

# **Carbamat-geschäumte Epoxidharze – Optimierung von Brandverhalten und Mechanik durch Füllstoffe**

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

von

*Dipl.-Ing. Simon Tino Kayßer*

aus

*Hamburg*

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Bodo Fiedler

Tag der mündlichen Prüfung: 22.04.2024

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe

Universität Bayreuth

2024

*Für Jannis & Jarle*

## **Danksagung**

Zuerst danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel herzlich für die fortgesetzte Betreuung dieser Arbeit, die Möglichkeit in spannenden Projekten mitwirken zu können und die gute Zusammenarbeit nach der Übernahme des Lehrstuhls. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Bodo Fiedler danke ich herzlich für die Übernahme des Koreferats. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Christoph Helbig für die Mitwirkung als Prüfer und Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Schafföner für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt für die Förderung und Betreuung meiner Arbeit, für die anregenden und produktiven Diskussionen und das entgegengebrachte Vertrauen. In besonderem Maße möchte ich Herrn Dr.-Ing. Christian-André Keun danken für die geschaffenen Freiräume und die Unterstützung in den Jahren der Promotion und der Tätigkeit bei CompriseTec.

Den Kollegen am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe danke ich für die Zusammenarbeit und fachliche Unterstützung, besonders Martin Demleitner, Lukas Endner, Dr.-Ing. Tobias Standau und Dr. Uy Ngoc Du Lan. Vor allem möchte ich mich bei Christian Bethke bedanken für die herausragend gute Zusammenarbeit, kreative Diskussionen und Unterstützung bei der Analytik.

Auch den Projektpartnern von Meister Abrasives danke ich für die produktive Zusammenarbeit im Projekt „DiaPore“ (FKZ 01QE1816B), insbesondere Dr. Peter Beyer, Evelyn Schlenther-Misak und Birgit Koll. Mein Dank gilt dem BMBF und dem EUREKA Eurostars Programm sowie dem DLR für die Finanzierung des Projektes und die Projektbetreuung.

Herrn Dr. Hauke Lengsfeld danke ich herzlich für die fachlichen Anregungen.

Für die Bereitstellungen von Mustern und wichtigen Informationen zu Materialien und Prozessen danke ich insbesondere Olin Blue Cube Assets Germany GmbH, Schill + Seilacher Struktol GmbH, WTH GmbH und der Kärntner Montanindustrie sowie Ulf Köpke von EXAKT Advanced Technologies GmbH.

Für die tägliche Zusammenarbeit bedanke ich mich beim Team von CompriseTec sowie insbesondere bei Julian Oeff, Angeline Wo Weng Wei, Isabel Fernández Romero, Patrick Dietz und Jannik Barop, die ich als Studenten betreuen durfte.

Herrn Prof. Dr. Karl Schulte danke ich posthum dafür, bei mir bereits im Studium das Interesse an der Welt der Polymere geweckt zu haben. In diesem Zuge möchte ich mich ebenfalls bei meinen Freunden und Alumni vom Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe der Technischen Universität Hamburg bedanken für die fachlichen und vor allem auch nicht-fachlichen Diskussionen und die Motivation über die Jahre hinweg am Ball zu bleiben, insbesondere Dr.-Ing. Martin Schütt, Dr.-Ing. Matthias Mecklenburg, Dr.-Ing. Henrik Schmutzler und Dr.-Ing. Hauke Voormann.

Schließlich gilt mein besonderer Dank meiner Familie und meinen Freunden. Meinen Eltern danke ich dafür, dass Sie mich schon immer und durch die gesamte Zeit von Schule, Studium und den ersten beruflichen Jahren in jeder denkbaren Hinsicht unterstützt haben. Ohne diese Unterstützung wäre ich nicht da, wo ich bin. Meiner Frau Lela danke ich für die Unterstützung und Motivation und dafür, dass sie mich durch die letzten stressigen Jahre begleitet hat. Jannis und Jarle danke ich dafür, mir jeden Tag einen Grund dafür zu geben, mein Bestes zu leisten.

## Kurzzusammenfassung

Anwendungsfelder wie die Luftfahrt und Elektromobilität treiben den Bedarf an innovativen Leichtbauwerkstoffen stetig voran. Aufgrund ihrer geringen Dichte, modifizierbarer mechanischer und thermischer Eigenschaften sind Polymerschäume im Fokus aktueller Entwicklungen. Die Eigenschaften von Polymerschäumen ergeben sich aus ihrer Morphologie und den Werkstoffeigenschaften in den Zellwänden und -stegen. Anspruchsvolle Anwendungen erfordern zusätzlich hohe thermische Beständigkeiten sowie die Einhaltung von Brandschutzrichtlinien wie zum Beispiel der UL94 oder FAR 25.853. Hier bieten geschäumte Epoxidharze eine attraktive Lösung. Die Herstellung von Epoxidharzschäumen geht jedoch zumeist mit der Verwendung giftiger oder umweltschädlicher Treibmittel einher. Das Schäumen mittels CO<sub>2</sub>-geblockter Aminhärter, sogenannter Carbamate, stellt einen innovativen Lösungsansatz dar.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das wissenschaftliche Verständnis zu erarbeiten, welches zur Entwicklung brandgeschützter Epoxy-Carbat-Schäume mit einer Dichte unter 400 kg/m<sup>3</sup> für den Einsatz in Leichtbauanwendungen erforderlich ist. Dafür werden mittels ausgewählter Komponenten für Epoxidharz (DGEBA, Epoxy Novolak) und Carbat (B-IPDA) die grundlegenden Einflussfaktoren auf die Schaumeigenschaften von Basiswerkstoffen, Prozessparametern und Füllstoffmodifikation systematisch untersucht.

Nach initialer Analyse der Reaktionskinetik und Rheologie der Epoxidharzsysteme mit dem untersuchten Carbat (B-IPDA) und Härter (IPDA) sowie von Verarbeitungstemperaturen und Schaumdichten, wird ein Basissystem (Epoxy Novolak + B-IPDA, Dichte 300 kg/m<sup>3</sup>) festgelegt. Anschließend werden Füllstudien mit unterschiedlichen Flammschutzmitteln (ATH, APP, DOPO und MP) und deren Kombinationen durchgeführt und die Brandeigenschaften mittels Kegelkalorimeter- und UL94-Brandversuchen evaluiert. APP mit einem Füllgrad von 20 Gew.-% wird als geeignetes Flammschutzmittel identifiziert. Die systematische Untersuchung partikelgefüllter Schaumsysteme umfasst die Evaluierung optimierter Dispergierprozesse und die Einflussanalyse von Partikelgröße, -form und Füllgrad auf die Schaumeigenschaften. Die Dispergierung im Dreiwalzwerk kann als geeigneter Prozess zur Verbesserung der Eigenschaften partikelgefüllter Schäume validiert werden. Durch die Realisierung von Schäumen mit einer Dichte von unter 300 kg/m<sup>3</sup>, brandhemmenden Eigenschaften (UL94 HB und V-0) und einer Druckfestigkeit von über 7 MPa kann das technische Anwendungspotenzial Carbat-geschäumter Epoxidharze aufgezeigt und am Beispiel von Sandwich-SMC Pressversuchen exemplarisch validiert werden.

## Short Summary

Applications in aviation and electromobility constantly drive the need for innovative lightweight materials. Due to their low density as well as modifiable mechanical and thermal properties, polymer foams are in the focus of current research. The properties of polymer foams result from the combination of morphology and material properties in the cell walls and rods. Demanding applications additionally require high thermal resistance as well as a compliance with fire protection guidelines such as UL94 or FAR 25.853. Here, foamed epoxy resins offer a promising solution. However, the production of epoxy resin foams is usually accompanied by the use of toxic or environmentally harmful blowing agents. Foaming with CO<sub>2</sub>-blocked amine hardeners, so-called carbamates, represents an innovative solution approach.

The aim of the present work is to develop the scientific understanding required for the development of flame retardant epoxy-carbamate-foams with a density below 400 kg/m<sup>3</sup> for the application in lightweight constructions. For this purpose, selected materials for the epoxy resin (DGEBA, Epoxy Novolak) and carbamate (B-IPDA) are used. The basic factors influencing the foam properties such as base materials, process parameters and filler modification are systematically investigated.

After initial analysis of the reaction kinetics and rheology of the epoxy resin systems with the investigated carbamate (B-IPDA) and hardener (IPDA) as well as the correlation with processing temperatures and foam densities, a base system (Epoxy Novolak + B-IPDA, density 300 kg/m<sup>3</sup>) is determined. Subsequently, filling studies with different flame retardants (ATH, APP, DOPO and MP) as well as with their combinations are carried out. The burning properties are evaluated by means of cone calorimeter and UL94 tests. APP with a filler degree of 20 wt.-% is identified as a suitable flame retardant. The systematic investigation of particle-filled foam systems includes the evaluation of optimised dispersion processes and the influence analysis of particle size, shape and filler degree on the foam properties. The three-roll-mill dispersion can be validated as a suitable process to improve the properties of particle-filled foams. By realising foams with a density below 300 kg/m<sup>3</sup>, flame retardant properties (UL94 HB and V-0) and a compressive strength above 7 MPa, the technical application potential of carbamate-foamed epoxy resins is demonstrated and validated using the example of sandwich-SMC compression trials.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b> .....	<b>I</b>
<b>Kurzzusammenfassung</b> .....	<b>III</b>
<b>Short Summary</b> .....	<b>IV</b>
<b>Wiederkehrende Abkürzungen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Formelzeichen</b> .....	<b>XII</b>
<b>1 . Einleitung und Motivation</b> .....	<b>1</b>
<b>2 . Grundlagen und Stand der Forschung</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1 Epoxidharze und Aminhärtersysteme</b> .....	<b>5</b>
<b>2.2 Grundlagen duromerer Schaumsysteme</b> .....	<b>7</b>
2.2.1 Herstellung und Eigenschaften duromerer Schaumsysteme .....	9
2.2.2 Ansätze zur Einstellung der Morphologie von Epoxidharzschäumen .....	14
2.2.3 Anwendung am Beispiel Sandwich-SMC.....	16
<b>2.3 Schäumen von Epoxidharzen mittels CO<sub>2</sub>-geblockter Aminhärtter</b> .....	<b>17</b>
2.3.1 Herstellung und Eigenschaften von Carbamaten aus Aminhärttern .....	18
2.3.2 Schäumen von Epoxidharzen mit Carbamaten.....	22
<b>2.4 Partikelmodifikation von Polymerschäumen</b> .....	<b>24</b>
2.4.1 Eigenschaftsmodifikation duromerer Schäume durch Partikel.....	24
2.4.2 Einfluss der Partikelgröße und -form auf die Schaumeigenschaften .....	27
<b>2.5 Agglomeration und Dispergierung von Füllstoffpartikeln in Polymeren</b> .....	<b>28</b>
2.5.1 Mechanismen zur Agglomeration von Partikeln in Polymeren.....	28
2.5.2 Mechanische Dispergiervverfahren für die Partikelmodifikation von Duromeren ...	30
<b>2.6 Flammenschutzmodifikation von Polymeren</b> .....	<b>32</b>
2.6.1 Flammenschutzmechanismen .....	32
2.6.2 Übersicht von Flammenschutzmitteln für Polymere.....	35
<b>2.7 Zusammenfassung zum Stand der Forschung Carbamat-geschäumter Epoxidharze und Ansätze zur weiteren Entwicklung</b> .....	<b>36</b>

---

<b>3 ..Zielsetzung und Struktur der Arbeit .....</b>	<b>38</b>
<b>4 ..Materialien.....</b>	<b>41</b>
<b>4.1 Epoxidharze.....</b>	<b>41</b>
<b>4.2 Aminhärter und Carbamat.....</b>	<b>41</b>
<b>4.3 Additive und Füllstoffe .....</b>	<b>42</b>
4.3.1 Flammschutzmittel.....	42
4.3.2 Verstärkungsstoffe .....	43
<b>4.4 Hilfsstoffe .....</b>	<b>44</b>
<b>4.5 Kommerzielle Vergleichsschaumsysteme .....</b>	<b>45</b>
<b>4.6 SMC für Sandwichpressversuche .....</b>	<b>46</b>
<b>5 ..Experimentelle Methoden.....</b>	<b>47</b>
<b>5.1 Herstellung von Schaumproben und Sandwichpaneelen.....</b>	<b>47</b>
5.1.1 Pulvervorbereitung B-IPDA.....	47
5.1.2 Dispergierung von B-IPDA und Füllstoffen in Epoxidharzen .....	47
5.1.3 Herstellung von Schaumkörpern .....	48
5.1.4 Herstellung von Sandwichpaneelen im Sandwich-SMC Verfahren .....	51
<b>5.2 Charakterisierungsmethoden .....</b>	<b>52</b>
5.2.1 Reaktionskinetik B-IPDA-Epoxy-Systeme .....	52
5.2.2 Rheologie von B-IPDA/IPDA-Epoxy-Systemen .....	52
5.2.3 Morphologie und Partikelverteilung .....	52
5.2.4 Bestimmung der Dichte .....	53
5.2.5 Bestimmung von Drucksteifigkeit und -festigkeit .....	53
5.2.6 Bestimmung von Biegesteifigkeit und -festigkeit .....	54
5.2.7 Bestimmung von Glasübergangstemperatur und Speichermodul .....	54
5.2.8 Bestimmung des Brandverhaltens.....	55
<b>5.3 Statistische Versuchsplanung.....</b>	<b>57</b>
<b>6 ..Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>60</b>

<b>6.1 Grundlagenentwicklung für Füllstoff-modifizierte Carbamat-Epoxidharzschaume</b>	<b>60</b>
6.1.1 Reaktionskinetik und Rheologie CO <sub>2</sub> -geblockter Aminhärter mit Epoxidharzen	60
6.1.2 Einflüsse von Schaumdichte, Vorvernetzung und Flammschutzmittel auf die Schaumeigenschaften	66
6.1.3 Schlussfolgerungen aus der Grundlagenentwicklung Füllstoff-modifizierter Carbamat-Epoxidharzschaume	74
<b>6.2 Systematischer Vergleich von Flammschutzmitteln in Carbamat-Epoxidharzschaumen</b>	<b>75</b>
6.2.1 Füllstudie von ATH in Carbamat-Epoxidharzschaumen	75
6.2.2 Füllstudie von APP in Carbamat-Epoxidharzschaumen	79
6.2.3 Füllstudie von DOPO in Carbamat-Epoxidharzschaumen	81
6.2.4 Füllstudie von MP in Carbamat-Epoxidharzschaumen	83
6.2.5 Vergleich der Flammschutzmittel für Carbamat-Epoxidharzschaume	85
6.2.6 Untersuchung kombinierter Flammschutzmittel für Carbamat-Epoxidharzschaume	88
6.2.7 Schlussfolgerungen zur Flammschutzmodifikation von Epoxy-Carbamat-Schaumen	93
<b>6.3 Einflussanalyse der Partikelmodifikation und Dispergierung auf die resultierenden Schaumeigenschaften</b>	<b>93</b>
6.3.1 Vorversuche zur Dispergierung von B-IPDA und APP für Carbamat-Epoxidharzschaume	94
6.3.2 Prozessentwicklung zur Dispergierung von Carbamat und APP in Epoxidharzen im Dreiwalzwerk	96
6.3.3 Zusammenfassung zur Dispergierung von B-IPDA und APP in Epoxidharzen	107
6.3.4 Füllstudie mit statistischer Versuchsauswertung von Carbamat-Epoxidharzschaumen mit mineralischen Verstärkungsstoffen	108
6.3.5 Prozessanpassung für die Herstellung großvolumiger Schaumplatten	121
6.3.6 Einfluss der Dichte auf die Eigenschaften flammenschutzmodifizierter Carbamat-Epoxidharzschaume	125

---

6.3.7 Druckeigenschaften von Carbamat-Epoxidharzschäumen in Abhängigkeit der Temperatur .....	132
6.3.8 Zusammenfassung zum Einfluss einer Partikelmodifikation sowie der Variation der Dichte von von Epoxy-Carbamat-Schäumen.....	135
<b>7 ..Übertragbarkeit auf technische Produkte .....</b>	<b>137</b>
<b>7.1 Vergleich zu etablierten flammgeschützten Schäumen .....</b>	<b>137</b>
<b>7.2 Charakterisierung von Sandwich-SMC Platten .....</b>	<b>138</b>
<b>8 ..Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>144</b>
<b>8.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen .....</b>	<b>144</b>
<b>8.2 Ausblick .....</b>	<b>149</b>
<b>9 ..Literaturverzeichnis .....</b>	<b>151</b>
<b>10 Anhang .....</b>	<b>164</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>178</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>187</b>
<b>Übersicht: Verwendete Materialien und deren Kurzbezeichnungen .....</b>	<b>189</b>
<b>Lebenslauf .....</b>	<b>190</b>
<b>Publikationen .....</b>	<b>191</b>

## Wiederkehrende Abkürzungen

AEP	N-Aminoethylpiperazin
AHEW	engl. <i>Amino Hydrogen Equivalent weight</i> , Amin-Wasserstoff-Äquivalenzgewicht
APP	Ammoniumpolyphosphat
ATH	Aluminiumtrihydroxid
B-AEP	Carbamat von N-Aminoethylpiperazin
B-DDCM	Carbamat von 4,4'Diaminodicyclohexyl-Methan
B-DMC	Carbamat von 4-Methylcyclohexan-1,3-Diamin
B-IPDA	Carbamat von Isophorondiamin
B-mXDA	Carbamat von m-Xylendiamin
BET	Bestimmungsmethode der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption (DIN ISO 9277)
C	Kohlenstoff
CFK	kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CNT	engl. <i>Carbon Nanotubes</i> , Kohlenstoffnanoröhrchen
DDCM	4,4'Diaminodicyclohexyl-Methan
DDM	4,4'-Diaminodiphenylmethan
DEAPA	3-(Diethylamino)propylamin
DGEBA	Diglycidylether von Bisphenol-A
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DMC	4-Methylcyclohexan-1,3-Diamin
DOE	engl. <i>Design of Experiments</i> , statistische Versuchsplanung
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DSC	engl. <i>Differential Scanning Calorimetry</i> , Dynamische Differenzialkalorimetrie
EEW	engl. <i>Epoxy Equivalent Weight</i> , Epoxid-Äquivalenzgewicht
EF	Effekt (DOE)
EG	engl. <i>Expandable Graphite</i> , Blähgraphit
EN	Epoxy Novolak
FAR	Federal Aviation Regulation

---

FSM	Flammschutzmittel
FST	engl. <i>Fire, Smoke, Toxicity</i> , Brennbarkeit, Rauchgasentwicklung und Toxizität
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
H	Wasserstoff
HB	engl. <i>Horizontal Burn test</i> , Horizontaler Brandversuch
HRR	Wärmefreisetzungsrate (engl. <i>Heat Release Rate</i> )
IPDA	Isophorondiamin
Mica	Glimmer / Muscovite
Miox	Eisenglimmer
MP	Melaminphosphat
mXDA	m-Xylendiamin
N	Stickstoff
NEAT	ungefüllt/unmodifiziert
O	Sauerstoff
P	Phosphor
PEG-PPG-PEG	Poly(ethylenglykol)-block-poly(propylenglykol)-block-poly(ethylenglykol)
pHRR	Maximum Wärmefreisetzungsrate (engl. <i>Peak Heat Release Rate</i> )
pKa	Säurekonstante
PMI	Polymethacrylimid
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
REACH	engl. <i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals</i> , Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RT	Raumtemperatur
SMC	Sheet Molding Compound
SNAP	engl. <i>Significantly New Alternatives Policy</i> , Bedeutende neue Alternativen Politik
TGA	thermogravimetrische Analyse

---

THR	gesamte Wärmefreisetzung (engl. <i>Total Heat Release</i> )
TSR	gesamte Rauchgasfreisetzung (engl. <i>Total Smoke Release</i> )
TTI	Entzündungszeit (engl. <i>Time To Ignition</i> )
UL94	UL94-Norm für Prüfungen der Entflammbarkeit von Kunststoffen für Teile in Geräten und Vorrichtungen [1]
UP	ungesättigter Polyester
ÜKR	Überkopfrührer
VB	engl. <i>Vertical Burn test</i> , vertikaler Brandversuch
3WW	Dreiwalzwerk

## Formelzeichen

b	Breite
B	Verbrennungsrate (UL94)
$c_x$	Modellkonstanten (DOE)
$\gamma$	Deformation / Amplitude (z. B. DMA)
d	Zelldurchmesser
$d_{10}$	Partikelgrößenverteilung: Durchmesser, bei denen 10 % aller Partikel kleiner sind
$d_{50}$	Partikelgrößenverteilung: Durchmesser, bei denen 50 % aller Partikel kleiner sind, entspricht mittlerer Partikelgröße (DIN 13320)
$d_{90}$	Partikelgrößenverteilung: Durchmesser, bei denen 90 % aller Partikel kleiner sind
$d_{98}$	Partikelgrößenverteilung: Durchmesser, bei denen 98 % aller Partikel kleiner sind
$d_B$	Abstand zum Brenner (engl. <i>Distance to Burner</i> , UL94)
$D_{\max}$	maximale Partikelgröße
$d_p$	mittlerer Partikeldurchmesser
$D_P$	Partikeldimension ( <i>nadelförmig = eindimensionale Vorzugsausdehnung, plättchenförmig = zweidimensionale Vorzugsausdehnung, sphärisch = dreidimensionale Vorzugsausdehnung</i> )
$d_z$	mittlerer Zelldurchmesser
E	Elastizitätsmodul / E-Modul / Steifigkeit
$E_B$	Biegemodul / Biegesteifigkeit
$E_D$	Druckmodul / Drucksteifigkeit
$E_{SB}$	dichtespezifischer Biegemodul / Biegesteifigkeit
$E_{SD}$	dichtespezifischer Druckmodul / Drucksteifigkeit
$\varepsilon$	Dehnung / Stauchung
$\varepsilon_D$	Stauchung bei Druckfestigkeit $\sigma_D$
$f_G$	Formfüllgrad nach Gewicht
$F_{\text{normal}}$	Normalkraft im Rheometer
$G'$	Speichermodul
$G'_{35}$	Speichermodul bei Temperatur $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$
$G''$	Verlustmodul

---

h	Höhe
h <sub>ck</sub>	kumulierte absolute Häufigkeit (Histogramme)
ΔH	Enthalpie
η	Viskosität
l	Länge
L	verbrannte Länge (UL94)
m	Masse
M	Mittelwert (DOE)
M <sub>D</sub>	Massenverlust Maximum der ersten Ableitung (TGA)
M <sub>DD</sub>	Massenverlust Maximum der ersten Ableitung (TGA)
n <sub>x</sub>	eingestellte Walzendrehzahl (Dreiwalzwerk)
N	Anzahl
p	„p-Wert“ / Signifikanz (DOE)
P <sub>B</sub>	Brennerleistung (UL94)
ρ	Schaumdichte
ρ <sub>z</sub>	eingestellte Zieldichte
q	Linienpressung zwischen zwei Walzen (Dreiwalzwerk)
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß (DOE)
R <sub>A</sub>	Aspektverhältnis eines Partikels (von engl. <i>Aspect Ratio</i> )
S <sub>dz</sub>	Varianz des Zelldurchmessers (entspricht Standardabweichung)
S <sub>m</sub>	massenbezogene spezifische Partikeloberfläche
σ	Spannung
σ <sub>B</sub>	Biegespannung / Biegefestigkeit
σ <sub>D</sub>	Druckspannung / Druckfestigkeit
σ <sub>DS</sub>	dichtespezifische Druckspannung / Druckfestigkeit
σ <sub>P</sub>	Plateauspannung (Druckkurve von Schäumen)
σ <sub>x%</sub>	Spannung bei Dehnung / Stauchung $\varepsilon = x \%$
t	Zeit (von engl. <i>time</i> )
t <sub>25</sub>	Zeit des Brandfortschritts bis zur 25 mm Markierung (UL94)
t <sub>c</sub>	Vernetzungszeit (von engl. <i>curing</i> )

---

$t_E$	Erlöschenszeit (UL94 Brandversuch)
$t_h$	Haltezeit / Standzeit
$\tan\delta$	Verlustfaktor (DMA)
$T$	Temperatur
$T_G$	Glasübergangstemperatur (hier meist über DMA <i>peak tan</i> $\delta$ )
$\Delta T_R$	Heiz-/Kühlrate
$\omega$	Anregungsfrequenz (z.B DMA)
$V$	Volumen
$V_F$	Füllvolumen einer Kavität / Form in %
$x_S$	Spaltbreite (Dreiwalzwerk)
$x_{SR}$	angenäherte reale Spaltweite (Dreiwalzwerk)
$X$	Faktor (DOE)
$Y$	angenähertes Ergebnis (DOE)

# 1 Einleitung und Motivation

Die Einsparung von Treibhausgasemissionen ist eine der größten Herausforderungen unserer Zeit. So strebt die EU mit dem Europäischen Klimagesetz bis 2050 netto Null-Treibhausgasemissionen an und für 2030 eine Emissionsminderung um 55 % gegenüber dem Vergleichsjahr 1990. [2] Im Transportsektor, beispielsweise in der Automobilindustrie und der Luftfahrt, spielt der Leichtbau eine stets größer werdende Rolle bei der Einsparung von Ressourcen und Emissionen. Materiallösungen mit hohem Leichtbaupotenzial, wie Polymerschäume und Sandwichstrukturen, stehen daher besonders im Fokus aktueller Entwicklungen.

Verkleidungskomponenten in der Flugzeugkabine, wie z. B. Seiten- oder Deckenverkleidungen oder Gepäckfächer, werden aufgrund des Leichtbaueffektes besonders oft in Sandwichbauweise realisiert. Durch den erhöhten Abstand zwischen den Decklagen erhöht sich das Flächenträgheitsmoment der Sandwichpaneel und somit die Biegesteifigkeit im Vergleich zu monolithischen Paneelen erheblich. Auf den Sandwichkern, welcher eine möglichst geringe Dichte aufweisen soll, wirken dabei insbesondere Druck-, Scher- und Biegekräfte bei der Sandwichherstellung und Anwendung. Für Sandwichstrukturen werden daher Polymerschäume oder Wabenkerne eingesetzt, beispielsweise auf Basis von Polyaramid, mit einem Dichtebereich von oft unter  $100 \text{ kg/m}^3$ . Diese werden üblicherweise mit duromeren Prepreg-Decklagen versehen. [3-5]

Endlosfaserverstärkte duromere Decklagen weisen besonders hohe mechanische Eigenschaften und ein hohes Leichtbaupotenzial auf. Allerdings haben sie auch einige Limitierungen, wie beispielsweise den hohen Verschnitt bei der Bauteilproduktion und die begrenzte Abbildbarkeit komplexer dreidimensionaler Geometrien und somit mangelnde Funktionsintegration. Daher weisen alternative Sandwichvarianten zur Realisierung komplexer funktionsintegrierter Komponenten ein hohes wirtschaftliches Potenzial auf, z. B. für Klapptische an Flugzeugsitzen. Ein vielversprechender Ansatz zur Herstellung derartiger Leichtbauteile in großer Stückzahl ist das Sandwich-SMC (Sheet Molding Compound) Verfahren. Durch die Kombination aus Schaumkern und SMC können in einem Prozessschritt Sandwichbauteile mit dreidimensionaler Kontur und integrierten funktionalen Elementen gefertigt werden. Der Schaumkern erfährt im Prozess eine hohe Druckbelastung von ca. 2,5 - 3,0 MPa. Die am Werkzeug anliegende Prozesstemperatur beträgt dabei 135 - 155 °C, abhängig von der Bauteilgeometrie und Faserverstärkung. Dieses Verfahren dient im Rahmen der vorliegenden Arbeit als ein beispielhaftes Themenfeld, in dem die

Entwicklung, Auswahl und Validierung hochleistungsfähiger Polymerschäume Gegenstand aktueller Entwicklungen sind. [4-6]

Zusätzlich müssen Materialien, die für Bauteile in der Flugzeugkabine wie beispielsweise Paneele, Gepäckablagen, Cateringtrolleys oder Sitzelemente verwendet werden, strenge FST-Richtlinien (Fire, Smoke, Toxicity) gemäß FAR 25.853 erfüllen. Diese Bauteile werden daher auf Basis intrinsisch flammgeschützter Phenolharze mit Glas- oder Kohlenstofffaserverstärkung oder flammgeschützt modifizierter Polyester-, Vinylester- oder Epoxidharzen hergestellt. Die bauteilspezifisch geforderten Prüfungen umfassen beispielsweise Brandtests oder die Ermittlung der Wärmefreisetzung mittels Kegelkalorimeter. [7-9]

Epoxidharzschäume sind seit den 1950er Jahren bekannt und bieten eine attraktive Lösung für Sandwichapplikationen mit hohen prozess- und/oder anwendungsbedingten Anforderungen an den Schaumkern. Sie weisen hervorragende mechanische, thermische und elektrische Eigenschaften sowie eine hohe chemische Beständigkeit auf. [10-14] Epoxidharzschäume weisen zudem eine hohe Haftfestigkeit gegenüber einer Vielzahl von Materialien für Decklagen auf. Typische Einsatzgebiete umfassen die Luft- und Raumfahrt, den Schiffbau und Elektronikkomponenten. [11,14-17]

Jedoch ist die Herstellung von Epoxidharzschäumen nicht unproblematisch. Die größte Herausforderung beim Schäumen von Epoxidharzen ist die Abstimmung des Zellwachstums mit der Härtungskinetik. Bei der Aushärtungsreaktion von Epoxidharzen und Härtern kommt es zu einer dynamischen Viskositätsänderung in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Gelöste gasförmige Treibmittel können zusätzlich zu einer Verringerung der Systemviskosität führen. Da eine Diffusion des Gases in die Zellen eines niedrigviskosen Systems zu unkontrolliertem Zellwachstum, verstärkter Zellkoaleszenz und somit einer inhomogenen Schaummorphologie führen kann, ist die Lösungsstabilität des Gases im reagierenden Epoxidharzsystem direkt mit der Reaktionskinetik und Rheologie abzustimmen. Das schränkt die Anwendbarkeit inerte Gase wie z. B. CO<sub>2</sub> als physikalische Treibmittel stark ein. Die Verwendung von vielen, in der Vergangenheit gängigen, physikalischen und chemischen Treibmitteln (wie z. B. Feronen) werden nach aktuellen Verordnungen, z. B. *SNAP* oder *REACH*, beschränkt. Diese Treibmittel oder die bei der Reaktion freiwerdenden Nebenprodukte werden als giftig, explosiv oder umweltschädlich eingestuft. [12,18,19]

Verfügbare alternative Verfahren zum Schäumen von Epoxidharzen sind beispielsweise die Verwendung einer zweiten Komponente als Template: Lösungsmittel, Polymere oder Salze. Diese werden nach der Vernetzung in einem zusätzlichen Prozessschritt chemisch mittels Lösungsmitteln oder thermisch entfernt und bilden Hohlräume. [20,21] Ebenfalls können organische oder anorganische Hohlkugeln in syntaktischen Schäumen genutzt werden. [22-25] Die Hohlkugeln erhöhen die Viskosität jedoch signifikant. Entsprechend sind Dichtereduktion und Verarbeitbarkeit eingeschränkt. Aufgrund der Limitierungen der genannten Verfahren sind chemische Treibmittel industriell nach wie vor am weitesten verbreitet.

Ein vielversprechender Lösungsansatz ist die Verwendung von aminbasierten Carbamaten oder Carbonaten als Substitution konventioneller chemischer Treibmittel. Carbamate entstehen bei einer exothermen reversiblen Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit primären und sekundären Aminen. Bis dato wurden Carbamate in Verbindung mit Epoxidharzen beispielsweise in Leichtbauklebstoffen für Hohlkammerstrukturen eingesetzt. [16,17]

Sowohl aminbasierte Carbamate als auch Carbonate können als latente Härter und Treibmittel für Epoxidharzsysteme dienen. Bei der Verwendung von Carbonaten fällt Wasser für den Prozess oder den resultierenden Schaum als unerwünschtes Nebenprodukt an. Daher stehen Carbamate derzeit im Fokus der Entwicklungen. Dabei wurden bereits unterschiedliche Aminhärter wie z. B. N-Aminoethylpiperazin (AEP), m-Xylendiamin (mXDA) und 4,4'-Diaminodicyclohexyl-Methan (DDCM) als vielversprechend identifiziert. [12,26,27]

Maßgeblich für die Eigenschaften eines Polymerschaums ist neben der Dichte und der Eigenschaften des Basispolymers insbesondere die Morphologie des Schaums. [28,29] Zur Optimierung der Schaummorphologie, und somit der physikalischen, mechanischen und thermischen Schaumeigenschaften, können unterschiedliche Ansätze verfolgt werden. Durch eine Anpassung des Viskositätsprofils kann beispielweise das Zellwachstum gezielt beeinflusst werden. [11,18] Durch die Zugabe von Partikeln mit nukleierender Wirkung und die Verarbeitung in geschlossenen Kavitäten kann die Morphologie ebenfalls kontrolliert werden. [30]

Neben der Dichte und den mechanischen Anforderungen sind insbesondere die Brandeigenschaften für Anwendungen in der Flugzeugkabine (FAR 25.853) und der Automobilindustrie, z. B. im Batteriebereich und der Ladeinfrastruktur der Elektromobilität, relevant. Brandtests nach UL94 sowie Kegelkalorimeter-Versuche können hier wertvolle Indikationen für

anwendungsspezifische Prüfnormen, wie z. B. sog. *Fuel Fire Tests* nach ISO 12405 oder UNECE-R100-8E liefern. [31]

Mit Flammenschutzpartikeln wie Aluminiumtrihydroxid (ATH) und Ammoniumpolyphosphat (APP) oder reaktiv eingebundenen Phosphorverbindungen wie 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphen-anthren-10-oxid (DOPO) modifizierte Epoxidharzsysteme sind Stand der Technik. [5] Jedoch kann die Zugabe von partikulären Flammenschutzmitteln einen starken Einfluss auf die Morphologie und resultierenden Schaumeigenschaften haben.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die grundlegenden Einflüsse von Formulierung, Füllstoffzugabe und Prozessparametern brandgeschützter Carbamat-geschäumter Epoxidharze zu verstehen, um somit die Grundlage für eine industrielle Verwendung als Schaumwerkstoff zu schaffen. Dazu werden die mechanisch-thermischen Eigenschaften sowie das Brandverhalten Carbamat-geschäumter Epoxidharze durch den Einsatz von Füllstoffen und Additiven untersucht. Es werden systematisch die Zusammenhänge zwischen der Partikelmodifikation und den resultierenden Schaumeigenschaften betrachtet. Dabei werden Diglycidylether auf Basis von Bisphenol-A (DGEBA) und Epoxy Novolac (EN) Harze und CO<sub>2</sub>-geblocktes Isophorondiamin (B-IPDA) sowie eine Vielzahl an Flammenschutzmitteln und mineralischen Füllstoffen untersucht. Somit wird die Grundlage für den Einsatz Carbamat-geschäumter Epoxidharze für industrielle Leichtbauanwendungen im Transportsektor geschaffen. Teile dieser Dissertation wurden bereits in rezensierten Fachartikeln veröffentlicht, vgl. Anhang Publikationen.

## 2 Grundlagen und Stand der Forschung

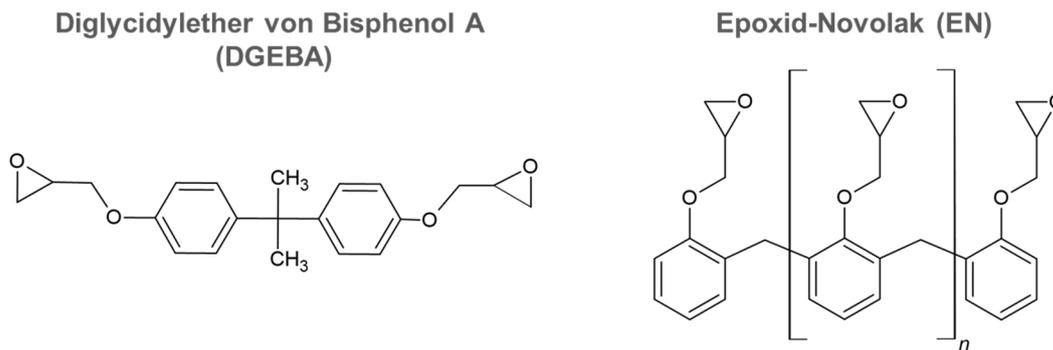
### 2.1 Epoxidharze und Aminhärtersysteme

Bei polymeren Werkstoffen werden zwischen vernetzten (z. B. Duromeren) und nicht-vernetzten Materialien (Thermoplasten) unterschieden. Duromere Polymerwerkstoffe bestehen häufig aus zwei Komponenten: Harz und Härter. Diese werden vor oder während der Verarbeitung kombiniert. Durch den Einfluss von Temperatur oder UV-Strahlung erfolgt eine Vernetzungsreaktion, welche das Material aushärtet. [32] Ein weit verbreitetes duromeres Materialsystem sind Epoxidharze, welche beispielsweise mit Amin-basierten Härtersystemen vernetzt werden.

Epoxidharzsysteme zeichnen sich besonders durch gute mechanische, thermische und chemische Beständigkeit im Vergleich zu anderen gängigen duromeren Harzsystemen wie beispielsweise ungesättigten Polyesterharzen aus. So erreichen Epoxidharze maximale Einsatztemperaturen von ca. 130 - 240 °C. Sie härten mit nur geringer Volumenschwindung aus und sind hochsteif. Sie kommen daher oft als Matrixmaterial für hochbelastete glasfaser- (GFK) sowie kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) zum Einsatz. Vernetzte Epoxidharzsysteme weisen zudem eine hohe chemische Beständigkeit gegenüber Wasser, verdünnten Säuren und Basen, wässrigen Salzlösungen sowie aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Alkohole, Fetten und Ölen auf. Aufgrund ihrer elektrischen Isoliereigenschaften und hohen Durchschlagfestigkeit kommen Epoxidharze ebenfalls für elektronische Anwendungen zum Einsatz. [33]

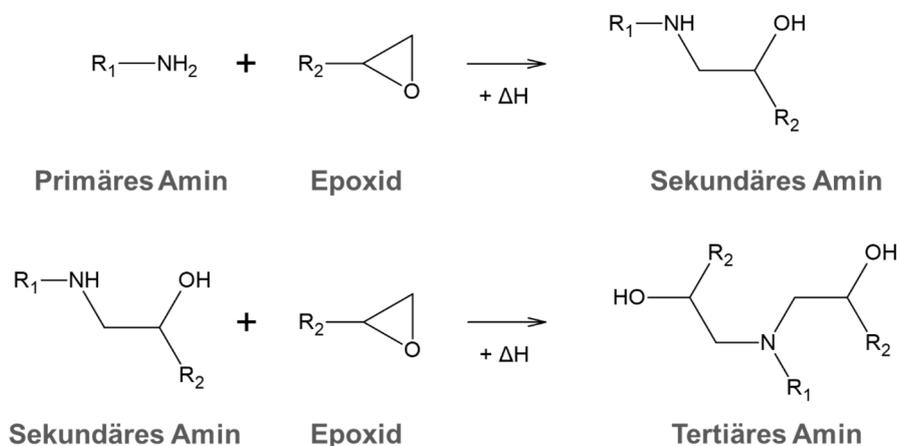
Einsatzbereiche von Epoxidharzsystemen liegen beispielsweise in der Luftfahrt, im Automobil- und Schiffbau. Die resultierenden Materialeigenschaften hängen von der Kombination der Harz- und Härter-Komponenten, Additiven und Füllstoffen sowie den Aushärtungsbedingungen ab.

Epoxidharzmoleküle zeichnen sich durch endständige reaktive Epoxidgruppen, oder auch Glycidylgruppe, in Form von Dreiringen aus zwei Kohlenstoff(C)-Atomen und einem Sauerstoff(O)-Atom aus. Abbildung 2.1 zeigt neben Diglycidylether auf Basis von Bisphenol-A (DGEBA) beispielhaft als weiteres kommerziell relevantes Epoxidharzsystem Epoxy Novolak (EN). Die Synthese von beispielsweise DGEBA erfolgt aus Bisphenol A (BPA) und Epichlorhydrin (ECD). [34]



**Abbildung 2.1** Struktur von di- und multifunktionellen Epoxidharzmonomeren am Beispiel von DGEBA und EN, erstellt in Anlehnung an [35].

Bei der Vernetzung von Epoxidharzsystemen reagieren die Epoxid-Gruppen der Harzmoleküle mit den reaktiven Gruppen des Härterers. Die Aushärtereaktion von Epoxidharzen mit Aminhärttern erfolgt zwischen den Epoxidgruppen der Harzkomponente unter Anwesenheit von reaktionsfähigen Wasserstoff(H)-Ionen der Amingruppen als Polyaddition. [33,36] Je nach molekularem Aufbau werden Amingruppen in primäre, sekundäre und tertiäre Amine eingeteilt. Für die Aushärtung von Epoxidharzen sind die primären und sekundären Amingruppen maßgeblich. Während primäre Amine zwei reaktionsfähige Wasserstoffionen an einem Stickstoffatom aufweisen, weisen sekundäre Amingruppen nur ein Wasserstoffion auf. Tertiäre Amingruppen ohne reaktionsfähige Wasserstoffionen am Stickstoffatom haben eine katalytische Wirkung, spielen für die Aushärtereaktion von Epoxidharzen aufgrund sterischer Behinderung jedoch eine untergeordnete Rolle. [37,38] Im Reaktionsschema in Abbildung 2.2 ist die Vernetzungsreaktion zwischen den Epoxid-Gruppen und primären Aminen dargestellt.



**Abbildung 2.2** Reaktionsschema von Epoxidharzen mit primären Aminen, erstellt in Anlehnung an [39-42].

Durch den Aminhärter, werden (H<sup>+</sup>)-Ionen in einer nukleophilen Additionsreaktion am Sauerstoffatom der Epoxidgruppe angelagert, wodurch eine polare OH-Gruppe entsteht. Das Stickstoff(N)-Atom der Amingruppe setzt sich an das endständige Kohlenstoff(C)-Atom der Epoxidgruppe. Es entsteht ein sekundäres Amin, welches unter weiterer Zugabe einer Epoxidgruppe zu einem tertiären Amin exotherm reagiert. Die Polyadditionsreaktion wird fortgesetzt und das Epoxidharzsystem vernetzt. Bei fortschreitender Vernetzung erfolgt das Gelieren des Systems, womit ein exponentieller Anstieg der Viskosität des Systems verbunden ist. Die resultierenden thermischen und mechanischen Eigenschaften des vernetzten Epoxidharzes hängen dabei im Wesentlichen von dem Vernetzungsgrad ab. Der Vernetzungsgrad kann durch die Verwendung multifunktionaler Harze und Aminhärter gezielt beeinflusst werden. [36]

Bei der Verarbeitung von Epoxidharzsystemen mit Aminhärttern sind der exponentielle Viskositätsanstieg während der Vernetzung sowie die exotherme Reaktionskinetik zu beachten. Als charakteristischer Punkt während der Vernetzung ist der Gelpunkt zu nennen. Ab dem Gelpunkt ist das Epoxidsystem nicht mehr fließfähig oder mit Lösungsmitteln löslich. Die Gelzeit als Zeitraum vom Mischen des Epoxidharz-Aminhärter Systems bis zum Erreichen des Gelpunkts, wird somit als prozesstechnisch kritische Größe herangezogen. [36]

Zur Berechnung des stöchiometrischen Verhältnisses sind die Angaben des Epoxid-Äquivalenzgewichtes (EEW) des Epoxidharzes sowie das Amin-Wasserstoff-Äquivalenzgewicht (AHEW) des Aminhärters notwendig. Das EEW ist der Quotient aus dem Molekulargewicht des Epoxidharzes mit der Anzahl der reaktiven Epoxidgruppen. Das AHEW ist analog der Quotient aus dem Molekulargewicht des Aminhärters mit der Anzahl der reaktionsfähigen Wasserstoff(H)-Atome. Um ein Epoxidharzsystem mittels eines Aminhärters vollständig auszuhärten, ist das angegebene Verhältnis zwischen EEW und AHEW möglichst genau einzuhalten. [37] Bei signifikantem Abweichen von dem stöchiometrischen Verhältnis, wird nur eine geringe Vernetzungsdichte erreicht, welche sich negativ auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften auswirkt. [43,44]

## 2.2 Grundlagen duromerer Schaumsysteme

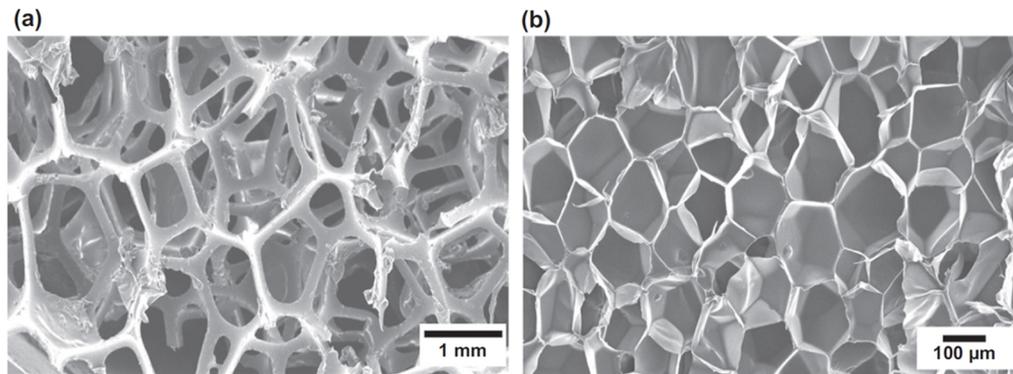
Polymerschäume weisen eine Vielzahl möglicher Anwendungen auf, beispielsweise zur thermischen und akustischen Isolation oder Dämpfung oder als Leichtbauwerkstoff im Transportsektor in Sandwichbauweisen. Die mechanischen sowie thermischen Eigenschaften des

Schaums hängen von dem chemischen Aufbau und Verarbeitungsverfahren, der Dichte und Morphologie ab. [45]

Die Dichte des Schaums kann je nach Porenvolumengehalt in einem großen Bereich modifiziert werden. So erreichen Isolations-Polymerschäume sehr geringe Dichten von weniger als  $20 \text{ kg/m}^3$ , während andere wesentlich höhere Dichten von mehr als  $1000 \text{ kg/m}^3$  aufweisen. Morphologie und Dichte stehen dabei in engem Verhältnis zueinander und beeinflussen die Eigenschaften des Gesamtsystems. [33] Die meisten Polymerschäume werden durch die Zugabe physikalischer oder chemischer Treibmittel hergestellt. Dabei werden diese Treibmittel in die flüssige Polymerphase eingebracht. Die Schaumzellen werden bei der Nukleierung einer zweiten gasförmigen Phase durch eine Übersättigung des gelösten Gases in der Lösung (physikalisch) oder die Zersetzung des chemischen Treibmittels gebildet. Anschließend erfolgen Wachstum und Stabilisierung der Schaumzellen. Das Aufeinandertreffen und Verbinden von Zellen wird als Zellkoaleszenz bezeichnet. [46,47]

Beeinflusst werden Schaummorphologie und Zellwachstum insbesondere durch die Reaktionskinetik, die Freisetzung des Treibmittels, die Viskosität der polymeren Matrix sowie durch weitere Prozessparameter wie beispielsweise den Umgebungsdruck. So bilden mikrozelluläre Schäume zumeist sphärische Schaumzellen aufgrund des höheren Gasdrucks, während makrozelluläre Schäume oft irreguläre Zellformen aufweisen. [46,48]

Schäume werden in offenzellige, geschlossenzellige und gemischtzellige Schäume klassifiziert. [33] Offenzellige Schäume (vergleiche Abbildung 2.3) weisen oft eine geringe Dichte und miteinander verbundene Schaumzellen und somit eine hohe Permeabilität für Gase und flüssige Medien sowie gute Absorptionseigenschaften auf. In geschlossenzelligen Schäumen sind die einzelnen Schaumzellen vollständig mit dem Polymer umgeben. Da kein Gasaustausch zwischen den Zellen stattfinden kann, weisen geschlossenzellige Schäume vorteilhafte thermische Isoliereigenschaften und mechanische Kennwerte auf. Bei gemischtzelligen Schäumen sind sowohl miteinander verbundene als auch geschlossene Schaumzellen vorhanden. [45,46] Die Größe der Schaumzellen hat ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Schaumeigenschaften. Es wird zwischen mikrozellulären (durchschnittlicher Zelldurchmesser  $1 - 100 \mu\text{m}$ ) und makrozellulären Schäumen (durchschnittlicher Zelldurchmesser  $> 100 \mu\text{m}$ ) unterschieden. [49,50]



**Abbildung 2.3** Oben: REM-Aufnahmen von offenzelligen (a) und geschlossenzelligen (b) Polymerschäumen [51].

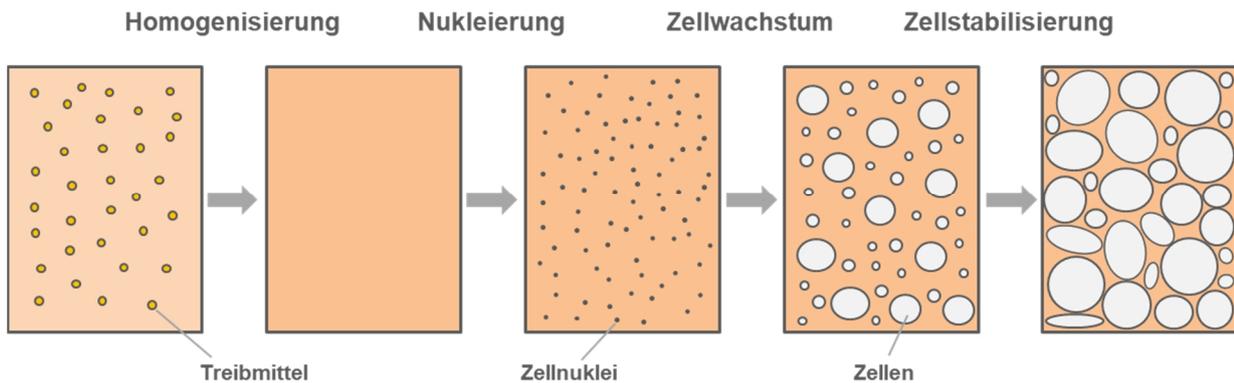
Im Gegensatz zu mittels Treibmittel hergestellten konventionellen Schäumen bestehen syntaktische Schäume aus einer polymeren Matrix, in welche Hohlpartikel, beispielsweise mikro- oder makroskopische Hohlkugeln aus Glas oder Polymeren, eindispersiert werden. [52-54] Vorteilhaft ist die exakte Kontrolle von Porengehalt und Porengröße. Nachteilig ist die erschwerte Verarbeitbarkeit aufgrund des hohen Volumengehalts partikulärer Füllstoffe und der somit limitierte Dichtebereich. [47]

### 2.2.1 Herstellung und Eigenschaften duromerer Schaumsysteme

Epoxidharzschäume kommen vorwiegend dort zum Einsatz, wo die thermische Beständigkeit thermoplastischer Schäume nicht ausreicht oder elektrische Isolationswirkung und Durchschlagfestigkeit gefordert sind – beispielsweise im Elektronikbereich oder Schiffbau, der Luft- und Raumfahrt in mechanisch und thermisch hochbelasteten Sandwichbauteilen. [10-12,15-17]

Verfahren zum konventionellen Schäumen von Polymeren sind grundsätzlich in drei Kategorien aufzuteilen: mechanisches, physikalisches und chemisches Schäumen. [33,48] Beim mechanischen Schäumen wird Luft durch mechanisches Rühren und/oder Schütteln in eine polymere Masse eingebracht. Lau *et al.* sowie Jalalian *et al.* zeigen die Herstellung von Epoxidharzschäumen durch mechanisches Aufschäumen. [55,56] Für das physikalische Schäumen wird eine zweite Phase in Form eines niedrigsiedenden Fluids dem Polymer hinzugefügt, beispielsweise Hexan, Difluorethan oder superkritisches Kohleststoffdioxid. Das Schäumen erfolgt unter Einfluss von Druck und Temperatur. [48] Somit lassen sich reproduzierbar hochqualitative Schäume herstellen. Jedoch sind physikalische Schäumverfahren nicht auf jedes Polymer anwendbar und erfordern einen erhöhten anlagentechnischen Aufwand. Beim chemischen Schäumen setzt das Treibmittel

durch thermisch induzierte Zersetzung Gas, meist Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid, frei. [48] Die Auswahl von Schäumverfahren und Treibmittel ist abhängig von dem zu verschäumenden Polymer, dem Fertigungsprozess und den gewünschten Schaumeigenschaften. Die fundamentalen Schritte der Schaumbildung sind nach Klempner [46] gemäß Abbildung 2.4: Nukleierung, Zellwachstum und Zellstabilisierung.



**Abbildung 2.4** Fundamentale Schritte der Schaumbildung nach Klempner und Altstädt [46,57].

Während der Nukleierungsphase findet die Zellbildung statt. Hervorgerufen durch externe Prozessgrößen wie Druck oder Temperatur wird eine Übersättigung der Lösung hervorgerufen. Nach einer Homogenisierungsphase tritt Gas aus der Lösung aus und bildet erste Zellnuklei. [57] Sind Grenzflächen im Schaumsystem vorhanden, beispielsweise durch nukleierende Partikel oder Verunreinigungen, kommt es neben einer homogenen verstärkt zu einer heterogenen Bildung von Zellnuklei. Durch die natürliche Tendenz des gelösten Gases hin zu einem niedrigeren Druckniveau, diffundiert dieses in die Zellkeime. Zellwachstum findet statt. Schließlich stabilisieren die Zellen bei ansteigender Viskosität der polymeren Matrix. [48]

Die Menge des gelösten Gases bzw. verwendeten Treibmittels hat ebenfalls starken Einfluss auf die Morphologie von Polymerschäumen. So führt ein zu hoher Treibmittelgehalt zu unkontrolliertem Zellwachstum und Zellkoaleszenz. [47,58] Ein Gasgedrückt in geschlossenen Werkzeugen kann bei hohem Treibmittelgehalt unkontrolliertem Zellwachstum und Zellkoaleszenz entgegenwirken. Ebenfalls bestimmt die Treibmittelbeladung wesentlich den verbleibenden Innendruck in geschlossenzelligen Schäumen. [59-61]

Die Prozesstemperatur stellt bei duromeren Polymerschäumen einen wesentlichen Einflussfaktor bei der Stabilisierung der Zellen dar, da bei Erhöhung der Temperatur die Oberflächenspannung

und Viskosität des Polymers reduziert werden. Parallel wird jedoch der Viskositätsanstieg durch die Vernetzung beschleunigt. [45]

Zur Optimierung der resultierenden Eigenschaften von Epoxidharzschaumen können Beschleuniger zur schnelleren Vernetzung, Nukleierungsmittel zur Schaffung zusätzlicher Grenzflächen und grenzflächenaktive Stoffe, zum Beispiel Tenside, zur Kontrolle der Oberflächenspannung, eingesetzt werden. Die Härtungsreaktion erfolgt bei korrekter Prozessführung nach vollständiger Zersetzung des Treibmittels und gewählter Prozesstemperatur. Die resultierende Schaummorphologie und somit die Schaumeigenschaften werden dabei maßgeblich von der Reaktionskinetik und Rheologie des Epoxidharzsystems sowie dem Zersetzungsverhalten des Treibmittels beeinflusst. [16] Aufgrund der schnellen Viskositätsänderung und hohen Reaktionskinetik der Epoxysysteme ist ein physikalisches Schäumen, z. B. mit CO<sub>2</sub>, nicht geeignet. [19] In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele, welche die Entwicklung von Epoxidharzschaumen mittels alternativer Prozessrouten oder chemischer Treibmittel vorantreiben, die eine Substitution für umwelt- oder gesundheitsschädliche Treibmittel darstellen:

- Erzeugen syntaktischer Epoxidharzschaume mittels expandierender polymerer Mikrosphären - z. B. Gazzani *et al.* [62]
- Mischen von Duromeren mit einer partikulären Phase, z. B. Salzen, Latex, oder Thermoplasten, die nach der Vernetzung des Duromers z. B. durch Auslaugen, thermische Behandlung entfernt werden [20,21]
- Verwendung einer wässrigen Epoxy-Amin Emulsion nach analoger Vorgehensweise zu vorherigem Beispiel [63]

Insbesondere für Epoxidharze stehen chemische Treibmittel weiter im Fokus der Industrie und Wissenschaft. Dabei sind insbesondere Systeme von Interesse, die eine hohe Gasmenge in einer gut kontrollierbaren Zersetzungsreaktion freisetzen, um eine möglichst gute Abstimmung mit der Reaktionskinetik des Epoxidharzsystems zu ermöglichen und Zellkoaleszenz zu verhindern. [64] Kommerzielle Epoxidschaumsysteme, wie beispielweise die Produkte der Fa. Sicomin können Dichten von ca. 170 bis 600 kg/m<sup>3</sup> erreichen. [65] Jedoch besteht weiterhin großer Entwicklungsbedarf für umweltfreundliche Epoxidharzschaume, insbesondere in Kombination mit hoher mechanischer Beständigkeit und guten Flammseigenschaften. [48] Einen möglichen Ansatz zeigen Hashimoto *et al.* durch die Produktion von Epoxidharzschaumen mittels Carbonat Oligomeren mit endständigen Hydroxylgruppen in Kombination mit tertiären Aminen als

Katalysator. Die Schäum- und Aushärtungsreaktion erfolgt thermisch induziert bei Temperaturen über 140 °C über eine Zykluszeit von unter 40 min. [66]

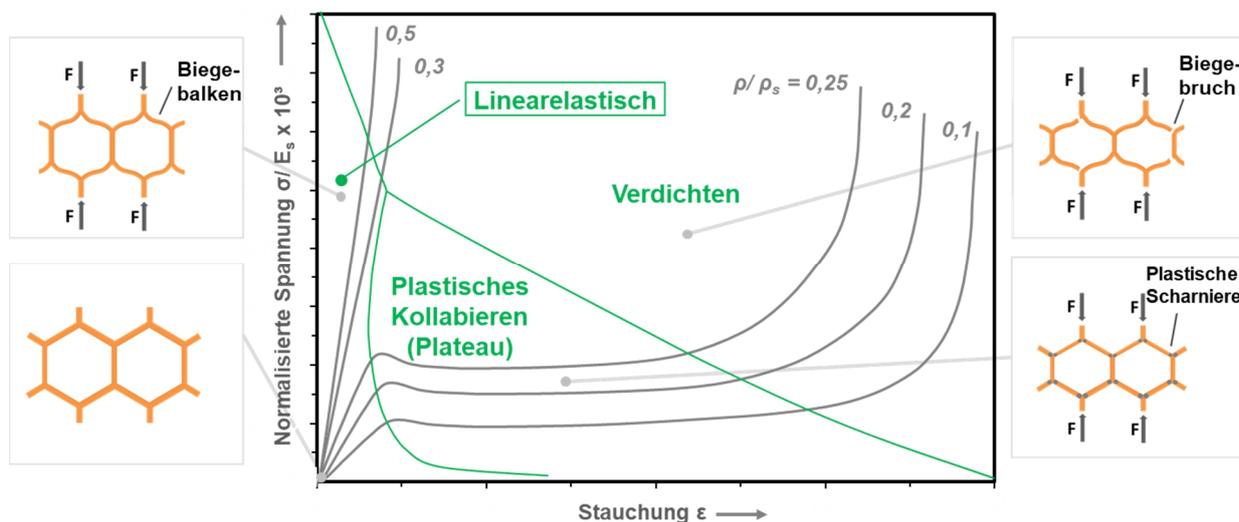
Für die Verwendung duromerer Schäume in Sandwichbauweisen und Strukturanwendungen, sind die thermischen und mechanischen Eigenschaften entscheidend. Diese sind abhängig von dem Basiswerkstoff und dessen Eigenschaften sowie der Dichte des Schaums, der Morphologie, der Stabilität der Zellstruktur und der Zellgrößenverteilung. Das thermische Verhalten eines Schaums wird maßgeblich durch seine Morphologie beeinflusst. Dem zu Grunde liegen zwei Mechanismen zur Wärmeübertragung: die Wärmeübertragung in der festen Phase durch die Zellwände und die Wärmeübertragung in der Gasphase innerhalb der Zellen durch Konvektion. Die gasgefüllten Zellen weisen wesentlich schlechtere Wärmeleitfähigkeiten auf als die kompakte Phase und wirken somit als Barriere. Die Wärmeleitfähigkeit der Polymerschäume sinkt daher mit abnehmender Dichte. Bei besonders großen geschlossenen Schaumzellen oder offenzelligen Schaumstrukturen findet die Wärmeleitung vorwiegend über die Gasphase durch Konvektion statt. [33,67]

Für technisch relevante Anwendungen von Polymerschäumen, beispielsweise als Kernlage in Sandwichkonstruktionen, sind insbesondere das Verhalten bei Druck-, Scher- oder Biegebelastung relevant. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf den Druckeigenschaften von Hartschäumen. Dabei steigen Drucksteifigkeit und -festigkeit bei sinkender Zellgröße, da sowohl Zelldichte als auch die Dicke der Zellwände steigen. [46,55]

Das Druckverhalten nicht-elastomerer Polymerschäume, mit einem Quotienten aus Schaumdichte  $\rho$  zur ungeschäumten Dichte  $\rho_s$  unter 0,3, lässt sich nach Ashby in drei Phasen einteilen. Diese sind in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt. Zunächst weisen Polymerschäume dabei ein linear elastisches Hook'sches Verhalten auf (Abbildung 2.5 links). Die Zellwände erfahren eine elastische Biegebelastung. Bei geschlossenzelliger Schaummorphologie wird dieses Verhalten ebenso durch den bei Kompression steigenden Gasdruck innerhalb der geschlossenen Zellen beeinflusst. In der darauffolgenden zweiten Phase tritt, insbesondere bei Hartschäumen, eine plastische Verformung der Zellwände auf. Bei Temperaturen um und oberhalb der Glasübergangstemperatur tritt zudem verstärktes Kriechen auf. In elastomeren Schäumen kommt es hier stattdessen zu elastischem Knicken der Zellstege bzw. Zellwände. Die Schaumstruktur beginnt zu kollabieren. Es kommt zu einem Plateau in der Druckkurve. Die Plateauspannung  $\sigma_P$  ist ein signifikanter Wert für die Auslegung druckbelasteter Schäume und entspricht häufig der

Druckfestigkeit  $\sigma_D$ . Anschließend kommt es in der dritten Phase zu einem Verdichten des Schaums. In den Zellwänden kommt es verstärkt zu Brüchen. Die Dichte wird signifikant erhöht, wodurch sich die Belastbarkeit des dann kompaktierten bzw. kollabierten Schaums wieder erhöht. [68,69]

Nach Ashby wird ab einem Verhältnis der Schaumdichte zur kompakten Polymerdichte von über 0,3 bei spröden Hartschäumen das Verhalten durch einen ausgeprägten linearelastischen Bereich dominiert, der direkt in eine Verdichtungsphase oder einen Sprödbbruch übergeht. [69] Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ungefüllten Epoxidharzschäume mit einer Zieldichte von 200 bzw. 300 kg/m<sup>3</sup> liegt der Quotient aus Schaumdichte  $\rho$  zur ungeschäumten Dichte  $\rho_s$  zwischen 0,16 und 0,26 und zwischen 0,15 und 0,35 für die mit Flammschutzmitteln gefüllten Schäume.



**Abbildung 2.5** Schematischer Druckverlauf Polymeren Schäumen mit unterschiedlicher relativer Dichte  $\rho/\rho_s$ , Aufteilung typischer Kurven in linearelastischen Bereich, Bereich plastischen Kollabierens (Plateauspannung) und Verdichten (Bruch der Zellwände), erstellt in Anlehnung an Ashby [69].

Die mechanischen Eigenschaften von Schäumen sind stark abhängig von ihrer Dichte und der Dicke der Zellwände. So wird die Steifigkeit (Elastizitätsmodul  $E_D$ ) von polymeren Schäumen (Abbildung 2.5: linearelastischer Bereich) in Abhängigkeit von der Dichte  $\rho$  gemäß Formel 1 beschrieben. Für Polyurethan (PUR) Schäume kann die Variable  $n_D$  bei analoger Formulierung 1,7 betragen. Mit einem Faktor  $n_D$  kann eine analoge Gleichung mit  $n_D = 2,1$  für die Ermittlung der Bruchspannung  $\sigma_D$  angenommen werden. Nach Goods *et al.* zeigt sich eine Übereinstimmung

von Formel 1 mit PUR-Schäumen in einem Dichtebereich von 80 bis 700 kg/m<sup>3</sup> für den Druckmodul und von 80 bis 500 kg/m<sup>3</sup> für die Druckfestigkeit. [70,71]

$$E_D \propto (\rho)^{n_D} \quad (1)$$

$$\sigma_D \propto (\rho)^{n_D} \quad (2)$$

Arezoo *et al.* zeigten anhand von Rohacell-Schäumen (Polymethacrylimid, PMI) in einem Dichtebereich von 51 bis 200 kg/m<sup>3</sup> ein Druckverhalten analog zu Abbildung 2.5. Die höhere Schaumdichte resultiert dabei in einer höheren Plateauspannung  $\sigma_P$  und einer höheren Druckfestigkeit  $\sigma_D$  sowie einem höheren linearelastischen Druckmodul  $E_D$ . Elastisches Knicken der Zellwände tritt nur bei geringer Schaumdichte auf. [72]

Eine höhere Dichte von PVC und PUR-Schäumen sowie eine höhere Festigkeit des Basispolymers führen nach Saha *et al.* zu einem kürzeren Spannungsplateau auf höherem Spannungsniveau  $\sigma_P$  im Vergleich zu Schäumen geringerer Dichte. Zudem führt eine höhere Prüfgeschwindigkeit, insbesondere bei Schäumen hoher Dichte, zu einer höheren gemessenen Druckfestigkeit. [73]

Neben der Dichte und der Festigkeit des Basispolymers spielt insbesondere die Morphologie eine wesentliche Rolle für die mechanischen Eigenschaften polymerer Schäume. So zeigten Chen *et al.*, dass mit einer Zunahme der Variation von Zellgröße oder Zellwandstärke, z. B. in Schäumen mit bimodaler Zellgrößenverteilung, eine Abnahme des Druckmoduls einhergeht. [29]

Der Einfluss von Prozess- und Materialparametern auf die gezielte Optimierung der Eigenschaften duromerer und insbesondere Epoxidharz-basierter Schäume ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Dabei spielen insbesondere drei Faktoren eine entscheidende Rolle: Prozesszeiten und Prozesstemperatur sowie Heizraten, z. B. zur Vorvernetzung und zum Schäumen, sowie der Druck in der Kavität. [74]

### 2.2.2 Ansätze zur Einstellung der Morphologie von Epoxidharzschäumen

Zeitabhängige Einflussfaktoren sind beispielsweise die Sättigungszeit oder Zersetzungsrate des Treibmittels, die Vorhärtezeit und die Vernetzungsrate und -dauer. Den Einfluss der Sättigungszeit von in Epoxidharzen gelöstem superkritischem CO<sub>2</sub> untersuchten Lyu *et al.* Sie stellten einen negativen Einfluss einer längeren Sättigungszeit und somit höheren Treibmittelkonzentration auf die Schaummorphologie und resultierenden mechanischen Eigenschaften des Schaums fest. [75]

Im Idealfall fallen Aushärtung und Schäumen so zusammen, dass die gewünschte Zellmorphologie möglichst schnell nach ihrer Bildung stabilisiert wird und somit weiteres Zellwachstum oder -koaleszenz eingeschränkt werden. Dies erfordert eine detaillierte Kenntnis über die entsprechende Reaktionskinetik und sorgfältige Formulierung des Systems. Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit der Korrelation von Vernetzungsraten und resultierender Morphologie von Epoxidharzschäumen, da diese direkt die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Schaums beeinflussen. Die Aushärterate kann zudem über die Prozesstemperatur gesteuert werden. [74-77]

So zeigten Chang *et al.*, dass ein erhöhter Härteranteil, und eine dadurch beschleunigte Reaktion und ein erhöhter Vernetzungsgrad, sowie ein erhöhter Gasdruck die Zellgröße reduzieren und die Homogenität der Morphologie eines Epoxyschaums verbessern. [76] Der Werkzeuginnendruck ist ebenfalls ein entscheidender Einflussfaktor auf den Schäumprozess und die resultierenden Schaumeigenschaften. So hängt nach Nickerson *et al.* die verwendete Treibmittelmenge direkt mit dem inneren Druck bei geschlossenem Schäumwerkzeug zusammen. Um bei geringen Schaumdichten eine feine und homogene Morphologie zu erzeugen, sind entsprechend hohe Drücke erforderlich. [78]

Ein wesentlicher Einflussfaktor auf die resultierende Schaummorphologie ist die Viskosität des Basissystems. Eine hohe Viskosität begrenzt das Zellwachstum und vermindert Zellkoaleszenz. Eine höhere Dichte des resultierenden geschlossenzelligen Schaums sowie geringere Zellgrößen und bessere mechanische Eigenschaften sind die Folge. Zu einem gewissen Grad ist somit die Einstellung der Zellmorphologie durch die Viskosität des verwendeten Harzsystems möglich. Ein möglicher Lösungsansatz, der die Kontrolle der Viskosität des Matrixsystems bei Prozesstemperaturen ermöglicht und gleichzeitig die Verarbeitbarkeit nahe Raumtemperatur (RT) gewährleistet, ist die Vorhärtung (engl. *Pre curing*). In Studien von Takiguchi *et al.* [11] sowie Lyu *et al.* [18] wurde dieser Ansatz systematisch untersucht. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die resultierende Schaummorphologie in Abhängigkeit vom verwendeten Vorhärtungsgrad gezielt eingestellt werden kann. Dies resultiert in einer feineren und homogeneren Morphologie. Nachteilig ist jedoch die teils signifikant verlängerte Prozesszeit. [11,18]

Eine etablierte Technik zur Optimierung der Morphologie polymerer Schäume ist das Hinzufügen eines partikulären Nukleierungsmittels. Chen *et al.* untersuchten die Modifikation von SiO<sub>2</sub>-Partikeln in Verbindung mit Epoxidharzen (DGEBA) zur Entwicklung hochtemperaturstabiler

Epoxidharzschäume. [79] Martin-Gallego *et al.* entwickelten Epoxidharz-Schäume mit Nanopartikelmodifikation für Sandwichkerne. [54] Alonso *et al.* evaluierten den Einfluss der Zugabe von Kurzfasern in Epoxidharzschäumen und beobachteten eine homogenere Zellstruktur. Durch die homogenere Zellstruktur und die verstärkende Wirkung der Fasern selbst verbesserten sich ebenfalls die mechanischen Eigenschaften. [80] Weitere Ansätze werden im Abschnitt 2.4 näher erläutert.

Wang *et al.* verglichen freies Schäumen und Schäumen in einem geschlossenen Werkzeug (engl. *limited foaming*) von Epoxidharzen. Schäume aus geschlossenen Werkzeugen wiesen dabei signifikant feinere bis mikrozelluläre Morphologien mit höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten und besseren Druckeigenschaften auf. [30]

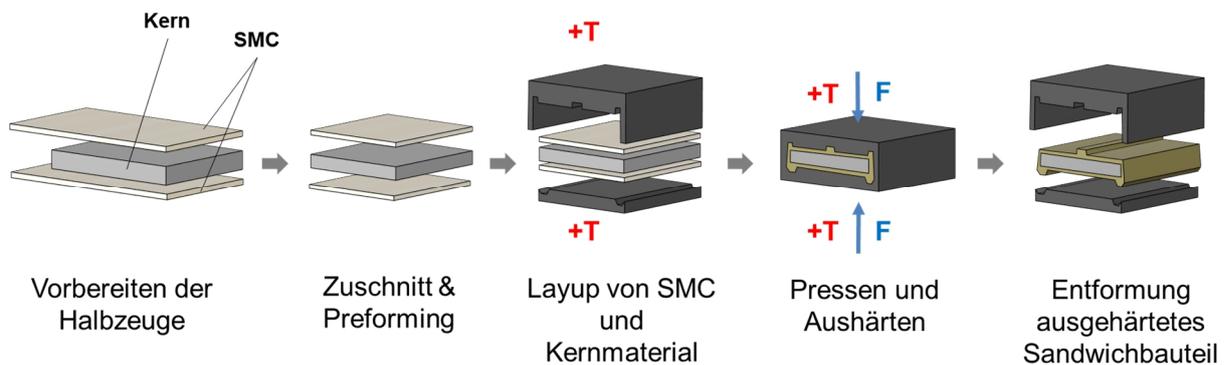
Grenzflächenaktive Stoffe (engl. *Surfactants*) werden vorwiegend als Verarbeitungshilfen zur Einstellung der Schaummorphologie und Dichte verwendet. Surfactants verändern die Oberflächenspannung der Schaummatrix. Zumeist weisen Surfactants einen kleinen hydrophilen Anteil und lange hydrophobe Molekülketten auf. [81] In der Literatur werden Surfactants auch für Epoxidharzschäume mit gängigen Treibmitteln sowie Carbamaten verwendet. Dabei kommen z. B. nicht ionische Tenside wie *Poly(ethylenglykol)-block-poly(propylenglykol)-block-poly(ethylenglykol)* (PEG-PPG-PEG) zum Einsatz. [26,76]

### 2.2.3 Anwendung am Beispiel Sandwich-SMC

Insbesondere in der Luftfahrt sind Paneele in Honeycomb-Sandwich-Bauweise aufgrund des hohen Leichtbaupotenzials und Brandverhaltens vorherrschend. Insbesondere geometrisch komplexere Bauteile in der Flugzeugkabine erfordern jedoch alternative Prozessansätze. Ein Ansatz ist die Herstellung von Sandwichpaneelen mit Decklagen aus duromeren fließfähigen Pressmassen in Form flächiger Halbzeuge (engl. *Sheet Molding Compound, SMC*), meist auf Basis ungesättigter Polyester (UP) oder Vinylesterharze. Durch die fließfähigen Decklagen sind komplexe Geometrien in Endkontur möglich. SMC bietet dazu geringe Taktzeiten und ist in brandgeschützten Varianten gemäß FAR 25.853 am Markt erhältlich. Fette *et al.* zeigten die Machbarkeit der Sandwichherstellung aus SMC mit polymeren Hartschaumkernen. Das SMC wird beidseitig auf dem Schaumkern in einer Presse bei erhöhter Temperatur und Druck ausgehärtet. [5,6] Abbildung 2.6 zeigt den prinzipiellen Prozessablauf der Sandwich-SMC Verarbeitung.

In einer gezielten Parameterstudie untersuchten Buck *et al.* den Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter auf die resultierenden Eigenschaften von Sandwich-SMC Paneelen unter

Verwendung eines UP-basierten glasfaserverstärkten und flammgeschützten SMC (HUP 63/25 RB-9010, Polynt Composites Germany GmbH) und eines geschlossenzelligen polymeren Schaumkerns (Rohacell S, Dichte 110 kg/m<sup>3</sup>, Evonik Resource Efficiency GmbH). Die Prozess-temperatur wurde dabei zwischen 135 und 155 °C variiert. [4]



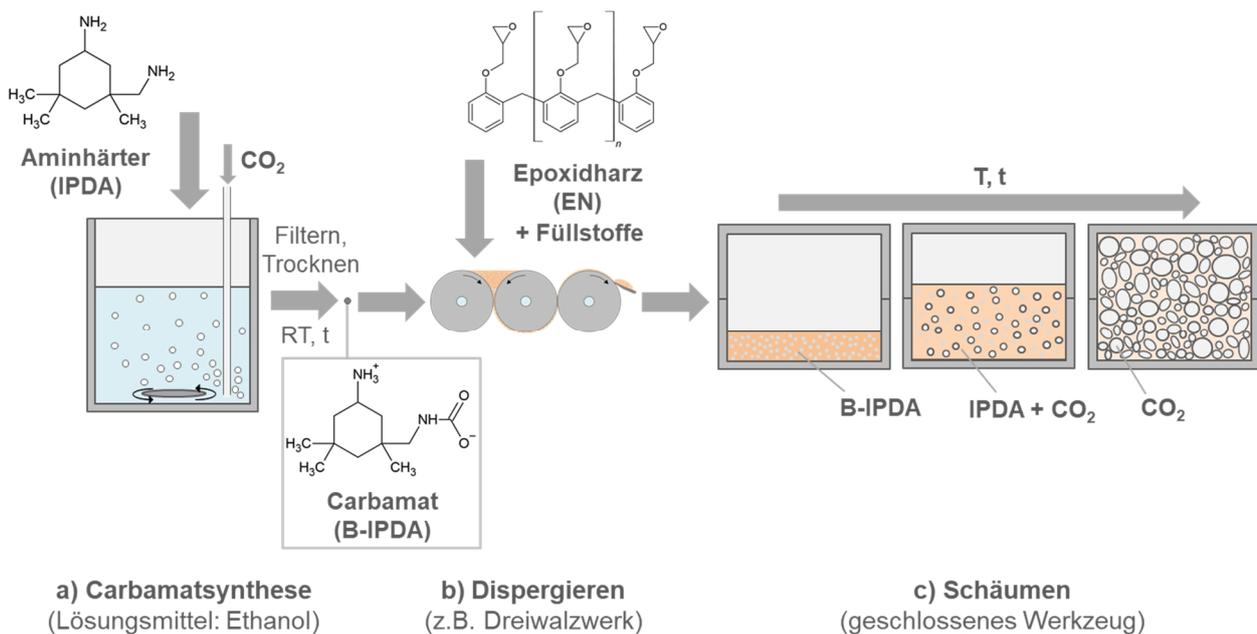
**Abbildung 2.6** Schematischer Prozessablauf der Herstellung von Sandwich-SMC Bauteilen von der Vorbereitung der Einzellagen über Zuschnitt und ggf. Vorformung und dem anschließenden Verpressen unter Temperatur und Druck in einem konturgebenden Heißpresswerkzeug und Entformen, erstellt in Anlehnung an Buck *et al.* [4].

Nach Buck *et al.* kann geschlussfolgert werden, dass die eingesetzten Polymerschäume eine kurzzeitige Druckbelastung von min. 2,5 - 3,0 MPa bei einer Temperatur von ca. 130 - 140 °C aushalten müssen. Anschließend sinkt der gemessene Druck bis zum Ende der Zykluszeit von 150 - 240 s stetig ab. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die genannten Prozesstemperaturen an der äußeren Kavitätswand anliegen, die keinen direkten Kontakt zum Schaumkern hat. Die reale Temperaturbelastung des Schaumkerns ist demnach unbekannt und ggf. niedriger als an der Kavitätswand. [4]

### 2.3 Schäumen von Epoxidharzen mittels CO<sub>2</sub>-geblockter Aminhärter

In Abschnitt 2.2.2 wurden bereits Methoden zum Schäumen von Duromeren beleuchtet. Es wird an dieser Stelle geschlussfolgert, dass nach wie vor ein großer Entwicklungsbedarf für umweltfreundliche Schäummethoden für Epoxidharze besteht, da physikalisches Schäumen mit CO<sub>2</sub> keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefert und die meisten chemischen Treibmittel für Epoxidharze giftige, explosive oder umweltschädliche Eigenschaften aufweisen und im *SNAP*-Programm gelistet werden. [19,82-84].

Schäumverfahren auf Basis von Carbamat-Salzen bieten eine attraktive Lösung, da dabei lediglich  $\text{CO}_2$  als chemisch gebundenes Treibmittel verwendet wird und keine gefährlichen Reaktionsnebenprodukte entstehen. [17,26] Die Prozessroute wird schematisch in Abbildung 2.7 am Beispiel von Isophorondiamin (IPDA) und Epoxy Novolac (EN) zusammengefasst. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Herstellung von  $\text{CO}_2$ -geblocketen Aminhärtern (Carbamat) und das Schäumen von Epoxidharzen mittels Carbamaten detailliert erläutert.



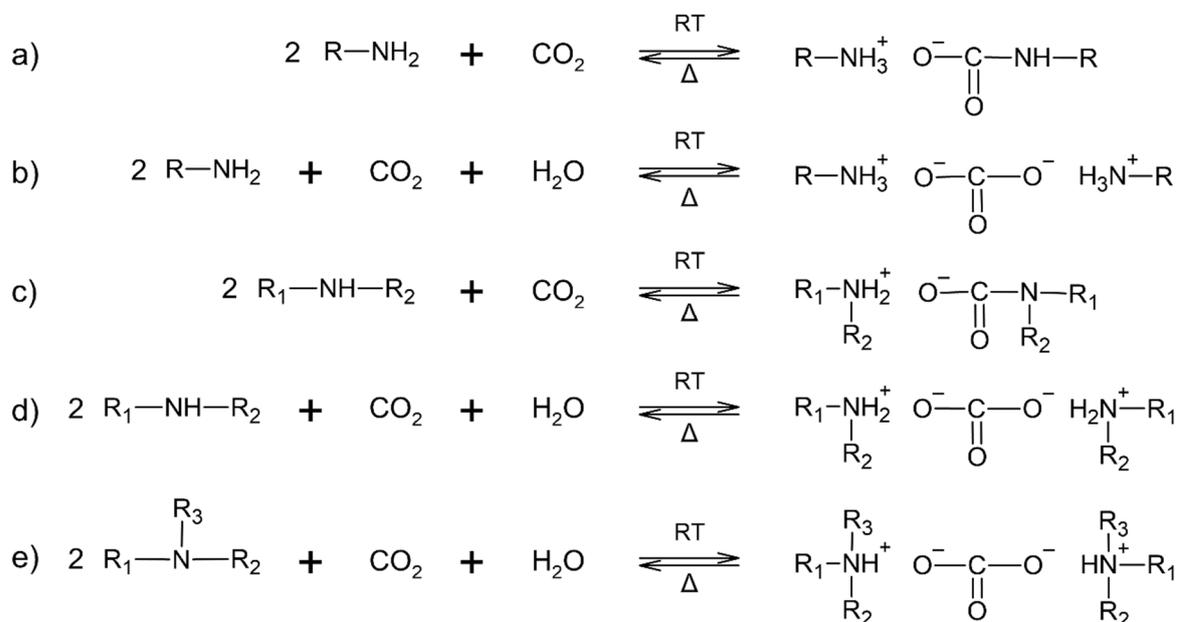
**Abbildung 2.7** Prozessablaufschemata von der Synthese von Carbamat (B-IPDA) aus IPDA in Ethanol unter Zufuhr von  $\text{CO}_2$  (a) über die Dispergierung mit Epoxidharz (EN) und Füllstoffen (b) bis zum Verschäumen bei thermischer Zersetzung des B-IPDA in IPDA und  $\text{CO}_2$  zum vernetzten Epoxidharzschaum (c), erstellt in Anlehnung an [12,85].

### 2.3.1 Herstellung und Eigenschaften von Carbamaten aus Aminhärttern

Unter Carbamaten versteht man Salze und Ester der instabilen Carbamidsäure, welche durch eine nukleophile Additionsreaktion von Aminen mit  $\text{CO}_2$  gebildet werden. Die Ester der Carbamidsäure werden auch als Urethan bezeichnet und im industriellen Umfang zu Polyurethanen verarbeitet. Carbamat-Salze finden derweil beispielsweise Anwendung in der Pharmazie sowie als Fungizid oder Herbizid. [86,87]

In einem exothermen Syntheseschritt werden Amine mit  $\text{CO}_2$  geblockt und es entsteht ein Carbamat-Salz. Das Carbamat-Salz ist bei Raumtemperatur latent und lagerstabil und spaltet sich

bei erhöhter Temperatur in einem endothermen Prozess wieder in die Ausgangsstoffe (Aminhärter, CO<sub>2</sub>) auf. [12,27,84] Abbildung 2.8 zeigt das Reaktionsschema von Aminen mit CO<sub>2</sub> in einer wasserfreien Synthese sowie in Anwesenheit von Wasser.



**Abbildung 2.8** Reaktionsschema primärer (a,b), sekundärer (c,d) sowie tertiärer Amine (e) mit CO<sub>2</sub> zu Ammoniumcarbamaten bzw. CO<sub>2</sub> und Wasser zu Ammoniumcarbonaten, erstellt in Anlehnung an [26].

