Carbamat-geschäumte Epoxidharze – Synthese und Eigenschaften

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

> von M.Sc. Christian Jürgen Bethke aus Coburg

Erstgutachter(in):Prof. Dr.-InZweitgutachter(in):Prof. Dr. JüTag der mündlichen Prüfung:14.06.2024

Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel Prof. Dr. Jürgen Senker 14.06.2024

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe Universität Bayreuth 2024

An dieser Stelle würde gut das Zitat passen: "Aller Anfang ist schwer" (J. W. Goethe).

Die ersten Worte zu finden ist nicht immer leicht, ein Werk mit voller Hingabe zu vollenden noch weniger. Daher widme ich hier eingangs die ersten Zeilen dieses Dokuments meinen beiden inspirierenden und motivierenden Kindern, die kinderleicht ihre ersten Zeilen verfasst haben und damit zu Beginn dieser Arbeit (2018) und am Ende (2022) den Elan erhalten haben.

"C d,,x.ö..hjhkvgxx1234567894563nn n m kllllll , n, 11000, n n n ccckjn bb cc o9öp-,,mmm , y≈xxx55ss"

Aurelia Wilhelmina Bethke, 26.11.2018 (Startschuss der Arbeit)



Leopold Karl Bethke, 05.10.2022 (Durchhalten für den Feinschliff)



Danksagung

In erster Linie danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel für die fortgeführte, sehr gute und vertrauensvolle Zusammenarbeit nach der Übernahme des Lehrstuhls sowie der fortgeführten Betreuung der Arbeit bis zum Abschluss.

Herrn Prof. Dr. Senker möchte ich ebenfalls besonders für die Übernahme des Ko-Referats danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt für sein Vertrauen und den kreativen Freiraum den er mir zur Erarbeitung des Themenfelds der Carbamat basierten Epoxid-Schaumsysteme am Lehrstuhl Polymere Werkstoffe gegeben hat, sowie für die Übernahme der Betreuung zu Beginn der Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Weggefährten, die mich während des Studiums und der Doktorandenzeit begleitet und unterstützt haben, auch diejenigen die hier nicht explizit erwähnt sind, von ganzem Herzen bedanken.

Mein Dank gilt ferner dem BMBF sowie dem EUREKA Eurostars Programm und dem DLR für die Genehmigung und Finanzierung des dieser Arbeit zu Grunde liegendem Eurostars Projekt "DiaPore" (Förderungsnummer 01QE1816B), sowie für deren nationale Projektbetreuung über die Projektlaufzeit. Ohne dieses Projekt wäre die Arbeit nie in diesem Umfang möglich gewesen.

Auch den Projektpartnern möchte ich für die herausragende Zusammenarbeit danken, durch die nicht nur die wissenschaftliche Tiefe der Thematik, sondern auch die Breite der Anwendungsmöglichkeiten erschlossen werden konnte. Hierbei sind vor allem Simon Kaysser. Evelyn Schlenther und Birgit Koll mit ihren Teams zu erwähnen.

Für die im Rahmen des Projekts bereitgestellten Materialmuster für Harze und Härter danke ich der Huntsman Corporation und Olin Blue Cube Assets Germany GmbH.

Des weiteren danke ich Herrn Dr.-Ing. Hauke Lengsfeld für die umfassenden Diskussionen zur Thematik.

Ferner danke ich dem gesamten Team am Lehrstuhl Polymere Werkstoffe für die tolle Zeit, die sich durch hervorragende fachliche Zusammenarbeit und Spaß bei der Arbeit ausgezeichnet hat.

Hierbei gilt mein spezieller Dank Ute Kuhn, Annika Bauer, Andreas Mainz, Anne Lang und Jaqueline Uhm (R.I.P.) für die Hilfe bei den Analysen und Fragestellungen.

Für die fachlichen Diskussionen danke ich Dr.-Ing. Daniel Raps, Dr.-Ing Tobias Standau und Lukas Endner. Ein besonderer Dank geht hier insbesondere auch Dr. Uy Ngoc Du Lan.

Für die Unterstützung bei den Experimenten sowie Diskussionen im Rahmen ihrer studentischen Arbeiten danke ich Sebastian Goller, Julius Küfner, Rebekka Stefan, Florian Döring, Shuaiping Gong, Jiaxin Hu, Xi Wang, Maximilian Kleiner, Sebastian Schmitz und Denise Schweser.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Senker und Dr. Kasper van der Zwan vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie III für die Durchführung und Diskussion der Ergebnisse der NMR-Experimente.

Weiterhin danke ich Frau Prof. Dr. Birgit Weber und Anna-Maria Dietel vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie VI für die Durchführung und Diskussion der Ergebnisse der Elementaranalyse Experimente.

Ferner danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos für die Möglichkeit der Heliumgaspyknometrie am Lehrstuhl Funktionsmaterialien.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess und Dr. Wolfgang Korth für die Leihgabe der CO₂-Durchflussregler aus dem Bestand des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, insbesondere meinen Eltern und Großeltern, die durch ihre beispiellos liebevolle Unterstützung mein Studium ermöglicht haben. Mein ganz besonderer Dank gilt Lea, die mir insbesondere in schweren Zeiten eine Stütze und in den guten Zeiten einen zusätzlichen Auftrieb und Inspiration gegeben hat. Meinen Kindern Aurelia und Leopold danke ich für die Inspiration und Motivation, die mir täglich vor Augen führen, dass Wissenschaft und Forschung unabdingbar für eine bessere Zukunft sind.

Man muss nicht immer alles wissen, um glücklich zu sein; das Richtige zu wissen, ist entscheidend.

Kurzfassung

Duromere Hartschaumsysteme finden in Strukturbauteilen für den Leichtbau im Bereich Bauund Transportwesen überall dort Anwendung, wo die Performance von thermoplastischen Systemen nicht ausreicht oder das Preis-Leistungsverhältnis diese begünstigt. Die wichtigsten Eigenschaften der hoch vernetzten Systeme sind dabei die geringe Kriechneigung sowie eine hohe Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit. Epoxidharzschäume sind in der Vergangenheit durch den Einsatz überwiegend bedenklicher Treibmittel durch Alternativen aus Polyurethan, Polyimid und anderer Systeme verdrängt worden. Die einzigartige Eigenschaftsvielfalt der Epoxidharze favorisiert diese jedoch in vielen Bereichen, weshalb die Forschung an neuen alternativen Treibmitteln und optimierten Epoxidharzschäumen zunimmt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Evaluierung von Carbamaten als dual funktionale, latente Härter mit reversibel angelagertem CO₂ als Treibmittel für die Herstellung von Hochleistungsepoxidharzschäumen. Die Arbeit umfasst dabei drei Teilaspekte.

Im ersten Teil werden drei ausgewählte Amine hinsichtlich ihres Syntheseverhaltens für die Carbamatbildung untersucht. Die gebildeten Carbamate werden auf ihre molekulare Struktur und ihre Zersetzungseigenschaften eingehend charakterisiert.

Im zweiten Teil werden die drei Carbamate zunächst mit Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) unter isothermen Bedingungen bei unterschiedlichen Temperaturen verarbeitet und das Schäumverhalten anhand kinetischer Studien mit den Eigenschaften der Amine und der Carbamate korreliert. Anschließend wird ein Carbamat für weitere Studien mit unterschiedlichen Blendverhältnissen aus Amin + Carbamat ausgewählt und zunächst mit DGEBA verschäumt. Dabei wird der Einfluss der Vorvernetzung auf die Schaumeigenschaften untersucht. Das vielversprechendste System wird anschließend in unterschiedlichen Dichten verschäumt um die resultierenden Eigenschaften bei Dichten im Bereich 300 bis 860 kg/m³ untersuchen zu können. Anschließend werden die Erkenntnisse zum Schäumen mit Härterblends mit dem ausgewählten System auf zwei weitere Epoxidharze zum Schäumen bei unterschiedlicher Dichte übertragen.

Im abschließenden Teil zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften werden die hergestellten Schäume in Druck- und Drei-Punkt Biegetests bei Raum- sowie Hochtemperatur bis 200 °C untersucht und mit zwei Referenzsystemen verglichen. Dabei konnte ein Zusammenhang der mechanischen Eigenschaften mit der Dichte in Abhängigkeit des Basissystems aufgezeigt werden. Die Performance der eigenen Systeme ist dabei vielversprechend, zeigt jedoch Potenzial für weitere Verbesserungen, z.B. durch Additivierung.

Short Summary

Thermoset rigid foam systems are applied in lightweight designs for construction and automotive industry wherever the performance of thermoplastic systems is not sufficient or the performance/price ratio is more suitable. The most important properties of the highly cross-linked systems are its low tendency to creep as well as its high temperature and chemical resistance. Epoxy foams faced a lot of restrictions in the past due to the predominant application of blowing agents which are meanwhile classified as hazardous. They got replaced by alternatives based on Polyurethane, Polyimide and other systems. However, the unique properties of epoxy based systems still favours them for many applications, leading to an increased interest in research for new alternative blowing agents and optimized epoxy foams.

The aim of the presented thesis is the evaluation of carbamates as dual-functional latent curing agents with reversibly attached CO_2 as blowing agent for the production of high performance epoxy foams. Therefore, the thesis is focussing three aspects.

The first part is related on the carbamate synthesis, where the synthesis behaviour of three selected amines is investigated. The formed carbamates are characterized further with regard to its molecular structure and decomposition behaviour.

In the second part, all three carbamates are processed with Bisphenole-A-diglycidylether (DGEBA) and foamed under isothermal conditions at different temperatures. The foaming behaviour is correlated with kinetic studies and the properties of the amines and carbamates. Afterwards, one carbamate is selected for further investigations based on hardener blend systems of amine + carbamate and foamed with DGEBA. Here, the influence of pre-curing on the foaming behaviour is investigated. The most promising system is foamed with different target densities in the range of 300 to 860 kg/m³. Finally, the gained knowledge for foaming with the selected hardener blend system is transformed to two more epoxy resins for foaming with different target densities.

The third part is focussing the mechanical properties of the foams in compression and threepoint-bending tests at room- and high-temperatures up to 200 °C, which are compared with two reference systems. Thereby, a correlation of the density in dependency of the basic resin system was shown. The performance of the own foam systems is promising in comparison to the reference systems. However, the ability for further improvement of the systems, for example with additives, was found to be suitable for an even higher performance in later applications.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Short Summary	II
Inhaltsverzeichnis	111
Wiederkehrende Abkürzungen	VI
Formelzeichen	IX
1 Einführung und Motivation	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	5
2.1 Einteilung polymerbasierter Schäume und deren temperaturabhängiges Verhalten	5
2.2 Grundlagen zum Schäumen duromerer Systeme	7
2.2.1 Netzwerkbildung und Eigenschaften	7
2.2.2 Schäumvarianten duromerer Systeme	12
2.3 Epoxidharze und deren Schaumsysteme	17
2.4 Carbamate	22
2.4.1 Synthese, Eigenschaften und Anwendungen von Carbamaten	22
2.4.2 Amin-Basierte Carbamatsalze mit dualer Funktion in duromeren Systemen	25
2.5 Mechanische Eigenschaften polymerer Schäume	27
2.5.1 Allgemeine Grundlagen zu mechanischen Tests	27
2.5.2 Einflussfaktoren auf die mechanischen Eigenschaften	29
2.5.3 Mechanismen des mechanischen Versagens	32
2.6 Zusammenfassung Stand der Technik	35
3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit	36
4 Materialien	40
4.1 Amin-Härter und Ausgangsstoffe für die Carbamat-Synthese	40
4.2 Epoxidharzsysteme	42
4.3 Weitere Materialien	43
5 Experimentelle Methoden	44
5.1 Synthese der Carbamate	44
5.2 Herstellung der Harzformulierungen und Proben	46

5.2.1 Herstellung der Basis-Harzformulierungen und ungeschäumter Proben	46
5.2.2 Herstellung der Epoxid-Carbamat-Masterbatches	48
5.2.3 Herstellung und Verschäumen von Harzformulierungen auf Carbamatbasis	50
5.3 Charakterisierung der Systeme	55
5.3.1 Mechanische Analysen	55
5.3.2 Reaktionskinetik und thermische Analysen	57
5.3.3 Spektroskopie	58
5.3.4 Weitere Analysemethoden	59
6 Versuchsergebnisse und Diskussion	63
6.1 Synthese und Eigenschaften ausgewählter Carbamate	63
6.1.1 Syntheseverhalten der Amine in Ethanol	63
6.1.2 Strukturanalyse der Syntheseprodukte	66
6.1.3 Bestimmung der Zersetzungseigenschaften	74
6.1.4 Zwischenzusammenfassung zur Synthese und Eigenschaften der Carbamate	79
6.2 Verschäumen von Epoxid-Carbamat-Systemen	80
6.2.1 Untersuchung des Schäumverhaltens der Carbamate am Beispiel von DGEBA- Epoxid Harz	80
6.2.2 Verschäumen weiterer ausgewählter Epoxid-Carbamat-Systeme	100
6.2.3 Zwischenzusammenfassung zum Verschäumen von Epoxid-Carbamatsystemer	า.108
6.3 Mechanische Eigenschaften ausgewählter Schaumsysteme	109
6.3.1 Dynamisch-mechanische Eigenschaften	109
6.3.2 Druckeigenschaften	113
6.3.3 Drei-Punkt-Biege Eigenschaften	120
6.3.4 Zwischenzusammenfassung der mechanischen Eigenschaften ausgewählter Schaumsysteme.	128
7 Zusammenfassung und Ausblick	129
7.1 Zusammenfassung	129
7.2 Ausblick	132
8 Literaturverzeichnis	134
9 Anhang	148

P	ublikationen	.166
Le	ebenslauf	.165
	9.6 Wichtige Aspekte zur Beachtung bei Verarbeitung und Analyse von Epoxid-Carbama Systemen	t- . 159
	9.5 Anhang zu Kapitel 6.3.3.2 – Biegeeigenschaften bei HT	.156
	9.4 Anhang zu Kapitel 6.3.3.1 – Biegeeigenschaften bei RT	.154
	9.3 Anhang zu Kapitel 6.3.2.2 – Druckeigenschaften bei HT	.151
	9.2 Anhang zu Kapitel 6.3.2.1 – Druckeigenschaften bei RT	.149
	9.1 Anhang zu Kapitel 6.3.1 – Dynamisch-Mechanische Eigenschaften	.148

Wiederkehrende Abkürzungen

AEP	N-Aminoethylpiperazin				
AEP _c	Nach dem Zerfall des B-AEP freigesetztes AEP				
AHEW	Amino hydrogen equivalent weight (Amin-Wasserstoff-Äquivalentgewicht)				
ATR	Attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion)				
B-AEP	N-Aminoethylpiperazin-Carbamat				
B-DMC	4-Methylcyclohexan-1,3-Diamin-Carbamat				
B-IPDA	Isophorondiamin-Carbamat				
С	Kohlenstoff(atom)				
CP MAS NMR	Cross polarized magic angle nurclear magnetic resonance spectroscopy (Kreuzpolarisierte Kernspinresonanz mit Rotation im magischen Winkel)				
cTm	Chemische Treibmittel				
DHSS	Duromere Hartschaumsysteme				
DGEBA	Diglycidylether von Bisphenol-A bzw. Bisphenol-A-diglycidylether				
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse				
DMC	4-Methylcyclohexan-1,3-Diamin				
DMC _C	Nach dem Zerfall des B-DMC freigesetztes DMC				
DSC	Differential scanning calorimetry (Dynamische Differenzialkalorimetrie)				
DWW	Dreiwalzwerk				
E(-Modul)	Elasitzitätsmodul [kPa] bzw. [MPa]				
EA	Elementaranalyse				
ECS	Epoxid-Carbamat-Schaumsystem				
EEW	Epoxy equivalent weight (Epoxid-Äquivalentgewicht)				
EN	Epoxyphenol-Novolak				
EP	Epoxidharz				
EtOH	Ethanol				
FCKW(s)	Fluorchlorkohlenwasserstoff				
FG	Füllgrad [%]				

Gew. %	Gewichtsprozent [%]
Gew. % _{Et}	Theoretische anteilige Gewichtsprozent des Elements E an der Gesamtmasse des Moleküls (Elementaranalyse) [%]
Gew. % _{Em}	Gemessener Gewichtsanteil des Elements E an der Gesamtmasse des Moleküls (Elementaranalyse) [%]
Н	Wasserstoffatom
IPDA	Isophorondiamin
IPDA _C	Nach dem Zerfall des B-IPDA freigesetztes IPDA
L _C	Length between crosslink (Abstand zwischen Netzwerkpunkten)
MAS	Magic angle spinning (Rotation im magischen Winkel 54,74°) (NMR)
MB	Epoxid-Carbamat Masterbatch
M _C	Mass between crosslink (Masse zwischen Netzwerkpunkten)
M _D	Maxima der ersten Ableitung (TGA-Analyse)
M_{DD}	Maxima der zweiten Ableitung (TGA-Analyse)
$M_{\rm E}$	Atomare Masse eines Elements (Elementaranalyse)
M_{M}	Molekülmasse (Elementaranalyse) [mol]
MEK	Methyl-Ethylketon
MFK	Modellfreie Kinetik
MFS	Melamin-Formaldehyd-Harz basierte Schäume
MF-Harze	Melamin-Formaldehyd Harze
Ν	Stickstoffatom
NMR	Nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
n.b.	Nicht bestimmt (Messwert einer Probe)
0	Sauerstoffatom
PMI	Polymethacrylimid
PMIS	Polymethacrylimid Schaum
pKs	Säurekonstante [mol/L]
pTm	Physikalische(s) Treibmittel
PMI	Polymethacrylimid

PUR	Polyurethan
PURS	Polyurethan-Schaum
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIM	Reaction Injection Moulding (Reaktionsspritzgießen)
RRIM	Reinforced RIM (Verstärktes Reaktionsspritzgießen)
RT	Raumtemperatur
R _Z	Zerfallsrate (Carbamate) [%/s]
R ₉₉	Reaktionsrate bis zu einem theoretischen Umsatz von 99 % (MFK)
S	Sekunde
SF	Surfactant (Oberflächenaktive Substanz)
SSE	Sandwich-Strukturelement
T_{g}	Glasübergangstemperatur [°C]
Tz	Zersetzungstemperatur (Carbamate) [°C]
t _v	(<i>Engl.</i> t = Time) Vorvernetzungszeit [min]
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGPAP	Triglycidyl-para-Aminophenol
TPHSS	Thermoplast Hartschaumsystem
TSG	Thermoplast-Schaumspritzguss
TTT	Time-Temperature-Transformation (TTT) cure diagramm (Zeit- Temperatur-Transformations Härtungsdiagramm)
U/min	Umdrehungen pro Minute
uPP	Ungesättigte Polyester-Prepolymere
UWG	Unterwassergranulierung
z.B.	Zum Beispiel
ΔH_R	Reaktionsenthalpie (Harz + Härter) [J/g]
ΔH_Z	Zersetzungsenthalpie der Carbamate [J/g]
%rh	Relative humidity (Relative Luftfeuchtigkeit) [%]

Formelzeichen

α	Umsatz (Kinetik) [%]
А	Präexponentialfaktor (Kinetik) [1 / s]
$AHEW_A$	AHEW des Amins [g/eq]
AHEW _B	AHEW des Amin-Carbamat Blends [g/eq]
AHEW _C	AHEW des Carbamats [g/eq]
b	Breite [mm]
d _c	Cell diameter (Zellgröße) [µm]
D _E	Prozentuale Differenz [%] der Gewichtsanteile eines Moleküls in der theoretischen Summenformel und dem experimentell erhaltenen Wert (EA)
D _{exp}	Prozentuale Differenz [%] der molekularen Masse der theoretischen Elementarformel zur experimentell bestimmten Molekülmasse (EA)
Ε	Elastizitätsmodul (E-Modul) [MPa]
E _A	Aktivierungsenergie (Kinetik) [J / mol]
E _B	Biegemodul [MPa]
E _D	Druckmodul [Mpa]
Ez	Zugmodul [MPa]
3	Dehnung/Stauchung [%]
ε _B	Bruchdehnung [%]
ε _D	Stauchung bei Druckfestigkeit [%]
G	Schubmodul [Pa]
G'	Speichermodul [Pa]
G''	Verlustmodul [Pa]
ΔH	Enthalpie (Kinetik) [J]
h	Höhe [mm]
<i>k</i> (T)	Temperaturabhängige Reaktionskonstante [1 / s]
l	Länge [mm]
М	Magnification (Vergrößerungsfaktor (REM))
M _A	Molekulargewicht [g/mol]

m‰ _A	Masseanteil Amin im stöchiometrischen Härterblend [%]
m‰ _C	Masseanteil Carbamat im stöchiometrischen Härterblend [%]
m _A	Gesamtmasse Amin im Versuchsansatz [g]
m _C	Gesamtmasse Carbamat im Versuchsansatz [g]
m _D	Differenz der bestimmten Masse zur theoretischen Molekülmasse [g/mol]
m _H	Gesamtmasse Harz im Versuchsansatz [g]
m _{PD}	Gesamtmasse des Versuchsansatzes in Abhängigkeit der Probendichte [g]
m _{PF}	Gesamtmasse des Versuchsansatzes abhängig vom Füllgrad der Form [g]
m _r	Restmasse (Elementaranalyse) [Gew. %]
n _E	Anzahl an Atomen des Elements E (Elementaranalyse)
n _{DD}	Dichteexponent für E _D aus Druckversuch (Mechanik)
n _{DB}	Dichteexponent für E _B aus Drei-Punkt-Biegeversuch (Mechanik)
Р	Pressure (Druck)
$\Phi_{ m B}$	Spezifische Steifigkeit bei Biegebeanspruchung [MPa * m ³ / kg]
Φ_{D}	Spezifische Steifigkeit bei Druckbeanspruchung [MPa * m ³ / kg]
ρ	Bestimmte Dichte der Probe [kg/ m³]
$\rho_{\rm A}$	Dichte des Amins [g/cm ³]
$ ho_F$	Dichte der Harzformulierung [g/cm ³]
$ ho_{ m H}$	Dichte des Epoxidharzes [g/cm ³]
ρ_{Pa}	Avisierte Dichte der geschäumten Probe / Zieldichte [kg/ m³]
ρκ	Dichte Kompaktmaterial [kg/ m ³]
ρ_R	Relative Dichte [kg/ m ³]
R	Ideale Gaskonstante (8,314 J / (mol K))
σ	Spannung [MPa]
$\sigma_{\rm B}$	Bruchspannung [MPa]
σ_D	Druckfestigkeit [MPa]
σ _P	Plateauspannung [MPa]
t	time (Zeit) [min]

Т	Temperatur [°C]
$V_{\rm F}$	Volumen der eingesetzten Harzformulierung [mm ³]
V_{full}	Füllvolumen der Harzformulierung in der Kavität [mm ³]
V_{M}	Volumen der Kavität in der Form [mm ³]
γ	Deformation oder Amplitude [%]
ω _D	Anregungsfrequenz DMA [Hz]
ω_R	Kreisfrequenz (Rheologie) [rad/s]

1 Einführung und Motivation

In der Natur sind über Millionen von Jahren poröse Strukturen wie Knochen, Schwämme, Kork, Korallen oder Balsaholz entstanden. [Ash1983] [Lee2004] Diese bieten bezogen auf ihr Gewicht eine hohe mechanische Stabilität. Hinzu kommen je nach Beschaffenheit weitere Funktionalitäten, wie z.B. Isolierung, Transport oder als Speichermedium. Der Mensch hat, von der Natur inspiriert, das Potenzial poröser Strukturen für technische Anwendungen übernommen.

Erste Patente zur Herstellung schwammartiger Strukturen aus Kautschuk gehen zurück auf Charles Hancock 1849. [Lob1952] Mit Beginn des 20. Jahrhunderts wurden nahezu parallel zur Entwicklung neuer synthetischer Polymere die dafür passenden Schäumprozesse entwickelt, um die Eigenschaften maßgeschneidert für die jeweiligen Anwendungen zu gestalten. [Fri1981] [Lob1952] [Lee2004] In der DIN 7726 sind Schaumstoffe definiert als "Werkstoffe mit über die gesamte Masse verteilten Zellen (offen, geschlossen oder beides) und einer Rohdichte, die niedriger ist als die Dichte der Gerüstsubstanz". [Hel2010] Die Zellen bilden dabei eine zweite, mit Gas gefüllte Phase in der Gerüstsubstanz, die auch als Matrix bezeichnet wird. Als Matrixwerkstoff kommen Metalle, Keramiken und Polymere zum Einsatz. Polymere sind aufgrund ihrer facettenreichen Verarbeitungsmöglichkeiten und Eigenschaftsvielfalt, zusammen mit oftmals geringen Gesamtkosten, ein besonders attraktives Ausgangsmaterial.

Die größten Marktanteile für polymere Schäume liegen im Bau- und Transportsektor. [Mar2020] Dabei werden die Schäume neben der Isolation vor allem für Leichtbaukonzepte genutzt. Hierfür werden z.B. anstelle von Doppel-T-Träger verstärkten Strukturbauteilen sogenannte Sandwich-Strukturelemente eingesetzt. **Abbildung 1.1** zeigt die konzeptionelle Analogie der beiden Strukturelemente.



Abbildung 1.1 Konzeptionelle Analogie des Doppel-T-Trägers zum Sandwich-Strukturelement. Dieses bestehend aus einer Deckschicht auf Ober- und Unterseite die mit einem Kernmaterial, oftmals durch Verklebung, verbunden ist. Nach [Dia2018].

Die zellulären Schaumkerne bieten dabei eine einfache Verarbeitbarkeit zu komplexen Geometrien sowie zusätzliche Funktionalitäten wie z.B. Isolations- und/oder Dämpfungseigenschaften. Eine optimale Anbindung von Kern- und Deckschicht ist dabei essenziell um die Kraftübertragung und

Stabilität zu gewährleisten. [Als2021] [Bir2018] [Dia2018] [Vin2001] Sandwich-Strukturelemente ermöglichen eine Gewichtsreduktion von Bauteilen um bis zu 70 % bei vergleichbaren oder besseren mechanischen Eigenschaften [Vin2001], wodurch beispielsweise im Transportsektor eine Verringerung der Fahrzeuggewichte realisiert wird und der Treibstoffverbrauch sinkt. In der Konstruktion werden neue Designs und Dimensionen für Strukturbauteile ermöglicht [Dia2018], welche Superlativen wie beispielsweise bei Flugzeugen den Airbus A380 oder bei Windkraftanlagen Rotorblätter mit der Länge eines Fußballfeldes hervorbringen.

Die Herstellungsverfahren für faserverstärkte Sandwich-Strukturelemente reichen von einfachem (Hand-)laminieren über temperierte Vakuuminfusionsverfahren bis hin zur anspruchsvollen Verarbeitung mit sogenannten Sandwich Sheet-Molding-Compunds (SMC). [Als2021] [Bir2018] [Fet2016] [Fet2016-1] [Pra2016] [Raq2010] [Vin2001] Das Sandwich SMC-Verfahren bietet einen hohen Automatisierungsgrad, kurze Herstellungszeiten und eine hohe Funktionsintegration inklusive der Formgebung für die Schaumkerne für eine endkonturnahe Fertigung. Nachteilig sind im Prozess die hohen Temperaturen bis zu 160 °C bei hohen Drücken bis über 25 bar [Fet2016] [Fet2016-1], wodurch die Auswahl geeigneter Schaumkerne begrenzt ist.

Thermoplastische Hartschaumsysteme bieten für die meisten Herstellungsverfahren und Anwendungen eine ausreichende Performance. Die Kombination aus meist niedrigem Preis der Basispolymere, zusammen mit weit optimierten und effizienten Schäumprozessen, ermöglichen geringe Bauteilpreise. Typische Schaumsysteme sind hier beispielsweise Polystyrol (PS) (E-PS Styropor[®] oder X-PS Styrodur[®], BASF SE), Polyvinylchlorid (PVC) (Forex[®], 3A Composites Holding AG) oder Polyethylenterephtalat (PET) (Kerdyn[™], Gurit Holding AG) die kommerziell mit Dichten im Bereich von 15 – 450 kg/m³ erhältlich sind. Für Anwendungen im Hochtemperaturbereich oder dem SMC-Prozess können nur spezielle und hochpreisige thermoplastische Hartschaumsysteme, wie z.B. aus Polyethersulfon (Ultrason[®] E, BASF SE) oder Polyetherimid (Ultem[®], Sabic) mit Dauergebrauchstemperaturen von teils über 150 °C, eingesetzt werden. Unabhängig davon besteht jedoch aufgrund des molekularen Aufbaus aus einzelnen Polymerketten immer die Gefahr des Kriechens, die mit steigender Gebrauchstemperatur ebenfalls zunimmt.

Duromere Hartschaumsysteme auf Basis von z.B. Epoxidharzen (EP) (PB-Schaumharze, Sicomin), Polyurethanen (PUR) (Baydur[®], Covestro AG), Melaminharzen (MF) (Basotect[®], BASF SE) oder ungesättigten Polyesterharzen (UP) (Altek[®], AOC) sind vor allem in Bereichen im Einsatz, bei denen die Performance von Thermoplasten nicht ausreicht, das Preis-Leistungsverhältnis günstiger ist oder die Anwendung eine individuelle, passgenaue Lösung erfordert. Im Vergleich zu Thermoplasten bilden diese bei der Vernetzung ein engmaschiges Netzwerk, welches eine hohe Wärmeformbeständigkeit über einen weiten Temperaturbereich bietet und ein plötzliches Erweichen, sowie das Kriechen, verhindert. Zusätzlich besitzen die Systeme eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen eine Vielzahl von Medien.

Durch gesetzliche Regularien wie das europäische REACH (engl. "Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals"; zu deutsch "Registrierung, Bewertung und Zulassung von Chemikalien") Programm [ECH2022] oder das amerikanische SNAP (engl. "Significant New Alternatives Politicity"; sinngemäß zu deutsch "Strategie für wesentliche neue Alternativen") Programm [EPA2022] sind viele in der Vergangenheit etablierte Treibmittel zum Schutz von Mensch und Umwelt verboten worden. Für das klassische Schäumen duromerer Systeme sind heute überwiegend niedrig siedende Kohlenwasserstoffe oder chemische Treibmittel im Einsatz, von denen durch Ausdünstungen im Prozess und/oder durch Rückstände im Produkt viele weiterhin eine potentielle Gefahr darstellen können. [Car2015] Die anhaltenden Bewertungen solcher aktuell noch zugelassener Substanzen kann zu weiteren Restriktionen führen, wodurch die Entwicklung von Schaumsystemen mit umweltfreundlichen Treibmitteln in den letzten Jahren wachsendes Interesse erlangt hat. Während bei einigen thermoplasten bereits seit langem physikalisches CO₂ und N₂ etabliert sind, sind bei duromeren Systemen nur wenige unbedenkliche Treibmittel etabliert. Beispielsweise wird großtechnisch bei Polyurethanschäume (PURS) neben dem eher bedenklichen physikalischen Treibmittel Pentan auch vergleichsweise umweltfreundlich chemisch mit CO₂ aus der Reaktion von den enthaltenen Isocyanaten mit Wasser geschäumt.

EP-Schaumsysteme sind vielversprechende Materialien für kostengünstige Hochleistungsschäume. Der Preis und die Performance der Systeme sind je nach Wahl der Monomere und Additive in einer vergleichbaren Vielfalt einstellbar wie PUR-Schäume. Der schrittweise Aufbau des Netzwerks erlaubt durch eine gezielte Wahl der Monomere die thermischen und mechanischen Eigenschaften in einem breiten Bereich maßzuschneidern. Dies erlaubt definiert eingestellte Hochleistungssysteme, die auch für den zukunftsweisenden Sandwich SMC-Prozess eingesetzt werden können. Kommerzielle Systeme, beispielsweise von der Gurit AG, Resoltech oder Sicomin sind mit Dichten im Bereich von 150 - 600 kg/m³ erhältlich und teils auch mit Flammschutzmitteln versehen.

Carbamate auf Basis von Aminhärtern sind eine vielversprechende Verbindungsklasse als alternatives Treibmittel für Epoxidharze, die erstmals in den 1960er Jahren untersucht wurden. Sie bieten eine duale Funktion als chemisches Treibmittel und latentem Härter in einem, wodurch diese rückstandsfrei in den Schaum eingearbeitet werden können. [Wel1966] [Kuh1968] [Ren2015-1] [Ren2015-2] Das dabei freigesetzte Treibmittel CO₂ gilt als unbedenklich und das Amin wird im EP-Netzwerk fest eingebaut. Aufgrund der komplexen Prozessführung, die durch die duale Funktion gegeben ist, finden Epoxid-Carbamat-Systeme bisher nur wenig Anwendungsfelder. Neben Patenten zur Synthese von Carbamaten und zu deren Anwendung in Epoxidharz-Schaumsystemen sind im Vergleich zu anderen Treibmitteln nur wenig detaillierte Studien über die grundlegenden Mechanismen zur Schaumbildung zu finden. Dabei ist ein Verständnis der Mechanismen in Verbindung mit der dualen Funktion entscheidend, um die Entwicklung von Epoxid-Carbamat-Schaumsystemen zielgerichtet voran zu bringen.

