungsimperfection das Rollenlager in den Träger verschob. Deshalb wurde die Netzeinteilung an den Auflagern und dem Lasteinleitungsbereich verfeinert und der Shift an den Balken als notwendige Randbedingung mit einbezogen. Insgesamt wurden somit 292392 Elemente erzeugt.

13.2. Materialparameter

Der Elastizitätsmodul unter Raumtemperatur wie in den Kapiteln 4 und 11 beschrieben, wurde mit dem Mittelwert aus den Biegetests der DMA der Thermischen Analyse referenziert. Daraus bildete sich der Ausgangswert des Funktionsverlaufs. Anschließend wurde der durchschnittlichen Modulabfall eingegeben, der den dynamisch mechanischen Analysen als Funktion der Zeit entsprach. Gleiches gilt für den Schubmodul, der aber als experimenteller Mittelwert aus fünf Versuchen des Instituts für Flugzeugbau der Universität Stuttgart hervorging, wie unter Kapitel 8.1 beschrieben. Die Zeit wurde aufgrund des versuchstechnisch interessanten Temperaturbereiches auf $175 \text{ }^\circ\text{C}$ begrenzt. Die Querdehnzahl wurde wie in Kapitel 11 mit der Laminatsoftware validiert und in Funktion des Temperaturbereiches eingesetzt. Ebenso fand der thermische Ausdehnungskoeffizient aus Kapitel 7.2 als Konstante Eingang. Die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität wurden in Kapitel 7.3 eingehend beschrieben. Wie dort bereits erwähnt, gehen die Werte, deren Versuchsmethode unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wurde, trotz größerer Signifikanz in die Simulation ein. Die Dichte wurde durch die Veraschungsversuche im Muffelofen in Kapitel 5.2 bestimmt und geht ebenfalls als Konstante ein. Dies lässt sich auch durch die TGA-Untersuchungen bestätigen. Ein Ausdruck der Eingabedatei ist dem Anhang G.4 beigelegt.

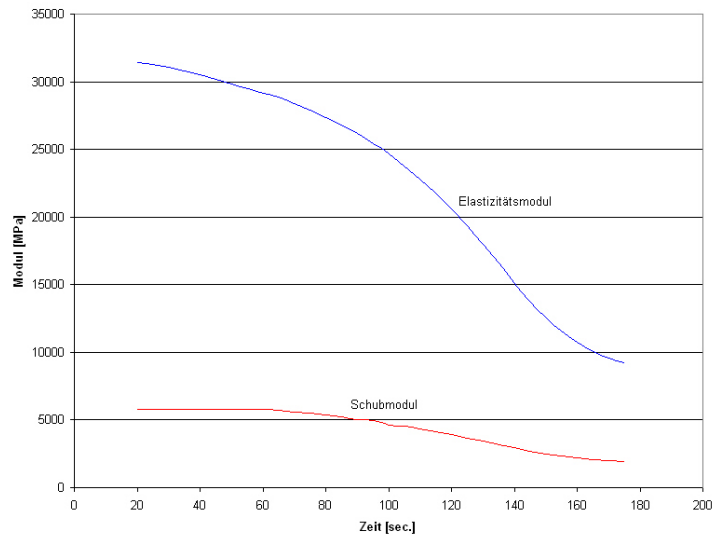


Abb. 13.2 Elastizitäts- und Schubmodul als Funktion der Zeit

Die Berechnung unterlag dem Hook'schen Gesetz. Das heißt, unter Verwendung eines linear elastischen Stoffgesetzes wurde ein unidirektional pultrudierter, glasfaserverstärkter, polyesterharzbasierender Verbund simuliert, der über den Querschnitt als homogen betrachtet wurde.

13.3. Ergebnisse und Diskussion

Das numerische Modell gibt nach dem Bruchzeitpunkt eine Traversenverschiebung in Feldmitte von 9,96 mm an (Abb. 13.3), die aufgrund der Modellvorstellung etwas konservativer ausfällt. Sie zeigt aber eine Näherung zu dem Mittelwert der Brandversuch, der sich zu 12,8 mm bestimmt (Tab. 13.1). Eine bessere Übereinstimmung hätte aufgrund der Inhomogenität der Verbundkörper nicht erreicht werden können, obwohl alle Materialparameter Grundlagen aus Versuchen bildeten. Das Gegenteil wäre der Fall gewesen. Bei einer besseren Annäherung hätte man zu der Aussage tendieren müssen, dass das Modell nicht mehr stimmt.

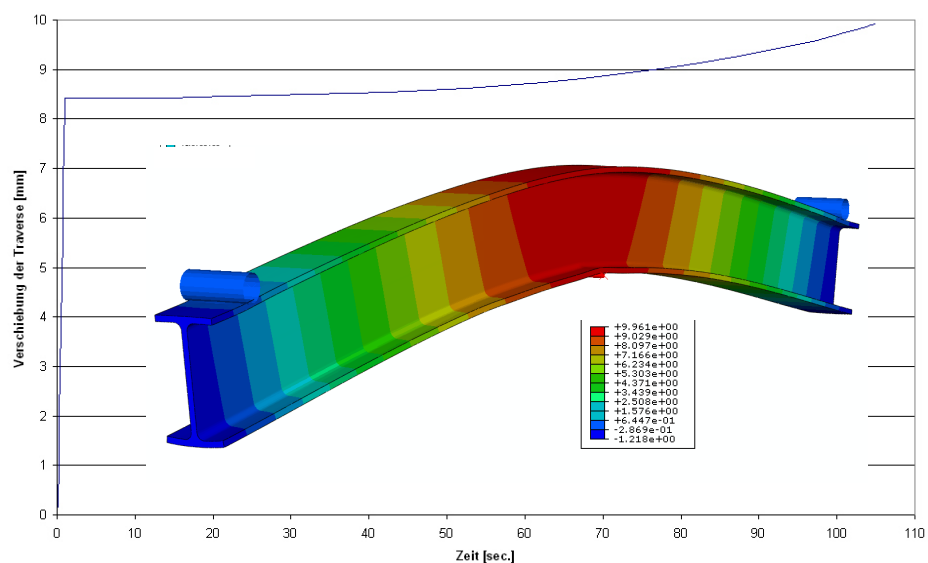


Abb. 13.3 Traversenverschiebung zum Bruchzeitpunkt

Abb. 13.3 zeigt den Verlauf der Verschiebung als Funktion der Zeit. Die extreme Geradensteigung innerhalb einer Sekunde stellt für die sich anschließende thermische Modellberechnung das bereits berechnete mechanische Belastungsmodell mit der kraftgesteuerten Lastrampe dar. Die Verschiebung von 1,8 mm während der Brandphase kann in guter Näherung zu dem Brandversuch 3 der Tabelle 13.1 gesehen werden.

Tabelle 13.1 Vergleich der Traversenverschiebung in Feldmitte des IPE-120-Biegeträgers

Durchbiegung nach Brandphase	Brandversuche	Abaqus
	[mm]	[mm]
IPE 120	10,7	9,961
	15,7	
	12,0	
	Ø 12,8 mm	

Stellt man die Spannungsverteilung über die Höhe zum Zeitpunkt $T = 0$ und $T = 104$ (Bruchzeitpunkt) dar (Abb. 13.4), erkennt man im oberen Zugflansch die verminderte Aufnahme von Zugkräften in den obersten Schichten. Auch wird die damit verbundene Spannungszunahme in den darunter liegenden Bereichen deutlich. Die verringerte Spannung konnte in den Brandversuchen als 51 N/mm^2 bestimmt werden, was dem numerischen Wert von $55,2 \text{ N/mm}^2$ nahe kommt. Die Nulllinie verschiebt sich um $\sim 5 \text{ mm}$ und reduziert den Druckbereich des Trägers. Dieser kann nur noch geringere Kräfte auf eine geringere Querschnittsfläche abtragen. Die Zunahme des Zugbereichs stellt den ersten Schritt der Spannungsverlagerung dar. Damit beschränkt sich die Tragwirkung und reduziert sich auf die eines Seils. Der geführte Schnitt verläuft über die Stegmitte von Zugflansch zum Druckflansch direkt am Lasteinleitungsbereich, wodurch sich die Spannungsspitze am Druckbereich erklärt, die eine Überschreitung der Druckfestigkeit in den ersten Schichten (zehntel Millimeter) vorgeben.

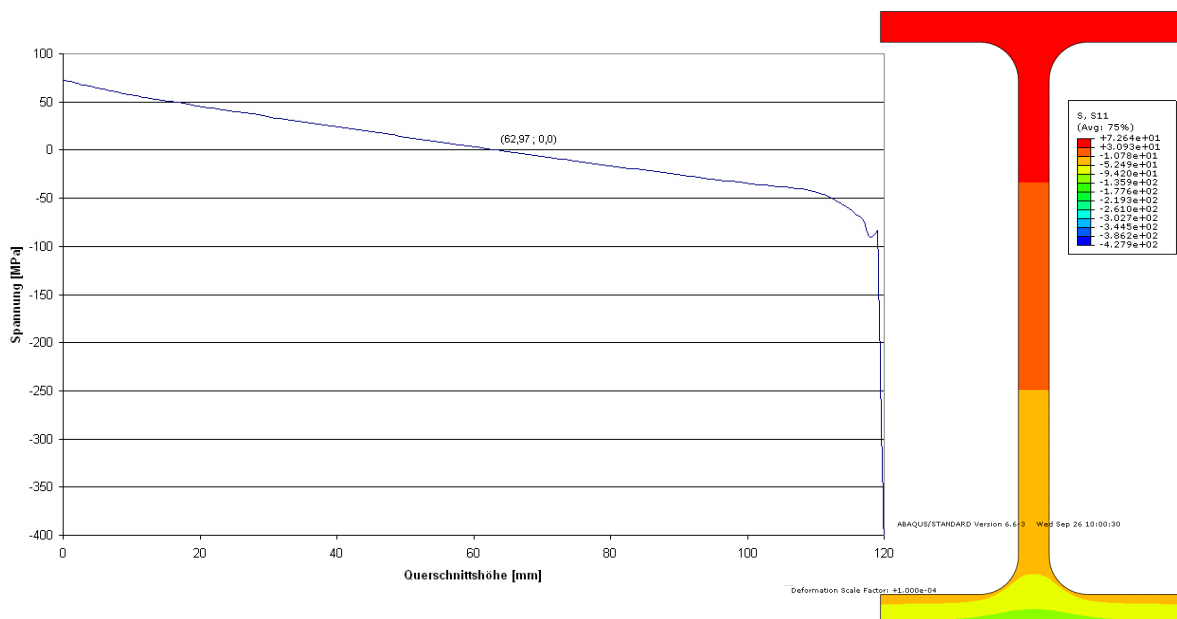


Abb. 13.4 Spannungsverläufe über die Querschnittshöhe des Trägers zum Zeitpunkt $T = 0$

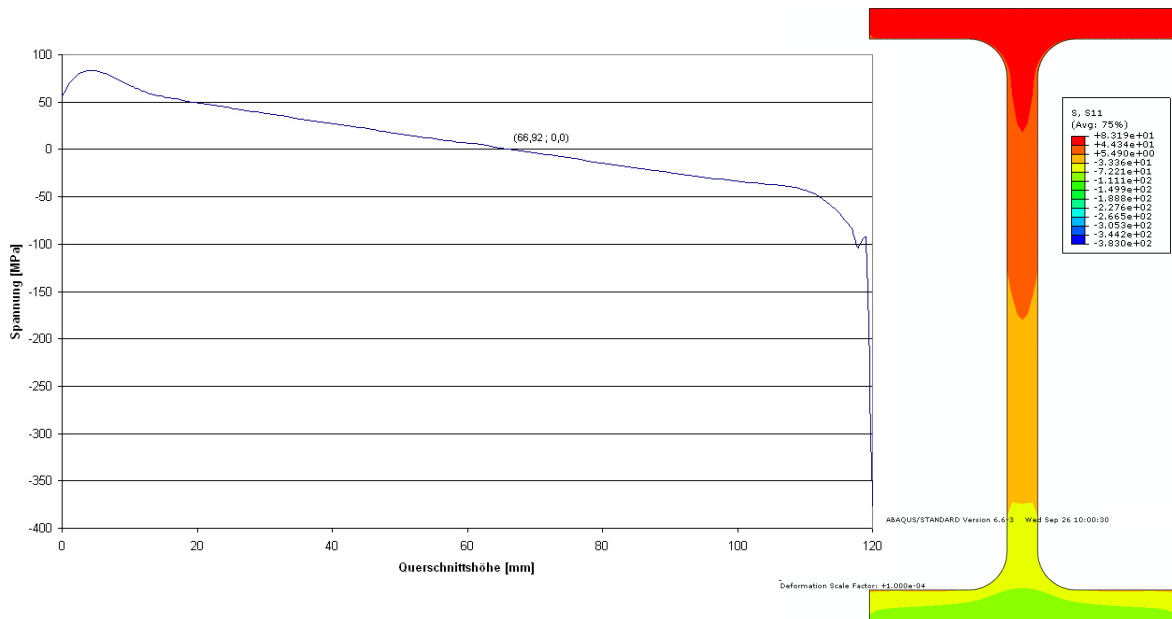


Abb. 13.5 Spannungverläufe über die Querschnittshöhe des Trägers zum Zeitpunkt $T = 104$

Der Verlauf der Dehnungen in Abb. 13.6 zeigt einen Zuwachs im Zugbereich von 0,94 %, der mit dem gemittelten Dehnungszuwachs 0,87 % der drei Brandversuche korrespondiert. Durch die einwirkende Last verschiebt sich die Dehnungsnulllinie um 6,88 mm in den Druckbereich und um weitere 10,17 mm durch die thermische Belastung. Die Dehnungen nehmen im Druckflansch an den Rändern zu, wobei hier thermisch gesehen die Belastung am größten ist und man bereits mit einer Spannungsreduktion rechnen kann. Diese beiden Faktoren führen dazu, dass ein Ausknicken der Fasern sichtbar wird, das dem Versagensmechanismus der Probekörper entspricht.

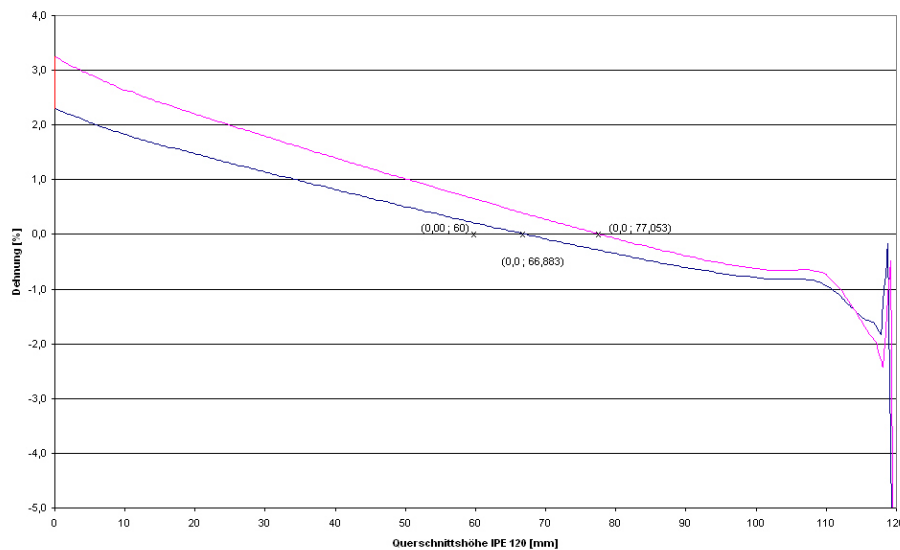


Abb. 13.6 Dehnungsverläufe über die Querschnittshöhe des Trägers vor und nach der thermischen Belastung

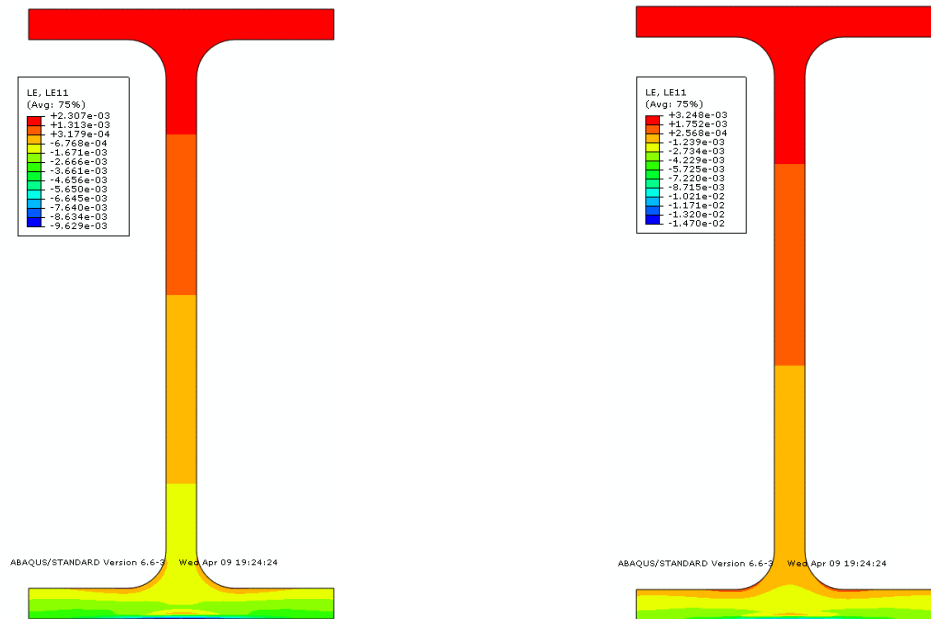


Abb. 13.7 Dehnungsverläufe über die Querschnittshöhe des Trägers vor und nach der thermischen Belastung

Es konnte über das numerische Modell gezeigt werden, dass es bei Eingabe von Versuchswerten unter Annahme eines homogenen Materials möglich ist, die Brandversuche nachvollziehbar zu simulieren. Die Differenzen von Modell zu den Versuchen sind nicht größer als die Abweichungen der Versuche untereinander. Eingabewerte als Funktionen der Zeit oder Konstanten, die alle aus Versuchsergebnissen stammen, sind die Grundlage dieser Simulation. Sie bestimmen in hohem Maße die Ergebnisse. Aufgrund der harzspezifischen Eigenschaften, der unendlichen Bandbreite von Harztypen und den sich daraus ergebenden thermischen und mechanischen Materialeigenschaften erscheint es nicht nötig, auf Versuchswerte anderer Quellen zurückzugreifen. Es wurde durch das Kapitel 8.2 - 8.4 deutlich, dass allein durch die Wahl des Messgerätes oder der Atmosphäre Ergebnisse produziert werden, die trotz gleicher Verbundproben unterschiedlich sind. Fraglich bleibt in diesem Zusammenhang, welche Werte für die Charakterisierung des Materials nun letztendlich geeigneter sind. Dazu müsste eine Materialparametervalidierung durchgeführt werden, die sich aber nur an dem Experiment abgleichen lässt und sich wiederum nur als iterative Näherungsbestimmung versteht. Die Entscheidung, sich auf Versuchswerte zu stützen, die ausschließlich unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wurden, war ein wertvoller Ansatz für die numerische Simulation der Brandversuche.