Es sind zwei primäre oder sekundäre Amingruppen notwendig, um ein CO<sub>2</sub>-Molekül anzulagern. Primäre und sekundäre Amine (Abbildung 2.8a und c) gehen eine starke Verbindung mit CO<sub>2</sub> ein und bilden Ammoniumcarbamate (im Rahmen dieser Arbeit als *Carbamate* bezeichnet). Die Reaktion kann durch einen Wärmeeintrag rückgängig gemacht werden. Als weiteres Reaktionsprodukt können sich unter Anwesenheit von Wasser Ammoniumcarbonate (im Rahmen dieser Arbeit als *Carbonate* bezeichnet) bilden. Tertiäre Amine (Abbildung 2.8e) weisen nur eine instabile Bindung mit CO<sub>2</sub> auf und können unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> und Wasser wieder in den Vorreaktionszustand überführt werden. Tertiäre Amine können aufgrund fehlender positiv geladener Wasserstoffionen nur zu Carbonaten, nicht jedoch zu Carbamaten reagieren. Die aus primären und sekundären Aminen entstehenden Carbamate und Carbonate sind bei Raumtemperatur stabil. Die sich in Anwesenheit von Wasser gebildeten Carbonate werden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet, da sie bei der endothermen Zersetzung mit CO<sub>2</sub> auch Wasser freisetzen, was im Zusammenhang mit Epoxidharzen unerwünscht ist. [26,88,89]

Bei Erreichen der Zersetzungstemperatur des Carbamats (z. B. 108 °C (Onset) für Carbamat auf AEP-Basis: B-AEP) wird CO<sub>2</sub> vom Aminhärter abgespalten. Wie in Abbildung 2.7 dargestellt, führt das CO<sub>2</sub> zum Aufschäumen, während die aktiven primären und sekundären Amingruppen aufgrund des erhöhten Temperaturniveaus zu einer schnellen Vernetzungsreaktion führen. [12,17,26]

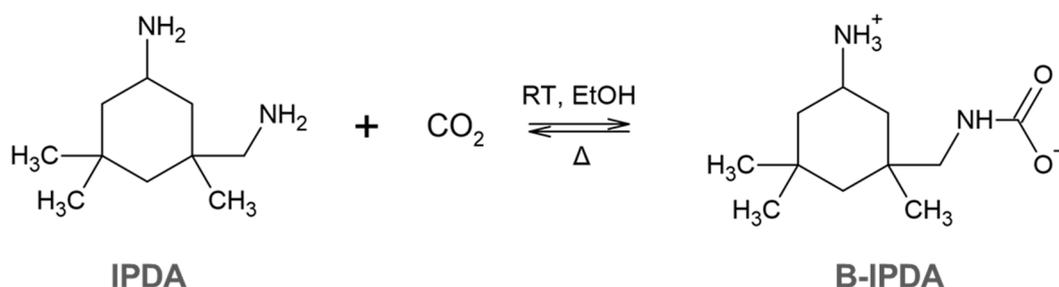
Um die Frage zu beantworten, welche Aminhärter für den Einsatz in Epoxidharzschäumen geeignet sind, untersuchten Ren *et al.* Carbamate aus unterschiedlichen Aminhärttern zum Schäumen von DGEBA. Da die Blockreaktion von Aminhärter und CO<sub>2</sub> eine Säure-Base-Neutralisationsreaktion abbildet, muss die Basizität der Amine ausreichend hoch sein, um den verringerten pH-Wert durch die CO<sub>2</sub>-Zuführung auszugleichen. Es wurde geschlussfolgert, dass mindestens eine mittlere Basizität der Aminhärter mit einem pKa Wert über 9 erforderlich ist, damit bei RT ein festes Carbamat ausgebildet werden kann. AEP, mXDA und DDCM wurden als vielversprechende Aminhärter zur Herstellung von Carbamaten identifiziert. Analoge Versuche mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan (DDM) und 3-(Diethylamino)propylamin (DEAPA) wurden ebenfalls durchgeführt. Im Fall von DEAPA resultiert der Syntheseprozess in einem schlecht handhabbaren gelförmigen Produkt, da das langkettige aliphatische Diamin eine hohe molekulare Mobilität aufweist. DDM mit einem pKa-Wert von 4,8 und CO<sub>2</sub> weisen keine signifikante Reaktion auf. [12,26]

Zusammen mit pyrogener Kieselsäure als Nukleierungsmittel und PEG-b-PPG-b-PEG als oberflächenaktiver Stoff (*Surfactant*) konnten stabile Epoxidharzschäume hergestellt werden. [12] Die erzeugten Carbamate waren in DGEBA bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 180 (B-AEP) bzw. 60 Tagen (B-mXDA, B-DDCM) latent. Es konnte keine signifikante Änderung der Reaktivität in der dynamischen Differenzialkalorimetrie (DSC) festgestellt werden. [26]

Bethke *et al.* untersuchten die relevanten Einflussfaktoren auf die Formation stabiler Carbamate mit unterschiedlichen Aminhärttern. Dabei wurden neben AEP auch 4-Methylcyclohexan-1,3-Diamin (DMC) und Isophorondiamin (IPDA) als Aminhärter zur Carbamatsynthese evaluiert. Die Synthese der Carbamat-Salze erfolgte in einem offenen Behälter mit Magnetrührstab unter Umgebungsdruck. Als Lösungsmittel wurde Ethanol im Verhältnis 1:5 (Amin : Ethanol) verwendet. Über ein Gasventil wurde CO<sub>2</sub> in die Lösung geleitet – vgl. Abbildung 2.7. Um eine ungewollte Temperaturentwicklung zu verhindern, wurde die Temperatur überwacht. [85]

Das erzeugte Carbamat fällt als helles Pulver aus und kann nach vollständiger Umsetzung abfiltriert, mit Lösungsmittel gespült und getrocknet werden. Die vollständige Umsetzung wird anhand des gemessenen Temperaturprofils evaluiert. Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Carbamate kommt Ethanol als Lösungsmittel zum Einsatz. [12,84,85]

Bethke *et al.* schlussfolgerten, dass ein CO<sub>2</sub> Molekül je Molekül AEP, DMC oder IPDA gebunden werden kann. Abbildung 2.9 zeigt den schematischen Aufbau der geblockten und ungeblockten Härter- bzw. Carbamat-Moleküle von IPDA. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt der Carbamate wurde mit 25 Gew.-% für B-AEP, 26 Gew.-% für B-DMC und 21 Gew.-% für B-IPDA angegeben. [85]

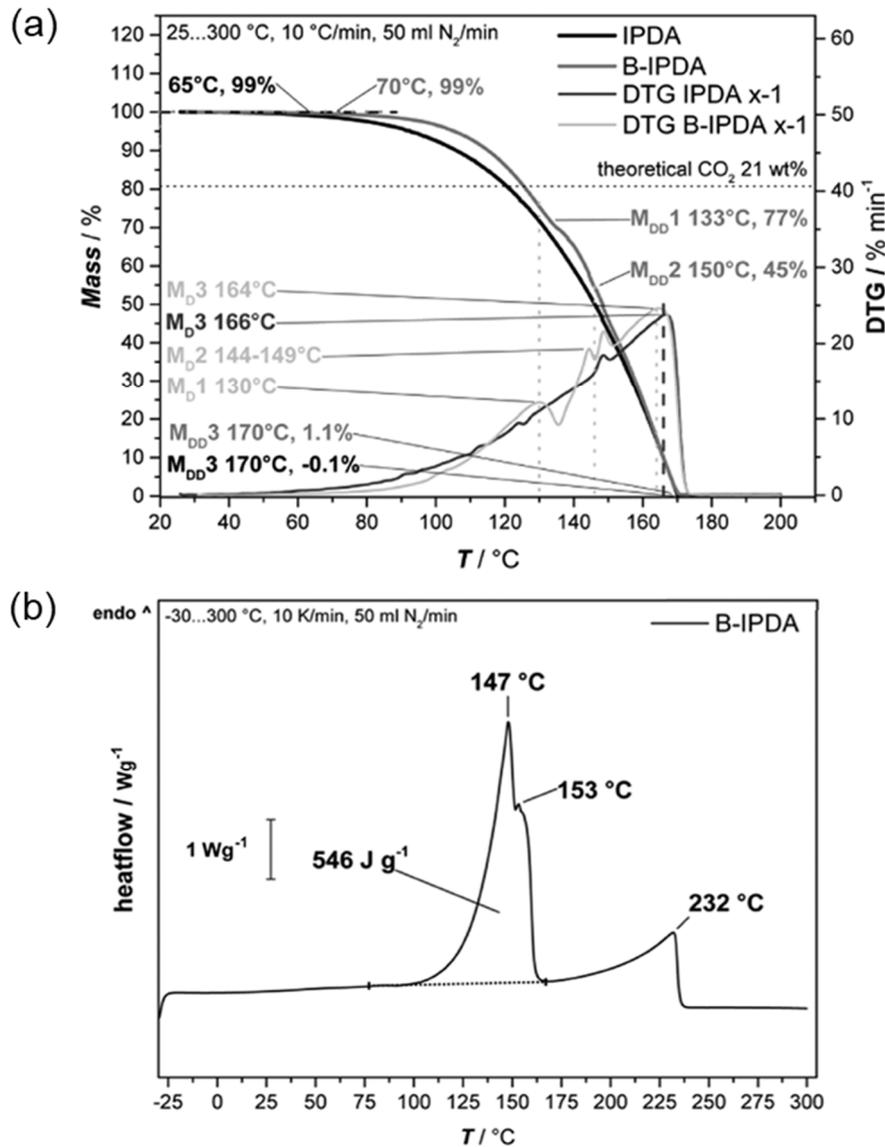


**Abbildung 2.9** Molekularstruktur vom Aminhärter Isophorondiamin (IPDA) und Umwandlung in Carbamat B-IPDA, erstellt in Anlehnung an [85].

Die Abstimmung des Zersetzungsverhaltens des Carbamats unter Berücksichtigung des Epoxy-Amin-Systems ist von entscheidender Bedeutung, um die Reaktivität und CO<sub>2</sub>-Freisetzung zu kontrollieren und gute Schaumeigenschaften zu erzielen. Das Zersetzungsverhalten von Carbamaten kann beispielsweise mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) nachvollzogen werden, wobei parallel die bei der TGA entstehenden Zersetzungsprodukte mit FTIR analysiert werden können.

Bethke *et al.* analysierten mit dieser Methodik u.a. die Zersetzung von CO<sub>2</sub>-geblocktem IPDA (B-IPDA). Aktive Aminhärter werden dabei über die CH<sub>2</sub>-Vibration bei ca. 2800 1/cm identifiziert. [90] CO<sub>2</sub> wird in der FTIR über seine charakteristischen Bereiche primär bei ca. 650 - 500 1/cm und zusätzlich bei 2400 - 2300 1/cm und 3750 - 3600 1/cm identifiziert. [89,91] Bethke *et al.* konnten zeigen, dass bei der Zersetzung von B-IPDA zuerst CO<sub>2</sub> und anschließend Amine freigesetzt werden. Die gemessenen Zersetzungstemperaturen (130 - 164 °C) nach Abbildung 2.10 sind ein Indikator für die notwendige Prozesstemperatur beim Schäumen. Die Temperatur bei 1 % Massenverlust B-IPDA (70 °C) indiziert die sichere Lagerungs- und

Handhabungstemperatur des Carbamat. Die DSC-Messung von B-IPDA (Abbildung 2.10) zeigt einen ausgeprägten endothermen Zersetzungspike, welcher mit den Zersetzungstemperaturen, gemessen in der TGA, korreliert. [85]



**Abbildung 2.10** TGA (a) von IPDA und B-IPDA und DSC Thermogramm (b) von B-IPDA [85<sup>a</sup>].

### 2.3.2 Schäumen von Epoxidharzen mit Carbamaten

Neben dem Zersetzungsverhalten des Carbamats sind Viskositätsverlauf und Reaktionskinetik in Verbindung mit dem Epoxidharz entscheidend. Das Epoxidharz vernetzt exotherm mit dem Aminhärter, welcher durch die endotherme Zersetzung des Carbamats freigesetzt wird – vgl. Abbildung 2.7.

Nach eingehender Analyse des Reaktionsverhaltens von DGEBA mit AEP und B-AEP durch Ren *et al.* weist das System mit geblocktem Härter deutlich erhöhte Temperaturen für den Reaktionsonset und den exothermen Reaktionspeak auf. Die erhöhte Onset-Temperatur ist durch die Latenz des Carbamats zu begründen. Die Verschiebung des exothermen Reaktionspeaks zusammen mit einer verringerten Reaktionsenthalpie sind auf die endotherme Zersetzungsreaktion des geblockten Aminhärters zurückzuführen. Eine schnellere Reaktionszeit mit B-AEP kann durch das erhöhte Temperaturniveau begründet werden. [12] Bethke *et al.* zeigten ein analoges Verhalten für DGEBA mit IPDA/B-IPDA. [85]

Die Viskosität des Epoxidharzsystems beim Schäumen hat ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Schaummorphologie. So lassen sich mittels hochviskoser Epoxy Novolac Systeme deutlich homogenere Schaummorphologien als mit niedrigviskosem DGEBA erzeugen. [84] Die erhöhte Reaktionstemperatur führt in der Regel zu einer geringen Viskosität des Epoxidharzsystems und damit einer herabgesetzten Dehnfestigkeit der Harzmasse (analog zu der Schmelzefestigkeit bei Thermoplastschäumen). So wird beispielsweise bei DGEBA mit B-AEP eine große Menge CO<sub>2</sub> freigesetzt, bevor die Viskosität und somit die Dehnfestigkeit der Harzmasse ausreichend angestiegen sind, um ein Zellwachstum ohne starke Koaleszenz zu gewährleisten. Eine grobzellige Morphologie ist die Folge. Zwei mögliche Ansätze zur Kompensierung dieses Effekts sind die Verwendung hochviskoser Epoxidharzsysteme oder die Vorvernetzung des Systems mit ungeblocktem Härter. Der gewählte Anteil geblockter und ungeblockter Härter, sowie die Viskosität des Ausgangsharzes und dessen Reaktionskinetik, beeinflussen im Wesentlichen die Schaummorphologie. Bei Verwendung einer höherviskosen Epoxidharzmischung wird die Zellgröße und Zellgrößenverteilung verringert. Jedoch erhöht sich auch die Dichte des Schaums. [84]

Der ermittelte CO<sub>2</sub>-Gehalt für beispielsweise B-AEP variiert von 33 Gew.-% nach [26] und 25 Gew.-% nach [85]. Ren *et al.* erzielten somit DGEBA/B-AEP Schäume mit einer Schaumdichte von 110 - 500 kg/m<sup>3</sup>. Die Druckfestigkeit bei einer Schaumdichte von ca. 110 kg/m<sup>3</sup> beträgt 0,5 MPa und 1,8 - 3,7 MPa bei einer Schaumdichte von 300 kg/m<sup>3</sup>. [26] Es zeigt sich somit ein hohes Potenzial zur Herstellung von Epoxidharzschäumen mittels Carbamaten auch in geringem bis mittlerem Dichtebereich.

## 2.4 Partikelmodifikation von Polymerschäumen

Durch die Zugabe von Partikeln lassen sich eine Vielzahl von Eigenschaften in Polymerschäumen modifizieren, zum Beispiel die Steifigkeit und Festigkeit. Die gezielte Funktionalisierung der Polymere, zum Beispiel zur Einstellung von Flammsechutzeigenschaften, sind ebenso verbreitet wie die Zugabe partikulärer Nukleierungsmittel. Je nach Füllgrad, Partikelgröße und -geometrie kann eine Partikelmodifikation signifikanten Einfluss auf die Rheologie und den Verarbeitungsprozess des Polymers haben. Somit lassen sich die Eigenschaften von Polymeren und deren Schäumen in einem weiten Bereich anwendungsspezifisch maßschneidern. [92]

### 2.4.1 Eigenschaftsmodifikation duromerer Schäume durch Partikel

Die Form der Füllstoffpartikel hat signifikanten Einfluss auf die resultierenden Schaumeigenschaften. Nach Saha *et al.* hängt die Zellform in einem PUR-Schaum beispielsweise direkt von dem Aspektverhältnis der verwendeten Füllstoffe, wie bspw. Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT), ab. Partikel mit hohem Aspektverhältnis führen zu einem bevorzugten Zellwachstum in Richtung der größeren Partikelausdehnung aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Polymer und Partikel in der Nukleierungsphase, dem Zellwachstum und der Stabilisierung. [93]

Füllstoffpartikel können gemäß ihrer Form in drei Kategorien aufteilt werden:

- Sphärisch: Verwendung bspw. als Kugeln in duromeren Schäumen [79,94], Hohlkugeln in syntaktischen Schäumen auf keramischer, polymerer bzw. metallischer Basis [54,95-98]
- Planar / plättchenförmig: Kommen in Polymerschäumen häufig als Nukleierungsmittel zum Einsatz, z. B. Schichtsilikate oder Nanotonerde. [99-101]
- Nadel / faserförmig: Weisen ein hohes Aspektverhältnis auf und werden daher zur mechanischen Verstärkung in Polymeren und Schäumen eingesetzt, z. B. Wollastonit, Glas- oder Kohlenstofffasern, Carbon Nanotubes (CNT). [93,99,101,102]

Nach Chen *et al.* kann die thermische Beständigkeit, gemessen an der Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) von Epoxidharzschäumen, durch den Einsatz von Siliziumdioxid mit steigendem Füllgrad erhöht werden. Bei hohen Füllgraden wird die Beweglichkeit der Molekülketten eingeschränkt, was in höheren Prozesstemperaturen und  $T_G$  resultiert. [79]

Zur Modifikation der elektrischen Leitfähigkeit polymerer Schäume können elektrisch hochleitfähige Partikel, beispielsweise kohlenstoffbasierte Partikel wie nanoskaliger Ruß oder Fasern

in die Matrix eingebracht werden. [98,103] Ebenso kann das Brandverhalten polymerer Schäume durch eine Partikelmodifikation beeinflusst werden, vgl. Abschnitt 2.6.2.

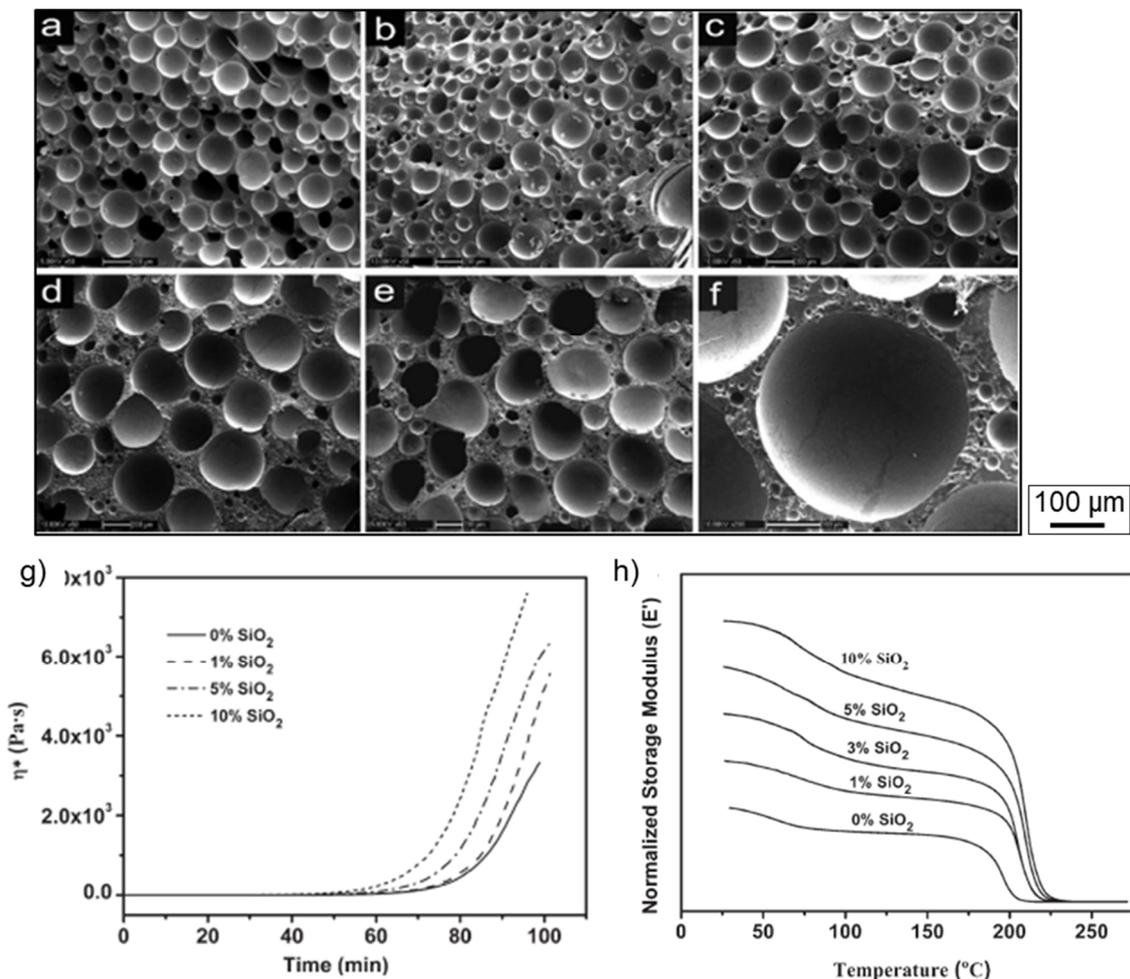
Nach Ashby *et al.* werden durch die Zugabe von Partikeln in schäumbaren Systemen zusätzliche Grenzflächen erzeugt und die Nukleierung begünstigt. [69] Wypych *et al.* untersuchten die Zugabe von Calciumcarbonat in Polystyrol-Schäumen. Eine signifikante Verringerung der durchschnittlichen Zellgröße um ca. 72 % aufgrund der Nukleierungswirkung der Partikel und eine Verbesserung der Drucksteifigkeit um einen Faktor von 3,8 konnten mit einer Zugabe weniger Gewichtsprozent nanoskaliger Calciumcarbonat-Partikel erzielt werden. Für die Nukleierungswirkung ist die homogene Verteilung und Vereinzelung der Partikel kritisch. [59] Der Zusammenhang zwischen der Zugabe von Nukleierungsmitteln und einer feineren Morphologie wird auch durch Cao *et al.* anhand von Nanotonerde in PUR-Schäumen bestätigt. Die Zugabe des Nukleierungsmittels verringert die Zellgröße und erhöht die Zelldichte in Abhängigkeit vom Füllgrad. [100]

Nach Song *et al.* sinkt die mittlere Zellgröße und steigt die Zelldichte von Phenolharzschäumen durch die Modifikation mit einem Füllgrad von 0,5 - 2 Gew.-% an Multi-Walled Carbon Nanotubes oder Graphen Nanopartikeln. Somit steigen die mechanischen Eigenschaften. Die Nukleierungswirkung und ein Anstieg der Viskosität durch Partikelmodifikation führen zu eingeschränktem Zellwachstum. Durch die feinere Morphologie erfolgt eine homogenere Lastverteilung auf eine erhöhte Anzahl von Zellwänden. [28]

Verstärkende Partikel können die mechanischen Eigenschaften von Polymeren steigern. Da die Drucksteifigkeit eines Polymerschaums nach Ashby abhängig von der Biegesteifigkeit seiner Struktur ist, können somit auch Schaumeigenschaften optimiert werden. [69] Dabei überlagern sich die Effekte einer veränderten Morphologie und versteifender Partikel auf die mechanischen Eigenschaften des Schaums. Die Modifikation von Epoxidharzschäumen mit 5 Gew.-% Glasfasern kann bspw. eine Verbesserung der Druckfestigkeit um ca. 34 % parallel zur Expansionsrichtung erzielen. [80] Die Modifikation von PUR-Schäumen mit hohen Füllgraden über 30 Gew.-% Aluminiumpulver resultiert in einer Steigerung der Druckfestigkeit um nahezu 50 %. Das Versagen hochgefüllter PUR-Schäume erfolgt dabei spröde unter im Vergleich zu duktilen ungefüllten Schäumen geringer Stauchung bei stark erhöhtem Spannungsniveau. [70]

Die Modifikation von Schäumen aus DGEBA bzw. Bisphenol-F-Diglycidylether und 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (DDS) mit dem chemischen Treibmittel Azodicarbonamid mit

1 - 10 Gew.-% Siliziumdioxid (mittlere Partikelgröße 7  $\mu\text{m}$ ) führt bei einem Füllgrad unter 5 Gew.-% zu einer Erhöhung der dichtespezifischen Druckfestigkeit. Bei Füllgraden über 5 Gew.-% tritt eine bimodale Zellgrößenverteilung auf, vgl. Abbildung 2.11. [79] Die Modifikation von Epoxidharzschaumen mit Siliziumdioxid-haltiger Reisschalenasche (mittlere Partikelgröße ca. 2,5  $\mu\text{m}$ ) in hohen Füllgraden über 20 Gew.-% führt nach Stefani *et al.* zu einer verbesserten Morphologie und höherer spezifischer Drucksteifigkeit bzw. Druckfestigkeit. [104]



**Abbildung 2.11** oben: REM Aufnahmen von Epoxidharzschaumen mit verschiedenen Füllgraden an SiO<sub>2</sub> (Schaumdichte  $\rho$  330-363 kg/m<sup>3</sup>) mit a) 0 Gew.-%, b) 1 Gew.-%, c) 3 Gew.-%, d) 5 Gew.-%, e) 10 Gew.-%, f) 5 Gew.-% (Detailaufnahme); unten: g) Viskosität und h) Speichermodul in Abhängigkeit vom SiO<sub>2</sub>-Füllgrad [79].

### 2.4.2 Einfluss der Partikelgröße und -form auf die Schaumeigenschaften

Neben dem Füllgrad haben insbesondere Partikelgröße und -form einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der resultierenden Polymerschäume. Die nukleierende Wirkung von Partikeln in Polymerschäumen ist ebenfalls abhängig von der Partikelgröße und der spezifischen Oberfläche der Partikel. So kann bei der Modifikation von Polystyrol-Schäumen mittels Nanosilicapartikeln ein höherer Anstieg der Zelldichte bei Verwendung kleinerer Partikel und höherer Füllgrade beobachtet werden. [59]

Khoushnoud *et al.* analysierten die Modifikation von PVC-Schäumen mit sphärischen (Flugasche), plättchenförmigen (Muscovite, kurz: Mica) und faserförmigen (Glasfasern) Füllstoffen in Füllgraden von 10 bis 20 Gew.-%. Es zeigte sich ein weitgehend negativer Einfluss der Partikelmodifikation auf die Zugfestigkeit aufgrund vorhandener Partikelagglomeration, die auf die Dispergierung mittels mechanischen Rührens zurückgeführt werden kann. Die Biegefestigkeit konnte durch die Zugabe aller drei Partikelformen gesteigert werden. Es wird ein Maximum bei Verwendung der sphärischen und plättchenförmigen Partikel bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% erreicht. Durch die Bildung der Schaumzellen und die natürliche Agglomerationsneigung, insbesondere der plättchenförmigen und sphärischen Partikel (vgl. Abschnitt 2.5), wird die Agglomeration begünstigt. Ebenso konnte eine Verbesserung des Speichermoduls sowohl unter als auch oberhalb der Glasübergangstemperatur durch sämtliche Partikelformen gezeigt werden. Für die plättchenförmigen und faserförmigen Partikel bildet sich bei ca. 10 Gew.-% Füllgrad ein Maximum aus, während sphärische Partikel bei höherem Füllgrad eine weitere Verbesserung erzielen. [101]

In der Literatur wurde ebenfalls die Modifikation von Polyvinylchlorid (PVC)-Schäumen mittels Mica und Glasfasern untersucht. Hier konnte die Zugfestigkeit durch die Verwendung von Mica bis zu einem Maximum bei 10 Gew.-% Füllgrad gesteigert werden. Analog zu Khoushnoud *et al.* [101] wird der Abfall der Eigenschaften mit hohen Füllgraden mit der sinkenden Duktilität und mit dem Füllgrad verstärkter Agglomeration in den Zellwänden begründet. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass große Partikel wie z. B. Glasfasern, die die Zellwände durchbrechen, einen signifikant negativen Effekt auf die Druck- und Biegefestigkeit haben. [105] Es sind somit bevorzugt Partikel zu wählen, deren Dimension es ihnen erlaubt, vollständig in den Zellwänden eingebettet zu werden und welche möglichst wenig agglomeriert vorliegen. Bei Partikelgrößen oberhalb der Zellgröße wird ebenfalls nach Saint-Michel *et al.* keine mechanische Verstärkungs-

wirkung in polymeren Schäumen erzielt. [106] Dieser Zusammenhang wurde ebenfalls durch Khidas *et al.* für Weichschäume auf Basis von Schweinegelatine mit sphärischen Partikeln bestätigt. [107]

Kleine Partikel bzw. Partikel mit einer hohen spezifischen Oberfläche neigen besonders stark zur Agglomeration. Daher liegen diese zumeist in Form großer Agglomerate vor, was sich negativ auf die Nukleierungswirkung sowie die mechanischen Schaumeigenschaften auswirken kann. [108,109]

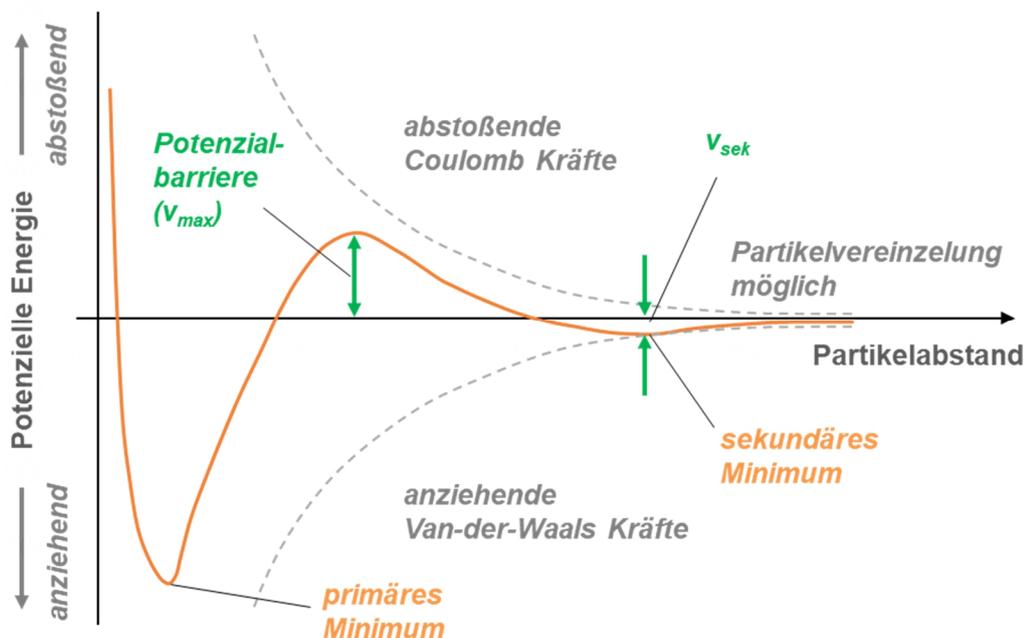
Zahlreiche Studien weisen darauf hin, dass ein direkter Zusammenhang zwischen Dispersionsqualität und mechanischen Eigenschaften partikelgefüllter Polymerschäume besteht. [110,111] So führen beispielsweise große Agglomerate in den Zellwänden des Polymerschums zu Spannungskonzentrationen und einem frühen Versagen der Schaumstruktur bei mechanischer Belastung. [102] In weiteren Studien konnte nachgewiesen werden, dass bei der Modifikation von Phenolharzschäumen mit Kohlenstoffnanopartikeln zu eingeschränktem Zellwachstum aufgrund erhöhter Systemviskosität kommt. [99] Das Resultat, ebenfalls nachgewiesen am Beispiel von Tonerde-modifizierter Polylactid (PLA)-Schäume, sind Schäume mit feiner Morphologie, guten mechanischen Eigenschaften und einer hohen Dichte. [28]

## **2.5 Agglomeration und Dispergierung von Füllstoffpartikeln in Polymeren**

### **2.5.1 Mechanismen zur Agglomeration von Partikeln in Polymeren**

Die Agglomerationsneigung von Partikeln in einer polymeren Matrix ist abhängig von deren Form, Oberfläche, Partikelgröße und somit der spezifischen Oberfläche sowie der Viskosität der Matrix und dem Potential der Partikeloberfläche. Ein fester Zusammenschluss weniger Partikel wird als Aggregat bezeichnet, ein größerer Zusammenschluss von Primärpartikeln wird als Agglomerat bezeichnet. [112] Das Agglomerations- und Dispersionsverhalten von Partikeln in viskosen Medien kann mit dem kolloidwissenschaftlichen Modell beschrieben werden. Die auf die Partikel wirkenden hydrodynamischen Kräfte wirken anziehend (van-der-Waals Kräfte) und abstoßend (Coulomb-Kräfte), charakterisiert durch das interpartikuläre Potential in Abhängigkeit vom Abstand zweier Partikel. [113,114] Abbildung 2.12 stellt den Potentialverlauf über den Partikelabstand dar.

Die potenzielle Energie bei geringem Abstand wirkt stark anziehend, dominiert durch van-der-Waals Kräfte. Es entsteht ein Agglomerat. Um eine Dispergierung der Primärpartikel zu erreichen, muss der Abstand zwischen den Partikeln erhöht und somit unter Energieaufbringung die Potenzialbarriere  $v_{max}$  überwunden werden, um den stabilen Zustand des sekundären Minimums zu erreichen. [115]



**Abbildung 2.12** Interpartikuläres Energiepotenzial über Partikelabstand, erstellt in Anlehnung an [113].

In diesem Zustand können die Partikel unter geringerem Energieaufwand vereinzelt werden. Die notwendige Energie wird zumeist über Scherkräfte mittels unterschiedlicher Dispergierverfahren in das System eingebracht. Eine derartige Dispersion ist jedoch nur bedingt stabil, da die Partikel nach der Kolloid-Theorie sogenannter Brownscher Bewegung unterliegen sowie den zuvor genannten anziehenden und abstoßenden Wechselkräften. Dies führt zu einer stetigen Reagglomeration. [114,115] Die Reagglomerationsneigung einer Partikeldispersion ist unter anderem von der Matrixviskosität und der Partikelform abhängig und kann durch zusätzliche Effekte, zum Beispiel Sedimentation bei starken Dichtedifferenzen zwischen Partikel und Matrix, beeinflusst werden. [116] Hollerzt *et al.* konnten am Beispiel einer CNT-Epoxidharz-Dispersion nachweisen, dass eine beschleunigte Reagglomeration bei erhöhter Temperatur und somit verringert Matrixviskosität und erhöhter Diffusion vorliegt. [117]

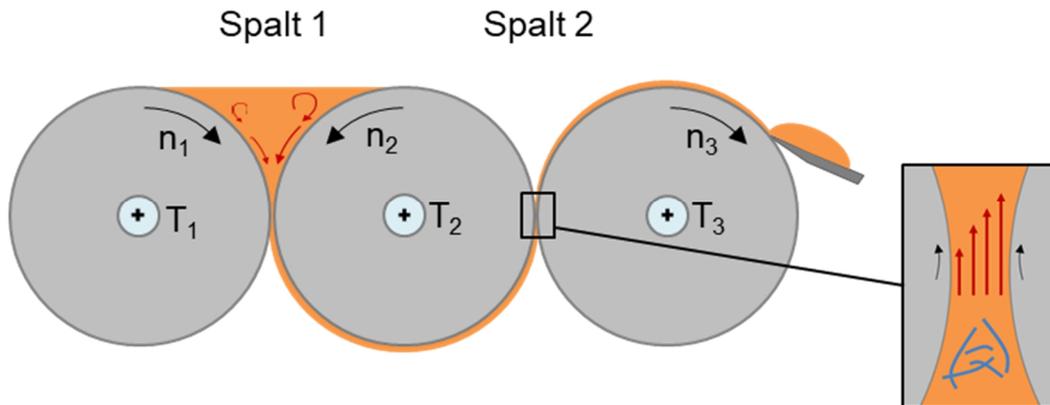
### 2.5.2 Mechanische Dispergierverfahren für die Partikelmodifikation von Duro- meren

Wie in Abschnitt 2.4 erläutert wurde, kann die Agglomeration von Füllstoffen signifikanten negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften polymerer Schäume haben. [101]. Für eine optimale Nukleierungswirkung ist ebenfalls eine gute Partikelvereinzelung von Vorteil. [118]

Die Einbringung der zur Vereinzelung agglomerierter Partikel notwendigen Energie erfolgt meistens über mechanische Energie, die z. B. in Form von Scherung in das System eingebracht wird. Besonders weit verbreitet ist die Dispergierung von Partikeln, z. B. in Epoxidharzsystemen mittels mechanischen Rührens (engl. *shear mixing*). [79,104] Dabei sind wichtigsten Prozessparameter die Rührerdrehzahl und die Prozesszeit. Eine erhöhte Drehzahl führt so zu einer verbesserten Dispersion bei gleicher Prozesszeit. [110]

Insbesondere für Partikel mit einem geringen Durchmesser und einer hohen Agglomerationsneigung ist dies jedoch nicht ausreichend, wie das Beispiel von Silikatpartikeln zeigt. Während Partikel mit einer Größe von 3 - 80  $\mu\text{m}$  gut mittels mechanischen Rührens dispergiert werden können, sind Kleinere unter 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser aufgrund höherer spezifischer Oberfläche und somit Agglomerationsneigung nicht mehr weiter dispergierbar. [119] Generell entsteht bei dieser Dispergiermethode ein hohes Maß an Wärme, so dass sich diese Methode nicht optimal für die Anwendung von temperaturempfindlichen Systemen eignet. Weitere Verfahren, die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet werden, sind das Kugelmahlen und der Duale-Asymmetrische-Zentrifugal-Mischer. [120,121]

Im Vergleich zu mechanischen Rührverfahren können mit dem Kalanderverfahren Dispersionen mit erheblich höherer Viskosität und Partikelfüllgrad verarbeitet werden. [122] Abbildung 2.13 zeigt den schematischen Aufbau eines Dreiwalzwerkes (3WW). Die vorgemischte Dispersion wird in den Zulaufspalt gefüllt. Durch die Drehbewegung der Walzen wird das Medium durch einen größeren und anschließend einen kleineren Walzenspalt geführt. An der letzten Walze wird das Material abgenommen. Der Vorgang wird nach Bedarf mehrfach mit konstanten oder variablen Spaltmaßen wiederholt. [112,122,123]



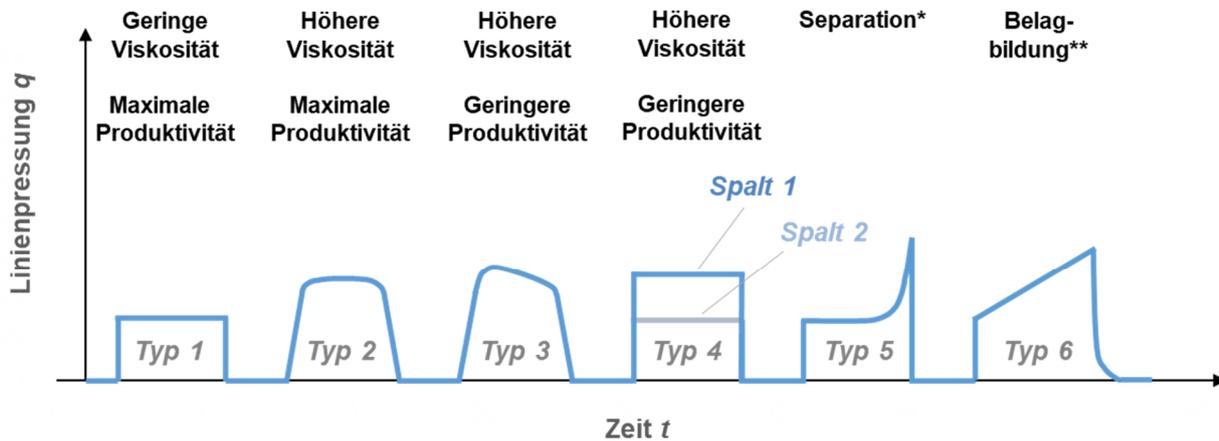
**Abbildung 2.13** Schematischer Ablauf der Dispergierung am Dreiwalzwerk, erstellt in Anlehnung an [39].

Die drei Walzen werden mit unterschiedlichen Drehzahlen  $n_1$  bzw.  $n_2$  betrieben. Beim Betrieb mit  $n_2 > n_1$  entsteht im Einlaufbereich der Spalte eine charakteristische Strömung. Die Drehzahldifferenz ist notwendig, um den Materialtransport zwischen den Walzen zu gewährleisten. Der höchste Eintrag an Scherenergie im Walzspalt findet kurz vor dem geringsten Spaltmaß statt.

Um ein Anhaften der Partikel an der Walzenoberfläche und somit eine inhomogene Partikelkonzentration oder den Verlust von Partikeln in der Dispersion zu vermeiden, sollte die Spaltweite des ersten Walzenspalts größer gewählt werden als die erwartete Agglomeratgröße, so dass die Zerkleinerung der Partikel über die Scherkräfte im Walzspalt und nicht durch mechanisches Vermahlen erfolgt. Um ein Abgleiten einer zu hochviskosen Dispersion zu unterbinden oder Abtropfen oder Separationseffekte bei zu niedriger Matrixviskosität zu verhindern, kann die Prozesstemperatur modifiziert werden. [124] Die im Walzspalt auftretenden Kräfte (sog. Linienpressung) erlaubt Rückschlüsse auf den Dispergierzustand [39,125-127]. Abbildung 2.14 zeigt einen schematischen Verlauf der Linienpressung zwischen zwei Walzen während unterschiedlicher Szenarien.

Von einer optimalen Dispersion kann gesprochen werden, wenn die Linienpressung möglichst konstant verläuft. Dies bedeutet, dass ein homogenes Material durch den Walzspalt geleitet wird. Tritt zum Ende des Dispergierschrittes ein signifikantes Maximum auf, deutet dies auf eine Separation zwischen Partikel und Medium hin. Die Partikelkonzentration erhöht sich zum Ende des Prozesses. Die Dispersion ist nicht homogen. Ein signifikanter Anstieg oder Abfall der Linien-

pressung während der Dispergierung kann auf scherverdickendes oder -verdünnendes Verhalten der Dispersion hindeuten. [39]



\* Größere Partikel verbleiben im ersten Spalt bis zum Ende des Zyklus.

\*\* Größere Partikel bilden Belag auf den Walzen.

**Abbildung 2.14** Schematische Verläufe der Linienpressungsverläufe über der Zeit bei der Dreiwalzwerkdispergierung und Rückschlüsse auf rheologisches Verhalten, erstellt in Anlehnung an [128].

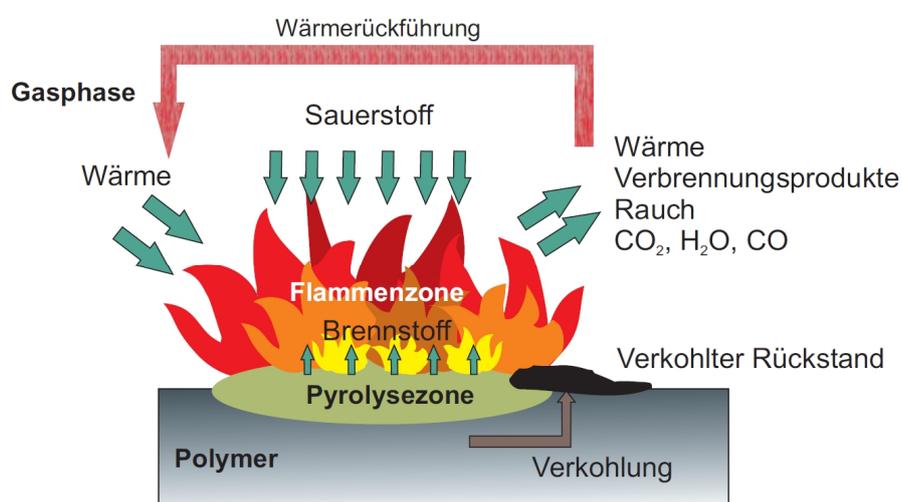
## 2.6 Flammenschutzmodifikation von Polymeren

Für Leichtbauanwendungen im Innenraumbereich von Flugzeugen, Schiffen, Zügen oder in anderen Anwendungen gelten strenge Richtlinien in Bezug auf Brennbarkeit, Rauchgasentwicklung und Toxizität (*FST*), beispielsweise die FAR 25.853 bzw. 25.855 für den Flugzeuginnenbereich oder die UL94. [1,129] Nur wenige Polymere, wie beispielsweise Phenolharze, weisen intrinsische Flammenschutzwirkung auf. Epoxidharzschaume müssen entsprechend mit Flammenschutzmitteln (FSM) – partikulär oder reaktiv eingebunden – modifiziert werden, welche mittels unterschiedlicher Flammenschutzmechanismen wirken. [130]

### 2.6.1 Flammenschutzmechanismen

Brennbarkeit und die Geschwindigkeit, mit der ein Material verbrennt, sind abhängig von externen Einflussgrößen, beispielsweise der Wärmequelle und des Sauerstoffgehalts der Umgebung. Zudem ist das Brandverhalten abhängig von den Materialeigenschaften, beispielsweise der thermischen Leitfähigkeit, der spezifischen Wärmekapazität sowie der Schmelz- und Verdampfungsenthalpie. [131,132] Es finden dabei zwei Reaktionen statt: Pyrolyse und

Oxidation. Dadurch entstehen als Verbrennungsprodukte (vgl. Abbildung 2.15) kurzkettige flüchtige organische Moleküle, welche eine brennbare Gasphase bilden. [133,134]



**Abbildung 2.15** Prozesse bei der Verbrennung von Polymeren [135].

Die Brandeigenschaften von Polymeren werden anhand von Faktoren wie der Flammausbreitungs- und Brennrate, Entzündungszeit, Rauchgasentwicklung, freigesetzter Wärmeenergie beim Verbrennen oder Rauchgastoxizität charakterisiert. Die Brandschutzmodifikation kann durch molekulare Veränderung der Polymere (reaktiver Flammenschutz, kovalent eingebunden) oder bspw. partikuläre Additive erfolgen. Grundsätzlich können dabei physikalische, oder chemische Prozesse genutzt werden, welche im Folgenden näher erläutert werden. [134,136]

### 2.6.1.1 Thermische Modifikation

Eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit des Materials führt zu einer gleichmäßigen Temperaturverteilung im Material und zögert somit eine Entzündung der Oberfläche durch lokales Überhitzen hinaus. [130,137]

### 2.6.1.2 Verdünnen brennbarer Gase

Flammenschutzmittel emittieren nicht brennbare Gase wie H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>, welche die entzündbaren Anteile in der Gasphase verdünnen. [130,137,138]

### 2.6.1.3 Erzeugen einer Schutzschicht

Schutzschichten werden durch bestimmte Additive bei deren thermischer Zersetzung gebildet. Diese fungieren als thermische Isolierung und Barriere gegen Wärme, Sauerstoff oder flüchtige gasförmige Verbrennungsprodukte. Man unterscheidet zwischen Schutzschichten aus kondensierten Phasen, keramisch inerte Schutzschichten oder Rußschichten. Die Ausprägung der Rußschicht ist abhängig von der Molekülstruktur des verbrennenden Materials. So fördert eine ringförmige Molekülstruktur bspw. dichtere Rußbildung. Weitere Einflussfaktoren sind metallische Katalysatoren im Polymer und die Heizrate. [132,139-141]

### 2.6.1.4 Radikalfänger

Radikalfänger (engl. *Radical Scavengers*) wirken in der Gasphase und gehen Reaktionen mit kurzkettigen organischen Verbrennungsprodukten, z. B. Hydrogen- und Hydroxy-Radikalen, ein, wodurch vorwiegend inerte Produkte entstehen. Bei Verwendung phosphorhaltiger Flammenschutzmittel bildet sich in Präsenz von Sauerstoff im verbrennenden Polymer Phosphorsäure, welche durch eine Veresterung das Polymer dehydratisiert und zusätzlich zu einer Rußschildbildung beiträgt. [133,142-144]

### 2.6.1.5 Kühlen des Polymers

Durch die Abspaltung von Wasser oder endotherme Zersetzungsreaktionen von Flammenschutzmitteln kann die Temperatur des Polymers gesenkt werden, z. B. durch mineralische Hydroxide wie ATH, welche endotherm Wasser bei der Zersetzung abspalten. [140,145]

### 2.6.1.6 Intumeszenz

Die Ausbildung einer thermisch isolierenden Schutzschicht durch parallele Rußbildung und Zersetzung eines Treibmittels wird durch Intumeszenz-Additive erreicht. Diese bestehen beispielsweise aus Kohlenstoff- und Säurespendern sowie Treibmittel. Zunächst erfolgt eine Verkohlung der enthaltenen anorganischen Säuren mit beispielsweise Polyalkoholen. Anschließend schäumt das Material durch Zersetzung des Treibmittels auf und erstarrt. [133,134,137,143]

Die FlammSchutzausrüstung polymerer Schäume birgt zusätzliche Herausforderungen, beispielsweise durch die Beeinflussung der Morphologie durch Additive. Die Bildung brennender Tropfen kann ebenfalls durch ein Intumeszenzadditiv signifikant reduziert werden. [146,147] Wie in Abschnitt 2.4.2 dargestellt, ist dabei die Partikelgröße besonders zu beachten. So führt die Modifi-

kation von PUR-Schäumen mit Blähgraphit (engl. *expandable graphite*, EG) zu einer groben polyzellulären Schaumstruktur. Andererseits können sich partikuläre Flammenschutzmittel durch ihre Nukleierungswirkung auch positiv auf die Morphologie von Schäumen auswirken. [148-150]

## 2.6.2 Übersicht von Flammenschutzmitteln für Polymere

Neben der Wirksamkeit sind ebenfalls Einsatztemperaturbereich und Verarbeitungstemperatur bei der Auswahl der FSM zu berücksichtigen. Zudem wirken sich einige FSM negativ auf bestimmte Eigenschaften des modifizierten Polymerschaums aus, z. B. in Bezug auf Morphologie, Dichte sowie thermische und mechanische Eigenschaften. Tabelle 2.1 führt relevante Kategorien von FSM für Polymere und Polymerschäume anhand von Beispielen auf. [139]

**Tabelle 2.1** Übersicht Flammenschutzmittel für Polymere.

FSM	Beispiele	Wirkmechanismen, Anmerkung	Literatur
Halogenhaltig	Hexabromcyclo-dodecan, Decabrom-diphenylether	Radikalfänger, nach Umweltrichtlinie EU 2009/125/EG verboten	[142,151, 154,155]
Phosphorhaltig	Ammonium Polyphosphat (APP), DOPO*	Radikalfänger, Rußschicht (über Bildung von Polyphosphorsäure), APP: Freisetzung von NH <sub>3</sub> und H <sub>2</sub> O bei 290-450 °C → Intumeszenz	[130,140,141, 152,156,157]
Borhaltig	Zinkborat, Calciumborat	Rußschicht, toxische Zersetzungsprodukte	[132,144]
Mineralische Hydroxide	Aluminium Trihydroxid (ATH), Magnesium Hydroxid (MDH)	Physikalisch: Kühlen des Polymers, Gastheorie (endotherme Freisetzung von H <sub>2</sub> O), keramische Schutzschicht, Zersetzung von ATH ab 180-200 °C	[132,133, 145,151]
Intumeszenz-additive	Blähgraphit (EG)	Bildet isolierende Rußschicht (Intumeszenz), Zersetzung ab 160 °C	[146-148, 150]
Stickstoffhaltig	Melaminphosphate (MP), Dicyandiamid	Physikalisch: Kühlen des Polymers, Gastheorie (endotherme Freisetzung N-haltiger Verbindungen), Synergieeffekte zu P-haltigen FSM bekannt	[137,158]

\* 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid

Häufig werden FSM in Kombination eingesetzt. Dabei kann es zu einer Addition der Effekte kommen oder zu synergistischen oder antagonistischen Effekten. Diese können durch chemische oder physikalische Wechselwirkungen der einzelnen FSM entstehen. Dabei entscheiden nicht nur die eingesetzten FSM, sondern auch die Bestandteile des Polymers über etwaige Synergie oder

Antagonie. Chemische Wechselwirkungen von FSM können zum Beispiel eine erhöhte Vernetzung, Radikal- oder Rußbildung bewirken. [144,151-153]

Durch die Kombination von phosphor- und stickstoffhaltigen FSM (z. B. APP und MP) werden P-O-Bindungen effektiver aufgebrochen, was zu einer stärkeren Dehydration des Polymers und somit zu einer stärkeren Rußbildung führt. [151] Nach Weil *et al.* entstehen bei der Kombination von P- und N-haltigen Stoffen zudem P-N-Verbindungen auf der Oberfläche der Rußschicht, welche eine synergistische FlammSchutzwirkung hervorrufen, wenn die N-haltige Komponente ein Amin oder Aminderivat ist. [140] Auch die Kombination unterschiedlicher P-haltiger FSM kann einen synergistischen Effekt aufweisen. So zeigen kleinere flüchtigere P-Verbindungen eine höhere Neigung sich in PO $\cdot$  und HPO $\cdot$  Radikale zu zersetzen und als Radikalfänger in der Gasphase zu fungieren. Größere P-Verbindungen wie z. B. DOPO fungieren dagegen primär als Ruß-bildende Komponente. [141,159] Unterschiedliche Zersetzungstemperaturen von FlammSchutzmitteln führen zu Schutzeffekt über einen breiteren Temperaturbereich.

## **2.7 Zusammenfassung zum Stand der Forschung Carbamat-geschäumter Epoxidharze und Ansätze zur weiteren Entwicklung**

In diesem Abschnitt wurde ausführlich der Stand der Forschung Carbamat-geschäumter Epoxidharze sowie die Grundlagen zu Füllstoff-modifizierten Polymerschäumen, deren Verarbeitung und die Brandschutzmodifikation von Polymeren dargestellt.

In Abschnitt 2.2 wurde aufgezeigt, dass die Morphologie eines Polymerschiums entscheidend für dessen mechanische Eigenschaften ist. Die Morphologie eines Duromerschiums wird durch das rheologische Verhalten und die Reaktionskinetik der Matrix, das Zersetzungsverhalten des Treibmittels sowie Prozessparameter bei der Verarbeitung bestimmt. Mögliche Ansätze zur Optimierung der Schaummorphologie sind die Modifikation mit Füllstoffen, der Einsatz von Schaumstabilisatoren oder oberflächenaktiven Stoffen (*Surfactants*), geschlossene Kavitäten zur Limitierung des Zellwachstums sowie die Vorvernetzung (*Precurring*) der reaktiven Matrix.

Wie in Abschnitt 2.3 dargestellt wurde, bieten Carbamat-geschäumte Epoxidharze ein großes Potenzial als Alternative zu giftigen oder umweltschädlichen chemischen Treibmitteln. Besonders relevant ist die Auswahl der passenden Aminhärter zur Carbamatsynthese und die Abstimmung des Zersetzungsverhaltens des Carbamtes mit der Reaktionskinetik von Harz und Härter. Die

gezielte Einstellung ihrer Morphologie und somit der mechanischen Eigenschaften der Schäume ist ein noch unzureichend beleuchtetes Thema, ebenso wie die Anwendung in größeren Bauteilen oder Sandwichverbunden.

Abschnitt 2.4 zeigt die Potenziale und Herausforderung einer Partikelmodifikation von Polymer-schäumen auf. Dabei hat nicht nur der Füllgrad, sondern auch die Eigenschaften der Füllstoffe selbst (z. B. Partikelgröße) wesentlichen Einfluss.

Ein wesentlicher Einflussfaktor auf die resultierende Schaummorphologie Füllstoff-modifizierter Duromerschäume ist die Größe der Partikel im Harzsystem. Insbesondere kleine Partikel mit hoher spezifischer Oberfläche weisen eine starke Agglomerationsneigung auf. Abschnitt 2.5 zeigt daher die Grundlagen zu Partikelagglomeration und mechanischen Dispergiervverfahren von Partikeln in Duromeren auf. Dieser Aspekt wurde im aktuellen Stand der Forschung Carbamat-geschäumter Epoxidharze noch kaum betrachtet.

Abschnitt 2.6 fasst die relevanten Grundlagen zur Brandschutzeinstellung von Polymeren zusammen. Im Vergleich zu kompakten Polymeren sind bei Schäumen insbesondere Mechanismen in der Gasphase relevant. Dabei ist der Einfluss der zumeist partikulären Flamm-schutzmittel auf die resultierenden Schaumeigenschaften zu betrachten, was eine umfassende Untersuchung der Wechselwirkungen von Flamm-schutzmittel und Morphologie notwendig macht.

### 3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die grundlegenden Einflüsse von Formulierung, Füllstoffzugabe und Prozessparametern brandgeschützter Carbamat-geschäumter Epoxidharze zu verstehen. Dabei werden systematisch die Zusammenhänge zwischen Füllstoffmodifikation und resultierenden Schaumeigenschaften untersucht und damit die Grundlagen für die Optimierung von Brandverhalten und Mechanik Carbamat-geschäumter Epoxidharze als neues Materialsystem geschaffen. Dazu soll eine fein- und überwiegend geschlossenzellige Schaummorphologie bei einer Dichte von  $300 \text{ kg/m}^3$  erreicht werden. Um z. B. im Sandwich-SMC Prozess eingesetzt werden zu können, sollen die Schaumkörper eine Druckfestigkeit von mindestens 4 MPa aufweisen. Das Brandverhalten wird entsprechend der UL-94 HB und V-0 Kriterien validiert.

Zu diesem Zweck werden folgende Teilziele verfolgt:

- Ziel des ersten Arbeitspakets (Abschnitt 6.1) ist es, ein grundlegendes Verständnis für die Formulierung und Prozesseinstellung Carbamat-geschäumter brandgeschützter Epoxidharzschäume zu gewinnen.
- Ziel des zweiten Arbeitspakets (Abschnitt 6.2) ist die erfolgreiche Optimierung des Brandverhaltens unter Berücksichtigung der mechanischen Eigenschaften mittels unterschiedlicher Flammenschutzmittel (FSM).
- Ferner ist es Ziel der Arbeit, einen optimalen Prozess zur Herstellung der Füllstoffmodifizierten Schaummassen zu entwickeln. Dabei steht insbesondere die Dispergierung des Carbamats und der Füllstoffe im Epoxidharz im Vordergrund (Abschnitt 6.3) sowie die Abhängigkeit der Schaumeigenschaften von Dichte und Temperatur.
- Ziel des abschließenden Arbeitspakets (Abschnitt 7) ist die Anwendung der Schaumplatten in Sandwich-Paneelen und der Machbarkeitsnachweis für den Einsatz in SMC-Sandwich-Paneelen.

Der entsprechende Lösungsweg ist schematisch in Abbildung 3.1 aufgezeigt. Ausgehend von einer umfassenden Literaturrecherche folgt die Entwicklung des Basissystems aus Epoxidharzen (DGEBA, EN) mit  $\text{CO}_2$ -geblocktem IPDA (B-IPDA). Ebenfalls in Arbeitspaket 1 folgt die experimentelle Modifikation mit ATH als Flammenschutzmittel und sphärischer Füllstoff. Zunächst wird ATH als gängiges Flammenschutzmittel in variablen Füllgraden und Partikelgrößen zur

grundsätzlichen Untersuchung des Einflusses der Füllstoffmodifikation auf die resultierenden Eigenschaften der Carbamat-Epoxydharz-Schäume eingesetzt. DOPO wird als alternatives Flammschutzmittel evaluiert.

Nach Erreichen vorläufiger Zielparameter (Dichte kleiner  $400 \text{ kg/m}^3$ , Druckfestigkeit mindestens  $4 \text{ MPa}$ , Erfüllen des UL94 HB Kriteriums) folgen zwei parallel verlaufende Arbeitspakete. Um die Kombination sowie die positiven und negativen Wechselwirkungen unterschiedlicher Flammschutzmittel zu bewerten, werden in Arbeitspaket 2 zusätzlich APP, MP und ein weiteres DOPO-Derivat als Flammschutzmittel betrachtet. Um die notwendigen Prüfkörper bereit zu stellen erfolgt die Adaptierung des Schäumprozesses auf ein größeres Plattenwerkzeug ( $160 \times 110 \times 2\text{-}10 \text{ mm}^3$ ).

Zur optimalen Einarbeitung des Carbamats (B-IPDA) und der Füllstoffe wird im Rahmen von Arbeitspaket 3 ein Dispergierprozess mittels Dreiwalzwerk entwickelt. Ziel ist es, den Zusammenhang zwischen Dispergierparametern und Schaumeigenschaften am Beispiel der APP-gefüllten Schäume systematisch zu untersuchen. Anschließend wird die Untersuchung auf Füllstoffe unterschiedlicher Partikelform, -dimension und in unterschiedlichen Füllgraden erweitert und deren Auswirkung auf die Schaumeigenschaften analysiert. Es werden Prozessparameter, Dichte und Füllstoff im Hinblick für den Einsatz des größeren Plattenwerkzeugs (aus Arbeitspaket 2) angepasst. Dabei werden Schaumkörper in Formulierung und Dichte den Prozessparametern für die Sandwichherstellung angepasst, erprobt und optimiert. Dabei sind die o.g. Zielparameter einzuhalten (Dichte  $300 \text{ kg/m}^3$ , Druckfestigkeit von mindestens  $4 \text{ MPa}$ , Brandverhalten UL94 HB und V-0).

Abschließend (Arbeitspaket 4) werden die Erkenntnisse der vorigen Arbeitspakete zusammengeführt und in Anwendungsversuche überführt, um die Übertragbarkeit in technische Produkte zu prüfen. Es wird die Eignung des entwickelten Schaums für die Herstellung von Sandwichbauteilen im Sandwich-SMC Prozess validiert. Die Eigenschaften der Sandwichbauteile (vorwiegend Druck-, Biege- und Brandverhalten) werden evaluiert.

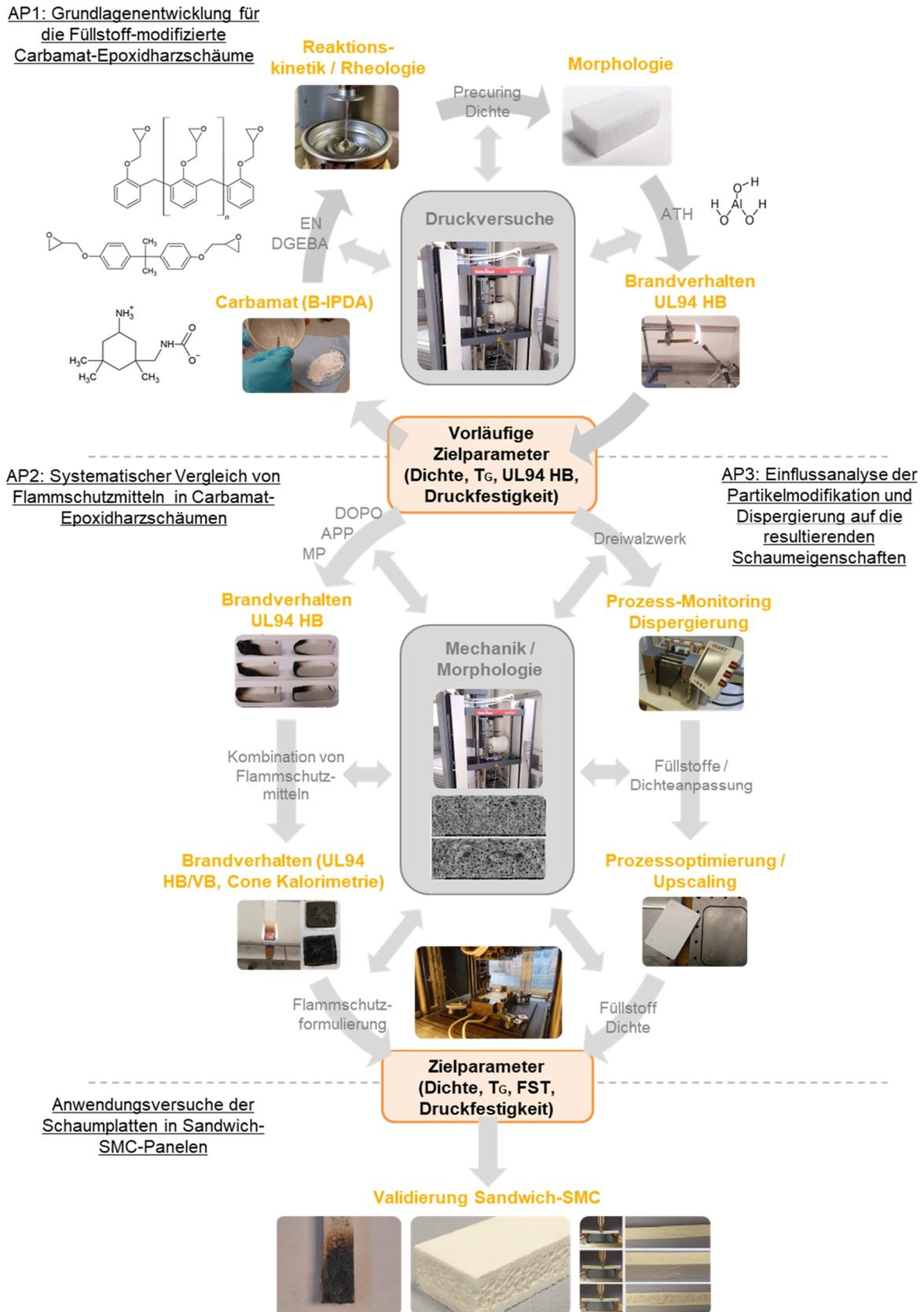


Abbildung 3.1 Schematischer Lösungsweg der vorliegenden Arbeit.

## 4 Materialien

In diesem Abschnitt werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Materialien detailliert beschrieben. Eine Übersicht der relevanten Materialien und Kurzbezeichnungen befindet sich im Anhang dieser Arbeit (Tabelle 10.3).

### 4.1 Epoxidharze

Wie in Abschnitt 2 erläutert, hat die Wahl des Harzsystems, dessen Reaktivität und Viskosität entscheidenden Einfluss auf die Prozessfähigkeit und Eigenschaften des Epoxidharzschaums. Zu Beginn der Arbeit werden grundlegende Untersuchungen mit einem Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA) Type DER 331 durchgeführt. Aufgrund der niedrigen Viskosität bei Raumtemperatur eignet es sich gut als Harzsystem in Verbindung mit hohen Füllgraden partikulärer Zuschlagstoffe. Als zweites Epoxidharzsystem wird ein Epoxy-Novolak-Harz verwendet (EN): DEN 431 (gemäß Chemical Abstracts Number (CAS) „Phenol, polymer with formaldehyde, glycidyl ether“ [160] bzw. „2-(chloromethyl)oxirane; Formaldehyde; Phenol“ [161]). EN weist eine intrinsisch höhere Viskosität als DGEBA auf. Die technischen Daten der Harzsysteme im Vergleich sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

**Tabelle 4.1** Typische Kennwerte DGEBA und EN [162-165].

	<b>Hersteller</b>	<b>EEW</b> [g/mol]	<b>Viskosität <math>\eta</math> T</b> [Pa s]	<b>Dichte</b> [g/cm <sup>3</sup> ]
DER 331 (DGEBA)	Olin Blue Cube Chemicals	187	11 – 14 (bei 25 °C)	1,16
DEN 431 (EN)	Olin Blue Cube Chemicals	173,5	1,1 – 1,7 (bei 51 °C)	1,22

### 4.2 Aminhärter und Carbamat

Als Aminhärter kommt Isophorondiamin (IPDA) mit vier reaktiven Wasserstoffatomen zum Einsatz. Dafür wird die IPDA-Type Aradur 22962 (Fa. Huntsman, Texas, USA) verwendet. [166] Das geblockte IPDA (B-IPDA, vgl. Abschnitt 2.3) weist als festes Carbamat besonders günstige Eigenschaften in Bezug auf die Handhabung, Synthese, Lagerstabilität und Reaktionskinetik auf. [85,166] Die Aufbereitung des IPDA zu CO<sub>2</sub>-geblocktem IPDA (B-IPDA) erfolgt gemäß des in Abschnitt 2.3.1 erläuterten Prozesses. Die Qualitätssicherung erfolgt über FTIR (vgl. Abschnitt

2.3.1). Je B-IPDA-Molekül ist ein CO<sub>2</sub>-Molekül (Molekulargewicht von 44 g/mol [167]) gebunden. Tabelle 4.2 fasst die Kennwerte von dem untersuchten IPDA und B-IPDA zusammen. Epoxidharze und B-IPDA/IPDA werden stets im stöchiometrischen Verhältnis verwendet.

**Tabelle 4.2** Typische Kennwerte IPDA und B-IPDA [166,168].

	Hersteller	AHEW [g/mol]	Molekulargewicht [g/mol]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
Aradur 22962 (IPDA)	Huntsman	42,6	170	0,92
B-IPDA	Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe	53,5	214	1,26

### 4.3 Additive und Füllstoffe

Die im Rahmen der Arbeit verwendeten Zuschlagstoffe können in Flammschutzmittel und Verstärkungsstoffe unterteilt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird nach grundlegenden Vorversuchen mit PEG-PPG-PEG (Pluronic PE8100, BASF, Ludwigshafen, Deutschland) auf die Verwendung weiterer Prozessadditive verzichtet, da diese keinen positiven Effekt aufzeigen.

#### 4.3.1 Flammschutzmittel

Als erstes Flammschutzmittel (FSM) wird Aluminiumtrihydroxid (ATH) in unterschiedlicher Partikelgröße (Reflamal S2, S20 und S30, Fa. Dadco Alumina and Chemicals Limited, St. Peter Port, Channel Islands, UK, Vertrieb: WTH Walter Thieme Handel GmbH, Stade, Deutschland) verwendet. Darüber hinaus wird oberflächenmodifiziertes ATH verwendet (Addforce FR S20L20, Addforce FR S2L40, Vertrieb: WTH Walter Thieme Handel GmbH, Stade, Deutschland). Zudem wird Ammoniumpolyphosphat (APP) ohne (Addforce FR APP 201, Vertrieb: WTH Walter Thieme Handel GmbH, Stade, Deutschland) und mit Oberflächenmodifikation zur verbesserten Dispergierung (Addforce FR APP 1201, Vertrieb: WTH Walter Thieme Handel GmbH, Stade, Deutschland) verwendet. Als Melaminphosphat (MP) wird Melagard MP (Italmatch Chemicals S.p.A., Genova, Italien, Vertrieb: WTH Walter Thieme Handel GmbH, Stade, Deutschland) verarbeitet sowie DOPO-Derivat in Form von Flakes (DOPO, Type NOFIA OL3001-P, FRX Polymers Europe, Antwerpen, Belgien, Vertrieb: WTH Walter Thieme Handel GmbH, Stade, Deutschland). Die Art der spezifischen Oberflächenbehandlung der Partikel ist aus Geheim-

haltungsgründen nicht bekannt. Als nicht partikuläres Flammschutzmittel wird ein Epoxy-DOPO-Compound (PX) des Typs Struktol Polyphlox 3760 (Fa. Schill + Seilacher “Struktol” GmbH, Hamburg, Deutschland) eingesetzt (EEW 340 g/Eq). [169] Tabelle 4.3 fasst die verwendeten FSM und deren Eigenschaften zusammen.

**Tabelle 4.3** Daten verwendeter Flammschutzmittel [169-174].

FSM	Type	Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]	P-Anteil [%]	Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Abkürzung
ATH	Reflamal S2	15 ( $d_{50}$ ), 51 ( $d_{90}$ ), 82 ( $d_{98}$ )	-	2,4	ATH-R2
ATH	Reflamal S20	3,5-5,5 ( $d_{50}$ ), 15 ( $d_{90}$ ), 22 ( $d_{98}$ )	-	2,4	ATH-R20
ATH	Reflamal S30	2 ( $d_{50}$ ), 7 ( $d_{90}$ ), 10 ( $d_{98}$ )	-	2,4	ATH-R30
ATH (mod.)	Addforce FR S20L20	4-5 ( $d_{50}$ )	-	2,42	ATH-A20
ATH (mod.)	Addforce FR S2L40	13-18 ( $d_{50}$ )	-	2,4	ATH-A2
APP	Addforce APP 201	< 15	min. 31 Gew.-%	1,9	APP2
APP (mod.)	Addforce APP 1201	15 ( $d_{50}$ ), 25 ( $d_{90}$ )	min. 31 Gew.-%	1,9	APP12
MP	Melagard MP	4 ( $d_{50}$ ); 25 ( $d_{98}$ )	min. 12 Gew.-%	1,7	MP
DOPO	NOFIA OL3001-P	16,5 ( $d_{50}$ ), 25,7 ( $d_{90}$ )	10 Gew.-%	n/a	DOPO
DOPO-Epoxy	Polyphlox 3760	/	6 Gew.-%	n/a	PX

\* Messung mittels Lichtmikroskopie

### 4.3.2 Verstärkungsstoffe

Verstärkungsstoffe sind partikuläre Zuschlagstoffe, welche die mechanischen Eigenschaften eines Polymers bzw. einer polymeren Matrix gezielt beeinflussen. Die ausgewählten Partikel decken eine hohe Bandbreite an Formen und Partikelgrößen sowie spezifischen Oberflächen ab. Es werden Partikel mit einem Partikeldurchmesser von 20  $\mu\text{m}$  ( $d_{50}$ ) oder geringer ausgewählt. Das nadelförmig vorliegende Silikat Wollastonit wird aufgrund seines hohen Aspektverhältnisses zur Verbesserung der Steifigkeit und Festigkeit in Kunststoffcompounds eingesetzt. [175]

Talk ist ein gängiges Schichtsilikat, welches häufig als Nukleierungsmittel in Polymerschäumen eingesetzt wird. [175,176] Erste Vorversuche mit Talk Talmio S2,5 (Dichte 2,8 g/cm<sup>3</sup>, d<sub>50</sub> 2,5 µm, spezifische Oberfläche BET nach Gasadsorptionsmethode nach DIN ISO 9277: 12 m<sup>2</sup>/g) zeigen einen raschen Anstieg der Systemviskosität und eine eingeschränkte Verarbeitbarkeit. Es werden daher weitere plättchenförmige Minerale (Eisenglimmer: Miox, Muscovite: Mica) mit abweichender spezifischer Oberfläche eingesetzt. Die verwendeten Partikel werden von der Firma KMI (Kärntner Montanindustrie, Wolfsberg, Österreich) bereitgestellt. Zur Übersicht der spezifischen Oberfläche werden die verwendeten ATH Typen nochmals in Tabelle 4.4 aufgeführt.

**Tabelle 4.4** Verwendete partikuläre Verstärkungsstoffe [177-186].

Material	Handelsname	Form	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Partikel- größe d <sub>50</sub> [µm]	Spezifische Oberfläche S <sub>m</sub> (BET) [m <sup>2</sup> /g]	Aspekt- verhältnis
Wollastonit	Submicro 4-15	Nadeln	2,8	4	2-4	12:1
Wollastonit	Micro 8	Nadeln	2,8	8	n/a	20:1
Wollastonit	Micro 12	Nadeln	2,8	12	n/a	15:1
Mica	HLP 5	Plättchen	2,8	5	10	10:1
Mica	HLP 10	Plättchen	2,8	10	n/a	18:1
Mica	HLP 15	Plättchen	2,8	15	n/a	20:1
Miox	Micro 15	Plättchen	4,8	6,5	1-2	7:1
Miox	Micro 10/40	Plättchen	4,8	14 - 15	1,1	10:1
Talk	Talmio S2,5	Plättchen	2,8	2,5	12	n/a
ATH	Reflamal S2	sphärisch	2,4	15	1,0 – 2,3	n/a
ATH	Reflamal S20	sphärisch	2,4	3,5 -5,5	5,0 – 8,0	n/a

#### 4.4 Hilfsstoffe

Als Formtrennmittel, sowohl für den Einsatz in kleinen als auch in großen Formwerkzeugen, wird das Trennmittel FREKOTE 770-NC von Loctite (Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf, Deutschland) verwendet. Das Trennmittel wird auf die zuvor gereinigte Kavität aufgetragen. Die Wartezeit nach dem Auftragen beträgt 5 - 10 min bei Raumtemperatur. [187]

## 4.5 Kommerzielle Vergleichsschaumsysteme

Zur Einordnung der erzielten Schaumeigenschaften werden im Rahmen dieser Arbeit zwei Arten von Vergleichssystemen herangezogen. Zum einen werden kommerziell erhältliche Epoxidharzschaumsysteme (flammgeschützt und nicht flammgeschützt) sowie ein weiteres Schaumsystem verwendet, was in der Literatur zur Sandwich-SMC-Fertigung Anwendung findet. [4,6] Tabelle 4.5 fasst die Eigenschaften der kommerziellen Vergleichsschäume zusammen.

Als nicht flammgeschütztes Epoxidharzschaumsystem wird das bereits mit chemischem Treibmittel versehene Epoxidharz PB 410 GS mit dem Härter DM07 V12 (Sicomin, Châteauneuf-les-Martigues, Frankreich) verwendet. Das Mischungsverhältnis beträgt 100 g Harz zu 45 g Härter. Die Härtung erfolgt innerhalb von 8 h bei 60 °C. Das System erreicht eine Druckfestigkeit von 9 MPa (EN ISO 844) sowie eine Glasübergangstemperatur (aus DSC) von 82 °C bei einer Dichte von 360 kg/m<sup>3</sup>. [188] Als gemäß FAR 25.853 (App. F Part I) 12 s flammgeschütztes Epoxidharzschaumsystem wird an dieser Stelle das bereits mit chemischem Treibmittel versehene Epoxidharz PB 570 i mit dem Härter DM02 (Sicomin, Châteauneuf-les-Martigues, Frankreich) genannt. Aufgrund der hohen Dichte von 570 kg/m<sup>3</sup> und langen Verarbeitungszeit von 46 - 48 h wird das System in den nachfolgenden Untersuchungen nicht näher betrachtet. [189]

**Tabelle 4.5** Kennwerte kommerzieller Vergleichsschäume [188-190].

	Hersteller	Werkstoff	Anlieferungsform	Flammschutz	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
PB 410 GS / DM07 V12	Sicomin	Epoxy	2K-System	-	360 - 410
PB 570 I / DM02	Sicomin	Epoxy	2K-System	FAR 25.853	570
Rohacell 110 S	Evonik	Polymethacryl-imid (PMI)	Plattenware	FAR 25.853	110

Als kommerzielles Schaumsystem für die Verwendung in Sandwich-Applikationen wird der Polymethacrylimid(PMI)-Schaum Rohacell 110 S (Evonik Resource Efficiency GmbH, Porto, Portugal) herangezogen. Es handelt sich um einen für vielfältige Anwendungen nach FAR 25.853 flammgeschützt eingestellten Schaum mit geschlossenzelliger Morphologie. Der Schaum findet Verwendung im Flugzeuginnenraum sowie Bahninnenraum. Die Dicke der bereitgestellten Schaumplatten beträgt 10 mm. [190]

#### **4.6 SMC für Sandwichpressversuche**

Für die Verarbeitungsversuche zu Sandwich-SMC Paneelen gemäß Abschnitt 5.2.4 wird das kommerziell verfügbare flammgeschützte SMC-System HUP 63/25 RB-9010 (Polynt Composites Germany GmbH, Miehlen, Deutschland) mit einem Flächengewicht von 2500 g/m<sup>2</sup> verwendet. Das SMC basiert auf einer ungesättigten Polyestermatrix mit Kurzglasfasern und weiteren Füllstoffen. Das Brandverhalten ist angepasst zur Verwendung im Flugzeuginnenraum gemäß FAR 25.853. [191]

## 5 Experimentelle Methoden

### 5.1 Herstellung von Schaumproben und Sandwichpaneelen

#### 5.1.1 Pulvervorbereitung B-IPDA

Die Herstellung der CO<sub>2</sub>-geblockten Aminhärter B-IPDA erfolgt gemäß den in Abschnitt 2.6.1 dargestellten Methoden nach Bethke *et al.* [27] und ist nicht Bestandteil der vorliegenden Untersuchungen. Nach der Synthese liegt das getrocknete B-IPDA in stark agglomerierter Form vor. Die inhomogene Partikelverteilung reicht von feinem Pulver über Agglomerate im Millimeter-Bereich bis hin zu vereinzelt Agglomeraten mit Durchmessern von 10 - 20 mm. In dieser Form ist weder eine adäquate Dosierung noch eine effiziente Dispergierung möglich. Zur Pulveraufbereitung werden zunächst zwei Verfahrensansätze genutzt:

- a) zweifaches Mahlen des B-IPDA mittels einer Planetenkugelmühle *PM 100* (Retsch, Haan, Deutschland), bei 170 1/min für 1 h, mit anschließender Siebklassifizierung auf eine Partikelgröße von unter 50 µm,
- b) die händische Zerkleinerung der Agglomerate in einem verschlossenen PE-Beutel durch Walzen mit einer Metallrolle.

Verarbeitungsverfahren *a)* geht mit einem hohen Zeitaufwand einher. Verfahren *b)* stellt sich als praktikabel heraus. Es wird sowohl eine starke Staubbildung verhindert als auch mit kleinem Zeitaufwand eine regelmäßige Zerkleinerung der Agglomerate auf eine im Dreiwalzwerk prozessfähige Größe erreicht. Das zerkleinerte Material wird in geschlossenen Behältern mit Trockenhaltungsmittel (Silikagel) bei RT gelagert. Da im Dreiwalzwerkprozess die vorhandenen Agglomerate größtenteils aufgebrochen werden, ist eine Partikelgrößencharakterisierung nicht erforderlich. In Abschnitt 6.3.1 erfolgt ein Vergleich von Epoxy-Carbamat-Schäumen mit B-IPDA, welches aus den Prozessrouten *a)* sowie *b)* stammt.

#### 5.1.2 Dispergierung von B-IPDA und Füllstoffen in Epoxidharzen

Aufgrund seiner geringen Dichte sowie der ausgeprägten Agglomerationsneigung stellt die Dispergierung von B-IPDA in Epoxidharzen eine prozesstechnische Herausforderung dar. Vorversuche haben gezeigt, dass die Dispergierung des Carbamats im Dualen-Asymmetrischen-

Zentrifugal-Mischer keine wirksame Vereinzelung der Agglomerate erzeugt. Es werden die folgenden Prozessrouten verfolgt:

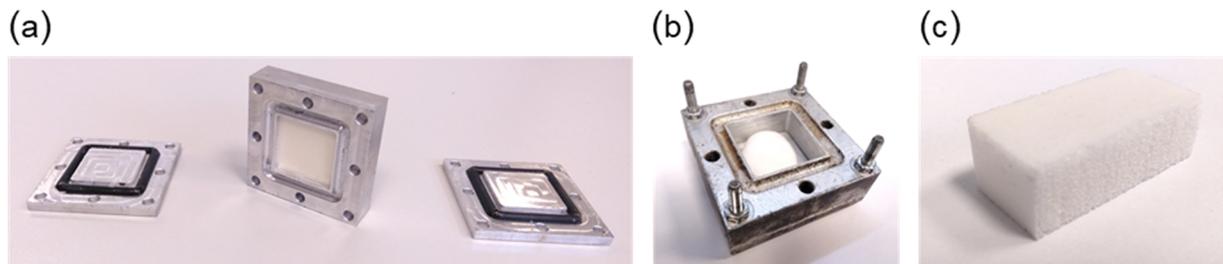
1. die Dispergierung des Gesamtsystems (Harz, Carbamat, Füllstoffe) mittels Überkopfrührer,
2. die Dispergierung des Carbamats im Dreiwalzwerk und anschließend zusätzlicher Füllstoffe im Überkopfrührer sowie
3. die Dispergierung des Gesamtsystems im Dreiwalzwerk.

Zur Dispergierung im Überkopfrührer wird ein Modell Eurostar Power Control-Visc (Fa. IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) mit einer Dissolverzscheibe (Durchmesser 30 mm) in einem Vakuum-Exsikkator verwendet. Die vorgemischten Proben werden in einem Klimaschrank bei 40 °C für min. 15 min erwärmt und anschließend 2 min bei 100 - 150 1/min und 3 min bei 250 1/min unter Vakuum gerührt. Zur Dispergierung im Dreiwalzwerk werden die von Hand vorgemischten Komponenten ebenfalls bei 40 °C in einem Klimaschrank für min. 15 - 30 min temperiert, um eine bessere Verarbeitbarkeit gewährleisten zu können. Zur Dispergierung von B-IPDA in Epoxidharzen wird für die ersten Entwicklungsphasen ein Dreiwalzwerk 120 EH - 450 (Abschnitt 6.1 & 6.2) mit einer Spalteinstellung von 15/5 µm bei einer Temperatur von 50 °C (2 Durchläufe) verwendet. Für die weitere Entwicklung (Abschnitt 6.3 und folgende) wird ein Dreiwalzwerk 80 E Plus (Fa. EXAKT Advanced Technologies GmbH, Norderstedt, Deutschland) mit SiC-Walzen genutzt. Das Dreiwalzwerk wird ebenfalls für 15 - 30 min entsprechend der gewünschten Temperatur vortemperiert. Die Untersuchung der verschiedenen Prozessparameter wird in Abschnitt 6.3 ausführlich behandelt.

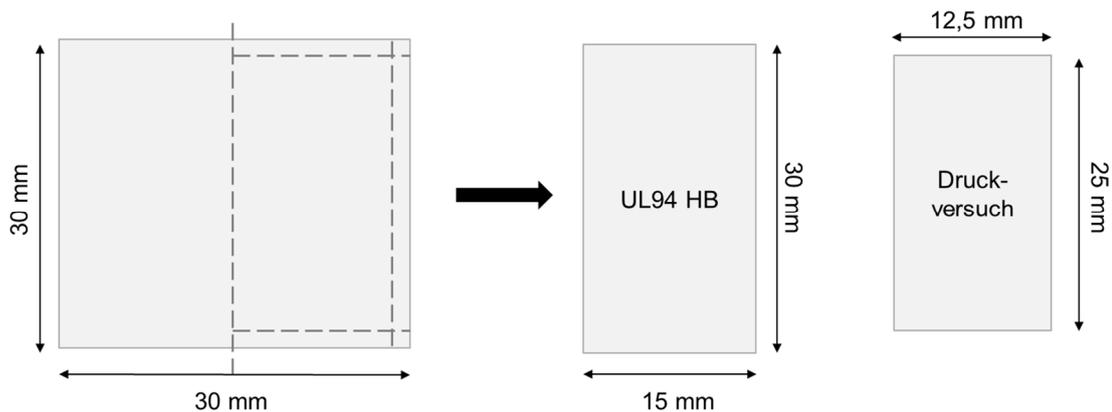
### 5.1.3 Herstellung von Schaumkörpern

Zum Schäumen werden im Rahmen dieser Arbeit zwei Werkzeugtypen verwendet. Die verwendeten Aluminium-Blockwerkzeuge (Abbildung 5.1) mit einer Kavität von (*Länge l x Breite b x Höhe h*) 30 x 30 x 10 mm<sup>3</sup> bestehen aus einem Rahmen und gefrästen Ober- und Unterplatten. In den Einzelteilen sind Nuten zur Einbringung von Dichtringen (Flourkautschuk FKM, Durchmesser 5 mm) vorgesehen, wobei nur der unten liegende Dichtring verwendet wird. Vorversuche haben gezeigt, dass ein geringes Maß an Entlüftung im oberen Bereich der Form sich positiv auf die Schaummorphologie auswirkt. Die 8 M4-Schrauben werden mit einem definierten Drehmoment von 4,0 Nm angezogen. Alle Werkzeuge werden nach der Reinigung mit Aceton vor der Benutzung mit einer Schicht Trennmittel versehen. Die Proben werden, wenn nicht anders

deklariert, vor weiterer Prozessoptimierung in einem Umluftofen UFE 500 (Fa. Memmert GmbH + Co. KG, Schwabach, Deutschland) bei 160 °C für 60 – 90 min geschäumt. Die gemessene mittlere Heizrate in der Kavität beträgt ca. 1,97 K/min. Der Probenzuschnitt (vgl. Abbildung 5.2) erfolgt mittels einer Bandsäge.