Möglichkeiten zur Optimierung der Epoxid-Carbamat-Systeme sind überwiegend in Patenten beschrieben, ohne detaillierte wissenschaftliche Grundlagen aufzuzeigen. [Ban2012] Um den vielversprechenden Ansatz der Verwendung von Epoxid-Carbamat-Schaumsystemen für Hochleistungsschäume in der Anwendung realisieren zu können, fehlen zusammenhängende grundlegende Untersuchungen ausgehend von den Eigenschaften des Carbamats, dessen Verarbeitung und Prozessierung mit verschiedenen Epoxidharzen hin zu optimierten Schäumen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Ansatz verfolgt, die wissenschaftlichen Grundlagen zur Entwicklung von Epoxid-Carbamat-Schaumsystemen zu vertiefen und deren Potenzial als Hochleistungsschaumstoff aufzeigen. Dabei soll sowohl ein Verständnis über das Synthese- und Zersetzungsverhalten von Carbamaten in Abhängigkeit des Amins geschaffen werden, als auch eine mögliche Korrelation zwischen Zersetzungs- und Schäumverhalten aufgezeigt werden. Anhand einer Untersuchung zur Modifikation der Schaummorphologie durch Vorvernetzung, sowie der Verarbeitung mit unterschiedlichen Harzen soll ein verbessertes Verständnis über die Prozessierbarkeit geschaffen werden. Additive wie z.B. Nukleierungsmittel oder Zellstabilisatoren kommen im Rahmen dieser Arbeit bewusst nicht zum Einsatz, um ausschließlich das grundlegende Potenzial der Epoxid-Carbamat-Schaumsysteme evaluieren zu können. Eine Untersuchung der mechanischen Eigenschaften bis 200 °C von optimierten Schaumsystemen soll die Eignung für mögliche Anwendungen im Vergleich zu Referenz-Systemen aufzeigen. Die erarbeiteten wissenschaftlichen Erkenntnisse zur Herstellung optimierter Epoxid-Carbamat-Schaumsysteme sollen als Grundlage für weitere Optimierungen der Systeme durch Additive, Rezeptur- und/oder Prozessvariationen dienen. Dadurch sollen in Zukunft konkrete Anwendungen, beispielsweise im zukunftsweisenden SMC-Prozess oder auch Hochtemperaturanwendungen, realisiert werden können.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Einteilung polymerbasierter Schäume und deren temperaturabhängiges Verhalten

Im Allgemeinen erfolgt die Einteilung der polymerbasierten Schaumstoffe meist nach einem oder mehreren der in **Tabelle 1.1** aufgeführten Kriterien.

Kriterium	Unterteilung	Anwendungen / Beispiele			
	Thermoplast	X-PS Styrodur [®] , E-PS Styropor [®] (BASF SE); X-PET Kerdyn tm (Gurit)			
Kunststoffklasse des Matrixpolymers	Duromer	MF-Harz Basotect [®] (BASF SE); PMI-Harz Rohacell [®] (Evonik); PB Epoxidsysteme (Sicomin)			
	Elastomer	Naturlatex-Schaum Latexco [®] (Allnatura), zelliges PU Cellasto [®] (BASF SE) oder Vulkollan [®] (Covestro AG)			
Rohdichte (ρ)	gering $\rho < 100 \text{ kg/m}^3$ mittel 100 < $\rho < 400 \text{ kg/m}^3$ hoch 400 kg/m ³ < ρ	Abhängig von der Endanwendung wird die Schaumdichte spezifisch gewählt. Vor allem die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Dichte ist dabei entscheidend (siehe Kapitel 2.4).			
Mechanisches	Weichschäume E < 67 MPa	Polsterung, Dämpfung, Isolation, Dämmung			
Verhalten (E-Modul bei	Halbsteif 67 < E < 686 MPa	Dämpfung, Isolation, Dämmung			
23 °C und 25 %rh, E)	Hartschaum 686 MPa < E (spröd- und zäh-hart)	(Sandwich-)Strukturbauteile, Dämpfung (spröd-hart z.B. PMI-Harz, zäh-hart z.B. E-PS)			
	offenzellig	Akustische Dämmung, Separation, Katalysatorträger			
Zellstruktur	gemischtzellig	Strukturschäume, Dämpfung, Dämmung			
	geschlossenzellig	Thermische Isolierung, Strukturschäume, Dämpfung			
Zellgröße (d _c)	$\label{eq:makrozellular} \begin{split} Makrozellular \ 100 \ \mu m < d_c \\ Mikrozellular \ 0,1 < d_c < 100 \ \mu m \\ Nanozellular \ d_c < 0,1 \ \mu m \end{split}$	Abhängig von der Anwendung hat die Zellgröße eine mehr oder weniger relevante Rolle. Für die thermische Isolierung beispielsweise zeigen kleinere Zellen eine bessere Performance.			

Tabelle 2.1.1	Einteilungskriterien	für polymer	e Schäume m	it jeweiligen	Anwendungs-	und/oder
	Produktbeispielen.	[Fri1981] [H	el2010] [Jin201	9] [Lee2004]]	

Die angeführten Kriterien helfen den Herstellern die Schaumsysteme einzuordnen und den Anwendern gezielt die Eigenschaften zu finden, die benötigt werden. Dabei spielt in erster Linie die Kunststoffklasse des Matrixsystems eine wichtige Rolle, denn sie bestimmt die medien- und vor allem temperaturabhängigen mechanischen Eigenschaften. **Abbildung 2.1** zeigt schematisch den molekularen Aufbau von amorphen und teilkristallinen Thermoplasten sowie von duromeren Netzwerken. Anhand eines G-T-Diagramms werden die unterschiedlichen temperaturabhängigen mechanischen Festigkeiten exemplarisch gezeigt.



Abbildung 2.1.1 Oben: Schematische Darstellung des molekularen Aufbaus amorpher und teilkristalliner Thermoplaste sowie eines duromerer Netzwerks. Unten: Exemplarische Darstellung des mechanischen Verhaltens der Systeme unter Last mit steigender Temperatur am Glasübergang (T_g), Schmelzpunkt (T_m) und der Zersetzugstemperatur (T_z) im G-T-Diagramm dargestellt, wobei bei i Duromere nochmals zwischen hoher und geringer Netzwerkdichte unterschieden wird. Für teilkristalline Thermoplaste ist zusätzlich das zeitabhängige Kriechen (K) angedeutet. In Anlehnung an [Hel2010], [Ehr2011].

Während amorphe Thermoplasten bei der Überschreitung der Glasübergangstemperatur (T_g) ein totales mechanisches Versagen aufzeigen, bleibt bei teilkristallinen Thermoplasten eine gewisse Reststabilität erhalten. Jedoch findet hier zeitabhängiges Kriechen vermehrt statt, weshalb die Dauergebrauchstemperatur stets unterhalb des T_g liegen sollte. Die hoch vernetzten, duromeren Polymernetzwerke mit theoretisch unendlicher Molekularmasse (siehe Kapitel 2.1.1) erweichen bei Erreichen des T_g , zeigen dabei keine Kriechneigung und sind unschmelzbar. Sie behalten immer eine bestimmte mechanische Stabilität in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades. Hinzu kommt eine geringe Anfälligkeit gegenüber Einflüssen durch Lösemittel. Bei ausreichend hohen Temperaturen oberhalb T_z zersetzt sich schließlich die Matrix (**Abbildung 2.1.1**). [Ehr2011] Die mechanischen Eigenschaften polymerer Schäume werden in Kapitel 2.4 nochmals näher beschrieben.

2.2 Grundlagen zum Schäumen duromerer Systeme

Duromere Schäume unterscheiden sich bei der Herstellung signifikant von thermoplastischen Systemen. Thermoplastische Systeme werden bei hohen Temperaturen aus der Polymerschmelze mit vorab definierten Polymeren verarbeitet. Im klassischen Schäumprozess wird in der Schmelze unter Druck das Treibmittel gelöst und homogen verteilt. Anschließend wird das System entweder durch Temperatur- oder Drucksprung thermodynamisch destabilisiert und durch das Entmischen des Treibmittels und der Matrix eine Gasphase erzeugt, die zur Expansion führt. Durch Abkühlen wird die Schaumstruktur letztendlich in der Matrix stabilisiert.

Bei duromeren Systemen findet der Schäumvorgang hingegen in einem dynamisch aushärtenden System simultan mit der Härtungsreaktion statt. Neben den physikalischen Vorgängen kommt der Aspekt der Härtungskinetik als weiterer Faktor hinzu. Es gibt nur einen limitierten Zeitraum während der Aushärtung in dem optimale Bedingungen für die Schaumbildung hinsichtlich der Viskosität des aushärtenden Systems herrschen. Details hierzu sind in Kapitel 2.2.1 erläutert. Neben dem klassischen physikalischen Schäumprozess gibt es als weiteren etablierten Prozess die sogenannte Templat-Methode. Auf die beiden Prozesse wird in Kapitel 2.2.2 näher eingegangen.

2.2.1 Netzwerkbildung und Eigenschaften

Bei Duromeren wird durch die Polymerisation, ausgehend von niedermolekularen Mono- oder Oligomeren, sukzessive ein dreidimensionales Netzwerk gebildet. Die chemische Reaktion wird meist thermisch oder durch anderweitig aktivierte Initiatoren, beispielsweise mittels UV-Strahlung, gestartet. Abbildung 2.2.1 zeigt exemplarisch die vier Phasen des Netzwerkaufbaus über die Zeit und dessen Korrelation mit der Viskosität (η) bei isothermen Bedingungen.

Während der Vernetzung nimmt das Molekulargewicht stetig zu. In Phase II schreitet die Polymerisation voran und es liegen erste oligomere Strukturen vor, deren Viskosität ähnlich wie bei Thermoplasten in Abhängigkeit von Temperatur und deren molekularer Masse ist. Mit der einsetzenden Gelierung steigt die Viskosität in Phase III signifikant. Die Oligomere verbinden sich zu größeren Clustern und erste Vernetzungen entstehen, wodurch die Beweglichkeit abnimmt und die Viskosität und die Masse der einzelnen Moleküle schnell ansteigt. Die Vitrifizierung beschreibt dabei den Übergang vom flüssigen oder gummiartigen Zustand durch fortschreitende Polymerisation in einen glasartigen Zustand, in dem die Molekülketten nicht mehr beweglich sind. Dieser Zustand ist, analog zu amorphen Thermoplasten, temperaturabhängig. Daher wird allgemein davon gesprochen, dass unterhalb dieser sogenannten Glasübergangstemperatur (T_g) das System



einfriert bzw. oberhalb wieder in einen beweglichen Zustand versetzt wird. [Enn1983] [Ask1998] [Ram2003]

Abbildung 2.2.1 Schematische Darstellung der vier Phasen im Netzwerkaufbau eines duromeren Systems aus Monomeren und deren Korrelation mit dem Viskositätsverlauf bei isothermen Härtungsbedingungen über die Zeit. Nach [Tai2004] [Dom2018]

Bei theoretisch vollständigem Umsatz in Phase IV ist ein endloses Netzwerk mit quasi unendlich hohem Molekulargewicht ausgebildet. Die Vitrifizierungs- und Gelzeit für ein System bei isothermen Bedingungen kann in einem sogenannten Zeit-Temperatur-Transformations- (engl. Time-Temperature-Transformation (TTT)) Härtungsdiagramm dargestellt werden. Hierfür werden kalorimetrische und mechanische Daten bei unterschiedlichen Temperaturen und Umsätzen erhoben und kombiniert. [Enn1983] [Ram2003] Um den maximalen Umsatz zu erreichen, sollte das System daher oberhalb der maximal erreichbaren Tg ausgehärtet werden. In der Praxis wird der Prozess nicht direkt isotherm bei dieser Temperatur oberhalb der finalen Tg durchgeführt. Grund hierfür ist die exotherme Wärmetönung der meisten Polymerisationen, deren zusätzlicher Energieeintrag eine potentielle thermische Schädigung des Systems durch lokale Überhitzung bis hin zur Entflammung hervorrufen kann. Deshalb haben sich bei der Aushärtung isotherme Temperaturstufen und / oder langsame Temperaturrampen bei der Verarbeitung etabliert. Der typische Viskositätsverlauf während der Verarbeitung einer duromeren Formmasse ist exemplarisch in Abbildung 2.2.2 dargestellt. Die mögliche Bearbeitungszeit ist dabei abhängig von der maximalen technisch bedingten Verarbeitungsviskosität (nvmax), deren Überschreiten von der Kinetik der Vernetzungsreaktion bestimmt wird.



Plastifizierungsphase Aushärtungsphase Zeit t →

Abbildung 2.2.2 Einfluss der Erwärmung (rot) und Vernetzungsreaktion (blau) auf den daraus resultierenden Viskositätsverlauf einer duromeren Verarbeitungsmasse (orange). Die maximal technisch bedingte Verarbeitungsviskosität (η_{Vmax}) bestimmt die mögliche Bearbeitungszeit. Nach [Buh2014]

Diese ist wiederum abhängig von der zugrunde liegenden Polymerisationsreaktion, welche verschiedener Ordnung sein kann oder sich dynamisch ändert. Beispielsweise bei Epoxid-Amin-Systemen verringert sich die Reaktivität des Amins bei der Reaktion von primärem zu sekundärem Amin. Nach der Weiterreaktion zum tertiären Amin kann weiterhin ein katalytischer Effekt auf die Reaktion durch eine Herabsetzung der Ringöffnungsenergie der Epoxid-Gruppe erfolgen. [Glo1988] Auch das veränderte Lösungsverhalten der verbleibenden Monomere in den Oligomeren hat einen Einfluss auf die Reaktionskinetik. [Zve2002] Bei thermisch induzierten Prozessen, wie der Aushärtung von Harzsystemen, sind die wichtigsten Variablen neben der Temperatur (T) und Zeit (t) der Umsatz (α) sowie der Druck (P). Diese stehen im Fall einer nicht isothermen Prozessführung in Korrelation nach **Gleichung 2-2-1**:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) h(P)$$
(2-2-1)

Die Abhängigkeit vom Druck h(P) wird meist aus Vereinfachung nicht berücksichtigt, ist aber vor allem bei Systemen mit gasförmigen Reaktanden relevant. [Vya2011] Bei flüssigen Systemen kann der Druck im Hinblick auf die molekulare Mobilität ebenfalls eine Rolle spielen. In einer Studie konnte gezeigt werden, dass bei nicht isothermen Härtungsprozessen von Epoxidharzen unter CO₂-Atmosphäre mit steigendem CO₂-Druck die Aktivierungsenergie der Vernetzungsreaktion reduziert wird und somit die Aushärtung beschleunigt. [Lyu2018] Die Temperaturabhängigkeitskonstante k(T) lässt sich über die Arrhenius-Gleichung gemäß Gleichung 2-2-2 beschreiben:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$
(2-2-2)

Neben der idealen Gaskonstante (R) werden zur Berechnung der Präexponentialfaktor (A) und die Aktivierungsenergie (E_A) benötigt, die für jedes System eigens definierte kinetische Parameter darstellen. Des Weiteren ist k(T) auch abhängig von der molekularen Struktur selbst und hängt von sterischen Effekten der Moleküle ab. Beispielsweise wurde gezeigt, dass sterisch gehinderte Amine mit großen Seitengruppen langsamer reagieren als vergleichbare Amine mit kleineren oder ohne zusätzlicher Seitengruppe. [Glo1988]

Bei isothermen Bedingungen lässt sich die Kinetik in einem vereinfachten Fall unter Berücksichtigung lediglich von Temperatur und Zeit durch das autokatalytische Šesták-Berggren Modell nach **Gleichung 2-2-3** beschreiben:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \alpha^m (1-\alpha)^n$$
(2-2-3)

Die Exponenten *m* und *n* sind dabei temperaturunabhängige Konstanten die in Abhängigkeit der Versuchsparameter definiert werden.[Kam1973] [Ses1971] [Vya2011] [Zve2002] Das Šesták-Berggren Modell basiert auf thermoanalytischen Daten, wodurch parallel ablaufende Prozesse nur zusammen betrachtet werden können. Daher werden hierfür mehrere Vereinfachungen angenommen. Hierzu zählen zusammenfassend die folgenden Punkte [Fer2017] [Kam1973] [Ses1971]:

- es gibt nur einen einzigen geschwindigkeitslimitierenden Schritt
- die Funktionen der Temperatur, des Umsatzes und des Drucks, welche die Reaktionsrate beschreiben, sind voneinander unabhängig. Der Einfluss des Drucks kann vernachlässigt werden
- die Funktion des Umsatzes folgt einem einfachen Schema, typischerweise eines Modells einer Festkörperreaktion
- die Temperaturabhängigkeitskonstante k folgt näherungsweise dem Arrhenius Gesetz

Des Weiteren ist das Šesták-Berggren Modell limitiert, da hierbei nur eine bereits initiierte Reaktion betrachtet werden kann, da ein Wert von Null als Umsatz zu einer Reaktionsrate von Null führt. [Fer2017] Für bereits initiierte Reaktionen ermöglicht das Modell eine gute Näherung. Der autokatalytische Effekt wird durch die Bildung von katalytischen Zentren in Form von tertiären Aminen sowie OH-Gruppen hervorgerufen. Diese werden *in situ* gebildet und katalysieren die weiteren Epoxy-Amin-Reaktionen, die wiederum neue katalytische Zentren generieren. [Glo1988] [Zve2002] Für diese autokatalytischen Prozesse wird eine Reaktion 1. Ordnung vorausgesetzt. [Fer2017] Mittels Katalysatoren kann die Reaktion beschleunigt werden. [Mon1996] Weitere Additive wie Reaktivverdünner halten die Viskosität bis zu höheren Umsätzen gering, wodurch die Diffusion länger nicht beeinflusst wird. Jedoch wird auch die Mikrostruktur heterogener und damit die Endeigenschaften des Systems beeinflusst. [Mon1996] [Kha2019]

Die finalen Eigenschaften hinsichtlich der thermischen und mechanischen Eigenschaften wie T_g und Elastizitätsmodul, sowie die Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen wie Chemikalien oder Witterung, sind abhängig vom molekularen Aufbau des Harzsystems zwischen und an den Netzwerkpunkten selbst. Auch Defekte im Netzwerkaufbau, wie lose Kettenenden, Lufteinschlüsse oder veränderte Kettenstrukturen durch Nebenreaktionen, beeinflussen die Eigenschaften. Molekulare Veränderungen in der Nah- und Fernordnung, beispielsweise durch Wasserstoffbrücken oder π -Wechselwirkungen, nehmen hier ebenfalls Einfluss. [Ask1998] [Gra2007] [Sai2017] Eine gezielt unterstöchiometrische Aushärtung durch einen Überschuss an Harz führt zu sogenannten Polyaddukten, bei denen absichtlich Netzwerkpunkte nicht geknüpft werden. Dadurch wird das Netzwerk elastischer und funktionelle Gruppen verbleiben im System verfügbar, beispielsweise für spätere Verklebungen oder weitere Reaktionen. [Lan2019]

Die Chemie an den Netzwerkpunkten stellt oftmals die Schwachstelle im System dar. Die Reaktion zur Netzwerkbildung kann unter passenden Umgebungsparametern auch reversibel wieder zu dessen Aufspaltung führen. Polyesterharze (UP) und Polyurethane (PUR) besitzen daher oft eine geringere Chemikalienbeständigkeit im Vergleich zu Epoxid- (EP) oder Melaminharzen.

Die Beispiele EP (siehe Kapitel 2.2) und PUR (siehe Kapitel 2.3.3) weisen eine große Vielfalt an unterschiedlichen Monomeren auf, die es ermöglichen nach dem Baukastenprinzip das gewünschte Eigenschaftsspektrum maßzuschneidern. Durch die Wahl langkettiger Moleküle wird der Abstand zwischen den Netzwerkpunkten (L_e) gesteigert und somit dessen Flexibilität erhöht. Durch den Einbau von Aromaten oder großen Seitengruppen in das Molekül wird das Molekulargewicht zwischen den Netzwerkpunkten (M_e) erhöht und dadurch die Beweglichkeit der Molekülkette verringert. Eine höhere Funktionalität des Monomers führt zu einer höheren Anzahl an Netzwerkpunkten und damit der Netzwerkdichte, wodurch ebenfalls die Beweglichkeit der Molekülkette der Molekülketten eingeschränkt wird. Der allgemeine Trend zeigt, dass ein geringer L_e und hoher M_e in Verbindung mit einer hohen Netzwerkdichte zu einem hohen T_g führt [Ask1998], jedoch auch eine hohe Sprödigkeit zur Folge hat. Dies wird z.B. bei Melamin-Formladehyd-Harzen (MF) beobachtet, bei denen der L_e sehr gering ist, zusammen mit einem vergleichsweise hohen M_e und

Netzwerkdichte. Für weiche PUR Schaummatten hingegen wird ein hoher L_c bei vergleichsweise geringem M_c eingesetzt, um flexible und zähe Netzwerke einzustellen. Auch für die allgemein sehr spröde geltenden Epoxidharze wurde gezeigt, dass durch die Wahl geeigneter langkettiger Härter ein Netzwerk mit erhöhter Flexibilität gebildet werden kann [Lan2021] Der L_c kann auch das Schäumverhalten der Systeme beeinflussen. Ein L_c größer als der kritische Keimradius der nukleierten Schaumzelle ist notwendig, um eine Expansion ohne Schädigung des Netzwerks zu ermöglichen. [Ito2014] Nähere Details zu den charakteristischen Netzwerkmodifikationen am konkreten Beispiel ausgewählter duromerer Schaumsysteme sind in Kapitel 2.2 aufgeführt.

2.2.2 Schäumvarianten duromerer Systeme

Für die Herstellung geschäumter oder poröser Polymere gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten. Allgemein wird zwischen dem klassischen Schäumen unter Verwendung von Treibmitteln (siehe Kapitel 2.1.2.1) und den sogenannten Templat-Methoden (siehe Kapitel 2.1.2.2) zur Herstellung syntaktischer Schäume unterschieden.

Abbildung 2.2.3 zeigt zur Veranschaulichung Aufnahmen aus dem Rasterelektronenmikroskop (REM) eines klassisch- und eines mittels Templat geschäumten Epoxidharz-Schaums.



Abbildung 2.2.3 REM-Aufnahmen eines klassisch geschäumten (links) und mit EPS-Partikeln als Templat hergestellten syntaktischen EP-Schaumes (rechts). Die EPS-Partikel sind während der Aushärtung geschrumpft und sind als kleine PS-Kugeln in den Kavitäten verblieben.

Auch ein hybrider Einsatz der beiden Methoden ist möglich. Dabei können entweder die Template in der Zellwand eines klassischen Schaums eingebaut werden [Lan2019] oder die Zellstege des eigentlich syntaktischen Schaums nochmals geschäumt werden. [Nar1980] [Tof2000]

2.2.2.1 Klassisches Schäumen

Der klassische Schäumprozess unter Verwendung von Treibmitteln ist in der Literatur eingehend beschrieben. [Col1987] [Lee2004] [Cos2020] Im Folgenden werden Grundlagen für das allgemeine Verständnis der Schäumtheorie mit dem Schwerpunkt auf duromere Systeme erläutert.

Die im ersten Schritt stattfindende Homogenisierung (a) ist notwendig, um das Treibmittel gleichmäßig in der Matrix zu verteilen. Dabei spielen dessen Löslichkeit und Diffusionsprozesse eine wichtige Rolle. [Lee2004] Diese sind von der Temperatur, dem Druck, der Mischzeit, Wechselwirkungen des Treibmittels mit dem Polymer [Sat2001] sowie dem Aggregatzustand (fest, flüssig, gasförmig oder superkritisch) und Typ des Treibmittels (chemisch oder physikalisch) abhängig. Dieser Prozess sollte möglichst in der monomeren Phase (Phase I), spätestens aber in der frühen Phase der Polymerisierung (Phase II) abgeschlossen sein, um den Netzwerkaufbau (siehe Kapitel 2.1.1) nicht, durch z.B. hohe Scherung, zu stören. Das homogenisierte Einphasensystem wird bis zur gewünschten Viskosität in Phase II gehalten und vor oder am Gelpunkt (Phase III) durch einen externen Faktor, üblicherweise einen Temperatur- oder Drucksprung, thermodynamisch destabilisiert. Dies führt zu einer Entmischung des Treibmittels und der Matrix. Dadurch setzt die Nukleierung (b) einer zweiten Phase in Form von Gasblasen ein. Die notwendige freie Energie (ΔG) zur Ausbildung der zweiten Phase ist im Fall der heterogenen Nukleierung an Fremdpartikeln verglichen mit homogener Selbstnukleierung niedriger. [Col1987] Das anschließende Zellwachstum (c) wird durch Diffusion der Gasmoleküle aus der Matrix in die bestehenden Zellen kontrolliert. [Mao2006] Hierbei spielt die Viskosität der Matrix und deren Wechselwirkung mit dem Treibmittel sowie die Anzahl an Zellen eine signifikante Rolle. Bei einer zu hohen Viskosität oder nach Überschreiten des Gelpunktes wird die Diffusion eingeschränkt und die Matrix kann durch den Gasdruck geschädigt werden. Eine zu geringe Viskosität unterhalb des Gelpunkts kann zu Zellkoaleszenz, bis hin zu einem totalen Kollaps des Schaums, führen. Abbildung 2.2.4 veranschaulicht die vier Hauptabschnitte bestehend aus Homogenisierung (a), Nukleierung der Zellen (b), dem Zellwachstum (c) und der Zellstabilisierung (d).



Abbildung 2.2.4 Schematische Darstellung des Prinzips des klassischen Schäumvorgangs ausgehend von den Basismaterialien bis zum fertigen Schaum. In Anlehnung an [Alt2010].

Es gilt entsprechend das optimale Viskositätsfenster für das Aufschäumen zu finden, ähnlich wie in **Abbildung 2.2.2** für die allgemeine Verarbeitung gezeigt.

Durch eine gezielte Vorvernetzung des Systems kann eine definierte Viskosität oder Modulwert eingestellt werden, bevor das Treibmittel aktiv wird. Dies ermöglicht die Morphologie und Schaumeigenschaften signifikant zu beeinflussen. Für Epoxidharzsysteme konnte dies in mehreren Studien gezeigt werden. [Lyu2017] [Tak2008] [Wan2014] Dies kann soweit erfolgen, dass bereits vitrifiziere Systeme eingesetzt werden. In einer Studie wurden gezielt Epoxidharzsysteme erarbeitet, welche bei Raumtemperatur im vitrifizierten Zustand vorliegen (solid state). Diese erweichen bei erhöhten Temperaturen von 70 - 80 °C und erreichen dabei einen Modul von 60 - 200 kPa. Dies ermöglicht es die Proben in einem Batch-Autoklavprozess mittels CO₂ zu verschäumen, wobei Dichten von 320 - 450 kg/m³ erreicht wurden. [Lan2021] Auch bei anderen duromeren Schaumsystemen wird diese Technik angewendet, z.B. den Polymethacrylimid Schäumen (Rohacell[®]). Hier werden zunächst bei Raumtemperatur stabile Pre-Polymer-Platten hergestellt, die in einem Zweiten Schritt bei hohen Temperaturen expandiert und final ausgehärtet werden. Dabei können Dichten bis 70 kg/m³ eingestellt werden. [Kaz2021] [Sch2014]

Der Druck im System kann während des Schäumvorgangs über die Kavität gesteuert werden. Diese kann entweder offen (free-foaming) oder geschlossen (limited foaming) sein, oder auch zu einem bestimmten Zeitpunkt umgeschaltet werden. Dies ermöglicht die Realisierung unterschiedlicher Morphologien und beeinflusst auch die Spannungen im Netzwerkaufbau. Durch den bei der Nachhärtung entstehenden Gasdruck in den Zellen bei den in einer geschlossenen Form hergestellten Schäume, werden hohe Spannungen erzeugt und die Polymerketten gedehnt. Dies schränkt die Kettenbeweglichkeit ein und reduziert den finalen Aushärtungsgrad, wodurch die thermomechanischen Eigenschaften nachteilig beeinflusst werden können. [Wan2018-2]

Die verwendeten Treibmittel werden allgemein zwischen physikalischen und chemischen Treibmitteln unterteilt.

Als physikalische Treibmittel werden zum einen Inertgase wie CO2 oder N2 eingesetzt. Diese werden unter hohem Druck in das System eingebracht und expandieren das System bei Druckabfall durch Ausdehnung der Gasphase. Des Weiteren zählen auch niedrig siedende, kurzkettige Moleküle zu den physikalischen Treibmitteln. Typische Vertreter sind Wasser, Pentan, Toluol oder Dichlorethan. Diese werden im flüssigen, gasförmigen oder superkritischen Zustand in das System eingearbeitet und expandieren das System bei Temperaturanstieg durch den Übergang von der flüssigen in die Gasphase mit der resultierenden Volumenzunahme. Auch superkritische Fluide, welche thermodynamisch in einem Aggregatzustand zwischen gasförmig und flüssig bei hohem Druck und Temperatur sind, kommen zum Einsatz. Vorteile dabei sind unter Anderem eine erhöhte Diffusion und die Kontrolle des Aggregatzustands über den Druck. Am Weitesten verbreitet ist hier superkritisches CO₂. [Mai2018] Für die Verarbeitung der pTm sind daher speziell ausgelegte Anlagen für die genaue Kontrolle von Temperatur und Druck notwendig um die Expansion gezielt steuern zu können. Die Methode des mechanischen Einschlagens von Luft hebt sich von den sonst üblichen Verfahren ab. Diese findet nur bedingt im Bereich der Polyvinylchlorid- (PVC) oder Harnstoff-Formaldehyd-Harz-Schäume großtechnische Anwendung. [Cos2020] Weitere Beispiele und konkrete Anwendungen von pTm bei duromeren Schaumsystemen sind in Kapitel 2.2 und Kapitel 2.3 aufgeführt.

Bei den chemischen Treibmitteln wird die Gasphase entweder durch eine chemische Reaktion mehrerer Stoffe miteinander oder durch die thermische Zersetzung eines Stoffes gebildet. Dabei kommen sowohl organische als auch anorganische Moleküle zum Einsatz. Der Druck spielt eine untergeordnete Rolle, weshalb chemische Treibmittel in der Regel bei Umgebungsdruck verarbeitet werden. Das chemische Treibmittel wird in Anpassung an die notwendigen Prozessbedingungen des Systems gewählt. Die zu berücksichtigenden charakteristischen Eigenschaften des chemischen Treibmittels sind dabei die Temperatur bei Beginn der Zersetzung (T_Z), das Zersetzungsintervall, die maximal abgespaltene Gasmenge in ml pro 1 g Treibmittel unter gegebenen Bedingungen, die Art der Zersetzung, exotherm oder endotherm, sowie dessen Gesamtenthalpie (Δ H_Z). [Mai2016]

Reaktive Systeme sind bereits bei niedrigen Temperaturen bis 60 °C aktiv. Ein dafür typisches Beispiel kommt aus der Polyurethan-Schaum-Herstellung. Die Reaktion von Isocyanaten mit Wasser findet bereits bei RT statt, wobei neben Polyharnstoff das Treibmittel CO₂ freigesetzt wird (siehe Kapitel 2.3.3). Bei Epoxidharzen ist die Reaktion von Aminen mit Polysilazan unter Freisetzung von Wasserstoff (H₂) und Ammoniak (NH₃) als Treibmittel möglich. [Cha2019] Die freigesetzten Treibgase H₂ und NH₃ sind dabei allerdings als kritisch zu betrachten.

Bei der thermisch induzierten Zersetzung zerfällt das chemische Treibmittel in ein gasförmiges und meist als Feststoff verbleibendes Nebenprodukt. Ein Beispiel hierzu ist Natriumhydrogencarbonat (NaHCO₃), welches bei Temperaturen > 50 °C zu Natriumcarbonat (Na₂CO₃), H₂O und CO₂ zerfällt. [Cos2020]

2.2.2.2 Templat-Methoden

Bei den Templat-Methoden kommt die klassische Schaumtheorie nicht zum Einsatz. Es wird zwischen temporären Templaten und Füllstoff-Templaten (syntaktische Schäume) unterschieden.