Um einen Vergleich zu der "rein" thermischen Simulation mit dem Programm-Modul Voltra aufzubauen, wurde in Abb. 13.8 die Temperatur über den Querschnitt aus dem Programm Abaqus 6.6 dargestellt.

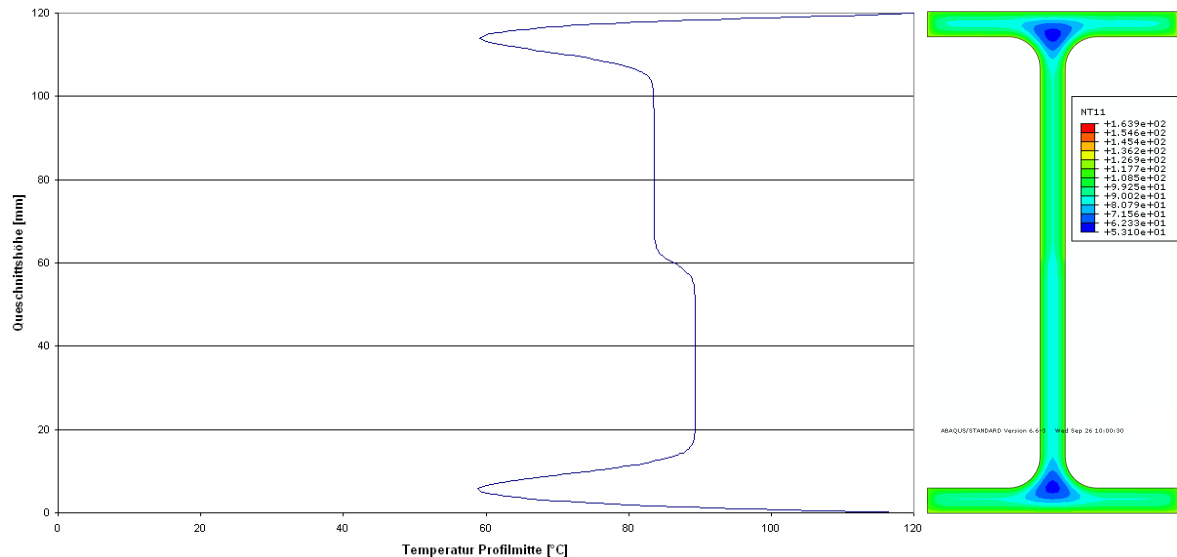


Abb. 13.8 Temperaturverteilung über die Querschnittshöhe zum Zeitpunkt $T = 104$

Der Temperaturverlauf an einem Schnitt in Stegmitte des Querschnitts gibt einen fast symmetrischen Verlauf mit Oberflächentemperaturen von bis zu 126 °C an den Flanschen und in Stegmitte mit Temperaturen über 80 °C wieder. Der Querschnitt stellt das Temperaturprofil in Feldmitte dar. Man erkennt, dass der Verlauf über die Symmetrieachse der Stegmitte eine geringere thermische Beanspruchung über die Stegdicke vorgibt als tatsächlich vorhanden ist. Im oberen Stegbereich wird eine Art thermische Einschnürung sichtbar, die den Einfluss der Wärmeströmung berücksichtigt. Dies wurde schon in den Temperaturmessungen in Abb. 10.4 und 9.17 dargestellt. Weiterhin wird deutlich, dass in Feldmitte der Querschnitt an beiden Flanschen einer ähnlichen Temperaturbeanspruchung ausgesetzt ist und dem aufgestellten analytischen Modell Rechnung trägt. Die bei Voltra (Kapitel 10.6) elliptisch ausgebildeten Flächen an den Flanschen haben sich zu einem runden Temperaturkern entwickelt. Fokussiert man den Verlauf der Temperaturen auf den Flanschquerschnitt, ergibt sich eine ebenfalls symmetrische Beanspruchung mit einem Temperaturgradienten von weniger als 40 °C. Dies bestätigt wiederum die Berechnung einer elliptischen Fläche des analytischen Modells und die Vernachlässigung einer Beeinflussung der Spannungen durch den Wärmeausdehnungskoeffizienten, da dieser sich über die Querschnittshöhe wieder selbst aufhebt. Der Schnitt wurde flanschseitig neben den Ausrundungsradius gelegt, siehe Abb. 13.9.

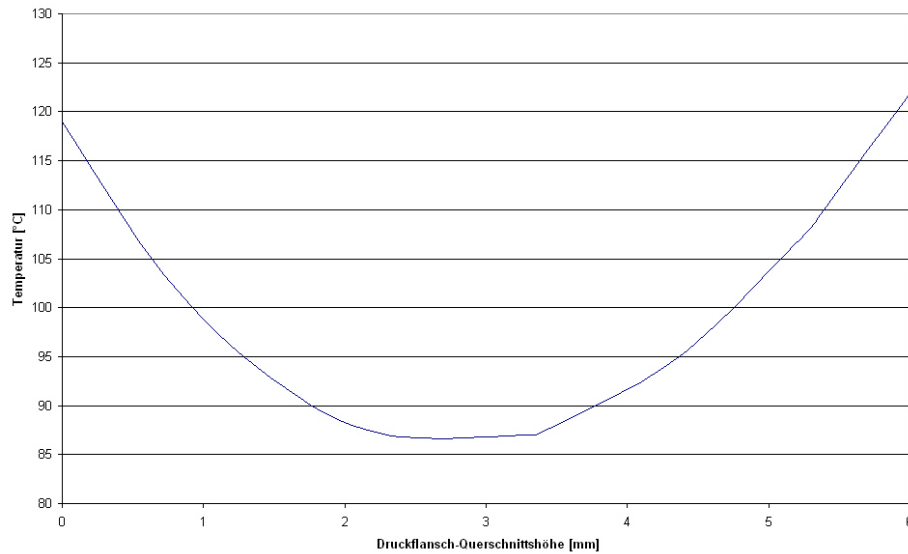


Abb. 13.9 Temperaturverteilung über die Druckflanschdicke zum Zeitpunkt des Versagens

Die Temperaturprofile unterliegen über die beflamte Länge Veränderungen, wie schon im Kapitel 9.4.1. durch die Temperaturverläufe als Funktion der Zeit gezeigt wurde. Das bedeutet, dass kein Vergleich angestrebt werden darf, dem unterschiedliche Schnitte zugrunde liegen. Für das analytische Modell würde das bedeuten, dass sich die betrachtete Isotherme schon so weit in dem Trägerquerschnitt befindet, dass sich eine Berechnung infolge Tragfähigkeitsverlust erübrigen würde. In Abb. 13.10 ist das Temperaturprofil zum Zeitpunkt des Bruchs bei 104 Sekunden zu sehen und im Vergleich dazu das Ergebnis aus dem Programm-Modul Voltra. Zum Bruchzeitpunkt ist die Einschnürung im Steg der thermischen Simulation nicht so stark ausgeprägt. Andererseits sind die elliptischen Flächenbildungen besser zu erkennen, was auf die Legendeneinteilung zurückzuführen ist. Der Temperaturvergleich zeigt, dass durch beide Programme Temperaturentwicklungen bis zum Bruchzeitpunkt bestimmt wurden, die näherungsweise deckungsgleich sind.

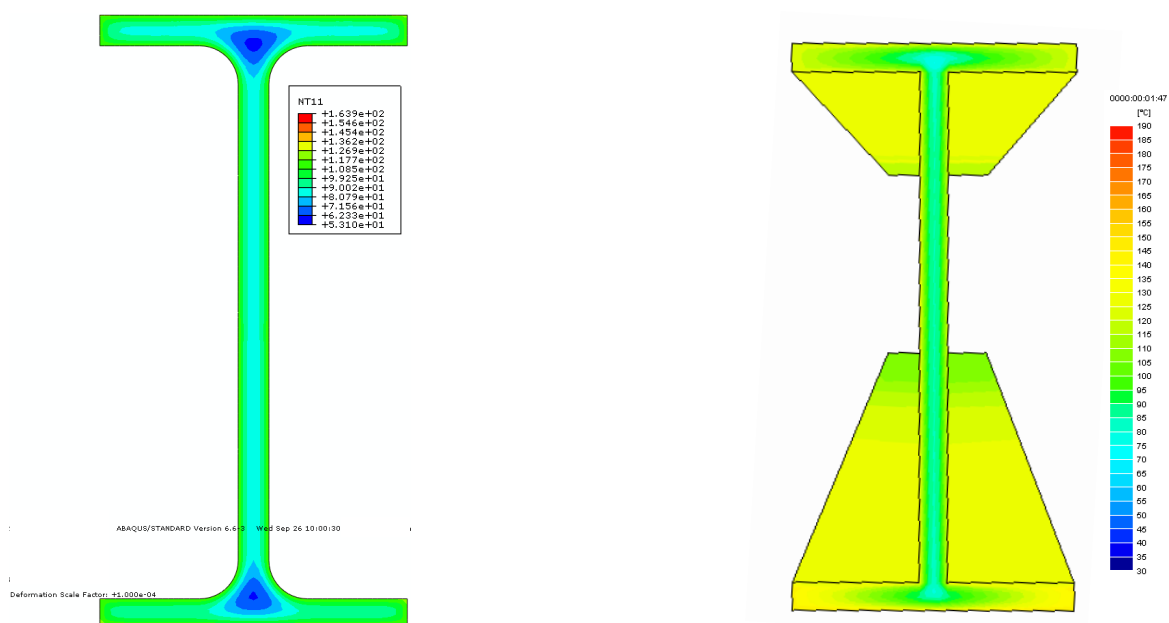


Abb. 13.10 Temperaturprofile über den Querschnitt am Trägerende (Brennerseite) aus dem Programm Abaqus 6.6 und dem Programm-Modul Voltra zum Versagenszeitpunkt $T = 104$

Der Vergleich der Temperaturen zwischen beiden Modellberechnungen wird nur deskriptiv vorgenommen, da beiden Modellen unterschiedliche Temperatureinteilungen und -bereiche der Legende zugrunde liegen. So wird bei beiden Temperaturbildern der Druckflansch in der obersten Schicht durch erhöhte Temperaturen von 140 bis 145 °C ausgewiesen. Der ellipsenförmige Bereich liegt bei 95 bis 115 °C und der innere Kern erreicht im Übergang vom Flansch zum Steg Temperaturen von 65 bis 75 °C. Der Steg zeigt eine einheitliche Temperatur am äußeren und inneren Bereich auf. Durch diesen Vergleich konnten die über das Programm-Modul Voltra erzeugten Temperaturprofile mit den hinterlegten Wärmeleichungen validiert werden, um das analytische Modell glaubhaft abzuleiten zu können. Da das Modell nicht auf Spannungen oder Dehnungen zurückgreift, die je nach hinterlegtem Stoffgesetz variieren können, sondern mit implementierten gemessenen Temperaturbelastungen arbeitet, bleibt dieses unberührt davon und behält seine Gültigkeit. Abb. 13.11 zeigt die Spannungsverteilung nach der Belastungsphase $T = 0$ und dem Ende der Temperaturbelastung $T = 104$ bei viskoelastisch hinterlegtem Stoffgesetz. Alle vorab definierten Materialparameter wurden für diese Berechnung beibehalten. Um ein viskoelastisches Stoffgesetz zu generieren, musste der Einfluss der Temperatur auf das Material über das Zeit-Temperaturverschiebungsgesetz implementiert werden. Voraussetzung ist, dass das Material als thermorheologisch einfach angesehen werden kann, siehe Kapitel 6.3. Dies wird über die WLF-Gleichung verifiziert und bestätigte sich in Kapitel 8.2.1 für den GF-UP-Verbund. Das Programm fordert die Eingabedaten der beiden Materialkonstanten $C1$ und $C2$ aus der WLF-Gleichung (Gl. 52), sowie die Referenztemperatur unabhängig von der direkten Spezifikation der visko-elastischen Materialbeschreibung, die das Programm bietet. Auch sind die zeit-frequenzabhängigen Prony-Parameter gefordert, siehe Kapitel 12..

In einem direkten Vergleich zu der Spannungsermittlung des linear elastisch berechneten Modells ergeben sich geringe Unterschiede. So zeigt das viskoelastische Modell bei der Spannungsbetrachtung zum Zeitpunkt $T = 0$ eine vergleichbare Spannungsverteilung im Druckflansch auf. Erst bei Gegenüberstellung der Spannungen zur Bruchzeit zeigt sich im unteren Zugflansch eine reduzierte Zugspannung, die durch die höheren Temperaturen des oberen Stegbereichs induziert ist. Außerdem sind die Druckspannungen im unteren Stegbereich $16,11 \text{ N/mm}^2$ niedriger als im elastisch berechneten Modell. Im unteren Flansch entsprechen sich die Spannungen wieder, sind aber im viskoelastischen Modell abgestufter dargestellt. Die lässt sich durch die höhere Netzauflösung erklären.

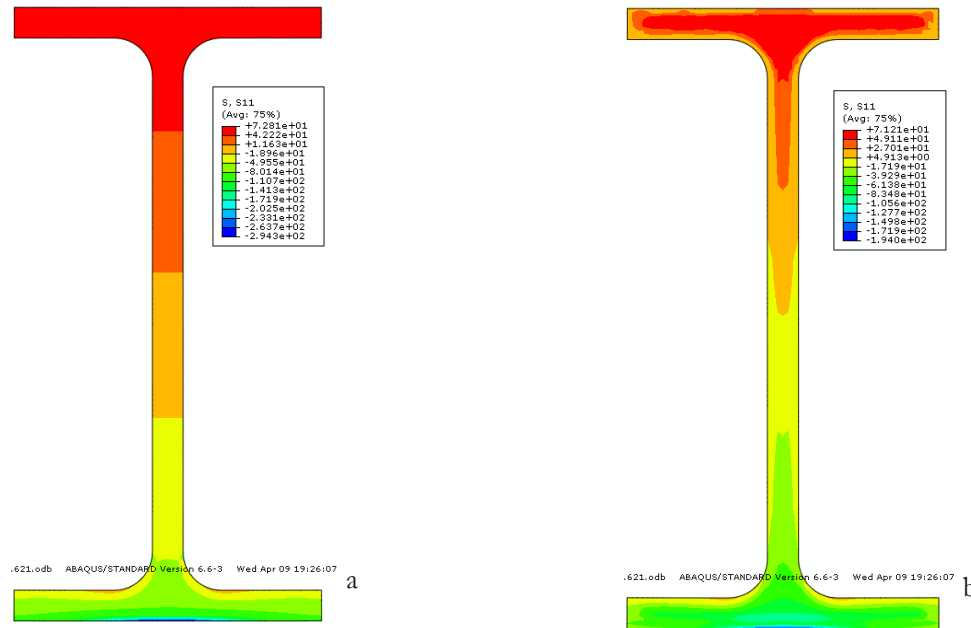


Abb. 13.11 a) Spannungsverteilung vor und b) nach der thermischen Belastung unter Zugrundelegung eines viskoelastischen Stoffgesetzes

Generell kann daraus geschlossen werden, dass sich durch eine nur thermische betrachtete Berechnung, die innerhalb weniger Minuten abgeschlossen ist, ein ähnliches Ergebnis erzielen lässt, wie durch eine Berechnung, deren Kapazität nur noch von Großrechnern zu bewältigen ist und sich über mehrere Tage erstreckt. Für die Berechnung eines viskoelastischen Modells sind weitere Materialparameter nötig, die die experimentelle Ermittlung erfordern und die für die Implementierung aufgearbeitet werden müssen.