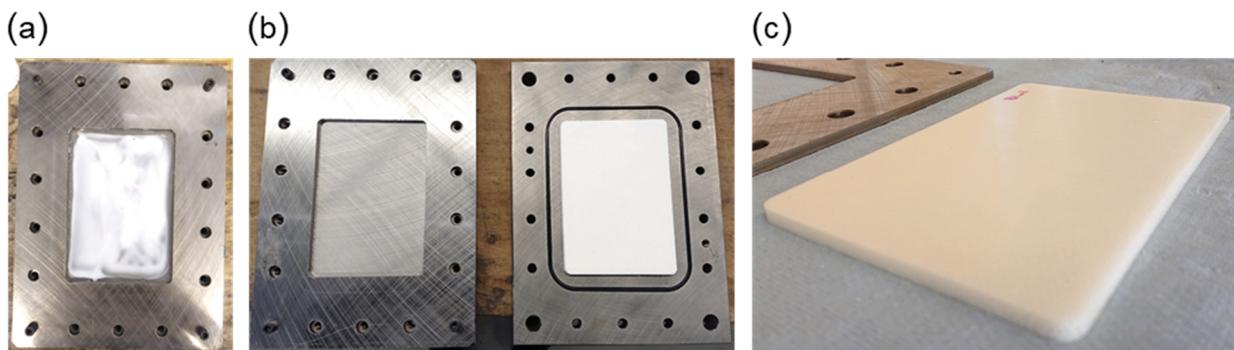
**Abbildung 5.1** Probenwerkzeug 30 x 30 x 10 mm<sup>3</sup> Kavität Einzelteile (a), offen und gefüllt (b), halbierte Schaumprobe.(c)



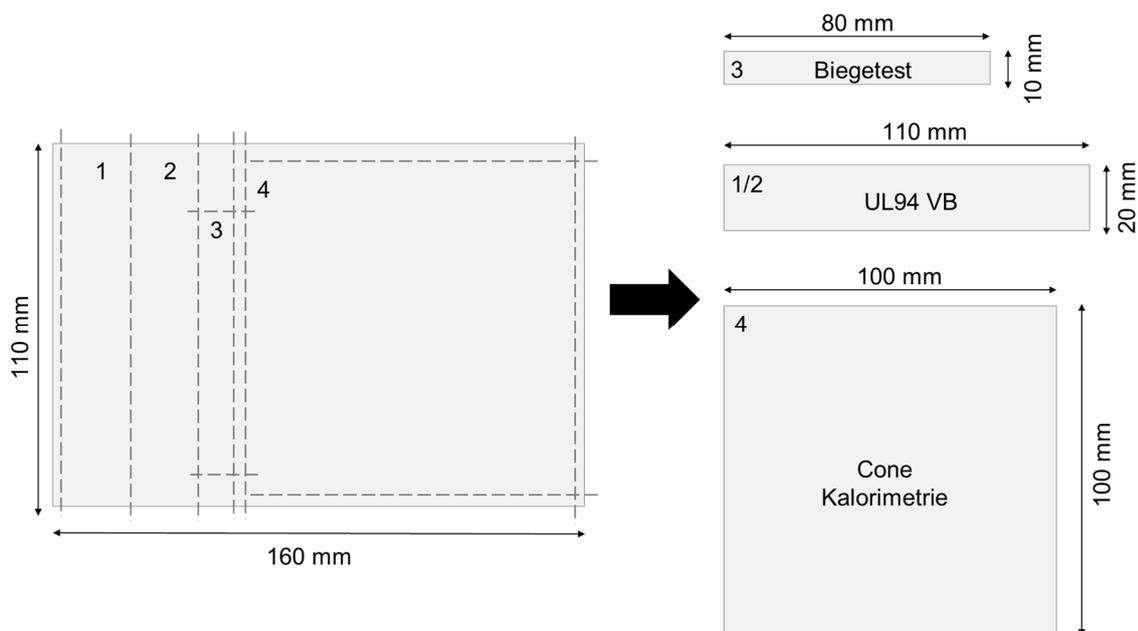
**Abbildung 5.2** Zuschnittschema Proben aus Block-Werkzeug.

Für die Herstellung von Proben für die Cone-Kalorimetrie in Abschnitt 6.1.2 wird ein Aluminiumwerkzeug mit den Maßen 80 x 80 x 2 mm<sup>3</sup> ( $l \times b \times h$ ) verwendet. Zur Herstellung größerer Schaumproben wird ein Stahlwerkzeug mit einer Kavität von 160 x 110 mm<sup>2</sup> ( $l \times b$ ) und variabler Rahmenhöhe  $h$  verwendet (vgl. Abbildung 5.3). Beim Einfüllen der Schaummasse in die offene Form wird stets darauf geachtet, die Schaummasse flächig in der Form zu verteilen um eine möglichst einachsige Expansion zu erzeugen. Zur Temperierung wird eine RUCKS KV 217 Heizpresse (Fa. RUCKS Maschinenbau GmbH, Glauchau, Deutschland) mit einer maximalen Presskraft von 1000 kN verwendet.

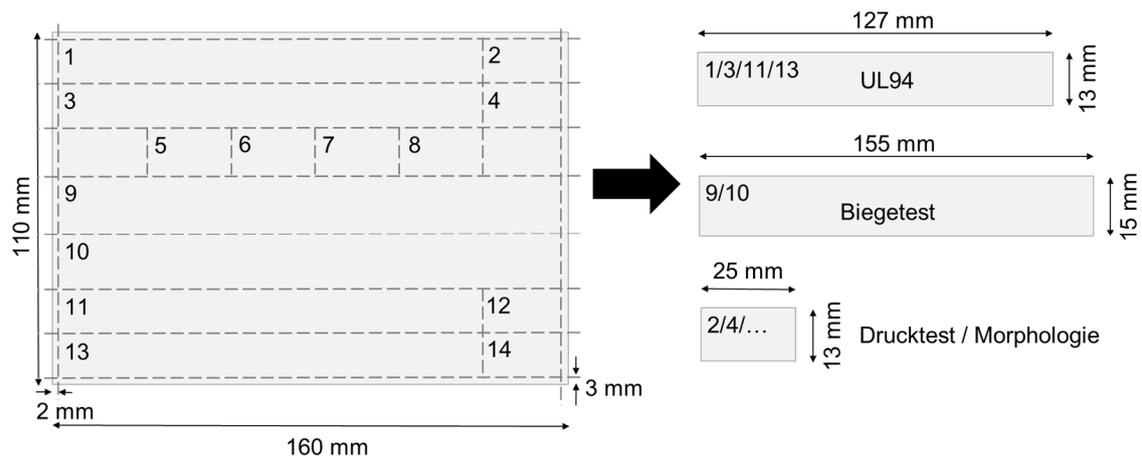
Die Presse wird auf 30 °C vortemperierte. Das Presswerkzeug wird mit einer Zuhaltkraft von ca. 10 kN beaufschlagt und eine Heizrate von 10 K/min eingestellt. Nach Erreichen der Zieltemperatur von 160 °C folgt eine Haltezeit von 60 min. Die Entformung der Platte erfolgt nach vollständigem Abkühlen. Die Probenplatten werden entsprechend der in Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 aufgezeigten Schnittmuster an einer Bandsäge zugeschnitten oder für die Verarbeitung im Sandwich-SMC-Verfahren bereitgestellt.



**Abbildung 5.3** Mit Schaummasse befüllte Form (a), Aufbau Plattenwerkzeug (b), und entformte Probe (c).



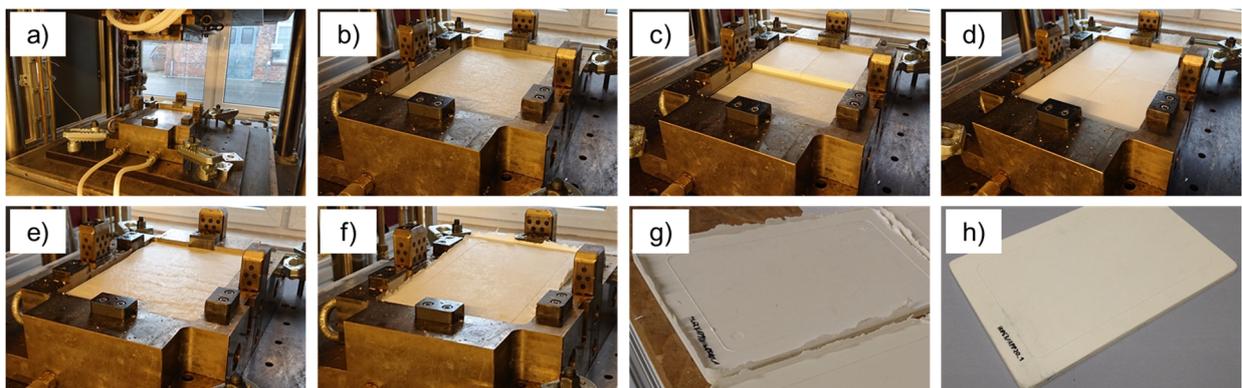
**Abbildung 5.4** Zuschnittschemata Proben ( $h \leq 5 \text{ mm}$ ) aus Plattenwerkzeug.



**Abbildung 5.5** Zuschnittschema Proben ( $h = 10 \text{ mm}$ ) aus Plattenwerkzeug.

### 5.1.4 Herstellung von Sandwichpaneelen im Sandwich-SMC Verfahren

Zur Evaluation des entwickelten Schaumsystems für technische Produkte (Abschnitt 7) werden Sandwich-Probenplatten mit SMC-Decklagen gefertigt. Zur Herstellung von Sandwich-SMC Paneelen werden Schaumplatten (Dichte 200 und 300  $\text{kg/m}^3$  sowie Rohacell 110 S als Referenz) mit 10 mm Stärke mit einer oberen und unteren Deckschicht aus SMC versehen. Dazu wird ein Tauchkantenwerkzeug (Kavität 301 x 201  $\text{mm}^2$ ,  $l \times b$ , Höhe  $h$  variabel) verwendet. Das Werkzeug wird gemäß Abbildung 5.6 in der Heizpresse (RUCKS KV 217, Fa. RUCKS Maschinenbau GmbH, Glauchau, Deutschland) auf 140 °C vorgeheizt.



**Abbildung 5.6** Prozessablauf Sandwich-SMC Herstellung: Werkzeug Gesamtansicht (a), Einlegen 1. Lage SMC (b), Einlegen 2 Teilstücke Schaum (c), vollständig eingelegter Schaum (d), Einlegen 2. Lage SMC (e), ausgehärtete Sandwichplatte (f), entformte Sandwichplatte (g), nach Beränderung (h).

Vor der Plattenfertigung wird die Kavität mit Zinkstearat eingetrennt. Anschließend werden vollflächig zugeschnittene Lagen SMC (Polynt HUP 63/25 RB-1090, Dicke 1,0 mm, 100 % Auslage) und vier zugeschnittene Schaumplatten (150 x 100 x 10 mm<sup>3</sup>;  $l \times b \times h$ ) eingelegt. Es wird ein Pressdruck von 30 bar bei einer konstanten Temperatur von 140 °C mit einer Haltezeit von 4 min eingestellt und eine Kompression auf 10,5 mm Gesamtdicke eingestellt. Nach dem Aushärten des Sandwiches wird das Werkzeug geöffnet und die Platte mittels Luftauswerfern entformt. Die Platten werden entlang der Trennlinien zwischen den Schaumproben in vier Stücke aufgeteilt und nach ähnlichem Schnittmuster zu Abbildung 5.5 auf die vier Einzelplatten zugeschnitten. Aufgrund der Auswerferpositionen werden Probe 9 und 11 vertauscht, um Störeinflüsse auf die Biegeprüfung durch oberflächliche Abdrücke zu minimieren.

## 5.2 Charakterisierungsmethoden

### 5.2.1 Reaktionskinetik B-IPDA-Epoxy-Systeme

Zur Analyse der Reaktionskinetik der B-IPDA-Epoxydharz Systeme wird die DSC verwendet. Dabei wird ein DSC1 Star System (Mettler Toledo, Columbus, OH, USA) verwendet. Alle Messungen werden in einem Temperaturbereich von -30 bis max. 300 °C mit einem Spülstrom von 50 ml/min N<sub>2</sub> und einer Einwaage von 5 bis 16 mg durchgeführt.

### 5.2.2 Rheologie von B-IPDA/IPDA-Epoxy-Systemen

Wie in Abschnitt 2 beschrieben, spielt das rheologische Verhalten der Reinharze sowie der Harzhärter-Systeme in Abhängig von Scherrate, Temperatur und Zeit eine signifikante Rolle für die finale Morphologie des ausgehärteten Schaums sowie die Prozessfähigkeit des Systems. Zu diesem Zweck werden rheologische Messungen mittels eines MCR301 Rheometers (Anton Paar, Graz, Österreich) durchgeführt. Die Amplitude  $\gamma$  beträgt 10 % und die Anregungsfrequenz  $\omega$  1 rad/s. Die weiteren Parameter variieren und sind bei den jeweiligen Ergebnissen genannt.

### 5.2.3 Morphologie und Partikelverteilung

Zur optischen Analyse der Morphologie und Partikelverteilung in den Schaumproben werden digitale lichtmikroskopische Aufnahmen sowie Rasterelektronenmikroskopie (REM) zur Analyse verwendet. Die Auswertung der Aufnahmen beider Verfahren erfolgt mittels der Software ImageJ.

Zur Auswertung der mittleren Zellgröße und Zellgrößenverteilung werden je zwischen 300 und 1500 Zellen ausgewertet.

### 5.2.3.1 Lichtmikroskopie

Zur qualitativen Analyse der Schaummorphologie steht ein digitales Lichtmikroskop Modell DigiMicro Profi (Fa. Drahtlose Nachrichtentechnik Entwicklungs- und Vertriebs GmbH, Dietzenbach, Auflösung 5 Megapixel) zur Verfügung. Durch Verwendung eines Kontrastmittels (blaue Tinte) kann die Methode primär zum Vergleich der Zellgrößenverteilung für Zellen  $> 100 \mu\text{m}$  Durchmesser angewendet werden.

### 5.2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Für die detaillierte Analyse der Schaummorphologie und des Agglomerationsverhaltens der Füllstoffe wird ein Rasterelektronenmikroskop JSM-6510 (Fa. Jeol, Akishima, Tokyo, Japan) verwendet. Die Bruchflächen werden mit einer 13 nm dicken Goldschicht (99,9 % Reinheit) mit einem Sputter Coater 108auto (Cressington, Walford, England) besputtert. Die verwendete Auflösungsgrenze für die Zellgrößenermittlung liegt bei  $30 \mu\text{m}$  und bildet die Grundlage zur Angabe der mittleren Zellgröße und Zellgrößenvariation.

### 5.2.4 Bestimmung der Dichte

Die Dichte der Schaumproben werden in Anlehnung an DIN EN ISO 845 bestimmt. Es werden Schaumproben in der Größe  $25 \times 12,5 \times 10 \text{ mm}^3$  ( $l \times b \times h$ ) verwendet. In der ersten Versuchsphase (Abschnitt 6.1) erfolgt die Messung der Dichte nach dem Archimedes Prinzip an einer Feinwaage Modell AG245 (Fa. Mettler Toledo, Columbus, Ohio, USA). Die Dichte  $\rho$  der weiteren Proben (Abschnitte 6.2 - 6.5) wird mit analogem Probenmaß aus dem Quotienten der Masse  $m$  und des Volumens  $V$  berechnet. Für die Bestimmung der Masse wird eine Feinwaage ABJ320-4NM (Kern & Sohn GmbH, Balingen, Deutschland) mit einer Ablesbarkeit von 0,1 mg (Reproduzierbarkeit 0,2 mg, Linearität 0,3 mg) verwendet. [192]

### 5.2.5 Bestimmung von Drucksteifigkeit und -festigkeit

Die Versuche zur Bestimmung der Druckeigenschaften bei Raumtemperatur werden in Anlehnung an DIN EN ISO 844:2014-11 [193] an einer Universalprüfmaschine ZMART PRO 1455 mit der Software testExpert II V3.31 (Fa. ZwickRoell, Ulm, Deutschland), einer 10 kN-Kraftmessdose mit einer Vorkraft von 1 N und einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min bis zu einer Verformung

von 70 % durchgeführt. [194] Aufgrund der zur Verfügung stehenden Schaumkörper wird ein abweichendes Probenmaß von  $25 \times 12,5 \times 10 \text{ mm}^3$  ( $l \times b \times h$ ) verwendet (vgl. Abschnitt 5.1.3). Die Bestimmung der Druckeigenschaften bei erhöhter Temperatur (Abschnitt 6.3.8) erfolgt abweichend auf einer Universalprüfmaschine Z020 (Fa. ZwickRoell, Ulm, Deutschland) mit einer 2,5 kN Kraftmesszelle. Der Druckmodul  $E_D$  wird im linearelastischen Bereich der Druckkurven charakterisiert. Ab einer Stauchung von 2 % wird durch die Software testExpert II V3.31 (Fa. ZwickRoell, Ulm, Deutschland) mittels Regressionsanalyse die Maximalsteigung des Spannungs-Stauchungs-Verlaufs aufgenommen. Als linearelastischer Bereich ist der Abschnitt der Kurve bis zu einem Abfall um mindestens 5 % der Steigung definiert. Als Druckfestigkeit  $\sigma_D$  wird die maximale Spannung vor dem Spannungsplateau bzw. bei Fehlen eines entsprechenden Maximums die Plateauspannung  $\sigma_P$  definiert (vgl. Abbildung 6.17). Die auf die Dichte  $\rho$  der Schaumproben bezogene spezifische Druckfestigkeit  $\sigma_{DS}$  und spezifische Drucksteifigkeit  $E_{SD}$  werden nach folgenden Formeln 3 und 4 berechnet.

$$\sigma_{DS} = \frac{\sigma_D}{\rho} \quad (3)$$

$$E_{SD} = \frac{E_D}{\rho} \quad (4)$$

### 5.2.6 Bestimmung von Biegesteifigkeit und -festigkeit

Die Biegeeigenschaften der Schaumkörper werden im Rahmen dieser Arbeit mittels 3-Punkt-Biegeversuchen in Anlehnung an DIN EN ISO 178 ermittelt. Es werden Probekörper mit den Maßen  $155 \times 15 \times 8 \text{ mm}^3$  mit einem Auflagerabstand von 128 mm verwendet. Es wird eine Universalprüfmaschine ZMART PRO 1455 mit der Software testExpert II (Fa. ZwickRoell, Ulm, Deutschland) und einer 10 kN-Kraftmessdose mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min zur Modulbestimmung bis 0,25 % Verformung und 5 mm/min bis zum Bruch der Proben verwendet. Die Ermittlung der Biegeeigenschaften der Sandwichproben erfolgt in Anlehnung an DIN EN ISO 14125 mit einer Stützweite von 100 mm und einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min.

### 5.2.7 Bestimmung von Glasübergangstemperatur und Speichermodul

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) sowie des Speichermoduls  $G'$  erfolgt mittels dynamisch mechanischer Analyse (DMA) in Torsion mit einem Rheometric Scientific RDA III (Rheoservice GmbH & Co. KG, Reichelsheim, Deutschland) in einem Temperaturbereich von

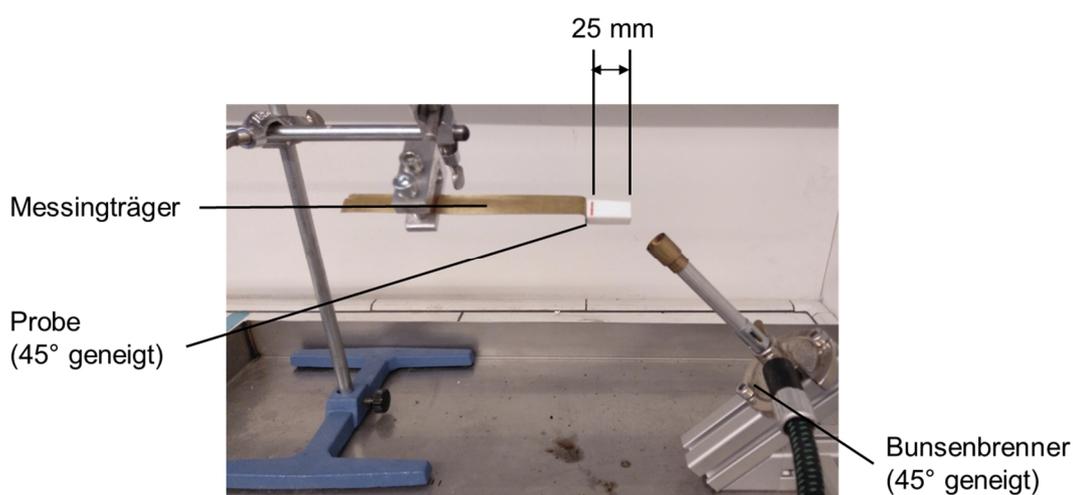
30 - 200 °C in Anlehnung an DIN EN ISO 6721-2. Es werden Probekörper in den Dimensionen 30 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> ( $l \times b \times h$ ) aus dem mittleren Querschnitt der 30 x 30 x 10 mm<sup>3</sup> Blockproben gesägt. Diese werden mit einer Heizrate von 2 K/min und einer Frequenz  $\omega$  von 1 Hz mit einer Dehnung  $\gamma$  von 0,1 % über eine Messzeit  $t$  von 10 s belastet. Es werden Speichermodul ( $G''$ ) und Verlustmodul ( $G'''$ ) aufgezeichnet und der dimensionslose Faktor  $\tan \delta$  bestimmt. Zur Ermittlung des  $T_G$  wird das Maximum des  $\tan \delta$  herangezogen. [195,196]

## 5.2.8 Bestimmung des Brandverhaltens

Für die Charakterisierung des Brandverhaltens der Schaum- und Sandwichprobekörper werden Methoden verwendet, die sich am Industriestandard für die Bereiche Elektronik und Luftfahrt orientieren: horizontale (HB) und vertikale Brandversuche (VB) in Anlehnung an UL94 sowie die Ermittlung der Wärme- und Rauchgasfreisetzung mittels Cone-Kalorimetrie.

### 5.2.8.1 Horizontale Brandversuche in Anlehnung an UL94

Die UL94 Vorschrift (*UL94-Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*) [1] ist ein weitverbreiteter Standard zum Vergleich des Brandverhaltens von Kunststoffen und Verbundwerkstoffen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Aufgrund der zur Verfügung stehenden Probekörper werden abweichend reduzierte Probenmaße von 29 x 13 x 9 mm<sup>3</sup> ( $l \times b \times h$ ) verwendet. Es wird lediglich das Brandverhalten bis zur 25 mm-Marke evaluiert. Die Proben werden stirnseitig auf Messingträger aufgeklebt.



**Abbildung 5.7** Versuchsaufbau für horizontalen Versuch nach UL94 [197].

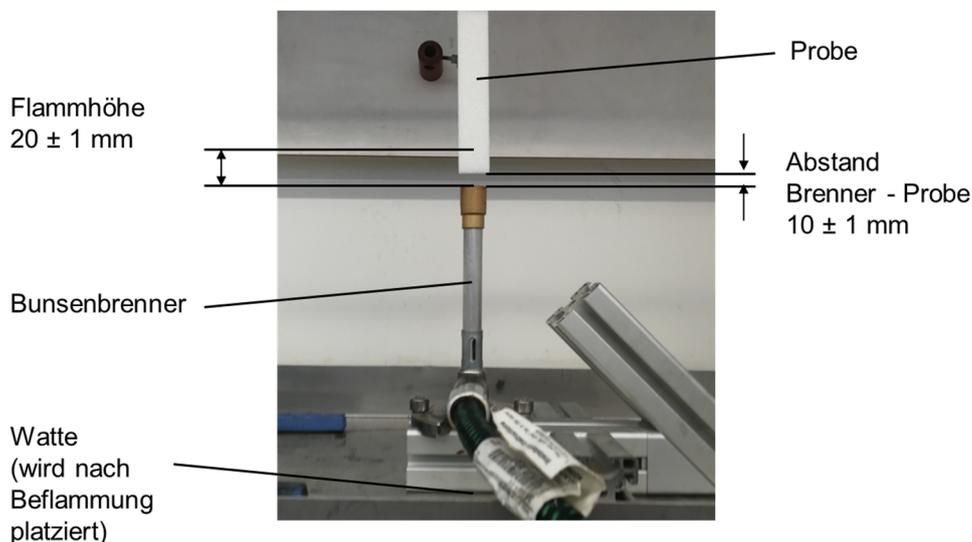
Die mindestens 24 h bei Raumtemperatur ausgelagerten Proben werden 30 s beflammt und die Zeitmessung zur Bestimmung der Verbrennungsrate gestartet. Die Verbrennungsrate  $B$  wird nach Formel 5 bestimmt, wobei  $L$  die verbrannte Länge in  $mm$  und  $t$  die gemessene Zeit in  $s$  ist.

$$B \left[ \frac{mm}{min} \right] = 60 \left[ \frac{s}{min} \right] \times \frac{L [mm]}{t [s]} \quad [197] \quad (5)$$

Eine positive Bewertung der Probe gemäß UL94 HB erfolgt, wenn eine Verbrennungsrate  $B$  von 40 mm/min (Probendicke 3 - 13 mm) unterschritten wird, keine brennenden Partikel oder Tropfen herunterfallen oder die Proben nach der Beflammung selbst verlöschen. Zur Vergleichbarkeit der brandgeschützt eingestellten Proben wird die Erlöschungszeit  $t_E$  nach der Beflammung herangezogen.

### 5.2.8.2 Vertikale Brandversuche in Anlehnung an UL94

Zusätzlich werden von ausgewählten Proben vertikale Brandversuche (VB) in mit Brennerleistung  $P_B$  von 50 W in Anlehnung an UL94 [1] durchgeführt. Es werden dabei Probekörper in den Maßen  $110 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$  bzw.  $127 \times 13 \times 10 \text{ mm}^3$  ( $l \times b \times h$ ) verwendet. Der Versuchsaufbau kann Abbildung 5.8 entnommen werden.



**Abbildung 5.8** Versuchsaufbau für vertikalen Versuch in Anlehnung an UL94 [197].

Während der ersten Beflammung wird die Probe 10 s mit einer 20 mm großen Flamme (Abstand zur Proben 9,5 mm) beaufschlagt. Direkt nach dem Erlöschen erfolgt die zweite Beflammung für ebenfalls 10 s. Die Erlöschens- bzw. Nachbrennzeit  $t_E$  wird aufgezeichnet. Jeweilige Brenndauer

sowie die abgebrannte Länge der Proben werden aufgezeichnet. Zur Bewertung werden die Kategorien V-0, V-1 und V-2 (Probendicke 0,025 - 13 mm) gemäß Tabelle 5.1 herangezogen. [197]

**Tabelle 5.1** Bewertungskriterien für vertikalen Brandversuch UL94 [1].

Bewertungskriterium	V-0	V-1	V-2
Brenndauer in s	≤ 10	≤ 30	≤ 30
Gesamte Brenndauer von 5 Proben in s	≤ 50	≤ 250	≤ 250
Brenndauer / Glühdauer nach zweiter Beflammung in s	≤ 30	≤ 60	≤ 60
“Dripping” (Herabfallen brennender/glühender Partikel)	Nein	Nein	Ja
Abbrennen der gesamten Probe	Nein	Nein	Nein

### 5.2.8.3 Cone-Kalorimetrie

Zur weiteren Evaluation des Brandverhaltens ausgewählter Proben werden Cone-Kalorimeter Versuche nach ISO 5660 mit einem i-Cone (Fire Testing Technologies, East Grinstead, Großbritannien) bzw. einem Cone-Kalorimeter Pro (Dr.-Ing. Georg Wazau Mess- + Prüfsysteme GmbH, Berlin, Deutschland) durchgeführt. Die Proben werden mit einer Wärmestromdichte von 35 kW/m<sup>2</sup> in einem Abstand von 25 mm vom Heizelement beaufschlagt. Die Probekörper im Maß 100 x 100 x 5 mm<sup>3</sup> werden vor den Tests 24 h bei RT ausgelagert. Das Ende der Prüfung wird durch das Erlöschen der Flamme oder eine Wärmefreisetzungsrate (*HRR* = *Heat Release Rate*) unter 20 kW/m<sup>2</sup> festgelegt. Zur Charakterisierung des Brandverhaltens werden die Zeit bis zur Entzündung (*TTI*: *Time to Ignition*, in s), die maximale Wärmefreisetzungsrate (*pHRR*: *Peak Heat Release Rate*, in kW/m<sup>2</sup>), die gesamte Wärmefreisetzung (*THR*: *Total Heat Release*, in MJ/m<sup>2</sup>) und die gesamte Rauchgasfreisetzung (*TSR*: *Total Smoke Release*, in m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>) ausgewertet. [198]

## 5.3 Statistische Versuchsplanung

Zur Identifikation signifikanter Einflussfaktoren und Wechselwirkungen werden Methoden der statistischen Versuchsplanung (*Design of Experiments*, DOE) angewendet. Die im Rahmen eines Versuchsplans betrachteten und gezielt einstellbaren Größen, z. B. Prozesstemperatur, Spaltmaß bei der Dispergierung, Partikelfüllgrad und -größe, werden als Faktoren bezeichnet. Um eine umfassende Analyse der Signifikanz der Faktoren durchzuführen, ist die Variation der Faktoren in mindestens zwei Stufen notwendig. Die Anzahl von Faktoren und Stufen gibt den Umfang der

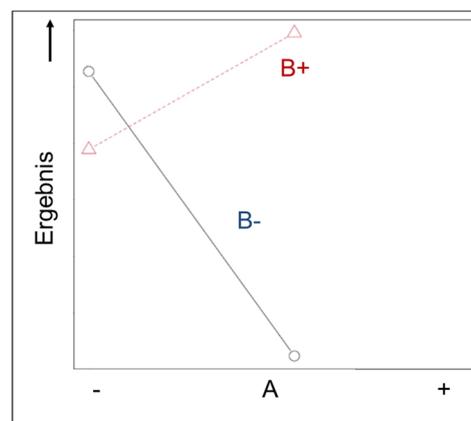
Studie vor. Nach Auswertung der Versuche werden gezielt Effekte der Faktoren korreliert und Haupteffekte sowie Effekte durch die Wechselwirkungen von Faktoren identifiziert. Die Berechnung von Haupt- und Wechselwirkungseffekten erfolgt beispielhaft gemäß Tabelle 5.2 und Formel 6.  $A$  und  $B$  sind dabei die zu variierenden Faktoren,  $+$  und  $-$  die Stufen. Die Wechselwirkungen  $AB$  stellt dar, ob die Faktoren  $A$  und  $B$  auf der gleichen Stufe ( $+$ ) oder unterschiedlichen Stufen ( $-$ ) eingestellt sind. [199]

**Tabelle 5.2** Beispiel zur Berechnung von Haupt- und Wechselwirkungseffekten [199].

	Faktoren		Wechselwirkung	Ergebnis
	A	B	AB	
	-	-	+	1
	+	-	-	2
	-	+	-	2
	+	+	+	10
<b>Mittelwert</b>	M(+)	6	6	5,5
	M(-)	1,5	1,5	2
<b>Effekt</b>	EF	4,5	4,5	3,5

$$EF_A = M_{A(+)} - M_{A(-)} = \left(\frac{2+10}{2}\right) - \left(\frac{1+2}{2}\right) = 4,5 \quad (6)$$

Die Ergebnisse können in ein Wechselwirkungsdiagramm, wie z. B. in Abbildung 5.9, übertragen werden, in dem Effekte von zwei Faktoren mit den betrachteten Stufen aufgetragen sind. Der Wechselwirkungseffekt ergibt sich aus der Steigungsdifferenz der Verläufe. Verlaufen diese parallel, existiert keine Wechselwirkung zwischen beiden Faktoren. Kommt es zu einer Annäherung oder Überschneidung, liegt eine signifikante Wechselwirkung vor. [199]



**Abbildung 5.9** Beispiel Wechselwirkungsdiagramm Faktoren A & B, erstellt in Anlehnung an [199].

Die Effekte und der Einfluss der Wechselwirkungen können in vielen Fällen über ein lineares Beschreibungsmodell angenähert werden. [199] Formel 7 stellt ein solches Modell für einen Versuchsplan mit drei Faktoren dar.

$$Y = c_0 + c_1X_1 + c_2X_2 + c_3X_3 + c_{12}X_1X_2 + c_{13}X_1X_3 + c_{23}X_2X_3 \quad (7)$$

$Y$  ist dabei der somit das angenäherte Ergebnis.  $X_i$  sind die einzelnen Faktoren und deren Wechselwirkungen und  $c$  Modellkonstanten (sog. Regressionskoeffizienten), die dem halben Wert des Effekts entsprechen. [199,200] Mithilfe linearer Regression können das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  und der sog.  $p$ -Wert ermittelt werden.  $R^2$  gibt mit einem Wert zwischen 0 und 1 an, inwieweit die ermittelten Daten auf der Regressionsgeraden liegen. Der  $p$ -Wert gibt mit einem Wert zwischen 0 und 1 Auskunft über die Signifikanz eines Effektes. Ein hoher  $p$ -Wert gibt eine geringe Signifikanz eines Faktors auf das Ergebnis an. [200-202] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Software  $R$  mit dem Plugin *RcmdrPlugin.DoE* zur Erstellung und Auswertung von Versuchsplänen verwendet. Mittels linearer Regressionsanalyse wird die Signifikanz ( $p$ -Wert) der Effekte quantifiziert. [203]

Da zur Einflussanalyse mineralischer Füllstoffe auf die resultierenden Schaumeigenschaften (Abschnitt 6.3.4 & 6.3.5) eine hohe Anzahl Faktoren und Stufen notwendig ist und nicht alle Kombinationen abbildbar sind, wird die Analyse auf mehrere Versuchspläne aufgeteilt. Betrachtet werden die Einflüsse unterschiedlicher Faktoren auf die Druckfestigkeit, die dichtespezifische Druckfestigkeit, den Druckmodul, den mittleren Zelldurchmesser und die Variation des Zelldurchmessers als Maß für die Homogenität der Morphologie. Dabei wird die Signifikanz der einzelnen Faktoren sowie deren Wechselwirkungen betrachtet.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

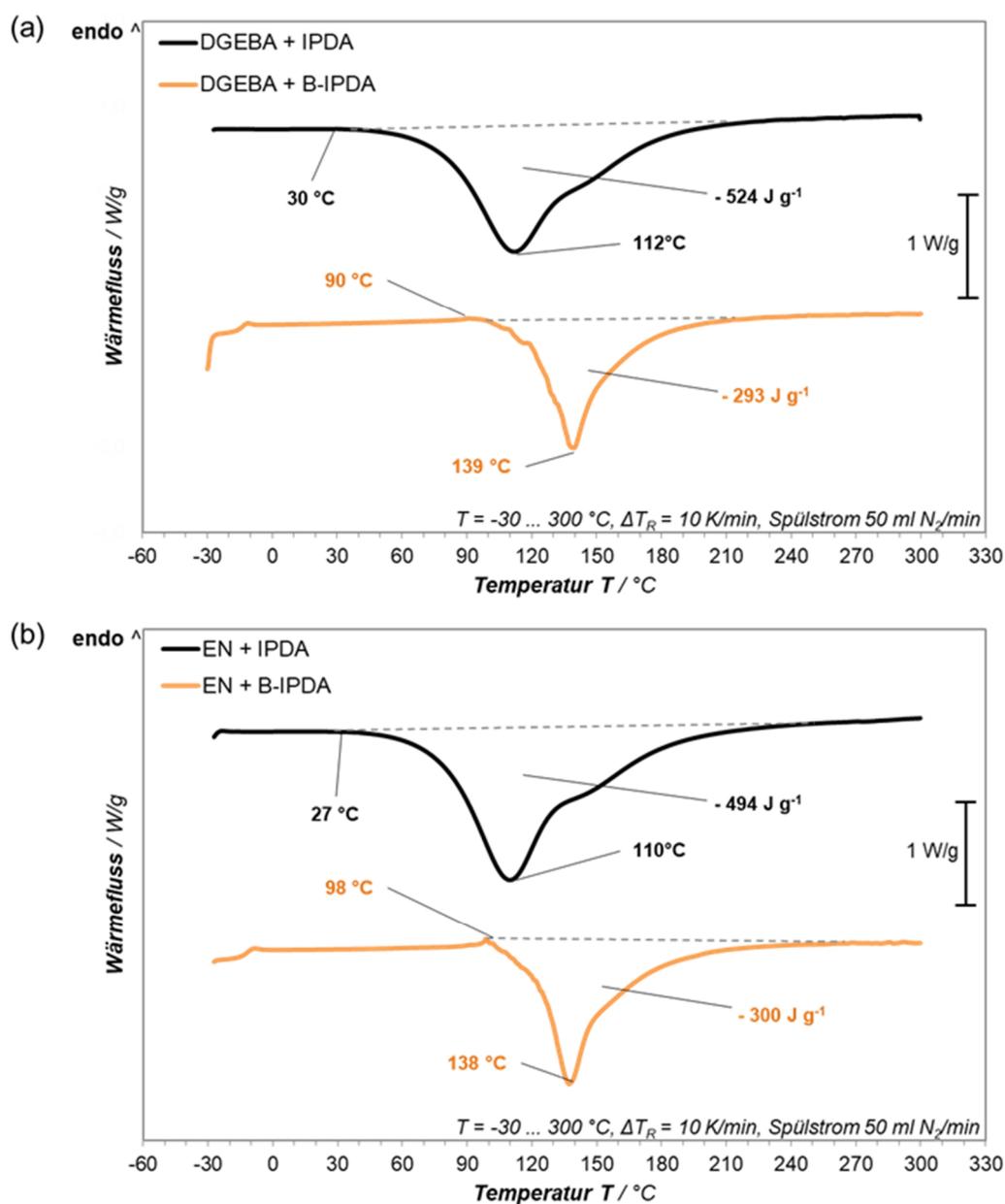
### 6.1 Grundlagenentwicklung für Füllstoff-modifizierte Carbamat-Epoxidharzschäume

Material und Herstellungsprozess beeinflussen maßgeblich die Morphologie eines Schaums und somit seine Eigenschaften. Carbamat-Epoxidharzschäume wurden bislang lediglich als ungefülltes System oder durch Zugabe von Nukleierungsmitteln mit geringen Füllgraden untersucht. [26,27] Um die Wirkung einer Partikelmodifikation mit erhöhten Füllgraden auf das Schäumverhalten und die resultierenden Schaumeigenschaften zu analysieren, bedarf es grundlegender Versuche.

Zunächst werden hierzu Reaktionskinetik und Rheologie von Epoxy-Carbamatsystemen beleuchtet. Anschließend werden die Ergebnisse einer initialen Schäumstudie unter Einbeziehung unterschiedlicher Harze, eingestellter Zielschaumdichten und Partikelmodifikationen aufgezeigt. Die Ergebnisse dieses Abschnitts wurden teilweise in [204] publiziert.

#### 6.1.1 Reaktionskinetik und Rheologie CO<sub>2</sub>-geblockter Aminhärter mit Epoxidharzen

Das Zersetzungsverhalten B-IPDA ist nach aktuellem Stand der Wissenschaft beschrieben (vgl. TGA B-IPDA, Abschnitt 2.3.1 [85]). Das Zersetzungsverhalten bestimmt sowohl die Reaktionskinetik als auch die Expansion der Schäume. Abbildung 6.1 zeigt die DSC-Kurven der Reaktion von B-IPDA und IPDA mit DGEBA und EN. Bereits mittels der TGA von B-IPDA gemäß Abbildung 2.10 wurde ein Zersetzungsonset des B-IPDA bei 70 °C festgestellt. [85] Das sich daraus ein latentes Verhalten der Mischung aus DGEBA oder EN und B-IPDA ergibt, wird durch den verzögerten Reaktionsonset sowohl von DGEBA als auch EN mit B-IPDA gemäß Abbildung 6.1 bestätigt. Da der Zersetzungspeak des B-IPDA (147 °C [85]) höher liegt als der Reaktionspeak von IPDA mit EN bei 110 °C und mit DGEBA bei 112 °C, verschiebt sich auch der Reaktionspeak mit B-IPDA zu einem erhöhten Temperaturniveau.



**Abbildung 6.1** Aushärtung von DGEBA (a) und EN (b) mit IPDA und B-IPDA in DSC Thermogrammen (dyn.).

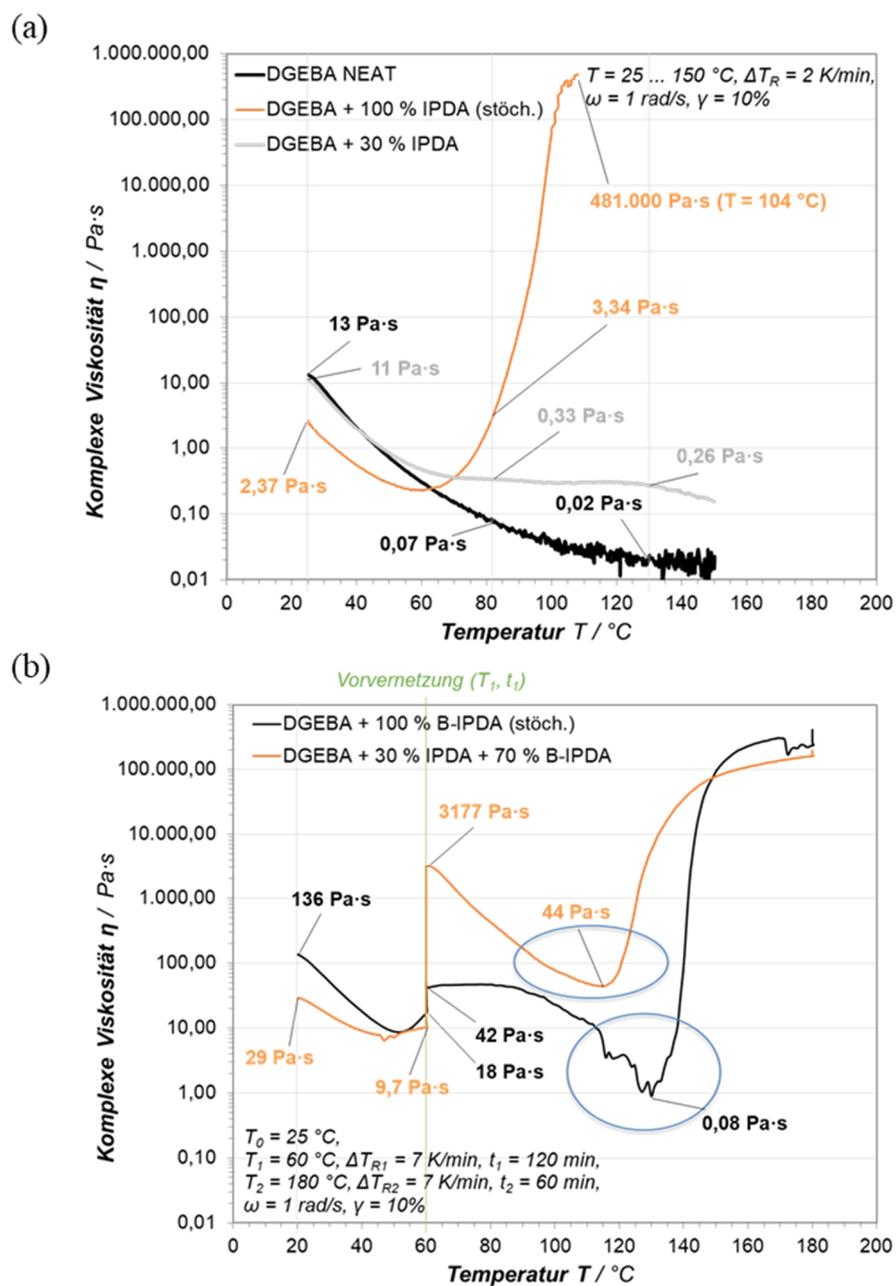
Zudem ist zu berücksichtigen, dass die Zersetzung von Carbamaten gemäß Abbildung 2.10 [85] ein endothermer Prozess ist. Dies ist auch in DSC Thermogrammen mit Epoxidharzen durch den endothermen Peak von DGEBA mit B-IPDA bei 90 °C und EN mit B-IPDA bei 98 °C erkennbar. Die endotherme Zersetzung des B-IPDA führt zu einer verminderten Gesamtenthalpie von DGEBA mit B-IPDA von 293 J·g<sup>-1</sup> gegenüber DGEBA mit IPDA von 524 J·g<sup>-1</sup> bzw. von EN mit B-IPDA von 300 J·g<sup>-1</sup> gegenüber EN mit IPDA von 494 J·g<sup>-1</sup>. Die Differenz der Gesamtenthalpie

von 231 (DGEBA) bzw. 194 J·g<sup>-1</sup> (EN) übersteigt die anhand des stöchiometrischen Verhältnisses von Harz und B-IPDA berechnete Zersetzungsenthalpie des jeweils im System vorhandenen B-IPDA von 161 J·g<sup>-1</sup> (DGEBA) bzw. 169 J·g<sup>-1</sup> (EN). Dabei überlappen sich die Einflüsse der exothermen Reaktionsenthalpie und der endothermen Zersetzungsenthalpie des B-IPDA. Die Effekte sind somit nicht trennbar exakt nachzuvollziehen. Ein zusätzlicher Störfaktor ist die simultane Freisetzung von CO<sub>2</sub>, welche zu signifikanten Messabweichungen z. B. aufgrund veränderter thermischer Leitfähigkeit führen kann. Es kann jedoch festgehalten werden, dass die Reaktion, sowohl von DGEBA als auch EN mit B-IPDA, schneller abläuft und die Gesamtenthalpie (Kombination aus Zersetzungsenthalpie des B-IPDA und der Reaktionsenthalpie) geringer ist als mit IPDA.

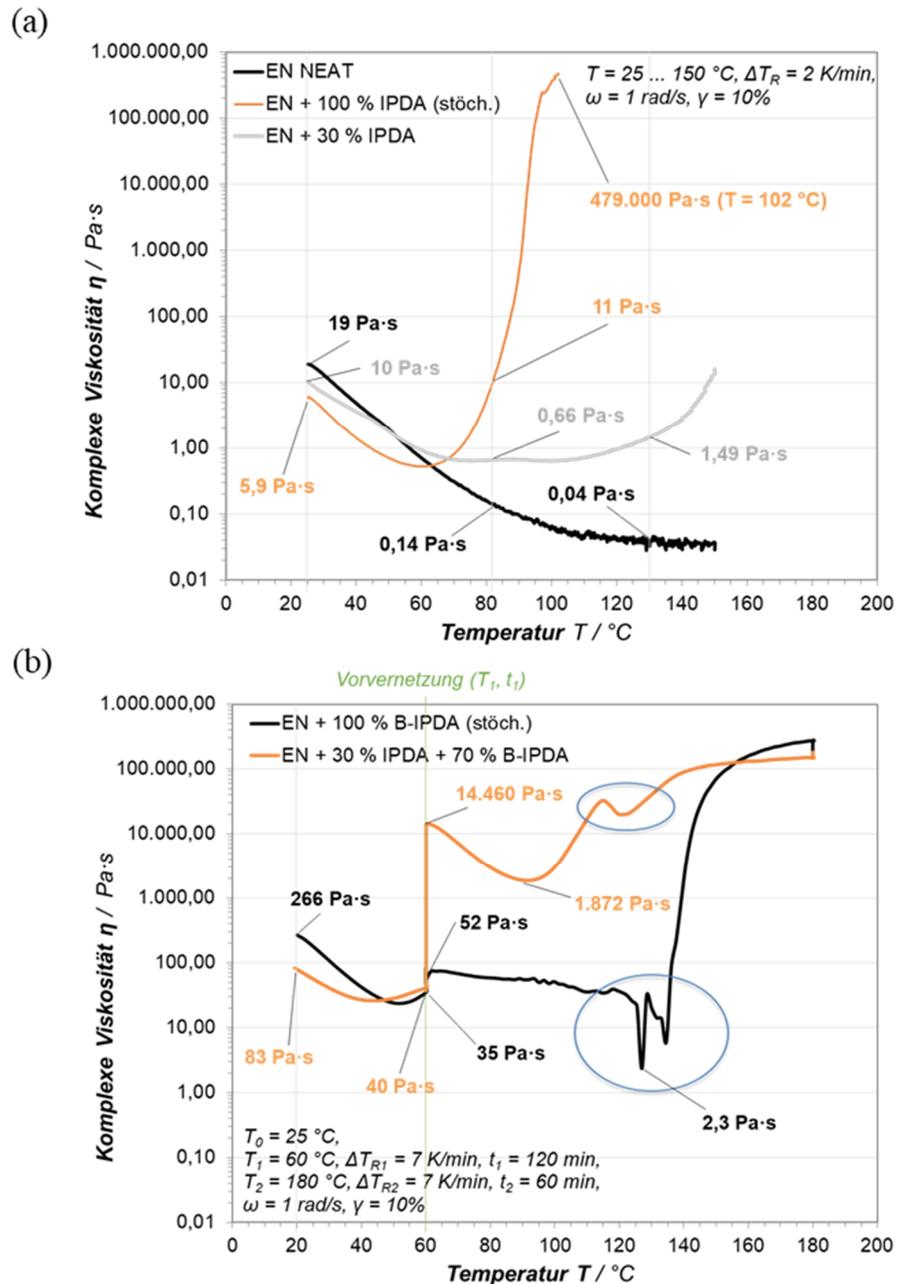
In früheren Untersuchungen wurde bereits die Harzviskosität als einer der Haupteinflussparameter auf die resultierende Schaummorphologie bestimmt. Eine höhere Viskosität des Harzsystems führt zu einer homogeneren Morphologie und minimierten Zellgrößenverteilung. [27] Zur Charakterisierung der vorliegenden Systeme wurden Rheologiemessungen (Viskosität über Temperatur) von DGEBA und EN mit IPDA durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3 zusammengefasst. Bei Raumtemperatur (RT) zeigt EN eine Viskosität von 19 Pa·s und einen Abfall auf 0,14 Pa·s bei der Onsettemperatur der Zersetzung von B-IPDA (82 °C). Bei einer Temperatur von 130 °C (B-IPDA 1. Zersetzungsspeak) zeigt EN eine Viskosität von 0,04 Pa·s. DGEBA zeigt bei RT eine geringere Viskosität von 13 Pa·s, bei 82 °C eine Viskosität von 0,07 Pa·s und bei 130 °C von 0,02 Pa·s. Die Zugabe von IPDA im stöchiometrischen Verhältnis zu DGEBA bzw. EN führt zu einer Temperatur-induzierten Verringerung der Viskosität bis ca. 60 °C. An diesem Punkt überwiegt der Einfluss der einsetzenden Vernetzungsreaktion und führt zu einer vollständigen Gelierung des Systems bei ca. 102 °C mit EN bzw. 104 °C mit DGEBA. Wird IPDA in einem Anteil von 30 % des stöchiometrischen Verhältnisses zugeführt, wird ein Plateau im Verlauf bei erhöhter Temperatur erzielt. Die Viskosität bleibt folglich über einen größeren Temperaturbereich nahezu konstant bei ca. 0,66 Pa·s mit EN und ca. 0,33 Pa·s mit DGEBA. Dieser Effekt kann genutzt werden, um die Viskosität der Systeme bei erhöhter Temperatur anzupassen.

Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3 zeigen die Viskositätsverläufe von DGEBA bzw. EN mit B-IPDA bzw. B-IPDA und einem Anteil von 30 % des stöchiometrischen Verhältnisses an ungeblocktem IPDA. Beide Systeme wurden zur Vorvernetzung für 120 min ( $t_1$ ) bei einer Temperatur

von 60 °C ( $T_1$ ) gehalten. Es ist zudem anzumerken, dass die Messungen mit B-IPDA durch das bei Temperaturen über 70 °C freigesetzte CO<sub>2</sub> beeinträchtigt werden.



**Abbildung 6.2** a): Viskosität  $\eta$  über Temperatur  $T$  von DGEBA NEAT, mit IPDA im stöchiometrischen Verhältnis (100 %) sowie mit 30 % IPDA des stöchiometrischen Verhältnisses;  
b) Viskosität  $\eta$  über Temperatur  $T$  von DGEBA mit 100 % B-IPDA sowie 30 % IPDA und 70 % B-IPDA (jeweils des stöchiometrischen Verhältnisses), Vorvernetzung bei  $T_1 = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  für  $t_1 = 120 \text{ min}$ .



**Abbildung 6.3** a) Viskosität  $\eta$  über Temperatur  $T$  von EN NEAT, mit IPDA im stöchiometrischen Verhältnis (100 %) sowie mit 30 % IPDA des stöchiometrischen Verhältnisses; b) Viskosität  $\eta$  über Temperatur  $T$  von EN mit 100 % B-IPDA sowie 30 % IPDA und 70 % B-IPDA (jeweils des stöchiometrischen Verhältnisses), Vorvernetzung bei  $T_1 = 60\text{ °C}$  für  $t_1 = 120\text{ min}$ .

Sowohl mit DGEBA und EN zeigen die Systeme mit B-IPDA einen geringfügigen Anstieg der Viskosität bei der Vornetzung bei  $60\text{ °C}$ . Dieser Effekt kann durch Spuren von IPDA, die während der Messung durch Scherwirkung und Löslichkeitseffekte aus B-IPDA freigesetzt werden, erklärt

werden. Bei den mit 30 % des stöchiometrischen Verhältnisses modifizierten Systemen (30 % IPDA + 70 % B-IPDA) kann eine signifikante Vorvernetzung festgestellt werden. Die Viskosität des EN mit B-IPDA und IPDA steigt von 40 auf 14.460 Pa·s, die Viskosität von DGEBA von 9,7 auf 3.177 Pa·s. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis max. 180 °C zeigen alle Systeme zunächst einen thermisch induzierten Abfall der Viskosität, welcher durch die Freisetzung von CO<sub>2</sub> noch verstärkt wird, gefolgt von einem drastischen Viskositätsanstieg durch die Vernetzung. Bei EN mit 30 % IPDA + 70 % B-IPDA wird dabei ein Minimum von 1.872 Pa·s durchschritten, was als minimale Viskosität vor der Zellstabilisierung interpretiert wird. Bei ca. 125 °C erfolgt ein weiterer Abfall in der Viskosität (blaue Kreismarkierungen), welcher mit der weiteren CO<sub>2</sub>-Freisetzung gemäß TGA korreliert. Das EN/B-IPDA System zeigt ein Plateau nach der Vorvernetzung bis zu einer Temperatur von ca. 123 °C. Im Bereich der CO<sub>2</sub>-Freisetzung erfolgt der Durchlauf eines Viskositätsminimums von ca. 2,3 Pa·s (blaue Kreismarkierungen). Unter Anwesenheit von freigesetztem CO<sub>2</sub> kann ein derartiges Viskositätsminimum zu verstärkter Zellkoaleszenz und somit einer groberen Morphologie und reduzierten Schaumeigenschaften führen. Sowohl die Dauer als auch die Viskosität in diesem „Tal“ ist entscheidend für die Schaummorphologie. Analoge Effekte können ebenfalls in Abbildung 6.2 mit DGEBA und B-IPDA bzw. B-IPDA/IPDA beobachtet werden. Allerdings führt die geringere Netzwerkichte des nur zweifunktionalen DGEBA zu einem geschwächten Viskositätsplateau und einem signifikanteren Viskositätsabfall mit B-IPDA mit einem Minimum von 0,08 Pa·s bzw. von 44 Pa·s mit B-IPDA und 30 % IPDA.

Bei der rheologischen *in situ* Messung schäumender Epoxy-Carbamat-Systeme nach der verwendeten Messmethode (vgl. Abschnitt 5.2.2) gilt es zu beachten, dass nach der Freisetzung von CO<sub>2</sub> die Probenmasse expandiert. Es kommt somit zu zwei Phänomenen, die das Messergebnis beeinflussen können. Zum einen tritt Material aus dem Messspalt aus und schäumt frei auch an die Seite und obere Fläche der Messplatte. Aufgrund der aktiven Normalkraftregelung des verwendeten Rheometers ( $F_{normal} = 0\text{ N}$ ) öffnet sich zudem der Messspalt bei signifikanter Expansion der Probenmasse. Die Messergebnisse sind somit nur eingeschränkt reproduzierbar. Aufgrund der signifikanten Unterschiede der Viskositätsverläufe von DGEBA- und EN-Systemen sowie von Systemen mit und ohne Vorvernetzung, werden die in diesem Abschnitt beschriebenen Phänomene als ausreichend aussagekräftig angenommen.

Es kann somit geschlussfolgert werden, dass die höhere Funktionalität des EN (2,7) im Vergleich zum DGEBA (2) zu einem erhöhten Viskositätsniveau und einer schnelleren und stabileren

Netzwerkbildung während des Schäumprozesses führt. Dieser Zusammenhang deutet auf eine potenziell verbesserte Zellmorphologie und kürzere notwendige Prozesszeiten von B-IPDA mit EN statt DGEBA hin. Diese Ergebnisse werden durch Bethke *et al.* insofern bestätigt, dass sich eine höhere Funktionalität des Epoxidharzes und eine höhere Viskosität positiv auf die resultierende Morphologie auswirkt. [27]

Bei einer Formfüllung von 25 Vol.-% zur Herstellung eines EN/B-IPDA Schaums mit einem Volumen von  $30 \times 30 \times 10 \text{ mm}^3$  (entspricht  $9 \text{ cm}^3$ ) und einer Zieldichte von  $300 \text{ kg/m}^3$  werden  $0,65 \text{ g}$  B-IPDA in das System eingebracht, um ein stöchiometrisches Verhältnis gemäß EEW von EN (Tabelle 4.1) und AHEW (Tabelle 4.2) von B-IPDA zu erzielen. Bei einem  $\text{CO}_2$ -Gehalt nach Bethke *et al.* im B-IPDA von 21 Gew.-% ergibt sich eine Masse von  $0,1365 \text{ g}$   $\text{CO}_2$  je Probe und somit 5,1 Gew.-%  $\text{CO}_2$  im resultierenden Schaum. [78,165,166]

Ren *et al.* erzielten mit DGEBA/B-AEP Schäumen eine minimale Dichte von  $110 \text{ kg/m}^3$ . [26] Wie Vorversuche gezeigt haben, ist die  $\text{CO}_2$ -Beladung in den hier untersuchten EN/B-IPDA Formulierungen ausreichend zur Herstellung von Schäumen mit geringen bis mittleren Dichten von unter  $150 \text{ kg/m}^3$  bis über  $400 \text{ kg/m}^3$  in geschlossenen Werkzeugen - vgl. Abschnitt 6.3.6.

### 6.1.2 Einflüsse von Schaumdichte, Vorvernetzung und Flammschutzmittel auf die Schaumeigenschaften

Nach voriger Analyse der Reaktionskinetik und Rheologie von Epoxy/B-IPDA-Systemen werden erste Schäumversuche nach Tabelle 6.1 durchgeführt. Folgende Nomenklatur wird für ungefüllte Proben verwendet:

$$\text{Harzsystem-n-Dichte(-p)}(\text{Prozesstemperatur})$$

Für FSM-modifizierte Varianten wird die Nomenklatur verwendet:

$$\text{Harz-FSM-Füllgrad}$$

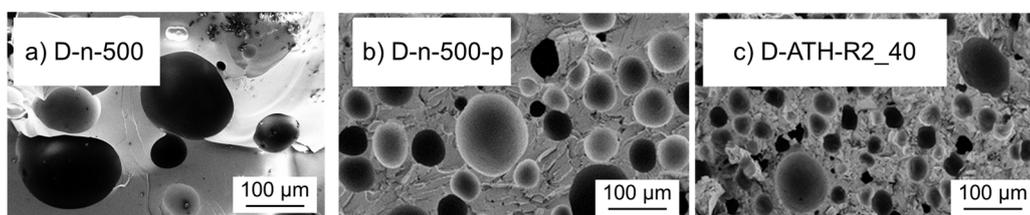
Es werden zunächst Proben im geschlossenen Aluminiumblockwerkzeug (Maße der Kavität:  $30 \times 30 \times 10 \text{ mm}^3$ ) mit einer eingestellten Dichte von  $500 \text{ kg/m}^3$  und einer reduzierten Dichte von  $200$  bzw.  $300 \text{ kg/m}^3$  bei  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  für  $90 \text{ min}$  geschäumt. Solange eine vollständige Füllung der Kavität erfolgt, kann die Schaumdichte über die eingebrachte Masse der Schaumpaste eingestellt werden. DGEBA-Schäume werden bei hoher Dichte ( $500 \text{ kg/m}^3$ ) ebenfalls mit einer Vorvernetzung mit 30 % IPDA ( $4 \text{ h}$  bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) betrachtet. Die Ermittlung der optimalen Schäum-

temperatur für einstufige Prozesse ohne Vorvernetzung für EN-basierte Systeme ist Gegenstand dieser Untersuchung.

**Tabelle 6.1:** Übersicht über Versuchsparameter der teilfaktoriellen Versuchsphase 1 mit selektiver Kombination der aufgeführten Parameter.

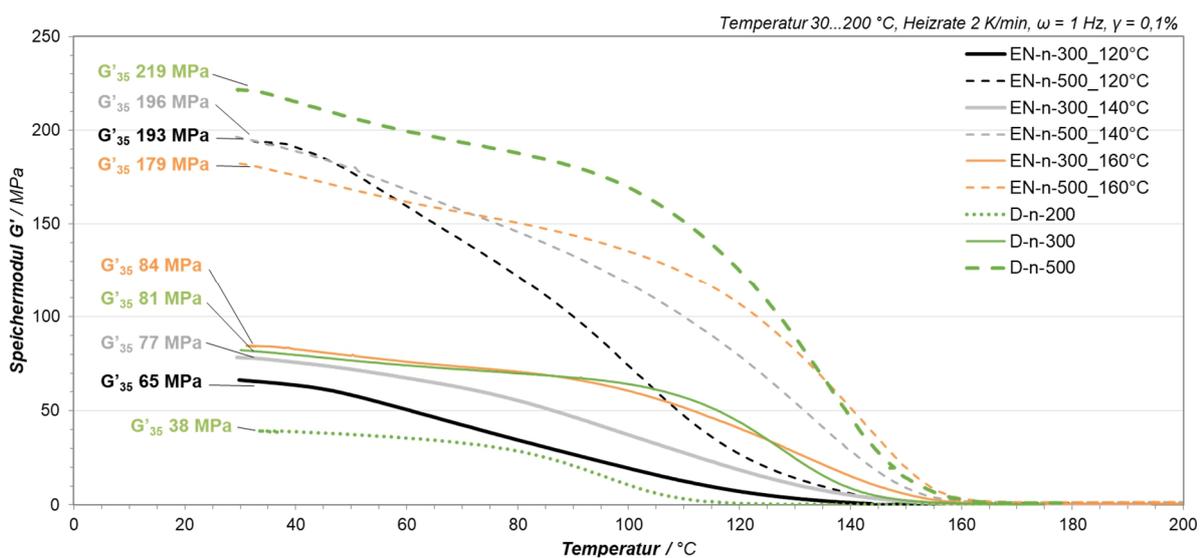
Harzsysteme	Füllstoff und Füllgrad	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Vorvernetzt
DGEBA (D)	ungefüllt ( <i>NEAT</i> , n)	200	precured ( <i>p</i> )
EN	ATH-R2 (30, 40, 50 Gew.-%)	300	
Sicommin PB 410	ATH-R30 (30 Gew.-%)	500	
	DOPO Polyphlox 3760 ( <i>PX</i> , 25 bzw. 40 Gew.-%)		

Bei der Vorvernetzung von DGEBA mit IPDA (Zieldichte 500 kg/m<sup>3</sup>) verringert sich der durchschnittliche Zelldurchmesser von  $166 \pm 191 \mu\text{m}$  auf  $54 \pm 26 \mu\text{m}$ . Es entsteht demnach ein feinzelligerer und homogenerer Schaum, wie in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Prozesszeit wird jedoch signifikant verlängert. Es werden nun hohe Füllgrade an ATH und/oder PX untersucht. Die Dispergierung von ATH bzw. PX erfolgt mittels eines Überkopfrührers (ÜKR) in die im Dreiwalzwerk (3WW) hergestellte EN/B-IPDA bzw. DGEBA/B-IPDA-Dispersion. Bei ATH mit geringer Partikelgröße (Reflamal S30) ist die Verarbeitbarkeit bei Füllgraden über 30 Gew.-% stark eingeschränkt. Durch die Zugabe von ATH (Dichte ca. 2,4 g/cm<sup>3</sup>) bei gleichbleibendem Expansionsgrad wird die Schaumdichte erhöht. Die Zugabe von 40 Gew.-% ATH verringert die mittlere Zellgröße gegenüber *D-n-500-p* auf  $42 \pm 24 \mu\text{m}$  (vgl. Abbildung 6.4). Eine bimodale Zellgrößenverteilung kann festgestellt werden bei steigendem Füllgrad.



**Abbildung 6.4:** REM-Aufnahmen von DGEBA/B-IPDA Schäumen Dichte  $\rho_z$  500 kg/m<sup>3</sup>: *NEAT* (a), mit Vorvernetzung (b) und ATH-modifiziert mit Vorvernetzung (c).

Anschließend werden die thermischen Eigenschaften der resultierenden Schäume betrachtet. Abbildung 6.5 zeigt den Verlauf des Speichermoduls  $G'$  EN-basierter Schäume mit variabler Prozesstemperatur (Prozesszeit konstant 90 min) und Dichte sowie ergänzend DGEBA-basierter Schäume bei analoger Dichte. Der Speichermodul  $G'$  bei  $T = 35\text{ °C}$  ( $G'_{35}$ ) kann als Indikator für die Netzwerkdicke des ausgehärteten Epoxidharzsystems im Schaum betrachtet werden. Die Netzwerkdicke kann dabei durch unterschiedliche Harzsysteme, die Partikelmodifikation und die Schaumdichte und -morphologie beeinflusst werden. So weisen analoge Schäume höherer Dichte hier generell einen höheren Speichermodul  $G'_{35}$  auf. Auffälligerweise weist der DGEBA-basierte Schaum *D-n-500* einen höheren  $G'_{35}$  auf (219 MPa) als die EN-basierte Schaum *EN-n-500* analoger Dichte (179 - 196 MPa). Aufgrund der höheren Funktionalität des EN von 2,8 gegenüber 2,0 bei DGEBA kann eigentlich mit einer höheren Netzwerkdicke gerechnet werden. Dies deutet darauf hin, dass die Netzwerkbildung durch die Schäumreaktion gestört wird, was durch den gemäß DSC um 8 °C auf 98 °C erhöhten Reaktionsonset (Abbildung 6.1) von EN mit B-IPDA im Vergleich zu DGEBA mit B-IPDA zu erklären ist. Es hat sich demnach bereits eine größere Menge Carbamat zersetzt. Dabei wird  $\text{CO}_2$  in das System eingebracht, was eine dichte Netzwerkbildung behindert. Beim Vergleich EN-basierter Schäume bei einer Dichte von 300 kg/m<sup>3</sup> ist ein klarer Trend zu einem höheren Speichermodul und späterem Abfall bei einer Aushärtungstemperatur von 160 °C zu beobachten. Aus diesem Grund wird diese Temperatur für alle weiteren EN-basierten Schaumsysteme verwendet.



**Abbildung 6.5** Speichermodul  $G'$  von nicht partikelmodifizierten DGEBA und EN-basierten Epoxidharzschäumen variabler Dichte (200, 300, 500 kg/m<sup>3</sup>), Werte für  $G'$  bei  $T = 35\text{ °C}$  hervorgehoben.

Relevante Kennwerte der Schäume sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Alle ungefüllten und ATH-modifizierten Schäume weisen eine Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) von über 150 °C auf. Die DGEBA-basierten Schäume weisen dabei einen etwas höheren  $T_G$  als die EN-basierten Schäume auf. Wie bereits anhand des  $G'_{35}$  diskutiert, deutet dieses Ergebnis erneut auf eine leicht geringere Netzwerkdicke der EN-basierten Schäume hin, begründet durch den verzögerten Reaktionsonset und die zu dem Zeitpunkt höhere CO<sub>2</sub>-Beladung im System. Die Zugabe von PX verringert im Gegensatz zu ATH den  $T_G$ .

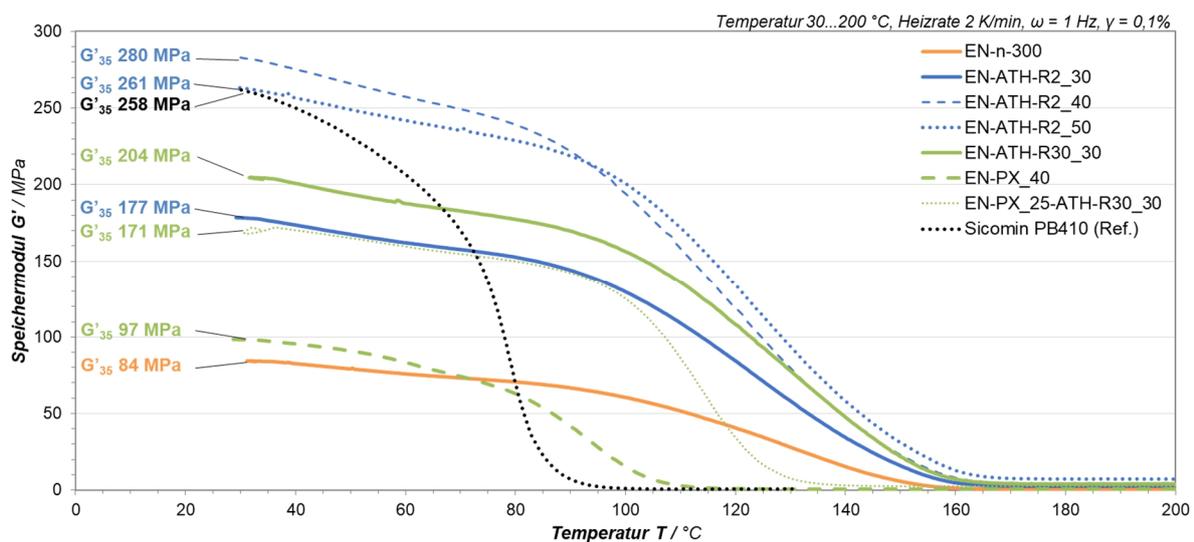
**Tabelle 6.2** Dichte  $\rho$ ,  $T_G$  (peak  $\tan \delta$  aus DMA),  $G'_{35}$  aus DMA, Druckmodul  $E_D$ , Druckfestigkeit  $\sigma_D$  und Stauchung bei Druckfestigkeit  $\epsilon_D$  (Mittelwerte aus 3 Proben).

Probe	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$T_G$ [°C]	$G'_{35}$ [MPa]	$E_D$ [MPa]	$\sigma_D$ [MPa]	$\epsilon_D$ [%]
EN-n-300	0,292	157	84	131	6,9	8,8
EN-n-500	0,475	158	179	195	n/a	n/a
EN-ATH-R30_30	0,405	157	204	184	11,2	8,2
EN-ATH-R2_30	0,430	158	177	163	11,0	9
EN-ATH-R2_40	0,506	158	280	199	14,4	9,1
EN-ATH-R2_50	0,605	159	261	250	18,6	9,5
EN-PX_40	0,274	113	97	54	1,5	4,2
EN-PX_25-ATH-R30_30	0,436	130	171	208	12,5	7,6
D-n-200	0,216	159	38	87	2,5	4,1
D-n-300	0,293	165	81	133	2,3	3,8
D-n-500	0,484	160	219	166	12,8	9,5
D-n-500-p	0,489	162	107	142	n/a	n/a
Sicommin PB410 GS (Ref.)	0,41	95	258	220	11,1*	9,8*

\* Werte gemessen an plötzlichem Druckabfall, fließender Übergang in Kompaktierungsphase

Abbildung 6.6 zeigt den Verlauf des Speichermoduls von ATH und/oder PX-modifizierten Epoxidharzschäumen. Schäume höherer ATH-Füllgrade und Dichte zeigen einen höheren Speichermodul  $G'_{35}$ . Der Speichermodul  $G'_{35}$  von EN-ATH-R2-40 weist dabei mit 280 MPa den höchsten Wert auf, der auch deutlich oberhalb des Speichermoduls  $G'_{35}$  der Probe EN-n-500\_160 °C liegt (179 MPa; vgl. Abbildung 6.5).

Es kann also von einem erhöhendem Einfluss der ATH-Modifikation auf den Speichermodul  $G'_{35}$  ausgegangen werden. Dass dieser Effekt bei einem weiter erhöhten Füllgrad von 50 Gew.-% wieder abnimmt, kann durch die erhöhte Viskosität, schlechtere Verarbeitbarkeit und Dispergierbarkeit begründet werden, die den Aufbau eines engmaschigen Molekülnetzwerks stört. Die Verwendung kleinerer ATH-Partikel (*EN-ATH-R30\_30*) führt zu einer leichten Steigerung des Speichermoduls  $G'_{35}$  von 177 MPa auf 204 MPa. Der versteifende Effekt zeigt sich ebenso in einem höheren Druckmodul. Eine höhere Druckfestigkeit zeigt die mit feineren Partikeln modifizierte Variante (vgl. Tabelle 6.2). Begründet werden kann dieses Ergebnis durch einen geringeren Störeffekt kleinerer Partikelgrößen auf die Ausbildung des Netzwerks oder die höhere Viskosität von mittels kleinen Partikeln modifizierten Systemen (vgl. Abschnitt 6.3.4) und die somit herabgesetzte Mobilität bei der Aushärtung unter Anwesenheit von  $\text{CO}_2$ .

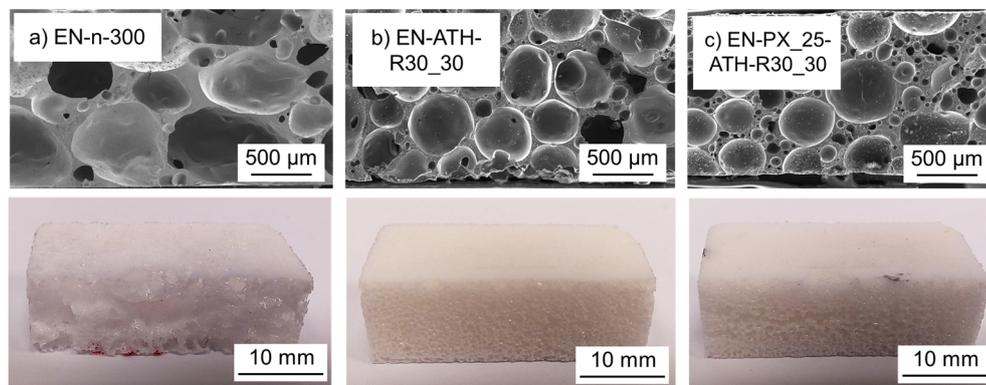


**Abbildung 6.6** Speichermodul  $G'$  von partikelmodifizierten EN-basierten Epoxidharzschäumen variabler Füllgrade ATH (30, 40, 50 Gew.-%) sowie PX (25, 40 Gew.-% Harzanteil) sowie Referenz Sicomin PB410, Werte für  $G'$  bei  $T = 35$  °C hervorgehoben.

Die Modifikation mit PX verringert zwar signifikant den  $T_G$  (*Peak tan  $\sigma$* , vgl. Tabelle 6.2), jedoch nicht den Speichermodul  $G'_{35}$ . Auffällig ist ebenfalls der im Vergleich zum Speichermodul  $G'_{35}$  überproportionale Abfall der Druckfestigkeit und -steifigkeit bei *EN-PX\_40*, was auf die stark inhomogene Morphologie der Proben zurückzuführen ist. Durch die Kombination aus PX (DOPO) und ATH-R30 kann die Verringerung von  $T_G$  und Speichermodul  $G'_{35}$  teilweise ausgeglichen werden. Der Referenzschaum *Sicomin PB410 GS* weist einen geringen  $T_G$  (vgl. Tabelle 6.2) sowie,

gemessen an der Dichte, einen hohen Druckmodul  $E_D$  und Speichermodul  $G'_{35}$  auf, welcher jedoch mit steigender Temperatur rasch abfällt.

Wie aus der Literatur bekannt, z. B. [27], können hochviskosere Harzsysteme wie EN bei geringeren Schäumdichten Vorteile in Bezug auf die resultierende Morphologie bieten. Wie Abbildung 6.7 zeigt, ist der Effekt ohne Vorvernetzung jedoch nicht ausreichend, um eine homogene Morphologie bei geringeren Dichten zu erzielen. Durch die Zugabe von ATH kann die Morphologie jedoch signifikant verbessert werden. Die Zugabe von PX resultiert in einer inhomogenen bimodalen Zellgrößenverteilung.

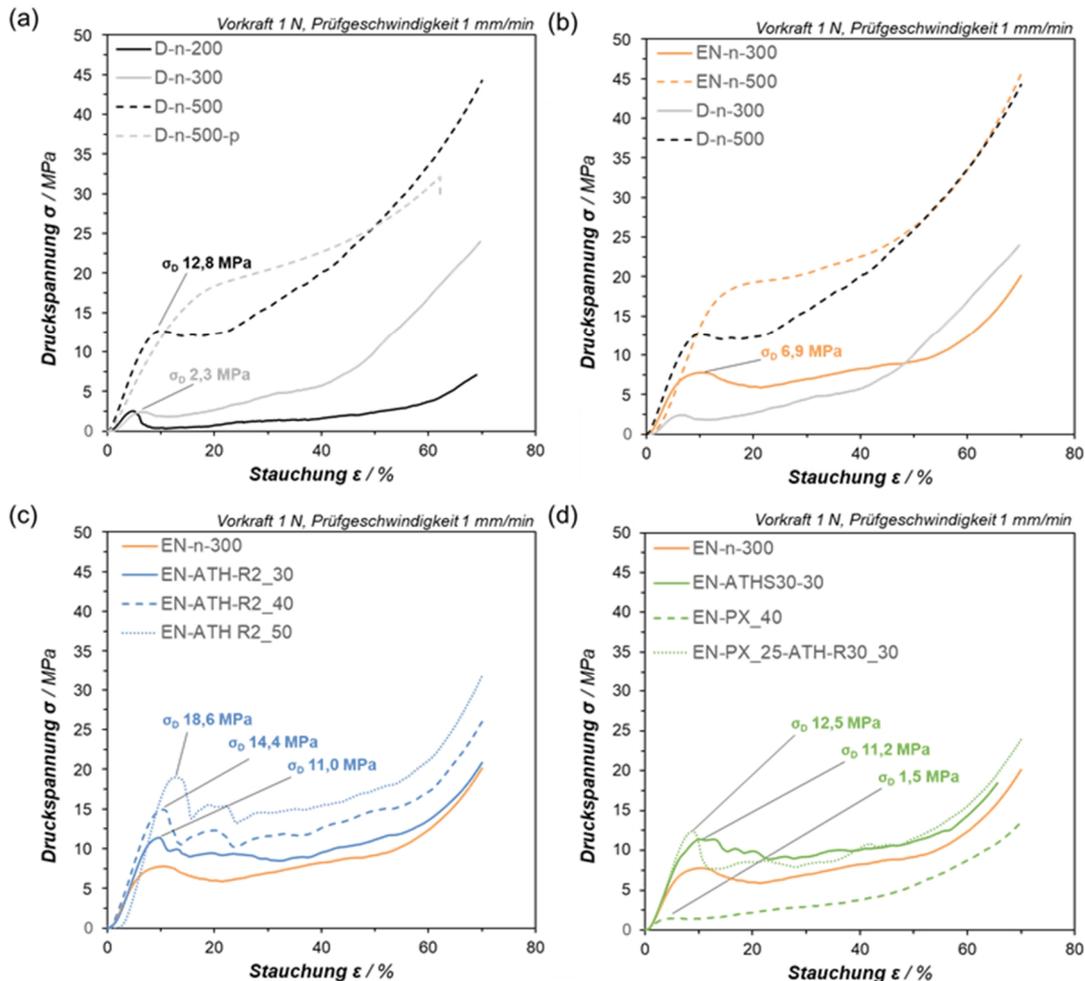


**Abbildung 6.7** Vergleich von  $30 \times 30 \times 10 \text{ mm}^3$  EN/B-IPDA-Proben ohne (a) und mit (b und c) Flammenschutzmittel; **oben**: REM-Aufnahmen, **unten**: Schnitt durch Blockprobe.

Zur genaueren Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der Schäume werden Druckversuche durchgeführt. Abbildung 6.8 zeigt exemplarische Druckkurven von ungefüllten und flammenschutzmodifizierten Epoxidharzschäumen auf Basis von DGEBA und EN mit variabler Dichte und Prozessführung.

Wie Abbildung 6.8 zeigt, führt eine höhere Schaumdichte direkt zu einer höheren Druckfestigkeit und Steifigkeit (vgl. zudem Tabelle 6.2). Dabei folgen sämtliche Druckkurven dem grundsätzlichen Schema nach Ashby [69]. Beispielsweise weist ein EN Schaum mit einer Dichte von  $500 \text{ kg/m}^3$  einen Druckmodul von 195 MPa und eine Druckspannung bei 10 % Kompression von 13,4 MPa auf, während bei einer reduzierten Dichte von  $300 \text{ kg/m}^3$  ein Druckmodul von 131 MPa und eine Druckspannung bei 10 % Kompression von 6,9 MPa vorliegen. Dies lässt sich leicht nachvollziehen, da bei höherer Schaumdichte der Zelldurchmesser tendenziell abnimmt und die Dicke der Zellwände und -stege zunimmt. Im direkten Vergleich zeigen EN-basierte Schäume

überlegene mechanische Druckeigenschaften gegenüber DGEBA-basierten Schäumen analoger Dichte. Das kann auf die höhere Viskosität der EN-basierten Systeme (vgl. Abbildung 6.2 & Abbildung 6.3) und deren Einfluss auf die Dehnfestigkeit der Harzmasse (analog Schmelzfestigkeit bei Thermoplastschäumen) begründet werden, was in einer homogeneren Schaummorphologie resultiert.

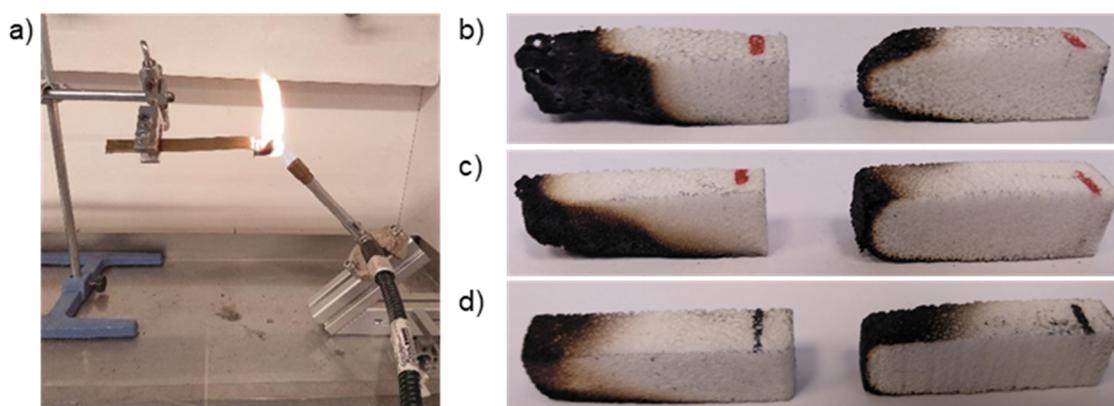


**Abbildung 6.8** Exemplarische Spannungsdehnungs-Kurven ( $\sigma$ ,  $\epsilon$ ) Druckversuch Carbamat-Epoxidharzschäume: a) Vergleich DGEBA-basierter Schäume unterschiedlicher Dichte; b) Vergleich EN- und DGEBA-basierter Schäume; c) EN-basierte Schäume mit variablem ATH-Füllgrad; d) EN-basierte Schäume mit DOPO (PX) bzw. ATH-Modifikation.

Die Einbringung von ATH erhöht sowohl die absolute Schaumdichte  $\rho$  sowie, bei Einbeziehung des Füllstoffs in die Berechnung, auch die relative Dichte  $\rho/\rho_s$  gemäß Ashby (vgl. Abbildung 2.5 sowie [69]) von 0,238 für *EN-n-300* auf 0,299 für *EN-ATH-R2\_30* (25,7 % Steigerung) bis 0,372

für *EN-ATH-R2\_50* (56,6% Steigerung). Die Druckfestigkeit erhöht sich jedoch überproportional um 59,4 % (*EN-ATH-R2\_30*) bis 169,6 % (*EN-ATH-R2\_50*) durch die Zugabe von 30 - 50 Gew.-% *ATH-R2* im Vergleich zum *EN-n-300*. Dies deutet auf einen signifikanten Einfluss der Partikelmodifikation, aufgrund deren nukleierender Wirkung und die resultierende feine Morphologie, auf die Druckfestigkeit hin. Beim Druckmodul ist die Steigerung erst bei hohen Füllgraden überproportional zur Steigerung der relative Dichte. Bei Verwendung einer feineren ATH-Type (R30 im Vergleich zu R2) werden die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Schaums weiter verbessert (*EN-ATH-R30\_30*, *EN-ATH-R2\_30*). Die Modifikation mit PX (40 Gew.-% Harzanteil) resultiert in verringerten mechanischen Eigenschaften. Der Abfall der Druckeigenschaften kann durch die inhomogene Morphologie der resultierenden Schäume mit bimodaler Zellgrößenverteilung erklärt werden. Dieser Effekt kann bei einem reduzierten PX-Gehalt (25 Gew.-% Harzanteil) in Kombination mit ATH (30 Gew.-%) ausgeglichen werden (*EN-PX\_25-ATH-R30\_30*).

Aufgrund der besseren mechanischen Kennwerte der EN-basierten Schäume und dem höheren Potenzial für homogene Schäume mit geringer Dichte ohne Vorvernetzung werden die Brandeigenschaften in horizontalen Brandversuchen in Anlehnung an UL94 in Tabelle 6.3 lediglich von EN-basierten Schäumen ermittelt. Beim Verbrennen der unmodifizierten Schaumtype *EN-n-300* lösen sich brennende Tropfen. Die ATH und PX-modifizierten Schäume bestehen die Kriterien nach UL94 HB. Die mit ATH modifizierten Proben brennen nicht bis zur 25 mm-Marke. Abbildung 6.9 zeigt den Querschnitt der getesteten Proben mit ATH-R2 Modifikation. Die vom Brand betroffene Grenzschicht wird mit steigendem ATH-Anteil schmaler.



**Abbildung 6.9** Probe *EN-n-300* während Beflammung in Anlehnung an UL94 HB (a); Vergleich der Querschnitte verbrannter Proben *EN-ATH-R2\_30* (b), *EN-ATH-R2\_40* (c), *EN-ATH-R2\_50* (d), je links außen, rechts innen.

**Tabelle 6.3** Ergebnisse horizontaler Brandversuche in Anlehnung an UL94, Zet bis 25 mm Markierung  $t_{25}$ , Erlöschenszeit  $t_E$ , Tropfenbildung und Bewertung nach UL94 HB

Probe	$t_{25}$ [s]	$t_E$ [s]	Tropfenbildung [ja/nein]	UL94 HB [ja/nein]
EN-n-300	15,9	59,4	ja	nein
EN-ATH-R30_30	-	45,6	nein	ja
EN-ATH-R2_30	-	45,6	nein	ja
EN-ATH-R2_40	-	34,0	nein	ja
EN-ATH-R2_50	-	2,0	nein	ja
EN-PX_40	17,2	24,5	nein	ja
EN-PX_25-ATH-R30_30	-	15,5	nein	ja

### 6.1.3 Schlussfolgerungen aus der Grundlagenentwicklung Füllstoff-modifizierter Carbamat-Epoxidharzschäume

Anhand der vorliegenden Ergebnisse können die folgenden Schlussfolgerungen für nachfolgende Untersuchungen gezogen werden:

- Die Herstellbarkeit von Epoxidharzschäumen mit Carbamaten mit einer Dichte von  $300 \text{ kg/m}^3$  ist nachgewiesen.
- Vorvernetzung mit IPDA erzeugt feinzellige Schäume, verlängert jedoch die Prozesszeit signifikant (gesamt 5,5 h statt 1,5 h), was für eine industrielle Nutzung unattraktiv ist.
- Für EN-basierte Schäume geringer Dichte mit einstufiger Aushärtung ist eine Schäumtemperatur von min.  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  notwendig.
- Die Viskosität der Harzformulierung bei Schäumtemperatur wirkt sich in der Morphologie und in den Druckeigenschaften des Schaums aus.
- EN-basierte Schäume ohne Vorvernetzung erreichen bessere mechanische Druckeigenschaften als DGEBA-basierte Schäume. Die Druckfestigkeit liegt oberhalb der angestrebten Zielparameter.
- Alle DGEBA- und EN-basierten Schäume (ausgenommen DOPO-modifizierte Schäume) weisen Glasübergangstemperaturen von über  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  auf. Die mechanischen und thermischen Eigenschaften sind abhängig von der Dichte, der Füllstoffpartikelgröße und dem Füllgrad.