Temporäre Template sind meist Lösemittel, Polymere oder Salze, die durch Phasenseparation eine zweite, co-kontinuierliche Phase in der eigentlichen Matrix ausbilden. Hierbei ist eine genaue Kontrolle der Phasenseparation und Reaktionskinetik wichtig, um die gewünschte Morphologie hinsichtlich der Porengröße und/oder Kontinuität einzustellen. Die Template werden in einem zweiten Prozessschritt durch Herauslösen, Ätzen oder thermische Behandlung wieder entfernt, wodurch ein poröses Netzwerk in der Matrix zurück bleibt. Hierbei gibt es eine Vielzahl an Verfahren, welche eine definierte Porenstruktur und -größe ermöglichen. [Kie1996] Bei einem hohen Anteil an Templat können offenzellige Matrixstrukturen generiert werden, bei denen Zellstege mit einer Dicke von <10 µm erreicht werden können. Melaminharz-Schäume werden beispielsweise mittels Lösemittel-Templat nach diesem Verfahren hergestellt. [Kae1954] Weitere Beispiele in der Anwendung sind poröse PUR Gerüststrukturen in der Biomedizin, die für und Geweberekonstruktion eingesetzt werden. [Jan2015] [Jaf2015] In Knochender Medizintechnik werden auch thermoplastische Materialien wie Polycaprolacton (PCL) oder Polylaktid (PLA) in dieser Methode verarbeitet, vor allem wenn eine biologische Abbaubarkeit von Relevanz ist. [Hai2020] Aufgrund der besseren thermischen und chemischen Stabilität werden jedoch in den meisten Anwendungen duromere Systeme eingesetzt. Viele Anwendungen liegen auch in den Bereichen der industriellen und analytischen Filtertechnik, als Gasspeicher, Trägermaterial für Katalysatoren, sowie für Bauelemente in der Mikrofluidik. [Buc2007] [Vaz2010] [Ara2016] Für anspruchsvolle Anwendungen im Bereich der akustischen Dämmung werden auch poröse Epoxidharzstrukturen mittels Templat-Methode entwickelt. [But2019]

Als Füllstoff-Template für sogenannte syntaktische Schäume werden Hohlkugeln, meist aus Glas, Keramik, Metall oder (geschäumten) Polymeren, in das flüssige Harzsystem eingearbeitet. [Kel2014] [Wu2020] Die Verwendung von expandierbaren Hohlkugeln, deren Volumen bei Temperaturanstieg durch eingelagerte pTm zunimmt, ermöglicht eine verzögerte Volumenzunahme der Mischung im Prozess wodurch die Verarbeitung vereinfacht werden kann. [Mor1971] [Gaz2016] Durch den Einsatz von Monomaterialsystemen, beispielsweise Epoxid-Hohlkugeln in einer Epoxidharz-Matrix, ist sowohl eine gute Anbindung der Matrix gewährleistet, als auch das Recycling vereinfacht. [Sam2011] Der Vorteil der Füllstoff-Template liegt darin, dass eine genau definierte Menge und Größe der Hohlkugeln in die Matrix eingearbeitet wird und dabei die Reaktionskinetik eine untergeordnete Rolle spielt. Dies ermöglicht es die Morphologie, Dichte und mechanischen Eigenschaften in einem weiten Spektrum einzustellen. [Son2007] [Gup2014] Die größte Herausforderung ist dabei die homogene Dispergierung der Partikel in der Matrix. Der notwendige hohe Füllgrad korreliert mit einer hohen Viskosität, welche die Verarbeitung erschwert. [Wu2020] Bei geeigneten Systemen wie Epoxidharzen werden oftmals Reaktivverdünner eingesetzt, um diesem Effekt entgegen zu wirken. Die dadurch beeinflusste Mikrostruktur führt dabei zu schlechteren mechanischen Eigenschaften sowie einer geringeren Tg. [Mon1996] [Kha2019] Die Hohlkugeln wirken wiederum, je nach Type, als Verstärkungsstoffe in der Matrix. Typische Einsatzbereiche sind maritime Anwendungen in Auftriebskörpern von Booten oder im Tiefseebau für Leitungsummantelungen. [Res1969] [Kel2014] Durch stufenweise Schichtung mit unterschiedlichem Gehalt und/oder Größe bzw. Dicke der Hohlkugeln können sogenannte funktionale Gradienten erzeugt werden. Hierdurch werden die mechanischen Eigenschaften, vor allem unter Druckbelastung, über die Bauteildicke variabel eingestellt und ein stufenweises Versagen des Bauteils ermöglicht. Dies wird speziell bei Verpackungen genutzt, aber auch in Anwendungen der Automobil- und Raumfahrttechnik. [Gup2007] [Cae2009] [Gup2014] [Dod2015] Ein Einsatz von modifizierten Hohlkugeln kann beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit verbessern. Die kompakte Packung der Kugeln und die elektrische Leitung über die Kugeloberflächen führt zu einer deutlichen Erhöhung der Leitfähigkeit im Vergleich zu herkömmlichen Füllstoffen. [Anu2018] Eine klassisch geschäumte Matrix zusammen mit Füllstoff-Templaten als Drei-Phasen-System ist ebenfalls möglich, um die Dichte nochmals zu reduzieren und weitere mechanische oder dielektrische Eigenschaften gezielt einzustellen. [Nar1980]

2.3 Epoxidharze und deren Schaumsysteme

Epoxidharze zeichnen sich durch die chemische Oxiran-Gruppe, auch Epoxid-Gruppe genannt, aus. [Lee1967] Eine katalysierte Homopolymerisation der Oxiran-Gruppen ohne Zugabe von Härtern kann unter bestimmten Bedingungen stattfinden. Dies führt zu einem Ether verbrückten duromeren Netzwerk. Ein typisches EP weist in der Regel eine Funktionalität von zwei bis vier auf, wodurch die spätere Netzwerkdichte definiert werden kann. Weiterhin kann zwischen aliphatischen und cycloaliphatischen EP, mit unterschiedlichen Reaktivitäten und späteren Netzwerkeigenschaften, unterschieden werden. Die Eigenschaftsvielfalt von Epoxidharz-Systemen wird durch die Kombinationsmöglichkeit mit einer Vielzahl von Härtern erweitert. [Jin2015] [Lee1967] [Odi2004] [Sae2013] Die gängigsten Härtersysteme basieren auf Aminen (R-NH₂), Anhydriden (R-CO-O-CO-R⁴), Phenolen (R-OH), Thiolen (R-SH) oder photokatalytischen Systemen. Erste Patente zu Produkten aus der Reaktion von Epoxidharzen mit Aminen entstanden in den 1930er bis 1940er Jahren in Deutschland und der Schweiz. [Alf1940] [Cas1948] [Sch1938]

Abbildung 2.3.1 zeigt exemplarisch die exotherme Polyadditionsreaktion von Aminogruppen und Epoxidgruppen.



Abbildung 2.3.1 a) Polyaddition von primären Aminogruppen (blau) mit Oxiran-Gruppen (orange) unter Bildung von sekundären Aminogruppen in linearen Polyaddukten.
 b) Weiterreaktion zu tertiären Aminogruppen durch Addition weiterer Epoxid-gruppen an sekundären Aminen unter Ausbildung von Netzwerkstrukturen.

Aus dem Reaktionsschema ist zu erkennen, dass primäre Amine aufgrund der Verfügbarkeit von zwei "aktiven" Wasserstoffatomen mit je zwei Oxiran-Gruppen reagieren können. Dabei läuft die Reaktion mit dem primären Amin (R-NH₂) in der Regel schneller als die Weiterreaktion des gebildeten sekundären Amins (R-NH-R). [Glo1988] [Zve2002] Wird die Reaktion gezielt unterstöchiometrisch mit Überschuss an Aminen oder Epoxiden durchgeführt, entstehen lineare Polyaddukte mit thermoplastischen Eigenschaften. [Hör1980] [Lee1967] [Sch1938] Ein großer
Vorteil bei der Verarbeitung der Epoxidharzsysteme ist der geringe Schwund während der Aushärtung, wodurch eine hohe Formgenauigkeit der Bauteile erzielt wird. Die Formulierungen werden für die jeweilige Anwendung spezifisch nach dem Baukastenprinzip angepasst und mit Additiven weiter optimiert. Dabei ist vor allem der Flammschutz bei Epoxidharzsystemen von zunehmender Bedeutung und muss für jede Anwendung und System spezifisch eingestellt werden. [Kan2022] Typische Eigenschaften der Epoxidharzsysteme sind eine gute thermische und chemische Beständigkeit in Kombination mit exzellenten mechanischen und elektrischen Eigenschaften sowie einer hohen Haftfestigkeit auf vielen Werkstoffen. Typische Anwendungen sind daher Klebstoffe, Lacke und Beschichtungen. Auch im Bereich von Faserverbundwerkstoffen zur Anwendung in Deckschichten von Sandwichstrukturen im Gesundheits-, Bau- und Transportsektor werden Epoxidharze verbreitet eingesetzt. [Jin2015] [Odi2004] [Sae2013] Nachteilig ist die oftmals hohe Sprödigkeit der Epoxidharzsystem. Durch Zugabe von Zähigkeitsmodifikatoren kann hier eine Verbesserung erreicht werden. Dabei handelt es sich üblicherweise um Thermoplaste, bestimmte Nanopartikel oder Elastomere. [Gar1988] [Dom2015] Untersuchungen an co-kontinuierlichen Netzwerken, bei denen Hohlräume mit einem zweiten niedrig Tg Duromer, beispielsweise Acrylate oder Thiolene, gefüllt werden, zeigen eine deutliche Erhöhung der Zähigkeit des Bauteils. Jedoch ist hier keine Porosität des Bauteils am Ende vorhanden. [Tom2021]

Eine Sonderform ist die Veränderung der molekularen Struktur bei der z.B. CO₂ an die Oxiran-Gruppe des Harzes gebunden wird, um ein zyklisches Carbonat auszubilden. In der Härtungsreaktion mit Aminen entstehen Urethanverbindungen, die im Netzwerk durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken die Zähigkeit erhöhen und dabei geringen Einfluss auf die weiteren Eigenschaften wie chemische Widerstandsfähigkeit und Thermostabilität ausüben. [Gha2016]

Erste Anwendungen von Epoxidharzschäumen wurden zu Beginn der 1950er Jahre zur Einhausung von Elektronikkomponenten mit komplexen Geometrien für die Luftfahrt etabliert. Die ersten Epoxidharz-Schaumsysteme wurden mit chemischen Treibmitteln unter Zugabe von Tensiden verschäumt, wobei Dichten bis zu 53 kg/m³ erreicht wurden. [Par1956] [Fri1981] [Kur1994] Weitere gängige Additive sind Nukleierungsmittel und funktionelle Füllstoffe wie Pigmente, mechanische Verstärkungsstoffe sowie Flammschutzmittel.

Die Verwendung von Hohlkugeln als Füllstoff-Template zur Herstellung syntaktischer Epoxidharz-Schaumsysteme mit besonders hoher Steifigkeit und Stabilität wird für marine Anwendungen oder spezielle Verpackungslösungen mit gradueller Funktionalisierung genutzt. [Fri1981] [Kel2014] [Res1969] Poröse Epoxidstrukturen, die mittels temporären Templaten hergestellt werden, sind in der Forschung für Hochleistungselektronik aufgrund der geringen Dielektrizitätskonstannte im Fokus [Ish2013] [Ish2016], aber auch für Filter- und Katalysatorträgersysteme aufgrund der hohen chemischen Stabilität. [Tsu2008]

Die Wahl des Treibmittels ist bei den Epoxidharz-Schaumsystemen sehr individuell vom grundlegenden Epoxidharzsystem abhängig. Physikalische Treibmittel sind vor allem bei hoch viskosen Systemen von Vorteil, da diese die Verarbeitungsviskosität herabsetzen. Ursprünglich waren bis zu deren Verbot zu Beginn der 1990er FCKWs im Einsatz. [Haj1986] Aktuell sind überwiegend unpolare, niedrig siedende organische Lösungsmittel wie beispielsweise Pentan, Hexan, Toluol oder Dichlorethan im Einsatz. [Fri1981] [Jin2019] In der Forschung wird auch der Einsatz von inerten Gasen wie CO₂ als umweltfreundliche Alternative optimiert. [Ito2014] [Lan2021] [Lyu2017] [Lyu2018] Als Sonderform des physikalischen Schäumens kommt bei Epoxidharz-Schaumsystemen vereinzelt das mechanische Einschlagen von Luft zum Einsatz. [Jin2019] [Son2017]

Aufgrund der besseren Kontrolle im reaktiven System (Siehe Kapitel 2.1) sowie der einfacheren, sind drucklosen Anlagentechnik und Verarbeitung chemische Treibmittel in vielen Epoxidharz-Schaumsystemen Standard. Die chemischen Treibmittel werden gezielt nach den thermischen und kinetischen Ansprüchen des Epoxidharzsystems während der Aushärtung ausgewählt. Typische thermisch induzierte chemische Treibmittel für Epoxidharz-Schaumsysteme sind (Bi-)Carbonate (z.B. Ammoniumcarbonat oder Natriumbicarbonat), Azoverbindungen (z.B. Azobisisobutyronitril, AIBN) und Hydrazide (z.B. para-Toluolsulfonhydrazid, TSH). Als reaktive Systeme für den Einsatz bei Raumtemperatur kommen beispielsweise Systeme auf Basis von Aminen + Siloxan sowie Natriumbicarbonat + Ammoniumchlorid, oder eine katalytische Zersetzung von Anhydriden zum Einsatz. [Cel2012] [Cos2020] [Lan2019] [Ste2003] [Syl2015] [Wan2014] [Wan2018] In der Literatur sind auch Systeme beschrieben, welche eine duale Funktion als Treibmittel und weiterer Funktionalität bieten. Beispielsweise können Trialkoxiboroxine zusätzlich katalytisch und vernetzend wirken [Lee1967] [Lee1968], oder Carbonate bzw. Carbamate auf Aminbasis als Härter fungieren. [Ban2012] [Kue1968] [Ren2015-2] Die Carbamate auf Aminbasis werden im Kapitel 2.4 aufgrund der Relevanz in dieser Arbeit näher betrachtet.

Epoxidharz-Schaumsysteme werden im allgemeinen in diskontinuierlichen Prozessen hergestellt. Dabei wird der Prozess auf das zugrundeliegende Epoxidharzsystem eingestellt, um optimale Parameter wie Temperatur- und Druckverlauf zu gewährleisten. Der Druckverlauf wird über die Prozessführung durch eine offene (free-foaming) oder geschlossene Form (limited foaming) gesteuert. [Wan2018-2] Der Einsatz von atmenden Werkzeugen ermöglicht die geschlossene Kavität zu einem definierten Zeitpunkt gezielt zu erweitern, wodurch die Expansion und die Morphologie nochmals beeinflusst werden. Um die Prozesszeit in der Form so kurz wie möglich zu halten, werden die Systeme oftmals zunächst in der Form aufgeschäumt und bis über den Gelpunkt gehärtet. Anschließend werden die sogenannten Grünkörper abgekühlt, entformt und zur vollständigen Aushärtung in einen separaten Ofen gegeben. [Dix2012] Neben thermischer Härtung im Ofen kann auch durch den Einsatz von Mikrowellen die Aushärtung gesteuert werden. Dadurch können einfache Blockschäume bis hin zu Bauteilen mit komplexen Geometrien realisiert werden. [Mon2008] [Mon2011] [Par1956]

Epoxidharz-Schaumsysteme sind ebenfalls für die *in-situ* Verarbeitung geeignet, bei der die expandierbare, flüssige Masse in die Form gegossen und aufschäumt wird. Anschließend ist wenig bis gar keine Nachbearbeitung der Bauteile nötig. Einsatzgebiete sind daher in der Elektronikindustrie zum Einbetten von Komponenten [Mon2011] oder im Modellbausektor um individuell angepasste strukturelle Verstärkungen mit geringer Dichte zu erhalten. Auch im größeren Maßstab wie Boots-, Automobil- oder Flugzeugbau, sowie in der Raumfahrt und Tiefsee, werden derartige Epoxidharz-Schaumsysteme verwendet. [Kel2014] [Kur1994] Ein kombinierter Einsatz als expandierbarer Klebstoff und Verstärkung für Hohlraumstrukturen ist dabei möglich. [Ban2012] [Bac2018] Die EP Schäume fungieren primär als Isolationsmaterial und Strukturbauteil bzw. Kernmaterial für (faserverstärkte) Sandwich-Strukturelemente. Speziell eingestellte Epoxidharz-Schaumsysteme verden können. [But2019]

Auf dem Markt gibt es verschiedene Anbieter für Epoxidharz-Schaumsysteme mit Standardrezepturen und maßgeschneiderten Systemlösungen für die unterschiedlichen Anwendergruppen. Hierzu zählen unter Anderem Hersteller wie Sicomin, Gurit, Altprol und Resoltech. Aktuelle Trends gehen nebst der gezielten Optimierung für Anwendungen vor allem in Richtung Nachhaltigkeit bei den eingesetzten Rohstoffen. Biobasierte Epoxidharze und Härtersysteme sind in der Forschung bereits weit verbreitet [Alt2015] [Esm2018] [Hua2019] [Jin2015] [Raq2010] [Son2017] [Syl2015] und kommen in kommerziellen Epoxidharzsystem mit zunehmenden Anteil zum Einsatz. [Ter2021] Epoxidharz-Schaumsysteme mit Dichten unter 380 kg/m³ sind dabei erhältlich. [Res2016] [Sic2018] Angesichts der zunehmenden gesetzlichen Regularien ist die Suche nach alternativen umweltfreundlichen Treibmitteln ebenfalls eine Aufgabe für die Entwicklung zukünftiger Epoxidharz-Schaumsysteme, bei denen der Einsatz von Carbamaten eine Möglichkeit bietet, um CO₂ als Treibmittel verfügbar zu machen.

2.4 Carbamate

Carbamatsalze werden im Rahmen der Arbeit auf ihre duale Funktionalität als latente Härter und Treibmittel untersucht und eingesetzt. Im folgenden Abschnitt werden die relevanten Grundlagen und Hintergründe der Funktionen näher betrachtet.

2.4.1 Synthese, Eigenschaften und Anwendungen von Carbamaten

2.4.1.1 Synthese und Eigenschaften von Carbamaten

Der Begriff Carbamat umfasst die Salze und Ester der in ihrer freien Form instabilen Carbamidsäure. [Mor2010] Abbildung 2.4.1 zeigt die chemische Grundstruktur der Carbamidsäure (1) sowie deren Ester (2) und Salze (3).



Abbildung 2.4.1 Chemische Grundstruktur der Carbamidsäure (1), sowie deren Ester (2) und Salze (3) mit der orange hervorgehobenen Carbamatgruppe. Im Salz kann die negative Ladung über die beiden Sauerstoffatome delokalisieren.

Bei der Reaktion von Isocyanat mit Wasser bildet sich zunächst die instabile Carbamidsäure, welche unter Abspaltung von CO_2 zu einem Amin umlagert. [Yal1943] Diese Reaktion ist aus der Herstellung von PURS bekannt. Unter Verwendung eines organischen Nukleophils findet eine Veresterung statt. Entsprechend erfolgt die großtechnische Darstellung von Carbamidsäureestern durch die Reaktion von Isocyanaten mit Alkoholen zu Urethanen, welche als Ester der Carbamidsäure gelten. Dabei gilt R₁ und R₂= Alkyl-, Aryl bzw. Organylgruppen und R₃= H. [Mor2010] Eine weitere Möglichkeit ist die Umsetzung von Aminen mit Chlorameisensäureestern oder Kohlensäureestern für Moleküle, bei denen auch R₃ = Alkyl-, Aryl bzw. Organylgruppe gewünscht ist. [Kre2017]

Die Salze der Carbimidsäure werden durch eine nukleophile Additionsreaktion von CO₂ an ein primäres oder sekundäres Amin unter Ausschluss von Wasser gebildet. [Mor2010] Wasser führt oftmals zur Bildung einer Carbonatstruktur in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. [Cap1968] Tertiäre Amine können nur Carbonatstrukturen in Verbindung mit Wasser ausbilden, da kein Proton am Amin für eine Umlagerung und Ausbildung der -NH₃⁺ Gruppe vorhanden ist.[Cap1968] [Ric2012] [Li2016] Die Reaktionsschemata sind exemplarisch in **Abbildung 2.4.2** dargestellt.



Abbildung 2.4.2 Reaktionsschemata a) der nukleophilen Addition von primären und sekundären Aminen an CO₂ mit anschließender Deprotonierung des Zwitterions durch ein weiteres Amin unter Ausbildung ionischer Carbamatsalze sowie b) von Aminen allgemein mit CO₂ und H₂O zu Carbonaten.

Die Bildung der Carbamatsalze weist eine exotherme Wärmetönung auf. Diese ist unter anderem auf die freigesetzte Gitterenergie bei der Ordnung der einzelnen Ionen zu einem Ionenkristall zurückzuführen. [Mor2010] [Rie2011] Die Synthese wird in trockenem Lösungsmittel, üblicherweise Alkoholen wie Methanol oder Ethanol, aber auch in Ether, beschrieben [Kat1951] [Ren2015-1] [Ren2015-2] [Wri1948] [Wri1948]. Diese ermöglichen es die Temperatur abzuführen und das ausfallende Carbamatsalz besser aufarbeiten zu können. Lösemittelfreie Bulk-Synthesen sind auch möglich [Wel1966], sind jedoch vor allem im großen Maßstab schwieriger zu kontrollieren. Die Bildung von Carbamaten kann auch bei einfacher Reaktion mit CO₂ aus der Luft stattfinden. [Wri1948] Dies wird in der Praxis z.B. bei bestimmten Aminhärtern für Epoxidharze an der Bildung einer weißen Kruste an Lagerbehältern beobachtet, wie in **Abbildung 2.4.3** exemplarisch bei N-Aminoethylpiperazin (AEP), Isophorondiamin (IPDA) und Diaminomethylcyclohexan (DMC) (siehe auch Kapitel 6.1) gezeigt.



Abbildung 2.4.3 Lagerbehälter für die Amine (von links nach rechts) IPDA, AEP und DMC mit weißer Carbamatkruste durch Reaktion von Aminresten am Behälter mit CO₂ aus der Umgebungsluft.

Für die Bildung der Carbamatsalze ist eine mittlere bis hohe Basizität, entsprechend einer hohen Säurekonstante $pK_s > 9$, der Amine notwendig [Ren2015-2] [Wri1948], um die Deprotonierung des Zwitterions und die Ausbildung der stabilen Ionenpaarstruktur zu gewährleisten. Daher sind in der Regel Alkylamine der Formel R-CH₂.NH₂ bzw. R-CH₂-NH-CH₂-R am Besten geeignet. Die Stabilität der Ionenstruktur ist auch abhängig von der molekularen Struktur des Amins selbst. So weisen Carbamate auf Basis langkettiger aliphatischer Diamine eine hohe molekulare Mobilität auf. Dadurch können bei Raumtemperatur meist keine starren Kristallstrukturen gebildet werden, was in überwiegend gelartigen Produkten mit geringer Lagerstabilität resultiert. Als Beispiel wird hier in der Literatur 3-(Dimethylamino)-1-Propylamin angeführt. [Ren2015-2]

Zu beachten gilt, dass Carbamatsalze in einer Gleichgewichtsreaktion mit den Edukten stehen. Entsprechend kann über lange Zeit oder beschleunigt durch Energiezufuhr das Carbamatsalz wieder in CO₂ und das Ausgangsamin zurückreagieren. Die Zersetzungstemperatur ist dabei abhängig von der molekularen Struktur des Basisamins. [Ren2015-2] [Wri1948] Ein Großteil der Carbamate ist auch empfindlich gegenüber wässrigen Medien, was bei Kontakt zu einer spontanen Zersetzung vergleichbar mit Brausepulver führt. [Kat1951] Die reversible Bildung und Zersetzung ist für die Anwendungen der Carbamatsalze eine wichtige Voraussetzung.

2.4.1.2 Anwendungen von Carbamaten

Carbamidsäureester sind, wie bereits erwähnt, im großen Umfang als Polyurethane verbreitet. Des Weiteren werden sie bei organischen Synthesen als Schutzgruppe für Amine, z.B. in der Peptidsynthese, eingesetzt und sind als Intermediate bei vielen Reaktionen von Bedeutung. Als niedermolekulare Substanzen werden sie unter anderem in der Pharmazie als Schlafmittel und zur Krebsbehandlung eingesetzt, sowie in der Landwirtschaft als Fungizid, Herbizid oder Insektizid. [Kre2017] [Mor2009]

Ionische Carbamatsalze werden aufgrund Ihrer Eigenschaft zur reversiblen CO₂-Bindung zur Abgasreinigung genutzt. Großtechnische Relevanz hat dabei die Reinigung von (Ab-)Luftströmen in der Chromatographie sowie im sogenannten Wet- oder Amin-Scrubbing. [Roc2009] Dabei wird der Gasstrom bei geringen Temperaturen durch wässrige Lösungen mit Aminoalkoholen, z.B. Monoethanolamin oder 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, geleitet und das CO₂ darin gebunden. [Ric2012] [Roc2009] Die Aminoalkohole werden anschließend bei Temperaturen bis 120 °C regeneriert und das freigesetzte, hoch reine CO₂ wird für die weitere Verwendung aufbereitet oder unter Druck in unterirdische CO₂-Speicher eingebracht. [Roc2009] Aminoalkohole sind dabei

aufgrund der günstigeren Energiebilanz gegenüber einfachen Aminen bevorzugt. In der Forschung werden auch reversible CO₂-Speicher auf Feststoffbasis untersucht, die kosteneffizienter in der Anwendung sind. Dabei werden Amingruppen auf dünne Trägerfilme, meist Silica, aufgepfropft und somit immobilisiert. Durch eine optimierte Geometrie können die Diffusionsprozesse zur CO₂-Adsorption und Desorption eingestellt werden. [Did2012] [Foo2017] [Wil2014] Derartige, als im Feststoff gebundene, Carbamate sind auch für eine katalytische Aktivierung von CO₂ für weitere Reaktionen von Interesse. [Dan2011]

2.4.2 Amin-Basierte Carbamatsalze mit dualer Funktion in duromeren Systemen

Amin-basierte Carbamatsalze können durch das freigesetzte CO₂ als alternatives Treibmittel zum Einsatz kommen, sofern das gebildete Amin ebenfalls im System chemisch eingebunden wird und somit rückstandsfrei verarbeitet werden kann.

Dabei sind Epoxidharze auf Epoxid-Amin-Basis aufgrund der chemischen Netzwerkbildung besonders geeignet. Eine Anwendung von Carbamatsalzen mit dualer Funktion als Treibmittel und Härter für Epoxidharze ist seit den 1960er Jahren aus Patentschriften bekannt. Für eine Anwendung bei niedrigen Temperaturen, z.B. bei RT, wurden wasserhaltige Formulierungen entwickelt, um die Zersetzung der verwendeten Carbamate entsprechend zu beschleunigen. [Wel1966] Aktuelle Studien für Epoxid-Carbamat-Schaumsysteme (ECS) fokussieren dabei die derzeit in der Anwendung relevanten Aminhärter. Hierbei steht die Eignung für die Carbamatsynthese als auch auch und deren eingehende Charakterisierung im Vordergrund. In einer Studie wurden die Härter 1-Aminoethylpiperazin (AEP), meta-Xylendiamin (mXDA) und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan (DDCM) erfolgreich für die Carbamat-Synthese evaluiert. Die Carbamate B-AEP, B-mXDA und B-DDCM wurden als latente Härter unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur identifiziert. Für die Herstellung von geschäumten Proben wurden die Systeme oberhalb der entsprechenden Zersetzungstemperaturen der Carbamate verarbeitet und zusätzlich Nukleierungsmittel und Tenside zugegeben. [Ren2015-1] [Ren2015-2] Die hergestellten Schäume auf Basis von B-AEP weisen bei $\rho = 270 \text{ kg/m}^3$ mit einer durchschnittlichen d_c von 145 µm ein E_D von 110 MPa auf. [Ren2015-1] Systeme mit B-mXDA bei $\rho = 300 \text{ kg/m}^3$ und, aufgrund der Morphologie unbestimmbarer d_c, ein E_D von 56 MPa, sowie Systeme mit DDCM bei $\rho = 330 \text{ kg/m}^3$ und einer durchschnittlichen d_c von 300 µm ein E_D von 115 MPa. Die Schaumsysteme können entsprechend als Alternative zu bestehenden Systemen betrachtet werden. Die Notwendigkeit zu Verbesserungen des Prozesses und der Rezepturen werden in der Studie erwähnt, um die Morphologie und Mechanik weiter zu optimieren. [Ren2015-2] Die komplexe Wechselwirkung der Kinetik der Reaktion des Amins mit dem Epoxidharz und dem vorgelagerten Zerfall des Carbamats sind dabei die größten Herausforderungen bei der Optimierung.

Eine weitere Studie hat ein Carbamatsalz für die Herstellung von Polyurethanschäumen (PURS) mit dualer Funktion als Treibmittel und Katalysator untersucht. Dabei ist das CO₂ an verzweigtem Polyethylenimin, das teils auch auf Palmitinsäure gepfropft ist, gebunden. Die beim Zerfall freigesetzten Amine katalysieren zusätzlich die Aushärtungsreaktion des PURS. Nachteilig sind jedoch die möglichen Nebenreaktionen der Amine mit den Isocyanaten, wodurch die Anzahl an Urethanverbindungen im PURS reduziert wird. Dieser Effekt konnte in der Studie anhand der mechanischen Eigenschaften der Schäume nachgewiesen werden. Es wurden homogene Schäume mit Dichten (ρ) von 72 kg/m³ und Zellgrößen (d_c) im Bereich 250 μm erzielt. Im Vergleich zu den carbamatgeschäumten PURS mit einem Druckmodul (E_D) von 246 kPA zeigten die mit H₂O hergestellten Schäume bei gleicher Dichte ein höheres E_D von 380 kPA. Als Begründung wurden weniger Nebenreaktionen im H₂O-Treibmittelsystem angeführt, bei der die höhere Anzahl an Urethangruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen das Schaumsystem verstärken. Des Weiteren wurde nach einer dreitägigen Auslagerung der gemischten Carbamatsysteme eine Verbesserung der Schaumeigenschaften festgestellt, was auf eine gute Stabilität der Carbamate und eine bessere Dispergierung durch Diffusion des Treibmittels zurück geführt wurde. [Lon2016]

2.5 Mechanische Eigenschaften polymerer Schäume

Die mechanischen Eigenschaften von polymeren Schäumen sind ein komplexes Zusammenspiel aus einer Vielzahl von Faktoren und Mechanismen. Die Grundlagen zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten thermomechanischen Analysen sowie (hochtemperatur) quasistatischen Druck- und Drei-Punkt-Biegetests werden im Folgenden Kapitel näher betrachtet.

2.5.1 Allgemeine Grundlagen zu mechanischen Tests

Um die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen, gibt es eine Vielzahl an Testverfahren. Die Proben werden dabei bei unterschiedlichen Bedingungen quasistatisch (z.b. Zug-, Biege- und Druckversuch), dynamisch (z.B. Hysteresemessungen), kurzzeitig (z.b. Durchstoß oder Pendelschlag) oder langfristig (z.B. Kriechtests) getestet. Um eine Vergleichbarkeit der Tests zu gewährleisten, sind in der Literatur Standardtests etabliert worden und in Normen die Ausführung detailliert beschrieben. [DIN844] [Fri2011] [Hel2010] Dies ist notwendig, da bei der Durchführung der Tests selbst viele Faktoren einen Einfluss auf das Ergebnis nehmen (siehe Kapitel 2.4.2). Für polymere Hartschäume sind aufgrund der Anwendungsszenarien unter anderem die Bestimmung der Druckeigenschaften nach DIN EN ISO 844, die Ermittlung der Biegeeigenschaften nach der allgemeinen DIN EN ISO 178 oder der ISO 1209, aber auch die der dynamisch-mechanischen Eigenschaften im Torsionsschwingversuch sowie Hysterese-Messverfahren von Interesse.

Bei den Tests wird eine definierte Kraft (F), konstant oder variabel, auf die Probe ausgeübt. Wirkt diese senkrecht zur Oberfläche (A) resultiert ein Zusammenhang zwischen der Normalspannung $(\sigma = \frac{F}{A})$ und der auftretenden Deformation $(\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0})$, die sich durch die Längenänderung (ΔL) bezogen auf die Ausgangslänge (L₀) ergibt. **Gleichung 2-5-1** zeigt diesen Zusammenhang,

der die Bestimmung des Elastizitätsmoduls (E-Modul, E) als Materialkenngröße ermöglicht.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \tag{2-5-1}$$

Der E-Modul ist ein Maß für den Widerstand gegen die elastische Verformung und wird im linear-elastischen bzw. energieelastischen Verformungsbereich unter Gültigkeit des Hook'schen Gesetzes nach Gleichung 2-5-2, üblicherweise im Bereich von $0,05 \le \epsilon \ge 0,25 \%$, aus dem σ - ϵ -Diagramm (siehe Abbildung 2.5.1) bestimmt. [Hel2010] [Fri2011]

$$E = \frac{\sigma_{0,25} - \sigma_{0,05}}{\epsilon_{0,25} - \epsilon_{0,05}}$$
(2-5-2)

Diese findet unter anderem für Schäume Anwendung bei Druck- und Zugprüfungen zur Bestimmung des Druck- (E_D) bzw. Zugmoduls (E_Z) . Beide können für die Angabe des E-Moduls

verwendet werden, da sie in vergleichbaren Größenordnungen liegen. Dies ist möglich, da bei Zugund Druckprüfungen von einer gleichmäßigen Spannungsverteilung über die Probe ausgegangen werden kann. Im Gegensatz dazu liegt bei Biegetests eine ungleichmäßige Verteilung über den Probenquerschnitt vor, weshalb der Biegemodul (E_B) gesondert betrachtet werden muss. An der Oberseite erfährt die Probe durch die Stauchung eine Druckbeanspruchung, auf der Unterseite durch Dehnungseffekte eine Zugbeanspruchung. Diese beiden Zustände sind durch eine neutrale Mittelschicht getrennt. [Fri2011] [Tek2011] Der ermittelte E-Modul ermöglicht einen Vergleich der Performance sowie eine erste Unterteilung der Schaumstoffe, die in Weich- (E < 67 MPa), Halbsteif- (67 < E < 686 MPa) und Hartschaum (686 MPa < E) erfolgt. [Jin2019] **Abbildung 2.5.1** zeigt exemplarisch relevante Kennwerte einer Druckkurve eines Hartschaums ohne ausgeprägte Fließspannung, wie er im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird.



Abbildung 2.5.1 Relevante Kennwerte einer Druckkurve eines Hartschaums ohne ausgeprägte Fließspannung. Nach [Hel2010] [Fri2011] [DIN844] [Ash1983].

