

# Entwicklung hochgefüllter Hybrid- werkstoff-Schaumsysteme für Hochvolt-Batterieanwendungen

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

von

*Michael Johannes Hoffmann, M. Sc.*

aus

*Darmstadt*

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Stefan Schafföner

Tag der mündlichen Prüfung: 23.03.2026

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe

Universität Bayreuth

2026



---

## Kurzfassung

Batterieelektrische Fahrzeuge (BEV) gelten als zentrales Element der Transformation hin zu einer nachhaltigen Mobilität. Aktuelle Entwicklungen zeigen erhebliche Fortschritte in Bezug auf Reichweite und Energieeffizienz. Dennoch bestehen fortwährende Bedenken hinsichtlich Sicherheit und Kosten, wobei oftmals besonders das Verhalten von Batteriesystemen unter kritischen Bedingungen, etwa bei Unfällen oder beim Betrieb außerhalb des definierten Sicherheitsfensters, mitsamt dem Risiko eines thermischen Durchgehens, in den Vordergrund treten. Diese Aspekte stellen nach wie vor eine zentrale Herausforderung für Forschung und Entwicklung dar. Um diesen Anforderungen zu begegnen und gleichzeitig der steigenden Marktnachfrage sowie wachsendem Wettbewerbsdruck gerecht zu werden, sind seitens der Industrie kosteneffiziente Innovationen erforderlich, sowohl im Bereich der Werkstoffentwicklung als auch der Fertigungstechnologie. Großvolumige Bauteile wie Zelltrennelemente bieten hierfür durch die Substitution konventioneller Materialien bzw. die Adaption an moderne Prozesse ein erhebliches Optimierungspotenzial. Neuartige Materialsysteme müssen dabei sicherheitsrelevante Eigenschaften wie mechanische Integrität, thermische Stabilität und Funktionalität auf dem Niveau bisheriger Lösungen gewährleisten. Kommerziell verfügbare duroplastische Schäume auf Polyurethanbasis erfüllen das komplexe Anforderungsprofil moderner Zelltrennelemente bislang nur eingeschränkt. Hybridwerkstoffe, die organische und anorganische Polymerkomponenten kombinieren, bieten hingegen durch ihr synergistisches Eigenschaftsprofil vielversprechende Lösungsansätze. Ziel dieser Arbeit war daher die grundlegende Untersuchung und werkstofftechnische Optimierung solcher Hybridsysteme mit Fokus auf deren Verarbeitung und Anwendung bei HV-Batteriesysteme im Automobilsektor.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst systematische Untersuchungen zur Formulierungsentwicklung des Hybridschaumsystems auf Basis von Polyurethanen und organischen Polysilazanen durchgeführt, insbesondere hinsichtlich des Einflusses einzelner Komponenten und Additive auf das Reaktions- und Expansionsverhalten. Dabei konnte gezeigt werden, dass die organische Polysilazan-Komponente eine zentrale Rolle in der Netzwerkbildung einnimmt, indem sie sowohl mit der Polyol- als auch mit der Isocyanatkomponente kovalente Bindungen ausbildet. Durch die Zugabe reaktiver Hilfsstoffe wie z.B. Glycerin wurde das Expansionsverhalten gezielt modifiziert und die Nachvernetzung der Polysilazane infolge erhöhter funktioneller Absättigung beeinflusst. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurden Formulierungen für hochgefüllte Hybridsysteme entwickelt. Rheologische Analysen

lieferten wichtige Erkenntnisse zum Verständnis des Zusammenhangs zwischen Viskosität, Füllstoffgehalt und Schaumstruktur. Die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Schäume konnten mit dem Vernetzungsverhalten der Silazan-Komponenten und der Füllstoffmatrix korreliert werden. Darüber hinaus zeigte sich, dass die reaktive Einbindung organischer Präkursoren, nebst dem verbesserten Viskositätsverhalten, zu einer signifikanten Steigerung der thermischen Stabilität sowie einer verbesserten Rückstandsbildung im Brandfall führte. Insbesondere die Integration von Silylether- und Si-basierten Urea-Gruppen trugen wesentlich zur Erhöhung der FlammSchutzwirkung bei. Ergänzend zur werkstofflichen Entwicklung wurde die Verarbeitbarkeit der Systeme im industriellen Maßstab durch Versuche an einer Dosieranlage mit der Herstellung von Demonstratorproben validiert. Zudem wurde ein Machine-Learning-Modell zur prädiktiven Analyse und für Reverse-Engineering-Ansätze implementiert.

Diese Arbeit liefert grundlegende wissenschaftliche Erkenntnisse zum Struktur-Eigenschafts-Verhalten von Hybrid-Schaumsystemen auf Basis von Polyurethan und Polysilazan. Es konnte ein Materialsystem entwickelt werden, das durch optimierte mechanische, thermische und reaktive Eigenschaften überzeugt, industriell verarbeitbar ist und durch datenbasierte Materialentwicklungsstrategien weiteres Entwicklungspotential offenbart.

## Short summary

Battery electric vehicles (BEVs) are regarded as a key element in the transition toward sustainable mobility. Recent developments demonstrate significant progress in terms of driving range and energy efficiency. Nevertheless, persistent concerns remain regarding safety and cost, with particular focus on the behavior of battery systems under critical conditions, such as accidents or operation outside the defined safety window, as well as the associated risk of thermal runaway. These aspects continue to represent a major challenge for research and development. To meet these requirements while addressing growing market demand and increasing competitive pressure, cost efficient innovations from industry are required in both material development and manufacturing technology. Large volume components such as cell separators offer substantial optimization potential through the substitution of conventional materials or adaptation to modern processing methods. Novel material systems must maintain safety relevant properties such as mechanical integrity, thermal stability, and functionality at the level of established solutions. Commercially available thermoset foams based on polyurethane currently only partially meet the complex requirements of modern cell separator designs. In contrast, hybrid materials combining organic and inorganic polymer components offer promising solutions due to their synergistic property profiles.

The aim of this work was therefore the fundamental investigation and material optimization of such hybrid systems, focusing on their processing and application in battery integrated structural components. Systematic studies on the formulation development of a polyurethane organic polysilazane hybrid foam system were carried out, with particular emphasis on the influence of individual components and additives on reaction and expansion behavior. It was shown that the organic polysilazane component plays a pivotal role in network formation by forming covalent bonds with both the polyol and isocyanate components. The addition of reactive auxiliaries, such as glycerol, enabled targeted modification of the expansion behavior and influenced the post crosslinking of the polysilazanes through increased functional saturation. Based on these findings, formulations for highly filled hybrid systems were developed. Rheological analyses provided important insights into the relationship between viscosity, filler content, and foam structure. The mechanical properties of the resulting foams could be correlated with the crosslinking behavior of the silazane components and the filler matrix. Moreover, the reactive incorporation of organic precursors, in addition to improved viscosity behavior, led to a significant increase in thermal stability and enhanced char formation in the event of fire. In particular, the integration of silyl ether and Si based urea groups

contributed substantially to improved flame retardancy. Beyond material development, the processability of the systems on an industrial scale was validated through trials on a metering system, producing demonstrator samples. Furthermore, a machine learning model was implemented for predictive analysis and reverse engineering approaches.

This work provides fundamental scientific insights into the structure property relationships of polyurethane polysilazane hybrid foam systems. A material system was developed that combines optimized mechanical, thermal, and reactive properties with industrial processability and reveals further development potential through data driven material design strategies.

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von November 2020 bis April 2025 bei Prof. Ruckdäschel am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Holger Ruckdäschel für seine hervorragende Betreuung sowie die Möglichkeit, mit den entsprechenden Freiheiten diese Dissertation anzufertigen.

Ebenfalls möchte ich Herrn Professor Stefan Schafföner für die Übernahme der Zweitbegutachtung recht herzlich danken.

Ein großes Dankeschön geht zudem an alle ehemaligen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth, insbesondere an das Team der Arbeitsgruppe für Duomere und Verbundwerkstoffe. Weiterhin möchte ich hierbei besonders die technischen Mitarbeitenden Christian Bauer, Andreas Mainz, Alexander Brückner, Ute Kuhn und Annika Pfaffenberger nennen, welche mich immer bei Experimenten und Analysen maßgeblich unterstützt und somit entscheidend zum Erfolg der Arbeit beigetragen haben. Zudem möchte ich meinen Studierenden, namentlich Simon, Vanessa, Niklas, Celine und Mathias, danken, die mich während meiner Zeit am Lehrstuhl unterstützt haben.

Darüber hinaus möchte ich allen beteiligten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der AUDI AG für die hervorragende Zusammenarbeit und Unterstützung bei der Bearbeitung des Forschungsprojektes danken. Insbesondere zu nennen sind hier Dr.-Ing. Daniel Schmid, Dr. Alexander Müller und Marc Gormanns.

Mein ganz besonderer Dank richtet sich weiterhin an meine Familie, welche mir das Studium ermöglicht haben und mich zusammen mit meiner Freundin und meinen Freunden über die ganze Zeit hinweg stets bei dem Vorhaben unterstützt haben.

Ohne euch wäre es nicht machbar gewesen. Merci vielmals Euch!

## Abkürzungen

1K	1-komponentig
2K	2-komponentig
3K	3-komponentig
Abs.	Absättigung
AL	Active Learning
APP	Ammoniumpolyphosphat
AR	Anisotropieverhältnis
ASTM	American Society for Testing Materials
ATH	Aluminiumhydroxid
BD	1,4-Butandiol
BEV	Batterieelektrische Fahrzeuge
BMS	Batterie-Management-System
BO	Bayesische Optimierung
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
DEA	Diethanolamin
DMTA	Dynamisch-mechanische thermische Analyse
DoE	Design of Experiment
DSC	Dynamisches Differenzkalorimetrie
DV	Druckversuch
DZG	Durchschnittliche Zellgröße
E-Drive	Auto mit elektrischer Antriebstechnik
EO	Ethylenoxid
EP	Epoxidharz
FCV	Brennstoffzellenfahrzeug
FSM	Flammschutzmittel
FT-IR	Fourier Transformations-Infrarotspektroskopie
FVK	Faserverbundkunststoffe
FWHM	Halbwertsbreite
GBR	Gradient Boosting Regressor
Gew.-%	Gewichtsprozent
Gly	Glycerin
GP	Gaussprozess
HCl	Chlorwasserstoff
HDI	Hexamethylendiisocyanat
HEV	Hybrid-Elektrofahrzeug
HM	Hybridmaterialien

---

HV	Hochvolt
H <sub>2</sub> O	Wasser
ICEV	Verbrennungsmotor
IPDI	Isophorondiisocyanat
Iso	Isocyanat
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KI	Künstliche Intelligenz
KRR	Kernel Ridge Regression
LASSO	Least Absolute Shrinkage and Selection Operator
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LOI	Sauerstoffindex
LR	Lineare Regression
MAE	Mittlerer absoluter Fehler
MDI	Diphenylmethandiisocyanat
MHEV	Mild-Hybrid-Elektrofahrzeug
ML	Maschinelles Lernen
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung
NCO	Isocyanat-Gruppe
NGV	Erdgasfahrzeug
NMR	Kernspinresonanz
OEM	Original Equipment Manufacturer
OPSZ	Organische Polysilazane
OZ	Offenzelligkeit
PCM	Phase Change Materials
PDC	Polymerabgeleitete Keramiken
PE	Polyesterharz
PF	Phenolharz
PHEV	Plug-in-Hybrid
pHRR	Maximum der Wärmefreisetzungsrate
PIR	Polyisocyanurat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PO	Propylenoxid
PPO	Polypropylenoxid
PSZ	Polysilazane
PUR	Polyurethan
QG	Quarzugut
REACH	Verordnung zur Registrierung, Evaluierung, Autorisierung und Beschränkung von Chemikalien
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Random Forest Algorithmus
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß

---

SEI	Solid-Electrolyte-Interface
SiC	Siliziumkarbid
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
SOC	State of Charge
SOH	State of Health
SVR	Support Vector Regression
TCPP	Tris (2-chlorpropyl)phosphat
TDCP	Tris (1,3-dichlorisopropyl)phosphat
TDI	Toluoldiisocyanat
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
THB	Transient-Hot-Bridge-Verfahren
THF	Tetrahydrofuran
THR	Gesamte freigesetzte Wärmemenge
TIM	Thermal Interface Material
TMS	Tetramethylsilan
TSR	Gebildete Gesamt-Rauchmenge
TTI	Zeitspanne bis zur Entzündung
UV	Ultraviolett
UPR	Ungesättigte Polyesterharze
VDA	Verband der Automobilindustrie
Vol.%	Volumenprozent
XGBoost	Extreme Gradient Boosting
ZTE	Zelltrennelement

# Formelzeichen

$A_{Reaktion_t}$	Integral der reaktiven Bande zum Zeitpunkt t
$A_{Reaktion}$	Integral der Referenz-Bande
$E^*$	Elastizitätsmodul
F	Kraft
$K_R$	Extinktionskoeffizienten
$K_n$	Knudsen Effekt
M	Molare Masse
$\dot{Q}$	Wärmestrom
T	Temperatur
$V_f$	Porenanteil Polymerschaum
$c_v$	spezifische Wärmeleitfähigkeit Gas
$d_{zS}$	Zellstegdicke
$d_{zW}$	Zellwanddicke
$f_s$	Anteil kompakte Polymerphase an Polymerschaum
kW	Kilowatt
$k_B$	Boltzmann-Konstante
l	Zellsteglänge
$n_{ref}^2$	effektiven Brechungsindex
$p_0$	Innerer Gasdruck
r	Radius
$\tan \delta$	Verlustfaktor
$\nu$	Poissonzahl Matrixmaterial
$\gamma$	Oberflächenspannung
$\varepsilon$	Dehnung
$\eta$	Emissionsgradfaktor
$\lambda_c$	Wärmeleitung in der Zelle
$\lambda_g$	Wärmeleitung durch das Zellgas
$\lambda_r$	Wärmestrahlung durch Hohlräume sowie Zellwände
$\lambda_s$	Wärmeleitung durch die kompakte Phase des polymeren Zellgerüsts
$\lambda_t$	Gesamtwärmeleitfähigkeit Polymerschaum
$\rho$	Dichte
$\rho_z$	Zellgrößendichte
$\sigma$	Spannung
$\phi$	Materialanteil Feststoff in Zellstege
$\Delta p$	Differenzdruck

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>I</b>
<b>Short summary</b> .....	<b>III</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>V</b>
<b>Abkürzungen</b> .....	<b>VI</b>
<b>Formelzeichen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>X</b>
<b>1. Einleitung und Motivation</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Stand der Technik</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1 Lithium-Ionen Zellen</b> .....	<b>4</b>
2.1.1 Wirkprinzip von Lithium-Ionen-Batteriespeichersystemen .....	4
2.1.2 Alterungsverhalten von Li-Ionen-Batterien.....	7
2.1.3 Bauform / Zellformate.....	8
2.1.4 Modul und Batteriesystem.....	9
2.1.5 Sicherheitsmechanismen und thermisches Durchgehen von Lithium-Ionen-Batterien .....	12
2.1.6 Propagationsschutzbarrieren .....	14
<b>2.2 Polyurethan-Weichschaumsysteme</b> .....	<b>21</b>
2.2.1 Chemische Grundreaktionen und Schaumbildungsverhalten.....	21
2.2.2 Schaumkomponenten .....	26
2.2.3 Deformationsverhalten von Polymerschäumen.....	30
2.2.4 Thermische Leitfähigkeit von Polymerschäumen .....	36
2.2.5 Limitierungen von Polyurethanen durch Temperatureinfluss .....	41
2.2.6 Verbesserung der Temperaturstabilität von Polyurethansystemen .....	43
2.2.7 Präkeramische Polymere .....	44
2.2.8 Hybride Materialien mit Polysilazanen .....	48

---

2.3 Datengetriebene Materialentwicklung .....	50
2.4 Zusammenfassende Darstellung des Standes der Technik .....	52
<b>3. Zielsetzung und Struktur der Arbeit .....</b>	<b>53</b>
<b>4. Materialien .....</b>	<b>57</b>
4.1 Basiskomponenten .....	57
4.2 Hilfsstoffe.....	59
4.3 Füllstoffe.....	60
<b>5. Experimentelle und datenbasierte Methoden .....</b>	<b>62</b>
5.1 Formulierung der Hybridschaumsysteme.....	62
5.2 Analytische Methoden .....	63
5.2.1 FTIR-Spektroskopie .....	63
5.2.2 Rheologische Charakterisierung .....	64
5.2.3 Dynamisch-mechanisch thermische Analyse .....	64
5.2.4 NMR-Spektroskopie .....	65
5.2.5 Elektrische Durchschlagsfestigkeit.....	65
5.2.6 Analyse der Schaummorphologie .....	66
5.2.7 Dichtebestimmung .....	66
<b>5.3 Thermische Charakterisierung .....</b>	<b>67</b>
5.3.1 Thermogravimetrische Analyse .....	67
5.3.2 Messung der Wärmeleitfähigkeit - Heizbrückensensor.....	67
5.3.3 Messung der Wärmeleitfähigkeit - stationäre Zylindermethode .....	68
5.3.4 Entflammbarkeit: UL 94.....	70
5.3.5 Entflammbarkeit: Limiting Oxygen Index (LOI).....	71
5.3.6 Brandverhalten: Cone-Kalorimeter .....	71
<b>5.4 Mechanische Prüfung.....</b>	<b>72</b>
5.4.1 Statische Kompressionsversuche.....	72
5.4.2 Statisches Setzverhalten / Relaxationsverhalten.....	72
5.4.3 Dynamische Kompressionsversuche .....	73
<b>5.5 Industrielle Prozessvalidierung auf einer PUR-Dosieranlage .....</b>	<b>73</b>

---

<b>5.6 Machine-Learning gestützte Materialoptimierung .....</b>	<b>74</b>
<b>6. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>77</b>
<b>6.1 Untersuchung des Aushärtungsverhaltens von Hybridwerkstoff-Schaumsystemen .....</b>	<b>77</b>
6.1.1 Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Komponenten-Kombinationen .....	78
6.1.2 Untersuchung des kombinierten Reaktionsverhaltens aller Komponenten.....	84
6.1.3 Untersuchung des Reaktionsverhaltens bei Variation der Komponentenverhältnisse .....	86
6.1.4 Einfluss von Additiven auf das Reaktionsverhalten.....	94
<b>6.2 Untersuchung hochgefüllter Hybridwerkstoffschaumsysteme .....</b>	<b>104</b>
6.2.1 Einfluss anorganischer Füllstoffe auf das Viskositätsverhalten .....	104
6.2.2 Einfluss anorganischer Füllstoffe auf das Reaktionsverhalten sowie die Schaummorphologie .....	108
6.2.3 Einfluss Verhältnis Materialkomponenten und Additive auf die Schaummorphologie hochgefüllter Materialsysteme .....	111
<b>6.3 Mechanische Eigenschaften von Hybridschäumen .....</b>	<b>115</b>
6.3.1 Effekt der Füllstoffkonzentration- sowie Zusammensetzung auf das Kompressionsverhalten	115
6.3.2 Effekt der molaren Absättigung sowie der Additivanteile & -zusammensetzung auf das Kompressionsverhalten .....	117
<b>6.4 Relaxationsverhalten hochgefüllter Hybridwerkstoffschaumsysteme .....</b>	<b>121</b>
<b>6.5 Wärmeleitfähigkeit hochgefüllter Hybridwerkstoffschaumsysteme .....</b>	<b>125</b>
<b>6.6 Thermische Stabilität hochgefüllter Hybridwerkstoffschaumsysteme.....</b>	<b>128</b>
6.6.1 Einfluss von OPSZ auf die thermische Stabilität von Polyurethan-Schaumsystemen.....	128
6.6.2 Einfluss von anorganischen Füllstoffen auf die thermische Stabilität von Hybridschaumstoffsystemen .....	133
<b>6.7 Validierung des neuartigen Materialsystems im industriellen Maßstab .....</b>	<b>139</b>
<b>6.8 Datengetriebene Vorhersage und Optimierung von Materialeigenschaften.....</b>	<b>144</b>
<b>6.9 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....</b>	<b>149</b>
<b>6.10 Fazit Materialeigenschaften.....</b>	<b>152</b>
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>155</b>
<b>8. Literatur- und Quellenverzeichnis.....</b>	<b>159</b>

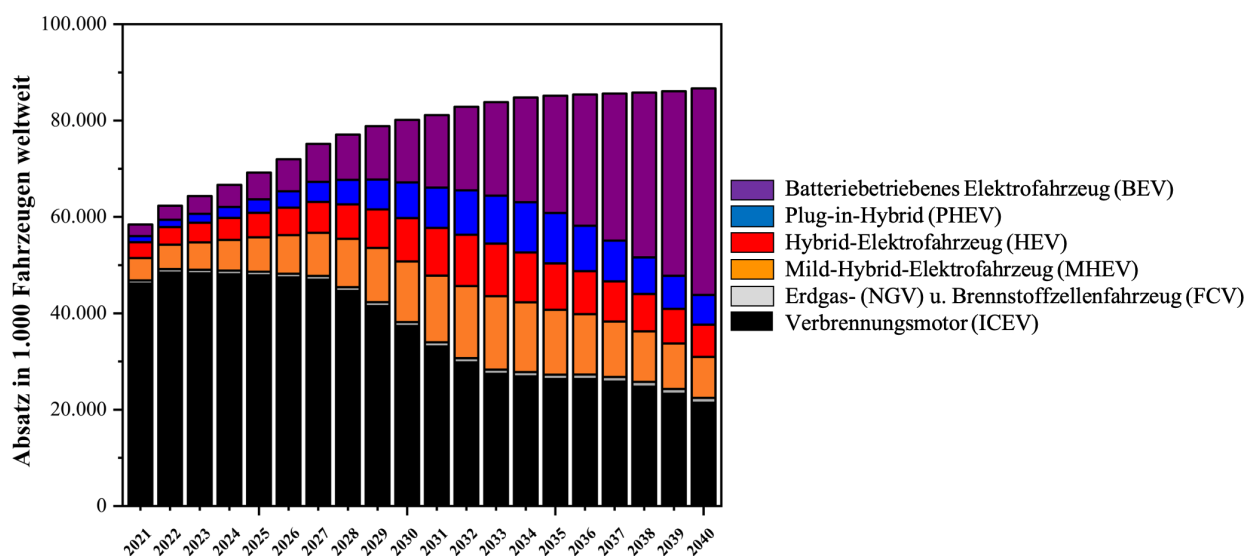
---

<b>9. Anhang.....</b>	<b>169</b>
<b>Lebenslauf .....</b>	<b>173</b>
<b>Publikationen .....</b>	<b>174</b>



# 1. Einleitung und Motivation

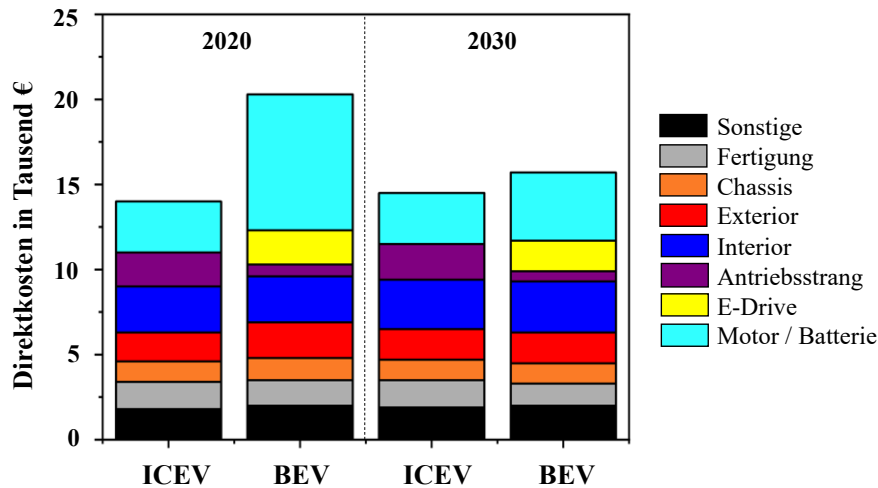
Angesichts der globalen Herausforderungen des Klimawandels ist die deutliche Reduktion von Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) -Emissionen in allen Wirtschaftssektoren entscheidend. Insbesondere spielen der Energiesektor, der Industrie- sowie der Verkehrssektor zentrale Rollen bei der Transformation zu einer an den Klimawandel angepassten Zukunft [1]. Die Notwendigkeit einer drastischen Minderung der Treibhausgasemissionen zeigt sich unter anderem in der zunehmenden Umsetzung politischer Restriktionen. Beispielsweise sollen ab dem Jahr 2035 die Neuzulassung von Fahrzeugen, die mit Benzin oder Diesel betrieben werden, stark eingeschränkt werden [2]. Dies wird ergänzt durch die schrittweise Erhöhung der Kosten für CO<sub>2</sub>-Emissionen, was maßgeblich die Adaptionsstrategien führender Automobilhersteller beeinflusst [3]. Aktuelle Entwicklungsstrategien konzentrieren sich auf die Förderung und Implementierung von Mobilitätslösungen, welche niedrige Emissionswerte aufweisen und primär auf elektrifizierten Antriebstechnologien basieren. Technologische Innovationen, insbesondere in Bezug auf die Reichweite und Energiedichte der Batterien [4], [5] sowie politische Fördermaßnahmen, haben in den vergangenen Jahren zu einem signifikanten Anstieg der Nachfrage nach batterieelektrischen Fahrzeugen (BEV) geführt [6].



**Abbildung 1:** Prognostizierter weltweiter Absatz von Personenkraftwagen nach Antriebsart in den Jahren von 2021 bis 2040 in Anlehnung an [7].

Wie in **Abbildung 1** dargestellt, lassen Prognosen für die kommenden Jahre einen anhaltend starken Anstieg der Verkaufszahlen für BEVs erwarten [7]. Im Kontext der rapiden Transformation hin zur Elektromobilität stehen daher Automobilhersteller vor bedeutenden Herausforderungen. Sie sind gezwungen, innerhalb verkürzter Entwicklungszyklen Fahrzeugmodelle zu konzipieren, die sowohl die geltenden politischen Restriktionen als auch die Konsumentenerwartungen erfüllen

sollen. Diese Erwartungen umfassen insbesondere die Effizienz der Elektrofahrzeuge, akzeptable Reichweiten und einen wettbewerbsfähigen Verkaufspreis, was zu erheblichem Entwicklungs- und Kostendruck innerhalb der Branche führt. Die Kostenanalyse von Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor und Elektroantrieb in der nachfolgenden Abbildung zeigt eine deutliche Erhöhung der Gesamtkosten auf.



**Abbildung 2:** Vergleichende Darstellung der aktuellen sowie zukünftigen Kostenstruktur von Verbrennungs- und Elektroautos, aufgeteilt in unterschiedliche Kostenbestandteile [8].

Für Automobilhersteller ist somit die fortlaufende Senkung der Gesamtproduktionskosten von essenzieller Bedeutung, um ihre Profitabilität und Wettbewerbsposition zu verbessern bzw. zu wahren. In diesem Kontext bergen nicht nur die direkten Produkteinzelkosten, sondern auch die Einführung neuer Bauteile sowie die Optimierung von Fertigungsverfahren erhebliches Einsparpotenzial. Dies ist besonders bei Bauteilen interessant, welche zwingend und in einer großen Stückzahl in modernen Elektroautos eingesetzt werden müssen. Ein interessantes Beispiel hierfür stellt das Zellzwischenmaterial dar, welches für die Vermeidung und Reduzierung des thermischen Durchgehens und der thermischen Propagation in Lithium-Ionen Batteriemodulen eingesetzt wird [9]. Verwendete Halbzeuge, welche beispielsweise aus Aerogelen, Glasfaservliesen, Glimmer-Sandwichs oder flammgeschützten Elastomeren aufgebaut sind, werden derzeit mittels aufwändiger Verfahren wie der Befestigung durch Transferklebebänder montiert. Solche Prozesse verursachen erhebliche Mehraufwände in den Bereichen Lagerung, Handling und Applikationsprozess, welche durch den Einsatz viskoser Vergussmassen signifikant reduziert werden könnten. Dem komplexen Anforderungsprofil, wobei die Materialien neben extremen thermischen und elektrischen Isolationskennwerten auch ein bestimmtes mechanisches Anforderungsprofil aufweisen müssen, geschuldet, sind zurzeit keine kommerziellen Vergussmassen auf dem Markt verfügbar. Die Entwicklung und das Verständnis neuartiger Materialkombinationen, insbesondere von

hochgefüllten Schaumsystemen, die auf einer Kombination von Polyurethan- und organischen Polysilazan-Systemen basieren, wurde bisher noch nicht durchgeführt.

Die Forschungsarbeit zielt daher auf die Entwicklung von hochgefüllten, reaktiven Hybridmaterialsystemen ab, um deren Anwendungspotenzial für die Automobilindustrie zu erforschen und dadurch den technologischen Kenntnisstand zu erweitern. Basierend auf diesen Erkenntnissen wird angestrebt, die Entwicklung neuer Produkte anzustoßen und die Voraussetzungen für deren Einsatz im kommerziellen Bereich zu schaffen.

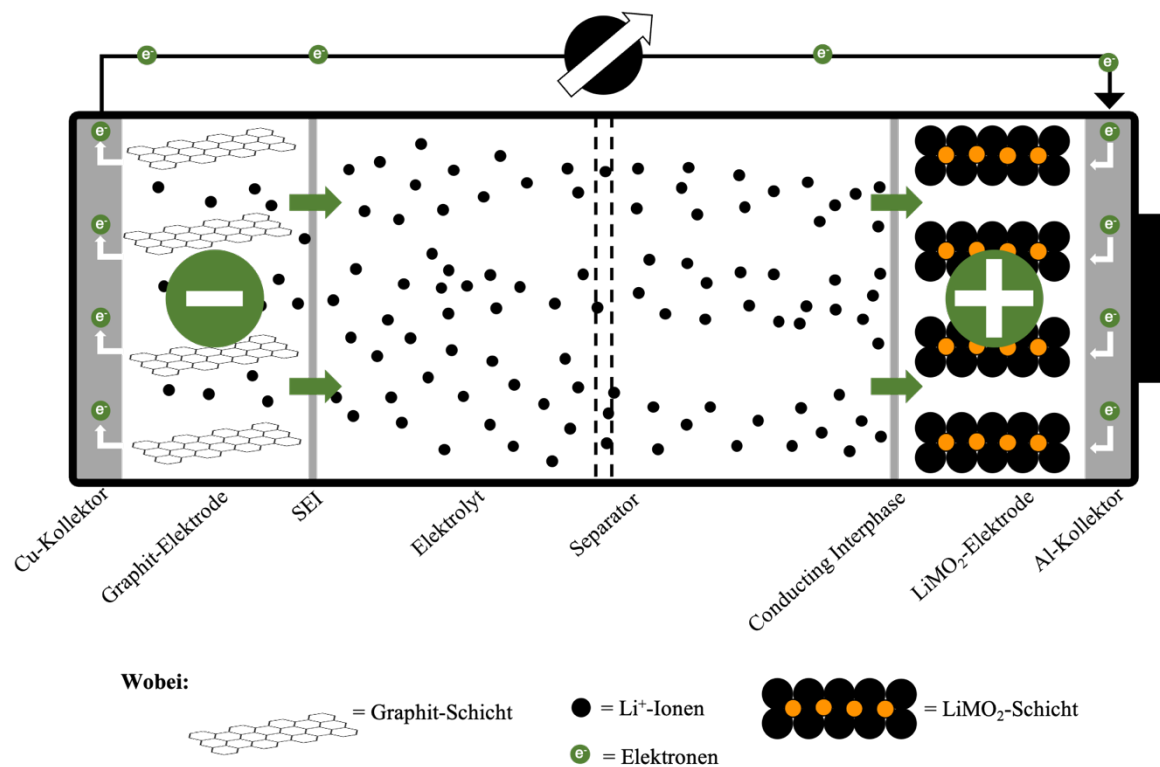
## 2. Stand der Technik

Der Stand der Technik dieser Arbeit fokussiert sich zunächst auf die Grundlagen und das Eigenschaftsprofil von Hochvolt (HV)-Batteriesystemen. Neben den Sicherheitsaspekten soll auch das Risiko des thermischen Durchgehens dieser Energiespeichersysteme thematisiert werden. Diese Kenntnisse sind essenziell, um die Technologien und Bauteile moderner HV-Batteriesysteme im Automobilssektor zu verstehen und daraus das Anforderungsprofil sowie potenzielle Problemfelder von Zelltrennelementen ableiten zu können. Nach einer anschließenden Beleuchtung aktuell verwendeter Materialien erfolgt eine Beschreibung möglicher alternativer viskoser Materialsysteme. Das Hauptaugenmerk liegt auf Limitierungen von Polyurethan-basierten Werkstoffen hinsichtlich des Anforderungsprofils. Vor diesem Hintergrund sollen mögliche Lösungsstrategien wie die Kombination mit Silizium-basierten Polymeren als auch die Additivierung über Füllstoffe sowie Flammschutzmittel diskutiert werden. Hieraus werden wissenschaftliche Grundlagen zur Analyse und Weiterentwicklung der Materialsysteme gewonnen und anschließend in Kapitel 3 als Zielsetzung definiert.

### 2.1 Lithium-Ionen Zellen

#### 2.1.1 Wirkprinzip von Lithium-Ionen-Batteriespeichersystemen

Lithium-Ionen-Batterien (LIB) sind elektrochemische Energiespeichersysteme, die auf dem von Luigi Galvani und Alessandro Volta beschriebenen Funktionsprinzip der galvanischen Elemente beruhen. Diese Batterien ermöglichen die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie und weisen einen hohen Wirkungsgrad und eine hohe Energiedichte auf [8]. Galvanische Zellen lassen sich in Primär- und Sekundärzellen unterteilen. Primärzellen sind für den einmaligen Gebrauch konzipiert, da ihre chemischen Reaktionen irreversibel sind und nur eine Entladung ermöglichen. Sekundärzellen hingegen zeichnen sich durch nahezu vollständig reversible chemische Reaktionen aus, die sowohl die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie während der Entladung als auch den umgekehrten Prozess beim Laden ermöglichen. Beide Vorgänge basieren, abhängig von der jeweiligen Technologie, auf einer oder mehreren Redoxreaktionen. Die ablaufenden Reaktionen finden, wie in **Abbildung 3** anhand des schematischen Aufbaus einer Lithium-Ionen-Zelle dargestellt, räumlich getrennt voneinander statt.



**Abbildung 3:** Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle während des Entladevorgangs, angelehnt an [10].

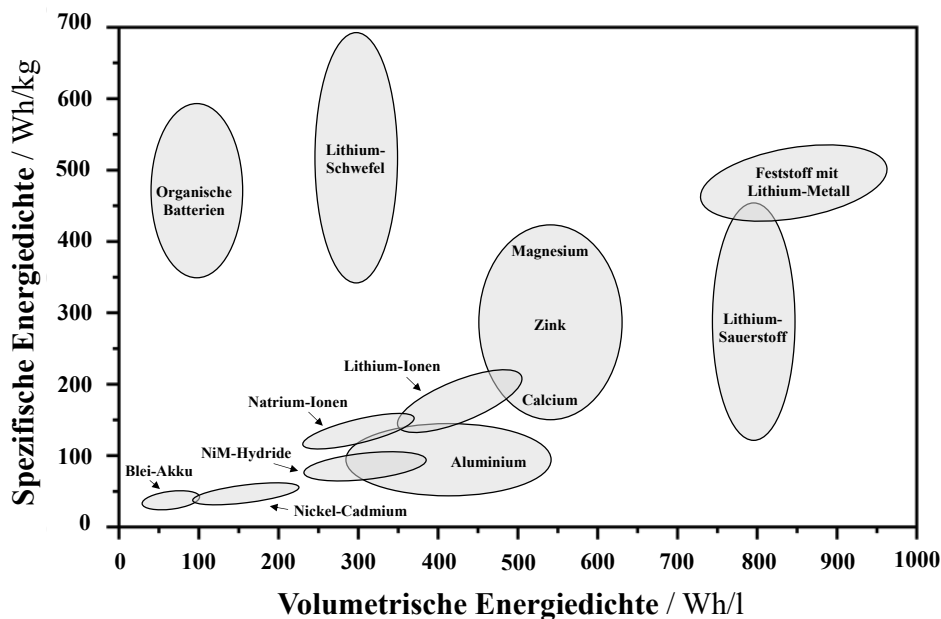
Die Grundeinheit einer Batterie besteht aus einer positiven Elektrode (Kathode), einer negativen Elektrode (Anode) und einem dazwischenliegenden Separator. Der Separator isoliert die Elektroden voneinander und enthält den ionenleitenden Elektrolyten, der den gesamten Porenraum der Zelle durchdringt. Während des Entladevorgangs wird chemische in elektrische Energie umgewandelt, basierend auf der räumlich getrennten Oxidation an der Anode und Reduktion an der Kathode. An der Anode diffundiert ein Lithium-Atom zur Materialoberfläche, wo es in ein Lithium-Ion ( $\text{Li}^+$ ) und ein Elektron ( $\text{e}^-$ ) aufgespalten wird. Der Prozess wird als Ladungstransfer bezeichnet. Das Lithium-Ion wird solvatisiert und durch den Elektrolyten zur Kathode transportiert, während das Elektron über den äußeren Stromkreis zur Kathode gelangt. An der Oberfläche des Kathodenmaterials erfolgt die Reduktion, bei der das Lithium-Ion ein Elektron aufnimmt und als Lithium-Atom in das Kristallgitter der Kathode interkaliert [10]. Dieser Prozess gewährleistet die Ladungsneutralität des Systems. Der elektrische Verbraucher im äußeren Stromkreis wird dabei mit Energie versorgt. Für eine Zelle mit einer  $\text{LiCoO}_2$ -Kathode und einer Graphit-Anode ( $\text{C}_6$ ) lauten die Reaktionen für Lade- und Entladevorgänge:

Anodenreaktion:  $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{C}_6 + x \text{Li}^+ + x \text{e}^-$  **Formel 1**

Kathodenreaktion:  $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + x \text{Li}^+ + x \text{e}^- \rightarrow \text{LiMO}_2$  **Formel 2**

Gesamtreaktion:  $\text{LiC}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{C}_6 + \text{LiMO}_2$  **Formel 3**

Lithium-Ionen-Zellen bieten im Vergleich zu anderen Batterietypen zwei entscheidende Vorteile. Die chemische Energie wird durch die Interkalation von Lithium-Ionen in die Elektrodenmaterialien gespeichert, was eine hohe Effizienz ermöglicht. Lithium, als ladungstragendes Element, besitzt das niedrigste Redoxpotential und die geringste molare Masse aller Elemente. Dies führt zu Zellen mit hoher spezifischer Energie. Zudem fördert die Monovalenz der Lithium-Ionen ihre Diffusionseigenschaften, wodurch Lithium-Ionen-Zellen auch eine hohe spezifische Leistungsdichte erreichen können. Wie im Ragone-Diagramm (**Abbildung 4**) dargestellt, übertreffen Lithium-Ionen-Batterien andere Batterietypen sowohl in Energiedichte als auch in Leistungsdichte. Darüber hinaus lassen sie sich flexibel an verschiedene Anforderungen anpassen. Hochleistungszellen sind für maximale Leistungsabgabe optimiert, während Hochenergiezellen eine besonders hohe Energiedichte bieten. Diese Anpassungsfähigkeit ermöglicht es Lithium-Ionen-Batterien, ein breites Spektrum moderner elektrischer Anwendungen abzudecken.



**Abbildung 4:** Vergleich der spezifischen und volumetrischen Energiedichte gegenwärtig eingesetzter sowie zukünftig denkbaren Batterietechnik, angelehnt an [11].

Je nach Zellchemie können auf Zellebene Energiedichten von etwa 90–250 Wh/kg bzw. 160–650 Wh/l erreicht werden. Für zukünftige wiederaufladbare Lithium-Batterien werden

Energiedichten von über 400 Wh/kg bei Lithium-Schwefel-Systemen und bis zu 800 Wh/l bei Lithium-Luft-Systemen erwartet [12]. Darüber hinaus wird intensiv an neuen Batterietypen geforscht, die theoretisch die Energiedichten der Lithium-Ionen-Technologien übertreffen könnten [13]. Die Weiterentwicklung von Batteriezellen fokussiert auf zentrale Herausforderungen wie höhere Energiedichten, kürzere Ladezeiten, besseres Temperaturverhalten, niedrigere Kosten, erhöhte Sicherheit und längere Lebensdauer.

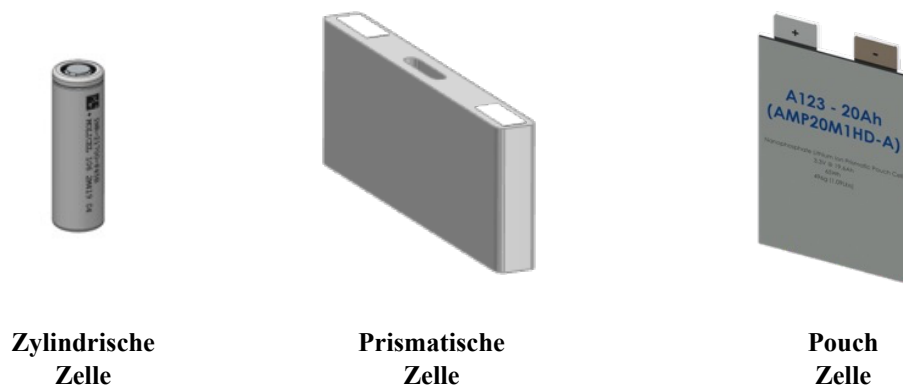
### 2.1.2 Alterungsverhalten von Li-Ionen-Batterien

Während der Nutzung von Lithium-Ionen-Batterien unterliegen diese einer unvermeidbaren Alterung, die alle Zellkomponenten betrifft und sowohl während des Betriebs (zyklische Alterung) als auch in Ruhephasen (kalendarische Alterung) auftritt. Diese Prozesse führen zu einer zeitabhängigen Kapazitätsverringerung und einem Anstieg des Innenwiderstands, was die Batterieleistung nachhaltig reduziert [14]–[16]. Ein zentraler Mechanismus ist die Bildung der *Solid Electrolyte Interface* (SEI) an der Oberfläche der Anode. Die SEI entsteht durch die Reduktion des Elektrolyten während der Fertigung und wird im Betrieb kontinuierlich durch chemische Reaktionen weiter aufgebaut. Dieser Prozess hängt stark von der Temperatur als auch dem Ladezustand (*State of Charge*, SOC) ab und führt zu einer Zunahme der SEI-Dicke, was die Konzentration reaktiver Lithium-Ionen reduziert und die Diffusionswege verlängert. Dies verursacht einen erhöhten Innenwiderstand und beschleunigt den Kapazitätsverlust. Mechanische oder chemische Belastungen können die SEI-Schicht zusätzlich beschädigen, wodurch die Alterung weiter beschleunigt wird [17], [18]. Ein weiterer Alterungsmechanismus ist die mechanische Belastung der Aktivmaterialien infolge von Volumenänderungen bei der Lithium-Ionen-Interkalation. Diese Änderungen erzeugen Spannungen im Material, die zu Rissen oder Partikelbruch führen können, was einen Verlust der elektrischen Kontaktierung und eine Reduktion der Menge an aktivem Material bewirkt. Elektrodenmaterialien erfahren hierbei Volumenänderungen von bis zu 10 %, welche strukturelle Spannungen und Schäden wie Rissbildung oder Abblättern des Aktivmaterials verursachen können [19]. Diese Schäden beeinträchtigen die Elektrodenstruktur und reduzieren die Batteriekapazität. Besonders kritisch ist die Bildung von Lithium-Ablagerungen, welche unter ungünstigen Ladebedingungen, wie hohen Ladegeschwindigkeiten, niedrigen Temperaturen oder hohen Ladezuständen, auftreten. Dabei lagert sich metallisches Lithium auf der Anodenoberfläche ab, was den Innenwiderstand erhöht und die Reversibilität

des Ladeprozesses beeinträchtigt. Zudem besteht die Gefahr der Dendritenbildung, die den Separator durchbrechen und interne Kurzschlüsse verursachen kann, wodurch sowohl die Kapazität als auch die Sicherheit der Zelle erheblich beeinträchtigt werden [20], [21]. Die zyklische Alterung führt über die Zeit auch zu einem Anstieg des Zellinnendrucks, der bei unzureichendem Druckausgleich die Elektrodenstruktur, die Stabilität, die Elektrolytverteilung und die Stromverteilung negativ beeinflusst. Dies beschleunigt die Alterung und verursacht einen weiteren Kapazitätsverlust [22].

### 2.1.3 Bauform / Zellformate

Lithium-Ionen-Zellen sind essenzielle Komponenten moderner Energiespeichersysteme, wobei industriell hauptsächlich drei unterschiedliche Bauformate eingesetzt werden. Diese je nach Einsatzzweck ausgewählten Geometrien, besitzen spezifische Vor- und Nachteile, auf welche nachfolgend näher eingegangen werden soll. Die gängigen Bauformen stellen dabei zylindrische Zellen, prismatische Zellen sowie die Pouch-Zellen dar, welche in **Abbildung 5** schematisch dargestellt sind.



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung von gängigen Zellformaten in Elektroautos [23].

Zylindrische Zellen, umgangssprachlich als Rundzellen bekannt, sind aufgrund ihrer hohen volumetrischen Energiedichte von bis zu 94 % sowie dem vergleichsweise einfachen Produktionsverfahren weit verbreitet (typische Anwendungen z.B. Traktionsbatterien in PHEV und stationären Energiespeichern) [24], [25]. Ein gängiges Format stellt dabei die 18650-Zelle dar, welche einen Durchmesser von 18 mm und eine Höhe von 65 mm aufweist [26]. Dieser Batterietyp ist mechanisch stabil und zeichnet sich, bedingt durch die geometrische Bauform, durch das kostengünstige sowie effiziente Produktionsverfahren des Wickelprozesses aus. Weiterhin beinhaltet die Bauform einen zentralen Hohlraum entlang der zylindrischen Achse, der als Atmungskanal bei Belastung dient, um eine Ausdehnung nach

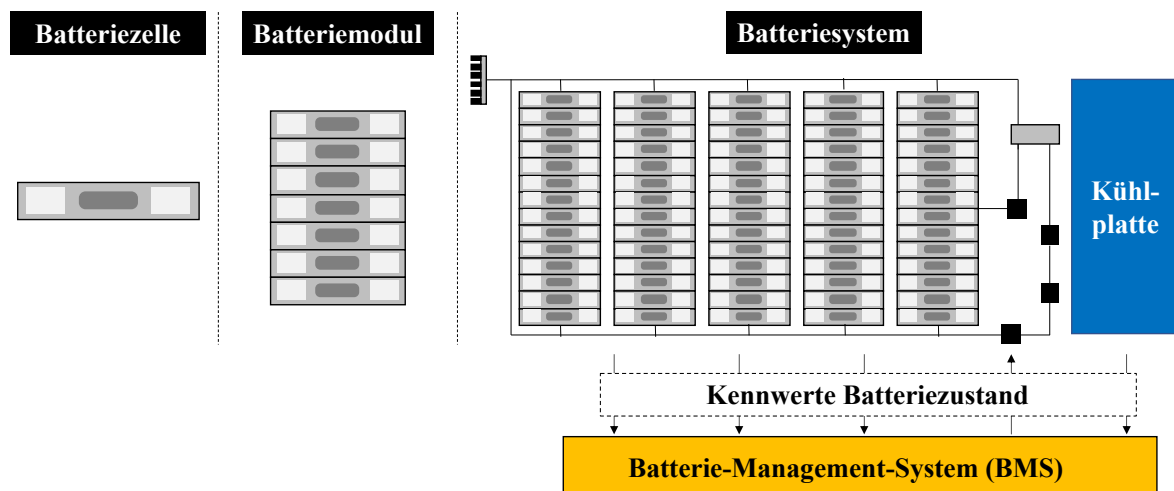
außen zu verhindern [11]. Bedingt durch eine ineffizientere Wärmeabfuhr, bedarf es im Vergleich zu den anderen Zellformaten einer Vielzahl an elektrischen Verbindungen innerhalb des Batteriemoduls, welche potenzielle Schwachstellen im Produktionsprozess sowie im späteren Anwendungsfall darstellen. Neuere Entwicklungen, wie die 21700- und 4680-Zellen, bieten größere Kapazitäten und werden von Herstellern wie Tesla und Samsung verwendet [27].

Im Vergleich zu den zylindrischen Zellen zeichnen sich die prismatischen Zellen durch ihren quaderförmigen sowie rechteckigen Aufbau aus, woraus eine verbesserte Volumenausnutzung sowie eine effizientere Wärmeabfuhr resultiert [11]. Im Gegensatz zu zylindrischen Zellen ist die Herstellung und Assemblierung dieser Bauform mit einem höheren Prozessaufwand verbunden. Basierend auf dem verwendeten Gehäusematerial können diese in zwei Hauptgruppen unterteilt werden: die Hardcase- sowie die Pouch-Zellen. Erstgenannte, deren Format gemäß dem Verband der Automobilindustrie (VDA) standardisiert ist [24], werden aus einem festen Aluminium- oder Edelstahlgehäuse gefertigt, wobei nach finaler Assemblierung der Zellbestandteile die Deckelbaugruppe aufgeschweißt wird [28]. Pouch-Zellen, auch als Coffeebag- oder Laminatzellen bekannt, nutzen im Vergleich hierzu kunststoffbeschichtete, gas- und flüssigkeitsdichte Aluminiumfolien anstelle eines festen Gehäuses. Die Fertigung dieser Zellen erfolgt entweder durch Stapeln zugeschnittener Komponenten oder durch Laminieren und Stanzen von Rollenmaterial. Die daraus resultierende gute Skalierbarkeit und hohe Energiedichte, einhergehend mit einer hohen Flexibilität bzgl. der Zellgröße (z.B. für Handys, BEV), geht jedoch mit einer verminderten mechanischen Stabilität einher. Die sich daraus ergebenden Sicherheitsbedenken, die besonders im Hinblick auf das erhöhte Risiko des Aufblasens durch erhöhten Innendruck bei unkontrollierter Gasentwicklung entstehen [29], stellen einen entscheidenden Nachteil dieses Zellformats dar. Zudem sind die Implementierung von Sicherheitsmechanismen derzeit noch nicht ausgereift. In zylindrischen und Hardcase-Zellen sind Sicherheitselemente wie Berstmembrane integriert, die sich bei Erreichen eines kritischen Innendrucks gezielt öffnen und so ein unkontrolliertes Versagen der Zellohülle vermeiden (vgl. **Abbildung 5**) [30].

#### **2.1.4 Modul und Batteriesystem**

Für moderne Batteriesysteme werden Batteriezellen zu großvolumigen Batteriemodulen bzw. Batteriepacks zusammengefasst. In der nachfolgenden Abbildung ist hierzu

schematisch die Unterscheidung sowie die Zusammenhänge der einzelnen Ebenen unter Verwendung von prismatischen Zellen dargestellt.



**Abbildung 6:** Schematischer Aufbau eines Batteriesystems, angelehnt an [31].

Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass nebst den zuvor erläuterten Batteriezellen, auch weitere mechanische sowie elektronische Komponenten benötigt werden, um die Funktionsfähigkeit eines Batteriesystems gewährleisten zu können.

Auf der Batteriezell-Ebene startend, werden diese durch mechanische Komponenten zu einem Batteriemodul konstruktiv zusammengefasst sowie elektronisch verbunden. Die Anzahl sowie die Schaltung der Batteriezellen, welche in serieller sowie paralleler Kontaktierung über Zellverbinder erfolgen kann, ist dabei frei wählbar und wird konstruktions- bzw. systembedingt seitens der Hersteller abhängig vom jeweiligen Einsatzzweck ausgelegt. Im Batteriemodul sind neben den Batteriezellen noch weitere Modulkomponenten enthalten, zu denen unter anderem die Zellzwischenmaterialien sowie die Montage- bzw. Systemplatten zählen. Erstgenannte werden für die Vermeidung bzw. Abschwächung eines thermischen Durchgehens sowie der Kompensation der Batteriezellalterung zwischen den Batteriezellen montiert. Dem hingegen gewährleisten die Modulplatten die strukturelle Unversehrtheit und Stabilität des Batteriesystems während der Montage und des Betriebs. Deckel- bzw. Bodenbaugruppen sowie, je nach verwendetem Zelltyp, weitere Sicherheitskomponenten in Form von Venting-Gaskanälen sowie Hitzeschutzkanälen, komplettieren das Batteriemodul entsprechend auf Baugruppenebene.

Zusätzlich zu den aufgeführten mechanischen Bauteilen zählt weiterhin noch das Batterie-Management-System (BMS) zu den Bestandteilen eines Batteriemoduls. Dieses, auf der

---

Oberseite der Batteriezellen montierte Gerät, übernimmt verschiedenste Funktionen beim Be- und Entladen als auch während des Betriebs der Speichersysteme. Die Überwachung sowie Steuerung des SOC auf Zell- sowie Systemebene erfolgt mithilfe von Sensoren, welche Kenngrößen wie die Stromstärke, Spannung und Temperaturen einzelner Zellen sowie des Gesamtsystems aufzeichnen. Als entscheidendes Sicherheitssystem ist hierüber bei einem möglichen Betrieb im Grenzbereich ein Abschalten möglich. [28]

Weiterhin übernimmt das BMS die Optimierung der Batteriekapazität in Form der Balancing-Funktion, welche Tiefenentladungen oder Überladungen einzelner Zellen entgegenwirkt. Die dadurch gewonnene Erhöhung der nutzbaren Kapazität (*State of Health*, SOH) sowie der Lebensdauer trägt entscheidend zu einer Verbesserung der Performance und Sicherheit bei [32]. Auf Systemebene trägt das BMS weiterhin auch zur Steuerung des Thermalmanagements bei, welches die Leistungsfähigkeit sowie das Alterungsverhalten der Batteriezellen entscheidend beeinflusst [33]. Neben der reinen Luftkühlung (Gebläse mit Luftführungen, Kühlluft aus dem klimatisierten Fahrzeuginnenraum), welche hauptsächlich bei Hybridfahrzeugen eingesetzt wird, finden für vollelektrische Batteriefahrzeuge kühl- und kältemittelbasierte Systeme Anwendung. Hierbei erfolgt mit Hilfe einer Kühl- bzw. Verdampferplatte ein Wärmeentzug oder eine Wärmezufuhr [34].

Die hierfür erforderliche Anbindung der Batteriemodule erfolgt über *Thermal Interface Materials* (TIM) an den Stirnseiten der Batteriezellen. Diese wärmeleitfähigen Klebstoffe, auch Gapfiller genannt, haben, neben der Wärmeableitung, weiterhin die Aufgabe, Fertigungs- sowie Formtoleranzen auszugleichen. Materialeitig finden hierzu thermo- als auch duroplastische Polymere Anwendung, welche mit einem hohen Anteil anorganischer Füllstoffe additiviert sind und dadurch auch über einen großen Kompressionsbereich konstante Wärmeleitfähigkeiten sicherstellen können.

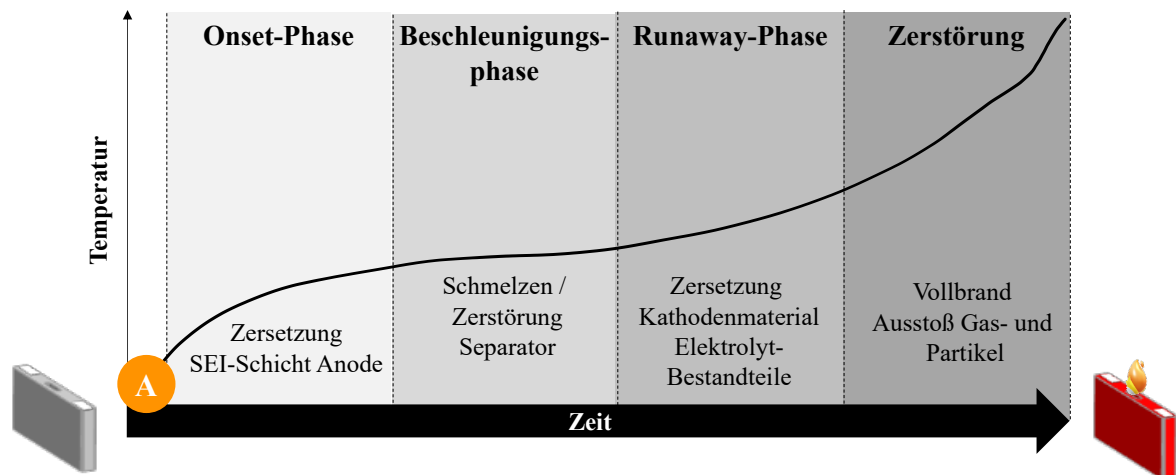
Traktionsbatterien sind häufig außerhalb der Fahrgastzelle, insbesondere an der Fahrzeugunterseite, angeordnet und dadurch extremen Umwelteinflüssen wie Feuchtigkeit, Staub und Steinschlag sowie Crashlasten ausgesetzt. Entsprechend sind sowohl die aktiven als auch die passiven Komponenten vor äußeren Einwirkungen und vor mechanischer Deformation infolge von Unfällen zu schützen. Den Primärschutz übernehmen Befestigungs- und Gehäusestrukturen, wobei jedoch im Betrieb erhebliche mechanische und thermische Lasten auf Befestigungen und Modulteile wirken können. Ergänzende Bauteile wie Akkurahmen,

Crashstruktur, Gehäuseschale und Schutzabdeckung müssen deshalb die Integrität und Funktionsfähigkeit des Batteriesystems über die gesamte Lebensdauer sicherstellen.

### **2.1.5 Sicherheitsmechanismen und thermisches Durchgehen von Lithium-Ionen-Batterien**

Bei längerem Betrieb einer Lithium-Ionen-Batteriezelle außerhalb des sicheren Betriebsbereichs kann es zu einer unkontrollierten Selbstzerstörungsreaktion kommen [35]. Diese Zustände resultieren aus Fehlfunktionen von Bauteilen, Versagen von Sicherheitssystemen, unsachgemäßer Handhabung (z.B. Überladung) oder mechanischen Beschädigungen [36]. Diese Bedingungen führen zu einer stark exothermen, chemischen Kettenreaktion, die in der vollständigen Zerstörung der Batteriezelle endet [37]. Die jeweils ablaufenden Zersetzungsreaktionen, welche sich durch die steigende Innentemperatur ergeben und die Reaktionsgeschwindigkeit sowie Temperatur weiter erhöhen, sind abhängig von den entsprechend eingesetzten Materialien der Komponenten [38]. Weiterhin ist es für das thermische Durchgehen einer Lithium-Ionen-Batteriezelle entscheidend, ob die durch die Zersetzung einzelner Batteriekomponenten erzeugte Wärme die Wärmeabfuhr übersteigt. Nur unter dieser Bedingung kann ein kritischer Zustand erreicht werden, der das thermische Durchgehen initiiert. Bei Erfüllung dieser Voraussetzung verursacht die exotherme Reaktion einen Anstieg der Zellinnentemperatur, wodurch weitere Zersetzungsreaktionen ausgelöst werden. Sobald eine kritische Temperatur  $T_{\text{krit}}$  überschritten wird, lässt sich die Reaktion nicht mehr aufhalten, was letztlich zum thermischen Durchgehen der Zelle führt.

Der komplette Zersetzungsprozess einer Batteriezelle kann grob in vier große Phasen bzw. Prozessschritte unterteilt werden: Onset-Phase, Beschleunigungsphase, Durchgehen und die vollständige Zerstörung [39]. In der nachfolgenden Abbildung ist hierzu schematisch der Zersetzungsverlauf einer gängigen Lithium-Ionen-Batteriezelle auf NMC-Basis dargestellt.

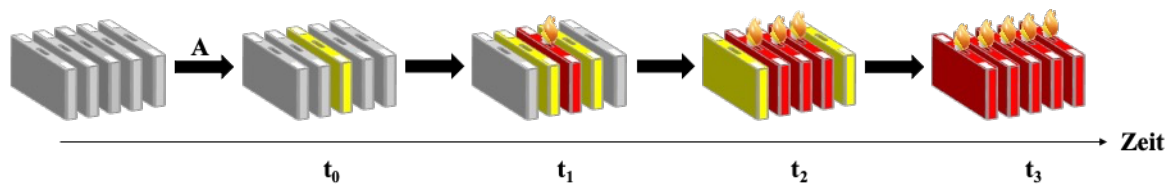


**Abbildung 7:** Schematische Darstellung der ablaufenden Zersetzungsprozesse innerhalb einer Lithium-Ionen-Batteriezelle nach einem Schadensfall in Abhängigkeit der Zeit.

Wie in **Abbildung 7** veranschaulicht, werden die beschriebenen Kettenreaktionen in Folge eines Auslöseereignis **A** durch die Zersetzungsreaktion der Solid-Elektrolyt-Interphase (SEI) an der Anode initiiert, welche bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen auftreten kann [40], [41]. Diese irreversible Zersetzung markiert den Beginn der Beschleunigungsphase, in der durch Reaktionen der Lithium-Anode mit dem Elektrolyten zusätzliche thermische Energie freigesetzt wird, begleitet von der Bildung brennbarer Gase [42], [43]. Mit dem Temperaturanstieg kommt es zudem zu einer Zersetzung oder Schrumpfung des Separators, was einen internen Kurzschluss zur Folge haben kann [44], [45]. Ist nach diesen Reaktionen noch Anodenmaterial vorhanden, können weitere Reaktionen zwischen dem interkalierten Lithium und dem Bindermaterial eintreten [46]. In der darauffolgenden Runaway-Phase zersetzt sich das Kathodenmaterial, was zu einer signifikanten Freisetzung von Wärme führt und die Bildung von Sauerstoff begünstigt [47], [48]. Diese Reaktion, welche als der Hauptauslöser für das thermische Durchgehen gilt, gipfelt in der Freisetzung großer Gasmengen mit erheblichem Druck sowie dem Ausstoß von Partikeln, was insgesamt stark abrasiv wirken kann.

Bei diesem thermischen Durchgehen einer Batteriezelle besteht auch eine unmittelbare Gefahr für die benachbarten Zellen. Aufgrund der direkten Nähe unbeschädigter Zellen zu einer defekten bzw. durchgehenden Zelle, ist eine thermische Schädigung benachbarter Zellen in Folge der extremen Wärmeentwicklung kaum zu verhindern. Trotz effektiver Kühlsysteme, Hitzeableitschilde und Gasleitkanälen, ist eine vollständige Ableitung der beim thermischen Durchgehen entstehenden Wärmeleistung nicht möglich, was in einer katastrophalen Kettenreaktion enden kann. [30], [49] Dies soll exemplarisch an dem in der nachfolgenden

Abbildung aufgeführten Batteriemodul, das ohne zusätzliche Propagationsbarrieren ausgestattet ist, erläutert werden.



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der thermischen Propagation eines Batteriemoduls in Abhängigkeit der Zeit.

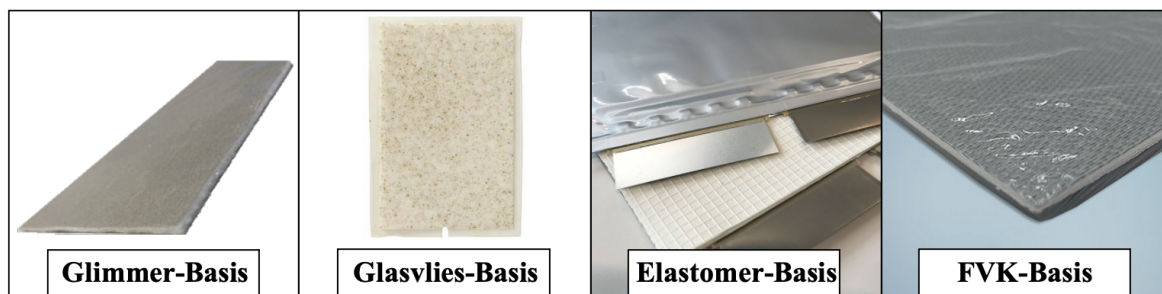
Aufgrund der zuvor beschriebenen Mechanismen kommt es zu einer Erhöhung der Batteriezellentemperatur durch intern ablaufende Reaktionen. Ab dem Überschreiten einer kritischen Temperatur (Zeitpunkt  $t_0$ ) unterliegt die Zelle einem thermischen Durchgehen. Die bei der exothermen Reaktion generierte Wärmemenge wird aufgrund der direkten Kontaktflächen auf die benachbarten Batteriezellen übertragen (Zeitpunkt  $t_1$ ). Dies führt zu einer Erhöhung der Innentemperatur der benachbarten Zellen, was letztlich ebenfalls zu einem Defekt inklusive thermischen Durchgehens führt (Zeitpunkt  $t_2$ ). Mit zunehmender Anzahl geschädigter Zellen und Exothermie des thermischen Durchgehens wird die Propagation beschleunigt, was innerhalb kürzester Zeit zu einem vollständigen Ausfall des Batteriesystems führt (Zeitpunkt  $t_3$ ).

### 2.1.6 Propagationsschutzbarrieren

Wie in Kapitel 2.1.5 beschrieben, sind Propagationsschutzbarrieren für eine zeitliche Verzögerung oder gar vollständige Vermeidung der thermischen Propagation unerlässlich. Hauptfunktion dieses Bauteils ist daher die Minimierung der Wärmeweitergabe an benachbarte Batteriezellen bei einem Zelldefekt. Hierbei ist anzumerken, dass diese Produkte auch weitere wichtige Aufgaben wie den Ausgleich der Zellatmung und der Fertigungstoleranzen übernehmen.

In Bezug auf die Hauptaufgabe werden in der Industrie unterschiedliche Bauteilstrategien verfolgt, welche sich stark an den jeweilig eingesetzten Zellformaten sowie Batteriesystemaufbauten orientieren. Generell werden dabei als Propagationsschutzbarrieren Materialien bezeichnet, welche zwischen den Batteriezellen eingebracht werden, und sich aufgrund der Wirkmechanismen in aktive und passive Zelltrennelemente (ZTE) unterteilen lassen. Erstgenannte zeichnen sich durch die Fähigkeit aus, aktiv zur Kühlung über die Steuerung der Wärmeabfuhr oder die Einleitung von Maßnahmen basierend auf integrierten Messsystemen

beizutragen. Hierzu zählen beispielsweise Systeme, die auf hochleitfähigen Materialien für Kühlkörper, flüssigkeitsbasierten Kühltechnologien oder Immersionskühlsystemen mit elektrisch isolierenden Fluiden basieren [50]. Allerdings liegt ein entscheidender Nachteil der aktiven ZTE in ihrer erhöhten Komplexität. Kostentechnisch führen diese zusätzlichen Materialien, wie Kühlflüssigkeiten oder Leitkomponenten, sowie der höhere Entwicklungs- und Fertigungsaufwand zu deutlich gestiegenen Produktionskosten. OEMs setzen solche Systeme daher nur ungern ein, da sie sowohl die Fertigungsprozesse verkomplizieren als auch die Wirtschaftlichkeit bei hohen Stückzahlen negativ beeinflussen. Aufgrund der genannten Nachteile aktiver ZTE greifen OEMs daher bevorzugt auf passive ZTE zurück, da diese einen praktikablen Kompromiss zwischen Leistung und Kosten bieten. Passive ZTE wirken ausschließlich durch ihre physikalischen Eigenschaften und erfordern keine aktive Steuerung oder Kontrolle zur Verhinderung des thermischen Durchgehens. Der aktuelle Stand der Technik umfasst verschiedene Materiallösungen, darunter textile Halbzeuge aus mineralischen Fasern, Aerogele, nanozelluläre Strukturen sowie Mehrschichtverbunde aus unterschiedlichen Materialien [51]–[53]. Exemplarisch sind hierzu in der nachfolgenden Abbildung kommerzielle ZTE dargestellt.



**Abbildung 9:** Kommerziell eingesetzte ZTE [54]–[57].

Die Abbildung zeigt die Verwendung unterschiedlicher Materialien für Zelltrennelemente (ZTE), wobei mineralische Fasern aus amorphem Siliciumdioxid oder Glimmer häufig den Hauptbestandteil bilden. Auffallend ist, dass ausschließlich langfaserverstärkte Strukturen, meist in Form von Fasergeweben oder -gelegen verwendet werden. Querschnittfaserverstärkte Varianten fehlen, was auf die bessere Lastverteilung und die höhere Stabilität von Produkten aus Langfasern zurückzuführen ist. Zur Fixierung der Faserstrukturen kommen verschiedene Bindemittel zum Einsatz, die von punktuellen Nähfäden über imprägnierte Deckschichten bis hin zu vollständig durchtränkten Faseraufbauten reichen. Oft werden diese Strukturen mit zusätzlichen Materialien in den Außenschichten verstärkt, um

Mehrschichtverbunde aus verschiedenen Fasern oder Faser-Metall-Kombinationen herzustellen. Solche Hybridmaterialien nutzen die synergistischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten, wie mechanische Stabilität und thermische Isolation. Darüber hinaus finden nanozelluläre Materialien und Aerogele Anwendung als ZTE, da sie eine herausragende Wärmeisolationseigenschaft mit hoher thermischer Stabilität kombinieren. Der Anteil organischer Binder oder Materialbestandteile wird bei diesen Materialien auf ein Minimum reduziert, was ihre charakteristische Temperaturbeständigkeit gewährleistet. Allerdings erfordert ihre empfindliche Struktur häufig zusätzliche Verpackungen, um Staub- oder Faserfreisetzung sowie Schäden während Transport, Montage oder Betrieb zu vermeiden. Neben den faserdominierten ZTE sind auch exotischere Varianten, wie flammgeschützte Elastomere oder Harz-getränkte Faserverbundwerkstoffe erhältlich. [54]–[57] Diese Materialien enthalten zwar einen höheren Anteil an organischen Bestandteilen, können jedoch durch flexible Formgebung und spezifische Anpassungen in bestimmten Anwendungen Vorteile bieten. Aufgrund der Möglichkeit zur Herstellung deutlich komplexerer Geometrien lassen sich diese Zelltrennelemente präzise auf spezifische Anforderungen abstimmen, was sowohl eine effiziente Raumnutzung als auch eine verbesserte mechanische und thermische Performance ermöglicht. In der Literatur werden weiterhin viele ZTE aufgeführt, welche gänzlich bzw. zu einem großen Anteil aus Phasenwechselmaterialien (*Phase Change Materials*, PCM) bestehen [58], [59]. Diese Materialien, welche sich aufgrund eines endothermen Phasenübergangs gut als Wärmeisolationmaterialien eignen, finden aktuell jedoch nur bedingt Anwendung, da die technologischen Vorteile die kostentechnischen Nachteile nicht ausgleichen.

Die finale Materialauswahl wird in Summe entscheidend durch Design und Aufbau der Batteriesysteme sowie die Auswahl der verwendeten Zellchemie beeinflusst, wodurch spezifische Anforderungen an das Zelltrennelement folgern können. Diese lassen sich in vier Hauptanforderungen gliedern, wie in der folgenden Tabelle dargestellt. Es ist zu beachten, dass die aufgeführten Anforderungen lediglich die grundlegenden Kriterien darstellen. Weiterführende Anforderungen sind stark von der spezifischen Zellchemie sowie der Konstruktionsweise des Batteriesystems abhängig und erfordern eine detaillierte Betrachtung im jeweiligen Anwendungsfall.