- Eine z. B. von 300 auf 500 kg/m<sup>3</sup> erhöhte Schaumdichte und eine Partikelmodifikation mit ATH wirken sich positiv auf Morphologie und Druckeigenschaften aus.
- Die Modifikation mit ATH und PX sowie die Kombination beider Flammschutzmittel zeigt vielversprechende Ergebnisse im Brandverhalten in Anlehnung an UL94 HB in Bezug auf Tröpfchenbildung und  $t_E$ .
- Die Modifikation mit DOPO-Epoxy Compounds (PX) resultiert in einer inhomogenen Morphologie und reduziertem  $T_G$ , weshalb in nachfolgenden Versuchsphasen DOPO mit höherem P-Gehalt (vgl. Abschnitt 4.3.1) verwendet wird.

Nachfolgende Untersuchungen konzentrieren sich auf Schäume aus EN/B-IPDA ohne Vorvernetzung mit einer Basisdichte von 300 kg/m<sup>3</sup>.

## 6.2 Systematischer Vergleich von Flammschutzmitteln in Carbamat-Epoxidharzschäumen

Im Rahmen der zweiten Versuchsphase erfolgt die Evaluation des Brandverhaltens der Epoxy-Carbamat-Schäume ohne Vorvernetzung. Dazu werden zunächst singuläre Füllstudien unterschiedlicher Flammschutzmittel (FSM) durchgeführt: ATH, APP, Melaminphosphat (MP) und DOPO (NOFIA OL3001-P). Die Prozessparameter zur Verarbeitung der Schäume bleiben konstant. Basissystem ist ein EN/B-IPDA Schaum (*NEAT*) mit einer Dichte von 300 kg/m<sup>3</sup> (exkl. Füllstoffe), welcher 90 min bei 160 °C ausgehärtet wird (*EN-n-300*). Um den Expansionsgrad der Matrix konstant zu halten, werden stets 2,76 g EN/B-IPDA Dispersion je Probe verwendet (25 % volumetrische Füllgrad, Formfüllung von *EN-n-300*) zzgl. der FSM. Die Ergebnisse dieses Abschnitts sind teilweise in [205] publiziert. Im Rahmen der Füllstudien wird folgende Nomenklatur verwendet:

*Flammschutzmittel*\_(Füllgrad in Gew.-%), z. B. (*ATH-A20\_30*: 30 Gew.-% ATH-A20)

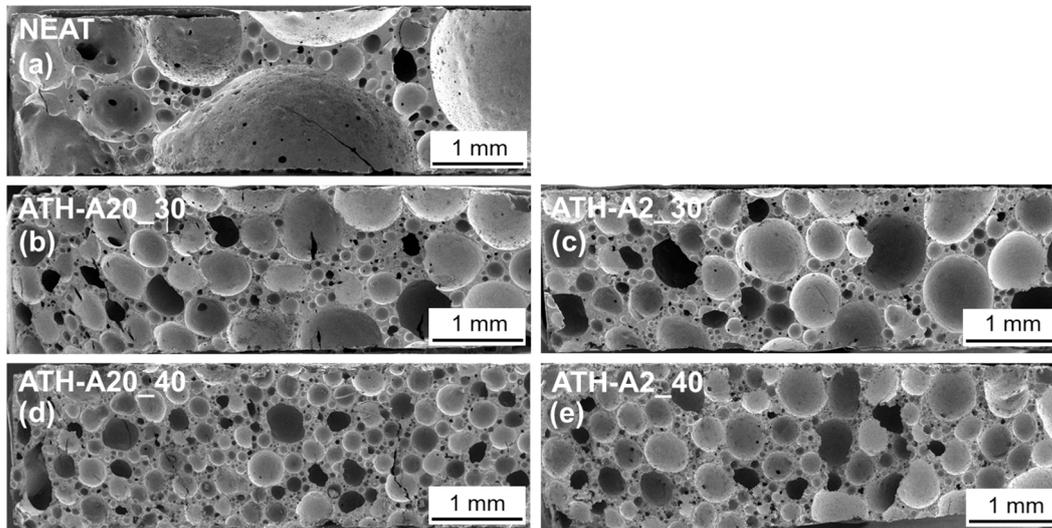
### 6.2.1 Füllstudie von ATH in Carbamat-Epoxidharzschäumen

Im vorigen Kapitel wurden ATH der Typen *Reflamal* verwendet, welche keine Oberflächenmodifikation aufweisen. Feinere ATH-Typen zeigten zwar Vorteile in der Morphologie, konnten jedoch nicht in Füllgraden über 30 Gew.-% verarbeitet werden. Um eine optimale Einarbeitung zu gewährleisten, werden daher oberflächenmodifizierte ATH-Typen (*ATH-A2*, *ATH-A20*) in Füllgraden von 30 und 40 Gew.% betrachtet.

Tabelle 6.4 fasst relevante Kennwerte der ATH-modifizierten Schäume zusammen. Abbildung 6.10 zeigt REM-Aufnahmen der Querschnittsflächen von ATH-modifizierten Proben im Vergleich zum ungefüllten EN/B-IPDA Schaum (*NEAT*).

**Tabelle 6.4** Übersicht Proben ATH-Füllstudie: Dichte  $\rho$ ,  $T_G$  (aus DMA, *Peak tan  $\delta$* ), Zelldurchmesser  $d_z$  aus REM, Druckmodul  $E_D$  und Druckfestigkeit  $\sigma_D$ , Erlöschenszeit  $t_E$  und  $t_{25}$  (Brenndauer bis 25 mm Markierung), UL94 HB **bestanden/nicht bestanden**.

Probe	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$T_G$ [°C]	$d_z$ [ $\mu$ m]	$E_D$ [MPa]	$\sigma_D$ [MPa]	$t_E$ [s]	$t_{25}$ [s]
NEAT	277 $\pm$ 31	157	169 $\pm$ 243	123 $\pm$ 9	6,9 $\pm$ 1,1	<b>63,0 <math>\pm</math> 8,6</b>	<b>15,3</b>
ATH-A20_30	425 $\pm$ 11	153	134 $\pm$ 113	180 $\pm$ 7	12,3 $\pm$ 0,0	<b>73,1 <math>\pm</math> 10,6</b>	<b>27,6</b>
ATH-A2_30	441 $\pm$ 16	153	124 $\pm$ 113	186 $\pm$ 6	11,4 $\pm$ 0,3	<b>87,8 <math>\pm</math> 5,1</b>	<b>25,4</b>
ATH-A20_40	509 $\pm$ 11	155	124 $\pm$ 84	190 $\pm$ 19	15,5 $\pm$ 1,2	<b>28,4 <math>\pm</math> 3,0</b>	-
ATH-A2_40	509 $\pm$ 12	149	123 $\pm$ 94	185 $\pm$ 4	12,8 $\pm$ 0,6	<b>40,3 <math>\pm</math> 3,9</b>	-



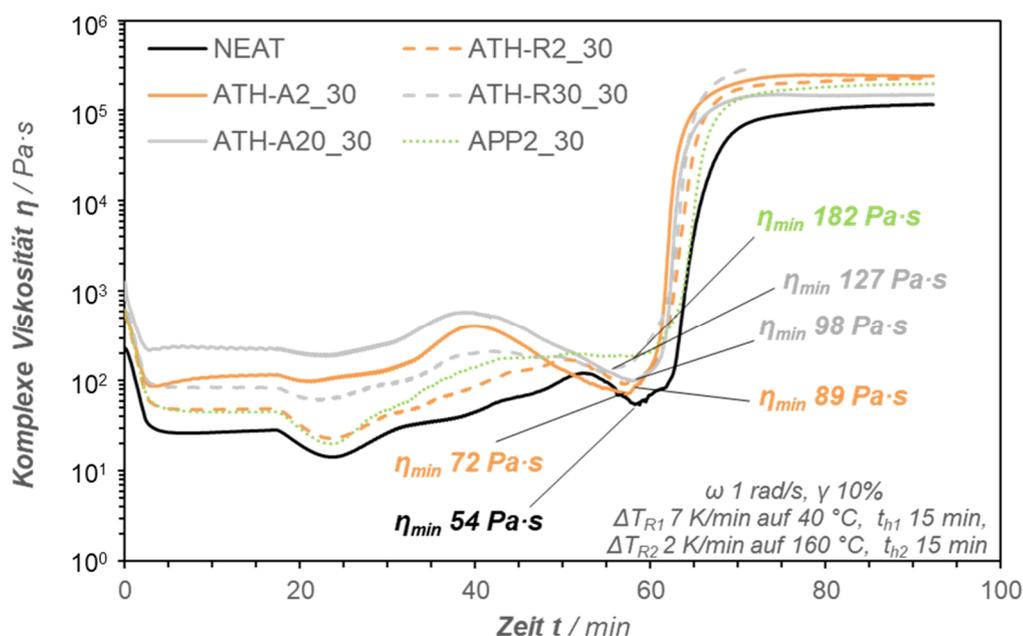
**Abbildung 6.10** REM Aufnahmen von EN/B-IPDA Schäumen ohne Partikelmodifikation (*NEAT*, a), mit 30 Gew.-% ATH (b,c) bzw. 40 Gew.-% ATH unterschiedlicher Partikelgröße A20 (d) und A2 (e).

Der ungefüllte Schaum (Abbildung 6.10 a) zeigt eine inhomogene Zellstruktur und eine geringe Zelldichte im Vergleich zu den ATH-modifizierten Schäumen (Abbildung 6.10 b-e), was auf eine nukleierende Wirkung des ATH hinweist. Wird der Partikelfüllgrad der feinen ATH Type (A20)

von 30 auf 40 Gew.-% erhöht, zeigt sich eine erhöhte Zelldichte und eine geringere Standardabweichung der mittleren Zellgröße (Abbildung 6.10 b vs. d und c vs. e). Schäume, die mit einer größeren ATH-Type (A2) modifiziert sind, zeigen einen geringeren Einfluss des Füllgrads auf die Morphologie. Dem zu Grunde liegen zwei sich überlagernde Effekte:

- die von der spezifischen Oberfläche und somit der Partikelgröße abhängige Nukleierungswirkung von Partikeln sowie
- die Annahme auf Basis der theoretischen Grundlagen (vgl. Abschnitt 2.4.1), dass eine höhere Viskosität der Dispersion aus Partikeln und Polymer, hervorgerufen z. B. durch einen höheren Partikelfüllgrad oder kleinere Partikelgröße, in einer feineren Zellmorphologie resultiert. [28]

Die mit 30 Gew.-% ATH modifizierten Epoxy-Carbamat-Schaummassen gemäß Abbildung 6.11 zeigen eine höhere Viskosität der Dispersion bei geringen Temperaturen aufgrund der Füllung mit einer feineren (*ATH-A20*) ATH-Type im Vergleich zur weniger feinen ATH-Type (*ATH-A2*). Auffällig ist zudem, dass die mit der oberflächenmodifizierten ATH-Type vergleichbarer Partikelgröße (*ATH-A2*) gefüllte Formulierung eine erhöhte Viskosität im Vergleich zu der Reflamal-additivierten (*ATH-R2*, *nicht oberflächenmodifiziert*) Formulierung aufweist, was auf die verstärkte Partikel-Matrix-Interaktion durch die Oberflächenmodifikation hinweist.



**Abbildung 6.11** Rheometerkurve von EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% ATH-/ APP-Modifikation, minimale Viskosität beim Schäumen  $\eta_{min}$ .

Die minimale Viskosität beim Schäumen  $\eta_{min}$  hat durch den Einfluss auf Zellwachstum und -koaleszenz besondere Relevanz für die resultierende Morphologie der Schäume. Hier zeigt sich ein höherer Minimalwert  $\eta_{min}$  für feinere ATH-Typen (*ATH-A2*: 72 Pa·s, *ATH-A20*: 98 Pa·s) und höhere Werte für  $\eta_{min}$  mit nicht oberflächenmodifizierten ATH-Typen (*ATH-R2*: 89 Pa·s, *ATH-R30*: 127 Pa·s). Wie bereits in Abschnitt 6.1.1 diskutiert, sind bei der rheologischen *in situ* Messung schäumender Epoxy-Carbamat-Systeme jedoch Begleitphänomene zu beachten. Unter anderem tritt bei der Messung expandierende Schaummasse aus dem Spalt aus. Es kann davon ausgegangen werden, dass dieses Phänomen bei niedrigviskoserer Systemen analoger Treibmittelbeladung verstärkt auftritt. Dadurch wird die Kontaktfläche zwischen Schaummasse und Messplatte erhöht und potenziell die Partikelkonzentration im Messspalt verändert.

*ATH-A2* modifizierte Schäume weisen einen geringeren  $T_G$  mit erhöhtem Füllgrad auf, während mit *ATH-A20* der  $T_G$  mit dem Füllgrad leicht ansteigt. Da die Evaluierung des  $T_G$  mittels einer mechanischen Messmethode erfolgt, ist hierbei der Einfluss der Morphologie des Schaums sowie der Einfluss der Partikelmodifikation auf die Netzwerkbildung ebenfalls ausschlaggebend. Der ungefüllte Schaum (*NEAT*) zeigt im Vergleich die geringste Druckfestigkeit und den geringsten Druckmodul. Die ATH-modifizierten Schäume weisen einen Anstieg in der Druckfestigkeit und -steifigkeit mit steigendem Füllgrad auf. Dabei überlagern sich die mechanisch verstärkenden Wirkungen einer kleineren mittleren Zellgröße und somit dickeren Zellstegen sowie der verstärkenden Wirkung durch das ATH auf das Material der Zellstege selbst. Mit feineren ATH-Typen (*ATH-A20*) modifizierte Schäume weisen insbesondere bei einem Füllgrad von 40 Gew.-% eine höhere Druckfestigkeit bei analoger Dichte gegenüber mit *ATH-A2* modifizierten Schäumen auf. Dies deutet darauf hin, dass die Partikelgröße des ATH einen relevanten Einfluss auf die Druckeigenschaften des Schaums über den Einfluss auf die Morphologie hinaus hat.

Bei Betrachtung der Ergebnisse des UL94 HB Versuchs ( $t_E$  sowie  $t_{25}$  gemäß Tabelle 6.4) ATH-gefüllter Schäume kann festgestellt werden, dass mit erhöhtem Füllgrad die Erlöschenszeit  $t_E$  sinkt. Durch den erhöhten Anteil an ATH wird mehr Wasser bei der Verbrennung freigesetzt und eine stärkere passivierende Oxidschicht erzeugt. Die Flamme erlischt schneller und die abgebrannte Länge wird reduziert. Durch die homogene Verteilung feinerer ATH-Partikel können effektiver inerte Schutzschichten ausgebildet werden. Daher zeigen die feineren *ATH-A20* Vorteile gegenüber den gröberen *ATH-A2* modifizierten Schäumen und vergleichbare Ergebnisse zu nicht oberflächenmodifizierten ATH Typen (Abschnitt 6.1).

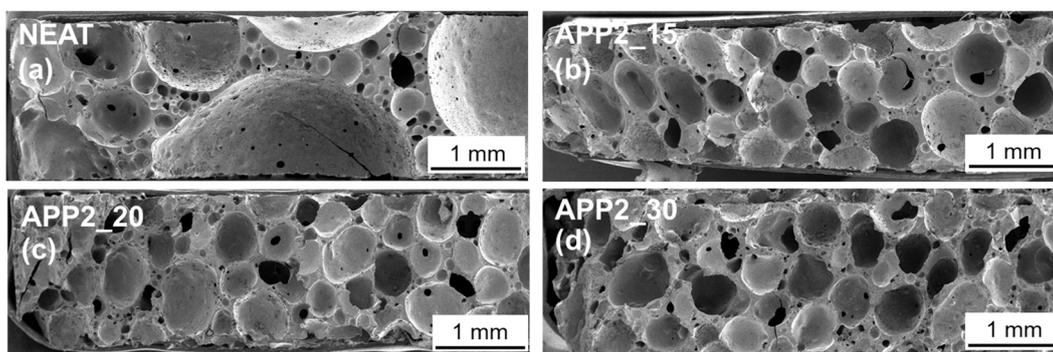
### 6.2.2 Füllstudie von APP in Carbamat-Epoxidharzschäumen

APP wirkt im Vergleich zu ATH hauptsächlich in der Gasphase (vgl. Abschnitt 2.6.2) und kann somit effektiv für die Flammseinstellung poröser Materialien genutzt werden. [130] Tabelle 6.5 fasst die Ergebnisse der APP-Füllstudie von Epoxy-Carbamat Schäumen zusammen.

**Tabelle 6.5** Übersicht Proben APP-Füllstudie: Dichte  $\rho$ ,  $T_G$  (aus DMA, *Peak tan  $\delta$* ), Zelldurchmesser  $d_z$  aus REM, Druckmodul  $E_D$  und Druckfestigkeit  $\sigma_D$ , Erlöschenszeit  $t_E$  und  $t_{25}$  (Brenndauer bis 25 mm Markierung), UL94 HB **bestanden/nicht bestanden**.

Probe	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$T_G$ [°C]	$d_z$ [ $\mu$ m]	$E_D$ [MPa]	$\sigma_D$ [MPa]	$t_E$ [s]	$t_{25}$ [s]
NEAT	277 $\pm$ 31	157	169 $\pm$ 243	123 $\pm$ 9	6,9 $\pm$ 1,1	63,0 $\pm$ 8,6	15,3
APP2_15	363 $\pm$ 9	159	148 $\pm$ 136	132 $\pm$ 10	8,8 $\pm$ 0,2	4,6 $\pm$ 5,0	-
APP2_20	383 $\pm$ 1	158	155 $\pm$ 127	125 $\pm$ 17	8,8 $\pm$ 0,3	0,7 $\pm$ 0,5	-
APP2_30	438 $\pm$ 1	157	143 $\pm$ 122	135 $\pm$ 17	9,2 $\pm$ 0,5	0,2 $\pm$ 0,2	-

Die APP-modifizierten Schäume weisen zwar im Vergleich zum ungefüllten System eine verbesserte, jedoch mit steigendem Füllgrad nur leicht verringerte Zellgröße und Varianz auf. Abbildung 6.12 zeigt REM Aufnahmen der APP-modifizierten Schäume im Vergleich mit dem ungefüllten Schaum. Die Modifikation mit APP hat einen geringeren Einfluss auf die Morphologie als die Modifikation mit ATH.



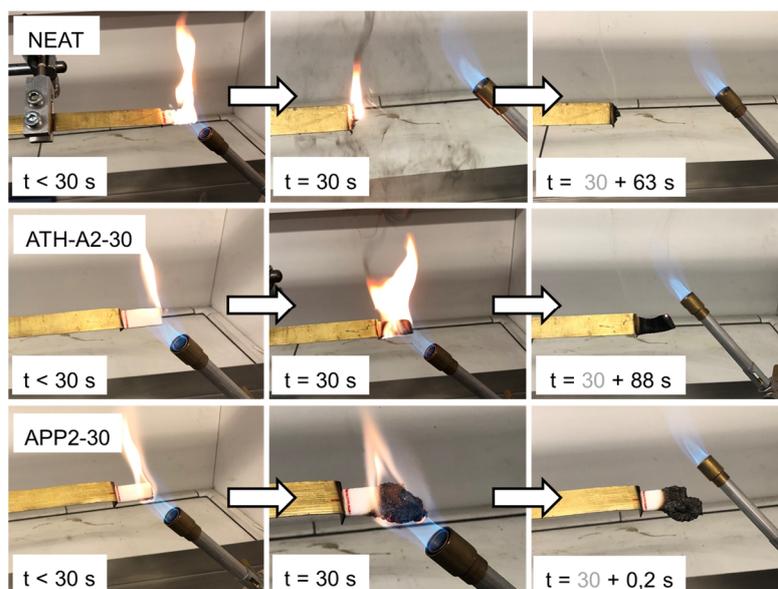
**Abbildung 6.12** REM Aufnahmen von EN/B-IPDA Schäumen ohne Partikelmodifikation (NEAT, a) sowie mit 10 (b), 20 (c) und 30 Gew.-% (d) APP.

Aus dem Viskositätsverlauf APP-gefüllter Systeme in Abbildung 6.11 kann geschlussfolgert werden, dass die APP-Modifikation mit einer Erhöhung der Viskosität einhergeht. Wie aus vorigen Untersuchungen (vgl. Abschnitt 6.1.2) und der Literatur bekannt ist, führt eine höhere Viskosität zu einer verbesserten Schaummorphologie. Dies ist insbesondere beim Durchlaufen des Viskositätsminimums beim Vernetzen/Schäumen relevant. APP-modifizierte Schäume weisen trotz höherer Werte für die Minimalviskosität beim Schäumen  $\eta_{min}$  nach Abbildung 6.11 eine höhere mittlere Zellgröße auf als ATH-modifizierte Schäume. Es überlagern sich demnach Effekte der Nukleierungswirkung der Partikel, der Viskositätserhöhung durch Partikelmodifikation sowie der Agglomerationsneigung der Partikel.

Erwartungsgemäß zeigt sich eine Verbesserung der mechanischen Druckeigenschaften durch die APP-Modifikation. Durch die Erhöhung des Füllgrads mit APP von 15 auf 30 Gew.-% zeigt sich jedoch keine signifikante Verbesserung der Druckfestigkeit  $\sigma_D$ . Dies kann auf eine nicht optimale Dispergierung der Partikel (Agglomerate) hindeuten.

Wie in Tabelle 6.5 aufgezeigt, geht die Modifikation des Schaums mit APP nicht mit einer signifikanten Verringerung der Glasübergangstemperatur  $T_G$  einher. Dies deutet darauf hin, dass aufgrund der geringeren Füllgrade der APP-additivierten Schäume im Vergleich zu den ATH-additivierten Schäumen eine geringere Störung der Netzwerkbildung in den Zellwänden vorliegt. Wie in Abbildung 6.11 dargestellt, ist der Einfluss von  $APP_2$  auf die Viskosität der Schaummasse ebenfalls geringer als mit analogem Füllgrad  $ATH-A_2$  bzw.  $ATH-A_{20}$ . Hier kann ebenfalls ein Einfluss auf die Netzwerkbildung beim Schäumen vermutet werden.

Das Brandverhalten der APP-modifizierten Proben (Tabelle 6.5) zeigt, dass die Modifikation der Epoxy-Carbamat-Schäume mit APP schon bei geringeren Füllgraden in einer signifikant verbesserten Brandschutzwirkung resultiert. Eine Tröpfchenbildung wird durch APP ebenfalls unterbunden. Schon die mit 15 Gew.-% APP modifizierte Schaumprobe erfüllt das UL94 HB Kriterium. Bei weiter erhöhten Füllgraden erlischt die Flamme nahezu sofort. Eine deutliche Intumeszenzwirkung des APP ist ebenfalls erkennbar – vgl. Abbildung 6.13.



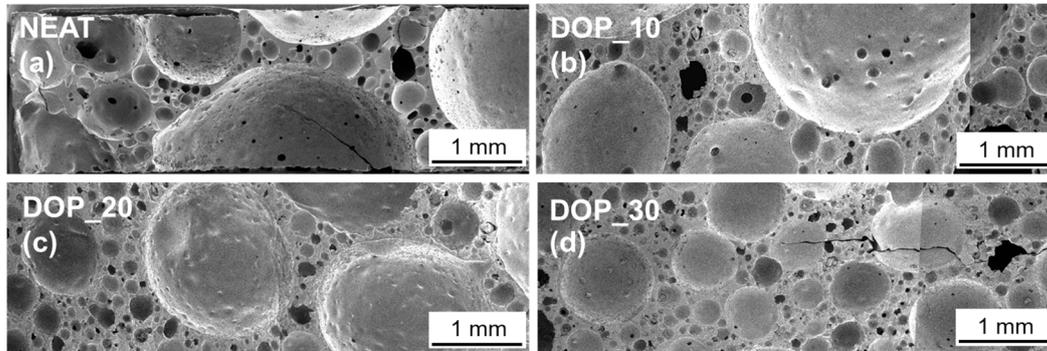
**Abbildung 6.13** Vergleich des Brandverhaltens während des modifizierten UL94 horizontalen Brandversuchs von ungefüllten (*NEAT*) Proben sowie mit 30 Gew.-% ATH bzw. APP modifizierten Proben. Erlöschenszeiten  $t_E$  sind im Bild angegeben.

### 6.2.3 Füllstudie von DOPO in Carbamat-Epoxidharzschäumen

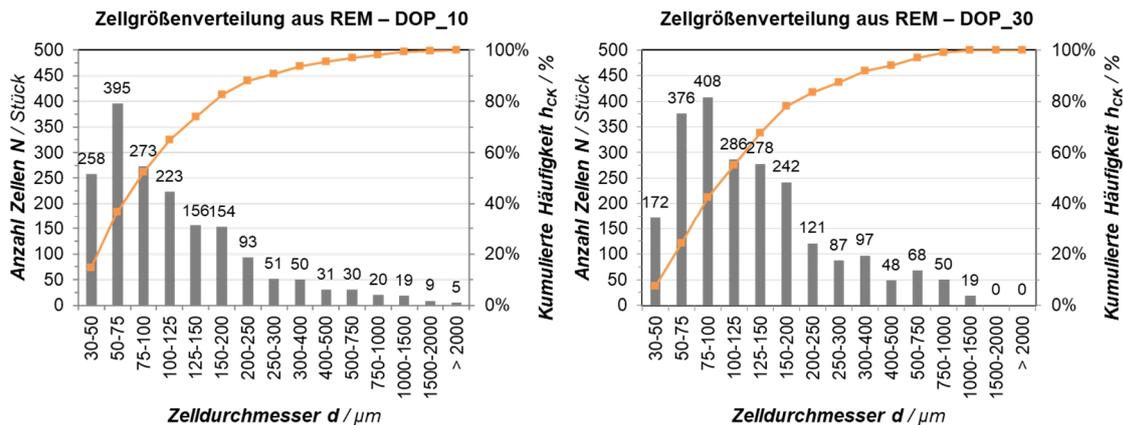
Wie in den theoretischen Grundlagen beschrieben, wirken Organophosphorverbindungen wie DOPO hauptsächlich als Radikalfänger in der Gasphase und eignen sich somit gut für die Flammseinstellung poröser Materialien. [206] Im vorigen Abschnitt 6.1 der vorliegenden Arbeit wurden Epoxy-DOPO-Compounds (*PX*) verwendet. Da diese jedoch einen negativen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur der Schäume aufwiesen, wird in diesem Abschnitt auf ein DOPO-Derivat mit deutlich höherem P-Gehalt (10 % ggü. 6 %) zurückgegriffen. Abbildung 6.14 zeigt die Morphologie der DOPO-modifizierten Schäume (b-d) im Vergleich zum unmodifizierten Schaum (a).

Die Modifikation mit DOPO führt zu einer ausgeprägt bimodalen Zellgrößenverteilung und spiegelt sich ebenfalls in der hohen Standardabweichung der mittleren Zellgröße (Tabelle 6.6) wieder. Die irreguläre und stark bimodale Zellstruktur mit einem erhöhten Anteil großer Zellen resultiert ebenfalls in einer hohen Standardabweichung in sämtlichen Versuchen der DOPO-additiven Schäume. Wie beim Vergleich der Zellgrößenverteilung in Abbildung 6.15 zu erkennen, sinkt mit steigendem DOPO-Füllgrad der Anteil von Zellen unter 75  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Es steigt signifikant der Anteil von Zellen mit einem Zelldurchmesser oberhalb 125  $\mu\text{m}$ . Dafür sinkt die Anzahl sehr großer Zellen mit einem Zelldurchmesser über 1500  $\mu\text{m}$ . Die Anwesenheit

sehr großer Zellen trägt insbesondere zur Verringerung der mechanischen Druckeigenschaften von *DOP\_10* im Vergleich zu *DOP\_30* bei (vgl. Tabelle 6.6 sowie Abbildung 6.17).



**Abbildung 6.14** REM Aufnahmen von EN/B-IPDA Schäumen ohne (a) sowie mit 10 (b), 20 (c) und 30 Gew.-% (d) DOPO.



**Abbildung 6.15** Zellgrößenverteilung anhand von REM-Aufnahmen im mittleren Probenquerschnitt von DOPO-modifizierten Schäumen mit 10 (*DOP\_10*, links) bzw. 30 Gew.-% (*DOP\_30*, rechts) DOPO.

Die Verarbeitbarkeit bei hohen Füllgraden ist eingeschränkt. Es konnte ebenfalls ein empirischer Viskositätsanstieg der DOPO-modifizierten Systeme nach der Lagerung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  festgestellt werden. Ein Verhalten, welches die anderen betrachteten Systeme nicht zeigten. Eine Reaktion über lange Zeiträume von DOPO mit den Epoxidharzmolekülen kann demnach nicht ausgeschlossen werden. Das Produkt weist ein erhöhtes Molekulargewicht auf, was in einer höheren Viskosität sowie einer Abnahme der Netzwerkdicke im ausgehärteten System resultiert. Durch die Reaktion von DOPO mit den Epoxidgruppen ist eine verringerte Anzahl an Vernetzungspunkten zugänglich. Dies erklärt ebenfalls den signifikanten Abfall im  $T_G$  (vgl. Tabelle 6.6),

welcher jedoch deutlich geringer ausfällt als mit Epoxy-DOPO Compounds (vgl. Abschnitt 6.1, *PX*), da keine vollständige Reaktion von DOPO mit den vorhandenen Epoxidgruppen stattfinden kann. In Bezug auf die mechanischen Kennwerte kann festgestellt werden, dass eine Erhöhung des DOPO-Anteils in einem signifikanten Anstieg der Druckfestigkeit resultiert. Wie bereits erwähnt, zeigen die Druckversuche mit DOPO-modifizierten Schäumen aufgrund der bimodalen Morphologie jedoch hohe Standardabweichungen.

**Tabelle 6.6** Übersicht Proben DOPO-Füllstudie: Dichte  $\rho$ ,  $T_G$  (aus DMA, *Peak tan  $\delta$* ), Zelldurchmesser  $d_z$  aus REM, Druckmodul  $E_D$  und Druckfestigkeit  $\sigma_D$ , Erlöschenszeit  $t_E$  und  $t_{25}$  (Brenndauer bis 25 mm Markierung), UL94 HB **bestanden/nicht bestanden**.

Probe	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$T_G$ [°C]	$d_z$ [ $\mu$ m]	$E_D$ [MPa]	$\sigma_D$ [MPa]	$t_E$ [s]	$t_{25}$ [s]
NEAT	276 ± 31	157	169 ± 243	123 ± 9	6,9 ± 1,1	63,0 ± 8,6	15,3
DOP_10	326 ± 20	154	162 ± 238	113 ± 10	4,8 ± 0,4	48,0 ± 39,6	9,8
DOP_20	316 ± 10	153	158 ± 210	146 ± 19	8,3 ± 0,9	45,0 ± 4,2	16,1
DOP_30	346 ± 31	142	172 ± 181	181 ± 21	11,9 ± 1,5	26,5 ± 26,2	16,8

Bei Betrachtung des Brandverhaltens DOPO-modifizierter Schäume kann festgehalten werden, dass mit erhöhtem Füllgrad die Erlöschenszeit  $t_E$  erwartungsgemäß sinkt. Aufgrund des höheren DOPO-Anteils ist ebenfalls eine größere Konzentration an Radikalfängern im System verfügbar. Darüberhinaus führt der höhere Anteil an DOPO zur Bildung einer passivierenden Rußschicht. Es kommt zu einer reduzierten Flammausbreitung.

Eine Tröpfchenbildung bei der Verbrennung wird alleine durch DOPO in diesem Fall jedoch nicht verhindert. Aus diesem Grund werden die UL94 HB Kriterien nicht erfüllt. DOPO scheidet somit als singuläres Flammenschutzmittel für die weitere Entwicklung von Epoxy-Carbamat-Schäumen aus.

#### 6.2.4 Füllstudie von MP in Carbamat-Epoxidharzschäumen

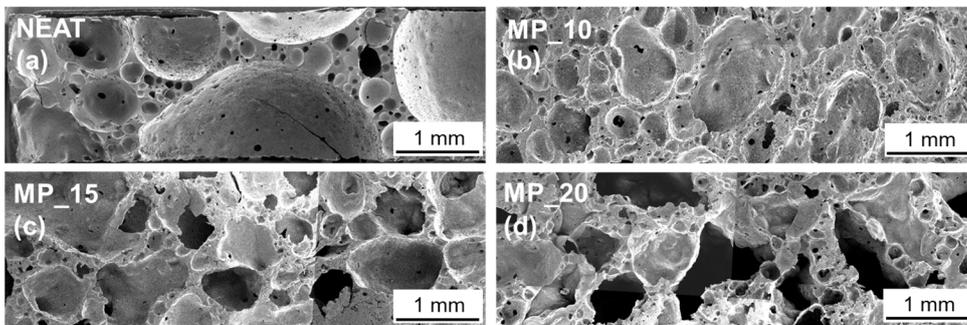
Wie andere Phosphat-basierte Flammenschutzmittel wirkt auch Melaminphosphat (MP) vorwiegend als Radikalfänger in der Gasphase. Es sind Synergieeffekte mit anderen Flammenschutzmitteln bekannt. [151,206] Die Kennwerte der MP-modifizierten Epoxy-Carbamat-Schäume sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst.

Wie in Abbildung 6.16 ersichtlich, führt die Modifikation der Schäume mit MP zu einer inhomogenen Morphologie. Dieser Effekt wird mit steigendem Füllgrad verstärkt. Insbesondere bei geringem MP-Füllgrad ist eine in Schäumrichtung ausgerichtete anisotrope Schaumzellenstruktur erkennbar. Im Gegensatz zu mit anderen Flammenschutzmitteln modifizierten Schäumen zeigen MP-modifizierte Schäume eine irreguläre Zellform und eine teilweise offenzellige Morphologie.

**Tabelle 6.7** Übersicht Proben MP-Füllstudie: Dichte  $\rho$ ,  $T_G$  (aus DMA, *Peak tan  $\delta$* ), Zelldurchmesser  $d_z$  aus REM, Druckmodul  $E_D$  und Druckfestigkeit  $\sigma_D$ , Erlöschenszeit  $t_E$  und  $t_{25}$  (Brenndauer bis 25 mm Markierung), UL94 HB **bestanden/nicht bestanden**.

Probe	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$T_G$ [°C]	$d_z$ [ $\mu$ m]	$E_D$ [MPa]	$\sigma_D$ [MPa]	$t_E$ [s]	$t_{25}$ [s]
NEAT	276 ± 31	157	169 ± 243	123 ± 9	6,9 ± 1,1	63,0 ± 8,6	15,3
MP_10	348 ± 10	157	165 ± 204	113 ± 20	5,1 ± 1,6	113,0 ± 29,7	6,8
MP_15	358 ± 16	156	206 ± 264	115 ± 16	5,3 ± 1,3	40,0 ± 5,7	-
MP_20	379 ± 20	157	156 ± 211	86 ± 6	3,0 ± 0,7	23,5 ± 29,0	-

Bei Füllgraden über 20 Gew.-% entsteht ein weitgehend offenzelliger Schaum mit sehr geringer Steifigkeit und Festigkeit. Trotz der irregulären Struktur kann in der DMA kein signifikanter Abfall des  $T_G$  (vgl. Tabelle 6.7) durch die MP-Modifikation festgestellt werden, was auf einen geringen Einfluss auf die Netzwerkbildung schließen lässt. Bei steigendem Füllgrad zeigt sich ein signifikanter Verlust in Druckmodul und -festigkeit. Dieser wird bedingt durch die irreguläre Morphologie der Schäume, welche eine homogene Lastverteilung verhindert.



**Abbildung 6.16** REM Aufnahmen von EN/B-IPDA Schäumen ohne (NEAT, a) sowie mit 10 (b), 15 (c) und 20 Gew.-% (d) MP.

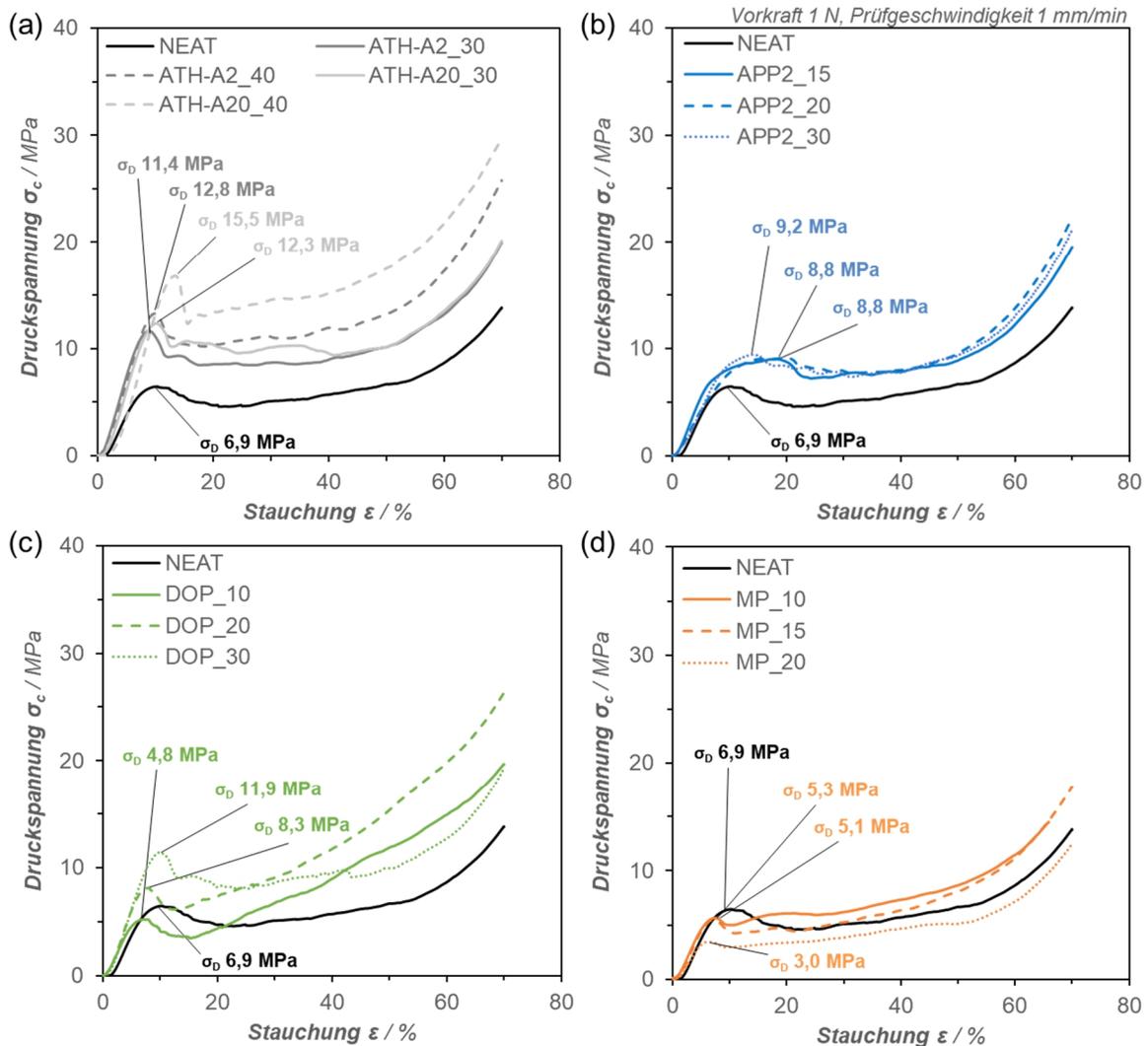
Bei Betrachtung des Brandverhaltens im modifizierten UL94 HB Versuch kann festgehalten werden, dass bei steigendem Anteil an MP die Erlöschenszeit verringert wird. Dieses Verhalten ist erwartungsgemäß, da durch den höheren Anteil an MP eine höhere Konzentration an Radikalfängern freigesetzt wird. Ab einer Konzentration von 15 Gew.-% MP wird das UL94 HB Kriterium erfüllt. Aufgrund der irregulären Struktur der MP-modifizierten Schäume weisen die Versuchsergebnisse jedoch eine hohe Standardabweichung auf.

### 6.2.5 Vergleich der Flammenschutzmittel für Carbamat-Epoxidharzschäume

Für ATH, APP, DOPO und MP wurden unterschiedliche Füllgrade zur Modifikation von Epoxy-Carbamat-Schäumen evaluiert. Abbildung 6.17 zeigt exemplarische Druckkurven von ungefülltem (*NEAT*) sowie von mit ATH, APP, DOPO und MP modifizierten Epoxy-Carbamat-Schäumen variabler Füllgrade.

Die Druckkurven lassen sich, analog des schematischen Druckkurvenverlaufs nach Ashby [69] gemäß Abbildung 2.5, in drei Bereiche aufteilen. Bis zu einer Kompression von ca. 5 - 10 % zeigen die Kurven ein weitgehend elastisches Verhalten. In der nachfolgenden Plateau-Region, welche sich durch die plastische Verformung der Zellwände und das Kollabieren der Schaumstruktur auszeichnet, zeigen die mit 40 Gew.-% ATH (insbesondere mit der feineren Type *ATH-A20*) modifizierten Schäume das höchste Spannungsniveau. Die Ergebnisse von Goods *et al.*, welche die verstärkende Wirkung sphärischer Partikel auf die Druckfestigkeit für PUR-Schäume nachgewiesen haben, zeigen einen ähnlichen Zusammenhang. [70] Der Übergang vom Plateau zum Kompaktierungsbereich, in dem es verstärkt zu Brüchen in den Zellwänden kommt, tritt zwischen 30 und 50 % Stauchung auf. Ungefüllte (*NEAT*) sowie DOPO- und MP-modifizierte Schäume zeigen einen Übergang zum Kompaktierungsbereich bei einer geringen Stauchung, was darauf hindeutet, dass eine geringere mechanische Energie eingebracht werden muss, damit die Zellwände versagen. Nach Ashby [69] sind die Spannungen bei eintretender plastischer Verformung der Zellwände sowie bei Versagen der Zellwände abhängig vom Quotienten aus der freien Länge der Zellwände bzw. -stege und ihrer Dicke. Da sich jedoch bei erhöhtem mittleren Zelldurchmesser die mittlere Zellwanddicke ebenfalls erhöht, kann auf die inhomogene Zellgrößenverteilung der ungefüllten (*NEAT*) sowie DOPO- und MP-additivierten Schäume als Ursache für deren niedrige Druckfestigkeiten geschlossen werden. Der Zusammenhang aus der Druckfestigkeit von polymeren Schäumen mit Partikelmodifikation und einer homogenen Morphologie mit geringer Varianz der Zelldurchmesser steht im Einklang mit der Literatur.

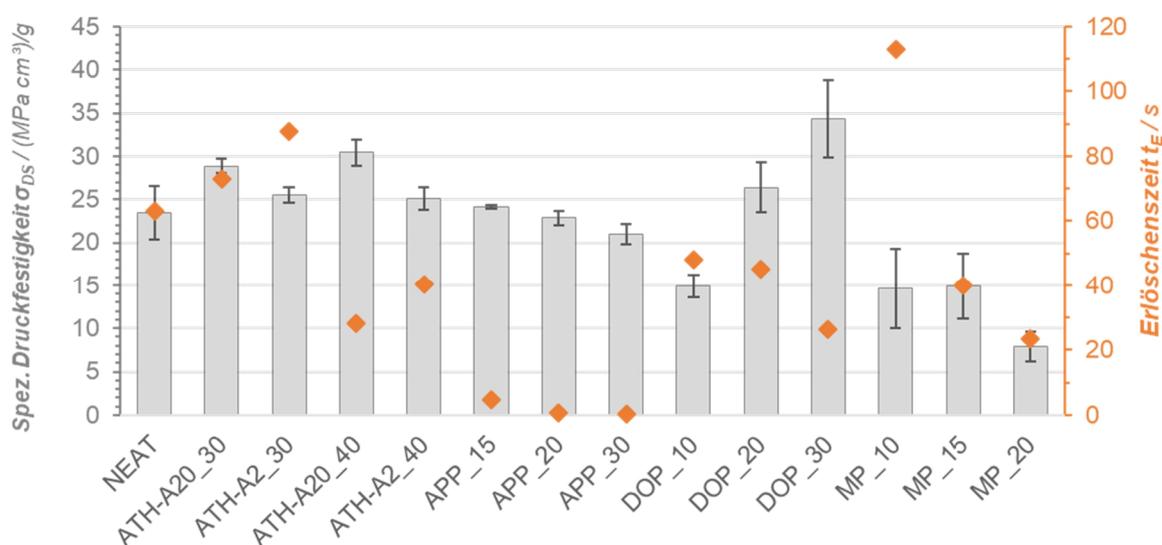
[80,104] Die Zellgrößenverteilungen von Schäumen mit ausgewählten Füllgraden an Flamm- schutzmitteln nach Abbildung 10.1 (Anhang) unterstreichen den Zusammenhang zwischen einem geringeren Anteil einzelner großer Zellen und höheren mechanischen Kennwerten im Druck- versuch.



**Abbildung 6.17** Druckkurven von NEAT sowie (a) ATH-A2 bzw. ATH-A20, (b) APP2, (c) DOPO, (d) MP-modifizierten EN/B-IPDA Schäumen.

Abbildung 6.18 fasst daher die dichtespezifische Druckfestigkeit sowie die mittlere Erlöschenszeit der Proben im horizontalen Brandversuch in Anlehnung an UL94 zusammen. Die Modifikation mit feinen ATH-Typen (A20) führt zu einer hohen spezifischen Druckfestigkeit. APP modifizierte Schaumproben zeigen die signifikant geringste Erlöschenszeit  $t_E$  im horizontalen Brandtest. Die

dichtespezifische Druckfestigkeit ist dabei vergleichbar zum ungefüllten Schaum (*NEAT*). Da phosphorbasierte FSM die höchste Brandschutzwirkung bei geringeren Füllgraden zeigen, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass in Epoxidharzschaumen insbesondere Flammenschutzmittel effektiv sind, deren Wirkung primär in der Gasphase liegt. Die höhere Wirksamkeit von APP kann auf den höheren P-Gehalt von min. 31 Gew.-% (vgl. Tabelle 4.3) gegenüber 10 Gew.-% von DOPO und 12 Gew.-% von MP sowie nachgewiesene Intumeszenzeffekte zurückgeführt werden.

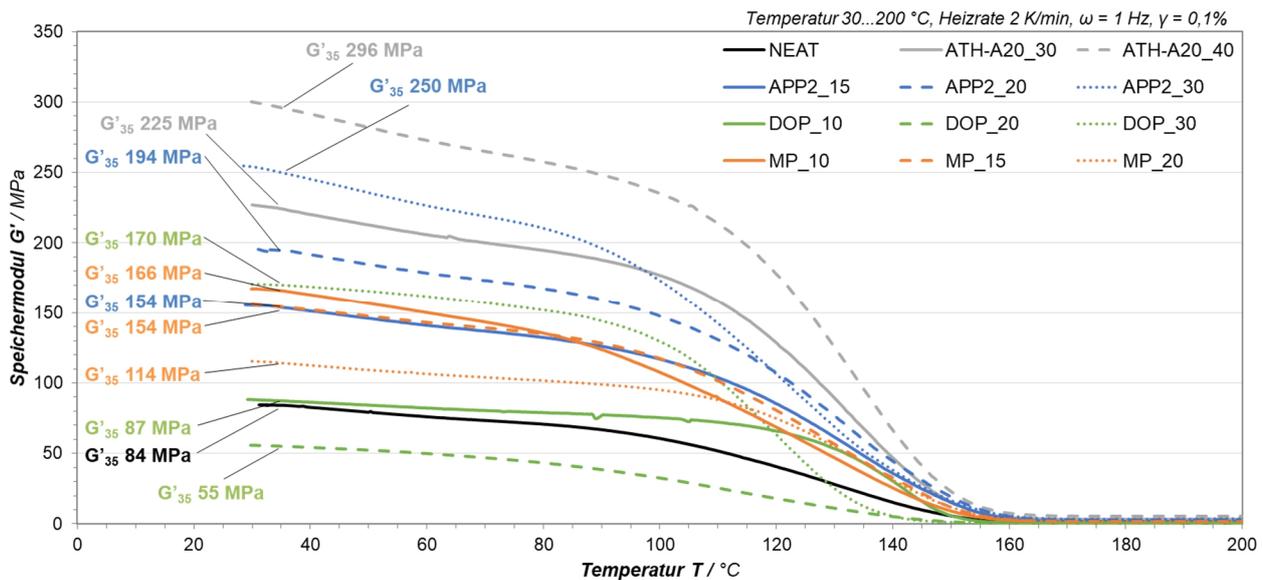


**Abbildung 6.18** Mittlere spezifische Druckfestigkeit  $\sigma_{DS}$ , Druckversuche nach DIN EN ISO 844:2014-11, Vorspannung 1 N, Prüfgeschwindigkeit 1 mm/min, max. Verformung 70 % (grau) und mittlere Erlöschenszeit  $t_E$  bei horizontalen Brandversuchen in Anlehnung an UL94 (orange).

Abbildung 6.19 zeigt die Verläufe der Speichermodule  $G'$  aus den DMA Versuchen. Dabei zeigen sämtliche Flammenschutzmittel abhängig vom Füllgrad einen verstärkenden Effekt, gemessen am  $G'_{35}$ , gegenüber der *NEAT* Probe. ATH und APP zeigen erwartungsgemäß einen Anstieg von  $G'_{35}$  mit steigendem Füllgrad, wobei APP bei analog 30 Gew.-% Füllgrad mit 250 MPa gegenüber 225 MPa höhere Werte für  $G'_{35}$  erzielt. APP führt jedoch ab einem Füllgrad von 30 Gew.-% zu einem vorzeitigen Abfall des Speichermoduls  $G'$ , was auf eine Störung der Netzwerkausbildung durch den hohen Partikelanteil hindeuten kann.

Die Modifikation von DOPO mit 10 bzw. 30 Gew.-% führt nur zu einem geringfügigen Anstieg des Speichermoduls  $G'$ . Die Modifikation mit 20 Gew.-% DOPO jedoch zu einem signifikanten Abfall. Anhand widersprüchlicher Ergebnisse in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften (vgl. Abschnitt 6.2.3) kann dies jedoch auf die charakteristisch bimodale Zellgrößenverteilung und

somit starke Messschwankungen zurückgeführt werden. Die Modifikation mit MP führt gegenüber *NEAT* zwar ebenfalls zu einer verstärkenden Wirkung, welche auf die erhöhte Dichte zurückgeführt werden kann. Bei höherem Füllgrad kommt es jedoch aufgrund stark irregulärer Morphologie und somit negativem Einfluss auf die Netzwerkbildung zu einem abschwächenden Effekt. APP wird demnach als das insgesamt beste Flammenschutzsystem für Epoxy-Carbamat-Schäume für die weiteren Versuchsreihen ausgewählt.



**Abbildung 6.19** Speichermodul  $G'$  von flammenschutzmodifizierten EN-Schäumen variabler Füllgrade ATH-A20 über der Temperatur  $T$  ( $f_D = 30, 40$  Gew.-%), APP2 (15, 20, 30 Gew.-%), DOPO (10, 20, 30 Gew.-%) sowie MP (10, 15, 20 Gew.-%),  $G'$  bei  $T = 35$  °C hervorgehoben.

## 6.2.6 Untersuchung kombinierter Flammenschutzmittel für Carbamat-Epoxidharz-schäume

Auf Basis der Ergebnisse der singulären Füllstudien werden systematisch Kombinationen aus ATH, APP, DOPO und MP untersucht. Die betrachteten Formulierungen sowie deren Dichte,  $T_G$  und Brandverhalten im horizontalen Brandtest sind in Tabelle 6.8 aufgeführt.

Es werden je zwei Stufen (Füllgrade) je Faktor (FSM) gewählt. Werden mehrere FSM verwendet, wird jeweils nur ein faktoriertes Anteil der optimalen Füllgrade aus den singulären Füllstudien des jeweiligen FSM verwendet (z. B. drei FSM jeweils ein Drittel des optimalen Füllgrads).

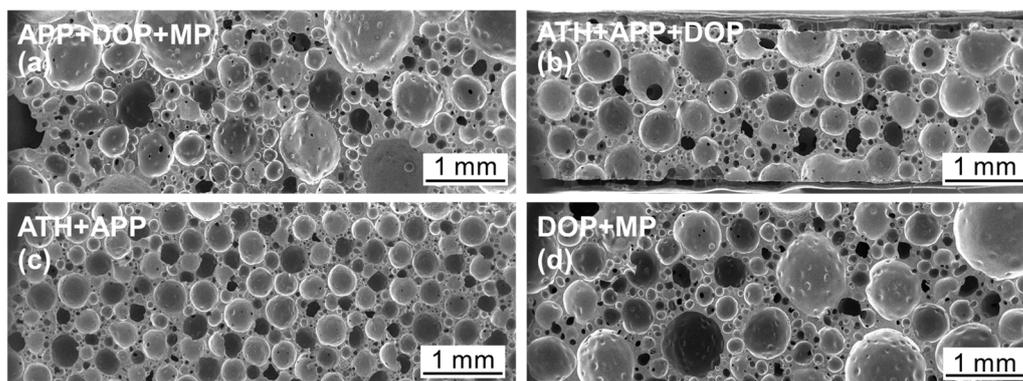
**Tabelle 6.8** Schäume mit kombinierten FSM, Füllgrad  $f_D$ , Dichte  $\rho$ , Glasübergangstemperatur  $T_G$ , Druckmodul  $E_D$  und -festigkeit  $\sigma_D$ , Zeit bis zum Erlöschen  $t_E$ , UL94 HB **bestanden/nicht bestanden**.

FSM	$f_D$ [Gew.-%]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$T_G$ [°C]	$E_D$ [MPa]	$\sigma_D$ [MPa]	$t_E$ [s]
ATH-A20, APP2	20; 10	457 ± 13	155 ± 4	160 ± 11	13,8 ± 0,6	7 ± 8
ATH-A20, DOPO	20; 15	469 ± 9	145 ± 1	173 ± 7	14,0 ± 1,8	105 ± 37
ATH-A20, MP	20; 7,5	438 ± 2	155 ± 3	140 ± 9	10,3 ± 0,9	32 ± 17
APP2, DOPO	10; 15	421 ± 2	153 ± 1	140 ± 5	10,9 ± 0,6	3 ± 2
APP2, MP	10; 7,5	381 ± 2	158 ± 2	102 ± 11	7,0 ± 0,7	5 ± 9
DOPO, MP	15; 7,5	414 ± 9	150 ± 3	146 ± 8	12,7 ± 0,5	5 ± 4
ATH-A20, APP2, DOPO	13,3; 6,7; 10	450 ± 2	150 ± 1	87 ± 8	5,8 ± 1,1	3 ± 3
ATH-A20, APP2, MP	13,3; 6,7; 5	425 ± 7	156 ± 2	131 ± 5	10,6 ± 1,3	15 ± 13
ATH-A20, DOPO, MP	13,3; 7,5; 3,8	437 ± 4	149 ± 3	144 ± 2	12,0 ± 0,5	11 ± 9
APP2, DOPO, MP	6,7; 10; 5	457 ± 13	154 ± 2	135 ± 3	12,7 ± 0,3	6 ± 6
ATH-A20, APP2, DOPO, MP	10; 5; 7,5; 3,8	427 ± 1	151 ± 2	151 ± 11	11,9 ± 0,5	13 ± 7

Aus der DOE-gestützten Analyse der Wechselwirkungen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden. Der  $T_G$  sinkt erwartungsgemäß bei einigen Formulierungen im Vergleich zum *NEAT*-Schaum ab, welche DOPO enthalten (vgl. Tabelle 6.6). Formulierungen mit 20 Gew.-% ATH und DOPO bzw. MP verfehlen das UL94 HB Kriterium. Dies kann durch eine unzureichende Schutzschicht durch den verringerten Anteil ATH (Zersetzungstemperatur ab 200 °C [171]) erklärt werden, welche die Freisetzung von Radikalfängern aus DOPO (375 °C [173]) bzw. MP (> 250 °C [172]) behindert. Kombinationen von APP mit DOPO bzw. MP erzielen aufgrund deren geringeren Phosphoranteils keine signifikante Verbesserung der FlammSchutzwirkung im Vergleich zu APP. Ein positiver Einfluss auf den Druckmodul zeigt sich bei der Kombination von APP mit ATH oder DOPO, ein negativer Effekt mit MP. Wie bereits in Abschnitt 2.6.2 aufgezeigt, zeigen Kombinationen aus Stickstoff-haltigen FSM (MP) mit APP und DOPO einen positiven Effekt durch effektive Rußbildung und Freisetzung von Radikalfängern über einen breiteren

Temperaturbereich (APP: 290 - 450 °C, vgl. Abschnitt 2.6.2, DOPO: ab 375 °C [173]). ATH und APP bewirken eine erhöhte Nukleierung und gleichen die irreguläre Morphologie durch geringe MP-Zugabe aus. Die Kombination aus ATH, APP und DOPO weist eine hohe Viskosität und schlechte Verarbeitbarkeit auf, resultierend in geringen Druckeigenschaften.

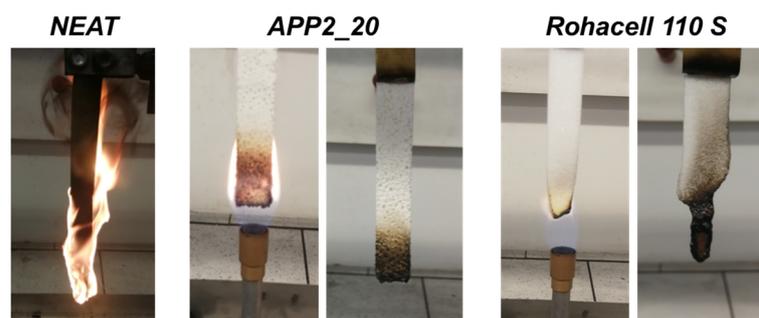
Die vier in Bezug auf dichtespezifische Druckeigenschaften und Erlöschenszeit  $t_E$  besten FSM-Kombinationen ( $APP+DOPO+MP$ ,  $ATH+APP$ ,  $ATH+APP+DOP$ ,  $DOP+MP$ ) werden für weitere Untersuchungen herangezogen. Beim qualitativen Vergleich der Morphologie der vier Formulierungen in Abbildung 6.20 ist deutlich zu erkennen, dass die Modifikation mit ATH und APP in einem vergleichsweise homogenen und feinzelligen Schaum resultiert. Formulierungen, welche DOPO oder MP enthalten, weisen eine mit erhöhtem DOPO/MP-Anteil verstärkt bimodale Zellstruktur auf.



**Abbildung 6.20** REM Aufnahmen von EN/B-IPDA Schäumen, FSM:  $APP+DOPO+MP$  (a),  $ATH+APP+DOP$  (b),  $ATH+APP$  (c),  $DOP+MP$  (d).

Nachfolgend werden erweiterte Brandversuche der vier ausgewählten FSM-Kombinationen sowie der ungefüllten und 20 Gew.-% APP ( $APP2\_20$ ) modifizierten Schäume und des Referenzschaums *Rohacell 110 S* näher betrachtet. Dazu werden zunächst vertikale Brandversuche nach UL94 VB gemäß Abschnitt 5.2.8 durchgeführt.

Wie beim Vergleich der Proben (Abbildung 6.21) zu erkennen ist, kann durch die APP-Modifikation die strukturelle Integrität der Proben besser erhalten werden als beim Referenzschaum. Es treten oberflächliche Intumeszenzeffekte auf. Die unmodifizierte *NEAT* Probe verbrennt vollständig. Tabelle 6.9 fasst die Ergebnisse der Versuche zusammen.



**Abbildung 6.21** (v.l.n.r.) Vertikaler Brandversuch (VB) nach UL94: *NEAT* Probe direkt nach der 1. Beflammung, *APP2\_20* Probe während 1. Beflammung, *APP2\_20* ca. 2 s nach 2. Beflammung, *Rohacell 110 S* Probe während 1. Beflammung, *APP2\_20* ca. 2 s nach 2. Beflammung.

**Tabelle 6.9** Ergebnisse für vertikale Brandversuche nach UL94 für die ausgewählte Formulierungen,  $t_E$  für die erste und zweite Exposition sowie erreichte Kategorie.

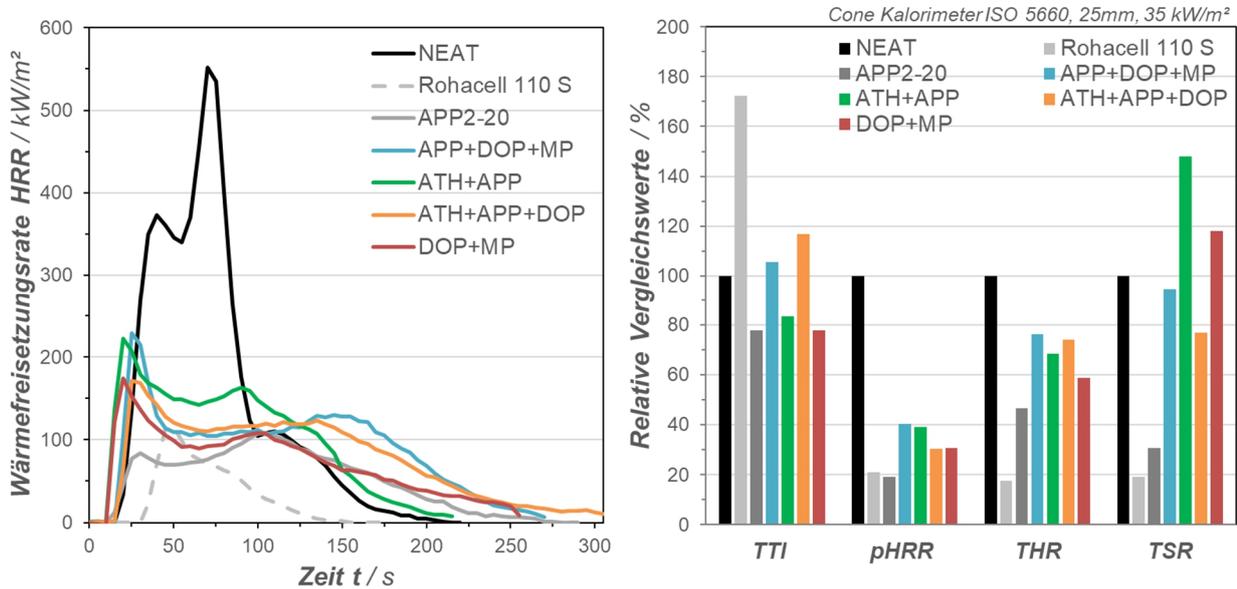
FSM	$f_D$ [Gew.-%]	$t_E$ 1. Be- flammung [s]	$t_E$ 2. Be- flammung [s]	Kate- gorie
NEAT	-	$83,0 \pm 8,5$	n/a*	n/a*
APP2	20	$0,2 \pm 0,0^{**}$	$0,2 \pm 0,0^{**}$	V-0
APP2, DOPO, MP	6,67; 10; 5	$1,5 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,2$	V-0
ATH-A20, APP	20; 10	$1,7 \pm 0,7$	$4,1 \pm 3,4$	V-0
ATH-A20, APP2, DOPO	13,3; 6,67; 10	$4,1 \pm 1,3$	$5,0 \pm 4,5$	V-0
DOPO, MP	15; 7,5	$4,8 \pm 3,7$	$40,5 \pm 23,9$	V-1
Ref. ( <i>Rohacell 110 S</i> )	-	$13,7 \pm 1,1$	$4,5 \pm 2,0$	V-2

\* *NEAT*: Proben nach erster Beflammung vollständig verbrannt.

\*\* Aufgrund der schnellen Erlöschenszeit konnten nur ungefähre Werte für die *APP2\_20* ermittelt werden.

Alle Formulierungen, welche APP enthalten, erreichen das V-0 Kriterium. Mit DOPO und MP modifizierte Schäume zeigen insbesondere nach der zweiten Beflammung eine lange Nachbrennzeit. Lediglich die Kombination aus APP, DOPO und MP zeigt eine verringerte Erlöschenszeit nach der zweiten Beflammung, was auf die Bildung einer dichten und effektiven Rußschicht und einen positiven Effekt der Kombination phosphatbasierter mit stickstoffhaltigen Flamm- schutzmitteln hindeutet. *APP\_20* zeigt die geringsten Erlöschenszeiten sowohl nach der ersten als auch der zweiten Beflammung. Der Referenzschaum *Rohacell 110 S* fällt aufgrund der Bildung

brennender Tropfen in die V2-Kategorie. Abschließend erfolgt die Analyse der Wärmefreisetzung im Cone-Kalorimeter-Versuch gemäß Abbildung 6.22.



**Abbildung 6.22** Links: Wärmefreisetzungsraten  $HRR$  gemäß Cone-Kalorimeter Versuch nach ISO 5660 (25 mm Abstand,  $35 \text{ kW/m}^2$  Wärmeeinbringung); rechts: Zusammenfassung der Ergebnisse  $TTI$ ,  $pHRR$ ,  $THR$  und  $TSR$ .

Die Höhe des ersten Maximums der Wärmefreisetzungsraten ( $pHRR$ ) in Abbildung 6.22 korreliert mit dem Anteil an Flammenschutzmitteln (DOPO, MP in hohem Anteil), welche in hoher Geschwindigkeit in einer exothermen Reaktion eine Rußbildung verursachen (vgl.  $ATH+APP$  vs.  $ATH+APP+DOP$ ). Die Höhe der freigesetzten Wärme wird dadurch temporär erhöht. Die Schäume weisen in ihrer Wärmefreisetzungsraten ( $HRR$ ) zudem ein zweites charakteristisches Maximum auf. Die Flammenschutzmittel sind demnach aktiv, jedoch weniger effizient. Insbesondere bei  $DOP+MP$  korreliert dies ebenfalls mit den Ergebnissen des vertikalen Brandtests. Die Entzündungszeit ( $TTI$ ) liegt bei den vier Proben mit kombinierten Flammenschutzmitteln zwischen 15 und 25 s. Im Vergleich zum ungefüllten System ( $NEAT$ ) zeigen Systeme, welche mit einer Kombination aus APP und DOPO gefüllt sind, eine höhere  $TTI$ . Allerdings zeigen diese Systeme auch den geringsten Vorteil in der Wärmefreisetzung gegenüber  $NEAT$ . Die anderen flammgeschützten Proben unterschreiten die  $TTI$  der  $NEAT$  Probe geringfügig. Alle flammgeschützten Schäume erzielen eine signifikante Reduktion der  $pHRR$  im Vergleich zum  $NEAT$ . Die Modifikation mit 20 Gew.-% APP erzielt die höchste Reduktion der Wärmefreisetzung – sowohl  $pHRR$  als auch der gesamten Wärmefreisetzung ( $THR$ ). Die Rauchgasfreisetzung ( $TSR$ )

wird ebenfalls effektiv durch einen hohen Anteil APP gesenkt. *ATH+APP* und *DOP+MP* weisen hier einen negativen Einfluss im Vergleich zum *NEAT* auf.

Es kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Kombination aus APP und ATH hier einen negativen Einfluss im Vergleich zur reinen APP-Modifikation hat. Ebenfalls kann geschlussfolgert werden, dass keine signifikante Verringerung der Rauchgasfreisetzung *TSR* ohne Zugabe von APP erzielt werden kann. Der Referenzschaum *Rohacell 110 S* erzielt bzgl. *TTI*, *THR* und *TSR* die besten Werte, jedoch muss hierbei auch die geringe Dichte von  $110 \text{ kg/m}^3$  berücksichtigt werden, welche signifikanten Einfluss auf *THR* und *TSR* hat.

### **6.2.7 Schlussfolgerungen zur Flammenschutzmodifikation von Epoxy-Carbamat-Schäumen**

In Abschnitt 6.2 der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Modifikation mit einem hohen Anteil APP ( $f_G > 20 \text{ Gew.-%}$ ) in einem besseren Brandverhalten resultiert als jegliche Kombination mit anderen Flammenschutzmitteln – sowohl im horizontalen und vertikalen UL94 Brandversuch als auch in Bezug auf Wärme- und Rauchgasfreisetzung. Die kombinierte Wirkung von APP in der Gasphase sowie die Intumeszenz stellen eine optimale Wirkkombination für Epoxyschäume dar. Daher wird in den folgenden Untersuchungsphasen der vorliegenden Arbeit primär auf eine APP-Modifikation zurückgegriffen. DOPO und insbesondere MP zeigen einen negativen Einfluss auf die Morphologie der Schäume, MP auch auf die Druckeigenschaften der resultierenden Schäume. Die Modifikation mit ATH resultiert in einer besseren Morphologie bei höherer Dichte. Kombinierte Systeme (insbesondere *APP+DOP+MP*) können Vorteile in Bezug auf die Entzündungszeit *TTI* sowie die druckmechanischen Kennwerte aufweisen.

### **6.3 Einflussanalyse der Partikelmodifikation und Dispergierung auf die resultierenden Schaumeigenschaften**

Im Rahmen des dritten Arbeitspakets der vorliegenden Arbeit wird näher auf den Einfluss der Partikelmodifikation mit unterschiedlichen Partikelarten auf die resultierenden Schaumeigenschaften eingegangen. Wie bereits in vorangegangenen Versuchen festgestellt werden konnte, ist die Dispergierung vom Carbamat im Epoxidharz ein wesentlicher Schritt, um hochqualitative Schäume mit feiner Morphologie zu erhalten. Um die Eigenschaften von Füllstoffpartikeln effektiv nutzen zu können, ist eine optimale Dispergierung entscheidend. Bisher werden Carbamat

und Epoxidharz im 3WW dispergiert und Partikel im ÜKR hinzugegeben. Erstes Ziel dieses Abschnitts ist es nun, einen Dispergierprozess zu identifizieren, mit welchem sowohl Carbamat als auch Füllstoffe in einem Prozessschritt homogen dispergiert und somit die Schaumeigenschaften verbessert werden können.

### 6.3.1 Vorversuche zur Dispergierung von B-IPDA und APP für Carbamat-Epoxidharzschäume

Nachdem in der zweiten Phase der vorliegenden Arbeit die Schwierigkeit der Dispergierung hoher Füllgrade am Beispiel feinkörniger Flammenschutzmitteln deutlich gemacht wurde, wird für die nachfolgende Prozessoptimierung ein alternativer Typ APP evaluiert: *Addforce APP1201* (APP12). Es handelt sich um eine APP-Type analoger Partikelgröße zu APP2, jedoch mit einer abweichenden unbekanntem Oberflächenmodifikation (geringere Viskosität einer 10% Suspension in Wasser [170]). Die Eigenschaften der mit beiden APP-Typen modifizierten Schäume, sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst.

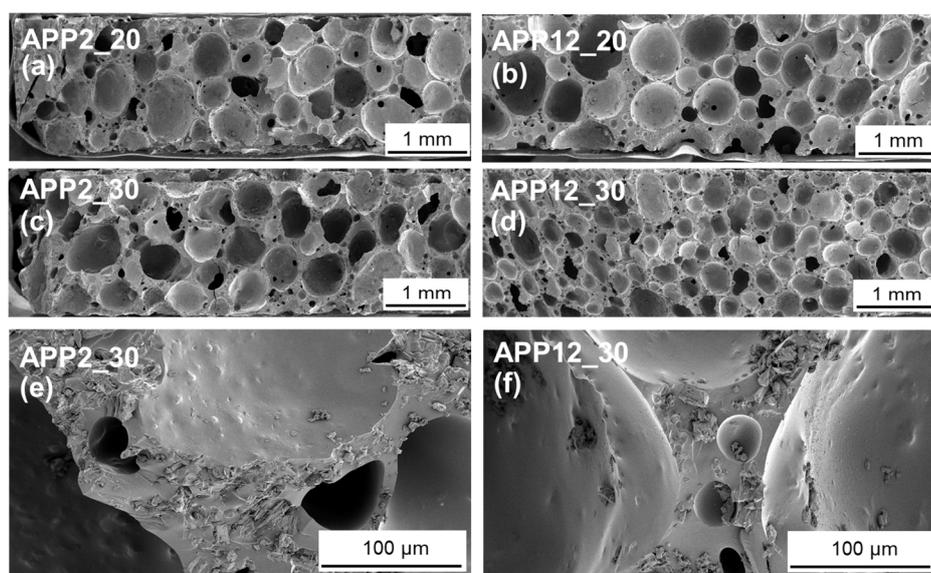
**Tabelle 6.10** Kennwerte: Füllgrad  $f_D$ , Dichte  $\rho$ , Erlöschenszeit  $t_E$  (UL94 HB), Druckmodul  $E_D$  und -festigkeit  $\sigma_D$  von EN/B-IPDA Schäumen mit APP2 bzw. APP12.

APP-Type	$f_D$ [Gew.-%]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$t_E$ [s]	$E_D$ [MPa]	$\sigma_D$ [MPa]
APP2	20	382 ± 3	1,0 ± 0,0	125 ± 17	8,8 ± 0,3
APP12	20	381 ± 2	0,3 ± 0*	105 ± 11	8,7 ± 0,3
APP2	30	438 ± 5	0,3 ± 0*	135 ± 17	9,2 ± 0,5
APP12	30	436 ± 5	0,3 ± 0*	123 ± 25	10,4 ± 1,0

\*Aufgrund der schnellen Erlöschenszeit konnten nur ungefähre Werte ermittelt werden.

Abbildung 6.23 (a-d) zeigt einen Vergleich der Morphologie von APP2 und APP12 modifizierten Proben. Wie deutlich zu erkennen ist, zeigt der mit APP12 modifizierte Schaum eine wesentlich höhere Zelldichte und somit eine feinere und homogenere Morphologie. Diese resultiert auch in einer höheren Druckfestigkeit bei Füllgraden von 30 Gew.-%. Es kommt jedoch zu einem geringen Abfall der Drucksteifigkeit. Nach Ashby ist die Drucksteifigkeit eines Schaumes abhängig von der Biegesteifigkeit seiner Struktur. [69] Dickere Zellwände einer weniger feinen Schaumstruktur weisen eine höhere Biegesteifigkeit auf. Dieser Ansatz liefert eine Erklärung für eine geringfügig verringerte Drucksteifigkeit (jedoch nicht verringerte Druckfestigkeit) bei etwas größerer Zell-

größe, so lange starke Inhomogenitäten in der Morphologie oder Defekte in den Zellwänden durch starke Agglomeration vermieden werden. Mit 20 Gew.-% APP12 modifizierte Proben weisen eine geringere Erlöschenszeit  $t_E$  im HB auf im Vergleich zu APP2, was auf eine homogenere Partikelverteilung hindeutet. Abbildung 6.23 (e-f) zeigt deutlich APP-Partikelkonzentrationen (Agglomerate) in den Zellwänden und an der Zellwandoberfläche. Dies zeigt einen Optimierungsbedarf bei der Dispergierung der partikulären Flammschutzmittel.



**Abbildung 6.23** REM-Aufnahmen von EN/B-IPDA Schäumen mit 20 (a, b) und 30 Gew.-% (c, d) APP2 bzw. APP12; REM-Detailaufnahmen 30 Gew.-% APP2 (e) bzw. APP12 (f) modifizierter EN/B-IPDA Schäumen.

Wie in Abschnitt 5.2.1 näher erläutert, wird bis zu diesem Punkt der Arbeit das B-IPDA in einem aufwändigen Kugelmahlprozess mit anschließender Klassifizierung vorbereitet. Diese Prozessvariante ist nur schwierig skalierbar. Daher wird an dieser Stelle untersucht, welcher Einfluss vorliegt, wenn das B-IPDA lediglich grob vorzerkleinert und anschließend mit EN im Dreiwalzwerk (3WW) dispergiert wird. Eine lichtmikroskopische Partikelgrößenanalyse zwischen kugelmagemahlenem und über mehrere Wochen in einem verschlossenen Behälter gelagertem (*gemahlen*) und lediglich direkt vor der Messung im PE-Beutel zerkleinertem B-IPDA (*ungemahlen*) zeigt eine vergleichbare mittlere Partikelgröße und nur geringe Abweichungen im  $d_{50}$  und  $d_{90}$ . Es kann demnach von einer starken Reagglomeration der Partikel nach dem Mahlen, z. B. durch Luftfeuchtigkeit, ausgegangen werden. Da sich kein signifikanter Unterschied in der Druckfestigkeit der resultierenden Schäume zeigt (vgl. Tabelle 6.11), wird zur Reduktion des Aufwandes

zur Materialvorbereitung sowie der späteren industriellen Skalierbarkeit auf „ungemahlene“ B-IPDA zurückgegriffen.

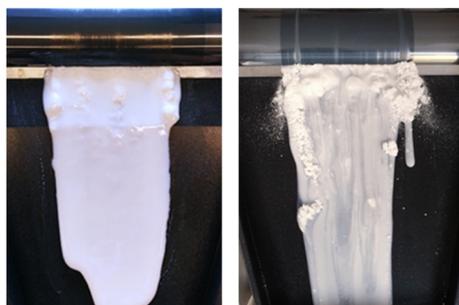
**Tabelle 6.11** Vergleich der Partikeldurchmesser  $d_P$ ,  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $d_{max}$  von gemahlenem und fraktioniertem sowie ungemahlenem mechanisch mittels Walzen zerkleinertem B-IPDA sowie Druckfestigkeit  $\sigma_D$  des resultierenden Schaumes APP12\_30.

B-IPDA	Partikelanzahl $N$	$d_P$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{max}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\sigma_D$ [MPa]
Gemahlen	121.804	$7,3 \pm 15,0$	4,1	4,1	10,9	1.133,1	$10,4 \pm 1,0$
Ungemahlen	139.311	$7,5 \pm 11,3$	4,1	5,8	11,7	677,7	$10,0 \pm 0,7$

### 6.3.2 Prozessentwicklung zur Dispergierung von Carbamat und APP in Epoxidharzen im Dreiwalzwerk

Um die komplette Dispergierung der Formulierung (Epoxidharz, B-IPDA, Flammschutzmittel) in einem Dispergierprozess im Dreiwalzwerk umsetzen zu können, sind zunächst grundlegende Versuche zur Identifikation der kritischen Einflussgrößen notwendig.

Vorversuche haben bereits gezeigt, dass eine Walzendrehzahl  $n$  von 300 1/min oder höher zu einer verstärkten Füllstoffkonzentration bzw. Staubbildung bei der Dispergierung von Carbamat im Dreiwalzwerk führen kann – vgl. Abbildung 6.24. Da eine Staubbildung vermieden werden muss, um das stöchiometrische Verhältnis von Harz und Härter beizubehalten und Gesundheitsgefahren zu reduzieren, wird die Walzendrehzahl für die folgenden Versuchsreihen auf 200 1/min reduziert.



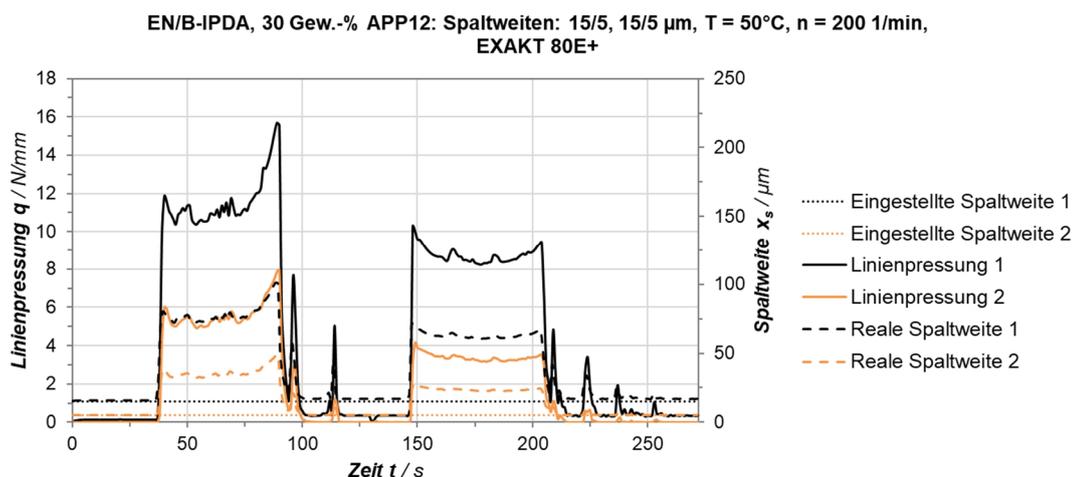
**Abbildung 6.24** Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA nach erstem Dispergierschritt bei 15/5  $\mu\text{m}$  Spaltweite mit  $n = 200$  1/min (links) vs. 300 1/min (rechts) [207].

Neben der Drehzahl wurden die folgenden Parameter ebenfalls zunächst fixiert um eine Vergleichbarkeit gewährleisten zu können:

- Formulierung: EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% APP12 (APP)
- Arbeitsbreite der Walzen: 85 mm,
- Vortemperierung der Masse auf 40 °C,
- Walzentemperatur: 50 °C
- Dispergierte Ansatzgröße: 50 g,
- Anzahl der Zyklen: 2,
- Verarbeitung zu Schäumen (Probenwerkzeug 30 x 30 x 10 mm<sup>3</sup>, T = 160 °C, t = 90 min),
- resultierende Schaumdichte 300 kg/m<sup>3</sup> zzgl. Füllstoffe analog Kapitel 6.2.

Abbildung 6.25 zeigt die Linienpressung als auch die eingestellte und angenommene reale Spaltweite  $x_{SR}$  während der Dispergierung im Dreiwalzwerk mit der zuvor für ungefüllte EN/B-IPDA Systeme verwendeten Einstellung (2 Zyklen: erster Spalt: 15  $\mu\text{m}$ , zweiter Spalt: 5  $\mu\text{m}$ ). Die angenommene reale Spaltweite  $x_{SR}$  wird durch die anstehende Linienpressung  $q$  und die eingestellte Spaltweite  $x_S$  beeinflusst und für das verwendete Dreiwalzwerk über die folgende Formel 8 (Herstellerangabe Exakt Advanced Technologies GmbH) abgeschätzt.

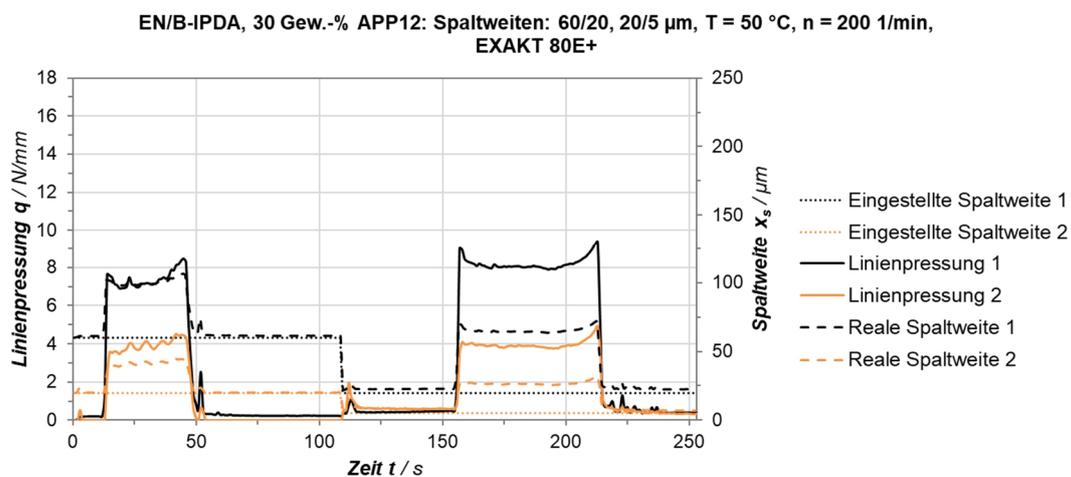
$$x_{SR} = x_S + \left( q * 5,5 \frac{mm}{N} \right) \mu m \quad (8)$$



**Abbildung 6.25** Linienpressung  $q$  Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% APP Spaltweiten 15/5, 15/5  $\mu\text{m}$ , Temperatur 50 °C, Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+.

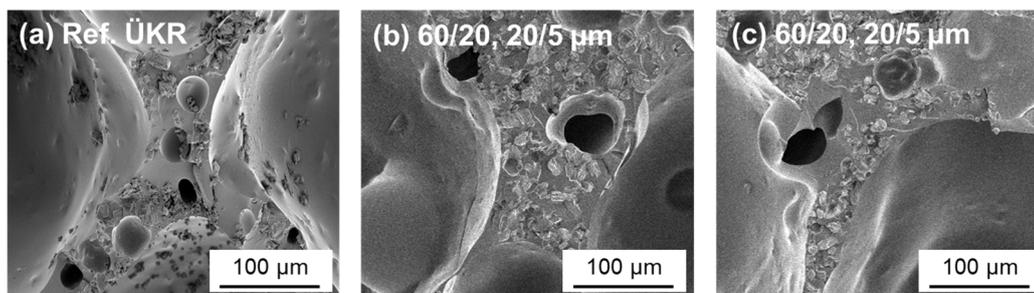
Auffällig ist der starke Anstieg der Linienpressung im ersten Spalt. Dies zeigt, dass Agglomerate in deutlich höherer Größe vorliegen als die Spaltweite. Es findet eine Separation statt. Das Epoxidharz wird zunächst durch den Spalt gezogen. Es bleibt eine höhere Konzentration Partikel zurück, welche erst zum Ende des Dispergiervorganges durch den Spalt gezogen wird. Ähnliche Phänomene sind aus der Literatur [39,125-127] bekannt. Die Linienpressung steigt aufgrund des plötzlich höheren Partikelkonzentration an. Es kommt zu einer inhomogenen Partikelverteilung und mechanischem Mahlen der Partikel – erkennbar an weißem Belag auf den Walzen. Es kann zur Bildung trockener Nester und zum Ausfallen pulverförmiger Stoffe und somit einem Verlust an Füllgrad in der Dispersion kommen. Zum anderen erhöht sich die reale Spaltweite. Größere Agglomerate können den Spalt passieren. Der mittlere Zelldurchmesser im resultierenden Schaum liegt bei  $209 \pm 230 \mu\text{m}$  und somit deutlich schlechter als bei der nachträglichen Dispergierung von APP im Überkopfrührer.

