



Ulrich Riedel\*  
(Vortragender)  
Thorsten Mahrholz  
Dirk Röstermundt  
Jürgen Mosch  
Lars Herbeck

## **Faserverstärkte Nanocomposites: Stand der Technik und Perspekti- ven**

Fibre reinforced nanocomposites:  
State-of-the-art and perspectives

### Charakterisierung des Referats

Der Beitrag beschreibt den aktuellen Stand von faserverstärkten Nanocomposites und zeigt zukünftige Einsatzmöglichkeiten auf.

### Characterization of the paper

The paper represents the state-of-the-art of fibre reinforced nanocomposites and points out future applications.

## **Faserverstärkte Nanocomposites: Stand der Technik und Perspektiven**

Injektionstechniken haben sich gut zur Herstellung von Hochleistungsverbundstrukturen wegen ihrer Kostenvorteile gegenüber der Prepregtechnologie etabliert. Allerdings erreichen mittels Nass-technologien gefertigte Verbundstrukturen nicht in jeder Hinsicht die Eigenschaften der Prepreg-composites. Dies ist u. a. auf den Reaktionsschrumpf der Harze zurückzuführen, der zu inneren Verspannungen des Werkstoffs führt. Am Institut für Strukturmechanik des DLR ist eine innovative Methode zur Kompensierung der nachteiligen Harzeigenschaften entwickelt worden. Mit dem Single-line-Injection Verfahren (SLI), das ebenfalls am Institut entwickelt worden ist, konnten die Eigenschaften durch die Verwendung von Nanopartikeln erheblich verbessert werden. Es konnte gezeigt werden, dass thermische und mechanische Eigenschaften von Epoxiden und deren Verbunde durch die Verwendung geringer Mengen ausgewählter Nanopartikel verbessert werden konnten. Insbesondere konnte ein mit nanoskaligem Bariumsulfat modifiziertes Epoxidharz bezüglich der Impacteigenschaften und bezüglich der Bruchdehnung wesentlich gegenüber der nicht modifizierten Variante verbessert werden. Gleichzeitig konnte kein negativer Einfluss auf andere mechanische Eigenschaften festgestellt werden. Die Übertragung einer erheblich verbesserten Duktilität des Harzes in Verbundstrukturen, die mittels Nasstechnologien gefertigt werden, sollte zu einer Reduzierung der durch den Reaktionsschrumpf bedingten geringeren mechanischen Eigenschaften führen. Folglich erscheint es möglich, die Nachteile, die zur Zeit durch die Injektionstechnologien verursacht werden, gegenüber der Prepregtechnologie zu kompensieren. Darüber hinaus werden erste Ergebnisse an glasfaserverstärkten Kunststoffen (GFK) vorgestellt, die in SLI-Technologie gefertigt und mittels Zugabe von Siliziumdioxid modifiziert worden sind. Insbesondere der signifikante Anstieg des E-Moduls und der größere linearer Bereich im Spannungs-Dehnungs-Diagramm führt zur Verringerung von Zwischenfaserbrüchen und verbessert damit die Materialeigenschaften. Die größere Schadenstoleranz dieser neuen Typen von Verbundwerkstoffen eröffnet vielfältige neue Einsatzmöglichkeiten der SLI-Technologie zur Herstellung von Hochleistungsverbundstrukturen.

## **Fibre reinforced nanocomposites: State-of-the-art and perspectives**

Injection techniques are well established for production of high-performance fibre composites due to their cost advantages in comparison to the Prepreg method. However, the properties of high performance composites produced using the injection technique have not yet reached the level of the Prepreg composites. Among other factors this is due to matrix shrinkage, which leads to intrinsic tension within the part and thereby reduces the material performance. At the DLR Institute for Structural Mechanics, a new innovative method was selected for compensating the previous material disadvantages of the injection technique. With the single line injection method (SLI), developed at this institute, the composite qualities are optimised by using nanocomposites. It has been shown on the basis of selected nanoparticles, that thermal and mechanical performance parameters of tested epoxy resins can be improved specifically even at very low particle content. Considered in detail, a high-performance epoxy resin is modified with nanoscaled barium sulphate. This is distinguished by a significantly higher impact strength and strain at break in comparison to unmodified resin without reducing any other composite parameters. Transfer of the high ductility of the polymeric matrix to fibre reinforced composites might compensate the material disadvantages from matrix shrinkage, normally resulting for fibre composites produced using the injection technique. Accordingly, the material disadvantages of the injection technique compared to the Prepreg technique can be compensated and the problems of the injection technique appear to be solved. Moreover, initial results with fibre-reinforced composites (GFRP) are introduced, which are filled with nanoscaled silicon dioxide particles and produced using the SLI technique. Particularly the significant increase of the Young's modulus and its high linearity in the stress-strain diagram leads to reduction of the inter-fibre fractures and improvement of the material performance in comparison to unfilled fibre composite. The larger damage-free range for the new type of fibre composites opens new fields of application and increases the application potential for SLI technique.

## 1 Einleitung

Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe haben sich aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften in der Luftfahrt und der Verkehrstechnik etabliert. Durch die Leichtbauweise, verbunden mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften und die maßgeschneiderte Werkstoffformung sind sie klassischen Konstruktionswerkstoffen häufig überlegen.

Faserverbundwerkstoffe bestehen meistens aus Glas- oder Kohlenstofffasern, die in Reaktionsharze eingebettet sind. Für Luftfahrtanwendungen wird zur Herstellung von Hochleistungsverbunden zur Zeit im wesentlichen die Prepregtechnologie angewendet. Obwohl diese Technik ein hohes Niveau erreicht hat, kann keine drastische Reduktion der Fertigungskosten erwartet werden, weil die Kosten für die Halbzeuge aufgrund der komplexen Logistik (Tiefkühlprodukt!) und der zeitaufwendigen Handhabung (definiertes auftauen und einfrieren) hoch bleiben. Laufende Entwicklungen haben dazu geführt, dass nasstechnologische Verfahren die Prepregtechnik unter industriellen Vorgaben ersetzen können. Injektionstechnologien wie RTM, VARI, SCRIMP, DP-RTM und SLI haben sich als technische Alternativen gut etablieren können. Im Vergleich zur Prepregtechnologie sind insbesondere die geringen Produktionskosten durch die Verwendung konventioneller Harze und Fasern ausschlaggebend. Bei zukünftigen Leichtbaustrukturen sollen bis 40 % Kostenersparnis und bis zu 30 % Gewichtersparnis realisiert werden – deutliche Argumente für die Injektionstechniken.