**Tabelle 1:** Auflistung zentraler Materialanforderungen moderner Zelltrennelemente.

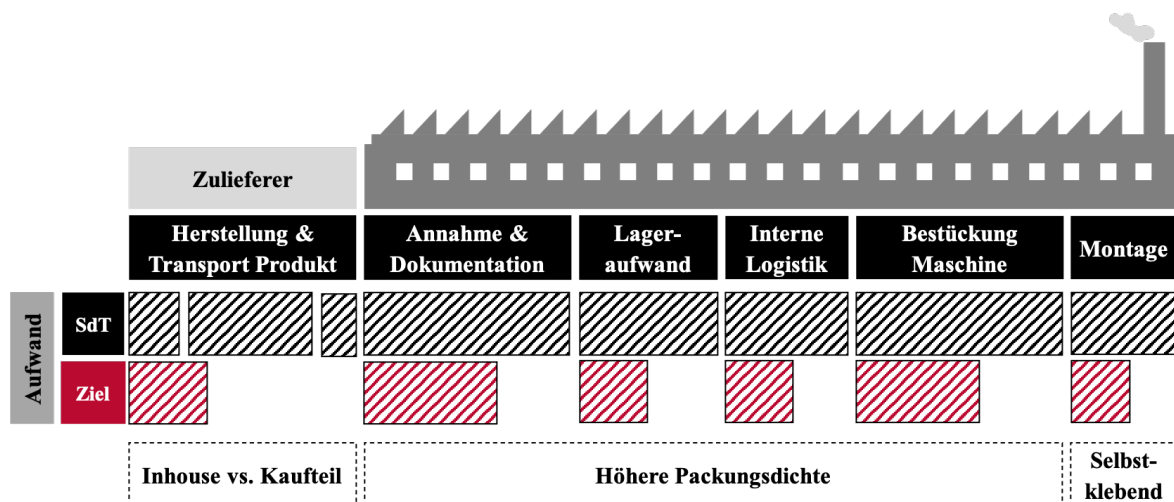
	<b>Eigenschaft</b>	<b>Minimale Anforderung</b>
<b>Thermische Trennung</b>	Entflammbarkeit UL94	V0
	Zersetzungstemperatur	> 250 °C
	Restmasse nach Zersetzung	50 % @ 1000°C
	Thermische Leitfähigkeit	< 0,12 W/mK
	Thermische Leitfähigkeit @2MPa	< 0,35 W/mK
<b>Elektrische Isolation &amp; Weitere</b>	Extrahierbare Siloxane	< 2 ppm
	Dielektrische Durchschlagsfestigkeit	> 4 kV/mm
<b>Mechanische Eigenschaften</b>	Statische Kompression	> 50 % @ 2 MPa
	Dynamische Kompression	> 12 Zyklen*
<b>Fertigung</b>	Einhaltung REACH, PSA, Taktzeiten, ...	-

\*Basierend auf Lastenheft der AUDI AG.

Die wohl wichtigste Anforderung stellt die thermische Trennung dar, welche zur Vermeidung der Weitergabe des thermischen Defekts unerlässlich ist. Hierzu bedarf es eines Materials, welches neben einer extremen Temperaturstabilität und einer geringen Entflammbarkeit auch eine hohe Restmasse bzw. mechanische Stabilität nach Zersetzung sowie unter diversen Kompressionsbelastungen aufweist. Diese, aus der Batteriealterung resultierende Anforderung, stellt sicher, dass keine Defekte im Material entstehen, die eine Temperaturweitergabe begünstigen. Entsprechend wird ein Material mit einer extrem geringen Wärmeleitfähigkeit über einen großen Kompressionsbereich benötigt. In direktem Zusammenhang hiermit steht das Kompressionsverhalten, welches entscheidend für die Wärmeleitfähigkeit sowie die Steuerung des Alterungsverhaltens einer Batteriezelle ist. Dabei muss das Kompressionsverhalten oftmals gezielt auf die verwendete Zellchemie abgestimmt sein, um die erforderlichen Druck-Druck-Wechselbelastungen abfedern zu können. Damit verbundene Kenngrößen wie das statische bzw. dynamische Relaxationsverhalten, spielen vor allem in der Langzeitbeurteilung eine entscheidende Rolle, um die uneingeschränkte Einsatzfähigkeit des Materials gewährleisten zu können. Des Weiteren müssen die Materialien eine hohe elektrische Durchschlagsfestigkeit aufweisen, um einen elektrischen Durchschlag zwischen Zellen zu

verhindern. Zusätzlich zur geringen Löslichkeit von Silikonbestandteilen spielen aus Sicht der OEM weitere Aspekte eine entscheidende Rolle. Dazu zählen produktspezifische Eigenschaften wie Materialdichte und -dicke, die unmittelbar die Energiedichte des finalen Energiespeichersystems beeinflussen. Ein weiterer zentraler Faktor ist die großindustrielle Verarbeitungsfähigkeit, die einen entscheidenden Beitrag zur Bewertung der Materialperformance leistet. Hierbei sind insbesondere die Einhaltung sicherheitsrelevanter (z. B. REACH-Klassifizierung) und produktionsbezogener Anforderungen (Taktzeiten) relevant. Zusammen mit dem Stückpreis der ZTE stellen die Verarbeitungskosten die zentralen Kostentreiber dar, die für kostenorientierte OEM von besonderer Bedeutung sind.

Zelltrennelemente, die durch einfache und effiziente Verarbeitungsprozesse mit wenigen Prozessschritten verarbeitet werden können, bieten in diesem Kontext signifikante Kostenvorteile. Die Bedeutung dieser Aspekte wird insbesondere bei der Betrachtung der Produktions- und Lieferkette der Zelltrennelemente in der Automobilfertigung deutlich.



**Abbildung 10:** Vergleich der Herstellungsschritte und der zugehörigen Aufwände eines ZTE-Materials des Stands der Technik (SdT) als auch der angestrebten neuen Materiallösung (Ziel).

Hierbei ist ersichtlich, dass die kommerziellen ZTE, nach diversen externen Produktionsschritten bei einem Zulieferer, in einem unkomprimierten Zustand an den OEM geliefert werden. Zur Steigerung der Produktfestigkeit als auch für die Befestigung an den Seitenflächen der Batteriezellen kommen oftmals Montagehilfsmittel wie Transferklebebänder mit produktspezifischen Abziehlaschen zum Einsatz, die für den automatisierten Fertigungsprozess unversehrt bleiben müssen. Dies erfordert eine sorgfältige Handhabung inkl. eines Sicherheitspuffers für die Abziehlasche in der gesamten externen und internen Logistikkette, was einen erhöhten Platzbedarf mit sich bringt. Die dadurch entstehenden hohen Kosten für

Lagerung, Logistik und die resultierenden Bestückungsvorgänge als auch die erforderlichen Prozessschritte inkl. Arbeitskosten, stellen bei den aktuellen und geplanten Stückzahlen einen erheblichen Kostenfaktor dar.

Daher sind die OEM auf der Suche nach alternativen Materialien / Systemlösungen, welche die derzeitig bestehenden Nachteile gänzlich bzw. mindestens zum Teil beheben würden. Aus technologischer Perspektive bieten sich Materialsysteme an, die sowohl selbstklebend sind als auch eine optimierte Lagerung und Logistik ermöglichen, ohne dabei die Erfüllung aller weiteren Materialanforderungen zu beeinträchtigen. Besonders viskose Schaumsysteme erscheinen hierfür vielversprechend, da sie durch ihre Volumenexpansion signifikante Vorteile bei Lagerung und Transport bieten, indem Platzbedarf und Logistikkosten reduziert werden sowie deren Verarbeitung bereits in anderen großvolumigen Industrieanwendungen etabliert ist. Weiterhin können sie durch ihre zelluläre Struktur sowohl die geforderte Wärmeisolation als auch eine hohe Kompressionsstabilität gewährleisten. Zur Erfüllung der in **Tabelle 2** aufgeführten Anforderungen ist somit der Einsatz eines duroplastischen Schaumsystems erforderlich, das neben den verarbeitungstechnischen Vorteilen auch die spezifischen Materialeigenschaften erfüllt. Im Hinblick auf geeignete Materialien bieten sich gängige duroplastische Schaumsysteme an, wie beispielsweise auf Basis von Polyurethan (PUR), Polyisocyanuraten (PIR), Epoxidharz (EP), Phenolharz (PF), Polyesterharz (PE) oder Silikonharze. Die Kerneigenschaften dieser Systeme, die ihre jeweiligen Vor- und Nachteile sowie potenziellen Einsatzmöglichkeiten verdeutlichen, sind in der nachfolgenden Tabelle basierend auf der Erfüllung der spezifischen Anforderungen zusammengefasst.

**Tabelle 2:** Auflistung duroplastischer Schaumsysteme sowie der Bewertung der Erfüllung des Anforderungsprofils moderner ZTE, wobei bzgl. der nachfolgenden Nomenklatur eingeordnet wurde: Ja = Erfüllung des Anforderungsprofils im Reinzustand; Mod. = Erfüllung des Anforderungsprofils durch Zugabe von Additiven/Hilfsstoffen; Nein = Erfüllung des Anforderungsprofils unabhängig von der Materialzusammensetzung nicht möglich.

Eigenschaft	Erfüllung der minimalen Materialanforderungen ZTE				
	PUR	EP	PF	PE	Silikon
<b>Entflammbarkeit UL94</b>	Mod.	Mod.	Ja	Mod.	Ja
<b>Zersetzungstemperatur</b>	Mod.	Ja	Ja	Mod.	Ja
<b>Restmasse nach Zersetzung</b>	Mod.	Mod.	Mod.	Mod.	Ja
<b>Thermische Leitfähigkeit</b>	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
<b>Thermische Leitfähigkeit @2MPa</b>	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
<b>Extrahierbare Siloxane</b>	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein
<b>Dielektrische Durchschlagsfestigkeit</b>	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
<b>Statische Kompression</b>	Ja	Nein	Nein	Nein	Ja
<b>Dynamische Kompression</b>	Ja	Nein	Nein	Nein	Ja
<b>REACH, PSA, Taktzeiten, ...</b>	Mod.	Mod.	Mod.	Mod.	Mod.

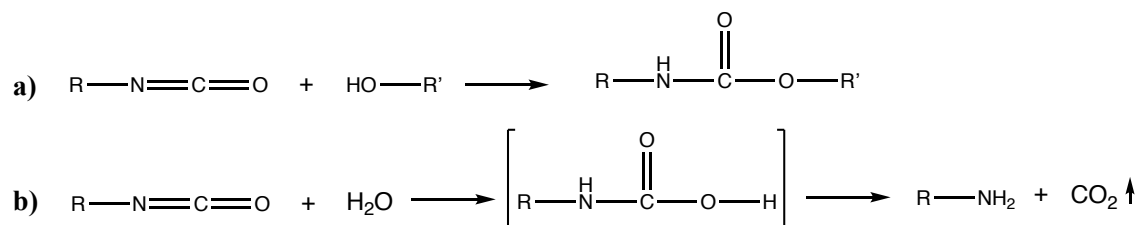
Obwohl viele dieser Schäume eine gute Verarbeitungsfähigkeit als auch oftmals inhärente Brandeigenschaften aufweisen, ist ihre Kompressionsfähigkeit aufgrund der hohen Glasübergangstemperaturen häufig begrenzt. Lediglich Polyurethanweichschäume und Silikon-schäume bieten eine ausreichende Kompressionsstabilität auf. Silikon-schäume werden jedoch in der Industrie, insbesondere in der Automobilbranche, nur eingeschränkt verwendet, da flüchtige Siloxane ausgasen können. Diese führen zu Kontaminationen elektrischer Kontaktflächen und hochohmigen Verbindungen, was die Funktionalität mechatronischer und elektronischer Systeme erheblich beeinträchtigt. Zudem beeinträchtigen silikonhaltige Emissionen Lackierprozesse, da sie Benetzungstörungen verursachen und die Adhäsionseigenschaften der Beschichtungen mindern [60]. Um die Materialien nicht auf gesonderten Fertigungslinien verarbeiten zu müssen, bevorzugen Hersteller häufig alternative Materialien, um solche Risiken zu vermeiden und die Zuverlässigkeit ihrer Produkte sicherzustellen. Da polyurethanbasierte Materialien aufgrund ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten weiterhin einen signifikanten Kostenvorteil gegenüber silikonbasierten Materialien bieten,

sollen Polyurethanschaumsysteme im Hinblick auf ihre allgemeinen Eigenschaften sowie ihre Eignung als Zelltrennelemente (ZTE) näher diskutiert werden.

## 2.2 Polyurethan-Weichschaumsysteme

### 2.2.1 Chemische Grundreaktionen und Schaumbildungsverhalten

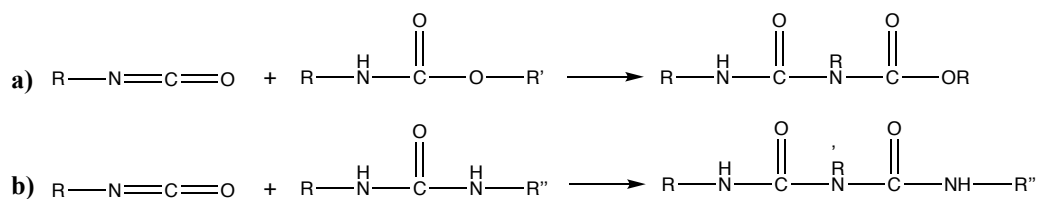
Die grundlegende chemische Reaktion in der Polyurethan-Synthese ist die Umsetzung einer Hydroxy- ( $-\text{OH}$ ) mit einer Isocyanatgruppe ( $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) zur Urethanbindung (vgl. **Abbildung 11**). Diese Polyadditionsreaktion erlaubt die Herstellung linearer, verzweigter oder vernetzter Polymere. Die Wahl geeigneter Ausgangskomponenten, darunter Di- und Polyisocyanate sowie Polyether- oder Polyesterpolyole, ermöglicht eine gezielte Einstellung der mechanischen und thermischen Eigenschaften des Endprodukts. [61] Ein bedeutender Anwendungsbereich der Polyurethanchemie stellt die Herstellung von PU-Schäumen dar. Die grundlegenden Reaktionsmechanismen der Schaumsysteme umfassen neben der beschriebenen Aushärtungsreaktion (Gelreaktion) auch die im Falle des chemischen Schäumens parallel ablaufende Schaumbildungsreaktion. Sofern der Ansatz des physikalischen Schäumens gewählt wird (vgl. Absatz 2.2.2), entfällt diese Schaumbildungsreaktion.



**Abbildung 11:** a) Polyadditionsreaktion eines Isocyanats und hydroxylgruppenhaltigen Materialien zu einer Urethanbindung [62]. b) Reaktion eines Isocyanats mit Wasser [62].

Erstere umfasst die Polyadditionsreaktion zwischen Isocyanaten und Hydroxylgruppen, die zu einem Molekulargewichtsaufbau des Polymers führt. Durch die Verwendung mindestens einer Komponente mit einer Funktionalität  $> 2$  kann ein kovalent verknüpftes Polymernetzwerk aufgebaut werden, das maßgeblich für die mechanischen Eigenschaften des Schaumes verantwortlich ist. [63]–[65] Die zweite essentielle Reaktion ist die Treibreaktion, bei der eine Isocyanatgruppe mit Wasser reagiert. Diese Reaktion führt zunächst zur Bildung der instabilen Carbamidsäure, welche unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) in ein primäres Amin zerfällt. Das gebildete Amin kann anschließend mit einer weiteren Isocyanatgruppe unter Bildung eines di-substituierten Polyharnstoffs (Urea) reagieren. Das

freigesetzte CO<sub>2</sub> diffundiert in die durch den Mischprozess eingebrachten Gasblasen und bewirkt die Expansion des Schaumes [66]. Ein Überschuss an Isocyanat in der Reaktionsmischung kann zur weiteren Vernetzung des Materials beitragen. Dies geschieht durch Sekundärreaktionen wie die Biuret- und Allophanatbildung (vgl. **Abbildung 12**). Im Falle der Biuretreaktion reagiert eine Isocyanatgruppe mit einer bereits gebildeten Urea-Gruppe und bildet eine weitere Vernetzungsstelle. Alternativ kann eine bereits bestehende Urethanbindung mit einer Isocyanatgruppe zum Allophanat reagieren. Beide Reaktionen treten jedoch erst bei erhöhten Temperaturen (100–150 °C) auf und sind thermisch reversibel. Während die Dissoziation der Allophanatstruktur bereits ab 100 °C beginnt, zeigt die Biuretbindung eine etwas höhere thermische Stabilität [79, 80].



**Abbildung 12:** a) Reaktion eines Isocyanats mit einer Urethangruppe zu einer Allophanat-Verbindung [62].  
b) Reaktion eines Isocyanats mit einer Polyurea-Verbindung zu einer Biuret-Verbindung [62].

Durch die gezielte Steuerung der Stöchiometrie von Isocyanaten und Polyolen sowie den Einsatz geeigneter Katalysatoren können somit PU-Schaumsysteme mit maßgeschneiderten Eigenschaften realisiert werden.

Der Schaumbildungsprozess (vgl. **Abbildung 13**), der nach dem homogenen Mischen sämtlicher Komponenten abläuft, kann in charakteristische Schritte unterteilt werden:

**1. Zellnukleierung / Gasblasenbildung:** Die Schaumnukleierung beschreibt die Bildung kleiner Keimzellen, die durch Diffusion des Treibmittels zu Schaumzellen heranwachsen. Die Triebkraft für die Bildung dieser Keimzellen ist eine plötzliche Destabilisierung des thermodynamischen Systems, beispielsweise durch eine Druckänderung oder eine starke Temperaturerhöhung [67]. Der Keimbildungsmechanismus hängt dabei stark von der Art der Nukleierung ab. Bei der homogenen Nukleierung erfolgt die spontane Bildung von Keimzellen durch thermodynamische Veränderungen, wie eine Druck- oder Temperaturänderung, die die kritische Keimbildungsenergie überwinden. Für chemische Treibmittel ist dieser Mechanismus jedoch nicht relevant. In solchen Fällen kommt die heterogene Nukleierung zum Einsatz, bei der Keimzellen an Grenzflächen zwischen Polymer und einem Fremdstoff entstehen. Diese Grenzflächen können durch eingebrachte Nukleierungsmittel, Füllstoffe oder

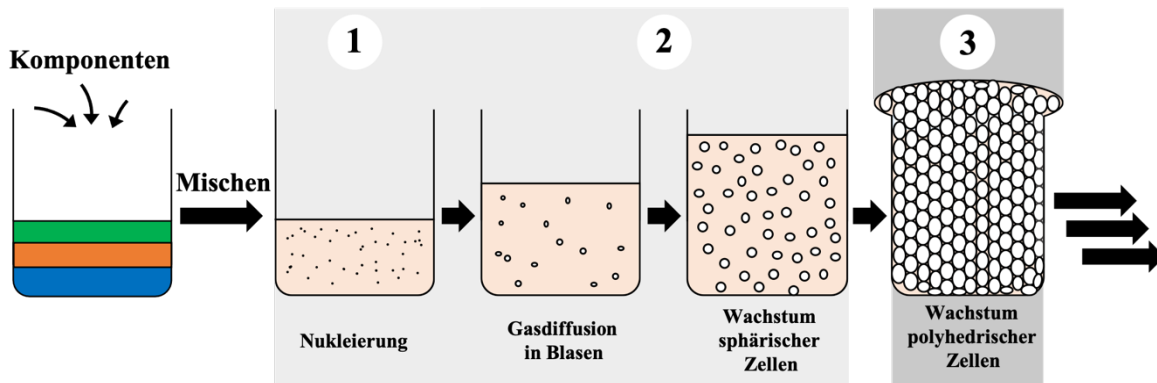
die während des Mischprozesses eingebrachte Luft gezielt beeinflusst werden. Die daraus resultierende heterogene Nukleierung spielt eine zentrale Rolle bei der Steuerung der Zellstruktur im Schaum. [68], [69]

**2. CO<sub>2</sub>-Diffusion in Blasen und Zellwachstum:** Während der Treibreaktion diffundiert das entstehende Treibmittel in die bereits vorhandenen Gasblasen, wodurch diese weiter anwachsen. Der Druck innerhalb der Blasen wird durch die Oberflächenspannung  $\gamma$  an der Phasengrenzfläche beeinflusst und lässt sich über die Young-Laplace-Gleichung in der nachfolgenden Formel beschreiben. [69]–[71]

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \qquad \text{Formel 4}$$

Die Druckdifferenz  $\Delta p$  innerhalb einer Gasblase ist umgekehrt proportional zu ihrem Radius  $r$ , sodass größere Blasen stabiler sind als kleinere. Dies führt zur Diffusion von Gas aus kleineren in größere Blasen, ein Phänomen, das als Ostwald-Reifung bekannt ist. Dadurch nimmt im Verlauf der Reaktion die durchschnittliche Zellgröße zu, während die Anzahl der Zellen im Schaum abnimmt [61], [71]–[73]. Zusätzlich treten vor allem gegen Ende des Schaumbildungsprozesses Koaleszenzeffekte auf, bei der sich Blasen ähnlicher Größe zu größeren Schaumzellen verbinden, was auf die Reduktion der Zellwanddicke und die Verringerung der Oberflächenenergie zurückzuführen ist [73].

**3. Wachstum polyhedraler Zellen:** Ab einem Gasblasenvolumenanteil von über 74 % beginnen sich die kugelförmigen Blasen zu polyedrischen Zellen zu verformen, wodurch sich auch Zellwände und Zellstege ausbilden [68]–[70], [72], [74]. Mit zunehmendem Volumen wird Flüssigkeit aufgrund des Kapillardrucks aus den Zellwänden in die Zellstege transportiert, wodurch die Zellwände immer dünner werden und schließlich bersten können [72], [74]. Dabei wird dieser Prozess entscheidend durch die Aushärtungskinetik der Materialsysteme beeinflusst. Bei einer idealen Schaumreaktion wachsen die Zellen bis zum Gelpunkt an, wonach die Viskosität stark ansteigt und die Expansion bzw. die Bewegung der Zellwände eingefroren wird und die Zellgröße unverändert bleibt. Der Schaum wechselt hierbei von einem thermodynamisch instabilen in einen stabilen Zustand [72].



**Abbildung 13:** Schematische Darstellung des Schaumexpansionsprozesses.

Weiterhin stellt die Zellöffnung einen essentiellen Prozessschritt im Herstellungsprozess von Weichschäumen dar, da der Grad der Offenzelligkeit maßgeblich das mechanische und funktionale Eigenschaftsprofil wie z.B. die Luftdurchlässigkeit und die Druckverformung beeinflusst [69], [72]. Die Zellöffnung in Polyurethanschäumen ist ein komplexer Prozess, der maßgeblich durch das Zusammenspiel von Materialviskosität, chemischer Aushärtung und mechanischer Stabilität des entstehenden Polymernetzwerks bestimmt wird. Sie erfolgt, wenn die Polymermatrix eine ausreichende mechanische Festigkeit aufweist, um die strukturelle Integrität des Schaums zu gewährleisten, gleichzeitig aber noch flexibel genug ist, um das Bersten der Zellwände zu ermöglichen. Dieser Mechanismus basiert darauf, dass die hohe Viskosität des Polymers in Kombination mit der begrenzten Elastizität des Netzwerks eine weitere Dehnung der Zellwände während der anhaltenden Treibreaktion verhindert, so dass diese gezielt aufreißen [61], [65], [72].

Ein entscheidender Parameter für die Zellöffnung ist die Stabilisierung der Zellwände. Eine unzureichende Stabilisierung führt dazu, dass diese zu früh zu stark ausdünnen, wodurch entweder die Koaleszenz großer Zellen oder ein vorzeitiges Bersten des Schaums auftritt, bevor eine ausreichende strukturelle Integrität erreicht ist. Dies kann zu einer grobzelligen, inhomogenen Struktur oder im Extremfall sogar zu einem vollständigen Kollaps des Schaums führen. Eine übermäßige Stabilisierung hingegen hemmt die Zellöffnung und begünstigt die Ausbildung einer geschlossenzelligen Struktur, die nach dem Abkühlen Schrumpfungseffekte hervorrufen kann. Die Ursache für diese Schrumpfungseffekte liegt in der Gasdiffusion nach dem Erstarren des Schaums. Wenn ein zu hoher Anteil geschlossener Zellen vorliegt, diffundiert das Treibmittel schneller aus den Zellen, als Luft von außen nachströmen kann. Dadurch entsteht ein partielles Vakuum, das zu einer Volumenreduktion des Schaums führt. [68], [69], [72]

Der optimale Zeitpunkt der Zellöffnung wird daher maßgeblich durch den Viskositätsaufbau des Schaums bestimmt. Erfolgt die Zellöffnung in einem Stadium optimaler Viskosität, entsteht ein stabiler, offenzelliger Schaum mit homogener Zellmorphologie. Ist die Viskosität hingegen zu niedrig, fehlt dem Schaum die notwendige Stabilität, sodass er kollabiert. Liegt sie dagegen oberhalb des optimalen Bereichs, bleiben die Zellwände geschlossen, wodurch Schrumpfungseffekte auftreten und die gewünschte Offenporigkeit verhindert wird [68], [69]. Falls die gewünschte Offenzelligkeit nicht erreicht wird, kann die Zellstruktur nachträglich durch mechanisches Aufbrechen der Zellwände (Crushen) angepasst werden [61], [65]. Die Vielzahl an Einflussfaktoren auf die Zellöffnung erfordert eine präzise Abstimmung der parallel ablaufenden Gel- und Treibreaktion. Diese beiden Prozesse bestimmen die Viskositätsentwicklung sowie die mechanische Stabilität des Schaums und müssen in einem optimalen Verhältnis zueinanderstehen, um eine kontrollierte Zellmorphologie zu gewährleisten. Dabei ist eine gezielte Steuerung des Viskositätsaufbaus, der Zellwandstabilisierung und die Abstimmung von Gel- und Treibreaktion von entscheidender Bedeutung. Diese beeinflussen nicht nur die Struktur des entstehenden Schaums, sondern auch dessen mechanische Eigenschaften und Verarbeitungsfähigkeit. Für eine Sichtbarmachung einzelner ablaufender Reaktionen als auch Prozessschritte, welche für eine mögliche Anpassungen der Materialformulierung hinsichtlich des zu erzielenden Eigenschaftsprofils genutzt werden können, sind charakteristische Prozesszeiten definiert. In der nachfolgenden Tabelle sind hierzu die jeweiligen Begriffe mitsamt der zugehörigen Definition aufgeführt.

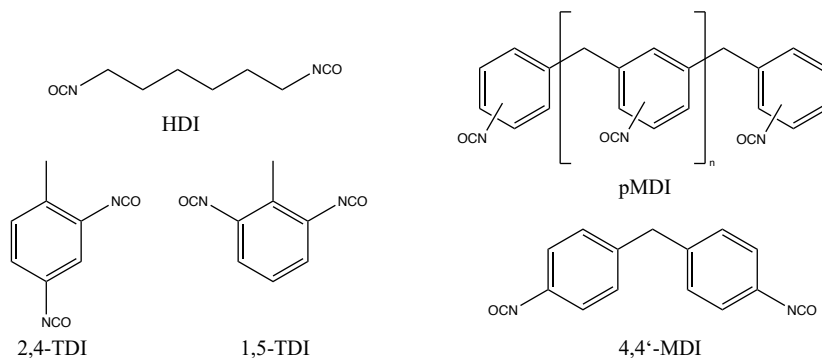
**Tabelle 3:** Definition verarbeitungsrelevanter Prozesszeiten.

<b>Begriff</b>	<b>Definition</b>
Startzeit	Zeitintervall zwischen dem Anmischen aller Komponenten und dem Beginn des Aufschäumprozesses
Fadenziehzeit	Zeitintervall zwischen dem Vermischen der Komponenten und dem Erreichen des Fadenziehpunktes des Materials bei Berührung [68][61].
Steigzeit	Zeitintervall zwischen dem Beginn der Vermischung der Komponenten und dem Abschluss des Aufschäumvorgangs [68], [75], [76].
Abbinde- / Klebefzeit	Zeitintervall zwischen dem Vermischen der Reaktionskomponenten und dem Erreichen einer klebfreien Schaumoberfläche [61], [68], [76], [77].
Aushärtezeit	Zeitintervall zwischen dem Vermischen aller Reaktionskomponenten und der vollständigen Aushärtung des Schaums, bei der die endgültigen Materialeigenschaften ausgebildet sind. Abhängig vom verwendeten System kann dieser Zeitraum Stunden, Tage oder sogar Wochen betragen. [68]

## 2.2.2 Schaumkomponenten

### Polyisocyanate

Isocyanate, die durch ihre reaktiven Isocyanatgruppen ( $-N=C=O$ ) charakterisiert werden, stellen neben Polyolen die zentrale Reaktionskomponente bei der Herstellung von Polyurethanen (PUR) dar. Sie unterscheiden sich in ihrer chemischen Grundstruktur (vgl. **Abbildung 14**), der Anzahl an NCO-Gruppen sowie ihrer Reaktivität und lassen sich in aliphatische und aromatische Isocyanate unterteilen. Die industrielle Herstellung erfolgt nahezu ausschließlich durch die Phosgenierung entsprechender Amine, bei der zunächst instabiles Carbamoylchlorid entsteht, das unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (HCl) zum Isocyanat zerfällt [68], [78]. Aliphatische Isocyanate wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI) kommen bevorzugt in Anwendungen zum Einsatz, die eine hohe Farbstabilität unter UV- und thermischer Belastung erfordern, wie beispielsweise bei Lacken und Beschichtungen. Ihre Vergilbungsstabilität prädestiniert sie für oberflächennahe Anwendungen. Allerdings zeigen aliphatische Isocyanate in Kombination mit Polyethern eine erhöhte Anfälligkeit gegenüber lichtinduzierter Materialdegradation, was den Einsatz von UV-Stabilisatoren erfordert [79]. Aromatische Isocyanate wie Toluoldiisocyanat (TDI) und Diphenylmethandiisocyanat (MDI) dominieren aufgrund ihrer höheren Reaktivität, niedrigeren Kosten und besseren mechanischen Eigenschaften die Herstellung der meisten Polyurethanprodukte. Ein wesentlicher Nachteil dieser Isocyanate ist jedoch ihre Neigung zur lichtinduzierten Vergilbung. MDI wird häufig in seiner polymeren Form (pMDI) eingesetzt, einem Gemisch aus Isocyanaten mit zwei oder mehr aromatischen Kernen. Dieses weist eine größere Vielfalt in Funktionalität, Viskosität und Reaktivität auf, wodurch ein breites Anwendungsspektrum ermöglicht wird.



**Abbildung 14:** Chemische Strukturformeln verschiedener Isocyanat-Monomere bzw. Polymere.

Zudem bietet MDI im Vergleich zu TDI durch seinen niedrigeren Dampfdruck ein geringeres Gesundheitsrisiko bei der Verarbeitung [68], [70], [73]. Die Reaktivität von Isocyanaten wird maßgeblich durch die mesomeren Grenzstrukturen der NCO-Gruppe bestimmt. Aromatische Isocyanate zeigen aufgrund der Elektronendelokalisation und des -M-Effekts eine höhere Reaktivität im Vergleich zu aliphatischen Isocyanaten. Elektronenziehende Substituenten verstärken die positive Partialladung am Kohlenstoffatom, wodurch die Reaktivität gegenüber nukleophilen Spezies wie Alkoholen, Aminen oder Wasser gesteigert wird. Elektronendonoren verringern diesen Effekt entsprechend [68], [70]. Für Schaumanwendungen werden überwiegend aromatische Isocyanate wie TDI und MDI eingesetzt, da sie durch ihre hohe Reaktivität und die Möglichkeit zur Herstellung von Isomeren-Mischungen besonders anpassungsfähig sind. Durch gezielte Variation des 2,4- zu 2,6-TDI-Verhältnisses (z. B. 80/20 oder 65/35) lassen sich Schaumreaktivität und Materialeigenschaften gezielt einstellen [78], [80]. Während TDI vor allem in Weichschäumen Anwendung findet, wird MDI aufgrund seiner strukturellen Vielfalt und höheren mechanischen Stabilität sowohl in Weich- als auch in Hartschäumen eingesetzt. pMDI bietet durch seine variable Funktionalität und Viskosität Vorteile bei der Herstellung hochgradig vernetzter Schäume, insbesondere für Anwendungen mit spezifischen Anforderungen an mechanische Festigkeit und thermische Stabilität [70], [81].

### **Polyole**

Die zweite Hauptkomponente von Polyurethanen stellen die Polyole dar. Diese hydroxyterminierten Moleküle (-OH) tragen durch ihre Funktionalität (typischerweise 2–6) wesentlich zum Aufbau des polymeren Netzwerks in elastomeren und duroplastischen Systemen bei. Zu den zentralen Kenngrößen, die sowohl die Verarbeitbarkeit als auch die resultierenden Materialeigenschaften beeinflussen, zählen die OH-Funktionalität  $F_n$ , das Molekulargewicht ( $M_w$ ) und die chemische Struktur der Polyole [80]. In Polyurethan-Weichschaumsystemen kommen sowohl Polyether- als auch Polyester-Polyole zum Einsatz, wobei das Molekulargewicht in der Regel über 1000 g/mol liegt [65]. Dies ermöglicht eine starke Variation der Wiederholungseinheiten zwischen den Urethanbindungen [82]. Polyether-basierte Polyole werden primär durch die ringöffnende Polymerisation cyclischer Ether wie Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO) und Tetrahydrofuran (THF) hergestellt. Während kommerzielle Massenprodukte überwiegend auf Polypropylenoxid (PPO) basieren, wird EO insbesondere zur Funktionalisierung und / oder Additivierung von PPO eingesetzt [65]. THF-basierte

Polyole finden hingegen vor allem in Spezialanwendungen ihren Einsatz. Die Funktionalisierung mit EO spielt eine zentrale Rolle für die Reaktionsführung und die Aushärtungskinetik. Polyole auf PPO-Basis besitzen in nicht-funktionalisierter Form ausschließlich sekundäre Hydroxylgruppen, die eine geringere Reaktivität aufweisen. Durch die gezielte Zugabe von EO können EO/PPO-Copolymere gebildet werden, in denen EO entweder alternierend, statistisch verteilt oder als terminale Einheit eingebaut ist. Dies verbessert nicht nur die Kompatibilität mit polaren Reaktionspartnern und reduziert die Viskosität, sondern steigert durch die primären Hydroxylgruppen am Kettenende auch die Reaktivität der Polyole erheblich. Diese erhöhte Reaktivität ist insbesondere für Systeme mit schneller Schaumreaktion von Bedeutung. Zudem zeichnen sich Polyetherpolyole durch eine hohe Hydrolysebeständigkeit aus. [64] Diese weisen jedoch in Kombination mit aliphatischen Isocyanaten eine erhöhte Anfälligkeit für thermooxidative und UV-induzierte Alterung auf [70]. Ein weiterer Vorteil der Polyetherpolyole ist ihr vergleichsweise niedriger Preis. Polyesterpolyole hingegen werden durch die Polykondensationsreaktion von Di- oder Polyolen mit Di- oder Polycarbonsäuren oder deren Derivaten hergestellt [76]. Sie bieten eine verbesserte thermische und oxidative Beständigkeit, weisen jedoch im Vergleich zu Polyetherpolyolen eine geringere Hydrolysebeständigkeit und eine höhere Viskosität auf [83]. Diese Nachteile, kombiniert mit ihrem höheren Preis, haben dazu geführt, dass Polyetherpolyole mittlerweile die bevorzugte Wahl für PUR-Weichschäume sind.

#### **Kettenverlängerer und -vernetzer:**

Kettenverlängerer und -vernetzer sind niedermolekulare Verbindungen mit Hydroxyl- oder Amingruppen, die gemeinsam mit Isocyanaten den sogenannten Hartblock des Polyurethansystems ausbilden [75]. Die Unterscheidung zwischen beiden basiert auf der Funktionalität der Moleküle: Verbindungen mit einer Funktionalität von zwei, wie 1,4-Butandiol oder Diethylenglykol, werden als Kettenverlängerer bezeichnet. Sie reagieren mit Isocyanaten unter Bildung von linearen Polyurethan- oder Polyharnstoffsegmenten. Kettenvernetzer besitzen hingegen eine Funktionalität von drei (z.B. Diethanolamin (DEA) oder Glycerin) oder mehr. Ihre Reaktion mit Isocyanaten führt zu einer erhöhten Vernetzungsdichte und verbessert die Stabilität des Schaums während der Volumenexpansion [84]. Die gezielte Auswahl dieser Zusatzstoffe hat einen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Materials. Darüber hinaus beeinflussen Kettenverlängerer und -vernetzer die

Aushärtungskinetik, das Viskositätsverhalten und die Phasenseparation während der Schaumherstellung maßgeblich, die wiederum die finalen Eigenschaften des Schaums bestimmen [85].

### **Treibmittel**

Treibmittel sind essenziell für die Expansion und Strukturierung von Polyurethan (PUR)-Schäumen. Während physikalische Treibmittel wie Pentan, Butan oder flüssiges Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) durch Verdampfung expandieren, erfolgt die Gasfreisetzung bei chemischen Treibmitteln über Reaktionen während der Schaumbildung. Besonders relevant für reaktive PUR-Schäume ist die Reaktion von Wasser mit Isocyanaten, bei der CO<sub>2</sub> als Treibgas entsteht. Alternativ können organische Säuren oder wasserhaltige Systeme genutzt werden, um CO<sub>2</sub> freizusetzen [86], [87]. Diese Ansätze ermöglichen den Verzicht auf halogenierte Treibmittel, erfordern jedoch eine präzise Steuerung der Reaktionskinetik, um eine homogene Zellstruktur und definierte mechanische Eigenschaften zu gewährleisten.

### **Weitere Komponenten in PUR-Schaumformulierungen**

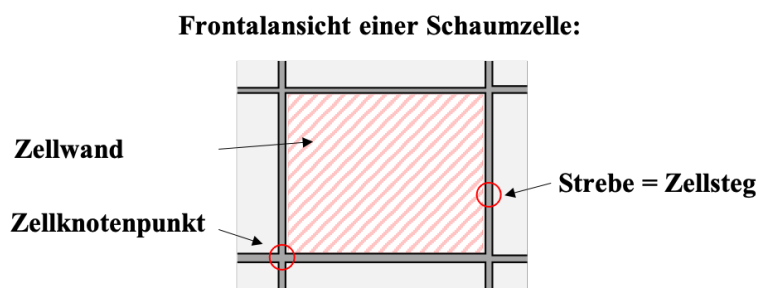
Neben den obig aufgeführten Grundkomponenten sowie erwähnten Zusatzstoffen finden in industriellen Schaumsystemen eine Reihe weiterer funktionaler Additive Anwendung, auf deren detaillierte Beschreibung an dieser Stelle verzichtet wird.

Zu nennen sind beispielsweise [75], [88]:

- Katalysatoren, meist zinnorganische Verbindungen zur Aktivierung der Isocyanatgruppen, tertiäre Amine oder Salze schwacher Säuren
- Weitere Reaktionspartner, wie z. B. Diamine zur Bildung von Harnstoffgruppen
- Stabilisatoren zur Erhöhung der Beständigkeit gegen UV-Strahlung, Hydrolyse oder Oxidation
- Weitere Additive wie Flammenschutzmittel und Füll- bzw. Farbstoffe
- Blockierungsmittel zur Herstellung lagerstabiler Einkomponenten-Formulierungen

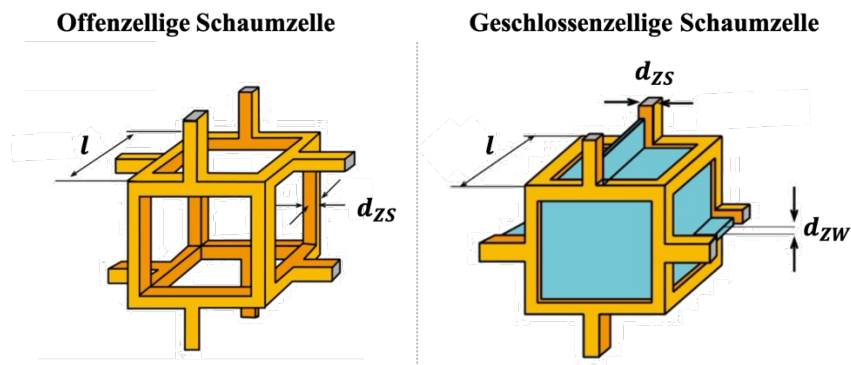
### 2.2.3 Deformationsverhalten von Polymerschäumen

Das mechanische Verhalten zellulärer Materialien unter Druckbelastung kann grundsätzlich auf zwei Ebenen beschrieben werden: durch mikrostrukturelle Deformationsmechanismen oder makroskopische Modellierung. Mikrostrukturelle Modelle unterscheiden sich primär hinsichtlich der dominierenden Deformation, die entweder durch Biegung oder durch Streckung bestimmt wird. Biegedominierte Deformationsmodelle beschreiben die Verformung als Folge des Biegens der Zellstege und Zellwände (vgl. Definition in **Abbildung 15**). Dieses Verhalten führt zu einer quadratischen Abhängigkeit der Steifigkeit von der relativen Dichte und ist typisch für Strukturen mit geringer Knotenvernetzung („low nodal connectivity“), bei denen die Stege unter Druckbelastung leicht zum Biegen neigen [89], [90]. In der Praxis zeigt die Mehrheit der zellulären Werkstoffe solch ein biegedominiertes Verhalten. Demgegenüber stehen streckdominierte Modelle, bei denen die Verformung primär durch axiale Spannungen in den Zellstreben bestimmt wird. Diese Mechanismen, die sowohl Zug- als auch Druckspannungen umfassen, führen zu einer linearen Abhängigkeit der Steifigkeit von der relativen Dichte. Strukturen mit hoher Knotenvernetzung („high nodal connectivity“) folgen diesem Deformationsmodus, da die Stege durch die geometrische Anordnung weitgehend vor Biegung geschützt sind [91], [92].



**Abbildung 15:** Schematische Darstellung einer Schaumzelle mitsamt Definition der Begrifflichkeiten.

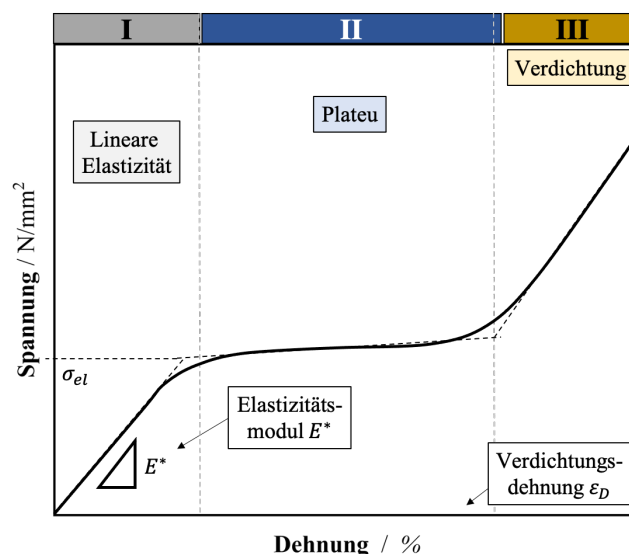
Ein etabliertes Modell zur Beschreibung beider Deformationsmechanismen wurde von Gibson und Ashby [93] entwickelt. Ihr kubisches Zellmodell berücksichtigt sowohl Biege- als auch Streckmechanismen und berücksichtigt mitunter auch materialabhängige Besonderheiten wie z.B. eingeschlossenes Gas im Falle von geschlossenzelligen Schäumen. **Abbildung 16** stellt das entsprechende kubische Modell nach Ashby für offenzellige als auch geschlossenzellige Schäume dar, welches oftmals als Referenzmodell für die Charakterisierung zellulärer Materialien genutzt wird. [94]



**Abbildung 16:** Schematische Darstellung der kubischen Modelle für offen- bzw. geschlossenzellige Schäume mitsamt Benennung der morphologischen Kenngrößen nach Ashby [93].

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, weisen die beiden Schaumarten einen unterschiedlichen Aufbau der Einheitszelle auf. Im Gegensatz zum offenzelligen Schaum, der zwar auch die charakteristischen zellulären Strukturmerkmale wie die Zellstegenlänge  $l$  als auch die Zellstegdicke  $d_{zs}$  aufweist, besitzen die geschlossenzelligen Schäume noch eine zusätzliche Zellwand (Zellwanddicke  $d_{zw}$ ). Dies hat Änderungen der zugrundeliegenden Deformationsmechanismen beider Schaumarten zur Folge, was auch das (mechanische) Eigenschaftsprofil stark beeinflusst.

Für eine detaillierte Analyse der grundlegenden Deformationsmechanismen wird das Materialverhalten unter Kompressionsbelastung in Form des Spannungs-Dehnungs-Verlaufs (**Abbildung 17**) betrachtet.



**Abbildung 17:** Schematischer Verlauf eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms eines Polymerschaums unter Kompressionsbelastung mitsamt Angabe der charakteristischen Bereiche.

Dieses lässt sich in drei grundlegende Bereiche unterteilen:

- **I. Linear-elastischer Bereich:**

- Deformation erfolgt primär durch elastische Biegung der Zellstrukturen, die Spannung steigt proportional zur Dehnung (Elastizitätsmodul  $E^*$ ).
- Verformung ist reversibel; das Material kehrt nach Entlastung in seine ursprüngliche Form zurück

- **II. Plateau Bereich:**

- Spannung bleibt nahezu konstant, wobei sukzessives Falten bzw. Biegen von Zellstruktur auftritt
- Deformation in Abhängigkeit des verwendeten Materials: Elastisches Beulen in elastomeren Schäumen, plastisches Fließen in duktilen Materialien, sprödes Versagen in hochvernetzten Polymeren oder Keramiken
- Die Deformation wird irreversibel

- **III. Verdichtungsbereich:**

- Zellen sind vollständig kollabiert, Material verhält sich zunehmend wie ein kompaktes Polymer
- Spannung steigt exponentiell an, da keine weiteren Kollapsmechanismen zur Energieabsorption beitragen

Wie zuvor bereits erwähnt, unterscheidet sich das Deformationsverhalten grundlegend für offenzellige und geschlossenzellige Schaumstrukturen. Im nachfolgenden soll deshalb detailliert auf das jeweilige Deformationsverhalten beider Schaumarten eingegangen werden:

### **Druckverhalten von offenzelligen Schäumen**

Aufgrund der Tatsache, dass offenzellige Schaumstrukturen lediglich aus Zellstegen und Knotenpunkten (vgl. **Abbildung 16**) bestehen, werden äußere Belastungen primär durch die Biegung der Zellstege sowie durch die axiale Deformation der Zellstruktur aufgenommen. Durch die verbundenen Zellen, welche sich aufgrund der fehlenden Zellwände ergeben, ist zudem ein Gas- bzw.- Flüssigkeitsfluss zwischen den Zellen möglich. Dies kann eine zusätzliche Dämpfungswirkung implizieren und somit den Deformationsprozess entscheidend beeinflussen. Für die charakteristischen Bereiche folgert:

**I. Linear-elastischer Bereich:** Die relative Dichte der Einheitszelle  $\rho_{total}$  wird über das Dichte-Verhältnis der gasförmigen Phase  $\rho^*$  bzw. der kompakten Polymerphase  $\rho_s$  ausgedrückt. Dies steht in direktem Zusammenhang mit der Zellstegdicke  $d_{zs}$  und der -länge  $l$ , welcher in **Formel 5** dargestellt ist.

$$\rho_{total} = \frac{\rho^*}{\rho_s} \propto \left(\frac{t}{l}\right)^2 \quad \text{Formel 5}$$

$$I \propto t^4 \quad \text{Formel 6}$$

Das entsprechende Elastizitäts-Modul  $E^*$  des Schaums wird mit Hilfe der linear-elastischen Durchbiegung der Zellkanten mit der Länge  $l$  berechnet, welcher in seinem Mittelpunkt mit der Kraft  $F$  belastet wird. Durch die uniaxiale Belastung mit der Druckspannung  $\sigma$  ( $F \propto \sigma l^2$ ) erfolgt eine Kraftübertragung auf die Zellstege, in Folge sich diese in direkter Proportionalität zu  $F \cdot l^3 / E_s \cdot I$  deformieren. Die Ablenkung  $\delta$  der Zellstege ist dabei, nebst der Kraft  $F$ , auch von der Zellsteglänge  $l$ , dem elastischen Modul des polymeren Materials  $E_s$  als auch dem zweiten Flächenträgheitsmoment einer Zellstrebe abhängig. Unter Einbeziehung der Dehnung ( $\varepsilon \propto \delta / l$ ), welche sich aus dem Verhältnis der Auslenkung  $\delta$  und der Zellstrebenlänge  $l$  ergibt, kann das Elastizitätsmodul  $E^*$  der Schaumstruktur über die nachfolgende Formel ausgedrückt werden:

$$\frac{E^*}{E_s} = C_1 \cdot \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^2 \quad \text{Formel 7}$$

Hierbei wird durch  $C_1$  eine Materialkonstante ausgedrückt, welche für Polymerschäume mit  $C_1 \approx 1$  angegeben wird [95].

**II. Plateaubereich:** Zu Beginn der Belastung erfolgt die Deformation der Zellstege primär durch Biegung, was eine nichtlineare elastische Verformung zur Folge hat. Bei weiterem Spannungsanstieg wird eine kritische Last erreicht, bei der lokale Beulinstabilitäten (Buckling) einsetzen. Die kritische Beullast  $F_{krit}$  kann mit der Euler'schen Knickformel berechnet werden, die die Abhängigkeit der Stabilität von Geometrie, Materialeigenschaften und Belastung beschreibt.

$$F_{krit} = \frac{n^2 \cdot \pi^2 \cdot E_s \cdot I}{l^2} \quad \text{Formel 8}$$

Durch eine Umformung kann die erhaltene Spannung wie folgt berechnet werden.

$$\sigma_{el}^* \propto \frac{F_{crit}}{l^2} \propto \frac{E_s \cdot I}{l^4} \quad \text{Formel 9}$$

Unter Nutzung des Zusammenhangs  $I \propto t^4$  und  $\frac{\rho^*}{\rho_s} \propto \left(\frac{t}{l}\right)^2$  folgt für offenzellige Schäume

$$\frac{\sigma_{el}^*}{E_s} = C_4 \cdot \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^2 \quad \text{Formel 10}$$

wobei durch  $C_4$  sämtliche Proportionalitätskonstanten ausgedrückt werden.

**III. Verdichtungsbereich:** In der Verdichtungsphase von zellulären (offenzelligen) Strukturen kommt es zum vollständigen Kollaps der Zellgerüststrukturen, wodurch das Gerüstmaterial selbst komprimiert wird und mit Hilfe des Dehnungswertes  $\varepsilon_D$  beschrieben werden kann. Theoretisch wird hierbei angenommen, dass die Grenzdehnung  $\varepsilon_L$  direkt der Porosität des Materials entspricht und anhand der nachfolgenden Formel erhalten werden kann:

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{\rho^*}{\rho_s} \quad \text{Formel 11}$$

In der Praxis zeigt sich jedoch, dass der Verdichtungsprozess bereits bei geringeren Dehnungen einsetzt. Experimentelle Untersuchungen belegen, dass  $\varepsilon_D$  durch die modifizierte Beziehung

$$\varepsilon_D = 1 - 1,4 \cdot \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right) \quad \text{Formel 12}$$

beschrieben werden kann. Die frühere Einleitung der Verdichtung wird auf strukturelle Unregelmäßigkeiten, das vorzeitige Kollabieren der Zellwände und lokale Materialdefekte zurückgeführt, die die theoretisch Grenzdehnung der Schaumstruktur herabsetzen.

#### **Druckverhalten von geschlossenzelligen Schäumen:**

Wie in **Abbildung 16** dargestellt, enthalten vollständig geschlossenzellige Schäume zusätzliche Zellwände mit einer Zellwanddicke  $d_{ZW}$ , die die Zellen umschließen und so eine Barriere für Luft oder andere eingeschlossene Gase bilden. Dies führt zu einem veränderten Deformationsverhalten, da neben der Biegung der Zellwände auch Zellstegkontraktion und Membranstreckung auftreten. Ein wesentlicher weiterer Unterschied zu offenzelligen Schäumen ist das in den Zellen eingeschlossene Gas, woraus unter mechanischer Belastung der

Aufbau eines Innendrucks folgert, der der Verformung entgegenwirkt und die Steifigkeit sowie die Energieabsorptionsfähigkeit erhöht. Entsprechend folgert für die charakteristischen Deformationsbereiche:

**I: Linear-elastischer Bereich:** Zu Beginn der Belastung ist die Verformung biegedominiert an den Zellstegen. Das effektive Elastizitätsmodul  $E^*$  setzt sich dabei wie folgt aus drei Hauptbeiträgen zusammen:

$$E^* \frac{E^*}{E_s} \approx \overbrace{\phi^2 \cdot \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^2}^{\mathbf{A}} + \overbrace{(1 - \phi) \cdot \frac{\rho^*}{\rho_s}}^{\mathbf{B}} + \overbrace{\frac{p_0 \cdot (1 - 2\nu^*)}{E_s \cdot \left(1 - \frac{\rho^*}{\rho_s}\right)}}^{\mathbf{C}} \quad \text{Formel 13}$$

Hierbei beschreibt  $\phi$  den Materialanteil des Feststoffs in den Zellstegen,  $p_0$  den inneren Gasdruck sowie  $\nu$  die Poissonzahl des Matrixmaterials. Der erste Term **A** entspricht dem Einfluss der Zellränder (biegedominiert), während der zweite Term **B** den Beitrag der Zellflächen beschreibt (membrandominierte Deformation). Der dritte Term **C** berücksichtigt die Gasdruckwirkung, die der Deformation entgegenwirkt und zur höheren Steifigkeit geschlossenzelliger Schäume beiträgt.

**II. Plateaubereich:** Beim Erreichen der Streckgrenze tritt der Schaum in den Plateaubereich ein, wobei drei Deformationsmechanismen das Schaumverhalten maßgeblich dominieren:

- Elastisches Beulen: In elastomeren Schäumen kommt es zu einer instabilen Verformung der Zellwände. Die kritische Spannung hierfür ist:

$$\frac{\sigma_{pl}^*}{E_s} \approx 0,05 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^2 \cdot \left(1 + \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^{\frac{1}{2}}\right)^2 \quad \text{Formel 14}$$

- Plastisches Kollabieren: In duktilen Materialien tritt plastisches Fließen als dominanter Deformationsmechanismus auf:

$$\frac{\sigma_{pl}^*}{\sigma_{ys}} \approx 0,3 \cdot \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^{\frac{3}{2}} + 0,4 \cdot (1 - \phi) \cdot \frac{p_0 - p_{atm}}{\sigma_{ys}} \quad \text{Formel 15}$$

Anhand dieser Formel wird dabei der große Einfluss der Zellstruktur in Form von  $\phi$  (Materialanteil in Zellstegen) als auch des Gasdrucks im Zellinneren  $p_0$  offensichtlich.

- Sprödes Versagen: Hochvernetzte Polymere und keramische Schäume zeigen ein sprödes Bruchverhalten:

$$\frac{\sigma_{pl}^*}{\sigma_{ys}} \approx 0,2 \cdot \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^{\frac{3}{2}} + (1 - \phi) \cdot \frac{p_0}{p_s} \quad \text{Formel 16}$$

Da die Zellstruktur in dieser Phase irreversibel geschädigt wird, bleibt die Verformung nach Entlastung bestehen.

**III. Verdichtungsbereich:** analog zu den offenzelligen Schäumen, verhält sich ein geschlossenzelliger Schaum nach der Kollabierung der Zellen zunehmend wie ein kompaktes Material. Die Spannung steigt exponentiell an, da keine weiteren strukturellen Kollapsmechanismen zur Energieabsorption beitragen können. Der Beginn der Verdichtung kann analog über die Dehnung  $\varepsilon_D$  beschrieben werden:

$$\varepsilon_D = 1 - 1,4 \cdot \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right) \quad \text{Formel 17}$$

## 2.2.4 Thermische Leitfähigkeit von Polymerschäumen

Viele der zuvor beschriebenen Anwendungen betreffen Polyurethan-basierte Werkstoffe geringer Dichte und sind insbesondere für thermische Isolationsaufgaben relevant. Für das vorgesehene Einsatzgebiet ist die niedrige Wärmeleitfähigkeit der Polymerschäume maßgeblich. Hierbei kann die Gesamtwärmeleitfähigkeit  $\lambda_t$  eines Polymerschiums über die nachfolgend aufgeführten Faktoren ausgedrückt werden:

$$\lambda_t = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_c + \lambda_r \quad \text{Formel 18}$$

Wobei:

$\lambda_s$  = Wärmeleitung durch die kompakte Phase des polymeren Zellgerüsts

$\lambda_g$  = Wärmeleitung durch das Zellgas

$\lambda_c$  = Wärmekonvektion in der Zelle

$\lambda_r$  = Wärmestrahlung durch Hohlräume sowie Zellwände

Die einzelnen Beiträge werden im nachfolgenden detailliert untersucht und die wesentlichen Schaumparameter, welche maßgeblichen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit besitzen, herausgearbeitet.

### Wärmeleitung durch die kompakte Polymerphase - $\lambda_s$

In Polymerschäumen erfolgt ein Teil der Wärmeübertragung über die Zellstege sowie -wände, wobei sich der Zusammenhang mathematisch über die nachfolgende Beziehung beschreiben lässt [96], [97]:

$$\lambda_s = (1 - V_f) \cdot \left(\frac{2 - f_s}{3}\right) \cdot \lambda_{bulk} \quad \text{Formel 19}$$

wobei

$$f_s = \frac{V_{Zellstege}}{V_{Zellstege} + V_{Zellwände}} \quad \text{Formel 20}$$

Dabei bezeichnet  $V_f$  den Porenanteil und  $f_s$  den kompakten Polymeranteil des Polymerschaums, welcher sich aus der Summe der Volumenverhältnisse der Zellstege und der Zellwände ergibt. Darüber hinaus wird die thermische Leitfähigkeit der kompakten Polymerphase  $\lambda_{bulk}$  berücksichtigt. Gemäß der Literatur ist weiterhin die Wärmeleitfähigkeit der kompakten Phase stark von der Dichte des Ausgangsmaterials abhängig. Dabei ist mit zunehmender Dichte eine höhere Wärmeleitfähigkeit zu beobachten, welche aufgrund des erleichterten Energietransports durch den geringeren Molekülabstand resultiert [98].

### Wärmeleitung durch das Gas im Inneren der Zelle - $\lambda_g$

Die Wärmeleitfähigkeit wird auch durch die eingeschlossene Gasphase in den Polymerschäumen beeinflusst und ergibt sich gemäß der folgenden Beziehung in **Formel 21**.

$$\lambda_g = \frac{1}{3} \cdot c_v \cdot \rho \cdot v \cdot l \quad \text{Formel 21}$$

Dies drückt die Abhängigkeit von  $\lambda_g$  von der spezifischen Wärmeleitfähigkeit  $c_v$  des Gases, der Dichte  $\rho$  des Gases, der mittleren Geschwindigkeit  $v$  des Gases als auch der mittleren freien Weglänge  $l$  der Gasteilchen aus.

Die jeweiligen Beiträge  $v$  und  $l$  schlüsseln sich wie folgt auf:

$$v = \frac{\sum_{i=1}^N \cdot v_i}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N \cdot \left( \frac{8k_B \cdot T}{\sqrt{\pi \cdot M}} \right)}{N} \quad \text{Formel 22}$$

$$l = \frac{\sum_{i=1}^N \cdot l_i}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{2n \cdot \pi \cdot d^2}} \right)}{N} \quad \text{Formel 23}$$

Wobei durch  $k_B$  die Boltzmann-Konstante sowie durch  $M$  die molare Masse des Gases beschrieben ist, sowie durch  $d$  der Durchmesser der Zelle.

Konkret folgt daher für  $\lambda_g$  eine Abhängigkeit von unterschiedlichen Parametern: der Umgebungstemperatur, in Folge derer die Beweglichkeit der Gasmoleküle beeinflusst wird; von der molaren Masse, wobei mit geringerem molekularem Gewicht eine größere Beweglichkeit resultiert; dem Moleküldurchmesser, wobei mit geringerem Durchmesser die freie Weglänge erhöht wird, als auch der Auswahl des Gasmoleküls selbst (spezifische Wärmekapazität). Entsprechend resultieren für unterschiedliche Gase (wie z.B. Luft, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid oder auch Wasserstoff) bzw. deren Mischungen unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten.

Nebst der Abhängigkeit von den obig aufgeführten Parametern wird  $\lambda_g$  auch durch die Zellgröße der Schaumstruktur beeinflusst. Mit abnehmender Zellgröße wird ein Grenzwert erreicht, bei dem die Gasmoleküle nicht mehr in der Lage sind, sich in der Distanz des Zelldurchmessers zu treffen, was durch den Knudsen-Effekt  $K_n$  beschrieben wird. Dieser drückt den Quotienten der mittleren freien Weglänge des Gases  $l_{mean}$  zur Zellgröße  $d_s$  aus.

$$K_n = \frac{l}{\phi} = \frac{\eta}{P \cdot d_s} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot R \cdot T}{2M}} \quad \text{Formel 24}$$

### Wärmekonvektion durch die Zelle - $\lambda_c$

Konvektion beschreibt die Wärmeübertragung durch den Transport von Teilchen, die thermische Energie mitführen. Diese Art der Wärmeübertragung findet ausschließlich in Fluiden, also in Flüssigkeiten und Gasen, statt. In Polymerschäumen hängt der Beitrag der Konvektion stark von der Zellgröße ab. Erst bei einer Zellgröße von mehr als 4 mm spielt die Konvektion eine signifikante Rolle bei der Beeinflussung der thermischen Leitfähigkeit des Materials. Angesichts der Zellgrößen der in dieser Arbeit untersuchten Schaumsysteme ist der Einfluss der Konvektion daher vernachlässigbar [99]–[101].

### Strahlung durch Zellraum sowie Zellwände - $\lambda_r$

Weiterhin wird die thermische Leitfähigkeit in Polymerschäumen auch von der thermischen Strahlung im Inneren der Zelle sowie durch die Zellwände stark beeinflusst. Der Strahlungsanteil lässt sich durch die Rosseland-Gleichung beschreiben:

$$\lambda_r = \frac{16 \cdot n_{ref}^2 \cdot \sigma \cdot T^3}{3K_R} \quad \text{Formel 25}$$

Die Beschreibung dieser Verteilung beinhaltet den effektiven Brechungsindex  $n_{ref}^2$  (ungefähr 1 für Polymerschäume), die Stefan-Boltzmann-Konstante  $\sigma$ , die mittlere Temperatur  $T$  sowie den Rosseland-Mittelwert des Extinktionskoeffizienten  $K_R$ . Letztgenannter kann durch die nachfolgende Formel beschrieben werden:

$$K_R = K_{Zellstege} + K_{Zellwände} + K_{fest} \quad \text{Formel 26}$$

$K_R$  wird durch die Summe der Extinktionskoeffizienten der Zellstege  $K_{Zellstege}$ , der Zellwände  $K_{Zellwände}$  sowie der kompakten Polymerphase ausgedrückt. Hierfür können  $K_{Zellstege}$  sowie  $K_{Zellwände}$  mit Hilfe der beiden nachfolgend aufgeführten Formeln ausgedrückt werden. Dabei ist  $K_{fest}$  für jedes Polymer materialspezifisch experimentell zu bestimmen. [96],[98]

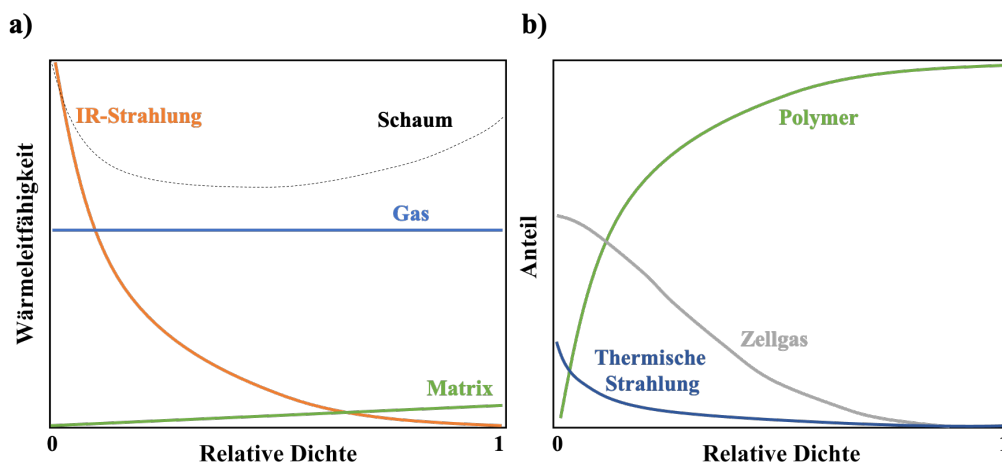
$$K_{Zellstege} = 4,10 \sqrt{f_s \frac{\rho_{Schaum}}{\rho_{fest}}} \quad \text{Formel 27}$$

$$K_{Zellwände} = (1 - f_s) \frac{\rho_{Schaum}}{\rho_{fest}} \quad \text{Formel 28}$$

Bei polymeren Schaumstoffen ist zu beachten, dass der Einfluss von  $\lambda_r$  auf die thermische Leitfähigkeit kontinuierlich mit abnehmender Dichte erhöht wird. Ab einem bestimmten Dichte-Grenzwert ist die Dicke der Zellstege und -wände so stark minimiert, dass die Durchlässigkeit für Wärmestrahlung ermöglicht wird. Dadurch kann die Wärmestrahlung nahezu verlustfrei durch die Schaumstruktur hindurchtreten.

### Zusammenfassung thermische Leitfähigkeit

Zur quantitativen Bewertung der Anteile an der Gesamtwärmeleitfähigkeit zeigt **Abbildung 18 a)** die Abhängigkeit der Einzelbeiträge von der relativen Schaumdichte. Zusätzlich hierzu sind die jeweiligen dichteabhängigen Verläufe der Wärmeleitfähigkeiten der Einzelbeiträge aufgezeigt (**Abbildung 18 b)**).



**Abbildung 18:** Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit a) sowie den jeweiligen Anteilen der unterschiedlichen Einzelbeiträge (b) von der relativen Dichte. [102]

Wie bei Betrachtung der Abbildung ersichtlich wird, zeigt die Gesamtwärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der relativen Schaumdichte ein Minimum auf. Dies resultiert aus den jeweiligen dichteabhängigen Verläufen als auch unterschiedlichen Beträgen der einzelnen Wärmetransportmechanismen. Bei sehr geringen Schaumdichten und den damit einhergehenden dünnen Zellwänden als auch Zellstegen, setzt sich die Wärmeleitfähigkeit des Gesamtschaumsystems fast ausschließlich aus den Beiträgen der Wärmestrahlung als auch des eingeschlossenen Gases (konstant) zusammen. Mit steigender relativer Dichte, was gleichbedeutend mit einer Erhöhung des Volumenanteils (Dicke der Zellstege als auch -wände) ist, wird die Wärmestrahlung zunehmend geblockt bzw. abgeschwächt sowie der Gasanteil reduziert. Dadurch folgert im Verlauf der Wärmeleitfähigkeit ein Minimum. Mit weiterer Erhöhung der relativen Dichte nimmt die Wärmeleitfähigkeit des Schaummaterials stetig zu. Dies ist auf die damit einhergehende Reduzierung der Zellgröße (weitere Erhöhung der Dicke der Zellstege als auch -wände) sowie des Gasanteils zurückzuführen, wodurch auch der Beitrag der Wärmestrahlung weiter abgeschwächt wird [102]. Wie anhand **Formel 25** zu sehen ist, ist weiterhin auch eine starke Temperaturabhängigkeit des Wärmestrahlungsanteils gegeben, dessen Einfluss mit steigender Temperatur deutlich zunimmt.

Weiterhin besitzen auch der Kompressionsgrad sowie die Morphologie der Schaumssysteme einen erheblichen Einfluss auf die Gesamtwärmeleitfähigkeit des Schaumsystems. Konkret wird durch die Kompression einer Schaumstruktur die Dichte bzw. der volumetrische Feststoffanteil erhöht, weshalb der Beitrag der Festphasenleitung  $\lambda_s$  ebenfalls ansteigt. Gleichzeitig werden die Zellräume kleiner und teils deformiert, wodurch der isolierende Effekt der eingeschlossenen Gasphase reduziert wird. Zusätzlich kann bei starker Kompression die Zellstruktur teilweise kollabieren, was zu einem dichteren Material mit verbesserten Wärmepfaden führt. Weiterhin prägen neben der obig diskutierten Zellgröße vor allem der Offenzelligkeitsgrad und die Richtungsabhängigkeit (Isotropie/Anisotropie) das Wärmeleitverhalten der Schaumssysteme. Während in geschlossenzelligen Strukturen das wärmetechnisch vorteilhafte Treibgas eingeschlossen bleibt und sich die Gaszusammensetzung nur langsam verändert, führt eine zunehmende Offenzelligkeit zu einer höheren Permeabilität. Gleichzeitig bestimmen bei offenzelligen Strukturen insbesondere die Zellwanddicke die effektiven Leitpfade in Feststoff und Gas. Eine ausgerichtete Zellmorphologie führt zu Anisotropieeffekten. Entlang der Aufschäum- bzw. Pressrichtung sind die Feststoffpfade meist durchgängiger und die optische Weglänge geringer, sodass die gemessene Wärmeleitfähigkeit parallel zur Aufschäumrichtung in der Regel höher ist als senkrecht dazu.

### **2.2.5 Limitierungen von Polyurethanen durch Temperatureinfluss**

Trotz ihrer vielseitigen Eigenschaften weisen Polyurethane Einschränkungen hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität auf, woraus auch eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der mechanischen und physikalischen Eigenschaften resultiert. Die thermische Belastung führt zu strukturellen Veränderungen, die letztlich den Funktionsbereich des Materials begrenzen. Dabei wird durch die Temperatur die Mobilität der Polymersegmente erheblich beeinflusst [103], was sich in deutlichen Änderungen der Materialkennwerte äußert. Im tiefkalten Bereich unter  $-80\text{ °C}$  befindet sich Polyurethan im glasartigen Zustand und verhält sich als harter, spröder Feststoff. Mit steigender Temperatur beginnen die harten Urethan-Segmente zu rotieren und erhöhen ihre Beweglichkeit, wodurch das Material an Flexibilität gewinnt. Der optimale Einsatzbereich liegt üblicherweise zwischen  $20\text{ °C}$  und  $130\text{ °C}$ , in dem PU seine mechanischen Eigenschaften weitgehend beibehält. Oberhalb von  $130\text{ °C}$  tritt eine signifikante Erweichung ein, welche mit einer Reduktion der strukturellen Stabilität einhergeht. Ab Temperaturen von  $180\text{ °C}$  beginnt der irreversible Abbau der Molekülstruktur, was zum Verlust der mechanischen Integrität führt [104]. Die thermische Stabilität von Polyurethanen

wird maßgeblich durch die chemische Struktur der Polymersegmente bestimmt. Besonders anfällig für thermische Zersetzung sind Biuret- und Allophanat-Bindungen, die bereits bei Temperaturen um 110 °C beginnen zu dissoziieren [103]. Die thermische Zersetzung von Polyurethan setzt sich ab etwa 170 °C fort, wobei Urethan- und Urea-Bindungen gespalten werden und dabei Isocyanate, Polyole, Amine, Olefine sowie Kohlendioxid entstehen. Dieser Prozess verläuft stufenweise, wobei Isocyanatgruppen eine vergleichsweise hohe thermische Stabilität aufweisen und erst bei Temperaturen um 270 °C vollständig abgebaut werden [105]. Neben der thermischen Degradation spielt die oxidative Alterung eine entscheidende Rolle. Besonders kritisch ist die Wechselwirkung zwischen thermischer und oxidativer Zersetzung. Bereits moderate thermische Belastungen können in Anwesenheit von Sauerstoff die Zersetzungsrate erheblich beschleunigen.