Als erste Anpassung wird die Spaltweite im ersten Spalt im ersten Durchgang von  $15 \mu\text{m}$  auf  $60 \mu\text{m}$  erhöht. Der signifikante Anstieg der Linienpressung durch Separation im ersten Zyklus wird verhindert. Der mittlere Zelldurchmesser sinkt auf  $174 \pm 207 \mu\text{m}$ . Es zeigt sich also eine leichte Verbesserung des mittleren Zelldurchmessers. Eine Erhöhung der zweiten Spaltweite im ersten Dispergierschritte von  $5$  auf  $20 \mu\text{m}$  reduziert die Linienpressung im zweiten Spalt im ersten Zyklus - vgl. Abbildung 6.26. Es resultiert ebenfalls eine geringere mittlere Zellgröße und Zellgrößenverteilung von  $148 \pm 182 \mu\text{m}$ . Es findet demnach eine schonendere und feinere Dispergierung statt.



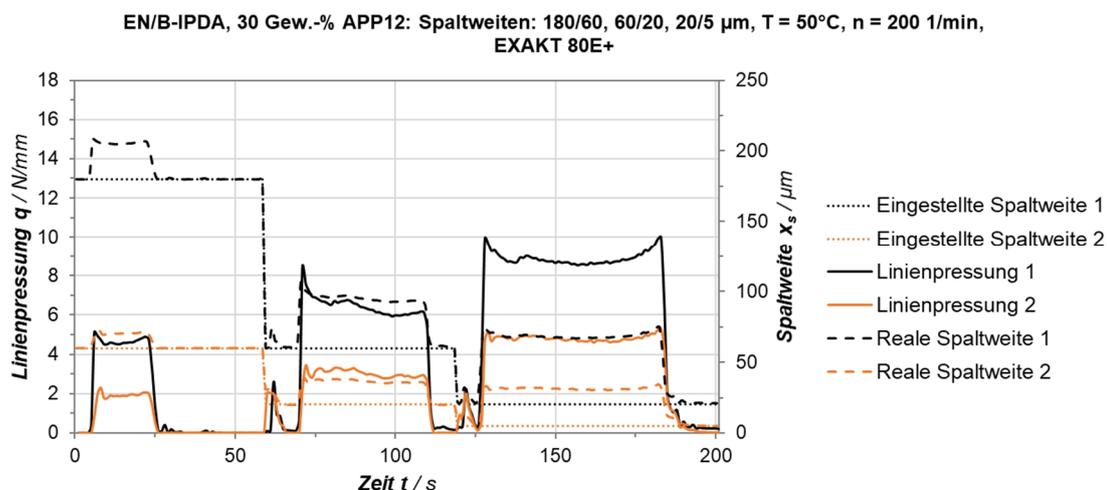
**Abbildung 6.26** Linienpressung  $q$  Dreiwälzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% APP12 Spaltweiten 60/20, 15/5  $\mu\text{m}$ , Temperatur 50 °C, Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+.

Ein direkter Vergleich mit im Überkopfrührer dispergiertem APP in Abbildung 6.27a zeigt eine deutlich homogenere Partikelverteilung bei der Dispergierung im Dreiwalzwerk, sowohl im oberen Randbereich der Schaumproben (b) als auch im mittleren Bereich (c). Es sind ebenfalls keine Agglomerate an der Zellwandoberfläche mehr zu erkennen.



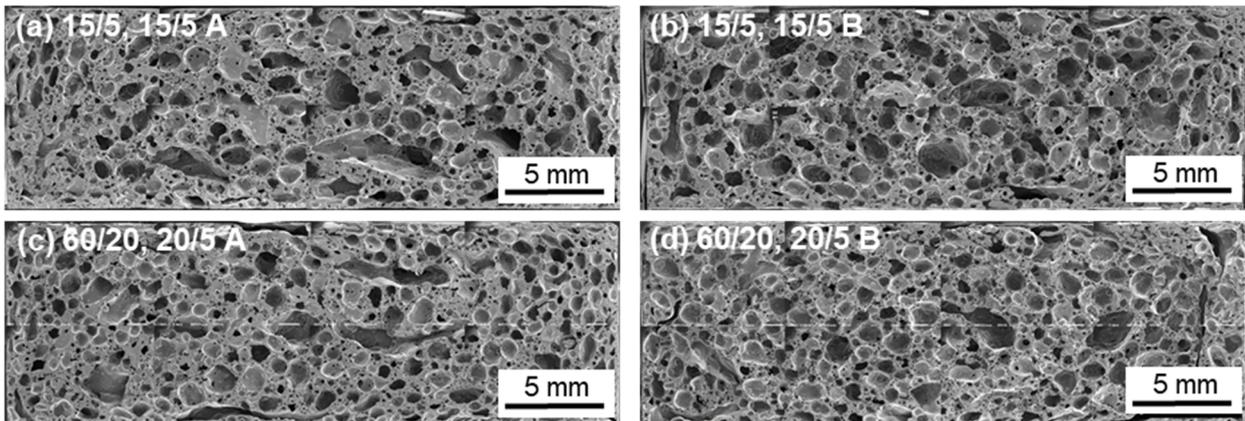
**Abbildung 6.27** REM-Detailaufnahmen von 30 Gew.-% APP12-gefüllten EN/B-IPDA Schäumen, dispergiert im Überkopfrührer (a) vs. im Dreiwalzwerk (b, c).

Es kann zusammengefasst werden, dass eine Aufweitung der Spaltweite einen schonenderen Dispergierprozess erzeugt, welcher mit geringerem Belag auf den Walzen (möglicher Materialverlust an B-IPDA und APP) und einer homogenen Partikelverteilung und feineren Morphologie einhergeht. Da eine leichte Staubbildung im ersten Dispergierschritt mit 60/20 µm Spaltweite zu beobachten ist, wird die Möglichkeit eines Vordispergierschritts mit 180/60 µm Spaltweite untersucht - vgl. Abbildung 6.28. Eine Staubbildung kann dadurch effektiv verhindert werden.



**Abbildung 6.28** Linienpressung  $q$  Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% APP12 mit Spaltweiten 180/60, 60/20 & 20/5 µm, Temperatur 50 °C, Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+.

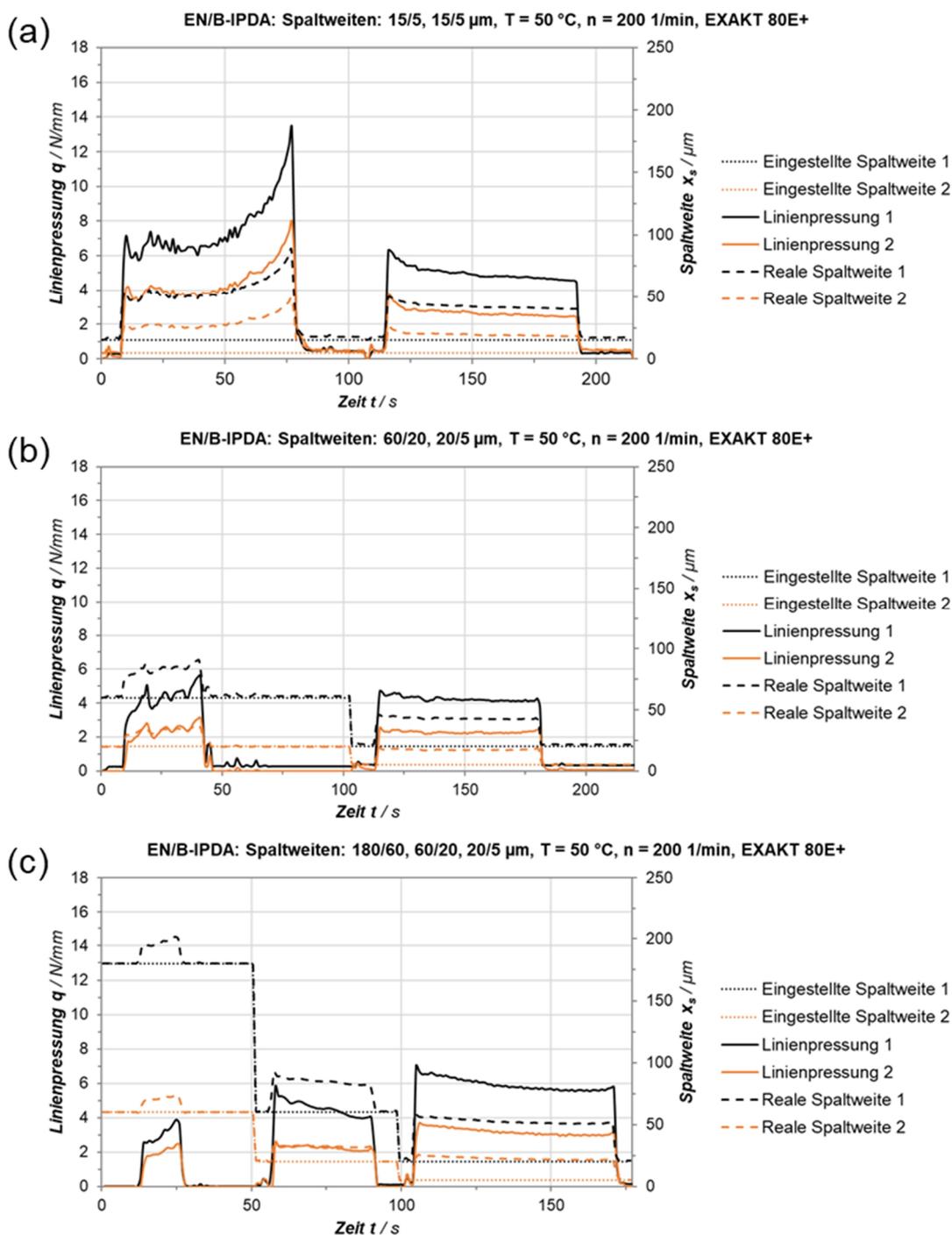
Abbildung 6.29 zeigt REM-Querschnitte der Proben jeweils 5 mm vom Rand (A) und in der Mitte der Schaumprobe (B). Die mit Spaltmaßen von 60/20, 20/5  $\mu\text{m}$  dispergierte Paste resultiert in einer wesentlich homogenen Morphologie sowohl im mittleren als auch im Randbereich der Probe. Die Zellkoaleszenz konnte reduziert werden.



**Abbildung 6.29** REM-Aufnahmen von EN/B-IPDA *NEAT* Schäumen ( $\rho_z = 300 \text{ kg/m}^3$ ) mit unterschiedlichen Spaltweiten im Dreiwalzwerk dispergiert, Probenentnahme 5 mm vom Rand (A: a, c) bzw. Probenmitte (B: b, d).

Abbildung 6.30 zeigt den Verlauf der Linienpressung für die Dispergierung bei 50 °C mit variierter Spaltweite für das ungefüllte System (*NEAT*). Erwartungsgemäß zeigt das ungefüllte EN/B-IPDA System niedrigere Linienpressungen aufgrund der höheren Viskosität FSM additiver Systeme (vgl. Abbildung 6.11). Im ursprünglich gewählten Prozess (zweimal 15/5  $\mu\text{m}$  Spaltweite) zeigt sich ebenfalls ein signifikanter Separationspeak und ein auf den Walzen bleibender Feststoffbelag, welcher zu einem Peak der Linienpressung am Anfang des zweiten Dispergierschritts führt.

Eine weitere Aufweitung auf 180/60, 60/5  $\mu\text{m}$  Spaltweite führt dazu (vgl. Anhang Abbildung 10.2), dass die Linienpressung im zweiten Spalt im zweiten Dispergierschritt oberhalb der Linienpressung im ersten Spalt liegt. Der Schritt von 60 auf 5  $\mu\text{m}$  Spaltweite ist demnach zu hoch. Dies führt zu einer starken Erhöhung der finalen realen Spaltweite (ca. 32 - 33  $\mu\text{m}$ ) und somit zu einer größeren Dispersion. Bei einer Einstellung von 60/20, 20/5  $\mu\text{m}$  Spaltweite wird die Linienpressung im zweiten Spalt reduziert. Das reale Spaltmaß beträgt ca. 17 - 18  $\mu\text{m}$ . Das Profil der Linienpressung weist keinerlei Separationspeak auf. Diese Einstellung ist somit zu bevorzugen.



**Abbildung 6.30** Linienpressung  $q$  Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit Spaltweiten 15/5 und 15/5  $\mu\text{m}$  (a), 60/20 und 20/5  $\mu\text{m}$  (b), 180/0, 60/20, 20/5  $\mu\text{m}$  (c), Temperatur  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Drehzahl  $n = 200\text{ 1/min}$  auf Exakt 80E+.

Die APP12-gefüllte Dispersion weist ein vergleichbares Verhalten bei zusätzlicher Aufweitung der Spaltweiten auf (vgl. Anhang Abbildung 10.3). So beträgt das geschätzte reale Spaltmaß bei

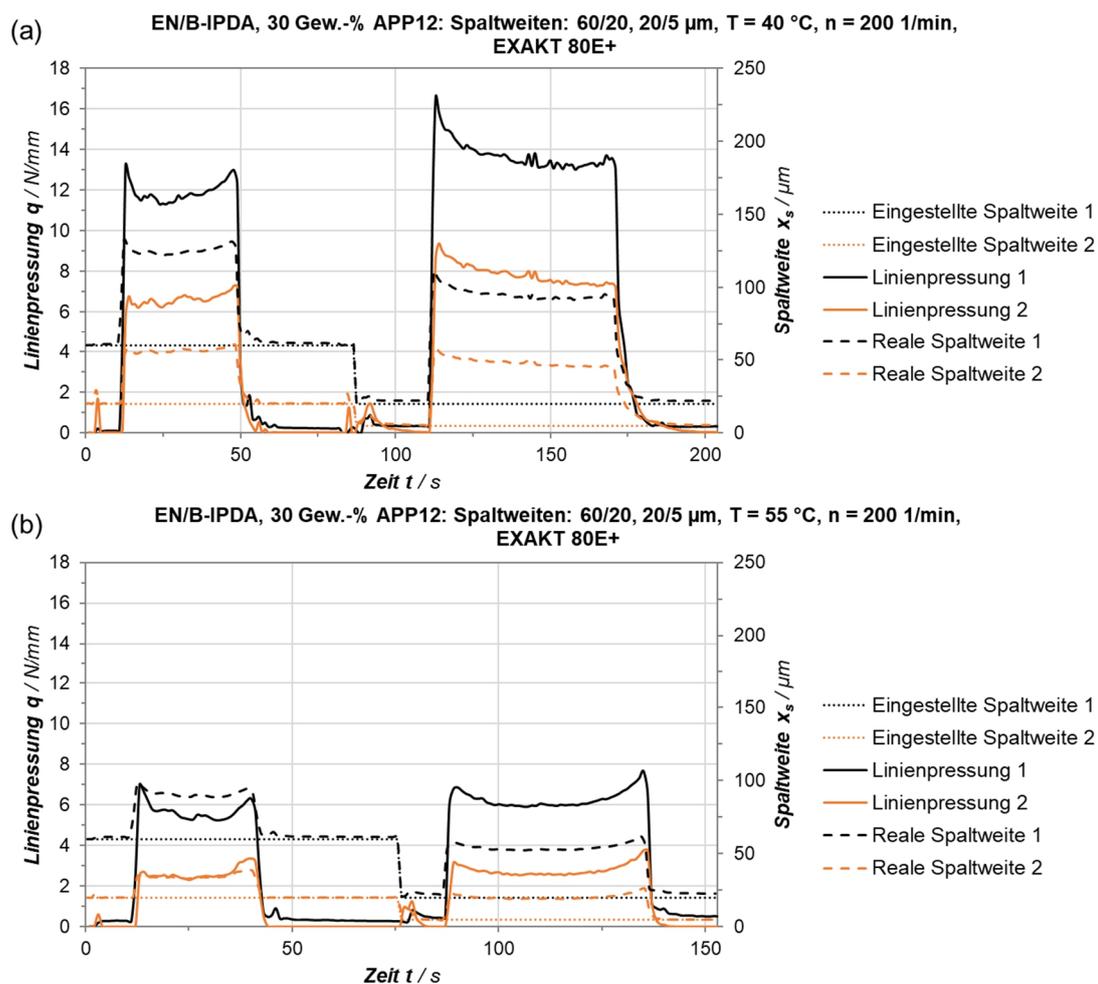
einer Dispergierung mit 180/60 sowie 60/5  $\mu\text{m}$  Spaltweite im finalen Schritt ca. 35 - 42  $\mu\text{m}$ , bei 120/40, 40/5  $\mu\text{m}$  ca. 34 - 35  $\mu\text{m}$  und bei 60/20, 20/5  $\mu\text{m}$  ca. 30  $\mu\text{m}$ . Letzteres resultiert in einer geringeren Agglomeratgröße und feineren Dispersion.

Ein Vergleich der Dispergierung mit einer Spaltweite von 60/20, 20/5  $\mu\text{m}$  bei 40 °C und 55 °C (maximale Betriebstemperatur des Dreiwalzwerks) in Abbildung 10.5 zeigt eine wesentlich höhere Linienpressung bei verringerter Temperatur. Dies resultiert ebenfalls in einer erhöhten angenäherten realen Spaltweite von ca. 33 - 38  $\mu\text{m}$ . Bei einer Prozesstemperatur von 55 °C tritt im zweiten Dispergierschritt bei einer angenäherten realen Spaltweite von 24 - 26  $\mu\text{m}$  ein Separationspeak auf. Dieser ist erkennbar an einzelnen Agglomeraten nach dem zweiten Dispergierschritt - siehe Anhang Abbildung 10.5. Eine Prozesstemperatur von 50 °C resultiert somit in der feinsten und homogensten Dispersion.

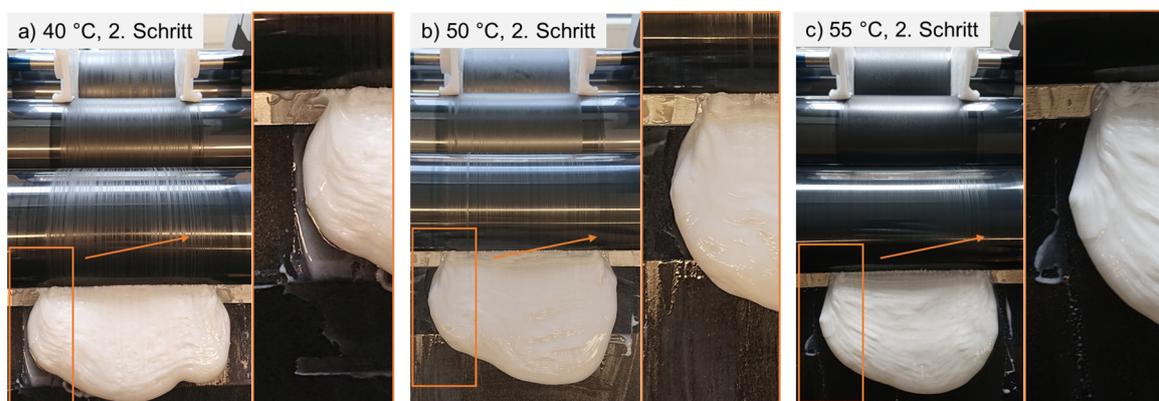
Gemäß isothermen Rheometermessungen wird die komplexe Viskosität von EN/B-IPDA (*NEAT*) von  $27,9 \pm 2,0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei 40 °C auf  $18,2 \pm 2,2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei 50 °C verringert. Bei der 30 Gew.-% APP12-gefüllten Variante *APP12\_30* sinkt die mittlere komplexe Viskosität von  $46,3 \pm 1,7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei 40 °C auf  $25,9 \pm 1,0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei 50 °C.

Abbildung 6.31 zeigt den Vergleich der Linienpressung bei einer Spaltweite von 60/20, 20/5  $\mu\text{m}$  und variabler Prozesstemperatur im Vergleich zur Prozesstemperatur 50 °C in Abbildung 6.28. Im ersten Dispergierschritt führt die erhöhte Viskosität der Paste aufgrund geringerer Prozesstemperatur zu einer Bildung trockener Nester. Carbamat fällt pulverförmig aus und geht der Dispersion verloren. Es kommt bei einer Temperatur von 40 °C somit ebenfalls zu einer erhöhten angenäherten realen Spaltweite von ca. 45 - 52  $\mu\text{m}$  im letzten Spalt und einer weniger feinen Agglomeration, erkennbar an linienförmigen Agglomeratrückständen auf den Walzen in Abbildung 6.32.

Bei einer Temperatur von 55 °C sinkt die Linienpressung weiter ab. Jedoch kommt es auch zu ausgeprägteren Separationspeaks im zweiten Spalt, erkennbar an einer inhomogenen Partikel- bzw. Carbamatverteilung in der Dispersion nach dem zweiten Spalt in Abbildung 6.32. Somit ist eine Dispersionstemperatur von 50 °C zu bevorzugen.

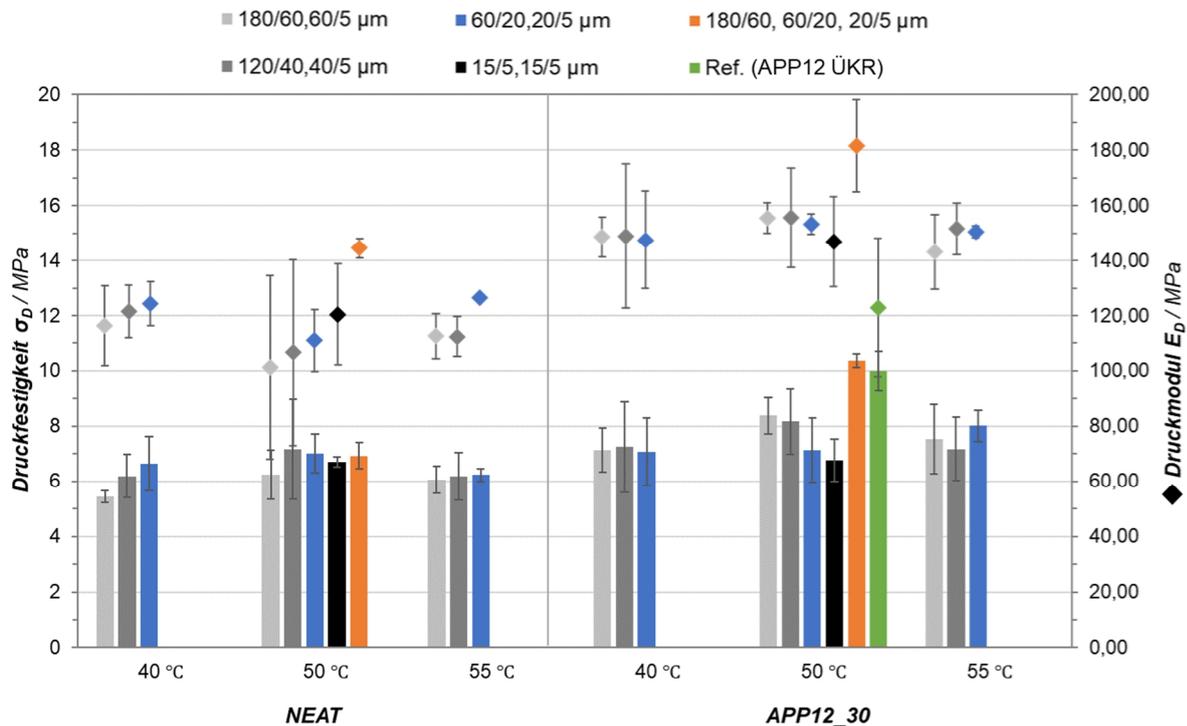


**Abbildung 6.31** Linienpressung  $q$  Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% APP12 mit Spaltweiten 60/20 und 20/5  $\mu\text{m}$  bei (a) Temperatur  $T$  von 40 und (b) 55  $^\circ\text{C}$ , Drehzahl  $n = 200\text{ 1/min}$  auf Exakt 80E+.



**Abbildung 6.32** Detailaufnahme Dispersion EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% APP12 auf Abnehmer nach dem zweiten Dispergierschritt bei variiertem Prozessstemperatur (a) 40, (b) 50, (c) 55  $^\circ\text{C}$ .

Abbildung 6.33 fasst die resultierende Druckfestigkeit der unterschiedlich dispergierten Proben zusammen. Die *NEAT* Proben mit 50 °C weisen höhere Mittelwerte in der Druckfestigkeit auf als Proben, welche bei 40 °C und 55 °C dispergiert wurden. Dies ist auf die Erhöhung der finalen realen Spaltweite bei erhöhter (55 °C) bzw. verringerter (40 °C) Prozesstemperatur und somit erhöhter Agglomeratgröße des B-IPDA in der Schaummasse zurückzuführen.



**Abbildung 6.33** Druckfestigkeit  $\sigma_D$  (Balken, primäre Vertikalachse) und Druckmodul  $E_D$  (Punkte, sekundäre Vertikalachse) von EN/B-IPDA Schaumproben (*NEAT*, Dichte  $\rho = 286 \pm 12 \text{ g/cm}^3$  und *APP12\_30*,  $\rho = 417 \pm 18 \text{ g/cm}^3$ ), hergestellt mit unterschiedlichen Dispergierparametern (Temperatur, Spaltweiten) im 3WW sowie Referenz (*APP12\_30*, Carbamat in 3WW, *APP12* in ÜKR).

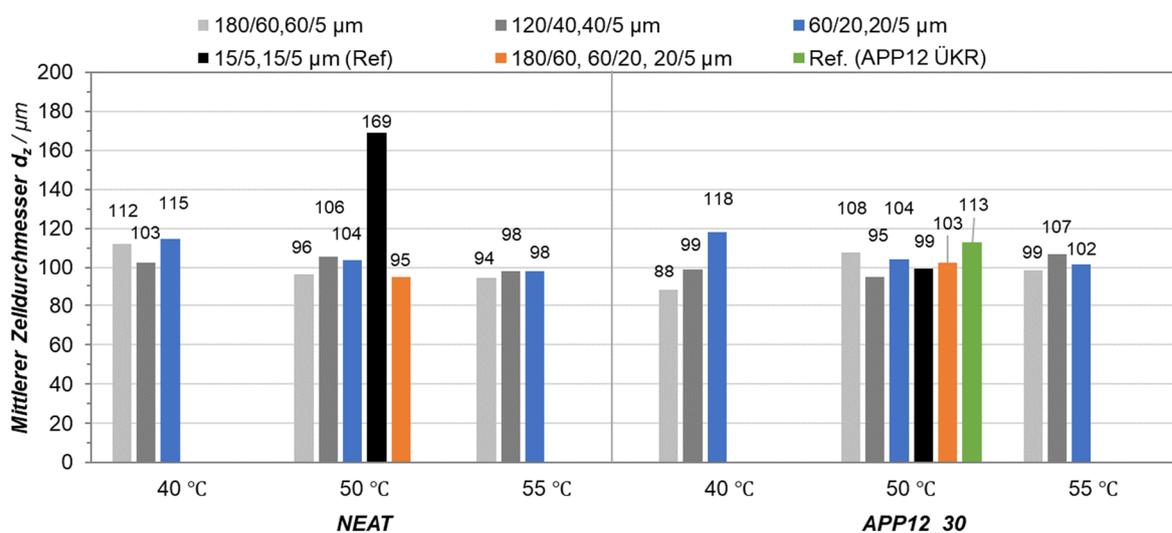
Aufgrund der teilweise hohen Standardabweichungen sind jedoch lediglich Trends zu interpretieren. Ein Vergleich der Reaktivität mittels DSC nach der Dispergierung bei 40 °C, 50 °C und 55 °C schließt eine Beeinträchtigung der Reaktivität durch eine vorzeitige Zersetzung des Carbamats bei der Dispergierung aus. Bei der Betrachtung der *NEAT*-Proben führen kleine Spaltmaße tendenziell zu einer höheren Steifigkeit.

Auffällig ist die signifikant höhere Druckfestigkeit der bei 180/60, 60/20, 20/5  $\mu\text{m}$  dispergierten APP-modifizierten Proben, welche als Einzige die Referenzvariante übertrifft. Da die Proben vergleichbare Werte für Dichte und Linienpressung aufweisen wie die bei 60/20, 20/5  $\mu\text{m}$

dispergierten, kann die Verbesserung der Druckfestigkeit auf die reduzierte Staubbildung beim ersten Dispergierschritt und somit auf einen reduzierten Carbamatverlust im Dispergierprozess zurückgeführt werden.

Ein analoges Ergebnis ist ebenfalls in Bezug auf den Druckmodul erkennbar. Hierbei werden die Werte im Vergleich zur Referenzvariante signifikant verbessert, was auf einen höheren Einfluss der Dispergiertgüte auf die Steifigkeit im Vergleich zur Festigkeit hinweist. Dies deckt sich mit der Literatur, nach der die verstärkte Partikelagglomeration eine Ursache für degradierte mechanische Schaumeigenschaften sein kann. [101,105]

Abbildung 6.34 zeigt eine Übersicht der mittleren Zellgrößen der aus den Prozessvarianten resultierenden Schäume. Auffällig ist, dass insbesondere bei der *NEAT*-Variante ein erheblicher Vorteil gegenüber dem ursprünglichen Prozess erzielt werden konnte. Der dreistufige Dispergierprozess ist hier vorteilhaft. Auch in Bezug auf die APP-modifizierte Variante konnte eine geringere mittlere Zellgröße erzielt werden.

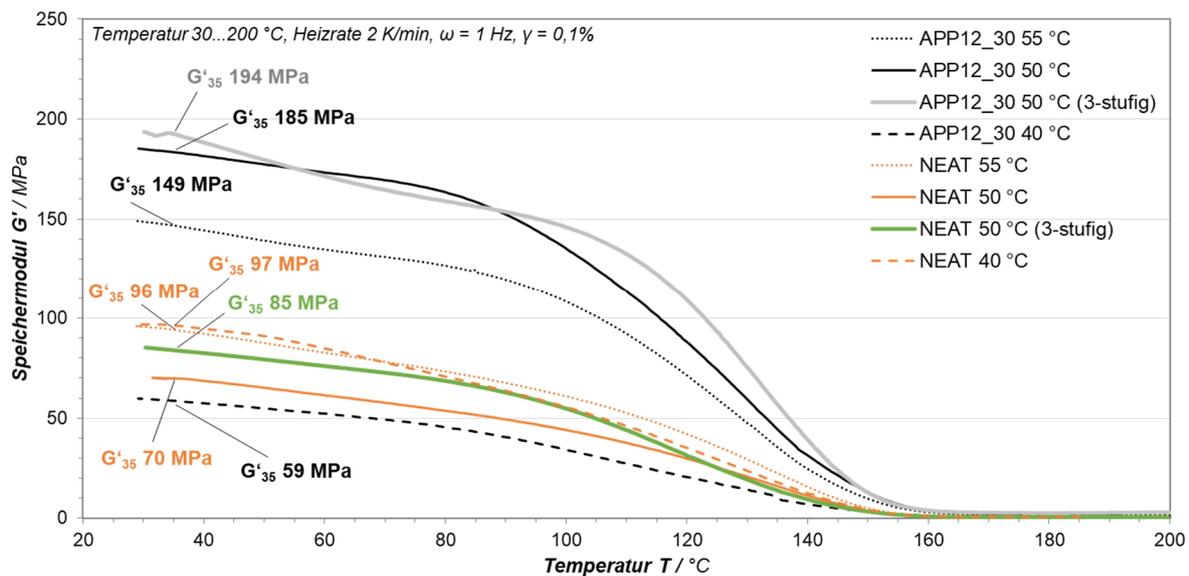


**Abbildung 6.34** Mittlere Zellgröße  $d_z$  von EN/B-IPDA Schaum (*NEAT* und *APP12\_30*), hergestellt mit variierten Dispergierparametern (Spaltweiten, Temperatur).

Abbildung 6.35 zeigt den Verlauf des Speichermodul  $G'$  aus DMA von *NEAT* und *APP12\_30* Proben, welche mit einer Spaltweite von 60/20, 20/5 μm mit variabler Prozesstemperatur (40, 50, 55 °C) dispergiert wurden. Der Speichermodul  $G'$  ist abhängig von der Vernetzungsdichte des untersuchten Materials. Wie deutlich zu erkennen ist, zeigt das bei 50 °C dispergierte *APP12\_30* System hier die höchsten Werte. Nach Fauziyah *et al.* deutet eine Erhöhung von  $G'$  auf einen

effektiveren Verstärkungseffekt durch Füllstoffe hin. [208] Dass der Speichermodul bei *APP12\_30*, dispergiert bei 40 °C, geringer ausfällt, kann auf eine geringere Netzwerkdicke aufgrund bei der Dispergierung verloren gegangenem B-IPDA hindeuten sowie auf grobere Agglomerate, welche die Netzwerkstruktur stören. Die Einbringung eines Vordispersierschrittes bei 180/60 µm Spaltweite (3-stufig) verbessert den Speichermodul  $G'$  bei 35 °C weiterhin.

Abweichend zeigt *NEAT* bei 50 °C Dispergiertemperatur einen geringeren Speichermodul  $G'$  bei 35 °C im Vergleich zu höheren (55 °C) bzw. niedrigeren (40 °C) Dispergiertemperaturen. Dieses Ergebnis korreliert mit dem Druckmodul und deutet auf eine geringere Netzwerkdicke oder Störstellen im Netzwerk hin, hervorgerufen durch größere Agglomerate. Durch die Einbringung eines Vordispersierschrittes bei 180/60 µm Spaltweite (3-stufig) wird der Speichermodul  $G'$  bei 35 °C jedoch signifikant verbessert. In Bezug auf den  $T_G$  ergeben sich keine signifikanten Änderungen durch die Einführung eines zusätzlichen Dispersierschrittes. Ein signifikanter Einfluss der Dispergierparameter auf das Brandverhalten der Proben konnte nicht festgestellt werden.



**Abbildung 6.35** Speichermodul  $G'$  über die Temperatur  $T$  aus DMA für *NEAT* und *APP12\_30* modifizierte EN/B-IPDA Schaumproben.

Abschließend wird der Einfluss der dispergierten Menge untersucht. Dazu wird die dispergierte Ansatzgröße von 50 g auf 200 g bei fixen Prozessparametern erhöht. Beim Vergleich mit den kleiner skalierten Dispergierversuchen (Abbildung 6.30 & Abbildung 6.31 mit Anhang Abbildung 10.4) fallen sowohl bei der Dispergierung von *NEAT* als auch *APP12\_30* ausgeprägtere Separation

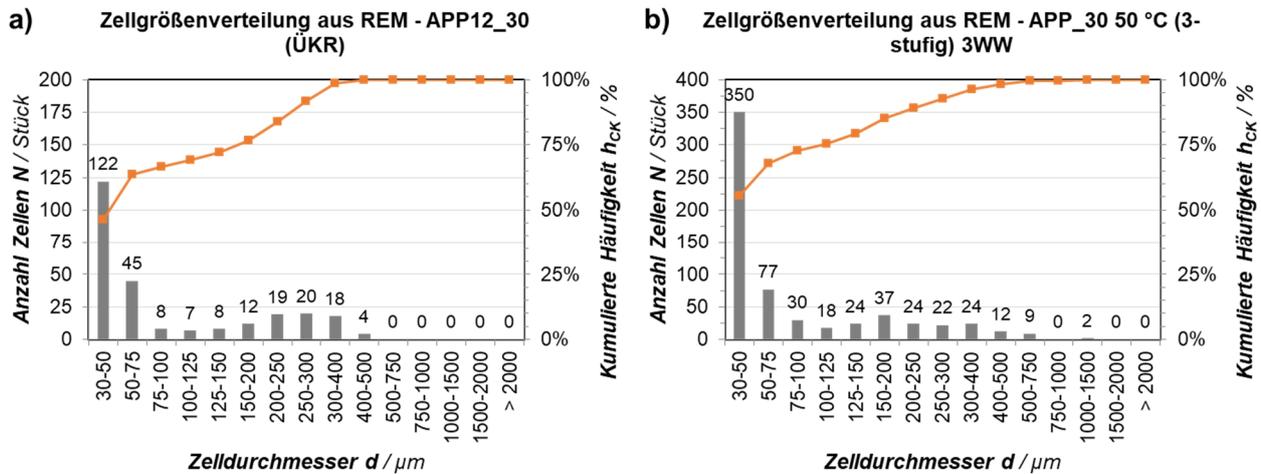
tionspeaks auf. Aufgrund der erhöhten Gesamtmasse an Feststoffen kommt es zu einer höheren Konzentration am Ende des Dispergierprozesses und somit zu einer ausgeprägteren Separation.

### 6.3.3 Zusammenfassung zur Dispergierung von B-IPDA und APP in Epoxidharzen

Es kann zusammengefasst werden, dass eine Dispergierung bei einer Temperatur unter 40 °C einen negativen Einfluss auf die resultierenden Schaumeigenschaften hat. Insgesamt zeigen die Variationen von Spaltmaßen, Drehzahl und Prozesstemperaturen einen signifikanten Einfluss auf Zellgröße und Druckeigenschaften. Die Batchgröße hat einen relevanten Einfluss auf die Ausprägung von Separationseffekten.

Druckfestigkeit, Druckmodul und Morphologie konnten durch einen vorangehenden zusätzlichen Dispergierschritt bei 180/60 µm Spaltweite und eine anschließende Dispergierung bei 60/20 und 20/5 µm Spaltweite (Temperatur 50 °C, Drehzahl 200 1/min) signifikant verbessert werden. Entsprechend wird diese Prozessvariante für alle folgenden Untersuchungen verwendet. Im Vergleich zur Schaummasse gemäß 6.3.1, in welcher B-IPDA mittels des Dreiwalzwerks und 30 Gew.-% APP mittels ÜKR dispergiert wurde (*APP12\_30*) konnte der Druckmodul durch die Dispergierung aller Komponenten im Dreiwalzwerk in einem optimierten Prozess von  $123 \pm 25$  MPa auf  $181 \pm 17$  MPa signifikant gesteigert werden. Die Druckfestigkeit wurde nur leicht verbessert, jedoch mit erheblich geringerer Standardabweichung von  $10,0 \pm 0,7$  MPa (vgl. Tabelle 6.11) auf  $10,4 \pm 0,3$  MPa. Die mittlere Zellgröße konnte von 113 auf 103 µm verringert werden. Die Zellgrößenverteilung gemäß Abbildung 6.36 zeigt erwartungsgemäß einen höheren Anteil von Zellen im Durchmesserbereich 30 bis 50 µm von Probe *APP\_30 50°C (3-stufig)*, während Probe *APP12\_30* eine Tendenz zu bimodaler Zellgrößenverteilung (hoher Anteil von Zellen mit 200 - 400 µm Durchmesser) zeigt.

Sowohl mittlere Zellgröße und Varianz der ungefüllten *NEAT* Probe konnten durch die optimierte Dispergierung im 3WW ebenfalls von  $169 \pm 243$  µm auf  $147 \pm 226$  µm reduziert werden. Die Zellgrößenverteilung der entsprechenden *NEAT* Proben befinden sich im Anhang (Abbildung 10.6). Die genannten Kennwerte deuten schlussendlich auf eine wesentlich homogenere Zellstruktur durch die Carbamat- und Partikeldispergierung im 3WW hin. Die Glasübergangstemperatur  $T_G$  (*Peak tan δ*) hat sich nicht signifikant verändert und wurde somit nicht negativ beeinflusst.



**Abbildung 6.36** Zellgrößenverteilung anhand REM-Aufnahmen im mittleren Probenquerschnitt von 30 Gew.-% APP-modifizierten Schäumen mit einer Partikeldispersierung im ÜKR (links) bzw. im optimierten Dreiwalzwerkprozess (rechts).

### 6.3.4 Füllstudie mit statistischer Versuchsauswertung von Carbamat-Epoxidharzschäumen mit mineralischen Verstärkungsstoffen

Im vorigen Abschnitt der Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Dreiwalzwerkprozess zur Dispersierung aller Komponenten einschließlich partikulärer Füllstoffe verwendet werden kann. Dieser Prozess wird im Folgenden für die Herstellung von mit unterschiedlichen Füllstoffen modifizierten Proben verwendet.

Es werden dabei ausschließlich feine Füllstofftypen ausgewählt. Aus der Literatur nach Jamel ist bekannt, dass zu grobe Füllstoffe, welche sich nicht vollständig in die Zellwände einbetten lassen, zu einem Abfall der mechanischen Eigenschaften führen. [105] Basis ist ein EN/B-IPDA Schaum und der Dispersierprozess im 3WW gemäß Abschnitt 6.3.3.

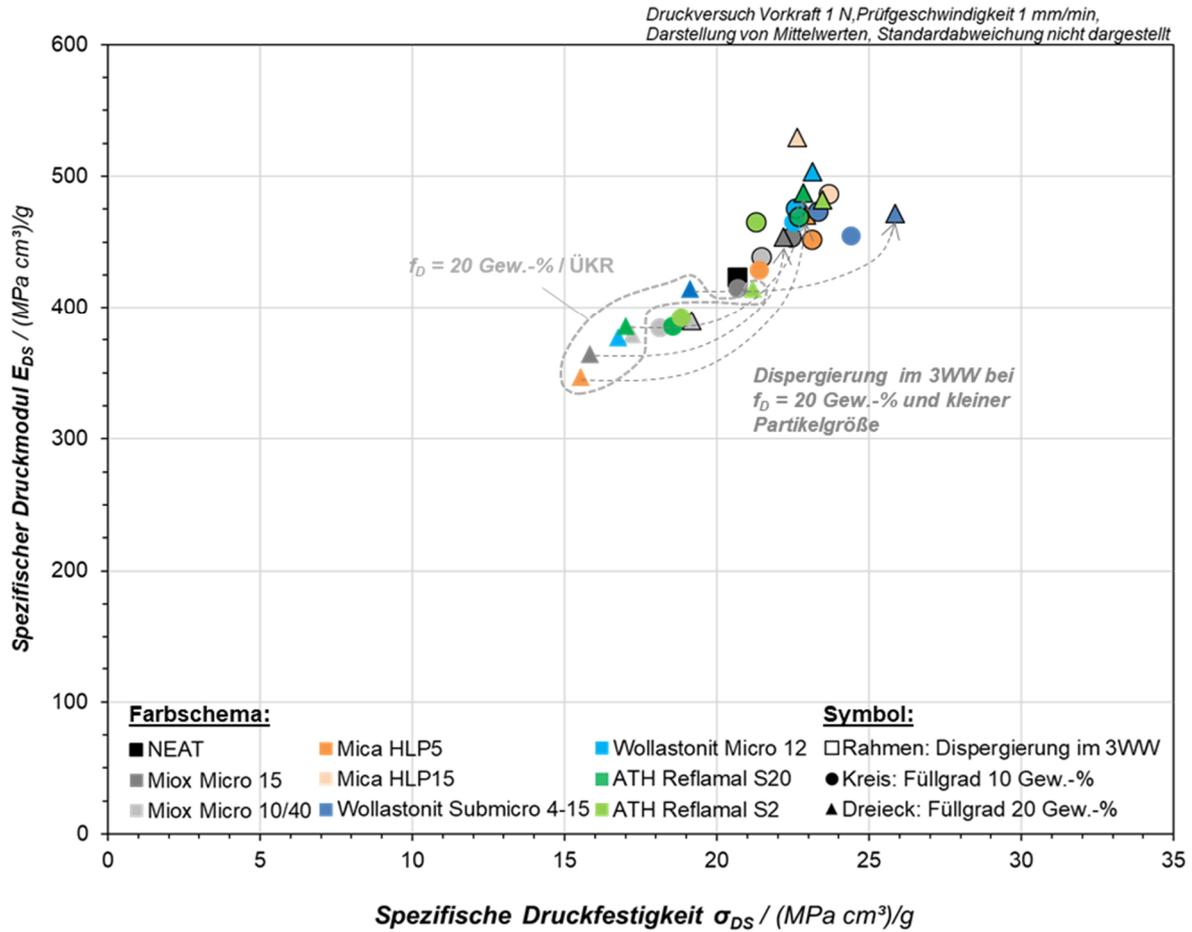
Um eine Vergleichbarkeit der Schäume mit stark abweichender Rheologie und Pastendichte beizubehalten, wird ein analoger Expansionsgrad der polymeren Matrix beibehalten (25 % Formfüllgrad ungefüllter Schaum mit Dichte  $\rho_z$  300 kg/m<sup>3</sup>; 2,76 g EN/B-IPDA, Expansionsgrad: 4,1). Es wird ungemahlene Carbamat verwendet. Die Einflüsse der Partikelarten und -eigenschaften sowie Füllgrade und Dispersiermethoden auf die resultierenden Schaumeigenschaften nach Tabelle 6.12 werden in diesem Abschnitt systematisch analysiert.

**Tabelle 6.12** Übersicht über Faktoren, Stufen und analysierte Schaumeigenschaften der Füllstudie von EN/B-IPDA Schäumen mit mineralischen Füllstoffen.

Faktoren	Stufen	Schaumeigenschaften
Füllgrad $f_D$	0, 10, 20 Gew.-%	Schaumdichte $\rho$
Dispergierung	zweistufig: B-IPDA in EN via Dreiwalzwerk (3WW), Partikel im Überkopfrührer (ÜKR);  einstufig: 3WW	Druckfestigkeit $\sigma_D$
Partikeldimension $D_P$	3: sphärisch, 2: plättchenförmig, 1: nadelförmig	Druckmodul $E_D$
Partikelgröße $d_{50}$	grob (+): 12-15 $\mu\text{m}$ , fein (-): 3,5-6,5 $\mu\text{m}$	Mittlerer Zelldurchmesser $d_z$ und Variation $S_{d_z}$
Spezifische Partikeloberfläche $S_m$ (aus BET)	$S_m = 10^x \text{ [m}^2/\text{g]}$  hoch (+1, Mica),  niedrig (-1, Miox)	Linienpressung $q$ (1. Spalt, 3. Durchlauf)

Um eine Zuordnung von Einflussfaktoren auf die Schaumeigenschaften zu erzielen, werden DOE-Methoden (engl. *Design of Experiments*) angewendet gemäß Abschnitt 5.4. Der Partikelfüllgrad wird dabei auf maximal 20 Gew.-% begrenzt, da höhere Füllgrade in einer Verringerung der mechanischen Festigkeit resultieren. Ähnliche Ergebnisse sind auch aus der Literatur für hohe Füllgrad an Mica bzw. Glasfasern bekannt. Dies wird durch die hohe Neigung der Agglomeratbildung in den Zellwänden begründet, insbesondere für plättchenförmige Partikel wie Mica. [101,105] Um die gewünschten Partikeleigenschaften abzubilden, werden neben dem bereits verwendeten ATH (*Reflamal S2*) eine weitere Type ATH in passender Partikelgröße (*Reflamal S20*) sowie Mica, Miox und Wollastonit in unterschiedlichen Partikelgrößen gemäß Tabelle 4.4 (Abschnitt 4.3.2) verwendet. Abbildung 6.37 fasst den mittleren Druckmodul und die mittlere Druckfestigkeit der untersuchten Schäume in Abhängigkeit von der Dichte zusammen.

Wie in Vorversuchen bereits gezeigt, erzielen die im Dreiwalzwerk dispergierten Systeme gemäß Abbildung 6.37 höhere Werte für Druckfestigkeit und -modul als die Systeme, welche im ÜKR dispergiert wurden. Dies gilt insbesondere für Schäume mit höherem Füllgrad von 20 Gew.-%).



**Abbildung 6.37** Zusammenfassung der spezifischen Druckfestigkeit  $\sigma_{DS}$  und des spezifischen Druckmoduls  $E_{DS}$  von partikelmodifizierten EN/B-IPDA Schäumen, Dispergierung ÜKR vs. 3WW.

Dies spiegelt ebenso die statistische Versuchsauswertung wieder: Demnach sind die höchsten Signifikanzen auf den Druckmodul  $E_D$  mit einem  $p$ -Wert von unter 0,001 für den Füllgrad und die Dispergierungsmethode sowie deren Wechselwirkungseffekte festzustellen - siehe Anhang Tabelle 10.1. Nur die Dispergierung im 3WW führt bei steigendem Füllgrad von 20 Gew.-% zu einem höheren Druckmodul, wie in Abbildung 6.38 anhand von Wechselwirkungsdiagrammen dargestellt.

Die höchsten Werte für Druckfestigkeit und -modul werden bei den im ÜKR dispergierten Systemen für Füllgrade von 10 Gew.-% erzielt - analog zur bekannten Literatur [101,105] - bei im 3WW dispergierten Systemen für höhere Füllgrade. Die höchste Druckfestigkeit weisen mit 20 Gew.-% Wollastonit Submicro 4-15 (feine Type) gefüllte Schäume bei mittlerer Dichte und

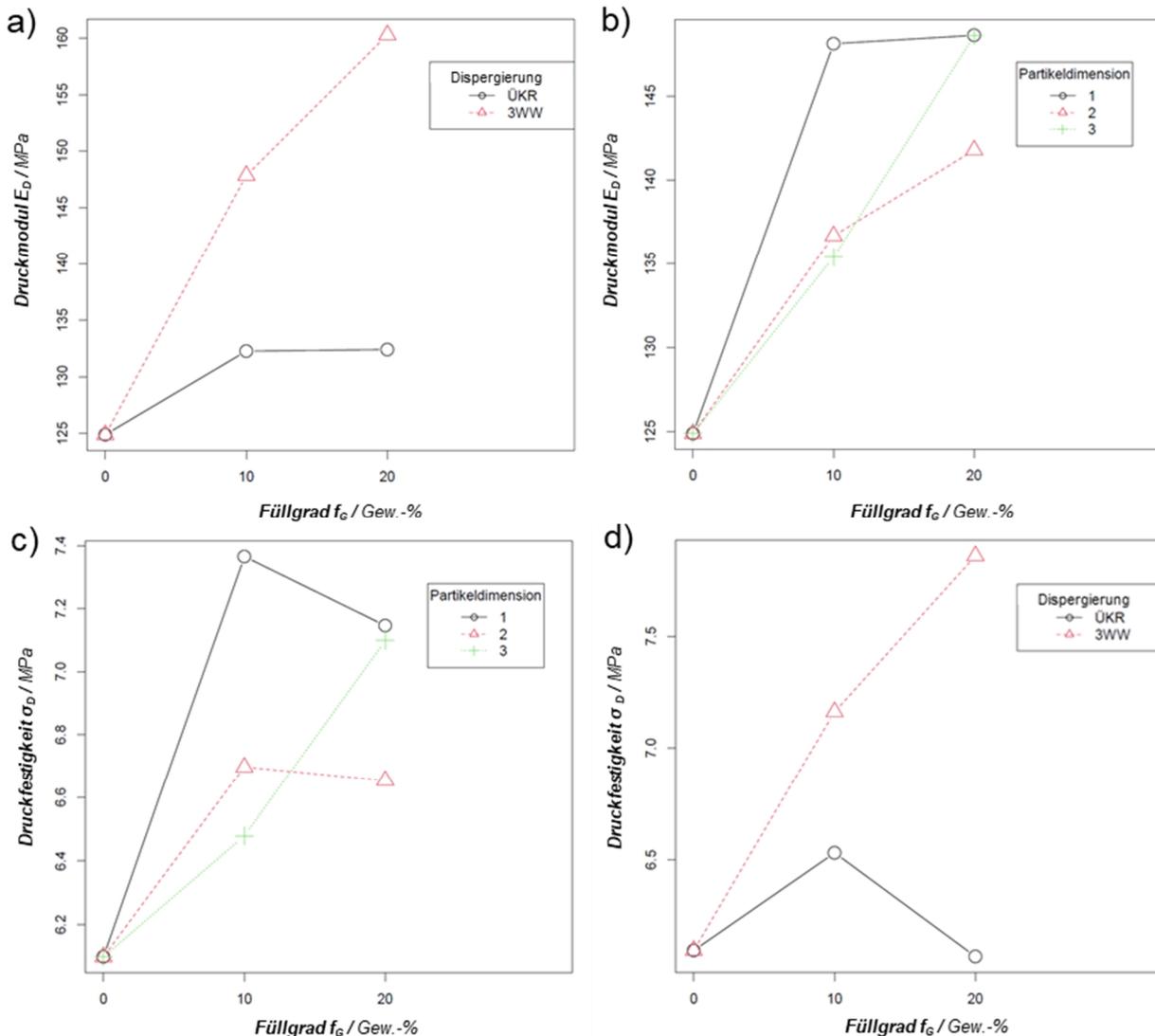
mittlerer Steifigkeit auf. Der höchste Druckmodul wird für 20 Gew.-% Mica HLP 15 (grobe Type) modifizierte Schäume erzielt bei jedoch geringerer Festigkeit.

Der Druckmodul steigert sich mit erhöhtem Füllgrad und kann eine signifikante Verbesserung erzielen (bis 165 MPa bei 20 Gew.-% Mica HLP5). Nach Chen *et al.* führt eine homogene Zellstruktur mit einer geringen Variation der Zelldurchmesser zu einer Erhöhung des Druckmoduls. [29] Diese Aussage wird unter Berücksichtigung von Abbildung 6.41 bekräftigt.

Nach der DOE-Auswertung bestehen hohe Signifikanzen der Haupteffekte in Bezug auf die Druckfestigkeit bzw. spezifische Druckfestigkeit: Füllgrad, Dispergiermethode und Partikeldimension. Es erhöht sich die Druckfestigkeit  $\sigma_D$  mit steigendem Füllgrad, eine Dispergierung im 3WW vorausgesetzt. In Bezug auf die spezifische Druckfestigkeit ist jedoch ein Füllgrad von 10 Gew.-% vorteilhaft. Nadelförmige Partikel bieten hier tendenziell Vorteile, während plättchenförmige Partikel in geringeren spezifischen Druckfestigkeiten resultieren.

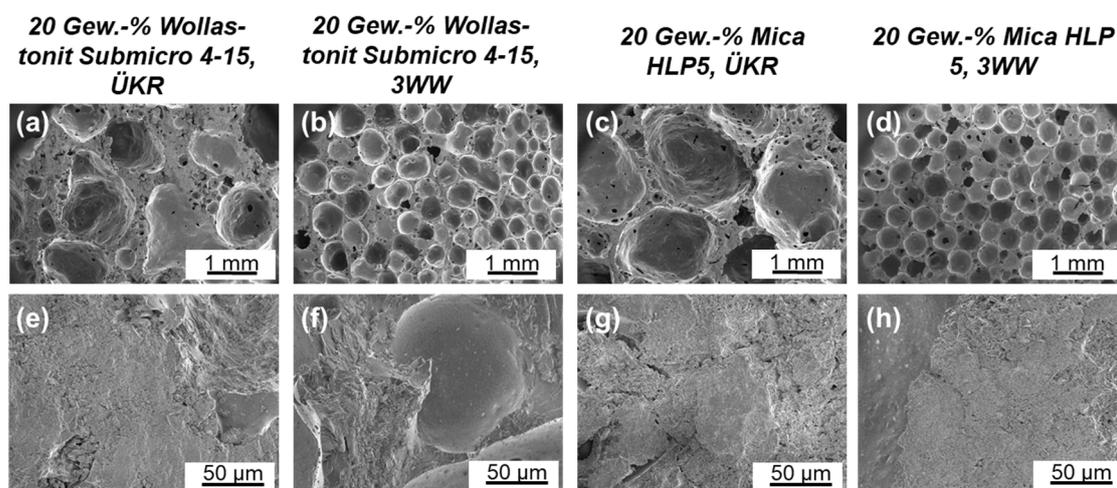
Aus der Wechselwirkung zwischen Füllgrad und Partikeldimension bzw. der Dispergiermethode gemäß Abbildung 6.38 bestätigt, dass die Druckfestigkeit bei einer Dispergierung im ÜKR ab einem Füllgrad von 10 Gew.-% nadel- und plättchenförmiger Füllstoffe wieder abfällt. Mit der Dispergierung im 3WW können jedoch mit erhöhtem Füllgrad noch gesteigerte Festigkeiten erreicht werden.

Die Verstärkungswirkung partikelmodifizierter Schäume beruht auf zwei Faktoren: der Verbesserung der Morphologie (mittlere Zellgröße und Variation) durch erhöhte Nukleierung und Viskosität (vgl. Abschnitt 6.2.1) bzw. der Dehnfestigkeit der Harzpaste sowie die Verstärkungswirkung der Partikel in den Zellwänden. Nach Jamel führt die Modifikation von Schäumen mit feinen und zur Agglomeration neigenden Partikeln wie bspw. Mica zu einer Entfestigung und Versprödung des Schaums. [105] Gleichzeitig erhöht sich die Agglomerationsneigung mit dem Füllgrad, da sich der mittlere Partikelabstand verringert. [110] Eine effektive Dispergierung ist demnach entscheidend für die Verbesserung mechanischer Eigenschaften. Die Wechselwirkung zwischen Füllgrad und spezifischer Oberfläche weist ebenfalls eine hohe Signifikanz ( $p$ -Wert  $< 0,05$ ) auf die Druckfestigkeit auf. Gemäß Anhang Abbildung 10.11 sinkt die Druckfestigkeit bei Verwendung eines höheren Füllgrads von 20 Gew.-% signifikant bei Verwendung von Partikeln mit hoher spezifischer Oberfläche (Mica) und nur in geringem Maße bei Partikeln mit geringer spezifischer Oberfläche (Miox).



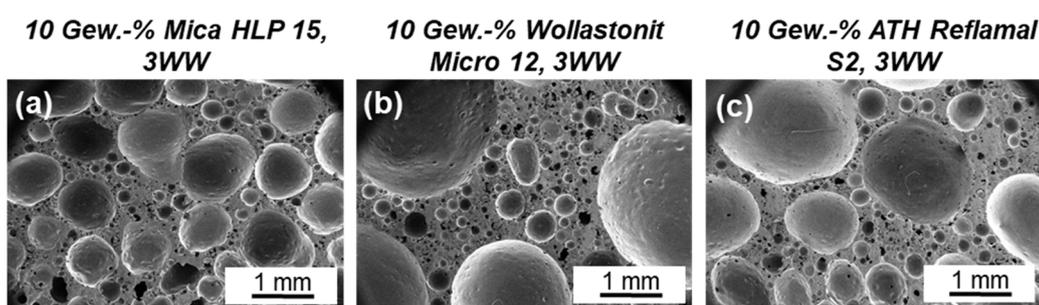
**Abbildung 6.38** DOE1 – Wechselwirkung zwischen Füllgrad und Dispergiermethode (a) bzw. Partikeldimension (b) in Bezug auf den Druckmodul sowie zwischen dem Füllgrad und der Partikeldimension (c) sowie der Dispergiermethode (d) in Bezug auf die Druckfestigkeit (aus R).

Feinere Füllstoffe neigen aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche verstärkt zur Agglomeration. [209] Mica weist dabei gemäß Tabelle 4.4 eine besonders hohe spezifische Oberfläche im Gegensatz zu bspw. Wollastonit auf. Partikelgröße und Aspektverhältnis sind vergleichbar. Wie Abbildung 6.39 zeigt, resultiert dies in einer sehr inhomogenen Morphologie mit sichtbaren Agglomeraten bei der Modifikation mit 20 Gew.-% Mica (feine Type) und einer Dispergierung im ÜKR gegenüber der analogen Formulierung, welche im 3WW dispergiert wurde. Die homogenere Morphologie resultiert auch ebenfalls in einer Verbesserung der spezifischen Druckfestigkeit um ca. 30 %.



**Abbildung 6.39** REM-Aufnahmen von 20 Gew.-% Wollastonit Submicro 4-15 bzw. Mica HLP5 modifizierten EN/B-IPDA Schäumen in der Übersicht (a-d) und im Detail (e-h), Dispergierung der Füllstoffe im ÜKR bzw. 3WW.

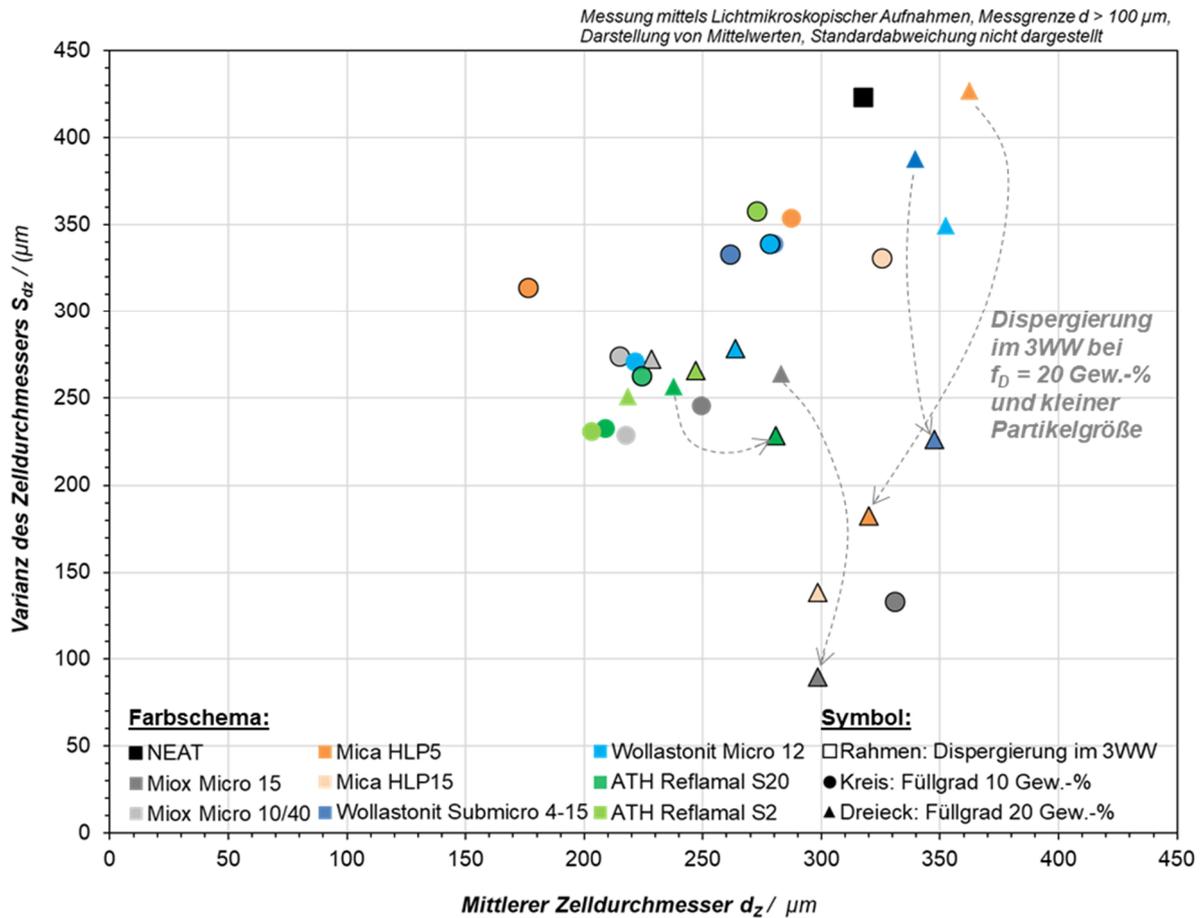
Ausgehend von einem im 3WW dispergierten Verstärkungssystem wird nun die Frage evaluiert, inwiefern die Form der Füllstoffpartikel eine signifikante Einflussgröße auf die resultierenden Schaumeigenschaften ist. Abbildung 6.40 zeigt hierzu einen Vergleich der Morphologie zwischen ATH (sphärisch), Wollastonit (nadelförmig) und Mica (plättchenförmig) in vergleichbarer Partikelgröße.



**Abbildung 6.40** REM-Aufnahmen von 10 Gew.-% Mica HLP15 (a), Wollastonit Micro 12 (b) bzw. ATH Reflamal S2 (c) modifizierten EN/B-IPDA Schäumen, Dispergierung der Füllstoffe im Dreiwalzwerk (3WW).

Bei größerer Partikelgröße und einem Füllgrad von 10 Gew.-% zeigt Mica (HLP 15) den größten Verstärkungseffekt (Druckfestigkeit und -modul), gefolgt von Wollastonit (Micro 12) und zuletzt ATH (Reflamal S2). Die Mica-modifizierten Proben weisen bei dem Füllgrad und der Partikelgröße ebenfalls die homogenste Morphologie auf (vgl. Abbildung 6.40). Bei Betrachtung der

Zellgrößenverteilung (Anhang Abbildung 10.13) ist ebenfalls der erhöhte Anteil von kleinen Zellen mit einem Durchmesser unter 50  $\mu\text{m}$  bei *Mica HLP15* modifizierten Schäumen im Vergleich zu *Wollastonit Micro 12* und zur ungefüllten Variante (*NEAT*) festzustellen. Abbildung 6.41 fasst die mittlere Zellgröße  $d_z$  und Zellgrößenvarianz  $S_{dz}$  (für Zellen > 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser, vgl. Abschnitt 5.2.3) zusammen.



**Abbildung 6.41** Zusammenfassung der mittleren Zelldurchmesser und deren Variation von partikelmodifizierten EN/B-IPDA Schäumen, Dispergierung ÜKR (links) vs. 3WW (rechts).

Die Variation des Zelldurchmessers  $S_{dz}$  wird dabei als kritisches Maß für die Homogenität des Schaums herangezogen. Hier erreichen 3WW-dispergierte Formulierungen mit einem Füllgrad von 20 Gew.-% an Miox Micro 15 und Mica HLP5 & 15 die niedrigsten Werte.

Bei 10 Gew.-% gefüllten Systeme sind die Differenzen zwischen ÜKR und 3WW dispergierten Systemen weniger deutlich ausgeprägt. Mit sämtlichen im 3WW dispergierten Varianten kann eine Reduzierung der Zellgrößenvarianz  $S_{dz}$  und somit eine Verbesserung der Homogenität der Morphologie gegenüber *NEAT* erzielt werden. Es kann zudem eine Tendenz zu höheren mittleren Zelldurchmessern  $d_z$  und geringerer Varianz  $S_{dz}$  mit erhöhtem Füllgrad bei 3WW dispergierten Formulierungen beobachtet werden. Dieser Zusammenhang ist besonders ausgeprägt bei Partikeln mit hoher spezifischer Oberfläche und hohem Aspektverhältnis wie Mica und Wollastonit.

Bei Mica HLP5 gefüllten Schäumen wird der Effekt besonders deutlich. Der im ÜKR dispergierte 20 Gew.-% Mica-modifizierte Schaum zeigt eine hohe Anzahl kleiner Zellen, jedoch ebenfalls auch eine hohe Anzahl vereinzelter sehr großer Zellen zwischen 1000 und 2100  $\mu\text{m}$  Zelldurchmesser. Durch die Dispergierung im 3WW kann die Bildung von Schaumzellen  $> 900 \mu\text{m}$  vollständig unterbunden werden. Die Zellgrößenverteilung konzentriert sich auf eine homogene Verteilung von Zellen  $< 700 \mu\text{m}$  Durchmesser, was auf eine wesentlich homogenere Partikel-dispergierung schließen lässt. In den mittels ÜKR dispergierten Proben (insbesondere bei Mica) sind im Detail gröbere Strukturen in der Bruchfläche erkennbar als nach einer Dispergierung im 3WW (vgl. Abbildung 6.39g & h). Die Dispergierung im ÜKR ist nicht ausreichend, um die Partikelagglomerate des Mica zu vereinzeln. Diesen Zusammenhang bestätigt auch die DOE, die zeigt, dass nur mittels 3WW bei einem Füllgrad von 20 ggü. 10 Gew.-% verringerte Variationen der Zelldurchmesser zu erzielen sind.

Laut statistischer Versuchsauswertung treten als Einflussgrößen auf die Morphologie die Haupteffekte Füllgrad, Partikeldimension und Partikelgröße auf. Wie zuvor beschrieben sind Füllgrad und Partikeldimension ebenfalls signifikant für die spezifische Druckfestigkeit. Mit 20 Gew.-% Füllgrad erhöht sich der bei 10 Gew.-% Füllgrad reduzierte mittlere Zelldurchmesser wieder (vgl. Abbildung 10.7). Die Variation des Zelldurchmesser wird mit 10 Gew.-% Füllgrad erheblich und mit erhöhtem Füllgrad nur noch geringfügig verringert. In Bezug auf den mittleren Zelldurchmesser liefern sphärische Füllstoffe im Allgemeinen den niedrigsten Wert. Die geringste Variation und somit homogenste Morphologie erzielen gemäß Abbildung 10.7 plättchenförmige Füllstoffe.

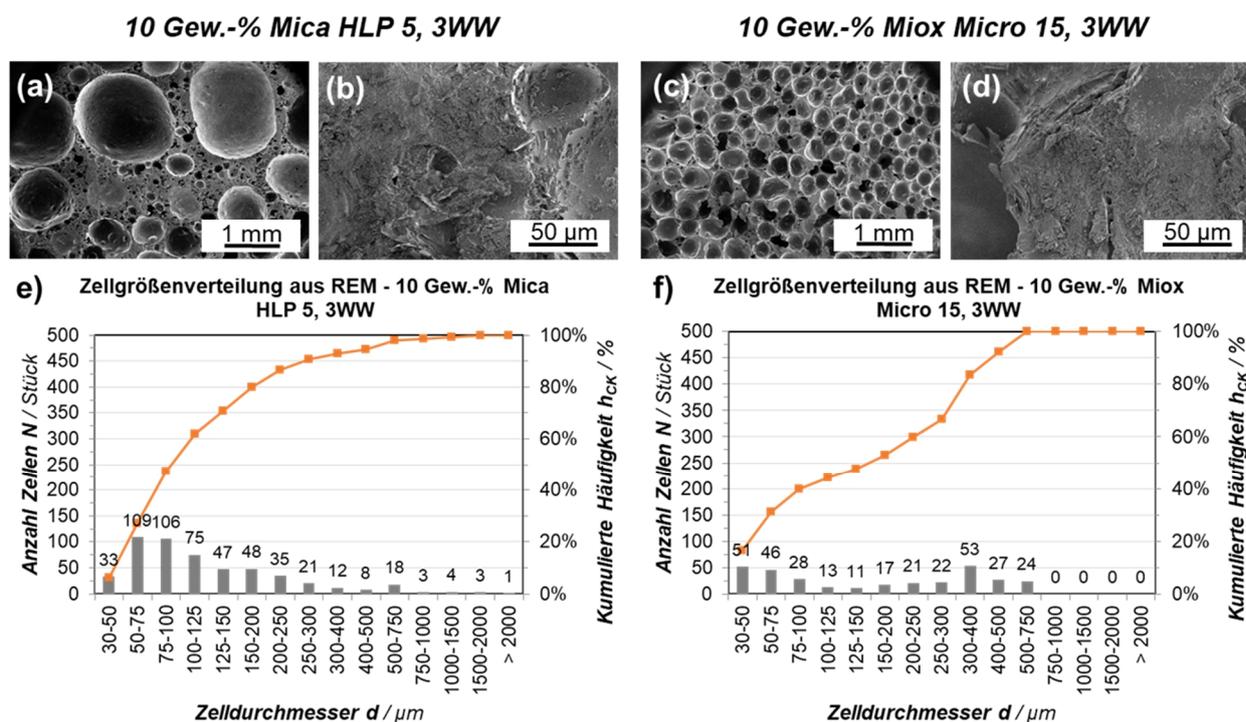
Eine geringe Partikelgröße führt zwar zu einem höheren mittleren Zelldurchmesser, jedoch bei geringerer Variation. Es ergibt sich nach Anhang Abbildung 10.9 eine homogenere Morphologie. Des Weiteren liegen Wechselwirkungseffekte mit Einfluss auf die Morphologie zwischen

Partikelgröße und -dimension vor. So resultieren insbesondere bei kleinen Partikelgrößen plättchenförmige Füllstoffe (Miox) in einem homogeneren Schaum mit geringerer Zellgrößenvariation. Partikeldimension und Dispergierungsmethode weisen ebenfalls nach Anhang Abbildung 10.10 eine signifikante Wechselwirkung auf die Variation der Zelldurchmesser auf. Der o. g. Vorteil plättchenförmiger Füllstoffe in Bezug auf die resultierende Morphologie setzt somit eine Dispergierung im 3WW voraus, insbesondere bei feineren Partikeln.

Sowohl mittlere Zellgröße als auch deren Variation verringern sich nach Abbildung 6.41 (rechts) bei höheren Füllgraden nahezu aller Partikelarten. Lediglich Miox zeigt gemäß Abbildung 6.42b bereits bei 10 Gew.-% Füllgrad eine sehr homogene Schaummorphologie im Vergleich zu Mica analoger Partikelgröße gemäß Abbildung 6.42a. Auch bei stärkerer Vergrößerung sind bei Miox-modifizierten Schäumen im Gegensatz zu Mica keine Agglomerate erkennbar (Abbildung 6.42 b vs. d). Dies ist insbesondere durch die signifikant niedrigere spezifische Oberfläche von *Miox Micro 15* von 1 - 2 m<sup>2</sup>/g [186] gegenüber *Mica HLP 5* von 10 m<sup>2</sup>/g [186] und somit geringere Agglomerationsneigung begründet. Die Partikel liegen somit stärker vereinzelt vor und können trotz geringerer spezifischer Oberfläche der Primärpartikel auch aufgrund der lamellaren Partikelstruktur [184] zur homogenen Nukleierung des Systems beitragen. Zudem weisen Partikel mit einer geringeren spezifischen Oberfläche auch eine verringerte Neigung zur Reagglomeration auf, welche insbesondere bei der Aushärtung bei erhöhtem Temperaturniveau auftritt. [117,210]

Die deutlich homogenere Morphologie von 20 Gew.-% *Mica HLP5* modifizierten Proben (Abbildung 6.39) im Vergleich zu der Morphologie mit 10 Gew.-% Füllgrad deutet auf gegenläufige Effekte hin. Ein höherer Füllgrad führt zu einem geringeren Partikelabstand und zu erhöhter Agglomeration. Jedoch wird auch die Viskosität des Systems erhöht, erkennbar an einer erhöhten Linienpressung in Abbildung 6.44, und somit die Reagglomeration erschwert. [210]

Die Zellgrößenverteilungen der Proben nach Abbildung 6.42 e/f zeigen, dass die Mica-modifizierten Proben einen höheren Anteil kleiner Zellen < 200 µm Durchmesser aufweisen. Dafür weisen Miox-modifizierte Schäume keine Zellen mit einem Durchmesser von über 750 µm auf. Die mittlere Zellgröße Miox-modifizierter Schäume ist somit geringer und die Morphologie homogener.

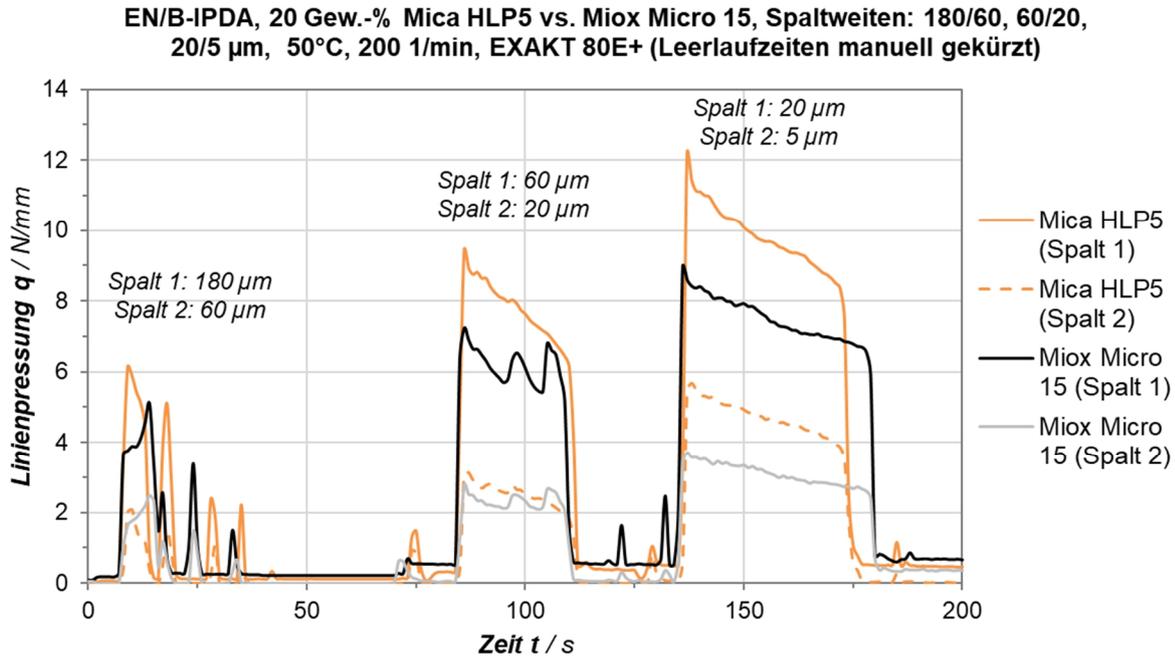


**Abbildung 6.42** Oben: REM-Aufnahmen von *Mica HLP5* (a, b) bzw. *Miox Micro 15* (c, d) modifizierten EN/B-IPDA Schäumen; unten: Zellgrößenverteilungen der Schäume (e, f).

Dass die Druckfestigkeit von Miox-modifizierten Proben nicht wesentlich höher ist als bspw. von Mica-modifizierten Proben, kann durch das geringe Aspektverhältnis von *Miox Micro 15* (7:1) begründet werden. Aus der Literatur ist der Zusammenhang von Aspektverhältnis der Partikel und der verstärkenden Wirkung bekannt. [211-213]

Die Variation der Zelldurchmesser kann als Maß für die Homogenität der Morphologie gemäß Abbildung 6.41 herangezogen werden. Beim Vergleich mit der Druckfestigkeit und dem Druckmodul nach Abbildung 6.37 ist erkennbar, dass insbesondere hochgefüllte Schäume mit einer geringen Variation der Zelldurchmesser hohe Druckfestigkeiten und -module erzielen.

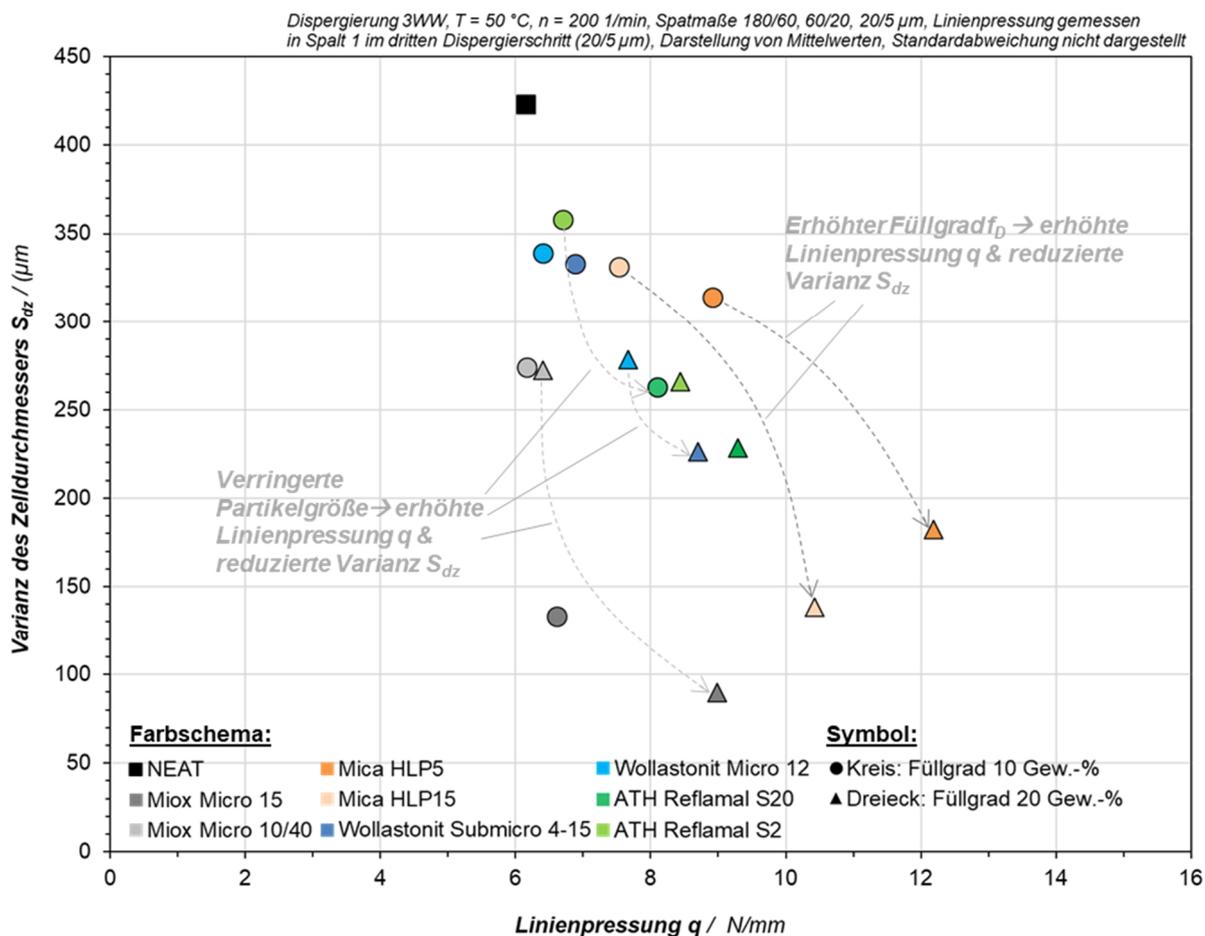
Bezüglich der Variation des Zelldurchmessers ergibt sich eine hohe Signifikanz gemäß DOE für die spezifische Oberfläche nach Anhang Abbildung 10.11. Bei Betrachtung der Profile der Linienpressung in der 3WW Dispergierung von Mica und Miox gemäß Abbildung 6.43 ist ebenfalls ein großer Unterschied erkennbar.



**Abbildung 6.43** Linienpressung  $q$  Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit 20 Gew.-% Mica HLP5 vs. Miox Micro 15, Spaltweiten (Spalt 1 / Spalt 2) 180/60, 60/20 und 20/5  $\mu\text{m}$  bei 50 °C, Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+.

Erwartungsgemäß weisen Systeme mit höherem Füllgrad im Allgemeinen eine höhere Linienpressung auf. Gleichzeitig weisen mit feineren Partikeln modifizierte Systeme eine höhere Linienpressung  $q$  und eine verringerte Zellgrößenvarianz  $S_{dz}$  auf. Die auftretende Linienpressung (gemessen im 3. Dispergierschritt, 1. Spalt) für Miox zeigt deutlich niedrigere Werte im Vergleich zu Mica mit analogem Füllgrad. Die Linienpressung erhöht sich durch stärkere Agglomeration und eine höhere Systemviskosität. Aufgrund ähnlicher Partikelform und -größe lässt auch dieses Ergebnis auf einen signifikanten Einfluss der höheren spezifischen Oberfläche und somit Agglomerationsneigung von Mica im Vergleich zu Miox schließen.

Der Anstieg der Linienpressung vom zweiten zum dritten Durchgang deutet auf eine erhöhte Viskosität und somit auf eine feiner werdende Agglomeratgröße hin. [48,118,194] Zudem führt eine höhere Linienpressung im finalen Dispergierschritt zu einer erhöhten realen Spaltweite (vgl. Abschnitt 6.3.2) und somit einer erhöhten Agglomeratgröße nach der Dispergierung. Abbildung 6.44 fasst die Linienpressung gegenüber der Variation der Zelldurchmesser  $S_{dz}$  zusammen.



**Abbildung 6.44** Zusammenfassung der Linienpressung gegenüber der Variation der Zelldurchmesser  $S_{dz}$  von EN/B-IPDA Schäumen, Dispergierung: 3WW.

Als Haupteffekte auf die Linienpressung mit hoher bis sehr hoher Signifikanz sind der Füllgrad und die Partikelgröße und deren Wechselwirkung zu nennen. So steigt die Linienpressung mit steigendem Füllgrad sowie mit sinkender Partikelgröße an. Beide Faktoren führen zu einer höheren Viskosität der Harzpaste und stärkerer Agglomeration. Es erfolgt ein höherer Anstieg der Linienpressung bei erhöhtem Füllgrad bei Partikeln kleinerer Größe im Vergleich zu größeren Partikeln. Zusätzlich kann eine hohe Signifikanz der spezifischen Oberfläche und der Wechselwirkung aus Füllgrad und spezifischer Oberfläche festgestellt werden (vgl. Abbildung 10.12). Es kann geschlussfolgert werden, dass der Anstieg der Linienpressung mit dem Füllgrad bei Partikeln höherer spezifischer Oberfläche aufgrund deren verstärkter Agglomerationsneigung deutlich stärker ausgeprägt ist.

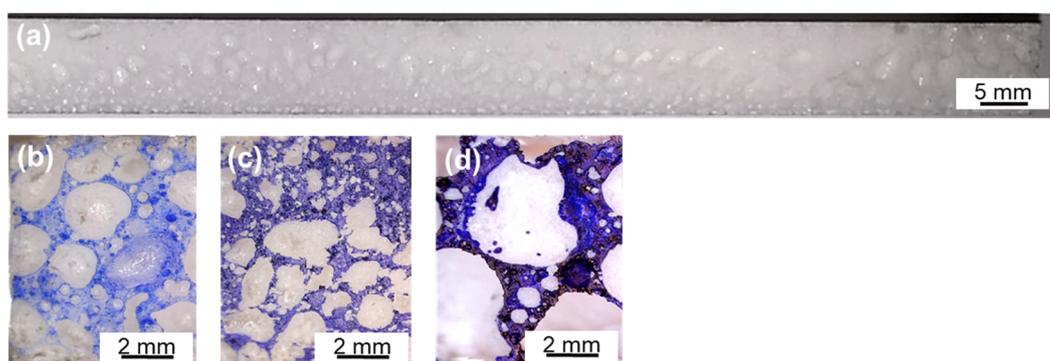
Abbildung 10.14 (Anhang) zeigt die Verläufe der Linienpressung von ATH- und Wollastonit-modifizierten Proben mit unterschiedlichen Partikelgrößen bei 20 Gew.-% Füllgrad. Beide Partikelsysteme zeigen, dass kleinere Partikelgrößen zu einer erhöhten Linienpressung mit abfallenden Linienpressungsverlauf während der Dispergierung führen, während höhere Partikelgrößen zu verstärktem Auftreten von Separationspeaks führen. Die Modifikation mit kleineren Partikeln führt somit zu einer erhöhten Systemviskosität, welche in einem stärkeren Mitnahmeeffekt der Partikel resultiert. Größere Partikel weisen eine geringere spezifische Oberfläche auf, was in einer verringerten Agglomerationsneigung und Linienpressung bei der Dispergierung resultiert. Nach Hollertz *et al.* findet in Epoxidharzen nach der Dispergierung im 3WW insbesondere bei erhöhten Temperaturen, also einer geringen Harzviskosität und hohen Diffusionsneigung, eine rasche Reagglomeration statt. [117] Somit können kleinere Mica und ATH-Typen keinen Vorteil im ausgehärteten Schaum bieten. Bei Miox mit geringer spezifischer Oberfläche ist ein gegenteiliger Effekt in Bezug auf die Druckfestigkeit zu beobachten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die mechanischen Eigenschaften partikelmodifizierter Schäume insbesondere vom Füllgrad, der verwendeten Dispergierungsmethode und der Partikelform bestimmt werden. Die Modifikation mit nadelförmigen Füllstoffen (Wollastonit) bietet den größten Vorteil in Bezug auf die dichtespezifische Druckfestigkeit der Schäume. Plättchenförmige Partikel eignen sich insbesondere zur Optimierung der Morphologie und der Drucksteifigkeit, wobei darauf zu achten ist, dass Partikel mit geringer spezifischer Oberfläche, welche eine geringere Agglomerationsneigung aufweisen, zu bevorzugen sind. Gemäß Literatur führen bspw. beim Vergleich von mit plättchen- und nadelförmigen Schichtsilikaten gefüllten kompakten Nanokompositen in Zug- und Biegeversuchen nadelförmige Silikate zu höheren Festigkeiten. [211] Die Zellwände werden verstärkt. Ein höherer Füllgrad, Dispergierung im 3WW vorausgesetzt, kann die Druckfestigkeit erhöhen. Für die dichtespezifische Druckfestigkeit ergeben sich jedoch keine Verbesserungen bei einem Füllgrad über 10 Gew.-%. Ein stark erhöhter Füllgrad (20 vs. 10 Gew.-%) von zur Agglomeration neigenden Partikeln (hohe spezifische Oberfläche, geringe Partikelgröße, *Mica HLP 5*) führt zu einer sinkenden Druckfestigkeit analog zur Literatur [105]. Eine erhöhte Linienpressung, z. B. durch einen erhöhten Füllgrad oder durch eine verringerte Partikelgröße, korreliert dabei gut mit einer verbesserten Homogenität der Schaummorphologie, was durch eingeschränktes Zellwachstum und -koaleszenz bei erhöhter Systemviskosität zurückzuführen ist.