Fraglich ist der Gewinn, den man durch diesen Aufwand erzielt, zumal man sich, wie unter Kapitel 9.6 nachgewiesen, in einem linear elastisch geprägten Bereich bewegt. Selbstverständlich müsste man bei einfacher thermischer Beanspruchung ohne mechanische Belastung über längere Zeiten und höhere Temperaturen viskoelastisch rechnen. Allerdings muss auch hier einschränkend gesagt werden, dass der viskose Bereich kaum ausgeprägt ist, sofern es sich um Duroplaste handelt. Dies lässt sich sowohl durch den geringen Dämpfungswert der DMA-Untersuchungen bestätigen, als auch durch den starken Abfall des Speichermoduls in einem eng begrenzten Temperaturbereich.

Eine linear elastische Betrachtungsweise ist ausreichend, sobald ein thermisches Modell mit einer mechanischen Belastung gekoppelt wird, das heißt, sobald zu simulierende Tragelemente sich über einen Ausnutzungsgrad definieren müssen.

14 Schlussfolgerung

14.1 Materialcharakterisierung glasfaserverstärkter Kunststoffe

Im Verlauf der experimentellen Untersuchungen der Thermischen Analyse stellten die Messsensitivität und die Inhomogenität des Probenmaterials, die durch die Probengeometrien hervorgerufen wurde, eine Hürde dar. Eine generelle Materialcharakterisierung ist nur durch Mehrfachmessungen möglich, da die Einzelauswertungen erheblich streuen können. Dies führt zu einem erhöhten Messaufwand. Um möglichst herstellungsbedingte Einflüsse auf die Verbundkunststoff-Probekörper zu vermeiden, ist es zwingend erforderlich, ein Evaluationsverfahren durchzuführen. Dabei hat sich das Wasserstrahlschneiden in den meisten Fällen als geeignetes Verfahren herausgestellt. Die in der Kunststoffpraxis übliche Einmal-Messung mit der Angabe definierter Temperaturen, kalorischer oder mechanischer Kennwerte der Kunststoffe konnte auf GFK nicht übertragen werden. Vielmehr wurde dazu übergegangen, die Kennwerte bereichsweise anzugeben. Dies spiegelt weitaus besser die Inhomogenität der glasfaserverstärkten Kunststoffe wieder, mit welcher in der Beschreibung des Materialverhaltens über die thermische Analyse gerechnet werden muss.

Bei Angabe von Ergebnissen aus Einzelmessungen muss die Messmethode vollständig mit angegeben werden. Wie in den Kapiteln 8.2 bis 8.4 deutlich wurde, führen Änderungen in der Messmethode zu anderen Kurvenverläufen, die nicht in Bezug zueinander gesetzt werden können. Häufig wird aus dem Fehlen der Angabe der Atmosphäre geschlossen, dass es sich um ein inertes Spülgas gehandelt hat. Diese Annahme kann nicht auf glasfaserverstärkte Kunststoffe ohne zusätzliche Untersuchungen übertragen werden. In Kapitel 8 konnte aufgezeigt werden, wie aufwendig die Bestimmung der Materialeigenschaften über die kalorischen Messmethoden sein kann. Dagegen lassen die thermogravimetrischen und dynamisch-mechanischen Analysen eine eindeutigere sowie sichere Interpretation zu.

Insgesamt erwies sich der glasfaserverstärkte Vinylesterharz um ~ 20 °C temperaturbeständiger als der auf einer Polyestermatrix basierende Verbund. Beide zeigen eine aus konstruktiver Sicht meist ausreichende maximale Anwendungstemperatur von 110 °C, die unterhalb der Glasübergangstemperatur liegt.

Der große Vorteil des GF-Phenolharzes liegt nicht nur in einer höheren Temperaturbeständigkeit, sondern auch in einem geringeren Speichermodulverlust. Dieser beträgt vor Degradationsbeginn weniger als 10%.

Es konnte gezeigt werden, dass es ausreichend ist mit der thermischen Analyse unter Ansatz thermischer und mechanischer Belastungen eine Materialbeschreibung der Verbunde auf die erste Abbaustufe zu beschränken. Mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) konnte die Anwendbarkeit des Zeit-Temperatur-Verschiebungs-Prinzips (ZTV) auf den GF-UP-Verbund nachgewiesen werden. Durch einen Vergleich kinetischer Parameter zwischen DMA und Thermogravimetrischer Analyse konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse beide Untersuchungsmethoden stark voneinander abweichen. Mittels Wiederholungsmessungen war es möglich über die thermogravimetrische, umsatzbezogene Berechnung vergleichbare Aktivierungsenergien zu ermitteln.

Über das Programm ViscoShift konnte einerseits die eingeschränkte Reproduzierbarkeit kinetischer Parameter über die Anwendung des ZTV-Prinzips und andererseits die einfache Generierung von Relaxationsspektren über das Programmmodul ViscoData, die Eingang in die Finite-Elemente-Simulation fanden, aufgezeigt werden.

14.2 Brandversuche

Über das Brandverhalten von GFK als potentielle Tragelemente in infrastrukturellen Bauten liegen nur wenige Informationen vor. So bilden alle Versuchsergebnisse aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit nicht nur Grundlagen, sondern stellen erste Referenzwerte zukünftiger Versuche dar.

Die Brandversuche zeigten eine gute Übereinstimmung der Feuerwiderstandsdauern der Drei-Punkt-Biegeträger, sowohl der IPE-120-, als auch der IPE-160-Profile. Es konnte gezeigt werden, dass die Temperatur zum Bruchzeitpunkt geringer ist als die Glasübergangstemperatur (unter thermischer und mechanischer Belastung) bei einer Materialdicke von 10 mm. Die Feuerwiderstandsdauer der getesteten Profile unter einer vierseitigen Beflammung und Drei-Punkt-Biegung (Ausnutzungsgrad 0.3) ist mit 1:47 Minuten beziehungsweise 2:24 Minuten unzureichend. Der Ausnutzungsgrad von 0.3 bei IPE 120 Profiltypen reduziert die Feuerwiderstandsdauer um das Vierfache gegenüber nur durch Eigengewicht belasteten Profilen. Durch die Verdoppelung des Widerstandsmomentes (IPE 160 Träger) erhöht sich die Feuerwiderstandsdauer um 30 %.

Aufgrund der geringen Versuchsanzahl können keine weiteren Beziehungen aufgestellt werden. Die angewendeten Brandschutzverkleidungen mittels Steinwolle und wasserbasierendem, intumeszierendem Brandschutzanstrich waren von begrenztem Nutzen.

Eine vollkommene Brandschutzverkleidung mit Steinwolle ist in der Ausführung kaum umsetzbar. Das handelsübliche Brandschutzcoating war ohne jede Wirkung, da die Reaktion erst bei Temperaturen einsetzte, bei denen das Profil unter thermischer und mechanischer Belastung bereits versagt hatte.

Infolge des Versuches unter Eigenlast konnte nicht nur der Materialaufbau der Veraschungsversuche an Kleinproben bestätigt werden, sondern zusätzlich die Veränderung der Tragwirkung dokumentiert werden. Diese entspricht für vierseitig beflammte IPE-120-Biegeträger nach ca. 11 Minuten der eines Seils, siehe Kapitel 9.5.4. Dies bedeutet, dass messbare Durchbiegungen nur noch auf die Fasern und deren Längenänderungen zurückzuführen sind.

Mit den in diesen Versuchen festgelegten Randbedingungen ergeben sich Feuerwiderstandsdauern unter thermischer und mechanischer Belastung, die unter 3 Minuten liegen. Dies hat zur Folge, dass auch hier geringe Abweichungen in den Versuchsrandbedingungen einen größeren Einfluss auf die Ergebnisse haben und die Auswertung erschweren. Mit der gewählten Applikationstechnik ist es gelungen, Ergebnisse zu generieren, die eine geringe Streuung aufweisen. Durch die gemessenen Oberflächentemperaturen kann das Temperaturniveau für glasfaserverstärkte Polyesterharze auf maximal 180 °C eingeschränkt werden.

14.3 Thermische und Thermomechanische Simulationen

Die Anwendung numerischer Simulationen hat gezeigt, dass es unbedingt notwendig ist, den Verbundkunststoff einer grundlegenden vollumfänglichen Thermischen Analyse zu unterziehen. So wurde die Dichte, die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur über die TGA und DSC bestimmt. Die Temperaturen gehen aus den gemessenen Oberflächentemperaturen der Profile in die Berechnung ein.

Aufwendig gestaltet sich die Anwendung des Finiten Differenz-Programm-Moduls Voltra, über welches die thermische Belastung simuliert wurde. In dieses fließen die thermischen Kennwerte und die Oberflächentemperaturen ein, Kapitel 10. Aus der Betrachtung thermisch tragfähiger und thermisch geschädigter Flächenanteile ging das analytische Modell hervor, welches über drei Querschnitte validiert wurde und eine Tragfähigkeitsberechnung in Funktion der Zeit und Temperatur, das heißt eine Berechnung der Feuerwiderstandsdauer zulässt.

Die thermo-mechanischen Simulationen aus dem Finite-Elemente-Programm Abaqus 6.6 zeigen für die Spannung und Durchbiegung gute Übereinstimmungen zu den Brandversuchen, Kapitel 13. Durch die Reduzierung des Druckgurtes des Biegeträgers und die Spannungszunahme im Zugflansch lässt sich die Änderung der Tragwirkung, wie sie im Extremfall des Brandversuches BV 11 unter Eigenlast bestimmt wurde, bestätigen. Bei einem Vergleich des Temperaturprofils über den Querschnitt in Profilmittte zeigten sich weiterhin Konformitäten zu dem Temperaturprofil aus dem Programm-Modul Voltra, obwohl die Netzeinteilung von unterschiedlicher Dichte ist. Dies bestätigt nicht nur die Anwendbarkeit des Programms, sondern auch die des aufgestellten analytischen Modells, welches auf den ermittelten Isothermenkennlinien beruht.

Für eine gekoppelte, viskoelastische thermo-mechanische Berechnung erhöht sich der Aufwand beträchtlich. So musste die Anwendbarkeit des ZTV-Prinzips nachgewiesen werden und anschließend deren Materialkoeffizienten aufgearbeitet und in die Berechnung mit implementiert werden. Die Rechenkapazität ist nur an bestimmten Großrechenanlagen möglich, wobei der Nutzen der erhöhten Berechnungsgenauigkeit derzeit noch nicht abschätzbar ist.

Es konnte über die drei Arbeitsebenen gezeigt werden, dass eine thermische Simulation in Verbindung mit dem entwickelten analytischen Modell eine ausreichend genaue Berechnung von einfachen Tragelementen zulässt, diese aber experimentell gewonnenen Materialkennwerte erfordert.

14.4 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit, insbesondere in Bezug auf die glasfaserverstärkten Polyesterharze, basieren auf einer immer noch geringen Anzahl von Experimenten. Um eine bessere Basis zur Bewertung und Beurteilung zu erreichen, sind weitere Untersuchungen von unterschiedlichen Profilgeometrien notwendig. Aufgrund dieser grundlagenbildenden Arbeit wurden nicht alle Aspekte vollständig abgedeckt und werfen Fragestellungen auf, die als Aufgaben zukünftiger Arbeiten angesehen werden können:

- Wenn sich die Ergebnisse durch die Inhomogenität von FVK so stark beeinflussen lassen, muss untersucht werden, wie repräsentativ die Messungen bezogen auf den Verbund sind (Gültigkeit der Mischungsregeln auf thermische Kennwerte)
- Allgemeine Bestimmung von Materialkennwerten in Bezug auf ihre Anwendbarkeit in Simulationen (kinetische Parameter)
- Brandversuche an unterschiedlichen Profilen und unter unterschiedlichen Belastungen
- Referenzieren der Ergebnisse analytisch nachvollziehbarer Modelle an Brandversuchen (Ausbau des vorhandenen Modells unter Verifizierung anderer Profile)
- Brandversuche unter Änderung der Belastungshöhe und Einführung von Versagensfaktoren, die den Ausnutzungsgrad berücksichtigen
- Alterungsprozesse bei Verbundmaterialien, insbesondere bei niedrig liegendem Glasübergangstemperaturen
- Brandversuche an Phenolharzprofilen
- Brandversuche an Verbindungen
- In dieser Arbeit wurde das Tragmodell auf einen einfach gelagerten Biegebalken reduziert, Kapitel 1. Betrachtet man aber die Tragkonstruktion eines Gebäudes mit seinen Verbindungen, die materialgerecht als Klebeverbindungen hergestellt wurden, stellt sich die Frage, welches der Elemente maßgebenderen Einfluss auf die Tragfähigkeit hat.

Bei Verwendung von Stahl-GFK-Verbindungen treten Diskussionen über die erhöhte Wärmeleitfähigkeit von Stahl auf, die zu einem vorzeitigen Versagen führen können.

Bei einer Klebeverbindung sollte der Kleber stets eine höhere Temperaturbeständigkeit haben als die Matrix des Tragelementes. Fraglich erscheint dieser Umstand bei dem derzeit umsatzstärksten Kleber, dem Epoxidharz, der eine Glasübergangstemperatur von 62 °C haben kann, was einer Temperaturbeanspruchung an einer Fassade im Sommer entspricht. Durch diese Temperaturbeanspruchung wird das Material einem schnelleren Alterungsprozess unterworfen, deren zeitliche Auswirkungen geklärt werden müssen.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Arbeitsorganigramm	5
Abb. 2.1	GFK-Produktion der letzten Jahre in Europa	9
Abb. 2.2	Rasterelektronenmikroskopische (REM-EDX) Aufnahme eines glasfaserverstärkten Polyesterharzes zeigt die Vernetzungsdichte auf der Oberfläche	17
Abb. 2.3	Verlust der Faserfestigkeit von E-Glasfasern in Abhängigkeit von der Temperatur nach [160]	19
Abb. 2.4	Vernetzung verschiedener Kunststoffklassen [14 - 16]	18
Abb. 2.5	Herstellungs- und Strukturformel für die Vernetzung ungesättigter Polyester UP	20
Abb. 2.6	Herstellungs- und Strukturformel für ein Vinylesterharz VE	21
Abb. 2.7	Herstellungs- und Strukturformel für ein Vinylesterharz VE	22
Abb. 2.8	Herstellungs- und Strukturformel der Addition von Formaldehyd an Phenol	22
Abb. 2.9	Herstellungs- und Strukturformel zur Entstehung der Vorkondensate eines Phenols	23
Abb. 2.10	Strukturformel von Novolaken (links) und Resolen (rechts)	23
Abb. 2.11	Mögliche Struktur eines ausgehärteten Phenolharzes	23
Abb. 2.12	Ausgabeplot der Ofenkurve des 10. Brandversuches aus Steuerungsprogramm nach ISO 834	25
Abb. 3.1	Laser im Schneidvorgang und die Auswirkungen auf die Schnittkanten nach Intensität	34
Abb. 3.2	Vorlauf der Oberfräse zur Querschnittsreduktion eines glasfaserverstärkten Phenolharz-Probekörpers 50 x 10 x 2 mm	34
Abb. 3.3	Gegenüberstellung der Wasserstrahlergebnisse von zwei Anbietern	35
Abb. 4.1	Wasserstrahlgeschnittene GF-Vinylesterharz-Prüfkörper mit Breiten von 10 mm und 5 mm	37
Abb. 4.2	Einfluss des Auflagerabstandes auf das Biegemodul unter Variation des Laminataufbaus [47]	38
Abb. 4.3	a) Zwick/Roell 1455 Versuchsanlage, b) Klemmbacken mit Prüfeinrichtung	39
Abb. 4.4	Kraft-Durchbiegungsdiagramme von glasfaserverstärkten Polyester-Vinylester- und Phenolharz	40
Abb. 4.5	Spannungs-Dehnungsdiagramme von glasfaserverstärkten Polyester-Vinylester- und Phenolharz	42