Doch muss einschränkend festgestellt werden, dass das Eigenschaftsniveau der mittels Injektionstechnik gefertigten Verbunde nicht ganz an das der in Prepregtechnik hergestellten heranreicht. Dies wird im wesentlichen auf die Polymersysteme zurückgeführt, die durch den Reaktionsschrumpf zu inneren Verspannungen im Werkstoff führen. Aufgrund der hohen Anforderungen bezüglich der Injektionsfähigkeit – die Harze müssen eine sehr geringe Viskosität aufweisen, um injizierbar zu sein – ist das Design der Moleküle (Größe, Vernetzungsgrad, Art etc.) begrenzt.

Auch die Zugabe von mikroskaligen Additiven führt zu Problemen. Hierdurch wird die Viskosität der Harze erheblich erhöht, so dass verfahrenstechnische Probleme bei der Fertigung die Folge sind. Insbesondere bei den Injektionstechniken treten neben diesen beträchtlichen Viskositätserhöhungen Filtrationseffekte auf, die zusammen zu einer unzureichenden Durchtränkung des Fasermaterials führen.

Der innovative Ansatz, zur Beseitigung der mechanischen und prozesstechnischen Nachteile Nanopartikel in den Verbund einzuführen, wird am DLR Institut für Strukturmechanik verfolgt. Anstelle von Mikropartikeln werden nanoskalige Partikel (1-100 nm) zur Füllung duroplastischer Polymermatrixen verwendet, die für die Luftfahrt zugelassen sind. Im Vergleich mit konventionellen Harzen zeigen die mit Nanopartikeln gefüllten Harze (Nanocomposites) bemerkenswerte Verbesserungen der thermischen und mechanischen Eigenschaften bei geringen Füllstoffgehalten (< 5 Gew.-%).

Das Ziel ist es, durch die Verwendung der Nanopartikel gleichzeitig die vorherrschenden Nachteile der Injektionstechnologie zu eliminieren und die Eigenschaften der faserverstärkten Nanocomposites zu verbessern. Es ist insbesondere von großem Interesse die Festigkeiten, Steifigkeiten, Impacteigenschaften, Wärmeformbeständigkeit und Flammbeständigkeit zu erhöhen. Auf der anderen Seite ist es notwendig, den Matrixschrumpf und die thermische Ausdehnung sowie die Viskosität gering zu halten.

Bei den nachfolgend vorgestellten Arbeiten wurde das am Institut entwickelte SLI-Verfahren verwendet.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Herstellung der Verbunde

Eine Reihe von unterschiedlichen Technologien zur Herstellung von endlosfaserverstärkten Verbunden hat sich etabliert. Hier sind besonders das Handlaminiere, die Wickeltechnik, die Prepregtechnologie und die RTM-Technologie zu nennen. Mit Aus-

nahme wickeltechnologisch hergestellter Strukturen werden endlosfaserverstärkte Hochleistungsfaserverbundstrukturen überwiegend mittels der Prepregtechnologie gefertigt. Auf Grund der steigenden Produktionskosten wurden die Nasstechnologie (LRI – liquid resin infusion) letztlich intensiver erforscht, da sie einen Ausweg zur Reduzierung der Produktionskosten aufzeigen.

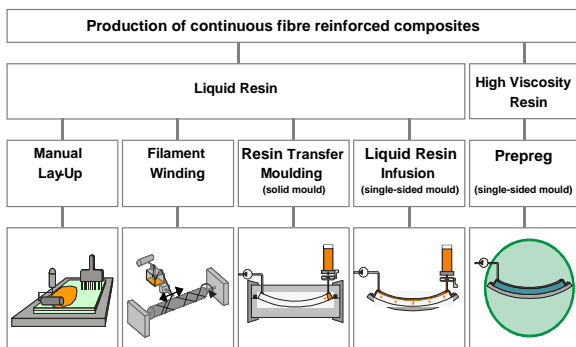


Abb. 2-1: Produktionstechnologien für Faserverbunde

### 2.2 Autoklavtechnologie für Prepregs

Die Prepregtechnologie wird zur Zeit zur Herstellung von Hochleistungsverbunden eingesetzt, da die benötigten Komponenten in reproduzierbarer Qualität vorliegen und Investitionen für die Werkzeuge verhältnismäßig gering sind. Die hohe Bauteilqualität wird durch die Kompaktierung der Prepregs (mit Harz imprägnierte Endlosfaserhalbzeuge) im Autoklaven erreicht. Es werden nur einfache Einseitenwerkzeuge benötigt, die andere Seite wird durch eine flexible Vakuumfolie dargestellt. Die Kosten der Prepregbauteile werden durch die Halbzeugherstellung und Lagerung und der aufwändigeren Handhabung gegenüber der Ablage von trockenen Faserpreforms verursacht.

### 2.3 Resin-Transfer-Moulding-Technologie

Die Resin-Transfer-Moulding-Technologie (RTM) hat sich den letzten Jahren als Alternative zur Prepregtechnologie etabliert. Bei dieser Methode werden kosteneffizient nicht imprägnierte trockene Faserpreforms in einer massiven Form platziert, in welche anschließend Harz mit geringer Viskosität unter Druck injiziert wird. Die signifikant

geringeren Kosten der Halbzeuge können allerdings nur genutzt werden, wenn sich durch die Produktion hoher Stückzahlen die gegenüber der Prepregtechnologie kostintensiveren Werkzeuge, sie müssen vakuumdicht, druckstabil, temperierbar und meistens dabei auch noch komplexe Geometrien abbilden können, rentieren. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Verbunde nicht in allen Dimensionen gleich gut kompaktiert werden können, so dass mit verminderter Bauteilqualität gegenüber der Prepregbauweise gerechnet werden muss.

### 2.4 LRI/SCRIMP Technologie

Eine Variante der Nasstechnologie ist das SCRIMP (Seeman Composite Resin Transfer Infusion Moulding Process) Verfahren. Hierbei wird eine Fließhilfe auf der Oberfläche der trockenen Faserhalbzeuge platziert um eine schnelle oberflächliche Verteilung des Harzes an der Oberfläche zu gewährleisten. Im Gegensatz zur RTM-Technologie wird sowohl der Tränkungs- als auch der Härtungsprozess bei gleichen Druckverhältnissen durchgeführt.