Die thermische Stabilität von Polyurethanen hängt zudem stark von der Molekulargewichtsverteilung und der Vernetzungsdichte ab. Höhere Vernetzungsgrade führen in der Regel zu einer verbesserten Temperaturbeständigkeit [104]. Über das grundlegende thermische Abbauverhalten hinaus sind bei geschäumten Polyurethan-Werkstoffen spezifische Besonderheiten zu beachten. Während (Polyisocyanurat-) Hartschaumsysteme durch ihre geschlossene Zellstruktur oft inhärent flammgeschützt sind und unter Hitzeeinwirkung zu Verkohlungen neigen, weisen Weichschaumsysteme eine ausgeprägte Tendenz zum thermischen Kollaps auf. Dies führt zur Bildung flüssiger Brandrückstände, die als Poolfeuer eine erhebliche Gefahrenquelle darstellen [106], [107]. Das Brandverhalten von Polyurethan-Weichschäumen wird maßgeblich durch die offenzellige Morphologie beeinflusst, da Luft ungehindert im Material zirkulieren kann [107]. Die zelluläre Struktur besteht aus feinen Zellwänden und Zellstegen im Mikrometerbereich, welche eine geringe thermische Leitfähigkeit aufweisen. Dies hat zur Folge, dass Weichschäume unter Hitzeeinwirkung nur begrenzt Wärme ableiten können. Die Oberflächentemperatur steigt daher rasch an, wodurch die Entzündungstemperatur früh erreicht wird. Dies begünstigt eine kurze Entzündungszeit sowie eine schnelle Flammenausbreitung [108]. Die geringe Dichte und Wärmeleitfähigkeit von PU-Weichschäumen tragen zusätzlich zu kurzen Entzündungszeiten bei. Aufgrund der hohen Brennbarkeit und der offenen Porenstruktur kann sich eine Flamme ungehindert ausbreiten, während zusätzlich eine hohe Rauchgasentwicklung auftritt. Die thermische Zersetzung setzt zudem toxische Gase wie Kohlenmonoxid (CO), Blausäure (HCN) und verschiedene

Isocyanatverbindungen frei, was in geschlossenen Räumen eine lebensbedrohliche Gefahr für die menschliche Gesundheit darstellt [104].

### **2.2.6 Verbesserung der Temperaturstabilität von Polyurethansystemen**

Entsprechend bedarf es der gezielten Modifizierung der Materialsysteme, um die zuvor genannten Anforderungen an das Brandverhalten zu erfüllen. Dafür gibt es drei mögliche Herangehensweisen: den Einsatz von Flammenschutzmitteln (FSM), die Kombination mit anorganischen, unreaktiven Materialien wie Füllstoffen oder die reaktive Kombination mit anorganischen Materialsystemen.

In Bezug auf die Additivierung der Materialsysteme mit FSM werden für Weichschaumsysteme bevorzugt FSM eingesetzt, die durch Flammenvergiftung, Verdünnung oder Brennstoffentzug durch Abtropfen wirken. Typische Additive, die in kommerziellen Materialsystemen Verwendung finden, sind beispielsweise Tris (2-chlorpropyl)phosphat (TCPP) oder Tris (1,3-dichlorisopropyl)phosphat (TDCP) [109]. Neben diesen Additiven kommen auch reaktive Flammenschutzmittel zum Einsatz, darunter Diole auf Phosphonat- und Phosphatbasis (Ammoniumpolyphosphat, APP) [88] sowie chlorierte und bromierte Polyole. Letztere stehen allerdings im Fokus regulatorischer Maßnahmen (z.B. REACH-Verordnung), da sie umwelt- und gesundheitskritische Abbauprodukte freisetzen können [110].

Eine weitere vielversprechende Strategie besteht in der Integration anorganischer Füllstoffe. Zusatzstoffe wie Aluminiumhydroxid (ATH) oder Melamin wirken aktiv flammhemmend sowie können durch endotherme Zersetzungsprozesse Wärme aufnehmen und die Temperatur im Material reduzieren, wodurch die Flammenausbreitung verlangsamt wird [111], [112]. Zudem fördert die Bildung einer keramischen Schutzschicht die Kohlenstoffrückstandsbildung und trägt so zur Barrierewirkung gegen Hitze und Sauerstoff bei [113]. Im Gegensatz hierzu werden weitere anorganische Füllstoffe wie Siliziumdioxid oder Titandioxid als reine Verdünnungsmittel eingesetzt. Durch die Reduzierung des organischen Materialanteils wird die Brandlast gesenkt und dadurch die Temperaturbeständigkeit entscheidend gesteigert. Vor dem Hintergrund der angestrebten Anwendung als auch der damit einhergehenden Anforderung einer geringen Wärmeleitfähigkeit, kann der Kandidatenkreis weiter reduziert werden. Mit Einbeziehung des Wirtschaftlichkeitsfaktors bleiben daher am Ende maßgeblich die Klasse der keramischen Füllstoffe über, zu denen neben Cristobalit, Glimmer, Quarz auch Quarzglas zählen [114]. Dabei weist vor allem das SiO<sub>2</sub>-basierte Quarzglas eine besonders

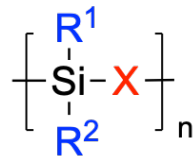
geringe thermische Leitfähigkeit als auch thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, welcher aus der amorphen Kristallstruktur der  $\beta$ -Modifikation resultiert.

Als weitere Möglichkeit, die Temperaturstabilität zu verändern, ist die Kombination mit anorganischen Materialien zu nennen, die zu einer Bildung von Hybridmaterialien führt. Hybridmaterialien (HM) werden gemäß der IUPAC-Definition als Mischungen organischer und anorganischer Komponenten beschrieben, die sich auf einer Skala von weniger als 1  $\mu\text{m}$  gegenseitig durchdringen [115]. Diese Materialien lassen sich in zwei Hauptklassen unterteilen: Hybridmaterialien der ersten Klasse, in denen keine kovalenten Bindungen zwischen den organischen und anorganischen Komponenten vorliegen. Stattdessen werden die strukturellen und funktionellen Eigenschaften durch nicht-kovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder Van-der-Waals-Kräfte bestimmt. Die Materialien der zweiten Klasse der Hybridmaterialien zeichnen sich durch das Vorhandensein kovalenter Bindungen zwischen organischen und anorganischen Bestandteilen aus. Basierend auf der Synthesemethode können verschiedene Typen von Hybridmaterialien unterschieden werden, worunter z.B. Sol-Gel-basierte Hybridmaterialien, polymerbasierte Hybridmaterialien, mesoporöse Hybridmaterialien, metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) und Hybridmaterialien auf Basis vorgeformter molekularer Bausteine zu nennen sind [116], [117]. Eine besondere Bedeutung kommt polymerbasierten Hybridmaterialien zu, da sie die Eigenschaften von Polymeren mit denen anorganischer Netzwerke kombinieren und somit eine verbesserte thermische sowie mechanische Stabilität bieten. In diesem Zusammenhang gewinnen präkeramische Polymere zunehmend an Interesse, da sie eine gezielte Steuerung der Materialeigenschaften ermöglichen und als Vorstufen für keramische Werkstoffe dienen können [118].

### 2.2.7 Präkeramische Polymere

Präkeramische Polymere sind hochentwickelte, anorganische als auch organo-metallische Materialien. Nach der initialen Vernetzung des Polymers, erfolgt die Umwandlung in eine Keramik durch thermische Prozesse, wobei die chemische Struktur und Zusammensetzung des Ausgangspolymers eine entscheidende Rolle spielen. [119] Dabei basiert das molekulare Design präkeramischer Polymere auf zwei Substitutionspunkten, die in **Abbildung 19** dargestellt sind. Die Gruppe **X** bildet zusammen mit Silizium die Gerüststruktur des Polymers,

während die Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  an das Silizium gebunden sind und dessen chemische Reaktivität sowie die Zusammensetzung der keramischen Endphase steuern [120], [121].



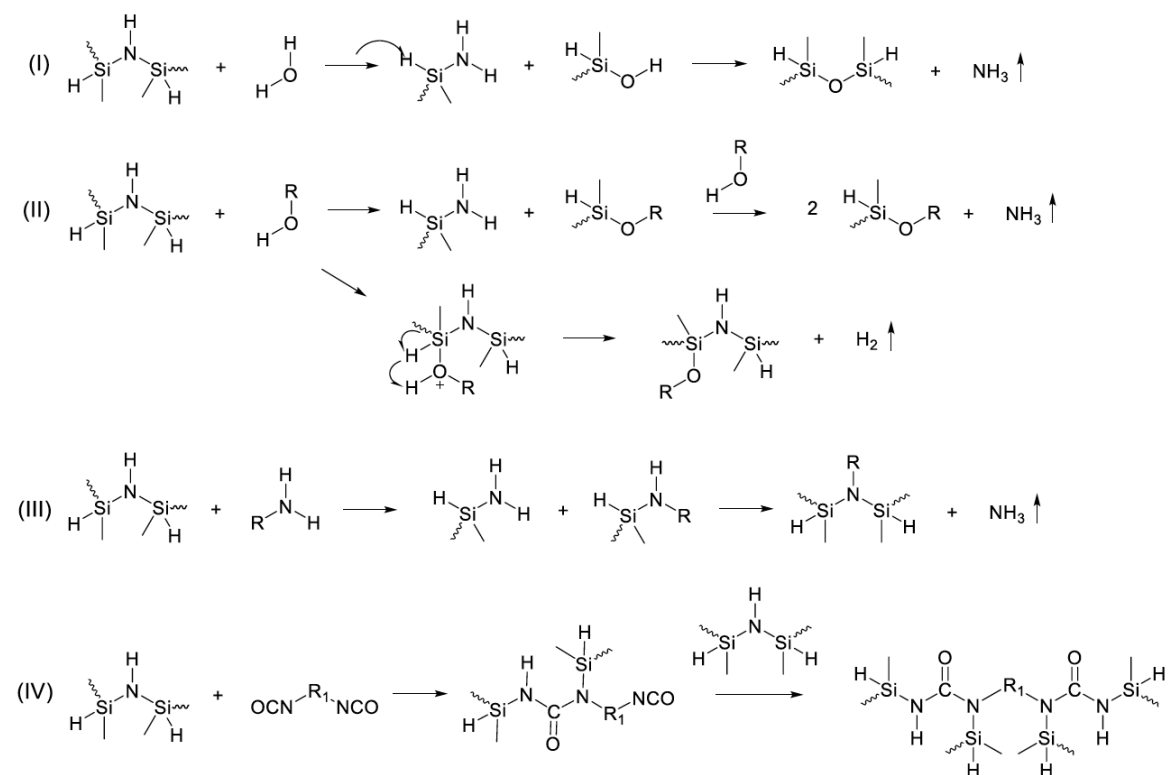
**Abbildung 19:** Vereinfachte molekulare Struktur präkeramischer Verbindungen. [120]

Durch die gezielte Variation von  $X$  mit Elementen wie C, Si, N und O können weiterhin verschiedene Materialklassen synthetisiert werden. Gleichzeitig steuern sie die chemische Reaktivität des Polymers, indem sie die Anzahl der verfügbaren reaktiven Gruppen reduzieren [122]. Diese strukturellen Anpassungen beeinflussen direkt die Eigenschaften der präkeramischen Polymere und der daraus entstehenden Keramiken. Sie bestimmen unter anderem die thermische Stabilität, die Löslichkeit, die elektrischen und optischen Eigenschaften sowie das rheologische Verhalten des Materials [121].

### Polysilazane

Polysilazane (PSZ) gehören zur Gruppe der siliziumbasierten Polymere und zeichnen sich durch das Vorhandensein von Stickstoffatomen im Rückgrat aus, wodurch Si-N-Si-Bindungen entstehen. Diese Materialien enthalten in der Regel Wasserstoff- oder organische Substituenten wie Methyl- oder Vinylgruppen, die an die Siliziumatome gebunden sind. Aufgrund ihres Kohlenstoffgehalts werden sie häufig als Polycarbosilazane bezeichnet. Ihre Synthese erfolgt üblicherweise durch Polykondensation mittels Aminolyse oder Ammonolyse von (Halogeno-) Organosilanen mit der allgemeinen Formel  $R_xSiCl_{4-x}$  [123]. Im Vergleich zu Polysiloxanen weisen Polysilazane aufgrund ihrer chemischen Struktur veränderte thermische Eigenschaften auf. Obwohl die Si-N-Bindungsenergie mit  $316 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  geringer ist als die der Si-O-Bindung ( $432 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), zeigen PSZs eine höhere thermische Stabilität. Temperaturen bis zu  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  können ohne signifikanten Massenverlust toleriert werden [124]. Die Polysilazane weisen eine hohe Reaktivität ihrer Si-N-Bindung gegenüber protischen Verbindungen wie Alkoholen, Aminen sowie Wasser und Sauerstoff auf, was ihre Langzeitstabilität in Umgebungsatmosphäre reduziert [125]. Dieser Aspekt führte lange Zeit zu einer geringeren praktischen Nutzung im Vergleich zu Siloxanen. Dennoch haben sie als keramische Vorläufermaterialien oder für keramische Beschichtungen erheblich an Bedeutung gewonnen [124].

Die Hauptreaktionen von Polysilazanen sind in **Abbildung 20** dargestellt und lassen sich in gaserzeugende und vernetzende Reaktionen unterteilen.



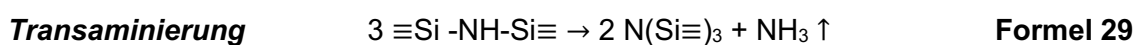
**Abbildung 20:** Schematische Darstellung möglicher Reaktionswege der Polysilazane mit **(I)** Wasser, **(II)** OH-funktionalen Materialien, **(III)** Aminen und **(IV)** Isocyanate [126], [127].

Eine der gaserzeugenden Reaktionen umfasst Wasser **(I)** als Treibmittel, wobei Siloxan-Netzwerkstrukturen gebildet werden. Dabei führt die Kettenspaltung im ersten Reaktionsschritt zu den Zwischenprodukten  $\text{R-Si-NH}_2$  und  $\text{R-Si-OH}$  und weiter zur Bildung von Si-O-Si-Bindungen unter Freisetzung von Ammoniak als Treibgas. Protische Verbindungen wie Alkohole **(II)** und Amine **(III)** durchlaufen einen ähnlichen Reaktionsmechanismus. Neben der Ammoniakabspaltung bei der Reaktion mit OH-Funktionalitäten gibt es jedoch einen weiteren in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionsweg. Daher kann neben der Ammoniakabspaltung auch eine Wasserstoffabspaltung auftreten **(II)** [126]. Zusätzlich können Isocyanat und PSZ miteinander reagieren, wobei beide Komponenten über die Bildung von Harnstoffgruppen verbunden werden, ohne dass Gase freigesetzt werden **(IV)** [127]. Wie bereits 1963 von Fink et. al. berichtet, kann die Reaktion zwischen Isocyanat und der Si-N-Bindung von PSZ zu zwei Isomeren führen, bei denen entweder die NCO-Gruppe direkt an die N-H-Bindung von PSZ bindet oder eine Rückgratspaltung durch Einfügung zwischen der Si-N-Bindung verursacht [128]. Letzteres gilt als bevorzugter Reaktionsweg.

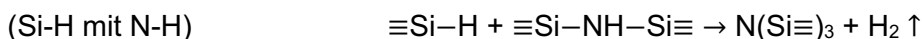
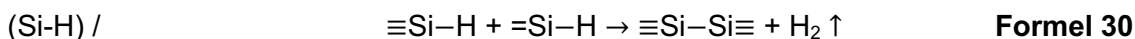
In den letzten Jahren sind PSZs als Vorstufen für polymerabgeleitete Keramiken (PDC) wie Siliziumkarbid ( $\text{SiC}$ ), Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) und Siliziumcarbonitrid ( $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$ ) verstärkt in den Fokus gerückt [124]. Diese Keramiken weisen eine hohe mechanische Festigkeit bei erhöhten Temperaturen sowie eine exzellente chemische und Korrosionsbeständigkeit auf, wodurch sie in vielen Hochtemperaturanwendungen metallische Werkstoffe übertreffen [129]. Aufgrund dieser Eigenschaften finden sie Anwendung in der Luft- und Raumfahrt, in feuerfesten Materialien für keramische Verbundwerkstoffe sowie in der Elektronik [130], [131]. Aufgrund ihrer Sprödigkeit sind ihre Einsatzmöglichkeiten jedoch eingeschränkt. Unter den verschiedenen Herstellungsprozessen für Keramiken hat der PDC-Prozess besondere Aufmerksamkeit erhalten, da er eine Verarbeitung bei niedrigen Temperaturen, eine hohe Reinheit der Keramiken sowie eine gezielte Steuerung der chemischen Zusammensetzung ermöglicht [131]. Dabei erfolgt die Pyrolyse der Polysilazane unter kontrollierten Bedingungen, um hochfeste (an)organische Materialien wie Graphit oder Kohlenstoffverbundstoffe zu erzeugen. Im Vergleich zu anorganischen Keramikpulvern oder -pasten ermöglichen polymere Ausgangsstoffe eine Vielzahl von Formgebungstechniken wie Extrusion oder Spritzguss, wodurch unkonventionelle Strukturen wie Fasern, Beschichtungen oder nanokristalline Keramiken hergestellt werden können [122], [132]. Neben PDCs für keramische Fasern, Verbundwerkstoffe oder Membranen gelten Polysilazane als vielversprechende Materialien für Beschichtungen, insbesondere für Antihaft-, dielektrische und korrosionsbeständige Anwendungen [133]–[136]. Ihre hohe thermische und chemische Beständigkeit sowie die starke Haftung auf OH-haltigen Substraten wie Metall oder Glas sind darauf zurückzuführen, dass Polysilazane sehr stabile Si-O-Bindungen ausbilden [134]. Allerdings sind ihre vergleichsweise hohen Kosten, bedingt durch teure Reagenzien und aufwendige Syntheseverfahren mitsamt der geringen Mengenskalisierung, derzeit noch ein limitierender Faktor für die industrielle Nutzung [129].

Um die keramische Ausbeute zu optimieren, wird vor der Pyrolyse eine Vernetzung der Polymerketten durchgeführt. Dadurch lassen sich Depolymerisationsreaktionen und der Verlust niedermolekularer Verbindungen reduzieren [137]. Während die reaktive Vernetzung von PSZ durch die Zugabe weiterer Reagenzien erzielt werden kann, erfolgt auch eine Selbstvernetzung des Materials bei passenden Umgebungsbedingungen. Dabei erfolgt die Vernetzung und pyrolytische Umsetzung bei erhöhten Temperaturen und umfasst mehrere chemische Reaktionsmechanismen, welche maßgeblich von der chemischen Struktur der PSZ

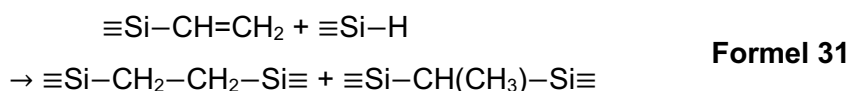
abhängen [122], [138]. In der Literatur wurden verschiedene Strukturen von PSZ eingehend untersucht [138]. Es wurde festgestellt, dass die Hydrosilylierung unter Beteiligung der Vinylgruppe bereits bei relativ niedrigen Temperaturen von 120 °C sehr schnell verläuft. Die Dehydrierung tritt normalerweise bei höheren Temperaturen zwischen 200 °C und 500 °C auf und führt zu Si-Si- oder Si-N-Bindungen unter Eliminierung von H<sub>2</sub>. Darüber hinaus verursacht die Depolymerisation durch Transaminierung die Bildung von Ammoniak oder anderen oligomeren Silazanen als einzige Reaktion, die zu einer Reduktion des gesamten Stickstoff-Gehalts der Keramik führt. [138]



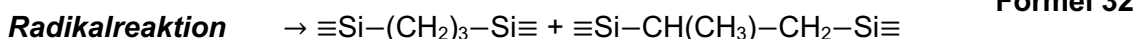
**Dehydrogenierung**



**Hydrosilylierung**



**Methyl / Vinyl-**



**Vinylgruppen**



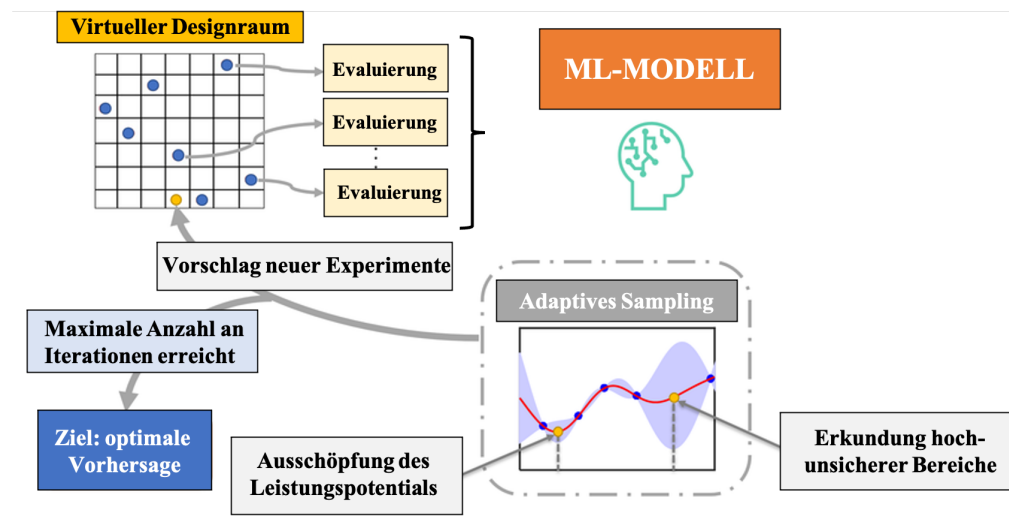
## 2.2.8 Hybride Materialien mit Polysilazanen

Hybride Materialien, die Polysilazane (PSZ) mit organischen Polymeren kombinieren, werden in der Literatur umfassend beschrieben. Ziel dieser Materialien ist die Vereinigung der hohen thermischen Stabilität von PSZ mit den mechanischen Vorteilen organischer Polymere. Besonders in Beschichtungsanwendungen zeigt diese Kombination großes Potenzial. Während die organische Komponente zur Härte der Beschichtung beiträgt, verbessert die anorganische PSZ-Phase deren thermische, chemische und UV-Beständigkeit [120]. In einer Studie von Liu et al. wurden Beschichtungen aus silazanmodifizierten Polyurethanen hergestellt, indem beide Komponenten vermischt und anschließend im Tauchbeschichtungsverfahren aufgebracht wurden. Das resultierende Verbundmaterial zeigte im Vergleich zum reinen PU-Material eine verbesserte thermische Stabilität, Hydrophobie, mechanische

Eigenschaften und Wasserbeständigkeit [139]. In zusätzlichen REM-Bildern konnte eine Zweiphasentrennung der PU-Matrix mit der eingebetteten Silazan-Komponente beobachtet werden. In einem Patent von Bauer et al. aus dem Jahr 2010 wurden hybride Polymere aus di-/oligo- und/oder polyfunktionalen und/oder präpolymeren Cyanaten mit monomeren, oligomeren und/oder polymeren Silazanen beschrieben, die nicht nur vermischt, sondern chemisch über Harnstoffgruppen miteinander verbunden werden, was zu einer Netzwerkstruktur führt [140]. Die resultierenden Duroplaste zeigten eine höhere Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) und Bruchzähigkeit als Duroplaste aus nur dem jeweiligen Cyanat-Ausgangsmaterial. Weiterhin wurde in einer Arbeit die Kombination aus ungesättigten Polyestern (UPR) und PSZ sowie deren Wirkung auf die Brandeigenschaften untersucht, wobei die hohe Reaktivität von PSZ mit O-Nukleophilen für die Reaktion mit Carboxyl- und Hydroxygruppen von UPRs ausgenutzt wurde. Dabei konnte festgestellt werden, dass die neuartigen Verbundwerkstoffe zwar schneller brannten, aber dennoch eine erhöhte Verkohlungsbildung mit drastisch reduzierter Wärmefreisetzung und Rauchentwicklung im Vergleich zu unmodifizierten UPRs zeigten. Der verbrannte Rückstand wies zudem eine hohe mechanische Steifigkeit auf [141]. In einer anderen Studie wurde auch Polyacrylonitril ergänzend zu PSZ verwendet, um hybride Polymere für die Verarbeitung von kohlenstoffbasierten Fasern mit außergewöhnlicher Oxidationsbeständigkeit zu entwickeln [142]. Dabei polymerisierten Ribeiro et al. Acrylonitril mit Oligosilazan über eine radikalische In-situ-Polymerisation. In ihren Ergebnissen zur thermischen Stabilität wurde ein stark reduzierter Gewichtsverlust während der Pyrolyse bis zu 1200 °C unter Inertgasatmosphäre festgestellt. Darüber hinaus zeigte sich, dass Fasern, die durch einen Trocken-Spinnprozess des jeweiligen Hybridmaterials verarbeitet wurden, eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit bis zu 800 °C aufwiesen. Im Jahr 2015 veröffentlichten Coan et al. Forschungsergebnisse über ein neuartiges organisch-anorganisches PMMA/Polysilazan-Hybridpolymer für Korrosionsschutz-Anwendungen [143]. Das über Lösungspolymerisation hergestellte Hybridmaterial zeigte eine verbesserte thermische Stabilität im Vergleich zu reinem PMMA. Zudem wurde eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit festgestellt, die auf die bessere Haftung auf dem Metallsubstrat mit PSZ, einen höheren Wasserkontaktwinkel aufgrund höherer Hydrophobie und bessere physikalische Barriereigenschaften des Hybridmaterials zurückgeführt wurde.

## 2.3 Datengetriebene Materialentwicklung

In den letzten Jahren haben künstliche Intelligenz (KI) und Ansätze des maschinellen Lernens (ML) die Materialwissenschaft revolutioniert. Sie nutzen Computeralgorithmen, um die experimentelle Forschung sowie die Modellierung als auch die Simulation in Kombination mit dem daraus resultierenden Materialverständnis zu verbessern. Zielsetzung der Technologien ist es, neue Materialien anwendungsgerecht sowie kostengünstig zu entwickeln bzw. in Kombination mit menschlicher Kreativität weiter zu optimieren. [144], [145] Bisherig eingesetzte Methoden, welche z.B. auf dem *Design of Experiment* (DoE) basieren, zeigen vor allem bei komplexeren Materialsystemen sowie einer Mehrzahl an Zieleigenschaften entscheidende Nachteile auf [146], [147]. DoE-basierte Ansätze setzen eine explizite mathematische Beschreibung der Eigenschaftsbeziehungen voraus, die bei hochgradig nichtlinearen oder korrelierten Variablen nur eingeschränkt möglich ist. Zudem steigt mit zunehmender Zahl unabhängiger Parameter der erforderliche experimentelle Aufwand exponentiell an, was zu stark ressourcenintensiven und zeitaufwändigen Entwicklungsprozessen führt [148]. Dagegen zielen die ML-basierten Lösungsansätze darauf ab, angepasste statistische Algorithmen zu entwickeln und zu untersuchen, welche dem Anwender bei der Erkundung und dem Aufbau eines zielorientierten Lösungsraumes helfen soll. Basierend auf einem Datenstamm sowie selbst generierten Datensätzen, sollen diese selbst lernen sowie unbekannte Datensätze ausgeben bzw. Befehle / Aufgaben autonom anwenden. Mit Hilfe dieser Algorithmen können Modelle erarbeitet werden, um das Eigenschaftsprofil von Proben vorherzusagen sowie, auf Basis von empirischen Datensätzen, Bewertungen von Materialeigenschaften z.B. in Abhängigkeit der zugehörigen Verarbeitungseigenschaften vorzunehmen. Vor dem Hintergrund der Eingabedaten, welche z.B. spezifische Material- (z.B. chemische Strukturen, Molekulargewicht) oder Formulierungs- (z.B. exakte Gewichtsanteile der Materialkomponenten) sowie Synthese- als auch Verarbeitungskennwerte (z.B. Drehzahl, Verarbeitungstemperatur) darstellen können, sollen quantitative Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufgedeckt und erkannt werden [150]. Diese Modelle sollen dementsprechend helfen, die Eigenschaften unbekannter Materialien vorherzusagen und bei der Entwicklung neuer Materialien mit gewünschten Ziel-Eigenschaften zu unterstützen [151]–[154]. Bisher wurde dies vor allem mit einem auf maschinellem Lernen (ML) basierten Ansatz namens *Bayesian Optimization* (BO) durchgeführt (vgl. Schema nachfolgende Abbildung).



**Abbildung 21:** Schematische Darstellung eines Bayesischen-Optimierungszyklus nach [155].

Dies konnte bei Materialentwicklungen erfolgreich in Eigenschaftsminimierung bzw. -maximierung bei gleichzeitig deutlich reduziertem experimentellem Aufwand realisiert werden [156]–[158]. Neben der damit einhergehenden Effizienzsteigerung in produktionsrelevanten Prozessen, wie etwa der Materialformulierung oder -verarbeitung, ist insbesondere die hohe Flexibilität bei der Anpassung von Materialformulierungen an wechselnde Anforderungsprofile hervorzuheben. In diesem Zusammenhang wurden Methoden des maschinellen Lernens (ML) sowie der Bayesschen Optimierung (BO) erfolgreich auf Polyurethan (PUR)-Schäume angewendet, etwa zur Eigenschaftsvorhersage, Formulierungsoptimierung und Leistungssteigerung [159], [160]. Darüber hinaus fanden generische ML-Ansätze Anwendung bei der Prognose thermischer, rheologischer, mechanischer sowie versagensrelevanter Eigenschaften PUR-basierter Materialien [161], [162]. Während die gezielte Optimierung von Formulierungen für definierte Zielgrößen einen etablierten Ansatz zur Materialverbesserung darstellt, bietet insbesondere der Einsatz von Active Learning (AL) ein vielversprechendes und ressourceneffizientes Verfahren. Dabei können mit vergleichsweise geringem experimentellem Aufwand leistungsfähige ML-Modelle entwickelt werden, die beispielsweise für inverse Designstrategien herangezogen werden können.

## 2.4 Zusammenfassende Darstellung des Standes der Technik

Angesichts der vielfältigen Anforderungen an moderne Propagationsbarrieren bieten reaktive, duroplastische Schaumsysteme eine vielversprechende Alternative zu konventionellen Halbzeugen und zeigen zugleich ein Potenzial für signifikante Kosteneinsparungen auf. Besonders Polyurethan-basierte Weichschäume zeichnen sich durch eine geringe Wärmeleitfähigkeit und ein herausragendes Kompressionsverhalten aus, die alternative duroplastische Schäume häufig nicht in gleichem Maße erfüllen. Für den vorgesehenen Anwendungsbereich ist jedoch eine Optimierung der Temperaturstabilität dieser Schaumsysteme erforderlich. Dies könnte durch Additivierung mit anorganischen Füllstoffen, Flammschutzmitteln oder durch die Kombination mit anorganischen Polymeren erreicht werden. Während der positive Einfluss phosphorbasierter Flammschutzmittel und Siliziumdioxid-Füllstoffe auf die Temperaturstabilität in der Literatur gut dokumentiert ist, ist der Ansatz zur Entwicklung hybrider Materialien durch reaktive Vernetzung mit anorganischen Polymeren weitgehend unerforscht. Insbesondere die Nutzung präkeramischer Polymere, wie organischer Polysilazane, ist bislang nur sehr begrenzt untersucht. Systematische Studien bzgl. der reaktiven Schaumbildungsreaktion dieser Materialien fehlen bislang. Auch wurden zentrale Parameter wie Vernetzungsdauer, Schäumzeit und Schaummorphologie in diesem Zusammenhang nicht ausreichend beleuchtet. Darüber hinaus ist unklar, ob bestehende Erkenntnisse, etwa zur Viskositätserrhöhung oder zur scherratenabhängigen Reaktionskinetik, auf prozess- und produktrelevante Eigenschaften übertragbar sind.

### 3. Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Der Einsatz und die Akzeptanz batteriebetriebener Mobilitätssysteme im Individualverkehr hängt maßgeblich von der Entwicklung kosteneffizienter Batteriesysteme ab. Innovative Materialsysteme sollen die hierfür notwendige Weiterentwicklung der Antriebskomponenten und eine Verbesserung der Produktionsprozesse durch die Substitution herkömmlich eingesetzter Halbzeuge oder Bauteile ermöglichen. Ein Paradebeispiel hierfür stellt das Halbzeug des Zellzwischenmaterials von Batteriezellen dar, welches bisher über arbeitsintensive Verfahrensschritte montiert werden muss. Bisher sind keine kommerziellen Vergussmassen verfügbar, welche das komplexe Anforderungsprofil der Zellzwischenmaterialien erfüllen können. Materialkombinationen aus hochgefüllten Polyurethan- und organischen Polysilazan-Materialsystemen könnten diese Rolle übernehmen. Allerdings fehlt es an grundlegendem Verständnis über diese komplexe Materialkombination, um eine Erfüllung des facettenreichen Anforderungsprofils gewährleisten zu können. Daher ist das übergeordnete Ziel dieser Arbeit, Grundlagen zwischen dem molekularen Aufbau und dem Materialverhalten derartiger Werkstoffe zu erarbeiten und daraus neue Ansätze für Zellzwischenmaterialien abzuleiten. Basierend auf den wissenschaftlichen Ergebnissen soll ein reaktives Schaumsystem entwickelt werden, welches den technischen als auch prozessseitigen Anforderungen industrieller Fertigungsprozesse gerecht wird und eine effiziente Integration in bestehende Produktionsabläufe erlaubt.

Ergänzend zum Hauptziel werden nachstehende Arbeitspakete mit zugehörigen Teilzielen definiert:

**Im ersten Schritt** wird der Einfluss von Formulierungskomponenten auf die Schaumbildungsreaktionen sowie die Verarbeitungseigenschaften der hybriden Materialsysteme untersucht.

*Hypothese: Durch die Variation der Formulierungskomponenten sowie der Anteile der Zusatzstoffe ist die Herstellung eines flexiblen Schaumsystems auf Basis von Polyurethan- und organischen Polysilazan-Hybridmaterialsystemen möglich.*

Hierfür soll die Reaktionskinetik der hybriden Materialsysteme analysiert und auf das komplexe Zusammenspiel der unterschiedlichen ablaufenden Reaktionen, welche für die

Bildung stabiler Schaumsysteme erforderlich sind, eingegangen werden. Die molaren Verhältnisse der Grundkomponenten sowie die Anteile etwaiger Zusatzstoffe werden systematisch variiert, um deren Einfluss auf das Schaumverhalten der Reinharz-Materialsysteme abbilden zu können.

Ziel ist es, Trends bezüglich der Aushärtungskinetik und des Schäumverhaltens in Abhängigkeit von den eingesetzten Materialien zu identifizieren und Aussagen über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dieser Materialien zu ermöglichen.

**Im zweiten Schritt** wird die Übertragbarkeit der erarbeiteten Materialtrends auf hochgefüllte Materialsysteme untersucht.

*Hypothese: Trotz sehr hoher Füllgrade ist es mit Hilfe der zuvor abgeleiteten Materialtrends möglich, stabile und flexible hochgefüllte Hybridschaumsysteme mit einem einstellbarem Eigenschaftsprofil zu erzielen.*

Aus dem realen Anwendungsfall abgeleitet, erfordern die Materialsysteme sehr hohe Füllgrade sowie weiterhin die Kombination unterschiedlicher Füllstoffe. Die hierdurch resultierende Fragestellung, wie beispielsweise der Einfluss auf die Reaktionskinetik und das scherrheologische Verhalten der Hybridschäume, wird durch verschiedene Charakterisierungsmethoden wie z.B. Scherrheologie sowie FTIR untersucht.

Ziel ist es dabei, auf Basis der vorherigen Erkenntnisse ein neuartiges und hochgefülltes Weichschaumsystem aus Hybridwerkstoffen zu entwickeln.

**Im dritten Schritt** erfolgt eine anwendungsnahe Charakterisierung des erarbeiteten Materialsystems, um die generelle Einsatzfähigkeit als Zellzwischenmaterial für HV-Batterien bestätigen zu können.

*Hypothese: Der hochgefüllte Hybridschaum ist aufgrund der Erfüllung technologischer Anforderungsprofile für die Anwendung als Zellzwischenmaterial geeignet.*

Im Kontext moderner Zellzwischenmaterialien erstreckt sich das Spektrum der Anforderungen von mechanischer, thermischer bis hin zu elektrischer Belastung. Dies erfordert eine umfassende und multidimensionale Analyse der Materialeigenschaften, um die

Funktionalität und Leistungsfähigkeit in diesen verschiedenen Belastungsbereichen sicherstellen zu können.

Ziel unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden ist es daher, die ganzheitliche Materialperformance des hybriden Werkstoffes zu evaluieren und vorhandene Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu verstehen, wobei aus den Wirkmechanismen auch optionale Verbesserungsmöglichkeiten erarbeitet werden sollen.

**Im vierten Schritt** wird das neuartige Materialsystem hinsichtlich der Prozessstauglichkeit evaluiert.

*Hypothese: Mit dem neuartigen Materialsystem können beschichtete Bauteile mittels industrieller Fertigungsverfahren hergestellt werden.*

Hierfür werden Metallbleche mit dem Materialsystem über die Anwendung einer industriellen, mehrkomponentigen Fertigungsanlage beschichtet. Dabei werden wesentliche Maschinenparameter wie z.B. die Dosierate oder die Verarbeitungstemperatur variiert, welche für eine Kommerzialisierung prozessrelevant sind.

Ziel ist die Fertigung von beschichteten Bauteilen zur erfolgreichen Demonstration der Maschinenfähigkeit des Materialsystems.

**Im fünften Schritt** wird eine mögliche Vorhersage und Anpassungsfähigkeit der Materialzusammensetzung durch Anwendung von *Machine-Learning* Modellen untersucht.

*Hypothese: Machine-Learning-Ansätze können die Formulierung von Materialien effizienter gestalten und Materialeigenschaften präzise auf spezifische Zielwerte wie Dichte und mechanische Eigenschaften abstimmen.*

Hierzu sollen, ausgehend von einem gewissen Datenstamm, über *Machine-Learning* Ansätze wie dem *Uncertainty Sampling* sowie der Bayesischer-Optimierung weitere Kennwerte von unterschiedlichen Materialformulierungen erzielt werden. Anschließend erfolgt eine Evaluierung des Modelles mit einem *Random Forest* (RF) Algorithmus, um die Genauigkeit der Vorhersagen zu überprüfen. Die finale Validierung und Feinabstimmung des generierten Modells soll über ein „Inverse Engineering“-Verfahren erfolgen, bei welchem das

Modell basierend auf Zielvorgaben Materialformulierungen ermittelt, welche nachfolgend experimentell evaluiert werden.

In der nachfolgenden Abbildung ist die Struktur der Arbeit dargestellt.

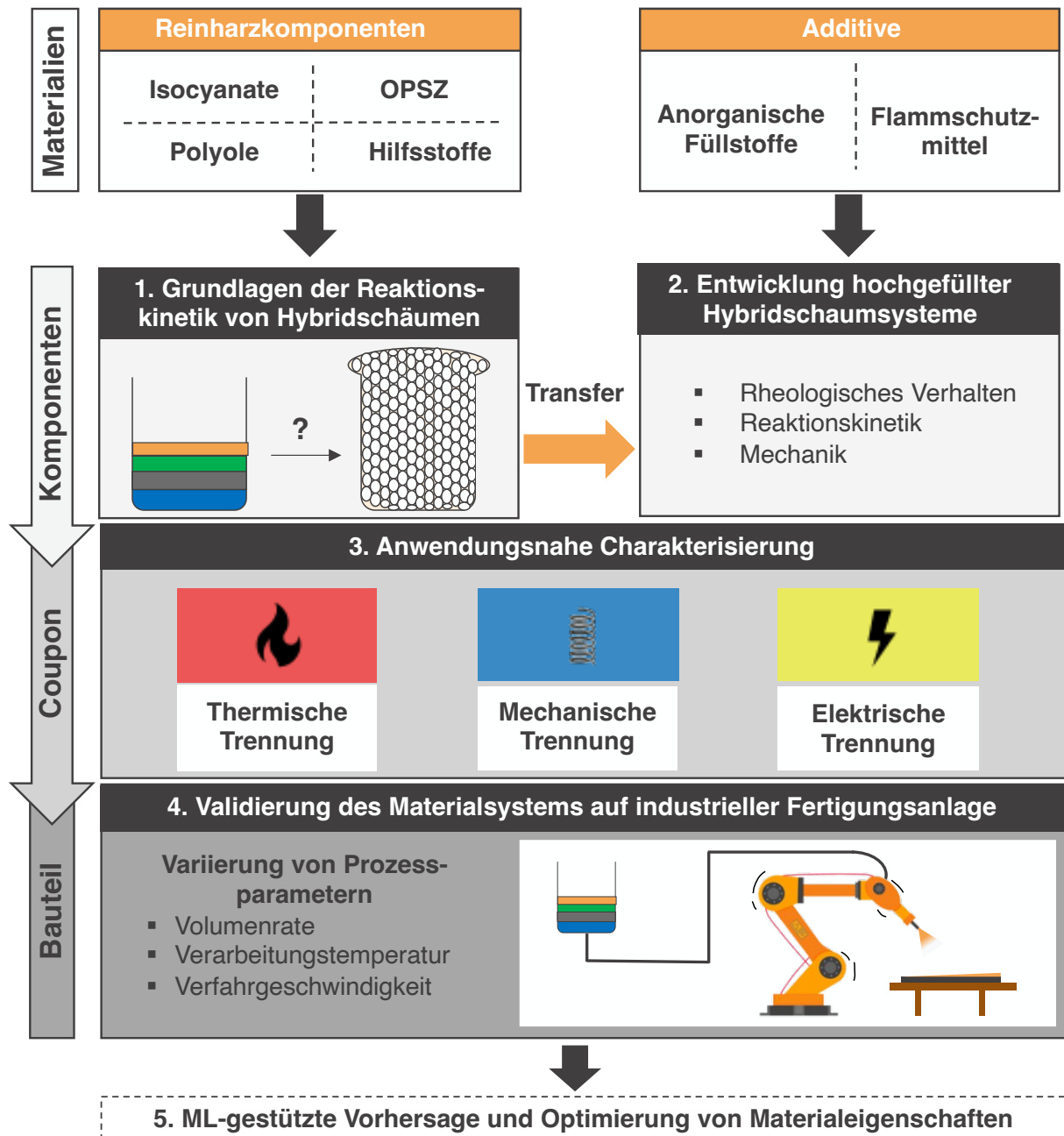


Abbildung 22: Graphische Darstellung der Struktur der Arbeit.

## 4. Materialien

Im nachfolgenden Abschnitt werden die technischen Eigenschaften der verwendeten Harzkomponenten sowie der Additive und der Füllstoffe dargestellt.

### 4.1 Basiskomponenten

#### Polyisocyanate

Die verwendeten Härtungskomponenten basieren auf den polymeren Produkten Diphenylmethandiisocyanat (MDI) sowie Hexamethylendiisocyanat (HDI) der *Covestro AG* (Leverkusen, Deutschland). Nebst dem strukturellen Aufbau unterscheiden sich die beiden Polyisocyanate maßgeblich in der Reaktivität sowie der Funktionalität, welche entscheidend für das Aushärtungsverhalten sowie die resultierenden mechanischen Eigenschaften der Materialsysteme sind. Bei den ausgewählten Härtern handelt es sich um Polyisocyanate mit einem Monomergehalt < 0,5 Gew.-%. Zudem sind die verwendeten Materialsysteme lösungsmittelfreie Produkte, welche, bedingt durch ihre äußerst geringe Viskosität, kommerziell oft in Lackanwendungen genutzt werden.

Die wichtigsten Materialkennwerte sind nachfolgend in **Tabelle 4** aufgelistet.

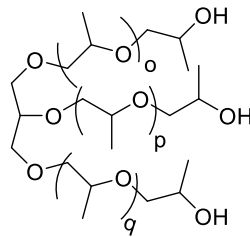
**Tabelle 4:** Materialkennwerte der verwendeten Polyisocyanate, welche den jeweiligen technischen Produktdatenblättern entnommen wurden.

Handelsname	Typ	NCO-Äquivalenzgewicht [g/eq]*	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]*	Funktionalität*	Viskosität [mPa*s]*
Desmodur® VL	pMDI	133	1,23	2,6	90 ± 20**
Desmodur® N31100	HDI	215	1,10	2,5	550 ± 150**

\*Die Daten wurden vom Hersteller zur Verfügung gestellt. \*\*bei 23 °C

#### Polyetherpolyol

Das verwendete Polyetherpolyol stellt ein Produkt auf Basis eines Polypropylenglykol substituiereten Polyols der Firma *Covestro AG* (Leverkusen, Deutschland) dar. In **Abbildung 23** ist die allgemeine Strukturformel des Polyols dargestellt.



**Abbildung 23:** Strukturformel der verwendeten Polyol-Komponente auf Basis eines Polyethertriols der Firma Covestro.

Das Polyol zeichnet sich durch ein hohes Molekulargewicht aus, woraus eine geringe Vernetzungsdichte der Polyurethansysteme resultiert. Bedingt durch die große Beweglichkeit und Flexibilität der Molekülketten, wird dies kommerziell hauptsächlich für Weichschaum-Anwendungen (z.B. Matratzenschäume) eingesetzt.

Trotz der geringen OH-Konzentration weist das Polyol aber aufgrund der primären Terminierung der funktionellen OH-Gruppe eine ausreichende Reaktivität auf.

Nachfolgend sind in **Tabelle 5** die wichtigsten Materialkennwerte aufgelistet.

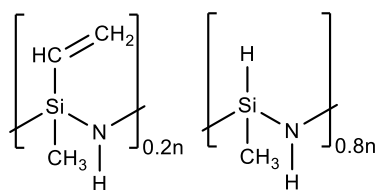
**Tabelle 5:** Materialkennwerte des verwendeten Polyols, welche dem technischen Produktdatenblatt entnommen wurde.

Handelsname	Typ	OH-Äquivalenzgewicht [g/eq]*	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]*	Funktionalität*	Viskosität [mPa*s]*
Hyperlite® 1674	Reaktives Triol	2077	1,02	3	1150 ± 100

\*Die Daten wurden vom Hersteller zur Verfügung gestellt.

### Organisches Polysilazan

Für eine Erhöhung des anorganischen Anteils und eine Beeinflussung des Aushärtungs- sowie Expansionsverhaltens wurde das kommerziell erhältliche organische Polysilazan der Firma *Merck KGaA* (Darmstadt, Deutschland) verwendet. Die entsprechende Strukturformel ist der **Abbildung 24** zu entnehmen.



**Abbildung 24:** Strukturformel des verwendeten organischen Polysilazans Durazane® 1800 der Firma Merck KgaA.

Das vinyl-funktionalisierte Polysilazan ist ein niedrigviskoses, lösungsmittelfreies Polysilazan-Harz, das als Beschichtungsbinder und polymerer keramischer Precursor verwendet wird. Dieses Material zeichnet sich durch hervorragende Haftung, Härte, Hydrophobie und Barriereigenschaften aus. Diese Eigenschaften machen es besonders geeignet für Anwendungen, die hohe Temperaturbeständigkeit, Korrosionsschutz und Kratzfestigkeit erfordern. Aufgrund seiner vielseitigen Eigenschaften wird Durazane® 1800 häufig in verschiedenen kommerziellen Beschichtungsanwendungen eingesetzt und bietet dauerhaften und effektiven Oberflächenschutz [163].

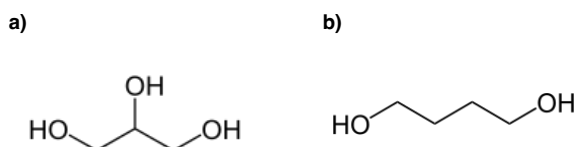
**Tabelle 6:** Materialkennwerte des verwendeten organischen Polysilazans, welche dem technischen Produktdatenblatt entnommen wurde.

Handelsname	Typ	NH-Äquivalenzgewicht [g/eq]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]*	Viskosität [mPa*s]*
Durazane® 1800	Organisches Polysilazan	64,35	1,0	25 ± 5

\*Die Daten wurden vom Hersteller zur Verfügung gestellt.

## 4.2 Hilfsstoffe

Um die Vernetzungs- sowie die Schaumbildungsreaktionen der Materialsysteme anwendungsgerecht beeinflussen zu können, wurden unterschiedliche Kettenverlängerungs- bzw. Vernetzungsmoleküle verwendet. Deren allgemeine Strukturformeln sind in der nachfolgenden Abbildung aufgeführt.



**Abbildung 25:** Chemische Strukturformeln der verwendeten Kettenverlängerungs- bzw. Kettenvernetzungsmoleküle in Form von a) Glycerin sowie b) 1,4-Butandiol.

Nebst den technischen Daten der beiden kurzkettigen Polyole sind in **Tabelle 7** auch die technischen Merkmale der verwendeten Gelkatalysatoren zu finden. Die beiden zinnfreien Katalysatoren der Firma *King-Industries* (Connecticut, USA) eignen sich für die Beschleunigung der Aushärtungsreaktion von Polyurethanschaumsystemen bei niedrigen Temperaturen.

**Tabelle 7:** Eigenschaften der verwendeten Hilfsstoffe, welche den technischen Produktdatenblätter entnommen wurden.

Handelsname	Typ	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]*	Funktio- nalität	Aktivität [%]*	Viskosität [mPa*s]*
Glycerin	Triol	1,26	3	-	1480
1,4-Butandiol	Diol	1,02	2	-	90
K-KAT® XK-651	Bismut-Carboxylat	1,20	-	25	-
K-KAT® 682-LV	Bismut-Amine Komplex	1,17	-	95	1700

\*Die Daten wurden vom Hersteller zur Verfügung gestellt. \*\*bei 23 °C

### 4.3 Füllstoffe

Für eine Verbesserung der Temperaturbeständigkeit sowie der Restmasse der Hybridmaterialien wurden unterschiedliche partikuläre, anorganische Füllstoffe sowie Flammenschutzmittel als mögliche Füllstoffe ausgewählt. Bei diesen handelt es sich um verschiedene Kristallmodifikationen von Siliciumdioxid (amorph und kristallin), welche als Produkte der Firma *Quarzwerte GmbH* (Frechen, Deutschland) kommerziell vertrieben werden. Bei diesen Partikeln wurden weiterhin auch unterschiedliche Oberflächenfunktionalisierungen getestet, welche aufgrund der aufgetragenen hydrophoben Beschichtungen sowie Silanisierungen eine Viskositätsreduzierung in hochgefüllten Systemen bewirken soll. Des Weiteren wurde für die Verbesserung der Flammseigenschaften der Materialsysteme ein kommerzielles, festphasenaktives Flammenschutzmittel auf Basis von Ammoniumpolyphosphat (APP) der Firma *Clariant AG* (Muttenz, Schweiz) verwendet. Dieses halogenfreie Produkt eignet sich für die Anwendung in Polyurethanschaumsystemen und zeichnet sich durch einen hohen Phosphorgehaltsanteil von 31,5 Gew.-% aus.

Die wichtigsten Eigenschaften der sphärischen Partikel können **Tabelle 8** entnommen werden.

**Tabelle 8:** Auflistung der Eigenschaften der verwendeten Füllstoffe, welche den technischen Produktdatenblättern entnommen wurden.

Handels- bezeichnung	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]*	Charakteristische Durchmesser [μm]*		Oberflächenbe- schichtung*	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]*
		d <sub>50</sub>	d <sub>95</sub>		
Amosil® FW600	2,20	4	10	-	6,0
Silbond® FW600 EST	2,20	4	10	Epoxyasilan	4,0
Amosil® FW600 JST	2,20	4	10	Hydrophob	4,0
Amosil® FW600 KST	2,20	4	10	Hydrophob	4,0
Exolit® AP422	1,9	17	50	-	-

\*Die Daten wurden vom Hersteller zur Verfügung gestellt.

## 5. Experimentelle und datenbasierte Methoden

### 5.1 Formulierung der Hybridschaumsysteme

Die Formulierungen basieren auf den Grundkomponenten Polyisocyanat (Komponente A), organisches Polysilazan (Komponente B) sowie das Polyol (Komponente C). Die Berechnung der Mengenverhältnisse der jeweiligen Materialsysteme erfolgt in Bezug auf die Grundkomponenten A-C anhand der materialspezifischen Äquivalenzgewichte, wobei je Komponente die folgenden genutzt wurden: Polyisocyanat = NCO-Äquivalenzgewicht, Polysilazan = NH-Äquivalenzgewicht, Polyol = OH-Äquivalenzgewicht (vgl. Tabellen 4-6). Zur Herstellung der Materialformulierung wurden alle Additive (Wasser, Butandiol, Glycerin) zu Komponente B in ein Kunststoffgefäß zugewogen. Das Gemisch wurde anschließend mit einem Speedmixer (DAC 150.1 FVZ) der Firma Hauschild & Co. KG (Hamm, Deutschland) bei 3000 U/min für 60 Sekunden vermischt. Danach wurden die Komponenten A und C separat hinzugefügt und das gesamte Gemisch erneut bei 3000 U/min für 30 Sekunden im Speedmixer homogenisiert. Die resultierende Mischung wurde zur Aushärtung und zum Aufschäumen bei Raumtemperatur gelagert.

Sofern Füllstoffe in der Formulierung enthalten sind, werden diese wie folgt auf die drei Komponenten verteilt:

- **Komponente A:** SiO<sub>2</sub>-basierte Füllstoffe, wobei
 
$$m(\text{Filler}) \leq 2 \times m(\text{Komponenten A})$$
- **Komponente B:** FSM und SiO<sub>2</sub>-basierte Füllstoffe, wobei
 
$$m(\text{Filler}) \leq 2 \times m(\text{Komponenten B})$$

$$m(\text{Filler}) = m(\text{SiO}_2) + m(\text{FSM})$$
- **Komponente C:** SiO<sub>2</sub>-basierte Füllstoffe, wobei
 
$$m(\text{Filler}) \leq 6 \times m(\text{Komponenten C})$$

Die Dispergierung der Füllstoffe in den Komponenten erfolgte in einem vorgelagerten Schritt. Die eingewogenen Füllstoffe wurden dabei, abhängig von der jeweiligen Gesamtmenge, in einer oder mehreren Dispergierrunden analog zu dem obig beschriebenen Prozedere für 90 Sekunden in einem Speedmixer (DAC 150.1 FVZ) der Firma Hauschild & Co.

KG (Hamm, Deutschland) bei 3000 U/min eingearbeitet und anschließend für die weitere Verarbeitung auf Verarbeitungstemperatur (Raumtemperatur bzw. 35 °C) temperiert.

## 5.2 Analytische Methoden

### 5.2.1 FTIR-Spektroskopie

Zur Bestimmung des Vernetzungsverhaltens der Materialsysteme wurde die zeitliche Veränderung der Umsatzraten reaktiver Gruppen mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) ermittelt. Dies erfolgte mit einem Nicolet iS 50 der Firma *Thermo Fisher Scientific* (Waltham, USA) mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR-Modus) im Wellenlängenbereich von 650-4000  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Dabei erfolgte eine Serienaufnahme der Spektren im Intervall von 10 Sekunden über einen Zeitraum von 60 Minuten sowie zusätzlich eine Aufnahme einfacher Spektren (16 Scans pro Messpunkt) nach definierten Auslagerungszeitpunkten.

Vor dem Hintergrund, dass bestimmte Frequenzen im Infrarotspektrum durch die Schwingungsanregung molekularer Bindungen absorbiert werden, kann die zeitliche Änderung der reaktiven Molekülgruppen in Relation zu einer Normierungsbande erfolgen. Dabei wird nebst der Absorptionsbande der reaktiven Gruppe eine Absorptionsbande als Referenz gewählt, welche während des Aushärtungsprozesses unverändert bleibt und als Normierung dient. Aus der Aufzeichnung und Integration der jeweiligen Flächeninhalte ergibt sich der Umsatz  $p$  aus dem Verhältnis der Absorptionsbande des ausgehärteten Harzes sowie der nicht ausgehärteten Reaktionsmischung zum Zeitpunkt  $t$ .

$$p = \left( 1 - \frac{\left( \frac{A_{\text{Reaktion}}}{A_{\text{ref}}} \right)_{\text{ausgehärtet}}}{\left( \frac{A_{\text{Reaktion}_t}}{A_{\text{ref}}} \right)_{\text{unausgehärtet}}} \right) \cdot 100 \% \quad \text{Formel 34}$$

mit  $A_{\text{Reaktion}_t}$ : Integral der reaktiven Bande zum Zeitpunkt  $t$

$A_{\text{Reaktion}}$ : Integral der Referenz-Bande

Bei der Auswertung der Messergebnisse ist zu berücksichtigen, dass während der Aushärtung oder Nachhärtung in Luft nicht nur Vernetzungsreaktionen mit den OH-Gruppen der Polyole sowie den reaktiven Gruppen des OPSZ ablaufen, sondern auch die Luftfeuchtigkeit mit NCO-Gruppen an der Probenoberfläche reagieren kann. Daher lässt der gemessene

NCO-Umsatz nicht unmittelbar auf den Vernetzungsgrad des Materials schließen. Die Plausibilität der Messergebnisse wird durch die Korrelation mit anderen Parametern, wie der Glasübergangstemperatur des Materials, überprüft.

### 5.2.2 Rheologische Charakterisierung

Das zeitabhängige Verhalten der dynamischen Viskosität der reaktiven Materialsysteme wurde mittels scherrheologischer Messungen ermittelt. An einem Rheometer MCR 302 der Firma *Anton Paar Group AG* (Graz, Österreich) wurden Messungen mit einem Platte-Platte-Aufbau bei 2,5 mm Stempelabstand (25 mm Stempeldurchmesser) während isothermer Temperaturführung durchgeführt. Die dynamische Viskosität sowie die Moduli  $G'$  sowie  $G''$  wurden im Oszillationsmodus bei einer Frequenz von 1 Hz sowie einer Scherung von 0,5 % gemessen. Die füllgrad- sowie füllstoffabhängigen Viskositätsverläufe wurden an einem Rheometer MCR302 der Firma *Anton Paar Group AG* (Graz, Österreich) mit einem Platte-Platte-Aufbau bei 1 mm Stempelabstand (25 mm Stempeldurchmesser) durchgeführt. Während der isothermen Versuche wurde die Deformation von 0,1-100 % bei einer konstanten Winkelgeschwindigkeit von 1 rad/s variiert. Die Auswertung der aufgezeichneten Materialkennwerte erfolgte mit der Software *RheoPlus*.

### 5.2.3 Dynamisch-mechanisch thermische Analyse

Die Glasübergangstemperaturen der Hybridwerkstoffe wurden über „*Dynamisch-mechanisch thermische Analyse*“ (DMTA) Messungen des Speicher- ( $E'$ ) sowie des Verlustmoduls ( $E''$ ) bestimmt. An einer Gabo Explexor der Firma *Netzsch Gerätebau GmbH* (Selb, Deutschland) wurden die ausgehärteten Prüfkörper in der Dimension von 10x10x10 mm<sup>3</sup> in Kompressionsbelastung vermessen.

Zur Beschreibung der Verläufe der unterschiedlichen Glasübergangstemperatur wird der dimensionslose Verlustfaktor  $\tan \delta$  herangezogen, welcher sich wie folgt aus den erzielten Moduli ergibt:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad [-/-] \quad \text{Formel 35}$$

Die Temperatur-Sweep-Messungen wurden bei einem dynamisch oszillierenden Kompressionsgrad von 2 % (statische Vorkompression von 10 %) durchgeführt. Die Messungen

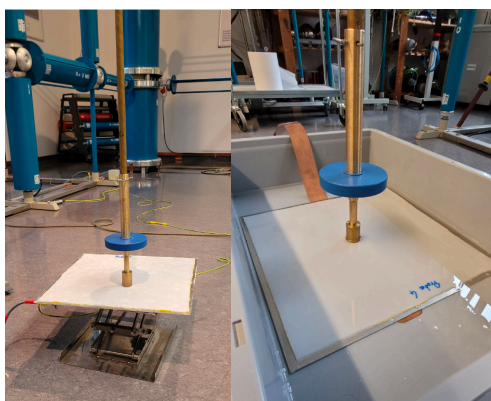
erfolgten in einem Temperaturbereich von  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Heizrate von  $3\text{ K/min}$ . Als Kühlmedium wurde flüssiger Stickstoff verwendet.

### 5.2.4 NMR-Spektroskopie

Um die strukturellen Veränderungen während der Aushärtungsreaktionen aufklären zu können, wurden  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Messungen durchgeführt. Hierfür wurden etwa  $20\text{ mg}$  der ausgehärteten Probenkörper mit einem Handmörser zerkleinert und in das Messglas überführt. Die Proben wurden mit einem Bruker Avance II 300 Spektrometer (Magnetfeld  $7,05\text{ T}$ ) (*Bruker Corporation*, Billerica, USA) in einer  $4\text{ mm}$  Triple-Resonanz-Sonde bei einer Rotationsgeschwindigkeit von  $10,0\text{ kHz}$  gemessen. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-MAS Spektren wurden in einem quantitativen Einzelpuls-Experiment mit einer  $90^{\circ}$ -Puls-Länge von  $3,4\text{ }\mu\text{s}$  und einer Wiederholungsverzögerung von  $600\text{ Sekunden}$  aufgenommen. Die Verschiebungen wurden indirekt mit  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3 / \sigma(\text{iso}) = 2,4\text{ ppm}$  im Verhältnis zu Tetramethylsilan (TMS) ( $\sigma(\text{iso}) = 0,0\text{ ppm}$ ) referenziert. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden bei einer Rotation von  $12,5\text{ kHz}$  und einer Kontaktzeit von  $3\text{ ms}$  vermessen. [164]

### 5.2.5 Elektrische Durchschlagsfestigkeit

Die Bestimmung der elektrischen Durchschlagsfestigkeit der Hybridwerkstoffe erfolgte an einer Hochspannungsprüfanlage der *Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden* (Dresden, Deutschland). Pro Material wurden mindestens  $6$  Prüfkörper (quadratische Aluminiumplatten mit  $300\text{ mm}$  Kantenlänge und einer Beschichtungsdicke von  $2,5\text{ mm}$ ) gemäß der Prüfanordnung in **Abbildung 26** an Luft sowie in Öl in Gleichstrom-Hochspannungsversuchen bis zum elektrischen Durchschlag beansprucht. Das Anlegen des Pluspols erfolgte jeweils an der zylindrischen Elektrode mit einem Querschnitt von  $491\text{ mm}^2$ .



**Abbildung 26:** Messaufbau zur Bestimmung der elektrischen Durchschlagsfestigkeit an Luft (a) sowie in Öl (b).

In der vorliegenden Untersuchung wird die Auslegungsspannung  $U_{0,2\%}$  auf Grundlage der bekannten mittleren Durchschlagspannung  $U_\mu$  und deren Standardabweichung  $U_\sigma$  bestimmt. Diese methodische Vorgehensweise ist konsistent mit den Anforderungen der Isolationskoordination und zielt darauf ab, eine Isolierung zu gewährleisten, die eine ingenieurtechnisch akzeptierte Ausfallwahrscheinlichkeit nicht überschreitet. Die Festlegung der Auslegungsspannung erfolgt unter der Bedingung, dass der ermittelte Mittelwert der Durchschlagspannung  $U_\mu$  die Nennspannung  $U_m$  stets übertrifft, formal ausgedrückt durch die Ungleichung  $U_{0,2\%} > U_m$ . [165]

### 5.2.6 Analyse der Schaummorphologie

Für die Analyse der Schaummorphologie (Zellgrößenverteilung) wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Schaumstrukturen aufgenommen. Dabei kam ein Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM-6510 (Akishima, Japan) mit einer Beschleunigungsspannung von 1,5 kV zum Einsatz. Dieses war ausgestattet mit Detektoren für Inlens- und Rückstreuelektronen. Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wurden die Proben mithilfe eines Cressington Coater 108 Auto der Firma Tescan GmbH (Dortmund, Deutschland) mit Platin beschichtet.

Die Analyse der REM-Bilder wurde mit Hilfe der Software ImageJ v1.48 durchgeführt. Die Bestimmung der Zellgrößendichte  $\rho_z$  erfolgte über Anzahl der gemessenen Zellen  $N_D$  sowie der Flächeneinheit  $A$  über die nachfolgende Formel.

$$\rho_z = \left(\frac{N_D}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Formel 36}$$

### 5.2.7 Dichtebestimmung

Zur Ermittlung der Dichte wurden fünf bis sechs quaderförmige Proben gemäß der DIN EN ISO 845 untersucht. Die Dichte ( $\rho$ ) der Proben wurde durch die nachfolgende Formel berechnet.

$$\rho \left[\frac{kg}{m^3}\right] = \frac{m}{V} \cdot 10^6 \quad \text{Formel 37}$$

Wobei  $m$  die Masse der Probe in Gramm und  $V$  das Volumen der Probe in Kubikmillimetern darstellt.

### 5.2.8 Offenzelligkeit der Polymerschäume

Die Bestimmung des Offenzelligkeitsgrad der Polymerschäume erfolgt mittels des Gaspyknometers Ultrafoam 1200 Model UPY-15F der Firma *Quantochrome Instruments* (Boynton Beach, Florida) gemäß ASTM D-6226. Dieses besteht aus zwei, durch ein Ventil miteinander verbundenen, Kammern, mit bekannten Volumina  $V_{Kam.1}$  und  $V_{Kam.2}$ . Dabei stellt die Kammer mit dem kalibrierten Volumen  $V_{Kam.1}$  die Probenkammer dar, welche mit Probenmaterial befüllt werden kann und an eine Gasquelle angeschlossen ist. Diese Kammer wird einem Heliumdruck  $p_1$  von 0,6 bar ausgesetzt. Danach wird das Ventil geöffnet und der sich einstellende Druck  $p_2$  bestimmt. Das sich ergebende Verhältnis der Druckänderung  $p_1/p_2$  stellt das durch die Probe verdrängte Volumen in der Probenkammer dar. Dabei drückt dieses sowohl das Volumen der geschlossenen Zellen als auch der Zellwände aus und kann über die nachfolgende Formel berechnet werden.

$$V_{Ver} = V_{Kam.1} - \frac{V_{Kam.2}}{\frac{p_1}{p_2} - 1} \quad \text{Formel 38}$$

Weiterhin kann die Offenzelligkeit der Polymerschäume, bei bekanntem Schaumvolumen, mittels Formel 32 ermittelt werden.

$$OCC = \frac{V_P - V_{Ver}}{V_P} \cdot 100 \quad \text{Formel 39}$$

## 5.3 Thermische Charakterisierung

### 5.3.1 Thermogravimetrische Analyse

Thermogravimetrische Untersuchungen der Materialien wurden unter Verwendung eines TG 209 F1 Libra<sup>®</sup> Messgeräts der Firma *Netzsch Gerätebau GmbH* (Selb, Deutschland) zur Beurteilung des thermischen Abbauverhaltens durchgeführt. Die Proben wurden mit einem Gewicht von 10 bis 25 mg in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft bei einer Flussrate von 50 ml/min von Raumtemperatur bis 1000 °C mit einer konstanten Heizrate von 20 K/min vermessen.

### 5.3.2 Messung der Wärmeleitfähigkeit - Heizbrückensensor

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der thermischen Diffusivität der ausgehärteten Hybridschaumstoffe erfolgte über das Heizbrückenverfahren bzw. das Transient-Hot-

Bridge-Verfahren (THB). Bei dem verwendeten Gerät THB 100 der Firma *Linseis Messgeräte GmbH* (Selb, Deutschland) erfolgt die Detektierung über einen zwischen zwei Probenhälften eingebetteten Foliensensor (isolierter Kaptonsensoren) des Typs http 14926, welcher während der Messung einen konstanten Heizstrom abgibt. Die Bestimmung der thermischen Transportcharakteristika erfolgt durch die Analyse der zeitlichen Temperaturvariation. Die Notwendigkeit einer Nullpunktkalibrierung wird durch die Anwendung einer symmetrischen Brückenschaltung hinfällig. Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  erfolgt über

$$\lambda = \frac{\alpha R_{eff}^2 \ln(g)}{4\pi L_{eff} d (U_s)_{max}} \left(\frac{I_m}{2}\right)^3 m_{max} \quad \text{Formel 40}$$

mit

$$m_{max} = \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{\frac{2D_1^2}{D_2^2 - D_1^2}} - \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{\frac{2D_2^2}{D_2^2 - D_1^2}} \quad \text{Formel 41}$$

Daraus kann die Temperaturleitfähigkeit  $\alpha$  wie folgt berechnet werden

$$\alpha = \frac{D_2^2 - D_1^2}{8t_{max} \ln\left(\frac{D_2}{D_1}\right)} \quad \text{Formel 42}$$

Dabei repräsentiert  $\alpha$  den Temperaturkoeffizienten des spezifischen elektrischen Widerstandes des eingesetzten Folienmaterials,  $R_{eff}$  steht für den effektiven elektrischen Widerstand,  $g$  für das Inkrement des Messsignals,  $L_{eff}$  für die effektive Länge des Messaufbaus,  $U_s$  für die gemessene Spannung,  $I_m$  für den eingestellten Strom,  $m_{max}$  für den Maximalwert der dimensionslosen Steigung,  $D_1$  für den Abstand zwischen den inneren Heizstreifen,  $D_2$  für den Abstand zwischen den äußeren Heizstreifen und  $t_{max}$  für den Zeitpunkt der maximalen Steigung des Messsignals [166]–[168].

Im Falle der durchgeführten Messungen betrug die Messspannung 10 mA über einen Zeitraum von 60 Sekunden bei vorgelagerter 20-sekündiger Drift-Messung. Insgesamt wurde der Messzyklus pro Probe fünfmal mit einer Wartezeit von 300 Sekunden zwischen den Messungen wiederholt.