Abb. 4.6	Probekörper unter eingezeichnetem Einfluss einer Horizontalkraftkomponente	44
Abb. 4.7	Ergebnisse aus [47] Biegefestigkeit in Funktion von l/h unter Variation der Breite	45
Abb. 4.8	Einfluss der Breite auf den Biegemodul und die Dehnung	46
Abb. 4.9	GF-UP-Ansicht mit Rissbildung in der Rovingschicht, GF-PF-Querschnitt mit unregelmäßigem Bruch bei schlechter Grenzflächenfestigkeit	46
Abb 5.1	Ausschnitt über den Querschnitt einer Polyesterprobe mit homogenem Aufbau	47
Abb. 5.2	Links eine thermisch freigelegte, zweifache Vlies- und Gewebeschicht an der Oberfläche, Rechts eine TGA-Probe nach der Messung unter Stickstoff von ursprünglich 2,0 mm Dicke, Tiegelhöhe: 4,5 mm	48
Abb. 5.3	Veraschte Flansche aus dem Brandversuch 11 mit gesteppten Matten aus Vlies - 90/0 - Vlies, siehe Kapitel 9.5.4.	49
Abb. 5.4	Mikroskopieaufnahme der Marmorierung in einer GF-Phenolharzprobe	51
Abb. 6.1	Iterative Übersicht der Laminatanalyse	53
Abb. 6.2	Druckbereich eines GF-UP-Hohlkastenprofils (100 x 100 x 10 mm) unter Drei-Punkt-Biegung	54
Abb. 6.3	Orthotrope Einzelschicht [100]	55
Abb. 6.4	Aufbau einer Wärmestrom-DSC; schematische Darstellung des Gerätes in Anlehnung an [170]	61
Abb. 6.5	Umbausatz zur Herstellung von Sauerstoffatmosphäre des DSC-Messmoduls	62
Abb. 6.6	Typische DSC-Messkurve eines unter Sauerstoff exotherm reagierenden duroplastischen Verbundkunststoffes (GF-UP ~ 60 -70 Gew.% Fasern).	63
Abb. 6.7	Aufbau einer Thermogravimetriwaage	65
Abb. 6.8	Von links nach rechts: Aluminium Standard 100 μ l ohne Noppen und Deckel, Aluminium Standard 40 μ l mit Noppen und Deckel, Alu-Oxide 40 μ l ohne Noppen mit Deckel	65
Abb. 6.9	Schematische Darstellung eines dreistufigen TGA-Kurvenverlaufes eines duroplastisch glasfaserverstärkten Verbundkunststoffes unter oxidativer Atmosphäre	66
Abb. 6.10	Kopplung der Thermogravimetrie mit der Infrarot-Messzelle über eine Transferleitung und dem Temperiergerät unterhalb des TGA-Messmoduls	67
Abb. 6.11	Messzelle eines FTIR-Spektrometers	68

Abb. 6.12	Ein typisches FTIR-Background-Spektrum	69
Abb. 6.13	Vereinfachtes Ablaufschema zur Entstehung eines Spektrums unter Anregung der Elektronen- und Molekülschwingungen	69
Abb. 6.14	Untersuchter Spektralbereich unter Angabe wichtiger Absorptionsbanden zugeordneter Wellenzahlen	70
Abb. 6.15	a) Dynamisch-Mechanisches Messgerät, b) Drei-Punkt-Biegeklemme mit eingebauter Probe, c) Innenansicht der senkbaren Ofenkammer	72
Abb. 6.16	Maxwell- und Voigt-Kelvin Modell	75
Abb. 6.17	Parallelschaltung mehrerer Maxwellmodelle zur Beschreibung eines viskoelastischen Verhaltens	75
Abb. 6.18	Einfluss von Aufheiz- und Abkühlraten auf den Elastizitätsmodulverlauf und der Parallelität zur messbaren Glasübergangstemperatur	76
Abb. 6.19	Beispielhafter DMA-Verlauf in Funktion der Temperatur einer glasfaserverstärkten Polyesterharzprobe im Drei-Punkt-Biegemodus	77
Abb. 6.20	Mit Hilfe von thermogravimetrischer Analyse ermittelte (α, T) -Kurven mit unterschiedlichen Aufheizraten $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$. $(T_{M1}, \beta_1) \dots (T_{Mn}, \beta_n)$, anhand derer die Aktivierungsenergie $E_a(\alpha_M)$ bestimmt wird.	85
Abb. 7.1	Wärmeausdehnungskoeffizient in Funktion des Glasvolumenanteils nach [134] mit folgenden Ausgangsparametern eines Epoxidharz basierenden E-Glasroving Verbundes: $\alpha_F = 4,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und der Matrix mit $\alpha_M = 66 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $E_F = 7300 \text{ kp/mm}^2$, $E_M = 320 \text{ kp/mm}^2$	89
Abb. 7.2	Wärmeausdehnungskoeffizient in Funktion des Glasvolumenanteils nach ESAComp 3.4	90
Abb. 7.3	Messung der mittleren spezifischen Wärmekapazität von GF-Polyesterharz (60 bis 70 Vol.% E-Glasfasern), der Abteilung Funktionspolymere der EMPA Dübendorf	91
Abb. 7.4	Vergleich der spezifischen Wärmekapazität, Probe 0 steht für die Messung der Abteilung Funktionspolymere der EMPA, Probe 1 und Probe 2 des Applikationslabors Netzsch	93
Abb. 7.5	Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur aus verschiedenen Messungen	96
Abb. 8.1	Thermogravimetrische Kurve von ungesättigtem Polyesterharz Probe 4 unter Stickstoff	99
Abb. 8.2	DTG-Kurve von GF-UP-Harz unter Luftatmosphäre Probe 1	100
Abb. 8.3	Einfluss des Spülmediums auf das Verbundmaterial	100
Abb. 8.4	Einfluss der Heizrate unter Sauerstoff auf das Materialverhalten bei ähnlichen Einwaagen	101

Abb. 8.5	Gram-Schmidt von GF-UP unter Sauerstoff	102
Abb. 8.6	Zuordnung von Chemigrammen in Funktion der Zeit	102
Abb. 8.7	3D-Spektrum von GF-UP unter Sauerstoff	103
Abb. 8.8	3D-Spektrum von GF-UP unter Stickstoff	104
Abb. 8.9	Außergewöhnliche kalorische Messung von GF-UP unter Sauerstoff (Probe 20)	105
Abb. 8.10	Messung zum Nachweis von Wasser in den GF-UP-Proben (Probe 7)	106
Abb. 8.11	Messung zur Bestimmung einer Glasumwandlung von GF-UP (Probe 3)	106
Abb. 8.12	Einfluss der Heizrate kalorischer Messungen auf das Materialverhalten unter Sauerstoff	107
Abb. 8.13	Ein repräsentativer Versuchsverlauf einer GF-UP-Probe mit den Abmessungen 50/5/2 mm	108
Abb. 8.14	GF-UP-Probe mit kryogener Starttemperatur zur Identifizierung der β -Relaxation	109
Abb. 8.15	Vergleich des Speichermodulverlaufs von GF-UP-Proben	110
Abb. 8.16	Verlustfaktor in Funktion der Zeit analog zur Abb. 8.15	110
Abb. 8.17	Schubmodulverlauf einer GF-UP-Probe in Funktion der Temperatur	111
Abb. 8.18	Zusammenfassende Material-Charakterisierung aus den Ergebnissen der Thermischen Analyse	113
Abb. 8.19	a) REM-Aufnahme einer GF-UP-Probe vor dem Versuch und b) nach einer thermischen Beanspruchung von 330 °C	114
Abb. 8.20	a) TG-FTIR Probe 4 unter Stickstoff nach 550 °C mit partiell pyrolysierten Harzbereichen auf der Faser, b) DMA Probe 1 nach 330 °C bei starker Neigung zu Harzagglomerationen	115
Abb. 8.21	GF-UP-Proben nach ihrem thermischen Belastungsmaximum geordnet	115
Abb. 8.22	Speichermodul- und Verlustfaktorverlauf im Temperaturbereich von 60 bis 170 °C in Abhängigkeit von der Temperatur und Frequenz	117
Abb. 8.23	Arrhenius-Diagramm über alle Frequenzen	118
Abb. 8.24	Arrhenius-Diagramm mit unterteilten Frequenzreihen	119
Abb. 8.25	Ausgabedaten der softwareseitig bestimmten kinetischen Parameter der DMA TA 2980 bei T_{ref} von 110 °C	120
Abb. 8.26	a) Depolymerisation von GF-UP mit unterschiedlichen Aufheizraten β bis zur vollständigen Zersetzung	122

Abb. 8.26 b)	Depolymerisation von GF-UP mit unterschiedlichen Aufheizraten β bis in die zweite Abbaustufe, c) und nur bis zur ersten Abbaustufe	123
Abb. 8.27	a) Darstellung der Arrhenius-Gleichung über alle Abbaustufen	123
Abb. 8.27	b) Darstellung der Arrhenius-Gleichung über die erste und zweite Abbaustufe und c) nur über die erste Abbaustufe	124
Abb. 8.28	DMA-Ausgabeplot vom IFB der Universität Stuttgart	126
Abb. 8.29	TG-FTIR-Messung einer GF-VE-Probe unter Stickstoff	128
Abb. 8.30.	TG-FTIR-Messung einer GF-VE-Probe unter Sauerstoff	129
Abb. 8.31	Einfluss der Atmosphäre auf das Materialverhalten von GF-VE	129
Abb. 8.32	Einfluss der Probenmasse auf das Materialverhalten unter Sauerstoff	130
Abb. 8.33	Vergleich der Heizraten von GF-VE-Proben bei annähernd gleicher Einwaage	130
Abb. 8.34	3D-Spektrum einer GF-VE-Probe unter Stickstoffatmosphäre	131
Abb. 8.35	Gram-Schmidt einer GF-VE-Probe unter Sauerstoff	134
Abb. 8.36	DSC-Messung einer GF-VE-Probe	133
Abb. 8.37	Vergleich der von GF-VE-Proben mit gleicher Messmethode bis zur ersten Abbaustufe	134
Abb. 8.38	Einfluss der Heizrate auf das Materialverhalten von GF-VE-Proben	135
Abb. 8.39	exemplarischer Speicher-, Verlustmodul- und Dämpfungsverlauf einer GF-VE-Probe	136
Abb. 8.40	Vergleich der $\tan \delta$ -Kurvenverläufe gleicher GF-VE-Probekörpergeometrien	137
Abb. 8.41	a) Probenoberfläche nach 350 °C thermischer Belastung, 100x, (Probe 4) und, b) nach 400 °C, 500x, (Probe 3)	138
Abb. 8.42	In Probenmitte geteilte Probe mit den Ansichten von aufgetrenntem Querschnitt und Rand	139
Abb. 8.43	Vergleich von GF-PF-Proben unter inerter Atmosphäre	140
Abb. 8.44	Vergleich der thermogravimetrischen Analyse von GF-PF-Proben	141
Abb. 8.45	Einfluss der Heizraten bei gleicher Probenmasse	142
Abb. 8.46	Einfluss der Probenmasse bei gleicher Heizrate von 10 K/min	142
Abb. 8.47	Einfluss des Spülmediums auf das Probenverhalten	143
Abb. 8.48	3D-Darstellung des GF-PF-Spektrums unter Luftatmosphäre	144
Abb. 8.49	Vergleichsspektrum des Methans zum Zeitpunkt von 52,29 min.	144

Abb. 8.50	Vergleichsspektrum von Wasser zum Zeitpunkt von 52,29 min.	145
Abb. 8.51	Vergleichsspektrum des Formaldehyds zum Zeitpunkt von 20,09 min.	145
Abb. 8.52	Gram-Schmidt mit Zuordnung bestimmter Chemigramme in Funktion der Zeit	146
Abb. 8.53	Spektrum des Kohlendioxids bei 25 min. unter inerter Atmosphäre	147
Abb. 8.54	Kalorische Messung der GF-PF-Probe 13	148
Abb. 8.55	GF-PF-Probe 11 mit zwei Heizläufen und einer Abkühlkurve	149
Abb. 8.56	GF-PF-Probenvergleich bei gleicher Methodenwahl	150
Abb. 8.57	GF-Phenolharzprobekörper der DSC- und TGA-Messung über die Querschnittshöhe	150
Abb. 8.58	Einfluss der Heizrate auf das Probenverhalten	151
Abb. 8.59	Speichermodul in Funktion der Temperatur von GF-PF Probekörpergeometrien (50x10x2) mm	152
Abb. 8.60	Dämpfungsverhalten in Funktion der Temperatur mit α - und β - Relaxationsbereichen	153
Abb. 8.61	GF-PF-Probekörper nach a) 450 °C und b) 500 °C der DMA-Untersuchung	154
Abb. 8.62	Vergleich der kalorischen Materialverhalten in Funktion der Zeit: oben Vinylester, mitte Polyester, unten Phenol	155
Abb. 8.63	DTG-Vergleich der drei Verbundkunststoffe: oben Polyester, mitte Vinylester, unten Phenol	156
Abb. 8.64	Speichermodulvergleich in Funktion der Zeit	157
Abb. 8.65	Vergleich der Dämpfungsverläufe und Relaxationsbereiche:	158
Abb. 9.1	Ansicht des Kleinen Versuchsofens KVO mit Prüfanlage, Konstruktionsansicht der Prüfanlage	160
Abb. 9.2	Detail des Lasteinleitungsbereichs	160
Abb. 9.3	Ausbildung des Auflagerbereichs	161
Abb. 9.4	Raumabschluss auf dem KVO ohne Versuchsanlage, Schnitt durch die Konstruktion des Raumabschlusses	162
Abb. 9.5	Aufsicht auf den KVO mit den Thermoelementen zur Gasraumtemperaturmessung und der Profilführung über die Ofenöffnung	162
Abb. 9.6	Amsler Pendelmanometer mit Druckleitung zum Prüfzylinder, Belastungseinrichtung außerhalb des Raumabschlusses, Zugeinrichtung ohne Raumabschluss	163

Abb. 9.7	Konstruktion zur Wegmesserfixierung an den Viertelpunkten, Aufnahme der Wegaufnahme auf dem Profil an den Messstellen II und III	164
Abb. 9.8	Anordnung der Temperaturmessstellen und Messpunkte am Profil mit der Bezeichnungskonvention der Messpunkte	164
Abb. 9.9	Messbox der Ofentemperaturen und Rückseite der Messbox zur Aufnahme der Temperaturen des Profils	165
Abb. 9.10	Versagen des Profils im Auflagerbereich, Torsion des Profils bei erhöhter Belastung, Aussteifungskonstruktion zur Verminderung translatorischer Bewegungen, Aussteifungen im Auflagerbereich	166
Abb. 9.11	Temperaturmessungen im Vergleich - Thermoelement Typ N und Typ K	167
Abb. 9.12	Auswahl einiger Applikationstechniken an verschiedenen Messstellen	168
Abb. 9.13	Vergleich der Applikationstechniken über die Temperaturdifferenzen	170
Abb. 9.14	Verklebung der Messpunkte und das Ergebnis mit der flächenbündigen Messstelle MIII des oberen Flansches	170
Abb. 9.15	Vergleich der Temperaturverläufe der drei Brandversuche am Messpunkt I	172
Abb. 9.16	Temperaturverlauf (Masterkurve) über die Querschnittshöhe an der Messstelle II	172
Abb. 9.17	Zeitaufnahme thermischer Strömungen über die Profilhöhe	173
Abb. 9.18	Masterkurven der Zugflanschttemperaturen in Funktion der Zeit und Messstelle	173
Abb. 9.19	Masterkurven der Druckflanschttemperaturen in Funktion der Zeit und Messstelle	174
Abb. 9.20	Masterkurven der oberen Stegtemperaturen in Funktion der Zeit und Messstelle	174
Abb. 9.21	Masterkurven der unteren Stegtemperaturen in Funktion der Zeit und Messstelle	174
Abb. 9.22	Kraft- und Durchbiegungsverlauf in Funktion der Zeit und Oberflächentemperatur, BV 4	176
Abb. 9.23	Ermittelter Elastizitätsmodulverlauf in Funktion der Zeit und Oberflächentemperatur, BV 4	176
Abb. 9.24	Bruchbilder vom Druckflansch der IPE-120-Biegeträger	177
Abb. 9.25	Temperaturverlauf über den Querschnitt an Messstelle II	178
Abb. 9.26	Temperaturverlauf über die Profillänge - Druckflansch	178

Abb. 9.27	Vergleich der Flanschtemperaturverläufe über die Profillänge zwischen IPE 120 und IPE 160	178
Abb. 9.28	Kraft- und Durchbiegungsverlauf in Funktion der Zeit und Oberflächentemperatur	179
Abb. 9.29	Elastizitätsmodulverlauf in Abhängigkeit von der Zeit	180
Abb. 9.30	Bruchbilder der Versagensstellen der IPE-160-Träger, a) Beulen des Steges, b) Ausbildung von Druckbogen, c) Ausknicken der Fasern im Druckflansch	181
Abb. 9.31	Ummantelung des Profils IPE 120 mit Steinwolle; Ansicht des steinwollverkleideten und drahtverbügelten Trägers	183
Abb. 9.32	a) Ergebnisse des Brandversuches 6 und b) des Brandversuches 7	184
Abb. 9.33	Versagensstellen im Druckflansch am Übergangsbereich des Raumabschlusses, a) Querschnitt b) Seitenansicht	185
Abb. 9.33	c) Schwarze Einfärbungen der freiliegenden Fasern durch Pyrolysegase, d) von Steinwolle befreiter Träger mit vollkommenen Zersetzungsbereich der oberen und unteren Flansche	186
Abb. 9.34	Temperaturverlauf in Funktion der Zeit unter Eigenlast	187
Abb. 9.35	Veraschter Träger über die beflammete Länge im Brandversuch unter Eigenlast	188
Abb. 9.36	Sandstrahlgerät der Firma Rüegg AG; Quarzsand Strahlgut; Oberflächen vorher und nachher	189
Abb. 9.37	Sichtbarer Schichtdickenauftrag im Flanschquerschnitt; Messpunkte im Steg nach Auftrag des Brandschutzanstriches über das Airbrush-System	190
Abb. 9.38	Verlauf der Durchbiegung in Abhängigkeit von der Zeit	191
Abb. 9.39	Temperaturverlauf in Funktion der Zeit mit deutlichem Reaktionsbereich des coatings	192
Abb. 9.40	Ablaufmechanismus der Reaktion des Brandschutzanstriches; a) Brandschutz reagiert und beginnt leicht aufzuschäumen, b) Flammenentwicklung, c) Erlöschen des Brandes, d) Träger nach Bergung aus dem Ofen	193
Abb. 9.41	a) Probekörper nach Entfernen des aufgeschäumten Brandschutzmittels, b) aufgeschnittene Vliesschicht mit unterschiedlich stark ausgeprägten Oxidationszonen am unteren Flansch sowie das Versagen des Faserausknickens infolge thermische Belastung in	193
Abb. 9.42	Vergleich der Brandversuche unter Eigenlast und Eigenlast mit Brandschutzanstrich	195