Da dies jedoch nicht immer in verbesserten mechanischen Eigenschaften resultiert, kann das Fazit gezogen werden, dass die Druckfestigkeit der Schäume sowohl durch die mechanischen Eigenschaften der Matrix, beeinflusst durch verstärkende Partikel, als auch durch die Morphologie beeinflusst wird. Dieses Ergebnis korreliert mit den Ergebnissen von der ersten Versuchsphase, dargestellt in Abschnitt 6.1. Auch hier wirkt die Modifikation mit beispielsweise ATH-Partikeln überproportional verstärkend im Vergleich zum Anstieg der relativen Dichte, was auf eine mechanische Verstärkungswirkung innerhalb der Zellwände sowie der Morphologie hindeutet.

### 6.3.5 Prozessanpassung für die Herstellung großvolumiger Schaumplatten

Die Änderungen des Schaumkörpervolumens, des Werkzeugs und der Temperiermethode erfordern eine erneute Bewertung der Prozessparameter. Abbildung 6.45 zeigt die Morphologie im Querschnitt einer ungefüllten *NEAT* Platte mit einer Dichte von  $300 \text{ kg/m}^3$  und einer Dicke von 10 mm, ausgehärtet gemäß Abschnitt 5.2.3 ohne Vorwärmung bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  (Haltezeit 60 min).

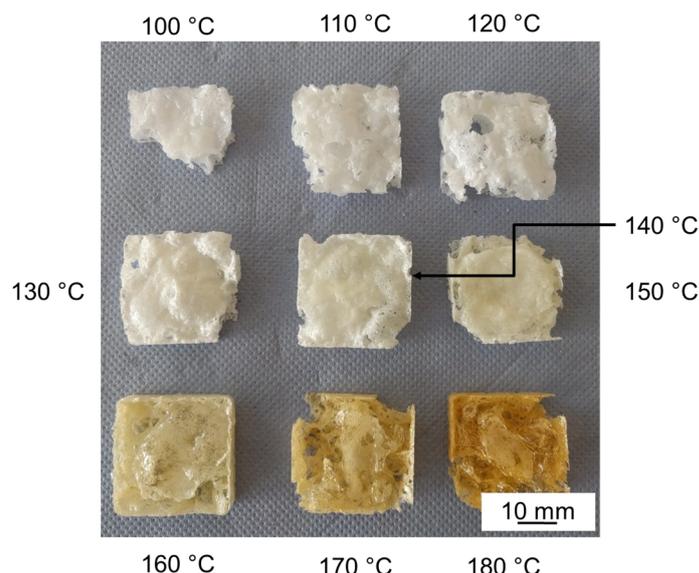


**Abbildung 6.45** Lichtmikroskopie des Querschnitts einer Schaumplatte EN/B-IPDA *NEAT*, Dichte  $300 \text{ kg/m}^3$ , Dicke 10 mm, Aushärtung 60 min bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  (a), Referenzschaum aus Blockwerkzeug  $30 \times 30 \times 10 \text{ mm}^3$  (b), Detail Probenplatte Mitte (Probe 5, c), Detail Probenplatte Randbereich (Probe 2, d).

Deutlich zu erkennen sind die stark abweichenden Zellgrößen im oberen und unteren Bereich der Platte sowie zum Rand der Platte. Die Druckfestigkeit sinkt abhängig von der Position der entnommenen Proben von  $6,10 \pm 0,53 \text{ MPa}$  (Referenz *NEAT* aus dem Block-Werkzeug) auf  $3,99 \pm 1,16 \text{ MPa}$  (Schnittmuster gemäß Abbildung 5.4, Proben 4,6,7). Bei zuvor gefertigten 2 bzw. 5 mm dicken Probenplatten ist dieses Problem weniger signifikant. Die Herstellung der EN/B-IPDA Dispersion erfolgte nach Abschnitt 6.3.3. Die Platten wurden aus einem Batch hergestellt,

um Störeinflüsse durch etwaige Fehlereinflüsse durch z. B. Carbamat oder Lagerdauer auszu-schließen.

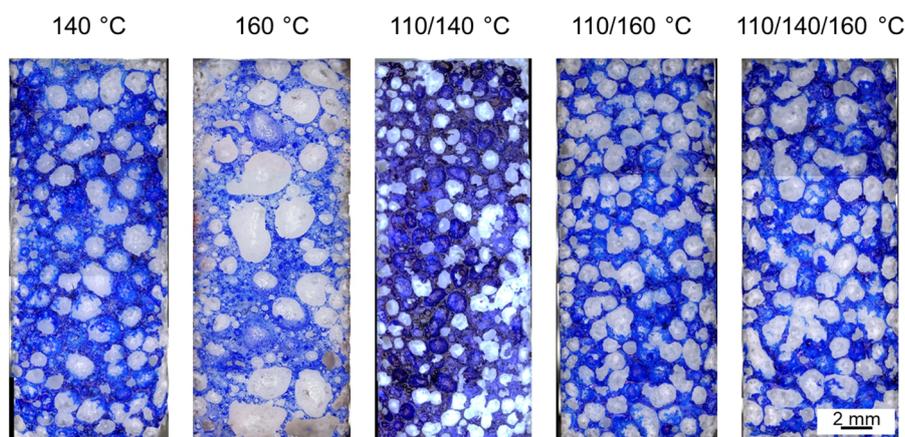
Als Begründung für die inhomogene Morphologie der Schaumplatten kann die ungleichmäßige Wärmeverteilung in der Kavität in Verbindung mit der geringen Wärmeleitfähigkeit der Schäume angenommen werden (z. B. *Sicom PB400*:  $0,13 \text{ W/(m } ^\circ\text{C)}$  [189]). Der Wärmeeintrag und somit die beschleunigte  $\text{CO}_2$ -Freisetzung durch Carbamatzerersetzung erfolgt primär nahe der Kavitätenwand. Es ergibt sich eine schnellere  $\text{CO}_2$ -Freisetzung in den Randbereichen und im unteren Bereich der Proben. Da im Rahmen dieser Arbeit auf eine langwierige Vorvernetzung mit nicht geblocktem IPDA verzichtet wird, wird eine Prozessoptimierung über einen zweistufigen Härtezyklus angestrebt. Ziel ist es, eine langsamere  $\text{CO}_2$ -Freisetzung und kontrollierte Erhöhung der Viskosität zu erzielen. Nach Abbildung 6.1 (Abschnitt 6.1.1) liegt der Reaktionspeak von EN mit ungeblocktem IPDA bei  $110 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Der Zersetzungsonset von B-IPDA liegt bei  $82 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Es wird demnach im Temperaturbereich  $82 - 110 \text{ } ^\circ\text{C}$  bereits eine geringe Menge IPDA und  $\text{CO}_2$  freigesetzt und es findet eine Vernetzung statt. Gemäß Abbildung 6.1 (Abschnitt 6.1.1) wird jedoch erst eine geringe Reaktionsenthalpie vom EN/B-IPDA System bei dieser Temperatur freigesetzt. Abbildung 6.46 zeigt freigesäumte EN/B-IPDA Proben, welche 60 min bei Temperaturen zwischen  $100$  und  $180 \text{ } ^\circ\text{C}$  ausgehärtet wurden.



**Abbildung 6.46** In offenem Werkzeug frei geschäumte EN/B-IPDA NEAT Proben, eingestellte Dichte  $300 \text{ kg/m}^3$ , bei variiertes Prozesstemperatur.

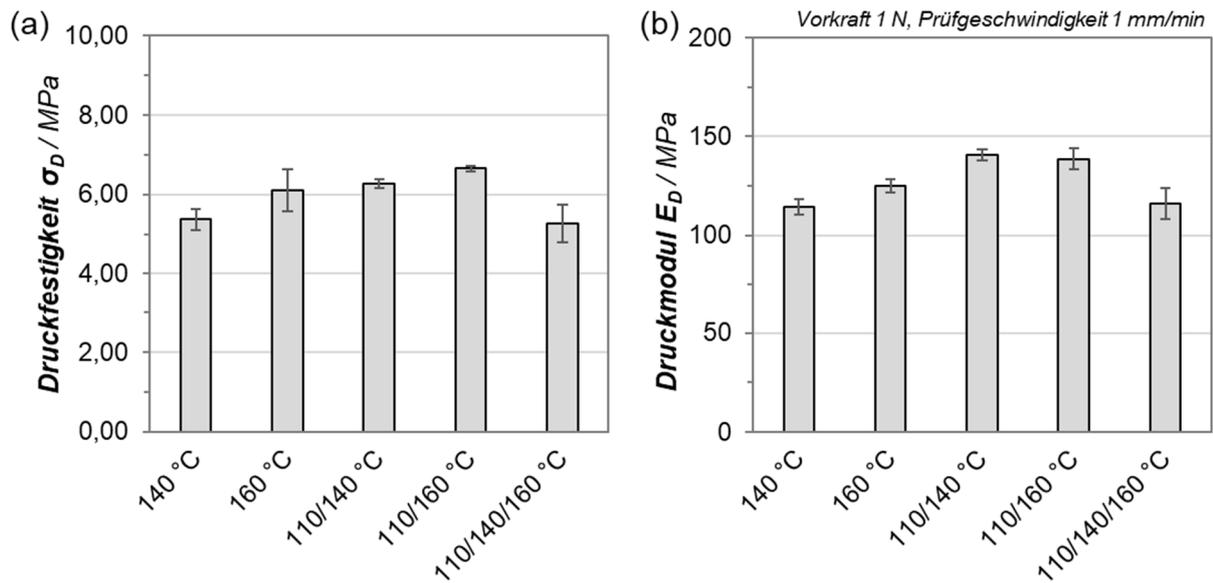
Proben, die bei 90 °C verarbeitet werden, konnten aufgrund mangelnder Aushärtung nicht entformt werden. Auch bei 100 °C findet keine vollständige Aushärtung statt. Eine Vernetzung des Schaums unter 110 °C ist somit nicht möglich. Daher wird 110 °C für die erste Temperaturstufe gewählt.

Gemäß Vorversuchen beträgt die Verzögerung zwischen automatischem Beginn der Haltezeit der Heizpresse (bei Erreichen der Solltemperatur gemäß Thermofühlern) und der homogenen Einstellung der Solltemperatur 160 °C in der Kavität ca. 20 min. Daher wurde eine Mindeststandzeit von 25 min eingestellt. Die vollständige Aushärtung des Systems erfolgt anschließend bei einer Temperatur von 160 °C. Im Rahmen von Versuchen mit klein skalierten Blockproben (30 x 30 x 10 mm<sup>3</sup>) wurden die Prozessvarianten gemäß Abbildung 6.47 getestet. Die erhöhte Temperatur (140 bzw. 160 °C) wurde jeweils für 30 min gehalten. Wie deutlich zu erkennen ist, erzielt man mit einer zweistufigen Aushärtung bei 110/160 °C eine deutlich homogenere Morphologie im Vergleich zur einstufigen Aushärtung bei 160 °C.



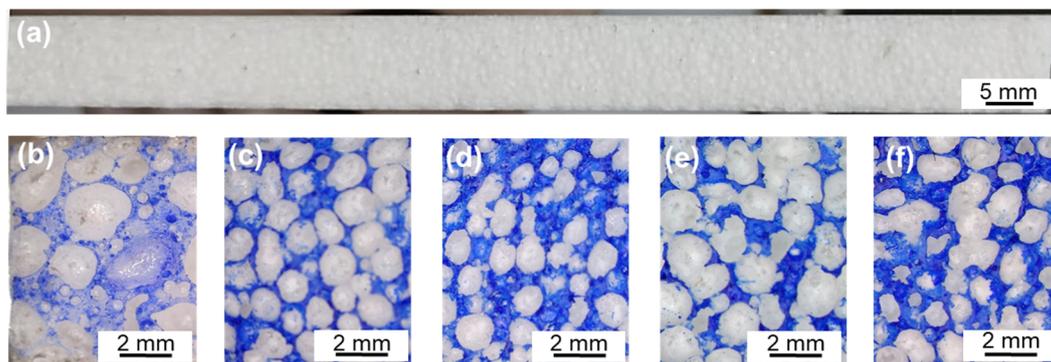
**Abbildung 6.47** Lichtmikroskopischer Querschnitt EN/B-IPDA NEAT Schaumproben mit variierter Prozesstemperatur/-zeit.

Die mittlere Zellgröße und Varianz (nach REM) der Schaumproben im Blockwerkzeug (30 x 30 x 10 mm<sup>3</sup>) hat sich durch die Prozessanpassung von  $147 \pm 226 \mu\text{m}$  auf  $161 \pm 192 \mu\text{m}$  verändert – also eine leichte Erhöhung des mittleren Durchmessers bei gleichzeitig geringerer Varianz und somit einer homogenen Morphologie. Bei Betrachtung der mechanischen Eigenschaften der Schäume in Abbildung 6.48 bietet die Variante 110/160 °C somit auch die besten Druckeigenschaften.



**Abbildung 6.48** Druckfestigkeit (a) und Druckmodul (b) von EN/B-IPDA NEAT Schäumen mit variiertem Prozess-temperatur/-zeit.

Aufgrund o.g. Verzögerungen für die Temperierung der Kavität im Plattenwerkzeug wurde eine Haltezeit bei 160 °C von 50 min gewählt. Es ergibt sich das Temperaturprofil gemäß Anhang Abbildung 10.15. Zur Ermittlung der optimalen Haltezeit für die erste Temperaturstufe (110 °C) wurden Versuche im Plattenmaßstab durchgeführt. Abbildung 6.49 zeigt die Morphologie der Proben 4, 6 und 7 der erzeugten Platten mit 25 min bzw. 40 min Haltezeit bei 110 °C.



**Abbildung 6.49** Lichtmikroskopie des Querschnitts einer Schaumplatte EN/B-IPDA NEAT, Dichte 300 kg/m<sup>3</sup>, Dicke 10 mm, Aushärtung 25 min bei 110 °C & 50 min bei 160 °C (a), Referenzschaum 60 min bei 160 °C (b), Probenplatte Mitte Aushärtung 25 min bei 110 °C & 50 min bei 160 °C (Probe 5, c) sowie Randbereich (Probe 2, d), Probenplatte Mitte Aushärtung 40 min bei 110 °C & 50 min bei 160 °C (Probe 5, e), Randbereich (Probe 2, f).

Es ergibt sich eine homogenere Morphologie mit 25 min Standzeit bei 110 °C. Die Druckfestigkeit der Proben mit einer Haltezeit von 25 min bei 110 °C weisen eine Druckfestigkeit von  $6,6 \pm 0,8$  MPa auf und somit Werte nahe der Referenz. Probenplatten, welche eine Standzeit von 40 min bei 110 °C erfahren haben, weisen lediglich eine Druckfestigkeit von  $3,8 \pm 0,4$  MPa auf.

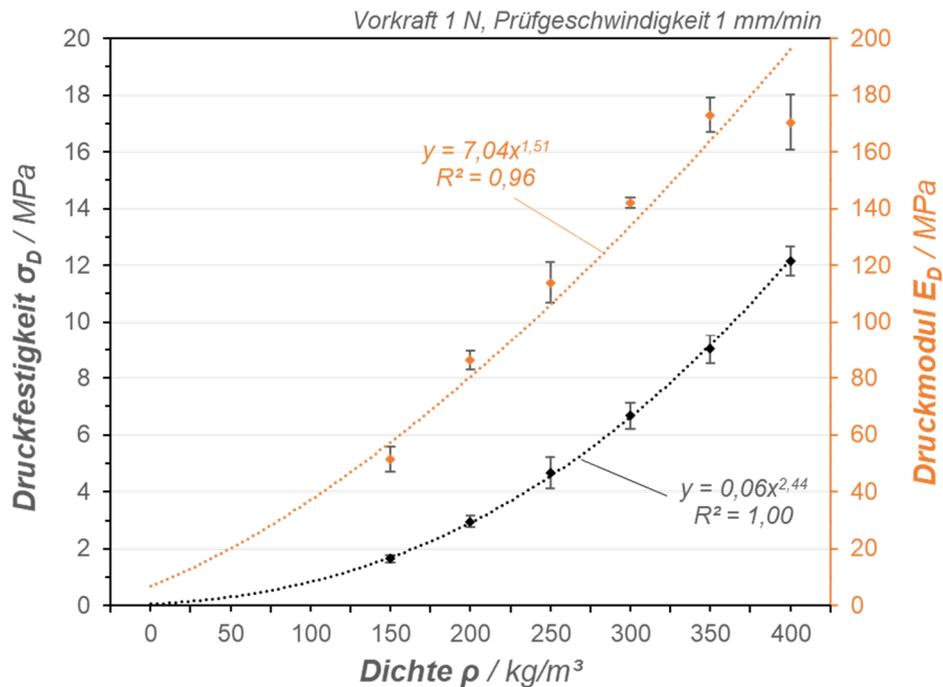
Es konnte somit eine signifikante Optimierung der Schaummorphologie über einen zweistufigen Härtungsprozess mit 110 °C (Standzeit 25 min) und 160 °C (Standzeit 50 min) erzielt werden. Analog zu einer Vorvernetzung, z. B. nach Bethke *et al.* [85], wird durch verlangsamteten Carbamatzerfall und Reaktionskinetik eine homogenere Netzwerkbildung ermöglicht. Dabei konnten vergleichbare Werte für die Druckfestigkeit im Vergleich zur Referenz aus den Block-Proben ( $30 \times 30 \times 10$  mm<sup>3</sup>, Laborofen) erzielt werden. Je nach Position der REM Aufnahme variiert die Zellgrößenverteilung von *NEATD03* von  $173 \pm 293$  µm (Probe 10 Randbereich gemäß Abbildung 5.5). gegenüber  $108 \pm 199$  µm (Probe 8 Mitte). Die Zellgrößenverteilung (Anhang Abbildung 10.17) zeigt, dass durch die Prozessanpassung im Block-Werkzeug die Bildung großer Zellen mit einem Durchmesser über 750 µm verhindert werden konnte. Für Plattenproben konnte die Bildung von Zellen oberhalb 2000 µm im Randbereich (Probe 10) und über 1500 µm (Probe 8) im mittleren Bereich unterbunden werden.

Die Parameter werden für alle weiteren Versuche verwendet. Der Speichermodul  $G'$  der Probe mit zweistufigem Fertigungsprozess nach Abbildung 6.53 zeigt auch für das Block-Werkzeug erhebliche Steigerungen. Dies deutet wie bereits erwähnt auf ein effizientere Netzwerkbildung im zweistufigen Härtungsprozess hin, begründet durch die verringerte Reaktionskinetik aufgrund niedriger Prozesstemperatur im ersten Aushärtungsschritt (bei  $T = 110$  °C) und somit verlängertem Carbamatzerfall. Die Glasübergangstemperatur  $T_G$  nach Maximum  $\tan \delta$  verändert sich nicht signifikant.

### **6.3.6 Einfluss der Dichte auf die Eigenschaften flammenschutzmodifizierter Carbamat-Epoxidharzschäume**

Eine geringe Dichte ist für die meisten Anwendungen von Polymerschäumen entscheidend für die Materialauswahl. Jedoch beeinflusst die eingestellte Schaumdichte signifikant die mechanischen Eigenschaften der Schäume. Daher wird, basierend auf der am Besten bewerteten kombinierten FSM-Formulierung *APP+DOP+MP* gemäß Abschnitt 6.2.5 eine Studie zum Einfluss der Schaumdichte auf die mechanischen Druckeigenschaften durchgeführt.

Druckmodul und Druckfestigkeit der Schäume gemäß Abbildung 6.50 steigen erwartungsgemäß mit der Dichte bzw. der relativen Dichte (Quotient aus Schaumdichte und ungeschäumter Dichte) an. Dies entspricht dem erwarteten Verhalten nach Ashby [69], qualitativ dargestellt in Abbildung 2.5.

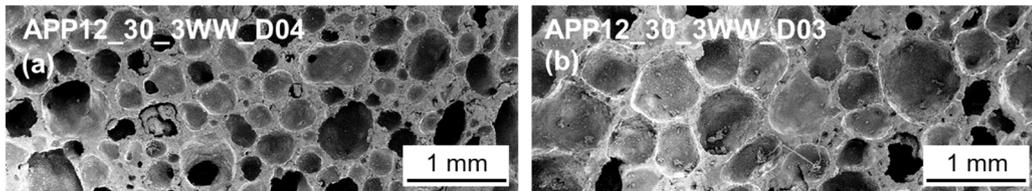


**Abbildung 6.50** Druckfestigkeit  $\sigma_D$  und -modul  $E_D$  von Formulierung APP+DOP+MP in Abhängigkeit von der Schaumdichte  $\rho$  mit potenzieller Annäherung  $y$  und Bestimmtheitsmaß  $R^2$ .

Zum Vergleich sind theoretische Potenzextrapolationen der Steifigkeit  $E_D$  und Bruchspannung  $\sigma_D$  dargestellt. Es kann festgestellt werden, dass der in Abschnitt 2.2.1 dargestellte Zusammenhang gemäß Formel 1 und 2 nur mit geänderten Faktoren für die Druckeigenschaften der hier betrachteten FSM gefüllten Schäume anwendbar ist. So liegt der Faktor  $n_D$  gemäß Formel 1 für die Abbildung des Druckmoduls  $E_D$  1,51 statt 1,7 wie für PUR-Schäume und  $n_D$  gemäß Formel 2 für die Abbildung der Druckfestigkeit  $\sigma_D$  2,44 statt 2,1 für PUR-Schäume. Insbesondere für das Modell der Druckfestigkeit  $\sigma_D$  kann somit ein hohes Bestimmtheitsmaß  $R$  im Dichtebereich zwischen 150 und 400  $\text{kg/m}^3$  erzielt werden. [70,71]

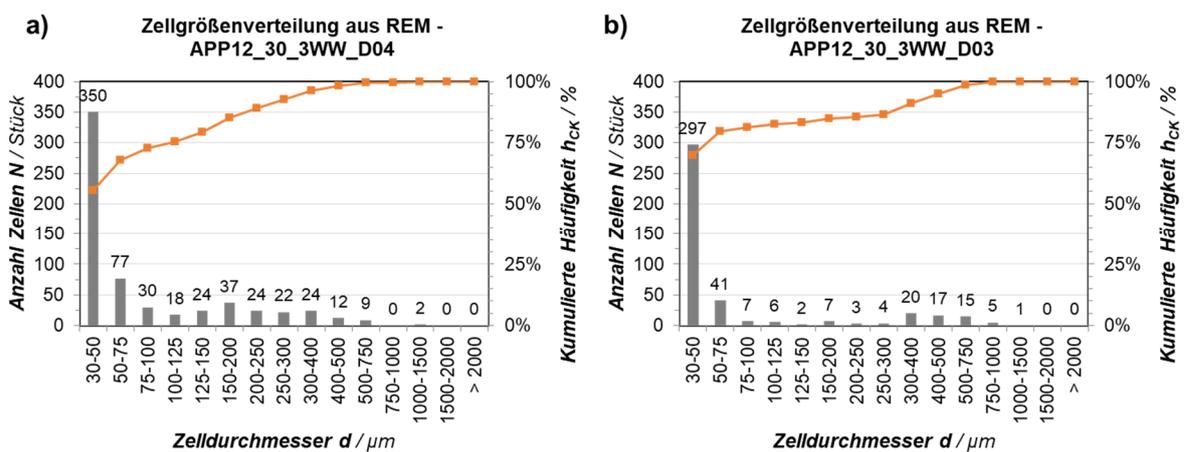
Abbildung 6.51 zeigt beispielhaft die Morphologie von 30 Gew.-% APP gefüllten Schäumen identischer Prozessroute (Dispergierung 3WW) mit einer Zieldichte von 420  $\text{kg/m}^3$  (a) und 280  $\text{kg/m}^3$

(b). Der Schaum mit einer Dichte von  $420 \text{ kg/m}^3$  weist eine mittlere Zellgröße von  $103 \pm 127 \mu\text{m}$  auf, während der analoge Schaum mit einer Dichte von  $280 \text{ kg/m}^3$  eine mittlere Zellgröße von  $109 \pm 171 \mu\text{m}$  aufweist, also eine geringfügig höhere mittlere Zellgröße mit einer signifikant höheren Varianz. Die Glasübergangstemperatur  $T_G$  nach Maximum  $\tan \delta$  wird durch die Dichteänderung nicht signifikant beeinflusst.



**Abbildung 6.51** REM-Aufnahmen von 30 Gew.-% APP modifizierten EN/B-IPDA Schäumen, Dichte  $420 \text{ kg/m}^3$  (a) bzw.  $280 \text{ kg/m}^3$  (b), analoge Prozessroute gemäß 6.3.3.

Bei Betrachtung der Zellgrößenverteilung gemäß Abbildung 6.52 fällt ein höherer Anteil an Zellen mit einem größeren Durchmesser als  $300 \mu\text{m}$  bei der Probe geringerer Dichte auf (*APP12\_30\_3WW\_D03*). Die für die Proben resultierenden Kennwerte gemäß Tabelle 6.13 zeigen erwartungsgemäß eine wesentlich höhere Druckfestigkeit und -steifigkeit der Proben mit erhöhter Dichte.



**Abbildung 6.52** Zellgrößenverteilung anhand REM-Aufnahmen im mittleren Probenquerschnitt von 30 Gew.-% APP12-modifizierten Schäumen mit Dichte  $420$  (a) bzw.  $280 \text{ kg/m}^3$  (b).

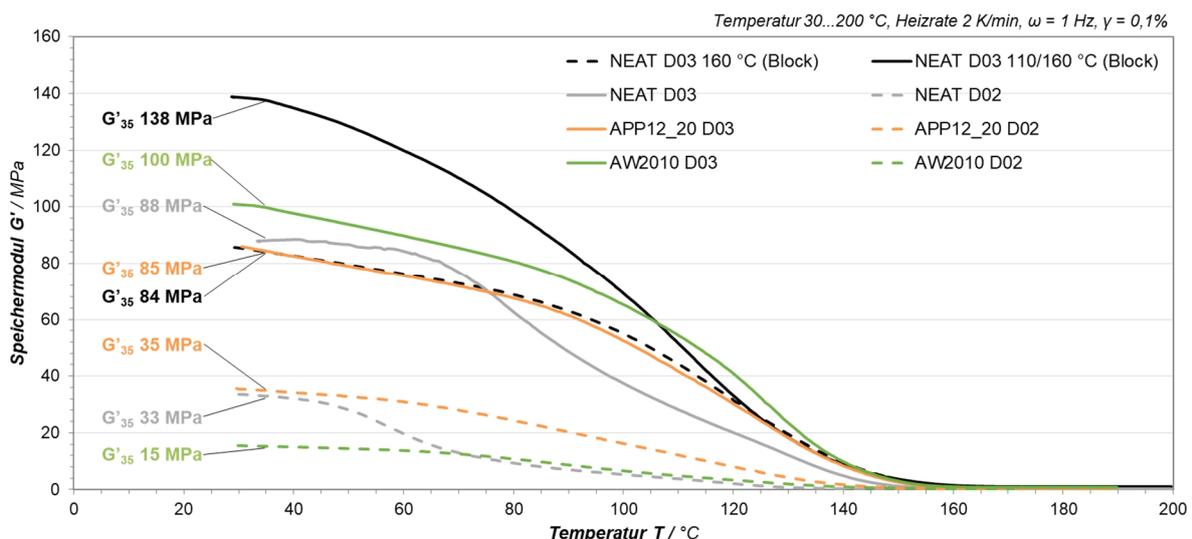
Um die Dichte der resultierenden Schäume zu verringern, wird zunächst der APP-Füllgrad von 30 auf 20 Gew.-% reduziert, da dies nach 6.2.2 und 6.2.5 ebenfalls für ausreichende Flammschutz-

eigenschaften gemäß UL94 HB und V-0 ausreicht. Abbildung 10.16 (Anhang) zeigt die Linienpressung beider APP-Füllgrade im Vergleich. Erwartungsgemäß kann durch den reduzierten Füllgrad eine geringere Linienpressung  $q$  und somit eine feinere Dispergierung erzielt werden.

**Tabelle 6.13** Zusammenfassung Kennwerte 30 Gew.-% APP modifizierten Schäumen mit variabler Dichte  $\rho$  nach Dispergierung im 3WW, Glasübergangstemperatur  $T_G$ , Erlöschenszeit (UL94 HB)  $t_E$ , Druckmodul  $E_D$  und -festigkeit  $\sigma_D$ .

Probe	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$T_G$ [°C]	$t_E$ [s]	$E_D$ [MPa]	$\sigma_D$ [MPa]
APP12_30_3WW_D04	417 ± 18	155	0,2 ± 0,0	181 ± 17	10,4 ± 0,3
APP12_30_3WW_D03	292 ± 2	158	0,2 ± 0,0	122 ± 5	4,8 ± 0,3

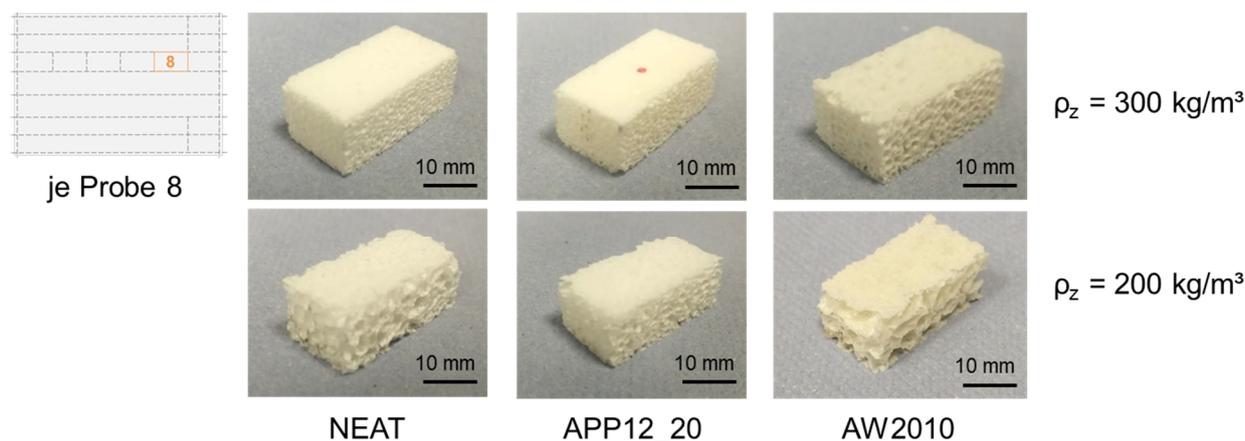
Abbildung 6.53 zeigt für nicht (*NEAT*) partikelmodifizierte sowie APP (*APP12\_20*) bzw. APP und zusätzlich zur mechanischen Verstärkung Wollastonit-additivierten Epoxidharzschäume (*AW2010*) den Verlauf des Speichermoduls  $G'$  aus der DMA. Wollastonit wird an dieser zur mechanischen Verstärkung eingesetzt, da es nach Abschnitt 6.3.4 den signifikantesten Effekt in Bezug auf die dichtetpezifische Druckfestigkeit  $\sigma_{DS}$  hat.



**Abbildung 6.53** Speichermodul  $G'$  über Temperatur  $T$  von EN-Schäumen *NEAT* (Block) bei angepasster Prozesstemperatur sowie aus Plattenwerkzeug (Dicke 10 mm) *NEAT*, mit 20 Gew.-% (*APP12\_20*) sowie zusätzlich 10 Gew.-% Wollastonit (*AW2010*),  $G'$  bei  $T = 35$  °C ( $G'_{35}$ ) hervorgehoben.

Es kann geschlussfolgert werden, dass die Verringerung der Dichte von 300 (D03) auf 200 kg/m<sup>3</sup> (D02) mit einer signifikanten Verringerung des Speichermoduls  $G'_{35}$  einhergeht. Des Weiteren kann geschlussfolgert werden, dass die Modifikation mit APP bei einer Dichte von 300 kg/m<sup>3</sup>, im Gegensatz zum einstufigen Schäumprozess im Blockwerkzeug, keinen positiven Einfluss auf  $G'_{35}$  zeigt (vgl. Abbildung 6.35). Die kombinierte Modifikation mit 20 Gew.-% APP und 10 Gew.-% Wollastonit zeigt jedoch einen positiven Effekt auf  $G'_{35}$ .

Bei einer Dichte von 200 kg/m<sup>3</sup> ergibt sich jedoch durch die irreguläre Morphologie der APP- und Wollastonit-additivierten Schäume (vgl. Abbildung 6.54 sowie Tabelle 6.14) ein gegenteiliger Effekt. Insgesamt unterliegen die Schaumproben bei Zieldichte  $\rho_z$  200 kg/m<sup>3</sup> aufgrund einer groben Morphologie hohen Schwankungen. Es ergibt sich aus diesem Grund, insbesondere bei Probe *NEAT D02*, ebenfalls ein signifikanter Abfall im  $T_G$  (vgl. Tabelle 6.14).



**Abbildung 6.54** Ausschnitt aus EN/B-IPDA Schaumplatten (Probe 8, vgl. Abbildung 5.5) *NEAT*, *APP\_20* sowie *APP\_20\_WOT\_10* mit eingestellter Dichte  $\rho_z$  von 300 (oben) sowie 200 kg/m<sup>3</sup> (unten).

Tabelle 6.14 fasst die relevanten Eigenschaften von *NEAT*, APP- (*APP12\_20*) und APP-Wollastonit-modifizierten (*AW2010*) Epoxidharzschäumen mit variiert Dichte zusammen. Dabei wird deutlich, dass durch die Kombination aus APP und Wollastonit als zusätzlichem Verstärkungsstoff keine Verbesserung der Druck- oder Brandeigenschaften erzielt werden kann. Es wird deutlich, dass sowohl ein reduzierter Füllgrad bei APP-modifizierten Schäumen als auch eine reduzierte Dichte zu einer leichten Verschlechterung der Erlöschenszeit führen. Die Morphologie der Schäume verschlechtert sich deutlich, sowohl in der mittleren Zellgröße  $d_z$  als auch deren

Varianz. Im Vergleich zur Morphologie ( $161 \pm 192 \mu\text{m}$ ) der *NEAT D03* Probe aus dem Blockwerkzeug ( $30 \times 30 \times 10 \text{ mm}^3$ ) mit analogem, zweistufigem Schäumprozess liegt dennoch eine inhomogenere und gröbere Morphologie vor. In den Zellgrößenverteilungen (Anhang Abbildung 10.18) sind höhere Anteile an großen Zellen bei geringerer Dichte zu erkennen, insbesondere bei *NEAT* und *AW2010*.

Sowohl Druckmodul als auch -festigkeit sinken erwartungsgemäß bei einer Reduzierung der Schaumdichte signifikant ab (vgl. Abschnitt 2.2). Der Einfluss der Schaumdichte auf die Druckfestigkeit überwiegt im Vergleich zum Einfluss der APP-Füllgrade.

**Tabelle 6.14** Kennwerte von EN/B-IPDA Schaumplatten ( $160 \times 110 \times 10 \text{ mm}^3$ ) mit Zieldichte  $\rho_z$  200 (*DO2*) bzw. 300  $\text{kg/m}^3$ : (*D03*), unmodifiziert (*NEAT*), 20 Gew.-% APP12 (*APP12\_20*), 20 Gew.-% APP12 & 10 Gew.-% Wollastonit Submicro 4-15 (*AW2010*); Kennwerte: Dichte  $\rho$ , Zelldurchmesser  $d_z$  (Probe 10 **Abbildung 5.5**), Erlöschenszeit  $t_E$  in UL94 HB (mod.),  $T_G$ , Druckmodul  $E_D$ , Druckfestigkeit  $\sigma_D$ .

Probe	$\rho^*$ [ $\text{kg/m}^3$ ]	$d_z^{**}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$t_E$ [s]	$T_G$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$E_D$ [MPa]	$\sigma_D$ [MPa]
NEAT D03	$290 \pm 13$	$173 \pm 293$	$63,9 \pm 12,5$	149	$144 \pm 4$	$6,9 \pm 0,5$
NEAT D02	$186 \pm 8$	$202 \pm 415$	$42,8 \pm 4,9$	131	$81 \pm 8$	$2,9 \pm 0,3$
APP12_20 D03	$302 \pm 6$	$132 \pm 233$	$0,8 \pm 0,3$	154	$154 \pm 10$	$7,3 \pm 0,1$
APP12_20 D02	$190 \pm 2$	$175 \pm 347$	$2,0 \pm 1,0$	150	$81 \pm 8$	$2,4 \pm 0,2$
AW2010 D03	$323 \pm 14$	$149 \pm 261$	$3,7 \pm 1,6$	153	$128 \pm 12$	$4,9 \pm 0,5$
AW2010 D02	$192 \pm 9$	$163 \pm 345$	$8,3 \pm 1,6$	152	$52 \pm 19$	$1,5 \pm 0,6$

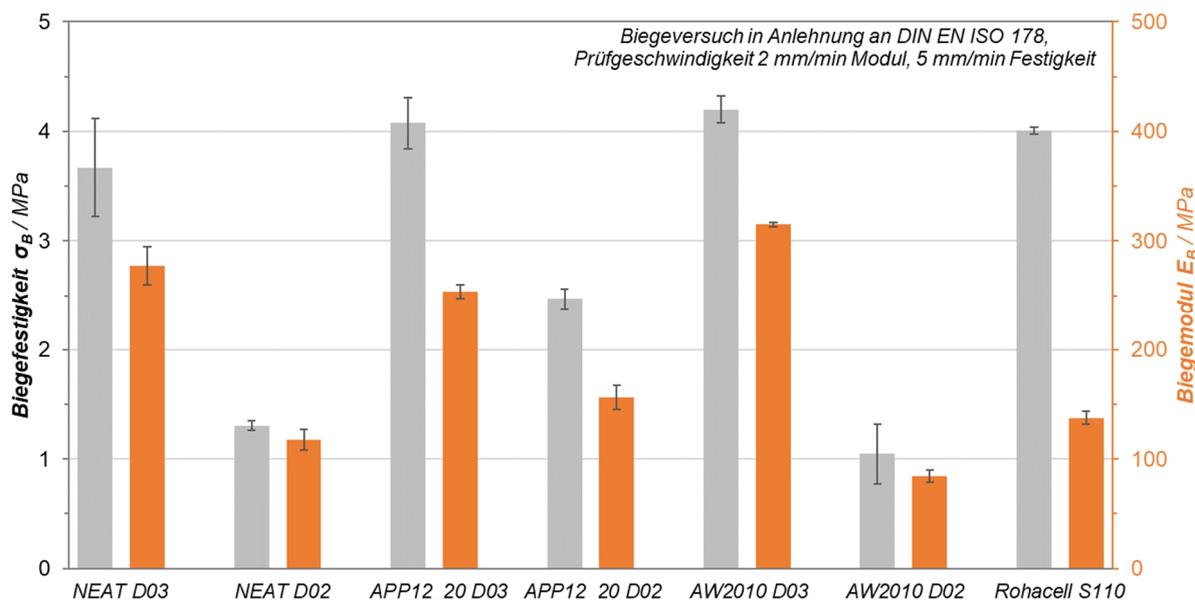
\*z.T. Dichtabweichung durch Massenverlust; \*\*Mittlere Zellgröße und Standardabweichung gemäß REM

Zusätzlich wurden die Biegeeigenschaften der Schäume gemäß Abschnitt 5.2.6 evaluiert. In Abbildung 6.55 kann eine Steigerung der Biegefestigkeit und des Biegemoduls durch eine zusätzliche Verstärkung mit Wollastonit festgestellt werden bei einer Dichte von  $300 \text{ kg/m}^3$ . Bei geringerer Dichte fallen beide Kennwerte durch die zusätzliche Modifikation mit Wollastonit jedoch signifikant ab. Durch die zusätzliche Partikelfüllung steht eine geringere Menge polymere

Matrix zur Schaumbildung zur Verfügung. Wie in Abbildung 6.54 erkennbar ist, kommt es zur Zellkoaleszenz und zu einer weniger homogen ausgeprägten Schaummorphologie.

Auffällig ist der ausgeprägte Abfall von der Druckfestigkeit zur Biegefestigkeit insbesondere bei nicht partikelgefüllten Schaumproben (*NEAT*) und geringer Schaumdichte im Vergleich zu partikelgefüllten Schäumen (*APP12\_20*, *AW2010*). Für die Biegeeigenschaften von Schäumen sind neben den Druck- auch die Zugeigenschaften relevant. Die Zugfestigkeit hängt dabei deutlich stärker von eventuellen Defekten und einzelnen großen Zellen ab im Vergleich zur Druckfestigkeit. [69] Die Verbesserung der Biegefestigkeit und Zugfestigkeit von Schäumen durch Füllstoffe ist ebenfalls aus der Literatur bekannt. [101,105] Da sich bei Schäumen mit geringer Dichte die Partikel in dünneren Zellwänden konzentrieren, treten durch die Partikelmodifikation induzierte Effekte potenziell verstärkt auf.

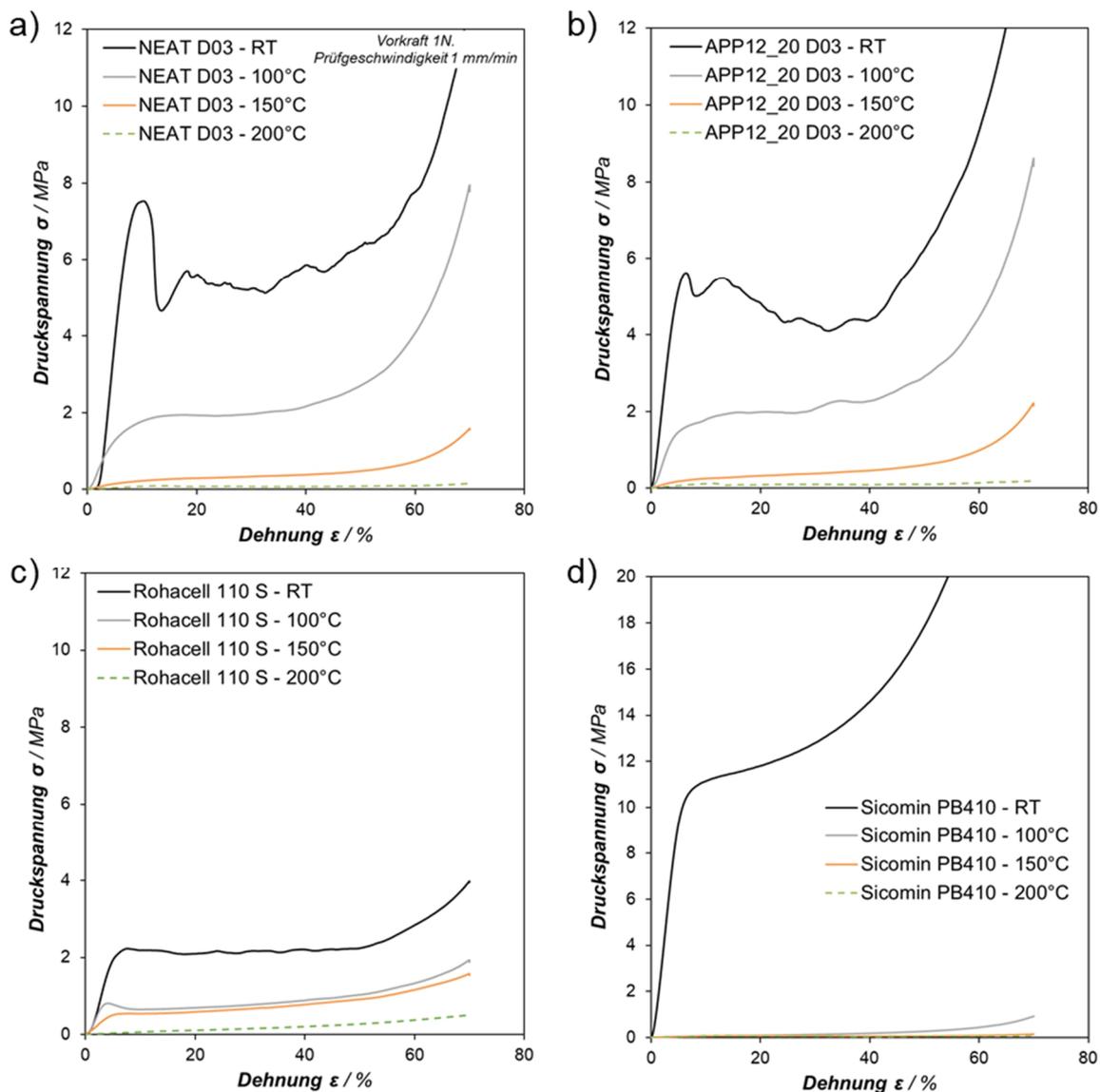
Während die untersuchten Epoxy-Carbamat-Schäume im Biegeversuch spröde versagen, zeigt *Rohacell S110* ein deutlich duktileres Verhalten im Biegeversuch. Es werden für die Biegefestigkeit höhere Werte als für die Druckfestigkeit erzielt (vgl. Abbildung 6.56). Dies kann durch die erhöhte Zugfestigkeit des Schaumes im Vergleich zur Druckfestigkeit begründet werden. [190]



**Abbildung 6.55** Übersicht Biegefestigkeit  $\sigma_B$  und -modul  $E_B$  von Proben aus Schaumplatten *NEAT*, *APP12\_20* sowie *AW2010* mit variabler Dichte von 200 (D02) bzw. 300 kg/m<sup>3</sup> (D03) im Vergleich zu *Rohacell S110* (Dichte 110 kg/m<sup>3</sup>).

### 6.3.7 Druckeigenschaften von Carbamat-Epoxidharzschäumen in Abhängigkeit der Temperatur

Es werden die Druckeigenschaften der Carbamat-geschäumten Epoxidharzschäume bei erhöhter Temperatur gemäß Abschnitt 5.3.3 charakterisiert und mit Werten von Referenzsystemen nach dem Stand der Technik verglichen. Ziel ist es, die Eignung der Schaumsysteme für die Verarbeitung zu Sandwich-SMC Paneelen zu validieren. Abbildung 6.56 fasst beispielhaft Druckkurven von *NEAT* (ungefüllt), *APP12\_20* (20 Gew.-%), jeweils mit einer Dichte von  $300 \text{ kg/m}^3$ , sowie *Sicomini PB410* (Dichte  $410 \text{ kg/m}^3$ ) und *Rohacell 110 S* (Dichte  $110 \text{ kg/m}^3$ ) zusammen.

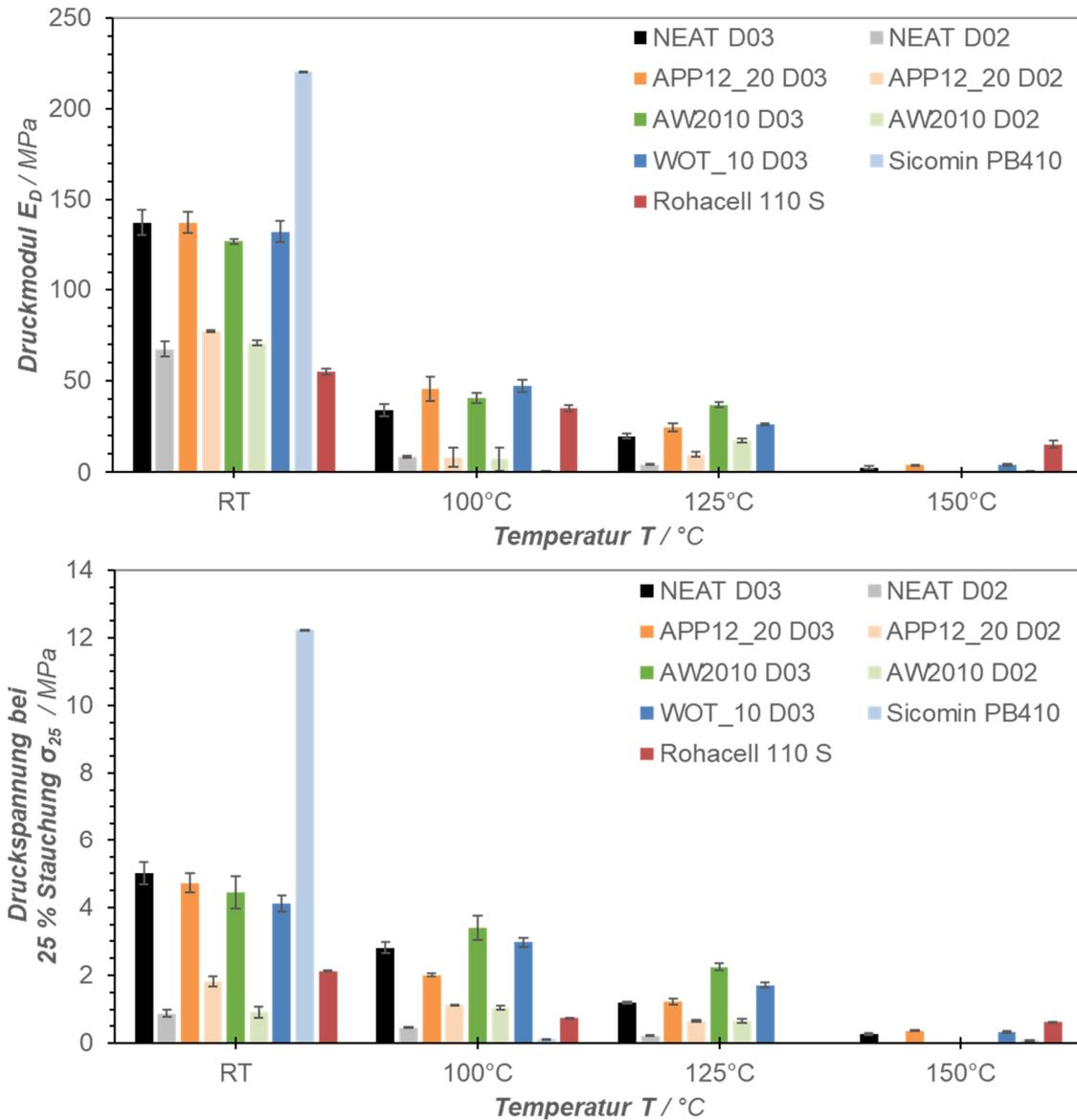


**Abbildung 6.56** Druckkurven  $\sigma$  über  $\epsilon$  von EN/B-IPDA Schaumplatten: *NEAT* (a), *APP12\_20* (b), Referenzsystem *Sicomini PB410* (c, aufgrund höherer Dichte und Druckspannungen bei RT angepasste y-Achsenkalierung), *Rohacell 110 S* (d).

Sowohl der ungefüllte Schaum (*NEAT*) als auch der flammgeschützte Schaum (*APP12\_20*) zeigen einen signifikanten Abfall der Druckfestigkeit und -steifigkeit bei Temperaturen von über 100 °C. Bei Temperaturen im Bereich der Glasübergangstemperatur (vgl. Abschnitt 6.2.2, ca. 150 - 160 °C) fallen die Druckeigenschaften signifikant ab.

Bei erhöhten Temperaturen zeigen die Proben ein wesentlich duktileres Verhalten. Das spröde Bruchverhalten (Spannungsabfall) im Übergang zur Kompaktierungsphase entfällt. *Sicomini PB410* weist im Vergleich eine bei RT deutlich höhere Festigkeit auf. Allerdings fällt die Festigkeit bereits bei 100 °C signifikant ab, was anhand der Glasübergangstemperatur nach Datenblatt von 82 °C erwartungsgemäß ist. [188] *Rohacell 110 S* weist aufgrund der geringeren Dichte bereits bei RT eine geringere Druckfestigkeit auf, wird jedoch als Referenz herangezogen, da hiermit bereits erfolgreich SMC-Pressversuche durchgeführt wurden. [4] Die Verarbeitung der Schaumkörper zu Sandwich-SMC-Paneelen erfolgt bei einer Temperatur von 130 - 140 °C über eine Dauer von 4 min. Da der Schaumkern nicht in direktem Kontakt mit der Kavität ist, wird aufgrund der kurzen Prozesszeit davon ausgegangen, dass der Schaumkern eine zu *Rohacell 110 S* analoge Druckfestigkeit im Temperaturbereich von min. 100 °C aufweisen muss. Daher werden die mechanischen Eigenschaften der ausgewählten Schäume nach Abbildung 6.54 in den Varianten *NEAT* (ungefüllt), *APP12\_20* (20 Gew.-%) und *AW2010* (20 Gew.-% APP12, 10 Gew.-% *Wollastonit Submicro 4-15*) bei RT, 100, 125 und 150 °C in Abhängigkeit von der Dichte evaluiert.

Abbildung 6.57 zeigt zusammengefasst die Werte für den Druckmodul und die bei höherer Temperatur und 25 % Stauchung gemessene Druckspannung. Aufgrund der bei erhöhter Temperatur fließenderen Übergänge zwischen linearelastischer Phase und der Plateauphase, bei dem es zum plastischen Kollabieren der Zellen kommt, wird der Spannungswert bei einer definierten Stauchung von 25 % als Vergleichswert herangezogen. Deutlich zu erkennen ist zum einen der signifikante Abfall an Druckspannung bei 25 % Stauchung und des Druckmoduls bei erhöhter Temperatur sowie verringerter Dichte (*D03*: 300 kg/m<sup>3</sup>; *D02*: 200 kg/m<sup>3</sup>). *Rohacell* weist bei 100 °C eine Druckspannung bei 25 % Stauchung  $\sigma_{25}$  von  $0,737 \pm 0,014$  MPa auf. Dies erreichen die unmodifizierten (*NEAT*) bei einer Dichte von 300 kg/m<sup>3</sup> und APP-modifizierte Schäume (*APP12\_20* sowie *AW2010*) ebenfalls mit einer Dichte von ca. 200 kg/m<sup>3</sup>. *APP12\_20 D02* liegt mit einer Druckspannung bei 25 % Stauchung  $\sigma_{25}$  von  $0,671 \pm 0,029$  MPa bei 125 °C leicht darunter.



**Abbildung 6.57** Druckmodul  $E_D$  (oben) und Spannung bei 25 % Stauchung  $\sigma_{25}$  (unten) ausgewählter Schaumproben bei RT sowie  $T$  von 100 °C, 125 °C (ohne Sicomin PB410, Rohacell 110 S) und 150 °C (ohne D02 und AW2010).

Ebenfalls auffällig ist die verstärkende Wirkung von Füllstoffen bei erhöhter Temperatur. Während bei RT keine Verstärkungswirkung durch die Zugabe von APP oder Wollastonit (10 Gew.-% Submicro 4-15, *WOT\_10*) in den getesteten Proben bei analoger Dichte von 300 kg/m<sup>3</sup> nachgewiesen werden kann, zeigt sich eine verstärkende Wirkung auf die Druckspannung bei 25 % Stauchung  $\sigma_{25}$  und den Druckmodul bei erhöhter Temperatur sowohl für eine Zieldichte von 200 als auch 300 kg/m<sup>3</sup>. Die Werte für die Druckspannung bei 25 % Stauchung  $\sigma_{25}$  und den Druckmodul für *Sicomin PB410* fallen aufgrund des im Vergleich zu den anderen

Systemen (vgl. Tabelle 6.14) deutlich niedrigeren  $T_G$  von nur 95 °C bereits bei 100 °C drastisch ab. Nahe des  $T_G$  der Epoxy-Carbamat-Schäume bei 150 °C (vgl. Tabelle 6.14) kommt es bei sämtlichen Epoxy-Carbamat-Schäumen zu einem drastischen Abfall der Druckspannung bei 25 % Stauchung  $\sigma_{25}$  und des Druckmoduls.

Es kann festgehalten werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Epoxidharzschäume einen signifikanten Abfall an Druckfestigkeit und -modul bei Temperaturen von über 100 °C erfahren. Füllstoffe zeigen bei erhöhter Temperatur Verstärkungseffekte sowohl in Druckfestigkeit als auch Druckmodul. Im erwarteten Prozesstemperaturfenster von 100 - 140 °C für den SMC-Sandwich weisen Schäume mit einer Dichte von 300 kg/m<sup>3</sup> eine analoge oder höhere Druckfestigkeit im Vergleich mit der Referenz *Rohacell 110 S* auf und können somit in Sandwich-SMC-Pressversuchen getestet werden.

### **6.3.8 Zusammenfassung zum Einfluss einer Partikelmodifikation sowie der Variation der Dichte von von Epoxy-Carbamat-Schäumen**

Bei der Untersuchung der Partikelmodifikation und Dichtemodifikation der Epoxy-Carbamat-Schäume in den vorangegangenen Abschnitten konnten die folgenden Schlussfolgerungen erarbeitet werden:

- Nadelförmige Füllstoffe zeigen sich als vorteilhaft in Bezug auf die dichtespezifische Druckfestigkeit. Plättchenförmige Füllstoffe resultieren in einer verbesserten Morphologie und Drucksteifigkeit des Schaums.
- Partikel mit geringer spezifischer Oberfläche, welche somit in geringerem Maße zur Agglomeration neigen, sind zu bevorzugen.
- Partikel mit hoher spezifischer Oberfläche erschweren die Verarbeitung (hohe Linienpressung, hohe Viskosität) und führen aufgrund der Agglomerationsneigung zu sinkender Druckfestigkeit.
- Insgesamt sind die mechanischen Eigenschaften der Schäume bei konstanten Aushärteparametern und Dichte insbesondere durch den Partikelfüllgrad, die Dispergiermethode und die Partikelform bestimmt.
- Die Druckfestigkeit der Schäume wird sowohl durch die mechanischen Eigenschaften der Matrix als auch der Morphologie bestimmt.

- Bei der Reduktion der Dichte von über 300 auf 200 kg/m<sup>3</sup> verschlechtern sich die Morphologie der Schäume und die Druckfestigkeit. Speichermodul  $G'$  und Druckmodul  $E_D$  sinken signifikant. Die Brandeigenschaften im horizontalen Brandtest verschlechtern sich ebenfalls.
- Die Herstellung großvolumiger Schaumkörper erfordert eine angepasste Prozessroute mit mindestens zwei Temperaturstufen, um hohe Dichtegradienten zu verhindern.
- Die Schäume erfahren einen signifikanten Abfall der Druckfestigkeit  $\sigma_D$  bei Temperaturen über 100 °C. Füllstoffe reduzieren dabei den Abfall der Eigenschaften bei erhöhter Temperatur. Nahe der Glasübergangstemperatur kommt es zu einem drastischen Abfall der Druckeigenschaften.
- Im Vergleich zur Referenz *Rohacell 110 S* weisen die im Rahmen dieser Untersuchung betrachteten Schäume bei Temperaturen von 100 - 150 °C vergleichbare Festigkeiten, bei jedoch deutlich höherer Dichte von ca. 300 gegenüber 110 kg/m<sup>3</sup>, auf.

## 7 Übertragbarkeit auf technische Produkte

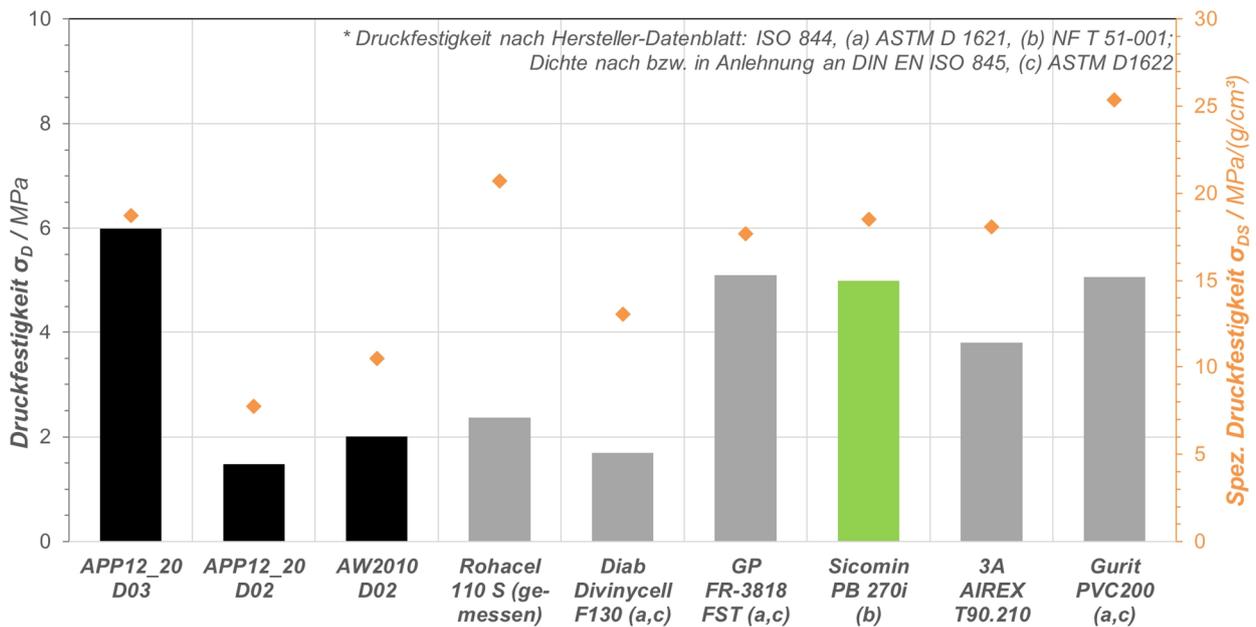
In diesem Abschnitt wird die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse auf technische Produkte und zukünftige industrielle Entwicklungen betrachtet. Im Fokus steht dabei zunächst eine erste Beurteilung der Eignung der Schäume im Vergleich zu etablierten Schaumsystemen, welche in Sandwichbauweisen Anwendung finden. Anschließend werden die Ergebnisse erster Sandwich-SMC Pressversuche beleuchtet.

### 7.1 Vergleich zu etablierten flammgeschützten Schäumen

Abbildung 7.1 fasst Druckfestigkeit  $\sigma_D$  und spezifische Druckfestigkeit  $\sigma_{DS}$  von im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf Plattenmaßstab ( $160 \times 110 \times 10 \text{ mm}^3$ ) entwickelten FSM modifizierten Schäumen (*APP12\_20 D03*, *APP12\_20 D02*, *AW\_2010 D02*) zusammen. Im Vergleich sind die entsprechenden Kennwerte von am Markt etablierten Schäumen dargestellt, welche in einem Dichtebereich von  $110 \text{ kg/m}^3$  (*Rohacell 110 S*, Evonik Resource Efficiency GmbH, Porto, Portugal) bis  $288 \text{ kg/m}^3$  (*FR-3818 FST*, General Plastics, Tacoma, USA) und flammgeschützt nach FAR 25.853 bzw. selbstverlöschend (PVC) verfügbar sind.

Die Flammseigenschaften der entwickelten Schäume wurden bereits in Abschnitt 6.2 und 6.3 ausführlich beleuchtet. Insbesondere *APP12\_20 D03* mit einer Dichte von ca.  $300 \text{ kg/m}^3$  zeigt konkurrenzfähige Eigenschaften sowohl im Hinblick auf die absolute als auch die spezifische Druckfestigkeit  $\sigma_{DS}$ . Bei der Reduzierung der Zieldichte  $\rho_z$  auf  $200 \text{ kg/m}^3$  kommt es zu einem überproportionalen Abfall der Druckfestigkeit. Hier kann die zusätzliche Verstärkung mit Wollastonit (*AW2010 D02*) Vorteile bieten. Im Vergleich zu den meisten aufgeführten Schäumen, ausgenommen *PB 275i* (Sicomina, Châteauneuf-les-Martigues, Frankreich), bieten die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Formulierungen jedoch den Vorteil des endkonturnahen Schäumens. Zudem kann aufgrund der bei RT latenten Zersetzung von B-IPDA von einer verlängerten Lagerfähigkeit als Einkomponentenformulierung ausgegangen werden. Dies stellt einen erheblichen Vorteil dar und muss in zukünftigen Arbeiten entsprechend näher beleuchtet werden.

Grundsätzlich kann von einer Eignung der entwickelten Schäume sowohl mit  $200$  als auch  $300 \text{ kg/m}^3$  für zahlreiche technische Anwendungen ausgegangen werden, bspw. als Sandwichkern im Flugzeug-, Automobil- oder Bahnsektor.



**Abbildung 7.1** Vergleich der Druckfestigkeit  $\sigma_D$  sowie der spezifischen Druckfestigkeit  $\sigma_{DS}$  von im Rahmen dieser Arbeit untersuchten (schwarz) sowie am Markt etablierten flammgeschützten Schäumen: grau: als Blockware verfügbar; grün: Schaummasse, Kennwerte gemäß [189,214-217].

## 7.2 Charakterisierung von Sandwich-SMC Platten

Um die Anwendbarkeit der Epoxid-Carbamat-Schäume in industriellen Heipressprozessen zu validieren, erfolgt abschließend die Fertigung von Sandwich-SMC-Paneelen gemäß dem Prozessablauf nach Abschnitt 5.2.4. Dabei werden das flammgeschützte SMC *HUP 63/25 RB-1090* (Fa. Polynt) mit einer Dicke von 1,0 mm in vollflächiger Auslage mit Schäumen mit und ohne APP- bzw. Wollastonit-Modifikation verpresst. Es werden Schaumplatten der Dichte 200 und 300 kg/m<sup>3</sup> mit der Dicke 10 mm verwendet. Die Gesamtdicke der gepressten Sandwichplatten liegt zwischen 10,5 und 11,0 mm. Als Referenz werden Sandwich-SMC Platten mit *Rohacell 110 S* gefertigt.

Abbildung 7.2 zeigt exemplarisch zugeschnittene Proben zur mechanischen Charakterisierung und den Querschnitt der Sandwich-SMC Platten. Es werden homogene Sandwichstrukturen mit einer größtenteils homogenen Dickenverteilung von Schaumkern zu Decklagen erzeugt.



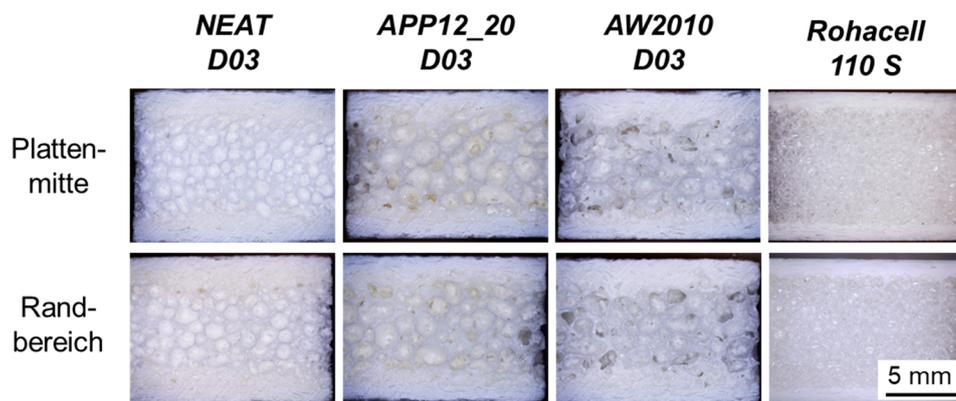
**Abbildung 7.2** Querschnitte von Biegeproben Sandwich-SMC, Ausschnitt: Position in Platten Proben 9 nach **Abbildung 5.5**.

Insbesondere bei der mit Schaum *AW2010 D03* gefertigten Platte ist eine Schädigung des Schaumkerns im oberen Bereich des Schaums zu erkennen. Da diese Variante eine höhere Druckfestigkeit und -steifigkeit bei Temperaturen über 100 °C bei vergleichbarem  $T_G$  aufweist im Vergleich zu den Varianten *NEAT* und *APP12\_20 D03* (vgl. Abschnitt 6.4.2), kann geschlossen werden, dass eine höhere Duktilität bei definierter Kompaktierung vorteilhaft ist. Bei reduzierter Dichte in *AW2010 D02* tritt eine derartige Schädigung verstärkt auf, was in einem signifikanten Abfall der Biegefestigkeit des Sandwichverbundes resultiert (vgl. Tabelle 7.1).

Abbildung 7.3 zeigt exemplarisch Querschnitte der Sandwichproben im Detail. Im Randbereich der Sandwich-SMC Platten weisen die Deckschichten im Mittel eine höhere Dicke im Vergleich zum mittleren Bereich auf. Es findet also trotz vollflächiger SMC-Auslage ein Materialfluss von der Werkzeugmitte hin zu den Tauchkanten statt. In den Randbereichen der Schaumkerne sind komprimierte Zellen erkennbar. In die kollabierten größeren Zellen in der Randschicht des Kerns, insbesondere bei *APP12\_20 D03* und *AW2010 D03* modifizierten Schäumen erkennbar, dringt SMC ein. Dies führt zu einer formschlüssigen Verbindung zwischen Kern und Decklagen. Die Schaumzellen im mittleren Bereich sind größtenteils unverformt.

**Tabelle 7.1** Zusammenfassung der Kennwerte aus Druckversuchen und 3-Punkt-Biegeversuchen von Sandwich-SMC Proben mit Schaumkerndichten  $\rho_z$  von 200 (D02) und 300 kg/m<sup>3</sup> (D03).

Sandwich	$E_D$	$\sigma_D$	$E_B$	$\sigma_B$
Kern	[MPa]	[MPa]	[GPa]	[MPa]
NEAT D03	160 ± 2	7,2 ± 0,2	4,12 ± 0,11	39,0 ± 3,1
NEAT D02	105 ± 4	2,9 ± 0,1	2,83 ± 0,12	23,9 ± 1,8
APP12_20 D03	194 ± 7	7,2 ± 0,7	4,67 ± 0,08	38,9 ± 0,6
APP12_20 D02	107 ± 8	3,1 ± 0,2	3,31 ± 0,27	25,2 ± 4,5
AW2010 D03	150 ± 1	4,8 ± 0,3	4,69 ± 0,07	35,1 ± 4,2
AW2010 D02	65 ± 5	1,9 ± 0,4	2,19 ± 0,29	10,5 ± 1,6
Rohacell 110 S	62 ± 12	2,0 ± 0,7	2,59 ± 0,12	28,6 ± 0,7

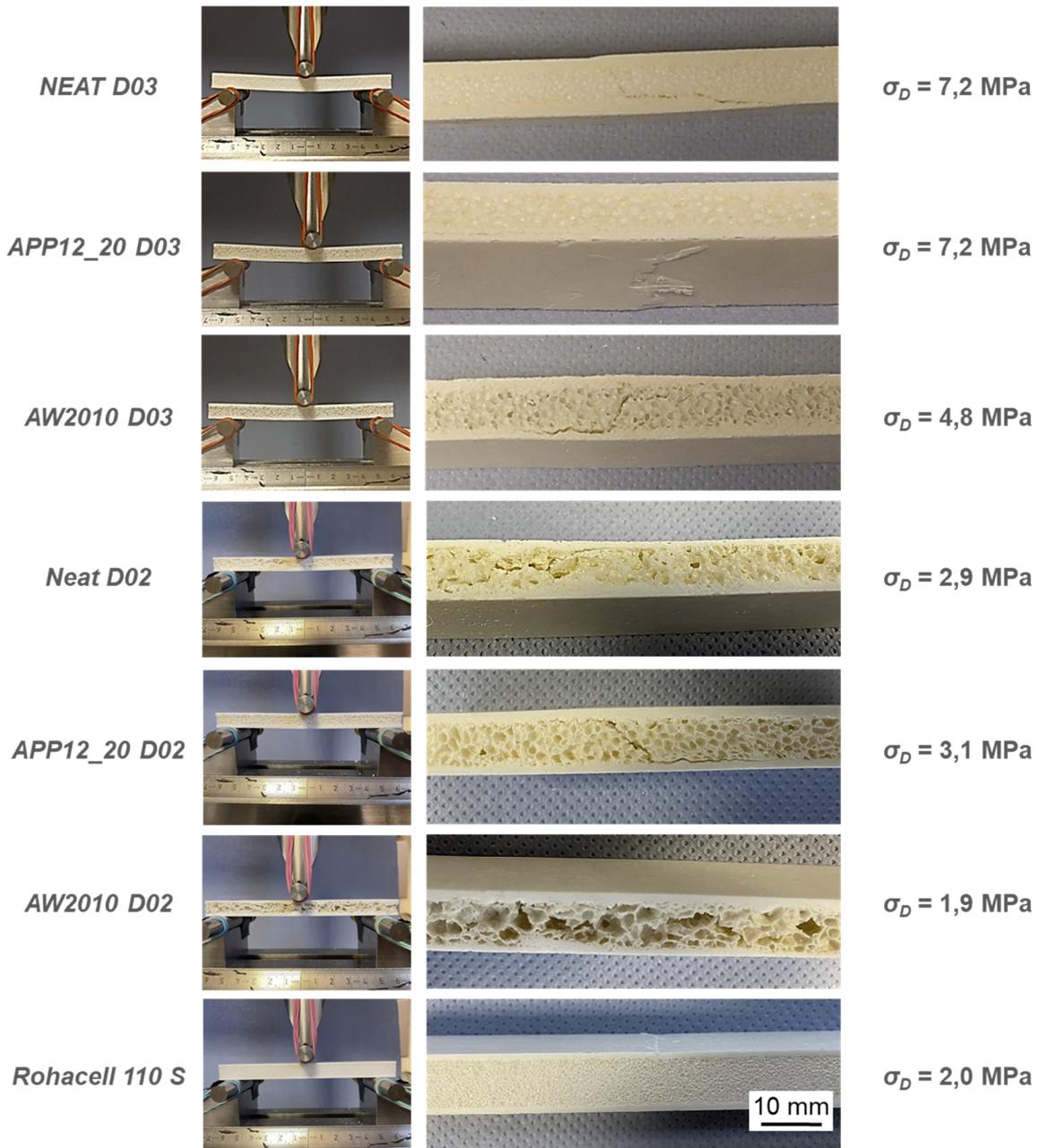


**Abbildung 7.3** Morphologie gepresster Sandwich-SMC Platten, Plattenmitte vs. Randbereich mit Schaumkerndichten  $\rho_z$  300 kg/m<sup>3</sup> (D03) sowie Referenz Rohacell 110 S.

Beim Vergleich der Druckeigenschaften zwischen Sandwich und Schaumplatten gemäß Tabelle 6.14 fällt auf, dass die Drucksteifigkeit  $E_D$  bei sämtlichen Proben im Sandwich höher liegt als im Schaum vor dem Pressvorgang. Die Druckfestigkeiten  $\sigma_D$  bleiben (bis auf APP12\_20 D02) im Rahmen der Standardabweichung konstant. Die Biegeeigenschaften werden primär durch die Decklagen bestimmt. Hier können vergleichbare oder höhere Werte im Vergleich zum Referenzschaum Rohacell 110 S, der jedoch eine geringere Dichte aufweist, erzielt werden.

Ein Abfall der Biegesteifigkeit  $E_B$  und -festigkeit  $\sigma_B$  bei einer geringeren Schaumdichte ist zu erwarten. Besonders signifikant ist der Abfall bei Verwendung eines Schaumkerns AW2010 D03

zu *D02*. Zum einen weist dieser Schaum ohne Decklagen bereits die niedrigsten Biegekennwerte auf. Zudem kommt es zu einem Ablösen von Schaumkern und Decklagen. Dies ist auf die irreguläre und von starker Zellkoaleszenz geprägte Morphologie des Schaums *AW2010 D02* zurückzuführen.



**Abbildung 7.4** Querschnitte von Biegeproben Sandwich-SMC mit unterschiedlichen Schaumkernen mit  $\rho_z$  von 200 (*D02*) und 300  $\text{kg/m}^3$  (*D03*) Probe 9 nach der Biegeprüfung; rechts: Druckfestigkeit der verwendeten Schaumkerne  $\sigma_D$ .

Wie Abbildung 7.4 zeigt, ist die Versagensart der Sandwich-Platten im 3-Punkt-Biegeversuch von den Eigenschaften der Schäume abhängig. So kommt es bei Schäumen höherer Festigkeit wie *NEAT D03*, *APP12\_20 D02 & D03*, *AW2010 D03* zu einem erwartungsgemäßen Versagen der Decklagen auf der Zugseite oder zum Bruch des Schaums, ausgehend von der Grenzschicht zwischen Schaum und unterer Decklage. Bei Schäumen geringerer Festigkeit wie insbesondere *AW2010 D02* und *NEAT D02* kommt es zu einem Kollabieren der Schaumstruktur aufgrund der geringen Druckfestigkeit und inhomogenen Morphologie der Schaumkerne. Beim Referenzschaum mit *Rohacell 110 S* tritt ein Versagen der Decklage auf der Druckseite auf, ebenso bedingt durch die geringe Druckfestigkeit und -steifigkeit und die somit erhöhte Biegebelastung der oberen Decklage.

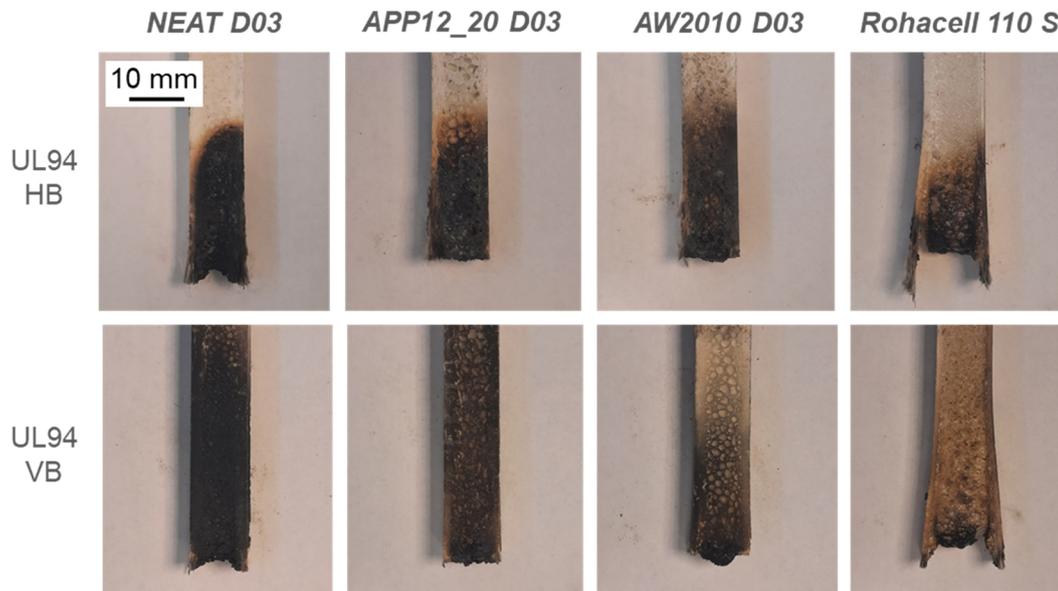
Zur Validierung der Brandeigenschaften werden horizontale und vertikale Brandtests nach UL94 (normgerechte Probenmaße) durchgeführt. Tabelle 7.2 fasst die Ergebnisse der Versuche zusammen.

**Tabelle 7.2** Ergebnisse der Brandtests in Anlehnung an UL94 HB und VB von Sandwich-SMC Proben mit Schaumkerndichten von  $\rho_z$  von 200 (*D02*) und 300 kg/m<sup>3</sup> (*D03*).

Sandwich Kern	$t_E$ (UL94 HB) [s]	UL94 HB [ja/nein]	1. $t_E$ (UL94 VB) [s]	2. $t_E$ (UL94 VB) [s]	UL94 VB [Kategorie]
NEAT D03	80,3 ± 9,7	nein	40,7 ± 5,1	5,2 ± 1,0	V-1
NEAT D02	41,1 ± 13,6	ja	17,3 ± 13,4	13,8 ± 10,0	V-1
APP12_20 D03	2,0 ± 1,5	ja	< 0,2	< 0,2	V-0
APP12_20 D02	1,5 ± 1,4	ja	< 0,2	< 0,2	V-0
AW2010 D03	5,2 ± 2,7	ja	< 0,2	< 0,2	V-0
AW2010 D02	2,3 ± 1,9	ja	< 0,2	< 0,2	V-0
Rohacell 110 S	0,4 ± 0,4	ja	< 0,2	< 0,2	V-0

Sämtliche Proben mit flammgeschützt modifizierten Schaumkernen erfüllen die Testkriterien nach UL94 HB und V-0. Auch Sandwich-SMC Platten mit nicht-flammgeschützten Schäumen (*NEAT*) erzielen eine Bewertung nach UL94 V-1 und (für *NEAT D02*) UL94 HB. Im Gegensatz zum Schaum ohne Decklagen (vgl. Tabelle 6.9) tritt beim *Rohacell 110 S* keine Tropfenbildung auf. Somit wird auch hier UL94 V-0 erreicht. Abbildung 7.5 zeigt exemplarische Proben nach den

horizontalen und vertikalen Brandtests. Die Rohacell-SMC Sandwichprobe weist eine starke Verformung auf. Die mit Epoxid-Carbamatschäumen hergestellten Sandwich-SMC Proben hingegen weisen eine höhere strukturelle Integrität auf.



**Abbildung 7.5** Detailaufnahmen von Sandwich-SMC Proben nach horizontalen und vertikalen Brandversuchen in Anlehnung an UL94.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Epoxid-Carbamat Schäumen flammgeschützte Sandwich-SMC Platten erfolgreich hergestellt werden konnten.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

### 8.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Das Ziel der vorliegenden Arbeit, die grundlegenden Einflüsse von Formulierung, Füllstoffzugabe und Prozessparametern auf die Eigenschaften brandgeschützter Schäume auf Basis von Epoxidharzen und Carbamat aufzuzeigen, wurde erfüllt. Durch die erzielten Schaumeigenschaften wurde das industrielle Anwendungspotenzial derartiger Schaumsysteme nachgewiesen. Dafür wurden die Morphologie, mechanische und thermische Eigenschaften sowie das Brandverhalten von Carbamat-geschäumten Epoxidharzen durch Variation von Harzsystem, Prozessparametern, Dispergierung, Füllstoff- und Flammenschutzmittelmodifikation analysiert.

Eine große Herausforderung beim Schäumen von Epoxidharzen ist die Abstimmung des Zellwachstums und der Härtungskinetik, beeinflusst durch die Rheologie und Prozessparameter des Systems. Der betrachtete Ansatz, Epoxidharze mit Carbamaten zu schäumen, bietet hier eine attraktive Lösung. Dabei wird auf die Verwendung zusätzlicher umweltschädlicher Treibmittel verzichtet. Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt dabei insbesondere auf der Untersuchung des Einflusses von Partikelmodifikationen, insbesondere mit Flammenschutzmitteln, Dichte und Prozessparametern auf die resultierenden Schaumeigenschaften wie Morphologie, thermische Eigenschaften und Druckeigenschaften.

Auf Basis vorangegangener und paralleler Arbeiten seitens Bethke *et al.* [27,84,85,166] wurde CO<sub>2</sub>-geblocktes Isophorondiamin (B-IPDA) als geeignetes Carbamat zum Schäumen und zur Vernetzung der Epoxidharze identifiziert. Als Epoxidharze wurden Diglycidylether von Bisphenol-A (DGEBA) und Epoxy Novolak (EN) zur weiteren Untersuchung ausgewählt.

Zunächst wurden in Abschnitt 6.1 die grundlegenden Einflüsse von Rheologie und Reaktivität der betrachteten Epoxy-Carbamat-Systeme sowie der Prozesstemperatur und Schaumdichte auf Morphologie und mechanische Eigenschaften der resultierenden Schäume aufgezeigt. Anschließend wurden erste mit Flammenschutzmitteln modifizierte Formulierungen hergestellt und die Machbarkeit flammgeschützter Epoxy-Carbamat-Schäume validiert. Dabei wurde das UL94 HB (*Horizontal Burn*) Kriterium durch eine Modifikation der Schäume mit Aluminiumtrihydroxid (ATH) sowie 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) erfüllt. Es konnte festgestellt werden, dass der Viskositätsverlauf des zu verschäumenden Systems nahe der Schaumtemperatur signifikanten Einfluss auf die Schaummorphologie und die mechanischen Druckeigenschaften hat. Eine erhöhte Zieldichte und Partikelmodifikation (hier: ATH) sowie eine

Vorvernetzung wirken sich positiv auf die Schaummorphologie und die Druckfestigkeit und -steifigkeit aus. Dabei sind die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Schäume abhängig von der Partikelgröße und dem Füllgrad. EN-basierte Epoxy-Carbamat-Schäume erreichen bei analoger Dichte höhere Druckfestigkeiten als DGEBA-basierte Schäume. Für die nachfolgenden Arbeitspakete wurde ein einstufiger Schäumprozess ohne Vorvernetzung bei 160 °C Prozesstemperatur festgelegt sowie eine *NEAT*-Dichte (Dichte exkl. Füllstoffe) von 300 kg/m<sup>3</sup>.

Anhand der zuvor definierten Prozessparameter wurden in Abschnitt 6.2 Füllstudien der Epoxidharzschäume mit unterschiedlichen Flammschutzmitteln durchgeführt. Dabei kamen neben ATH auch Ammoniumpolyphosphat (APP), DOPO und Melaminphosphat (MP) zum Einsatz. Zusätzlich wurde die Kombination unterschiedlicher Flammschutzmittel und deren Wirkung evaluiert. Das Ziel einer optimalen Flammschutzmodifikation mit hoher Flammschutzwirkung bei geringen negativen Effekten auf Dichte, Morphologie und Druckeigenschaften wurde mit einer Modifikation mit 20 Gew.-% APP erreicht. Derartige Schäume bestehen erfolgreich die HB sowie V-0 Kriterien im horizontalen bzw. vertikalen Brandtest in Anlehnung an UL94 [1] und weisen anhand von Cone-Kalorimeter-Versuchen eine im Vergleich zum unmodifizierten Epoxy-Carbamat-Schaum signifikant geringere Wärme- und Rauchgasfreisetzung auf. Die Modifikation mit DOPO und/oder MP verbessert ebenfalls das Brandverhalten, resultiert jedoch in einer inhomogenen Morphologie der Schäume. Der Einsatz von ATH resultiert in einer feinzelligeren Morphologie, zeigt jedoch aufgrund des hohen notwendigen Füllgrads von 30 - 40 Gew.-% einen negativen Einfluss auf die Dichte der resultierenden Schäume.