### 5.3.3 Messung der Wärmeleitfähigkeit - stationäre Zylindermethode

Für die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit unter Kompressionsbelastung wurden Messungen gemäß der ASTM D4570-Norm an einem TIM-Gerät der Firma *Zentrum für*

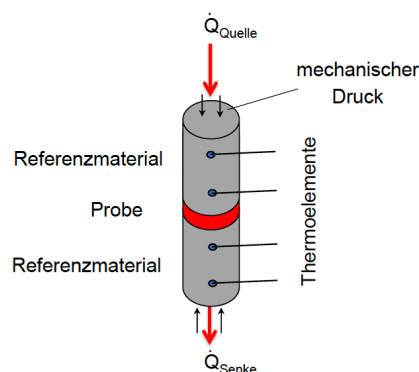
*Wärmemanagement* (Stuttgart, Deutschland) durchgeführt. Hierfür wurden zylindrische, planparallele Proben mit einem Durchmesser von 60 mm und einer Höhe von 10 mm zwischen zwei Metallstempeln aus einem Referenzmaterial mit bekannter Wärmeleitfähigkeit platziert, wobei durch aktives Heizen bzw. Kühlen der Ober- bzw. Unterseite ein Wärmestrom entsteht. Über eingefasste Thermoelemente wird der Temperaturabfall ermittelt, woraus sich bei bekannter Wärmeleitfähigkeit der Referenzmaterialien  $\lambda_{ref}$  der Wärmestrom  $\dot{Q}$  über die Fourier-Gleichung berechnen lässt.

$$\dot{Q} = -\lambda_{ref} \cdot A \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad \text{Formel 43}$$

Dabei entspricht  $\Delta T$  der Temperaturdifferenz im Referenzzylinder sowie  $\Delta x$  dem Abstand beider Thermoelemente. Basierend auf einem linearen Temperaturverlauf innerhalb der Referenzzylinder erfolgt durch die Probe ein Temperatursprung, woraus der thermische Widerstand berechnet werden kann.

$$R_{th} = \frac{\Delta T}{\dot{Q}} = \frac{d}{\lambda \cdot A} \quad \text{Formel 44}$$

Hierbei wird durch  $d$  die Probendicke,  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit und  $A$  die Querschnittsfläche der Probe ausgedrückt. Für den Wärmestrom  $\dot{Q}$  wird dabei der Mittelwert beider Referenzzylinder-Wärmeströme genutzt, wodurch eine Reduzierung etwaiger Umgebungswärmeverluste auf den  $R_{th}$ -Wert folgert.



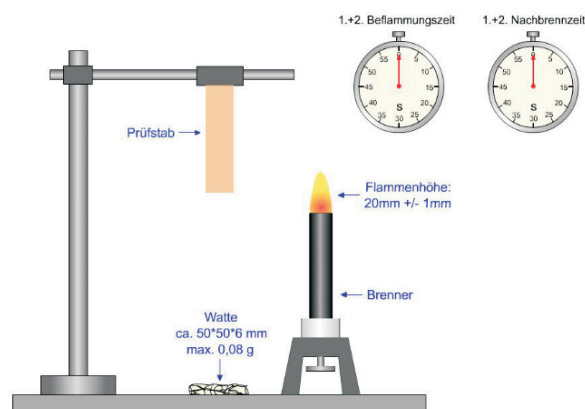
**Abbildung 27:** Schematische Darstellung des Messprinzips der stationären Zylindermethode [169].

Die experimentelle Konfiguration, wie in **Abbildung 27** dargestellt, führt zur Bestimmung des thermischen Widerstands  $R_{th}$  der Probe. Dieser setzt sich zusammen aus den thermischen Kontaktwiderständen, die an den Grenzflächen zwischen dem Referenzmaterial und

der Probe auftreten, sowie dem inhärenten Widerstand des Grundmaterials der Probe. Zur differenzierten Quantifizierung dieser Widerstände werden Proben variabler Dicken herangezogen. Für jede dieser Dicken erfolgt eine separate Erfassung des thermischen Widerstands, woraufhin eine Extrapolation der ermittelten Daten auf eine hypothetische Probendicke von Null durchgeführt wird. Dies ermöglicht die Isolierung der Kontaktwiderstände an den Grenzflächen zwischen Referenzmaterial und Probe als Gesamtwiderstandskomponente des Systems. Im Falle der durchgeführten Messungen erfolgten diese bei einer oberen bzw. unteren Zylindertemperatur von 90 °C bzw. 23°C, wobei die mittlere Probentemperatur ca. 55 °C betrug. Jeder Probenkörper wurde kraft geregelt bei den Druckbelastungen von 0,01 / 0,1 / 0,3 / 0,5 / 0,7 / 1 / 1,5 / 2,0 MPa nach einer Haltezeit von 300 Sekunden vermessen.

### 5.3.4 Entflammbarkeit: UL 94

Zur Bewertung des Brennverhaltens der Hybridwerkstoffe wird das UL-94 V-Prüfverfahren gemäß DIN EN 60695-11-10 angewandt, wie in **Abbildung 28** dargestellt. Dieses Verfahren beinhaltet die Testung von Proben in vertikaler Ausrichtung mittels eines standardisierten Bunsenbrenners. Im Rahmen dieser Norm werden die Proben mehrfach der Flamme ausgesetzt, woraufhin die Dauer des Nachbrennens, Nachglühens sowie das Abtropfen des Materials bewertet werden. Die Einstufung der Werkstoffe erfolgt in absteigender Reihenfolge von den Kategorien V0, V1, V2 bis hin zu nicht bestanden (NB), wie in **Tabelle 9** aufgeführt.



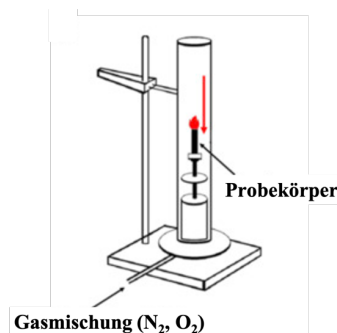
**Abbildung 28:** Schematische Darstellung der Prüfapparatur zur Klassifizierung von Materialien gemäß UL94- V [170].

**Tabelle 9:** Auflistung der Klassifizierungskriterien nach UL94-V [170].

	V-0	V-1	V-2	NB
Brenndauer nach jeder Beflammung / s	< 10	< 30	< 30	> 30
Summe aller Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen / s	< 50	< 250	< 250	> 250
Nachbrenn- und Glühdauer nach 2. Beflammung / s	< 30	< 60	< 60	> 60
Vollständiges Abbrennen der Proben	Nein	Nein	Nein	Ja
Brennendes Abtropfen (Entzündung der Watte)	Nein	Nein	Ja	Ja

### 5.3.5 Entflammbarkeit: Limiting Oxygen Index (LOI)

Der sogenannte Limiting Oxygen Index (LOI), definiert in DIN EN ISO 4589 und dargestellt in **Abbildung 29**, dient als maßgeblicher Indikator zur Bewertung des Flammenschutzes und der Entzündbarkeit von Werkstoffen.

**Abbildung 29:** Schematische Darstellung eines LOI-Prüfstandes [171].

Dieser Index quantifiziert die minimale Sauerstoffkonzentration in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch, die erforderlich ist, um die Verbrennung eines vertikal ausgerichteten Probekörpers aufrechtzuerhalten. Ein hoher LOI-Wert signalisiert einen ausgeprägten Flammenschutz, das heißt eine geringe Entzündbarkeit des Materials. Es wurden Probekörper mit Maßen nach Typ IV (*self-supporting molding materials*) verwendet. Die Untersuchungen wurden nach Methode A (*top surface ignition*) durchgeführt, indem eine Flamme für bis zu 30 s an die Probenoberkante gehalten wurde.

### 5.3.6 Brandverhalten: Cone-Kalorimeter

Versuche mit einem Cone-Kalorimeter wurden unter Verwendung eines iCone-Geräts der Firma FTT (Fire Testing Technology, East Grinstead, UK) durchgeführt. Die Tests erfolgten mit einer Heizleistung des Cone-Heaters von 50 kW/m<sup>2</sup> und einem definierten Abstand zwischen der Probe und dem Heizelement von 2,5 mm. Für jedes Material wurden drei Proben

der Dimension 100 x 100 mm<sup>2</sup> getestet. Unter Beibehaltung einer konstanten Schichtdicke von ca. 4 mm wurden wichtige Kenngrößen wie die Zeit bis zur Entzündung (*time to ignition, tti*), die maximale Wärmeabgaberate (*peak heat release rate, pHRR*), die verbleibende Masse am Ende des Cone-Kalorimeter-Tests und der EHC-Wert analysiert.

## 5.4 Mechanische Prüfung

Für eine anwendungsnahe Charakterisierung der entwickelten Materialsysteme erfolgt die mechanische Prüfung angelehnt an aktuelle Lastenheftanforderungen seitens Automobilhersteller, da keine einheitlichen, normierten Prüfvorschriften für kommerziell eingesetzte Zellzwischenmaterialien vorhanden sind. Die Prüfungsgeschwindigkeiten wurden jeweils in Anlehnung an herkömmliche Prüfnormen genutzt.

### 5.4.1 Statische Kompressionsversuche

Für die Bestimmung des Deformationsverhaltens der Schaumsysteme wurden Druckversuche an einer Universalprüfmaschine Z050 der Firma *Zwick GmbH & Co.KG* (Ulm, Deutschland), welche mit einer 50 kN Lastzelle ausgestattet ist, durchgeführt. Dabei erfolgte bei Normklima (23 °C, 50 % rel. Feuchte) eine Kompression der zylinderförmigen Probenkörper mit 40 mm Durchmesser und einer Höhe von 10 mm mit 5 mm/min bis zu einem Kompressionsgrad von 70 % bei einer Vorkraft von 2 N.

Die Auswertung der Kompressionsverläufe erfolgte mit Hilfe einer computergestützten Auswertemethodik [172].

### 5.4.2 Statisches Setzverhalten / Relaxationsverhalten

Um das Relaxationsverhalten der Proben bei unterschiedlichen Druckspannungen bestimmen zu können, wurden Kompressionsversuche der Proben an einer Universalprüfmaschine Z050 der Firma *Zwick GmbH & Co.KG* (Ulm, Deutschland) mit 50 kN Lastzelle durchgeführt. Hierzu wurden die zylindrischen Schaumproben mit 40 mm Durchmesser und einer Dicke von 10 mm mit einer Prüfungsgeschwindigkeit von 60 µm/min bei 5 N Vorkraft auf ein Kompressionsgrad von 30 % komprimiert. Anschließend erfolgt bei konstanter Dehnung die Aufzeichnung der Abnahme der zeitabhängigen Spannung des Hybridmaterials über einen Zeitraum von 3 h.

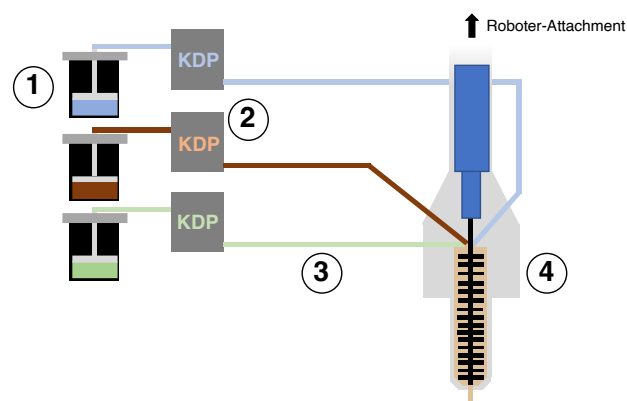
### 5.4.3 Dynamische Kompressionsversuche

Vor dem Hintergrund realer Druck-Druck-Wechselbelastungen in Folge der Batteriezellalterung wurde das dynamische Deformationsverhalten der Schaumsysteme über angepasste Kompressionsversuche untersucht. Hierfür wurden die zylindrischen Schaumproben (40 mm Durchmesser, variable Dicke) mittels einer Universalprüfmaschine Z050 der Firma Zwick GmbH & Co.KG (Ulm, Deutschland) mit 50 kN Lastzelle initial mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min auf 4,5 mm komprimiert und für 120 Minuten lagegeregelt gehalten. Daran anschließend erfolgten Kompressionszyklen, bei denen die Probe jeweils um 0,6 mm mit 60  $\mu\text{m}/\text{min}$  komprimiert wurde und für 60 Minuten lagegeregelt gehalten wurde, ehe eine Dekompression um 0,5 mm mit 60  $\mu\text{m}/\text{min}$  erfolgte. Dieser Zyklus wurde 12-fach wiederholt, ehe eine finale Entlastung der Probe mit 60  $\mu\text{m}/\text{min}$  erfolgte.

### 5.5 Industrielle Prozessvalidierung auf einer PUR-Dosieranlage

Für die Validierung der Verarbeitungs- sowie der Prozessfähigkeit des neuartigen Materialsystems wurden Applikationsversuche an einer industriellen Mehrkomponentendosieranlage im Technikum der Firma *RAMPF Production Systems GmbH & Co.KG* (Zimmern ob Rottweil, Deutschland) durchgeführt.

Im Rahmen der Versuchsreihen wurde der Einfluss unterschiedlicher Versuchsparameter auf die Verarbeitungs- und Materialqualität eines Materialsystems untersucht, wobei neben der Volumenrate von 20-60 ml/min, der Verarbeitungstemperatur von RT-35°C auch die Drehzahl des dynamischen Mischkopfes von 1000 bis 5000 U/min variiert wurde.



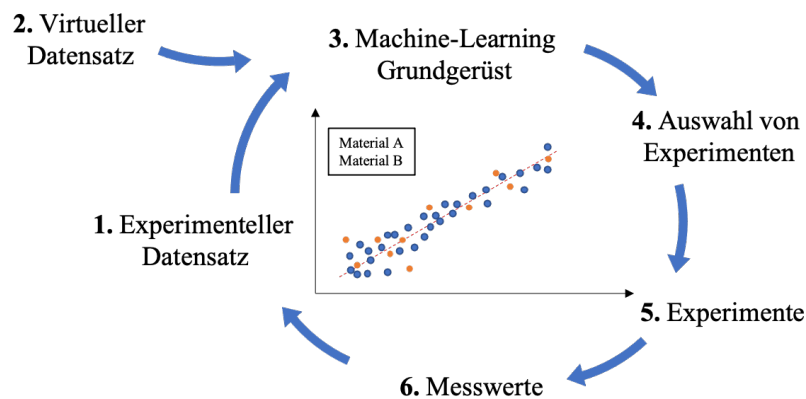
**Abbildung 30:** Schematischer Aufbau der verwendeten Mehrkomponenten-Dosieranlage der Fa. RAMPF Production Systems GmbH & Co. KG.

Wie in der schematischen Darstellung ersichtlich, wurde bei der verwendeten dynamischen Dosieranlage die Materialzuführung aus Hobbocks mittels pneumatischen Fasspressen (1)

realisiert. Diese Konfiguration ermöglichte die Weiterleitung der einzelnen Komponenten zu elektronischen Kolbenschöpfpumpen (2). Die dabei zum Einsatz kommenden temperierbaren Dosiereinheiten gewährleisten selbst bei Materialsystemen, die hochgefüllt und teilweise mit stark abrasiven Partikeln versehen sind, eine präzise und zuverlässige Dosierung. Die Materialförderung zum dynamischen Mischkopf (4) erfolgt über temperierbare Schläuche (3). Dieser Mischkopf ist mit einem Dreiecksmischer (Durchmesser 22,5 mm, Mischervolumen 4,43 cm<sup>3</sup>), einer Nadelverschlussdüse und einer Kanülenaustrittsöffnung (Durchmesser 2,5 mm) ausgestattet. Ergänzt wird dieses System durch einen Dosierroboter des Typs DR-CNC, der eine variable XY-Positionierung des Mischkopfes ermöglicht, um eine anwendungsgerechte Materialapplikation zu ermöglichen.

## 5.6 Machine-Learning gestützte Materialoptimierung

Für die Untersuchung einer möglichen Vorhersage bzw. Anpassungsfähigkeit der Materialeigenschaften in Abhängigkeit der Materialformulierung wurde ein Machine-Learning Ansatz verfolgt. Die gesamte Prozesskette ist schematisch in **Abbildung 31** dargestellt.



**Abbildung 31:** Ablaufschema für das inverse Versuchsdesign unter Verwendung eines virtuellen Datensatzes und eines ML-Frameworks.

Die untersuchten Materialformulierungen setzten sich aus den in **Tabelle 10** aufgeführten Materialien zusammen, welche zuvor schon im Rahmen dieser Dissertation verwendet wurden (Materialkennwerte siehe **Tabelle 4 – 6, 8**). Die Formulierungsanteile der einzelnen Komponenten wurden hinsichtlich experimentell realisierbarer Grenzen als auch einzuhaltenden Restriktionen (z. B. Verhältnis Komponente X zu Y) definiert.

**Tabelle 10:** Auflistung der verwendeten Materialien mitsamt Angabe der Komponenten-Anteilbereiche und Materialrestriktionen für die virtuelle Datengenerierung.

	Komponenten [Gew.-%]							
	NCO	OPSZ	OH	H <sub>2</sub> O	Gly	BD	QG	APP
Anteil	1-4	3-8	18-25	0,3-1,5	0,1-0,6	0,1-0,6	25-60	15-25
Schrittgröße	0,2	0,2	0,5	0,1	0,05	0,05	2	2
Bedingung	OPSZ:NCO 1:4	OPSZ:NCO 1:4	-	-	-	-	QG+APP≥70	QG+APP≥70

Aufbauend auf einem initialen Datensatz (23 Materialformulierungen, **1**) als auch den vorgegebenen Formulierungsbestandteilen sowie -restriktionen, wurde ein virtueller Datensatz (**2**) generiert. Für die Auswahl geeigneter Materialformulierungen kam ein Active Learning Ansatz (AL) zur Anwendung, in welchem über ein Gauss'sches Prozess-Modell die Auswahl als auch Bewertung der erhaltenen Materialformulierung erfolgte. Nebst der Vorhersage möglicher Materialformulierungen konnte durch das GP-Modell auch die Unsicherheit bestimmter Modellregionen durch die Nutzung der Standardabweichung der jeweiligen Materialeigenschaft realisiert werden. Für eine Verbesserung des Modells (**3**) wurden die ausgewählten Experimente (**4**) analog zu Kapitel 5.1 hergestellt und gemäß Kapitel 5.2.7 bzw. 5.4.1 die Dichte als auch die statischen Kompressionseigenschaften der Schaumsysteme bestimmt (**5**). Die erhaltenen Materialkennwerte (**6**) wurden erneut für die Erweiterung des Datenstamms als auch das Training des Modells genutzt, um eine stetige Verbesserung der Vorhersagen zu erzielen.

Um dabei eine optimale Vorhersagegenauigkeit zu erzielen, wurden auch die eingesetzten Modelle evaluiert. Hierzu wurde eine vierfache Kreuzvalidierung angewendet, bei welcher der vorhandene Datenstamm in vier Untergruppen geteilt wird, wonach das Modell an drei Untergruppen trainiert und an der vierten getestet wird, was wiederum viermal für jede Untergruppe wiederholt wird. In dieser Studie wurden verschiedene Regressionsmodelle berücksichtigt, darunter *Random Forest* (RF), *Least Absolute Shrinkage and Selection Operator* (LASSO), *Lineare Regression* (LR), *Kernel Ridge Regression* (KRR), *Gaussian Process Regression* (GPR), Entscheidungsbaum (DT), *Extreme Gradient Boosting* (XGBoost), *Gamma-Regression* (Gamma), *Bagging Regressor* (Bagging), *Support Vector Regression* (SVR) sowie der *Gradient Boosting Regressor* (GBR). Die Vorhersagegenauigkeit der

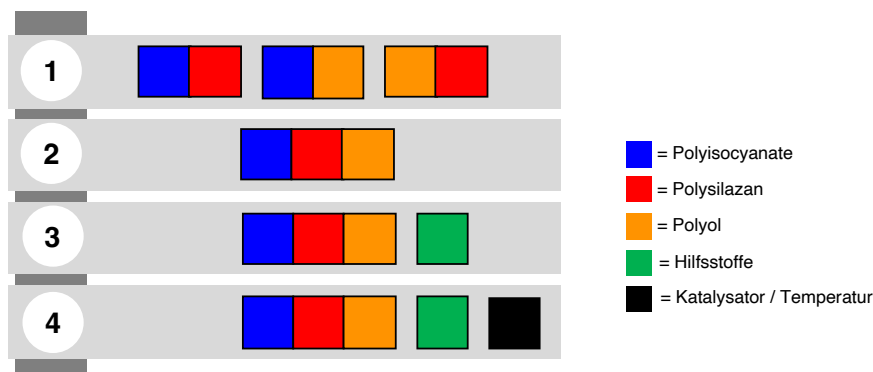
einzelnen Modelle wurde anhand des mittleren absoluten Fehlers (MAE) sowie des Bestimmtheitsmaßes ( $R^2$ ) bewertet. Für jede Zielgröße wurde das Modell mit dem niedrigsten MAE und dem höchsten  $R^2$ -Wert als optimal ausgewählt.

Nachdem das GP-Modell ausreichend trainiert war, erfolgte eine Überprüfung mit Hilfe der Eigenschaftsvorhersage von Materialformulierungen mittels des Inverse-Design Ansatzes (6). Hierzu wurde ein sequentieller Filter-Ansatz ausgewählt, bei dem der virtuelle Datenraum nach der Ziel-Schaumdichte und dann nach der Ziel-Kompressionsspannung begrenzt wird, ehe die verbleibenden vorgeschlagenen Materialformulierungen experimentell (4) charakterisiert wurden.

## 6. Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Untersuchung des Aushärtungsverhaltens von Hybridwerkstoff-Schaumsystemen

Vor dem Hintergrund des angestrebten Hybridschaumsystems, das neben mehreren Ausgangsstoffen auch Hilfsstoffe beinhaltet, ist eine umfassende Analyse aller ablaufender Reaktionen unerlässlich, um das System in seiner Gesamtheit zu verstehen. Wie in **Abbildung 32** schematisch dargestellt, wird dieses Kapitel daher mit einer Untersuchung des Aushärtungsverhaltens der Hauptkomponenten auf einer Zwei-Komponenten-Ebene beginnen.



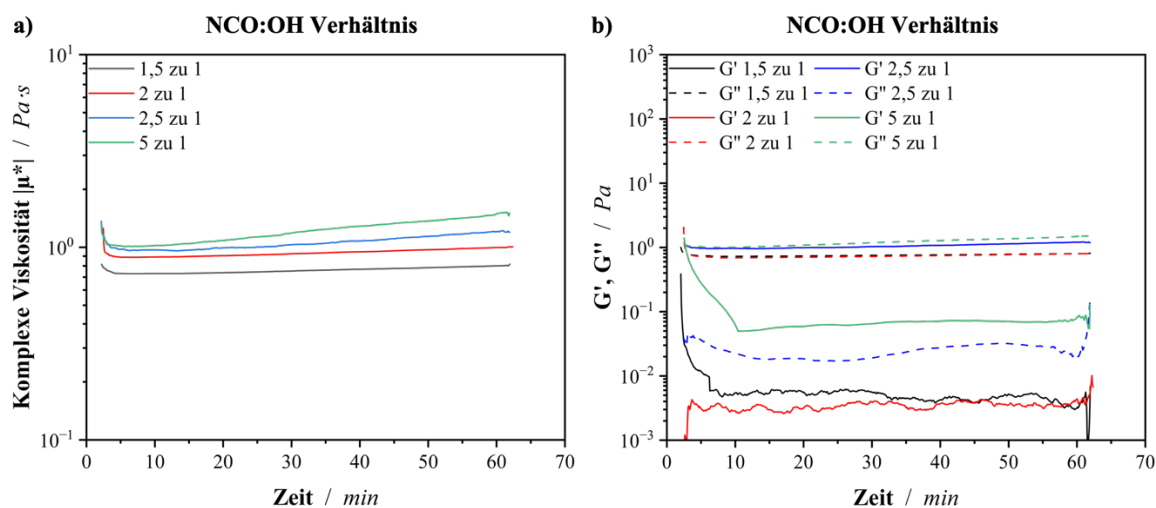
**Abbildung 32:** Schematische Darstellung der experimentellen Vorgehensweise bei der Untersuchung der Reaktionskinetik der Hybridmaterialien.

Ziel ist es, grundlegende Reaktionsmechanismen sowie charakteristische Materialtrends zu identifizieren, welche nach dem Transfer auf das Gesamtsystem bzw. nach der Zugabe etwaiger Additive überprüft werden sollen. Dabei soll Schritt für Schritt herausgearbeitet werden, inwiefern eine Formulierungsanpassung das Materialverhalten in Bezug auf das Aushärtungsverhalten verändert. Insbesondere sollen die Gelierungs- und Schaumbildungsreaktionen betrachtet werden, um für spätere Kapitel ein umfassendes Verständnis des Reaktionsverhaltens und der resultierenden Materialeigenschaften des Hybridschaumsystems zu ermöglichen.

### 6.1.1 Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Komponenten-Kombinationen

#### Charakterisierung der Reaktionsprozesse von Isocyanat und Polyol

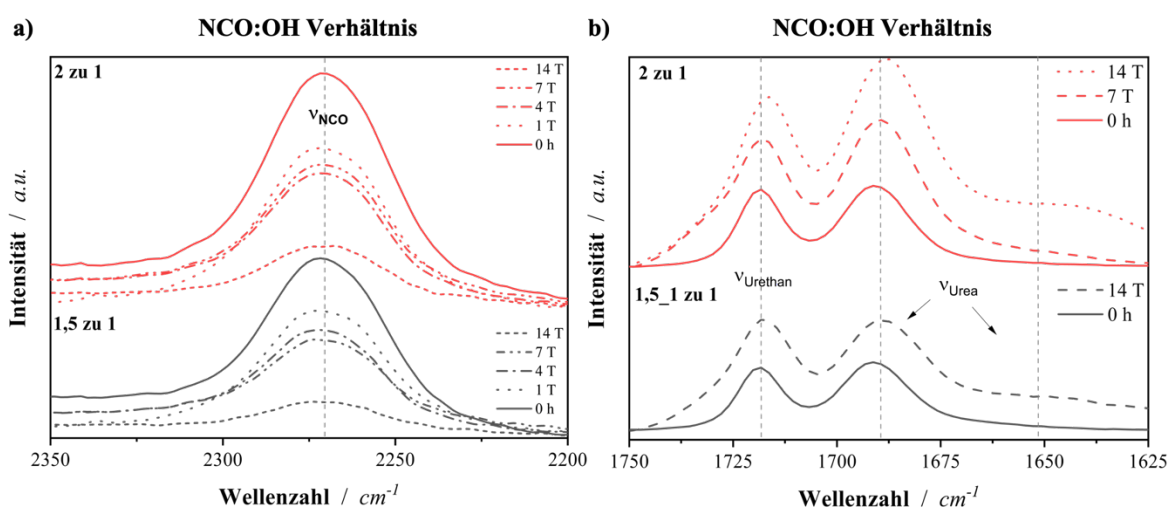
Für die Charakterisierung der Aushärtungsreaktion zwischen der Polyisocyanat- und Polyol-Komponente wurden scherrheologische Untersuchungen bei verschiedenen molaren NCO:OH-Verhältnissen im Bereich von 1,5:1 bis 5:1 durchgeführt (vgl. nachfolgende Abbildung). Die Molarität entspricht typischen kommerziell verfügbaren Weichschaumsystemen.



**Abbildung 33:** Einfluss unterschiedlicher stöchiometrischer Verhältnisse zwischen den Komponenten Polyisocyanat und Polyol auf a) den Viskositätsverlauf und b) das Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmodul ( $G''$ ) bei einer Messtemperatur von 35 °C.

Die durchgeführten Messungen zeigen, dass weder ein signifikanter Anstieg der komplexen Viskosität noch eine Annäherung des Speicher- und Verlustmoduls bei 35 °C innerhalb von 60 Minuten beobachtet werden kann. Lediglich mit steigendem Isocyanatüberschuss ist ein minimaler Viskositätsanstieg festzustellen. Diese Beobachtungen werden durch FTIR-Messungen gestützt. Wie in **Abbildung 34** zu sehen ist, weisen die Proben erst nach einer mehrtägigen Auslagerung signifikante Änderungen der NCO-Konzentration auf. Bei den getesteten Verhältnissen (exemplarisch 1,5:1 und 2:1 abgebildet) ist selbst nach 14-tägiger Auslagerung bei Normklima eine geringfügige Restkonzentration an NCO festzustellen. Dies kann mit der Zusammensetzung der Polyisocyanate-Komponente erklärt werden, welche neben hochreaktiven aromatischen, auch weniger reaktive, aliphatische Bestandteile aufweist. Zusätzlich weist die Polyol-Komponente ein hohes Molekulargewicht bzw. hohes

Äquivalenzgewicht auf, welches zusammen mit bereits vernetzten Bereichen als steigende Diffusionsbarriere agiert. Zwar ist ein langsamer Aufbau von Polyurethan-Bindungen durch die Zunahme der Urethan-Bande bei  $1723\text{ cm}^{-1}$  nachweisbar, aber im besagten Messzeitraum ist auch gleichzeitig eine Zunahme der Urea-spezifischen Absorptionsbanden bei  $1650$  bzw.  $1687\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Dies ist auf die gleichzeitige Reaktion von der Isocyanat-Gruppe mit Luftfeuchtigkeit zurückzuführen, wonach über eine Abspaltungsreaktion das Gas Kohlenstoffdioxid freigesetzt wird.

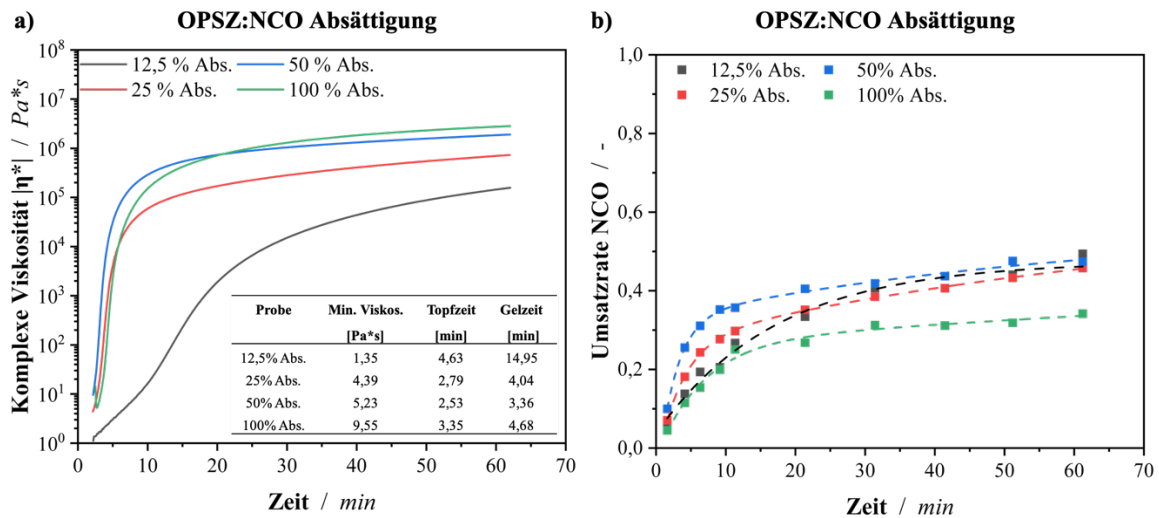


**Abbildung 34:** Ausschnitt der FTIR-Spektren im Wellenlängenbereich von a)  $2350\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$  bzw. von b)  $1750\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$  für die Analyse der Urethan/Urea-Bildung über die Zeit.

Entsprechend kann in Anbetracht des langen Messzeitraums von einer sehr langsamen Reaktionskinetik zwischen den Komponenten Polyisocyanat und Polyol ausgegangen werden, welche nur durch die Zugabe geeigneter Katalysatoren oder eine Erhöhung der Prozesstemperatur gesteigert werden kann.

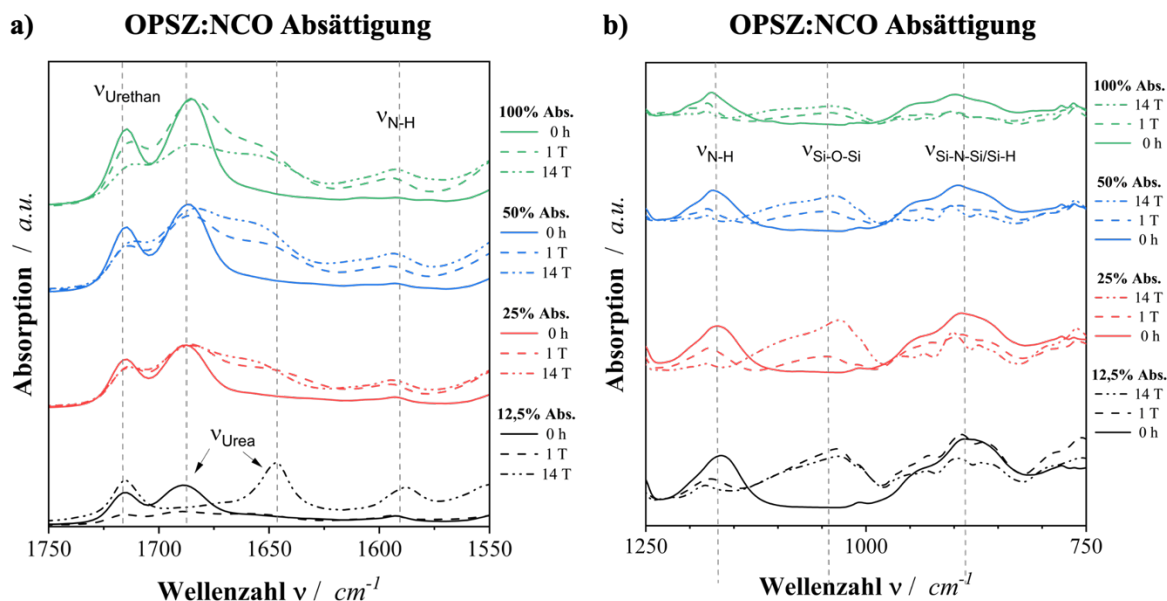
### Charakterisierung der Reaktionsprozesse von Isocyanat und OPSZ

Neben der klassischen Aushärtungsreaktion mit Polyolen können Polyisocyanate auch mit weiteren H-aktiven Verbindungen reagieren. Wie in der Literatur erläutert, können dabei neben der klassischen Polyadditionsreaktion zwischen beiden Komponenten auch weitere Aushärtungsreaktionen ablaufen. Für die Charakterisierung des Aushärtungsverhaltens der Polyisocyanat-Komponente mit dem organischen Polysilazan sind nachfolgend scherrheologische sowie FTIR-Messungen aufgeführt.



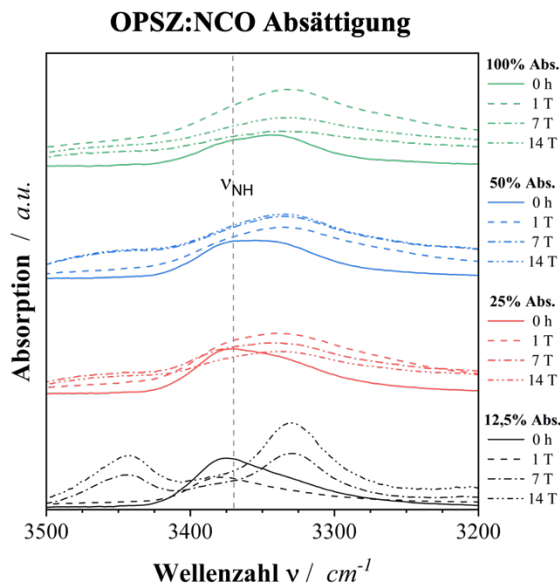
**Abbildung 35:** Vergleich der a) komplexen Viskosität und b) der NCO-Umsatzrate bei unterschiedlichen OPSZ-Absättigungen bei einer Messtemperatur von 35 °C.

Anhand dieser Abbildungen ist eine Abhängigkeit der OPSZ-Absättigung durch die Polyisocyanate zu erkennen. Mit zunehmendem OPSZ-Gehalt zeigt sich ein früherer und abrupterer Viskositätsanstieg, begleitet von einer Verkürzung der Topfzeit sowie einer beschleunigten Gelierung. Besonders ausgeprägt sind die Unterschiede zwischen 12,5 % und 25 % Absättigung. Bei 50 % und insbesondere bei 100 % Absättigung ist eine Abschwächung dieser Effekte zu beobachten, bedingt durch erhöhte Viskosität des Gesamtsystems, eingeschränkte Diffusion und sterische Hinderung der reaktiven Gruppen. Auffällig ist weiterhin auch der Effekt des erhöhten OPSZ-Anteils in den Proben in Bezug auf die deutliche Reduzierung der minimalen Viskosität der Proben. Des Weiteren kann die Aushärtungsreaktion auch über die NCO-Umsatzraten verfolgt werden. Hierbei ist mit zunehmender Absättigungsrate eine abnehmende Endabsättigung zu erkennen. Über die gesamte Messzeit von 60 Minuten weisen die Umsatzraten der Proben bereits nach ca. 30 Minuten eine stark verminderte Umsatzrate bzw. eine Plateaubildung auf, was auf die frühzeitige Vitrifizierung zurückgeführt werden kann. Dadurch wird ein Gesamtumsatz von nur 30-45 % erzielt.



**Abbildung 36:** Ausschnitt der FTIR-Spektren im Wellenlängenbereich von a) 1750-1550  $\text{cm}^{-1}$  für die Analyse der Urethan/Urea-Bildung bzw. von b) 1250 – 750  $\text{cm}^{-1}$  für die Analyse der Nachhärtungsreaktion unterschiedlicher Absättigungsraten über die Zeit.

Die Reaktion zwischen OPSZ und Isocyanat äußert sich primär in der Bildung von Urea-Bindungen. Diese Reaktion erfolgt an der Si–N-Bindung des OPSZ und führt zu einem Backbone-Splitting innerhalb der Struktur. Im FTIR-Spektrum ist dieser Prozess im Amide-I-Bereich an der neu gebildeten Bande bei 1645  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar (vgl. **Abbildung 36 a**). Über den Beobachtungszeitraum zeigt sich eine kontinuierliche Zunahme der Urea-Bandenintensität. Mit steigender OPSZ-Absättigung nimmt die Bildungsrate der Urea-Bindungen jedoch ab, was sich auch in einer verzögerten Umsetzung der NCO-Gruppen widerspiegelt (vgl. **Abbildung 35 b**). Neben der neuen Urea-Bande werden weiterhin eine zunehmende Amin-Bande bei 1582  $\text{cm}^{-1}$  sowie Veränderungen im Bereich der NH-Bande bei 3375  $\text{cm}^{-1}$  (**Abbildung 37**) beobachtet. Diese Befunde deuten auf parallel ablaufende Polykondensationsreaktionen zwischen OPSZ und Luftfeuchtigkeit hin. Während der Reaktion entstehen sukzessive Silanolgruppen und primäre Amine, die durch Kondensation zu Si–O–Si-Netzwerken unter Abspaltung von Ammoniak weiter reagieren. Bei geringen OPSZ-Absättigungen lässt sich eine Aufspaltung der NH-Bande in zwei separate Signale beobachten (vgl. **Abbildung 36 a**) und **37**), was auf die Bildung primärer Amine hinweist [173].



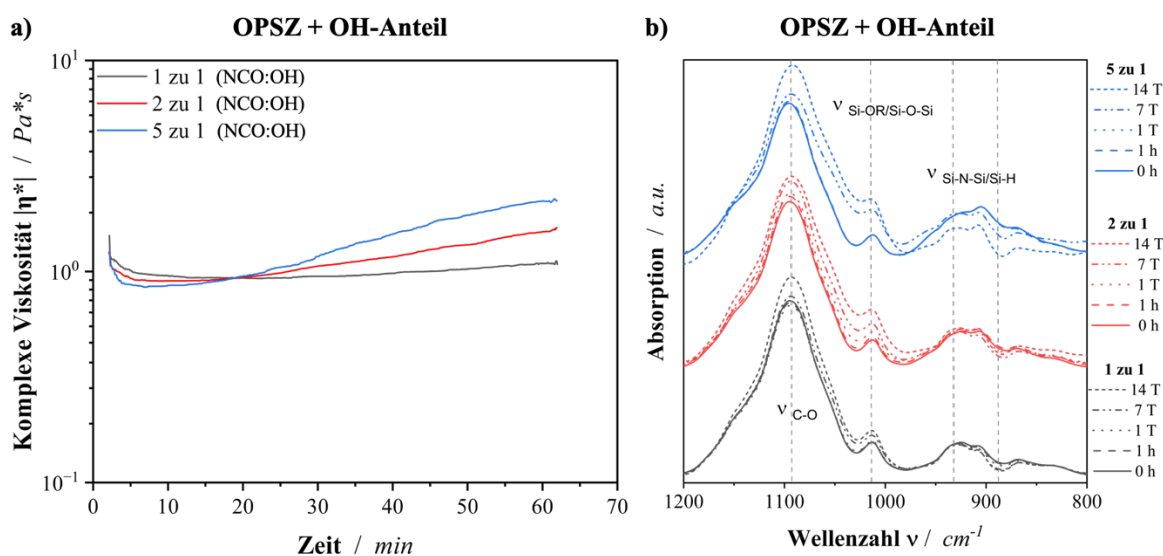
**Abbildung 37:** Ausschnitt der FTIR-Spektren im Wellenlängenbereich von 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  für die Analyse der Amin-Bindung in Abhängigkeit der OPSZ-Absättigung durch Polyisocyanate.

Da das Isocyanat bereits innerhalb eines Tages vollständig umgesetzt ist, kann eine direkte Reaktion der NCO-Gruppen mit Wasser ausgeschlossen werden. Die Entstehung primärer Amine resultiert vielmehr aus der Hydrolyse des OPSZ, wobei diese Zwischenprodukte nur kurzzeitig existieren und schnell weiter reagieren [175]. Die Geschwindigkeit dieser Hydrolyse ist stark von Atmosphäre, Temperatur und Luftfeuchtigkeit abhängig (vgl. Kapitel 2.2.9). Die Vernetzung von OPSZ mit Isocyanat scheint die Ausbildung von Siloxanstrukturen zu verlangsamen und alternative Reaktionspfade der Amine zu ermöglichen. Diese Hypothese wird durch die zeitabhängigen Veränderungen der Si–O–Si- und Si–N–Si-/Si–H-Banden bei 1035  $\text{cm}^{-1}$  gestützt (vgl. **Abbildung 36 b**). Darüber hinaus zeigt die Auswertung der FTIR-Daten, dass mit zunehmender OPSZ-Absättigung eine stärkere Abschwächung der Urethan-Bande auftritt. In Kombination mit der zunehmenden Amin-Bandenintensität deutet dies auf eine Aminolyse von Urethanbindungen innerhalb des Polyisocyanatnetzwerks hin.

### Charakterisierung der Reaktionsprozesse von Polyol und OPSZ

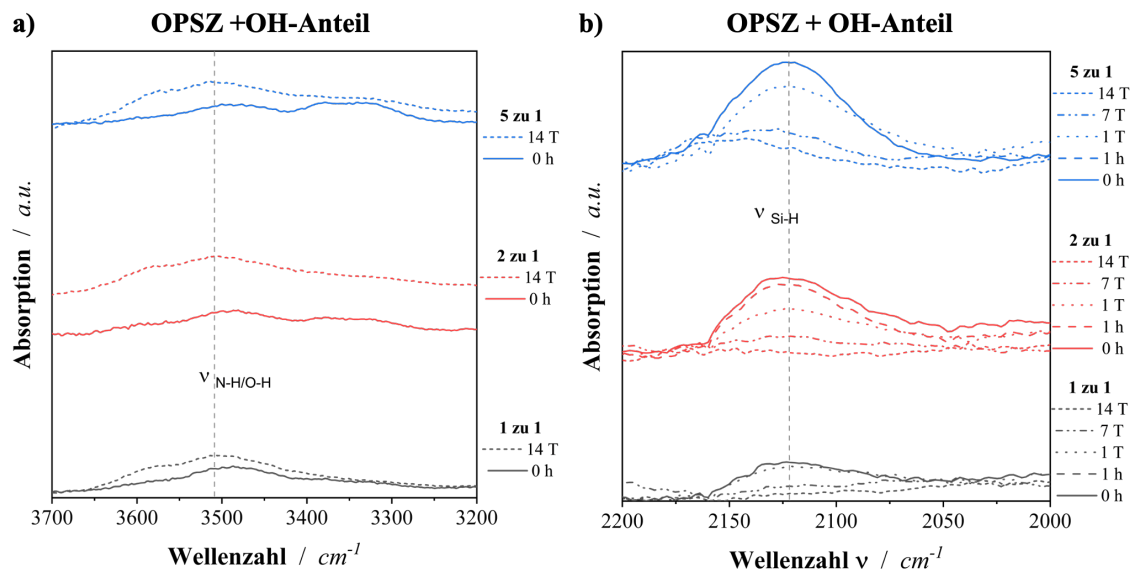
Die Variation des NCO:OH-Verhältnisses beeinflusst gleichzeitig das Verhältnis von OPSZ zu Polyol im Reaktionsgemisch, wodurch auch das Reaktionsverhalten zwischen diesen beiden Komponenten von zentraler Bedeutung ist. Analog zum finalen System wurde ein molarer Überschuss an OPSZ gewählt. Mögliche Reaktionen umfassen (1) die Bildung von Silyletherstrukturen durch Reaktion mit Hydroxygruppen, (b) die Hydrolyse des OPSZ

durch Wasser sowie (3) Folgereaktionen zwischen OPSZ und den dabei entstehenden Aminen. Im Folgenden werden zunächst die rheologischen Eigenschaften dieser Kombination analysiert, wobei zu einem konstanten Anteil an OPSZ ein variierender Anteil an OH gegeben wurde. Dabei orientiert sich dieser an dem Anteil der Polyolkomponente bei unterschiedlichen NCO:OH Verhältnissen.



**Abbildung 38:** a) Auftragung der zeitabhängigen komplexen Viskosität in Abhängigkeit des OPSZ zu Polyol-Verhältnisses bei einer Messtemperatur von 35 °C. b) Ausschnitt der zeitabhängigen FTIR-Spektren im Wellenlängenbereich von 1200-800  $\text{cm}^{-1}$  für die Analyse der OPSZ-Nachhärtungsreaktion in Abhängigkeit des OPSZ zu Polyol-Verhältnisses.

Mit steigendem OPSZ-Anteil nimmt die komplexe Viskosität im Zeitverlauf langsam zu, begleitet von einer Verkürzung der Topfzeit, was auf eine beschleunigte Aushärtung infolge der Bildung von Silyletherstrukturen schließen lässt (siehe **Abbildung 38 a**). Dieser Zusammenhang lässt sich auch durch FTIR-Analysen belegen, bei denen innerhalb der ersten 60 Minuten eine Abnahme der Si-NH- und Si-H-Banden sowie eine Zunahme der Si-OR-Bande beobachtet wird (vgl. **Abbildung 38 b**) und **Abbildung 39**). Analog zu den Reaktionen von OPSZ mit Polyisocyanaten zeigt sich zudem eine fortschreitende Hydrolyse & Polykondensation der Polysilazan-Komponente bei längerer Auslagerung an Luftfeuchtigkeit. Nach 14 Tagen ist in allen Proben die Si-H-Bande vollständig abgebaut, begleitet von einer Intensitätszunahme der NH-Bande bei ca. 3350  $\text{cm}^{-1}$  sowie der Si-O-Si-Bande. Mit zunehmendem OPSZ-Überschuss ist eine verstärkte Bildung primärer Amine zu erkennen, was auf eine intensivere Nachvernetzung und damit eine weitere Erhöhung der Viskosität schließen lässt.

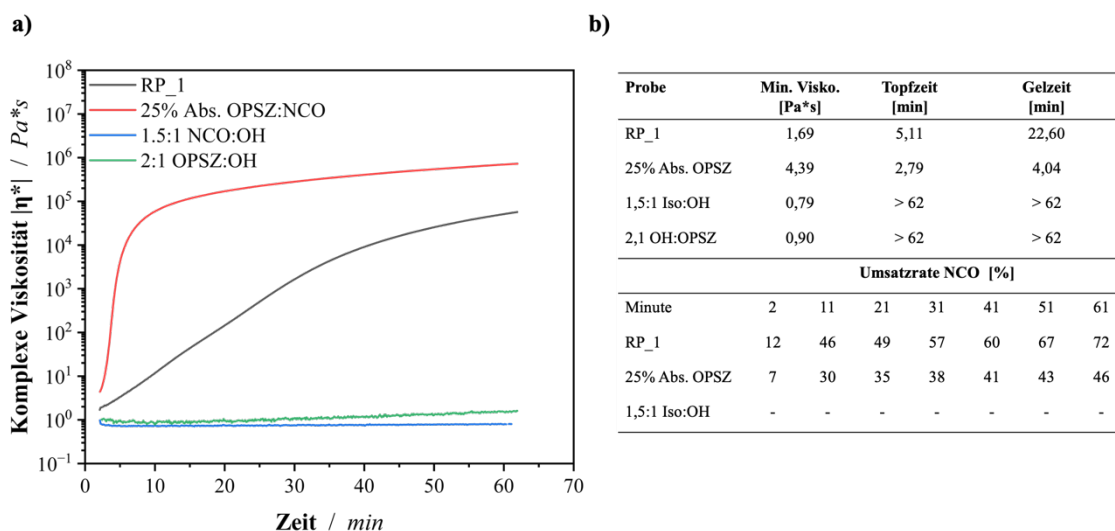


**Abbildung 39:** Ausschnitt der zeitabhängigen FTIR-Spektren im Wellenlängenbereich von a) 3700-3200  $\text{cm}^{-1}$  und b) 2200-2000  $\text{cm}^{-1}$  für die Analyse der zeitabhängigen Reaktion zwischen OPSZ und Polyol in Abhängigkeit derer Verhältnis.

### 6.1.2 Untersuchung des kombinierten Reaktionsverhaltens aller Komponenten

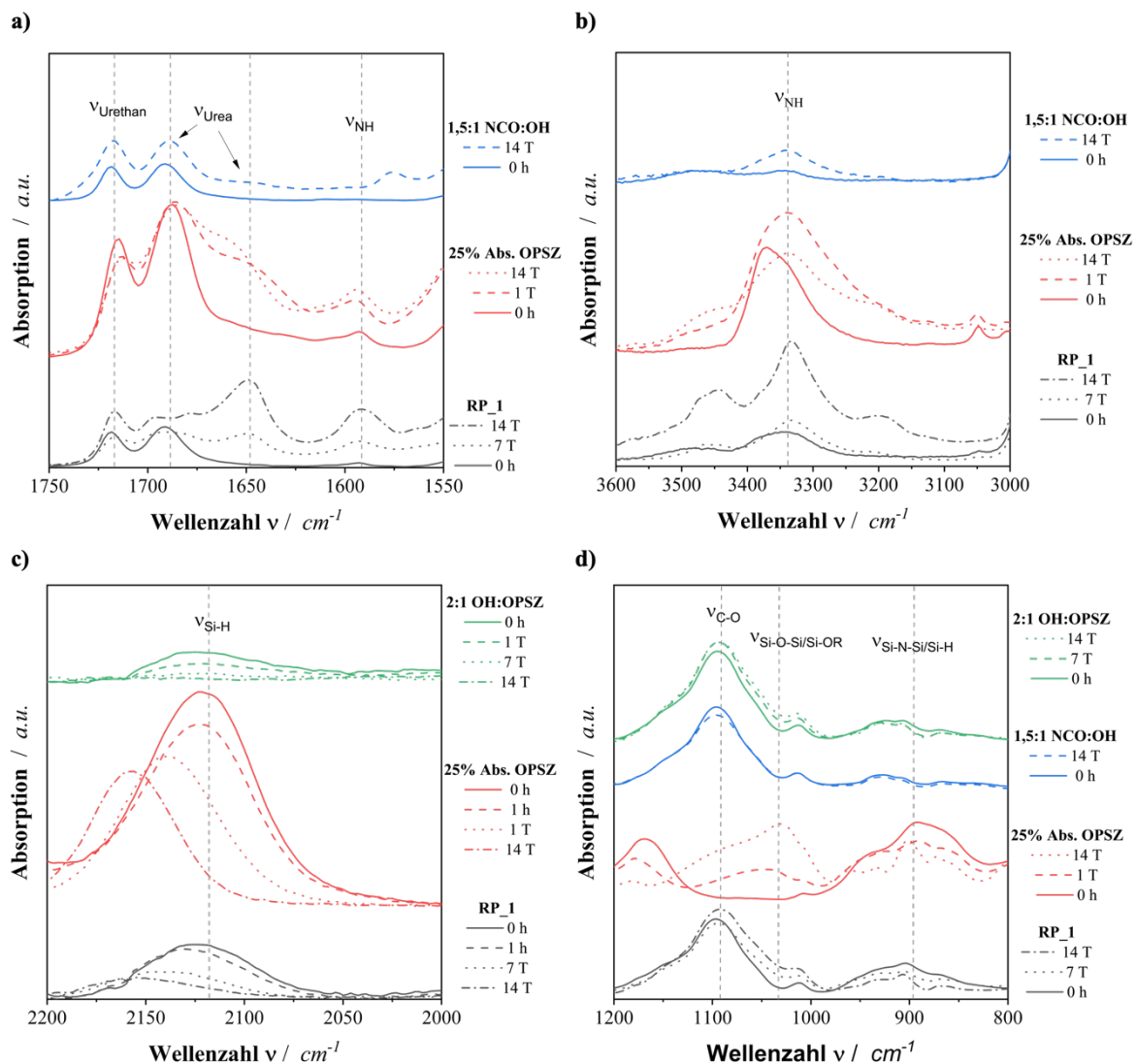
Nachdem die Reaktionen aller Zweierkombinationen detailliert erläutert wurden, erfolgt nun eine Untersuchung des Reaktionsverhaltens aller drei Grundkomponenten in einer Materialformulierung. Zu diesem Zweck wird eine Referenzprobe **RP\_1** des Hybridmaterials erstellt, welche sich wie folgt zusammensetzt: Verhältnis NCO:OH = 1,5:1, molare Absättigung OPSZ 25 % in Relation zum NCO-Gehalt.

In der nachfolgenden Abbildung sind demnach scherrheologische Messungen von RP1 mit den zugehörigen Zweikombinationen der Komponenten aufgeführt, um etwaige Zusammenhänge aufzeigen zu können.



**Abbildung 40:** a) Auftragung der zeitabhängigen komplexen Viskosität der Zweier-Kombinationen als auch der Dreier-Kombination RP\_1 bei einer Messtemperatur von 35 °C. b) Auflistung der Reaktionszeiten als auch der NCO-Umsatzrate der Zweier-Kombinationen als auch der Dreier-Kombination RP\_1.

Wie ersichtlich, resultiert das Verhalten von RP\_1 aus einer Überlagerung der zuvor einzeln diskutierten Reaktionsmechanismen. Hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs der komplexen Viskosität, der Gelpunkte, der Topfzeit sowie der NCO-Absättigungsraten in **Abbildung 40** ordnet sich RP\_1 zwischen den jeweiligen Formulierungsvariationen ein. Die Daten verdeutlichen, dass die Aushärtung primär von der Reaktion zwischen OPSZ und Polyisocyanat dominiert wird, was sich durch die Ausbildung zusätzlicher Urea-Banden bestätigen lässt (vgl. **Abbildung 41**). Im Vergleich zur reinen OPSZ-Polyisocyanat-Kombination zeigt RP\_1 zusätzlich eine verstärkte Ausbildung der Polyurethan-Bande, was auf eine verbesserte Reaktionsfähigkeit beider Komponenten durch die Zugabe von OPSZ schließen lässt. Über den zeitlichen Verlauf lassen sich ebenfalls deutliche Veränderungen der Amin-Banden beobachten, die zusammen mit der Zunahme der Si–O–Si- und Si–OR-Banden sowie der Abnahme der Si–H-Bande auf die ablaufende Nachvernetzung der OPSZ-Komponente zurückgeführt werden können. Die Verschiebung der Si–H-Bande zu höheren Wellenzahlen ist ein Hinweis auf eine veränderte chemische Umgebung und damit eine geänderte Netzwerkarchitektur. Es ist jedoch anzumerken, dass die Polykondensationsreaktion im Vergleich zu den Reinsystemen deutlich abgeschwächt ist, was auf die synergistische Vernetzung der OPSZ-Komponente mit beiden anderen Reaktanten zurückgeführt werden kann.



**Abbildung 41:** Ausschnitt zeitabhängiger FTIR-Spektren unterschiedlicher Wellenlängenbereiche der Zweier-Kombinationen als auch der Dreier-Kombination RP\_1.

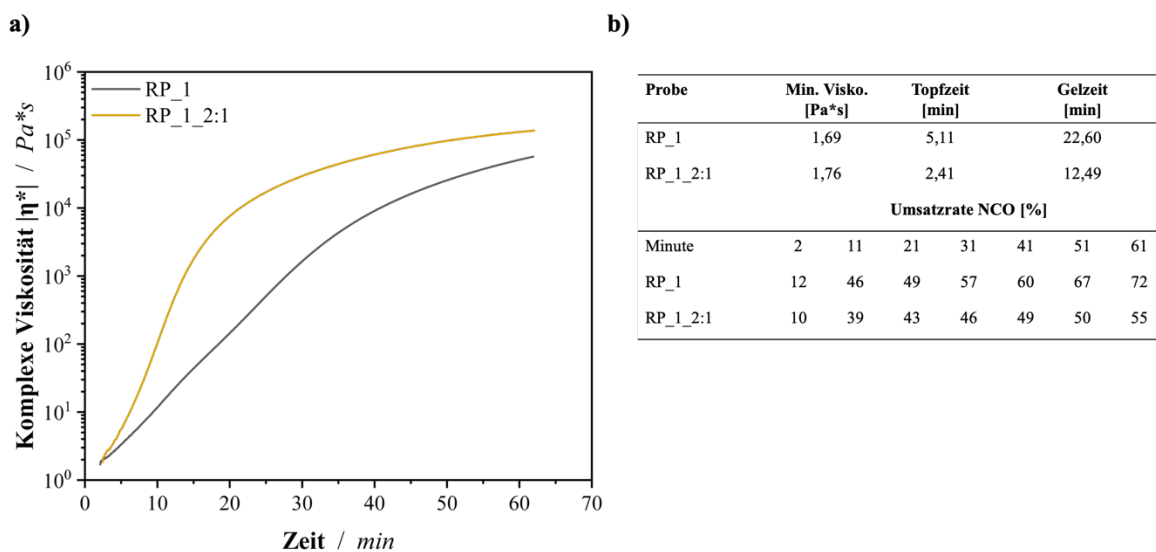
### 6.1.3 Untersuchung des Reaktionsverhaltens bei Variation der Komponentenverhältnisse

Nachdem sich die jeweiligen Reaktionen auf Zwei-Komponenten-Ebene auch in der Dreier-Kombination RP\_1 nachweisen ließen, wird nun der Einfluss etwaiger Formulierungsänderungen (Molarität) auf das Reaktionsverhalten untersucht.

#### Variation des NCO:OH-Verhältnisses

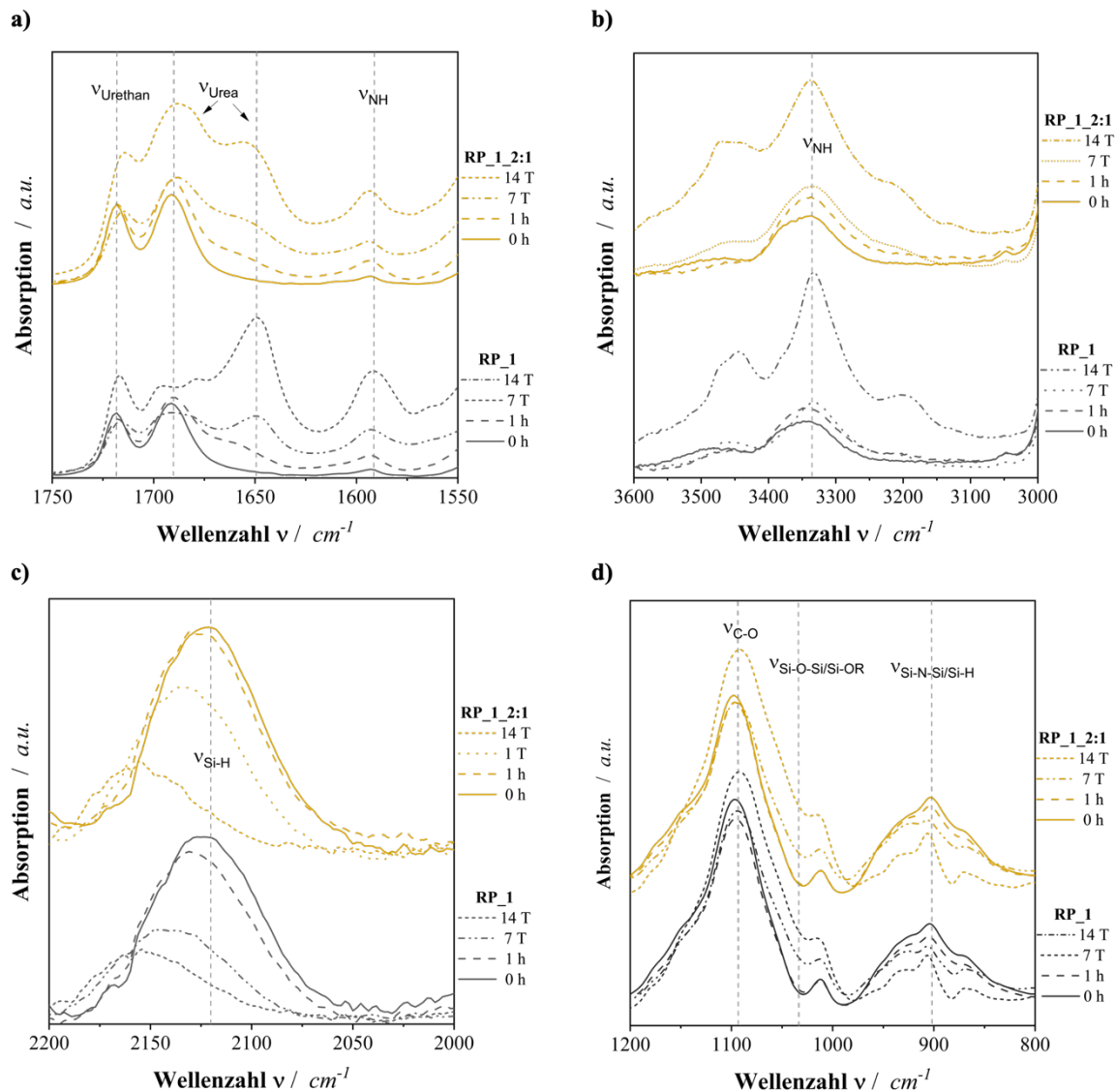
In Anlehnung an Kapitel 2.2.3 wird das NCO:OH-Verhältnis im Bereich von 1,5:1 und 2:1 variiert, da diese Verhältnisse in industriellen Produkten eingesetzt werden.

Wie aus Kapitel 6.1.1 bekannt ist, zeigt die Polyol-Komponente sowohl in Kombination mit der Polyisocyanat- als auch der OPSZ-Komponente nur eine langsame Aushärtungsreaktion auf. Eine Änderung des Verhältnisses ändert entsprechend das Reaktionsverhalten des Gesamtsystems, was sich deutlich in den nachfolgend aufgetragenen scherrheologischen Messungen gezeigt hat.



**Abbildung 42:** a) Auftragung der zeitabhängigen komplexen Viskosität für unterschiedliche NCO:OH-Verhältnisse der Referenzprobe RP\_1 bei einer Messtemperatur von 35 °C. b) Auflistung der Reaktionszeiten als auch der NCO-Umsatzrate für unterschiedliche NCO:OH-Verhältnisse der Referenzprobe RP\_1.

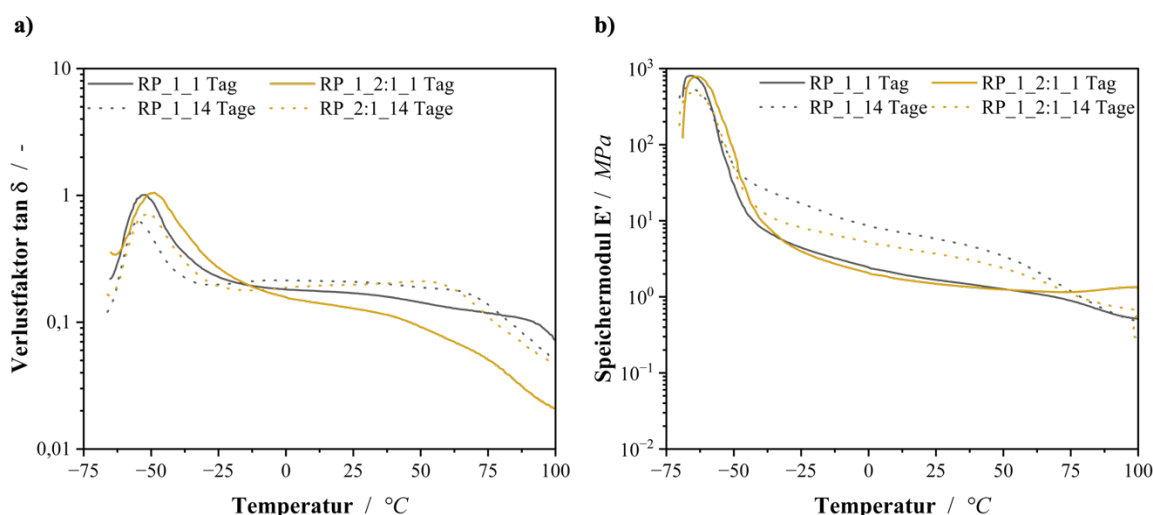
Eine Erhöhung des NCO:OH-Verhältnisses führt zu einer beschleunigten Viskositätszunahme sowie zu einer Verkürzung der Topf- und Gelzeiten. Diese Beschleunigung ist auf eine verringerte Hemmung der Aushärtungsreaktion zurückzuführen, welche maßgeblich durch die Reaktion zwischen OPSZ und Polyisocyanat bestimmt wird. Durch den geringeren Anteil der Polyol-Komponente werden konkurrierende Reaktionen, welche sich durch verlängerte Diffusionswege als auch einer erhöhten Konzentration an Hydroxy-Funktionalitäten ergeben, unterdrückt. Die Reduktion des Polyolanteils beschleunigt folglich die OPSZ-Isocyanat-Reaktion, wirkt sich jedoch gleichzeitig auf die Beweglichkeit der reaktiven Gruppen und damit auf die NCO-Umsatzrate aus (vgl. **Abbildung 42 b**). Trotz der beschleunigten Gelierungsreaktion nimmt die NCO-Umsatzrate, aufgrund der deutlich beschleunigten Viskositätszunahme und der daraus resultierenden schlechteren Verfügbarkeit der reaktiven Gruppen, ab. Diese Zusammenhänge werden durch die FTIR-Spektren in **Abbildung 43** gestützt, welche bei geringerem Polyolanteil eine verstärkte Ausbildung von Urea-Banden zeigen.



**Abbildung 43:** Ausschnitt zeitabhängiger FTIR-Spektren unterschiedlicher Wellenlängenbereiche für unterschiedliche NCO:OH-Verhältnisse der Referenzprobe RP<sub>1</sub>.

In Bezug auf das zuvor diskutierte Nachhärtungsverhalten der OPSZ-Komponente lässt sich bei beiden Zusammensetzungen ein vergleichbares Verhalten beobachten. Die Aufspaltung der N–H-Peaks sowie die Abnahme der Si–H-Bande und die Zunahme der Si–O–Si- bzw. Si–O–R-Banden deuten jeweils auf ablaufende Nachhärtungsreaktionen der OPSZ-Komponente hin. Unterschiede in der Ausbildung der Silylether- und Siloxan-Netzwerke konnten nicht festgestellt werden, wobei jeweils die Verschiebung der Si-H Bande zu höheren Wellenzahlen ein Indiz auf eine geänderte chemische Umgebung und somit veränderte Netzwerkstruktur gibt.

Trotz eines vergleichbaren chemischen Nachhärtungsverhaltens führen unterschiedliche Polyolanteile zu abweichenden thermomechanischen Eigenschaften. **Abbildung 44** zeigt die DMTA-Kurven beider Materialsysteme in Abhängigkeit von der Alterungszeit im Temperaturbereich von  $-70\text{ °C}$  bis  $100\text{ °C}$ . Aus dem temperaturabhängigen Verlauf des Verlustfaktors geht hervor, dass beide Proben einen Peak im Bereich von  $-70\text{ °C}$  bis  $-60\text{ °C}$  aufweisen, der in der Literatur beschriebenen Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) der Weichsegmente des Polyols entspricht [176]. Mit steigendem Isocyanatanteil verschiebt sich die  $T_g$  leicht zu höheren Temperaturen, was auf eine erhöhte Vernetzungsdichte und die damit eingeschränkte Segmentbeweglichkeit zurückzuführen ist.



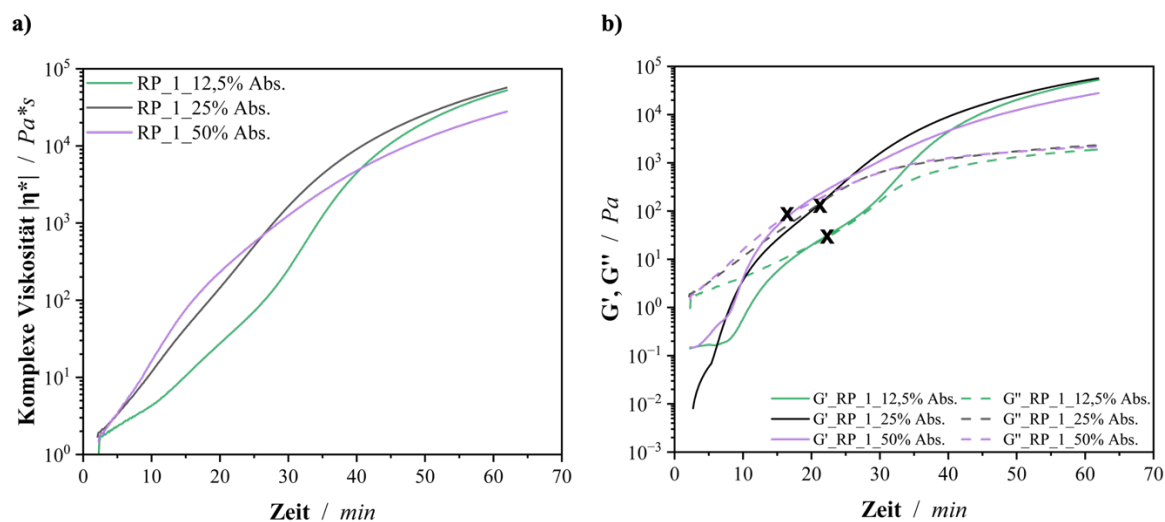
**Abbildung 44:** Auftragung des temperaturabhängigen Verlustfaktors (a) bzw. des Speichermoduls (b) für unterschiedliche NCO:OH-Verhältnisse der Referenzprobe RP\_1 bei unterschiedlichen Auslagerungsdauern.

Die gesteigerte Vernetzungsdichte sowie stärkere intermolekulare Wechselwirkungen zeigen sich auch am Ausbleiben eines deutlichen Abfalls des Speichermoduls bei etwa  $70\text{ °C}$ . Übergänge im Bereich um  $75\text{ °C}$  lassen sich der Bewegung größerer, weniger mobiler Struktureinheiten zuordnen, die den Hartsegmenten zugewiesen werden. Deren Mobilität wird maßgeblich durch Faktoren wie Zusammensetzung, Sequenzverteilung und Segmentwechselwirkungen bestimmt [177]. Zusätzliche dominierende Peaks, welche auf die dedizierten Urea-Bindungen sowie Silylether-Bindungen von OPSZ mit den beiden anderen Komponenten deuten würden, sind nicht zu sehen. Aufgrund dessen wird angenommen, dass das daraus resultierende Netzwerk eine inhomogene Struktur aufweist. Separate DSC-Messungen konnten keine zusätzlichen Peaks aufzeigen.