Die Druckfestigkeit (σ_D) bei nominaler Stauchung bei Druckfestigkeit (ϵ_D) entspricht bei spröden Kunststoffen oftmals der Bruchspannung (σ_B). [Fri2011] [Hel2010] Im Fall von Schäumen kann diese durch die Plateauspannung (σ_P) gegeben sein, da hier die Zellstege plastisch kollabieren (siehe Kapitel 2.4.3). σ_P entspricht dabei der mittleren Spannung innerhalb des Plateaubereichs. Des Weiteren kann eine Spannung bei bestimmter Dehnung von Interesse sein, wie z.B. die Spannung ($\sigma_{10\%}$) bei $\epsilon = 10 \%$ in der Norm ISO 844. [DIN844] Die Verdichtungsdehnung (ϵ_D) beschreibt den Beginn der Verdichtung und wird als Schnittpunkt der Tangente des Verdichtungsbereiches mit der X-Achse definiert. [Ash1983]

Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften sind für polymere Werkstoffe aufgrund der viskoelastischen Eigenschaften, die sich in Abhängigkeit von der einwirkenden Kraft (F),

Frequenz (ω), Amplitude (γ) oder Temperatur (T) verändern können, von Interesse. Sie werden bestimmt, um das Verhalten bei variablen Umgebungsparametern zu ermitteln, die der avisierten Anwendung entsprechen. Dabei wird die "Antwort" der Probe auf die Anregung ermittelt, die sich je nach Zustand des Polymers (siehe Kapitel 2.4.2) verändert. Zur Bestimmung der charakteristischen Werte des Schubmoduls (G'), Verlustmoduls (G'') und des mechanischen Verlustfaktors (tan δ) können in der DMA verschiedene Tests durchgeführt werden. Hierzu zählen unter anderem auf die Gerätegröße skalierte und angepasste Druck- und Biegetests, die bei geeigneten Parametern und Probengeometrien mit quasistatischen Messungen korreliert werden können. [Den2007] Im Torsionsschwingungsversuch werden alle Parameter bis auf die Temperatur als konstant vorgegeben. Somit können aus den resultierenden G-T-Kurven (siehe Abbildung 2.4.3) die temperaturabhängigen Werte für G', G'' und tan δ in Torsion bestimmt werden. [Hel2010] Das G^{••}_{max} wird für die Bestimmung des T_g der geschäumten Proben im Rahmen dieser Arbeit betrachtet. Dieser Wert liegt zwischen den in der Praxis ebenfalls gebräuchlichen Werten des G'onset (Beginn des Abfalls der Kurve) der bei geringeren Temperaturen auftritt, oder dem bei höheren Temperaturen ermittelte Wert bei maximalem Verlustfaktor tan δ_{max} .

2.5.2 Einflussfaktoren auf die mechanischen Eigenschaften

Im Labor werden normierte Standardtests mit festen Parametern für Probengeometrie und Prüfgeschwindigkeit bei einem Normklima mit 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit (%rh) vorgegeben. [Fri2011] In der Anwendung sind diese Parameter meist unbekannte und veränderliche Variablen, die in angepassten Testverfahren nachgestellt werden können.

Abbildung 2.5.2 zeigt schematisch die Veränderung des Verhaltens bei Beanspruchung anhand eines σ - ϵ -Diagrammes. Dabei ist zu erkennen, dass eine höhere Geschwindigkeit der Krafteinwirkung zu einem spröderen Verhalten mit geringer Bruchdehnung (ϵ_B) und höherer Bruchspannung (σ_B) führt. Grund hierfür ist das viskoelastische Verhalten der Polymere. Bei hoher Geschwindigkeit können die Molekülketten nicht relaxieren oder entschlaufen. Schließlich erfolgt ein Bindungsbruch unter hohem Kraftaufwand. Mit abnehmender Geschwindigkeit ändert sich dies in ein zunehmend duktiles Verhalten. [Fri2011]

Auf Bauteilebene bestimmt, ausgehend von nicht additivierten Systemen, in erster Linie das Basispolymer die grundlegenden Eigenschaften. Bei Thermoplasten ist das Molekulargewicht und der Verzweigungsgrad entscheidend, während bei elastomeren und duromeren Systemen der Netzwerkaufbau bestimmend ist. [Bar2019] Zusätzlich beeinflussen molekulare Wechselwirkungen die Kettenmobilität und entsprechend das viskoelastische Verhalten (siehe Kapitel 2.1.1).



Abbildung 2.5.2 Veränderung des Verlaufes im σ-ε-Diagramm eines Kunststoffes bei Änderung der Umgebungsparameter Temperatur und Feuchtigkeit, sowie Variabler Testgeschwindigkeit. Nach [Fri2011] ergänzt mit Informationen aus [Opr2020].

Die Kettenmobilität ist temperaturabhängig. Somit nimmt die Temperatur als Umgebungsparameter einen signifikanten Einfluss auf das mechanische Verhalten. Dies ist in **Abbildung 2.5.3** schematisch für ein druckbelastetes Bauteil aufgezeigt.



Abbildung 2.5.3 Allgemeine schematische Darstellung des Schubmodulverlaufs (G[']) über die Temperatur (T) im G-T-Diagramm mit angedeuteter Belastung des Bauteils in den unterschiedlichen Bereichen der molekularen Verhaltensabschnitte.

Vor allem der Glasübergangsbereich, in dem die molekulare Segmentbeweglichkeit einsetzt, resultiert in teils signifikanten Einbrüchen im Modul, abhängig von der Basispolymerklasse sowie deren Kristallinitäts- oder Vernetzungsgrad (siehe auch **Abbildung 2.1.1**). Vor allem Thermoplaste sind ab dem Überschreiten des T_g für den Einsatz in Strukturbauteilen ungeeignet. Die Temperaturspanne bis zur Schmelztemperatur bestimmt bei den teilkristallinen Thermoplasten die

verbleibende Stabilität bei gegebener Temperatur $T_g < T < T_m$, wobei hier das Kriechen zunimmt. [Sta2020] [Him2022] Bei elastomeren und duromeren Systemen sind diese Effekte abhängig vom Netzwerkaufbau und können gezielt genutzt werden, da das Kriechen hier nahezu keine Rolle spielt. Hartschäume werden unterhalb des Glasübergangsbereiches eingesetzt, da hier das System ein energieelastisches Verhalten bei hoher Festigkeit aufzeigt. Entsprechend gilt es sicherzustellen, dass die Temperaturen in Prozessen und / oder Anwendungen diesen nicht ungewollt überschreiten. Verarbeitungsmethoden wie das Thermoformen nutzen das Erweichen gezielt, um die Geometrie zu verändern. Umgekehrt nimmt die Steifigkeit mit sinkender Temperatur nochmals zu. [Lee2019] Elastomere und duromere Weichschäume hingegen werden gezielt im sogenannten entropieelastischen Bereich eingesetzt um die gewünschte Flexibilität und Rückstellfähigkeit zu gewährleisten.

Auch Einflüsse von Medien, wie Wasser, Lösungsmittel oder anderen Chemikalien, sind in Anwendungen nicht auszuschließen. Ein prominentes Beispiel ist hier Polyamid (PA), das durch die Wasseraufnahme einen signifikanten Plastifizierungseffekt aufweist. [Ehr2011] Aber auch duromere Systeme wie PUR-Weichschäume [Opr2020] oder PMI-Schäume zeigen unter Einfluss von Feuchtigkeit eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften. [Sii2015]

Bei den Schäumen ist die Dichte (ρ) einer der Hauptfaktoren. Sie reflektiert das Verhältnis von Material pro Volumeneinheit. Eine höhere Dichte entspricht mehr Material in dem die Kraft verteilt wird, wodurch die mechanischen Kennwerte steigen (siehe **Abbildung 2.5.5**). [Ash1983] [Ash2006] [Lee2019] Für den E-Modul (E) wird in der Literatur ein Zusammenhang mit der Dichte (ρ) nach **Gleichung 2-5-3** für geschlossenzellige, duromere Hartschaumsysteme im Dichtebereich von 180 bis 800 kg/m³ beschrieben [Goo1999] [Ste2003]:

$$E \propto (\rho)^{n_{\rm D}} \tag{2-5-3}$$

Dabei ist der Dichteexponent n_D eine Variable, die für ein Beispielsystem aus PURS mit gleichem Basissystem und unterschiedlicher Dichte 1,7 beträgt. Die gleiche Relation mit einem Exponent von 2,1 wurde für die Bruchspannung (σ_B) verifiziert. Durch eine Normierung der Werte auf die Dichte des kompakten Polymers lässt sich der Modul des Feststoffs theoretisch bestimmen. [Goo1999]

Die Morphologie des Schaumes bestimmt, wie sich das Material im Volumen verteilt. Eine ideal homogene Zellgröße und Verteilung resultiert in entsprechend homogenen mechanischen Eigenschaften. [Ash1983] [Ash2006] [Chr2007] Die Zellgröße in Relation zur Bauteilgröße ist vor allem bei dünnwandigen Bauteilen zu beachten. In diesem Fall ist die Lastverteilung auf wenige, aber große Zellen gegeben, was zu einem schnelleren Versagen führt. [Tek2011] Die Zellstruktur,

ob offen- oder geschlossenzellig, kann ebenfalls Einfluss nehmen. Während bei offenzelligen Schäumen die enthaltene Luft frei entweichen kann, ist dies bei geschlossenen Zellen nicht möglich. In Abhängigkeit von der verbliebenen Diffusionsmöglichkeit, durch z.B. kleine Perforierungen, sowie der Elastizität der Zellwände, kann die eingeschlossene Luft einen Gegendruck erzeugen und höhere Kennwerte hervorrufen. [Chr2007] [Him2022] In den meisten Fällen versagen die dünnen Zellwände jedoch bereits bei geringen Belastungen, wodurch dieser Effekt oftmals vernachlässigt werden kann. [Ash2006]

2.5.3 Mechanismen des mechanischen Versagens

Aufgrund der zellulären Strukturen im Schaum findet die Verteilung der einwirkenden Kräfte bei geschlossenzelligen Systemen über die Zellstege und Wände statt. Das enthaltene Zellgas kann bei hinreichender Stabilität und Elastizität der Zellwende ebenfalls einen Einfluss in Form von Gegendruck ausüben. Die in dieser Arbeit vorliegenden duromeren Hatrschäume weisen eine gemischtzellige Struktur mit sehr dünnen Wänden im Vergleich zu den Zellstegen auf. Unter diesen Bedingungen verhält sich das System mechanisch überwiegend wie ein offenzelliger Schaum. Abbildung 2.5.4 zeigt schematisch eine idealisierte kubische Zelle eines offenzelligen Schaums, dessen Deformation unter Last sowie den Bruch der Zellstege.



Abbildung 2.5.4 Schematische Darstellung (a) einer offenen kubischen Zelle der Kantenlänge L,
 (b) deren plastische Verformung an den Zellecken (blau) unter Last (F) sowie
 (c) Bruch der Zellstege (rot) der zur Verdichtung des Schaums führt in Anlehnung an das Gibson-Ashby Modell. [Ash1983] [Ash2006]

Aufgrund der Gitterstruktur der klassischen Zelle dominiert die Biegung der Zellwände unter Krafteinwirkung beim Überschreiten des linear elastischen Bereichs. Das nachfolgende

Deformationsverhalten ist abhängig von der Elastizität und Zähigkeit des Materials. Bei hoher Elastizität deformieren die Zellstege reversibel, während im Fall von duktilen Materialien eine plastische Deformation durch Einknicken an den Ecken stattfindet. Bei Hartschäumen mit hoher Matrix-Sprödigkeit werden hier bereits die Zellstege gebrochen. Die für eine weitere progressive Stauchung benötigte Kraft bleibt zunächst konstant und resultiert in einer für das elastische bzw. plastische Kollabieren typischen Plateauspannung, wie in **Abbildung 2.5.1** gezeigt. Sobald der vollständige Kollaps der Zellen erfolgt ist, werden die Zellstege zunehmend aufeinander gedrückt. Dies führt zum Verdichten des Schaums bis zu einem theoretisch kompakten Teil. Dabei steigt die benötigte Kraft zunehmend an. Im Fall der duktilen und der Hartschäume ist die Zellstruktur nachhaltig zerstört. Das Auftreten der unterschiedlichen Deformierungsmechanismen ist bei sonst gleichen Schaumeigenschaften von der Dichte abhängig. **Abbildung 2.5.5** zeigt den exemplarischen Verlauf der σ - ϵ -Kurven für einen Schaum mit unterschiedlicher relativer Dichte (ρ_R) bei theoretisch gleichem Verhältnis der Fließfestigkeit der Matrix im Bezug auf die Schaumdichte. [Ash1983] [Ash2006]



Abbildung 2.5.5 σ-ε-Kurven von Schäumen mit unterschiedlicher relativer Dichte (ρ_R) (blau) mit schematischer Zuordnung der Bereiche stattfindender Deformationsmechanismen (oben, grau) und deren Abgrenzung (orange). Erstellt in Anlehnung an [Ash1983].

Mit zunehmender Dichte werden die Zellstege dicker, wodurch der linear-elastische Bereich ansteigt, die Plateauspannung zunimmt und das Verdichten bei geringeren Stauchungen eintritt. [Goo1999] [Ste2003] [Wei2017] Für die Auslegung von Strukturbauteilen im Leichtbau ist diese Relation entscheidend, um den bestmöglichen Kompromiss zwischen der Schaumdichte und den geforderten mechanischen Eigenschaften zu finden.

2.6 Zusammenfassung Stand der Technik

Die meist höherpreisige duromere Schäume sind vor allem dort im Einsatz, wo thermoplastische Schäume aufgrund chemischer und / oder thermischer Ansprüche an ihre Grenzen stoßen. Das simultane Schäumen im parallel aushärtenden Matrixsystem fordert angepasste Prozesse, die in den letzten Jahrzehnten für eine Vielzahl duromerer Systeme weiterentwickelt und kommerziell etabliert wurden. Zunehmende Regularien bei den eingesetzten Treibmitteln führen dazu, dass viele dieser Prozesse eingestellt oder neu gedacht werden müssen. CO₂ gilt allgemein als umweltfreundliches Treibmittel, lässt sich in physikalischer Form aber nur bedingt für duromere Systeme großtechnisch einsetzen. Als chemisches Treibmittel wird es bei PURS durch die Reaktion von Wasser mit Isocyanat freigesetzt, wodurch ein umweltfreundliches Schäumen ermöglicht wird. Bei Epoxidharzsystemen sind chemische Treibmittel, die unter Freisetzung von CO₂ zerfallen, notwendig. Die meist verwendeten Carbonate werden mit der Reaktionskinetik abgestimmt, hinterlassen jedoch oftmals unerwünschte Nebenprodukte aus der Zersetzung als Rückstand im Schaum, was ihren Einsatz für viele Systeme unattraktiv gestaltet.

Eine elegante Möglichkeit bieten hier Carbamatsalze auf Basis von Aminhärtern. Diese spalten das vorher aufgenommene CO₂ während der Verarbeitung ab, wodurch das System expandiert und durch den freigesetzten Aminhärter simultan vernetzt. Diese duale Funktion ermöglicht es, dass Carbamatsalze rückstandsfrei im Epoxidharzschaum eingearbeitet werden können. Das Prinzip ist seit den 1960er Jahren bekannt. In der Literatur und in Patenten werden jedoch nicht die Zusammenhänge, ausgehend von der Carbamat Synthese und den Eigenschaften der Carbamate über die Verarbeitung bis hin zu den Schaumeigenschaften, beschrieben. Das Synthese- und Zersetzungsverhalten basiert auf bekannten Grundlagen, ist jedoch individuell für jedes Carbamat neu zu bewerten. Die Grundlagen weisen hier noch Lücken auf, beispielsweise beim genauen Zersetzungsverhalten und dessen Korrelation mit dem Schäumverhalten, in Abhängigkeit der Zerfallsrate des Carbamats und der Reaktionsrate des freigesetzten Amins mit dem Epoxidharz. Dieser Zusammenhang ist wichtig für die Prozessoptimierung, um die Morphologie und mechanischen Eigenschaften der Schäume zu verbessern. Das mechanische Verhalten in Abhängigkeit verschiedener Schaumeigenschaften und Umgebungsparameter ist in der Literatur für viele Systeme beschrieben. Für Epoxid-Carbamat-Systeme sind bisher lediglich Grundlagen bei finden. Hochtemperatureigenschaften von Standardbedingungen zu Carbamat-basierten Epoxidharzschäumen sind hier bisher nicht beschrieben, sind jedoch von hohem Interesse, um Epoxid-Carbamat-Systeme als Hochleistungsschäume evaluieren zu können.

3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Potenzial von Carbamaten zur Herstellung von Epoxidharz basierten Hochleistungsschäumen aufzuzeigen. Dabei soll ein grundlegendes Verständnis für die Zusammenhänge während des Schäumens von Epoxidharzen mit den dual funktionalen Carbamaten geschaffen werden. Dazu werden alle Aspekte von der Synthese des Carbamats bis zu den resultierenden Endeigenschaften optimierter Schaumsysteme betrachtet. Hierbei werden die Systeme ohne weitere Additivierung, wie beispielsweise Nukleierungsmittel oder Zellstabilisatoren, untersucht.

Daraus leiten sich folgende Hypothesen und Teilziele dieser Arbeit ab:

- Es gilt die Annahme, dass die chemische Struktur der Amine das Synthese- und Zersetzungsverhalten der entsprechenden Carbamate beeinflusst. Daher soll in einem ersten Ziel die Korrelation zwischen der chemischen Struktur der Amine sowie deren Syntheseund Zersetzungsverhalten am Beispiel dreier etablierter, molekular unterschiedlich aufgebauter Aminhärter aufgezeigt werden. Hieraus sollen die wichtigsten Carbamat-Eigenschaften wie Zersetzungstemperatur und Zersetzungsrate, welche für den späteren Schäumprozess von Relevanz sind, abgeleitet werden.
- 2. Die unterschiedlichen Eigenschaften der Carbamate erfordern eine genaue Anpassung des Prozesses. Daher ist das zweite Ziel, ein grundlegendes Verständnis bezüglich des Schäumverhaltens der drei Carbamate mittels kinetischer Untersuchungen am Beispiel des zwei-funktionalen Harzes Diglycidylether von Bisphenol-A (DGEBA) zu erarbeiten.
- 3. Die Schaumstruktur von Epoxid-Carbamatsystemen kann durch Vorvernetzung gezielt angepasst werden. Daher wird ferner als drittes Ziel definiert, das Potenzial zur Optimierung des Schäumprozesses und der Schaum-Morphologie mittels Vorvernetzung durch den Einsatz von Härterblends aus einem der gewählten Amine und dessen korrespondierenden Carbamat mit DGEBA zu untersuchen. Die grundlegenden Mechanismen dahinter sollen erarbeitet und anschließend auf zwei weitere Harze übertragen werden.
- 4. Die mechanischen Eigenschaften sind abhängig von der Schaumdichte und der Umgebungstemperatur. Diese Zusammenhänge sollen im Rahmen der Arbeit mit drei der optimierten Systeme in der dynamisch-mechanischen Analyse sowie in Druck- und Biegeversuchen näher untersucht werden. Das vierte Ziel besteht darin, die thermomechanische Performance der hergestellten Schäume bei unterschiedlichen Dichten zu zwei Referenz-Systemen bei Untersuchungen bis zu 200 °C zu vergleichen.

Um die gefassten Ziele zu erreichen, wird die in Abbildung 3.3.1 aufgezeigte Vorgehensweise verfolgt.



Abbildung 3.1 Schematische Darstellung der Vorgehensweise und Arbeitsschritte der Arbeit.

In Kapitel 6.1 wird zunächst das Syntheseverhalten der Amine in Ethanol (EtOH) untersucht. Dafür wird der Temperaturverlauf während der Synthese aufgezeichnet, der Aufschluss über den Fortschritt der Synthese gibt. In einem kleinen Ansatz werden dabei weitere Details hinsichtlich dem zeitlichen Ablauf, wie beispielsweise Farbänderungen und Niederschlag, anhand von Videoaufzeichnungen verfolgt. Die Erkenntnisse werden anschließend auf einen größeren Ansatz übertragen. Die chemische Struktur der Syntheseprodukte wird anschließend mittels FTIR, NMR, und Elementaranalyse charakterisiert. Die Zersetzungseigenschaften hinsichtlich Zersetzungstemperatur sowie Zersetzungsrate werden mittels TGA und DSC bestimmt. Ferner werden die Zersetzungsprodukte anhand von gekoppelten TGA-FTIR Messungen ermittelt.

In Kapitel 6.2 werden die drei Carbamate zunächst mit DGEBA verschäumt. Hierbei werden in einer ersten Versuchsreihe reine DGEBA-Carbamat Systeme unter Einsatz von 100% Carbamat untersucht. Dabei sollen zunächst die Eigenschaften der Carbamate in Wechselwirkung mit DGEBA ermittelt werden. Nachfolgend soll die resultierende Kinetik des Schäumvorgangs bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht werden. Neben rheologischen Untersuchungen wird eine Studie zur Modellfreien Kinetik (MFK) mittels DSC für die verschiedenen DGEBA-Amin und DGEBA-Carbamat Systeme durchgeführt. Die Ergebnisse der MFK Studie werden mit der Zersetzungskinetik der Carbamate korreliert, um die Effekte hinter den resultierenden Schaumbildern beschreiben zu können. In einer weiteren Versuchsreihe werden verschiedene Amin-Carbamat Blendsysteme in den Verhältnissen von Amin/Carbamat 20/80, 30/70 und 50/50 angewendet. Hierbei sollen die Vorgänge während 2 h Vorvernetzungszeit und deren Auswirkungen auf den Prozess und die Morphologie der Systeme anhand rheologischer und kinetischer Untersuchungen betrachtet werden. Die Schäume werden mittels DMA thermomechanisch, sowie im Rasterelektronenmikroskop (REM) morphologisch charakterisiert, um die Systeme vergleichen zu können. Das Blendsystem mit den vielversprechendsten Eigenschaften, (B-)IPDA 30/70, wird für unterschiedliche Vorvernetzungszeiten näher betrachtet.

Anschließend wird das (B-)IPDA 30/70 Blendsystem in verschiedenen Zieldichten im Bereich 300 - 860 kg/m³ mit DGEBA, dem chemisch ähnlich strukturierten aber höher funktionalen Epoxid-Novolac (EN), sowie dem chemisch unterschiedlich strukturierten und höher funktionalen TGPAP, verschäumt. Bei diesen drei optimierten Carbamat-basierten Epoxid-Carbamat-Schaumsystemen (ECS) wird zunächst die Entwicklung der Morphologie in Abhängigkeit von der Dichte und des Basisharzes betrachtet. Anhand von Rheologie und DSC Experimenten der drei ECS wird die jeweilige Reaktionskinetik untersucht und mit den unterschiedlichen Schäumverhalten korreliert.

In Kapitel 6.3 werden die resultierenden Schäume der drei optimierten ECS hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften untersucht. Dabei wird zunächst eine dichteabhängige Untersuchung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften durchgeführt, um ein Gesamtbild der Eigenschaften erstellen zu können. Anschließend werden quasistatische Druck- und Biegeversuche an den Schäumen durchgeführt. Dabei werden auch zunächst die unterschiedlichen Dichten bei RT getestet, um deren Einfluss und den des Basisharzes auf die jeweiligen Eigenschaften bestimmen zu können. Diese werden durch weitere Versuche bei verschiedenen Temperaturstufen bis 200 °C ergänzt, wobei die Matrix hier auf Proben mit hoher (ca. 860 kg/m³) und niedriger Dichte (ca. 300 kg/m³) fokussiert wird. Dadurch können die Hochtemperatureigenschaften mit zwei Dichten korreliert werden. Zusätzlich werden die Eigenschaften jeweils mit den Referenzsystemen Sicomin PB250 (Epoxidharzschaum, Sicomin) und Rohacell-S[®] (PMI-Schaum, Evonik) verglichen, um die Leistung der ECS für potentielle Anwendungen in Sandwich-Strukturbauteilen abschätzen zu können.

4 Materialien

4.1 Amin-Härter und Ausgangsstoffe für die Carbamat-Synthese

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aminhärter sind gezielt gewählt, um sie zu einem korrespondierenden Carbamat umsetzen zu können. Die variierende molekulare Grundstruktur lässt dabei Unterschiede im Synthese- und Zersetzungsverhalten erwarten. Die Spezifikationen sind in **Tabelle 4.1.1** zusammengefasst.

Eigenschaft	Amin 1	Amin 2	Amin 3
Bezugsquelle	Sigma-Aldrich	Huntsman	Huntsman
Handelsname	2-Piperazino-ethylamin	Aradur XB50021B	Aradur 22962
Chemischer Name	N-Aminoethylpiperazin (AEP)	4-Methylcyclohexan-1,3- Diamin (DMC)	Isophorondiamin (IPDA)
Chemische Struktur	HN N NH2	H ₃ C H ₂ N NH ₂	H ₃ C CH ₃ NH ₂
Molekular- gewicht (M _A) [g/mol]	129,2	128,2	170,3
Wertigkeit	3	4	4
AHEW [g/eq]	43,1	32,1	42,6
Dichte (ρ _A) [g/ml]	0,98 bei 20 °C	0,94 bei 20 °C	0,92 bei 20 °C
pKs	9,6	10,6	10,7
Reinheit [%]	99	> 95	> 95
Ref.	[AEP-1], [Zag1990], [Ren2015-2]	[DMC-1], [DMC-2]	[IPDA-1], [IPDA-2], [IPDA-3]

Tabelle 4.1.1 Relevante Eigenschaften der verwendeten Amine.

Der laut Literatur [Ren2015-2] benötigte Wert für die Säurekonstante (pK_s) von > 9, welcher eine mittlere Basenstärke und somit erhöhte Bereitschaft zur Protonenaufnahne der Amine voraussetzt, ist bei allen gewählten Aminen gegeben (siehe Kapitel 2.4.1.1).

Das AEP wurde für die Arbeit gewählt, da es in der Literatur bereits für die Carbamat-Synthese beschrieben und charakterisiert ist [Ren2015-1] [Ren2015-2] als auch aus vorherigen, eigenen Studien bekannt ist. [Bet2019] Die molekulare Struktur ist dabei für die Synthese von Interesse, da es eine aliphatische primäre Aminogruppe sowie jeweils eine sekundäre und eine tertiäre Aminogruppe, eingebunden im starren Piperazin-Ring, besitzt. Diese weisen jeweils ein unterschiedliches Reaktionsverhalten, sowohl mit Epoxidharzen, als auch mit CO₂ auf. Für die Reaktion mit Epoxidharzen ist AEP von Interesse, da das Molekül durch die tertiäre Aminogruppe einen katalytischen Effekt aufweist und dadurch die Reaktionskinetik beeinflusst. [Det2015] Der Netzwerkaufbau und die Thermostabilität wird durch die geringe Funktionalität von drei im Vergleich zu DMC und IPDA als geringer erwartet.

Die molekulare Struktur von DMC ist für die Synthese interessant, da beide primäre Aminogruppen direkt an einem Cyclohexan-Ring gebunden sind, welcher mit einer weiteren Methylgruppe substituiert ist. Somit ist eine stabile molekulare Struktur gegeben, welche eine Carbamat-Bildung ermöglicht.

IPDA weist einen Cyclohexan-Ring in der Struktur auf, der im Vergleich zu DMC einen höheren Substitutionsgrad aufweist. Dadurch wird die molekulare Beweglichkeit herabgesetzt. Zusätzlich ist eine der primären Aminogruppen über eine CH₂-Gruppe vom Cyclohexan-Ring abgekoppelt, wodurch diese einen leichteren Zugang für das CO₂ erwarten lässt. Des Weiteren ist dadurch eine geringere intramolekulare Spannung in der Carbamatstruktur zu erwarten, die eine erhöhte Stabilität erwarten lässt.

Für die Synthese der Carbamate wird als Lösungsmittel technisches Ethanol (EtOH) der Firma CSC Jäckle Chemie GmbH & Co. KG (Nürnberg, Deutschland) mit einem Reinheitsgrad von 98,9 %, vergällt mit 1,1 % Methyl-Ethylketon (MEK), verwendet. Mögliche Nebenprodukte durch die Reaktion der Amine mit MEK wurden in Vorversuchen für die Produktqualität mit geringer Relevanz eingestuft. Das gasförmige, trockene CO₂ mit einem Reinheitsgrad von 4,5 wurde von Rießner Gase (Lichtenfels, Deutschland) bezogen.

4.2 Epoxidharzsysteme

Die Spezifikationen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Epoxidharze sind in Tabelle 4.2.1 aufgeführt.

Tabelle 4.2.1	Relevante Eigenscha	ften der verwendeten	Epoxidharze.
---------------	---------------------	----------------------	--------------

Eigenschaft	Epoxidharz 1	Epoxidharz 2	Epoxidharz 3
Bezugsquelle	DOW Chemical Company	Olin Blue Cube Chemicals	Huntsman
Handelsname	D.E.R. 331	D.E.N. 431	Araldite MY-0510 CH
Chemischer Name	Diglycidylether von Bisphenol-A (DGEBA)	Epoxyphenol-Novolak (EN)	Triglycidyl- <i>para</i> - Aminophenol (TGPAP)
Chemische Struktur			
Viskosität [Pa*s]	11000 – 14000 bei 25 °C	1100 – 1700 bei 51,7 °C	550 – 850 bei 25 °C
EEW [g/eq]	182	174	101
Funktionalität	2	2,8	3
Dichte (р _н) [g/ml]	1,16 bei 25 °C	1,21 bei 20 °C	1,22 bei 20 °C
Ref.	[DGEBA-1]	[EN-1], [EN-2]	[TGPAP-1]

Die drei im Rahmen dieser Arbeit gewählten Epoxidharze weisen unterschiedliche Funktionalitäten auf, wodurch die finale Netzwerkdichte variiert. DGEBA und EN weisen zudem eine ähnliche molekulare Struktur auf und lassen damit eine vergleichbare Reaktivität und thermische Eigenschaften erwarten. TGPAP besitzt eine tertiäre Aminstruktur, welche katalytisch auf die Reaktionskinetik wirkt. Die kompakte Molekülstruktur führt zu einem engmaschigen Netzwerk, welches in einer höheren thermischen Stabilität resultiert im Vergleich zu DGEBA oder EN. Neben der Funktionalität hat auch die Viskosität der Harze einen Einfluss auf das Schäumverhalten, was bereits in einer vorherigen Studie gezeigt werden konnte. [Bet2019]

Das temperaturabhängige Viskositätsverhalten der verwendeten Harze, ohne Zugabe von Härtern oder anderer Additive, ist in **Abbildung 4.2.1** gezeigt.



Abbildung 4.2.1 Temperaturabhängiges Viskositätsverhalten der Verwendeten Harze DGEBA, EN und TGPAP ohne Härter oder weitere Additive.

Abbildung 4.2.1 zeigt, dass TGPAP bei geringen Temperaturen mit Abstand die niedrigste Viskosität aufweist, während DGEBA und EN in einem ähnlichen Bereich liegen. Ab einer Temperatur von 90 °C gleicht sich die Viskosität aller Harze an und liegt unter 0,1 Pa*s. Unterhalb dieser Viskositätsgrenze sind die Messwerte nur qualitativ zur Visualisierung der Annäherung zu betrachten, da aufgrund der Signalstreuung bei der Messung die Kurven zunehmend verrauschen.

4.3 Weitere Materialien

Für die Entformung der Proben aus der Form wurde als Trennmittel Loctite Frekote 770-NC (Henkel AG, Düsseldorf, Deutschland) verwendet.

Als Referenzsysteme für die thermomechanischen Analysen wurde der kommerzielle Epoxidharzschaum für Strukturbauteile Sicomin PB250 (Eigenschaften gemäß Literatur [Sic2016] $\sigma = 250 \pm 25 \text{ kg/m}^3$, $E_D = 140 \text{ MPa}$, $T_g = 93 \text{ °C}$) sowie ein im Stand der Technik für Hochleistungsanwendungen eingesetzter PMI-Schaum des Typs Rohacell-S 110 (Eigenschaften gemäß Literatur [Evo2018] [Evo2021] $\sigma = 110 \pm 21 \text{ kg/m}^3$, $E_Z = 3,2 \text{ MPa}$, $T_g = 190 \text{ °C}$) gewählt.

5 Experimentelle Methoden

5.1 Synthese der Carbamate

Für die Synthese der Carbamate wurden die Amine mit Ethanol im Verhältnis 1:5 gemischt. Die Erarbeitung der Grundlagen und die Optimierung der Synthese erfolgt zunächst in einem kleinen Ansatz von insgesamt 84 g, bestehend aus 14 g Amin und 70 g EtOH. Für die weiterführenden Schäumversuche wurden die Ansätze auf einen größeren Labormaßstab von gesamt 1550 g, bestehend aus 250 g Amin und 1300 g EtOH, skaliert. Der Anteil an EtOH wurde dabei um 50 g erhöht um den Verlust durch Verdampfung während der Synthese zu kompensieren. Die jeweiligen Ansatzgrößen wurden auf Grundlage der Abwägung von benötigtem Carbamat für Analysen und Versuche gewählt. Der CO₂-Fluss wurde anhand von Vorversuchsreihen auf 100 ml/min für beide Ansätze festgelegt, bautechnisch limitiert durch die verwendeten Uniflux Standard S Durchflussmesser (VAF-Fluidtechnik GmbH, Lichtenau, Deutschland). Die Reaktionszeit wurde in Abhängigkeit der beobachteten Verfestigung des ausfallenden Syntheseproduktes, begünstigt durch Verdampfung des EtOH, angepasst und betrug 2 - 3 h für die Optimierungsversuche bzw. 3 - 5 h für die Versuche im hochskalierten Labormaßstab. Ein Schema der Versuchsaufbauten ist in **Abbildung 5.1.1** gezeigt.