Im Gegensatz zur konventionellen Nassstechnologie werden die Faserpreforms in Dickenrichtung infiltriert. Normale einseitige Werkzeuge die mit Vakuumfolien abgesiegelt werden, finden auch hier Einsatz. Wegen der geringen Kompaktierung der Faserhalbzeuge und der schlecht kontrollierbaren Harzverteilung ist die Qualität der Bauteile erheblich schlechter im Vergleich zu Bauteilen die in der Prepregtechnologie gefertigt worden sind.

### 2.5 Single Line Injection Technologie

Um den gestiegenen Marktanforderungen bezüglich Bauteilqualität und kostengünstiger Fertigung Rechnung zu tragen, wurde am Institut für Strukturmechanik ein neues Fertigungsverfahren, das so genannte Single Line Injection (SLI) -Verfahren entwickelt. Ziel war es, Hochleistungsverbunde mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und guter Oberflächenqualität in einem kostenoptimierten Verfahren zu fertigen. Der Prozess wurde zur Herstellung von Bauteilen und Prototypen für Stückzahlen

bis zu ca. 500 pro Jahr optimiert, wie sie gerade in Luftfahrtanwendungen, im Schienenfahrzeugbau und für prototypische Konstruktionen im Automobilbau benötigt werden.

### 2.5.1 Prinzip der SLI-Technologie

Der Ansatz für die Entwicklung der SLI-Technologie war im wesentlichen die Kombination des Einsatzes kostengünstiger Rohstoffe der Nassstechnologie mit der Bauteilqualität der Prepregstechnologie. Der Vorteil der Methode im Vergleich mit der Nassstechnologie liegt darin begründet, dass das Harz unter Druck injiziert wird und der Verbund zusätzlich durch den Autoklavdruck kompaktiert werden kann. Der Name des Verfahrens kommt daher, dass sowohl die Evakuierung der Faserpreforms als auch die Harzinfusion durch die gleiche Leitung vollzogen wird. Das Angussmanagement auf dem Faserhalbzeug kann so maßgeschneidert werden, dass kurze Fließwege und dadurch kurze Injektionszeiten erreicht werden können.

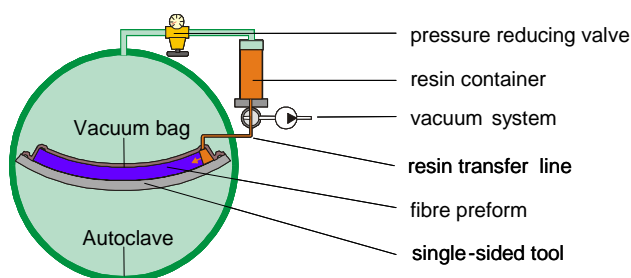


Abb. 2-2: Darstellung des SLI-Verfahrens

Bei der Verwendung des SLI-Verfahrens ist es möglich, kostengünstige trockene Faserhalbzeuge wie z. B. Gewebe, Gelege, Gewirke mit optimierten Harzen einzusetzen. Zusätzlich können Standard Epoxidharze, Vinylester, Polyisocyanurate, Cyanatester und sogar Phenolharze verwendet werden. Der Verbund, annähernd frei von Fehlstellen, erreicht mittels der Autoklavtechnologie eine näherungsweise Class A Oberfläche.

Variation des Faservolumengehalts.

Zusätzlich kann bei der SLI-Technologie durch Veränderung der Prozessparameter direkt der Faservolumengehalt eingestellt werden. Das wird dadurch ermöglicht, dass die flexible Werkzeugseite sich entsprechend der Druckverhältnisse zwischen dem Autoklavdruck und dem Druck im Laminat, also dem Injektionsdruck einstellt. Wenn der Autoklavdruck und der Injektionsdruck gleich sind, kann sich das Faserhalbzeug in Dickenrichtung relaxieren und somit die Infusion aufgrund größerer Permeabilität vereinfachen. Wenn der Faserpreform vollständig durchtränkt ist, kann der Autoklavdruck erhöht werden bis der typische Faservolumengehalt von 60 % erreicht wird.

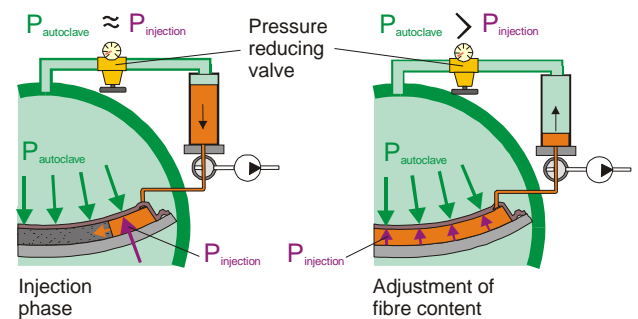


Abb. 2-3: Druckverteilung während des Injektionsvorgangs und der Einstellphase des Faservolumengehalts

## 3 Material und Methoden

Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) und sphärisches Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) als interessante und kommerziell verfügbare Nanopartikelsysteme wurden detailliert untersucht. Bariumsulfat wird in großen Mengen produziert und mit heterogener Partikelverteilung ( $\text{Ø} < 200 \text{ nm}$ ) verwendet. Sphärisches Siliziumdioxid wird im Sol-Gel-Prozess hergestellt. Die Partikel wachsen direkt in der Polymermatrix [4]. Die Größe kann mittels Quenchprozessen eingestellt werden ( $\text{Ø} = 8 - 50 \text{ nm}$ ). Nanoskaliges Bariumsulfat und sphärisches Siliziumdioxid liegen als Dispersionen vor, die einfach gehandhabt werden können. Bekannte Epoxidharze, die für Luftfahrtanwendungen zugelassen sind, werden als Matrixsystem verwendet.

## 4 Präparation und Charakterisierung der Verbunde

### 4.1 Nanocomposites: Reinharze mit Nanopartikeln

In Reihenuntersuchungen wurde der Einfluss verschiedener Nanopartikelsysteme ( $\text{BaSO}_4$  und  $\text{SiO}_2$ ), die sich in ihren inhärenten Eigenschaften unterscheiden (Härte, chemische Zusammensetzung, Habitus, spezifische Oberfläche), bezüglich der Eigenschaften in den Reinharzsystemen untersucht.