Nach der Alterung der Proben, einhergehend mit der zeitabhängigen Bildung zusätzlicher Silylether-, Siloxan- sowie Urea-Bindungen, zeigen die DMTA-Kurven ein differenziertes Verhalten. Die Intensität der Weichsegmentübergänge wird bei beiden Proben deutlich reduziert, während die Anteile der Hartsegmente signifikant ansteigen. Das initiale Modul verändert sich nur geringfügig, weist jedoch über den gesamten Temperaturbereich eine deutliche Erhöhung infolge der zusätzlichen Vernetzungspunkte bzw. erhöhten Netzwerkichte durch die Alterungseffekte auf.

### Variation des OPSZ:NCO-Absättigungsverhältnisses

Im Folgenden wird das OPSZ:NCO-Absättigungsverhältnis im Bereich von 12,5 bis 50 % variiert. Wie den nachfolgend aufgetragenen scherrheologischen Messungen zu entnehmen ist, haben die zuvor identifizierten Trends der sättigungsabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit als auch dem Nachhärtungsverlauf weiter Bestand.



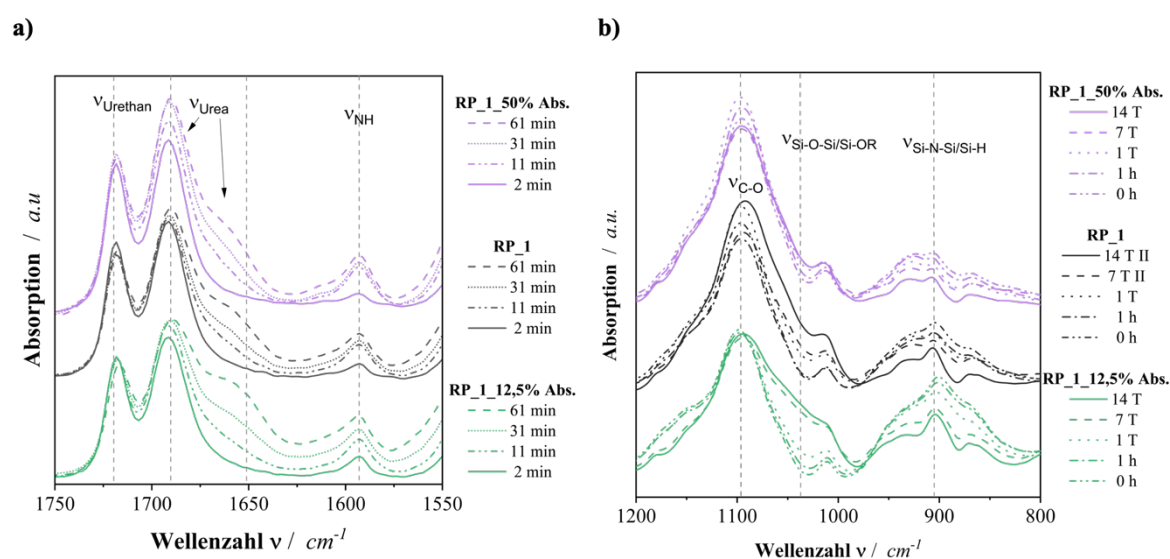
**Abbildung 45:** Auftragung der zeitabhängigen komplexen Viskosität (a) bzw. der Moduli (b) für unterschiedliche OPSZ-Absättigungsverhältnisse der Referenzprobe RP\_1 bei einer Messtemperatur von 35 °C.

Mit zunehmendem Absättigungsgrad steigt die Viskosität und die Gelpunkte treten zu früheren Zeiten auf (vgl. **Abbildung 45 b**). Die Viskositätszunahme zwischen 12,5 % und 25 % Absättigung ist deutlich stärker ausgeprägt als in den höheren Bereichen. Entsprechend nimmt die Topfzeit mit steigendem Absättigungsgrad ab. Dieser Erkenntnis entgegen zeigt sich in Bezug auf die NCO-Umsatzrate ein gegenläufiger Trend auf (vgl. **Tabelle 11**).

**Tabelle 11:** NCO-Umsatzrate in Abhängigkeit der Messdauer für unterschiedliche OPSZ-Absättigungsverhältnisse der Probe RP\_1 bei einer Messtemperatur von 35 °C.

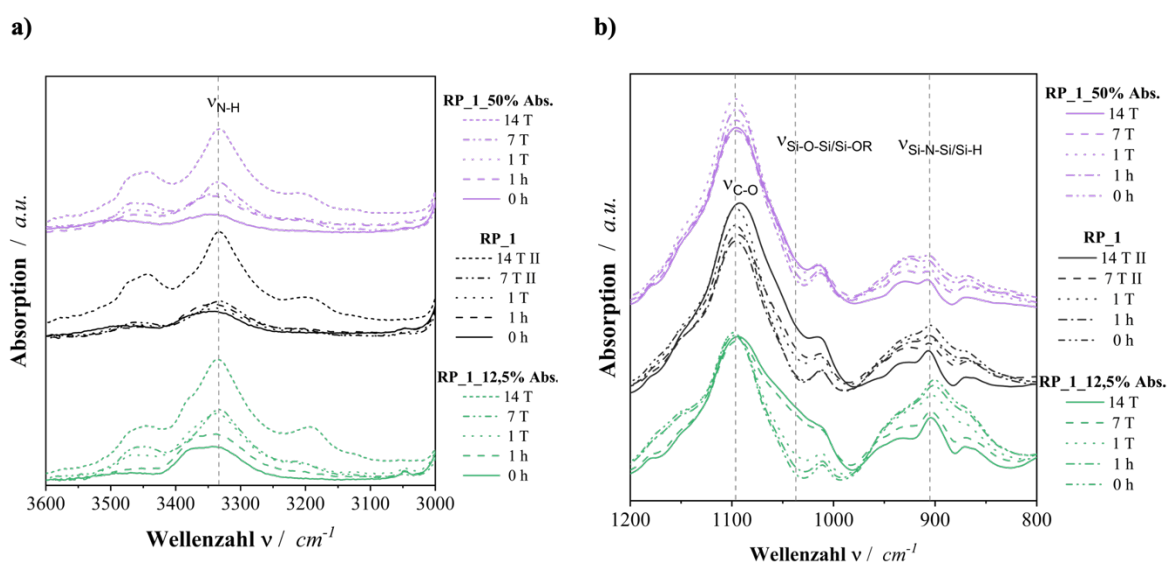
	Umsatzrate NCO [%]						
Minute	2	11	21	31	41	51	61
RP_1_12,5% Abs.	11	51	55	61	68	72	75
RP_1_25% Abs.	12	46	49	57	60	67	72
RP_1_50% Abs.	9	41	43	50	53	59	62

Während in den ersten Minuten eine vergleichbare Umsatzrate vorliegt, führt mit steigender Messdauer eine geringere OPSZ-Absättigung zu einem höheren Umsatz. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass zu Beginn freies NCO in ausreichender Menge vorliegt und uneingeschränkt reagieren kann. Im weiteren Verlauf reduziert sich die Zahl potenzieller Reaktionspartner kontinuierlich, wobei dieser Effekt bei niedriger Absättigung des OPSZ weniger ausgeprägt ist. Darüber hinaus wurde eine Veränderung im Verhalten der Urea-Gruppen, insbesondere im Amide-I-Bereich (**Abbildung 46**), festgestellt, wobei mit steigender OPSZ-Absättigung der Anteil an freien Urea-Gruppen signifikant zunimmt. Weiterhin zeigte sich, dass mit zunehmender OPSZ-Absättigung die Polyurethan-Bildung zunimmt, was auf die höhere Verfügbarkeit von NCO für die Reaktion mit der Polyol-Komponente begründet werden kann.



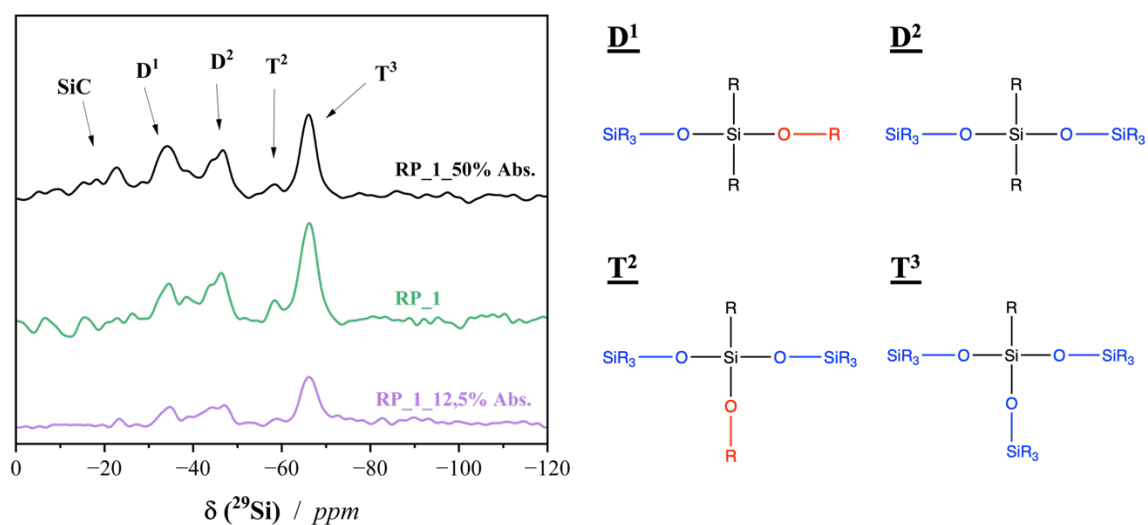
**Abbildung 46:** Ausschnitt der zeitabhängigen FTIR-Spektren im Wellenlängenbereich von a) 1750-1550  $\text{cm}^{-1}$  und b) 1200-800  $\text{cm}^{-1}$  für die Analyse der Bandenänderung in Abhängigkeit des OPSZ-Absättigungsverhältnisses der Referenzprobe RP\_1.

Eine weitere Erkenntnis aus den vorangegangenen Versuchen war, dass bei niedrigen Absättigungen die Reaktion zwischen Wasser und OPSZ verstärkt abläuft und schneller zum Stillstand kommt als bei höheren Absättigungen, welche anhand zeitabhängiger FTIR-Messungen validiert werden konnten. Erneut ist dabei mit sinkender Absättigung eine deutliche Zunahme der Si-O-Si / Si-OR-Bande zu erkennen, welche mit einhergehender Reduzierung der Si-NH als auch der Si-H-Bande auf die typische OPSZ-Nachhärtingsreaktion hindeutet. Dies wird auch durch die stetige Veränderung der NH-Bande bei  $3350\text{ cm}^{-1}$  belegt, welche erneut den Nachweis für eine gesteigerte Bildung primärer Amine bietet (vgl. **Abbildung 47**).



**Abbildung 47:** Ausschnitt der zeitabhängigen FTIR-Spektren im Wellenlängenbereich von a)  $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  und b)  $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  für die Analyse der Bandenänderung in Abhängigkeit des OPSZ-Absättigungsverhältnisses der Referenzprobe RP\_1.

Der Einfluss der OPSZ-Absättigung auf die gebildeten Si-Addukte lässt sich zusätzlich durch  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen belegen (vgl. nachfolgende Abbildung). Die Zuordnung der Bindungen ermöglicht Rückschlüsse auf die korrespondierenden molekularen Strukturen sowie erlaubt auch eine Aussage hinsichtlich der Quantität der einzelnen Peaks zu treffen (dekonvolutionsbasiertes Peak-Fitting mit Lorentz-Funktionen) [178], [179].



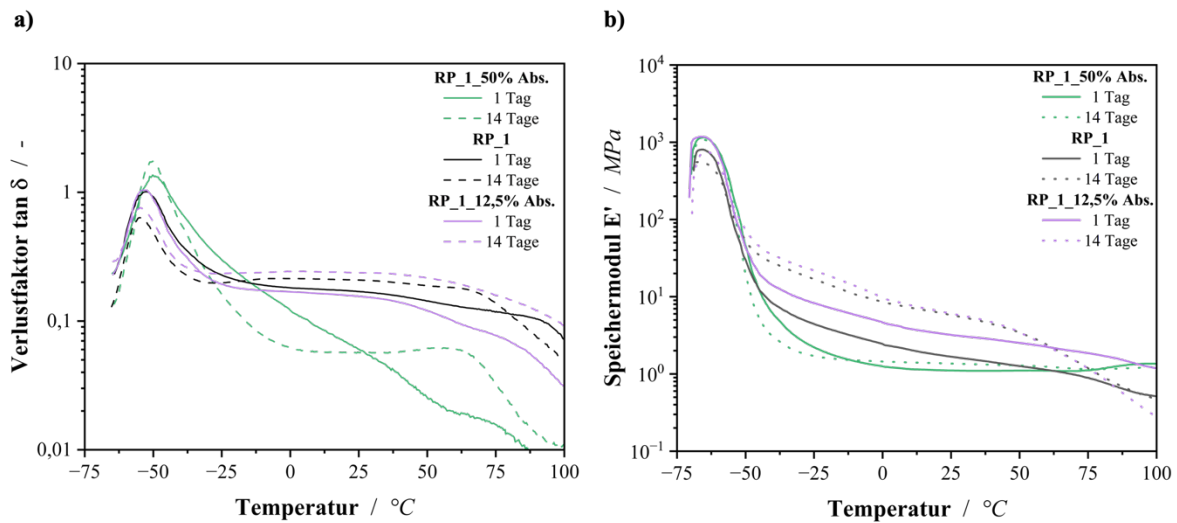
**Abbildung 48:** a) Ausschnitt von  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren in Abhängigkeit des OPSZ-Absättigungsverhältnisses der Referenzprobe RP\_1 b) Darstellung der entsprechenden Bindungen der detektierten Peaks [178], [179].

**Tabelle 12:** Vergleich der prozentualen Anteile der mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie ermittelten Gruppen in Abhängigkeit des OPSZ-Absättigungsverhältnisses der Referenzprobe RP\_1.

Probe	Bindungsanteil [%]				
	SiC	D <sup>1</sup>	D <sup>2</sup>	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>
<b>Bandenlage [ppm]</b>	-21	-34	-45	-58	-68
<b>RP_1_12,5%Abs.</b>	8,55	12,51	24,16	2,62	52,16
<b>RP_1_25%Abs.</b>	10,85	16,49	23,64	4,16	44,86
<b>RP_1_50%Abs.</b>	14,11	27,32	24,79	4,81	28,97

Die Ergebnisse zeigen, dass in Abhängigkeit der OPSZ-Absättigung ein unterschiedliches Si-R Netzwerk aufgebaut wird. Bei geringeren Absättigungen wird ein Großteil der enthaltenen Si-N-Si Bindungen durch die Polykondensations- & Hydrolyse-Reaktion zu einem weitgehend vernetzten Siloxan-Netzwerk umgewandelt, was sich in großen Anteilen von D<sup>2</sup> sowie T<sup>3</sup>-Modifikationen zeigt. Mit zunehmender Absättigung nimmt weiterhin auch der Anteil an SiC- und D<sup>1</sup> und T<sup>2</sup>-Modifikationen, was auf eine verstärkte Bildung von Urea- als auch Silyl etherverbindungen hindeutet, zu.

Der Einfluss auf das Nachhärtungsverhalten konnte erneut durch temperaturabhängige DMTA-Messungen aufgezeigt werden, welche in der nachfolgenden Abbildung zu sehen sind.



**Abbildung 49:** Auftragung des temperaturabhängigen Verlustfaktors (a)) bzw. des Speichermoduls (b)) in Abhängigkeit des OPSZ-Absättigungsverhältnisses der Referenzprobe RP\_1.

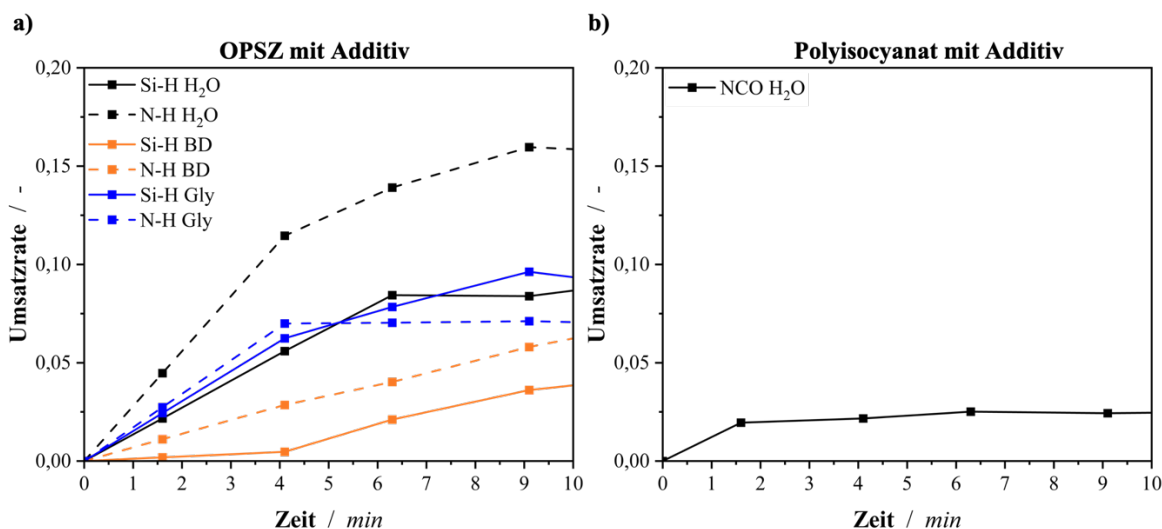
Im Vergleich zur Referenzprobe RP\_1 zeigt sich, dass eine geringere OPSZ-Absättigung zu einer stärkeren Modulzunahme sowie zu einer Reduktion und Verbreiterung des  $\tan\delta$ -Peaks führt. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den  $^{29}\text{Si}$ -NMR- und den zuvor diskutierten FTIR-Ergebnissen. Bei niedriger Absättigung wird die Nachhärtung infolge der verstärkten Bildung von Silylether- und Polyharnstoff-Bindungen abgeschwächt, was die geringere Modulzunahme und die veränderte  $\tan\delta$ -Charakteristik erklärt.

#### 6.1.4 Einfluss von Additiven auf das Reaktionsverhalten

Wie in Kapitel 2.2 erläutert, werden in modernen Polyurethan-Weichschaumsystemen Additive gezielt eingesetzt, um das Eigenschaftsprofil zu steuern. Neben Treibmitteln übernehmen insbesondere Vernetzer und Kettenverlängerer eine zentrale Funktion, da sie den Molekulargewichts- und Viskositätsanstieg während der Schäum- und Aushärtungsreaktion kontrollieren. Neben der bekannten Reaktion von Polyisocyanaten mit Wasser, bei der über die instabile Carbamidsäure Amin und gasförmiges Kohlendioxid entstehen, zeigt auch die OPSZ-Komponente eine ausgeprägte Gasbildungsreaktion mit hydroxidfunktionellen Molekülen.

Zur Identifikation der primären Reaktionskomponente während der Schäumreaktion wurden im Referenzsystem RP\_1 die OPSZ- und Polyisocyanat-Komponenten jeweils mit ausgewählten Additiven kombiniert (Gew.-% relativ zu RP\_1). Anschließend wurden die Umsetzungsraten bestimmt und das Materialverhalten charakterisiert, wobei bewusst zu hohe Additivkonzentrationen für eine Verstärkung und bessere Sichtbarmachung der ggf.

vorhandenen Schäumreaktion gewählt wurden. **Abbildung 50** zeigt die über FTIR ermittelten Umsatzraten der Additive Wasser (1,5 Gew.-%), Butandiol (5 Gew.-%) und Glycerin (3 Gew.-% Gly) in den jeweiligen Materialkomponenten.



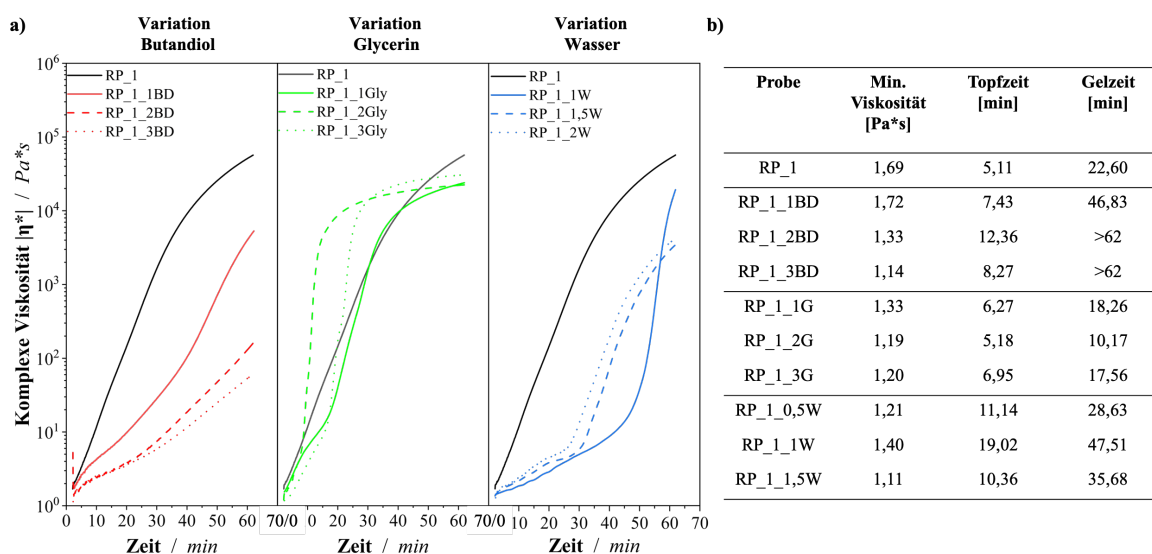
**Abbildung 50:** Auftragung der normierten Umsatzrate unterschiedlicher funktioneller Gruppen der OPSZ- (a) und Polyisocyanat (b)-Komponente für die Untersuchung der zeitabhängigen Schäumreaktion.

Wie den Abbildungen zu entnehmen ist, reagiert OPSZ extrem stark mit den hydroxylfunktionellen Molekülen. Die Umsatzraten der N-H- bzw. Si-H-Gruppen verdeutlichen, dass insbesondere die Reaktion mit Wasser die höchste Reaktivität aufweist. Während die Umsetzung mit Butandiol nur langsam erfolgt, zeigen sowohl Wasser als auch Glycerin unmittelbar nach dem Vermischen einen schnellen und intensiven Reaktionsbeginn. In allen Fällen erfolgt die Abspaltung von Ammoniak unter Bildung von Siloxan- bzw. Silyletherstrukturen. Letztere scheinen ein wesentlicher Grund dafür zu sein, weshalb die Reaktionen mit Glycerin und Butandiol im weiteren Zeitverlauf nicht die Umsatzraten der Reaktion mit Wasser erreichen. Diese Annahme wird durch visuelle Beobachtungen gestützt: während bei Wasser und Glycerin unmittelbar eine intensive Schaumbildung zu erkennen war, zeigte die mit Butandiol versetzte Probe erst nach längerer Auslagerung eine verzögerte Blasenbildung. Dies lässt vermuten, dass der Molekulargewichtsaufbau in diesem Fall zu langsam verläuft, wodurch das entstehende Gas entweichen konnte, bevor sich stabile Gaszellen ausbilden konnten.

Im Gegensatz dazu zeigte die Kombination der Polyisocyanat-Komponente mit Wasser lediglich eine geringe Umsatzrate, was auf die vergleichsweise geringe Reaktivität bestimmter Isocyanat-Bestandteile zurückzuführen ist. Daraus lässt sich ableiten, dass die

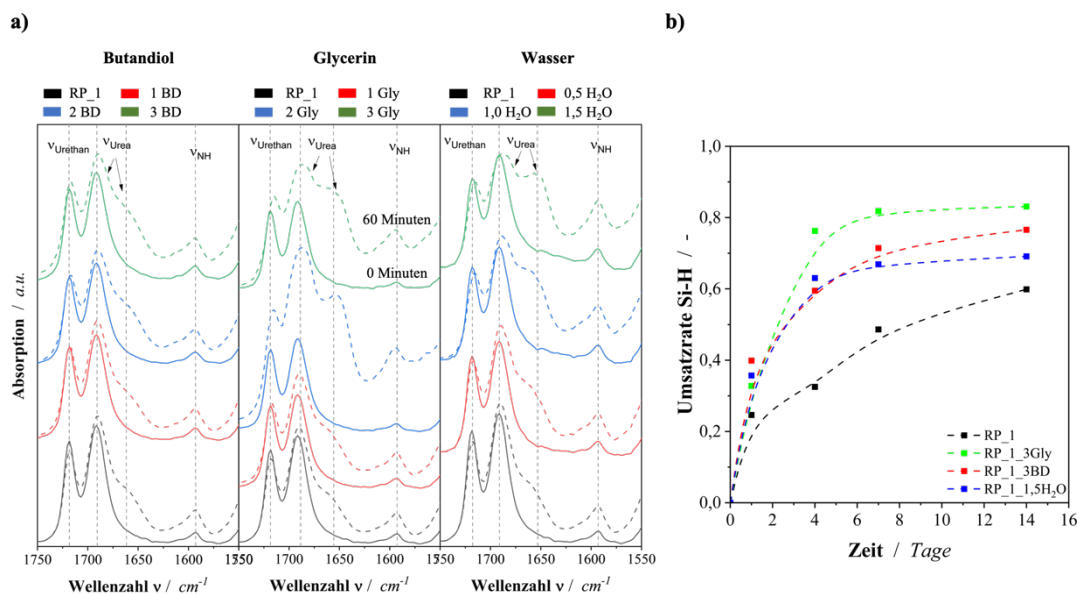
Schaumbildung in diesen Systemen maßgeblich durch die Reaktivität der OPSZ-Komponente gesteuert wird.

Inwieweit die eingesetzten Additive neben der Schaumbildungsreaktion auch die Aushärtung des Materials beeinflussen, wird im Folgenden untersucht. Hierzu sind in **Abbildung 51** scherrheologische Messungen von RP\_1 mit unterschiedlichen Additivzusätzen zu sehen.



**Abbildung 51:** a) Auftragung der zeitabhängigen komplexen Viskosität der Referenzprobe RP\_1 mit unterschiedlichen Anteilen an Additiven (Butandiol, Glycerin, Wasser) bei einer Messtemperatur von 35 °C. b) Auflistung der Reaktionszeiten für die Referenzprobe RP\_1 mit unterschiedlichen Anteilen an Additiven (Butandiol, Glycerin, Wasser).

Mit steigendem Anteil an Butandiol im Gesamtsystem RP\_1 verlangsamt sich der Molekulargewichtsaufbau sukzessive, was sich erneut in verlängerten Topf- und Gelzeiten widerspiegelt. Die Zugabe des trifunktionellen Additivs Glycerin hingegen beschleunigt zunächst den Molekulargewichtsaufbau. Allerdings nimmt mit zunehmendem Glycerinanteil auch die Diskrepanz zwischen Aushärtungs- und Schaumbildungsreaktion zu. Bei höheren Additivkonzentrationen erfolgt aufgrund der hohen Reaktivität eine bevorzugte Reaktion mit der OPSZ-Komponente, was zu einer relativen Verlangsamung der Vernetzungsreaktion führt. Ein vergleichbares Verhalten ist bei der Zugabe von Wasser zu beobachten. Durch die bevorzugte Bildung von Ammoniak bzw. Silyletherstrukturen wird die Aushärtung im Vergleich zum Referenzsystem RP\_1 deutlich gehemmt. Die unterschiedlichen Reaktivitäten der Additive gegenüber OPSZ spiegeln sich auch in den nachfolgenden FTIR-Diagrammen wider: Hier konnte sowohl eine erhöhte SiH-Umsatzrate als auch eine verstärkte Urea-Bildung infolge der OPSZ-Additiv-Reaktion nachgewiesen werden.



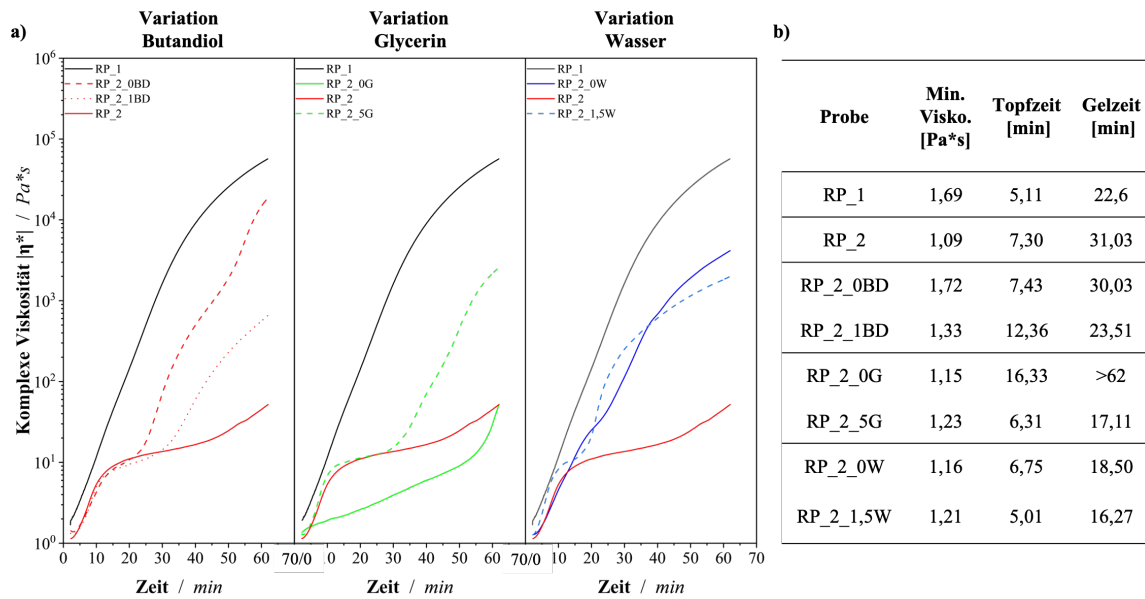
**Abbildung 52:** a) Ausschnitt der zeitabhängigen FTIR-Spektren im Wellenlängenbereich von  $1750\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  für die Analyse der Bandenänderung in Abhängigkeit des Additivanteils (Butandiol, Glycerin, Wasser) der Referenzprobe RP\_1 b) Auftragung der zeitabhängigen Si-H Umsatzrate in Abhängigkeit des Additivanteils (Butandiol, Glycerin, Wasser) der Referenzprobe RP\_1.

### Kombination sämtlicher Additive:

Im nachfolgenden Abschnitt wird die Probe **RP\_2** betrachtet, bei der die Additive in Kombination vorliegen. Der Additivgehalt beträgt 3 Gew.-% Butandiol, 2 Gew.-% Glycerin und 0,5 Gew.-% Wasser, welche basierend auf Vorversuchen ausgewählt wurden. In diesem Kapitel soll durch die Variation der Additivzusammensetzung als auch der Mischungsverhältnisse der Grundkomponenten, die bereits beobachteten Trends überprüft und hinsichtlich etwaiger synergetischer bzw. antagonistischer Effekte charakterisiert werden.

Hierzu wurden ausgehend von der Referenzprobe **RP\_2** unterschiedliche Additivzusammensetzungen untersucht (siehe **Abbildung 53 b**)), wobei sich beispielsweise für die Probe **RP\_2 + 0BD** die nachfolgende Additivzusammensetzung ergibt: 0 Gew.-% Butandiol, 2 Gew.-% Glycerin und 0,5 Gew.-% Wasser. Aufgrund der jeweils ansteigenden Konzentration eines Additivs in **RP\_2**, kann dadurch der jeweilige Additiv-Einfluss auf das Reaktionsverhalten identifiziert werden.

In der nachfolgenden Abbildung sind demnach die durchgeführten scherrheologische Messungen mit unterschiedlichen Additivkonzentrationen zu sehen.



**Abbildung 53:** a) Auftragung der zeitabhängigen komplexen Viskosität der Referenzprobe RP\_2 mit unterschiedlichen Anteilen an Additiven (Butandiol, Glycerin, Wasser) bei einer Messtemperatur von 35 °C. b) Auflistung der Reaktionszeiten für die Referenzprobe RP\_2 mit unterschiedlichen Anteilen an Additiven (Butandiol, Glycerin, Wasser).

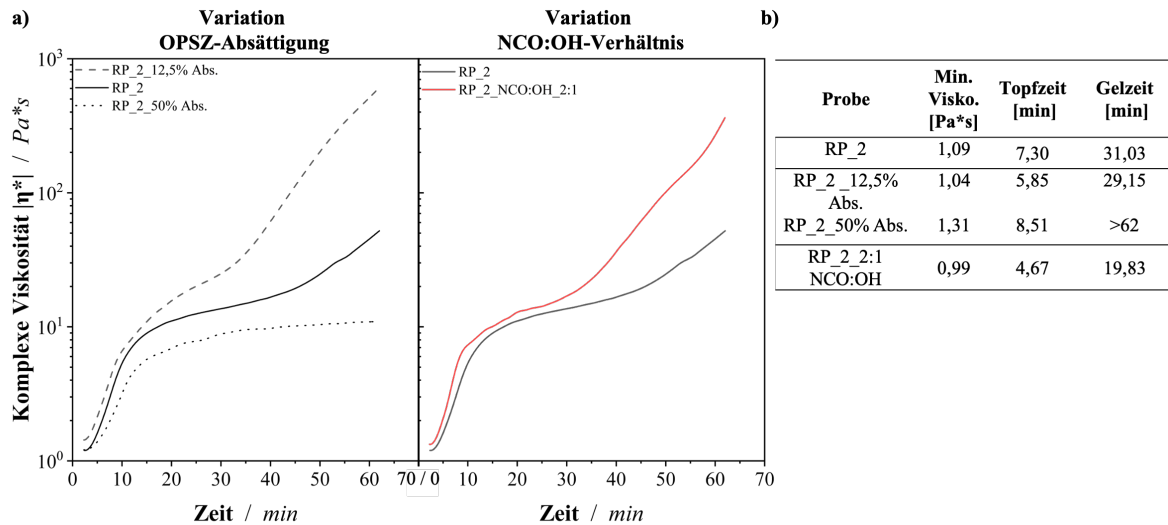
Wie den zeitabhängigen Viskosität-Messungen zu entnehmen ist, können die Trends aus den Einzel-Additiv Materialsystemen vollständig auf die Gesamtkombination aller Additive übertragen werden. Im Detail können die folgenden Trends pro Additiv in Relation zur Probe **RP\_2** beobachtet werden:

- Variation Butandiol-Anteil:
  - Ohne BD: beschleunigte Viskositätszunahme in Folge der Ausbildung hochverzweigter Bereiche durch Kettenvernetzer-Moleküle, verstärktes Aufschäumverhalten durch schnellere Viskositätszunahme als auch vermehrter Gasbildungsreaktion durch Reaktion Kettenvernetzer-Moleküle mit OPSZ
  - Zunehmender Anteil BD: Verlangsamung des Viskositätsaufbaus und Reduzierung der Endviskosität durch Einbau von Kettenverlängerer-Molekül in Netzwerkstruktur, verringertes Aufschäumverhalten in Folge verringerter Materialviskosität & Materialstabilität
- Variation Glycerin-Anteil:
  - Ohne Glycerin: stark verlangsamer sowie geringerer Viskositätsaufbau durch fehlenden Kettenvernetzer, vermindertes Aufschäumverhalten in Folge geringerer Gasbildungsreaktion, instabilerer Schaum aufgrund unzureichender Vernetzung / Viskositätsaufbau während Aufschäumreaktion

- Zunehmender Anteil Glycerin: beschleunigter und verstärkter Viskositätsaufbau als auch Endviskosität aufgrund zunehmender Kettenvernetzung, vergrößertes Expansionsverhalten durch vermehrte Gasbildungsreaktion
- Variation Wasseranteil:
  - Ohne Wasser: beschleunigte Aushärtungsreaktion in Folge höherer Konzentration an OPSZ (kein Verbrauch reaktiver Gruppen für stark präferierte Gasbildungsreaktion mit Wasser), geringere Schaumbildungsreaktion
  - Zunehmender Anteil Wasser: deutliche Steigerung der Gasbildungsreaktion, bei starkem Überschuss an Wasser deutliche Beschleunigung der Aushärtungsreaktion durch beschleunigte Bildung primärer Amine (Umsetzung dieser in Gas als auch Verbrauch für Aushärtungsreaktion)

Somit konnte gezeigt werden, dass die zuvor auf der Additiv-Einzelebene erarbeiteten Trends auch im Gesamtsystem Bestand haben und eine eigenschaftsorientierte Anpassung des Reaktionsverhalten erlauben.

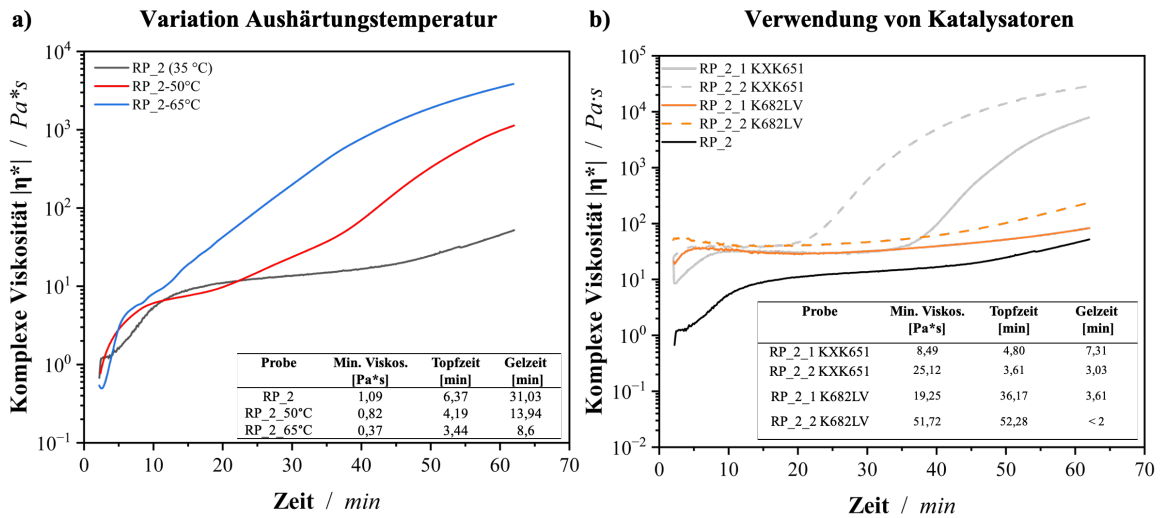
Analog können auch die Trends bzgl. der Formulierungsanpassung aus den vorangegangenen Kapiteln bestätigt werden. Wie in **Abbildung 54** zu sehen ist, wird durch eine Erhöhung der OPSZ-Absättigung die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich herabgesetzt, was abermals auf die geringere Konzentration an reaktive Gruppen zurückzuführen ist. Bei zusätzlicher Veränderung des NCO:OH-Verhältnisses auf 2:1 kann ebenfalls der bekannte Trend bestätigt werden, dass die Aushärtungsreaktion aufgrund der erhöhten Konzentration reaktiver Gruppen (NCO & OPSZ) gesteigert wird und somit die Reaktionszeiten deutlich beschleunigt werden.



**Abbildung 54:** a) Auftragung der zeitabhängigen komplexen Viskosität der Referenzprobe RP\_2 mit unterschiedlichen NCO:OH- bzw. OPSZ-Absättigungsverhältnissen bei einer Messtemperatur von 35 °C. b) Auflistung der Reaktionszeiten für die Referenzprobe RP\_2 mit unterschiedlichen NCO:OH- bzw. OPSZ-Absättigungsverhältnissen.

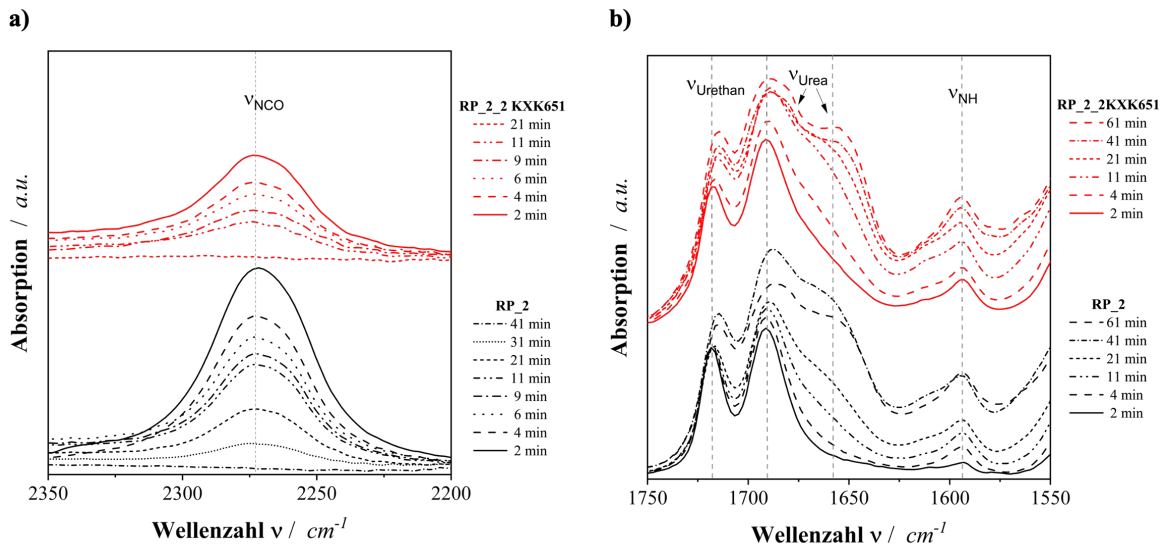
### Weitere Einflussfaktoren auf das Reaktionsverhalten

Neben den bereits eingehend untersuchten Parametern wie dem stöchiometrischen Verhältnis und der Additivzugabe üben auch Temperatur und Katalysatoren einen signifikanten Einfluss auf das Reaktionsverhalten aus. Während in industriellen Anwendungen viele Prozessparameter (z. B. Komponententemperatur, Mischungsverhältnis) gezielt gesteuert werden können, unterliegt die Umgebungs- bzw. Aushärtungstemperatur weitgehend den äußeren Bedingungen, wie der Klimatisierung der Halle. Um den Effekt variierender Temperaturbedingungen zu analysieren, wurden scherrheologische Messungen am Materialsystem RP\_2 bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die nachfolgende Abbildung zeigt, dass eine Temperaturerhöhung zu einer signifikanten Beschleunigung der Aushärtungsreaktion führt.



**Abbildung 55:** Auftragung der zeitabhängigen komplexen Viskosität der Referenzprobe RP\_2 a) bei unterschiedlichen Aushärtungstemperaturen (35 °C, 50 °C, 65 °C) bzw. b) mit unterschiedlichen NCO:OH- bzw. OPSZ-Absättigungsverhältnissen bei einer Messtemperatur von 35 °C.

Mit steigender Umgebungstemperatur verschieben sich infolge der effektiveren Überwindung der Aktivierungsenergie sowohl die Topfzeiten als auch die Gelzeiten zu früheren Zeitpunkten [180]. Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich beim Einsatz kommerzieller, zinnfreier Gelierungskatalysatoren. Beide Katalysatoren bewirken eine deutlich erhöhte Anfangsviskosität, was auf eine gesteigerte Aushärtungsgeschwindigkeit schließen lässt. Katalysator XK651 führt mit zunehmender Dosierung zu einem vorgezogenen Molekulargewichtsaufbau. Katalysator 682LV zeigt hingegen über die gesamte Messdauer keine signifikante Viskositätszunahme. Die nachfolgende Abbildung zeigt, dass der Katalysator sowohl die Urea- als auch die Urethanbildung gleichmäßig beschleunigt. Hierbei ist auffällig, dass vor allem der Katalysator XK651 die NCO-Umsetzungsrate maßgeblich beschleunigt, was auf eine deutlich beschleunigte Vernetzung mit OPSZ als auch Polyol hindeutet.



**Abbildung 56:** Ausschnitt der zeitabhängigen FTIR-Spektren im Wellenlängenbereich von a) 2350-2200  $\text{cm}^{-1}$  und b) 1750-1550  $\text{cm}^{-1}$  für die Analyse der Bandenänderung in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration von Katalysator XK651 der Referenzprobe RP\_2.

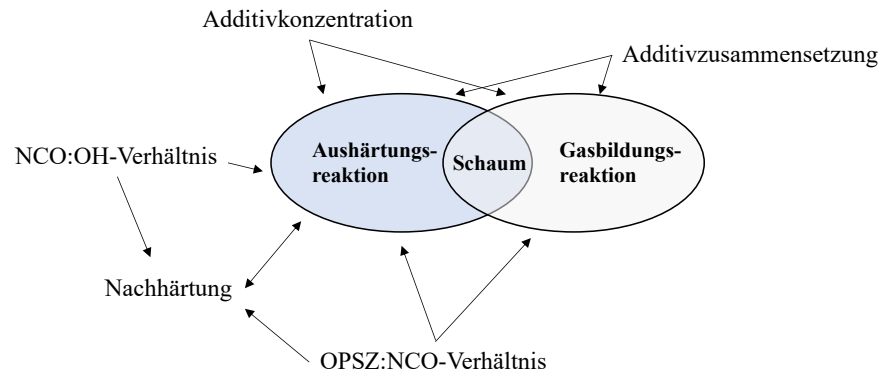
Da beide Einflussfaktoren die Reaktionskinetik und somit die Prozessbedingungen signifikant beeinflussen, ist nach dem Transfer des entwickelten Materialsystems auf hochgefüllte Systeme eine erneute Bewertung der Additivierung erforderlich. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund notwendig, dass laut Literatur auch die Zugabe von Füllstoffen die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich steigern kann [181].

### Zusammenfassung des gesamten Kapitels

Nach der umfassenden Untersuchung des Reaktionsverhaltens der Hybridschaumsysteme lassen sich die folgenden zentralen Erkenntnisse zusammenfassen:

- OPSZ-Komponente entscheidend für die Aushärtungs- als auch die Gasbildungsreaktion
- OPSZ-Komponente bildet kovalente Bindung mit beiden weiteren Komponenten aus, sättigungsgradabhängige Nachhärtungsreaktion
- Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeiten über Materialverhältnisse möglich
- Kontrolle des Nachhärtungsverhalten von OPSZ durch Additivzugabe möglich
- Maßschneidern von Gel- als auch Schaumbildungsreaktion über Additivzugabe möglich

In der nachfolgenden Abbildung sind hierzu zusammenfassend die wichtigsten Abhängigkeiten, welche für die spätere Produktion eines stabilen Schaumsystems entscheidend sind, zusammengefasst:

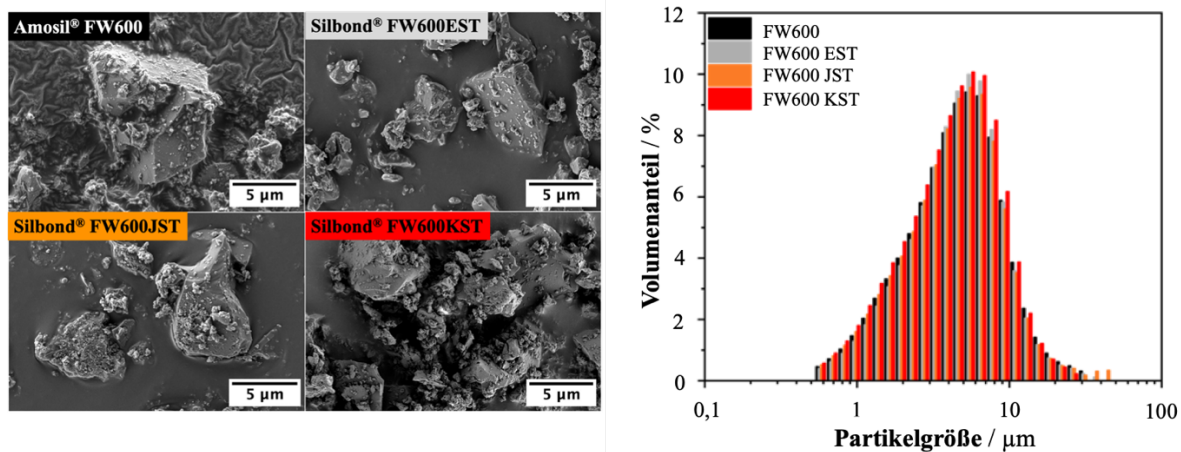


**Abbildung 57:** Schematische Darstellungen der Abhängigkeiten der Aushärtungs- als auch der Schaumbildungsreaktion.

## 6.2 Untersuchung hochgefüllter Hybridwerkstoffschäume

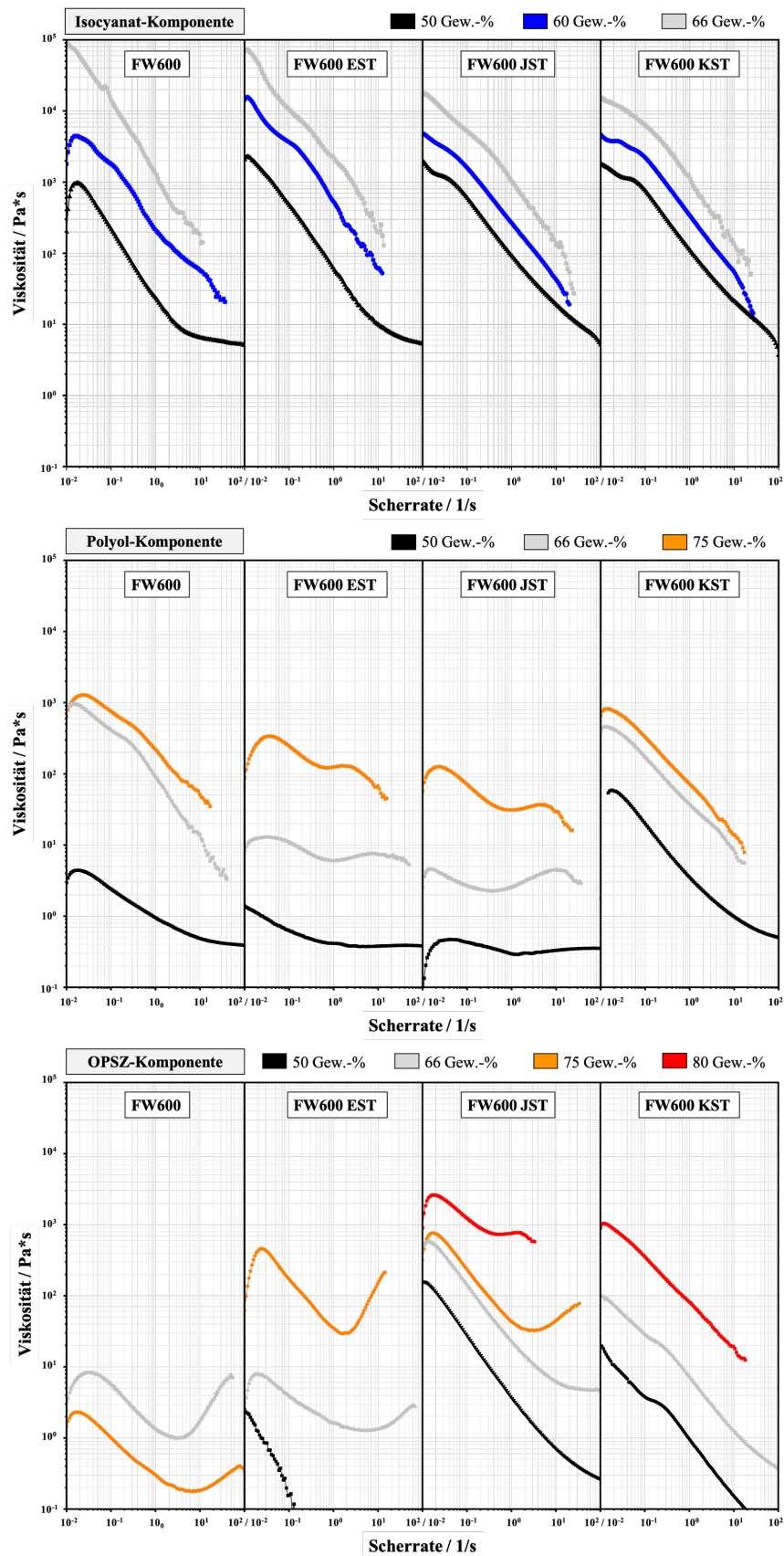
### 6.2.1 Einfluss anorganischer Füllstoffe auf das Viskositätsverhalten

Füllstoffe sind zur Erhöhung der Temperaturstabilität von Hybridschäumen insbesondere für Anwendungen in Hochvoltbatterien unerlässlich. Diese müssen nicht nur eine hohe Temperaturbeständigkeit, sondern auch eine geringe Wärmeleitfähigkeit und hohe elektrische Durchschlagsfestigkeit aufweisen. Keramische Füllstoffe auf Basis von amorphem Siliciumdioxid (Quarzglas) haben sich als besonders vielversprechend erwiesen. Angesichts der hohen angestrebten Füllgrade ist eine präzise Untersuchung des Viskositäts- und Reaktionsverhaltens der gefüllten Systeme notwendig. Der Fokus liegt dabei auf der scherabhängigen Viskosität, die für das Mischverhalten und spätere Applikationsversuche entscheidend ist. Hierzu wurden Quarzglas-basierte Füllstoffe mit unterschiedlichen Oberflächenbeschichtungen (Unbeschichtet, Epoxy-silanisiert sowie zwei hydrophobe Beschichtungen) untersucht, die eine verbesserte Verarbeitung und Partikelbeladung ermöglichen sollen. Die Füllstoffe weisen, abgesehen von der unterschiedlichen Oberflächenbeschichtung, eine nahezu identische Partikelgrößenverteilung, spezifische Oberfläche sowie Form auf (vgl. **Abbildung 58**).



**Abbildung 58:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme unter 1000-facher Vergrößerung sowie die volumenanteilige Partikelgrößenverteilung der mikroskaligen Füllstoffe.

In **Abbildung 59** sind die scherratenabhängigen Viskositätsverläufe der einzelnen Komponenten bei unterschiedlichen Füllgraden für die jeweiligen Füllstoffe zu sehen.

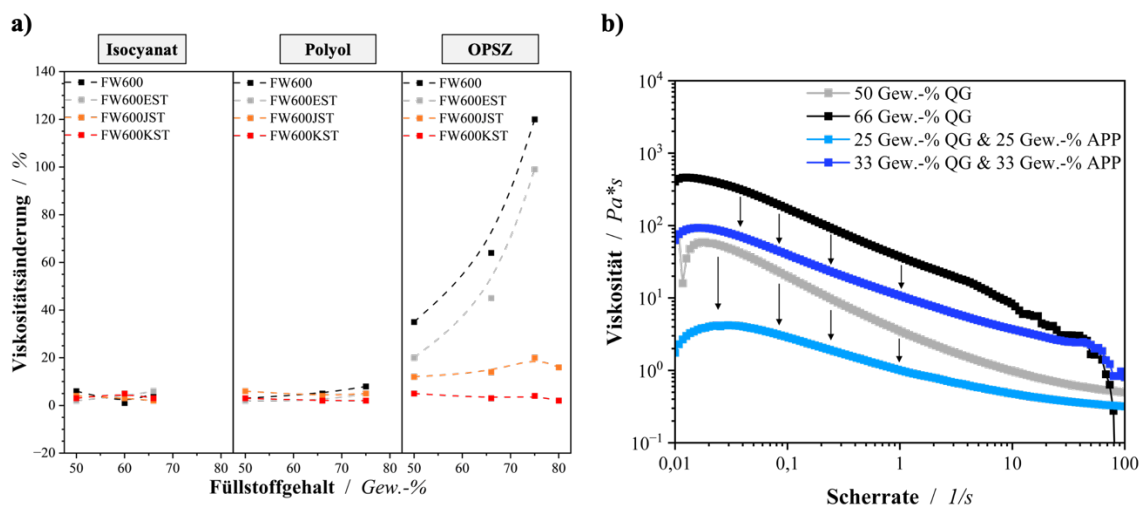


**Abbildung 59:** Auftragung der scherratenabhängigen Viskosität der unterschiedlichen Füllstoffe bei diversen Füllgraden bei 35°C für die unterschiedlichen Materialkomponenten.

Wie aus **Abbildung 59** für alle untersuchten Komponenten hervorgeht, führt ein zunehmender Füllstoffanteil bei sämtlichen Oberflächenbeschichtungen zu einer signifikanten Erhöhung der Viskosität. Die verschiedenen Füllstoffvarianten zeigen jedoch in den jeweiligen Komponenten unterschiedliche, scherabhängige Viskositätsverläufe. Bei der **Isocyanat-Komponente** lässt sich bei allen Materialsystemen eine Reduzierung der Viskosität mit steigender Scherbelastung beobachten, was auf die scherinduzierte Zerstörung übergeordneter Strukturen und Wechselwirkungen zurückzuführen ist [182]. Besonders auffällig ist, dass die hydrophoben Beschichtungsvarianten bei hohen Füllgraden über den gesamten Scherbereich hinweg zu geringeren Viskositäten führen. Es ist jedoch anzumerken, dass in der Isocyanat-Komponente aufgrund der starken Wechselwirkungen der Oberflächenbeschichtung mit der Materialkomponente nur ein begrenzter Füllstoffanteil eingearbeitet werden konnte. Dies zeigte sich unter anderem durch das Auftreten von Messfehlern bei erhöhten Scherraten bei einer vergleichsweise geringen Beladung von 66 Gew.-%. Im Gegensatz dazu zeigt die **Polyol-Komponente** ein differenziertes Verhalten. Während die Füllstoffe FW600 und FW600KST über den gesamten Scherratenbereich hinweg bei allen Partikelbeladungen eine konstante Abnahme der Viskosität aufweisen, zeigen die anderen beiden oberflächenbeschichteten Partikel nach einer anfänglichen Viskositätsabnahme ein scherverdickendes bzw. dilatantes Verhalten bei hohen Scherraten. Besonders bei hohen Partikelbeladungen tritt ab einer Scherrate von etwa  $1 \text{ s}^{-1}$  eine Viskositätszunahme aufgrund interpartikulärer Wechselwirkungen auf. Dieses scherverdickende Verhalten ist insbesondere bei der **OPSZ-Komponente** stark ausgeprägt. Sowohl die unmodifizierte Komponente als auch der mit Epoxy-Silan beschichtete Füllstoff zeigen bereits bei niedrigen Partikelbeladungen ein ausgeprägtes Scherverdicken, wodurch Füllgrade von 75 bzw. 80 Gew.-% praktisch nicht mehr verarbeitbar waren. Grundlage dessen scheinen starke Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen des OPSZ mitsamt der Partikelbeschichtungen bzw. Oberflächen zu sein [183]. Im Gegensatz dazu bleibt die JST-Beschichtung auch bei hohen Beladungen vollständig mischbar, zeigt jedoch ab Scherraten von etwa  $2\text{-}3 \text{ s}^{-1}$  ebenfalls ein starkes Scherverdicken. Dieses Verhalten ist auf intensive Wechselwirkungen mit dem Organopolysilazan zurückzuführen. Die KST-Beschichtung hingegen zeigt bei allen Füllgraden ein scherverdünnendes Verhalten, was auf deutlich reduzierte Wechselwirkungen der hydrophoben Beschichtung mit der OPSZ-Komponente hinweist.

Neben dem scherrheologischen Verhalten wurde auch das Lagerstabilitätsverhalten der Systeme untersucht, um zu bestimmen, ob es über einen längeren Zeitraum zu unerwünschten Reaktionen zwischen den Füllstoffen und den Komponenten kommt.

In der nachfolgenden Abbildung ist hierzu die prozentuale Viskositätszunahme der einzelnen Füllstoffe nach einer Lagerzeit von 14 Tagen in den Komponenten und nach erneutem Aufrühren bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$  dargestellt.



**Abbildung 60:** a) Auftragung der prozentualen Viskositätsänderung für alle Partikelvarianten bei unterschiedlichen Füllgraden in den unterschiedlichen Materialkomponenten nach 14 Tagen bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$ . b) Auftragung der scherraten-abhängigen Viskositätsverläufe der Polyol-Komponente gefüllt mit Quarzgit bzw. Kombinationen aus Quarzgit und APP.

Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass die Oberflächenbeschichtung einen entscheidenden Einfluss auf die Lagerstabilität der hochgefüllten Materialkomponenten hat. Während der Füllstoff FW600KST keine bzw. nur eine sehr geringe Viskositätsänderung in sämtlichen Komponenten aufweist, zeigen die anderen Füllstoffe eine zum Teil starke Viskositätszunahme auf. In Abhängigkeit der Komponenten sind dabei zum Teil Änderungsraten von bis zu 120 % festzustellen. Besonders die reaktive Komponente OPSZ scheint hierbei stark mit den weiteren Füllstoffen zu interagieren bzw. zu reagieren. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Lagerstabilitätsversuche sowie des oben beschriebenen scherratenabhängigen Viskositätsverhaltens wurde entsprechend der Füllstoff FW600KST für die weiteren Versuchsreihen ausgewählt.

Da neben den quarzbasierten Füllstoffen auch der Einsatz eines partikulären Flammschutzmittels APP (Exolit AP422) in den Materialsystemen vorgesehen ist, wurde zusätzlich das Viskositätsverhalten auf mögliche synergistische Effekte hin untersucht. Dabei wurde das

Flammschutzmittel, gemäß den Herstellerempfehlungen, in die Polyol-Komponente eingearbeitet und anschließend mit dem Quarzglas-Füllstoff kombiniert und analog vermessen (siehe **Abbildung 60**). Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, führt die Kombination der Füllstoffe bei identischen Gewichtsanteilen zu einer deutlichen Reduzierung der Viskosität. Trotz der geringeren Dichte des Flammschutzmittels im Vergleich zum amorphen Quarzglas ( $1,9 \text{ g/cm}^3$  gegenüber  $2,2 \text{ g/cm}^3$ ) trägt die größere durchschnittliche Partikelgröße sowie die glatte Oberfläche zu einem verbesserten Fließverhalten der hochgefüllten Materialsysteme bei.

### 6.2.2 Einfluss anorganischer Füllstoffe auf das Reaktionsverhalten sowie die Schaummorphologie

Analog zu den Material-Komponenten wurde auch das Reaktionsverhalten der gefüllten Materialsysteme mittels Rheometrie und manuellen Laborversuchen untersucht. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der ungefüllten Referenzprobe RP\_2 sowie der gleichen Matrix mit 50, 60 und 70 Gew.-% Silbond® FW600 KST. Zusätzlich sind die entsprechenden Systeme mit anteiligem partikulärem Flammschutzmittel aufgeführt.

**Tabelle 13:** Auflistung der erhaltenen Messwerte aus rheologischen als auch manuellen Laborversuchen bzgl. des Reaktionsverhaltens von RP\_2 sowie dazugehörigen Füllstoffproben. Angabe der Füllstoffzusammensetzung in Gew.-% als XX QG / XX APP.

Eigenschaft	Material						
	RP_2	50 / 0	60 / 0	70 / 0	60 / 10	50 / 20	40 / 30
Materialtemperatur nach Mischen [°C]	35	36,1	37,2	39,0	38,3	37,1	36,5
Steigzeit [min]	-	3,2	1,9	1,2	1,8	1,5	1,4
Gelzeit [min]	31,03	5,6	3,4	1,6	1,8	2,2	2,1
Klebefreizeit [min]	-	6,1	3,9	2,8	3,1	3,44	3,54
Expansionsfaktor	3,65	3,66	3,14	2,04	3,07	3,89	5,41

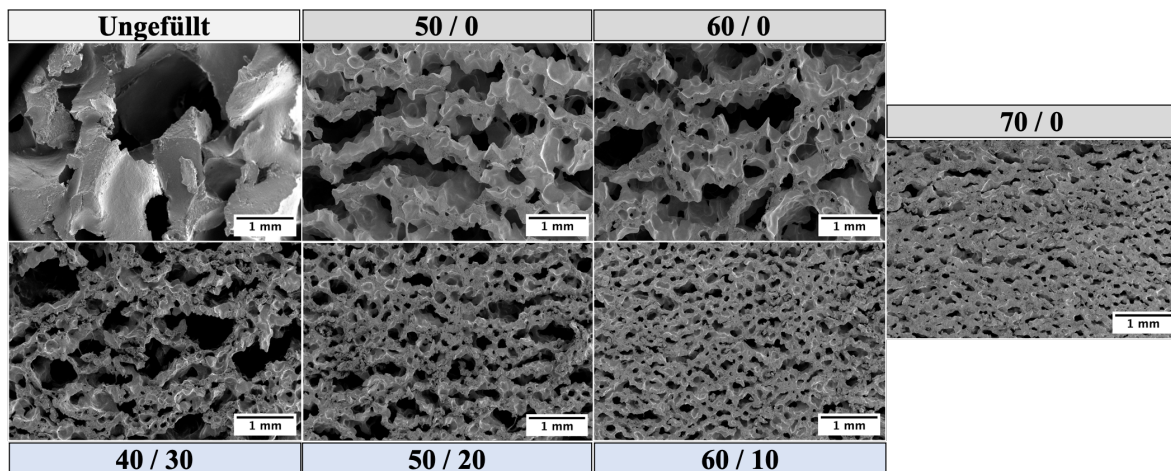
Wie der Tabelle zu entnehmen ist, ist bei allen Materialsystemen mit zunehmendem Füllstoffanteil eine signifikante Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Ausgangsprobe RP\_2 vorhanden. Dies lässt auf eine beschleunigte Aushärtungsreaktion als auch gesteigerte NCO-Umsatzrate schließen. Dabei ist zu beachten, dass unterschiedliche Faktoren wie der Anteil, der Füllstofftyp, das Aussehen, die spezifische Oberfläche und die

Funktionalität der Füllstoffe die NCO-Umsatzrate entscheidend beeinflussen können [184]. Diverse wissenschaftliche Arbeiten postulieren, dass die Umsatzrate bei geringen Füllstoffbeladungen hauptsächlich von der Viskosität abhängig ist, mit steigender Beladung soll jedoch der Einfluss von unterschiedlichen Oberflächenbeschichtungen bzw. Aussehen zunehmen [185]. Bei Betrachtung der hochgefüllten Materialsysteme trifft dies aufgrund der gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls zu. Weiterhin ist zu beachten, dass auch die Materialtemperatur (Oberflächenmessung) nach dem Mischvorgang erhöht ist (vgl. **Tabelle 13**), welche aus der erhöhten Scherung in Folge der höheren Materialviskosität resultiert (Faktor 5) und ebenfalls zu einer beschleunigten Aushärtungsreaktion führen kann. Die erhöhte Reaktionstemperatur führt folglich zu einem schnelleren Umsatz der reaktiven Gruppen. Exemplarisch wird der direkte Zusammenhang mit der Materialtemperatur bei der Betrachtung der 70 Gew.-% Proben mit unterschiedlicher Füllstoffzusammensetzung ersichtlich. Wie in **Abbildung 60** zu sehen ist, resultiert durch die Zugabe des partikulären Flamm- schutzmittels eine Reduzierung der Viskosität bzw. der Scherbelastung, was sich auch in reduzierten Materialtemperaturen äußert. Die kontinuierlich reduzierte Materialtemperatur führt entsprechend zu minimal reduzierten Umsatzraten, was sich auch in angepassten Verarbeitungs- und Reaktionszeiten der Materialsysteme widerspiegelt. So reduziert sich beispielsweise sowohl die Verarbeitungs- als auch Klebefreizeit der jeweiligen Schaum- systeme. Die zusätzliche Interaktionsmöglichkeit an der Grenzfläche zwischen dem Flamm- schutzmittel und dem Materialsystem scheint hierbei keine Beeinflussung des Reaktionsver- haltens darzustellen. Aufgrund der stark verringerten Verarbeitungszeiten ist eine weitere Reduzierung durch die Zugabe von Katalysatoren nicht umsetzungsfähig und wurde deshalb nicht weiterverfolgt.

Parallel hierzu ist anzumerken, dass mit veränderten Reaktionszeiten auch eine Veränderung der Gasbildungsreaktion und folglich des Expansionsverhaltens einhergeht. Anhand der erhaltenen Werte ist ersichtlich, dass mit steigender Reaktionstemperatur, neben der obig dis- kutierten Aushärtungsreaktion, auch die Gasbildungsreaktion in Form der Bildung von Silylether- bzw. Siloxan-Strukturen durch die Reaktion des OPSZ mit den hydroxyl- funktionellen Additiven sowie Polyol beschleunigt wird. Zwar kann eine stetig geringer wer- dende Steigzeit mit zunehmendem Füllstoffgehalt beobachtet werden, aber ein konkreter Nachweis der Auswirkungen dieser verstärkten Gasbildungsreaktion auf die Materialdichte ist mit Blick auf den signifikanten Einfluss der Füllstoffzusammensetzung auf die

Materialviskosität und deren direkte Korrelation auf den Expansionsfaktor nicht möglich. Wie den ermittelten Materialdichten bzw. den Expansionsfaktoren des Reinharzsystems zu entnehmen ist, wird das Expansionsverhalten der Materialsysteme hauptsächlich durch den Füllstoffanteil sowie die Füllstoffzusammensetzung beeinflusst. Mit steigender Füllstoffbelastung und Viskosität ist, trotz gesteigerter Gasbildungsreaktion, eine verminderte Expansion des Materialsystems gegeben. Entsprechend ist die gebildete Gasmenge nicht in der Lage, das hochviskose Materialsystem aufzublähen. Mit zunehmendem Anteil an Flammenschutzmittel wird wieder ein gegenläufiger Trend für den Expansionsfaktor sowie die Materialdichte beobachtet, was erneut mit der verringerten Materialviskosität begründet werden kann.

Diese signifikanten Unterschiede im Expansionsverhalten sind auch in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Schnittbilder in Expansionsrichtung der Materialsysteme in **Abbildung 61** zu erkennen.



**Abbildung 61:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Schaummorphologie der Referenzprobe RP\_2 in Abhängigkeit des Füllstoffanteils bzw. der Füllstoffzusammensetzung unter 1,5k-facher Vergrößerung. Angabe der Füllstoffzusammensetzung in Gew.-% als XX QG / XX APP.