Epoxy-Carbamat-Schäume mit kombinierten Flammschutzmitteln wie APP, DOPO und MP zeigen teils positive Ergebnisse, z. B. in Bezug auf die Entzündungszeit im Kegelkalorimeterversuch sowie die druckmechanischen Kennwerte. Jedoch lässt sich keine signifikante Verbesserung im Vergleich zum 20 Gew.-% APP gefüllten System erzielen. Ein wichtiges Ergebnis ist, dass in Schäumen im betrachteten Dichtebereich (*NEAT* Dichte 300 kg/m<sup>3</sup>) phosphatbasierte Flammschutzmittel mit einer Wirkung in der Gasphase am effizientesten zu einer Verbesserung der Brandeigenschaften führen. APP wurde somit als bevorzugtes Flammschutzmittel identifiziert.

Das Ziel des dritten Abschnitts der vorliegenden Arbeit war die weiterführende Einflussanalyse von Prozessparametern, Füllstoffmodifikation und Schaumdichte auf die Eigenschaften von Epoxy-Carbamat-Schäumen. Die verfügbare Literatur zu partikelmodifizierten Polymerschäumen

[101,105,108-112] zeigt einen signifikanten Einfluss der Partikelagglomeration auf die Schaumeigenschaften. Daher wurde zunächst der Einfluss der Carbamat- und Füllstoffdispergierung auf die Schaumeigenschaften untersucht.

Es konnte eine Erhöhung der Druckfestigkeit und Verringerung der mittleren Zellgröße durch die bessere Dispergierung in einem optimierten Dreiwalzwerkprozess erzielt werden. Der Dispergierprozess ermöglicht die Verarbeitung von B-IPDA, welches nach dem Trocknungsprozess nicht aufwändig gemahlen und klassifiziert wurde. Die somit erzeugte Harzpaste kann bis zum Verschäumen als einkomponentiges System tiefgekühlt gelagert werden. Die Latenz des B-IPDA macht jedoch auch eine langfristige Lagerung bei Raumtemperatur denkbar. Somit konnte der gesamte Prozessaufwand zur Herstellung von Epoxy-Carbamat-Schäumen reduziert werden. Zudem wurde aufgezeigt, dass die Prozesstemperatur, die Spaltweiten und die Drehzahl bei der Dispergierung von Carbamat und Partikeln (hier: APP) in EN im Dreiwalzwerk Einfluss auf die Zellgröße und Druckeigenschaften der resultierenden ungefüllten und APP-modifizierten Schäume ausüben. Eine dreistufige Dispergierung mit einem Vordispergierschritt mit Spaltweiten von 180/60  $\mu\text{m}$  und einer anschließenden Dispergierung mit Spaltweiten von 60/20 und 20/5  $\mu\text{m}$  (Drehzahl 200 1/min) bei einer Prozesstemperatur von 50 °C führt bei APP-modifizierten Epoxy-Carbamat-Systemen zu einer homogeneren Morphologie und höheren Druckfestigkeit.

Nach Festlegung eines optimierten Dispergierprozesses für partikelgefüllte EN/B-IPDA Schäume wurde gezielt der Einfluss von Füllstoffpartikeln, deren Eigenschaften und Füllgrad auf die Verarbeitbarkeit und resultierenden Schaumeigenschaften (insbesondere Morphologie, Dichte und Druckeigenschaften) untersucht. Im Vergleich plättchen- und nadelförmiger sowie sphärischer Füllstoffe zeigt die Modifikation mit nadelförmigen Füllstoffen kleiner Partikelgröße den größten positiven Effekt auf die dichtespezifische Druckfestigkeit der Schäume. Plättchenförmige Füllstoffe zeigen, insbesondere mit geringer spezifischer Oberfläche (Miox) und somit Agglomerationsneigung [209], das höchste Potenzial zur Verbesserung der Schaummorphologie bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit. Sie führen zu einem geringeren Viskositätsanstieg im Vergleich zu Füllstoffen mit hoher Agglomerationsneigung.

Die statistische Versuchsauswertung der Füllstudie (Abschnitt 6.3.4) zeigt auf, dass die mechanischen Druckeigenschaften der Schäume bei analogem Expansionsgrad des Polymers insbesondere vom Füllgrad, der verwendeten Dispergierungsmethode und der Partikelform bestimmt werden. Die Dispergierung im Dreiwalzwerk zeigt dabei insbesondere bei hohen Füllgraden

Vorteile in Bezug auf die Druckfestigkeit und Morphologie gegenüber im Überkopfrührer dispergierten Harzpasten. Es ergeben sich homogenere Schäume mit geringerer mittlerer Zellgröße. Eine höhere spezifische Oberfläche, ein höherer Füllgrad sowie eine kleinere Primärpartikelgröße führen zu einer erhöhten Linienpressung im Dreiwalzwerk, was Rückschlüsse auf eine höhere Agglomerationsneigung und Viskosität der Dispersion zulässt. Analog zur Literatur [105] kann ebenfalls ein negativer Einfluss agglomerierter Füllstoffe auf die Druckfestigkeit der Schäume beobachtet werden. Durch die Einflussanalyse im Rahmen der Füllstudie konnte aufgezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften der Epoxy-Carbamat-Schäume nicht ausschließlich durch die Morphologie, sondern auch durch die von Füllstoffen beeinflussten mechanischen Eigenschaften der Zellwände bestimmt werden.

In Vorbereitung auf die Anwendung der Epoxy-Carbamat-Schäume in zukünftigen Applikationen wurde eine Prozessanpassung für die Verarbeitung von Schäumen in größeren Kavitäten (Maße:  $160 \times 110 \times 10 \text{ mm}^3$  statt  $30 \times 30 \times 10 \text{ mm}^3$ ) durchgeführt. Dabei konnte eine Verbesserung der Schaummorphologie in größeren Kavitäten durch einen zweistufigen Härtingsprozess (25 min bei  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , 50 min bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erzielt werden. Ähnlich einer Vorvernetzung, z. B. nach Bethke *et al.* [85], werden durch die geringere Prozesstemperatur Reaktionskinetik und Carbamatzersetzung im ersten Prozessschritt verlangsamt, was zu einer verbesserten Netzwerkbildung in den Zellwänden und einer kontrollierten  $\text{CO}_2$ -Freisetzung führen kann.

Die Korrelation der Schaumdichte mit den Druckeigenschaften zeigt, dass Druckmodul und -festigkeit sowie Speichermodul  $G'$  bei reduzierter Schaumdichte erwartungsgemäß signifikant abfallen, während die mittlere Zellgröße und deren Variation ansteigen. Bei reduzierter Dichte kommt es zu einer verlängerten Erlöschenszeit  $t_E$  im horizontalen Brandversuch APP-modifizierter Schäume.

Zur Beurteilung der Verwendbarkeit der Epoxy-Carbamat-Schäume in Anwendungen mit erhöhter Prozesstemperatur (z. B. Sandwich-SMC Paneele) wurden Druckversuche bei erhöhter Temperatur durchgeführt und ausgewertet. Es konnte aufgezeigt werden, dass Druckfestigkeit und -steifigkeit der Schäume bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  bereits signifikant abfallen. So fällt z. B. die Druckspannung bei 25 % Stauchung  $\sigma_{25}$  von APP-gefüllten Schäumen mit einer Dichte von  $300 \text{ kg/m}^3$  (APP12\_20 D03) von  $4,72 \pm 0,28 \text{ MPa}$  bei Raumtemperatur auf  $2,01 \pm 0,04 \text{ MPa}$  bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Füllstoffmodifizierte Systeme zeigen dabei einen geringeren Abfall als ungefüllte NEAT Schäume. Im Vergleich zum bereits im Sandwich-SMC Verfahren eingesetzten Rohacell 110 S Schaum, der

bei 100 °C einen Wert für  $\sigma_{25}$  von  $0,84 \pm 0,01$  MPa aufweist, benötigen die EN/B-IPDA-Schäume eine Dichte von 200 - 300 kg/m<sup>3</sup>, um bei 100 - 125 °C höhere oder vergleichbare Druckfestigkeiten aufzuweisen.

Es konnte gezeigt werden, dass über die Optimierung von Formulierung und Prozessparameter Epoxy-Carbamat-Schäume im Plattenmaßstab hergestellt werden können, welche im Vergleich zu kommerziellen flammgeschützten Schäumen im Dichtebereich 100 – 300 kg/m<sup>3</sup> in Bezug auf ihre spezifische Druckfestigkeit konkurrenzfähig sind. So weist der mit 20 Gew.-% APP gefüllte EN/B-IPDA Schaum *APP12\_20 D03* mit einer Prozesszeit von ca. 90 min (zzgl. Abkühlung) eine Dichte von 292 kg/m<sup>3</sup> und eine Druckfestigkeit von 7,31 MPa auf - bei einer Erlöschenszeit von unter 1 s im horizontalen Brandtest in Anlehnung an UL94.

In einer abschließenden Versuchsreihe wurde zudem die Verwendbarkeit von Epoxy-Carbamat-Schaumplatten zur Herstellung von Sandwichpaneelen mit Decklagen aus flammgeschütztem SMC nachgewiesen. Die resultierenden Eigenschaften der Sandwich-Paneele im Hinblick auf Biegefestigkeit und -steifigkeit sowie das Brandverhalten wurden betrachtet und die Verwendbarkeit der Schäume für diesen Prozess gemäß Abschnitt 7.2 erfolgreich validiert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten somit grundlegende Zusammenhänge zwischen Formulierung, Prozessparametern und den resultierenden Schaumeigenschaften identifiziert werden. Die Relevanz der Abstimmung von Rheologie, Reaktionskinetik und Prozessparametern beim Schäumen wurde aufgezeigt. Die Wirkung unterschiedlicher Flammschutzmittel wurde systematisch verglichen und APP als wirksamstes Flammschutzmittel für Epoxy-Carbamat-Schäume identifiziert. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Füllstoffmodifikation über Füllgrad, Partikelart, -form und -größe sowie Dispergierung signifikanten Einfluss auf die Schaumeigenschaften ausübt. Diese Zusammenhänge bilden die Grundlage zur Entwicklung anwendungsspezifisch optimierter Schaumsysteme auf der Basis von Epoxidharzen und Carbamat.

## 8.2 Ausblick

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse sind auf eine beschränkte Auswahl an Harzsystemen (DGEBA, EN) und Carbamat-Typen (B-IPDA) sowie Füllstoffarten beschränkt. Zudem wurden außerhalb der ersten Versuchsphase (Abschnitt 6.1) vorvernetzte Systeme nicht weiter betrachtet, um möglichst unkompliziert zu handhabende und in kurzen Prozesszeiten verarbeitbare Systeme zu betrachten. Dennoch zeigen parallele Arbeiten [84,85,218] großes Potenzial vorvernetzter Systeme zur Entwicklung homogener und feinzelliger Schaumstrukturen mittlerer bis hoher Dichte unter Verwendung von DGEBA, EN sowie Triglycidyl-para-Aminophenol (TGPAP) als hochfunktionales Hochleistungsharzsystem (Funktionalität 3), mit dem Glasübergangstemperaturen von über 200 °C erreicht werden können. Weitere Aminhärter wie AEP und DMC werden ebenfalls betrachtet.

Weitere Entwicklungen zeigen zusätzliches Potenzial durch den Einsatz alternativer ungeblockter Härter für eine beschleunigte Vorvernetzung. Die Biegefestigkeit eines *NEAT*-Schaumes kann somit auf z. B. 5,1 MPa (bei  $\rho_z = 300 \text{ kg/m}^3$ ) und 2,2 MPa (bei  $\rho_z = 200 \text{ kg/m}^3$ ) erhöht werden. Unter Zugabe des schnell reagierenden Aminhärter *Ancamide 260A* (Fa. Evonik, Essen, Deutschland) sind z. B. Vorvernetzungszeiten von wenigen Minuten statt Stunden möglich. Zwar ist die somit hergestellte Formulierung im Gegensatz zu der im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten Formulierung nicht mehr bei RT latent. Jedoch bietet dieser Ansatz die Möglichkeit, durch hochflexible Netzwerke aufgrund langkettiger Amine, bei RT vitrifizierte als Feststoff (z. B. Platte oder Kugeln) handhabbare Halbzeuge herzustellen, welche anschließend bei erhöhter Temperatur expandieren. [218-220]

Ebenso bietet die Vorvernetzung mit geeigneten Aminen die Möglichkeit die Schaumeigenschaften bei Schäumen geringer Dichte unterhalb von 200 kg/m<sup>3</sup> weiter zu optimieren. Somit wird die Konkurrenzfähigkeit (vgl. Abbildung 7.1) Carbamat-geschäumter Epoxidharze am Markt erhöht und Anforderungen der Luftfahrt und anderer Industrien bzgl. Dichte und mechanischer Eigenschaften können erfüllt werden. Dieser Ansatz ist bereits Gegenstand weiterführender Entwicklungsarbeiten.

In Kombination mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Grundlagen für die Verarbeitung und Modifikation flammgeschützter Epoxy-Carbamat-Schäume bietet sich die Möglichkeit der Erschließung eines neuen Technologiefeldes besonders nachhaltiger Hochleistungsschäume für den Einsatz bspw. in der Luftfahrt sowie der E-Mobilität und darüber hinaus.

Um den ökologischen Fußabdruck der Epoxy-Carbamat-Schäume weiter zu verbessern, ist auch die Betrachtung biobasierter Epoxidharze, alternativer Herstellungsmethoden (z. B. Synthese in Wasser statt Ethanol) von Carbamaten und derer toxikologischen Eigenschaften sowie die Verwendung von mit reversiblen Bindungen vernetzten Vitrimeren [221-223] notwendig, um zukunftsfähige Systeme zu etablieren.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] Underwriters Laboratories Inc. UL94–Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, 6th ed.; Underwriters Laboratories Inc., 2013
- [2] Verordnung (EU) 2021/1119 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 30. Juni 2021 zur Schaffung des Rahmens für die Verwirklichung der Klimaneutralität und zur Änderung der Verordnungen (EG) Nr. 401/2009 und (EU) 2018/1999 („Europäisches Klimagesetz“), Amtsblatt der Europäischen Union, L 243/1, 2021
- [3] Black, S.; Advanced materials for aircraft interiors, *High-Performance Composites*, 14 (6), 2006
- [4] Buck, J.; Riecken, B.; Fette, M.; Keun, C. A.; Wulfsberg, J. P.; Experimental parameter study on the manufacturing of sandwich structures based on sheet moulding compounds, SAMPE Europe Conference Appendix, Amsterdam, Netherlands, 2020, ISBN: 9781713827061
- [5] Fette, M.; Reiss, M.; Hentschel, M.; Stöß, N.; Technologie zur Herstellung von komplexen und funktionalen SMC-Schaum-Sandwich-Strukturen für Luftfahrt- und Automobilindustrie, *LightweightDesign*, Springer Verlag, 3, 52-55, 2016.
- [6] Fette, M.; Reiss, M.; Stöß, N.; Hentschel, M.; New Approach for the Efficient Manufacturing of Sandwich Structures Based on Sheet Moulding Compounds, *Advanced Materials Research*, 1140, 264-271, 2016, DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1140.264
- [7] Asaro, R. J.; Lattimer, B.; Ramroth, W.; Structural response of FRP composites during fire, *Composite Structures*, 87(4), 382-393, 2009, DOI: 10.1016/j.compstruct.2008.02.018
- [8] Bai, Y.; Keller, T.; Time Dependence of Material Properties of FRP Composites in Fire, *Journal of Composite Materials*, 43(21), 2469-2484, 2009, DOI: 10.1177/0021998309344641
- [9] Gibson, A. G.; The Integrity of Polymer Composites during and after Fire, *Journal of Composite Materials*, 38(15), 1283-1307, 2004, DOI: 10.1177/0021998304042733
- [10] Pascalut, J.-P.; Williams, R. J. J.; Epoxy Polymers, New Materials and Innovations, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, ISBN:978-3-527-32480-4
- [11] Takiguchi, O.; Ishikawa, D.; Sugimoto, M.; Effect of Rheological Behavior of Epoxy during Precuring on Foaming, *J. Appl. Polym. Sci.*, 110, 657-662, 2008, DOI: 10.1002/app28727
- [12] Ren, Q.; Zhu, S.; One-Pack Epoxy Foaming with CO<sub>2</sub> as Latent Blowing Agent, *ACS Macro Lett.*, 4, 693-697, 2015, DOI: 10.1021/acsmacrolett.5b00320
- [13] Frisch, K. C.; History of Science and Technology of Polymeric Foams, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, 15, 1089-1112, 1981, DOI: 10.1080/00222338108066455
- [14] Kurek, K.; Bledzki, A.; Fatigue Behavior of Composites with Foamed Matrix, *J. Reinf. Plast. Compos.*, 13, 1116-1134, 1994, DOI: 10.1177/073168449401301204
- [15] Kurek, K.; Bledzki, A.; Mechanical Behavior of Polyurethane- and Epoxy Foams and Their Glass Fiber Composites, *Mech. Compos. Mater.*, 30 105-109, 1994, DOI: 10.1007/BF00635839
- [16] Hajimichael, M.; Lewis, A.; Scholey, D.; Investigation and Development of Epoxy Foams, *Br. Polym. J.*, 18, 307-311, 1986, DOI: 10.1002/pi.4980180506
- [17] Kühlkamp, A.; Mauz, O.; S. Göwecke; Process for Making Epoxy Resin Foam Plastics, U.S. Patent US3406131, veröffentlicht 15 October 1968

- [18] Lyu, J.; Liu, T.; Xi, Z.; Effect of pre-curing process on epoxy resin foaming using carbon dioxide as blowing agent, *J. of cell. Plast.*, 53 181-197, 2017, DOI: 10.1177/0021955X16639235
- [19] Lyu, J.; Hu, D.; Liu T.; Zhao, L; Non-isothermal Kinetics of Epoxy Resin Curing Reaction Under Compressed CO<sub>2</sub>, *J. Therm. Anal. Calorim*, 131, 1499–1507, 2018, DOI: 10.1007/s10973-017-6574-z
- [20] Ishak, S. N.; Teh, P.; Uy Lan D. N.; Yeoh C. K.; Phua J.; The Effects of Extraction Mediums on the Properties of Porous Epoxy Using Natural Rubber Latex as Void Template, *Advanced Materials Research*, 795, 299-303, 2013, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.795.299
- [21] Loera, A. G.; Cara, F.; Dumon, M.; Pascault, J. P.; Porous Epoxy Thermosets Obtained by a Polymerization-Induced Phase Separation Process of a Degradable Thermoplastic Polymer, *Macromolecules*, 35, 6291-6297, 2002, DOI: 10.1021/ma011567i
- [22] Yu, Q.; Zhao, Y.; Dong, A.; Li, Y.; Mechanical properties of EPS filled syntactic foams prepared by VARTM, *Composites Part B*, 136, 126-134, 2018, DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.07.053
- [23] Samsudin, S. S.; Ariff Z. M.; Zakaria, Z.; Bakar, A. A.; Development and Characterization of Epoxy Syntactic Foam Filled with Epoxy Hollow Spheres, *Journal Express Polymer Letters*, 5, 653–660, 2011: DOI: 10.3144/expresspolymlett.2011.63
- [24] Bhatia, S.; Khan, M.; Sengar, H.; Bhatia, V.; A Review on the Mechanical Properties and Environmental Impact of Hollow Glass Microsphere Epoxy Composites, *The IIOAB Journal*, 9, 1-8, 2018, ISSN 0976-3104
- [25] Im, H.; Roh, S. C.; Kim C. K.; Fabrication of Novel Polyurethane Elastomer Composites Containing Hollow Glass Microspheres and Their Underwater Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 7305–7312, 2011, DOI: 10.1021/ie102600q
- [26] Ren, Q.; Zhu, S.; Development of Epoxy Foaming with CO<sub>2</sub> as Latent Blowing Agent and Principle in Selection of Amine Curing Agent, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 11056-11064, 2015, DOI: 10.1021/acs.iecr.5b03069.
- [27] Bethke, C.; Sanchez-Vazquez, S. A.; Raps, D.; Bakis, G.; Bard, S.; Ngoc, D.; Altstädt, V.; Effect of Resin and Blocked/Unblocked Hardener Mixture on the Production of Epoxy Foams with CO<sub>2</sub> Blocked Hardener in Batch Foaming Process, *Polymers* 11, 793, 2019, DOI: 10.3390/polym11050793.
- [28] Song, S. A.; Chung, Y. S.; Kim, S. S.; The Mechanical and Thermal Characteristics of Phenolic Foams Reinforced with Carbon Nanoparticles, *Compos. Sci. Technol.*, 103, 85–93, 2014, DOI: 10.1016/j.compscitech.2014.08.013
- [29] Chen, Y.; Das, R.; Battley, M.; Effects of cell size and cell wall thickness variations on the stiffness of closed-cell foams, *International Journal of Solids and Structures* 52, S. 150-164, 2015, DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2014.09.022
- [30] Wang, L.; Zhang, C.; Gong, W.; Ji, Y.; Qin, S.; He, L.; Preparation of Microcellular Epoxy Foams through a Limited-Foaming Process: A Contradiction with the Time-Temperature-Transformation Cure Diagram, *Adv. Mater.* 30, 1703992, 2018, DOI: 10.1002/adma.201703992
- [31] Höhne, C. C.; Blaess, P.; Ilinzeer, S.; Griesbaum, P.; New approach for electric vehicle composite battery housings: Electromagnetic shielding and flame retardancy of PUR/UP-based sheet moulding compound, *Composites: Part A*, 167, 107404, 2023, DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107404

- [32] Auvergne, R.; Caillol, S.; David, G.; Boutevin, B.; Pascault, J.-P.; Biobased Thermosetting Epoxy: Present and future, *Chem. Rev.*, 114, 2, 1082–1115, 2014, DOI: 10.1021/cr3001274
- [33] Kaiser, W.; *Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung*, Carl Hanser Verlag, 5. Auflage, 2021, ISBN: 978-3-446-46602-9
- [34] Ratna, D.; *Handbook of Thermoset Resins*, iSmithers, 2009, ISBN: 1847354114
- [35] Neumeyer, T., *Struktur und Eigenschaften neuer, flammgeschützter Prepreg-Matrixsysteme für Anwendungen in der Kabine von Verkehrsflugzeugen*, Dissertation, Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth, 2015
- [36] Ehrenstein, G. W.; *Faserverbund-Kunststoffe*, Hanser Verlag, 2006, 978-3-446-22716-3
- [37] Goodman, S. H.; *Handbook of thermoset plastics*, 2nd ed., Westwood, N.J. : Noyes Publications, 1998, ISBN: 1-282-76947-2
- [38] May, C. A.; *Epoxy Resins - Chemistry and Technology*, 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., 1988, ISBN: 9780824776909
- [39] Voormann, H., *Smart Dispersion of Carbon Nanoparticle Epoxy Composites: From Nano to Application*, Dissertation, Technische Universität Hamburg, 2020
- [40] Dümichen, E.; *Einsatz neuer thermoanalytischer Verfahren zur Untersuchung thermischer und thermo-oxidativer Degradationsmechanismen sowie dem Netzwerkaufbau von Polymeren*: Dissertation, Freie Universität Berlin, 2015
- [41] Erdmann, M.; Trappe, V.; Sturm, H.; Braun, U.; Duemichen, E.; Cure conversion of structural epoxies by cure state analysis and in situ cure kinetics using nondestructive NIR spectroscopy, *Thermochimica Acta* 650, 8–17, 2017, DOI: 10.1016/j.tca.2017.01.010
- [42] Guadagno, L.; Naddeo, C.; Raimondo, M.; Barra, G.; Vertuccio, L.; Russo, S.; Lafdi, K.; Tucci, V.; Spinelli, G.; Lamberti, P.; Influence of carbon nanoparticles/epoxy matrix interaction on mechanical, electrical and transport properties of structural advanced materials, *Nanotechnology*, 28, 9, 094001, 2017, DOI: 10.1088/1361-6528/aa583d
- [43] Palmese, G. R.; McCullough, R. L.; Effect of epoxy–amine stoichiometry on cured resin material properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 46, 10, 1863-1873, 1992, DOI: 10.1002/app.1992.070461018
- [44] Vanlandingham, M. R.; Eduljee, R. F.; Gillespie Jr., J. W.; Relationships between stoichiometry, microstructure, and properties for amine-cured epoxies, *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 5, 699-712, 1999, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19990131)71:5<699::AID-APP4>3.0.CO;2-D
- [45] Landrock, A. H.; *Handbook of Plastic Foams: Types, Properties, Manufacture and Applications*, Park Ridge: Noyes Publications, 1995, ISBN: 0-8155-1357-7
- [46] Klempner, D., Sendjarevic, V.; *Polymeric Foams and Foam Technology*, München: Carl Hanser Verlag, 2004, ISBN: 1-56990-336-0
- [47] Eaves, D.; *Handbook of Polymer Foams*, Rapra Technology Ltd., 2004, ISBN: 1-85957-388-6
- [48] Jin, F. L.; Zhao, M.; Park, M.; Park, S. J.; Recent Trends of Foaming in Polymer Processing: A Review, *Polymers*, 11 (6), 2019, DOI: 10.3390/polym11060953
- [49] Tan, S. C.; *Microcellular Polymer Foams and Method for Their Production*, Patent US6232354B1, veröffentlicht am 15.05.2001
- [50] Guanghong, H.; Yue, W.; *Microcellular Foam Injection Molding Process*, Some Crit. Issues Inject Molding, IntechOpen, 2012, DOI: 10.5772/34513
- [51] (Reprinted from) Altstädt, V.; Okolieocha, C.; Raps, D.; Subramaniam, K.; *Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004–2015) and future directions – A review*,

- European Polymer Journal, Volume 73, 500-519, 2015 (with permission from Elsevier), DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.11.001
- [52] Pinisetty, D.; Shunmugasamy, V. C.; Gupta, N.; Hollow Glass Microspheres in Thermosets-Epoxy Syntactic Foams, Elsevier, 2015, DOI: 10.1016/B978-1-4557-7443-2.00006-2
- [53] Bakar, A.A.; Lan, D. N. U.; Azahari, B.; Ariff, Z.M.; Production of Novel Epoxy Micro-Balloons, Mater. Lett., 63, 827–829, 2009, DOI: 10.1016/j.matlet.2008.11.055
- [54] Martin-Gallego, M.; Lopez-Hernandez, E.; Pinto, J.; Rodriguez-Perez, M. A.; Lopez-Manchado, M. A.; Verdejo, R.; Transport Properties of One-Step Compression Molded Epoxy Nanocomposite Foams, Polymers, 11 (5), 2019, DOI: 10.3390/polym11050756
- [55] Lau, T. H. M.; Wong, L. L. C.; Lee, K. Y.; Bismarck, A.; Tailored for Simplicity: Creating High Porosity, High Performance Bio-Based Macroporous Polymers from Foam Templates, Green Chem., 16 (4), 1931–1940, 2014, DOI: 10.1039/c3gc41807c
- [56] Jalalian, M.; Jiang, Q.; Bismarck, A.; Air templated macroporous epoxy foams with silica particles as property defining additive, Applied polymer materials, pp. 335-343, 2019, DOI: 10.1021/acsapm.8b00084
- [57] Altstädt, V.; Mantey, A.; Thermoplast-Schaumspritzgießen, Hanser Verlag, 2010, ISBN: 978-3-446-41251-4
- [58] Zhang, Z. X.; Li, Y. N.; Xia, L.; Ma, Z. G.; Xin, Z. X.; Kim, J. K.; Fabrication of superhydrophobic film by microcellular plastic foaming method, Appl. Phys. A, 117, 755-759, 2014, DOI: 10.1007/s00339-014-8615-9
- [59] Wypych, G.; Handbook of foaming and blowing agents, ChemTec Publishing, 2017, ISBN: 978-1-895198-99-7
- [60] Hopmann, C.; Latz, S.; Foaming technology using gas counter pressure to improve the flexibility of foams by using high amounts of CO<sub>2</sub> as a blowing agent, Polymer, 56, 29-36, 2015, DOI: 10.1016/j.polymer.2014.09.075
- [61] Saiz-Arroyo, C.; Rodriguez-Perez, M. A.; Tirado, J.; Lopez-Gil, A.; de Saja, J. A.; Structure–property relationships of medium-density polypropylene foams, Polym. Int., 62, 1324-33, 2013, DOI: 10.1002/pi.4424
- [62] Gazzani, S. E.; Nassiet, V.; Habas, J.-P.; Freydl, C.; Hilleshein, A.; High temperature epoxy foam: Optimization of process parameters, Polymers, 8 (6), 215, 2016, DOI: 10.3390/polym8060215
- [63] Uy Lan, D. N.; Fauzi, M. S.; Viet, C. X.; Raps, D.; Altstädt, V.; Viscoelastic epoxy foams by an aqueous emulsion foaming process. J. of Cell. Plast., 56, 105-118, 2020, DOI: 10.1177/0021955X19864016
- [64] Liu, P., Chen, G.-F.; Porous Materials, Butterworth-Heinemann, 345-382, 2014, ISBN: 9780124078376
- [65] Matrix Composite Materials Company; Epoxy foams, online abgerufen am 13.03.2020, URL: <http://www.matrix-composites.co.uk/products/sicomin-epoxy-resin/foaming.html>
- [66] Hashimoto, M.; Harada, T.; Kiso, Y.; Kaneko, I.; Suzuki, G.; Epoxy resin process for the preparation thereof and process for the production of epoxy foam, Patent US5166184, veröffentlicht am 24.11.1992
- [67] Guo, A.; Li, H.; Xu, J.; Li, J.; Li, F.; Effect of Microstructure on the Properties of Polystyrene Microporous Foaming Material. E-Polymers, 20 (1), 103–110, 2020, DOI: 10.1515/epoly-2020-0012
- [68] Mills, N. J.; Polymer Foams Handbook: Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide, Butterworth-Heinemann, 2007, ISBN: 978-0750680691

- [69] Ashby, M. F.; Gibson, L. J.; *Mechanical Properties of Cellular Solids*. Cambridge Univ. Eng. Dep. Technical Report CUED/C-MATS, 14 (September), 1755–1769, 1983, DOI: 10.1007/BF02645546
- [70] Goods, S. H.; Neuschwanger, C. L.; Whinnery, L. L.; Nix, W. D.; *Mechanical Properties of a Particle-Strengthened Polyurethane Foam*, *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 2724-2736, 1999, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19991209)74:11<2724::AID-APP20>3.0.CO;2-1
- [71] Stefani, P. M.; Barchi, A. T.; Sabugal J.; Vazquez, A.; *Characterization of Epoxy Foams*, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 2003, DOI: 10.1002/app.13006
- [72] Arezoo, S.; Tagarielli, V. L.; Petrinic, N.; Reed, J. M.; *The mechanical response of Rohacell foams at different length scales*, *J Mater Sci*, 46, 6863–6870, 2011, DOI: 10.1007/s10853-011-5649-7
- [73] Saha, M. C.; Mahfuz, H.; Chakravarty, U. K.; Uddin, M.; Kabir, M. E.; Jeelani, S.; *Effect of density, microstructure, and strain rate on compression behavior of polymeric foams*, *Materials Science and Engineering: A*, 406, 328-336, 2005, DOI: 10.1016/j.msea.2005.07.006
- [74] Lee, L. J.; Zeng, C.; Cao, X.; Han, X.; Shen, J.; Xu, G.; *Polymer Nanocomposite Foams*. *Compos. Sci. Technol.*, 65 (15-16 SPEC. ISS.), 2344–2363, 2005, DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.06.016
- [75] Lyu, J.; Liu, T.; Xi, Z.; Zhao, L.; *Cell Characteristics of Epoxy Resin Foamed by Step Temperature-Rising Process Using Supercritical Carbon Dioxide as Blowing Agent*, *J. Cell. Plast.*, 54 (2), 359–377, 2018, DOI: 10.1177/0021955X16681455
- [76] Chang, Y.; Luo, Y.; Xu, C.; Zhao, J. *Polysilazane as a New Foaming Agent to Prepare High-Strength, Low-Density Epoxy Foam*, *R. Soc. Open Sci.*, 6 (5), 2019 DOI: 10.1098/rsos.182119
- [77] Wang, L.; Yang, X.; Jiang, T.; Zhang, C.; He, L.; *Cell Morphology, Bubbles Migration, and Flexural Properties of Non-Uniform Epoxy Foams Using Chemical Foaming Agent*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 131 (23), 2014, DOI: 10.1002/app.41175
- [78] Nickerson, M. H.; Schnitzer, H. S.; Curtis, J. E.; Patterson, G. D.; *Epoxy Resin Foams and Method of Making Same*, Patent US3223654A, veröffentlicht am 14.12.1965, DOI: 10.1145/178951.178972
- [79] Chen, K.; Tian, C.; Lu, A.; Zhou, Q.; Jia, X.; Wang, J.; *Effect of SiO<sub>2</sub> on Rheology, Morphology, Thermal, and Mechanical Properties of High Thermal Stable Epoxy Foam*, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 7, 2014, DOI: 10.1002/app.40068
- [80] Alonso, M. V.; Auad, M. L.; Nutt, S.; *Short-Fiber-Reinforced Epoxy Foams*, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 37 (11), 1952–1960, 2006, DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.12.011
- [81] Rosen, M. J.; Kunjappu, J. T.; *Phenomena SFs and Phenomena*, Wiley, 2012, ISBN: 978-0-470-54194-4
- [82] Dong, Y.; Fu, Y.; Ni, Q.-Q.; *In-Situ Grown Silica/Water-Borne Epoxy Shape Memory Composite Foams Prepared without Blowing Agent Addition*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 1–11, 2015, DOI: 10.1002/app.42599
- [83] *Significant New Alternatives Policy (SNAP)*, online abgerufen am 04.04.2019, URL: <https://www.epa.gov/snap/foam-blowing-agents>
- [84] Bethke, C.; Sanchez-Vanquez S. A.; Raps, D.; *Effect of Resin and Blocked/Unblocked Hardener Mixture on the Production of Epoxy Foams with CO<sub>2</sub> Blocked Hardener in Batch Foaming Process*, *Polymers*, 11, 793, 2019, DOI: 10.3390/polym11050793
- [85] Bethke, C.; Kaysser, S. T.; Yu Lan, D. N.; Goller, S. M.; van der Zwan, K. P.; Senker, J.; Ruckdäschel, H.; Altstädt, V.; *Synthesis and Characterization of Dual-Functional*

- Carbamates as Blowing and Curing Agents for Epoxy Foams, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 60, 7065–7080, 2021, DOI: 10.1021/acs.iecr.0c05262
- [85<sup>a</sup>] Reprinted (adapted) with permission from Bethke, C.; Kaysser, S. T.; Yu Lan, D. N.; Goller, S. M.; van der Zwan, K. P.; Senker, J.; Ruckdäschel, H.; Altstädt, V.; Synthesis and Characterization of Dual-Functional Carbamates as Blowing and Curing Agents for Epoxy Foams, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 60, 7065–7080, Copyright 2021, American Chemical Society, DOI: 10.1021/acs.iecr.0c05262
- [86] Lindemann M., Hartmann-Schreier, J.; Carbamate, RÖMPP Online, Georg Thieme Verlag, 2007, online abgerufen am 14.07.2023, URL: <https://ro-empp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-03-00369>
- [87] Mortimer, C. E.; Muller, U.; Chemie - Das Basiswissen der Chemie, Georg Thieme Verlag, 2010, ISBN: 978-3-13-484310-1
- [88] Caplow, M.; Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6795–6803, 1968, DOI: 10.1021/ja01026a041
- [89] Richner, G.; Puxty, G.; Assessing the Chemical Speciation during CO<sub>2</sub> Absorption by Aqueous Amines Using in Situ FTIR, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 14317–14324, 2012, DOI: 10.1021/ie302056f
- [90] Coates, J.; Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Meyers R. A. Encyclopedia of Analytical Chemistry, 10815–10837, John Wiley & Sons Ltd., 2000, DOI: 10.1002/9780470027318
- [91] Danon, A.; Stair, P. C.; Weitz, E.; FTIR Study of CO<sub>2</sub> Adsorption on Amine-Grafted SBA-15: Elucidation of Adsorbed Species, *J. Phys. Chem. C*, 115, 11540–11549, 2011, DOI: 10.1021/jp200914v
- [92] Rother, R.; Fillers for Polymer Applications, Springer International Publishing, 2017, ISBN: 978-3-319-28117-9
- [93] Saha, M. C.; Kabir, M. E.; Jeelani, S.; Enhancement in Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Foam Infused with Nanoparticles, *Mater. Sci. Eng. A*, 479 (1–2), 213–222, 2008, DOI: 10.1016/j.msea.2007.06.060
- [94] Kwok, K. W.; Gao, Z. M.; Choy, C. L.; Zhu, X. G.; Stiffness and Toughness of Polypropylene/Glass Bead Composites, *Polym. Compos.*, 24 (1), 53–59, 2003, DOI: 10.1002/pc.10005
- [95] Gupta, N.; Woldesenbet, E.; Mensah, P.; Compression Properties of Syntactic Foams: Effect of Cenosphere Radius Ratio and Specimen Aspect Ratio, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 35 (1), 103–111, 2004, DOI: 10.1016/j.compositesa.2003.08.001
- [96] Allameh-Haery, H.; Wensrich, C. M.; Fiedler, T.; Kisi, E.; Novel Cellular Perlite-Epoxy Foams: Effects of Particle Size, *J. Cell. Plast.*, 53 (6), 597–622, 2017, DOI: 10.1177/0021955X16670528
- [97] Hu, G.; Yu, D.; Tensile, Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Hollow Polymer Particle-Filled Epoxy Syntactic Foam, *Mater. Sci. Eng. A*, 528 (15), 5177–5183, 2011, DOI: 10.1016/j.msea.2011.03.071
- [98] Yue, J.; Xu, Y.; Bao, J.; Epoxy–Carbon Black Composite Foams with Tunable Electrical Conductivity and Mechanical Properties: Foaming Improves the Conductivity, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134 (33), 2017, DOI: 10.1002/app.45071
- [99] Keshtkar, M.; Nofar, M.; Park, C. B.; Carreau, P. J.; Extruded PLA/Clay Nanocomposite Foams Blown with Supercritical CO<sub>2</sub>, *Polymer*, 55 (16), 4077–4090, 2014, DOI: 10.1016/j.polymer.2014.06.059

- [100] Cao, X.; James Lee, L.; Widya, T.; Macosko, C.; Polyurethane/Clay Nanocomposites Foams: Processing, Structure and Properties, *Polymer*, 46 (3), 775–783, 2005, DOI: 10.1016/j.polymer.2004.11.028
- [101] Khoshnoud, P.; Abu-Zahra, N.; Properties of rigid polyvinyl chloride foam composites reinforced with different shape fillers, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 30, 1541-1559, 2017, DOI: 10.1177/0892705716646417
- [102] Madaleno, L.; Pyrz, R.; Crosky, A.; Jensen, L. R.; Rauhe, J. C. M.; Dolomanova, V.; De Barros Timmons, A. M. M. V.; Cruz Pinto, J. J.; Norman, J.; Processing and Characterization of Polyurethane Nanocomposite Foam Reinforced with Montmorillonite-Carbon Nanotube Hybrids, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 44 (1), 1–7, 2013, DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.08.015
- [103] Viets, C.; Kaysser, S.; Schulte, K.; Damage mapping of GFRP via electrical resistance measurements using nanocomposite epoxy matrix systems, *Composites Part B: Engineering*, Volume 65, 2014, 80-88, DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.09.049
- [104] Stefani, P. M.; Cyras, V.; Barchi, A. T.; Vazquez, A.; Mechanical Properties and Thermal Stability of Rice Husk Ash Filled Epoxy Foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 6, 2957-2965, 2006, DOI: 10.1002/app.23001
- [105] Jamel, M. M.; The effect of e-glass fibers and phlogopite mica on the mechanical properties and dimensional stability of rigid pvc foams, Masterthesis, Universität von Wisconsin-Milwaukee, 2015
- [106] Saint-Michel, F.; Chazeau, L.; Cavallé, J.-Y.; Mechanical properties of high density polyurethane foams: II Effect of the filler size, *Composites Science and Technology*, 66, 2709-2718, 2006, DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.03.008
- [107] Khidas, Y.; Haffner, B.; Pitois, O.; Critical size effect of particles reinforcing foamed composite materials, *Composites Science and Technology*, 119, 62-67, 2015, DOI: 10.1016/j.compscitech.2015.09.024
- [108] Fujimoto, Y.; Sinha Ray, S.; Okamoto, M.; Ogami, A.; Yamada, K.; Ueda, K.; Well-Controlled Biodegradable Nanocomposite Foams: From Microcellular to Nanocellular, *Macromol. Rapid Commun.*, 24 (7), 457–461, 2003, DOI: 10.1002/marc.200390068
- [109] Hornyak, G. L.; Rao, A. K.; Fundamentals of Nanoscience (and Nanotechnology), *Nanosci. Dermatology*, 15–29, 2016, DOI: 10.1016/B978-0-12-802926-8.00002-1
- [110] Zhang, L.; Yilmaz, E.; Schjodt-Thomsen, J.; Rauhe, J.; Pyrz, R.; MWNT reinforced polyurethane foam: Processing, characterization and modelling of mechanical properties, *Comp. Sci. and Techn.*, 71, 877-884, 2011, DOI: 10.1016/j.compscitech.2011.02.002
- [111] Park, K. W.; Chowdhury, S. R.; Park, C. C.; Kim, G. H.; Effect of Dispersion State of Organoclay on Cellular Foam Structure and Mechanical Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer/Ethylene-1- Butenecopolymer/Organoclay Nanocomposite Foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 104 (6), 3879–3885, 2007, DOI: 10.1002/app.26003
- [112] Wichmann, M.; Electrically conductive polymer nanocomposites matrix systems with load and health monitoring capabilities, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe, 2009
- [113] Schüler, R.; Entwicklung polymerer Verbundwerkstoffe mit elektrischer Leitfähigkeit. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 1994
- [114] Everett, D. H.; *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*, Springer Verlag, 1992, ISBN: 978-3-662-11931-0
- [115] Sandler, J.K.; Development of a dispersion process for catalytically grown carbon nanotubes in an epoxy matrix, and the resulting electrical properties. Term Thesis, University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy, 1998

- [116] Jianzhong, L.; Xing, S.; Zhenjiang, Y.; Effects of the aspect ratio on the sedimentation of a fiber in newtonian fluids. *Journal of Aerosol Science*, 34(7), 909921, 2003, DOI: 10.1016/S0021-8502(03)00039-9
- [117] Hollertz, R.; Chatterjee, S.; Gutmann, H.; Geiger, T.; Nüesch, F.; Chu, B.; Improvement of toughness and electrical properties of epoxy composites with carbon nanotubes prepared by industrially relevant processes, *Nanotechnology*, 22, 12, 125702, 2011, DOI: 10.1088/0957-4484/22/12/125702
- [118] Colton, J. S.; Suh, N. P.; The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam With Additives: Part I: Theoretical Considerations, *Polymer Engineering and Science*, 27, 485-492, 1987, DOI: 10.1002/pen.760270702
- [119] Pacek, A. W.; Ding, P.; Utomo, A. T.; Effect of Energy Density, PH and Temperature on de-Aggregation in Nano-Particles/Water Suspensions in High Shear Mixer, *Powder Technol.*, 173 (3), 203–210, 2007, DOI: 10.1016/j.powtec.2007.01.006
- [120] Hussain, M.; Oku, Y.; Nakahira, A.; Niihara, K.; Effects of wet ball-milling on particle dispersion and mechanical properties of particulate epoxy composites, *Materials Letters Elsevier*, 26, 3, 176-184, 1996, DOI: 10.1016/0167-577X(95)00223-5
- [121] Shen, M.-Y.; Liao, W.-Y.; Wang, T.-Q.; Lai, W.-M.; Characteristics and Mechanical Properties of Graphene Nanoplatelets-Reinforced Epoxy Nanocomposites: Comparison of Different Dispersal Mechanisms, *Sustainability*, 13(4), 1788, 2021, DOI: 10.3390/su13041788
- [122] Raza, M. A.; Westwood, A. V. K.; Brown, A. P.; Stirling, C.; Texture, Transport and Mechanical Properties of Graphite Nanoplatelet/Silicone Composites Produced by Three Roll Mill, *Compos. Sci. Technol.*, 72 (3), 467–475, 2012, DOI: 10.1016/j.compscitech.2011.12.010
- [123] Pötschke, P.; Krause, B.; Buschhorn, S. T.; Köpke, U.; Müller, M. T.; Villmow, T.; Schulte, K.; Improvement of Carbon Nanotube Dispersion in Thermoplastic Composites Using a Three Roll Mill at Elevated Temperatures. *Compos. Sci. Technol.*, 74, 78–84, 2013, DOI: 10.1016/j.compscitech.2012.10.010
- [124] Schilde, C.; Nolte, H.; Arlt, C.; Kwade, A.; Effect of fluid-particle-interactions on dispersing nano-particles in epoxy resins using stirred-media-mills and three-roll-mills, *Comp. Sci. and Technol.*, 70, 657-663, 2009, DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.12.021
- [125] Meeuw, H.; Wisniewski, V. K.; Köpke, U.; Nia, A.S.; Vázquez, A.R.; Lohe, M. R.; Feng, X.; Fiedler, B.; In-line monitoring of carbon nanoparticle epoxy dispersion processes, *Production Engineering*, 13, 373-390, 2019, DOI: 10.1007/s11740-019-00884-5
- [126] Meeuw, H.; Körbelin, J.; von Bernstorff, D.; Augustin, T.; Liebig, W.V.; Fiedler, B.; Smart dispersion: Validation of OCT and impedance spectroscopy as solutions for in-situ dispersion analysis of CNP/EP-composites, *Materialia*, 1, Pages 185-197, 2018, DOI: 10.1016/j.mtla.2018.06.002
- [127] Meeuw, H.; Körbelin, J.; Wisniewski, V.K.; Nia, A.S.; Vázquez, A.R.; Lohe, M.R.; Feng, X.; Fiedler, B.; Carbon Nanoparticles' Impact on Processability and Physical Properties of Epoxy Resins—A Comprehensive Study Covering Rheological, Electrical, Thermo-Mechanical, and Fracture Properties (Mode I and II). *Polymers*, 11, 231, 2019, DOI: 10.3390/polym11020231
- [128] Köpke, U.; Advanced dispersibility test for fillers with three roll mills & realtime process analysis, Präsentation Exakt Advanced Technologies GmbH, Dispersion Days, Selb, 2019
- [129] Horner, A.; Aircraft Materials Fire Test Handbook, DOT/FAA/AR-00/12, U.S. Department of Transportation, Federal Aviation Administration, 2000

- [130] Nikolaeva, M.; Kärki, T.; A Review of Fire Retardant Processes and Chemistry, with Discussion of the Case of Wood-Plastic Composites, *Balt. For.*, 17 (2), 314–326, 2011
- [131] Pearce, E. M.; Liepins, R.; Flame Retardants, *Environmental health perspectives*, 11, 58–59, 1975, DOI: 10.2307/3428325
- [132] Khalili, P.; Tshai, K.Y.; Kong, I.; Lee, J.H.; Mostafa, F. A.; The synergistic effect of flame retardants on flammability, thermal and mechanical properties of natural fibre reinforced epoxy composite, *Key Engineering Materials*, 701, 281–285, 2016, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.701.281
- [133] Bonnet, M.; *Kunststofftechnik*, Springer Vieweg, 2016, ISBN: 9783658138271
- [134] Hull, T. R.; Kandola, B. K.; *Fire Retardancy of Polymers*, Royal Society of Chemistry, 2009, ISBN: 978-0060838676
- [135] Perret, B.; *Neuartige Flammenschutzmittel für schnell härtende Epoxidharzsysteme und deren kohlefaserverstärkte Komposite in Automobilbau und Luftfahrt*, Dissertation, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Freie Universität Berlin, 2012
- [136] Bourbigot, S.; Duquesne, S.; Fire retardant polymers: recent developments and opportunities, *Journal of Materials Chemistry*, 17, 2283–2300, 2007, DOI: 10.1039/B702511D
- [137] Lowden, L.; Hull, T.; Flammability Behaviour of Wood and a Review of the Methods for Its Reduction. *Fire Sci. Rev.*, 2 (1), 4, 2013, DOI: 10.1186/2193-0414-2-4
- [138] Malkappa, K.; Ray, S. S.; Thermal Stability, Pyrolysis Behavior, and Fire-Retardant Performance of Melamine Cyanurate@Poly(Cyclotriphosphazene- Co-4,4'-Sulfonyl Diphenol) Hybrid Nanosheet-Containing Polyamide 6 Composites, *ACS Omega*, 4 (6), 9615–9628, 2019, DOI: 10.1021/acsomega.9b00346
- [139] Agrawal, S.; Narula, A. K.; *Fire Protection: Flame-retardant epoxy resins*, in Munyama Mishra, M.; *Encyclopedia of Polymer Applications*. CRC Press, 2019
- [140] Weil, Edward D and Levchik, Sergei V. *Flame retardants in Commercial Use or Development for Epoxy resins, Flame retardants for Plastics and textiles*, Hanser, 2009, ISBN: 1569905797
- [141] Lewin, M.; Synergistic and catalytic effects in flame retardancy of polymeric materialy - An overview, *Journal of fire sciences*, 17 (1), 3–19, 1999, DOI: 10.1177/0734904199017001
- [142] Verordnung (EU) 2019/2021 der Kommission vom 1. Oktober 2019 zur Festlegung von Ökodesign-Anforderungen an elektronische Displays gemäß der Richtlinie 2009/125/EG des Europäischen Parlaments und des Rates, zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1275/2008 der Kommission und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 642/2009 der Kommission, *Amtsblatt der Europäischen Union*, L 315/241, 2019
- [143] Wilkie, C. A.; Morgan, A. B.; *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Boca Raton: CRC Press, 2010, ISBN: 9781420084009
- [144] Schartel, B.; Phosphorous based flame retardancy mechanisms- Old hat or a starting point for future development?, *Materials*, 3(10), 4710–4745, 2010, DOI: 10.3390/ma3104710
- [145] Horn, W. E.; Clever, T. R.; *Mineral hydroxides-Their manufacture and use as flame retardants*, in FRCA, *Flame Retardants 101: Basic Dynamics*, CRC Press, 1998, ISBN: 1566764459
- [146] Carosio, F.; Cuttica, F.; Di Blasio, A.; Alongi, J.; Malucelli, G.; Layer by Layer Assembly of Flame Retardant Thin Films on Closed Cell PET Foams: Efficiency of Ammonium Polyphosphate versus DANN, *Polym. Degrad. Stab.*, 113, 189–196, 2015, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.09.018

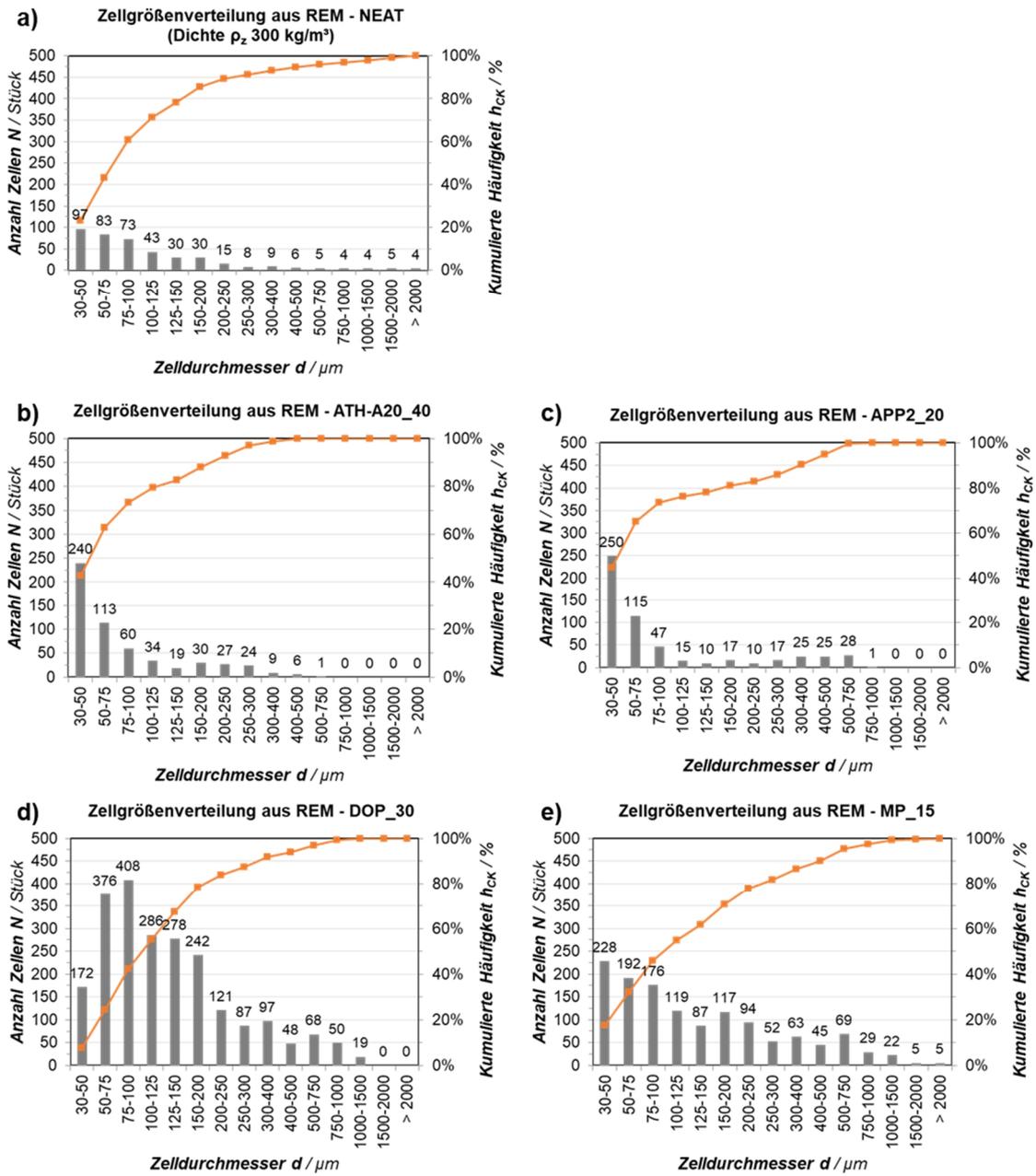
- [147] Wang, D.; Guo, J.; Su, M.; Sun, J.; Zhang, S.; Yang, W.; Gu, X.; Li, H.; The Application of a Novel Char Source From Petroleum Refining Waste in Flame Retardant Thermoplastic Polyurethane; *Polym. Eng. Sci.*, 2020, DOI: 10.1002/pen.25358
- [148] Li, J.; Mo, X.; Li, Y.; Zou, H.; Liang, M.; Chen, Y.; Effect of Zeolites on Morphology and Properties of Water-Blown Semi-Rigid Ammonium Polyphosphate Intumescent Flame-Retarding Polyurethane Foam, *J. Polym. Res.*, 24 (10), 1–10, 2017, DOI: 10.1007/s10965-017-1306-4
- [149] Chen, X.; Li, J.; Gao, M.; Thermal Degradation and Flame Retardant Mechanism of the Rigid Polyurethane Foam Including Functionalized Graphene Oxide, *Polymers*, 11, 78, 2019, DOI: 10.3390/polym11010078
- [150] Duquesne, S.; Le Bras, M.; Bourbigot, S.; Delobel, R.; Vezin, H.; Camino, G.; Eling, B.; Lindsay, C.; Roels, T.; Expandable graphite: a fire retardant additive for polyurethane coatings, *Fire and materials*, 27, 103-117. 2003, DOI: 10.1002/fam.812
- [151] Rakotomalala, M.; Wagner, S.; Dörig, M.; Recent Developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications, *Materials*, 3, 4300–4327, 2010, DOI: 10.3390/ma3084300
- [152] Carla, I.-D.; Serbezeanu, D.; Vlad-Bubulac, T.; Hamciuc, C.; Coroaba, A.; Lisa, G.; López, C. G.; Soriano, M. F.; Pérez, V. F.; Sánchez, M. D. R.; A straightforward, eco-friendly and cost-effective approach towards flame retardant epoxy resins, *J. Mater. Chem. A*, 2, 16230-16241, 2014, DOI: 10.1039/C4TA03197K
- [153] Qiu, Y.; Qian, L.; Xi, W.; Flame retardant effect of a novel phosphaphenanthrene/triazine-trione bi-group compound on an epoxy thermoset and its pyrolysis behaviour, *RSC Adv.*, 6, 56018-56027, 2016, DOI: 10.1039/C6RA10752D
- [154] Wang, Y.; Jiang, H.; Ni, J.; Chen, J.; Zhou, H.; Wang, X.; Xin, F.; Study of the effect of PolyFR and its FR system on the flame retardancy and foaming behavior of polystyrene, *Royal Society of chemistry*, 9, 192-205, 2019, DOI: 10.1039/C8RA09680E
- [155] Liu H.; Zhang, B.; Han, J.; Flame retardancy and smoke suppression properties of flexible polyurethane foams containing an aluminum phosphate microcapsule, *RSC Advances*, 7, 35320-35329, 2017, DOI: 10.1039/C7RA04323F
- [156] Katsoulis, C.; Kandare, E.; Kandola, B.; Thermal and Fire Performance of Flame-Retarded Epoxy Resin: Investigating Interaction Between Resorcinol Bis(Diphenyl Phosphate) and Epoxy Nanocomposites, *Fire retardancy of polymers: New strategies and mechanisms*. 184-204, Royal Society of Chemistry, 2009, ISBN: 9780854041497
- [157] Gunes, O. C.; Gomek, R.; Tamar, A.; Kandemir, O. K.; Karaorman, A.; Albayrak, A. Z.; Comparative Study on Flame Retardancy, Thermal, and Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Polyester Composites with Ammonium Polyphosphate, Expandable Graphite, and Aluminum Tri-Hydroxide, *Arab. J. Sci. Eng.*, 43 (11), 6211–6218, 2018, DOI: 10.1007/s13369-018-3397-6
- [158] Wang, C.; Wu, Y.; Li, Y.; Shao, Q.; Yan, X.; Han, C.; Wang, Z.; Liu, Z.; Guo, Z.; Flame-Retardant Rigid Polyurethane Foam with a Phosphorus-Nitrogen Single Intumescent Flame Retardant. *Polym. Adv. Technol.*, 29 (1), 668–676, 2018, DOI: 10.1002/pat.4105
- [159] Fang, Y.; Qian, L.; Huang, Z.; Tang, S.; Qiu, Y.; Synergistic charring effect of triayintrione-alkyl-phosphinate and phosphaphenanthrene derivatives in epoxy thermosets, *RSC Adv.*, 7, 46505-46513, 2017, DOI: 10.1039/C7RA08340H
- [160] United States National Library of Medicine, ChemIDplus, online abgerufen am 27.11.2019, URL: <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/28064-14-4>
- [161] European Chemicals Agency, Substance Information, online abgerufen am 27.11.2019, URL: <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.117.774>

- [162] Olin Corporation, D.E.R. 331 – Technical Data Sheet, 400-00056995en, 2000
- [163] Olin Corporation, D.E.R. 331 Epoxy Resin - Safety Data Sheet, Clayton, 2019
- [164] Olin Blue Cube Operations, D.E.N. 431 Epoxy Novolac – Safety Data Sheet, 2018
- [165] Olin Blue Cube Germany Assets GmbH & Co. KG, Certificate of Analysis D.E.N. 431 Epoxy Novolac, Batch No. D344I2H040, 2018
- [166] Bethke, C.; Goller, S. M.; Lan, D. N. U.; Kaysser, S. T.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H.; Tailoring Epoxy Resin Foams by Pre-Curing with Neat Amine Hardeners and Its Derived Carbamates; *Polymers*, 13, 1348, 2021, DOI: 10.3390/polym13081348
- [167] Rießner-Gase GmbH, Technisches Datenblatt Kohlendioxid, 2019, online abgerufen am 15.10.2019, URL: <https://www.riessner.de/documents/gase/kohlendioxid.pdf>
- [168] Huntsman Advanced Materials Americas LLC, Aradur 22962, Material Safety Data Sheet, 2011
- [169] Schill + Seilacher „Struktol“ GmbH, STRUKTOL POLYPHLOX 3760 – Technisches Merkblatt, 4.19-1-01-01-(5)
- [170] WTH Walter Thieme Handel GmbH, Product Data Sheet Addforce FR APP Serie, Version 05.00, 2020
- [171] WTH Walter Thieme Handel GmbH, Product Data Sheet Addforce FR SxxLxx–Übersicht, Version 01.00, 2020
- [172] WTH Walter Thieme Handel GmbH, Product Data Sheet Melagard MP, Version 03.00, 2020
- [173] WTH Walter Thieme Handel GmbH, Nofia OL1001 Nofia OL3001 Produktbeschreibung, Version: 01.01
- [174] Herstellerangaben WTH Walter Thieme Handel GmbH, Email vom 10.05.21 durch Dr. Heiko Viebrock, Beguinenstr. 13 DE-21682 Stade Tel: +49-(0)4141-5292-16, Email: [h.viebrock@wthgmbh.de](mailto:h.viebrock@wthgmbh.de), Internet: [www.wthgmbh.de](http://www.wthgmbh.de)
- [175] Baur, E.; Brinkmann, S.; Osswald, T. A.; Schmachtenberg, E.; Kunststoff-Taschenbuch, Carl Hanser Verlag, 30. Auflage, 2007, ISBN: 978-3-446-40352-9
- [176] Maier, R. D.; Schiller, M.; Handbuch Kunststoff Additive, Carl Hanser Verlag, 4. Auflage, 2016, ISBN: 978-3-446-43291-8
- [177] Kärntner Montanindustrie GmbH, Datenblatt Wollastonite Submicro-Serie, 2019
- [178] Kärntner Montanindustrie GmbH, Datenblatt Wollastonite Micro-Serie, 2019
- [179] Kärntner Montanindustrie GmbH, Produktpräsentation Funktionelle Minerale für Kunststoffe – Glimmer, Wollastonite & Talk, rev 16 DE, 2020
- [180] Kärntner Montanindustrie GmbH, Datenblatt Phlogopite Serie, 2019
- [181] Herstellerangaben Kärntner Montanindustrie GmbH, Email vom 12.11.2020 durch Veronika Mayer, Schloss 1, 9400 Wolfsberg, Österreich, Tel: +43 (664) 8860 4173, Email: [v.mayer@kmi.at](mailto:v.mayer@kmi.at), Internet: [www.kmi.at](http://www.kmi.at)
- [182] Herstellerangaben Kärntner Montanindustrie GmbH, Email vom 03.03.2022 durch Veronika Mayer, Schloss 1, 9400 Wolfsberg, Österreich, Tel: +43 (664) 8860 4173, Email: [v.mayer@kmi.at](mailto:v.mayer@kmi.at), Internet: [www.kmi.at](http://www.kmi.at)
- [183] Kärntner Montanindustrie GmbH, Datenblatt Miox Submicro-Serie, 2019
- [184] Kärntner Montanindustrie GmbH, Datenblatt Miox Micro-C-Serie, 2019
- [185] Kärntner Montanindustrie GmbH, Datenblatt TALMIO Superior-Serie, 2020
- [186] Herstellerangaben Kärntner Montanindustrie GmbH, Emails vom 12.11.2020, 20.08.2021 sowie 03.03.2022 durch Veronika Mayer, Schloss 1, 9400 Wolfsberg, Österreich, Tel: +43 (664) 8860 4173, Email: [v.mayer@kmi.at](mailto:v.mayer@kmi.at), Internet: [www.kmi.at](http://www.kmi.at)
- [187] Henkel AG & Co. KGaA, Technical Data Sheet - LOCTITE FREKOTE 770-NC, 2014

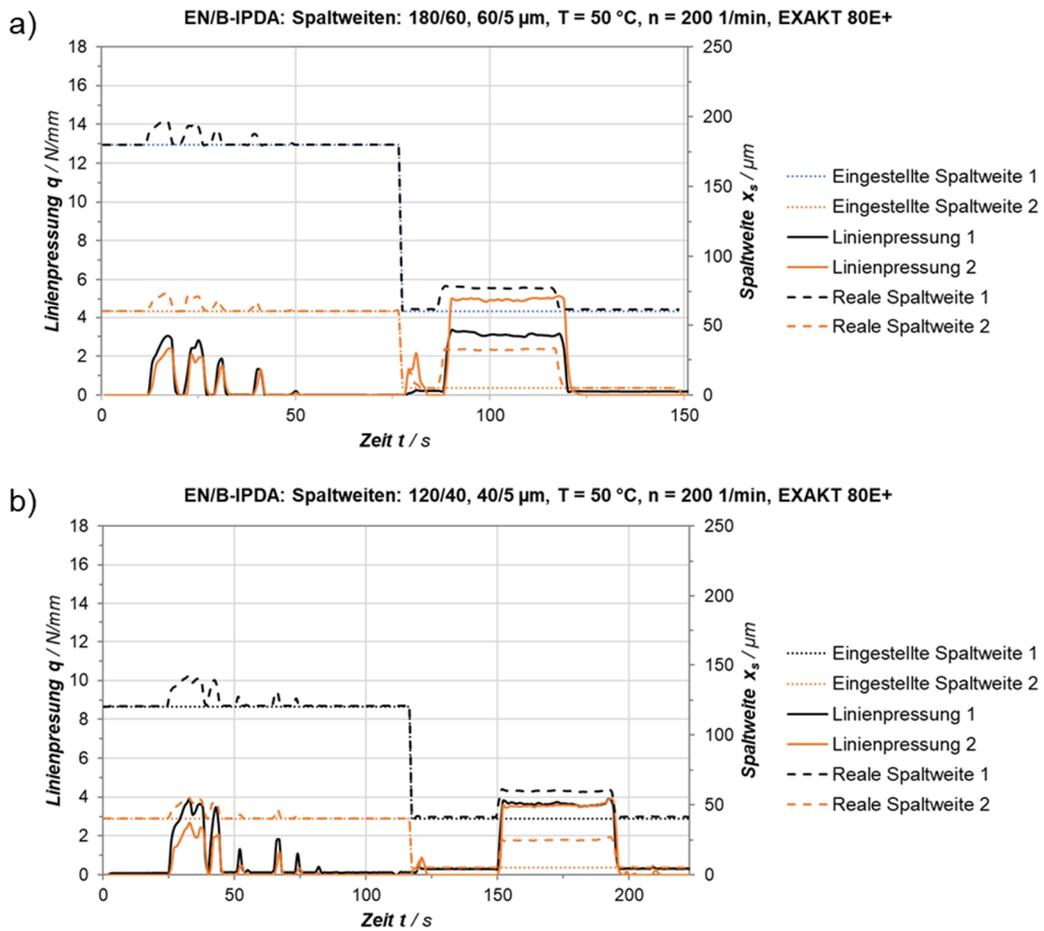
- [188] Sicomin Epoxy Systems, Technical Datasheet PB 410 GS / GreenPoxy 33 / DM 07 v12, 2017
- [189] Sicomin Epoxy Systems, PB 270 i, PB 370 i & PB 570 i - Technical datasheet, 2015
- [190] Evonik Resource Efficiency GmbH, Product Information ROHACELL S, 2020
- [191] Polynt Composites Germany GmbH, Technical Data Sheet HUP 63/25 RB-9010, 2017
- [192] Kern Analysenwaage ABS-N\_ABJ-NM\_ACS\_ACJ, online abgerufen am 27.02.2023, URL: [https://www.kern-sohn.com/shop/de/laborwaagen/analysenwaagen/ABS-N\\_ABJ-NM\\_ACS\\_ACJ/](https://www.kern-sohn.com/shop/de/laborwaagen/analysenwaagen/ABS-N_ABJ-NM_ACS_ACJ/)
- [193] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Rigid cellular plastics-Deermination of compression tests, DIN EN ISO 844, Beuth Verlag GmbH, 2007
- [194] Bethke, C.; Foaming of epoxy resins with CO2 blocked hardener, Masterarbeit, Universität Bayreuth - Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften, 2016
- [195] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Kunststoffe; Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften - Teil 2: Torsionspendel-Verfahren, DIN EN ISO 6721-2:2019-09, Beuth Verlag GmbH, 2019
- [196] Grellmann, W.; S. Seidler, S.; Kunststoffprüfung, München: Carl Hanser Verlag, 2015.
- [197] Underwriters Laboratories Inc., UL 94 - Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, 2001
- [198] ISO copyright office, Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method), ISO 5660-1, 2002
- [199] Siebertz, K.; van Bebber, D.; Hochkirchen, T.; Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DoE), Springer Vieweg, 2. Auflage, S. 1-25, 2010, ISBN: 978-3-662-55742-6
- [200] Kleppmann, W.; Versuchsplanung - Produkte und Prozesse optimieren, Carl Hanser Verlag, 2016, ISBN: 978-3-446-46146-8
- [201] Fahrmeir, L.; Kneib T.; Lang, S.; Regression - Modelle, Methoden und Anwendungen, Springer-Verlag, 2009, ISBN: 978-3-642-01837-4
- [202] Lange, T.; Mosler, K.; Statistik kompakt - Basiswissen für Ökonomen und Ingenieure, Springer-Verlag, 2017, ISBN: 978-3-662-53467-0
- [203] Urban, D.; Mayerl, J.; Regressionsanalyse: Theorie, Technik und Anwendung, VS Verlag, 4. Auflage, 57-58, 2011, ISBN: 978-3-531-17345-0
- [204] Kaysser, S. T.; Keun, C. A.; Bethke, C.; Alstädt, V.; Tailoring epoxy foam properties with an innovative process approach using CO2 as blowing agent, SAMPE US Conference Proceedings, 2020, ISBN Number: 978-1-934551-36-3
- [205] Kaysser, S. T.; Bethke, C.; Romero, I. F.; Wei, A. W. W.; Keun, C. A.; Ruckdäschel, H.; Alstädt, V.; Investigations on Epoxy-Carbamate Foams Modified with Different Flame Retardants for High-Performance Applications. *Polymers*, 13, 3893, 2021, DOI: 10.3390/polym13223893
- [206] Chen, W.; Liu, P.; Wang, Q.; Duan, W.; Flame retardant and thermal degradation mechanisms of melamine polyphosphate in combination with aluminum phosphinate in glass fabric-reinforced epoxy resin. *Polym. Compos.*, 40, 3199–3208, 2019, DOI: 10.1002/pc.25172
- [207] Wei, A. W. W.; Dispersion process optimization and characterization of flame-retardant epoxy foam, Masterarbeit, Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, 2021
- [208] Fauziyah, N. A.; Fadly, T. A.; Hilmi, A. R.; Mashuri, M.; Pratapa, S.; Dynamic Mechanical Properties of Enhanced Filler Dispersion Polyethylene-Glycol/q-SiO2 Composites. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 496 (1), 2019, DOI: 10.1088/1757-899X/496/1/012012

- [209] Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Yu, S. L.; Wetzel, B.; Friedrich, K.; Improvement of Tribological Performance of Epoxy by the Addition of Irradiation Grafted Nano-Inorganic Particles, *Macromol. Mater. Eng.*, 287, 111-115, 2002, DOI: 10.1002/1439-2054(20020201)287:2<111: :AID-MAME111>3.0.CO;2-I
- [210] Martin, C. A.; Sandler, J.; Shaffer, M.; Schwarz, M.-K.; Bauhofer, W.; Schulte, K. and Windle, A. H.: Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube–epoxy composites, *Composites Science and Technology* 64,15, 2309–2316, 2004, DOI: 10.1016/j.compscitech.2004.01.025
- [211] Nedelcu, S. M.; Thermoplastische und duroplastische Nanocomposites auf Basis von plättchen- und röhrenförmigen Schichtsilikaten mit thermostabiler organophiler Modifizierung, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2010
- [212] Schlechtendahl, M.; Kohlenstoffbasierte Nanofüllstoffe für Olefinblockcopolymer- und Mehrlagenkomposite, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2017, DOI: <https://doi.org/10.6094/UNIFR/13881>
- [213] Rösler, J.; Harders, H.; Bäker, M.; *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, Springer Vieweg, 5. Auflage, 299-303, 2016, ISBN: 978-3-658-13794-6
- [214] Diab Group, Datasheet Diab Divinycell F rev25 SI August 2022, Helsingborg, Schweden, 2022
- [215] Airex AG, Data Sheet Airex T90 02.2012, Easy Processing Structural FST Foam, , Sins, Schweiz, 2012
- [216] Gurit Inc., General Datasheet Gurit PVC Structural Foam Core, PDS-Gurit PVC-11-0618, Bristol, USA
- [217] General Plastics, LAST-A-FOAM® FR-3800 FST RIGID POLYURETHANE FOAM, Tacoma, USA, 2022
- [218] Lan, D. N. U.; Bethke, C.; Gong, S.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H.; Foaming epoxy-amine-carbamate: The effect of different neat amines on rheological and cellular morphology, *Journal of Cellular Plastics*, 0 (0), 2023, DOI: 10.1177/0021955X231166007
- [219] Lan, D. N. U.; Brütting, C.; Bethke, C.; Meuchelböck, J.; Standau, T.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H.; Novel Expandable Epoxy Beads and Epoxy Particle Foam, *Materials*, 15, 2022, DOI: 10.3390/ma15124205
- [220] Lan, D. N. U.; Bethke, C.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H.; Preparation of poros-foamsheets and their epoxy foams using carbamate-foaming technique, *Polymer*, 254, 2022, DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125080
- [221] Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L.; Silica-like malleable materials from permanent organic networks, *Science*, 334, 965-968, 2011, DOI: 10.1126/science.1212648
- [222] Leibler, L.; Capelot, M.; Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 7664 -7667, 2012, DOI: 10.1021/ja302894k
- [223] Markwart, J. C.; Battig, A.; Urbaniak, T.; Haag, K.; Koschek, K.; Schartelc, B.; Wurm, F. R.; Intrinsic flame retardant phosphonate-based vitrimers as a recyclable alternative for commodity polymers in composite materials, *Polym. Chem.*, 11, 4933-4941, 2020, DOI: 10.1039/D0PY00275E

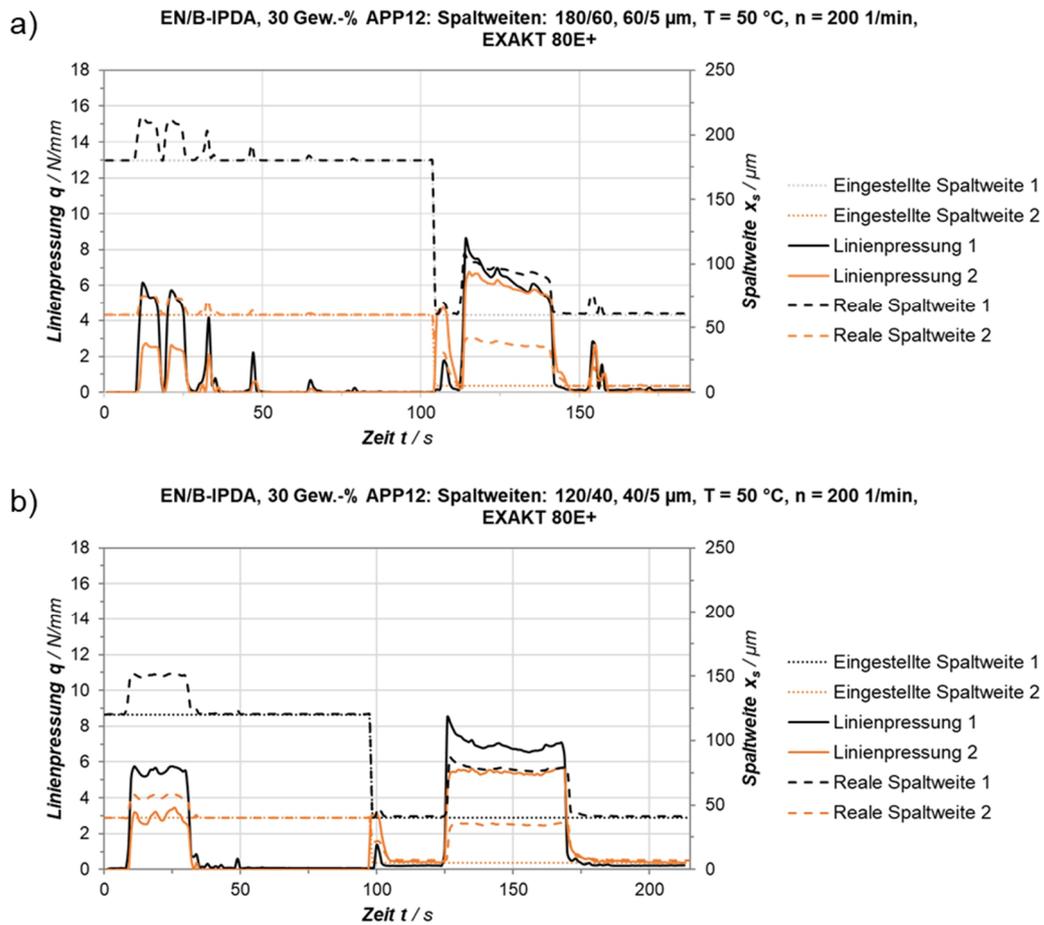
# 10 Anhang



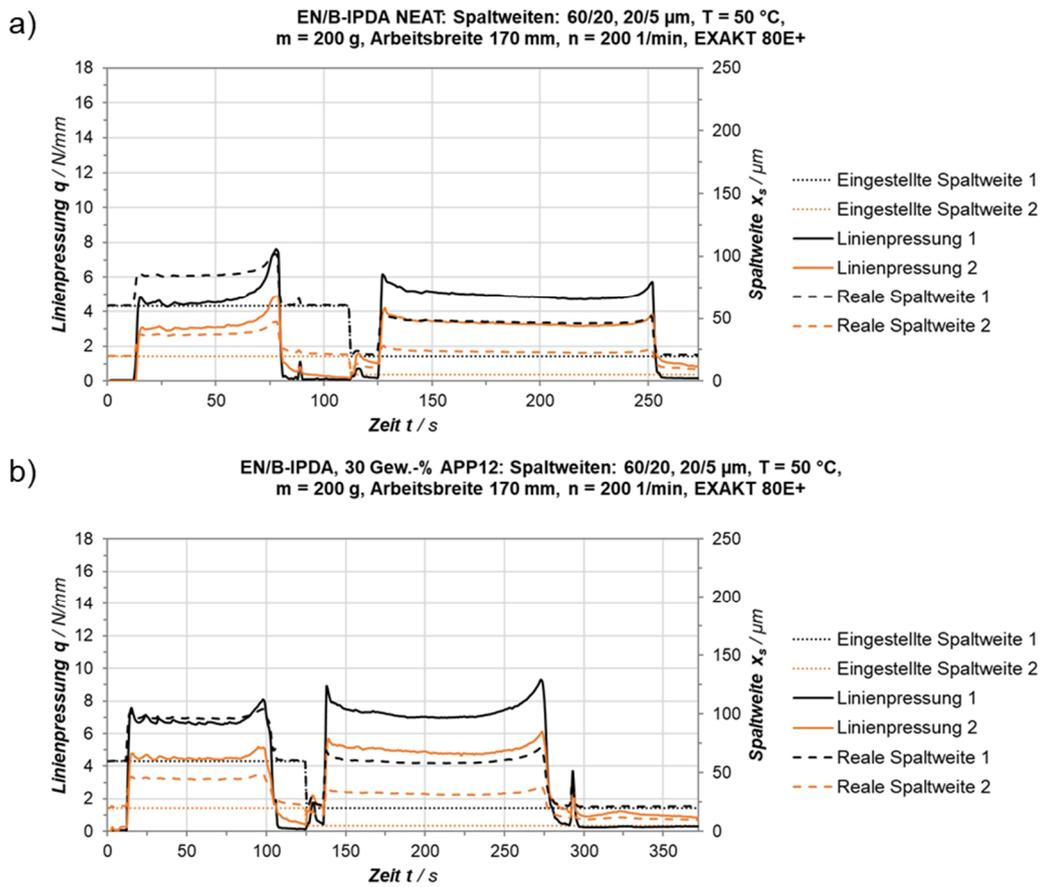
**Abbildung 10.1** Zellgrößenverteilung aus REM Aufnahmen von Schaumproben a) unmodifiziert (NEAT), b) ATH-A20\_40, c) APP2\_20, d) DOP\_30, e) MP\_15.



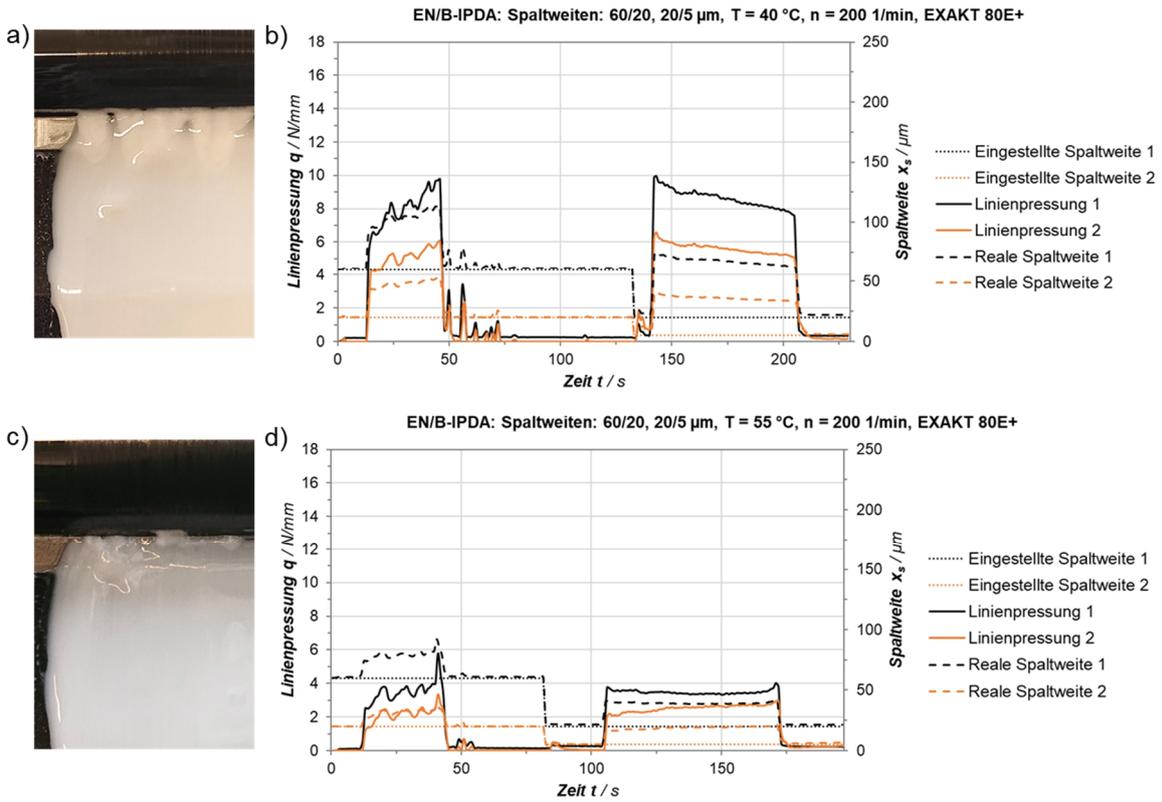
**Abbildung 10.2** Linienpressung Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit Spaltweiten (a) 180/60 und 60/5, (b) 120/40 und 40/5, Temperatur  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+.



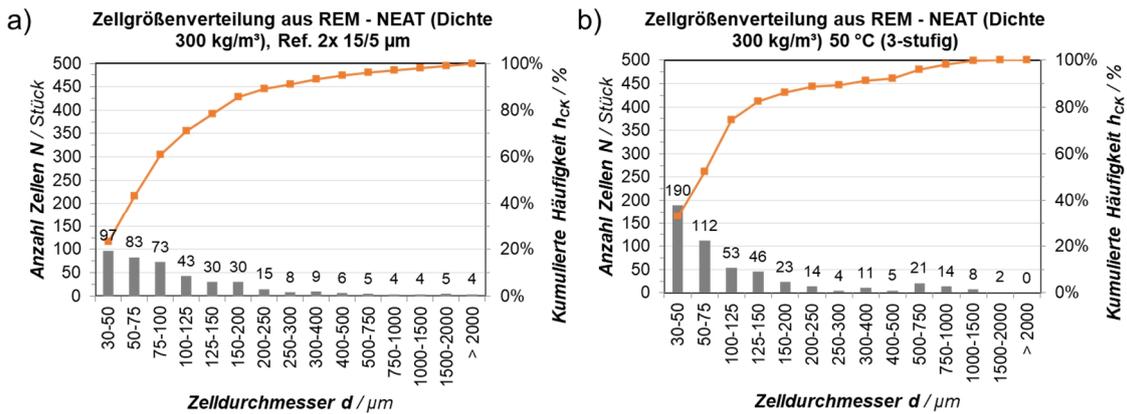
**Abbildung 10.3** Linienpressung Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% APP12 mit Spaltweiten (a) 180/60 und 60/5, (b) 120/40 und 40/5  $\mu\text{m}$ ,  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ , Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+.



**Abbildung 10.4** Linienpressung Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA NEAT (a) und mit 30 Gew.-% APP12 (b) mit Spaltweiten 60/20 und 20/5  $\mu\text{m}$  bei  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ , Drehzahl 200 1/min, erhöhte Batchgröße 200 g auf Exakt 80E+.



**Abbildung 10.5** Detailaufnahme Dispersion auf Abnehmer nach dem zweiten Dispergierschritt (a, c); Liniendruck Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA, Spaltweiten 60/20, 20/5  $\mu\text{m}$ , Temperatur  $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$  (b) vs.  $55\text{ }^\circ\text{C}$  (d), Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+.