Abbildung 5.1.1 Schematischer Versuchsaufbau der Carbamatsynthese im kleinen Ansatz zur parallelen Beobachtung zweier Systeme.

Für die Versuche wurde der CO₂-Fluss anhand der Durchflussmesser (a) eingestellt und über einen Silikonschlauch und einem Adapter in die EtOH-Amin-Lösung (b) eingeleitet. Hierfür wurde bei den Optimierungsversuchen eine Kunststoff-Kanüle mit einem Durchmesser von 1 mm verwendet, im Labormaßstab über ein Glasrohr mit einem Durchmesser von 3 mm. Dabei wurde das CO₂ so eingeleitet, dass die Gasblasen durch den eingesetzten Magnetrührer (c) in der Lösung möglichst fein verteilt wurden. Die Prozesstemperatur wurde dabei mittels Thermometer (d) beobachtet. Videoaufnahmen (e) ausgewählter Versuche ermöglichen die Dokumentation von Beobachtungen und die zeitliche Korrelation (f). Nach Beendigung der Synthese wurde der Niederschlag abfiltriert und mit 300, bzw. 600 ml EtOH gewaschen (**Abbildung 5.1.2** (1)). Anschließend wurde das Produkt im Vakuumofen in einer luftdurchlässig abgedeckten Abdampfschale bei 30 - 35 °C für 3 d unter Vakuum (< 10 mbar) getrocknet. Im späteren Verlauf wurde im Rahmen der Prozessoptimierung ein Umluftofen mit einem eigens konzipierten, luftdurchlässigen Trockenbeutel aus Zellstoffpapier bei 30 °C für 2 d verwendet. Während des Trocknens wurde das Pulver nach 1 d auf dem Blech gewendet, um eine gute Durchlüftung zu gewährleisten (**Abbildung 5.1.2** (2)). Die theoretische maximale Ausbeute an Carbamat (m_{Ct}) wurde nach **Gleichung 5-1-1** aus der Masse des eingesetzten Amins (m_A), der M_{CO2} (44,01 g/mol) sowie der molaren Masse des Amins (M_A) (siehe **Tabelle 4-1-1**) unter Voraussetzung einer 1:1 Stöchiometrie (n = 1) Amin:CO₂ berechnet:

$$m_{Ct} = m_A + M_{CO2} \cdot \frac{m_A}{M_A}$$
 (5-1-1)

Um die gebildeten Agglomerate zu zerkleinern, wurde das Produkt mittels einer Planetenkugelmühle PM100 (Retsch GmbH, Haan, Deutschland) in einem zweistufigen Prozess bei 170 U/min für je 1 h auf eine Partikelgröße < 50 μ m vermahlen (**Abbildung 5.1.2** (3)). Im späteren Verlauf wurde dieser Schritt im Rahmen der Prozessoptimierung durch ein manuelles Zerkleinern in einem Beutel mittels einer Papp-Walze auf eine Partikelgröße um < 3 mm substituiert (3). **Abbildung 5.1.2** zeigt die einzelnen Prozess-Schritte der Carbamat-Synthese bis zum fertig aufgearbeiteten Produkt.



Abbildung 5.1.2 Prozessroute der Carbamat-Synthese bis zum aufgearbeiteten Produkt.

Die synthetisierten Carbamate wurden anschließend hinsichtlich ihrer chemischen Struktur und molekularen Zusammensetzung mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FTIR), Elementaranalyse (EA) sowie ¹H, ¹³C und ¹⁵N Festkörper-Kernspinresonanz (NMR) untersucht. Des

Weiteren wurde die Stabilität und das Zersetzungsverhalten mittels Differenzialkalorimetrie (DSC) und Thermogravimetrie (TGA) charakterisiert (siehe Kapitel 6.1). Die Dispergierung und Weiterverarbeitung zu den Epoxid-Carbamatsystemen ist in Kapitel 5.2.2 beschrieben.

5.2 Herstellung der Harzformulierungen und Proben

5.2.1 Herstellung der Basis-Harzformulierungen und ungeschäumter Proben

Zur Herstellung der ungeschäumten Harzformulierungen für grundlegende Voruntersuchungen wurden die Harz-Härter-Systeme im geforderten stöchiometrischen Mischungsverhältnis vermengt. Zur Berechnung der benötigten Massen von Harz (m_H) und Amin (m_A) wurden die entsprechenden Werte für die Amin-Wasserstoff-Äquivalentgewichte (AHEW) aus **Tabelle 4.1.1** und die Werte für die Epoxid-Äquivalentgewichte (EEW) aus **Tabelle 4.2.1** nach **Gleichung 5-2-1** und **Gleichung 5-2-2** unter Berücksichtigung der Ansatzgröße (m_{ges}) verwendet.

$$m_A = \left(\frac{AHEW}{AHEW \cdot EEW}\right) \cdot m_{ges} \tag{5-2-1}$$

$$m_{H} = \left(\frac{EEW}{EEW \cdot AHEW}\right) \cdot m_{ges} \tag{5-2-2}$$

Die resultierenden Mischungsverhältnisse Harz:Härter normiert auf einen vollen Anteil Harz $(m_H = 1,00 \text{ g})$ sind in **Tabelle 5.2.1** zusammengefasst.

Amin \ Harz	DGEBA	EN	TGPAP
AEP	1,00 : 0,24	1,00 : 0,25	1,00 : 0,43
DMC	1,00 : 0,18	1,00 : 0,18	1,00 : 0,32
IPDA	1,00 : 0,23	1,00 : 0,24	1,00 : 0,42

Tabelle 5.2.1Mischungsverhältnisse Harz:Härter der in der Arbeit verwendeten ungeschäumten
Systeme zur Voruntersuchung, normiert auf einen vollen Anteil Harz (m_H = 1,00 g).

Alle Harze und Härter wurden bei Raumtemperatur (RT) verarbeitet. Aufgrund der meist geringen Ansatzgrößen wurde für die Dispergierung nach kurzem manuellen Unterrühren ein biaxialer Zentrifugalmischer SpeedMixer DAC 150 (Hauschild & Co. KG, Hamm, Deutschland) eingesetzt. Die Proben wurden darin bei RT für 1 min bei 3000 U/min homogen dispergiert.

Die reaktiven Systeme wurden anschließend unmittelbar für Charakterisierungen hinsichtlich der Härtungskinetik mittels Differenzialkalorimetrie (DSC) und Thermogravimetrie (TGA), sowie der rheologischen Eigenschaften im Rheometer verwendet. Für die Untersuchung mittels dynamisch mechanischer Analyse (DMA) der ungeschäumten Proben wurden einfache Reinharzplatten mit 3 mm Dicke hergestellt.

Für die Herstellung der Reinharzplatten wurden je 150 g der Formulierungen bei RT nach Entgasung in Aluminiumformen gegossen. Die Aluminiumformen wurden vorher mit Trennmittel versehen. Für die Aushärtung wurden programmierbare Umluftöfen ULE 400 (Memmert, Schwabach, Deutschland) verwendet. Die Heizrate wurde auf 2 K/min eingestellt. **Tabelle 5.2.2** fasst die programmierten Temperaturstufen (Ts) und Haltezeiten (t) für die jeweiligen Systeme zusammen.

System	Temperaturprofil									
	Ts 1	t 1	Ts 2	t 2	Ts 3	t 3	Ts 4	t 4	Ts 5	t 5
	[°C]	[min]	[°C]	[min]	[°C]	[min]	[°C]	[min]	[°C]	[min]
DGEBA + AEP	50	60	120	60	180	60	-	-	-	-
DGEBA + DMC	50	60	120	60	180	60	-	-	-	-
DGEBA + IPDA	50	60	120	60	180	60	-	-	-	-
EN + AEP	50	60	100	60	150	60	180	60	-	-
EN + DMC	50	30	100	30	180	30	200	30	-	-
EN + IPDA	50	30	100	30	180	30	200	30	-	-
TGPAP + AEP	50	60	75	60	100	30	140	30	180	60
TGPAP + DMC	50	60	75	60	100	30	140	30	180	60
TGPAP + IPDA	50	60	75	60	100	30	140	30	180	60

 Tabelle 5.2.2
 Härtungszyklen für die Reinharzplatten für spätere DMA Analysen.

Die Temperaturstufen wurden nach Ergebnissen aus Vorarbeiten gewählt um die Reaktionskinetik optimal zu kontrollieren und einen vollständigen Umsatz der Proben zu gewährleisten. Für TGPAP wurde, trotz des bekannten finalen $T_g > 200$ °C, eine T_5 von maximal 180 °C gewählt. Grund hierfür waren erkennbare thermische Degradationen bei höheren Temperaturen. Die Entformung der Platten erfolgte nach Abkühlen bei Raumtemperatur.

5.2.2 Herstellung der Epoxid-Carbamat-Masterbatches

Für die Herstellung der Schäume ist eine optimale Dispergierung des Treibmittels, hier der vorab synthetisierten Carbamate, entscheidend. In einer vorhergehenden Untersuchungsreihe hat sich die Herstellung eines Epoxid-Carbamat-Masterbatches (MB) in einem zweistufigen Dreiwalzwerk (DWW) Prozess als beste Methode herausgestellt. Die MBs wurden, im jeweils für die Schäumversuche relevanten Mischungsverhältnis Epoxid:Carbamat, von an einem Exakt 120 EH-450 DWW (EXAKT Advanced Technologies GmbH, Norderstedt, Deutschland) hergestellt. Bei richtiger Prozessführung zeigen die Carbamate aufgrund ihrer latenten Eigenschaft bei der Verarbeitung keinerlei Reaktion. Dies ist gegensätzlich zu den Aminen (siehe Kapitel 6.2), welche dem MB daher nicht zugegeben wurden. Abbildung 5.2.1 zeigt die Prozessroute der Herstellung für die Epoxidharz-Carbamat Masterbatches.



Abbildung 5.2.1 Prozessroute zur Herstellung der Epoxidharz-Carbamat Masterbatches.

Das Mischungsverhältnis Epoxid:Carbamat ist dabei abhängig vom jeweiligen Versuchsansatz. Für Versuchsreihen ohne Vorvernetzung ist das Verhältnis entsprechend 100 % stöchiometrisch, während für Versuchsreihen mit Vorvernetzung nur der Gewichtsanteil (Gew.%) Carbamat zugegeben wird, der für den späteren Härterblend benötigt wird. Die anteilige Zusammensetzung des Härterblends, bestehend aus Amin und Carbamat, wurde aus prozesstechnischen Gründen aus den Gewichtsanteilen der Komponenten berechnet. Diese werden in den späteren Probenbezeichnungen durch die Angabe 0/100, 20/80, 30/70 und 50/50 für den jeweiligen Gew. % Amin/Carbamat angegeben. Es ist zu beachten, dass dadurch bei den Proben mit Vorvernetzung kein direktes stöchiometrisches Verhältnis aus der Probenbezeichnung abgeleitet werden kann. Der Zusammenhang des Gewichtsanteils und des prozentualen stöchiometrischen Anteils des Amins (%st_A) im Härterblend ist in **Tabelle 5.2.3** aufgezeigt.

stöchiometrischem Anteil (%st _A) des Amins im Härterblend.						
Bezeichnung	100/0	0/100	20/80	30/70	50/50	
Gew. %	100/0	0/100	20/80	30/70	50/50	
%st _A AEP	100	0	25,0	36,4	57,1	
%st _A DMC	100	0	25,3	36,7	57,5	
%st _A IPDA	100	0	24,0	35,2	55,9	

 Tabelle 5.2.3
 Zusammenhang
 zwischen dem Gewichtsanteil und dem prozentualen

Dies bedeutet beispielsweise für das 30/70 IPDA/B-IPDA Härterblend, dass ein stöchiometrisch realisierbarer Vorvernetzungsgrad von 35,2 % zu erwarten ist. Dies resultiert aus den unterschiedlichen AHEW von Amin und Carbamat, wodurch ein leicht erhöhter stöchiometrischer Anteil an Amin im so berechneten Härterblend vorliegt. Für alle Blendverhältnisse gilt insgesamt, dass der jeweilig resultierende AHEW des Härterblends (AHEW_B) für die Berechnung zur Härtung mit Epoxidharzen verwendet wird, wodurch am Ende eine vollständig stöchiometrische Aushärtung gewährleistet ist. Das AHEW_B aus Amin und Carbamat wurde nach Gleichung 5-2-3 berechnet:

$$AHEW_{B} = \frac{1}{(m \%_{A} \cdot AHEW_{A}) + (m \%_{C} \cdot AHEW_{C})}$$
(5-2-3)

Das AHEW_B wurde dabei über die anteilige Masse des Amins (m%_A) und dessen Amin-Wasserstoff-Äquivalentgewicht (AHEW_A) sowie der korrespondierenden anteiligen Masse des Carbamats (m%_c) und dessen Amin-Wasserstoff-Äquivalentgewicht (AHEW_c) berechnet. Über die gewünschte Gesamtmasse des Ansatzes (mges) kann im Folgenden, unter Verwendung des Epoxid-Äquivalentgewichts des Harzes (EEW_H), die benötigte Masse an Harz (m_H) im Versuchsansatz nach Gleichung 5-2-4 berechnet werden:

$$m_{H} = m_{ges} \cdot \left(\frac{EEW_{H}}{EEW_{H} \cdot AHEW_{B}}\right)$$
(5-2-4)

Die jeweiligen benötigten Massen bezogen auf die Gew. % Amin (m_A) und Carbamat (m_C) wurden anschließend nach Gleichung 5-2-5 und Gleichung 5-2-6 berechnet:

$$m_A = \frac{AHEW_A \cdot m_H \cdot m_{\mathcal{H}}}{EEW_H \cdot 100}$$
(5-2-5)

$$m_{c} = \frac{AHEW_{c} \cdot m_{H} \cdot m.\%_{c}}{EEW_{H} \cdot 100}$$
(5-2-6)

Die genauen Mischungsverhältnisse m_H:m_A:m_C der Schaumsysteme sind in Kapitel 5.2.3 aufgeführt.

Für den DWW Prozess wurden die Harze auf 40 °C für B-DMC Systeme, bzw. 50 °C für B-AEP und B-IPDA Systeme, vortemperiert. Das Harz wurde zunächst bei RT manuell in das vorgelegte Carbamat untergemischt, bevor die Mischung anschließend in den DWW Prozess gegeben wurde. In **Tabelle 5.2.4** sind die verwendeten Einstellungen am DWW zusammengefasst.

 Tabelle 5.2.4
 Prozessparameter
 zur
 Dispergierung
 der
 Carbamate
 in
 einem
 zweistufigen

 Dreiwalzwerk
 Prozess.
 Die
 Spaltbreite
 ist in
 Abhängigkeit
 der
 Carbamate, gemahlen

 oder
 manuell
 zerkleinert, eingestellt.
 [Kay2021-1]
 [Kay2021-1]

	gema	ahlen	manuell z	erkleinert	Walzentemperatur [°C]
	Spalt 1 [µm]	Spalt 2 [µm]	Spalt 1 [µm]	Spalt 2 [µm]	
Durchlauf 1	15	15	60	20	40 50
Durchlauf 2	5	5	20	5	40 - 50

Die optimale Spaltbreite wurde in Vorversuchsreihen bestimmt und in Abhängigkeit davon variiert, ob das Carbamat vermahlen (a) oder manuell zerkleinert (b) vorlag. Die Walzentemperatur wurde in Abhängigkeit des Basisharzes und des verwendeten Carbamates anhand von Vorversuchen eingestellt. Diese betrug 50 °C für EN mit B-IPDA und B-AEP, bzw. 40 °C für DGEBA und TGPAP sowie allen B-DMC Systemen.

Die MBs wurden anschließend entsprechend in den für die Schäumversuche benötigten Mengen in gebrauchsfertige Gebindegrößen vorportioniert und gekühlt bei unter -10 °C gelagert.

5.2.3 Herstellung und Verschäumen von Harzformulierungen auf Carbamatbasis

Für die Herstellung der Epoxid-Carbamatsysteme (ECS) wurde zunächst der entsprechende MB im Umluftofen für 10 - 15 min bei 40 °C im Fall der B-DMC, bzw. 50 °C im Fall der B-AEP und B-IPDA Systeme, aufgetaut und dabei zur Verringerung der Viskosität vortemperiert. Anschließend wurde optional der verbleibende stöchiometrische Anteil Amin, AEP, DMC oder IPDA, dem MB zugegeben und nach kurzem, manuellen Rühren, für 1 min bei 3000 U/min im Speedmixer bei RT untergemischt. Die Probenbezeichnungen der Systeme mit Härterblends erfolgt nach folgendem Schema:

```
Harz (b-) Amin (Verhältnis Gew. % Härterblend) = Harz (b-) Amin (m_A/m_C)
```

Gemäß diesem Schema ist beispielsweise eine Probe oder ECS mit DGEBA und einem Härterblend im Verhältnis 30 Gew. % IPDA und 70 Gew. % B-IPDA beschrieben als DGEBA (B-)IPDA 30/70 oder in Kurzform als DbI 30/70. Das Mischungsverhältnis $m_H : m_A : m_C$ der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ECS normiert auf einen vollen Anteil Harz ($m_H = 1,00$ g) ist in **Tabelle 5.2.5** zusammengefasst. Die Berechnung erfolgt analog zu **Gleichung 5-2-4** für m_H , **Gleichung 5-2-5** für m_A und **Gleichung 5-2-6** für m_C . Die Schäume wurden in einem geschlossenen Formprozess hergestellt, welcher nur minimales Entweichen von Material und / oder Gasen erlaubt. Die beiden Probenformen wurden in der mechanischen Werkstatt der Universität Bayreuth gefertigt.

Probenform 1 ist eine Aluminiumform mit einer Kavität der Größe $(l \times b \times h)$ 30 × 30 × 10 mm³. Für die spätere Berechnung des Füllgrades (FG) wurde ein Volumen der Form (V_M) von 9000 mm³ verwendet. Die beidseitig entnehmbaren Deckel ermöglichen eine vereinfachte Probenentnahme. Abbildung 5.2.2 a zeigt Probenform 1 im zerlegten Zustand.

Probenform 2 ist in Abbildung 5.2.2 b dargestellt. Sie ist ein variables Probenwerkzeug aus Aluminium mit einer Kavität der Größe $(l \times b \times h)$ 80 × 80 × h mm³, wobei die Höhe *h* durch verschiedene Einsätze von 0,5 bis 5 mm variiert werden kann. Des Weiteren ermöglicht die Form durch ihre Bauart Variationen in der Entlüftung sowie Orientierung in horizontaler und vertikaler Lage. Die Entformung erfolgt über einen Klappmechanismus aus dem mittleren Block mittels eines manuellen Auswerfers. Für die Versuche im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Entlüftungskanäle durch entsprechende Einsätze verschlossen und der Einsatz für eine Kavität der Höhe *h* = 4 mm gewählt. Aus konstruktionstechnischen Gründen ist ein zusätzliches Volumen durch die Entformungsneigung zu berücksichtigen. Daher wurde für die Berechnung des FG ein V_M von 27410 mm³ verwendet. Alle Proben wurden in horizontaler Ausrichtung angefertigt.



Abbildung 5.2.2 a) Probenform 1 mit einer Kavität der Größe (I x b x h) 30 x 30 x 10 mm³;
 b) Probenform 2 mit einer Kavität der Größe (I x b x h) 80 x 80 x 4 mm³.

Tabelle 5.2.5	Mischungsverhältnisse m _H : m _A : m _c der in der Arbeit verwendeten ECS normiert auf
	einen vollen Anteil Harz (m _H = 1,00 g). Ergänzend ist der Gehalt an CO ₂ in Gew.%
	im jeweiligen System angegeben, berechnet nach Gleichung 5-2-7.

System \ Harz	DGEBA	TGPAP					
(B-)AEP							
(D) A E D 0/100	1,00 : 0,00 : 0,32	1,00 : 0,00 : 0,33	1,00 : 0,00 : 0,57				
	(6,3 Gew.% CO ₂)	(6,5 Gew.% CO ₂)	(9,5 Gew.% CO ₂)				
	(В	-)DMC					
(D)DMC 0/100	1,00 : 0,00 : 0,24	1,00 : 0,00 : 0,25	1,00 : 0,00 : 0,42				
(B-)D WIC 0/100	(5,0 Gew.% CO ₂)	(5,2 Gew.% CO ₂)	(7,8 Gew.% CO ₂)				
	(В	-)IPDA					
(b.)IDD & 0/100	1,00 : 0,00 : 0,30	1,00 : 0,00 : 0,31	1,00 : 0,00 : 0,53				
(D-)IF DA 0/100	(4,8 Gew.% CO ₂)	(5,0 Gew.% CO ₂)	(7,3 Gew.% CO ₂)				
(b-)IPDA 20/80	1,00 : 0,06 : 0,22	n b.	n b				
	(3,7 Gew.% CO ₂)	n.o.	11.0.				
(b.)IDD & 30/70	1,00 : 0,08 : 0,19	1,00 : 0,09 : 0,20	1,00 : 0,15 : 0,34				
(D-)11 DA 30/70	(3,2 Gew.% CO ₂)	(3,3 Gew.% CO ₂)	(4,9 Gew.% CO ₂)				
(h.) IDD & 50/50	1,00 : 0,13 : 0,13	h	h				
(D-)IPDA 50/50	(2,2 Gew.% CO ₂)	n.b.	n.o.				

Der theoretische CO₂-Gehalt berechnet sich aus der Masse des eingesetzten Carbamats (m_c) und dem prozentualen Anteil an CO2 im Carbamat (mC%CO2) bezogen auf die Gesamtmasse im System nach Gleichung 5-2-7:

$$Gew.\%CO_2 = \frac{m_C \cdot mC_{\%CO_2}}{m_{ges}}$$
(5-2-7)

Der Wert für C-%CO₂ wird in Kapitel 6.1.2 für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Carbamate bestimmt.

Eine Verschraubung der Formen dient dem sicheren Verschluss während der Handhabung in der Heizpresse. Eventuell verbliebene größere Spalte wurden bestmöglich mittels Dichtungen, oder durch gezielten Materialeinsatz der nach dem Schäumen in der Form verblieben ist, verschlossen. Ein minimaler Druckausgleich ist durch verbleibende kleine Spalten nicht auszuschließen und auch für eine optimale Expansion erwünscht.

Die aus der Probenform 1 hergestellten Proben sind für Untersuchungen der Morphologie, des thermomechanischen Verhaltens sowie der mechanischen Druckprüfung geeignet. Die aus der Probenform 2 hergestellten Proben sind sowohl für Untersuchungen der Morphologie, des thermomechanischen Verhaltens, als auch für die Biegeprüfung geeignet.

Die Methode des geschlossenen Schäumprozesses ermöglicht es, durch das definierte Volumen der Kavität die Dichte der Proben über den eingestellten Füllgrad (FG) gezielt einzustellen. Ein FG von 100 % erlaubt theoretisch keine Expansion der ECS, während beispielsweise ein FG von 25 % ein freies Volumen von 75 % in der Kavität für eine mögliche Expansion bereit stellt. Das resultierende Füllvolumen der ECS (V_{full}) in Abhängigkeit des FG wird nach **Gleichung 5-2-8** bestimmt.

$$V_{füll} = \left(\frac{FG}{100}\right) \cdot V_M \tag{5-2-8}$$

Die benötigte Masse an Harzformulierung für die Generierung einer Probe in Abhängigkeit des FG (m_{PF}) berechnet sich entsprechend nach **Gleichung 5-2-9**.

$$m_{PF} = V_{full} \cdot \rho_F \tag{5-2-9}$$

Dabei ist die Dichte der eingesetzten Formulierung (ρ_F) entscheidend. Diese wurde aus der eingesetzten Masse und dem Volumen der Formulierung (m_F und V_f) nach **Gleichung 5-2-10** berechnet.

$$\rho_F = \frac{m_F}{V_F} = \frac{(m_H + m_C + m_A)}{(\frac{m_H}{\rho_H} + \frac{m_C}{\rho_C} + \frac{m_A}{\rho_A})}$$
(5-2-10)

Hierfür wurden jeweils die vorab für das stöchiometrische Verhältnis benötigten berechneten Massen sowie die Dichten von Harz (m_H und ρ_H), Carbamat (m_C und ρ_C) und Amin (m_A und ρ_A) herangezogen.

Die benötigte Masse an Harzformulierung zur Präparation einer Probe mit einer vorher avisierten Probendichte (m_{PD}) wurde mittels **Gleichung 5-2-11** berechnet.

$$m_{PD} = \rho_{Pa} \cdot V_M \tag{5-2-11}$$

Die vorher avisierte Probendichte (ρ_{Pa}) kann dabei frei bis maximal ρ_F und einem zu definierenden Minimum gewählt werden. Der zugehörige FG wurde gemäß **Gleichung 5-2-12** berechnet.

$$FG = \frac{\rho_{Pa} \cdot 100}{\rho_F} \tag{5-2-12}$$

Die tatsächliche Dichte der Probe (ρ) kann aufgrund von Materialverlust durch Auslaufen oder unvollständige bzw. inhomogene Expansion schwanken.

Für die Untersuchung der Einflüsse der Harz- und / oder Härterkomponente auf die grundlegende Verschäumbarkeit, insbesondere im Hinblick auf die resultierende Schaum-Morphologie, wurden zunächst Proben mit konstantem FG hergestellt. Dadurch wurde sicher gestellt, dass der jeweilige Versuchsansatz ein identisches Füllvolumen besitzt. Dadurch konnten Einflüsse wie Wärmeeintrag und Verteilung durch den Kontakt mit der Form sowie das absolute Expansionsvolumen konstant gehalten werden. Ein zunächst gewählter hoher FG von 75 % hat sich in einer Vorversuchsreihe als geeignet herausgestellt eine volle Expansion in der Kavität bei einer feinen Zellmorphologie und guter Prozessstabilität zu erreichen. Zusätzlich wurde für ausgewählte Systeme mit den Härterblends 0/100 und 30/70 ein FG von 25 % untersucht, bei dem für alle Systeme eine volle Expansion in der Kavität bei möglichst geringer Dichte erreicht werden kann.

Für die Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften wurde der FG der Zieldichte untergeordnet und die Füllmenge ausgehend von der Zieldichte eingestellt. Die Einstellung der Schäume auf eine einheitliche Zieldichte dient der besseren Vergleichbarkeit der mechanischen Eigenschaften, welche signifikant von der Morphologie und der Dichte abhängig sind (siehe Kapitel 2.4.2).

Für das Verschäumen der Proben wurden die verschlossenen Probenformen in eine Heizpresse PW 20 (P/O/Weber GmbH, Remshalden, Deutschland) bei Temperaturprofilen gegeben, die an das jeweilige System angepasst wurden. Die Vorvernetzungstemperatur, sofern benötigt, wurde für Systeme mit B-AEP auf 40 °C, mit B-DMC auf 50 °C und mit B-IPDA auf 60 °C festgelegt. Die Temperatur zum Verschäumen wurde für die Vorversuchsreihen variabel gestaltet und für die Hauptversuchsreihe auf 180 °C festgelegt. Als Heizrate wurde in Vorversuchen für beide Probenformen ein Wert von 7 K/min ermittelt, welcher für die Analytik im Bezug auf die Untersuchungen zum prozessbezogenen Schäumverhalten ebenfalls berücksichtigt wurde.
5.3 Charakterisierung der Systeme

5.3.1 Mechanische Analysen

5.3.1.1 Dynamisch-mechanische Analyse

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur (T_g) sowie des Schub- (G[•]) und Verlustmoduls (G[•]) der gehärteten und geschäumten Proben wurde die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) in Torsion verwendet. Die Proben wurden mit einer rechteckigen Geometrie der Maße ($l \times b \times h$) $30 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ bzw. $30 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ präpariert und mit einem Rheometer RDA III (Rheometric Scientific GmbH, München, Deutschland) untersucht. Die Proben wurden, je nach System, in einem Temperaturbereich von 30 bis 300 °C mit einer Heizrate von 2 K/min bei einer Frequenz (ω_D) von 1 Hz und 0,1 % Deformation (γ) vermessen. Für die T_g Bestimmung wird die Temperatur bei maximalem Verlustmodul (G^{••}_{max}) gewählt.

5.3.1.2 Quasistatische Prüfungen

Die Messungen bei RT entsprechen dem Normklima bei 23 °C und 50 %rh mit mindestens 24 h Probenkonditionierung vorab. Bei den Hochtemperaturmessungen (HT) wurden die Proben in einer auf 100, 150 bzw. 200 °C vorgeheizten Temperierkammer gemessen. Vor Versuchsbeginn wurden die Proben für 5 min darin konditioniert. Es wurden je fünf Proben pro System und Temperatur vermessen. Die Temperaturen wurden in Abstufung zu den T_g-Bereichen der Schäume gewählt, um das mechanische Verhalten unterhalb, nahe am T_g und oberhalb zu ermitteln. Insbesondere bei den Messungen mit erhöhten Temperaturen wurden Einschwingungseffekte beobachtet, weshalb die Bestimmung der Moduli und der Deformation (ϵ) im Nachgang manuell korrigiert werden mussten. Für die Berechnung der von der Schaumdichte unabhängigen spezifischen Steifigkeit bei Druck-(Φ_D) bzw. Biegebeanspruchung (Φ_B), wurde für jede präparierte Probe, Würfel bzw. Stab, vor dem Test die Dichte ermittelt und der erhaltene Modulwert berechnet nach **Gleichung 5-3-1**:

$$\phi_D = \frac{E_D}{\rho_{Probe}} \quad \text{bzw.} \quad \phi_B = \frac{E_B}{\rho_{Probe}} \tag{5-3-1}$$

Aufgrund der vorliegenden Spannungszustände sind die Werte für Φ_B und Φ_D nur innerhalb der Messreihen vergleichbar.

5.3.1.2.1 Druckversuch

Für die Bestimmung der Druckeigenschaften wurden aus den Proben der Probenform 1 Würfel mit einer Größe von $(l \times b \times h)$ 10 × 10 × 10 mm³ präpariert. Die Position der Würfel in der Probe ist exemplarisch in **Abbildung 5.3.1 a** gezeigt.

Diese wurden während der Messung so ausgerichtet, dass eventuell verbliebene Reste der Schaumhaut an Ober- und Unterseite liegen um deren Einfluss gering zu halten. Die Messungen erfolgten mit einem 50 mm Druckteller in Anlehnung an die ISO 844 mit $\varepsilon_{max} = 70$ % und angepasster Vorkraft von 1 N. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 1 mm/min. Bei RT wurde eine Universalprüfmaschine Z050 (Zwick/Roell, Ulm, Deutschland) mit einer 50 kN Kraftmessdose verwendet, für HT-Messungen eine Z020 (Zwick/Roell, Ulm, Deutschland) mit einer 2,5 kN Kraftmessdose.

5.3.1.2.2 Drei-Punkt-Biegeversuch

Für die Ermittlung der Biegeeigenschaften wurden aus den Proben der Probenform 2 je vier Stäbe mit einer Größe von $(l \times b \times h)$ 80 × 10 × 4 mm³ präpariert. Die Position der Stäbe in der Probe ist exemplarisch in **Abbildung 5.3.1 b** gezeigt.

Die Proben wurden dabei, sofern vorhanden, mit entsprechender Außenhaut vermessen, um die Eigenschaften eines geschäumten Bauteils nachstellen zu können. Die Messungen erfolgten in Anlehnung an die ISO 178 mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min und einer Vorkraft von 0,02 N. Für alle Messungen bei RT, 100, 150 und 200 °C, wurde eine Universalprüfmaschine Z020 (Zwick/Roell, Ulm, Deutschland) mit einer 2,5 kN Kraftmessdose verwendet.





Abbildung 5.3.1 a) Probe aus Probenform 1 mit Position der präparierten Würfel (I x b x h) 10 x 10 x 10 mm³ dargestellt in blau;

b) Probe aus Probenform 2 mit Position der präparierten Stäbe (I x b x h) 80 x 10 x 4 mm³ dargestellt in orange. Der schwarze Punkt zeigt die Position der Positionsmarkierung aus der Form, anhand dessen sich die Probenpräparation orientiert hat.

5.3.2 Reaktionskinetik und thermische Analysen

5.3.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Für die Bestimmung des Zersetzungsverhaltens der Carbamate sowie der Reaktionskinetik der Systeme wurden Messungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) mit einem DSC 821 STARe System (Mettler Toledo Inc., Columbus, Ohio, USA) durchgeführt. Das Probengewicht betrug 6-10 mg. Die Basisuntersuchungen der Carbamate sowie der Harzsysteme wurden in einem Temperaturbereich von -30 bis 300 °C mit einer Heizrate von 10 K/min und unter Stickstoffatmosphäre mit 50 ml/min Durchflussrate durchgeführt.

Für die Zersetzungsenthalpie der Carbamate wurde der Endpunkt der Basislinie des ersten Peaks am Scheitelpunkt der Kurve vor dem zweiten Peak, der aus der Amin-Verdampfung resultiert, gesetzt.

Für die Modellfreie Kinetik (MFK) der Harzsysteme wurden 5 und 20 K/min als zusätzliche Heizraten angewendet. Die Simulation wurde mit der Mettler Toledo STARe Software V 13.00a (Build 6917) durchgeführt.