Die fertige Dispersion von Bariumsulfat und sphärischem Siliziumdioxid wurde direkt in das Harz-Härter System eingerührt. Anschließend wurden die Harzsysteme zu Prüfplatten weiterverarbeitet. Durch die Variation des Füllgehalts konnte ein großer Performancebereich in den Nanocomposites eingestellt werden. Die gefüllten und ungefüllten Polymermatrices wurden umfangreich bezüglich ihrer thermischen und mechanischen Eigenschaften untersucht. Bei den statischen Eigenschaften wurden insbesondere die Steifigkeit, das Impactverhalten, die Zugfestigkeit, die Scherfestigkeit und das Biegeverhalten gemessen. Rheologische sowie DSC-Untersuchungen wurden ergänzend durchgeführt.

Neben der Analyse der makroskopischen Eigenschaften war die Untersuchung der mikroskopischen Architektur der Nanophasen ebenfalls von Interesse. Die Effizienz der Dispersion (Partikelgrößenverteilung) der Nanopartikel im Nanocomposite wurde mittels REM und TEM untersucht. Der Grad der Dispersion ist besonders wichtig, weil nur eine extrem gute und homogene Partikelverteilung zu einer effektiven Verstärkung im Polymer führt.

### 4.2 GFK- mit Siliziumdioxid Nanopartikeln

Das Siliziumdioxid Nanocomposite wurde als neues Matrixsysteme für glasfaserverstärkte Kunststoffe verwendet. Der Verbund wurde in der beschriebenen SLI-Technologie gefertigt.

Bidirektionales Glasgewebe mit einer Orientierung von  $\pm 45^\circ$  wurde als Verstärkungsmaterial eingesetzt, so dass matrixdominierte Untersuchungen durchführbar sind.

Der neue faserverstärkte Nanocomposite wurde umfangreich bezüglich seiner thermischen und mechanischen (siehe Kapitel 4.1.) Eigenschaften geprüft. Als Referenzmaterial wurde ein GFK mit demselben Harz, allerdings ungefüllt, gefertigt, um die veränderten Eigenschaften vergleichen zu können.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der zuerst geprüften kommerziell verfügbaren Bariumsulfat und Siliziumdioxid Nanopartikelsysteme werden exemplarisch vorgestellt. Mit einer optimierten Scheretechnik wurden die vorkonfektionierten Nanopartikelsysteme in das Epoxidharz gemischt. Die REM und TEM-Aufnahmen belegen die homogene Verteilung im Harz (Abbildungen 5-1 und 5-2).

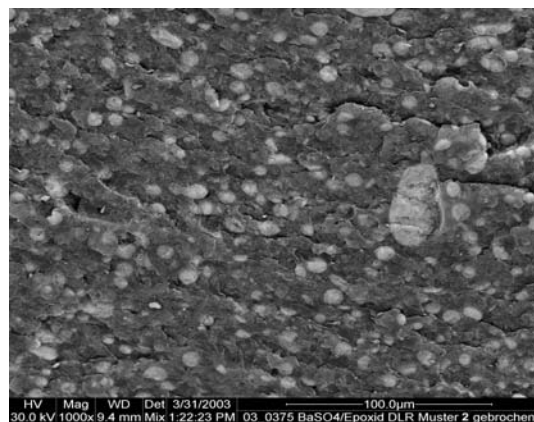


Abb. 5-1: REM-Aufnahme eines Nanocomposites basierend auf Bariumsulfat in Epoxidharz

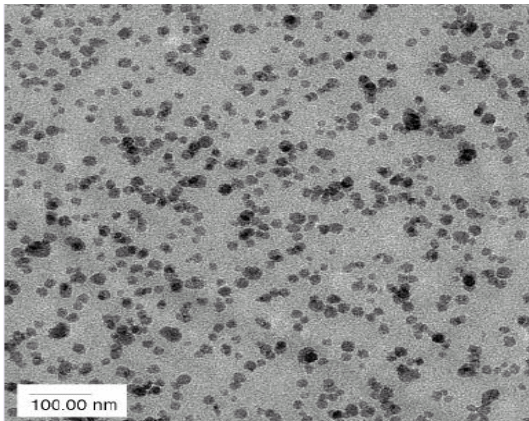


Abb. 5-2: TEM-Aufnahme eines Nanocomposites basierend auf Siliziumdioxid in Epoxidharz

### 5.1 Bariumsulfat Nanocomposite

Der Effekt des Gehalts an Bariumsulfat auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften von Epoxidharzmatrices wurde untersucht. Dazu wurden Nanocomposites gefertigt, bei denen unterschiedliche Anteile an Nanopartikeln in das Harz gemischt wurden und verglichen mit der ungefüllten Referenzprobe. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-3 dargestellt.

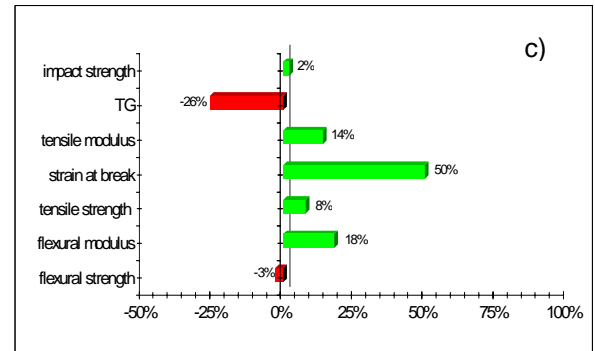
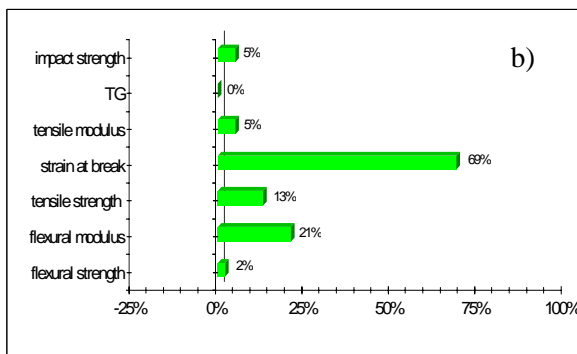
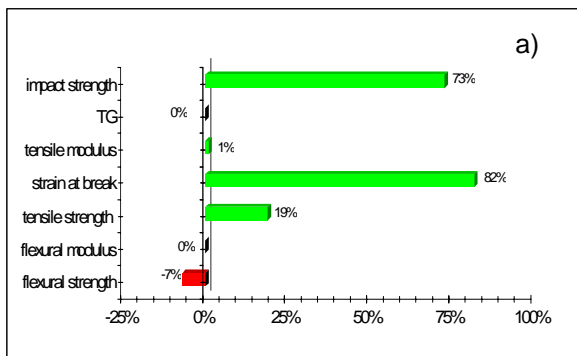