Die ungefüllte Probe weist keine ausgeprägte Schaumzellenstruktur auf. Stattdessen sind lediglich grobe, großdimensionierte Gerüststrukturen offenzelliger Schaumzellen erkennbar. Dieses Erscheinungsbild lässt sich, neben der verringerten Schaumnukleierung, vor allem durch ablaufende Prozesse Zellkoaleszenz und Zellkollaps erklären, welche auf ein Ungleichgewicht zwischen Aushärtungsgeschwindigkeit, Materialviskosität und Gasbildungsrate zurückzuführen sind. Die für die Stabilisierung expandierender Zellen erforderliche Viskosität konnte im ungefüllten System nicht durch die vergleichsweise schnelle Aushärtung kompensiert werden. Infolgedessen ist bei der Neat-Probe ein hoher Anteil offenzelliger

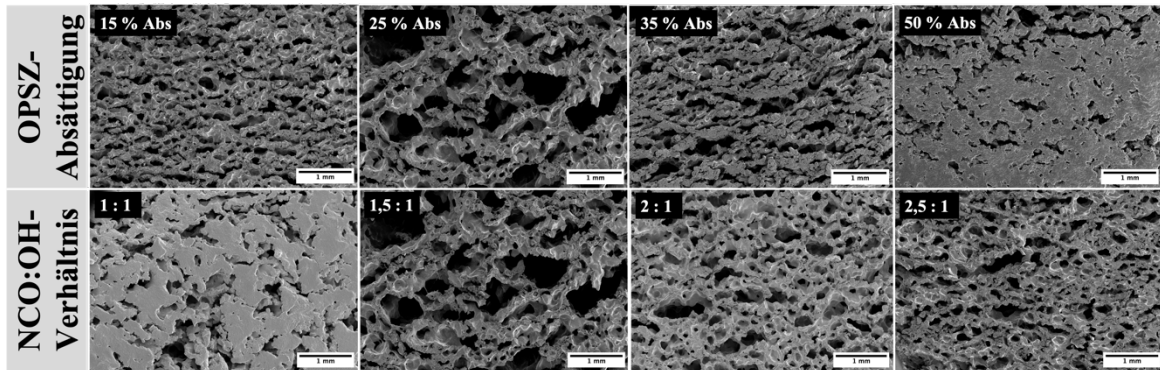
Strukturen (OZ) zu beobachten. Mit steigendem Füllstoffgehalt in Form von Quarzgut nimmt dieser Anteil kontinuierlich ab (vgl. **Tabelle 14**), wobei auch die durchschnittliche Zellgröße deutlich reduziert wird. Dies zeigt sich in einer veränderten Zellgrößenverteilung (siehe Anhang) sowie in einem erhöhten Anisotropieverhältnis (AR). Mit steigender Viskosität wird die Zellgrößenverteilung homogener, zugleich nimmt das AR zu, was auf eine stärkere plättchen- bzw. schichtartig ausgeprägte Zellmorphologie hinweist. Wird Quarzgut durch ein partikuläres Flammenschutzmittel substituiert, sinkt die Systemviskosität. Dies wirkt sich neben dem veränderten Expansionsverhalten auch auf die Zellmorphologie aus. Es ist ein kontinuierlicher Anstieg der Zellgröße und der durchschnittlichen Zellgröße sowie ein Rückgang des Anisotropieverhältnisses zu verzeichnen, wie in der nachfolgenden Tabelle zu sehen ist.

**Tabelle 14:** Auflistung der Zellkennwerte (OZ = Offenzelligkeit, DZG = durchschnittliche Zellgröße, FWHM = Halbwertsbreite der Zellgrößenverteilung, AR = Anisotropie der Zellgröße) der Referenzprobe RP\_2 in Abhängigkeit des Füllstoffanteil- bzw. der Füllstoffzusammensetzung. Angabe der Füllstoffzusammensetzung in Gew.-% als XX QG / XX APP.

Material	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	OZ [%]	DZG [mm]	FHMW	AR
Ungefüllt	-	-	-	-	-
50 / 0	0,35 ± 0,023	73 %	0,33 ± 0,04	0,25	1,25
60 / 0	0,67 ± 0,07	72 %	0,22 ± 0,02	0,18	1,12
70 / 0	1,10 ± 0,06	36 %	0,12 ± 0,02	0,07	2,40
60 / 10	0,82 ± 0,02	55 %	0,13 ± 0,01	0,11	1,61
50 / 20	0,68 ± 0,04	60 %	0,21 ± 0,02	0,19	1,52
40 / 30	0,52 ± 0,01	68 %	0,19 ± 0,01	0,21	1,46

### 6.2.3 Einfluss Verhältnis Materialkomponenten und Additive auf die Schaummorphologie hochgefüllter Materialsysteme

Wie in Kapitel 6.1.4 erläutert, haben die Verhältnisse der Reaktionskomponenten sowie die Zusätze etwaiger Hilfsstoffe einen erheblichen Einfluss auf das Reaktionsverhalten der Schaumsysteme. Anhand eines Modellsystems soll der Transfer auf hochgefüllte Systeme untersucht werden. Hierzu sind in der nachfolgenden **Abbildung 62** und **Abbildung 63** rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Modellsystems (40 Gew.-% Quarzgut, 30 Gew.-% APP) in Konzentrationsreihen für die Variation der Inhaltsstoffe dargestellt.



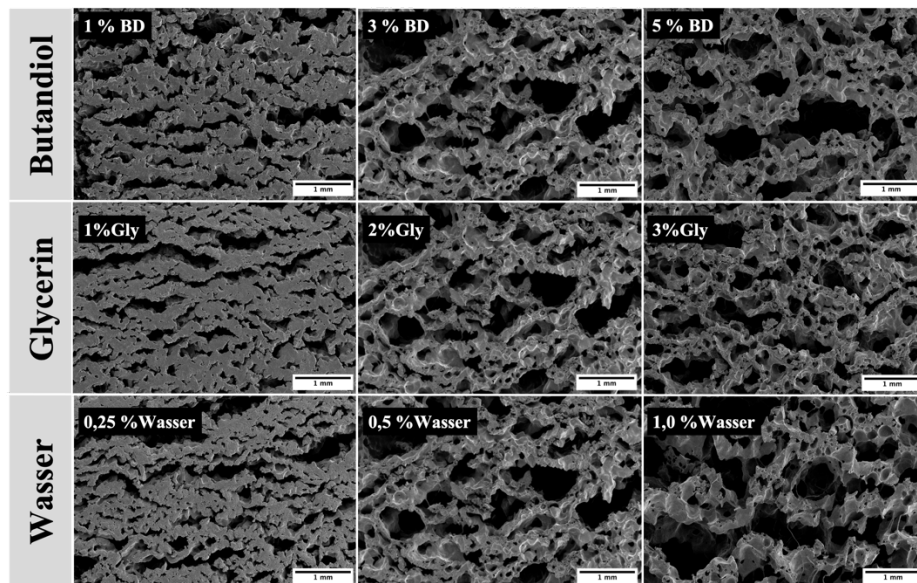
**Abbildung 62:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Schaummorphologie der Referenzprobe RP\_2 in Abhängigkeit unterschiedlicher OPSZ-Absättigungs- bzw. NCO:OH-Verhältnisse unter 1,5k-facher Vergrößerung.

Basierend auf den erzielten Materialkennwerten in **Tabelle 15** erfolgt eine detaillierte Bewertung der einzelnen Trends:

Variation Absättigung OPSZ: Anhand der REM-Aufnahmen sind mit zunehmender Absättigung der OPSZ-Komponente nur geringfügige Veränderungen der Zellmorphologie festzustellen. Dabei wird bei der Variation des OPSZ-Anteils erneut der direkte Zusammenhang zwischen Beschleunigung der Aushärtungsreaktion als auch Verstärkung der Gasbildungsreaktion deutlich. Wie mit Hilfe der erhaltenen Materialkennwerte ersichtlich wird, kann mit gesteigertem OPSZ-Anteil ein verbessertes Expansionsverhalten (Exp.faktor: 4,31–4,73) sowie eine geringere Materialdichte erzielt werden. Die 50%-Probe zeigt aufgrund der unzureichenden Vernetzung des Materials nur eine geringe Materialfestigkeit für den Aufbau der Gasblasen, weshalb die Schaummorphologie stark abweicht und verschmierte Kanten aufweist. Mit zunehmendem OPSZ-Anteil wird die Aushärtungs- als auch Gasbildungsgeschwindigkeit erhöht, was sich auch in einem geringerem FHMW- als auch Anisotropiewert äußert. Bei der geringsten Absättigung überwiegt die gesteigerte Aushärtungsgeschwindigkeit die verstärkte Gasbildungsreaktion, weshalb vergleichbare Expansionswerte bzw. erhöhte Materialdichte erzielt wurde.

Variation Verhältnis NCO zu OH: Die REM-Aufnahmen der 1:1-Probe ist aufgrund starker Materialweichheit und verklebter Schnittkante nicht auswertbar. Zwischen den Proben mit 1,5:1, 2:1 und 2,5:1 zeigen sich keine signifikanten strukturellen Unterschiede; bei 2,5:1 treten tendenziell kleinere Poren auf. Der volumetrische Expansionsfaktor variiert geringfügig zwischen 4,86 und 5,19, was auf einen vernachlässigbaren Einfluss des Polyol-Gehalts

auf das Aufschäumverhalten hinweist. Die Dichtewerte liegen im Bereich von 0,54–0,57 g/cm<sup>3</sup> ohne klaren Trend. Das FWHM sinkt moderat mit abnehmendem Polyol-Anteil.



**Abbildung 63:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Schaummorphologie der Referenzprobe RP\_2 in Abhängigkeit der Additivkonzentration von Butandiol, Glycerin und Wasser unter 1,5k-facher Vergrößerung.

Variation Anteil Butandiol: Mit Hilfe der REM-Aufnahmen ist ein direkter Zusammenhang der Schaummorphologie mit dem Butandiol-Anteil festzustellen. Wie aus Kapitel 6.1 bekannt, verlangsamt Butandiol die Aushärtungs- als auch beschleunigt die Gasbildungsreaktion, woraus eine längere Schaumzellenexpansion bzw. auch geringere Materialfestigkeit während des Schäumvorgangs resultiert. Folglich sind mit zunehmendem Butandiol-Anteil größere Zellen und eine zunehmend inhomogene Zellstruktur festzustellen. Der Expansionsfaktor steigt von 3,08 (1% Butandiol) auf 5,96 (5% Butandiol) bzw. die Dichte sinkt von 0,77 g/cm<sup>3</sup> auf 0,48 g/cm<sup>3</sup>, was die verstärkte Schaumbildung beweist. Weiterhin ist eine Zunahme des FWHM-Wertes von 0,17 auf 0,20 zu beobachten, was eine breitere Verteilung der Zellgrößen widerspiegelt. Interessanterweise ist hierbei eine Abnahme des Anisotropie-Wertes zu erkennen, was auf eine homogenere Schaumzellenbildung hinweist.

Variation Anteil Glycerin: Die Zugabe des Additives Glycerin bewirkt, im Gegensatz zu Butandiol, sowohl eine Beschleunigung der Gasbildungsreaktion als auch der Aushärtungsreaktion. Anhand der REM-Aufnahmen ist mit steigendem Glycerin-Anteil eine signifikante Zunahme der Zellgröße als auch eine Verringerung der Materialdichte / Erhöhung des Expansionswertes zu erkennen. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Gasbildungsreaktion die Aushärtungsreaktion mit steigendem Glycerin-Anteil dominiert, da die Anisotropie bzw. der

FWHM-Wert als auch der Anteil offenzelliger Schaumzellen in Folge der Zellöffnung durch die limitierte Expansionsfähigkeit aufgrund der Materialviskosität bzw. dem Vernetzungsgrad zunimmt.

Variation Anteil Wasser: Mit zunehmendem Wasseranteil nimmt die Porengröße zu und die Mikrostruktur wird deutlich inhomogener. Die verstärkte Treibreaktion resultiert in einem erhöhten Expansionsfaktor sowie einer stetigen Dichteabnahme von  $0,60 \text{ g/cm}^3$  auf  $0,41 \text{ g/cm}^3$ . Die resultierende Schaummorphologie zeigt größere Zellräume und dünnere Zellstege auf, was sich auch in einer zunehmenden Inhomogenität (größere FWHM) äußert, und auf eine unausgewogene Abstimmung der Aushärtungs- sowie der Gasbildungsreaktion schließen lässt.

**Tabelle 15:** Zusammenfassung sämtlicher Schaummorphologie-Werte unterschiedlicher Schaumsysteme.

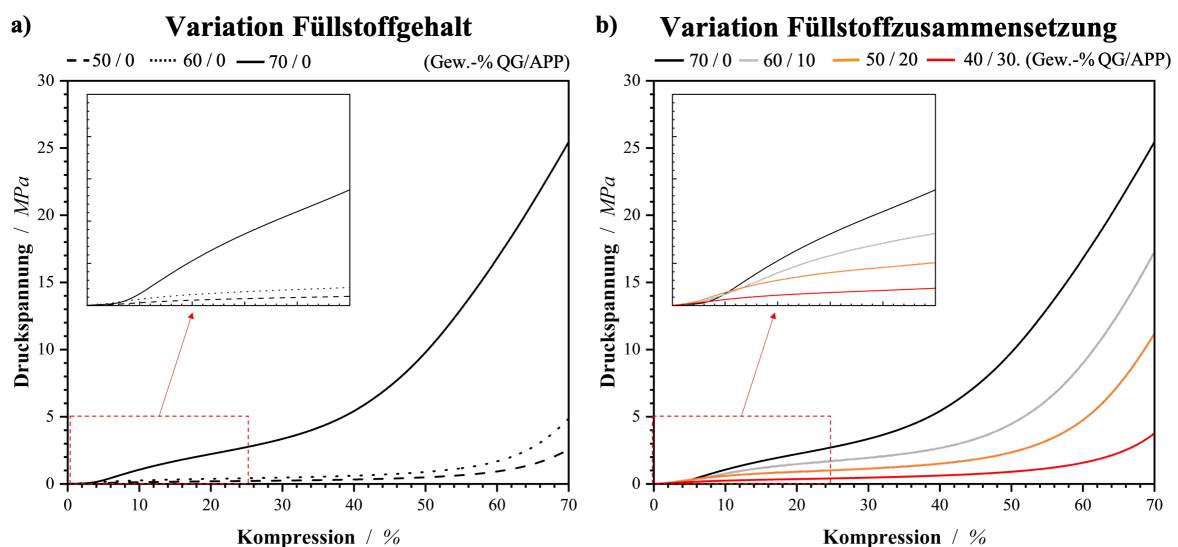
<b>Material</b>	<b>Expansionsfaktor</b>	<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>DZG [mm]</b>	<b>FHMW</b>	<b>AR</b>
<b>15% Absättigung</b>	4,31	$0,63 \pm 0,06$	$0,15 \pm 0,01$	0,14	1,85
<b>25% Absättigung</b>	3,92	$0,57 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$	0,13	1,87
<b>35% Absättigung</b>	4,73	$0,59 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,01$	0,13	2,25
<b>50% Absättigung</b>	4,21	$0,64 \pm 0,03$	-	-	-
<b>NCO:OH = 1:1</b>	5,19	$0,54 \pm 0,01$	-	-	-
<b>NCO:OH = 1,5:1</b>	3,92	$0,57 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$	0,13	1,87
<b>NCO:OH = 2:1</b>	4,97	$0,56 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,01$	0,16	1,48
<b>NCO:OH = 2,5:1</b>	4,93	$0,57 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,01$	0,14	1,82
<b>1% Butandiol</b>	3,08	$0,77 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,01$	0,17	1,86
<b>3% Butandiol</b>	3,92	$0,57 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$	0,13	1,87
<b>5% Butandiol</b>	5,96	$0,48 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,02$	0,20	1,26
<b>1% Glycerin</b>	2,82	$0,85 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,01$	0,13	2,06
<b>2% Glycerin</b>	3,92	$0,57 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$	0,13	1,87
<b>3% Glycerin</b>	5,74	$0,50 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,02$	0,17	1,4
<b>0,25% Wasser</b>	3,23	$0,60 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,08$	0,14	1,61
<b>0,5% Wasser</b>	3,92	$0,57 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,10$	0,13	1,87
<b>1% Wasser</b>	4,48	$0,41 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,20$	0,18	1,52

## 6.3 Mechanische Eigenschaften von Hybridschäumen

Im folgenden Kapitel werden die mechanischen Eigenschaften der Hybridschaumsysteme untersucht. Da das Bauteil in der Zielanwendung überwiegend durch Druckbelastung beansprucht wird, erfolgt die Charakterisierung auf Basis statischer Kompressionsversuche. In diesem Zusammenhang wird zunächst der Einfluss der Füllstoffvariation betrachtet, bevor anschließend die Auswirkungen unterschiedlicher Materialformulierungen analysiert werden.

### 6.3.1 Effekt der Füllstoffkonzentration- sowie Zusammensetzung auf das Kompressionsverhalten

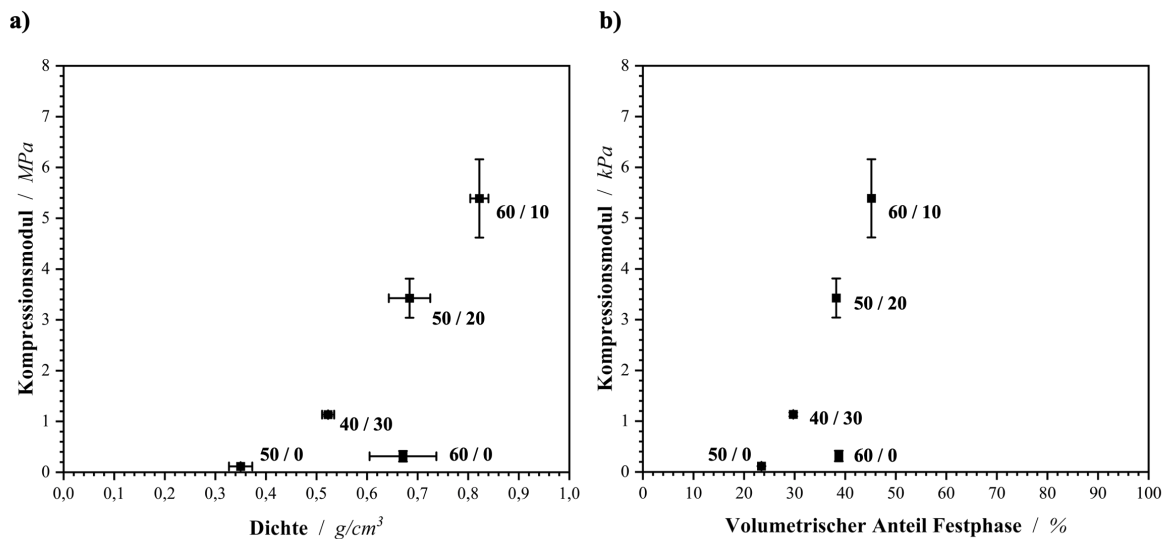
Dieser Abschnitt untersucht den Einfluss der Füllstoffkonzentration sowie der Zusammensetzung auf das Deformationsverhalten der Hybridschaumsysteme unter Druckbelastung in Schäumrichtung. Die entsprechenden Spannungs-Dehnungs-Diagramme der untersuchten Systeme sind in **Abbildung 64** dargestellt.



**Abbildung 64:** Auftragung der Kompressionskurven des Referenzsystems RP\_2 mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten (a) als auch bei einer unterschiedlichen Zusammensetzung der Füllstoffe (b)) erhalten durch Kompressionsversuche. Angabe der Füllstoffzusammensetzung in Gew.-% als XX QG / XX APP.

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, folgen alle Hybridschaumsysteme einem für zelluläre Werkstoffe typischen, biegedominierten Deformationsmechanismus. Dieser ist gekennzeichnet durch einen initial linearen Anstieg der Spannung, gefolgt von einem Übergang in ein Plateau und einem anschließenden, sukzessiven Spannungsanstieg mit zunehmender Kompression. Ein signifikanter Einfluss ist sowohl für den Füllstoffgehalt als auch für die

Füllstoffzusammensetzung festzustellen. Mit steigendem Füllstoffanteil erhöht sich die Druckfestigkeit und Steifigkeit deutlich, was primär auf die steigende Dichte der geschäumten Hybridwerkstoffe zurückzuführen ist. Diese Korrelation wird insbesondere in **Abbildung 65** deutlich, in der das spezifische Kompressionsmodul in Abhängigkeit von der Dichte bzw. dem volumetrischen Feststoffanteil dargestellt ist.



**Abbildung 65:** Auftragung des Kompressionsmoduls gegen die a) Materialdichte bzw. b) dem volumetrischen Anteil der Festphase für die einzelnen Materialsysteme.

Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich bei Variation der Füllstoffzusammensetzung. Wie in Kapitel 6.2 erläutert, führt ein zunehmender Anteil an APP infolge des veränderten rheologischen Verhaltens während des Aufschäumprozesses zu einer verstärkten Expansion und damit zu einer geringeren Dichte. Dies bedingt eine Reduktion sowohl der Kompressionsmodule als auch der Druckfestigkeiten. Die sich daraus ergebenden Unterschiede in der aufgenommenen Kompressionsarbeit sowie in den Dehnungswerten, die den Übergang in den Plateau- bzw. Verdichtungsbereich kennzeichnen, sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

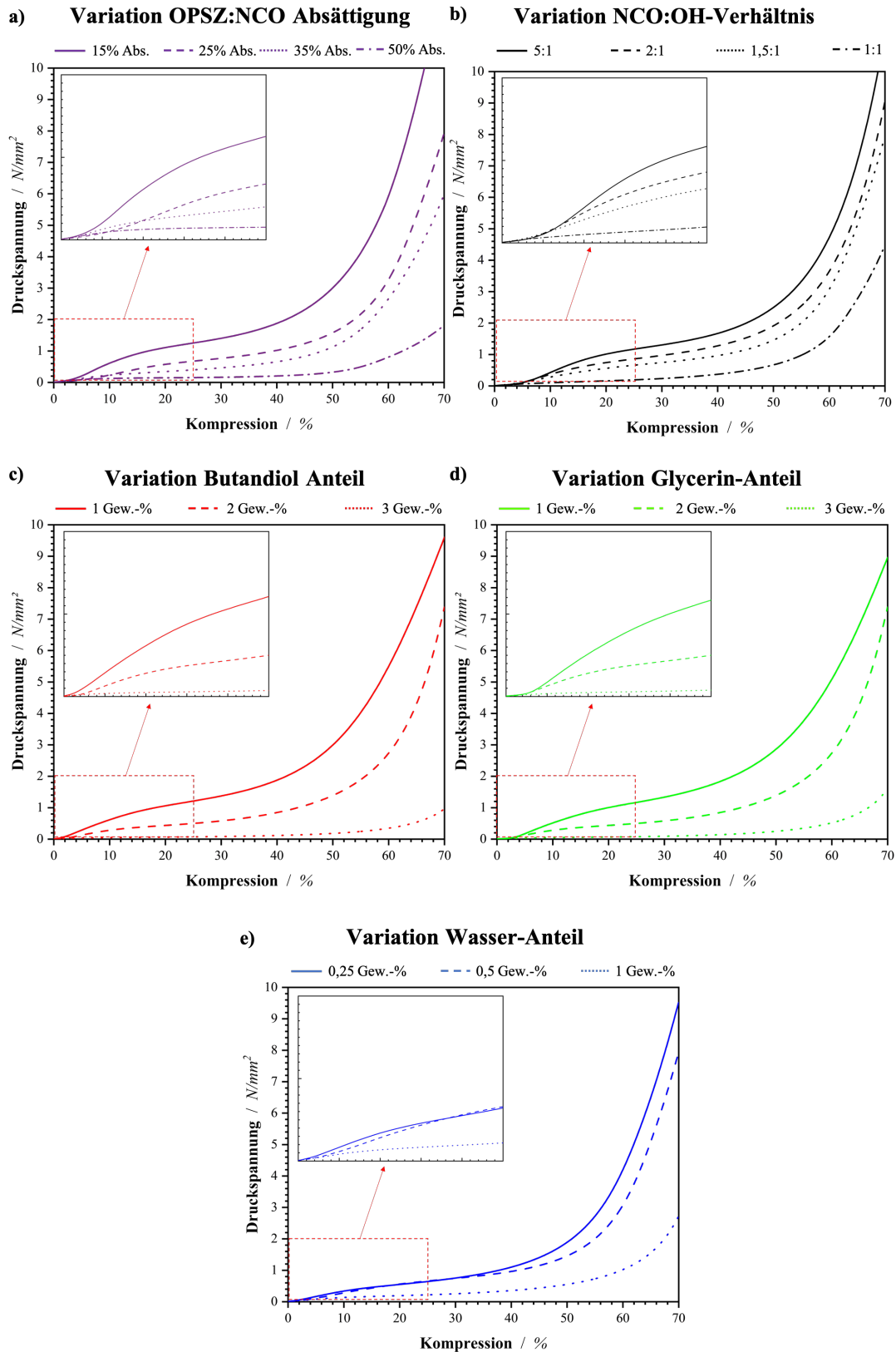
Eine direkte Korrelation der erhaltenen Ergebnisse mit schaummorphologischen Kennwerten (z.B. Zellanisotropie, Schaumzellengröße, ...) ist aufgrund der starken Dichteunterschiede nicht möglich.

**Tabelle 16:** Auflistung der aus statischen Kompressionsversuchen erhaltenen Materialkennwerte der Schaumsysteme in Abhängigkeit des Füllstoffanteils als auch der Füllstoffzusammensetzung. Angabe der Füllstoffzusammensetzung in Gew.-% als XX QG / XX APP.

Material	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Komp. Modul [MPa]	W [J/m <sup>2</sup> ]	$\epsilon_{plateau}$ [%]	$\epsilon_{Densi.}$ [%]
50 / 0	0,35 ± 0,023	0,15 ± 0,01	-	0,057 ± 0,003	0,483 ± 0,02
60 / 0	0,67 ± 0,07	0,32 ± 0,02	0,025 ± 0,001	0,065 ± 0,005	0,452 ± 0,07
70 / 0	1,10 ± 0,06	-	-	-	-
60 / 10	0,82 ± 0,02	5,39 ± 0,77	0,355 ± 0,02	0,066 ± 0,010	0,448 ± 0,009
50 / 20	0,68 ± 0,04	3,42 ± 0,38	0,21 ± 0,03	0,058 ± 0,006	0,442 ± 0,03
40 / 30	0,52 ± 0,01	1,09 ± 0,06	0,075 ± 0,00	0,062 ± 0,005	0,443 ± 0,005

### 6.3.2 Effekt der molaren Absättigung sowie der Additivanteile & -zusammensetzung auf das Kompressionsverhalten

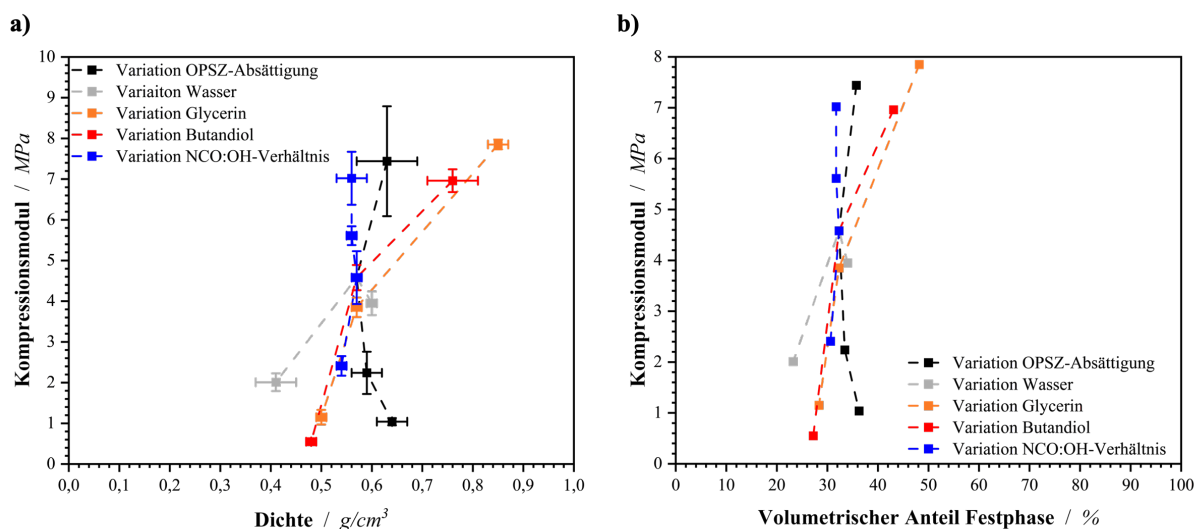
Analog zur Füllstoffzusammensetzung beeinflussen auch die verwendeten Matrixkomponenten das Schäumverhalten und infolgedessen das mechanische Deformationsverhalten der Hybridsysteme. **Abbildung 66** zeigt hierzu die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der jeweiligen Materialformulierungen unter Kompressionsbelastung. Als Referenz dient hierzu erneut die Probe RP\_2\_40 / 30.



**Abbildung 66:** Auftragung der Spannungs-Dehnungskurven eines Hybridschaumsystems auf Basis von RP\_2 bei konstantem Füllstoffgehalt mit Variation der Additive und der Materialverhältnisse erhalten durch Kompressionsversuche.

Aufbauend auf den zuvor beschriebenen Effekten der Füllstoffvariation erfolgt nachfolgend eine detaillierte Analyse der Einflüsse verschiedener Materialformulierungen auf das Schäum- und Deformationsverhalten. Grundlage hierfür bildet die in **Abbildung 67** dargestellte Abhängigkeit des Kompressionsmoduls sowohl von der Dichte als auch vom volumetrischen Feststoffanteil.

- Variation Absättigung OPSZ: Beeinflussung der Materialdichte in Folge des unterschiedlichen Aushärtungsverhalten, absättigungsabhängige Dichte in direkter Korrelation mit Kompressionsergebnissen, starke Nachvernetzung bei geringer Absättigung erhöht Kompressionsmodul drastisch
- Variation Polyol-Anteil: Erhöhung Polyol-Anteil steigert Anteil von Weichsegmente und flexibler Anteile, aufgrund längerer Polymerketten und Segmente der Polyurethan- als auch Silylether-Verbindungen resultiert flexiblere Matrix
- Variation BD-Anteil: starke Abhängigkeit der Dichte von BD-Anteil in Folge der veränderten Schaumbildungs- als auch Aushärtungsreaktion, weiterhin Reduzierung von Modul als auch Drucksteifigkeit aufgrund größerer Anzahl linearer Ketten sowie Silyletherverbindungen
- Variation Glycerin-Anteil: Zunahme des Kompressionsmoduls mit sinkendem Anteil an Glycerin, Korrelation mit Expansionsverhalten
- Variation Wasser-Anteil: Reduzierung der Dichte mit steigendem Wasseranteil, verringerte Materialkennwerte in Folge erhöhter Expansion



**Abbildung 67:** Auftragung des Kompressionsmoduls gegen die a) Materialdichte bzw. b) dem volumetrischen Anteil der Festphase für Hybridschaumsysteme auf Basis von RP\_2 bei konstantem Füllstoffgehalt mit Variation der Additive und der Materialverhältnisse.

Die erhaltenen Materialkennwerte sind in **Tabelle 167** aufgelistet.

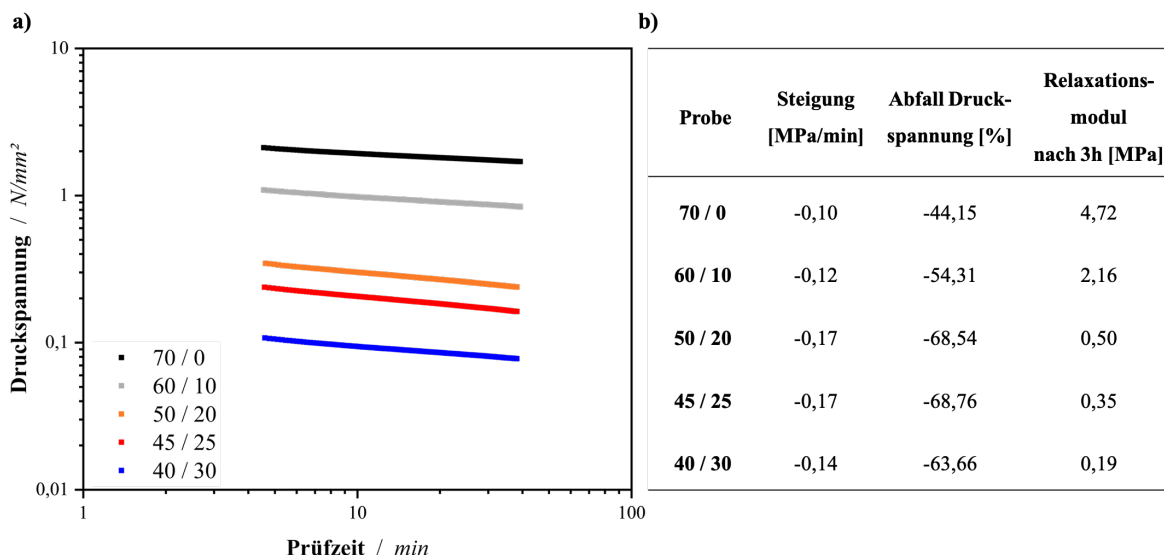
**Tabelle 17:** Auflistung der aus statischen Kompressionsversuchen erhaltenen Materialkennwerte der Schaumsysteme auf Basis von RP\_2 in Abhängigkeit der Material- als auch der Additivzusammensetzung.

<b>Material</b>	<b>Dichte [kg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>Komp. Modul [MPa]</b>	<b>W [J/m<sup>2</sup>]</b>	<b><math>\epsilon_{plateu}</math> [%]</b>	<b><math>\epsilon_{Densi.}</math> [%]</b>
<b>15% Absättigung</b>	0,63 ± 0,06	7,44 ± 1,35	0,43 ± 0,05	0,093 ± 0,02	0,45 ± 0,01
<b>25% Absättigung</b>	0,57 ± 0,01	4,58 ± 0,65	0,25 ± 0,04	0,066 ± 0,003	0,43 ± 0,01
<b>35% Absättigung</b>	0,59 ± 0,03	2,24 ± 0,52	0,11 ± 0,03	0,045 ± 0,013	0,43 ± 0,01
<b>50% Absättigung</b>	0,64 ± 0,03	1,04 ± 0,09	0,04 ± 0,01	0,048 ± 0,017	0,40 ± 0,01
<b>NCO:OH = 1:1</b>	0,54 ± 0,01	2,41 ± 0,74	0,15 ± 0,05	0,059 ± 0,010	0,43 ± 0,04
<b>NCO:OH = 1,5:1</b>	0,57 ± 0,01	4,58 ± 0,65	0,25 ± 0,04	0,063 ± 0,011	0,42 ± 0,01
<b>NCO:OH = 2:1</b>	0,56 ± 0,01	5,61 ± 0,23	0,34 ± 0,01	0,079 ± 0,009	0,44 ± 0,01
<b>NCO:OH = 2,5:1</b>	0,56 ± 0,03	7,02 ± 0,63	0,41 ± 0,01	0,123 ± 0,031	0,46 ± 0,01
<b>1% Butandiol</b>	0,76 ± 0,05	6,96 ± 0,28	0,47 ± 0,01	0,071 ± 0,012	0,443 ± 0,01
<b>3% Butandiol</b>	0,57 ± 0,01	4,58 ± 0,31	0,25 ± 0,04	0,062 ± 0,010	0,432 ± 0,04
<b>5% Butandiol</b>	0,48 ± 0,01	0,55 ± 0,06	0,03 ± 0,03	0,056 ± 0,004	0,457 ± 0,03
<b>1% Glycerin</b>	0,85 ± 0,02	7,85 ± 0,09	0,43 ± 0,04	0,095 ± 0,011	0,42 ± 0,01
<b>2% Glycerin</b>	0,57 ± 0,01	3,85 ± 0,24	0,24 ± 0,04	0,098 ± 0,012	0,43 ± 0,01
<b>3% Glycerin</b>	0,50 ± 0,01	1,15 ± 0,18	0,09 ± 0,03	0,076 ± 0,015	0,45 ± 0,01
<b>0,25% Wasser</b>	0,60 ± 0,01	3,95 ± 0,29	0,23 ± 0,01	0,092 ± 0,012	0,42 ± 0,01
<b>0,5% Wasser</b>	0,57 ± 0,01	4,58 ± 0,65	0,25 ± 0,04	0,066 ± 0,010	0,43 ± 0,01
<b>1% Wasser</b>	0,41 ± 0,04	2,01 ± 0,38	0,12 ± 0,02	0,061 ± 0,006	0,47 ± 0,01

## 6.4 Relaxationsverhalten hochgefüllter Hybridwerkstoff-schaumsysteme

### Statisches Relaxationsverhalten:

Aufgrund fortschreitender Alterungseffekte innerhalb der Batteriesysteme (vgl. Kapitel 2.1.2) kommt es über den gesamten Lebenszyklus zu einem schrittweisen Aufblähen der Batteriezellen. Dieses Verhalten resultiert in der Praxis, unter Einbeziehung des periodischen Auf- und Abschwelens der Zellen während des Lade- und Entladeprozesses, in einer wiederkehrenden Druckbelastung. Das eingesetzte ZTE muss daher in der Lage sein, diesen zyklischen mechanischen Beanspruchungen standzuhalten. Bevor auf das dynamische Materialverhalten im nächsten Abschnitt eingegangen wird, soll in diesem Abschnitt das statische Relaxationsverhalten der Materialsysteme diskutiert werden. Hierzu wurden statische Relaxationsversuche bei einem anwendungsrelevanten Kompressionsgrad von 30 % über einen Zeitraum von drei Stunden durchgeführt. In der nachfolgenden exemplarischen Abbildung ist hierzu eine doppellogarithmische Auftragung der zeitabhängig-abnehmenden Druckspannung als auch der Prüfzeit der gefüllten Materialsysteme auf Basis des Referenzsystems RP\_2 zu sehen.



**Abbildung 68:** a) Doppellogarithmische Auftragung der Druckspannung in Abhängigkeit der Prüfzeit. b) Auflistung der aus statischen Relaxationsversuchen erhaltenen Materialkennwerte der hochgefüllten Materialsysteme auf Basis der Referenzprobe RP\_2 mit unterschiedlichen Füllstoffzusammensetzungen. Angabe der Füllstoffzusammensetzung in Gew.-% als XX QG / XX APP.

Da das Grundharzsystem in allen Proben identisch ist, beruhen die Unterschiede im Relaxationsverhalten im Wesentlichen auf den differenziellen Dichten sowie Mikrostrukturen

(Zellgröße, Stegdicke, Porositätsgrad). Bei geschlossenzelligen Schaumanteilen ist das Zellgas eingeschlossen und kann nur bedingt über langsame Diffusionsprozesse unter einer Druckbelastung entweichen. Diese Diffusionsprozesse bewirken einen verzögernden Effekt, welche in einem verlangsamten Abfall der Druckspannung resultiert. Zusätzlich werden diese gefolgt von der Relaxation der viskoelastisch-dominierte Phase des Polymernetzwerks. Mit zunehmender Offenporosität sinkt der Gasdruckbeitrag, da das Gas ungehindert unter einer äußeren Kraft entweichen kann. Entsprechend herrschen hier nur die Relaxationseffekte der polymeren Phase vor. Die Dichte stellt weiterhin einen entscheidenden Einflussfaktor hinsichtlich des Relaxationsverhaltens dar. Aufgrund des erhöhten Anteiles der polymeren Phase und der damit einhergehenden höheren Steifigkeit des Gesamtsystems resultiert ein verlangsamtes Relaxationsverhalten. Unter Einbeziehung der in **Tabelle 14** und **15** aufgeführten Morphologiekennwerte der Materialsysteme, können die erhaltenen Kennwerte für die unterschiedlichen Materialsysteme (vgl. **Abbildung 68 b**) sowie **Tabelle 18**) betrachtet werden. Bei den jeweiligen Formulierungsvariationen lässt sich ein Zusammenhang der beschriebenen Einflussgrößen erkennen.

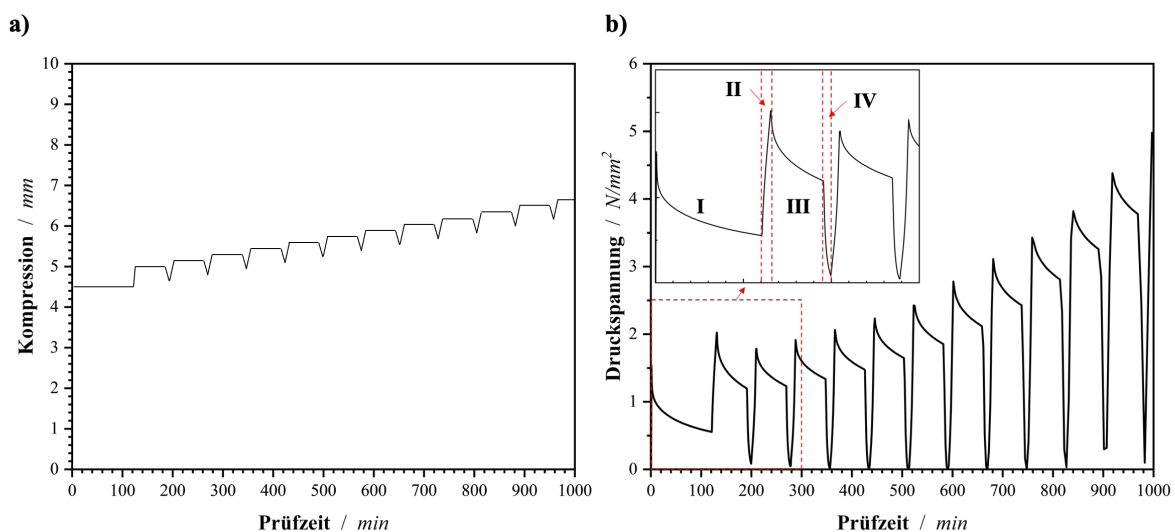
**Tabelle 18:** Auflistung der aus statischen Relaxationsversuchen erhaltenen Materialkennwerte der hochgefüllten Materialsysteme auf Basis der Referenzprobe RP\_2\_40 / 30 mit unterschiedlichen Materialzusammensetzungen bzw. Additivkonzentrationen.

	Steigung [MPa/min]	Abfall Druck- spannung [%]	Relaxations- modul nach 3h [MPa]
15% Absättigung	-0,19	-75,25	0,66
25% Absättigung	-0,17	-68,76	0,35
35% Absättigung	-0,14	-63,59	0,19
50% Absättigung	-0,18	-74,99	0,06
NCO:OH = 1:1	-0,14	-62,99	0,12
NCO:OH = 1,5:1	-0,17	-68,76	0,35
NCO:OH = 2:1	-0,17	-66,38	0,37
NCO:OH = 2,5:1	-0,16	-63,74	0,39
0,25% Wasser	-0,20	-75,72	0,32
0,5% Wasser	-0,17	-68,76	0,35
1% Wasser	-0,14	-64,12	0,05

1% Butandiol	-0,23	-76,73	0,57
3% Butandiol	-0,17	-68,76	0,35
5% Butandiol	-0,14	-62,67	0,09
2% Glycerin	-0,17	-68,76	0,35
3% Glycerin	-0,13	-63,06	0,10

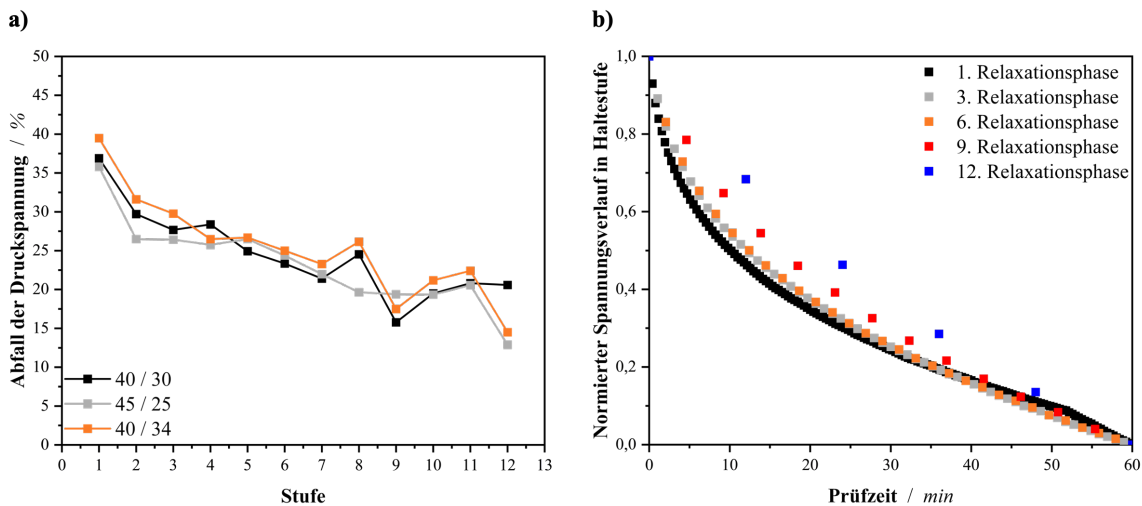
### Dynamisches Relaxationsverhalten

Die Kompressionsstabilität eines ZTE stellt eine der zentralen Materialanforderungen über den gesamte Lebenszyklus einer Batteriezelle dar. Aus diesem Grund wurden dynamische Relaxationsversuche durchgeführt, wozu Proben weggesteuert in mehreren Kompressionsstufen zyklischen Dickenänderungen (z.B. Kompression um 1 mm, Entlastung um 0,9 mm) ausgesetzt wurden. Aufbauend auf den Ergebnissen der statischen Kompressionsprüfungen wurde die Ausgangsdicke der Proben so gewählt, dass die während der zwölf Lastzyklen (Simulation Lebenszyklus ZTE) ansteigende Kompression im anwendungsrelevanten Bereich vor der Verdichtungszone verbleibt. Nach einer anfänglichen Konditionierungsphase (I) wird ein schematisches Abbild eines stark vereinfachten Lebenszyklus einer Batteriezelle mit abwechselnden Belastungs- (II), Relaxations- (III) sowie Entlastungsphasen (IV) abgeprüft. In der nachfolgenden **Abbildung 69** ist hierzu exemplarisch der zeitabhängige Druckspannungsverlauf der Probe RP\_2\_40 / 30 dargestellt.



**Abbildung 69:** a) Schematische Darstellung des Kompressionsweges einer Probe. b) Druckspannungsverlauf in Abhängigkeit der Prüfzeit für eine dynamische Kompressionsprüfung der Probe RP\_2\_40/30.

Wie zu sehen ist, resultiert bei jedem Belastungszyklus nach einem initialen Druckspannungsanstieg in Folge der Kompressionsbelastung eine Relaxation der Druckspannung bei konstantem Kompressionsgrad. Dieser zyklenabhängige Kraftabfall nimmt mit zunehmender Zyklusanzahl ab, wie die nachfolgende **Abbildung 70 a)** für unterschiedliche Materialproben (alle basierend auf RP\_2) verdeutlicht.



**Abbildung 70:** a) Auftragung der prozentualen Abfallrate der Druckspannung in Abhängigkeit des Belastungszyklus. b) Auftragung der normierten Relaxationsanteile unterschiedlicher Belastungszyklen in Abhängigkeit der Prüfzeit für die Probe RP\_2\_40 / 30.

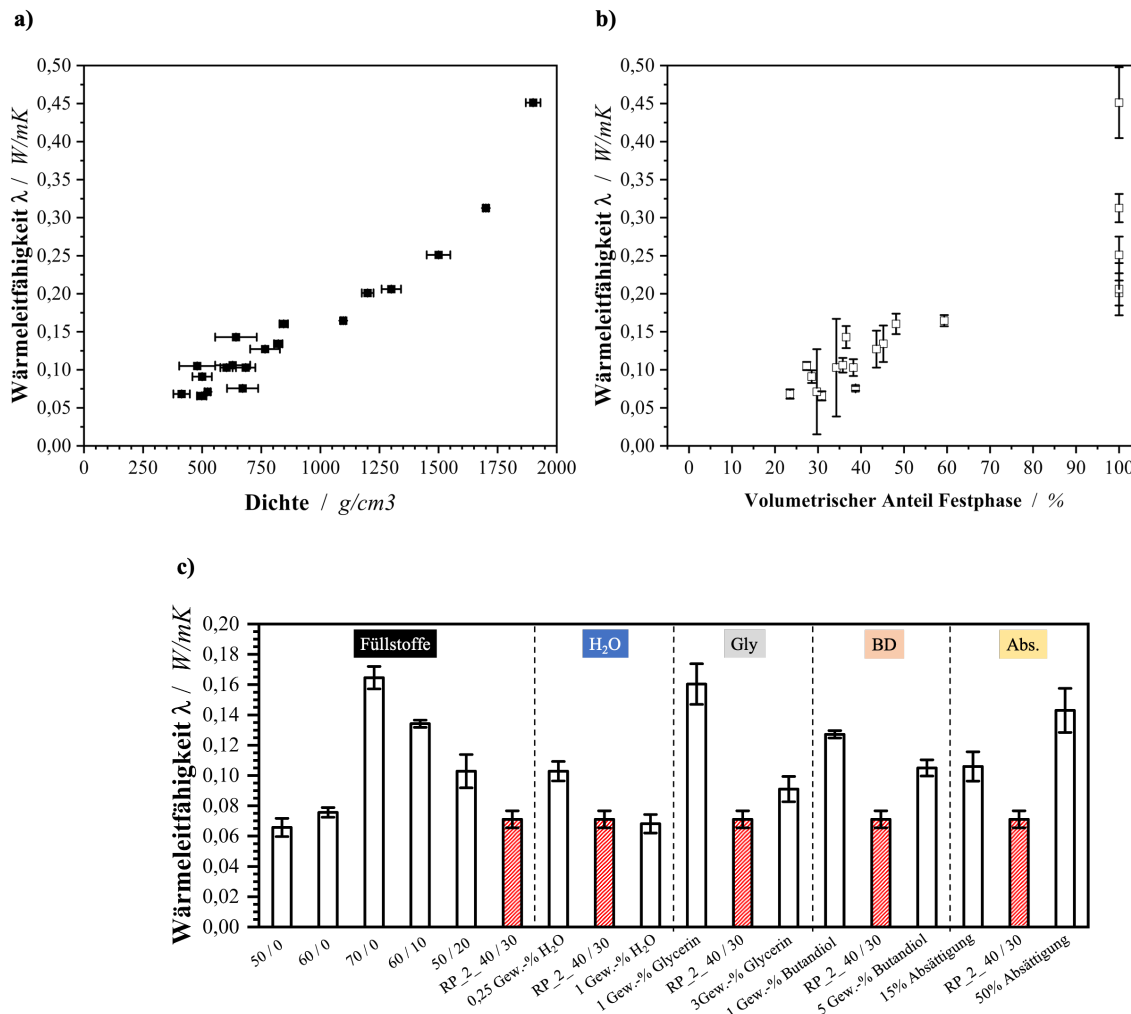
Die Abnahme des prozentualen Kraftabfalls ist auf eine fortschreitende Materialkonditionierung infolge irreversibler mikrostruktureller Anpassungen sowie auf zyklische Ermüdungsprozesse zurückzuführen. Während der initialen Vorkonditionierungsphase, in der die schnellen und überwiegend irreversiblen Relaxationsmechanismen weitgehend abgeschlossen werden, gewinnen mit zunehmender Relaxationsphase langsame, elastisch dominierte Relaxationsprozesse an Bedeutung. Diese Prozesse sind charakterisiert durch zeitabhängige molekulare Kettenbewegungen innerhalb des Polymernetzwerks. Trotz der in jeder Stufe zunehmenden Kompression und der damit einhergehenden höheren Belastungsniveaus reduziert sich der relative Kraftabfall innerhalb der einstündigen Haltephasen kontinuierlich, was auf ein sukzessives Erreichen eines quasi-stabilen Relaxationsgleichgewichts hindeutet. Zur vertieften Betrachtung wurden die Kraftverläufe der 1., 3., 6., 9. und 12. Belastungsstufen exemplarisch für die Probe RP\_2\_40 / 30 normiert und in **Abbildung 70 b)** dargestellt. Die normierte Darstellung zeigt mit zunehmender Relaxationsphase eine deutliche Abflachung des Kurvenverlaufs an, wobei in Stufe 12 ein annähernd linearer Verlauf zu sehen ist. Das belegt, dass die anfänglich dominierenden schnellen, nichtlinearen Relaxationsanteile

infolge der schrittweisen Konditionierung weitgehend erschöpft sind und überwiegend langsame, elastische Prozesse der Polymerphase verbleiben. Bei konstanten Haltezeiten führt diese Verlangsamung zu einem geringeren absoluten Kraftabfall je Stufe. Gleichzeitig steigt die Anfangskraft infolge der fortschreitenden Kompression, was den rückläufigen prozentualen Kraftabfall erklärt.

Im Vergleich der Materialformulierungen zeigt sich, analog zu den statischen Kompressionskurven, dass auch die dynamischen Kompressionseigenschaften maßgeblich von der Formulierung bestimmt werden.

## **6.5 Wärmeleitfähigkeit hochgefüllter Hybridwerkstoffschäume**

Die Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Hybridschaumsysteme steht in engem Zusammenhang mit der Materialdichte und der resultierenden Zellmorphologie. Zur quantitativen Bewertung der Einflüsse von Füllstoffgehalt, Additivierung sowie stöchiometrischen Variationen der Formulierung auf das thermische Isolationsverhalten wurden Transient Hot Bridge (THB)-Messungen durchgeführt. In der nachfolgenden Abbildung sind die ermittelten Wärmeleitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Dichte sowie dem volumetrischen Feststoffanteil dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass mit zunehmender Materialdichte eine kontinuierliche Zunahme der Wärmeleitfähigkeit einhergeht. Dieser Anstieg ist primär auf die abnehmende isolierende Wirkung der eingeschlossenen Gasphase zurückzuführen, während die Wärmeleitung durch die Festphase mit steigender Dichte zunehmend dominiert.

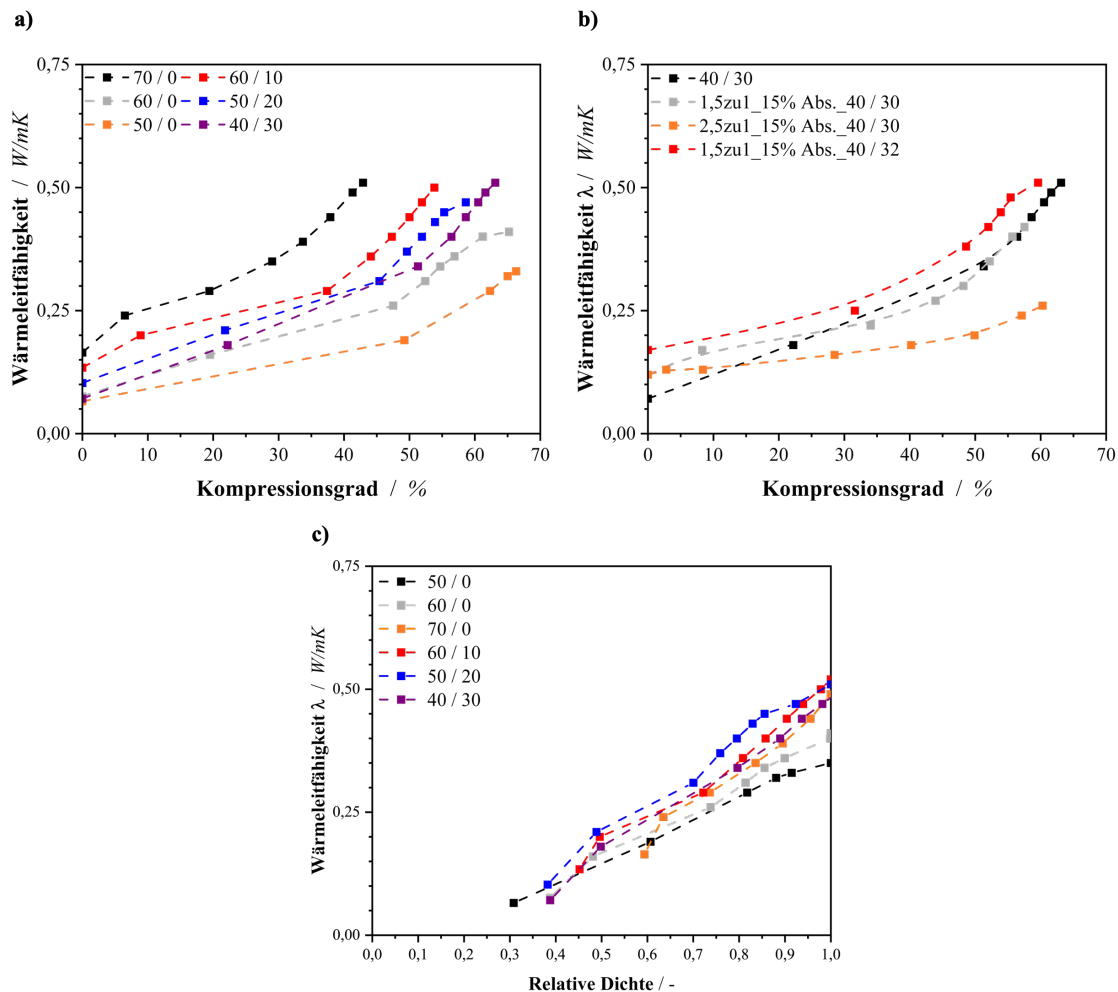


**Abbildung 71:** Auftragung der Wärmeleitfähigkeit unterschiedlicher Materialsysteme in Abhängigkeit a) der Dichte bzw. b) des volumetrischen Anteils der Festphase. c) Auftragung der gemessenen Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Materialzusammensetzung. Angabe der Füllstoffzusammensetzung in Gew.-% als XX QG / XX APP.

Die in Kapitel 6.1 beschriebenen Formulierungsvariationen führten infolge unterschiedlicher Expansionsfaktoren zu systematischen Änderungen der Materialdichte und damit zu deutlichen Unterschieden im thermischen Verhalten. Die THB-Messungen liefern somit eine belastbare Grundlage zur Beschreibung der durch chemische Zusammensetzung induzierten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Den Einfluss weiterer morphologischer Faktoren (z.B. Schaumstruktur, Zellgerüst) konnte nicht aufgezeigt werden.

Ergänzend hierzu wurde das Verhalten der Materialien unter mechanischer Last analysiert, um den Zusammenhang zwischen Kompression und Wärmeleitfähigkeit aufzuzeigen. Hierfür wurden TIM-Messungen durchgeführt, bei denen die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Kompressionsgrads bestimmt wurde. Die Messergebnisse in **Abbildung 72**

bestätigen die aus den statischen THB-Versuchen erhaltenen Werte und verdeutlichen, dass die thermische Leitfähigkeit mit zunehmender Verdichtung signifikant ansteigt. Besonders deutlich wird dieser Effekt bei einem Füllstoffgehalt von 70 Gew.-%, bei dem der charakteristische Anstieg bereits bei geringerer Kompression einsetzt (verglichen mit Systemen mit 50 Gew.-% Füllstoff).



**Abbildung 72:** Auftragung der Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von dem Kompressionsgrad (a) & b)) bzw. der relativen Dichte (c) für unterschiedliche Materialsysteme. Angabe der Füllstoffzusammensetzung in Gew.-% als XX QG / XX APP.

Dies ist auf die höhere Ausgangsdichte und die damit reduzierte Gasphasenanteile zurückzuführen, was zu einer früher einsetzenden Dominanz der Festkörperleitung führt. Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich auch bei Zugabe des Additivs Ammoniumpolyphosphat (APP), das die Expansion während der Schaumbildung verbessert. Mit steigendem APP-Anteil nimmt die initiale Wärmeleitfähigkeit ab, während der kompressionsabhängige, steile Anstieg erst mit dem eigentlichen Verdichtungspunkt erreicht wird. Dies deutet auf eine verschobene Balance zwischen Gas- und Festphasenleitung hin, da bei höheren

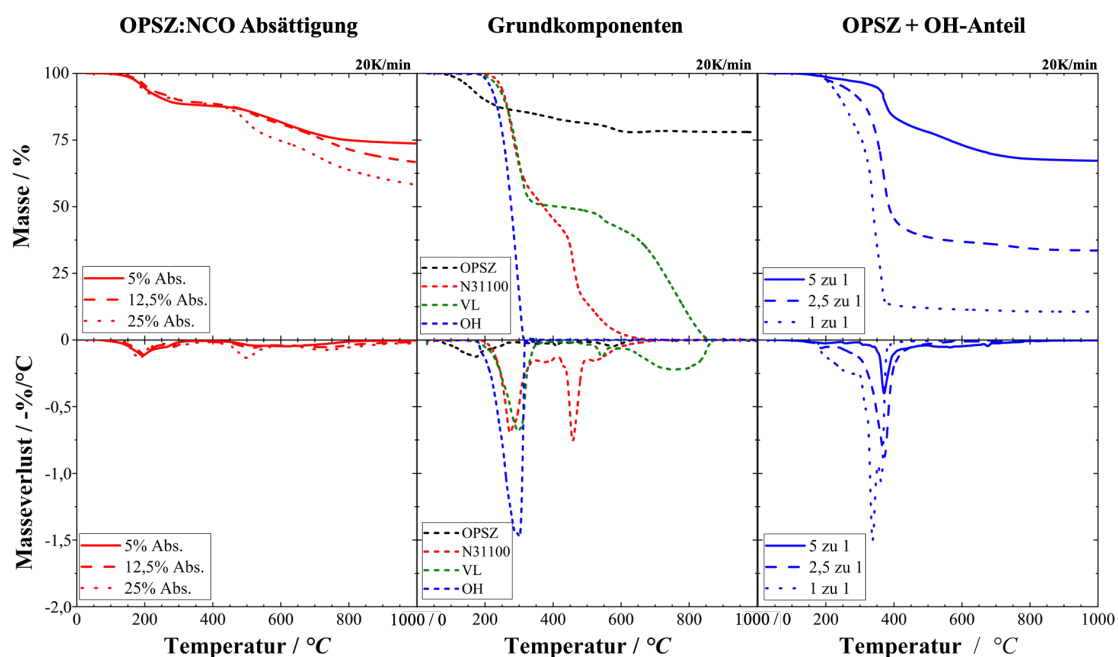
Expansionsgraden die Porenstruktur zunächst eine effektivere Isolation gewährleistet. Auch Variationen in der chemischen Zusammensetzung, etwa durch eine reduzierte Absättigung der OPSZ-Komponente oder durch modifizierte Additivsysteme, führten zu höheren Expansionsfaktoren, was sich in niedrigeren Ausgangsdichten und geringerer initialer Wärmeleitfähigkeit widerspiegelt. Der charakteristische Anstieg der Leitfähigkeit verschiebt sich hierbei ebenfalls zu höheren Kompressionsgraden.

## 6.6 Thermische Stabilität hochgefüllter Hybridwerkstoff-schaumsysteme

In diesem Kapitel wird das thermo-oxidative Abbauverhalten für verschiedene Harzsysteme untersucht. Dabei wird zu Beginn der Fokus auf die Einflussnahme des organischen Polysilazane auf die Temperaturstabilität der Reinharz-Komponenten gelegt, ehe die Auswirkungen der partikulären Füllstoffe auf die Temperaturstabilität beleuchtet wird.

### 6.6.1 Einfluss von OPSZ auf die thermische Stabilität von Polyurethan-Schaumsystemen

In **Abbildung 73** sind die TGA-Kurven des thermo-oxidativen Abbaus der Material-Komponenten sowie relevanter Mischungen mit OPSZ unter synthetischer Luftatmosphäre dargestellt.



**Abbildung 73:** Thermo-oxidativer Abbau der Materialkomponenten als auch von Polyisocyanaten und Polyol in bestimmten Absättigungsverhältnissen mit OPSZ unter Luftatmosphäre gemessen mithilfe einer TGA.

Die thermische Zersetzung des Polyols setzt gemäß **Abbildung 73** bei ca. 220 °C ein. Im Temperaturbereich von 280 °C bis 320 °C zeigt sich ein vollständiger Massenverlust, der auf die Spaltung von Etherbindungen sowie die Ausgasung von Alkoholen, Alkenen und Aldehyden zurückzuführen ist (vgl. **Tabelle 19**). Die untersuchten Isocyanate weisen hingegen differenzierte thermische Abbaupläufe auf. Das aromatische Desmodur<sup>®</sup> VL zersetzt sich in mehreren Stufen, beginnend mit einem initialen Massenverlust von ca. 50 Gew.-% im Bereich von 280 °C bis 360 °C [186]. Anschließend folgt ein kontinuierlicher, langsamer Abbau, der bis 870 °C vollständig abgeschlossen ist und auf die Oxidation der verbleibenden verkohlten Rückstände zurückzuführen ist. Im Vergleich dazu zeigt das aliphatische Desmodur<sup>®</sup> N31100 einen analogen ersten Zersetzungsschritt auf, wonach bereits bei 500 °C der finale Zersetzungsschritt abläuft. Das Zersetzungsverhalten des organischen Polysilazans weist dagegen trotz der hohen anorganischen Anteile bereits bei geringen Temperaturen einen initialen Massenverlust auf. Dies ist auf das Ausgasen von monomerer bzw. oligomerer Bestandteilen als auch Ammoniak zurückzuführen [187]. Mit weiterer Temperaturerhöhung erfolgt ein weiteres Ausgasen von Ammoniak sowie die Abspaltung von Methan bis zu einer Temperatur von 750 °C. Durch die Einlagerung von Sauerstoff durch Substitution von Si-N sowie Si-H Bindungen wird eine Si-O-Si Keramik gebildet, abhängig vom vorherigen Vernetzungsgrad als auch der Umgebungsatmosphäre [188].

Durch die reaktive Vernetzung der Polyurethan-Komponenten mit dem organischen Polysilazan können die dargestellten thermischen Zersetzungsmechanismen signifikant beeinflusst werden. Dabei kann der Einfluss einer partiellen Kombination der Grundkomponenten mit OPSZ anhand der TGA-Ergebnisse in der nachfolgenden Tabelle aufgezeigt werden.

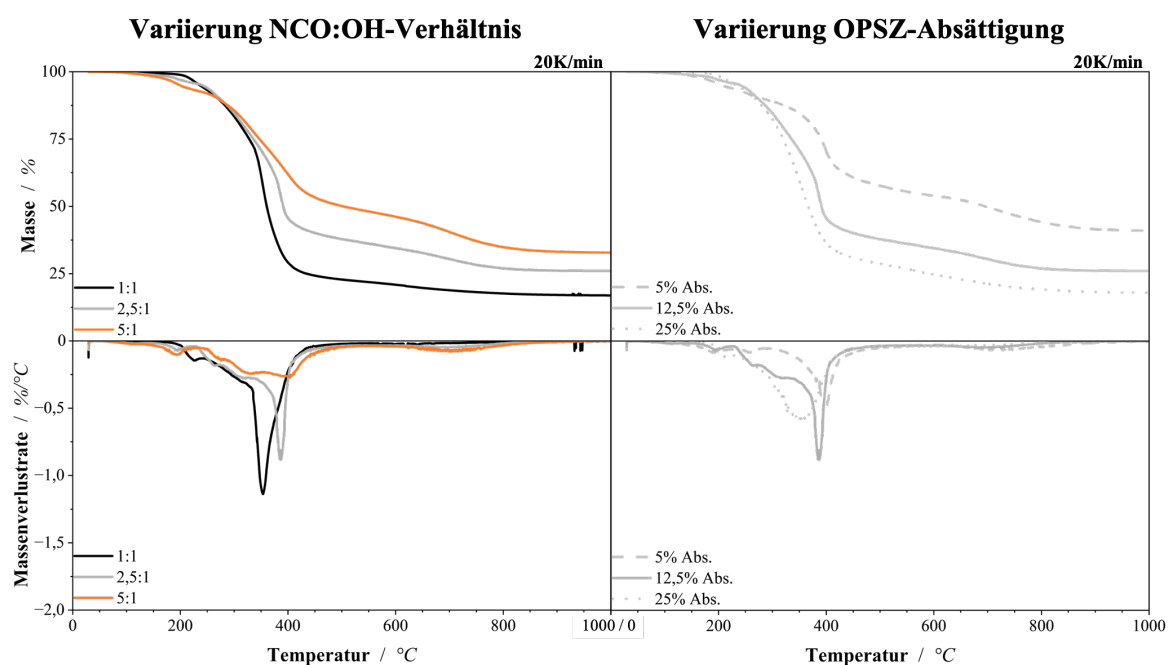
**Tabelle 19:** Zusammenfassung der Ergebnisse von TGA-Messungen unter synthetischer Luftatmosphäre von den Rohkomponenten sowie relevanter Materialkombinationen.

Eigenschaft	VL	N31100	OPSZ + NCO			OH	OH + OPSZ			OPSZ
			5% Abs.	12,5% Abs.	25% Abs.		1:1	2,5:1	5:1	
T <sub>5%</sub> [°C]	238	248	192	195	201	215	218	245	345	153
Restmasse [%]	0	0	74	66	57	0	10	33	67	78
Theo. Restmasse [%]	-	-	72	56	43	-	8	29	42	-
T <sub>1</sub> [°C]	302	275	205	193	185	-	185	193	201	171
T <sub>2</sub> [°C]	544	381	535	511	500	301	340	371	376	410
T <sub>3</sub> [°C]	777	460	741	729	706	-	-	590	601	581
T <sub>4</sub> [°C]	-	527	-	-	-	-	-	-	677	-

Wie aus **Tabelle 19** sowie **Abbildung 73** ersichtlich wird, führt die zunehmende Absättigung von OPSZ mit den Polyisocyanaten zu einer schrittweisen Verschiebung der Zersetzungstemperaturen zu geringeren Temperaturbereichen. Durch den reaktiven Aufbau von Polyureaverbindungen werden im Vergleich zum OPSZ-Rohmaterial monomere bzw. oligomere Bestandteile gebunden, weshalb das initiale Ausgasen der Verbindungen vermindert wird [188]. Weiterhin ist anzumerken, dass die erhaltene Restmasse deutlich von der theoretisch zu erwartenden Restmasse abweicht. Der Zugewinn an Rückständen ist zum einen auf die eben beschriebene Bindung monomerer bzw. oligomerer Verbindungen zurückzuführen, kann aber auch mit einem verbesserten Charbildungsverhalten erläutert werden. Dabei ist eine Abnahme des Effekts mit abnehmender Absättigung zu beobachten. Durch den Aufbau der temperaturstabilen Bindungen können die einzelnen Zersetzungstemperaturen der Polyisocyanate zusätzlich zu höheren Temperaturen verschoben werden. Ein gegenläufiges Verhalten kann bei der Kombination von OPSZ mit dem langkettigen Polyol beobachtet werden. Mit abnehmender Absättigung erfolgt hierbei eine Zunahme der Zersetzungstemperatur, wobei auch der komplette Massenverlust der Polyol-Komponente zu höheren Temperaturen verschoben werden konnte. Aufgrund der Ausbildung von Silyletherbindungen wird außerdem die erhaltene Restmasse mit abnehmender Absättigung erheblich gesteigert, was mit der Ausbildung von Silyletherverbindungen erklärt werden kann [189]. Da das vorliegende Polyol aufgrund des hohen Molekulargewichts vergleichsweise unreaktiv ist, erfolgt

erst mit steigendem Überschuss von OPSZ ein wirksamer Aufbau von Silyletherverbindungen, was letztlich zu einer Verhinderung des Ausgasens der monomeren bzw. oligomeren Verbindungen und somit zu einem verbesserten Charbildungsverhalten führt [189].

Diese unterschiedlichen Trends der einzelnen OPSZ & Komponenten-Kombinationen können auch auf das Schaumsystem übertragen werden. Hierzu sind nachfolgend die TGA bzw. DTGA-Kurven von Schaumsystemen mit unterschiedlichen Verhältnissen der OPSZ-Absättigung sowie des NCO:OH-Verhältnisses bei konstanter Additivzusammensetzung (analog zu Probe RP\_2) zu sehen.



**Abbildung 74:** Thermo-oxidativer Abbau des Hybridschaumsystems RP\_2 mit variierenden NCO:OH Verhältnissen als auch OPSZ-Absättigungen unter Luftatmosphäre gemessen mithilfe einer TGA.