Für weitergehende Untersuchungen hinsichtlich der prozessbezogenen Kinetik, wurden Heizraten von 7 K/min verwendet, welche bei Voruntersuchungen als Heizrate in der Probenform 1 bestimmt wurde. Zusätzliche Messungen wurden zur Prozesssimulation durchgeführt. Hierfür wurden, in Abhängigkeit der Carbamate, Isothermen bei 40, 50 und 60 °C für definierte Zeitintervalle zur Vorvernetzung, zusammen mit anschließenden Isothermen bei 180 °C für 1 h, zum Schäumen und Aushärten, definiert.

Zu beachten ist, dass die Messdaten durch das dynamische Aufschäumen und die dadurch veränderliche thermische Leitfähigkeit zwischen Tiegel und der Probe beeinflusst werden können (siehe Anhang 9.6).

5.3.2.2 Thermogravimetrische Untersuchungen

Für die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde ein TGA/SDTA851e System (Mettler Toledo Inc., Columbus, Ohio, USA) verwendet. Das Zersetzungs- und Verdampfungsverhalten der Carbamate und deren Amine wurde im Bereich von 30 - 350 °C mit einer Heizrate von 10 K/min und 50 ml/min N₂ als Spülgas untersucht. Die Zerfallskinetik wurde anhand isothermer Messungen bei 100, 120, 140, 160 und 180 °C bestimmt. Das Probengewicht betrug 15 mg für Standardmessungen und 35 mg für gekoppelte FTIR Messungen um stärkere Signale im FTIR zu erhalten.

5.3.3 Spektroskopie

5.3.3.1 Kernspinresonanz

Für Kernspinresonanz (NMR) Messungen kamen verschiedene Geräte zum Einsatz. Die ¹³C {¹H} CP MAS Festkörper-NMR Spektren wurden mit einem Avance III Spektrometer (Bruker Biospin GmbH, Rheinstetten, Deutschland) mit einer Protonenresonanzfrequenz von 400 MHz aufgenommen. Die drei Proben wurden je in einen 3,2 mm Zirkonoxid-Rotor gefüllt und auf eine 3,2 mm Dreifach-Resonanzsonde übertragen. Die Spektren wurden bei einer rampenförmigen Kreuzpolarisation und einer Rotationsgeschwindigkeit von 12,5 kHz im magischen Winkel (MAS, 54,74°) aufgenommen. Während der Kontaktzeit von 3 ms wurde die Nutationsfrequenz auf dem ¹H-Kanal linear von 50 - 100 % variiert. [Sak2000] Die maximale Nutationsfrequenz während der Kontaktzeit wurde auf 61,4 kHz auf dem ¹H-Kanal und optimiert für maximale Intensität auf dem ¹³C-Kanal eingestellt. Während der Aufnahme auf dem ¹³C-Kanal wurde das ¹H mittels der Spinal64-Sequenz [Fun2000] bei 70,2 kHz Nutationsfrequenz entkoppelt. Die chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan unter Verwendung von Adamantan als sekundäre Referenz bezogen.

Die ¹⁵N{¹H} CP MAS Festkörper-NMR Spektren wurden mit einem Avance II Spektrometer (Bruker Biospin GmbH, Rheinstetten, Deutschland) mit einer Protonenresonanzfrequenz von 300 MHz aufgenommen. Die drei Proben wurden je in einen 7 mm Zirkonoxid-Rotor gepackt und auf eine 7 mm Dreifach-Resonanzsonde übertragen. Die Spektren wurden bei einer quadratischen Kreuzpolarisation und einer Rotationsgeschwindigkeit von 5 kHz im MAS aufgenommen. Während der Kontaktzeit von 5 ms wurde die Nutationsfrequenz auf dem ¹H-Kanal auf 37,9 kHz und optimiert für maximale Intensität auf dem ¹⁵N-Kanal eingestellt. Während der Aufnahme auf dem ¹⁵N-Kanal wurde das ¹H mittels der Spinal64-Sequenz [Fun2000] bei 55,5 kHz Nutationsfrequenz entkoppelt. Die chemischen Verschiebungen sind auf Nitromethan unter Verwendung von Glycin als sekundäre Referenz bezogen.

¹H Flüssig-NMR Spektren wurden mit einem 500 MHz Spektrometer (Bruker Biospin GmbH, Rheinstetten, Deutschland) in Ethanol-D6 aufgenommen.

5.3.3.2 Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie

Für die Analyse mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) der Carbamate wurde ein Nicolet Nexus 470 FTIR mit einem KBr Strahlenteiler (Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) verwendet. Die Proben wurden mit 32 Scans im Bereich von 600 bis 3500 cm⁻¹ bei Raumtemperatur im Reflektions-Verfahren (ATR-FTIR) vermessen und die Spektren anschließend in Transmissions-Spektren umgewandelt. Die Amine wurden als flüssiger Film und die Carbamate als feine Pulver vermessen.

Für die FTIR-TGA gekoppelte Messung wurde ein Nexus TGA-Interface (Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) verwendet. Das Übergangsrohr wurde auf 250 °C temperiert. In regelmäßigen Abständen wurden Spektren des Gasstroms aufgenommen und mittels des erhaltenen Gram-Schmidt Diagramms mit den TGA-Daten verknüpft.

5.3.4 Weitere Analysemethoden

5.3.4.1 Dichtebestimmung

Die Dichten der (Schaum-)Proben wurden mittels einer Analysewaage des Modells AG245 (Mettler Toledo, Columbus, Ohio, USA), ausgerüstet mit einem Aufbau für Unterwassermessungen nach dem Archimedes-Prinzip, ermittelt. Hierfür wird die Masse der Probe an Luft (m_{Luft}) und unter Wasser (m_{Wasser}) bestimmt. Die Berechnung der Dichte (ρ) erfolgt dann nach **Gleichung 5-3-2**:

$$\rho = \left(\frac{m_{Luft}}{m_{Luft} - m_{Wasser}}\right) * \rho_{wasser} \tag{5-3-2}$$

Die Dichte des Wassers (ρ_{Wasser}) ist temperaturabhängig und wurde dem zum Messsystem vorliegenden Tabellenwerk entnommen.

5.3.4.2 Elementaranalyse

Für die Elementaranalyse (EA) wurde ein UNICUBE (Elemental, Langenselbold, Deutschland) verwendet. Der Messaufbau ermöglicht die Detektion von Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Schwefel (S). Für die Messung wurde das Aufschlussrohr auf 1150 °C und das Reduktionsrohr auf 950 °C geheizt und für 25 s gespült. Alle Proben wurden dreifach vermessen.

Aufgrund der bekannten Edukte in der Synthese wurde im Vorfeld die erhaltene Restmasse (m_r), bestehend aus nicht als C, H, N oder S identifizierten Atomen, bei den Syntheseprodukten als die Masse des enthaltenem Sauerstoffs (O) angenommen.

Zur Berechnung der Anzahl an Atomen eines Elements (n_E) wurden die atomaren Massen der Elemente (M_E) für C = 12.011 g/mol, H = 1.008 g/mol, N = 14.007 g/mol und O = 15.999 g/mol verwendet. [Mor2010]

Für die Erstellung einer Elementarformel der Syntheseprodukte wurde zunächst die bekannte Elementarformel der Amin Edukte zugrunde gelegt, sodass n_E weitgehend bekannt ist. Diese wurde anschließend um die möglichen Reaktanden CO₂ und H₂O erweitert. Am Beispiel der reinen Amine

wurde die Methode zunächst validiert und anschließend auf mögliche Reaktionsprodukte übertragen. Der theoretische prozentuale Gewichtsanteil der einzelnen Elemente (Gew. $\%_{Et}$) an der Molekülmasse (M_M) wurde nach **Gleichung 5-3-3** bestimmt:

$$Gew.\%_{Et} = \frac{n_E \cdot M_E}{M_M}$$
(5-3-3)

Der so erhaltene Gew. $\%_{Et}$ wurde mit den erhaltenen Messwerten (Gew. $\%_{Em}$) verglichen und die prozentuale Differenz für jedes Element (D_E) gebildet nach **Gleichung 5-3-4**.

$$D_E = Gew.\%_{Em} - Gew.\%_{Et}$$
 (5-3-4)

 D_E kann positiv oder negativ ausfallen, weshalb zur Berechnung der prozentualen Gesamtdifferenz für das Molekül aus Theorie und dem Experiment (D_{exp}) nach **Gleichung 5-3-5** diese Werte absolut betrachtet wurden:

$$D_{exp} = |D_c| + |D_H| + |D_N| + |D_o|$$
(5-3-5)

 D_{exp} ermöglicht eine Einschätzung wie wahrscheinlich ein Syntheseprodukt vorliegt. Je höher die prozentuale Abweichung zur vorgeschlagenen Elementarformel ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit einer Übereinstimmung. Da die prozentualen Werte einen Vergleich der Produkte auf Basis unterschiedlicher Molekulargewichte erschweren, wurde zusätzlich aus D_{exp} zusammen mit M_M die konkrete Massendifferenz (m_D) nach **Gleichung 5-3-6** bestimmt:

$$m_D = D_{\text{exp}} \cdot M_M \tag{5-3-6}$$

Dies ermöglicht die Definition eines allgemeinen Grenzwertes für die Zuordnung als Carbamat oder Carbonat. Das im Carbonat zusätzlich enthaltene Wasser (H₂O) erhöht das M_M des Produkts theoretisch um eine Masse von 18,015 g/mol. [Kue2016] Aufgrund von Messungenauigkeiten sowie möglichen Verunreinigungen oder der Möglichkeit, dass beide Spezies vorliegen können, wurde für die Elementaranalyse ein m_D < 6 g/mol festgelegt. Dieser ermöglicht es einen eventuell enthaltenen Anteil an Carbonat oder anderen Verunreinigungen als ausreichend gering einzustufen. Aus dem M_M der ermittelten Elementarformel für das Carbamat lässt sich unter Annahme eines Molekulargewichts von 44,01 g/mol für CO₂ [Kue2016], dessen Gew.% im Carbamat bestimmen nach **Gleichung 5-3-7**:

$$Gew.\%_{CO2} = \frac{M_{CO2}}{M_M} \cdot 100$$
(5-3-7)

5.3.4.3 Pyknometrie

Die Dichte der Carbamate wurde aus je drei Messungen des vorher vermahlenen Pulvers mittels eines AccuPyc 1330 (Micromeritics, Norcross, Georgia, USA) Pyknometers bestimmt. Als Spülgas wurde Helium mit dem Grade 5,0 (Rießner Gase, Lichtenfels, Deutschland) verwendet.

5.3.4.4 Rasterelektronenmikroskopie

Für morphologische Untersuchungen wurden die Proben vor der Messung in der benötigten Form mittels Sägen und / oder Kryo-Bruch präpariert und anschließend mit einem Sputter Coater 108 auto (Cressington, Watford, England) mit Gold (99,9 % Reinheit) beschichtet.

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) Aufnahmen erfolgten zum Teil mit einem JSM 6150 (Jeol, Akishima, Japan) mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und zum Teil mit einem LEO 1530 Feldemissionselektronenmikroskop (Carl Zeiss SMT, Oberkochen, Deutschland) mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV.

Für die spätere Zellauswertung wurde das Programm ImageJ V 1.53a verwendet. Dabei wurde die Zellgröße (Z_g) von jeweils 50 - 100 Zellen ermittelt. Für die Zellverteilung (Z_v) wurde die Anzahl der Zellen (*n*) in den gegebenen Probenquerschnitten (*A*) betrachtet und über den Vergrößerungsfaktor (*M*) berechnet nach **Gleichung 5-3-8**:

$$Z_{V} = \left(\frac{n \cdot M^{2}}{A}\right)^{\frac{3}{2}}$$
(5-3-8)

5.3.4.5 Rheologische Untersuchungen

Das rheologische Verhalten der unterschiedlichen Harzsysteme wurde zum Teil mit einem MCR 301 und zum Teil mit einem MCR 302 Rotationsrheometer (Anton Paar, Graz, Österreich) mit einem Tiegel-Platte (25 mm) Aufbau mit 1 mm Messpalt durchgeführt. Dabei wurde eine Anregungsfrequenz (ω_R) von 1 rad/s und einer Deformation (γ) von 10 % verwendet. Für Standardmessungen wurde eine Heizrate von 2 K/min in einem Temperaturbereich von 25 - 200 °C angewendet. Die Normalkraft wurde dabei auf einen festen Wert definiert ($F_N = 1$), wodurch die Spaltbreite in Abhängigkeit der Expansion variieren kann.

Für isotherme Messungen wurde mit der maximalen Heizrate von 50 K/min auf die Zieltemperatur geheizt und anschließend diese für 1 h gehalten.

Für weitergehende, prozessbezogene Untersuchungen wurde eine Heizrate von 7 K/min verwendet. In Abhängigkeit der verwendeten Carbamate wurden Isothermen bei 40, 50 und 60 °C für definierte Zeitintervalle zur Vorvernetzung, zusammen mit Isothermen bei 180 °C für 1 h zum Schäumen und Aushärten, definiert.

Zu beachten ist, dass die Messdaten durch das dynamische Aufschäumen und möglichem veränderlichen Kontakt zwischen den Platten und der Probe, z.B. durch Umschließen der oberen Platte, CO₂-Blasen oder Herausfließen aus dem Spalt, beeinflusst werden können (siehe Anhang 9.6).

6 Versuchsergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse und deren Diskussion sind in drei Abschnitte unterteilt. Kapitel 6.1 umfasst die Carbamatsynthese und die grundlegenden Eigenschaften der synthetisierten Carbamate. Diese bilden die Basis für die Untersuchungen zum Verschäumen der Epoxid-Carbamat-Systeme (ECS) in Kapitel 6.2. Die mechanischen Eigenschaften ausgewählter Epoxid-Carbamat-Schaumsysteme (ECS) mit unterschiedlichen Basisharzen werden abschließend in Kapitel 6.3 betrachtet. Die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse sowie der quasistatischen Druck- und Biegetests bei unterschiedlichen Temperaturstufen im Bereich RT bis 200 °C werden dabei mit dem jeweils grundlegenden ECS korreliert.

6.1 Synthese und Eigenschaften ausgewählter Carbamate

In diesem Kapitel wird das erste Ziel einer Korrelation zwischen der chemischen Struktur der Amine und deren Synthese- und Zersetzungsverhalten am Beispiel von AEP, DMC und IPDA erarbeitet und die wichtigsten Eigenschaften der Carbamate bestimmt. Diese Ergebnisse sind als Teil einer Publikation [Bet2021-1] weiterführend diskutiert.

6.1.1 Syntheseverhalten der Amine in Ethanol

Die Analyse des Syntheseverhaltens der Amine ist wichtig, um ein grundlegendes Verständnis aufzubauen und die Synthese optimal einstellen zu können. In Vorversuchen wurden, angelehnt an Literaturquellen, verschiedene Lösemittel als auch lösemittelfreie Ansätze untersucht. Die lösemittelfreien Ansätze wiesen nach über 24 h weiterhin einen unvollständigen Umsatz auf. Als Ursache wird hier die durch den Carbamat-Niederschlag zunehmend gehinderte CO₂-Diffusion im Bulk betrachtet, die den Umsatz des verbleibenden Amins verlangsamt. Zudem war das zähe und feucht-klebrige Produkt nur schwer aufzuarbeiten. Daher wurden die weiteren Synthesen in Lösungsmittel durchgeführt. In Vorversuchen wurden mehrere, in der Literatur beschriebene Lösungsmittel evaluiert. Hierzu zählen Toluol, Aceton, Isopropanol, Methylethylketon (MEK), Wasser und technisches Ethanol (EtOH). In EtOH zeigte sich für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Amine AEP, DMC und IPDA das beste Syntheseverhalten in Form eines leicht flockigen Niederschlags. **Abbildung 6.1.1** zeigt exemplarisch den relativen Temperaturverlauf je einer Synthese mit AEP, DMC und IPDA, sowie den einsetzenden homogenen Niederschlag in den Reaktionsgefäßen.



Abbildung 6.1.1 Temperaturverlauf bis 110 min Synthesezeit relativ zur Ausgangstemperatur (T₀) der Synthese mit AEP (schwarz), DMC (blau) und IPDA (orange) mit Temperatur bei Versuchsende (T₃₀₀) sowie angedeuteter Zeitpunkt des Niederschlagsbeginns (> t_N). Der vollständige Verlauf bis Versuchsende bei t = 300 min ist im oberen Graphen gezeigt.

Die Unterschiede in der Ausgangstemperatur der Synthese sind durch die exotherme Mischungsenthalpie der Amine im EtOH, zusammen mit der unterschiedlichen Zeitspanne vom Mischen bis Synthesebeginn begründet. Die Exothermie der Carbamatbildung wurde als Indikator für die Synthesezeit herangezogen. Mit zunehmendem Umsatz sinkt die Reaktionsrate, wodurch das System ab einem bestimmten Zeitpunkt in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur wieder abkühlt. Bei Erreichen der Ausgangstemperatur (T_0) kann demnach davon ausgegangen werden, dass das bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht umgesetzte Amin entsprechend langsam reagiert, da die Wärmefreisetzung geringer ist als der Wärmeverlust des Systems.

Ein entscheidender Faktor ist die Menge an ausgefallenem Carbamat, welches zu einem Festsetzen des Magnetrührers führt. Ab diesem Zeitpunkt sedimentiert der Niederschlag am Boden. Dadurch ist keine Durchmischung mehr gewährleistet und die CO₂-Diffusion nimmt zusammen mit der Reaktionsrate weiter ab. Dies wurde in einen Vorversuch mit einer Synthese über 24 h bestätigt. Die Ausbeute war dabei nicht wesentlich höher als bei 5 h Synthesezeit. Die Synthesezeiten wurden in Anlehnung an die in **Abbildung 6.1.1** erkennbare Temperaturentwicklung sowie den erzielten Ausbeuten zunächst auf 3 h festgelegt. Für den 250 g Ansatz wurde aufgrund der limitierten CO₂-Flussmenge die Synthese auf 5 h erhöht, wodurch die Ausbeute nochmals gesteigert wurde.

Tabelle 6.1.1 fasst die Beobachtungen aus der Synthese, die Zeit bis zum Einsetzen des Niederschlags (t_N), den maximalen relativen Temperaturanstieg (ΔT_{max}) sowie die Zeit bis zur maximalen Temperatur (t_{Tmax}) aus je drei Syntheseversuchen zusammen. Zusätzlich ist die

65

maximale theoretische Ausbeute an Carbamat (m_{Ct} nach Gleichung 5-1-1) sowie die Spanne der experimentell minimal und maximal erreichten Ausbeute (me), resultierend aus den je drei kleinen Ansätzen unter Verwendung von 14 g Amin, angegeben. Im Fall des IPDA auch für die 250 g Amin Ansätze. Die Beobachtungen und deren zeitliche Zuordnung wurden aus den Videoaufzeichnungen der Experimente entnommen.

Niederschlags (t _N) und bis zur maximalen Temperatur (t _{Tmax}) sowie den maximal relativen Temperaturanstieg (ΔT _{max}). Zusätzlich ist die maximale theoretisc Ausbeute (m _{ct}) und die experimentelle Ausbeute (m _e) für drei Ansätze basierend a 14 g Amin gegeben. Bei IPDA sind m _{ct} und m _e zusätzlich für 250 g Amin gegeben.							
Amin	Beobachtungen und Zeitraum	t _N [min]	ΔT _{max} [°C]	t _{Tmax} [min]	m _{Ct} [g]	m _e [g]	
AEP	Klare Lösung wird gelblich nach 19 ± 2 min und behält Farbe bei	32 ± 1	15 ± 1	15 ± 1	18,8	12,9 – 14,8	
DMC	Leichte Braunfärbung zu Beginn hellt auf nach Überschreiten von t_N	12 ± 1	18 ± 1	20 ± 2	18,8	12,0 - 15,7	
IPDA	Klare Lösung ohne Veränderung	13 ± 1	16 ± 1	16 ± 1	17,6 314,2	13,3 – 14,5 217,2 - 292,4	

Tabelle 6.1.1 Beobachtungen während der Synthese, die Zeiten bis zum Einsetzen des

Die hohen Abweichungen von m_{Ct} zu m_e resultieren aus mehreren Faktoren. Als Hauptursache wird die beschriebene gehemmte Reaktion durch Sedimentation nach Blockieren des Magnetrührers bei fortgeschrittener Reaktion betrachtet. Hinzu kommen Materialverluste während der Aufarbeitung. Die Verlängerung der Synthesezeit von 3 h auf 5 h im Fall des 250 g IPDA Ansatzes zeigt bei zusätzlich optimierter Durchmischung eine me von 292,4 g B-IPDA, was einer Ausbeute von 93 % bezogen auf m_{Ct} entspricht.

Die einsetzende Gelbfärbung bei AEP während der Synthese wurde nicht näher untersucht, da diese mit der EtOH-Phase bei der Aufarbeitung ausgewaschen wird. Die Braunfärbung bei der Synthese mit DMC resultiert aus der Farbgebung des DMC selbst, weshalb diese über die Zeit mit steigendem Umsatz zu weißem B-DMC abnimmt. Eine verbleibende, leicht bräunliche Färbung der ausgewaschenen EtOH-Phase zeigt einen nicht vollständigen Umsatz an. Im Fall des IPDA lässt sich dieser durch eine leichte Schlierenbildung in der ausgewaschenen EtOH-Phase erkennen sowie einem erneuten Niederschlag nach 24 - 48 h durch eine Reaktion mit verbliebenem gelöstem CO₂ in der ausgewaschenen EtOH-Phase. Dieser Niederschlag wies andere Charakteristika im FTIR auf, weshalb dieser nicht für weitere Experimente verwendet wurde.

Die Syntheseverhalten von DMC und IPDA weisen deutliche Ähnlichkeiten auf. Dies ist auf Ähnlichkeiten in der molekularen Struktur zurückzuführen. Beide weisen je zwei primäre Aminogruppen auf, die vergleichbar schnell mit CO₂ reagieren können. Dies ist an einem Abfallen der Reaktionstemperatur nach etwas mehr als 1 h unter T₀ erkennbar. Zudem gilt bei beiden Systemen $t_N < t_{Tmax}$, was ebenfalls auf eine schnelle Carbamat-Bildung und entsprechendes Anwachsen von Carbamat-Agglomeraten hinweist. Die t_N unterscheidet sich im Rahmen der Toleranz kaum. Die Unterschiede in der ΔT_{max} können auf erwartete Unterschiede in der freiwerdenden Gitterenthalpie während der Bildung der Carbamatsalze zurückgeführt werden. Die Gitterenergien der Carbamate wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

AEP unterscheidet sich im Syntheseverhalten von DMC und IPDA. Es weist auf molekularer Ebene eine primäre, eine sekundäre und eine tertiäre Aminogruppe auf. Das primäre Amin ist über eine Methylverbrückung an den starren Piperazinring gebunden, der wiederum das sekundäre Amin sowie ein weiteres, für die Carbamatbildung nicht relevantes, tertiäres Amin enthält. Die t_{Tmax} ist hier am geringsten, was auf eine schnelle Reaktion hinweist. Die Tatsache, dass $t_N > t_{Tmax}$ gilt, deutet wiederum auf einen komplexen Reaktionsmechanismus zur Ausbildung des Carbamatsalzes hin, der erst verzögert zur Beobachtung von größeren Agglomeraten bei t_N führt. Dies liegt unter anderem darin begründet, dass das CO_2 theoretisch sowohl an das primäre, als auch an das sekundäre Amin anlagern kann, wobei jeweils unterschiedliche sterische und kinetische Effekte zum Tragen kommen. Auch die nicht näher analysierte Nebenreaktion die zur Gelbfärbung in der EtOH-Phase führt, lässt einen Einfluss auf die Gesamtenthalpie erwarten. Weitere Details zum Syntheseverhalten der Amine AEP, DMC und IPDA können der entsprechenden Publikation [Bet2021-1] entnommen werden.

6.1.2 Strukturanalyse der Syntheseprodukte

Als ersten Anhaltspunkt für die Qualitätskontrolle der Syntheseprodukte, sowie die allgemeine chemische Struktur, wurden die FTIR-Spektren herangezogen. Aufgrund von ähnlichen Signalbanden von Carbamaten und Carbonaten sowie einer nicht ausreichend detaillierten Strukturanalysemöglichkeit bei dieser Methode, wurden ergänzend Elementaranalysen (EA) und NMR-Messungen durchgeführt. Das kombinierte resultierende Gesamtbild ermöglicht es, zukünftig bereits aus den FTIR-Spektren die Carbamate zu identifizieren.

Die EA wurde als schnelle und einfache zusätzliche Analyse herangezogen. Da das Sauerstoffatom (O) dabei nicht direkt nachgewiesen werden kann, wird die Restmasse (m_r), ausgehend von den Edukten bei der Synthese, als dieses angenommen. Eine Unterscheidung von Carbamat und

Carbonat basiert dabei auf dem zusätzlichen H2O in der Carbonatstruktur, wodurch dessen atomare
Zusammensetzung variiert und das Molekulargewicht (M _M) um 18,02 g/mol größer als das des
Carbamats ist. Die ermittelte Massendifferenz (mD) zu der angenommenen Carbamatstruktur aus
der vorgeschlagenen Elementarformel muss entsprechend << 18,02 g/mol sein. Tabelle 6.1.2 fasst
die Ergebnisse der Elementaranalyse für die Edukte AEP, DMC und IPDA sowie die der
Syntheseprodukte B-AEP, B-DMC und B-IPDA aus den kleinen Ansätzen zusammen.

Gew.% Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N), sowie der Restmasse (m _r). Des Weiteren ist je ein aus dem Massenverhältnis resultierender Vorschlag für die Elementarformel, dessen Molekulargewicht (M _{EV}) und die Massendifferenz des experimentellen Werts (m _D) genannt, sowie dessen errechneter AHEW.								
Molekül	H [Gew.%]	C [Gew.%]	N [Gew.%]	m _r [Gew.%]	Vorschlag Elementar- formel	M _{EV} [g/mol]	m _D [g/mol]	AHEW [g/eq]
AEP	11,43	52,54	31,42	4,61	$C_{6}H_{15}N_{3}$	129,21	11,93	43,07
B-AEP	8,58	48,30	24,05	19,08	$C_7H_{15}N_3O_2$	173,22	2,10	57,74
DMC	12,20	60,74	21,77	5,29	$C_{7}H_{16}N_{2}$	128,22	13,56	32,05
B-DMC	9,68	54,20	14,39	21,72	$C_8H_{16}N_2O_2$	172,23	4,08	43,06
IPDA	12,84	68,05	16,13	2,99	$C_{10}H_{22}N_2$	170,30	3,47	42,58
B-IPDA	10,39	60,54	12,77	16,30	$C_{11}H_{22}N_2O_2$	214,31	5,85	53,58

Tabelle 6.1.2 Ergebnisse der Elementaranalyse für die Synthese Edukte und Produkte für die

Für die reinen Amine wurden teils hohe m_r und m_D ermittelt. Diese korrelieren nicht unmittelbar miteinander und sind daher, neben der Aufnahme von H2O durch die hygroskopischen Eigenschaften, auch durch bereits aufgenommenes CO₂ oder zusätzliches N₂ aus der Luft sowie durch den nicht hundertprozentigen Reinheitsgrad der Amine selbst, zu erklären. Bei den Syntheseprodukten ist im Vergleich zu den reinen Aminen ein höheres m_r erkennbar, was durch den gezielt eingebrachten Sauerstoff aus dem CO₂ begründet ist. Dies ist im Einklang mit den geringen m_D unterhalb des gesetzten Grenzwertes von 6 g/mol für alle Syntheseprodukte, woraus eine gute Übereinstimmung der in der Probe enthaltenen Elemente mit dem Molekulargewicht der vorgeschlagenen Elementarformel (M_{EV}) für das jeweilige Carbamat abgeleitet werden kann. Die verbliebenen Abweichungen sind ein möglicher Hinweis auf Spuren von enthaltenem Carbonat oder weiteren Verunreinigungen, beispielsweise durch mögliche Nebenreaktionen mit dem enthaltenen MEK.

Für eine genauere Strukturaufklärung der in der EA ermittelten Carbamate wurden die Syntheseprodukte mittels ¹H flüssig NMR, ¹³C{¹H} CP MAS und ¹⁵N{¹H} CP MAS NMR untersucht. Eine wichtige Fragestellung, die dabei näher betrachtet werden soll, ist, an welchem Amin die CO₂-Anlagerung stattfindet. Sowohl bei DMC als auch bei IPDA weisen die beiden Aminogruppen eine unterschiedliche chemische und / oder sterische Umgebung auf. Im Fall des AEP steht das primäre und das sekundäre Amin als möglicher Reaktionspartner zur Verfügung. Die hierfür relevanten ¹³C und ¹⁵N Spektren sind in **Abbildung 6.1.2 und Abbildung 6.1.3** gezeigt.

Aus den ¹³C-Spektren sind typische Resonanzen einer Carbonatstruktur im Bereich 160 bis 165 ppm erkennbar. [Kue2016] Die ¹⁵N-Spektren zeigen typische Resonanzen von Carbamatstrukturen im Bereich von -280 bis -310 ppm. In beiden Fällen beeinflusst die chemische Umgebung am N-Atom die chemischen Verschiebungen, wodurch primäre aliphatisch und zyklisch gebundene Amine, sowie die CO₂-Anbindung daran unterschieden werden können. Des Weiteren sind in den ¹⁵N-Spektren die Resonanzen von R-NH₃⁺ Gruppen im Bereich von -335 ppm mit ähnlicher Intensität für B-AEP, B-DMC und B-IPDA zu finden. Dies deutet darauf hin, dass jeweils nur eine Aminogruppe das CO₂ aufnimmt, während die andere das Proton puffert. Im Fall des B-AEP ist auch das tertiäre Amin im Bereich -345 ppm identifizierbar. Eine Beteiligung an der Reaktion, im Gegensatz zu den Studien von Ren *et al.* [Ren2015-1] [Ren2015-2], sowie von Annahmen aus früheren eigenen Studien [Bet2019], kann ausgeschlossen werden.



Abbildung 6.1.2 ¹³C{¹H} CP MAS NMR Spektren mit einer Zuordnung der C-Atome aus dem CO₂ anhand der chemischen Verschiebung (d).



Abbildung 6.1.3 ¹⁵N{¹H} CP MAS NMR Spektren mit einer Zuordnung der atomar unterschiedlich umgebenen N-Atome anhand der chemischen Verschiebung (d).

Aus den ¹³C-Spektren kann zwischen R-NH- CO_2^- und R₂-N- CO_2^- unterschieden werden. Bei B-DMC und B-IPDA sind ausschließlich R-NH- CO_2^- möglich, die sich, bedingt durch unterschiedliche induktive Effekte von R, in der Verschiebung um 1 ppm unterscheiden. Bei B-AEP ist im Vergleich dazu eine Hochfeldverschiebung um 2-3 ppm erkennbar. Ursache hierfür ist die leicht höhere Abschirmung des C-Atoms, wie sie bei einer R₂-N- CO_2^- -Struktur gegeben ist.

Aus den ¹⁵N-Spektren kann für alle drei Moleküle eine identische R-NH₃⁺ Verschiebung festgestellt werden. Das Fehlen eines Signals für R₂-NH₂⁺ mit einer zu erwartenden Tieffeldverschiebung bestätigt die aus dem ¹³C bereits abgeleitete R₂-N-CO₂⁻-Struktureinheit für B-AEP. Für B-IPDA ist eine Hochfeldverschiebung um 19 ppm der R-NH-CO₂⁻ Gruppe im Vergleich zu B-DMC erkennbar. Dies ist ein Indikator, dass die R-NH-CO₂⁻ über die Methylengruppe mit dem Cyclohexanring verbunden ist, da eine direkte Anbindung an den Cyclohexanring der Verschiebung des B-DMC, welches ausschließlich am Cyclohexanring gebundene N-Gruppen besitzt, näher kommen würde. Die vergleichsweise breiten Signale des B-DMC deuten darauf hin, dass die beiden nahezu identisch abgeschirmten Aminogruppen statistisch entweder R-NH₃⁺ oder R-NH-CO₂⁻ ausbilden und durch bis zu acht Konformere die Peaks aufweiten.

Die ¹³C und ¹⁵N NMR-Analyse ergibt somit eindeutige Strukturmerkmale für B-AEP und B-IPDA. Eine weitere wichtige Fragestellung ist, ob wirklich ein ionisches Carbamatsalz vorliegt oder doch eine Protonenumlagerung zu einer neutralen Carbamidsäure stattfinden kann. Das hierfür betrachtete ¹H flüssig NMR Spektrum ist in **Abbildung 6.1.4** gezeigt.



Abbildung 6.1.4 ¹H flüssig NMR Spektrum mit markierten Ethanol-D6 (E-D6) Referenzbanden sowie dem schraffiert markierten Bereich einer säuretypischen H-Verschiebung.

Aufgrund der bereits wesentlichen Erkenntnisse aus den ¹³C und ¹⁵N-Spektren wurde der Bereich zwischen 1 und 6 ppm nicht näher betrachtet. Von Interesse ist die Abwesenheit eines Peaks im Signalbereich von 9 bis 11 ppm, die bestätigt, dass keine Carbonsäurederivate gebildet wurden. Diese können entsprechend als Nebenprodukt ausgeschlossen werden.