Abb. 5-3: Relativwerte für mechanische und thermische Eigenschaften von Bariumsulfat Nanocomposites im Vergleich mit ungefüllten Epoxidharzen (0 entspricht der Referenzprobe); Bariumgehalt a) 2,5 %; b) 10 %; c) 20 %



Nanoskaliges Bariumsulfat stellt einen Modifikator dar, der eine Erhöhung der Impactfestigkeit und eine Erhöhung der Bruchdehnung bewirkt. Das Optimum wird bei einem Partikelgehalt von 2,5 % erreicht. Verglichen mit dem ungefüllten Harz, wird eine erhebliche Erhöhung der Impactfestigkeit und der Bruchdehnung erreicht (Bruchdehnung: + 82 %); Impactfestigkeit: +73 %) ohne erkennbare Verschlechterungen anderer Verbundeigenschaften.

Folglich wurde ein verbessertes hochleistungsfähiges Matrixharz entwickelt unter Verwendung eines geringen Anteils eines kostengünstigen Modifikators. Weiterhin zeigen diese Werte dass die modifizierten Harze sich nicht spröde sondern duktil verhalten. Die Übertragung der Duktilität der Polymermatrix in den Faserverbund dürfte die Nachteile bedingt durch den typischen Reaktionsschrumpf von mittels Injektionstechnologie gefertigter Faserverbunde kompensieren. Demzufolge erscheinen sogar die Nachteile der Nasstechnologie gegenüber der Prepregtechnologie kompensierbar und damit ein Lösungsweg für den erweiterten Einsatz dieser neuen Technologien gegeben.

Durch die resultierenden höheren Schadenstoleranzen für die Faserverbunde können ggf. schnellere Produktionszyklen realisiert werden. Die Injektionsfähigkeit vom Nanocomposite mit 2,5 % Bariumsulfat

wurde durch rheologische Test untermauert (Abbildung 5-4).

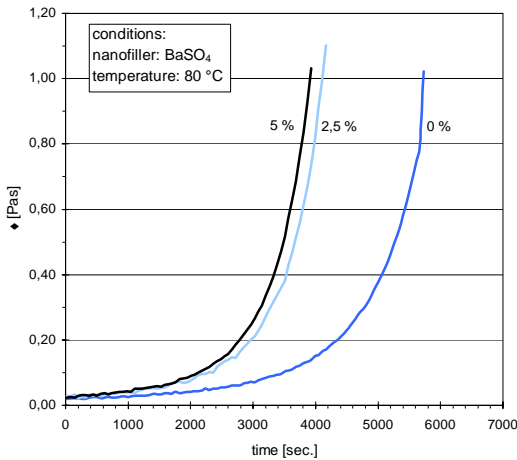


Abb. 5-4: Rheologische Tests an einem Nanocomposite mit Bariumsulfat; Epoxidharz mit variierendem Bariumsulfatan-teil (x = 0-5 Gew.-%)

### 5.2 Siliziumdioxid GFK-Verbunde

Es wurden Voruntersuchungen an Glasfaserverbunden mit Siliziumdioxidpartikeln gefüllt (20 Gew.-%) durchgeführt. Der Glasfaserverbund wurde in der SLI-Technologie hergestellt. Die Ergebnisse für den matrixdominierten Zug-Scher-Versuch werden in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tab. 5-1: Ungefüllte und gefüllte GFK; Füllstoff: nanoskaliges sphärisches Siliziumdioxid; 60 % Faservolumengehalt; ± 45°; Epoxidharz

Parameter		Unfilled Reference	With 20 % Nanopar.	Difference
Tensile modulus	[MPa]	9,900	16,191	+64 %
Shear modulus	[MPa]	2,874	5,016	+75 %
Max. Tensile strength	[MPa]	115	144	+25 %

Sehr interessant ist der signifikante Zuwachs der Festigkeit und des E-Moduls im Vergleich mit der ungefüllten Referenz. Insbesondere der wesentliche Anstieg des Zugmoduls (+ 64 %) und die größere Linearität im Spannungs-Dehnungsdiagramm führt zu einem um ca. 30 % höheren nutz-

baren schädigungsfreien Lastbereich (Abb. 5-5).

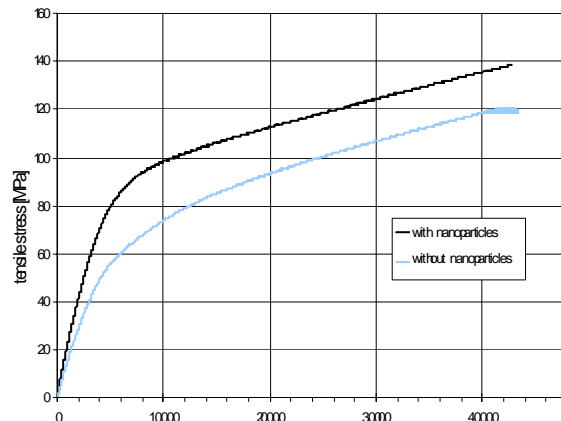


Abb. 5-5: Spannungs-Dehnungsdiagramm ungefüllter und gefüllter GFK; Füllstoff: sphärisches Siliziumdioxid; 60 % Faservolumengehalt; ± 45°; Epoxidharz

Dadurch konnte die Performance der modifizierten Verbunde für mögliche Anwendungen erheblich verbessert werden. Offensichtlich ist nanoskaliges Siliziumdioxid ein interessanter Füllstoff für Faserverbunde.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass Faserverbunde, die mittels nanoskaliger Füllstoffe gefüllt wurden grundsätzlich in Nasstechnologie gefertigt werden können, da die Injektionsfähigkeit der gefüllten Harze (Nanocomposite) ohne erkennbare Ausfiltererscheinungen oder Inhomogenitäten erreicht werden konnte.

## 6 Zusammenfassung

Bariumsulfat Nanopartikel erhöhen die Impactfestigkeit und die Bruchdehnung im Vergleich zur ungefüllten Referenz erheblich bei geringen Füllstoffgehalten ohne erkennbare negative Beeinflussung anderer technischer Kennwerte. Das führt zu einem duktilen Werkstoffverhalten. Die Übertragung der Duktilität der Polymermatrices auf die Verbundsysteme könnte ein Lösungsweg sein, um die nachteiligen Werkstoffeigenschaften der nasstechnologisch gefertigten Verbunde die durch den Matrixschrumpf bedingt werden, zu kompensieren.