Durch die reaktive Kombination aller drei Komponenten werden die zuvor beobachteten Effekte abgeschwächt. Im Falle der Variation des NCO:OH-Verhältnisses (Verhältnis OPSZ zu NCO konstant) wird erneut mit zunehmendem Ratio eine Abnahme der Zersetzungstemperatur aber auch eine verbesserte Charbildung festgestellt. Erst mit zunehmendem Überschuss an OPSZ ist es möglich, sowohl mit der Polyisocyanat als auch der Polyol-Komponente reaktive Verbindungen aufzubauen, welche auch eine entsprechende Bindung monomere bzw. oligomere Bestandteile ermöglicht und somit in erhöhten Zersetzungstemperaturen resultiert. Im Gegensatz hierzu wird bei Variation der OPSZ Absättigung (Verhältnis OPSZ zu Polyol konstant) mit zunehmendem Verhältnis von OPSZ zu Polyisocyanat eine Verringerung der Temperaturstabilität als auch der einzelnen Zersetzungstemperaturen

festgestellt. Jedoch wird erneut durch eine höhere Absättigung eine gesteigerte reaktive Vernetzung erzielt, weshalb die erhaltene Restmasse erneut über die theoretisch zu erwartenden Rückstandsmasse steigt.

**Tabelle 20:** Zusammenfassung der Ergebnisse von TGA-Messungen unter synthetischer Luftatmosphäre von unterschiedlichen Hybridschaumsystemen auf Basis des Materialsystems RP\_2 als auch dem Polyurethan-Materialsystem.

Eigenschaft	PUR Neat	Hybridschaumsystem ungefüllt					
		1:1	2,5:1	5:1	5% Abs.	12,5% Abs.	25% Abs.
T <sub>5%</sub> [°C]	299	235	245	196	199	245	236
Restmasse [%]	0	16	26	39	43	26	19
Kalk. Restmasse [%]	0	15	26	35	42	26	15
T <sub>1</sub> [°C]	-	225	194	189	189	194	209
T <sub>2</sub> [°C]	-	-	262	266	258	262	270
T <sub>3</sub> [°C]	393	297	311	325	301	311	279
T <sub>4</sub> [°C]	-	352	388	401	399	388	354
T <sub>5</sub> [°C]	585	620	683	705	721	683	567

Entsprechend ist es möglich, durch die Variation beider Verhältnisse das Zersetzungsverhalten aller Komponenten entscheidend zu beeinflussen, woraus sich auch synergistische Effekte für die Gesamtsysteme ergeben können.

Im direkten Vergleich der Hybridmaterialsysteme mit dem Referenzsystem, was ein stöchiometrisch eingestelltes reines Polyurethansystem darstellt, lässt sich ein Unterschied feststellen. Wie den TGA-Ergebnissen in **Tabelle 20** zu entnehmen ist, weist das reine Polyurethansystem eine höhere initiale Zersetzungstemperatur auf, obwohl der organische Anteil im Vergleich zu den OPSZ-modifizierten PUR-Systemen signifikant erhöht ist. Mit zunehmender Temperatur zeigt das reine Polyurethansystem jedoch eine rasche und vollständige Zersetzung, während die Hybridmaterialien signifikante Rückstände hinterlassen. Diese Beobachtungen konnten durch ergänzende Untersuchungen der Brandeigenschaften weiter untermauert werden. Sowohl das reine Polyurethansystem als auch die hybriden Schaumsysteme konnten die Anforderungen des UL94-V-Standards nicht erfüllen. Bei weiteren

Brandversuchen, insbesondere beim Limiting Oxygen Index (LOI) sowie Cone-Kalorimeter Messungen, traten deutliche Unterschiede zutage, wie in der nachfolgenden Tabelle zu sehen ist.

**Tabelle 21:** Zusammenfassung der Brandversuche (Cone-Kalorimeter-Messungen, LOI- und UL94-Versuche) für das Referenz-Polyurethansystem als auch Hybridschaumsysteme mit unterschiedlicher Materialzusammensetzung auf Basis des Materialsystems RP\_2, wobei durch TTI die Zeitspanne bis zur Entzündung, durch PHRR die maximale Wärmefreisetzungsrate, durch THR die Gesamt-Wärmefreisetzungsrate und durch TSR die gebildete Gesamt-Rauchmenge ausgedrückt wird.

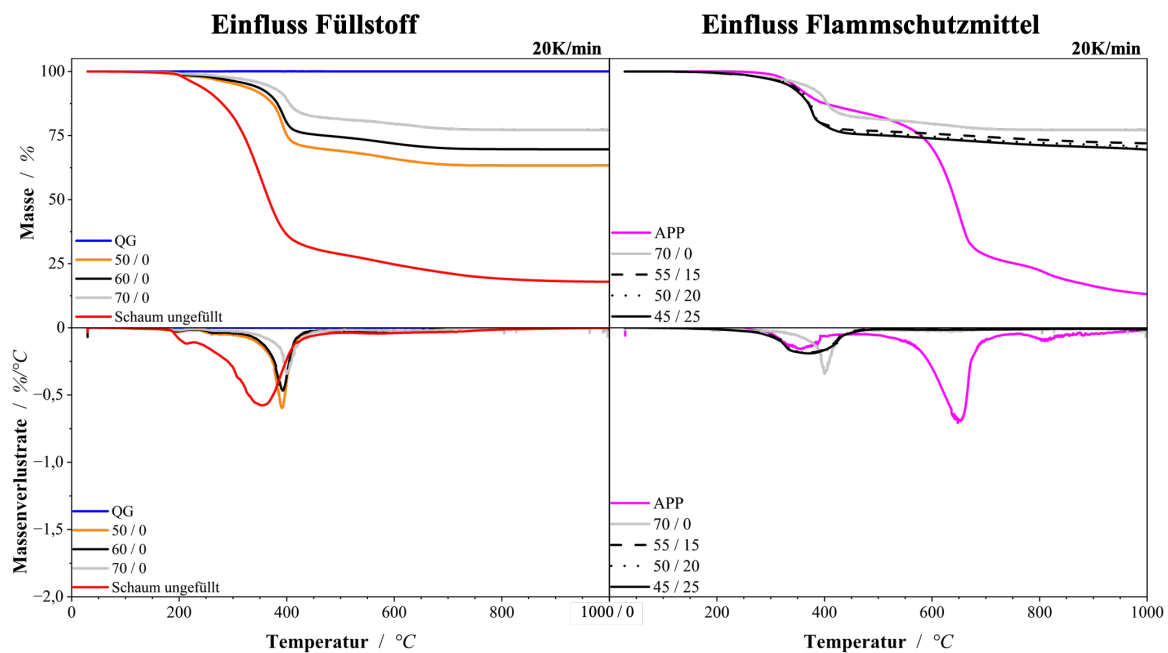
Eigenschaft	PUR Neat	Hybridschaumsystem ungefüllt					
		1:1	2,5:1	5:1	5% Abs.	12,5% Abs.	25% Abs.
LOI	19,7	20,2	19,1	18,3	17,2	18,6	19,1
TTI [s]	15	-	8	-	-	-	8
PHRR [kW/m <sup>2</sup> ]	945	-	772	-	-	-	772
THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	88,4	-	61,32	-	-	-	61,32
TSR/ ML [l/g]	11,14	-	27,30	-	-	-	27,30
UL94-Ranking	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB

Auffällig ist hierbei, dass die hybriden Materialsysteme einen geringeren minimalen Sauerstoffindex im Vergleich zu der reinen Polyurethan-Probe aufweisen, was im Einklang mit den TGA-Ergebnissen steht. Dabei zeigte sich, dass mit zunehmendem Mengenanteil sowie ungebundener Monomer- bzw. Oligomeranteile die erforderliche Sauerstoffkonzentration abnahm. Cone-Messungen belegten die frühere Entzündung des Hybridschaums im Vergleich zum Polyurethan-Material (vgl. TTI-Werte), wohingegen jedoch die maximale Wärmefreisetzungsrate als auch die Summe der freigesetzten Wärmemenge deutlich reduziert wurden. Entsprechend kann auch hier der Einfluss der reaktiven Vernetzung auf die Brandmechanismen mit dem OPSZ nachgewiesen werden.

### 6.6.2 Einfluss von anorganischen Füllstoffen auf die thermische Stabilität von Hybridschaumstoffsystemen

Trotz der verbesserten Temperaturstabilität der Hybridschaumsysteme sind aufgrund der extremen thermischen Belastungen im Schadensfall weitere Optimierungen erforderlich. Insbesondere durch die gezielte Zugabe partikulärer anorganischer Füllstoffe kann eine zusätzliche Erhöhung der Hochtemperaturbeständigkeit und der brandschutztechnischen

Eigenschaften erzielt werden. Zu diesem Zweck wurden keramische  $\text{SiO}_2$ -Partikel sowie partikuläre Flammenschutzmittel in das Schaumsystem eingebracht, um deren Einfluss auf die thermische Stabilität sowie die verzögerte thermische Zersetzung unter extremen Bedingungen zu untersuchen. Die Wirksamkeit dieser Modifikationen wird exemplarisch anhand des Hybrid-Schaumsystems RP\_2 erläutert, wozu nachfolgend die TGA bzw.- DTGA-Kurven der jeweiligen gefüllten Materialsysteme zu sehen sind.



**Abbildung 75:** Thermo-oxidativer Abbau des Hybridschaumsystems RP\_2 mit variierenden Füllstoffanteilen sowie -zusammensetzungen unter Luftatmosphäre gemessen mithilfe einer TGA. Angabe der Füllstoffzusammensetzung in Gew.-% als XX QG / XX APP.

Wie aus **Abbildung 75** ersichtlich, beeinflusst die Zugabe des temperaturstabilen keramischen Füllstoffs  $\text{SiO}_2$  sowohl die Zersetzungstemperaturen als auch die verbleibende Restmasse signifikant. Die Integration der Füllstoffe in das Schaum-Netzwerk führt zu einer deutlichen Erhöhung der Restmasse, wobei die Restmasse des Schaumsystems von 19 % auf schrittweise auf bis zu 77 % bei einem Füllstoffanteil von 70 Gew.-% gesteigert werden kann. Dabei ist festzustellen, dass sich die normierte Zersetzungstemperatur der polymeren Phase (Norm.  $T_{5\%}$ ) von ca.  $236^\circ\text{C}$  durch die Integration des Füllstoffs auf  $250^\circ\text{C}$  erhöht. Weiterhin wird auch das Veraschungsverhalten durch die  $\text{SiO}_2$ -Partikel beeinflusst, wie anhand der Differenz zwischen der theoretischen und der experimentell bestimmten Restmasse zu sehen ist (ca. 3 % Restmassen-Zugewinn). Dies weist auf eine verstärkte Rückstandsbiildung hin, die durch Wechselwirkungen zwischen der polymeren Matrix und den keramischen Füllstoffen begünstigt wird. Die charakteristischen Zersetzungstemperaturen

verschieben sich zu höheren Werten (vgl. **Tabelle 22**), da die anorganischen SiO<sub>2</sub>-Partikel eine physikalische Barriere für die Diffusion flüchtiger Zersetzungsprodukte bilden und gleichzeitig als Wärmesenken fungieren. Dies verlangsamt die Wärmeausbreitung innerhalb der Schaumstruktur, wodurch die thermische Zersetzung verzögert und eine homogenere Pyrolyse ermöglicht wird. Zudem katalysieren die Füllstoffe in höheren Konzentrationen die Bildung stabiler Kohlenstoffnetzwerke, was zu einer temperaturresistenteren Zersetzung sowie einer verbesserten mechanischen Stabilität im Hochtemperaturbereich führt.

**Tabelle 22:** Zusammenfassung der Ergebnisse von TGA-Messungen unter synthetischer Luftatmosphäre des Hybridschaumsystems RP\_2 mit unterschiedlichen Zusätzen an Füllstoffen. Angabe der Füllstoffzusammensetzung in Gew.-% als XX QG / XX APP.

Eigenschaft	Gefüllte Hybridschaumsysteme						
	RP_2	50 / 0	60 / 0	70 / 0	55 / 15	50 / 20	45 / 25
T <sub>5%</sub> [°C]	236	305	330	367	328	330	331
Norm. T <sub>5%</sub> [°C]	-	249	250	247	254	253	255
Restmasse [%]	19	63	70	77	68	70	73
Kalk. Restmasse [%]	-	59	67	75	62	58	54
T <sub>1</sub> [°C]	209	206	207	208	210	212	209
T <sub>2</sub> [°C]	-	-	-	-	-	-	-
T <sub>3</sub> [°C]	279	280	282	290	-	-	-
T <sub>4</sub> [°C]	354	390	397	402	371	370	372
T <sub>5</sub> [°C]	567	580	607	619	610	612	609

Die Wirkung der Füllstoffe auf das Brandverhalten wurde mittels Cone-Calorimetrie, Limiting Oxygen Index (LOI) und UL-94 untersucht. Die Cone-Messungen zeigen, dass mit steigendem Füllstoffanteil die Entzündungszeit (TTI) signifikant verlängert sowie sowohl die maximale (pHRR) als auch die gesamte freigesetzte Wärmemenge (tHRR) deutlich reduziert werden. Parallel steigt der LOI-Wert von 19,1 % auf 25,1 %, was auf eine verbesserte Sauerstoffbeständigkeit hinweist. Dennoch konnte trotz des erhöhten Füllstoffgehalts kein UL-94 V-0-Rating erreicht werden (NB, nicht bestanden).

Zur weiteren Verbesserung wurde Quarzgut teilweise durch Ammoniumpolyphosphat (APP) ersetzt. **Abbildung 75** zeigt TGA-Messungen entsprechender Proben mit variierendem

Phosphorgehalt (4,2–9,4 %) unter synthetischer Luft. Da in der Literatur eine Abschwächung der Flammschutzwirkung durch mineralische Füllstoffe beschrieben wird, wurden gezielt erhöhte APP-Konzentrationen eingesetzt. Das thermische Abbauverhalten entspricht im Wesentlichen dem der Quarzglas-Referenz, wobei die Zersetzungstemperaturen leicht reduziert sind – verursacht durch die Freisetzung flüchtiger Zersetzungsprodukte wie Wasser und Ammoniak. Die dabei entstehende Phosphorsäure führt über kondensierende Vernetzungsreaktionen zur Bildung von Polyphosphorsäure. Gleichzeitig erhöht sich die normierte Zersetzungstemperatur der polymeren Matrix auf ca. 255 °C. Besonders deutlich zeigt sich der Einfluss von APP auf den Rückstandsgehalt: Mit steigendem APP-Anteil nimmt die Charbildung signifikant zu, von ursprünglich 2 % auf bis zu 19 % der Einwaage. Die typischerweise im Bereich von 500–700 °C auftretende Fragmentierung der Polyphosphorsäure unter Bildung flüchtiger Phosphoroxide wird unterdrückt [190]. Stattdessen entstehen stabile, kohlenstoffreiche Rückstände, die als Indikator für eine Festphasenaktivität des Flamm- schutzmittels gewertet werden können.

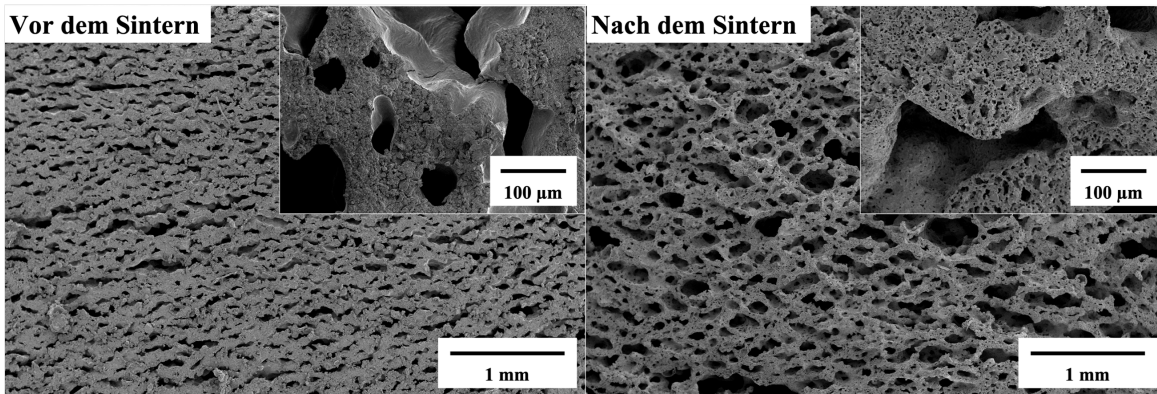
Weiterhin wird der synergetische Effekt aus APP und Quarzglas insbesondere im Hinblick auf die Wärmefreisetzung und Schutzmechanismen deutlich (vgl. **Tabelle 23**). Zwar führt ein steigender P-Gehalt zu einer früheren Entzündung, jedoch kann die pHRR von 384 kW/m<sup>2</sup> auf 270 kW/m<sup>2</sup> (25 % APP) reduziert werden. Auch die Gesamtwärmefreisetzung sinkt weiter mit steigendem APP-Anteil (30–32 %). Parallel dazu steigt allerdings die Rauchgasemission von 26,5 auf bis zu 52 l/g an, was auf eine veränderte Zersetzungsmechanik und eine erhöhte Rauchentwicklung hinweist.

**Tabelle 23:** Zusammenfassung der Brandversuche (Cone-Kalorimeter-Messungen, LOI- und UL94-Versuche) für das Referenz-Polyurethansystem als auch des Hybridschaumsystems RP\_2 ohne bzw. mit Füllstoffen. Hierbei wird durch TTI die Zeitspanne bis zur Entzündung, durch PHRR die maximale Wärmefreisetzungsrate, durch THR die Gesamt-Wärmefreisetzungsrate und durch TSR die gebildete Gesamt-Rauchmenge ausgedrückt. Angabe der Füllstoffzusammensetzung in Gew.-% als XX QG / XX APP.

<b>Probe</b>	<b>LOI</b>	<b>TTI / [s]</b>	<b>PHRR [kW/m<sup>2</sup>]</b>	<b>THRR / [MJ/m<sup>2</sup>]</b>	<b>TSR / [l/g]</b>	<b>UL94- Ranking</b>
PUR neat	19,7	15	945	88,4	11,2	NB
Ungefüllt	19,1	8	772	61,3	27,3	NB
50 /	20,0	21	454	33,2	25,0	NB
60 /	22,6	28	411	28,6	23,7	NB
70 /	25,1	33	384	25,3	26,5	NB
55 / 15	30,6	18	394	22,6	30,0	NB
50 / 20	33,6	21	302	21,8	40,8	V1
45 / 25	34,8	24	270	20,7	52,1	V0
40 / 30	36,8	26	220	22,1	54,2	V0

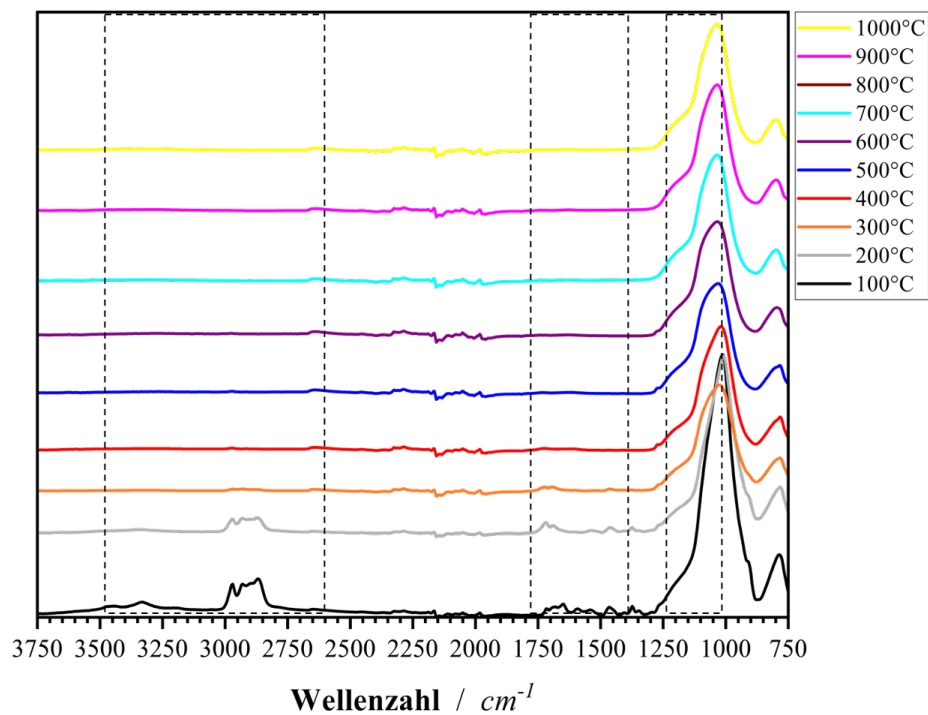
Analog hierzu konnte auch eine deutliche Verbesserung der LOI- bzw. UL94-Ergebnisse durch die Zugabe des Flammschutzmittels erzielt werden. Während ab einem P-Anteil von 7,8 % eine Einstufung gemäß UL94-VO erreicht wurde, konnte der minimal notwendige Sauerstoffindex von 25,1 % ausgehend, auf bis zu 34,8 % erhöht werden.

Dabei ist zu beachten, dass sich infolge der thermischen Belastung eine hochporöse, zelluläre Struktur ausbildet. Die vorherige Schaumstruktur bleibt auch nach der Pyrolyse intakt, zeigt keine sichtbaren Schädigungen und weist eine gute Druckstabilität auf, wie in der nachfolgenden Abbildung sichtbar ist.



**Abbildung 76:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Flammenschutzmittel versehenen Schaumsystems vor und nach der thermischen Belastung.

Aufgrund des im Anwendungsfall relevanten einseitigen Beflammungsszenarios ist, begünstigt durch die geringe Wärmeleitfähigkeit, mit einem ausgeprägten Temperaturgradienten in Richtung der benachbarten Batteriezelle zu rechnen. Die damit verbundene, temperaturabhängige Degradation der Ausgangspolymere und deren Umwandlung zu Rückstandsprodukten bzw. keramischen Phasen lässt sich mittels FTIR gut verfolgen. Die nachfolgende Abbildung zeigt hierzu die FTIR-Spektren des Materialsystems nach thermischer Auslagerung im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000 °C.



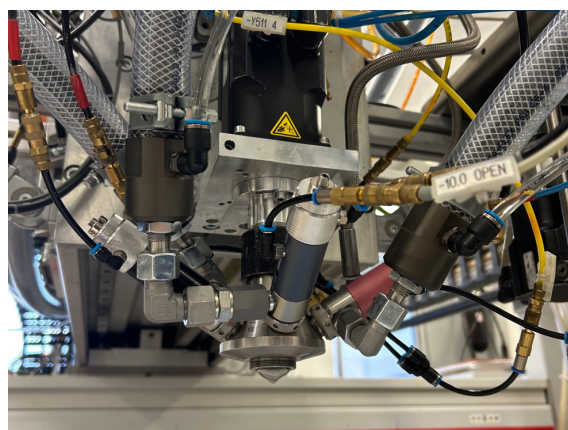
**Abbildung 77:** IR-Spektren bzgl. der Materialzusammensetzung des Materialsystems RP\_2\_40/30 nach temperaturabhängiger Auslagerung im Bereich von Raumtemperatur bis 1000 °C.

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, nehmen mit steigender Umgebungstemperatur die organischen Bindungsanteile, etwa die charakteristischen Polyurethan-Banden bei  $1740\text{ cm}^{-1}$ , infolge des beschriebenen Zersetzungsprozesses schrittweise ab. Ab etwa  $400\text{ °C}$  sind die organischen Signale nicht mehr nachweisbar; erhalten bleibt die anorganische Gerüststruktur mit den typischen Si–O–Si-Schwingungen sowie Banden, die der Si–CN-Netzwerkbildung zuzuordnen sind (vgl. Markierungen in **Abbildung 77**).

Entsprechend kann zusammengefasst werden, dass durch die reaktive Vernetzung als auch die Zugabe der partikulären Füllstoffe die Temperaturstabilität der Polyurethan-basierten Weichschäume entscheidend gesteigert werden konnten.

## 6.7 Validierung des neuartigen Materialsystems im industriellen Maßstab

Die Montage von Batteriesystemen für BEV erfordert einen komplexen und automatisierten Fertigungsprozess mit hohen industriellen Standards. Um die Verarbeitungseignung des neuartigen Materialsystems sicherzustellen, wurden Applikationsversuche auf einer industriellen Mehrkomponenten-Dosieranlage der Firma *RAMPF Production Systems GmbH & Co. KG* (Zimmern ob Rottweil, Deutschland) durchgeführt. Bei der Mehrkomponenten-Dosieranlage (vgl. **Abbildung 78**) wurde auf ein dynamisches Mischprinzip zurückgegriffen, welches bei dem vorliegenden hochviskosen sowie hochgefüllten Materialsystem entscheidende Vorteile gegenüber statischen Mixern besitzt.

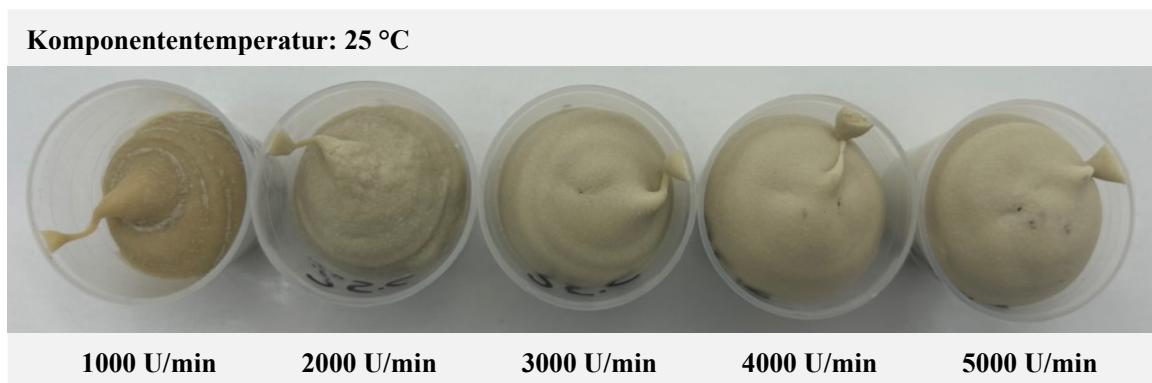


**Abbildung 78:** Mehrkomponenten-Dosieranlagenkopf der Fa. RAMPF Production Systems GmbH & Co. KG.

Für die Untersuchungen wurde ein Materialsystem (RP\_2-Basis) ausgewählt, welches sowohl im Vorfeld hinsichtlich der Verarbeitungsparameter optimiert wurde, als auch das beste

Eigenschaftsprofil im Hinblick auf die Zielanwendung aufzeigte. Bedingt durch unterschiedliche Anteile der Füllstoffe in den jeweiligen Komponenten resultierte während der Versuchsreihen ein konkretes Mischungsverhältnis der Komponenten zueinander im Gewichtsverhältnis von 77 zu 8 zu 15 Teilen (Komponente A zu Komponente B zu Komponente C). Für das Erreichen eines spezifischen Expansionsverhaltens und des damit verbundenen finalen Eigenschaftsprofils des Materialsystems, ist eine gleichmäßige Vermischung der Komponenten essentiell. Zur Beurteilung der Mischqualität wurden diverse Versuchsreihen durchgeführt, in denen neben der Anpassung der Drehzahl des dynamischen Mischkopfs (1000 – 5000 U/min) auch die Temperaturen der einzelnen Komponenten (20 – 35 °C) variiert wurden. Ein besonderes Augenmerk galt dabei nicht nur der Qualität der Mischung, sondern auch der Untersuchung des Expansionsverhaltens und der Verarbeitungszeiten, wobei die Laborprobe als Referenzprobe diente.

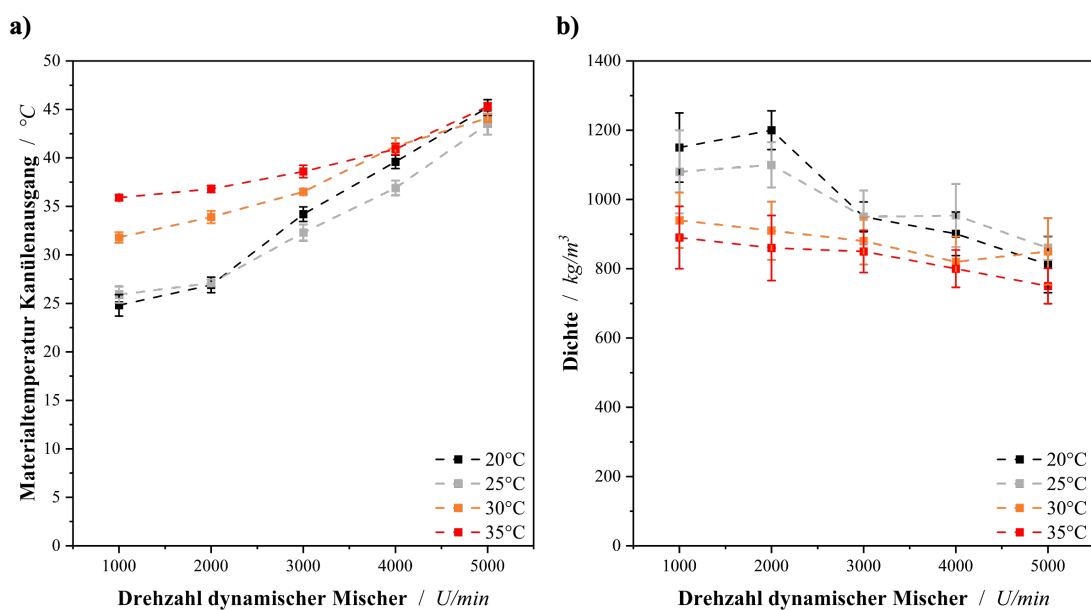
Durch die Drehzahl des dynamischen Mischkopfs kann dabei die Mischgüte des Materialsystems entscheidend beeinflusst werden, was besonders im Hinblick auf die geschäumten Proben in der nachfolgenden Abbildung ersichtlich wird.



**Abbildung 79:** Aufnahmen von Laborproben, welche mit unterschiedlichen Drehzahlen des dynamischen Mischers bei einer Komponententemperatur von 25°C hergestellt wurden.

Bei konstanter Ausgangstemperatur der Komponenten ist mit steigender Drehzahl eine Zunahme der Materialhomogenität zu sehen, was besonders bei der Betrachtung der Übersichtsaufnahmen der Oberflächen der jeweiligen Proben ersichtlich wird. Bei einer Mischerdrehzahl von 1000 sowie 2000 U/min zeigen die Proben noch deutliche Schlieren sowie größere Agglomerationen einzelner Komponenten. Ab einer Drehzahl von 3000 U/min ist eine homogene Oberfläche sowie eine einheitliche Materialfarbe zu erkennen. Die verbesserte Vermischung ist auf die intensivere mechanische Vermengung der einzelnen Komponenten zurückzuführen. Zudem führt die bei steigender Drehzahl erhöhte Scherbelastung zu einer

weiteren Temperaturerhöhung und somit zu einer Reduktion der Viskosität der einzelnen Komponenten, was den Mischprozess begünstigt. Diese Annahme kann durch die in **Abbildung 80** aufgetragenen Verläufe der Temperaturen der gemischten Materialien am Kanülenausgang bestätigt werden. Bei sämtlichen Ausgangstemperaturen der unterschiedlichen Komponenten ist eine stetige Zunahme der Materialtemperaturen im gemischten Zustand zu sehen. Die Zunahme der scherinduzierten Temperaturerhöhung nimmt dabei mit steigender Ausgangstemperatur der Materialien ab.



**Abbildung 80:** a) Auftragung der Temperaturen des gemischten Materials am Kanülenausgang in Abhängigkeit der Drehzahl des dynamischen Mixers sowie der Ausgangstemperaturen der Materialkomponenten. b) Auftragung der Dichte der geschäumten Materialproben in Abhängigkeit der Drehzahl des dynamischen Mixers sowie der Ausgangstemperaturen der Materialkomponenten.

Nebst den optischen Unterschieden der geschäumten Proben in der Materialhomogenität, sind weiterhin auch deutliche Unterschiede beim Expansionsverhalten zu erkennen. Im Hinblick der resultierenden Dichten der einzelnen Proben (vgl. **Abbildung 80**) wird deutlich, dass mit steigender Drehzahl eine verbesserte Expansion des Materialsystems resultiert. Dies kann zum einen erneut mit der verbesserten Homogenität der Mischungen, zum anderen aber auch mit der erhöhten Temperatur der Materialsysteme begründet werden. Materialproben, die bei einer Komponententemperatur von 25 °C unzureichend vermischt wurden, weisen eine hohe Materialdichte von 1081 g/cm<sup>3</sup> (bei 1000 U/min) auf. Im Gegensatz dazu kann durch eine homogene Durchmischung bei 4000 U/min unter denselben Bedingungen eine signifikante Reduktion der Materialdichte auf 923 g/cm<sup>3</sup> erreicht werden. In Folge der bei erhöhten Temperaturen verringerten Viskosität sowie verstärkten Schäumreaktion, ist

eine größere Expansion der Materialproben möglich. Die gleichzeitig mit der Temperaturerhöhung einhergehende Beschleunigung der Aushärtungsreaktion steht hierbei im Widerspruch zum verbesserten Expansionsverhalten. Dies äußert sich mitunter in einer nur geringfügigeren Abnahme der Dichte bei einer Drehzahl von 4000 - 5000 U/min.

Weiterhin ist anhand der Abbildung zu erkennen, dass durch eine Steigerung der Komponententemperatur das Expansionsverhalten entscheidend beeinflusst werden kann. Dies lässt erneut auf die Wechselwirkung zwischen erhöhter Temperatur und verändertem Aushärtungs- bzw. Aufschäumverhalten aus Kapitel 6.1.2 schließen. Veranschaulicht wird dies besonders durch die gemessenen Steig- sowie Klebefreizeiten (Definition siehe Kapitel 2.2.1), die in **Tabelle 24** aufgelistet sind.

**Tabelle 24:** Auflistung der gemessenen Reaktionszeiten (Steigzeiten und Klebefreizeiten) des Materialsystems bei unterschiedlichen Drehzahlen des dynamischen Mischkopfs als auch unterschiedlichen Ausgangstemperaturen der einzelnen Materialkomponenten.

Drehzahl dynamischer Mischer	Reaktionszeiten			
	Steigzeiten / Klebefreizeiten [Sekunden]			
U/min	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
1000	73 / 223	60 / 623	52 / 198	45 / 154
2000	58 / 201	61 / 608	51 / 171	39 / 116
3000	52 / 193	47 / 575	40 / 140	30 / 119
4000	51 / 146	39 / 502	32 / 135	25 / 102
5000	45 / 137	38 / 509	28 / 119	26 / 93
Labor	-	45 / 721	-	62 / 186

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, ist bei sämtlichen Materialproben mit zunehmender Komponententemperatur als auch Drehzahl des dynamischen Mixers sowohl eine Reduzierung der Steigzeit als auch der Klebefreizeit zu erkennen.

Dies basiert auf der zuvor beschriebenen homogeneren Vermischung sowie der temperaturabhängigen Aufschäum- sowie Aushärtungsreaktion. Dabei ist auffällig, dass sich bei hohen Drehzahlen die Materialkennwerte für unterschiedliche Komponententemperaturen annähern. Dies ist mit der scherinduzierten Erwärmung der Materialkomponenten zu begründen,

welcher den Effekt der unterschiedlichen Komponententemperaturen vor allem bei hohen Drehzahlen übertrumpft / ausmerzt (vgl. **Abbildung 80**).

Neben der Mischgüte sowie dem Aufschäumverhalten sind für kommerzielle Fertigungsprozesse auch Materialeigenschaften wie die Standfestigkeit, die Applikationsgenauigkeit sowie die Anwendung auf unterschiedlichen Substratoberflächen von Interesse. Aus diesem Grund wurden bei definierten Versuchsparametern (3000 U/min, 35 °C Komponententemperatur) Materialraupen auf drei unterschiedlichen Oberflächensubstraten aufgebracht und hinsichtlich der Applikationsgenauigkeit sowie der Standfestigkeit evaluiert. Wie der **Abbildung 81** zu entnehmen ist, zeigte sich bei allen drei Substratoberflächen (Glas, Aluminium, Aluminium beklebt mit blauer PET-Folie (Bluefilm)) ein homogenes Schaumbild, wobei keinerlei Verlaufen oder andere Defekte infolge einer möglichen Interaktion mit der Substratoberfläche zu sehen war. Weiterhin war bei allen drei Substraten eine sofortige Standfestigkeit der Materialien gegeben. Das lässt auf eine entsprechende Handlingsstabilität für direkt anschließende Verfahrensschritten schließen.



**Abbildung 81:** Übersichtsaufnahmen sowie Querschnittsbilder applizierter Raupenbahnen.

Basierend auf den obig aufgeführten Ergebnissen der Applikationsversuche kann von einer Maschinenfähigkeit und einer entsprechenden Verarbeitungsfähigkeit des Materialsystems auf industriellen Anlagen gesprochen werden. Es konnte demonstriert werden, dass durch gezielte Modifikation der Versuchsparameter ein signifikanter Einfluss auf das Verhalten des Materials ausgeübt werden kann.

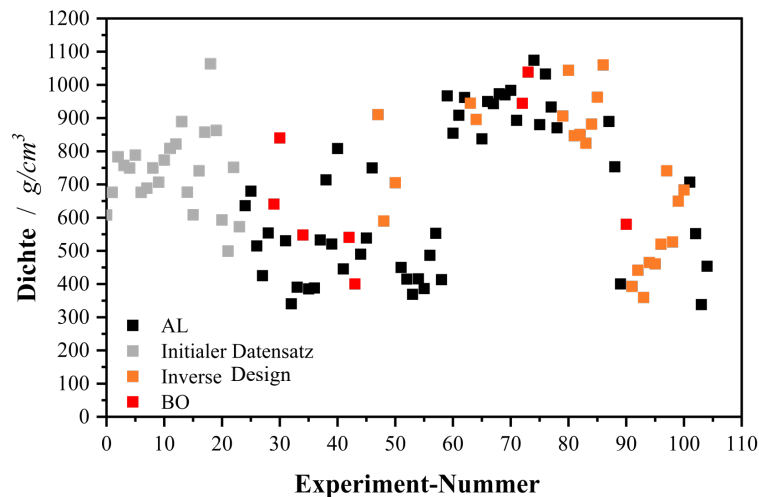
## 6.8 Datengetriebene Vorhersage und Optimierung von Materialeigenschaften

Die Entwicklung neuer Materialsysteme ist häufig mit erheblichem experimentellem Aufwand verbunden, insbesondere wenn mehrere Parameter gleichzeitig variiert werden müssen, um gezielt gewünschte Eigenschaften zu erzielen oder das System an neue Anforderungen und Umgebungsbedingungen anzupassen. Digitale Methoden bieten in diesem Zusammenhang ein hohes Potenzial zur Effizienzsteigerung, da sie den Versuchsaufwand durch gezielte Vorhersagen und Optimierungsstrategien deutlich verringern können. Insbesondere Machine-Learning (ML) basierte Tools konnten hier bereits vielversprechende Lösungen bieten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit ein ML-gestütztes Modell dazu in der Lage ist, zentrale Eigenschaften des zuvor beschriebenen Materialsystems zu prognostizieren und für inverse Designansätze zu verwenden. Zur systematischen Analyse des großen Zusammensetzungsraums der Schaumsysteme wurde zunächst ein umfangreicher virtueller Datensatz generiert. Ausgehend von einem experimentellen Datenstamm von 23 Materialformulierungen wurde ein virtueller Datenstamm erstellt, welcher als Grundlage für das Training eines Gaußschen Prozessmodells (GP) diente. Dabei wurden die eingesetzten Materialien hinsichtlich einzusetzender Gewichtsanteile als auch Materialverhältnisse reguliert, wie **Tabelle 10** zu entnehmen ist. Diese Filter wurden auch auf den virtuellen Datensatz angewendet, mit Hilfe dessen ein Gausches Prozess-Modell trainiert wurde. Dieses GP-Modell soll die Vorhersage der Ziel-Materialeigenschaften (Schaumdichte  $d$ , Spannung bei 30 % Kompression  $k_3$ ) ermöglichen. Neben diesem ermöglicht das GP-Modell auch die Quantifizierung der Vorhersageunsicherheit durch Angabe der Standardabweichung  $\sigma$ , in Folge dessen Bereiche mit einer hohen Unsicherheit identifiziert werden können. Für eine gezielte Verbesserung des Modells wurden entsprechend Materialformulierungen mit einer hohen Unsicherheit ausgewählt, geschäumt und experimentell charakterisiert. Die experimentell bestimmten Werte wurden erneut dem Datensatz hinzugefügt und das GP-Modell iterativ trainiert.

Hierbei ist zu beachten, dass während der gesamten Entwicklungsdauer des Modells eine Kombination aus dem obig beschriebenen Active-Learning Ansatz (AL), der Bayesischen

Optimierung (BO) als auch Inverse-Design Strategien genutzt wurde, um die Leistungsfähigkeit des Modells zu erhöhen.



**Abbildung 82:** Allgemeiner Überblick über alle durchgeführten Experimente, welche auf einem initialen Datensatz als auch ML-Strategien wie Active Learning (AL) sowie Bayesische Optimierung (BO) basieren.

Wie anhand der Abbildung zu entnehmen ist, wurden die AL- als auch die BO-Experimente für eine Erweiterung des Datensatzes genutzt, wohingegen über Inverse-Design Experimente die reale Vorhersage von konkreten Materialkennwerten getestet wurde.

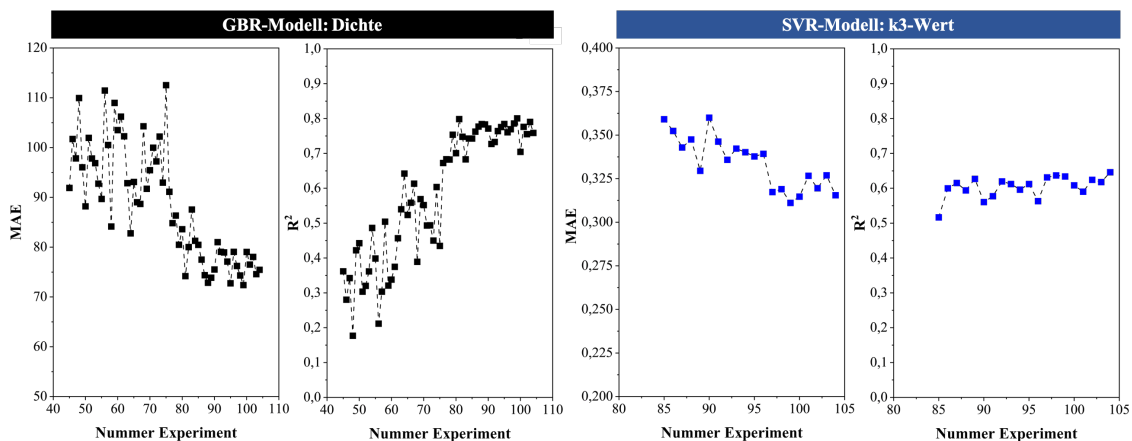
Im Weiteren ist zu berücksichtigen, dass in dem Active Learning Prozess unterschiedliche Machine-Learning Modelle verwendet wurden, welche eine differenzierte Eignung hinsichtlich der Optimierung der Zieleigenschaften besitzen. Bei dieser Forschungsarbeit wurden acht verschiedene Modelle untersucht (siehe Kapitel 5.6), wobei die Auswahl des passenden Modells über die Evaluierung der Modellgüte mittels vierfachen Kreuzvalidierung, bei der unter anderem auch der mittlere absolute Fehler (MAE) und das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  jedes Modells bestimmt wurden, durchgeführt wurde.

Bei der Einordnung etwaiger Ergebnisse ist zu beachten, dass die Qualität von Machine-Learning-Modellen maßgeblich von Größe und Diversität des zugrunde liegenden Datensatzes abhängt.

Um die unterschiedlichen Einflüsse sichtbar zu machen, wurde die Vorhersagegenauigkeit der beiden Zielgrößen ( $d$ ,  $k_3$ ) in Abhängigkeit von der Datensatzgröße für alle unterschiedliche ML-Modelle bestimmt. In der nachfolgenden Abbildung sind hierzu das jeweils am besten performende Modell für die unterschiedlichen Zielgrößen abgebildet. Das Modell *Gradient Boosting Regressor* (GBR) zeigte für die Schaumdichte und das Modell *Support*

*Vector Regressor* (SVR) für den  $k_3$ -Wert den geringsten mittleren absoluten Fehler bzw. den höchsten Bestimmtheitswert auf, was eine höhere Modellgenauigkeit widerspiegelt. Besonders datenintensive ML-Modelle (wie z.B. GBR und SVR) profitieren von größeren Datensätzen, da sie dadurch die Zusammenhänge zwischen Materialzusammensetzung und Schaumstoffeigenschaften besser erfassen können, während bei einem geringen Datensatz oftmals größere Vorhersagefehler auftreten.

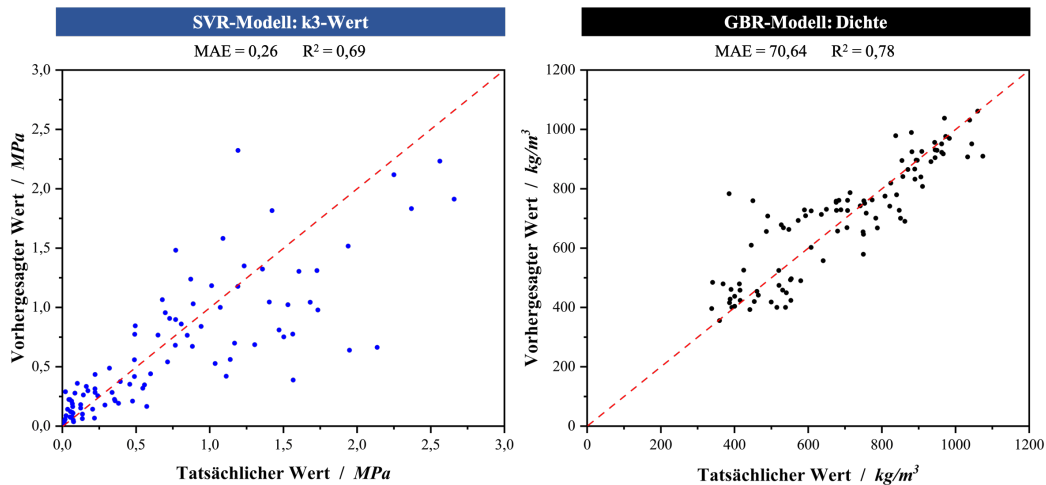
Basierend auf diesen Ergebnissen wurden die beiden Modelle für die iterativen Verbesserungszyklen genutzt, wohingegen die Ergebnisse der weiteren Modelle dem Anhang als auch der Literatur [191] zu entnehmen sind.



**Abbildung 83:** Auftragung des mittleren absoluten Fehlers (MAE) sowie des Bestimmtheitsmaß  $R^2$  in Abhängigkeit der Datenmenge für die beiden ML-Modelle Gradient Boosting Regressor (GBR) und Support Vector Regressor (SVR).

Zu berücksichtigen ist hierbei, dass in der obigen Abbildung der MAE- sowie der  $R^2$ -Wert einen Querschnitt über den gesamten Eigenschaftsbereich darstellt. Aufgrund der Datenlage ist es zudem möglich, dass die jeweiligen Modelle für bestimmte Eigenschaftsbereiche eine differenzierte Vorhersagegenauigkeit aufweisen.

Diese beschriebene Variabilität der ML-Modelle wird bei Betrachtung der nachfolgenden Abbildung deutlich. In dieser erfolgt eine Gegenüberstellung der vorhergesagten mit den experimentell bestimmten Werten beider zentralen Kenngrößen. Durch diese Paritätsdiagramme ist eine Beurteilung der Modellgüte bzw. eine direkte Vorhersagegenauigkeit des eingesetzten ML-Modells (GBR- bzw. SVR-Modell) anhand eines Zielgrößenbereichs möglich.



**Abbildung 84:** Paritätsdiagramme der Zielgrößen Dichte bzw.  $k_3$ -Wert basierend auf dem ML-Modell SVR bzw. GBR.

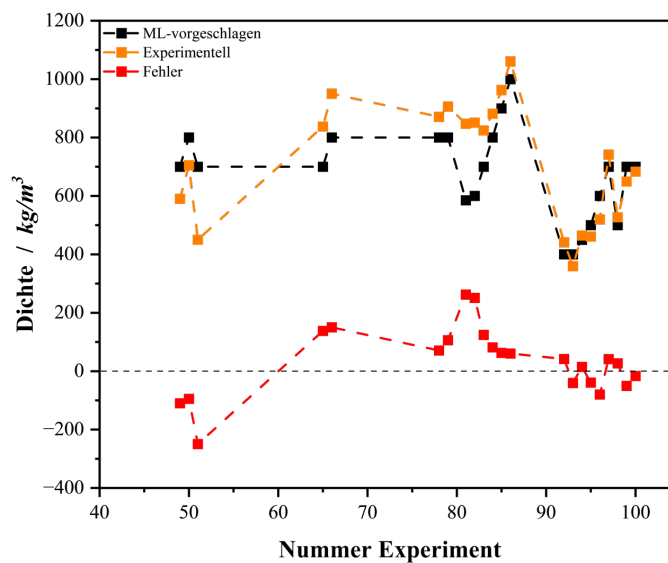
Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen, dass das Gradient Boosting Regressor (GBR)-Modell sehr präzise Dichtevorhersagen ermöglicht. Die prognostizierten Werte liegen nahezu exakt auf der idealen Paritätslinie (Vorhersage = Messwert), was auf minimale Abweichungen und eine hohe Genauigkeit schließen lässt. Diese Genauigkeit spiegelt sich auch in den niedrigen Mean Absolute Errors (MAE) und den Standardabweichungen wider. Es ist jedoch anzumerken, dass der Fehler in bestimmten Größenbereichen sehr gering ist, während in anderen noch Optimierungspotenzial besteht. Auch das Support Vector Regressor (SVR)-Modell überzeugt hinsichtlich der Vorhersage der mechanischen Festigkeit ( $k_3$ ), was sich durch die enge Streuung der Werte um die ideale Linie zeigt. Die Zuverlässigkeit des Modells liegt bei diesem Parameterbereich besonders im Spannungsintervallbereich von  $> 0,0$  bis  $1,5$  MPa. Allerdings nehmen die Abweichungen bei deutlich höheren Spannungswerten zu, was auf eine Einschränkung der Vorhersagegenauigkeit in diesem Bereich hinweist.

Ergänzend dazu steht auch der Inverse-Design Ansatz im Vordergrund dieser Forschungsarbeit. Bei diesem wird die Vorhersagegenauigkeit des Modells invers überprüft, indem der vorhandene Datensatz sequentiell nach bestimmten Eigenschaftsvorgaben gefiltert wird, und die erhaltene Materialformulierung experimentell überprüft wird. Hierbei wurden eine simultane Erzielung beider Zielgrößen anvisiert, wobei zuerst der Datensatz hinsichtlich der Schaumdichte gefiltert wurde, ehe die noch vorhandenen Materialformulierungen hinsichtlich passenden  $k_3$ -Werte gefiltert wurden.

Wie in **Abbildung 82** zu sehen ist, erfolgte die Durchführung dieser Inverse-Design Versuchsreihen immer alternierend nach einem größeren Block an AL- bzw. BO-

Versuchsreihen. Dadurch kann der inverse Designfehler in Abhängigkeit der Datensatzgröße, und damit einhergehend auch der Vorhersagegenauigkeit, aufgezeigt werden.

Analog zu den zuvor gezeigten Ergebnissen der AL-Versuchsreihen gilt für die Inverse-Design-Versuche auch, dass der Fehler zwischen vorhergesagten und experimentell bestimmten Werten für die Zielgröße der Materialdichte mit wachsender Datenmenge kontinuierlich abnimmt (vgl. **Abbildung 85**)



**Abbildung 85:** Auftragung der experimentell bestimmten Materialdichten als auch der Fehler bei Invers-Engineering Versuchsreihen mit wachsendem Datensatz.

Durch die iterative Integration neuer experimenteller Daten aus den Active-Learning Zyklen in das Modell konnte das inverse Design sukzessiv verfeinert werden. Gegen Ende des Trainingsprozesses erreichten die vom ML-Modell vorgeschlagenen Zusammensetzungen die gewünschte Zieldichte mit nur minimalen Abweichungen.

Somit kann gefolgert werden, dass der vorgestellte Ansatz eine effiziente Strategie für das inverse Design darstellt und die Identifikation optimaler Zusammensetzungen bei minimalem experimentellem Aufwand ermöglicht. Durch die gezielte Fokussierung auf Formulierungen, die sowohl alle Zielforderungen als auch die vorgegebenen Zusammensetzungsgrenzen erfüllen, wird eine effiziente Ressourcennutzung für Synthese und experimentelle Validierung sichergestellt. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass das Modell grundsätzlich verlässliche Vorhersagen liefert und damit eine Grundlage für die gezielte Materialentwicklung bietet. Für eine weiterführende, simultane Optimierung mehrerer Zielgrößen ist jedoch

eine Erweiterung des Datensatzes um zusätzliche Datenräume unerlässlich, um noch detaillierte Ergebnisse erzielen zu können.

## 6.9 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

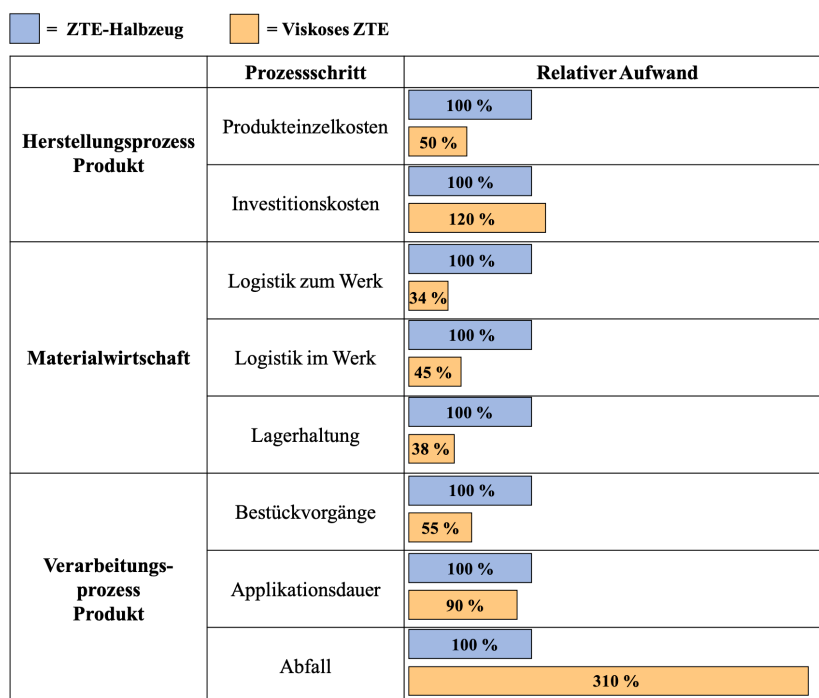
Es besteht die Notwendigkeit, die Kosten von batterieelektrischen Fahrzeugen sowohl auf Material- als auch auf Fertigungsseite zu reduzieren. In der vorliegenden Arbeit wurde hierfür bisher das technologische Eigenschaftsprofil eines potentiellen Substitutionsprodukts untersucht. Im folgenden Abschnitt erfolgt eine wirtschaftliche Bewertung der viskos applizierbaren reaktiven Schaumsysteme. Hierfür wurde das neuartige Materialsystem mit aktuell eingesetzten Halbzeugen verglichen. Ausgehend von exemplarischen Referenzprodukten erfolgt die Ermittlung möglicher Einsparungspotentiale entlang der gesamten Wertschöpfungskette des spezifischen Bauteils innerhalb des Fertigungsprozesses von Batteriemodulen moderner BEV. Dabei fand eine Unterscheidung in Bezug auf Herstellungskosten (Produkteinzelkosten inkl. Transportkosten zum Werk), Lagerverwaltung und -logistik, Maschinenbestückung sowie Abfallmanagement aus OEM-Sicht statt. Für die Berechnung der Investitionskosten der Verarbeitungstechnik werden die Abschreibungen und die kalkulatorischen Zinsen, jeweils über die Gesamtnutzungsdauer von fünf Jahren, summiert. Die jeweiligen Einflussgrößen (z.B. Prozesszeit, Bestückvorgänge, ...) werden relativ in Bezug zum bisherigen Prozess aufgeführt. Die Kosten pro Fügenschritt des Referenzverfahrens entsprechen jeweils 100 %. Zur Durchführung der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden sowohl qualitative als auch quantitative Daten aus Experteninterviews, umfangreicher Literaturrecherche und Marktdaten herangezogen. Hierbei wird jedoch darauf hingewiesen, dass die in dieser Analyse publizierten Daten ein anwendungsnahes Einsatzszenario abbilden und keine genauen Fertigungswerte darstellen.

Bei einer automatisierten Fertigung von BEV-Batteriesystemen werden 8 Batteriemodule à 25 Batteriezellen (in Summe 200 Batteriezellen pro Auto) mit 23 Zelltrennelementen pro Batteriemodul (in Summe 184 Stück pro Auto) verbaut. Mit einer durchschnittlichen Tagesproduktion von 1000 Autos und einem Fertigungsbetrieb von 240 Tagen pro Jahr ergibt sich eine Ausgangsgröße von 220.800.000 Stück eingesetzter Zelltrennelemente über die Laufzeit der Anlagen (5 Jahre). Produktseitig ist zu beachten, dass das Zelltrennelement zur Erfüllung seiner Funktion die komplette Batteriezellenseitenfläche ( $280 \text{ cm}^2$ ) bei einer Dicke von 4 mm bedecken muss und die Verarbeitung über eine fünffache Parallelisierung der

Anlagen realisiert wird. Es wird von einer einseitigen Verklebung der Zelltrennelemente ohne Betrachtung etwaig nachgelagerter Verarbeitungsschritte (z.B. Verpressen der Batteriezellen) ausgegangen, wobei etwaige Anpassungen des Qualitätsmanagements nicht mit einbezogen wurden.

### Darstellung der Kostenzusammensetzung

Im Folgenden werden die Einsparpotenziale des neuartigen Materialsystems gegenüber einem kommerziellen Halbzeug ermittelt. Dabei ist zu beachten, dass die Kostenbetrachtung ausschließlich materialbezogen erfolgt und standort- sowie maschinenunabhängig berechnet wurde. Dies bedeutet, dass keine Unterschiede hinsichtlich der anteiligen Kosten für Personal, Betrieb, Fläche oder Fixkosten in die Bewertung der Materialien eingeflossen sind. Eine ganzheitliche Betrachtung, die Skalierungseffekte und betriebliche Rahmenbedingungen einbezieht, könnte zu einer präziseren Einschätzung führen. Die relativen Aufwände beider Materialrouten sind in der nachfolgenden Abbildung aufgelistet.



**Abbildung 86:** Relative Kosten der einzelnen Prozessschritte für die Montage von Zelltrennelementen der beiden unterschiedlichen Produkte in Form von Halbzeugen (blau) und dem neuartigen Materialsystem (orange).

Derzeitig eingesetzte Halbzeuge besitzen, abhängig von der Dicke sowie der technischen Ausführung und Materialbasis des Zelltrennelements, vergleichsweise hohe Produkteinzelkosten. Das Produkt wird jeweils im unkomprimierten Zustand vom Zulieferer an den OEM geliefert. Dieser Ansatz erfordert hohe Logistik- und Lagerkapazitäten, die insbesondere in

großflächigen Produktionsumgebungen zusätzlichen Platzbedarf verursachen. Je nach Materialbasis der Halbzeuge ist zudem oft eine separate Verpackung erforderlich, um eine Freisetzung von Mahlstaub oder Faserbestandteilen zu verhindern. Weiterhin wird für die einseitige Befestigung des Halbzeugs auf der Seitenfläche der Batteriezelle ein Transferklebeband benötigt. Dieses besitzt an der Stirnseite eine produktspezifische Abziehlasche für Griffwerkzeuge, die für den automatisierten Betrieb nicht verformt werden darf. Dies bedingt eine besonders vorsichtige Handhabung beim Transport und der Lagerung, um Beschädigungen zu vermeiden. Die Notwendigkeit eines Schutzbereichs resultiert in einer ca. 20 %-igen Volumenerhöhung, die sich in der gesamten Lieferkette sowie in der werksinternen Logistik niederschlägt. Die Applikation erfolgt über mehrere 6-Achs-Roboter, die neben dem Abziehen des Liners auch die Platzierung sowie das Andrücken an das Werkstück automatisiert übernehmen. Beim Liner-Abzug ist eine moderate Verfahrensgeschwindigkeit erforderlich, um Delaminationen des Klebstoffbands zu vermeiden.

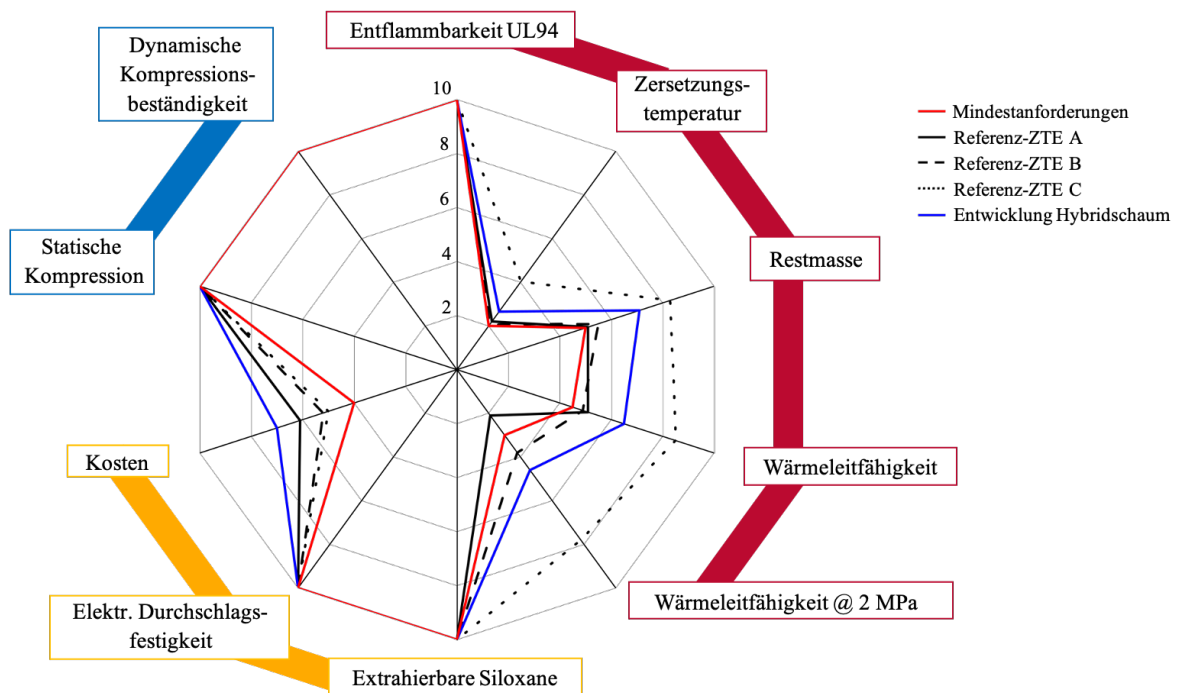
Das neuartige Materialsystem verfolgt hingegen einen anderen Ansatz. Aufgrund des einfachen Mischverfahrens ohne komplexe Verarbeitungsschritte sowie der vereinfachten Materialaufbereitung fallen die Produkteinzelkosten vergleichsweise gering aus. Trotz der einzuhaltenden Sicherheitsvorkehrungen und der Handhabung von Gefahrgut ergibt sich eine Kostenreduktion von etwa 50 %. Diese Einsparung ist jedoch stark von der Produktionsstabilität abhängig, da ungeplante Stillstände und Reinigungsaufwände den Kostenvorteil schmälern könnten. Ein zentraler Vorteil des Materialsystems liegt in der Logistik. Die Rohkomponenten weisen aufgrund der reaktiven Volumenexpansion beim Mischen einen deutlich geringeren Volumenbedarf auf (Expansionsfaktor Produkt: 2,45). Unter Berücksichtigung gängiger Lagertechnik (200-Liter-Gebinde) ergibt sich hieraus ein Einsparpotenzial von fast 60 %, das sich über die gesamte Lieferkette erstreckt, von der externen Zuliefererlogistik über die interne Lagerhaltung bis zur werksinternen Logistik an den Fertigungslinien. Die Möglichkeit, Material flexibel bedarfsgerecht anzumischen, reduziert zudem Lagerbestände und kann den Materialfluss optimieren. Weitere Einsparpotenziale ergeben sich bei der Verarbeitung. Die direkte Applikation des Materialsystems auf die Seitenflächen der Batteriezellen sowie der adhäsive Charakter des Beschichtungssystems machen das Transferklebeband und die damit verbundenen Prozessschritte überflüssig. Bedingt durch kürzere Taktzeiten (hohe Standfestigkeit, hohe Applikationsgenauigkeit) lassen sich Einsparungen von etwa 10 % realisieren. Hinsichtlich der Applikationstechnik ist anzumerken, dass für die

Verarbeitung des Materialsystems eine Mehrkomponenten-Dosieranlage mit dynamischem Mischkopf sowie robotergeführter Düsenführung erforderlich ist. Dies führt zu einem leicht erhöhten Investitionsbedarf von etwa 20 % im Vergleich zur bestehenden Halbzeug-Verarbeitung. Zudem ist die Integrationsfähigkeit in bestehende Produktionslinien zu berücksichtigen, da eine Umrüstung bestehender Fertigungssysteme möglicherweise Anpassungen an der Automatisierungstechnik erfordert. Ein kritischer Aspekt ist die hohe Reaktivität des Materials. Sollte es zu Defekten oder längeren Produktionsstillständen kommen, sind regelmäßige Spülzyklen notwendig, um ein Verkleben des Mischkopfes zu verhindern. Dies führt zu erhöhtem Materialabfall sowie steigenden Entsorgungsaufwendungen für leere Chemikalienbehälter und Reinigungsmittel. Die volumetrische Abfallmenge steigt dabei um etwa 310 %, was nicht nur ökonomische, sondern auch ökologische Implikationen mit sich bringt. Während das neue Materialsystem wirtschaftlich attraktiv erscheint, könnte eine Optimierung der Entsorgungsstrategien oder der Wiederverwendbarkeit bestimmter Komponenten die Nachhaltigkeitsbilanz verbessern.

Zusammenfassend bietet das neuartige Materialsystem deutliche wirtschaftliche Vorteile durch reduzierte Material-, Logistik- und Prozesskosten. Gleichzeitig erfordert die Implementierung jedoch initiale Investitionen, eine robuste Prozesssteuerung sowie Maßnahmen zur Reduktion der Abfallmengen. Die langfristige Wirtschaftlichkeit hängt entscheidend von der Produktionsstabilität als auch der Skalierung sowie der Optimierung der Entsorgungskosten ab.

## 6.10 Fazit Materialeigenschaften

Wie in den vorangegangenen Kapiteln erläutert, verfügen Hybridschaumsysteme analog zu Polyurethan-Weichschäumen über eine Vielzahl an Modifizierungs- und Anpassungsmöglichkeiten. Durch Variation der Materialkomponenten und Additivzusätze kann das Eigenschaftsprofil gezielt beeinflusst werden, wobei die Zugabe anorganischer Füllstoffe diesen Gestaltungsspielraum erweitert. Auf Grundlage des Entwicklungsprozesses und der daraus gewonnenen Erkenntnisse konnte eine Materialformulierung entwickelt und anwendungsgerecht angepasst werden, die den in Kapitel 2.1.6 definierten Anforderungen entspricht. In **Abbildung 87** ist ein Übersichtsdiagramm dargestellt, das die definierten Zielerfordernisse den erreichten Eigenschaften des entwickelten Systems und kommerziellen Vergleichsprodukten gegenüberstellt (Erläuterung der Skala im Anhang).



**Abbildung 87:** Auftragung des Eigenschaftsprofils des Materialsystems RP\_2 und kommerzieller ZTE in Abhängigkeit des Anforderungsprofils. Eine Definition der Skala ist dem Anhang zu entnehmen.

Die Abbildung zeigt, dass das Materialsystem RP\_2 mit einem Füllstoffanteil von  $> 70$  Gew.-% die geforderten Mindestwerte (rote Linie) in allen zuvor aufgestellten Grundanforderungen erfüllt bzw. übertrifft. Dabei sind jedoch charakteristische Unterschiede gegenüber den bislang eingesetzten Halbzeugen zu beachten, die aus dem abweichenden Materialkonzept (überwiegend Faservliese bzw. -matten) resultieren. Hinsichtlich der thermischen Stabilität ist, bedingt durch den jeweils hohen Anteil anorganischer Bestandteile, kein Unterschied festzustellen. In statischen Messungen der Wärmeleitfähigkeit werden vergleichbare Werte erzielt, wobei hinsichtlich der kompressionsabhängigen Wärmeleitfähigkeit jedoch ein Trend aufgezeigt werden konnte. Die faserbasierten Referenzhalbzeuge weisen vergleichbare oder sogar niedrigere Werte auf, was auf die geringere Relaxationsneigung infolge der Abwesenheit polymerer Netzwerkstrukturen zurückgeführt werden kann. Mit steigender Materialtemperatur (Temperaturgradient im Bauteil) ist von einer zusätzlichen Erweichung des Bauteils auszugehen, wodurch dieses Verhalten verstärkt werden könnte. Demgegenüber bietet das Hybridschaumsystem bei den mechanischen Eigenschaften deutliche Vorteile, die vor allem auf die Modifizierbarkeit und die gezielte Einstellbarkeit des Kompressionsverhaltens zurückzuführen sind. Darüber hinaus erfüllt das

System die Anforderungen an die elektrische Durchschlagsfestigkeit und zeigt eine Eignung im Hinblick auf potenziell extrahierbare Silikone. Die größten Unterschiede treten jedoch in Applikationstechnik und Kostenstruktur auf, wobei signifikante Einsparungspotentiale realisiert werden könnten.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Schaumstoffe aus Hybridmaterialien weisen ein hohes Potenzial auf, um in der Batteriezellfertigung als kostengünstige Alternativen bisher eingesetzte Halbzeuge zu ersetzen. Diese Arbeit liefert einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung und anwendungsorientierten Optimierung solcher hybrider Werkstoffsysteme für batterieelektrische Speichersysteme. Im Folgenden werden die technischen und wissenschaftlichen Erkenntnisse dieser Arbeit noch einmal systematisch zusammengefasst.