Abb. 9.43	Verkürzung der Feuerwiderstandsdauer infolge Belastung	196
Abb. 9.44	Elastizitätsmodulvergleich zwischen der Dynamisch-Mechanischen Analyse, der Masterkurve über das angewendete ZTV-Prinzip und dem Brandversuch 4	196
Abb. 9.45	DMA-Probenhalterung mit eingezeichneten Thermoelementen; GF-Polyesterharz-Probe 7 im Querschnitt nach 330 °C	197
Abb. 10.1	interpolierte Temperaturfelder, Darstellung über den halben Querschnitt des IPE 120	199
Abb. 10.2	Dreidimensional modellierter IPE-120-Träger mit Netzeinteilung und unter Annahme homogener GF-Polyesterharz-Verbundeigenschaften	200
Abb. 10.3	Temperaturverteilung über den Querschnitt in Probenmitte	202
Abb. 10.4	Oberer Trägerbereich in Profilmitte zum Bruchzeitpunkt	202
Abb. 10.5	Isotherme Kennlinien über einen definierten Temperaturbereich zum Bruchzeitpunkt	203
Abb. 10.6	Veränderung der Querschnittsfläche bei Betrachtung von Isothermen von 120 °C und 115 °C	204
Abb. 10.7	Analytisches Modell zur Beschreibung der Querschnittsreduzierung	204
Abb. 10.8	Isotherme von 110 °C	206
Abb. 10.9	Vorbereitete Flansche aus drei IPE-120-Profilen nach Verlegung der Thermoelemente und vor der Querschnittsverklebung	207
Abb. 10.10	Anordnung der Thermoelemente in den Schichten des Querschnitts	208
Abb. 10.11	Glasperlengestrahle Flanschoberflächen vor der Verklebung mit Epoxidharz Sikadur 30	209
Abb. 10.12	Montage des Querschnitts	209
Abb. 10.13	Aufbau mit Prüfrahen auf dem Kleinen Versuchsofen KVO	210
Abb. 10.14	Auflagerbereich mit herausgeführten Thermoelementen	210
Abb. 10.15	Profil nach dem Brandversuch über der Ofenöffnung	211
Abb. 10.16	Temperatur-Zeit-Diagramm	212
Abb. 10.17	Temperatur in Funktion von der Zeit über die Querschnittsdicke drei ausgewählter Isothermen	212
Abb. 10.18	3D-Diagramm der Versuchsergebnisse	213
Abb. 10.19	Thermische Schädigung der Seitenansicht und Verfärbungen am Querschnitt des Profildendes	214
Abb. 10.20	Querschnittsveränderung der Höhe durch thermische Belastung	215

Abb. 10.21	Optische Einteilungskriterien über die Profilhöhe	215
Abb. 10.22	Isotherme von 105 °C	216
Abb. 10.23	Temperaturverteilung über die Zugflanschlänge der Masterkurve des IPE 120	217
Abb. 10.24	Temperaturverteilung über die Druckflanschlänge der Masterkurve des IPE 120	218
Abb. 10.25	a) Temperaturverteilung über den Querschnitt in Profilmittle, b) Isothermenkennlinie von 105 °C	219
Abb. 10.26	a) Temperaturverteilung über den Hohlprofilquerschnitt in Profilmittle mit stärker thermisch belastetem Druckflansch, b) Isothermenkennlinie von 105 °C	220
Abb. 11.1	Plot der Laminatkennwerte in Funktion des Faservolumenanteils über die Mikromechanik von ESAComp 3.4	223
Abb. 11.2	Ausschnitt des Querschnitts eines GF-Phenolharzwinkels mit Schlaufenbildung der äußeren Mattenlage, GF-Polyesterharzquerschnitt eines Matrix/Faser-Konglomerates	224
Abb. 11.3	a) Steifigkeitsparameter zur Berechnung der b) Durchbiegung der GF-UP-Probekörper der Tischprüfmaschine im Drei-Punkt-Biegemodus	225
Abb. 11.4	a) Schnittkraftlinien und b) Durchbiegung eines IPE-Biegebalkens mit 1500 mm Länge	225
Abb. 12.1	Ungeeignete Visualisierung des Elastizitätsmodulverlaufs über die gerätespezifische Software von TA 2980	227
Abb. 12.2	a) eingeleseene DMA-Datei und von ViscoShift visualisierte Datei, b) beispielhafte Abweichungen in der Masterkurvendarstellung des Verlustmoduls $\lg E''$ in Funktion der Frequenz durch den gewählten Shiftfaktor in der Darstellung c) mit einer glatten $T_{\text{ref}} = T_g$ von 110 °C	228
Abb. 12.3	Ergebnisse von drei unterschiedlichen Shift-Prozessen dargestellt in einem WLF-Diagramm	229
Abb. 12.4	DMA-Ausgabedatei eines GF-Polyesterharz-Probekörpers, IFB Universität Stuttgart	230
Abb. 12.5	Vergleich der Fitfunktionen in Abhängigkeit der Maxwell-Elemente, a) Standard, b) 5ter Ordnung, c) 10ter Ordnung und d) 14ter Ordnung	231
Abb. 13.1	Geometrie und Netzgenerierung des thermomechanischen 3D-Modells	233
Abb. 13.2	Elastizitäts- und Schubmodul als Funktion der Zeit	235
Abb. 13.3	Traversenverschiebung zum Bruchzeitpunkt	235

Abb. 13.4	Spannungsverläufe über die Querschnittshöhe des Trägers zum Zeitpunkt $T = 0$	236
Abb. 13.5	Spannungsverläufe über die Querschnittshöhe des Trägers zum Zeitpunkt $T = 104$	237
Abb. 13.6	Dehnungsverläufe über die Querschnittshöhe des Trägers vor und nach der thermischen Belastung	237
Abb. 13.7	Dehnungsverläufe über die Querschnittshöhe des Trägers vor und nach der thermischen Belastung	238
Abb. 13.8	Temperaturverteilung über die Querschnittshöhe zum Zeitpunkt $T = 104$	239
Abb. 13.9	Temperaturverteilung über die Druckflanschdicke zum Zeitpunkt des Versagens	240
Abb. 13.10	Temperaturprofile über den Querschnitt am Trägerende (Brennerseite) aus dem Programm Abaqus 6.6 und dem Programm-Modul Voltra zum Versagenszeitpunkt $T = 104$	240
Abb. 13.11	a) Spannungsverteilung vor und b) nach der thermischen Belastung unter Zugrundelegung eines viskoelastischen Stoffgesetzes	242

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1	Wichtige Vertreter von Zusatzstoffen in der Matrix	8
Tabelle 2.2	Wichtige Vertreter von Flammenschutzmitteln in der Matrix	12
Tabelle 2.3	Übersicht mechanischer und thermischer Kennwerte aus diversen Literaturquellen	16
Tabelle 2.4	Prüfungs- und Klassifizierungsnormen des Brandverhaltens	26
Tabelle 3.1	Grenzbereiche der Probengeometrien	33
Tabelle 4.1	Geometrien der Probekörper in Abhängigkeit der Bezugsgröße	37
Tabelle 4.2	Bestimmung des Elastizitätsmoduls	43
Tabelle 4.3	Mechanische Kennwerte der verwendeten duroplastischen Harze für $b = 10,0$ mm	43
Tabelle 5.1	Ergebnisse der Dichtebestimmung aus zwei Probenserien	48
Tabelle 5.2	Laminataufbau aus den Veraschungsversuchen	49
Tabelle 5.3	Darstellung der Auswertung nach DIN EN ISO 1172 im Vergleich mit der thermogravimetrischen Analyse	52
Tabelle 6.1	Überblick der Anwendungsverfahren der thermischen Analyse zur Beschreibung duroplastischer Werkstoffe	59
Tabelle 7.1	Thermische Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich	88
Tabelle 7.2	Thermische Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich	90
Tabelle 7.3	Spezifische Wärmekapazität von GF-Polyester (60 Vol.% bis 70 Vol.% E-Glasfasern) mittels DSC 204, Netzsch Applikationslabor Selb	93
Tabelle 7.4	Temperaturleitfähigkeiten verschiedener glasfaserverstärkter Harze aus unterschiedlichen Laboratorien	95
Tabelle 8.1	Vergleich der Ergebnisse zwischen Thermischer Analyse und Tischprüfmaschine unter Raumtemperatur	112
Tabelle 8.2	Berechnete Aktivierungsenergien	119
Tabelle 8.3	Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der gewählten Referenztemperatur	121
Tabelle 8.4	Zusammenfassung der berechneten Aktivierungsenergien als Funktion von Umsatz und Temperatur	125
Tabelle 8.5	Daten des ermittelten Verschiebungsfaktors für die Generierung der Masterkurve	127
Tabelle 8.6	Hauptzersetzungsgas als Funktion der Abbaustufe und Temperatur	133
Tabelle 8.7	Vergleich der Elastizitätsmoduln bei Raumtemperatur zwischen DMA und Tischprüfmaschine	137
Tabelle 8.8	Referenzierung der Elastizitätsmoduln bei Raumtemperatur über die Tischprüfmaschine	152
Tabelle 9.1	Übersicht der Versuchsdurchführungen	171
Tabelle 9.2	Auswertung der Brandversuche des IPE-120-Biegeträgers	175
Tabelle 9.3	Auswertung der Brandversuche des IPE-160-Biegeträgers	179
Tabelle 9.4	Auswertung der Brandversuche der verkleideten IPE 120 Träger	185

Tabelle 9.5	Aufnahmeprotokoll des Monitorings	186
Tabelle 9.6	Versuchsergebnisse	194
Tabelle 10.1	Geschwindigkeitsabhängige geometrische Querschnittsparameter	217
Tabelle 10.2	Feuerwiderstandsdauer IPE 120	217
Tabelle 10.3	Geschwindigkeitsabhängige geometrische Querschnittsparameter IPE 160	218
Tabelle 10.4	Feuerwiderstandsdauern IPE 160	219
Tabelle 11.1	Ergebnisse des Ausdehnungskoeffizienten über [135] und ESAComp 3.4	223
Tabelle 11.2	Durchbiegungen als Vergleichsgröße zur Validierung der Laminatkennwerte	226
Tabelle 12.1	Pronykoeffizienten als Ausgabewerte aus dem Programm ViscoData	232
Tabelle 13.1	Vergleich der Traversenverschiebung in Feldmitte des IPE 120 Biegeträgers	236

Symbolliste

APP	Ammoniumpolyphosphat
ASTM	American Standard Test Method
ATH	Aluminiumtrihydroxid
ATO	Antrimontrioxid
BV	Brandversuch
CLT	Klassische Laminattheorie
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DSC _{Pr(T)}	Temperatursignalwert der Probe
DSC _{S(T)}	Temperatursignalwert der Saphirkurve
DSC _{Bas(T)}	Temperatursignalwert der Basislinie
DTA	Differential Thermal Analysis
DTG	1 Ableitung der TGA-Kurve (dm/dt)
EP	Epoxidharz
ES	Einzelschicht
ETK	Einheits-Temperatur/Zeit-Kurve nach ISO 834
FE	Finite Elemente
FIGRA	Fire Growth Rate
FVK/FRP	Faserverstärkte Kunststoffe/fibre reinforced polymer
GF	Glasfaser
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
HEB	Doppel T-Trägerprofil
HET	Hexachlorocyclopentadiene mit Melaminsäureanhydrid
HRR	Heat Release Rate
IPE	Doppel T-Trägerprofil
IR	Infrarot
KVO	Kleinversuchsofen
LFA	Laser Flash Gerät
LNP	Bezeichnung gleichschenkliger GFK-Winkel
LOI	Limited Oxygen Index
LP	Lowprofile
LS	Lowshrink
MARHE	Maximum Average Rate of Heat Release
MS	Messstelle
PEAK	Polyaryletherketone
PES	Polyethersulfone
PF	Phenoplaste
PSU	Polysulfone
PUR	Polyurethane
REM-EDX	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme
RT	Raumtemperatur
SBI	Single Burning Item/Test
SMOGRA	Smoke Growth Rate
TA	Thermische Analyse
TBBA	Tetrabrombisphenol A
TSM/TCM	Thermoheologically Simple/Complex Materials
TG	Thermogravimetrie
TG FTIR	Thermogravimetrie Fourier Transformations Infrarot Spektroskopie
TG IR	Thermogravimetrie Infrarot Spektrum

TGA		Thermogravimetrische Analyse
TTS		Time Temperatur Superposition
TZA		Temperatur/Zeit Analogie
UD/ud0		Unidirektional
UF		Aminoplaste
UL94		Underwriter Laboratories 94
UP		Polyesterharze
VE		Vinylester
VG1/VG2		Temperatur Messzellen zu Vergleichungszwecken
VKE		Verband kunststoffherzeugende Industrie
WLF		Theorie von Williams, Landel und Ferry
ZTV		Zeit-Temperatur-Verschiebung
a	[mm ² /s]	Temperaturleitfähigkeit
a	[mm]	Schichtdicke a
a _T	[-]	Temperaturabhängiger Shiftfaktor
a ₀	[mm]	Höhe Formel Biegung
A	[-]	Arrheniusfaktor
A	[mm ²]	Querschnittsfläche
A _S	[mm ²]	Reduzierter Stegquerschnitt
B/b	[mm]	Breite
C1	[-]	materialspezifischer Parameter WLF Gleichung
C2	[K]	materialspezifischer Parameter WLF Gleichung
C _p	[J]	Wärmekapazität
c _{p(T)}	[J/g°C], [J/gK]	Spezifische Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur
c _{pM(T)}	[J/g°C], [J/gK]	Spezifische Wärmekapazität des Harzes in Abhängigkeit von der Temperatur
c _{pF(T)}	[J/g°C], [J/gK]	Spezifische Wärmekapazität der Fasern in Abhängigkeit von der Temperatur
Δc _p	[J/g°C], [J/gK]	Spezifische Wärmekapazitätsdifferenz
C1, C2	[-], [K]	Materialspezifische Konstanten
d _T	[-]	Reflexion- und Streuverluste
D	[mm]	Durchmesser
e	[mm]	Abstand. Symmetrieachse - Schwerpunkt
E	[J]	Energie
E _{kin}	[J]	Kinetische Energie
E _{pot}	[J]	Potentielle Energie
ΔE	[J]	Energiedifferenz zweier Zustände
E	[MPa], [N/mm ²]	Elastizitätsmodul
E _a	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie
E _{a(zm)}	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie umsatzbezogen
ΔE _a	[kJ/mol]	Differenz der Aktivierungsenergien
E _f	[MPa]	Relaxationsmodul
E _F	[MPa], [N/mm ²]	Elastizitätsmodul der Faser
E _M	[MPa], [N/mm ²]	Elastizitätsmodul der Matrix
E , E _x , E ₁	[MPa], [N/mm ²]	Elastizitätsmodul in Längsrichtung der Fasern
E _⊥ , E _y , E ₂	[MPa], [N/mm ²]	Elastizitätsmodul in Faserquerrichtung
E'	[MPa]	Speichermodul
E''	[MPa]	Verlustmodul
E*	[MPa]	Dynamisches Elastizitätsmodul

E1	[MPa]	Engineering Constant
f	[mm]	Durchbiegung in Probenmitte Formel 2
F	[N]	Kraft
F _H	[N]	Horizontalkraftkomponente
G	[MPa]	Schubmodul
G _F	[MPa]	Schubmodul der Faser
G _M	[MPa]	Schubmodul des Harzes
G _{xy} , G _{LL}	[MPa]	Schubmodule (Index Faserrichtung)
G'	[MPa]	Speichermodul
G''	[MPa]	Verlustmodul
G*	[MPa]	Dynamisches Schubmodul
h	[mm]	Höhe
l/h	[-]	Verhältnis zwischen Probenlänge und Probenhöhe
b/h	[-]	Verhältnis zwischen Probenbreite und Probenhöhe
H	[mm]	Höhe der Profilierten Faserquerschnitte
ΔH	[J], [J/g]	Enthalpieänderung, Schmelzenthalpie
I	[-]	durchgelassene Intensität
I	[mm ⁴]	Tragfähigkeitsmoment
I ^{red} _{Ellipse}	[mm ⁴]	Tragfähigkeitsmoment der ellipsenförmigen reduzierten Fläche
I ^{red} _{ges}	[mm ⁴]	Tragfähigkeitsmoment des Trägers
I ^{red} _{Steg}	[mm ⁴]	Tragfähigkeitsmoment des reduzierten Steges
I _(v)	[cm ⁻¹]	Einstrahlspektrum
I _(s)	[%]	Intensität als Funktion des Spiegelweges
I ₀	[%]	Anfangsintensität
k	[JK ⁻¹]	Boltzmannkonstante k = 1,38062*10 ⁻²³ JK ⁻¹
L/l	[mm]	Länge
Δl	[μm], [mm]	Längenänderung
L _v	[mm]	Stützweite
m	[g]	Masse
m _e	[g]	Endmasse
m _m	[g]	Masse des Harzes
m _m	[kg]	Molekülmasse
m _t	[g]	Massenverlust zur Zeit
m _{pr}	[g]	Masse der Probe
m _S	[g]	Masse Saphir (Kalibriersubstanz)
m ₀	[g]	Ausgangsmasse
M	[kNm]	Moment
M _B	[MPa]	Moment infolge Biegung
N	[-]	Zahl der Moleküle
N _A	[mol ⁻¹]	Avogadrosche Konstante = 6,0220453x10 ²³ mol ⁻¹
p	[Pa]	Gasdruck
Q	[W], [mW]	Wärmestrom
R	[JK/mol]	allgemeine Gaskonstante = 8,31441 JK/mol
s	[-]	Standardabweichung
S	[J/K]	Entropie
t	[s], [mm]	Zeit, Schichtdicke
T	[%]	Transmission
T	[°C], [K]	Temperatur
T _g	[°C], [K]	Glasübergangstemperatur
T _m	[°C], [K]	Schmelztemperatur