Anhand der Ergebnisse aus EA und NMR können die markanten Banden in den FTIR-Spektren eindeutig den herausgearbeiteten Strukturmerkmalen der Carbamate zugeordnet werden. Diese sind in den folgenden Abbildungen jeweils spezifisch mit charakteristischen Banden für (B-)AEP (Abbildung 6.1.5), (B-)DMC (Abbildung 6.1.6) und (B-)IPDA (Abbildung 6.1.7) aufgezeigt.

Für B-AEP kann die aus dem NMR erarbeitete Struktur mit einer CO₂-Anlagerung am sekundären Amin des Piperazinrings durch das Fehlen einer für eine Carbamatbildung am primären Amin typischen N-H Bande im Bereich 3500 - 3300 cm⁻¹ bestätigt werden. Diese Bande ist im Fall des B-DMC und B-IPDA vorhanden, was eine sekundäre N-H Bindung bestätigt.



Abbildung 6.1.5 FTIR-Spektren und chemische Strukturen des Edukts AEP sowie des Produkts B-AEP mit Zuordnung charakteristischer FTIR-Banden.

Für B-DMC ist Bande im Bereich 3500 - 3300 cm⁻¹ breit im Vergleich zu dem einem scharfen Signal bei B-IPDA. Die höhere Peakbreite ist ein Hinweis auf das bereits aus dem NMR vermutete Vorhandensein mehrerer Konformere am Cyclohexanring bei B-DMC, die das Signal aufweiten.



Abbildung 6.1.6 FTIR-Spektren und chemische Strukturen des Edukts DMC sowie des Produkts B-DMC mit Zuordnung charakteristischer FTIR-Banden.

Bei B-IPDA sind keine Konformere zu erwarten, was in einem scharfen Signalpeak bei 3465 cm⁻¹ resultiert. Dies bestätigt eine definierte Struktur, die nur bei einer Anlagerung des CO_2 an das methylenverbrückte Amin resultieren kann, wie auch bereits im NMR herausgearbeitet wurde.



Abbildung 6.1.7 FTIR-Spektren und chemische Strukturen des Edukts IPDA sowie des Produkts B-IPDA mit Zuordnung charakteristischer FTIR-Banden.

Allgemein kann entsprechend für alle Amine eine erfolgreiche Umsetzung im FTIR anhand des Verschwindens der beiden charakteristischen NH₂-Banden im Bereich 3500 – 3200 cm⁻¹, sowie einer neuen, breiten Schulter im Bereich 2000-3200 cm⁻¹ und mehreren neuen Peaks im Bereich 1700-1250 cm⁻¹, festgestellt werden. Eine Verschiebung der C-H Gerüstschwingungen ist durch den Unterschied der Aggregatzustände, flüssig bei den Aminen und fest bei den Carbamaten, während den Messungen zu erklären. Eine genauere Zuordnung der wichtigsten charakteristischen Banden und Bereiche für die Amine und der Carbamate ist in **Tabelle 6.1.3** zusammengefasst.

Tabelle 6.1.3Zuordnung der FTIR-Banden und entsprechenden Wellenzahlen bzw. Bereichen für
die Amine und deren Carbamate. Das Vorhandensein (+) oder Fehlen (-) eines
charakteristischen Signals ist entsprechend markiert. Die Zuordnung der
Wellenzahlen erfolgte mittels geeigneter Literatur. [Coa2006] [Dan2011] [Kue2016]
[Ren2015-1] [Ren2015-2] [Sci2022]

Wellenzahl oder Bereich [cm ⁻¹]	Zuordnung	AEP	B-AEP	DMC	B-DMC	IPDA	B-IPDA
3500 - 3300	sek. N-H Streckschwingung	-	-	-	+	-	+
3500 - 3200	Assym. NH ₂ Streckschwingung	+	-	+	-	+	-
3000 - 2600	C-H Streckschwingung	+	+	+	+	+	+
3300 - 2000	mehrfach -NH ₃ ⁺ Oberton (Schulter)	-	+	-	+	-	+
1600 - 1590	-NH ₂ Deformation vibrierend	+	-	+	-	+	-
1630 - 1610	$-\mathrm{NH_3}^+$ assym. Streckschwingung	-	+	-	+	-	+
1700 - 1250	Überlagerung mehrerer Banden aus -NH ₃ ⁺ , -C=O, -N-CO ₂ ⁻ , C-H,	-	+	-	+	-	+
1500 - 1300	C-H Deformation vibrierend	+	+	+	+	+	+
1150 - 1110	C-N-C Streckschwingung	+	+	-	-	-	-
1100 - 1000	C-C Cyclohexan Gerüstschwingung	-	-	+	+	+	+
1000	Piperazin Gerüstschwingung	+	+	-	-	-	-
850 - 800	-NH ₂ Biegeschwingung, breit	+	-	+	-	+	-
850 - 800	-NH ₃ ⁺ wippend Vibration, scharf	-	+	+	+	+	+

Anhand der ermittelten Elementarformel, sowie der chemischen Struktur, lässt sich ein CO₂-Gehalt für B-AEP von 26 Gew.%, für B-DMC von 26 Gew.% und von B-IPDA von 21 Gew.% berechnen. Die pyknometrisch ermittelten Dichten der Carbamate sind 1,26 g/mol für B-AEP, 1,18 g/mol für B-DMC sowie 1,26 g/mol für B-IPDA.

6.1.3 Bestimmung der Zersetzungseigenschaften

Zersetzungseigenschaften der Carbamate bilden die Grundlage für Die den späteren Schäumprozess. Die Zersetzungsenthalpie wird aus DSC Messungen bestimmt, der Zersetzungspunkt und die Zersetzungsrate via TGA. Für eine Analyse der Zersetzungsprodukte wurden zusätzlich TGA-FTIR gekoppelte Messungen durchgeführt. Abbildung 6.1.8 fasst die DSC Thermogramme für die Carbamate B-AEP, B-DMC und B-IPDA zusammen.



Abbildung 6.1.8 DSC Thermogramme für die Carbamate a) B-AEP, b) B-DMC und c) B-IPDA mit markierten Bereichen für die Integration sowie charakteristischen Temperaturen.

Die wichtigste Information aus den Thermogrammen ist die Bestätigung der Endothermie bei der Zersetzung der Carbamate und deren Intensität (ΔH_z). Diese ist individuell bei jedem der Carbamate. Der Zersetzungspeak bei B-AEP und B-IPDA ist schmal mit je einer kleinen Schulter. Der Peak bei B-DMC ist im Vergleich dazu breiter, was auf die unterschiedlichen Konformere und deren Unterschiede in der Temperaturstabilität zurück geführt werden kann.

Der zweite Peak bei höheren Temperaturen (T_{P2}) wird dem Verdampfen der verbliebenen Aminreste zugeschrieben. Die wichtigsten charakteristischen Werte der DSC sind in **Tabelle 6.1.4** zusammengefasst.

Die aus der TGA Messung erhaltenen Kurven sind zusammen mit den Spektren der TGA-FTIR gekoppelten Messungen in **Abbildung 6.1.9** gezeigt. Für die Identifizierung der Amine im Abgasstrom der TGA in der FTIR-Analysekammer wurden die C-H Streckschwingungen im Bereich $3000 - 2600 \text{ cm}^{-1}$ herangezogen. Aus den charakteristischen Signalen des CO₂ in den Bereichen 3750 - 3600, 2400 - 2300 und $650 - 500 \text{ cm}^{-1}$ [Dan2011] [Ric2012] wurde aufgrund der Signalstärke der Bereich $650 - 500 \text{ cm}^{-1}$ für die Identifizierung gewählt.

Der 1 % Masseverlust wird als Zersetzungsbeginn der Carbamate definiert und beschreibt im Fall der Amine das Einsetzen der Verdampfung. Die erste Ableitung zeigt bei M_D die Temperaturen mit der höchsten Masseverlustrate und die zweite Ableitung bei M_{DD} den Endpunkt des jeweiligen Abbauschrittes. Diese Punkte sind für das Verständnis des Zersetzungsverhaltens wichtig um die Dauer eines Zersetzungsabschnittes einordnen zu können. Die FTIR-Spektren wurden bei M_D näher betrachtet, um die Zersetzungsprodukte der jeweiligen Zersetzungsabschnitte zuzuordnen. Hier lässt sich für alle Carbamate erkennen, dass zu Beginn in den ersten beiden Abbaustufen im Wesentlichen das CO₂ freigesetzt wird. Zusätzlich kann ein gewisser Anteil an verdampfenden Amin detektiert werden. Gleichzeitig bestätigt sich für den dritten Abbauschritt, dass hier überwiegend das Amin verdampft und nur wenige CO₂-Reste freigesetzt werden, bzw. im Gasstrom verblieben sind. Die Spektren bei M_D3+ sind aufgrund des langsamen Transportes der Amine im Gastrom, verglichen mit dem CO₂, kurz nach M_D3 aufgenommen. Zum eigentlichen Zeitpunkt M_D3 waren keine oder nur schwache Signale im FTIR erkennbar. Die wichtigsten charakteristischen Werte der dynamischen TGA-Messungen sind in **Tabelle 6.1.4** zusammengefasst.

Anhand isothermer TGA-Messungen wurde die Zerfallsrate im ersten Abbauschritt der Carbamate bei relevanten Temperaturen bestimmt und ist in **Abbildung 6.1.10a** gezeigt. Zusätzlich wurde der Einfluss des im TGA-FTIR beobachteten Verdampfen des Amins im ersten Abbauschritt ($t_I - tM_{DD}1$) untersucht. Hierfür wurden die Eckpunkte der Abbaustufe mit der Zeit bis zum theoretischen Masseverlust des CO₂ (t_{CO2}) korreliert, unter Berücksichtigung der Zeit bis zum Erreichen des M_D1 (tM_D1) wie in **Abbildung 6.1.10b** dargestellt.

Die Zersetzungsrate ist für B-DMC bei allen untersuchten Temperaturen signifikant höher im Vergleich zu B-AEP und B-IPDA, die beide ähnliche Werte bei 80 °C aufweisen und bis 180 °C leicht divergieren. Die Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsrate lässt sich im untersuchten

Bereich durch einen linearen Fit abbilden. Dessen Steigung ist bei B-DMC ebenfalls höher als bei B-AEP und B-IPDA. Die relevanten Werte sind in **Tabelle 6.1.4** aufgeführt.



Abbildung 6.1.9 a-c) TGA Kurven der Amine und Carbamate mit angegebener Temperatur des 1 % Masseverlusts, der Temperaturen bei den Maxima der ersten (MD) und zweiten (MDD) Ableitung sowie der Restmasse bei MDD3;

d-f) FTIR-Spektren bei MD1 und 2 sowie MD3+ der TGA-FTIR gekoppelten Messungen der Carbamate mit dem jeweiligen Amin als Referenz.



Abbildung 6.1.10 a) Ermittlung der Carbamat-Zerfallsrate der Carbamate bei unterschiedlichen T
 b) Abschätzung des Einflusses der CO₂-Freisetzung und verdampfendem Amin auf die Messergebnisse. Der erste Abbauschritt wird definiert als die Zeitspanne zwischen t_i-tM_{DD}1 (zwischen Diamantmarkern). Des weiteren sind die Zeitpunkte der ersten Maxima der ersten Ableitung (tM_D1 – Dreieck) und die Zeitpunkte des theoretischen CO₂ Masseverlustes (tCO₂ – Stern) gezeigt.

Der Versatz des Beginns des ersten Abbauschrittes (t_1) vom Nullpunkt in **Abbildung 6.1.10b** ist durch eine anfängliche Zunahme der Masse auf bis zu 109 % nach Einsetzen der Probe aufgrund von Kondensations- und Adsorptionseffekten begründet. Der Zeitpunkt t_1 beschreibt den Zeitpunkt, bei dem die Messkurve zurück auf den 100 % Wert gefallen ist. Die Bestimmung der CO₂-Freisetzungsrate im ersten Abbauschritt ist am genauesten, wenn tM_D1 innerhalb des $t_1 - tM_{DD}1$ liegt und t_{CO2} höher ist als $tM_{DD}1$. Dadurch ist sichergestellt, dass die Freisetzung des CO₂, die hauptsächlich stattfindende Aktion ist und nur geringe Mengen an Amin zeitgleich verdampfen. Für B-DMC und B-IPDA ist dies gegeben. Bei B-AEP ist bis 140 °C ein größerer Einfluss von verdampfendem Amin auf die bestimmte Zerfallsrate zu erwarten. Im späteren Schaumsystem reagiert das Amin mit dem Epoxidharz und es wird angenommen, dass nur geringe Anteile Amin komplett aus dem System entweichen und dadurch nicht mit dem Epoxidharz reagieren können.

Die unterschiedlichen Zersetzungsenthalpien sind unter anderem auf die spezifischen Gitterenergien der Carbamate zurückzuführen, die maßgeblich die physikalischen Eigenschaften bestimmen [Rie2011], im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht näher betrachtet wurden. Als Ursache für die geringe T_z bei B-DMC im Vergleich zu B-IPDA ist die höhere molekulare Flexibilität am Cyclohexanring durch den geringeren Substitutionsgrad, der in Verbindung mit inhomogeneren Kristallstruktur eine einfachere thermische Anregung begünstigt. Das B-AEP weist durch den Piperazinring nochmals eine geringere molekulare Flexibilität auf, was zur höchsten T_z im Vergleich führt.

Methode	Charakteristische Eigenschaft	B-AEP	B-DMC	B-IPDA	
DSC	Zersetzungsenthalpie (ΔH_Z) [J/g]	747	642	546	
DSC	Zersetzungsbeginn (T _z)* [°C]	84	55	76	
TGA	Zersetzungsbeginn (T _Z)* [°C]	77	57	70	
TGA	Zerfallsrate (R _z) 100 °C [%/s]	0,03	0,12	0,03	
TGA	Zerfallsrate (R _z) 120 °C [%/s]	0,08	0,22	0,07	
TGA	Zerfallsrate (Rz) 140 °C [%/s]	0,17	0,30	0,13	
TGA	Zerfallsrate (Rz) 160 °C [%/s]	0,22	0,43	0,19	
TGA	Zerfallsrate (Rz) 180 °C [%/s]	0,32	0,50	0,27	
	Genauigkeit bei Bestimmung der	schlecht bis 140 °C		gut für alle T	
TGA	Zerfallsraten im untersuchten Bereich (qualitativ für die fünf Temperaturen)	gut ab 160 °C	gut für alle T		

 Tabelle 6.1.4
 Zusammenfassung der charakteristischen Zersetzungseigenschaften ermittelt aus den DSC und TGA Messungen.

* Unterschied TGA + DSC aufgrund der unterschiedlichen Messmethoden selbst sowie der Probengewichte

Für die Zerfallsraten spielten zusätzlich die ausgebildeten Kristallstrukturen eine Rolle. Die Mischung aus verschiedenen Konformeren bei B-DMC führt zu heterogenen Kristallgittern, wodurch diese instabiler sind und leichter aufgebrochen werden können. Bei B-IPDA und B-AEP werden aufgrund der höheren Einheitlichkeit in der Molekularstruktur homogener ausgebildete Kristallgitter (FTIR und NMR) erwartet. Diese führen zu der beobachteten, geringeren Zerfallsrate.

Die Stabilität gegenüber Wasser wurde ebenfalls untersucht, da dies in der Literatur als Beschleuniger für den Zerfall aufgeführt wird. [Wel1966] B-AEP zerfällt bei Zugabe von Wasser rasch unter Gasentwicklung, entsprechend dem Freisetzen des CO₂. Zurück bleibt eine stark basische Lösung aus Wasser und AEP. Bei B-IPDA und B-DMC wurde nach Zugabe von Wasser keine Gasentwicklung und nur ein mäßiger pH-Wert Anstieg beobachtet. Die Carbamatpulver sinken zu Boden und zeigen nach über 365 d keinen Zerfall.

Eine mögliche Weiterreaktion mit Wasser zu Carbonaten wurde im Rahmen der Arbeit nicht näher untersucht.

6.1.4 Zwischenzusammenfassung zur Synthese und Eigenschaften der Carbamate

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Amine, AEP, DMC und IPDA, sind die wesentlichen Aspekte für die Synthese erfolgreich erarbeitet worden (Kapitel 6.1.1). Mit EtOH als Lösungsmittel konnte in den Versuchsreihen ausgehend von 14 g Amin die Exothermie bei der Carbamatbildung nachverfolgt sowie erste Kennwerte für den Temperaturverlauf und der Niederschlagsbildung erarbeitet werden. Die Strukturähnlichkeit von DMC und IPDA resultiert in einem vergleichbaren Syntheseverhalten. AEP zeigt aufgrund seiner abweichenden Molekularstruktur ein abweichendes Verhalten. Die Synthesezeit wurde anhand der Temperaturprofile über die Reaktionszeit auf 3 h, bzw. 5 h für die späteren 250 g IPDA Ansätze festgelegt. Problematisch im experimentellen Versuchsaufbau sind das Festsetzen des Magnetrührers mit steigendem Umsatz sowie das Verdunsten von EtOH. Die gehinderte Durchmischung reduziert den Gesamtumsatz, der auch nach 24 h nicht das theoretische Maximum erreicht. Eine spätere Optimierung der 250 g B-IPDA Ansätze konnte die Ausbeute auf bis zu 93 % nach 5 h steigern.

Die Strukturanalyse erfolgte durch eine Kombination aus EA, FTIR und NMR (Kapitel 6.1.2). Eine ionische Carbamatsalz-Struktur wurde dabei für alle Syntheseprodukte bestätigt. Mittels der EA konnten die Elementarformeln der Carbamate bestätigt sowie deren Reinheit und CO₂-Gehalt bestimmt werden. Die NMR-Analyse ermöglichte die Identifikation der genauen chemischen Struktur bei B-AEP und B-IPDA. Für B-DMC wurde das Vorliegen einer Mischung verschiedener Konformere festgestellt. Diese Erkenntnisse wurden für die Auswertung der FTIR-Spektren herangezogen, wodurch eine eindeutige Zuordnung erfolgen konnte.

Für die Untersuchung des Zersetzungsverhaltens wurden DSC, TGA und TGA-FTIR gekoppelte Analysen durchgeführt und ausgewertet (Kapitel 6.1.3). Für alle Carbamate wurde ein endothermes Zersetzungsverhalten in der DSC bestätigt. Die TGA Analyse zeigt eine thermische Stabilität des B-AEP und B-IPDA von über 60 °C, während B-DMC bereits knapp unterhalb zerfällt. Die Zerfallsrate im ersten Abbauschritt bei B-DMC ist im untersuchten Temperaturbereich von 100 - 180 °C deutlich höher als die von B-AEP und B-IPDA, die beide ähnliche Raten aufweisen.

In der TGA-FTIR wurde der Einfluss des Verdampfens von Amin auf die Zerfallsrate während des ersten Abbauschrittes untersucht. Dabei wurde nur für B-AEP ein leichter Einfluss bei Temperaturen bis 140 °C nachgewiesen, darüber ist der Einfluss vernachlässigbar.

Somit konnte ein Einfluss der chemischen Struktur der Amine und deren Carbamate auf das Synthese- und Zersetzungsverhalten aufgezeigt werden. Die erarbeiteten Erkenntnisse bilden die Grundlage für weitere Forschungen und Optimierungen mit den untersuchten, sowie weiteren Aminen und deren Carbamaten.

6.2 Verschäumen von Epoxid-Carbamat-Systemen

In diesem Kapitel wird zunächst das grundlegende Schäumverhalten mittels kinetischer Untersuchungen aller drei Carbamate bei der Reaktion mit DGEBA untersucht. Anschließend wird beim Härterblend-System IPDA/B-IPDA die Optimierung des Schäumprozesses und der Schaummorphologie mittels Vorvernetzung durch homologe Härterblends erarbeitet. In einem weiteren Schritt wird die Übertragbarkeit des Konzepts der Vorvernetzung auf zwei weitere Epoxid-Harze, EN und TGPAP, untersucht. Teile der Ergebnisse aus diesem Kapitel sind in Publikationen [Bet2021-1] [Bet2021-2] weiterführend diskutiert. Im Folgenden werden die wichtigsten Aspekte zusammengefasst.

6.2.1 Untersuchung des Schäumverhaltens der Carbamate am Beispiel von DGEBA-Epoxid Harz

6.2.1.1 Direktes Verschäumen der Carbamate mit DGEBA

Das direkte Verschäumen bei isothermer Temperatur bietet einen einfachen Prozess, der einen grundlegenden Einblick in das Schäumverhalten der Carbamate ermöglicht. Für die Schäumexperimente wurde der Füllgrad der Form auf 30%, entsprechend einer avisierten Schaumdichte (ρ_{Pa}) von 350 kg/m³, festgelegt. Diese zeigte in Vorversuchen eine ausreichende Balance zwischen Prozesssicherheit, Morphologie und Expansionsvolumen. Die Proben wurden für je 1 h bei den Temperaturen 80, 100, 120, 140, 160 und 180 °C geschäumt. Die 80 °C wurden aufgrund der geringen T_z des B-DMC im Schäumexperiment und der Rheologie ergänzend untersucht.

In der DSC wurden die Härtungsreaktionen von DGEBA mit den reinen Aminen sowie mit den Carbamaten im Hinblick auf die beobachteten Reaktionsonsettemperaturen (T_R), die jeweiligen Reaktionsmaxima und die Gesamtenthalpie der Härtungsreaktion (ΔH_R) analysiert. Bei den Carbamatsystemen wurde zusätzlich die Zersetzungstemperatur der Carbamate (T_Z) in die Analyse mit einbezogen.

Um ein besseres Verständnis für die beobachteten Phänomene in der DSC und den Schäumexperimenten zu erhalten, wurde zusätzlich eine Modellfreie Kinetik (MFK) der Reaktion von DGEBA mit den reinen Aminen sowie mit den Carbamaten simuliert. Dabei ist die Reaktionsrate aus der Zeit bis zu einem theoretischen 99 % Umsatz (R_{99}) bei den Temperaturen von 100, 120, 140, 160 und 180 °C von Interesse. Aufgrund eines ausgeprägten Doppelpeaks im Thermogramm bei der Reaktion von DGEBA mit B-AEP ($T_{P1} \& T_{P2}$) (**Abbildung 6.2.1a**) konnte die MFK für dieses System nicht korrekt simuliert werden. Als Ursache für den Doppelpeak wird eine verzögerte Reaktion der im Netzwerk eingebundenen sekundären Amine vermutet, die eine höhere Aktivierungsenergie aufgrund sterischer Hinderung benötigen.

Schäume mit einer geeigneten, weitgehend homogenen Morphologie wurden abschließend mittels REM untersucht. **Tabelle 6.2.1** fasst die wichtigsten Kennwerte für die Morphologie zusammen.

Tabelle 6.2.1 Zahlenwerte zu den im REM untersuchten Proben mit einer avisierten Dichte (ρ_{Pa}) von 350 kg/m³ in Bezug auf die bestimmte Probendichte (ρ), Zellverteilung (Z_V), Zellgröße (Z_q) sowie maximale (Z_{max}) und minimale (Z_{min}) beobachtete Zellgröße.*

		U (9/	(max)	()		0
	Probe	ρ [kg/m³]	Z _v [Zellen/cm ³]	$Z_g[\mu m]$	Z _{max} [µm]	Z_{min} [μm]
	DbA 100 °C	1126	830	583 ± 650	2097	37
	DbA-120 °C	499	691	547 ± 32	1575	55
	DbA-140 °C	503	1152	463 ± 457	2412	83
	DbD-80 °C	349	965	512 ± 462	1905	93
	DbI-100 °C	349	193	1473 ± 363	1965	813
	DbI-120 °C	365	1999	368 ± 530	4523	53

* REM Aufnahmen siehe für DbA Abbildung 6-2-1d, DbD Abbildung 6-2-2d und Dbi Abbildung 6-2-3d.

Für jedes System konnte mindestens eine Schaumprobe mit hinreichend guter Morphologie bei isothermen Bedingungen hergestellt werden. Die Ergebnisse aus den Experimenten zu den Systemen sind in Abbildung 6.2.1 für B-AEP, in Abbildung 6.2.2 für B-DMC und in Abbildung 6.2.3 für B-IPDA zusammengefasst.

Allgemein ist zu erkennen, dass die T_{R99} der Amin-Systeme deutlich unterhalb der T_{R99} der Carbamat-Systeme liegt. Bei B-DMC und B-IPDA Systemen liegt im Gegensatz zu B-AEP die T_{R99} oberhalb der T_Z , wodurch die latenten Eigenschaften der beiden Carbamat-Systeme bestätigt werden. Bei Langzeittests zeigten B-AEP Masterbatches eine deutlich geringere Haltbarkeit bei einer Auslagerung bei RT im Vergleich zu B-DMC und B-IPDA Systemen.

Die Gesamtenthalpie der Härtungsreaktion (ΔH_R) ist bei allen Carbamat-Systemen erkennbar geringer im Vergleich zu den reinen Amin-Systemen. Dies ist durch den notwendigen endothermen Zerfall der Carbamate vor der eigentlichen exothermen Härtungsreaktion zu erklären. Im Fall des B-DMC ist dies anhand eines markanten endothermen Peaks zu Beginn der Härtungsreaktion (T_{P1}) zu erkennen (**Abbildung 6.2.1b**).



Abbildung 6.2.1 a) Thermogramme der Reaktion von DGEBA mit AEP und B-AEP

- b) Vergleich der R_z von B-AEP mit der R₉₉ von DGEBA+AEP
 - c) Fotos der Schaumproben in Auf- und Seitenansicht mit Probendichte
 - d) REM Aufnahmen geeigneter Proben bei 100, 120 und 140 °C
 - e) Isotherme Rheologiekurven von DGEBA + B-AEP bei Prozesstemperaturen.

Das System DGEBA + B-AEP weist eine Reaktionsonset-Temperatur (T_R) um etwa 15 °C unter der Zersetzungstemperatur (T_z) des B-AEP auf (**Abbildung 6.2.1a**). Als Ursache wird eine Interaktion des DGEBA mit B-AEP angenommen. Beispielsweise können bereits kleinste Mengen an im Harz eingelagertem Wasser den Zerfall des B-AEP beschleunigen, oder das thermodynamische Gleichgewicht des Carbamats beeinflussen. Im Allgemeinen wurde in der Kinetik-Studie eine höhere Reaktionsrate bis 99% Umsatz (R_{99}) für DGEBA +AEP bestimmt als die Zerfallsrate (R_z) des B-AEP (**Abbildung 6.2.1b**). Daraus lässt sich ableiten, dass, sobald das B-AEP zerfällt, das freigesetzte AEP aus dem Carbamat (AEP_c) direkt mit dem DGEBA reagiert. Bei einem spontanen Zerfall unterhalb der eigentlichen R_z reagiert demnach das AEP_c schneller mit DGEBA als eine Rückbildung mit dem CO₂ zum Carbamat stattfinden kann.

Die Zunahme der Expansion mit der Temperatur (**Abbildung 6.2.1c**) kann ebenfalls dadurch begründet werden. Da die R₉₉ für DGEBA + B-AEP nicht größer R_z sein kann, eine höhere R_z aber auch zu einem größeren freigesetzten Gasvolumen führt bevor das System vitrifiziert, ist eine stärkere Expansion möglich. Dies ist durch eine milchig trübe Färbung der 100 °C Probe erkennbar, die mit zunehmender Temperatur in eine gelbe Färbung umschlägt. Die Gelbfärbung ist ein Indikator für eine Nebenreaktion von AEP_c mit Luftsauerstoff. In der Literatur wird eine thermooxidative Ausbildung von Carbonylgruppen als Ursache angeführt. [Kra2017]

Die rheologische Analyse (Abbildung 6.2.1e) zeigt, dass bei 80 °C kein Anstieg der Viskosität innerhalb 1 h stattfindet. Dies erklärt das im Schäumversuch noch zähflüssige und nicht entformbare System, in dem lediglich eine leichte Blasenbildung durch den einsetzenden Zerfall des B-AEP erkennbar ist. Ab 100 °C werden feste Proben gebildet, die mit zunehmender Temperatur schneller den Gelpunkt überschreiten. Bei 100 °C sind aufgrund der geringen Expansion die Zellen etwa der halbe Probenquerschnitt und mit einer Dichte von 1126 kg/m³ ist die Probe nahe der ungeschäumten Dichte von 1160 kg/m³. Die beste Morphologie mit geringer Standardabweichung (siehe Tabelle 6.2.1) ist bei 120 °C zu beobachten (Abbildung 6.2.1d), wobei hier keine vollständige Expansion in der Form stattfindet. Dies bestätigt eine Dichte von 499 kg/m³, die knapp 150 kg/m³ über der Zieldichte ($\rho_{Pa} = 350 \text{ kg/m}^3$) liegt. Bei 140 °C wird bei vergleichbarer Dichte die Morphologie inhomogener und bimodal, was auf ein zunehmend schlechteres Schäumverhalten hindeutet. Die geringste bestimmte Dichte mit 379 kg/m³ wurde bei 160 °C erreicht, jedoch mit stark inhomogener Zellstruktur. Dies spricht für eine zunehmend undefinierte CO2-Freisetzung die das System zwar expandiert, jedoch ist die Viskosität der Matrix dabei nicht optimal eingestellt aufgrund der hohen Dynamik während des gesamten Schäumvorgangs, was zu einer starken Zellkoaleszenz führt.



Abbildung 6.2.2 a) Thermogramme der Reaktion von DGEBA mit DMC und B-DMC

- b) Vergleich der Rz von B-DMC mit der R99 von DGEBA+DMC
 - c) Fotos der Schaumproben in Auf- und Seitenansicht mit Probendichte
 - d) REM Aufnahmen geeigneter Proben bei 80 °C
 - e) Isotherme Rheologiekurven von DGEBA + B-DMC bei Prozesstemperaturen

Das System DGEBA + B-DMC weist eine Reaktionsonset-Temperatur (T_R) um etwa 2 °C über der Zerfallstemperatur (T_Z) des B-DMC auf (**Abbildung 6.2.2a**). Dies bestätigt eine gewisse Latenz des Systems, die durch die starke endotherme Zerfallsreaktion begünstigt wird, erkennbar an einem endothermen Peak bei 98 °C.

An diesem Punkt ist die maximale Zerfallsrate des B-DMC erreicht, wodurch mehr Energie verbraucht wird als durch die Härtungsreaktion freigesetzt wird. Dies bestätigt die kinetische Analyse (**Abbildung 6.2.2b**), die eine allgemein deutlich höhere Zerfallsrate (R_Z) für B-DMC zeigt als eine Reaktionsrate bis 99% Umsatz (R_{99}) für DGEBA + DMC.

Die kombinierte R_{99} für DGEBA + B-DMC berücksichtigt den Zerfall und die Härtungsreaktion, und ist nochmals geringer. Ursache hierfür ist die Energiebilanz, in der die durch den Zerfall entzogene Energie fehlt, wodurch die Härtungsreaktion kinetisch gehemmt wird. Dieser Effekt nimmt mit steigender Temperatur zu, was an einem Divergieren der beiden R_{99} Werte erkennbar ist. In den Schaumproben (**Abbildung 6.2.2c**) spiegelt sich dieser Effekt deutlich wieder.

Bei 80 °C wird eine vollständig expandierte Probe mit einer inhomogenen, aber analysefähigen Morphologie (Abbildung 6.2.2d und Tabelle 6.2.1) gebildet mit einer Dichte im Bereich der avisierten Zieldichte.

Bereits ab 100 °C ist eine deutlich schlechtere Morphologie zu beobachten und ab 120 °C nimmt die Expansion der Proben ab bis hin zu einer nahezu kompakten Platte deren Dichte mit 1028 kg/m³ der des Kompaktmaterials mit 1130 kg/m³ entspricht. Die zunehmende Transparenz weist auf eine zunehmend grobe Zellmorphologie hin. Da die R₉₉ mit der Temperatur langsamer ansteigt als R_z, härtet das freigesetzte DMC aus dem Carbamat (DMC_C) das System nicht schnell genug aus und Zellkoaleszenz oder Zellkollaps bis hin zum kompletten Entweichen des CO₂ aus der Matrix sind die Folge. Die rheologischen Daten (**Abbildung 6.2.2d**) geben hier keinen direkten Anhaltspunkt für dieses Phänomen, da die ablaufende Härtungsreaktion das System am Ende dennoch aushärtet. Die Proben nach der Messung zeigen jedoch ein vergleichbares Bild.

Bei der 80 °C Probe fällt auf, dass diese nach 1 h mit knapp 7100 Pa*s weiterhin eher hochviskos als fest ist. Nur durch das Abkühlen vitrifiziert die Probe und kann dadurch schadenfrei aus der Form entnommen werden, weist jedoch aufgrund der nicht vollständigen Netzwerkbildung eine hohe Sprödigkeit auf. Für die volle thermomechanische Leistung müssten die Systeme nochmals nachträglich oberhalb des T_g bei mindestens 160 °C getempert werden.



Abbildung 6.2.3 a) Thermogramme der Reaktion von DGEBA mit IPDA und B-IPDA

- b) Vergleich der Rz von B-IPDA mit der R99 von DGEBA+IPDA
- c) Fotos der Schaumproben in Auf- und Seitenansicht mit Probendichte
- d) REM Aufnahmen geeigneter Proben bei 100 und 120 °C
- e) Isotherme Rheologiekurven von DGEBA + B-IPDA bei Prozesstemperaturen.