Aufbauend auf den in Kapitel 3 formulierten Forschungsfragen wurde im ersten Abschnitt zunächst ein grundlegendes Verständnis des Reaktionsverhaltens innerhalb der Hybrid-schaumsysteme erarbeitet. Im Zentrum der Untersuchungen der **Hypothese #1** standen hierbei die zeitliche Dynamik der Aushärtung und Schaumbildung, welche durch die unterschiedlichen Reaktivitäten der Materialkomponenten sowie der eingesetzten hydroxyfunktionalen Hilfsstoffe bestimmt wurden. Rheologische Untersuchungen und FTIR-Analysen lieferten detaillierte Einblicke in die ablaufenden Reaktionen und ermöglichten eine Identifikation des Absättigungsgrades der OPSZ-Komponente als zentrale Einflussgröße. Hierbei konnte speziell die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Aushärtungsreaktion zwischen der OPSZ sowie der Isocyanat-Komponente herausgearbeitet werden. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass in Abhängigkeit der Komponentenverhältnisse (OPSZ-Absättigung und NCO:OH-Verhältnis) auch das Nachhärtungsverhalten der OPSZ-Komponente stark beeinflusst wird. Hierbei zeigte sich eine zunehmende Einschränkung der Siloxanbildung im zeitlichen Reaktionsverlauf, was auf die reduzierte Beweglichkeit und Verfügbarkeit ungebundener OPSZ-Gruppen infolge vorangegangener kovalenter Vernetzung (insbesondere Urea- und Silyletherbindungen in Folge der Reaktion mit beiden Komponenten) zurückgeführt werden konnte. Aus diesen Erkenntnissen konnten erste grundlegende Zusammenhänge zwischen stöchiometrischer Zusammensetzung und Reaktionsverhalten abgeleitet werden. Daran anschließend erfolgte die Untersuchung reaktiver Additive (Glycerin, Butandiol sowie Wasser), welche aufgrund ihrer charakteristischen Funktionalitäten als Kettenvernetzer, -verlängerer und/oder als Treibmittel fungierten. Durch eine Variation der jeweiligen Gewichtsanteile der Zusatzstoffe war eine gezielte Kontrolle des Aushärtungsverhaltens gegeben, wodurch die Verarbeitungseigenschaften als auch das resultierende Eigenschaftsprofil stark variiert werden konnte.

Diese Informationen über die Struktur-Eigenschaftsbeziehung auf Basis der ungefüllten Schaumsysteme konnte im zweiten Abschnitt erfolgreich auf hochgefüllte Formulierungen übertragen werden. Zur Evaluierung der **Hypothese #2** wurden hierzu die Füllstoffart (keramische Füllstoffe und partikuläre Flammenschutzmittel) und -anteile in den untersuchten Materialsystemen gezielt variiert. Über die Evaluierung scherrheologischer Messungen als auch des Reaktionsverhaltens konnten synergistische bzw. antagonistische Zusammenhänge der hochgefüllten Materialsysteme erarbeitet werden, wobei letztlich Schaumsysteme mit einem Füllstoffanteil von  $> 70$  Gew.-% verarbeitet werden konnten. Diese neuartigen Schaumsysteme wurden hierbei sowohl hinsichtlich des Expansionsverhaltens, der Reaktionszeiten als auch der resultierenden Materialdichte optimiert. Die gezielte Einstellung der Viskosität durch partikuläre Additive hatte dabei unmittelbaren Einfluss auf die Zelldichte und Morphologie des Schaums und ermöglichte, mit Einbeziehung der Materialverhältnisse der Reaktionskomponenten, eine präzise Anpassung an anwendungsrelevante Anforderungen.

Im dritten Abschnitt erfolgte dann die Überprüfung der entwickelten Schaumsysteme hinsichtlich des grundlegenden Anforderungsprofils (**Hypothese #3**). Hierbei zeigten sich bei einer Analyse des Deformationsverhaltens erneut klare Abhängigkeiten des Eigenschaftsprofils von der Materialzusammensetzung als auch des Füllstoffgehalts. Im Hinblick auf die Temperaturstabilität der Materialsysteme konnte darüber hinaus ein positiver Einfluss der kovalenten, hybriden Netzwerkstruktur auf die thermische Stabilität des Systems aufgezeigt werden. Sowohl eine erhöhte Rückstandsmasse nach thermischer Belastung als auch eine Anhebung der Zersetzungstemperaturen der Einzelkomponenten konnten nachgewiesen werden. In Kombination mit detaillierten Wärmeleitfähigkeitsmessungen als auch elektrischen Durchschlagsversuchen konnte so die technische Eignung des Systems auf Coupon-Ebene belegt werden.

Nachdem die Erfüllung der grundlegenden Anforderungen des Materialsystems nachgewiesen werden konnte, wurde im vierten Abschnitt das entwickelte Hybridsystem unter praxisnahen Bedingungen auf einer industriellen Dosieranlage verarbeitet. Die Prüfung von **Hypothese #4** bestätigte sowohl die Maschinenfähigkeit als auch die Prozessstabilität des neuartigen Materialsystems. Hierzu wurden die grundlegenden Prozessparameter innerhalb typischer Arbeitsfenster systematisch variiert und in mehreren Versuchsreihen reproduzierbar eingestellt. Dabei konnten die Verarbeitungseignung sowie prozesstechnische Trends

identifiziert werden, die sich aus der gegenüber dem Labormaßstab abweichenden Verarbeitungstechnik ergaben. Die nachgewiesene Stabilität des Schäumprozesses unter industriellen Randbedingungen unterstreicht das Anwendungspotenzial des entwickelten Systems.

Ergänzend hierzu wurde im letzten Abschnitt im Rahmen der **Hypothese #5** eine datengestützte Materialoptimierung verfolgt und validiert. Hierfür wurde ein datenbasiertes Modell auf Basis des maschinellen Lernens etabliert, das im Sinne eines Reverse-Engineering-Ansatzes die Zusammenhänge zwischen Formulierung, Prozessparametern und resultierenden Eigenschaften systematisch abbilden und vorhersagen kann. Durch sukzessive Experimente sowie Iterationsschritte hinsichtlich der Modellauswahl sowie -optimierung konnte gezeigt werden, dass Zieleigenschaften wie die Schaumdichte oder auch mechanische Eigenschaften mit einer geringen Standardabweichung vorhergesagt werden können. Dieses Modell eröffnet Perspektiven für zukünftige Werkstoffoptimierungen und eine digitale Prozessbegleitung entlang der Wertschöpfungskette.

Zusammenfassend lässt sich daher festhalten, dass im Rahmen dieser Arbeit zentrale Einflussfaktoren auf das Materialverhalten hybrider Schaumsysteme systematisch identifiziert und in Form gezielter Eigenschaftsvariationen abgebildet werden konnten. Ausgehend vom Anwendungsbeispiel viskos applizierbarer Zelltrennelemente bilden die gewonnenen Erkenntnisse sowohl die Grundlage für eine anwendungsnahe Weiterentwicklung der Werkstoffe als auch den Ausgangspunkt für weiterführende Forschungsaktivitäten, was sich unter anderem in mehreren Erfindungsmeldungen ausdrückt.

Zum einen lässt die dynamische Entwicklung von Batteriespeichersystemen, und die damit einhergehende Verschiebung des Anforderungsprofils, eine Übertragung bzw. Adaptierung der hier entwickelten Werkstoffsysteme auf weitere Batterie- und Automobil-Anwendungen erwarten. Hierbei sind z.B. Applikationsbereiche wie Gasleitkanäle für thermisches Durchgehen oder Behälterbeschichtungen als mögliche Zielanwendungen zu nennen.

Zum anderen erweist sich das Zusammenspiel klassischer duroplastischer Komponenten mit Organopolysilazanen als vielversprechend für eine breitere Werkstoffplattform, die sowohl strukturelle als auch thermische Anforderungen adressiert. Während sich die vorliegenden Untersuchungen auf Basismaterialien konzentrierten, zeigt insbesondere die gezielte Vernetzung von OPSZ-Funktionen mit Isocyanaten hohes Potenzial für die Entwicklung hochtemperaturstabiler Systeme. Die Integration weiterentwickelter Polyisocyanate mit abgestufter

Reaktivität und definierter Molekülarchitektur könnte die Formulierung rein hybrider Polyharnstoffsysteme (Polyurea) ermöglichen und das thermische Eigenschaftsprofil weiter verbessern. Aufgrund der hohen Reaktivität der OPSZ-Komponente ist hierfür eine präzise Prozessführung (Kinetik, Misch- und Temperaturführung) unabdingbar, um die Übertragbarkeit auf industrielle Maßstäbe sicherzustellen. Darüber hinaus erscheint die Kombination von OPSZ mit weiteren duroplastischen Polymerklassen (reaktiv sowie inert) vielversprechend; insbesondere hochvernetzte Epoxidharze und Cyanatester könnten durch gezielte Hybridisierung von verbesserten thermischen und mechanischen Eigenschaften profitieren.

## 8. Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] International energy agency, „Net Zero by 2050 A Roadmap for the Global Energy Sector“, Zugegriffen: Mai 28, 2024. [Online]. Verfügbar unter: [www.iea.org/t&c/](http://www.iea.org/t&c/).
- [2] Europäische Kommission, „Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates über die Einrichtung eines Rahmens zur Erleichterung nachhaltiger Investitionen“, 2018, Zugegriffen: Mai 28, 2024. [Online]. Verfügbar unter: [https://ec.europa.eu/commission/sites/beta-political/files/juncker-political-guidelines-speech\\_de.pdf](https://ec.europa.eu/commission/sites/beta-political/files/juncker-political-guidelines-speech_de.pdf).
- [3] „State and Trends of Carbon Pricing 2023“, World Bank, Mai 2023. doi: 10.1596/39796.
- [4] N. Wassiliadis u. a., „Quantifying the state of the art of electric powertrains in battery electric vehicles: Range, efficiency, and lifetime from component to system level of the Volkswagen ID.3“, *eTransportation*, Bd. 12, S. 100167, Mai 2022, doi: 10.1016/J.ETTRAN.2022.100167.
- [5] X. G. Yang, T. Liu, und C. Y. Wang, „Thermally modulated lithium iron phosphate batteries for mass-market electric vehicles“, *Nat. Energy* 2021 62, Bd. 6, Nr. 2, S. 176–185, Jan. 2021, doi: 10.1038/s41560-020-00757-7.
- [6] A. Püttner, „Data Service Renewable Energies“. <https://www.zsw-bw.de/en/media-center/data-service.html> (zugegriffen Mai 28, 2024).
- [7] B. Impey, „Pkw-Absatz weltweit nach Antrieb bis 2040“. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1244924/umfrage/pkw-absatz-weltweit-nach-antrieb/> (zugegriffen Mai 28, 2024).
- [8] A. König, L. Nicoletti, D. Schröder, S. Wolff, A. Waclaw, und M. Lienkamp, „An overview of parameter and cost for battery electric vehicles“, *World Electr. Veh. J.*, Bd. 12, Nr. 1, S. 1–29, Feb. 2021, doi: 10.3390/WEVJ12010021.
- [9] J. Schöberl, M. Ank, M. Schreiber, N. Wassiliadis, und M. Lienkamp, „Thermal runaway propagation in automotive lithium-ion batteries with NMC-811 and LFP cathodes: Safety requirements and impact on system integration“, *eTransportation*, Bd. 19, S. 100305, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.ETTRAN.2023.100305.
- [10] E. Rahimzei, K. Sann, und M. Vogel, „Kompendium : Li - Ionen - Batterien“, *Dtsch. Kommission Elektrotechnik Elektron. Informationstechnik im DIN und VDE*, 2015.
- [11] L. Dormmann, K. Sann-Ferro, P. Heining, und J. Mähliß, „Kompendium: Li-Ionen-Batterien Grundlagen, Merkmale, Gesetze und Normen“, *VDE Verband der Elektrotechnik Elektron. Informationstechnik e. V., Frankfurt am Main, Ger.*, S. 1–30, 2021, [Online]. Verfügbar unter: <https://www.dke.de/resource/blob/933404/dd44d15918ce4d4aefc363a4ef1490e1/kompendium-li-io-batterien-2021-de-data.pdf>.
- [12] A. Romanello u. a., „Powering Europe ’s Green Revolution : Paving the Way to a More Resilient and Sustainable Battery Industry Research and Innovation Roadmap on Battery Technologies Acknowledgement“, 2023. [Online]. Verfügbar unter: [https://batterieseurope.eu/wp-content/uploads/2023/09/Batteries-Europe\\_Research-and-Innovation-Roadmap-2023\\_.pdf](https://batterieseurope.eu/wp-content/uploads/2023/09/Batteries-Europe_Research-and-Innovation-Roadmap-2023_.pdf).
- [13] B.-J. Lee u. a., „Development of high-energy non-aqueous lithium-sulfur batteries via redox-active interlayer strategy“, *Nat. Commun.*, Bd. 13, Nr. 1, S. 4629, Aug. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-31943-8.
- [14] J. Vetter u. a., „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries“, *J. Power Sources*, Bd. 147, Nr. 1–2, S. 269–281, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [15] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, und R. Staniewicz, „Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions“, *J. Power Sources*, Bd. 97–98, S. 13–21, Juli 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00722-4.
- [16] X. Zhang, J. Zhu, und E. Sahraei, „Degradation of battery separators under charge–discharge cycles“, *RSC Adv.*, Bd. 7, Nr. 88, S. 56099–56107, 2017, doi: 10.1039/C7RA11585G.
- [17] V. A. Agubra und J. W. Fergus, „The formation and stability of the solid electrolyte interface on the

- graphite anode“, *J. Power Sources*, Bd. 268, S. 153–162, Dez. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.024.
- [18] D. Aurbach, „Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries“, *J. Power Sources*, Bd. 89, Nr. 2, S. 206–218, Aug. 2000, doi: 10.1016/S0378-7753(00)00431-6.
- [19] T. L. M. Gewalt, „Beschleunigte Alterungscharakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen in der Fahrzeuganwendung“, Technische Universität München, 2021.
- [20] P. Arora, M. Doyle, und R. E. White, „Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 146, Nr. 10, S. 3543–3553, Okt. 1999, doi: 10.1149/1.1392512.
- [21] B. V. Ratnakumar, M. C. Smart, und S. Surampudi, „Effects of SEI on the kinetics of lithium intercalation“, *J. Power Sources*, Bd. 97–98, S. 137–139, Juli 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00682-6.
- [22] G. Pistoia, Hrsg., *Lithium-Ion Batteries Advances and Applications*. Elsevier, 2014.
- [23] „Electric Vehicle Parts - A123 Lithium Ion Prismatic Pouch Cell“. <https://grabcad.com/library/electric-vehicle-parts-a123-lithium-ion-prismatic-pouch-cell-1> (zugegriffen Aug. 01, 2025).
- [24] J. Warner, „Lithium-Ion and Other Cell Chemistries“, in *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design*, Elsevier, 2015, S. 65–89.
- [25] J. Tübke und K.-C. Möller, „Entwicklungsperspektiven für Zellformate von Lithium-Ionen-Batterien in der Elektromobilität“, *Fraunhofer-Allianz Batter.*, 2017, [Online]. Verfügbar unter: [https://www.batterien.fraunhofer.de/content/dam/batterien/de/documents/Allianz\\_Batterie\\_Zellformate\\_Studie.pdf](https://www.batterien.fraunhofer.de/content/dam/batterien/de/documents/Allianz_Batterie_Zellformate_Studie.pdf).
- [26] T. Waldmann, R.-G. Scurtu, K. Richter, und M. Wohlfahrt-Mehrens, „18650 vs. 21700 Li-ion cells – A direct comparison of electrochemical, thermal, and geometrical properties“, *J. Power Sources*, Bd. 472, S. 228614, Okt. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228614.
- [27] T. J. Park, „Samsung SDI, the next-generation ‚cylindrical battery‘ challenge - Targeting the finished car market“, 2022. <https://english.etnews.com/20220118200002> (zugegriffen Aug. 13, 2024).
- [28] R. Korthauer, Hrsg., *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [29] PEM, „Produktionsprozess einer Lithium-Ionen- Batterie zelle“. [https://www.pem.rwth-aachen.de/global/show\\_document.asp?id=aaaaaaaaaoqixv](https://www.pem.rwth-aachen.de/global/show_document.asp?id=aaaaaaaaaoqixv) (zugegriffen Aug. 13, 2024).
- [30] D. M. Becher, „Analyse und Vermeidung von thermischer Propagation in Lithium-Ionen-Batteriesystemen“, Universität Bayreuth, 2023.
- [31] T. Schlick, G. Hertel, B. Hagemann, E. Maiser, und M. Kramer, „Zukunftsfeld Elektromobilität - Chancen und Herausforderungen für den deutschen Maschinen- und Anlagenbau“, 2011.
- [32] S. Wen, „Cell balancing buys extra run time and battery life“, *Analog Appl. J.*, S. 14–18, 2009.
- [33] R. Dorn, R. Schwartz, und B. Steurich, „Battery management system“, in *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018, S. 165–175.
- [34] F. Zink, „Batteriekühlung von Elektrofahrzeugen - Erklärung und Aufbau“, 2022. <https://www.krafthand.de/artikel/haeufige-konzepte-der-batteriekuehlung-68343/> (zugegriffen Aug. 13, 2024).
- [35] J. Allen, „Review of polymers in the prevention of thermal runaway in lithium-ion batteries“, *Energy Reports*, Bd. 6, S. 217–224, Mai 2020, doi: 10.1016/j.egy.2020.03.027.
- [36] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, und X. He, „Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review“, *Energy Storage Mater.*, Bd. 10, S. 246–267, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2017.05.013.
- [37] S. Tobishima und J. Yamaki, „A consideration of lithium cell safety“, *J. Power Sources*, Bd. 81–82, S. 882–886, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(98)00240-7.

- [38] D. H. Doughty und A. A. Pesaran, „Vehicle Battery Safety Roadmap Guidance“, *Natl. Renew. Energy Lab.*, Nr. October, S. NREL/SR-5400-54404, 2012.
- [39] R. Bisschop, O. Willstrand, F. Amon, und M. Rosengren, *Fire safety of lithium-ion batteries in road vehicles*, Bd. 50. RISE Research Institute of Sweden, 2019.
- [40] R. Spotnitz und J. Franklin, „Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells“, *J. Power Sources*, Bd. 113, Nr. 1, S. 81–100, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00488-3.
- [41] K. Xu, „Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond“, *Chem. Rev.*, Bd. 114, Nr. 23, S. 11503–11618, Dez. 2014, doi: 10.1021/cr500003w.
- [42] B. Timke, M. Winter, und P. Niehoff, „Impact of Different Amounts of Lithium Plating on the Thermal Safety of Lithium Ion Cells“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 171, Nr. 7, S. 070538, Juli 2024, doi: 10.1149/1945-7111/ad637a.
- [43] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, und C. Chen, „Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery“, *J. Power Sources*, Bd. 208, S. 210–224, Juni 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.038.
- [44] F. Larsson, „Lithium-ion Battery Safety-Assessment by Abuse Testing, Fluoride Gas Emissions and Fire Propagation“, Chalmers University of Technology, 2017.
- [45] J. Dai u. a., „A rational design of separator with substantially enhanced thermal features for lithium-ion batteries by the polydopamine–ceramic composite modification of polyolefin membranes“, *Energy Environ. Sci.*, Bd. 9, Nr. 10, S. 3252–3261, 2016, doi: 10.1039/C6EE01219A.
- [46] Y. Zheng u. a., „In-depth investigation of the exothermic reactions between lithiated graphite and electrolyte in lithium-ion battery“, *J. Energy Chem.*, Bd. 69, S. 593–600, Juni 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2022.01.027.
- [47] H. F. Xiang u. a., „Thermal stability of LiPF<sub>6</sub>-based electrolyte and effect of contact with various delithiated cathodes of Li-ion batteries“, *J. Power Sources*, Bd. 191, Nr. 2, S. 575–581, Juni 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.045.
- [48] A. Kvasha u. a., „A comparative study of thermal runaway of commercial lithium ion cells“, *Energy*, Bd. 159, S. 547–557, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.06.173.
- [49] S. Mallick und D. Gayen, „Thermal behaviour and thermal runaway propagation in lithium-ion battery systems – A critical review“, *J. Energy Storage*, Bd. 62, S. 106894, Juni 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.106894.
- [50] D. Becher, M. Bauer, H. Döring, O. Böse, B. Friess, und M. A. Danzer, „Preventing thermal propagation in battery packs using enthalpy supported thermal barriers“, *J. Energy Storage*, Bd. 42, S. 103057, Okt. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.103057.
- [51] V. Oehl, „Adhesive and Sealing Systems for High-Voltage Batteries in Electric Vehicles“, *Adhes. Adhes. + SEALANTS*, Bd. 16, Nr. 4, S. 16–19, Dez. 2019, doi: 10.1007/s35784-019-0023-2.
- [52] Aspen Aerogels, „PyroThin Thermal Runaway Barrier for EVs“. <https://www.aerogel.com/product/pyrothin/>. (zugegriffen Sep. 10, 2025).
- [53] 3M, „Lösungen für die Entwicklung und Herstellung von Elektroauto-Batterien und Elektroantrieben“. [https://www.3mdeutschland.de/3M/de\\_DE/automobilhersteller-und-automobilzulieferer/anwendungen/elektroantrieb/](https://www.3mdeutschland.de/3M/de_DE/automobilhersteller-und-automobilzulieferer/anwendungen/elektroantrieb/) (zugegriffen Aug. 06, 2025).
- [54] „PROTEXX-SHIELD® 4300“. <https://www.systemsprotection.com/products/families/protexx-shield/protexx-shield-4300.php> (zugegriffen Nov. 03, 2025).
- [55] „3M™ Thermal Runaway Barrier 600/700 Serie“. [https://www.3mdeutschland.de/3M/de\\_DE/p/d/b5005200019/](https://www.3mdeutschland.de/3M/de_DE/p/d/b5005200019/) (zugegriffen Nov. 03, 2025).
- [56] VonRoll, „Shieldt products for battery protection“. [https://www.vonroll.com/app/uploads/2023/03/Broschure\\_ShieldT\\_Von\\_Roll\\_2022\\_Englisch.pdf](https://www.vonroll.com/app/uploads/2023/03/Broschure_ShieldT_Von_Roll_2022_Englisch.pdf) (zugegriffen Nov. 03, 2025).
- [57] Freudenberg Sealing Technologies, „Hitzeschilde erhöhen Batteriesicherheit von Elektrofahrzeugen“.

- <https://www.fst.com/de/news-stories/pressemitteilungen/2018/freudenberg-heatshieldsforbatteries-presse/> (zugegriffen Nov. 03, 2025).
- [58] C. Huber, „Phase Change Material in Battery Thermal Management Applications An assessment of efficiency and safety“, Technische Universität München, 2017.
- [59] M. M. Heyhat, S. Mousavi, und M. Siavashi, „Battery thermal management with thermal energy storage composites of PCM, metal foam, fin and nanoparticle“, *J. Energy Storage*, Bd. 28, S. 101235, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101235.
- [60] M. Rütters und F. Schels, „Mythos Silikonverbot in der Automobilindustrie“, *Adhaes. Kleb. und Dicht.*, Bd. 65, Nr. 5, S. 22–31, 2021, doi: 10.1007/s35145-021-0498-2.
- [61] M. Szycher, *Szycher's handbook of polyurethanes - 2nd Edition*. CRC Press, 2012.
- [62] M. Wirts, „Emission von Isocyanaten bei der Verarbeitung von Polyurethanklebstoffen“, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2000.
- [63] M. Kempf, „Polyurethanharze für Hochleistungs-Faserverbundwerkstoffe in Rotorblättern von Windenergieanlagen“, Universität Bayreuth, 2016.
- [64] H. Engels u. a., „Polyurethane: vielseitige Materialien und nachhaltige Problemlöser für aktuelle Anforderungen“, *Angew. Chemie*, Bd. 125, Nr. 36, S. 9596–9616, Sep. 2013, doi: 10.1002/ange.201302766.
- [65] V. Eilermann, „Synthese und Charakterisierung neuartiger aliphatischer High-Performance Polyurethan-Weichschäume“, Technische Universität Clausthal, 2021.
- [66] V. G. Krishnan, L. Fiorucci, A. Sarbu, und W. Drenckhan-Andreatta, „Characterizing the foaming process of polymers: Review of experimental methods“, *Adv. Colloid Interface Sci.*, Bd. 344, S. 103579, Okt. 2025, doi: 10.1016/j.cis.2025.103579.
- [67] C. Okolieocha, D. Raps, K. Subramaniam, und V. Altstädt, „Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004–2015) and future directions – A review“, *Eur. Polym. J.*, Bd. 73, S. 500–519, Dez. 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.11.001.
- [68] R. Herrington und K. Hooock, Hrsg., *Flexible Polyurethane Foams*. Midland: Dow, 1997.
- [69] D. Klemmner und V. Sendjarevic, *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. Hanser Fachbuch, 2004.
- [70] M. F. Sonnenschein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. Wiley, 2014.
- [71] A. W. Adamson und A. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- [72] J. Bicerano u. a., „Flexible Polyurethane Foams“, in *Polymeric Foams*, CRC Press, 2004, S. 173–252.
- [73] R. Landers, R and Modro, H and Hubel, „Influencing the cell structure of flexible polyurethane foams by additives“, *Proc. 2014 Polyurethane Tech. Conf. Dallas, TX, USA*, S. 22–24, 2014.
- [74] X. . Zhang, C. . Macosko, H. . Davis, A. . Nikolov, und D. . Wasan, „Role of Silicone Surfactant in Flexible Polyurethane Foam“, *J. Colloid Interface Sci.*, Bd. 215, Nr. 2, S. 270–279, Juli 1999, doi: 10.1006/jcis.1999.6233.
- [75] K. Uhlig, *Polyurethan-Taschenbuch*, 3. Aufl. Hanser Fachbuch, 2005.
- [76] K. Ashida, *Polyurethane and Related Foams*, 1. Aufl. CRC Press, 2006.
- [77] F. Uhlig und H. C. Marsmann, „Si NMR Some Practical Aspects“, Zugegriffen: Jan. 29, 2023. [Online]. Verfügbar unter: [www.gelest.com](http://www.gelest.com).
- [78] R. Leppkes, *Polyurethane: Ein vielseitiger Spezialkunststoff*, 6. Aufl. Süddeutscher Verlag onpact, 2012.
- [79] F. Xie, T. Zhang, P. Bryant, V. Kurusingal, J. M. Colwell, und B. Laycock, „Degradation and stabilization of polyurethane elastomers“, *Prog. Polym. Sci.*, Bd. 90, S. 211–268, März 2019, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.12.003.
- [80] M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. Rapra Technology Limited,

- 2005.
- [81] N. Adam u. a., „Polyurethanes“, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2005.
- [82] A. J. Peacock und A. Calhoun, „Polyurethanes“, in *Polymer Chemistry*, München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2006, S. 365–381.
- [83] „Making the CASE for Polyurethane Elastomers: Polyether Polyols vs. Polyester Polyols“. <https://www.bqnm.com/news/making-the-case-for-polyurethane-elastomers-85160166.html>.
- [84] B. D. Kaushiva und G. L. Wilkes, „Influence of diethanolamine (DEOA) on structure-property behavior of molded flexible polyurethane foams“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 77, Nr. 1, S. 202–216, Juli 2000, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000705)77:1<202::AID-APP27>3.0.CO;2-O.
- [85] M. F. Sonnenschein, *Polyurethanes*. Wiley, 2014.
- [86] N. V. Gama, A. Ferreira, und A. Barros-Timmons, „Polyurethane Foams: Past, Present, and Future“, *Materials (Basel)*, Bd. 11, Nr. 10, S. 1841, Sep. 2018, doi: 10.3390/ma11101841.
- [87] M. Modesti, N. Baldoïn, und F. Simioni, „Formic acid as a co-blowing agent in rigid polyurethane foams“, *Eur. Polym. J.*, Bd. 34, Nr. 9, S. 1233–1241, Sep. 1998, doi: 10.1016/S0014-3057(97)00263-2.
- [88] L. D. Heiliger und R. Montag, „Catalyst-system for the NCO-OH reaction (polyurethane formation)“, EP1065237A1, 2000.
- [89] W. L. Ko, „Deformations of Foamed Elastomers“, *J. Cell. Plast.*, Bd. 1, Nr. 1, S. 45–50, Jan. 1965, doi: 10.1177/0021955X6500100107.
- [90] H. X. Zhu, J. F. Knott, und N. J. Mills, „Analysis of the elastic properties of open-cell foams with tetrakaidecahedral cells“, *J. Mech. Phys. Solids*, Bd. 45, Nr. 3, S. 319–343, März 1997, doi: 10.1016/S0022-5096(96)00090-7.
- [91] A. N. Gent und A. G. Thomas, „Mechanics of Foamed Elastic Materials“, *Rubber Chem. Technol.*, Bd. 36, Nr. 3, S. 597–610, Juli 1963, doi: 10.5254/1.3539591.
- [92] J. M. Lederman, „The prediction of the tensile properties of flexible foams“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 15, Nr. 3, S. 693–703, März 1971, doi: 10.1002/app.1971.070150314.
- [93] M. F. Gibson, L.J.; Ashby, *Cellular Solids*, 2nd Aufl. Cambridge University Press, 1997.
- [94] L. J. Gibson, „The elastic and plastic behaviour of cellular materials“, University of Cambridge, 1981.
- [95] M. Avalle und A. Scattina, „Mechanical properties and impact behavior of a microcellular structural foam“, *Lat. Am. J. Solids Struct.*, Bd. 11, Nr. 2, S. 200–222, März 2014, doi: 10.1590/S1679-78252014000200004.
- [96] N. W. Ashcroft und D. N. Mermin, *Festkörperphysik*. De Gruyter Oldenbourg, 2001.
- [97] T. Li, G. Zhao, G. Wang, L. Zhang, und J. Hou, „Thermal-Insulation, Electrical, and Mechanical Properties of Highly-Expanded PMMA/MWCNT Nanocomposite Foams Fabricated by Supercritical CO<sub>2</sub> Foaming“, *Macromol. Mater. Eng.*, Bd. 304, Nr. 6, Juni 2019, doi: 10.1002/mame.201800789.
- [98] D. Hansen und G. A. Bernier, „Thermal conductivity of polyethylene: The effects of crystal size, density and orientation on the thermal conductivity“, *Polym. Eng. Sci.*, Bd. 12, Nr. 3, S. 204–208, Mai 1972, doi: 10.1002/pen.760120308.
- [99] K. Dong, K. Liu, Q. Zhang, B. Gu, und B. Sun, „Experimental and numerical analyses on the thermal conductive behaviors of carbon fiber/epoxy plain woven composites“, *Int. J. Heat Mass Transf.*, Bd. 102, S. 501–517, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.06.035.
- [100] M. A. Schuetz und L. R. Glicksman, „A Basic Study of Heat Transfer Through Foam Insulation“, *J. Cell. Plast.*, Bd. 20, Nr. 2, S. 114–121, März 1984, doi: 10.1177/0021955X8402000203.
- [101] A. N. Abramenko, A. S. Kalinichenko, Y. Burtser, V. A. Kalinichenko, S. A. Tanaeva, und I. P. Vasilenko, „Determination of the thermal conductivity of foam aluminum“, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, Bd. 72, Nr. 3, S. 369–373, Mai 1999, doi: 10.1007/BF02699196.
- [102] M. F. Gibson, L.J.; Ashby, „Thermal, electrical and acoustic properties of foams“, in *Cellular Solids*,

- Cambridge University Press, 1997, S. 283–308.
- [103] L. Shufen, J. Zhi, Y. Kaijun, Y. Shuqin, und W. K. Chow, „Studies on the Thermal Behavior of Polyurethanes“, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, Bd. 45, Nr. 1, S. 95–108, Feb. 2006, doi: 10.1080/03602550500373634.
- [104] S. T. McKenna und T. R. Hull, „The fire toxicity of polyurethane foams“, *Fire Sci. Rev.*, Bd. 5, Nr. 1, S. 3, Dez. 2016, doi: 10.1186/s40038-016-0012-3.
- [105] J.-J. He, L. Jiang, J.-H. Sun, und S. Lo, „Thermal degradation study of pure rigid polyurethane in oxidative and non-oxidative atmospheres“, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Bd. 120, S. 269–283, Juli 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.05.015.
- [106] R. H. Krämer, M. Zammarano, G. T. Linteris, U. W. Gedde, und J. W. Gilman, „Heat release and structural collapse of flexible polyurethane foam“, *Polym. Degrad. Stab.*, Bd. 95, Nr. 6, S. 1115–1122, Juni 2010, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.019.
- [107] K. Cherednichenko, E. Smirnov, M. Rubtsova, D. Repin, und A. Semenov, „New Fire-Retardant Open-Cell Composite Polyurethane Foams Based on Triphenyl Phosphate and Natural Nanoscale Additives“, *Polymers (Basel)*, Bd. 16, Nr. 12, S. 1741, Juni 2024, doi: 10.3390/polym16121741.
- [108] A. F. Baguian u. a., „Influence of Density on Foam Collapse under Burning“, *Polymers (Basel)*, Bd. 13, Nr. 1, S. 13, Dez. 2020, doi: 10.3390/polym13010013.
- [109] C. Wang, H. Chen, H. Li, J. Yu, X. Wang, und Y. Liu, „Review of emerging contaminant tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate: Environmental occurrence, exposure, and risks to organisms and human health“, *Environ. Int.*, Bd. 143, S. 105946, Okt. 2020, doi: 10.1016/j.envint.2020.105946.
- [110] „CHA opts for restriction of carcinogenic flame retardants in childcare articles“, 2018. [https://www.askreach.eu/echa-opts-for-restriction-of-carcinogenic-flame-retardants-in-childcare-articles/?utm\\_source=chatgpt.com](https://www.askreach.eu/echa-opts-for-restriction-of-carcinogenic-flame-retardants-in-childcare-articles/?utm_source=chatgpt.com).
- [111] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, und P. Dubois, „New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites“, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, Bd. 63, Nr. 3, S. 100–125, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.mser.2008.09.002.
- [112] P. Rybiński, G. Janowska, R. Dobrzyńska, und A. Kucharska, „Effect of halogenless flame retardants on the thermal properties, flammability, and fire hazard of cross-linked EVM/NBR rubber blends“, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Bd. 115, Nr. 1, S. 771–782, Jan. 2014, doi: 10.1007/s10973-013-3333-7.
- [113] M. M. S. Mohd Sabee u. a., „Flame Retardant Coatings: Additives, Binders, and Fillers“, *Polymers (Basel)*, Bd. 14, Nr. 14, S. 2911, Juli 2022, doi: 10.3390/polym14142911.
- [114] T. R. Hull, A. Witkowski, und L. Hollingbery, „Fire retardant action of mineral fillers“, *Polym. Degrad. Stab.*, Bd. 96, Nr. 8, S. 1462–1469, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.006.
- [115] „hybrid material“, in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2014.
- [116] G. Kickelbick, „Hybrid Materials – Past, Present and Future.“, *Hybrid Mater.*, 2014, doi: 10.2478/hyma-2014-0001.
- [117] F. Belva u. a., „Heat and fire resistance of polyurethane-polydimethylsiloxane hybrid material“, *Polym. Adv. Technol.*, Bd. 17, Nr. 4, S. 304–311, Apr. 2006, doi: 10.1002/pat.689.
- [118] F. Scheffler und J. D. Torrey, „Polymer-Derived Ceramics. - From Nano-Structure to Applications“, P. Colombo, R. Riedel, G. D. Soraru, und H.-J. Kleebe, Hrsg. Lancaster, PA: DEStech Publications, 2009, S. 358.
- [119] P. Greil, „Polymer Derived Engineering Ceramics“, *Adv. Eng. Mater.*, Bd. 2, Nr. 6, S. 339–348, Juni 2000, doi: 10.1002/1527-2648(200006)2:6<339::AID-ADEM339>3.0.CO;2-K.
- [120] G. Barroso, Q. Li, R. K. Bordia, und G. Motz, „Polymeric and ceramic silicon-based coatings – a review“, *J. Mater. Chem. A*, Bd. 7, Nr. 5, S. 1936–1963, Jan. 2019, doi: 10.1039/C8TA09054H.
- [121] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, und G. D. Soraru, „Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 93, Nr. 7, S. 1805–1837, Juli 2010,

- doi: 10.1111/J.1551-2916.2010.03876.X.
- [122] R. D'Elia, G. Dusserre, S. Del Confetto, N. Eberling-Fux, C. Descamps, und T. Cutard, „Cure kinetics of a polysilazane system: Experimental characterization and numerical modelling“, *Eur. Polym. J.*, Bd. 76, S. 40–52, März 2016, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.01.025.
- [123] J. J. Chruściel, *Silicon-Based Polymers and Materials*. De Gruyter, 2022.
- [124] R. G. Jones, W. Ando, und J. Chojnowski, Hrsg., *Silicon-Containing Polymers*. Springer Netherlands, 2000.
- [125] K. J. Wynne und R. W. Rice, „Ceramics Via Polymer Pyrolysisdagger“, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Bd. 14, Nr. 1, S. 297–334, Aug. 1984, doi: 10.1146/annurev.ms.14.080184.001501.
- [126] R. Sønderbæk-Jørgensen, S. Meier, K. Dam-Johansen, A. L. Skov, und A. E. Daugaard, „Reactivity of Polysilazanes Allows Catalyst-Free Curing of Silicones“, *Macromol. Mater. Eng.*, Bd. 307, Nr. 9, Sep. 2022, doi: 10.1002/mame.202200157.
- [127] R. S. Larson und M. E. Fuller, „Insulating materials comprising polysilazane, methods of forming such insulating materials, and precursor formulations comprising polysilazane“, US8598245B2, 2011.
- [128] W. Fink, „Beiträge zur Chemie der Si-N-Bindung, V. Zur Reaktion von Isocyanat mit der Si-N-Bindung“, *Chem. Ber.*, Bd. 97, Nr. 5, S. 1433–1438, Mai 1964, doi: 10.1002/cber.19640970529.
- [129] E. Kroke, Y.-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, und R. Riedel, „Silazane derived ceramics and related materials“, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, Bd. 26, Nr. 4–6, S. 97–199, Apr. 2000, doi: 10.1016/S0927-796X(00)00008-5.
- [130] M. Bengisu, „Applications of Ceramic Materials“, in *Engineering Ceramics. Engineering Materials.*, Springer, 2001, S. 407–445.
- [131] Y. R. Mahajan und R. Johnson, Hrsg., *Handbook of Advanced Ceramics and Composites*. Cham: Springer International Publishing, 2020.
- [132] Y. Li, E. Kroke, R. Riedel, C. Fasel, C. Gervais, und F. Babonneau, „Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly(ureamethylvinyl)silazanes to silicon-based ceramics“, *Appl. Organomet. Chem.*, Bd. 15, Nr. 10, S. 820–832, Okt. 2001, doi: 10.1002/aoc.236.
- [133] G. Barroso, M. Döring, A. Horcher, A. Kienzle, und G. Motz, „Polysilazane-Based Coatings with Anti-Adherent Properties for Easy Release of Plastics and Composites from Metal Molds“, 2020, doi: 10.1002/admi.201901952.
- [134] P. Furtat, M. Lenz-Leite, E. Ionescu, R. A. F. Machado, und G. Motz, „Synthesis of fluorine-modified polysilazanes via Si–H bond activation and their application as protective hydrophobic coatings“, *J. Mater. Chem. A*, Bd. 5, Nr. 48, S. 25509–25521, 2017, doi: 10.1039/C7TA07687H.
- [135] M. Günthner, K. Wang, R. K. Bordia, und G. Motz, „Conversion behaviour and resulting mechanical properties of polysilazane-based coatings“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Bd. 32, Nr. 9, S. 1883–1892, Juli 2012, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2011.09.005.
- [136] A. Horcher, K. Tangermann-Gerk, W. Krenkel, M. Schmidt, R. K. Bordia, und G. Motz, „Laser pyrolyzed organosilazane-based Al/ZrO<sub>2</sub> composite coating on stainless steel: Resulting microstructure and mechanical properties“, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, Bd. 19, Nr. 2, S. 856–865, März 2022, doi: 10.1111/IJAC.13917.
- [137] A. Lavedrine u. a., „Pyrolysis of polyvinylsilazane precursors to silicon carbonitride“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Bd. 8, Nr. 4, S. 221–227, Jan. 1991, doi: 10.1016/0955-2219(91)90098-K.
- [138] N. S. Choong Kwet Yive, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, und A. Vioux, „Silicon carbonitride from polymeric precursors: thermal cross-linking and pyrolysis of oligosilazane model compounds“, *Chem. Mater.*, Bd. 4, Nr. 1, S. 141–146, Jan. 1992, doi: 10.1021/cm00019a029.
- [139] X. Liu, Z. Ge, W. Zhang, und Y. Luo, „Preparation and properties of polyurethane coatings modified by polysilazane“, *High Perform. Polym.*, Bd. 32, Nr. 6, S. 611–619, Aug. 2020, doi: 10.1177/0954008319891758.
- [140] M. Bauer, D. Decker, F. Richter, und M. Gwiazda, „Hybridpolymere aus Cyanaten und Silazanen,

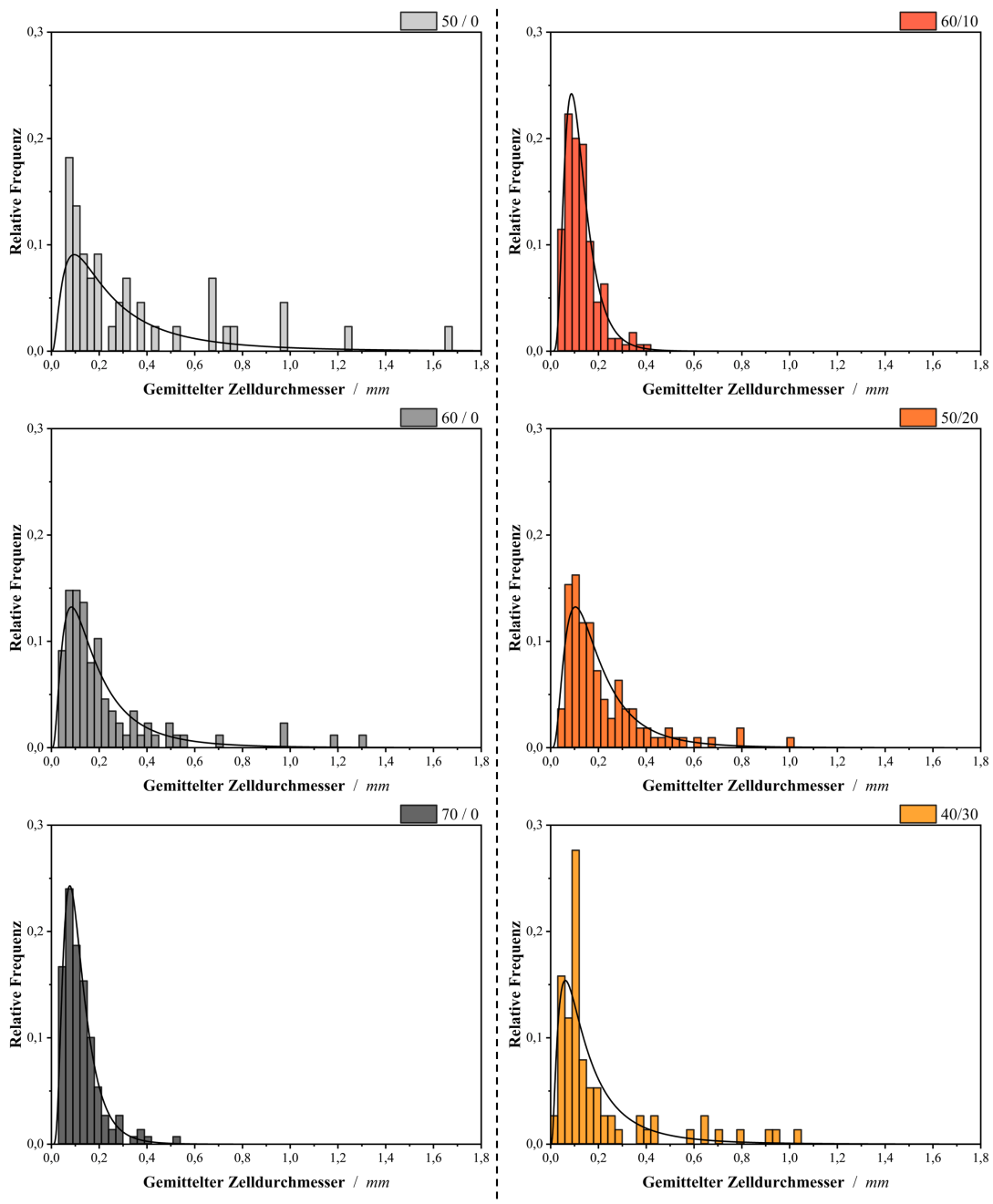
- Verfahren zur ihrer Herstellung sowie deren Verwendung“, DE 10 2009 013 410 A1, 2009.
- [141] S. Steffen, M. Bauer, D. Decker, und F. Richter, „Fire-retardant hybrid thermosetting resins from unsaturated polyesters and polysilazanes“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 131, Nr. 12, Juni 2014, doi: 10.1002/app.40375.
- [142] L. F. B. Ribeiro *u. a.*, „A novel PAN/silazane hybrid polymer for processing of carbon-based fibres with extraordinary oxidation resistance“, *J. Mater. Chem. A*, Bd. 5, Nr. 2, S. 720–729, Jan. 2017, doi: 10.1039/C6TA09293D.
- [143] T. Coan, G. S. Barroso, R. A. F. Machado, F. S. de Souza, A. Spinelli, und G. Motz, „A novel organic-inorganic PMMA/polysilazane hybrid polymer for corrosion protection“, *Prog. Org. Coatings*, Bd. 89, S. 220–230, Dez. 2015, doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.09.011.
- [144] J. Li *u. a.*, „AI Applications through the Whole Life Cycle of Material Discovery“, *Matter*, Bd. 3, Nr. 2, S. 393–432, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.matt.2020.06.011.
- [145] E. O. Pyzer-Knapp *u. a.*, „Accelerating materials discovery using artificial intelligence, high performance computing and robotics“, *npj Comput. Mater.*, Bd. 8, Nr. 1, S. 84, Apr. 2022, doi: 10.1038/s41524-022-00765-z.
- [146] Y. Liu *u. a.*, „Machine learning in materials genome initiative: A review“, *J. Mater. Sci. Technol.*, Bd. 57, S. 113–122, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jmst.2020.01.067.
- [147] C. Lv *u. a.*, „Machine Learning: An Advanced Platform for Materials Development and State Prediction in Lithium-Ion Batteries“, *Adv. Mater.*, Bd. 34, Nr. 25, Juni 2022, doi: 10.1002/adma.202101474.
- [148] S. M. Moosavi, K. M. Jablonka, und B. Smit, „The Role of Machine Learning in the Understanding and Design of Materials“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 142, Nr. 48, S. 20273–20287, Dez. 2020, doi: 10.1021/jacs.0c09105.
- [149] A. K. Cheetham und R. Seshadri, „Artificial Intelligence Driving Materials Discovery? Perspective on the Article: Scaling Deep Learning for Materials Discovery“, *Chem. Mater.*, Bd. 36, Nr. 8, S. 3490–3495, Apr. 2024, doi: 10.1021/acs.chemmater.4c00643.
- [150] R. Q. Albuquerque, F. Rothenhäusler, und H. Ruckdäschel, „Designing formulations of bio-based, multicomponent epoxy resin systems via machine learning“, *MRS Bull.*, Bd. 49, Nr. 1, S. 59–70, Jan. 2024, doi: 10.1557/s43577-023-00504-9.
- [151] F. L. Lee *u. a.*, „Comparison of Machine Learning Methods towards Developing Interpretable Polyamide Property Prediction“, *Polymers (Basel)*, Bd. 13, Nr. 21, S. 3653, Okt. 2021, doi: 10.3390/polym13213653.
- [152] Z. Heidari und M. A. Sobati, „Evaluation of the flammability characteristics of alkyl esters: New QSPR models“, *J. Mol. Liq.*, Bd. 387, S. 122697, Okt. 2023, doi: 10.1016/j.molliq.2023.122697.
- [153] E. Kazemi-Khasragh, J. P. Fernández Blázquez, D. Garoz Gómez, C. González, und M. Haranczyk, „Facilitating polymer property prediction with machine learning and group interaction modelling methods“, *Int. J. Solids Struct.*, Bd. 286–287, S. 112547, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2023.112547.
- [154] R. Bhowmik, S. Sihn, R. Pachter, und J. P. Vernon, „Prediction of the specific heat of polymers from experimental data and machine learning methods“, *Polymer (Guildf)*, Bd. 220, S. 123558, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.123558.
- [155] H. Zhang, W. (Wayne) Chen, A. Iyer, D. W. Apley, und W. Chen, „Uncertainty-Aware Mixed-Variable Machine Learning for Materials Design“. Aug. 29, 2022, doi: 10.21203/rs.3.rs-1987975/v1.
- [156] R. Q. Albuquerque, F. Rothenhäusler, P. Gröbel, und H. Ruckdäschel, „Multi-Objective Optimization of Sustainable Epoxy Resin Systems through Bayesian Optimization and Machine Learning“, *ACS Appl. Eng. Mater.*, Bd. 1, Nr. 12, S. 3298–3308, Dez. 2023, doi: 10.1021/acsaenm.3c00590.
- [157] P. Endres *u. a.*, „Systematic copolymer screening for foaming experiments supported by computational methods“, *J. Mater. Chem. A*, Bd. 11, Nr. 47, S. 26183–26192, 2023, doi: 10.1039/D3TA06062D.
- [158] J. R. Deneault *u. a.*, „Toward autonomous additive manufacturing: Bayesian optimization on a 3D

- printer“, *MRS Bull.*, Bd. 46, Nr. 7, S. 566–575, Juli 2021, doi: 10.1557/s43577-021-00051-1.
- [159] F. Omoruwou, A. A. Ojugo, und S. E. Ildigwe, „Strategic Feature Selection for Enhanced Scorch Prediction in Flexible Polyurethane Form Manufacturing“, *J. Comput. Theor. Appl.*, Bd. 1, Nr. 3, S. 346–357, Feb. 2024, doi: 10.62411/jcta.9539.
- [160] A. Admasu, D. Upadhyay, R. Couvreur, J. Tardiff, A. Kiziltas, und P. Blanchard, „Deep Learning Image-based Design of Graphene-reinforced Polyurethane Foams“, Bd. 48124, Nr. D1, 2022, [Online]. Verfügbar unter: [www.aaai.org](http://www.aaai.org).
- [161] P. Sharma und V. R. Prasath Kumar, „Prediction and analysis of sandwich panel with rice husk and polyurethane foam using machine learning model“, *Asian J. Civ. Eng.*, Bd. 24, Nr. 8, S. 3009–3021, Dez. 2023, doi: 10.1007/s42107-023-00691-5.
- [162] Joseph Andrew Pugar, „Multiscale Modeling of Polyurethane Properties via Latent Variables with Hierarchical Machine Learning“, Bd. 2, 2023.
- [163] M. KGaA, „214049 Durazane® 1800 - technical datasheet“. [https://www.merckgroup.com/Products/PM/global/TDS\\_214049\\_Durazane\\_1800\\_Merck.pdf](https://www.merckgroup.com/Products/PM/global/TDS_214049_Durazane_1800_Merck.pdf) (zugegriffen Apr. 11, 2025).
- [164] M. Hoffmann *u. a.*, „Photoinduced thiol-ene “click” chemistry for resource-efficient curing of polysilazane-based coatings and its effects on coating property profile“, *Open Ceram.*, Bd. 15, S. 100384, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.oceram.2023.100384.
- [165] E. Philippow, *Taschenbuch Elektrotechnik*, 6. Aufl. Verlag Technik, 1982.
- [166] V. Meier, „Bericht über den aktuellen Stand der Transient Hot-Bridge Technik“, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, 2011.
- [167] Linseis Messgeraete GmbH, „Was ist die Heizdrahtmethode (Transient Hot Bridge)?“ <https://www.linseis.com/methoden/transient-hot-bridge-thb/> (zugegriffen Jan. 09, 2025).
- [168] T. Mitterlehner, „Auslegung und Charakterisierung additiv gefertigter Formeinsätze für Spritzgießwerkzeuge“, Johannes Kepler Universität Linz, 2020.
- [169] „TIM-Tester“, 2024. <https://www.zfw-stuttgart.info/tim-tester> (zugegriffen März 04, 2025).
- [170] „UL 94 Brandklassifikationstests für Kunststoffmaterialien“, 2017. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=j&opi=89978449&url=https://www.apra.de/wp-content/uploads/2017/12/UL\\_94\\_Brandklassifikationstest\\_apra\\_plast\\_de.pdf&ved=2ahUKEwiTk9Df6IqHAXv1\\_wIHSMKDasQFnoECB8QAQ&usq=AOvVaw3sCNdaq7YSYVx2s9P8xZQv](https://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=j&opi=89978449&url=https://www.apra.de/wp-content/uploads/2017/12/UL_94_Brandklassifikationstest_apra_plast_de.pdf&ved=2ahUKEwiTk9Df6IqHAXv1_wIHSMKDasQFnoECB8QAQ&usq=AOvVaw3sCNdaq7YSYVx2s9P8xZQv).
- [171] L. Wan, C. Deng, Z.-Y. Zhao, H. Chen, und Y.-Z. Wang, „Flame Retardation of Natural Rubber: Strategy and Recent Progress“, *Polymers (Basel)*, Bd. 12, Nr. 2, S. 429, Feb. 2020, doi: 10.3390/polym12020429.
- [172] R. Q. Albuquerque, J. Meuchelböck, und H. Ruckdäschel, „A unified approach for evaluating mechanical compression tests for polymer bead foams“, *J. Polym. Sci.*, Bd. 62, Nr. 6, S. 1034–1043, März 2024, doi: 10.1002/pol.20230704.
- [173] „IR Spectroscopy Tutorial: Amines“. <https://www.orgchemboulder.com/Spectroscopy/irtutor/aminesir.shtml> (zugegriffen Mai 08, 2025).
- [174] K. Odinaka, D. Hogg, und K. Vivek, „A method of curing a layer deposited on a substrate and a substrate made using the method.“, WO2025155201A1.
- [175] „GESTIS-Stoffdatenbank“. <https://gestis.dguv.de/data?name=011980>.
- [176] E. Yilgör und I. Yilgör, „Influence of soft segment structure, hydrogen bonding, and diisocyanate symmetry on morphology and properties of segmented thermoplastic polyurethanes and polyureas“, *Turkish J. Chem.*, Bd. 47, Nr. 5, S. 1007–1017, 2023, doi: 10.55730/1300-0527.3591.
- [177] B. Pukánszky Jr. *u. a.*, „Effect of Interactions, Molecular and Phase Structure on the Properties of Polyurethane Elastomers“, in *Colloids for Nano- and Biotechnology*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 218–224.
- [178] I. S. Protsak, Y. M. Morozov, W. Dong, Z. Le, D. Zhang, und I. M. Henderson, „A 29Si, 1H, and 13C

- Solid-State NMR Study on the Surface Species of Various Depolymerized Organosiloxanes at Silica Surface“, *Nanoscale Res. Lett.*, Bd. 14, Nr. 1, S. 160, Dez. 2019, doi: 10.1186/s11671-019-2982-2.
- [179] R. H. Glaser, G. L. Wilkes, und C. E. Bronnimann, „Solid-state  $^{29}\text{Si}$  NMR of TEOS-based multifunctional sol-gel materials“, *J. Non. Cryst. Solids*, Bd. 113, Nr. 1, S. 73–87, Nov. 1989, doi: 10.1016/0022-3093(89)90320-7.
- [180] R. R. Rao *u. a.*, „The kinetics of polyurethane structural foam formation: Foaming and polymerization“, *AIChE J.*, Bd. 63, Nr. 7, S. 2945–2957, 2017, doi: 10.1002/aic.15680.
- [181] J. Gotro, „Dispersion of Highly Filled Thermosets – Part Nine: Efficacy of Sweeper Blades During Mixing“. <https://polymerinnovationblog.com/dispersion-of-highly-filled-thermosets-part-nine-efficacy-of-sweeper-blades-during-mixing/> (zugegriffen Feb. 03, 2025).
- [182] M. A. Bahattab, V. García-Pacios, J. Donate-Robles, und J. M. Martín-Martínez, „Comparative Properties of Hydrophilic and Hydrophobic Fumed Silica Filled Two-Component Polyurethane Adhesives“, *J. Adhes. Sci. Technol.*, Bd. 26, Nr. 1–3, S. 303–315, Jan. 2012, doi: 10.1163/016942411X576509.
- [183] I. Smokovych, C. Gatzen, M. Krüger, M. Schwidder, und M. Scheffler, „Polymer Derived Ceramics from Si, B, SiB<sub>6</sub>, and Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> Filler-Loaded Perhydropolysilazane Precursors as Protective and Functional Coatings for Refractory Metal Alloys“, *Materials (Basel)*, Bd. 13, Nr. 21, S. 4878, Okt. 2020, doi: 10.3390/ma13214878.
- [184] M. Santiago-Calvo, J. Tirado-Mediavilla, J. L. Ruiz-Herrero, M. Á. Rodríguez-Pérez, und F. Villafañe, „The effects of functional nanofillers on the reaction kinetics, microstructure, thermal and mechanical properties of water blown rigid polyurethane foams“, *Polymer (Guildf)*, Bd. 150, S. 138–149, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.07.029.
- [185] M. Akkoyun und E. Suvaci, „Effects of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofillers on rheological behavior, microstructure, and reaction kinetics of rigid polyurethane foams“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 133, Nr. 28, Juli 2016, doi: 10.1002/app.43658.
- [186] D. C. Allport, D. S. Gilbert, und S. M. Outterside, *MDI and TDI: Safety, Health and the Environment*. Wiley, 2003.
- [187] A. Qazzazie-Hauser, K. Honnef, und T. Hanemann, „Crosslinking Behavior of UV-Cured Polyorganosilazane as Polymer-Derived Ceramic Precursor in Ambient and Nitrogen Atmosphere“, *Polymers (Basel)*, Bd. 13, Nr. 15, S. 2424, Juli 2021, doi: 10.3390/polym13152424.
- [188] O. Flores, T. Schmalz, W. Krenkel, L. Heymann, und G. Motz, „Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored meltable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres“, *J. Mater. Chem. A*, Bd. 1, Nr. 48, S. 15406, 2013, doi: 10.1039/c3ta13254d.
- [189] R. Sønderbæk-Jørgensen, „Polysilazanes for Coating Applications“, Technical University of Denmark, 2022.
- [190] A. Cayla, F. Rault, S. Giraud, F. Salaün, R. Sonnier, und L. Dumazert, „Influence of Ammonium Polyphosphate/Lignin Ratio on Thermal and Fire Behavior of Biobased Thermoplastic: The Case of Polyamide 11“, *Materials (Basel)*, Bd. 12, Nr. 7, S. 1146, Apr. 2019, doi: 10.3390/ma12071146.
- [191] M. Hoffmann, S. M. Pai, R. Q. Albuquerque, S. Kastl, und H. Ruckdäschel, „Active Learning-Driven Inverse Design of Polyurethane Foams for <sc>EV</sc> Battery Applications“, *J. Polym. Sci.*, Juli 2025, doi: 10.1002/pol.20250250.

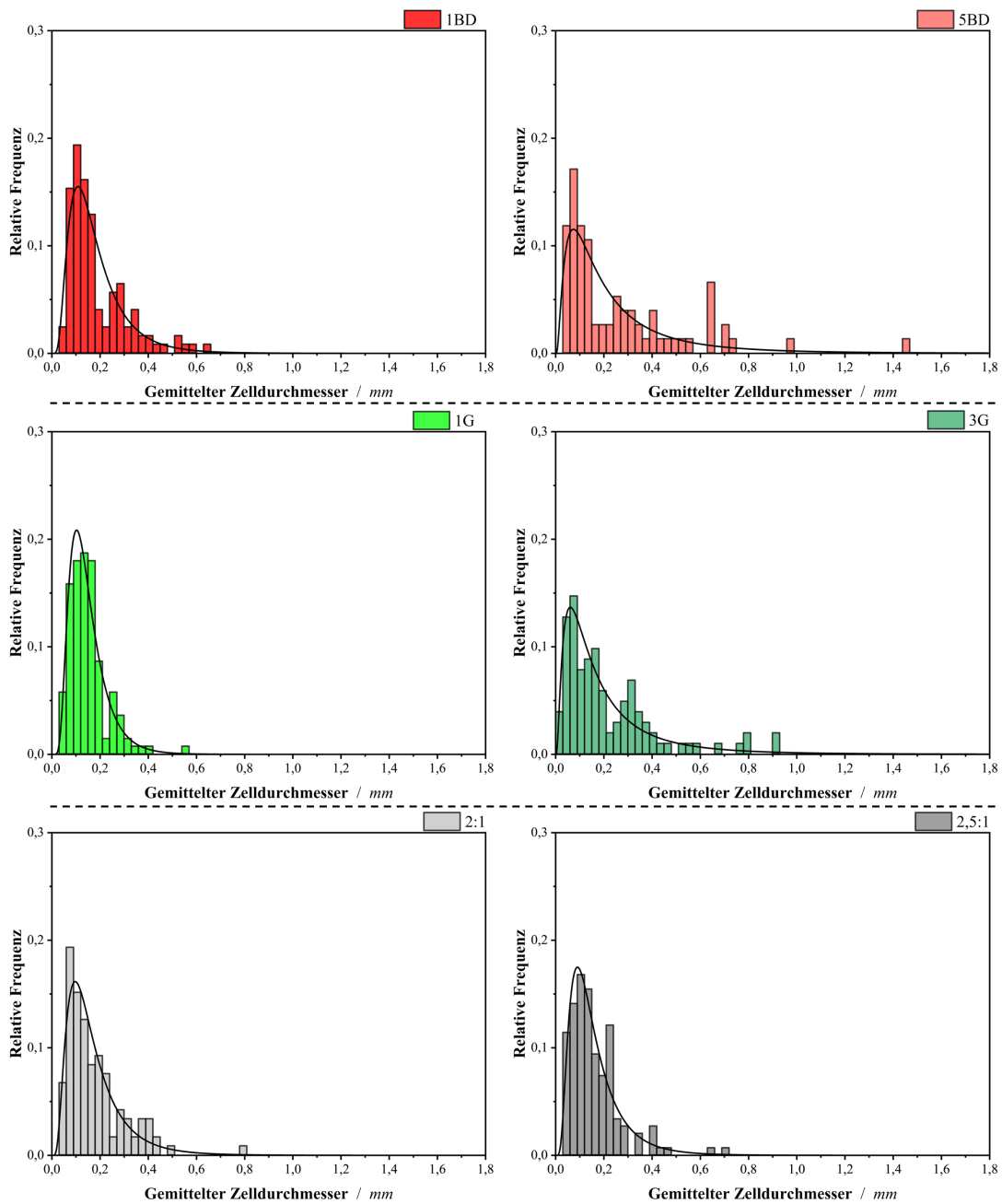
## 9. Anhang

Partikelgrößenverteilungen auf Basis von RP\_2 mit unterschiedlichen Füllstoffanteilen sowie -zusammensetzungen



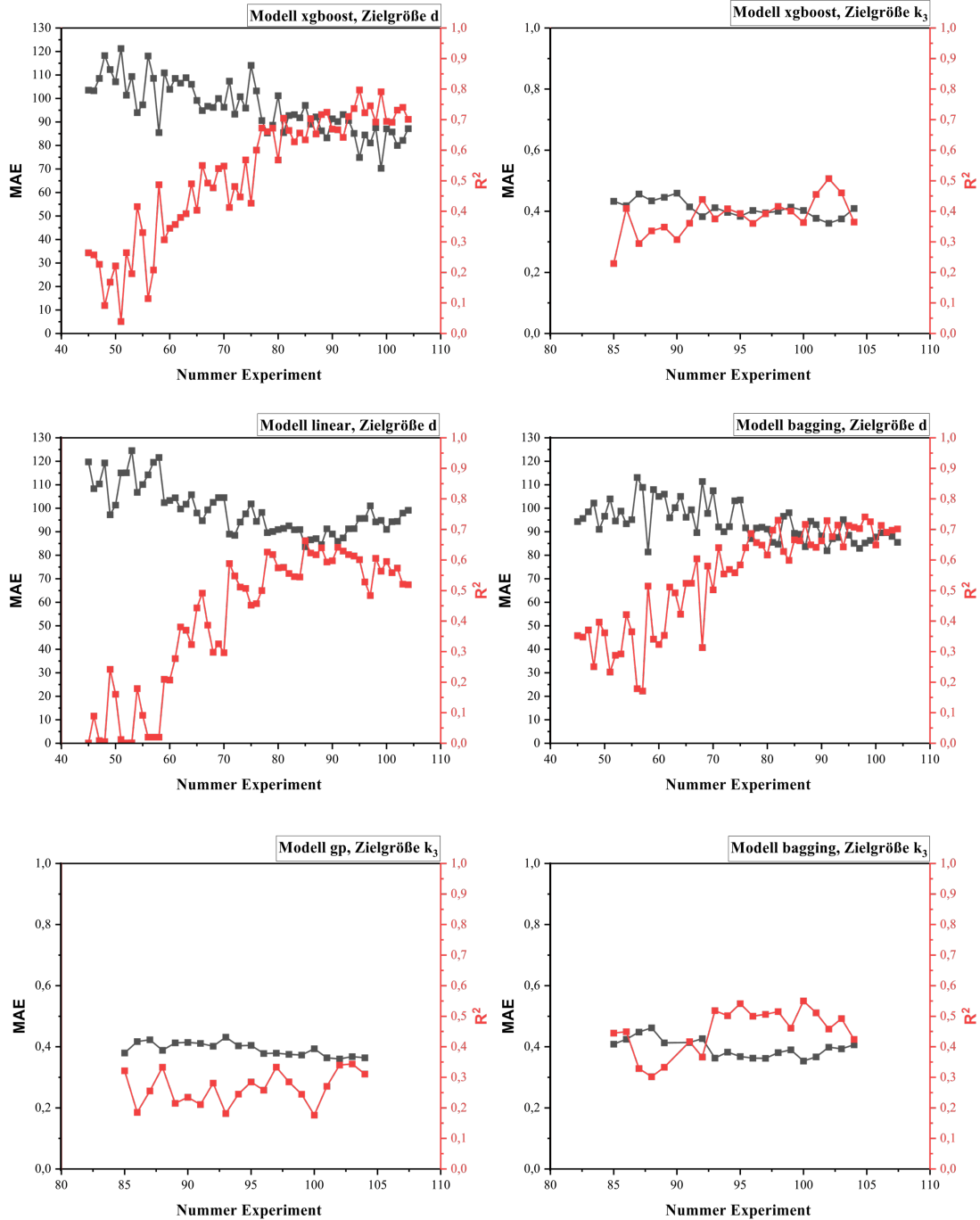
Angabe der Füllstoffzusammensetzung in Gew.-% als XX QG / XX APP.

## Partikelgrößenverteilungen auf Basis von RP\_2\_40 / 30 mit unterschiedlichen Additiven



Angabe der Füllstoffzusammensetzung in Gew.-% als XX QG / XX APP.

## Modellperformance weiterer ML-Modelle hinsichtlich der Zielgrößen



### Erläuterung Skala „Fazit der Materialentwicklung“

	Eigenschaft	Mindestanforderung	Ranking	
			0 Punkte	10 Punkte
<b>Thermische Trennung</b>	Entflammbarkeit UL94	VO	-	VO
	Zersetzungstemperatur	200 °C	0 °C	1000 °C
	Restmasse	50 % @ 1000°C	0 %	100 %
	Wärmeleitfähigkeit	< 0,12 W/mK	> 0,2 W/mK	0 W/mK
	Wärmeleitfähigkeit @2 MPa	< 0,35 W/mK	> 0,5 W/mK	0 W/mK
<b>Elektrische Trennung &amp; Sonstige</b>	Extrahierbare Siloxane	< 2 ppm	<10 ppm	0 ppm
	Kosten	< 1,2 €	> 2 €	0 €
	Elekt. Durchschlagsfestigkeit	> 4 kV/mm	< 4 kV/mm	> 4 kV/mm
<b>Mechanische Trennung</b>	Statische Kompression	> 50 % @ 2MPa	< 10 %	> 50 %
	Dynamische Kompression	> 12 Zyklen	< 2 Zyklen	> 12 Zyklen

---

# Lebenslauf

**Persönliche Daten:** Michael Johannes Hoffmann

Geboren am 06.05.1996 in Darmstadt

**Familienstand:** ledig

**Nationalität:** Deutsch

**Schulbildung:** 2003 – 2007 Ernst-Schleith-Grundschule Weitenau

2007 – 2015 Hans-Thoma-Gymnasium Lörrach

**Studium:** 10/2015-10/2020 Universität Bayreuth

Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften

Bachelor Chemie

Master Polymer Science

**Beruf:** 11/2020-04/2025 Wissenschaftlicher Mitarbeiter & Teamleiter

Universität Bayreuth

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe

Arbeitsgruppe Duroplaste

seit 05/2025 Material & Prozessingenieur

Strato Personal GmbH in Auftrag von Airbus Defence und Space GmbH

---

Michael Johannes Hoffmann

## Publikationen

### Begutachtete Publikationen:

“Active Learning-Driven Inverse Design of Polyurethane Foams for EV battery applications”

*Journal of Polymer Science*, 2025, [doi.org/10.1002/pol.20250250](https://doi.org/10.1002/pol.20250250)

Michael Hoffmann, Sudarsan M. Pai, Rodrigo Q. Albuquerque, Simon Kastl, Holger Ruckdäschel

“Photoinduced thiol-ene “click” chemistry for resource-efficient curing of polysilazane-based coatings and its effects on coating property profile“

*Open Ceramics*, 2023, [doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100384](https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100384)

Michael Hoffmann, Mohamad Zahedtalaban, Jakob Denk, Alexander Horcher, Holger Ruckdäschel, Stefan Schafföner, Günter Motz

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

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

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

**Erfindungsmeldungen / Patente:**

*Michael Hoffmann, Alexander Müller, Daniel Schmid, Dirk Höfner, Holger Ruckdäschel*

Zelltrennelement mit einer Abrasionsschutzschicht und Verfahren zum Herstellen eines Zelltrennelements

*(Erteilung in Aussicht gestellt)*

DE10 2023 128 043 A1 (Anmeldeaktenzeichen)

2023

*Michael Hoffmann, Alexander Müller, Daniel Schmid, Holger Ruckdäschel*

Zelltrennelement zur Anordnung zwischen zwei Batteriezellen und Verfahren zum Herstellen eines Zelltrennelement

*(Erteilung in Aussicht gestellt)*

DE10 2023 128 044 A1 (Anmeldeaktenzeichen)

2023

*Michael Hoffmann, Alexander Müller, Daniel Schmid, Holger Ruckdäschel*

Batteriezelleneinheit, Batteriezellenanordnung und Verfahren zum Herstellen einer Batteriezellenanordnung für eine Batterie eines Kraftfahrzeugs

*(Erteilung in Aussicht gestellt)*

DE10 2023 128 042 A1 (Anmeldeaktenzeichen)

2023

*Michael Hoffmann, Alexander Müller, Daniel Schmid, Holger Ruckdäschel*

Verfahren zum Herstellen eines Zelltrennelements aus einem Polymermaterial, sowie Zelltrennelement für ein Batteriemodul

*(Erteilung in Aussicht gestellt)*

DE10 2024 107 486.6 (Anmeldeaktenzeichen)

2024

*Michael Hoffmann, Alexander Müller, Daniel Schmid, Holger Ruckdäschel*

Verfahren zum Herstellen eines Zelltrennelements für ein Batteriemodul, sowie Zelltrennelement für ein Batteriemodul

*(Erteilung in Aussicht gestellt)*

DE10 2024 107 487.6 (Anmeldeaktenzeichen)

2024