T_{\max}	[°C], [K]	Maximale Temperatur
T_{ref}	[°C], [K]	Referenztemperatur
T_z	[°C], [K]	Zersetzungstemperatur
T_0	[°C], [K]	Bezugstemperatur
T_1, T_2	[°C], [K]	Temperaturen zweier Zustände
ΔT	[°C], [K]	Temperaturdifferenz
U	[J]	Innere Energie
v		Varianz
v	[mm/sec]	Geschwindigkeit
v_a	[mm/sec]	Geschwindigkeit einer Isotherme orthogonal zur Flanschhöhe
v_b	[mm/sec]	Geschwindigkeit einer Isotherme orthogonal zur Flanschbreite
v_m	[mm/sec]	Mittlere Geschwindigkeit
v_t	[mm/sec]	Geschwindigkeit orthogonal zum Steg
V	[mm ³]	Volumen/Gesamtvolumen
V_F	[mm ³]	Volumen des Fasernanteils
V_M	[mm ³]	Volumen des Matrixanteils
w	[mm]	Durchbiegung
W/W_{xy}	[mm ³]	Widerstandsmoment
W_{erf}	[mm ³]	erforderliches Widerstandsmoment
W_{red}	[mm ³]	reduziertes Widerstandsmoment
x_D	[%]	Umsatz der Depolymerisation
x_H	[mm]	Durchbiegung Ende Elastizitätsmodulermittlung
x_{ISO}	[mm]	Abstand der Isotherme zur Oberfläche
x_L	[mm]	Durchbiegung Beginn Elastizitätsmodulermittlung
Z	[-]	Zustandsgrösse
ΔZ	[-]	Zustandsänderung
α	[%]	Reaktionsfortschrittes
α_F	[K ⁻¹]	Wärmeausdehnungskoeffizient der Faser
α_M	[K ⁻¹]	Wärmeausdehnungskoeffizient des Harzes
α_T	[K ⁻¹]	Ausdehnungskoeffizient
$\alpha_{T }, \alpha_{ }$	[K ⁻¹]	Ausdehnungskoeffizient in Längsrichtung
$\alpha_{T\perp}, \alpha_{\perp}$	[K ⁻¹]	Ausdehnungskoeffizient quer zur Faserrichtung
β	[K/min]	Heizrata
δ	[rad], [°]	Phasenwinkel
$\tan \delta$	[-]	Verlustfaktor
ϵ	[%]	Verformung, Randfaserdehnung
ϵ_{\perp}	[%]	Ausdehnung in Faserquerrichtung
$\epsilon_{ }$	[%]	Ausdehnung in Faserrichtung
η	[mm ² s ⁻¹]	Viskosität
λ	[W/mK]	Wärmeleitfähigkeit
λ_M	[W/mK]	Wärmeleitfähigkeit des Harzes
$\lambda_{F }$	[W/mK]	Wärmeleitfähigkeit der Fasern in Längsrichtung
$\lambda_{ }$	[W/mK]	Wärmeleitfähigkeit in Längsrichtung
λ_{\perp}	[W/mK]	Wärmeleitfähigkeit quer zur Längsrichtung
ν	[-]	Querkontraktionszahl
ν	[ms ⁻¹]	mittlere Geschwindigkeit
ν_F	[-]	Querkontraktionszahl der Faser
ν_M	[-]	Querkontraktionszahl der Matrix

ρ	$[\text{g}/\text{cm}^3]$	Dichte
ρ_F	$[\text{g}/\text{cm}^3]$	Dichte der Faser
ρ_M	$[\text{g}/\text{cm}^3]$	Dichte der Matrix
$\sigma_f, \sigma_B, \sigma_{fm}$	$[\text{MPa}] \quad [\text{N}/\text{mm}^2]$	Biegespannung, Spannung
σ_{\max}	$[\text{MPa}] \quad [\text{N}/\text{mm}^2]$	Maximale Biegespannung / Bruchspannung
τ	$[\text{s}]$	Relaxationszeit
φ	$[\%]$	Faservolumengehalt des Verbundes
ψ	$[\%]$	Fasergehalt in Gewichtprozent
ω	$[\text{s}^{-1}]$	Kreisfrequenz

Normenliste

- DIN EN ISO 1172 Textilglasverstärkte Kunststoffe - Prepregs, Formmassen und Lamine - Bestimmung des Textilglas- und Mineralfüllstoffgehalts; Kalzinierungsverfahren (ISO 1172:1996); Deutsche Fassung EN ISO 1172:1998 1998-12
- DIN 61850 Textilglas und Verarbeitungshilfsmittel; Begriffe, 1976-05
- DIN 61853 Textilglas; Textilglasmatten für die Kunststoffverstärkung, 1987-04
- DIN 61854 Textilglas; Textilglasgewebe für die Kunststoffverstärkung; Filamentgewebe und Rovinggewebe; 1987-04
- DIN 61855 Textilglas, Textilglasrovings für die Kunststoffverstärkung 1987-04
- DIN EN ISO 11667 Faserverstärkte Kunststoffe - Formmassen und Prepregs - Bestimmung des Gehaltes an Harz, Verstärkungsfasern und Mineralfüllstoff - Auflösungsverfahren (ISO 11667:1997); Deutsche Fassung, EN ISO 11667:1999
- DIN 52330 Bestimmung des Glasgehaltes
- DIN 53457 Bestimmung des Biege-E-Moduls
- DIN 53547 Bestimmung des E-Moduls aus dem Biegeversuch
- DIN EN ISO 291 Kunststoffe - Normalklimate für Konditionierung und Prüfung (ISO/FDIS 291:2007); Deutsche Fassung prEN ISO 291:2007, 2008-02
- DIN 50014 Klimate und ihre technische Anwendung; Normalklimate, 1985-07
- DIN EN ISO 1183-1 Kunststoffe - Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen - Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren (ISO 1183-1:2004); Deutsche Fassung EN ISO 1183-1:2004, 2004-05
- DIN EN ISO 178 Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften (ISO 178:2001 + AMD 1:2004); Deutsche Fassung EN ISO 178:2003 + A1:2005, 2006-04
- DIN 51004 Thermische Analyse (TA); Bestimmung der Schmelztemperaturen kristalliner Stoffe mit der Differenzthermoanalyse (DTA), 1994-06
- DIN EN ISO 6721 Kunststoffe, Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften, 2003-01
- DIN EN ISO 75-1 Kunststoffe - Bestimmung der Wärmeformbeständigkeitstemperatur - Teil 1: Allgemeines Prüfverfahren (ISO 75-1:2004); Deutsche Fassung EN ISO 75-1:2004, 2004-09
- DIN 52612 Wärmeschutztechnische Prüfungen; Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit dem Plattengerät; Weiterbehandlung der Meßwerte für die Anwendung im Bauwesen, 1984-06
- DIN 53479(alt) Kunststoffe - Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen
- DIN EN ISO 1183-2 (neu) Kunststoffe - Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen - Teil 2: Verfahren mit Dichtegradientensäule (ISO 1183-2:2004); Deutsche Fassung EN ISO 1183-2:2004, 2004-10

UL 94	Prüfung für die Entflammbarkeit von Kunststoffen für Bauteile in Einrichtungen und Geräten 1996-10-29
DIN EN 60695-2-10	Prüfungen zur Beurteilung der Brandgefahr - Teil 2-10: Prüfungen mit dem Glühdraht; Glühdrahtprüfeinrichtungen und allgemeines Prüfverfahren (IEC 60695-2-10:2000) 2001-01
DIN EN ISO 11357-1	Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 1: Allgemeine Grundlagen (ISO 11357-1:1997); Deutsche Fassung EN ISO 11357-1:1997, 1997-11
DIN 53765	Prüfung von Kunststoffen und Elastomeren; Thermische Analyse; Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK), 1994-03
DIN 51005	Thermische Analyse (TA) - Begriffe, 2005-08
DIN 51007, Entwurf	Thermische Analyse (TA); Differenzthermoanalyse (DTA); Grundlagen 1994-06
ASTM D 2344	Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates, 2000
DIN 53752	Prüfung von Kunststoffen; Bestimmung des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten, 1980-12
DIN EN ISO 6721-1	Kunststoffe - Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundlagen (ISO 6721-1:2001); Deutsche Fassung EN ISO 6721-1:2002, 2003-01
DIN 65583, Entwurf	Luft- und Raumfahrt - Faserverstärkte Kunststoffe - Bestimmung des Glasübergangs von Faserverbundwerkstoffen unter dynamischer Belastung
ISO DIS 5660 (1)	Prüfungen zum Brandverhalten von Baustoffen - Wärmefreisetzung, Rauchentwicklung und Masseverluste 2002-12
ASTM E 1354 (2)	Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter, 2008
BS 6853 (3)	Code of practice for fire precautions in the design and construction of passenger carrying trains
BS 476-3	Fire tests on building materials and structures - Classification and method of test for external fire exposure to roofs 2004-06-14
BS 476-7	Brandschutztechnische Prüfungen an Baustoffen und Bauten - Verfahren zur Klassifizierung der Flammenausbreitungsgeschwindigkeit an der Erzeugnisoberfläche 1997-01-15
DIN 4102	Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen - Teil 1: Baustoffe; Begriffe, Anforderungen und Prüfungen 1998-05
DIN EN ISO 14125	Faserverstärkte Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften (ISO 14125:1998); Deutsche Fassung EN ISO 14125:1998
DIN 18820	Laminat aus textilglasverstärkten ungesättigten Polyester- und Phenacrylharzen für tragende Bauteile (GF-UP, GF-PHA); Aufbau, Herstellung und Eigenschaften, 1991-03

DIN EN 13706	Verstärkte Kunststoffverbundwerkstoffe - Spezifikationen für pultrudierte Profile - Teil 1: Bezeichnung; Deutsche Fassung EN 13706-1:2002, 2003-02
DIN 52612	Wärmeschutztechnische Prüfungen; Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit dem Plattengerät; Weiterbehandlung der Meßwerte für die Anwendung im Bauwesen, 1984-06
DIN EN ISO 178 (neu)	Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften (ISO 178:2001 + AMD 1:2004); Deutsche Fassung EN ISO 178:2003 + A1:2005 2006-04
VDI Richtlinie 2014	Entwicklung von Bauteilen aus Faser-Kunststoff-Verbund; Grundlagen, Konzeption und Gestaltung, Berechnung
DiBt-GF-UP-Richtlinien	Richtlinien für die Kennwertbestimmung, Zulassungsprüfung, Bemessung und Güteüberwachung von zulassungspflichtigen Bauteilen aus glasfaserverstärkten ungesättigten Polyesterharzen; Deutsches Institut für Bautechnik (12188)
BÜV-Empfehlungen	TKB / Diskussionsentwurf
DIN EN 13706-2	Verstärkte Kunststoffverbundwerkstoffe - Spezifikationen für pultrudierte Profile - Teil 2: Prüfverfahren und allgemeine Anforderungen; Deutsche Fassung EN 13706-2:2002, 2003-02
DIN 61853 Teil 1 und 2	Textilglas; Textilglasmatten für die Kunststoffverstärkung; Technische Lieferbedingungen
ISO 2559	Textilglas - Matten (hergestellt aus geschnittener oder endloser Faser) - Bezeichnung und Basis für Spezifikationen, 2000-10
DIN 61854-1	Textilglas; Textilglasgewebe für die Kunststoffverstärkung; Filamentgewebe und Rovinggewebe; Technische Lieferbedingungen, 1987-04
DIN 61854-2	Textilglas; Textilglasgewebe für die Kunststoffverstärkung; Filamentgewebe und Rovinggewebe; Typen 1987-04
ISO 2113	Verstärkungsfasern - Gewebe - Grundlage für eine Spezifikation 1996-06
ISO 2797	Textilglas; Rovings; Grundlage für technische Lieferbedingungen 1986-08
DIN EN 29092	Textilien; Vliesstoffe; Begriff (ISO 9092:1988); Deutsche Fassung EN 29092:1992, 1992-08
DIN EN ISO 2078	Textilglas - Garne - Bezeichnung (ISO 2078:1993); Deutsche Fassung EN ISO 2078:1994, 1994-12
DIN EN 923	Klebstoffe - Benennungen und Definitionen; Deutsche Fassung EN 923:2005, 2006-01
DIN 55943	Farbmittel - Begriffe, 2001-10
DIN 55944	Farbmittel - Einteilung nach koloristischen und chemischen Gesichtspunkten, 2003-11
DIN 4102	Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen, 1998-05

ASTM E-662	Standard Test Method for Specific Optical Density of Smoke Generated by Solid Materials, 2006
DIN EN 13501	Klassifizierung von Bauprodukten und Bauarten zu ihrem Brandverhalten 2008-01
DIN EN 1363-1	Feuerwiderstandsprüfungen - Teil 1: Allgemeine Anforderungen; Deutsche Fassung EN 1363-1:1999, 1999-10
ISO 834	Feuerwiderstandsprüfungen - Bauteile, 1999-09
ASTM E 1354	Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter, 2008
DIN EN ISO 1183	Kunststoffe - Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen, 2004-05
DIN EN ISO 291	Kunststoffe - Normalklimate für Konditionierung und Prüfung (ISO/FDIS 291:2007); Deutsche Fassung prEN ISO 291:2007, 2008-02
DIN EN ISO 1172	Textilglasverstärkte Kunststoffe - Prepregs, Formmassen und Lamine - Bestimmung des Textilglas- und Mineralfüllstoffgehalts; Kalzinierungsverfahren (ISO 1172:1996); Deutsche Fassung EN ISO 1172:1998, 1998-12
DIN 51006	Thermische Analyse (TA) - Thermogravimetrie (TG) - Grundlagen, 2005-07
DIN 1349	Durchgang optischer Strahlung durch Medien, 1972-06
EN ISO 6721-1	Kunststoffe - Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundlagen (ISO 6721-1:2001); Deutsche Fassung
ASTM E 1641	Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry 2007
DIN 16945	Reaktionsharze, Reaktionsmittel und Reaktionsharzmassen; Prüfverfahren
DIN EN ISO 1182	Prüfungen zum Brandverhalten von Bauprodukten - Nichtbrennbarkeitsprüfung (ISO 1182:2002); Deutsche Fassung EN ISO 1182:2002
DIN EN 13823	Prüfungen zum Brandverhalten von Bauprodukten - Thermische Beanspruchung durch einen einzelnen brennenden Gegenstand für Bauprodukte mit Ausnahme von Bodenbelägen; Deutsche Fassung EN
DIN EN ISO 11925-2	Prüfungen zum Brandverhalten von Bauprodukten - Teil 2: Entzündbarkeit bei direkter Flammeneinwirkung (ISO 11925-2:2002); Deutsche Fassung EN ISO 11925-2:2002

Referenzliste

- 1 Al-Salehi, F. A. R. et al., "Temperature and rate effects on GRP tubes under tensile hoop loading," *Applied Composite Materials* No. 8, 2001, pp.1-24.
- 2 Amash, A., "Untersuchungen zu Morphologie, thermisch und dynamisch-mechanischen Eigenschaften von Polypropylen-Materialien insbesondere Faserverbundwerkstoffen," Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Technische Universität Clausthal, November 1997.
- 3 Antonatus, E., "Brandverhalten von Baustoffen – Europäische Harmonisierung," *Kunststoffe*, Nr. 5, 2000.
- 4 AVK, www.avk-tv.de, Industrievereinigung verstärkte Kunststoffe e.V.
- 5 B.K., Kandola, A.R. Horrocks, P. Myler and D. Blair., "New Developments in Flame Retardancy of Glass - Reinforced Epoxy Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (10), 2511 – 2521 (2003).
- 6 Baumeister, E., "Hohlkugelkomposit – Charakterisierung thermischer und mechanischer Eigenschaften eines neuen Leichtbauwerkstoffes," Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Otto-von-Gericke-Universität Magdeburg, April 2004.
- 7 Beckert, F., "Kunststoffe," *Werkstoffe im Bauwesen I*, Skript, Institut für Werkstoffe im Bauwesen, Universität Stuttgart, SS 2000.
- 8 Boinard, E. [u.a.], "Influence of resin chemistry on water uptake and environmental ageing in glass fibre reinforced composites-polyester and vinyl ester laminates," *Journal of Materials Science*, Vol. 35, 2000, pp. 1931-1937.
- 9 Böttcher, A., "Zähelastisch und flammfest," *Phenolharz-Verbundstoffe für Leichtbaukonstruktionen*, *Kunststoffe* 85, 1995, pp. 8.
- 10 Cardona, F., Rogers, D., Davey, S. und Van Erp, G., "Investigation of the Effect of Styrene Content on the Ultimate Curing of Vinylester Resins by TGA-FTIR," *Journal of Composite Materials*, Vol. 41, No. 2, 2007.
- 11 Chen T., „Determining a Prony Series for a Viscoelastic Material from Time Varying Strain Data“, U.S: Army Research Lab., May 2000.
- 12 Chen, J.K., Sun, C.T., Chang, C.I., "Failure analysis of a Graphite/Epoxy laminate subjected to combine thermal and mechanical loading," *Journal of Composite Materials*, No. 19, 1985, pp. 408- 423.
- 13 Christiansen, A.W., Follensbee, R.A., Geimer, R.L., Koutsky, J.A. and Myers, G.E., "Phenol-Formaldehyde Resin Curing and Bonding in Steam-Injection Pressing," *Holzforschung* 47, 1993, pp. 76-82.
- 14 Composites Technologien, "Ausgangswerkstoffe – Kapitel 2, "Ausgangswerkstoffe, ETH-Zürich, Version 3.0, Oktober 2004.
- 15 Composites Technologien, "Einführung – Kapitel 1, "Grundlegendes über Composites Werkstoffe," ETH-Zürich, Version 3.0, Oktober 2004.
- 16 Composites Technologien, "Verarbeitung von FV-Thermoplasten – Kapitel 9," ETH-Zürich, Version 3.0, Oktober 2004.