In Übereinstimmung mit der Anforderung sehr kleiner Nanopartikelgehalte wurde die Viskosität der Epoxidharze annähernd nicht beeinflusst im Vergleich zur Referenz, so dass die Injektionsfähigkeit erhalten bleiben konnte. Ebenso konnte aufgrund der geringen Nanopartikelkonzentration die Dichte der Nanocomposites nur geringfügig erhöht werden, so dass die Leichtbaueigenschaften annähernd unbeeinflusst bleiben.

Die Siliziumdioxidnanopartikel, die als Füllstoffe für GFK genutzt worden sind, erhöhen die Steifigkeiten erheblich (E-Modul: + 64 %; G-Modul: + 75 %). Das führt zu einem Anstieg des schädigungsfreien Bereichs für GFK und damit zu einer generellen Verbesserung der Faserverbundperformance. Gleichzeitig eröffnet es neue Anwendungsfelder für die SLI-Technologie. Offensichtlich ist auch das nanoskalige Siliziumdioxid ein interessanter und aussichtsreicher Füllstoff für Faserverbunde.

## 7 Ausblick

Ziel ist es maßgeschneiderte Hochleistungsmatrices mittels Zugabe von Nanopartikeln zu entwickeln, die für den Einsatz in Injektionstechnologien geeignet sind. Des Weiteren ist es notwendig, die neuen Harzeigenschaften in Hochleistungsverbunde zu übertragen, z. B. von GFK in CFK. Zusätzlich ist es gewünscht, nicht nur in allen Belangen Prepregqualitäten zu erreichen sondern darüber hinaus noch bessere Eigenschaften.

Für den Transfer dieser Ergebnisse in Strukturbauteile, z. B. bei der Produktion komplexer integraler Hochleistungsverbunde mittels Injektionstechnologien sind noch umfangreiche weitere Untersuchungen erforderlich.

Schließlich sind weitere Maßnahmen zur Kostenreduktion der Injektionstechnologien vonnöten. Dazu sollten gleichzeitig neue Anwendungsfelder identifiziert werden,

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth, Faserverbundbauweisen – Fertigungsverfahren mit duroplastischer Matrix, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg* (1999).
- [2] G. W. Ehrenstein, Faserverbundkunststoffe, *Carl Hanser Verlag, München Wien* (1992).
- [3] M. Kleineberg, J. Nickel, A. Pabsch, C. Sigle, C. Schöppinger, Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Kunststoffen bzw. Kunststoffbauteilen nach einem modifiziertem RTM-Verfahren. *DE 198 53 709 C1* (2000).
- [4] T. Adebahr, C. Roscher, J. Adam, Reinforcing Nanoparticles in Reactive Resins, *European Coatings Journal* **4** (2001) 144-149.

## 1 Introduction

High performance fibre reinforced polymers (FRP's) have successfully proven their qualities in the aerospace and automobile industries. The lightweight construction and excellent mechanical properties as well as the possibility of tailor-made material design are their most important advantages in comparison to conventional construction materials. FRP's consist primarily of glass or carbon fibres embedded in thermoset resins.

At present, the prepreg technique is the most widely used technique for the production of advanced high-performance composites for the aerospace industry. Although this technique has reached a high quality level, a drastic reduction of costs cannot be realised due to expensive raw materials, complex logistics and time-consuming preparations. Additionally, in the case of prepregs, the possibilities of optimising semi-finished fibre materials are highly limited. Currently, massive efforts have been taken to replace the prepreg technique with other processes in order to achieve the goals set by the industry. Injection techniques such as RTM, VARI, SCRIMP, DP-RTM and SLI are well established as technical process alternatives. In comparison to the prepreg technique, particularly the low production costs resulting from the use of economical resins and raw fibre materials are decisive. Future lightweight structures will allow cost savings of 40 % and weight reductions of 30 % favouring the use of the injection technique.

However, the properties of high performance composites produced using the injection technique have not yet reached the level of the Prepreg composites. Among other factors this is due to the polymer system. Its matrix shrinkage leads to intrinsic tension within the part and thereby reduce the material performance.

However, at this point, the design of new monomers for the resin is subject to close limits, because it is always necessary to ensure that the resins are capable of injection. Admixture of microscaled particles is also a problem, because the viscosity is increased considerably resulting in technical

processing problems in production. In addition to significant increases in the viscosity, particularly with the injection techniques, filtration effects also occur, which lead to insufficient impregnation of the semi-finished fibre product.

At the DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.) Institute of Structural Mechanics a new innovative course was selected by the application of nanotechnology. Instead of microparticles, nanoparticles (1-100 nm) were used as fillers for thermoset resins, which have proven themselves in aircraft applications. In comparison to conventional resins these so-called nanocomposites show remarkable improvements in the mechanical and thermal properties, which are already achieved at very low degrees of filling (< 5 wt.%).

The objective is to eliminate the previous disadvantages of the injection technique in the production of high performance composites by using nanoparticles and simultaneously increasing the material composite qualities. It is particularly important to increase the strength, stiffness, impact strength, heat distortion temperature, glass transition temperature and flame resistance as central parameters for fibre composites. On the other hand, it is necessary to reduce the matrix shrinkage and the thermal expansion of the polymer matrix as well as to keep the resin viscosity low. The Single Line Injection method (SLI) developed at the Institute is used as the injection technique.

## 2 State-of-the-art

### 2.1 Production of composites

A variety of different techniques has been established for the production of continuous fibre reinforced composites. Of these the most important production techniques are the Hand Lay-up Procedure, the Filament Winding Process, the Prepreg-Technique and the RTM-Technique. With the exception of filament winding structures, high-quality, continuous fibre-reinforced components are currently being produced industrially using the prepreg method. However, due to rising production costs, research on the so-called

liquid resin infusion method (LRI) has been intensified lately, since this method promises a significant reduction in production costs.

Fig. 2-1: Production techniques for fibre reinforced composites.

## 2.2 Prepreg Autoclave Technique [1, 2]

At present, the prepreg autoclave method is used primarily for production of high-quality composite components because it provides a very high and reproducible component quality while requiring only moderate investments for tools. The high component quality is attained by compacting the prepregs (resin impregnated, continuous fibre products), in the autoclave. Simple tools are required because only single-sided supporting tools with a flexible vacuum cover are required. However, prepregs are costly due to their specialised production process. In addition the lay-up process with prepreg is more complicated than with dry fibre material.