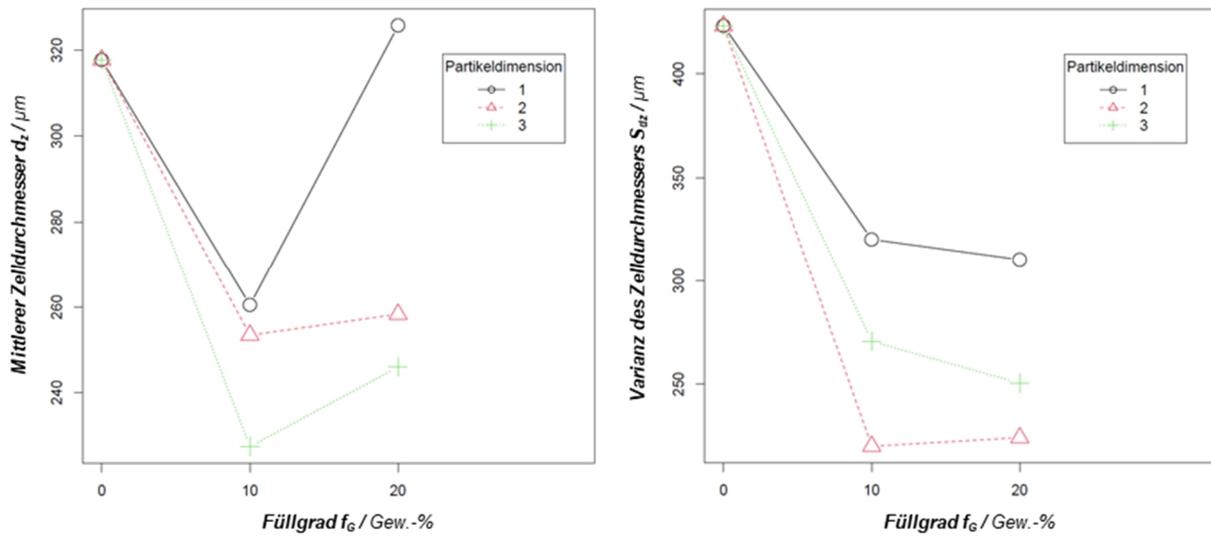


**Abbildung 10.6** Zellgrößenverteilung aus REM Aufnahmen von Schaumproben unmodifiziert (NEAT) mit einer Dispergierung im 3WW a) mit dem nicht optimierten Prozess (2 Durchläufe mit 15/5  $\mu\text{m}$  Spaltweite) und b) nach Prozessoptimierung.

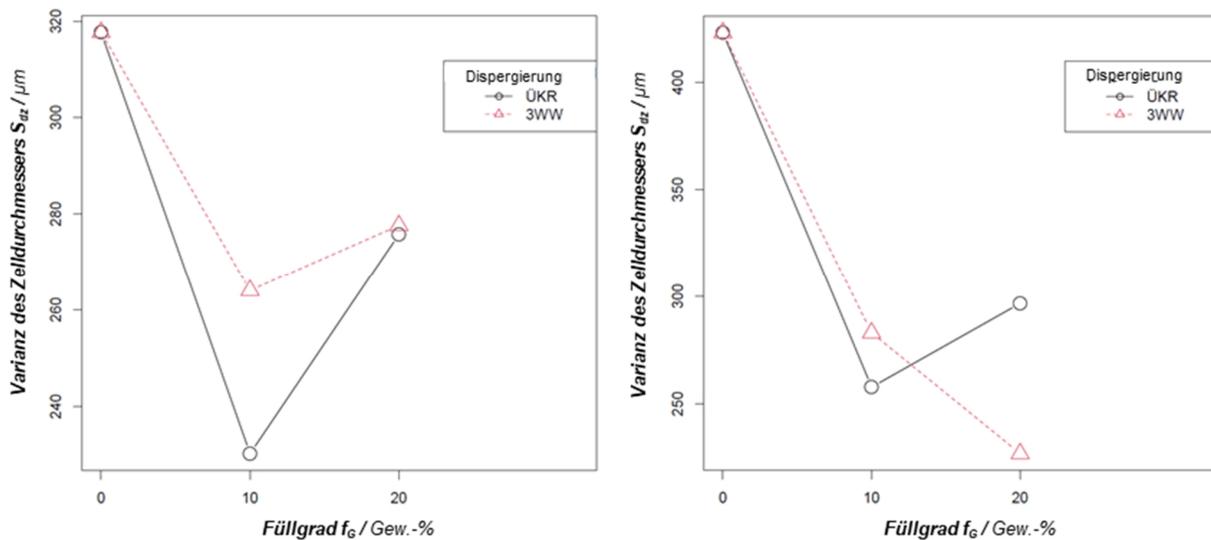
**Tabelle 10.1** Übersicht Faktoren und Stufen DOE1.

Partikel	Faktoren			
	Füllgrad [Gew.-%]	Dispergierung	Partikelgröße [+/-]	Partikeldimension*
NEAT	0	ÜKR/3WW		
Wollastonit Submicro 4-15	10	ÜKR	-	1
	20	ÜKR	-	1
	10	3WW	-	1
	20	3WW	-	1
Wollastonit Micro 12	10	ÜKR	+	1
	20	ÜKR	+	1
	10	3WW	+	1
	20	3WW	+	1
Miox Micro 15	10	ÜKR	-	2
	20	ÜKR	-	2
	10	3WW	-	2
	20	3WW	-	2
Miox Micro 10/40	10	ÜKR	+	2
	20	ÜKR	+	2
	10	3WW	+	2
	20	3WW	+	2
ATH Reflamal S20	10	ÜKR	-	3
	20	ÜKR	-	3
	10	3WW	-	3
	20	3WW	-	3
ATH Reflamal S2	10	ÜKR	+	3
	20	ÜKR	+	3
	10	3WW	+	3
	20	3WW	+	3

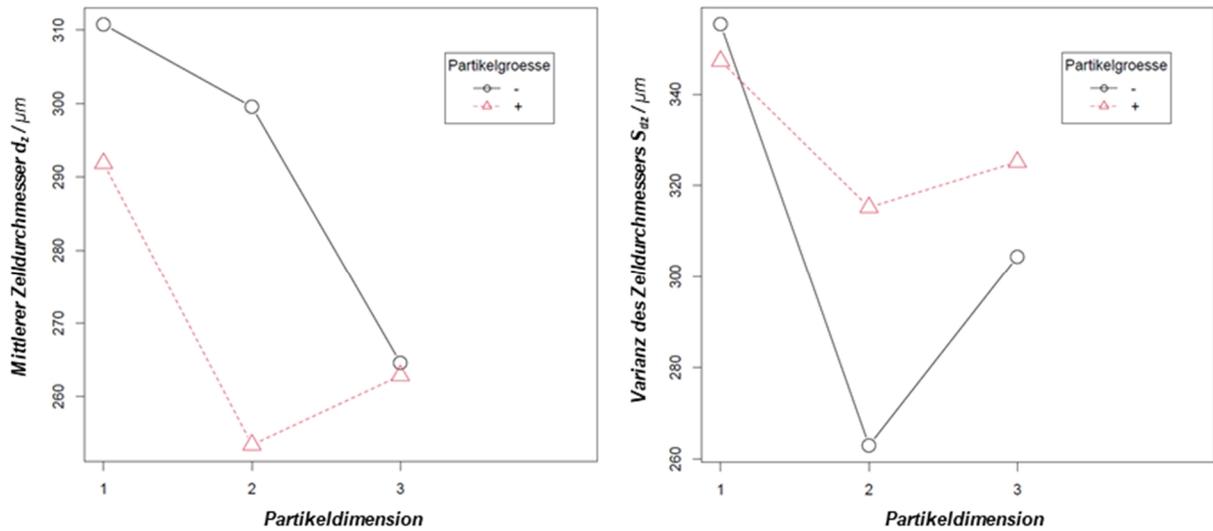
\* Partikeldimension: 1: nadelförmig, 2: plättchenförmig, 3: sphärisch



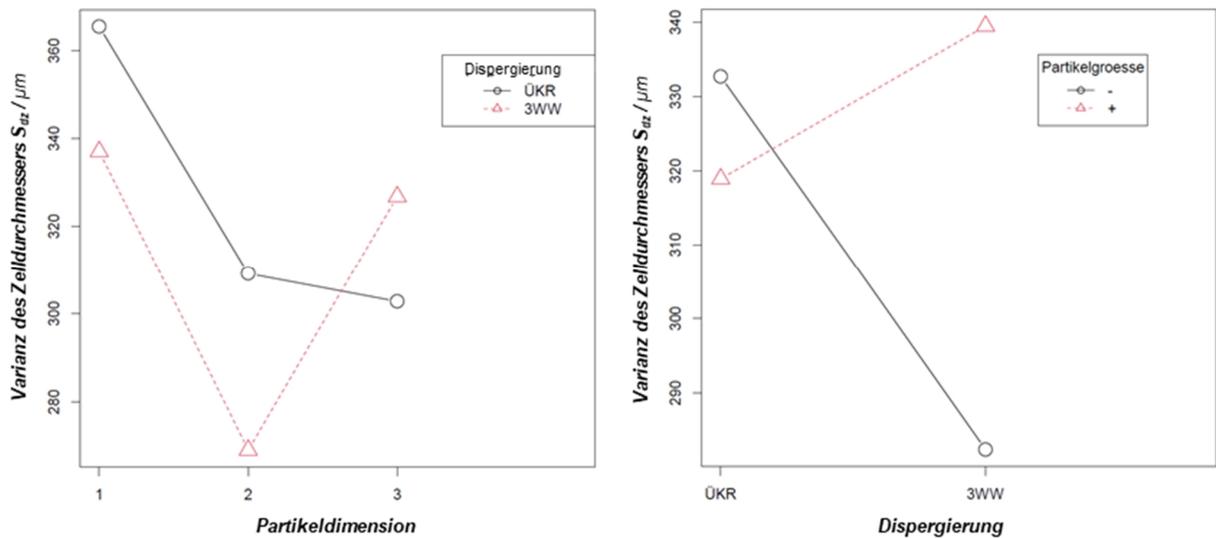
**Abbildung 10.7** DOE 1 - Wechselwirkungen zwischen dem Füllgrad und der Partikeldimension in Bezug auf den mittleren Zelldurchmesser (links) bzw. dessen Variation (rechts) (aus R).



**Abbildung 10.8** DOE 1 - Wechselwirkungen zwischen Füllgrad und Dispergiermethode in Bezug auf den mittleren Zelldurchmesser (links) bzw. dessen Variation (rechts) (aus R).



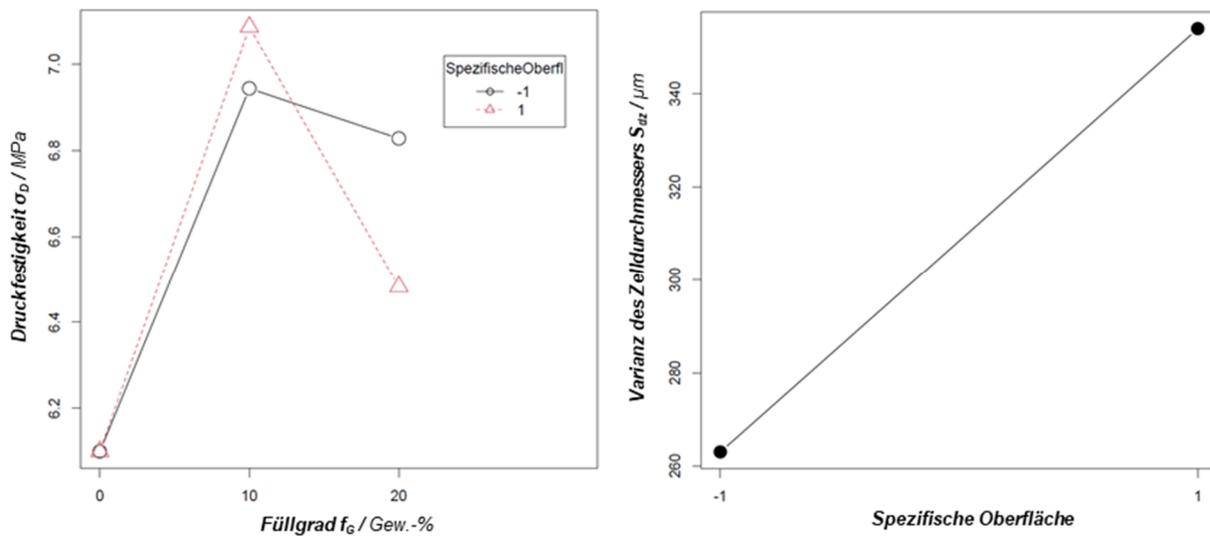
**Abbildung 10.9** DOE 1 - Wechselwirkungen zwischen Partikeldimension und Partikelgröße in Bezug auf den mittleren Zelldurchmesser (links) bzw. dessen Variation (rechts) (aus R).



**Abbildung 10.10** DOE 1 - Wechselwirkungen zwischen Partikeldimension und Dispergierungsmethode (links) bzw. Dispergierungsmethode mit Partikelgröße (rechts) in Bezug auf die Variation der Zelldurchmesser (aus R).

**Tabelle 10.2** Übersicht Faktoren und Stufen DOE 2.

Partikel	Faktoren		
	Füllgrad [Gew.-%]	Dispergierung	Spezifische Oberfläche (BET) [ $10^x$ m <sup>2</sup> /g]
NEAT	0	ÜKR/3WW	
Miox Micro 15	10	ÜKR	$x = -1$
	20	ÜKR	
	10	3WW	
	20	3WW	
Mica HLP 5	10	ÜKR	$x = 1$
	20	ÜKR	
	10	3WW	
	20	3WW	

**Abbildung 10.11** DOE 2 - Wechselwirkungen zwischen dem Füllgrad und der spezifischen Oberfläche in Bezug auf die Druckfestigkeit (links); Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Variation des Zelldurchmessers (rechts) (aus R).

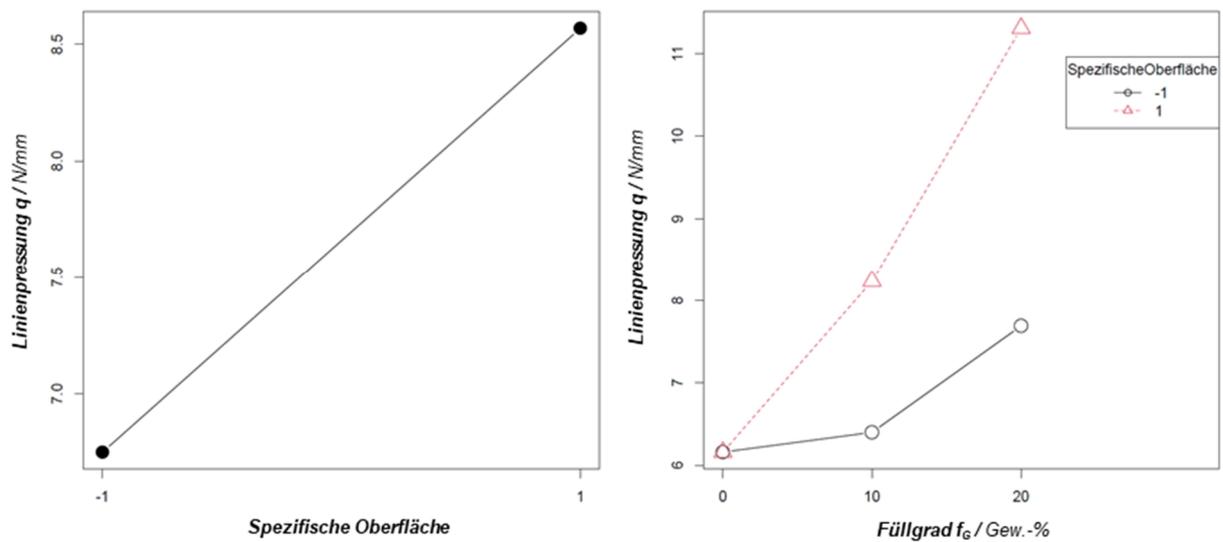


Abbildung 10.12 DOE 2 - Einfluss spezifischer Oberfläche  $S_m$  auf Linienpressung (links); Wechselwirkung Füllgrad /  $S_m$  in Bezug auf die Linienpressung (rechts) (aus R).

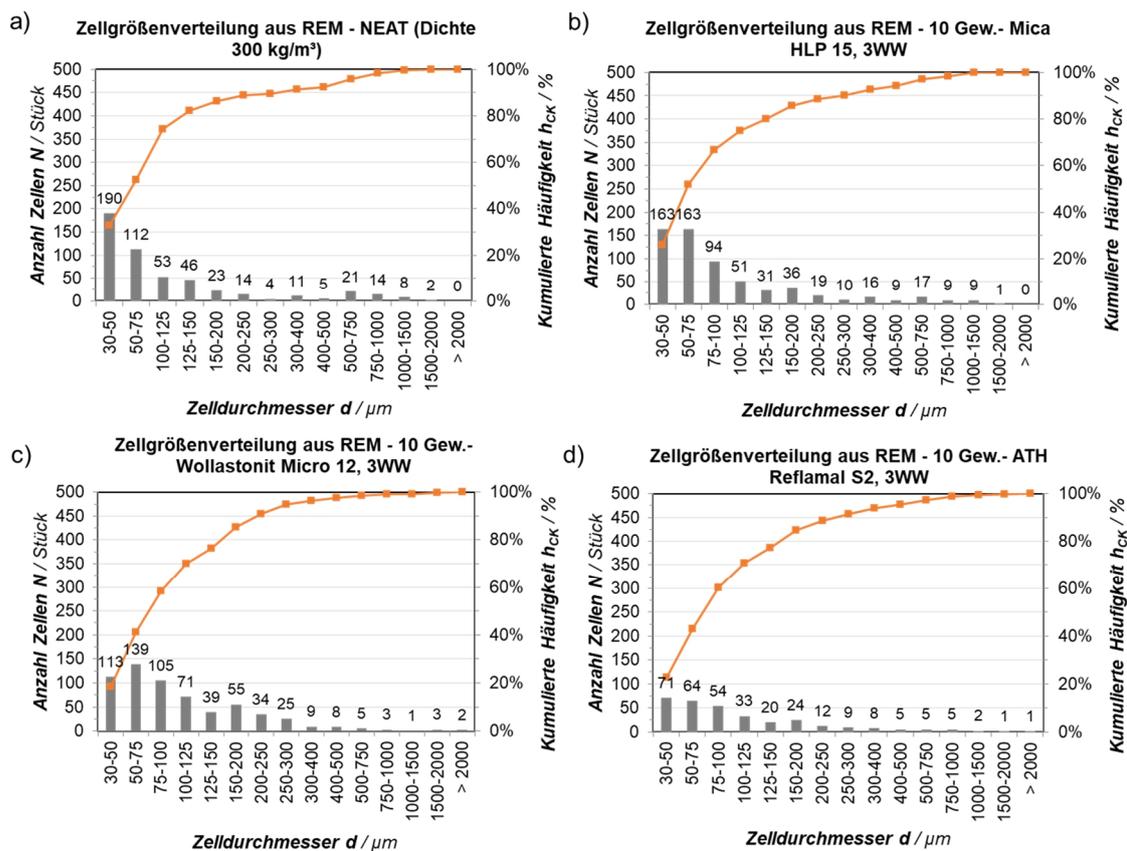
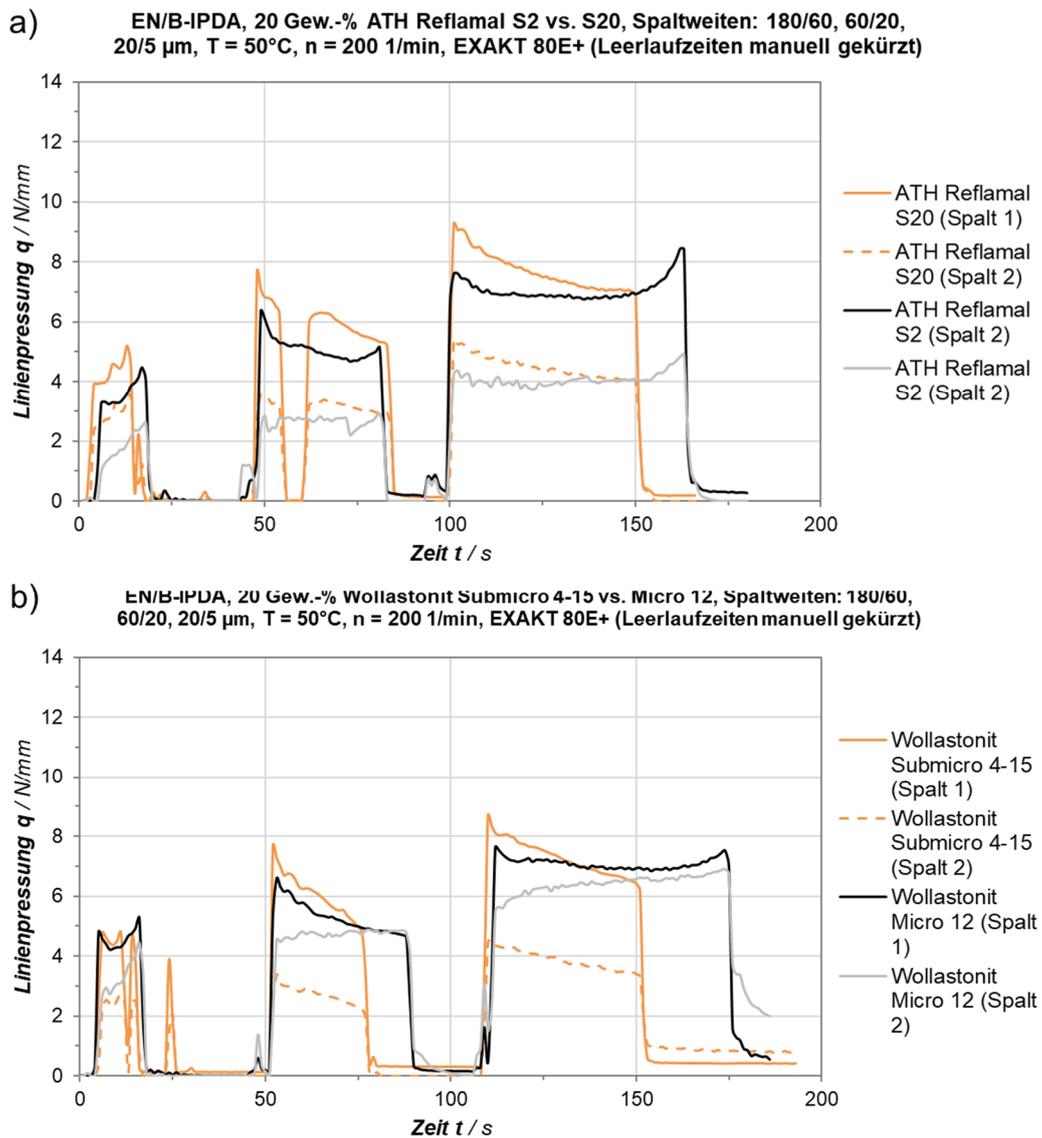
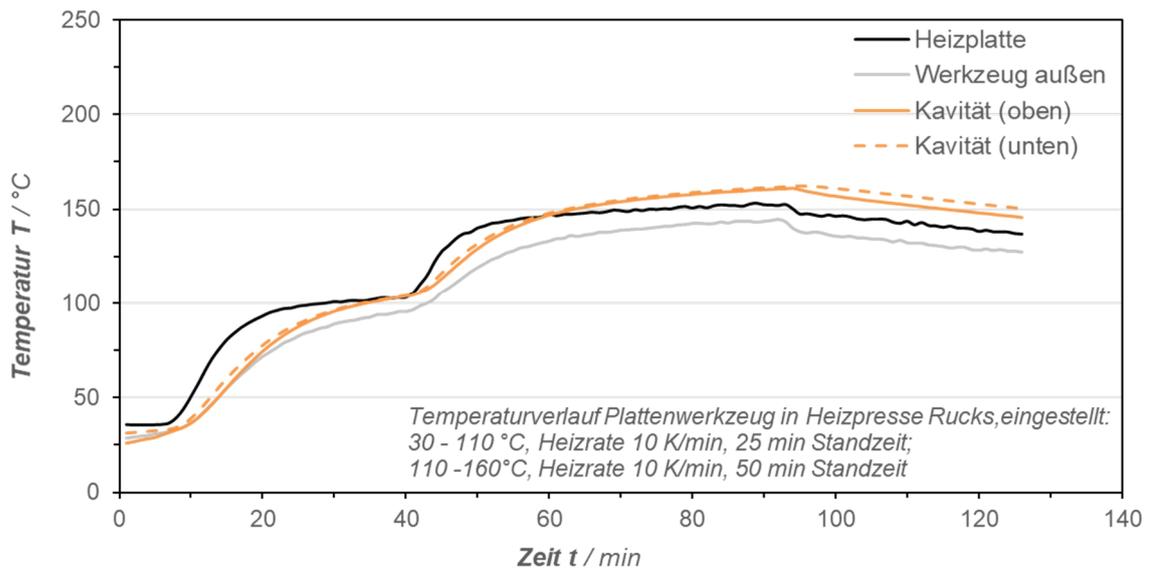


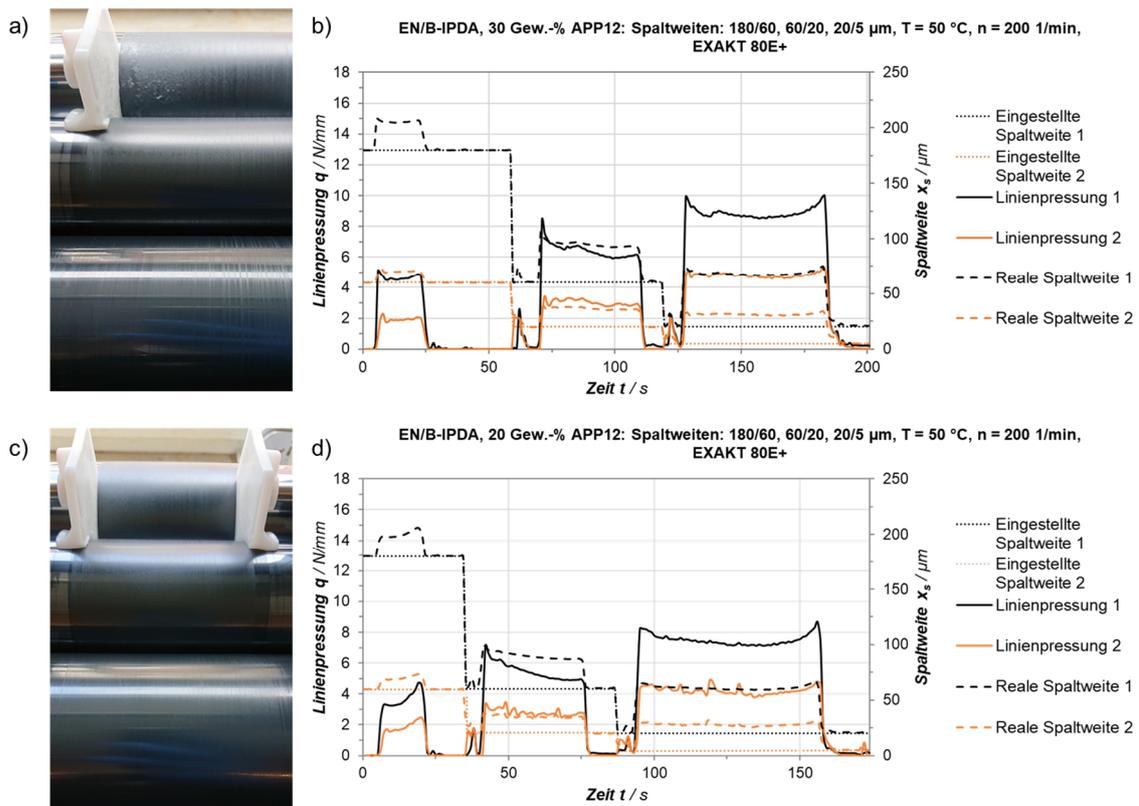
Abbildung 10.13 Zellgrößenverteilung aus REM Aufnahmen von Schaumproben a) unmodifiziert (NEAT) sowie mit je 10 Gew.-% b) Mica HLP 15, c) Wollastonit Micro 12, d) ATH Reflamal S2 (Dispergierung im 3WW).



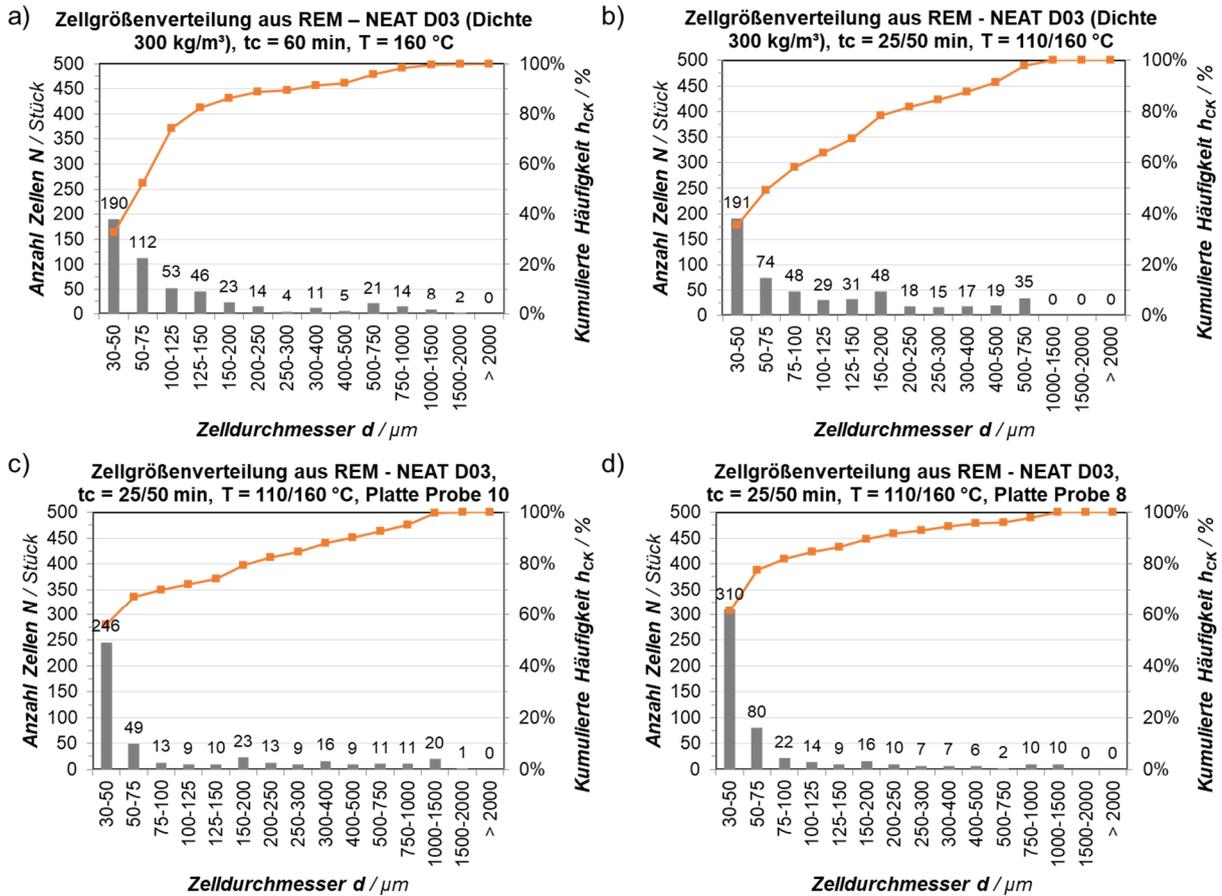
**Abbildung 10.14** Linienpressung Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit 20 Gew.-% ATH Reflamal S2 vs. S20 (oben) und Wollastonit Submicro 4-15 vs. Micro 12 (unten), Spaltweiten 180/60, 60/20 und 20/5  $\mu\text{m}$  bei T 50 °C, Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+.



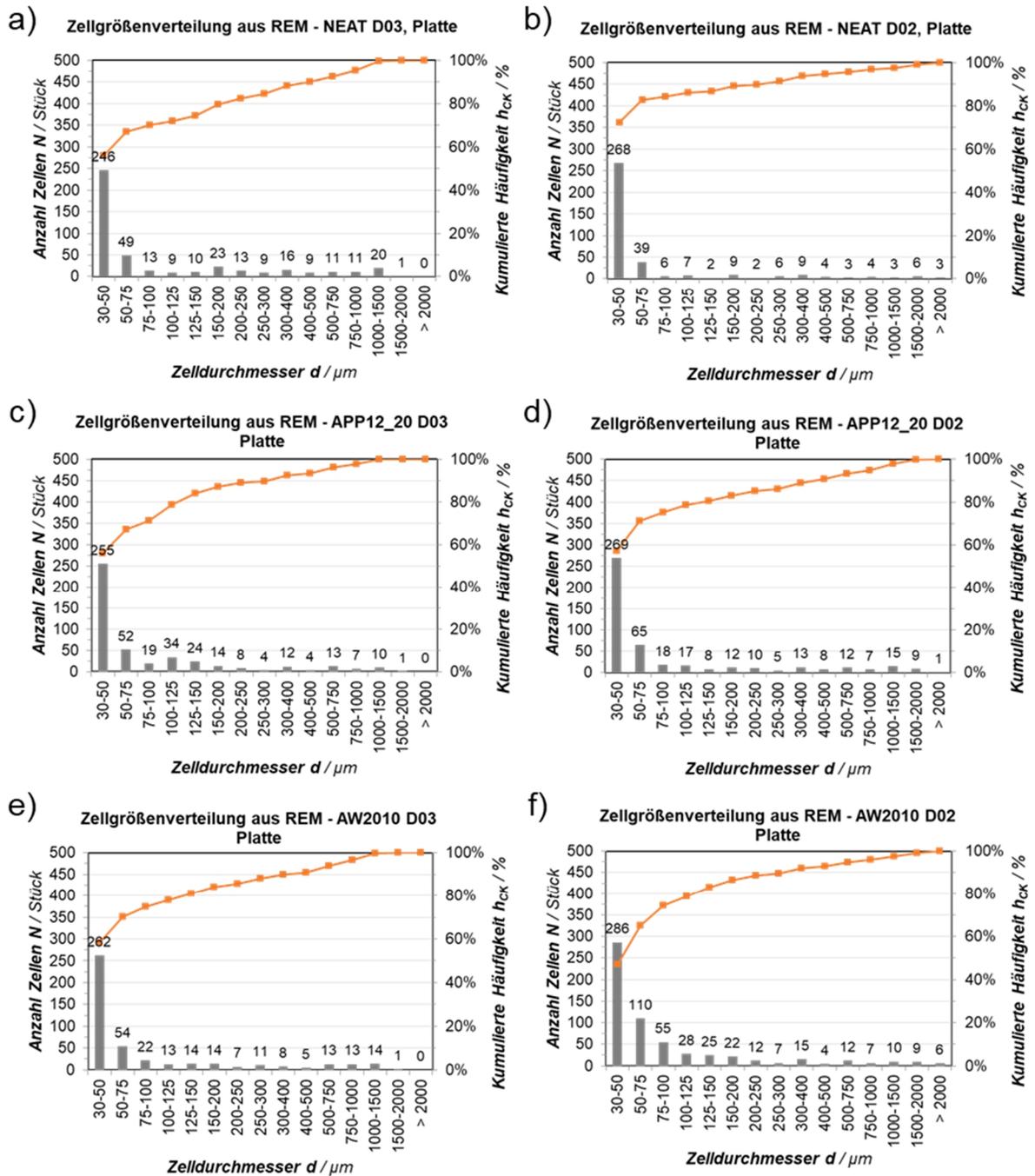
**Abbildung 10.15** Temperatur-Zeit Verlauf an Heizplatte, Werkzeugaußenseite und in der Kavität (obere sowie untere Kavitätswand) mit zweistufigem Härtingsprozess bei 110 °C (Haltezeit 25 min) und 160 °C (50 min Haltezeit).



**Abbildung 10.16** Linienpressung 3WW Dispergierung EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% (oben) bzw. 20 Gew.-% APP, Spaltweiten 180/60, 60/20, 20/5 µm, T 50 °C, 200 1/min auf EXAKT 80E+, links: Walzen nach drittem Dispergierschritt.



**Abbildung 10.17** Zellgrößenverteilung aus REM Aufnahmen von unmodifizierten (NEAT) Schaumproben (Zieldichte 300 kg/m<sup>3</sup>) mit a) einstufigem Härtingsprozess (60 min bei 160 °C) im Blockwerkzeug (30 x 30 x 10 mm<sup>3</sup>) b) zweistufigem Härtingsprozess (25 min bei 110 °C und 50 min bei 160 °C) im Blockwerkzeug, c) zweistufigem Härtingsprozess (25 min bei 110 °C und 50 min bei 160 °C) im Plattenwerkzeug (160 x 110 x 10 mm<sup>3</sup>), Probe aus Randbereich, d) zweistufigem Härtingsprozess (25 min bei 110 °C und 50 min bei 160 °C) im Plattenwerkzeug (160 x 110 x 10 mm<sup>3</sup>), Probe aus Plattenmitte.



**Abbildung 10.18** Zellgrößenverteilung aus REM Aufnahmen von Schaumplatten (Probe 10) a) unmodifiziert (NEAT) Zieldichte  $300 \text{ kg/m}^3$  (D03), b) NEAT D02, c) 20 Gew.-% APP12-gefüllt (APP12\_20) D03, d) APP12\_20 D02, e) 20 Gew.-% APP12 und 10 Gew.-% Wollastonit Submicro 4-15 gefüllt (AW2010) D03, f) AW2010 D02.

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 2.1</b>	Struktur von di- und multifunktionellen Epoxidharzmonomeren am Beispiel von DGEBA und EN, erstellt in Anlehnung an [35].	6
<b>Abbildung 2.2</b>	Reaktionsschema von Epoxidharzen mit primären Aminen, erstellt in Anlehnung an [39-42].	6
<b>Abbildung 2.3</b>	Oben: REM-Aufnahmen von offenzelligen (a) und geschlossenzelligen (b) Polymerschäumen [51].	9
<b>Abbildung 2.4</b>	Fundamentale Schritte der Schaumbildung nach Klempner und Altstädt [46,57].	10
<b>Abbildung 2.5</b>	Schematischer Druckverlauf Polymerschäumen mit unterschiedlicher relativer Dichte $\rho/\rho_s$ , Aufteilung typischer Kurven in linearelastischen Bereich, Bereich plastischen Kollabierens (Plateauspannung) und Verdichten (Bruch der Zellwände), erstellt in Anlehnung an Ashby [69].	13
<b>Abbildung 2.6</b>	Schematischer Prozessablauf der Herstellung von Sandwich-SMC Bauteilen von der Vorbereitung der Einzellagen über Zuschnitt und ggf. Vorformung und dem anschließenden Verpressen unter Temperatur und Druck in einem konturgebenden Heißpresswerkzeug und Entformen, erstellt in Anlehnung an Buck <i>et al.</i> [4].	17
<b>Abbildung 2.7</b>	Prozessablaufschemata von der Synthese von Carbamat (B-IPDA) aus IPDA in Ethanol unter Zufuhr von CO <sub>2</sub> (a) über die Dispergierung mit Epoxidharz (EN) und Füllstoffen (b) bis zum Verschäumen bei thermischer Zersetzung des B-IPDA in IPDA und CO <sub>2</sub> zum vernetzten Epoxidharzschäum (c), erstellt in Anlehnung an [12,85].	18
<b>Abbildung 2.8</b>	Reaktionsschemata primärer (a,b), sekundärer (c,d) sowie tertiärer Amine (e) mit CO <sub>2</sub> zu Ammoniumcarbamaten bzw. CO <sub>2</sub> und Wasser zu Ammoniumcarbonaten, erstellt in Anlehnung an [26].	19
<b>Abbildung 2.9</b>	Molekularstruktur vom Aminhärter Isophorondiamin (IPDA) und Umwandlung in Carbamat B-IPDA, erstellt in Anlehnung an [85].	21
<b>Abbildung 2.10</b>	TGA (a) von IPDA und B-IPDA und DSC Thermogramm (b) von B-IPDA [85 <sup>a</sup> ].	22
<b>Abbildung 2.11</b>	oben: REM Aufnahmen von Epoxidharzschäumen mit verschiedenen Füllgraden an SiO <sub>2</sub> (Schaumdichte $\rho$ 330-363 kg/m <sup>3</sup> ) mit a) 0 Gew.-%, b) 1 Gew.-%, c) 3 Gew.-%, d) 5 Gew.-%, e) 10 Gew.-%, f) 5 Gew.-% (Detailaufnahme); unten: g) Viskosität und h) Speichermodul in Abhängigkeit vom SiO <sub>2</sub> -Füllgrad [79].	26

<b>Abbildung 2.12</b>	Interpartikuläres Energiepotenzial über Partikelabstand, erstellt in Anlehnung an [113].	29
<b>Abbildung 2.13</b>	Schematischer Ablauf der Dispergierung am Dreiwalzwerk, erstellt in Anlehnung an [39].	31
<b>Abbildung 2.14</b>	Schematische Verläufe der Linienpressungsverläufe über der Zeit bei der Dreiwalzwerkdispergierung und Rückschlüsse auf rheologisches Verhalten, erstellt in Anlehnung an [128].	32
<b>Abbildung 2.15</b>	Prozesse bei der Verbrennung von Polymeren [135].	33
<b>Abbildung 3.1</b>	Schematischer Lösungsweg der vorliegenden Arbeit.	40
<b>Abbildung 5.1</b>	Probenwerkzeug 30 x 30 x 10 mm <sup>3</sup> Kavität Einzelteile (a), offen und gefüllt (b), halbierte Schaumprobe.(c)	49
<b>Abbildung 5.2</b>	Zuschnittschema Proben aus Block-Werkzeug	49
<b>Abbildung 5.3</b>	Mit Schaummasse befüllte Form (a), Aufbau Plattenwerkzeug (b), und entformte Probe (c)	50
<b>Abbildung 5.4</b>	Zuschnittschema Proben ( $h \leq 5 \text{ mm}$ ) aus Plattenwerkzeug	50
<b>Abbildung 5.5</b>	Zuschnittschema Proben ( $h = 10 \text{ mm}$ ) aus Plattenwerkzeug	51
<b>Abbildung 5.6</b>	Prozessablauf Sandwich-SMC Herstellung: Werkzeug Gesamtansicht (a), Einlegen 1. Lage SMC (b), Einlegen 2 Teilstücke Schaum (c), vollständig ein-gelegter Schaum (d), Einlegen 2. Lage SMC (e), ausgehärtete Sandwichplatte (f), entformte Sandwichplatte (g), nach Beränderung (h).	51
<b>Abbildung 5.7</b>	Versuchsaufbau für horizontalen Versuch nach UL94 [197].	55
<b>Abbildung 5.8</b>	Versuchsaufbau für vertikalen Versuch in Anlehnung an UL94 [197].	56
<b>Abbildung 5.9</b>	Beispiel Wechselwirkungsdiagramm Faktoren A & B, erstellt in Anlehnung an [199].	58
<b>Abbildung 6.1</b>	Aushärtung von DGEBA (a) und EN (b) mit IPDA und B-IPDA in DSC Thermo-grammen (dyn.)	61
<b>Abbildung 6.2</b>	a): Viskosität $\eta$ über Temperatur $T$ von DGEBA NEAT, mit IPDA im stöchiometrischen Verhältnis (100 %) sowie mit 30 % IPDA des stöchiometrischen Verhältnisses; b) Viskosität $\eta$ über Temperatur $T$ von DGEBA mit 100 % B-IPDA sowie 30 % IPDA und 70 % B-IPDA (jeweils des stöchiometrischen Verhältnisses), Vor-vernetzung bei $T_1 = 60 \text{ °C}$ für $t_1 = 120 \text{ min}$ .	63
<b>Abbildung 6.3</b>	a) Viskosität $\eta$ über Temperatur $T$ von EN NEAT, mit IPDA im stöchiometrischen Verhältnis (100 %) sowie mit 30 % IPDA des stöchiometrischen Verhältnisses; b) Viskosität $\eta$ über Temperatur $T$ von EN mit 100 % B-IPDA sowie 30 %	

IPDA und 70 % B-IPDA (jeweils des stöchiometrischen Verhältnisses), Vorver-netzung bei $T_1 = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ für $t_1 = 120 \text{ min}$ .	64
<b>Abbildung 6.4:</b> REM-Aufnahmen von DGEBA/B-IPDA Schäumen Dichte $\rho_z 500 \text{ kg/m}^3$ : NEAT (a), mit Vorvernetzung (b) und ATH-modifiziert mit Vorvernetzung (c).	67
<b>Abbildung 6.5</b> Speichermodul $G'$ von nicht partikelmodifizierten DGEBA und EN-basierten Epoxidharzschäumen variabler Dichte (200, 300, 500 $\text{kg/m}^3$ ), Werte für $G'$ bei $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ hervorgehoben.	68
<b>Abbildung 6.6</b> Speichermodul $G'$ von partikelmodifizierten EN-basierten Epoxidharzschäumen variabler Füllgrade ATH (30, 40, 50 Gew.-%) sowie PX (25, 40 Gew.-% Harz-anteil) sowie Referenz Sicomin PB410, Werte für $G'$ bei $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ hervor-gehoben.	70
<b>Abbildung 6.7</b> Vergleich von $30 \times 30 \times 10 \text{ mm}^3$ EN/B-IPDA-Proben ohne (a) und mit (b und c) Flammschutzmittel; oben: REM-Aufnahmen, unten: Schnitt durch Blockprobe.	71
<b>Abbildung 6.8</b> Exemplarische Spannungsdehnungs-Kurven ( $\sigma$ , $\epsilon$ ) Druckversuch Carbamat-Epoxidharzschäume: a) Vergleich DGEBA-basierter Schäume unterschied-licher Dichte; b) Vergleich EN- und DGEBA-basierter Schäume; c) EN-basierte Schäume mit variablem ATH-Füllgrad; d) EN-basierte Schäume mit DOPO (PX) bzw. ATH-Modifikation.	72
<b>Abbildung 6.9</b> Probe EN-n-300 während Beflammung in Anlehnung an UL94 HB (a); Vergleich der Querschnitte verbrannter Proben EN-ATH-R2_30 (b), EN-ATH-R2_40 (c), EN-ATH-R2_50 (d), je links außen, rechts innen.	73
<b>Abbildung 6.10</b> REM Aufnahmen von EN/B-IPDA Schäumen ohne Partikelmodifikation (NEAT, a), mit 30 Gew.-% ATH (b,c) bzw. 40 Gew.-% ATH unterschiedlicher Partikel-größe A20 (d) und A2 (e).	76
<b>Abbildung 6.11</b> Rheometerkurve von EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% ATH-/ APP-Modifikation, minimale Viskosität beim Schäumen $\eta_{min}$ .	77
<b>Abbildung 6.12</b> REM Aufnahmen von EN/B-IPDA Schäumen ohne Partikelmodifikation (NEAT, a) sowie mit 10 (b), 20 (c) und 30 Gew.-% (d) APP.	79
<b>Abbildung 6.13</b> Vergleich des Brandverhaltens während des modifizierten UL94 horizontalen Brandversuchs von ungefüllten (NEAT) Proben sowie mit 30 Gew.-% ATH bzw. APP modifizierten Proben. Erlöschenszeiten $t_E$ sind im Bild angegeben.	81
<b>Abbildung 6.14</b> REM Aufnahmen von EN/B-IPDA Schäumen ohne (a) sowie mit 10 (b), 20 (c) und 30 Gew.-% (d) DOPO.	82
<b>Abbildung 6.15</b> Zellgrößenverteilung anhand von REM-Aufnahmen im mittleren Probenquer-schnitt von DOPO-modifizierten Schäumen mit 10 (DOP_10, links) bzw. 30 Gew.-% (DOP_30, rechts) DOPO.	82

- Abbildung 6.16** REM Aufnahmen von EN/B-IPDA Schäumen ohne (*NEAT*, a) sowie mit 10 (b), 15 (c) und 20 Gew.-% (d) MP. ....84
- Abbildung 6.17** Druckkurven von *NEAT* sowie (a) ATH-A2 bzw. ATH-A20, (b) APP2, (c) DOPO, (d) MP-modifizierten EN/B-IPDA Schäumen. ....86
- Abbildung 6.18** Mittlere spezifische Druckfestigkeit  $\sigma_{DS}$ , Druckversuche nach DIN EN ISO 844:2014-11, Vorspannung 1 N, Prüfgeschwindigkeit 1 mm/min, max. Verformung 70 % (grau) und mittlere Erlöschenszeit  $t_E$  bei horizontalen Brandversuchen in Anlehnung an UL94 (orange). ....87
- Abbildung 6.19** Speichermodul  $G'$  von flammenschutzmodifizierten EN-Schäumen variabler Füllgrade ATH-A20 über der Temperatur  $T$  ( $f_D = 30, 40$  Gew.-%), APP2 (15, 20, 30 Gew.-%), DOPO (10, 20, 30 Gew.-%) sowie MP (10, 15, 20 Gew.-%),  $G'$  bei  $T = 35$  °C hervorgehoben .....88
- Abbildung 6.20** REM Aufnahmen von EN/B-IPDA Schäumen, FSM: APP+DOPO+MP (a), ATH+APP+DOP (b), ATH+APP (c), DOP+MP (d).....90
- Abbildung 6.21** (v.l.n.r.) Vertikaler Brandversuch (VB) nach UL94: *NEAT* Probe direkt nach der 1. Beflammung, APP2\_20 Probe während 1. Beflammung, APP2\_20 ca. 2 s nach 2. Beflammung, *Rohacell 110 S* Probe während 1. Beflammung, APP2\_20 ca. 2 s nach 2. Beflammung. ....91
- Abbildung 6.22** Links: Wärmefreisetzungsrates  $HRR$  gemäß Cone-Kalorimeter Versuch nach ISO 5660 (25 mm Abstand, 35 kW/m<sup>2</sup> Wärmeeinbringung); rechts: Zusammenfassung der Ergebnisse  $TTI$ ,  $pHRR$ ,  $THR$  und  $TSR$ . ....92
- Abbildung 6.23** REM-Aufnahmen von EN/B-IPDA Schäumen mit 20 (a, b) und 30 Gew.-% (c, d) APP2 bzw. APP12; REM-Detailaufnahmen 30 Gew.-% APP2 (e) bzw. APP12 (f) modifizierter EN/B-IPDA Schäumen. ....95
- Abbildung 6.24** Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA nach erstem Dispergierschritt bei 15/5  $\mu$ m Spaltweite mit  $n = 200$  1/min (links) vs. 300 1/min (rechts) [207]. ....96
- Abbildung 6.25** Linienpressung  $q$  Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% APP Spaltweiten 15/5, 15/5  $\mu$ m, Temperatur 50 °C, Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+.....97
- Abbildung 6.26** Linienpressung  $q$  Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% APP12 Spaltweiten 60/20, 15/5  $\mu$ m, Temperatur 50 °C, Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+. ....98
- Abbildung 6.27** REM-Detailaufnahmen von 30 Gew.-% APP12-gefüllten EN/B-IPDA Schäumen, dispergiert im Überkopfrührer (a) vs. im Dreiwalzwerk (b, c).....99

<b>Abbildung 6.28</b>	Linienpressung $q$ Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% APP12 mit Spaltweiten 180/60, 60/20 & 20/5 $\mu\text{m}$ , Temperatur 50 °C, Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+.	99
<b>Abbildung 6.29</b>	REM-Aufnahmen von EN/B-IPDA <i>NEAT</i> Schäumen ( $\rho_z = 300 \text{ kg/m}^3$ ) mit unterschiedlichen Spaltweiten im Dreiwalzwerk dispergiert, Probenentnahme 5 mm vom Rand (A: a, c) bzw. Probenmitte (B: b, d).	100
<b>Abbildung 6.30</b>	Linienpressung $q$ Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit Spaltweiten 15/5 und 15/5 $\mu\text{m}$ (a), 60/20 und 20/5 $\mu\text{m}$ (b), 180/0, 60/20, 20/5 $\mu\text{m}$ (c), Temperatur $T = 50 \text{ °C}$ , Drehzahl $n = 200 \text{ 1/min}$ auf Exakt 80E+.	101
<b>Abbildung 6.31</b>	Linienpressung $q$ Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% APP12 mit Spaltweiten 60/20 und 20/5 $\mu\text{m}$ bei (a) Temperatur $T$ von 40 und (b) 55 °C, Drehzahl $n = 200 \text{ 1/min}$ auf Exakt 80E+.	103
<b>Abbildung 6.32</b>	Detailaufnahme Dispersion EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% APP12 auf Abnehmer nach dem zweiten Dispergierschritt bei variiertem Prozesstemperatur (a) 40, (b) 50, (c) 55 °C.	103
<b>Abbildung 6.33</b>	Druckfestigkeit $\sigma_D$ (Balken, primäre Vertikalachse) und Druckmodul $E_D$ (Punkte, sekundäre Vertikalachse) von EN/B-IPDA Schaumproben ( <i>NEAT</i> , <i>Dichte</i> $\rho = 286 \pm 12 \text{ g/cm}^3$ und <i>APP12_30</i> , $\rho = 417 \pm 18 \text{ g/cm}^3$ ), hergestellt mit unterschiedlichen Dispergierparametern (Temperatur, Spaltweiten) im 3WW sowie Referenz ( <i>APP12_30</i> , Carbamat in 3WW, APP12 in ÜKR).	104
<b>Abbildung 6.34</b>	Mittlere Zellgröße $d_z$ von EN/B-IPDA Schaum ( <i>NEAT</i> und <i>APP12_30</i> ), hergestellt mit variierten Dispergierparametern (Spaltweiten, Temperatur).	105
<b>Abbildung 6.35</b>	Speichermodul $G'$ über die Temperatur $T$ aus DMA für <i>NEAT</i> und <i>APP12_30</i> modifizierte EN/B-IPDA Schaumproben.	106
<b>Abbildung 6.36</b>	Zellgrößenverteilung anhand REM-Aufnahmen im mittleren Probenquerschnitt von 30 Gew.-% APP-modifizierten Schäumen mit einer Partikeldispergierung im ÜKR (links) bzw. im optimierten Dreiwalzwerkprozess (rechts).	108
<b>Abbildung 6.37</b>	Zusammenfassung der spezifischen Druckfestigkeit $\sigma_{DS}$ und des spezifischen Druckmoduls $E_{DS}$ von partikelmodifizierten EN/B-IPDA Schäumen, Dispergierung ÜKR vs. 3WW.	110
<b>Abbildung 6.38</b>	DOE1 – Wechselwirkung zwischen Füllgrad und Dispergiermethode (a) bzw. Partikeldimension (b) in Bezug auf den Druckmodul sowie zwischen dem Füllgrad und der Partikeldimension (c) sowie der Dispergierungsmethode (d) in Bezug auf die Druckfestigkeit (aus $R$ ).	112

- Abbildung 6.39** REM-Aufnahmen von 20 Gew.-% Wollastonit Submicro 4-15 bzw. Mica HLP5 modifizierten EN/B-IPDA Schäumen in der Übersicht (a-d) und im Detail (e-h), Dispergierung der Füllstoffe im ÜKR bzw. 3WW. ....113
- Abbildung 6.40** REM-Aufnahmen von 10 Gew.-% Mica HLP15 (a), Wollastonit Micro 12 (b) bzw. ATH Reflamal S2 (c) modifizierten EN/B-IPDA Schäumen, Dispergierung der Füllstoffe im Dreiwalzwerk (3WW). ....113
- Abbildung 6.41** Zusammenfassung der mittleren Zelldurchmesser und deren Variation von partikelmodifizierten EN/B-IPDA Schäumen, Dispergierung ÜKR (links) vs. 3WW (rechts).  
.....114
- Abbildung 6.42** Oben: REM-Aufnahmen von *Mica HLP5* (a, b) bzw. *Miox Micro 15* (c,d) modifizierten EN/B-IPDA Schäumen; unten: Zellgrößenverteilungen der Schäume (e,f). ..117
- Abbildung 6.43** Linienpressung  $q$  Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit 20 Gew.-% *Mica HLP5* vs. *Miox Micro 15*, Spaltweiten (*Spalt 1 / Spalt 2*) 180/60, 60/20 und 20/5  $\mu\text{m}$  bei 50 °C, Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+. ....118
- Abbildung 6.44** Zusammenfassung der Linienpressung gegenüber der Variation der Zelldurchmesser  $S_{dz}$  von EN/B-IPDA Schäumen, Dispergierung: 3WW. ....119
- Abbildung 6.45** Lichtmikroskopie des Querschnitts einer Schaumplatte EN/B-IPDA *NEAT*, Dichte 300 kg/m<sup>3</sup>, Dicke 10 mm, Aushärtung 60 min bei 160 °C (a), Referenzschaum aus Blockwerkzeug 30 x 30 x 10 mm<sup>3</sup> (b), Detail Probenplatte Mitte (Probe 5, c), Detail Probenplatte Randbereich (Probe 2, d). ....121
- Abbildung 6.46** In offenem Werkzeug frei geschäumte EN/B-IPDA *NEAT* Proben, eingestellte Dichte 300 kg/m<sup>3</sup>, bei variiertem Prozesstemperatur. ....122
- Abbildung 6.47** Lichtmikroskopischer Querschnitt EN/B-IPDA *NEAT* Schaumproben mit variiertem Prozesstemperatur/-zeit. ....123
- Abbildung 6.48** Druckfestigkeit (a) und Druckmodul (b) von EN/B-IPDA *NEAT* Schäumen mit variiertem Prozesstemperatur/-zeit. ....124
- Abbildung 6.49** Lichtmikroskopie des Querschnitts einer Schaumplatte EN/B-IPDA *NEAT*, Dichte 300 kg/m<sup>3</sup>, Dicke 10 mm, Aushärtung 25 min bei 110 °C & 50 min bei 160 °C (a), Referenzschaum 60 min bei 160 °C (b), Probenplatte Mitte Aushärtung 25 min bei 110 °C & 50 min bei 160 °C (Probe 5, c) sowie Randbereich (Probe 2, d), Probenplatte Mitte Aushärtung 40 min bei 110 °C & 50 min bei 160 °C (Probe 5, e), Randbereich (Probe 2, f).  
.....124
- Abbildung 6.50** Druckfestigkeit  $\sigma_D$  und -modul  $E_D$  von Formulierung *APP+DOP+MP* in Abhängigkeit von der Schaumdichte  $\rho$  mit potenzieller Annäherung  $y$  und Bestimmtheitsmaß  $R^2$ . ....126

- Abbildung 6.51** REM-Aufnahmen von 30 Gew.-% APP modifizierten EN/B-IPDA Schäumen, Dichte  $420 \text{ kg/m}^3$  (a) bzw.  $280 \text{ kg/m}^3$  (b), analoge Prozessroute gemäß 6.3.3. .... 127
- Abbildung 6.52** Zellgrößenverteilung anhand REM-Aufnahmen im mittleren Probenquerschnitt von 30 Gew.-% APP12-modifizierten Schäumen mit Dichte  $420$  (a) bzw.  $280 \text{ kg/m}^3$  (b). .... 127
- Abbildung 6.53** Speichermodul  $G'$  über Temperatur  $T$  von EN-Schäumen *NEAT* (Block) bei angepasster Prozesstemperatur sowie aus Plattenwerkzeug (Dicke 10 mm) *NEAT*, mit 20 Gew.-% (APP12\_20) sowie zusätzlich 10 Gew.-% Wollastonit (AW2010),  $G'$  bei  $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $G'_{35}$ ) hervorgehoben. .... 128
- Abbildung 6.54** Ausschnitt aus EN/B-IPDA Schaumplatten (Probe 8, vgl. Abbildung 5.5) *NEAT*, APP\_20 sowie APP\_20\_WOT\_10 mit eingestellter Dichte  $\rho_z$  von 300 (oben) sowie  $200 \text{ kg/m}^3$  (unten). .... 129
- Abbildung 6.55** Übersicht Biegefestigkeit  $\sigma_B$  und -modul  $E_B$  von Proben aus Schaumplatten *NEAT*, APP12\_20 sowie AW2010 mit variabler Dichte von 200 (D02) bzw.  $300 \text{ kg/m}^3$  (D03) im Vergleich zu Rohacell S110 (Dichte  $110 \text{ kg/m}^3$ ). .... 131
- Abbildung 6.56** Druckkurven  $\sigma$  über  $\epsilon$  von EN/B-IPDA Schaumplatten: *NEAT* (a), APP12\_20 (b), Referenzsystem *Sicommin PB410* (c, aufgrund höherer Dichte und Druck-spannungen bei RT angepasste y-Achsenkalierung), *Rohacell 110 S* (d). .... 132
- Abbildung 6.57** Druckmodul  $E_D$  (oben) und Spannung bei 25 % Stauchung  $\sigma_{25}$  (unten) ausgewählter Schaumproben bei RT sowie  $T$  von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  (ohne *Sicommin PB410*, *Rohacell 110 S*) und  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  (ohne D02 und AW2010). .... 134
- Abbildung 7.1** Vergleich der Druckfestigkeit  $\sigma_D$  sowie der spezifischen Druckfestigkeit  $\sigma_{DS}$  von im Rahmen dieser Arbeit untersuchten (schwarz) sowie am Markt etablierten flammgeschützten Schäumen: grau: als Blockware verfügbar; grün: Schaum-masse, Kennwerte gemäß [189,214-217]. .... 138
- Abbildung 7.2** Querschnitte von Biegeproben Sandwich-SMC, Ausschnitt: Position in Platten Proben 9 nach Abbildung 5.5. .... 139
- Abbildung 7.3** Morphologie gepresster Sandwich-SMC Platten, Plattenmitte vs. Randbereich mit Schaumkerndichten  $\rho_z$   $300 \text{ kg/m}^3$  (D03) sowie Referenz *Rohacell 110 S*. .... 140
- Abbildung 7.4** Querschnitte von Biegeproben Sandwich-SMC mit unterschiedlichen Schaum-kernen mit  $\rho_z$  von 200 (D02) und  $300 \text{ kg/m}^3$  (D03) Probe 9 nach der Biege-prüfung; rechts: Druckfestigkeit der verwendeten Schaumkerne  $\sigma_D$ . .... 141
- Abbildung 7.5** Detailaufnahmen von Sandwich-SMC Proben nach horizontalen und vertikalen Brandversuchen in Anlehnung an UL94. .... 143

<b>Abbildung 10.1</b> Zellgrößenverteilung aus REM Aufnahmen von Schaumproben a) unmodifiziert ( <i>NEAT</i> ), b) <i>ATH-A20_40</i> , c) <i>APP2_20</i> , d) <i>DOP_30</i> , e) <i>MP_15</i> .....	164
<b>Abbildung 10.2</b> Linienpressung Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit Spaltweiten (a) 180/60 und 60/5, (b) 120/40 und 40/5, Temperatur 50 °C, Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+.	165
<b>Abbildung 10.3</b> Linienpressung Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% APP12 mit Spaltweiten (a) 180/60 und 60/5, (b) 120/40 und 40/5 µm, $T = 50$ °C, Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+.	166
<b>Abbildung 10.4</b> Linienpressung Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA <i>NEAT</i> (a) und mit 30 Gew.-% APP12 (b) mit Spaltweiten 60/20 und 20/5 µm bei $T = 50$ °C, Drehzahl 200 1/min, erhöhte Batchgröße 200 g auf Exakt 80E+.....	167
<b>Abbildung 10.5</b> Detailaufnahme Dispersion auf Abnehmer nach dem zweiten Dispergierschritt (a, c); Linienpressung Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA, Spaltweiten 60/20, 20/5 µm, Temperatur $T = 40$ °C (b) vs. 55 °C (d), Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+.....	168
<b>Abbildung 10.6</b> Zellgrößenverteilung aus REM Aufnahmen von Schaumproben unmodifiziert ( <i>NEAT</i> ) mit einer Dispergierung im 3WW a) mit dem nicht optimierten Prozess (2 Durchläufe mit 15/5 µm Spaltweite) und b) nach Prozessoptimierung.	168
<b>Abbildung 10.7</b> DOE 1 - Wechselwirkungen zwischen dem Füllgrad und der Partikeldimension in Bezug auf den mittleren Zelldrurchmesser (links) bzw. dessen Variation (rechts) (aus <i>R</i> ).....	170
<b>Abbildung 10.8</b> DOE 1 - Wechselwirkungen zwischen Füllgrad und Dispergiermethode in Bezug auf den mittleren Zelldrurchmesser (links) bzw. dessen Variation (rechts) (aus <i>R</i> ).....	170
<b>Abbildung 10.9</b> DOE 1 - Wechselwirkungen zwischen Partikeldimension und Partikelgröße in Bezug auf den mittleren Zelldrurchmesser (links) bzw. dessen Variation (rechts) (aus <i>R</i> ). ..	171
<b>Abbildung 10.10</b> DOE 1 - Wechselwirkungen zwischen Partikeldimension und Dispergiermethode (links) bzw. Dispergiermethode mit Partikelgröße (rechts) in Bezug auf die Variation der Zelldrurchmesser (aus <i>R</i> ).....	171
<b>Abbildung 10.11</b> DOE 2 - Wechselwirkungen zwischen dem Füllgrad und der spezifischen Oberfläche in Bezug auf die Druckfestigkeit (links); Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Variation des Zelldrurchmessers (rechts) (aus <i>R</i> ).....	172
<b>Abbildung 10.12</b> DOE 2 - Einfluss spezifischer Oberfläche $S_m$ auf Linienpressung (links); Wechselwirkung Füllgrad / $S_m$ in Bezug auf die Linienpressung (rechts) (aus <i>R</i> ). ..	173
<b>Abbildung 10.13</b> Zellgrößenverteilung aus REM Aufnahmen von Schaumproben a) unmodifiziert ( <i>NEAT</i> ) sowie mit je 10 Gew.-% b) Mica HLP 15, c) Wollastonit Micro 12, d) ATH Reflamal S2 (Dispergierung im 3WW).	173

- Abbildung 10.14** Linienpressung Dreiwalzwerk Dispergierung von EN/B-IPDA mit 20 Gew.-% ATH Reflamal S2 vs. S20 (oben) und Wollastonit Submicro 4-15 vs. Micro 12 (unten), Spaltweiten 180/60, 60/20 und 20/5  $\mu\text{m}$  bei T 50 °C, Drehzahl 200 1/min auf Exakt 80E+. 174
- Abbildung 10.15** Temperatur-Zeit Verlauf an Heizplatte, Werkzeugaußenseite und in der Kavität (obere sowie untere Kavitätswand) mit zweistufigem Härtingsprozess bei 110 °C (Haltezeit 25 min) und 160 °C (50 min Haltezeit). ..... 175
- Abbildung 10.16** Linienpressung 3WW Dispergierung EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% (oben) bzw. 20 Gew.-% APP, Spaltweiten 180/60, 60/20, 20/5  $\mu\text{m}$ , T 50 °C, 200 1/min auf EXAKT 80E+, links: Walzen nach drittem Dispergierschritt. .... 175
- Abbildung 10.17** Zellgrößenverteilung aus REM Aufnahmen von unmodifizierten (*NEAT*) Schaumproben (Zieldichte 300 kg/m<sup>3</sup>) mit a) einstufigem Härtingsprozess (60 min bei 160 °C) im Blockwerkzeug (30 x 30 x 10 mm<sup>3</sup>) b) zweistufigem Härtingsprozess (25 min bei 110 °C und 50 min bei 160 °C) im Blockwerkzeug, c) zweistufigem Härtingsprozess (25 min bei 110 °C und 50 min bei 160 °C) im Plattenwerkzeug (160 x 110 x 10 mm<sup>3</sup>), Probe aus Randbereich, d) zwei-stufigem Härtingsprozess (25 min bei 110 °C und 50 min bei 160 °C) im Plattenwerkzeug (160 x 110 x 10 mm<sup>3</sup>), Probe aus Plattenmitte. .... 176
- Abbildung 10.18** Zellgrößenverteilung aus REM Aufnahmen von Schaumplatten (Probe 10) a) unmodifiziert (*NEAT*) Zieldichte 300 kg/m<sup>3</sup> (D03), b) *NEAT* D02, c) 20 Gew.-% APP12-gefüllt (*APP12\_20*) D03, d) *APP12\_20* D02, e) 20 Gew.-% APP12 und 10 Gew.-% Wollastonit Submicro 4-15 gefüllt (*AW2010*) D03, f) *AW2010* D02. .... 177

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 2.1</b>	Übersicht Flammschutzmittel für Polymere.....	35
<b>Tabelle 4.1</b>	Typische Kennwerte DGEBA und EN [162-165].....	41
<b>Tabelle 4.2</b>	Typische Kennwerte IPDA und B-IPDA [166,168].....	42
<b>Tabelle 4.3</b>	Daten verwendeter Flammschutzmittel [169-174].....	43
<b>Tabelle 4.4</b>	Verwendete partikuläre Verstärkungsstoffe [177-186].....	44
<b>Tabelle 4.5</b>	Kennwerte kommerzieller Vergleichsschäume [188-190].....	45
<b>Tabelle 5.1</b>	Bewertungskriterien für vertikalen Brandversuch UL94 [1].....	57
<b>Tabelle 5.2</b>	Beispiel zur Berechnung von Haupt- und Wechselwirkungseffekten [199].....	58
<b>Tabelle 6.1:</b>	Übersicht über Versuchsparameter der teilfaktoriellen Versuchsphase 1 mit selektiver Kombination der aufgeführten Parameter.....	67
<b>Tabelle 6.2</b>	Dichte $\rho$ , $T_G$ (peak $\tan \delta$ aus DMA), $G'_{35}$ aus DMA, Druckmodul $E_D$ , Druckfestigkeit $\sigma_D$ und Stauchung bei Druckfestigkeit $\varepsilon_D$ (Mittelwerte aus 3 Proben).....	69
<b>Tabelle 6.3</b>	Ergebnisse horizontaler Brandversuche in Anlehnung an UL94, Zeit bis 25 mm Markierung $t_{25}$ , Erlöschenszeit $t_E$ , Tropfenbildung und Bewertung nach UL94 HB.....	74
<b>Tabelle 6.4</b>	Übersicht Proben ATH-Füllstudie: Dichte $\rho$ , $T_G$ (aus DMA, <i>Peak tan <math>\delta</math></i> ), Zelldurchmesser $d_z$ aus REM, Druckmodul $E_D$ und Druckfestigkeit $\sigma_D$ , Erlöschenszeit $t_E$ und $t_{25}$ (Brenndauer bis 25 mm Markierung), UL94 HB be-standen/nicht bestanden. ....	76
<b>Tabelle 6.5</b>	Übersicht Proben APP-Füllstudie: Dichte $\rho$ , $T_G$ (aus DMA, <i>Peak tan <math>\delta</math></i> ), Zelldurchmesser $d_z$ aus REM, Druckmodul $E_D$ und Druckfestigkeit $\sigma_D$ , Erlöschenszeit $t_E$ und $t_{25}$ (Brenndauer bis 25 mm Markierung), UL94 HB bestanden/nicht bestanden.....	79
<b>Tabelle 6.6</b>	Übersicht Proben DOPO-Füllstudie: Dichte $\rho$ , $T_G$ (aus DMA, <i>Peak tan <math>\delta</math></i> ), Zelldurchmesser $d_z$ aus REM, Druckmodul $E_D$ und Druckfestigkeit $\sigma_D$ , Erlöschenszeit $t_E$ und $t_{25}$ (Brenndauer bis 25 mm Markierung), UL94 HB be-standen/nicht bestanden. ....	83
<b>Tabelle 6.7</b>	Übersicht Proben MP-Füllstudie: Dichte $\rho$ , $T_G$ (aus DMA, <i>Peak tan <math>\delta</math></i> ), Zelldurchmesser $d_z$ aus REM, Druckmodul $E_D$ und Druckfestigkeit $\sigma_D$ , Erlöschenszeit $t_E$ und $t_{25}$ (Brenndauer bis 25 mm Markierung), UL94 HB be-standen/nicht bestanden. ....	84
<b>Tabelle 6.8</b>	Schäume mit kombinierten FSM, Füllgrad $f_D$ , Dichte $\rho$ , Glasübergangstemperatur $T_G$ , Druckmodul $E_D$ und -festigkeit $\sigma_D$ , Zeit bis zum Erlöschen $t_E$ , UL94 HB be-standen/nicht bestanden .....	89
<b>Tabelle 6.9</b>	Ergebnisse für vertikale Brandversuche nach UL94 für die ausgewählte Formulierungen, $t_E$ für die erste und zweite Exposition sowie erreichte Kategorie. ....	91

<b>Tabelle 6.10</b> Kennwerte: Füllgrad $f_D$ , Dichte $\rho$ , Erlöschenszeit $t_E$ (UL94 HB), Druckmodul $E_D$ und -festigkeit $\sigma_D$ von EN/B-IPDA Schäumen mit APP2 bzw. APP12.....	94
<b>Tabelle 6.11</b> Vergleich der Partikeldurchmesser $d_P$ , $d_{10}$ , $d_{50}$ , $d_{90}$ , $d_{max}$ von gemahlenem und fraktioniertem sowie ungemahlenem mechanisch mittels Walzen zerkleinertem B-IPDA sowie Druckfestigkeit $\sigma_D$ des resultierenden Schaumes <i>APP12_30</i> . ....	96
<b>Tabelle 6.12</b> Übersicht über Faktoren, Stufen und analysierte Schaumeigenschaften der Füllstudie von EN/B-IPDA Schäumen mit mineralischen Füllstoffen. ....	109
<b>Tabelle 6.13</b> Zusammenfassung Kennwerte 30 Gew.-% APP modifizierten Schäumen mit variabler Dichte $\rho$ nach Dispergierung im 3WW, Glasübergangstemperatur $T_G$ , Erlöschenszeit (UL94 HB) $t_E$ , Druckmodul $E_D$ und -festigkeit $\sigma_D$ . ....	128
<b>Tabelle 6.14</b> Kennwerte von EN/B-IPDA Schaumplatten (160 x 110 x 10 mm <sup>3</sup> ) mit Zieldichte $\rho_z$ 200 ( <i>DO2</i> ) bzw. 300 kg/m <sup>3</sup> : ( <i>DO3</i> ), unmodifiziert ( <i>NEAT</i> ), 20 Gew.-% APP12 ( <i>APP12_20</i> ), 20 Gew.-% APP12 & 10 Gew.-% Wollastonit Submicro 4-15 ( <i>AW2010</i> ); Kennwerte: Dichte $\rho$ , Zelldurchmesser $d_z$ (Probe 10 Abbildung 5.5), Erlöschenszeit $t_E$ in UL94 HB (mod.), $T_G$ , Druckmodul $E_D$ , Druckfestigkeit $\sigma_D$ .....	130
<b>Tabelle 7.1</b> Zusammenfassung der Kennwerte aus Druckversuchen und 3-Punkt-Biegeversuchen von Sandwich-SMC Proben mit Schaumkerndichten $\rho_z$ von 200 ( <i>DO2</i> ) und 300 kg/m <sup>3</sup> ( <i>DO3</i> ). ....	140
<b>Tabelle 7.2</b> Ergebnisse der Brandtests in Anlehnung an UL94 HB und VB von Sandwich-SMC Proben mit Schaumkerndichten von $\rho_z$ von 200 ( <i>DO2</i> ) und 300 kg/m <sup>3</sup> ( <i>DO3</i> ). ....	142
<b>Tabelle 10.1</b> Übersicht Faktoren und Stufen DOE1. ....	169
<b>Tabelle 10.2</b> Übersicht Faktoren und Stufen DOE 2. ....	172
<b>Tabelle 10.3</b> Übersichtstabelle über verwendete Materialien und Kurzbezeichnungen .....	189

## Übersicht: Verwendete Materialien und deren Kurzbezeichnungen

**Tabelle 10.3** Übersichtstabelle über verwendete Materialien und Kurzbezeichnungen.

Kurzbezeichnung	Verwendet als	Material	Type	Hersteller / Bezugsquelle	Kennwerte in	Kapitel
DGEBA	Epoxidharz	Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA)	DER 331	Olin Blue Cube Assets Germany	Tabelle 4.1	6.1
EN	Epoxidharz	Epoxy Novolac (EN)	DEN 431	Olin Blue Cube Assets Germany	Tabelle 4.1	6.1-6.3, 7
IPDA	Aminhärter	Isophorondiamin (IPDA)	Aradur 22962	Huntsman	Tabelle 4.2	6.1-6.3
B-IPDA	Carbamat	CO <sub>2</sub> -geblocktes IPDA	B-IPDA	Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Bayreuth	Tabelle 4.2	6.1-6.3, 7
ATH-R2	Flammschutzmittel	Aluminium Trihydroxid (ATH)	Reflamal S2	Dadco Alumina and Chemicals (Vertrieb: WTH)	Tabelle 4.3,	6.1-6.3
ATH-R20	Flammschutzmittel	Aluminium Trihydroxid (ATH)	Reflamal S20	Dadco Alumina and Chemicals (Vertrieb: WTH)	Tabelle 4.3,	6.3
ATH-R30	Flammschutzmittel	Aluminium Trihydroxid (ATH)	Reflamal S30	Dadco Alumina and Chemicals (Vertrieb: WTH)	Tabelle 4.3	6.1-6.2
ATH-A20	Flammschutzmittel	ATH, oberflächenmodifiziert	Addforce FR S20L20	Vertrieb: WTH	Tabelle 4.3	6.2
ATH-A2	Flammschutzmittel	ATH, oberflächenmodifiziert	Addforce FR S2L40	Vertrieb: WTH	Tabelle 4.3	6.2
APP2	Flammschutzmittel	Ammoniumpolyphosphat (APP)	Addforce APP 201	Vertrieb: WTH	Tabelle 4.3	6.3-6.3
APP12	Flammschutzmittel	Ammoniumpolyphosphat (APP)	Addforce APP 1201	Vertrieb: WTH	Tabelle 4.3	6.3, 7
MP	Flammschutzmittel	Melaminphosphat (MP)	Melagard MP	Italmatch Chemicals (Vertrieb: WTH)	Tabelle 4.3	6.2
DOPO	Flammschutzmittel	DOPO	NOFIA OL3001-P	FRX Polymers Europe (Vertrieb: WTH)	Tabelle 4.3	6.2
PX	Flammschutzmittel	Epoxy-DOPO-Compound	Polyphlox 3760	Schill + Seilacher "Struktol"	Tabelle 4.3	6.1
Wollastonit Submicro 4-15 / WOT	Mineralischer Füllstoff	Calciumsilikat / Wollastonit	Submicro 4-15	KMI Kärtner Montanindustrie	Tabelle 4.4	6.3, 7
Wollastonit Micro 8	Mineralischer Füllstoff	Calciumsilikat / Wollastonit	Micro 8	KMI Kärtner Montanindustrie	Tabelle 4.4	6.3
Wollastonit Micro 8	Mineralischer Füllstoff	Calciumsilikat / Wollastonit	Micro 12	KMI Kärtner Montanindustrie	Tabelle 4.4	6.3
Mica HLP 5	Mineralischer Füllstoff	Muscovite / Mica	HLP 5	KMI Kärtner Montanindustrie	Tabelle 4.4	6.3
Mica HLP 10	Mineralischer Füllstoff	Muscovite / Mica	HLP 10	KMI Kärtner Montanindustrie	Tabelle 4.4	6.3
Mica HLP 15	Mineralischer Füllstoff	Muscovite / Mica	HLP 15	KMI Kärtner Montanindustrie	Tabelle 4.4	6.3
Miox Micro 15	Mineralischer Füllstoff	Eisenglimmer / Miox	Micro 15	KMI Kärtner Montanindustrie	Tabelle 4.4	6.3
Miox Micro 10/40	Mineralischer Füllstoff	Eisenglimmer / Miox	Micro 10/40	KMI Kärtner Montanindustrie	Tabelle 4.4	6.3
Talk Talmio S2,5	Mineralischer Füllstoff	Schichtsilikat / Talk	Talmio S2,5	KMI Kärtner Montanindustrie	Tabelle 4.4	6.3
AW2010	Füllstoffkombination	20 Gew.-% APP / 10 Gew.-% Wollastonit	Addforce APP 1201 + Submicro 4-15	WTH / KMI	Tabelle 4.3, Tabelle 4.4	6.3, 7
Sicommin PB410	2K-Epoxyschaum (Ref.)	Epoxidharz-Treibmittel / Aminhärter	PB410 GS/ DM07 V12	Sicommin	Tabelle 4.5	6.1-6.3, 7
Rohacell 110 S	Polymerschaum (Ref.)	Polymethacrylimid (PMI)	Rohacell 110 S	Evonik Resource Efficiency	Tabelle 4.5	6.1-6.3, 7
SMC	Decklagen für Sandwich-SMC	UP-Glasfaser SMC	HUP 63/25 RB-1090	Polynt Composites Germany	Abschnitt 4.6	7

## Lebenslauf



**Persönliche Daten** Simon Tino Kayßer  
geboren am 29. April 1987  
in Hamburg

**Familienstand** verheiratet, 2 Kinder

**Nationalität** Deutsch

**Schulbildung** 1993 bis 1997 Grundschule Wichernschule Hamburg  
1997 bis 2006 Charlotte-Paulsen-Gymnasium  
Hamburg, Abschluss: Abitur

**Studium** 2006 bis 2012  
Technische Universität Hamburg-Harburg  
Fach: Maschinenbau  
Abschluss: Diplom-Ingenieur  
2012  
Grundkursus und Qualifikationsprüfung nach DIN EN 473 ZfP Stufe 3 BC 3 Modul 1, Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung e.V., Berlin

**Beruf** 2012 bis 2013  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kunst- und Verbundwerkstoffe der Technischen Universität Hamburg-Harburg  
2013 bis 2019  
Projektleiter Forschung und Entwicklung, CompriseTec GmbH, Hamburg  
Seit 2019  
Leiter der Abteilung „Materialentwicklung & Analytik“, CompriseTec GmbH, Hamburg

## Publikationen

### Begutachtete Publikationen:

#### Erstautor:

1. Simon T. Kaysser, Christian A. Keun, Christian Bethke, Volker Altstädt, **Tailoring Epoxy Foam Properties with an innovative Process Approach Using CO<sub>2</sub> as Blowing Agent**, *Sampe US 2020 Conference Proceedings*, ISBN: 978-1-934551-36-3
2. Simon T. Kaysser, Christian Bethke, Isabel Fernandez Romero, Angeline Wo Weng Wei, Christian A. Keun, Holger Ruckdäschel, Volker Altstädt; **Investigations on Epoxy-Carbamate Foams Modified with Different Flame Retardants for High-Performance Applications**, *Polymers*, 2021, 13, 389, 1-15, DOI: 10.3390/polym13223893
3. Simon T. Kaysser, Christian A. Keun, Angeline Wo Weng Wei, Christian Bethke, Volker Altstädt, Holger Ruckdäschel; **Flame retardant modified rigid epoxy foams produced by an innovative process approach using CO<sub>2</sub> as blowing agent**, *Sampe EU 2021 Conference Proceedings*, ISBN/EAN: 978-90-829101-3-1
4. Simon T. Kaysser, Christian A. Keun, Sebastian Steffen, Jens Kürsten, Benedikt Schug, Florian Gortner, **Innovative translucent Epoxy-SMC for Applications with flame retardant Properties**, *SAMPE EU 2022 Conference Proceedings*, ISBN/EAN: 978-90-829101-7-9

#### Mitwirkend:

1. Christian Viets, Simon Kaysser, Karl Schulte, **Damage mapping of GFRP via electrical resistance measurements using nanocomposite epoxy matrix systems**, *Composites Part B: Engineering*, Volume 65, 2014, 80-88, DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.09.049
2. Björn T. Riecken, Simon T. Kaysser, Ulf Köpke, Alexander Brouschkin, Julian Karsten, Benedikt Kötter, Christian A. Keun, Bernd Franke, Bodo Fiedler, **Compact Manufacturing Technology with Integrated Process Monitoring for Production of Near-Net-Shape Prepregs with tailored Properties**, *SAMPE EU 2020 Conference Proceedings*, ISBN: 9781713827061
3. Christian Bethke, Simon T. Kaysser, Du N. U. Lan, Sebastian M. Goller, Kasper P. van der Zwan, Jürgen Senker, Holger Ruckdäschel, Volker Altstädt; **Synthesis and Characterization of Dual-Functional Carbamates as Blowing and Curing Agents for Epoxy Foam**, *Industrial and Engineering Research*, 2021, 60, 7065 – 7080, DOI: 10.1021/acs.iecr.0c05262
4. Christian Bethke, Sebastian Manfred Goller, Du N. U. Lan, Simon T. Kaysser, Volker Altstädt, Holger Ruckdäschel; **Tailoring Epoxy Resin Foams by Pre-Curing with Neat Amine Hardeners and Its Derived Carbamates**; *Polymers*, 2021, 13, 1348, DOI: 10.3390/polym13081348
5. Sönke Detjen, Christian A. Keun, Simon T. Kaysser, **Enabling Stereolithography to Manufacture Injection Moulds for high-performance fibre-reinforced Thermoplastics for Aircraft Applications**, *Sampe EU 2021 Conference Proceedings*, ISBN/EAN: 978-90-829101-3-1
6. Björn T. Riecken, Soenke Detjen, Simon T. Kaysser, Zsolt Kállai, Julian Karsten, Jan Hoppe, Tomasz Konieczny, Michael Hoppe, Andreas Lühring, Peter Bitomsky, Christian

A. Keun, Thorsten Schueppstuhl, Bodo Fiedler, **Minimizing mechanical Anisotropy in Fused Filament Fabrication through innovative Thermoset Materials and Additive Manufacturing Processes**, *SAMPE EU 2022 Conference Proceedings*, ISBN/EAN: 978-90-829101-7-9

Vorträge auf nationalen und internationalen Konferenzen und Tagungen:

1. Simon T. Kaysser, Christian A. Keun, Christian Bethke, Volker Altstädt, **Tailoring Epoxy Foam Properties with an innovative Process Approach Using CO<sub>2</sub> as Blowing Agent**, Sampe US 2020 Virtual Series, 2. Platz „Outstanding Technical Paper Award“
2. Simon T. Kaysser, Christian A. Keun, Sebastian Steffen, Jens Kürsten, Benedikt Schug, Florian Gortner, **Innovative translucent Epoxy-SMC for Applications with flame retardant Properties**, SAMPE EU 2022 Conference, Hamburg 15. – 17.11.23, Hamburg

Zeitschriftenbeiträge:

1. Simon T. Kaysser, Christian A. Keun, Volker Altstädt, **Mit geringem CO<sub>2</sub>-Fußabdruck servieren – Polypropylen-Integralschaum ersetzt ABS**, *Kunststoffe*, Ausgabe 4/2020
2. Lars Schott, Simon T. Kaysser, Christian A. Keun, **3Dsupply – Ersatzteilversorgung aus dem 3D-Drucker**, *WT Werkstatttechnik BD*, 110 (2020) Nr. 07-08
3. Sönke Detjen, Simon T. Kaysser, Christian A. Keun, **Additive Bridge Tooling for Injection Molding of High Performance Materials**, *SAMPE Journal*, Vol. 59, No. 1 January February 2023

Patentanmeldungen:

1. DE 10 2020 102 015 A1: **Herstellung von Prepregs für ein Faserverbundbauteil**; Anmelder: CompriseTec GmbH, EXAKT Advanced Technologies GmbH; Erfinder: Alexander Brouschkin, Bodo Fiedler, Bernd Franke, Simon Kayßer, Christian-André Keun, Ulf Köpke, Felix Moc, Björn Riecken; Anmeldedatum: 28.01.2020