- 17 Correia, J.R. et.al., "Durability of pultruded glass-fiber-reinforced polyester profiles for structural applications", *Mechanics of Composite Materials*, 42(4): 463-474.
- 18 Currie, P. M. Wang, Y. C. und Davies, J. M., "Performance of GRP sandwich panels and stringer systems under fire conditions," *FRP Composites in Civil Engineering*, Vol. 2, 2001.
- 19 Currie, P. M., Wang, Y. C. und Davies, J. M., "Thermal and structural performance of GRP panels and short columns under fire conditions," *International Journal of Materials and Product Technology* Vol. 19, No.1/2, 2003.
- 20 Dao, M. und Asaro, R.J., "A study on failure prediction and design criteria for fiber composites under fire degradation," *Composites Science and Technology*, Vol. 30 A, 1999, pp.123-131.
- 21 Davey, S.W. [u.a.], "Vinyl Ester/Cenosphere Composite Materials for Civil and Structural Engineering," PhD Dissertation, University of Southern Queensland, Australia.
- 22 Davies, A. G., "Modelling the fire behaviour of GRP panels," *Proceedings of the 6th international conference on fibre reinforced composites*, Newcastle upon Tyne, UK, März 1994.
- 23 Davies, A. G., "The testing of combustible materials," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Materials and Design Against Fire*, October 1992.
- 24 Davies, A. G., und Currie, P., "GRP offshore – applications and design for fire," *Advanced polymer composites for structural applications in construction*, *Proceedings of the first international conference*, Southampton University, UK, April 2003.
- 25 Dimitrienko, Y.I., "Effect of finite deformations on internal heat-mass transfer in elastomer ablating materials," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1997e; 40(3): 699-709.
- 26 Dimitrienko, Y.I., "Modelling of the mechanical properties of composite materials at high temperatures," Part 1. Matrix and fibres, *Applied Composite Materials*, 1997c; 4(4); 219-261.
- 27 Dimitrienko, Y.I., "Modelling of the mechanical properties of composite materials at high temperatures," Part 2. Properties of unidirectional composites, *Applied Composite Materials*, 1997d; 4(4): 219-261.
- 28 Dimitrienko, Y.I., "Thermal stresses and heat mass transfer in ablating composite materials. International," *Journal of Heat and Mass Transfer*, 1995a; 38(1):139-146.
- 29 Dimitrienko, Y.I., "Thermal stresses in ablative composite thin-walled structures under intense heat fluxes," *International Journal of Engineering Science*, 1997f; 35(1):15-31.
- 30 Dimitrienko, Y.I., "Thermomechanical behaviour of composite materials and structures under high temperatures, 1. Materials," *Composites: Part A*, 1997a; 28A:453-461.
- 31 Dimitrienko, Y.I., "Thermomechanical behaviour of composite materials and structures under high temperatures, 2. Structures," *Composites: Part A*, 1997b; 28A: 463-471.

- 32 Dimitrienko, Y.I., "Thermomechanical behaviour of composite under local intense heating by irradiation," *Composites, Part A*, 2000; 31: 591-598.
- 33 Dimitrienko, Y.I., "Thermomechanics of composites under high temperatures," Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- 34 Dimitrienko, Y.I., und Epifanovski, I.S., (Translated from Russian by Consultants Bureau, New York), "Deforming and strength of ablating thermal-protective materials under high temperatures," *Mechanics of Composite Material*, 1990; 3: 460-468.
- 35 Egglestone, G. T., und Turley, D. M., "Flammability of GRP for use in ship superstructures," *Fire and Materials*, Vol.18, No.4, July - August 1994.
- 36 Ehrenstein, G.W., "Kunststoffschadensanalyse – Methoden und Verfahren," Hanser Verlag.
- 37 Eurocode 1 (ENV 1991) Teil 2-2 „Basis of design and actions on structures,“ Action on structures exposed to fire, (EN, Brüssel).
- 38 Eyrer, P., "Verbundwerkstoffe," *Maschinenwesen/Verfahrenstechnik*, Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde, Universität Stuttgart, WS 2000/2001.
- 39 Feichtinger H., Leitner A., „Einführung in die Physikalischen Messmethoden“, Institut für Experimentalphysik, KFUG,
- 40 Fire, F.L., "Combustibility of Plastics," Van Nostrand Reinhold, New York, 1991, 16.
- 41 Flynn, J. H., Wall, L. H., *Polym. Lett.* 1966, 4, 328.
- 42 Follensbee, R.A., Koutsky, J.A., Christiansen, A.W., Myers, G.E., and Geimer, R.L., "Development of Dynamic Mechanical Methods to Characterize the Cure State of Phenolic Resole Resins," *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 47, 1993, pp. 1481-1496.
- 43 Fontana, M., "Grundlagen des Brandschutzes," *Autographie Stahlbau AK*, Abteilung für Bauingenieurwesen, ETH-Zürich, Februar 2000.
- 44 Forsdyke, K. L., "Build in confidence with phenolic GRP," *Fourth International Conference FRC'90 Fibre Reinforced Composites*, Institut of mechanical engineers.
- 45 Forsdyke, K. L., "Phenolic resin composites for fire and high temperature application," *International conference fibre reinforced composites*, University of Liverpool, April 1984.
- 46 Fraga, N.F., "Relationship Between Dynamic Mechanical Properties and Water Absorption of Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Glass Fiber Composites," *Journal of Composite Materials*, Vol. 37, No. 17, 2003.
- 47 Frick A., "Das Biegeverhalten polymerer Konstruktionswerkstoffe unter besonderer Berücksichtigung faserverstärkter Kunststoffe“, Reihe 5: Grund- und Werkstoffe, VDI Verlag.
- 48 Friedman, H. L., *Journal of Polymer Science* 1963, 6C, 183.
- 49 Gap analysis for durability of fiber reinforced polymer composites in civil infrastructure. CERF Civil Engineering Research Foundation, 2001.

- 50 Gates, Th. S., "Effects of elevated temperature on the viscoplastic modeling of graphite/polymeric composites," American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993, pp. 201-221.
- 51 Geiss, G., "Einfluss von Tieftemperatur und Wasserstoff auf das Versagensverhalten von Glasfaser-Verbundwerkstoffen unter statischer und zyklischer Belastung," Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH), Forschungszentrum Karlsruhe, 2001.
- 52 Gerlach, S. und Matzenmiller, A., "Mikromechanische Modellierung von dehnungsrateabhängigen Faserverbundwerkstoffen," Institut für Mechanik, Universität Gesamthochschule Kassel.
- 53 Gibson A.G., Konstantis C., Miano V.U., "User's Guide to Program Single_Laminate" CCME, University of Newcastle UK, March 2007
- 54 Gibson, A. G., et. al., "Modelling residual mechanical properties of polymer composites after fire," *Plastics, Rubber and Composites*, Vol. 32, No.2, 2003.
- 55 Gibson, A. G., Hale, J. M., und Speake, S. D., "Biaxial failure envelope and creep testing of fibre reinforced plastic pipes in high temperature aqueous environments," *Journal of composite materials*, Vol. 36, No.3, 2002.
- 56 Gibson, A.G., "Glass-Reinforced Phenolic Laminates Subject to Hydrocarbon Fire Tests," Proceedings of the 7th International Conference on Fibre Reinforced Composites, University of Newcastle upon Tyne, UK, 1998.
- 57 Gibson, A.G., Davies, S.M., „6th international Conference on Fibre Reinforced Composites“, Conference Papers, University of Newcastle upon Tane, UK, 29-31 March 1994.
- 58 Gladyshev, G. P., und Vasnetsova, O. A., "Polymer stabilisation at high temperatures," Institut of chemical physics academy of sciences of the UDSSR, Moscow, USSR.
- 59 Griffis, A. G., Nemes, J. A., Stonesifer, F. R., "Degradation in strength of laminated composites subjected to intense heating and mechanical loading," *Journal of composite materials*, Vol.20, Mai 1986.
- 60 Griffis, C.A., und Masumura, R.A., und Chang, C.I., "Thermal response of Graphite Epoxy composite subjected to rapid heating," *Journal of Composite Materials*, No. 15, 1981, pp 427-442.
- 61 Hanser, "Saechtling Kunststoff Taschenbuch," Leseprobe.
- 62 Harpold, M. A., und Atkins, K. E., "Flammability comparisons of glass-reinforced unsaturated polyester moldings in various laboratory-scale tests," *The Journal of Fire and Flammability*, Vol.4 (1), 1973.
- 63 Henderson, J.B. und Emmerich, W.D., "Measurement of the Specific Heat of a Glass-Filled Polymer Composite to High Temperatures," Elsevier Science Publishers, *Termochimica Acta*, 131,1988, pp. 7-14.
- 64 Henderson, J.B., Emmerich, W.D., and Wassmer, E., "Measurement of the Specific Heat and Heat of Decomposition of a Polymer Composite to High Temperatures," *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 33, 1988.

- 65 Henderson, J.B., und Hagen, S.C., "A radiant heat flux apparatus for measuring the thermal response of polymer materials to high temperatures," *Polymer Composites*, No. 6, 1985; pp 110.
- 66 Henderson, J.B., Tant, M.R., Moore, G.R., und Wiebelt. J.A., "Determination of kinetic parameters for the thermal decomposition of Phenolic Ablative materials by multiple heating rate method," *Thermochimica Acta*, Vol. 44, 1981, pp. 253-264.
- 67 Henderson, J.B., Verma, Y.P., Tant, M.R., und Moore, G.R., "Measurement of the thermal conductivity of polymer composites to high temperatures using the line source technique," *Polymer Composites*, No.4, 1983, pp. 219.
- 68 Henderson, J.B., Wiebelt, J.A., Tant, M.R., und Moore, G.R., "A method for the determination of the specific heat and heat of decomposition of composite materials," *Thermochimica Acta*, Vol. 57, 1982, pp. 161-171.
- 69 Herbeck, L. und Kleineberg, M., "Der Einsatz von Faserverbundstrukturen bei Brandgefährdung im Flugzeugbau, "Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt (DLR), Institut für Strukturmechanik, November 2002.
- 70 Herdy. M., Introduction Theory Manual, ViscoData & ViscoShift, Version_0.53, 03.2003.
- 71 Heym, M., "Undirektional Faserverstärkte Verbundkörper für Anwendungen bei Erhöhter Temperatur," Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Kalsruhe (TH), 1976.
- 72 Hovde, P. J., "Combustion properties of glass fiber reinforced polyester (GRP) and the effect of some additives and fillers," *Flammability of solid Plastics*, Vol. 20, Part 3, 1980.
- 73 Inhoffen, E., "Einfluss des chemischen Aufbaus der ungesättigten Polyesterharze auf die Formstoffeigenschaften", *Kunststoffe*, Bd.63, 1973.
- 74 Kachlakev, D., Miller, T. and Yim, S., "Finite Element Modeling of Reinforced Concrete Structures Strengthened with FRP Laminates," Final Report, SPR 316, Oregon Department of Transportation, 2001.
- 75 Karbhari, V.M. und Lee, R., "On the Effect fo E-Glass Fiber on Cure Behavior of Vinylester Composites," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 21, No. 10, 2001.
- 76 Karbhari, V.M., "Dynamic Mechanical Analysis of the Effect of Water on E-glass-Vinylester Composites", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 25, No. 6/2006.
- 77 Keller, T. [u.a.], "Anwendung von Faserverbundmaterialien im Brückenbau," Bundesamt für Straßen, ETH-Lausanne, Januar 2001.
- 78 Keller, T., Zhou, A., Tracy, C., Hugi, E., Schnewlin, P., "Experimental study on the concept of liquid cooling for improving fire resistance of FRP structures for construction, *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 2005.
- 79 Keller, Th., "Use of Fibre Reinforced Polymers in Bridge Construction," *IABSE Structural Engineering Documents*, No. 7, Juli 2003.
- 80 Kern GMBH, Technische Kunststoffteile, www.kern-gmbh.de

- 81 Kicko-Walczak, E., "Evaluation of the Fire-Retardant Properties of New Modifiers in Unsaturated Polyester Resins Using the Cone Calorimetric Method," *Macromol. Symp.* 2003, 202, pp. 221-233.
- 82 Kicko-Walczak, E., "Studies on the Mechanism of Thermal Decomposition of Unsaturated Polyester Resins with Reduced Flammability," *Polymers and Composites*, Vol.12, No.2, 2004.
- 83 Kim, M.G., Nieh, W.L.-S. and Meacham, R.M., "Study and the Curing of Phenol-Formaldehyde Resol Resins by Dynamic Mechanical Analysis," *American Chemical Society*, 1991.
- 84 Kleinholz, R., "Aufbau und Eigenschaften der Werkstoffe," *Formteile und Profile aus GFK für den industriellen Einsatz*, Hg.: VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik und Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe, Düsseldorf, VDI-Verlag, 1980.
- 85 Lampke, T., "Beitrag zur Charakterisierung naturfaserverstärkter Verbundstoffe mit hochpolymerer Matrix," *Dissertation*, Fakultät für Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Technische Universität Chemnitz, 2001.
- 86 Lattimer, B., Ouellette, J., "Properties of composite materials for thermal analysis involving fires," *Composites: Part A37*, 2006 pp. 1068-1081.
- 87 Leisewitz, A., Kruse, H. und Schramm, E., "Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammenschutzmittel," *Band 1: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht*, Umweltbundesamt, 2000.
- 88 Looyeh, M.R.E., "Finite element simulation of heat flow in decomposing polymer composite," *PhD. Thesis*, University of Durham, Durham, UK., 1999.
- 89 Looyeh, M.R.E., "Thermo-chemical Modelling of Glass Reinforced Plastic Pipes Subject to Fire," *Proceedings of the 10th International Offshore and Polar Engineering Conference*, Seattle, No. 4, USA, 28 May-2 June 2000, pp.83-89.
- 90 Looyeh, M.R.E., Bettess, P., "A finite element model for the fire performance of GRP panels including variable thermal properties," *Finite Elements in Analysis and Design*, No. 30,1998a, pp.313-324.
- 91 Looyeh, M.R.E., Bettess, P., Gibson, A.G., "A one-dimensional finite element simulation for the fire performance of GRP panels for offshore structures," *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow*, No. 7(6), 1997, pp.609-625.
- 92 Looyeh, M.R.E., und Bettess, P., Gibson, A.G., Dodds, N., "A two-dimensional finite element model for the thermal response of GRP panels under fire," *Proceedings of the 7th International Conference on Fibre Reinforced Composites*, University of Newcastle-upon-Tyne, Newcastle-upon-Tyne, UK, 15-17 April 1998c, pp.386-393.