## 2.3 Resin-Transfer-Moulding Technique [1, 2]

The Resin-Transfer-Moulding (RTM) method has been established in the past few years as an alternative to the Prepreg Autoclave technique. With this method, a cost-effective, non-impregnated fibre preform is placed in a solid mould into which a low viscosity resin mixture is injected under pressure. The significantly lower costs of the semi-finished products are advantageous here when the production quantity warrants the enormous investment costs for the vacuum-tight, temperature-adjustable, pressure-stressed, and frequently very complex and heavy moulds. Since compacting of the composite, which is even and expandable in all directions, is not possible in solid RTM moulds, a reduction in the quality of the composite and fibre content must be expected.

## 2.4 LRI / SCRIMP Technique

A promising subtype of the LRI (Liquid Resin Infusion) technique is the SCRIMP me-

thod. With SCRIMP (Seeman Composite Resin Infusion Moulding Process) a flow aid is applied to the dry fibre preform enabling rapid distribution of the resin over the surface of the parts during infiltration. As opposed to RTM methods, the infusion and curing process take place at ambient pressure.

In contrast to conventional LRI methods, infiltration of the resin take place perpendicular to the flat fibre reinforcement. Normally, a single-sided mould sealed with a vacuum bag is also used here. Because of the low fibre compacting as well as uncontrolled resin distribution, the quality of the composite is usually considerably lower than with the Prepreg Autoclave method.

## 2.5 Single Line Injection (SLI) Technique [3]

Since the quality and economical production of fibre composite components are decisive for successful introduction on the market, a production process was developed at the Institute of Structural Mechanics with the goal of producing high-quality fibre composite components with the best possible composite and surface quality using a cost-optimised production process.

The process was optimised for the production of small lots and prototype components with a quantity of up to 500 parts per year since a great market potential is developing in the areas of aircraft, railway, and vehicle prototype construction.

### 2.5.1 Principle of the SLI Technique

The approach to development of the SLI method is essentially to combine the advantages of the raw material used for the liquid resin technique with the composite quality of the Prepreg Autoclave technique. The advantage of this method in comparison to the LRI method is that the resin is injected under pressure and that the composite can be compacted by the autoclave pressure. The name of the method is an indication that the evacuation of the fibre preform as well as the injection of the resin system is ac-

completed by the same resin transfer line. This resin transfer line can be located on the fibre preform in any arrangement to shorten the flow path and, thereby the injection time.

Fig. 2-2: Depiction of SLI Method

Using the SLI method, it is possible to combine cost-effective and dry semi-finished fibre products such as fabrics, weaves, and warp-knitted fabrics with the optimal matrix resin for each application. In addition to the standard epoxy resins, vinyl ester resins, polyisocyanurates, heat-resistant resins such as bismalimide, cyanate ester and even phenolic resins can be processed. The excellent, void-free composite quality achieved by the Autoclave Process leads to a high component quality which almost achieves the status of a Class A surface.

#### Variation of the Fibre Volume Content

An additional characteristic of the SLI method is the possibility of directly influencing the fibre content with the process parameters. This is possible because the flexible side of the mould enables the autoclave pressure to be in equilibrium with the inner resin pressure of the component and the restoring force of the fibre material. If the autoclave pressure is adjusted to the same value as the inner resin pressure, the fibre material can relax in the thickness direction and can support the impregnation due to greater permeability. If the fibre preform is completely impregnated, the autoclave pressure on the fibre material can be selectively increased by reducing the injection pressure until the desired fibre volume content of typically 60 % is reached.

Fig. 2-3: Pressure distribution during injection and adjustment phase

### 3 MATERIAL AND METHOD

Barium sulphate ( $\text{BaSO}_4$ ) and spherical silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) have been studied in detail as interesting and commercially available nanoparticle systems. Barium sulphate is produced in large-scale commercial production and used with heterogeneous par-

ticle distribution ( $\varnothing < 200$  nm). Spherical silicon dioxide is produced using the sol-gel process. The particles grow directly in the polymer matrix [4]. Their size can be adjusted with quenching processes ( $\varnothing = 8\text{--}50$  nm). Nanoscaled barium sulphate and spherical silicon dioxide are predispersed mixtures which are easy to handle. Established epoxy resins approved for aeronautical applications are used as the polymer matrix.

## 4 Preparation and characterization of composites

### 4.1 Nanocomposites: Pure Resin with Nanoparticles

In series tests, the influence of the various nanoparticle systems ( $\text{BaSO}_4$ ;  $\text{SiO}_2$ ), which differ in terms of their inherent characteristics (hardness, chemical composition, habits, specific surface area), were tested for the characteristic spectrum of pure resin systems.

The final dispersions of barium sulphate and spherical silicon dioxide were stirred directly into the resin/hardener system. Afterwards the resin mixtures were cured in plate-shaped moulds. A wide performance range of the nanocomposites could be adjusted by systematic variation of the degree of filling. The filled and unfilled polymer matrices were characterised comprehensively in terms of their thermal and mechanical characteristics. The stiffness, impact strength, tensile strength, shearing strength and flexural strength were determined as static properties. Rheological studies and DSC tests were also performed.

In addition to macroscopic analyses, the microscopic architecture of the nanophase was also of interest. The efficiency of the dispersions (particle size distribution) of the nanoparticles in the composite was determined by means of electron microscope procedures (REM, TEM). The degree of dispersion is particularly important, because only an extremely homogeneous particle distribution leads to efficient reinforcement of the polymer matrix.

## 4.2 GFRP with Silicon Dioxide Nanoparticles

The silicon dioxide nanocomposite was used as a new matrix system for glass-fibre reinforced composite materials. The composites were produced using the described SLI technique. Bidirectional glass-fibre fabric with  $\pm 45^\circ$  orientation was used as the reinforcement material (matrix dominated composite).

The new nanofilled fibre composite materials were subjected to comprehensive thermal and mechanical testing (see Chapter 4.1). Corresponding unfilled conventional glass-fibre composites were produced as references materials for examination the improvement of the properties.