- 93 Lua, J., [u.a.] "A temperature and mass dependent thermal model for fire response prediction of marine composites" , *Composites Part A* 37, 2006, pp. 1024-1039
- 94 Lua, J., "Damage Progression of a Loaded Marine Composite Structure Subject to a Fire," *Proceedings of the 4th International Conference on Composites in Fire*, University of Newcastle-upon-Tyne, Newcastle-upon-Tyne, UK, 15-16 September 2005.
- 95 Ludwig, C., "Brandverhalten von GFK-Profilen," *Interner Bericht*, ETH-Zürich. Institut für Hochbautechnik, Januar 2004.
- 96 Mano, J.F., Saiter, J.-M., "Using Mechanical Spectroscopies to Study the Glass Transition Dynamics in Unsaturated Polyester Resins Cured with Different Styrene Contents," *Colloid Polym Sci*, 2005.
- 97 McManus, H.L., "High temperature thermomechanical behaviour of Carbon Phenolic and carbon-Carbon composites," *PhD. Dissertation*, Stanford University, Palo Alto, CA, 1990.
- 98 McManus, H.L., Springer G. S. "High temperature thermomechanical behaviour of carbon-phenolic and carbon-carbon composites, II. Results," *Journal of Composite Materials*, Vol. 26, No. 2, 1992, pp.230-255.
- 99 McManus, H.L., Springer GS. "High temperature thermomechanical behaviour of carbon-phenolic and carbon-carbon composites, I. Analysis," *Journal of Composite Materials*, Vol. 26, 1992a, pp.206-229.
- 100 Meier, U., *ETH-Vorlesung B165-*, "Grundlagen zum Bemessen von Kunststoffbauteilen," Ausgabe Sommersemester 1999, Abteilung für Werkstoffe, ETH-Zürich.
- 101 Menges, G., Harnier, A. v. und Stenzenberger, H., "Untersuchung an Laminaten aus wärmebeständigen Kunstharzen," *Kunststoffe* Bd. 63, H.12, 1973.
- 102 Menges, G., Roskothen, H.J., "Neue einfache Dimensionierungsmöglichkeiten bei glasfaserverstärkten Kunststoffen," *Kunststoff-Rundschau* 9, September 1972.
- 103 Michaeli, W., Huybrecht, D., Wegener, M., "Dimensionieren mit Faserverbundkunststoffen: Einführung und praktische Hilfen," *Carl Hanser Verlag München* 1994.
- 104 Mikata, Y., Minoru Taya, "Stress field in a coated continuous fiber composite subjected to thermo-mechanical loadings," *Journal of composite materials*, Vol. 19, November 1985.
- 105 Milke, J. A., Vizzini, A. J., "Determination of a load, heat, time-to-failure surface of polymeric composites," *Symposium High temperature and environmental effects on polymeric composites*, San Diego, CA, October 15, 1991.
- 106 Moser, K., "Faser-Kunststoff-Verbund," *Entwurfs- und Berechnungsgrundlagen*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992.
- 107 Motavalli M., "Mechanics of a Lamina," *Fibre Composites*, WS06/07
- 108 Mouritz A.P., Mathys Z., Gibson A.G., „Heat release of polymer composites in fire," *Composites Part A* 37, 2006 , pp. 1040-1054.
- 109 Mouritz, A. P., "Post-fire flexural properties of fibre-reinforced polyester, epoxy and phenolic composites," *Journal of Materials Science*, No. 37, 2002, pp.1377-1386.
- 110 Mouritz, A. P., "Post-fire mechanical properties of glass-reinforced polyester composites," *Composites Science and Technology*, No. 61, 2001, pp.475-490.

- 111 Mouritz, A. P., und Gardiner, C. P., "Compression properties of fire-damaged polymer sandwich composites," *Composites Part A* 33, 2002, pp.609-620.
- 112 Mouritz, A., "Property Degradation of Fibreglass Composites in Fire," Proceedings of the 4th International Conference on Composites in Fire, University of Newcastle-upon-Tyne, Newcastle-upon-Tyne, UK, 15-16 September 2005.
- 113 Mouritz, A.P., "Fire safety of advanced composites for aircraft," School of Aerospace, Mechanical & Manufacturing Engineering, RMIT University, April 2006.
- 114 Norm SiA 260 "Einwirkung auf Bauwerke," Schweizer Ingenieur- und Architektenverein, Zürich 2005.
- 115 Nyden, M.R. und Brown, J.E., "Investigation into the Flammability Properties of Honeycomb Composites," National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, October 1994.
- 116 online - Nachschlagewerk, [www. Wikipedia.de](http://www.Wikipedia.de)
- 117 Ortner und Hensler, "Beurteilung von Kunststoffbränden," ? November 1995.
- 118 Ortner und Hensler, "Beurteilung von Kunststoffbränden," Bei einer Störung des bestimmungsgemäßen Betriebs entstehende Stoffe nach den Anhängen II-IV der 12. BImSchV.
- 119 Park, D.-U; Hwang, K.-J.; Knippers, J., "Development of New Detachable Connection for Glass Fiber Reinforced Polymer Considering of Short and Long-Term Behavior. in: *Journal of the Korean Association for Spatial Structures*," Vol. 7, No. 3 S. 141 - 151 Jun. 2007 Korean Association for Spatial Structures (KASS), Seoul.
- 120 Penn, W.S., "GRP Technology," *Handbook to the Polyester/Glass Fibre Plastics Industry*, MacLaren & Sons, LTD., London, 1966.
- 121 Petrie, G. L., Sorathia, U., Warren, L. W., "Testing and analysis of marine composite structures in elevated temperature conditions," 44th International SAMPE Symposium, Long Beach, CA, Mai 1999.
- 122 Physibel Documentation, *Voltra Manual 04.2003*, Voltra & Sectra
- 123 Poljanšek, I. und Krajnc, M., "Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer," Resins by In Line FT-IR Spectroscopy, University of Ljubljana, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, June 2005.
- 124 Puck, A., "Zur Beanspruchung und Verformung von GFK-Mehrschichtverbund-Bau-elementen," Teil 1. Grundlagen der Spannungs- und Verformungsanalyse, *Kunststoffe* 57, April 1967.
- 125 Puck, A., "Zur Beanspruchung und Verformung von GFK-Mehrschichtverbund-Bau-elementen," Teil 3. Versuche an Mehrschichtverbunden, *Kunststoffe* 57, Dezember 1967.
- 126 Quick Start Guide for ESAComp Version 3.4 , Compoeneering Inc., Finland, www.compoeneering.com
- 127 Ram, A., "The Chemistry of Polymers," *Fundamentals of Polymer Engineering*, Technion-Israel Institute of Technology.

- 128 Ramis, X., Salle J.M., "Effect of Initiator Content and Temperature on the Curing of an Unsaturated Polyester Resin," *Journal of Polymer Science, Part B. Polymer Physics*, Vol. 37, pp.751-768, 1999.
- 129 Saint Gobain Vetrotex International, "Continuous filaments glass fibres for plastic reinforcement," Revision 5, October 2005, 1/13.
- 130 Saint Gobain Vetrotex International, "Endlosfasern für die Verstärkung von Plastikstoffen," Revision 4, August 2003, 1/15.
- 131 Saint Gobain Vetrotex International, "Glass Mat," Revision 2, August, 2003, 1/12.
- 132 Schmid, M. und Ritter, A., "Dynamisch-mechanische Analyse DMA - Erfahrungen aus Ringversuchen, EMPA, St. Gallen.
- 133 Schneider, M. und Blodig, C., "Silicon," Fachschule für Technik, Troisdorf, Dezember 2002.
- 134 Schneider, W., "Wärmeausdehnungskoeffizienten und Wärmespannungen von Glasfaser/Kunststoff – Verbunden aus unindirektionalen Schichten," *Kunststoffe* 61, April 1971.
- 135 Schneider, W., "Wärmeausdehnungskoeffizienten und Wärmespannungen von Glasfaser/Kunststoff – Verbunden," *Kunststoffe* 63, Dezember 1973.
- 136 Scudamore, M. J., "Fire performance studies on glass-reinforced plastic laminates," *Fire and Materials*, Vol. 18, No. 5, September - October 1994.
- 137 Singh, P., Kaushik, A. and Kirandeeep, "Mechanical and Transport Properties of Colloidal Silica-Unsaturated Polyester Composites," *Journal fo Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 25, No. 2, 2006.
- 138 Sommer, M., "Schwer entflammbare GFK-Systeme," *Flammschutz für Bau und Schiene, Kunststoffe*, Jahrg. 90, Juni 2006.
- 139 Sorathia, U., Beck, C., und Dapp, T., "Residual strength of composites during and after fire exposure," *Journal of fire science*, 11 (3), 1992.
- 140 Sorathia, U., "Review of fire test methods and criteria for composites," *Sampe Journal*, July - August, 1997.
- 141 Sorathia, U., Dapp, T., "Structural Performance of Glass/Vinylester Composites at Elevated Temperatures," *SAMPE Journal*, Vol. 33, No. 4, July/August 1997
- 142 Sorathia, U., Lyon, R., und Gann, R. G., "Materials and fire threat," *Fire technology*, Vol. 33, No. 3, 1997.
- 143 Sorathia, U., Telegadas, H., und Bergen, M., "Mechanical and flammability characteristics of phenolic composites for naval applications," 39th International SAMPE Symposium, 1994.
- 144 Sorathia, U., und Dapp, T., "Structural performance of glass/vinylester composites at elevated temperatures," *Sampe Journal*, July - August 1997.
- 145 Springer, G.S., Sanders, B.A. und Tung, R.W., "Environmental Effects on Glass Fiber Reinforced Polyester and Vinylester Composites," ???.
- 146 Strzelbicki, G., "Die Flammwidrigkeit von GFK," *Schweizer Baublatt*, Nr. 41, Mai 1978, *Kunststoffe im Bau*, Nr. 72.

- 147 Sullivan, R.M., "A finite element model for thermochemically decomposing polymers,"
PhD Dissertation, The Pennsylvania State University, University park, PA, 1990.
- 148 Sullivan, R.M., und Salamon, N.J., "A finite element method for the thermochemical
decomposition of polymeric materials- Part I , Theory," International Journal of
Engineering Science, Vol. 30, No. 3, 1992a, pp.431-441.
- 149 Sullivan, R.M., und Salamon, N.J., "A finite element method for the thermochemi-
cal decomposition of polymeric materials- Part II., Carbon Phenolic Composites,"
International Journal of Engineering Science, Vol. 30, No. 7, 1992b, pp.939-951.
- 150 Sun, C. T. und Wanki Jun, A., "Compressive strength of unidirectional fiber
composites with matrix non-linearity," Composite Science and Technology, Vol. 52,
1994, pp.577-587.
- 151 TA Instruments, "Thermal Solutions," Thermal Analysis & Rheology.
- 152 TA-Instruments, "DMA 2980 – Dynamic Mechanical Analyzer," October 1999.
- 153 Trelles J., Lattimer B.Y., "Modelling thermal degradation of composite materials,"
2007
- 154 Trimmel, G., "Polymercharakterisierung," Organische Chemische Technologie, La-
borübung, TUG, SS 2004.
- 155 Ulbrich, R.R. und Wadud, S.E., "Dynamic Mechanical Analyzer DMA Q800,"
Getting Started Guide for Thermal Advantage Users.
- 156 Umemura, K., Kawai, S., Mizuno, Y. und Sasaki, H., "Dynamic Mechanical Prop-
erties of Thermosetting Resin Adhesives I,," Wood Research Institute, Kyoto
Univerisity, Uji, Kyoto 611.
- 157 VDI 1414, "Entwicklung von Bauteilen aus Faser-Kunststoff-Verbund. Berechnungen,"
Düsseldorf, September 2006, Blatt3/Part 3
- 158 VDI 1414, "Entwicklung von Bauteilen aus Faser-Kunststoff-Verbund. Grundlagen,"
Düsseldorf 1989, Blatt1
- 159 VDI 1414, "Entwicklung von Bauteilen aus Faser-Kunststoff-Verbund. Konzeption
und Gestaltung," Düsseldorf 1993, Blatt2
- 160 Vieweg, R. und Goerden, L., "Polyester," Kunststoff – Handbuch, Band 8, Carl
Hanser Verlag, München, 1973.
- 161 VKE, www.vke.de, Verband Kunststoffherzeugende Industrie
- 162 Vogel, J. [u.a.], "Thermische Analyse an Kunststoffen – Methoden und Anwendungen,"
Beiträge zum LabTalk-Seminar von Mettler Toledo, Wetzlar, November 1997.
- 163 Vyazovkin, S. und Wight C. A., "Model free kinetic analysis of thermal decompo-
sition of ammonium perchlorate," User Com 7, Mettler-Toledo GmbH, Analytical.
- 164 Wang, H. B. und Davies, J. M., "Glass-reinforced phenolic laminates subject to
hydrocarbon fire tests," Proceedings of the 7th international conference on fibre
reinforced composites, Newcastle upon Tyne, UK, April 1998.
- 165 Wang, Z., Yuan, J. und Xia, Y., "A dynamic Monte Carlo Simulation for unidirec-
tional composites under tensile impact," Composites Science and Technology, Vol.
58, 1998, pp.487-495.
- 166 Weber, P., "Einführung in ABAQUS 6.5," Rechenzentrum, Universität Karlsruhe.

- 167 Wesche, KH, "Baustoffe für tragende Bauteile," : Baustoffe für tragende Bauteile, Bd.1, Grundlagen: Bd 1 (Gebundene Ausgabe)
- 168 Wittler, O., "Bruchmechanische Analyse von viskoelastischen Werkstoffen in elektronischen Bauteilen," Dissertation, Fakultät IV Elektrotechnik und Informatik, Technische Universität Berlin, 2004.
- 169 www.kgvonline.ch, Brandstatistik
- 170 www.mt.com, usercom journals 1-26
- 171 Xia, Yuanming und Wang, Xiang, "Constitutive equation for unidirectional composites under tensile impact," Composite Science and Technology, Vol. 56, 1996, pp.155-160.
- 172 Yang, H. und Lee, L.J., "A Kinetic Model for Free-Radical Crosslinking Co-Polymerization of Styrene/Vinylester Resin," Polymer Composites, Vol. 22, No. 5, 2001.
- 173 Zass, E., "Organische Verbindungen: Herstellung und Eigenschaften," ETH Informationszentrum, Zürich.

Lebenslauf Carsten Ludwig

1972	Geboren in Hannover
1993	Allgemeine Hochschulreife in Hannover
1993 – 2000	Bauingenieurstudium an der Universität Hannover
2000 –2001	IADM-Lehrgang zum Sicherheitsingenieur, Institut für Arbeitswissenschaften und Didaktik des Maschinenbaus, Universität Hannover
2001 – 2005	Assistent am Department Architektur, Institut für Hochbautechnik, Professur für Tragkonstruktionen, ETH Zürich
2003	Sicherheitsbeauftragter für Brandschutz, Schweizerischen Institut zur Förderung der Sicherheit, Zürich
seit 2005	Didaktischer Ausweis, ETH Zürich
2005 – 2006	Projektleiter, B+S Ingenieur AG, Bern
2006 – 2008	Promotion an der Universität Stuttgart, Institut für Tragkonstruktionen und Konstruktives Entwerfen, Prof. Dr. Jan Knippers, Forschungsarbeit: Glasfaserverstärkte Kunststoffe unter hoher thermischer und mechanischer Belastung
seit 2008	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt EMPA-Dübendorf, Zürich

Vorträge - Publikationen

Vortrag und Veröffentlichung der Fachtagung „Tragkonstruktionen aus Faserverbundkunststoffen im Bauwesen“ Zürcher Hochschule Winterthur, 21 August 2002

Vortrag auf dem Forschungsforum „FOMEKK – Forschungsgruppe Materialgerechtes Entwerfen und Konstruieren mit faserverstärkten Kunststoffen“ in Weimar 11. September 2003

Vortrag „Bauen mit Kunststoffen“ Universität Stuttgart, November 2007

Glass Polyester Composite beam under combined fire and bending loading, The fifth middle east symposium on structural composites for infrastructure applications 2008, 23-25 May 2008, Hurghada, Egypt

Thermal and Thermo-Mechanical Investigation of Polyester Based Composite Beams, COMPOSITES IN FIRE 5, 10 – 11 July 2008, University of Newcastle, Newcastle upon Tyne

Damage of flexural loaded composite beams subjected to fire, Fourth International Conference on FRP Composites in Civil Engineering, 22-24 July 2008, Zürich

Hybridverbindungen von GFK-Flachprofilen, Interner Bericht, Institut für Hochbautechnik, Februar 2003, ETH-Zürich

Brandverhalten von GFK-Profilen, Interner Bericht, Institut für Hochbautechnik, Januar 2004, ETH-Zürich

Institut für Verhaltenswissenschaften - Allgemeine Didaktik 2, Werkstattunterricht zum Thema Staudambau, Institut für Geotechnik, August 2006, ETH Zürich

Collected Applications, Thermische Analyse und Brandversuche an glasfaserverstärkten Duroplasten, Institut für Tragkonstruktionen und Konstruktives Entwerfen, November 2008, Stuttgart

DFG-Bericht, Feuerwiderstandsdauer von unidirektional glasfaserverstärkten Kunststoffprofilen unter hoher thermischer und mechanischer Belastung,, Institut für Tragkonstruktionen und Konstruktives Entwerfen, November 2008, Stuttgart

Glass Polyester Composite beam under combined fire and bending loading, The fifth middle east symposium on structural composites for infrastructure applications 2008, 23-25 May 2008, Hurghada, Egypt

Thermal and Thermo-Mechanical Investigation of Polyester Based Composite Beams, COMPOSITES IN FIRE 5, 10 – 11 July 2008, University of Newcastle, Newcastle upon Tyne

Damage of flexural loaded composite beams subjected to fire, Fourth International Conference on FRP Composites in Civil Engineering, 22-24 July 2008, Zürich

Brandverhalten von Bauteilen aus FVK, Symposium Dessau SKZ, Composites in Architecture, 9/10 Dezember 2008, Dessau