## 5 RESULTS AND DISCUSSION

Of the previously tested nanoparticle systems, the results of commercially available barium sulphate and silicon dioxide are introduced as examples. With an optimised shearing technique, these predispersed nanoparticle systems were mixed well into the epoxy resin. REM and TEM photographs prove the homogeneous distribution in the pure resin (Figures 5-1 and 5-2).

Fig. 5-1: REM photograph of a nanocomposite based on barium sulphate and epoxy resin.

Fig. 5-2: TEM photograph of a nanocomposite based on silicon dioxide and epoxy resin.

### 5.1 Barium Sulphate Nanocomposites

The effect of the barium sulphate content on the thermal and mechanical properties of the epoxy polymer matrix were studied. For this purpose, nanocomposites were produced containing varying amounts of nanoparticles and compared with the characteristic profile of the unfilled epoxy resin. The results are presented in Figure 5-3[s1][s2].

Fig. 5-3: Mechanical and thermal values for barium sulphate nanocomposite in comparison to the unfilled epoxy resin

on a relative scale (zero value corresponds to the reference; barium sulphate content: a) 2.5 %; b) 10 %; c) 20 %.

The nanoscaled barium sulphate represents a modifier, which allows resins to be provided with particular impact strength and strain at break.

The optimum is achieved with a particle content of 2.5 %. Compared to unfilled resin, an essential increase of impact strength and strain at break is achieved (strain at break: +82 %; impact strength: +73 %) without any decrease in other composite parameters.

Consequently, an improved high performance resin was obtained with an inexpensive filler and even at a low degree of filling. Furthermore, these values show that the modified resin is not brittle, but rather behaves in a ductile manner. Transfer of the high ductility of the polymer matrix to fibre reinforced composites might compensate the material disadvantages from matrix shrinkage normally resulting for fibre composites produced using injection technique. Accordingly, the material disadvantages of the injection technique compared to the Prepreg technique can be compensated and the problems of the injection technique appear to be solved.

This results also in higher damage tolerances for the composite materials which might reduce the production cycle times, for example, because the greater damage tolerance allows more rapid thermal processing.

The injection capability of the favoured nanocomposite with 2.5 % barium sulphate was proven by means of rheological tests (Figure 7). Obviously, the initial viscosity of the differently filled resins is influenced only slightly at a typical injection temperature of 80 °C. However, an improved heat conductivity or catalytic effects appear to accelerate the curing reaction, because the time during which injection is possible is reduced. Under practical aspects, however, the filled resins are well suited for the injec-

tion process, particularly the resin system with 2.5 % barium sulphate (Figure 5-4).

Fig. 5-4: Rheological tests of barium sulphate nanocomposites; epoxy resin with varying barium sulphate content ( $x = 0-5$  wt.%).

## 5.2 Silicon Dioxide-GFRP-Composites

Furthermore, preliminary results were obtained with a glass-fibre composite filled with 20 % silicon dioxide nanoparticles. The glass-fibre composite was prepared using the injection technique (SLI). The results for the matrix-dominated tensile-shear experiment are presented in Table 1.

Tab. 5-1: Filled and unfilled GFRP composites; Filler: nanoscaled spherical silicon dioxide; 60 % fibre content;  $\pm 45^\circ$ ; epoxy resin.

Very interesting is the significant increase of strength and stiffness of the filled glass-fibre composite compared to the unfilled reference composite. In particular, the essential enlargement of the tensile modulus (+64 %) and its great linearity compared to the unfilled glass-fibre composite leads to a 30 % higher damage-free range (Figure 5-5).

Fig. 5-5: Stress-strain diagram of filled and unfilled GFRP composites; Filler: spherical silicon dioxide; 60 % fibre content;  $\pm 45^\circ$ ; epoxy resin.

Therefore, the performance of the modified GFRP composite and the field of potential applications are essentially improved. Obviously, nanoscaled silicon dioxide is an interesting and promising reinforcing filler for fibre composites.

Moreover, it was possible to show that fibre composite materials filled with nanoparticles can also be produced using the injection method as a matter of principle, i.e. the injection capability of the filled polymer matrix (nanocomposite) was proven without recognizable filtration effects or inhomogeneities.

## 6 Conclusion

Barium sulphate nanoparticles essentially increase the impact strength and strain at break in comparison to the unfilled reference and that without any decrease in other technical constants and even at very low nanofiller concentrations. This leads to ductile behaviour of the matrix. The transfer of the high ductility of the polymer matrix to fibre reinforced composites might compensate the material disadvantages from matrix shrinkage, normally resulting for fibre composites produced using the injection technique. Accordingly, the material disadvantages of the injection technique compared to Prepreg technique can be compensated and the problems of the injection technique appear to be solved.

In correspondence with the very small nanoparticle concentration required, the viscosity of epoxy resin is nearly unchanged compared to the reference, so that the resin is still suitable for injection. Also, due to the small nanoparticle concentration the density of the nanocomposites is only increased slightly so that the principles of the lightweight construction remain unaffected.

The silicon dioxide nanoparticles used as fillers for GFRP, increase the stiffness essentially (+64 % E-modulus; +75 % G-modulus). This results in an increase of the damage-free range for the GFRP, which generally improves the fibre composite performance and enables the development of new fields of application for the SLI technique. Obviously, nanoscaled silicon dioxide is an interesting and promising reinforcing filler for fibre composites.

## 7 Prospects

The goal is to develop tailor-made, high performance resins using suitable nanoparticle systems for the injection technique. Furthermore, it is necessary to transfer the new resin characteristics to high-performance fibre composites, i.e. from GFRP to CFRP.

Additionally, the material performance should not only correspond to Prepreg quality but should be even better.

The transfer of these results to structural elements, i.e. production of complex and integral high performance composite structures using the injection technique, requires further examination.

Finally, the production costs for the injection technique must be further reduced and, at the same time, potential application fields analysed.

## 8 REFERENCES

- [1] M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth, Faserverbundbauweisen – Fertigungsverfahren mit duroplastischer Matrix, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg* (1999).
- [2] G. W. Ehrenstein, Faserverbundkunststoffe, *Carl Hanser Verlag, München Wien* (1992).
- [3] M. Kleineberg, J. Nickel, A. Pabsch, C. Sigle, C. Schöppinger, Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Kunststoffen bzw. Kunststoffbauteilen nach einem modifiziertem RTM-Verfahren. *DE 198 53 709 C1* (2000).
- [4] T. Adebahr, C. Roscher, J. Adam, Reinforcing Nanoparticles in Reactive Resins, *European Coatings Journal* **4** (2001) 144-149.