Das System DGEBA + B-IPDA weist eine Reaktionsonset-Temperatur (T_R) um etwa 12 °C oberhalb der Zerfallstemperatur (T_Z) des B-IPDA auf (**Abbildung 6.2.3a**). Dies bestätigt auch hier eine gewisse Latenz des Systems, die durch die endotherme Zerfallsreaktion begünstigt wird. Ein ausgeprägter endothermer Peak, wie bei B-DMC, ist hier nicht zu beobachten. Die etwa vergleichbare Reaktionsrate bis 99% Umsatz (R_{99}) von IPDA mit der zerfallsreate (R_Z) des B-IPDA führt dazu, dass das aus dem Carbamat freigesetzte IPDA (IPDA_C), nach dem einsetzenden Zerfall zunächst den in der DSC detektierten Wärmefluss ausgleicht. Der leicht endotherme Anstieg bei etwa 80 °C zeigt eine zunehmend höhere R_Z in diesem Temperaturbereich, der kurze Zeit später in den Beginn des exothermen Peaks bei T_R umkehrt. Die kinetische Analyse (**Abbildung 6.2.3b**) bestätigt, dass die R_Z und die R_{99} von DGEBA + IPDA nahezu identisch sind und die Divergenz zur R_{99} des DGEBA + B-IPDA bei höheren Temperaturen abnimmt.

Für die Schaumproben (**Abbildung 6.2.3c**) ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den B-DMC Proben, mit einem Versatz zu höheren Temperaturen. Bei 80 °C wurde eine geschäumte, hochviskose Probe erhalten, die nicht entformt werden konnte. Bei 100 und 120 °C wurden formstabile Proben mit einer auswertbaren Morphologie (**Abbildung 6.2.3d** und **Tabelle 6.2.1**) und Dichten von 349 kg/m³ bzw. 365 kg/m³ erhalten, die nahe der avisierten Zieldichte von 350 kg/m³ liegen. Ab 140 °C wird die Schaummorphologie zunehmend inhomogen und gröber, was auf Zellkoaleszenz hinweist. Bei 180 °C deutet die Probenhöhe zwar eine Expansion an, die aufgrund von Zellkollaps jedoch eine kraterartige Struktur aufweist. Mit einer Dichten von 1077 kg/m³ liegt diese nahe dem Kompaktmaterial mit 1105 kg/m³.

Die rheologischen Untersuchungen (**Abbildung 6.2.2e**) lassen bei diesen Temperaturen aufgrund der hohen Dynamik im System keinen Rückschluss auf dieses Phänomen zu, da die ablaufende Härtungsreaktion das System kontinuierlich vernetzt. Für 80 °C lässt sich kein nennenswerter Viskositätsanstieg feststellen. Die Viskosität von knapp 27 Pa*s stimmt mit der beobachteten hohen Viskosität der Probe bei RT überein. Die 100 °C Probe weist nach 1 h eine Viskosität von etwa 1800 Pa*s auf und vitrifiziert beim Abkühlen auf RT, wodurch die Probe entformbar, jedoch sehr brüchig ist. Die 120 °C Probe vitrifiziert bereits während der Messung und das stärker ausgebildete Netzwerk führt zu einer höheren Stabilität beim Entformen bei RT. Für die vollständige Vernetzung und thermomechanische Stabilität müssten die Systeme nochmals nachträglich über T_g bei mindestens 160 °C getempert werden.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass mit allen drei synthetisierten Carbamaten B-AEP, B-DMC und B-IDPA das Schäumen und Aushärten von Epoxidharzen möglich ist. Entscheidend ist dabei das Zusammenspiel der R_Z des Carbamats mit der R₉₉ des DGEBA + Amin Systems. Die R₉₉ für DGEBA + Carbamat ist nochmals geringer durch die Notwendigkeit des Carbamatzerfalls vor der eigentlichen Härtungsreaktion.

Im System DGEBA + B-AEP gilt $R_{99} > R_z$. Dadurch kann die Expansion nur durch eine höhere R_z gesteigert werden, um mehr CO₂ auf einmal freizusetzen bevor das zeitgleich freigesetzte AEP_C mit DGEBA reagiert und die Viskosität zu stark erhöht. Somit sind höhere Temperaturen vorteilhaft. Bei 100 °C können zwar poröse, feste Strukturen erhalten werden, die jedoch kaum Expansion aufweisen und deren Dichte nahe dem Kompaktmaterial ist. Ab 120 °C ist eine nennenswerte Expansion mit guter Morphologie möglich. Höhere Temperaturen erhöhen zwar die Expansion, führen jedoch zu einer zunehmend schlechteren Morphologie aufgrund der höheren Dynamik im System. Ein möglicher Ansatz dieses System zu optimieren wäre ein Verschäumen bei geringen Temperaturen durch Zugabe von Wasser, welches den Zerfall des B-AEP direkt initiiert und das Verschäumen bei RT ermöglicht. Dieser Ansatz wird im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der allgemein geringen Thermostabilität von AEP-Systemen mit einem T_g im Bereich 115 °C (DMA G^{**} max.) nicht näher betrachtet .

Für das System DGEBA + B-DMC gilt $R_z > R_{99}$. Dies führt zu einer raschen Expansion, die, durch die deutlich langsamere Reaktion des DMC_C mit DGEBA, nahezu ungehindert erfolgen kann. Bei geringen Temperaturen ist die Dynamik im System dadurch günstiger, wodurch bei 80 °C die Probe mit den besten Eigenschaften im bezug auf Dichte und Morphologie erhalten wurde. Bei höheren Temperaturen nimmt die Expansion bis zu einem nahezu Kompaktzustand bei 180 °C ab, da die Dynamik zunimmt und das CO₂ schneller freigesetzt wird, als die Härtungsreaktion das System stabilisieren kann. Der T_g der B-DMC Systeme liegt im Bereich 145 °C.

Im System DGEBA + B-IPDA gilt $R_{99} \sim R_z$. Dies resultiert in einer guten Expansion bei zügiger Reaktion des IPDA_C mit DGEBA, wodurch das System schneller stabilisiert wird. Bei 100 und 120 °C konnten die besten Ergebnisse mit den gegebenen Schäumparametern erzielt werden. Bei höheren Temperaturen verschlechtert sich die Morphologie und die Dichte nimmt zu. Die beobachteten Koaleszenzeffekte deuten darauf hin, dass die Viskositätseigenschaften der Matrix, aufgrund der Temperatureffekte, nicht hinreichend stabilisieren können. Der T_g der B-IPDA Systeme liegt im Bereich 150 °C.

Ein möglicher Ansatz, die B-DMC und B-IPDA Systeme zu optimieren, ist durch Vorvernetzung. Diese ermöglicht eine Vorabreaktion zu einem höherviskosen Netzwerk, wodurch die geringe R₉₉ kompensiert werden kann. Aufgrund der moderateren R_z ermöglicht B-IPDA im Vergleich zu B-DMC eine bessere Prozesskontrolle. Im Rahmen dieser Arbeit werden daher die IPDA/B-IPDA Blendsysteme näher untersucht.

6.2.1.2 Verschäumen von DGEBA mit IPDA/B-IPDA Blends zur Vorvernetzung

Die Verwendung von Amin-Carbamat Blendsystemen zur Vorvernetzung leitet sich aus dem in Kapitel 6.2.1.1 festgestellten Verhältnis R_Z>R₉₉ und daraus resultierenden Schäumverhalten des Systems DGEBA + B-IPDA ab. Um das Epoxidnetzwerk in seinem Grundaufbau und den daraus resultierenden Eigenschaften nicht zu beeinflussen, werden homologe Blendsysteme, bestehend aus IPDA und B-IPDA verwendet. Für die Studie wurden zunächst die Härterblends mit den Gewichtsverhältnissen 20/80, 30/70 und 50/50 Gew.% IPDA/B-IPDA untersucht. Die Temperatur zur Vorvernetzung wurde auf 60 °C, mit einem Puffer von 10 °C zur Tz des B-IPDA (70 °C) gewählt. Die Relation zum stöchiometrischen Blendverhältnis ist in Tabelle 5.2.3 (Kapitel 5.2.2) sowie der berechnete CO₂-Gehalt im Blend in Tabelle 5.2.5 (Kapitel 5.2.3) beschrieben. Der Füllgrad der Form wird auf 75 % (entspricht ρ_{Pa} c.a. 860 kg/m³) festgelegt, um die Zielgröße einer feinen Morphologie mit Zellgrößen $< 100 \,\mu\text{m}$ zu erreichen und zusätzlich den möglichen Einfluss der Wärmeentwicklung in der Probe besser herausarbeiten zu können. Die Erkenntnisse aus Kapitel 6.2.1.1 zeigen, dass die Korrelation der Reaktionskinetik und der Rheologie eine wichtige Rolle spielt. Anhand von Vorversuchen wurde eine Schäumtemperatur von 180 °C festgelegt. Zunächst wurde eine Vorvernetzungszeit (t_v) von 2 h gewählt und die Analysen an die im Prozess auftretende Heizrate von 7 K/min, bestimmt aus Vorversuchen, angepasst. Abbildung 6.2.4 zeigt die Ergebnisse aus DSC und rheologischen Analysen der verschiedenen Blendsysteme.



 Abbildung 6.2.4 a) Thermogramme mit Enthalpie im isothermen (ΔH₁) und dynamischen (ΔH₂) Abschritt sowie Vorvernetzungsgrad (G_V) und Reaktionspeaktemperatur (T_P).
 b) Rheologiekurven mit Viskosität nach 2 h Vorvernetzung (η₁) und minimaler Viskosität beim Schäumen (η₂) über die Zeit mit 2 h Vorvernetzung bei isotherm 60 °C. Zusätzlich ist die Gelzeit (t_{gel}) und Viskosität dabei angegeben. Aus den Thermogrammen in **Abbildung 6.2.4a** sowie den Rheologiekurven in **Abbildung 6.2.4b** lassen sich, ausgehend vom reinen Carbamatsystem DbI 0/100, mit einem zunehmendem Gehalt an IPDA in den Blendsystemen DbI 20/80, DbI 30/70 und DbI 50/50 klare Trends erkennen.

In der DSC ist für das DbI 0/100 System keine Vorvernetzung ($G_v = 0$) festzustellen, die in den Blendsystemen auf bis zu $G_V = 39$ % im DbI 50/50 System ansteigt. Auch die Exothermie während der Vorvernetzung (ΔH_1) nimmt erwartungsgemäß zu, während die Exothermie der Hauptreaktion (ΔH_2) durch den geringeren Anteil an zu diesem Zeitpunkt freigesetzten IPDA_C abnimmt. Übereinstimmend zu den Ergebnissen der DSC ist kein Anstieg der Viskosität während der Vorvernetzungszeit (η_1) für DbI 0/100 zu beobachten, während η_1 mit dem IPDA Anteil im Blend analog zum G_V zunimmt.

Im Fall des DbI 50/50 Systems wurde die Messung durch Erreichen der kritischen Kraftschwelle des Rheometers vor Ablauf der 2 h abgebrochen. Ursache hierfür ist eine einsetzende Vitrifizierung ohne Überschreitung des Gelpunkts, da durchgehend G^{••} >G[•]. Dies wird durch die resultierende vollständig expandierte Schaumprobe (Abbildung 6.2.5j) bestätigt. Ähnlich der anderen Systeme wird ein Abfall der Viskosität im weiteren Verlauf durch den Temperaturanstieg im Prozess mit einem Minimum (η_2) erwartet, der eine Expansion ermöglicht. Durch eine höhere Vorvernetzung steigt η_2 und die Zeit bis zum Gelpunkt (t_{gel}) nimmt ab, wodurch die gebildeten Zellen schneller stabilisiert werden. Die t_{gel} wurde im Zeitraum direkt nach Ende der 60 °C-Isotherme bis zum Eintreten von G[•] > G^{••} bestimmt, da erst ab hier die Freisetzung von IPDA_C erwartet wird. Ein weiterer Faktor für die höhere η_2 ist die Abnahme der plastifizierenden Wirkung des freigesetzten CO₂ durch dessen abnehmenden Gehalt. Die Schaumproben sind in Abbildung 6.2.5 gezeigt.

Für alle Blendsysteme ist eine volle Expansion in der Kavität zu beobachten. Die Oberfläche des DbI 0/100 Systems weist vereinzelte Zellen auf, während die der Blendsysteme glatt und geschlossen, ähnlich einer Integralschaumstruktur, ist. Dieser Effekt wurde bereits in vorherigen Studien mit Blendsystemen [Bet2019] beobachtet. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Morphologie im Randbereich unter der Oberfläche gröber ist als in der Probenmitte. Als Ursache wurde eine inhomogene Temperaturverteilung in der Form ermittelt, die speziell bei hohem Füllgrad anfangs die Randbereiche der Probe schneller temperiert. Bei der einsetzenden Vernetzung wird jedoch im Probenkern durch die Exothermie ein schneller Temperaturanstieg verursacht. Dadurch wird eine höhere Reaktionsrate für die Randbereiche, bis zur vollständig homogenen Temperaturverteillung, während der Vorvernetzung erwartet und im weiteren Verlauf eine beschleunigte Reaktion im Probenkern. Allgemein nimmt der Randbereich mit einer Dicke von unter 0,8 mm nur einen geringen Anteil des Probenvolumens ein.




Der allgemeine Trend zeigt eine zunehmend feinere Morphologie mit steigendem G_v . Bei DbI 50/50 sind neben wenigen runden Zellen viele kleinere unförmige Kavitäten erkennbar. Diese lassen auf den Zerfall von Carbamatpartikeln in einem zu hoch viskosen System schließen, wodurch keine runde Zellstruktur ausgebildet werden konnten. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus den rheologischen Untersuchungen überein. Diese zeigen, dass dieses System in einem bereits sehr

hochviskosen Zustand verschäumt. Die numerischen Daten der Zellanalyse aus der Probenmitte für die unterschiedlichen Systeme sind in **Tabelle 6.2.2** zusammen mit den Enthalpien (ΔH_x), dem Vorvernetzungsgrad (G_v), der Probendichte (ρ) und den Ergebnissen aus der DMA für den T_g (aus G[•] max.) und das Schubmodul bei 30 °C (G_{30}) als Indikator für die Netzwerkdichte zusammen.

bestimmten Probendichten (ρ) (bei ρ_{Pa} = 860 kg/m ³) aufgeführt. Sofern möglich sind zum Vergleich Werte für eine ungeschäumte Probe (Dbl 100/0) angegeben.								
Probe	ΔH1 [J/g]	G _v [%]	ΔH2 [J/g]	Z _V [10 ⁶ Zellen/cm ³]	Z _g [µm]	T _g [°C]	Gʻ ₃₀ [MPa]	ρ [kg/m³]
DbI	9,1	n.b.	-231	n.b.	166 ± 190	126	363	884
0/100								
DbI	-87	17	-180	0,88	61 ± 24	145	194	853
20/80								
DbI	-115	22	-158	2,18	$48\pm\ 49$	151	206	857
30/70		22						
DbI	201	39	05	273	4 ± 3	140	302	908
50/50	-201		-93					
DbI	-	a h	524	n.b.	n.b.	158	1075	1105
100/0		n.b524	-524					

Tabelle 6.2.2Zusammenfassung der Probenkennwerte. Aus der DSC die Enthalpien während der
Vorvernetzung (ΔH_1) und Hauptreaktion (ΔH_2), sowie der Vorvernetzungsgrad (G_V).
Aus der REM-Analyse sind Zellverteilung (Z_V) und Zellgröße (Z_g), aus der DMA sind
Tg (G" max.) und Speichermodul bei 30 °C (G' $_{30}$) angegeben. Des Weiteren sind die
bestimmten Probendichten (ρ) (bei ρ_{Pa} = 860 kg/m³) aufgeführt. Sofern möglich sind
zum Vergleich Werte für eine ungeschäumte Probe (Dbl 100/0) angegeben.

Im Bezug auf die Morphologie zeigt das DbI 20/80 System die homogensten Eigenschaften mit geringster Standardabweichung. Die DMA Untersuchungen zeigen einen zunehmenden G^{*}₃₀ in den Blendsystemen, die jedoch unterhalb der Werte des DbI 0/100 Systems bleiben. Als Ursache wird hier die Dynamik während des Netzwerkaufbaus betrachtet. Während bei DbI 0/100 nur IPDA_C für den finalen Netzwerkaufbau verfügbar ist, sind bei den Blendsystemen mit zunehmendem IPDA Gehalt größere oligomere Strukturen involviert. Diese können während der Vorvernetzung perfekte Netzwerke in sich bilden. Während der Hauptreaktion im Schäumvorgang wird durch die Gasphase das Netzwerk in seinem weiteren Aufbau und Zusammenwachsen beeinflusst. Dies resultiert in einer geringeren Netzwerkdichte, korrelierend mit einem geringeren G^{*} im Vergleich zu DbI 0/100. Bei den Blendsystemen untereinander führt dieser Effekt wiederum zu einem Anstieg des G^{*} durch die zunehmend größeren Oligomere. Zusätzlich begünstigt der höhere Anteil an ungeschäumter Matrix den Anstieg des G^{*}, erkennbar im Vergleich zum ungeschäumten System DbI 100/0. Informationen über den genauen Netzwerkaufbau lassen sich hieraus jedoch nicht ableiten. Die

Betrachtung des T_g ermöglicht eine Abschätzung über die Beweglichkeit des Netzwerkes und enthaltener freier Seitengruppen. Der höchste T_g bei den Schaumsystemen wurde für das System DbI 30/70 bestimmt. Dies spricht für einen engmaschigen Netzwerkaufbau mit einem geringen Anteil an freien Seitenketten und anderer Defekte. Eine weitere Anpassung des Prozesses für jedes einzelne System zur Optimierung der Eigenschaften wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verfolgt. Aufgrund der ermittelten Eigenschaften wurde das DbI 30/70 System für eine weitere Optimierung durch eine Prozesszeitanalyse ausgewählt. Der ermittelte G_V nach 2 h Vorvernetzung entspricht mit 22 % nicht dem theoretischen Maximum von 35 %. Um den maximalen G_V zu erreichen, wurden zusätzlich längere Vorvernetzungszeiten von 3 und 5 h (t_V) untersucht. Im Hinblick auf spätere Prozesszeiten wurden zusätzlich kürzere t_V von 1 h und ganz ohne Vorvernetzung mit 0 h betrachtet. **Abbildung 6.2.6** zeigt die Ergebnisse der DSC Messungen und rheologischen Analysen des DbI 30/70 Systems für die verschiedenen Vorvernetzungszeiten.



Abbildung 6.2.6 a) DSC Thermogramm für Dbl 30/70 mit t_v =5 h unter Angabe des aus der Enthalpie (Δh_x) berechneten Vorvernetzungsgrades (G_{vx}) nach 1, 2, 3 und 5 h
b) Rheologiekurven aus Untersuchungen mit allen gewählten t_v unter Angabe der Viskosität am Ende von t_v (η₁) und der minimalen Viskosität im Prozess (η₂) sowie der Gelzeit (t_{gel}).

Aus dem Thermogramm in **Abbildung 6.2.6a** wurde der G_V für die untersuchten t_v aus einem DSC Experiment ermittelt. Dieser steigt nach 5 h auf 34 %, nahe dem theoretischen Maximum von 35 %, der mit dem stöchiometrisch enthaltenen IPDA möglich ist. Demnach sind über 5 h nötig um die Vorvernetzung des DbI 30/70 Systems bei 60 °C vollständig ablaufen zu lassen. Aus den Rheologiekurven in **Abbildung 6.2.6b** ist mit steigender Vorvernetzungszeit ein Anstieg von η_1 und η_2 erkennbar bei abnehmender t_{gel} . Die t_{gel} beschreibt dabei die Zeit ab dem überschreiten der 60 °C

bis zum Punkt G' > G''. Allgemein ist hier auch die Annäherung von η_1 an ein Plateau erkennbar, was auf den Verbrauch des IPDA und keinem Einfluss von IPDA_C zurückzuführen ist. Zusammen mit den Ergebnissen aus der Studie zum Blendverhältnis kann somit die latente Eigenschaft des B-IPDA in DGEBA bei 60 °C für bis zu 5 h im Prozess bestätigt werden. Die resultierenden Schaumproben sind in **Abbildung 6.2.7** gezeigt. An dieser Stelle sei erwähnt, dass in parallelen Studien mit anderer Anlagentechnik auch für $t_V = 0$ h durch geringere Heizraten und mehrstufigen Härtungszyklen, die dem System mehr Zeit zur Reaktion im Prozess geben, geschäumte Proben erhalten werden konnten.

Die Aufnahmen der DbI 30/70 0 h Probe ohne Vorvernetzung zeigen einzelne Blasen in der nahezu nicht expandierter Matrix. Dieses Erscheinungsbild weist Analogien zu der DbI 0/100 Probe bei 180 °C (Kapitel 6.2.1.1) auf. Nach t_V 1 h ist eine volle Expansion bei sehr inhomogener Morphologie erkennbar. Die Viskosität der Matrix reicht hier noch nicht aus um das System ausreichend zu stabilisieren. Ab einer t_V von 2 h ist die Viskosität ausreichend hoch und die t_{gel} hinreichend kurz, nahe dem η_2 , um die Zellen rasch zu stabilisieren und eine homogene Morphologie mit Zellen im Zielbereich < 100 µm zu erreichen. Bei einer t_V von 5 h ist eine erhöhte Sprödigkeit im Vergleich zu den Proben mit 2 und 3 h Vorvernetzung, erkennbar am höchsten G⁴₃₀ Wert. Die numerischen Daten der Zellanalyse der Proben bei unterschiedlicher t_V sind in **Tabelle 6.2.3** zusammengefasst. Darin sind ebenfalls die Werte für den Vorvernetzungsgrad (G_V), der Probendichte (ρ) sowie den Ergebnissen aus der DMA für den T_g (aus G⁴⁴ max.) und das Schubmodul bei 30 °C (G⁴₃₀) als Indikator für die mechanischen Eigenschaften aufgeführt.



Abbildung 6.2.7 Foto und REM-Aufnahmen aus der Probenmitte der Dbl 30/70 Proben mit t_v 0 h (a-c), 1 h (d-f), 2 h (g-i), 3 h (j-l) und 5 h (m-o) bei 60 °C und anschließendem Verschäumen bei 180 °C für 1 h. Die Proben sind in Expansionsrichtung orientiert mit Ausnahme Probe (a). Hier ist aufgrund nicht ausreichender Expansion die Oberseite abgebildet, um die Blasenbildung aufzuzeigen.

Tabelle 6.2.3 Zusammenfassung der Zahlenwerte für das Dbl 30/70 System bei unterschiedlichen t_v für Vorvernetzungsgrad (G_v) (G_{Vmax} = 35%), den aus REM-Analysen ermittelten Werten zur Zellverteilung (Z_v) und Zellgröße (Z_g) sowie aus der DMA die Werte für den T_g (G" max.) und den Speichermodul bei 30 °C (G'₃₀). Des weiteren sind die bestimmten Probendichten (ρ) (bei ρ_{Pa} = 860 kg/m³) aufgeführt.

Probe	G _v [%]	Z _v [10 ⁶ Zellen/cm ³]	Ζ _g [μm]	T _g [°C]	Gʻ ₃₀ [MPa]	ρ [kg/m³]
DbI 30/70 0h	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	910
DbI 30/70 1h	14	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	394
DbI 30/70 2h	22	2,9	48 ± 19	151	206	857
DbI 30/70 3h	28	14,9	21 ± 11	152	226	864
DbI 30/70 5h	34	36,9	13 ± 8	150	281	852

Die t_V hat keinen Einfluss auf den T_g der Proben, woraus sich eine Abhängigkeit des T_g vom Blendverhältnis (siehe **Tabelle 6.2.2**), aber nicht von der t_v ableiten lässt. Dies bestätigt die Annahme, dass das 30/70 IPDA/B-IPDA Blendverhältnis zu einem optimalen Netzwerkaufbau im Rahmen der untersuchten Systeme führt. Mit einer höheren t_V kann die Netzwerkdichte nochmals erhöht werden, da die Oligomere bzw. Pre-Polymere bessere Netzwerke ausbilden können vor dem Aufschäumen. Die Proben ab einer t_V von 2 h liegen alle im Bereich der ρ_{Pa} von 860 kg/m³.

Für die Herstellung der Proben für mechanische Tests (Kapitel 6.3) wurde für eine möglichst hohe Effizienz $t_v = 2$ h festgelegt. Es wurden Proben mit unterschiedlichen Dichten, eingestellt über den Füllgrad (FG), je in der Probenform 1 und 2 (vgl. Kapitel 5.2.3) gefertigt. Bei der Probenform 2 wurde eine Dicke von 4 mm, passend für die spätere Präparation der Drei-Punkt-Biegeproben, gewählt. Die erhaltenen Schaumproben sind in **Abbildung 6.2.8** gezeigt. Die bei Probenform 2 erkennbaren Blasen in den Proben bis 400 kg/m³ sind nach außen hin geschlossene Schaumzellen, die eine Transparente Epoxid-Deckschicht aufweisen. Die aus Probenform 1 erhaltenen Proben bis 550 kg/m³ weißen an den kanten teils offene Zellstrukturen auf, da hier bei der Entformung die filigrane Außenhaut aufreißen kann. Die gröbere Zellstruktur am umlaufenden Probenrand allgemein ist durch die anfangs schnellere Erwärmung der Form und entsprechend der Probe in diesem Bereich begründet, wodurch die Reaktionskinetik lokal negativ beeinflusst wird. In der späteren Probenpräparation für mechanische Analysen werden deshalb diese Bereiche gezielt entfernt.



Abbildung 6.2.8 Aufnahmen der Dbl 30/70 Proben mit $t_v = 2$ h und avisierten Probendichten (ρ_{Pa}) von 300 kg/m³ (a-c), 400 kg/m³ (d-f), 550 kg/m³ (g-i), 700 kg/m³ (j-l) und 860 kg/m³ (m-o). Die Helligkeit der Fotos wurde justiert um Oberflächeneffekte besser erkennen zu können. Sie zeigen jeweils die Probenunterseite. Die REM-Aufnahmen sind aus der Probenmitte der Schäume aus der Probenform 1.

Die relevanten numerischen Werte der einzelnen Proben sind in Tabelle 6.2.4 zusammengefasst.

Tabelle 6.2.4 Zusammenfassung der Zahlenwerte für die Dbl 30/70 Schäume mit t_v = 2 h bei unterschiedlichen avisierten Dichten aus der Zellverteilung (Z_v) und Zellgröße (Z_g), sowie aus der DMA die Werte für den T_g (G" max.) und dem Speichermodul bei 30 °C (G'₃₀). Zusätzlich ist die tatsächlich erzielte mittlere Dichte aus mindestens drei Proben (ρ) angegeben.

Probe	ρ *** [kg/m³]	Z _v * [10 ⁶ Zellen/cm ³]	Ζ _g * [μm]	T _g ** [°C]	Gʻ ₃₀ ** [MPa]
DbI 30/70 300	299	0,05	169 ± 215	142	111
DbI 30/70 400	375	0,07	189 ± 87	143	172
DbI 30/70 550	505	0,10	151 ± 85	135	256
DbI 30/70 700	629	0,16	131 ± 52	134	381
DbI 30/70 860	803	1,56	30 ± 10	135	658

Werte ermittelt von Proben aus *Probenform 1, geschnitten; **Probenform 2, geschnitten; *** Probenform 1, ganze Probe; Werte für ungeschäumte Referenz sind in **Tabelle 6.2.2** als Dbi 100/0 aufgeführt.

Die avisierten Probendichten konnten mit geringen Abweichungen für alle Proben erreicht werden. Ursache hierfür sind prozessbedingte Effekte, z.B. durch Auslaufen oder Überdruck in der Form. (siehe Anhang 9.6). Der erwartete Trend der abnehmenden Z_g sowie einem zunehmenden G'₃₀ mit der Dichte lässt sich anhand der Proben bestätigen. Die beobachteten Schwankungen im T_g zeigen einen leichten Abfall mit zunehmender Dichte. Dies kann auf mögliche Störungen in der Netzwerkbildung während des Schäumvorgangs zurück geführt werden sowie der zunehmenden Stauchung des Netzwerkes aufgrund der im Prozess vorliegenden Drücke.

6.2.1.3 Zusammenfassung der Untersuchung des Schäumverhaltens der Carbamate mit DGEBA

Für die drei im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Carbamate B-AEP, B-DMC und B-IPDA konnte die duale Funktionalität als Härter und Treibmittel erfolgreich aufgezeigt werden.

Anhand der reinen DGEBA + Carbamat Systeme (Kapitel 6.2.1.1) konnte ein erster Einblick in das Schaumverhalten gewonnen werden. Durch eine Analyse der Reaktionskinetik im Hinblick auf die Reaktionsrate bis zu einem theoretischen Umsatz von 99 % (R99) bei DGEBA + Amin und dem Vergleich zu der DGEBA + Carbamat sowie einer Korrelation mit der Zersetzungsrate der Carbamate (R_z), konnte für jedes System das beobachtete Schäumverhalten bei den untersuchten Temperaturen aufgeklärt werden. Die R₉₉ des freigesetzten Amins spielt für das Expansionsverhalten eine entscheidende Rolle, ist bei den Carbamat-Systemen jedoch an Rz gekoppelt. Für DGEBA + B-AEP gilt $R_{99} > R_z$, wodurch das freigesetzte Amin schnell reagiert und das System einfrieren lässt. Somit sind hohe Temperaturen nötig um vorher ausreichend CO2 freizusetzen. Die hohen Temperaturen führen wiederum zu einer hohen Dynamik im System, die nachteilig für die Entwicklung der Schaummorphologie ist. Für DGEBA + B-DMC und DGEBA + B-IPDA gilt $R_Z > R_{99}$. Dies ermöglicht dem freigesetzten CO₂ eine rasche Expansion des eher langsam aushärtenden Systems. Dies führt zu einer gleichmäßigen Morphologie bei geringen Temperaturen von 80 - 120 °C. Mit steigender Temperatur ist aufgrund der Dynamik im System eine zunehmende Zellkoaleszenz bis hin zum totalen Kollaps zu beobachten, da das CO₂ schneller aus der zunehmend instabilen Matrix entweicht bevor diese aushärtet.

Anhand der DGEBA + IPDA/B-IPDA Blendsysteme (Kapitel 6.2.1.2) konnten die latenten Eigenschaften mit B-IPDA bestätigt und gezielt für eine Vorvernetzung bei 60 °C für bis zu 5 h genutzt werden. Dadurch konnte die Viskosität mittels des Blendverhältnisses bzw. der Vorvernetzungszeit gezielt variiert werden, bevor das CO_2 freigesetzt wird. Die Zielparameter von 860 kg/m³ mit Zellgrößen < 100 µm bei optimaler System und Prozesseinstellung konnten erreicht werden. Das Verhältnis 30/70 IPDA/B-IPDA weist bei einer Vorvernetzungszeit von 2 bis 3 h die besten Gesamteigenschaften im Hinblick auf die Morphologie, Dichte, T_g und mechanischen Eigenschaften (DMA G[•]₃₀) im gegebenen Prozess auf. Die Herstellung und Charakterisierung von Proben im Dichtebereich 300 - 860 kg/m³ konnte ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden.

Die erarbeiteten Erkenntnisse über das Schäumverhalten der Carbamate und dem Einsatz von Härterblends bilden eine Grundlage für weitere Forschungen [Lan2022-1] [Lan2022-2] [Lan2023] Im Rahmen dieser Arbeit wird der Härterblend 30/70 IPDA/B-IPDA für das Verschäumen weiterer Epoxidharze im nachfolgenden Kapitel 6.2.2 verwendet.

6.2.2 Verschäumen weiterer ausgewählter Epoxid-Carbamat-Systeme

Das erfolgreiche Verschäumen des etablierten zweifunktionalen Standard-Epoxidharzes DGEBA mit Carbamaten bildet die Grundlage für eine Erarbeitung eines tiefgreifenden Verständnisses des Schäumvorganges. Eine Übertragung und Validierung der Erkenntnisse auf weitere Epoxidharze ist von großem Interesse, um die Eigenschaften der Epoxidnetzwerke weiter variieren zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden das ebenfalls etablierte Standard-Epoxidharz auf Epoxid-Novolac Basis (EN) mit einer Funktionalität von 2,8 (Kapitel 6.2.2.1), sowie das Hochleistungsepoxidharz Triglycidyl-*para*-Aminophenol (TGPAP) mit einer Funktionalität von 3 (Kapitel 6.2.2.2) gewählt. Die Unterschiede im molekularen Aufbau der Harze sowie dem späteren Netzwerkaufbau lassen hier andere Schäum- und Schaumeigenschaften erwarten. Anhand der Ergebnisse in Kapitel 6.2.1, sowie entsprechenden Vorversuchsreihen mit den beiden weiteren Harzen, wird für diese Studien ebenfalls das Blendsystem IPDA/B-IPDA 30/70 verwendet und die Ergebnisse unter jeweils optimierten Bedingungen vorgestellt.

6.2.2.1 Verschäumen von EN mit (B-)-IPDA 30/70 Härterblend

Die höhere Funktionalität von 2,8 des EN im Vergleich zu 2 des DGEBA bei vergleichbarem molekularen Aufbau lässt einen schnelleren Netzwerkaufbau und eine leicht höhere Netzwerkdichte erwarten. In vergleichbaren Studien zu Kapitel 6.2.2 wurde eine Vorvernetzungszeit (t_v) von 1 und 2 h für das System EbI 30/70 für eine gute Schäumbarkeit evaluiert. Abbildung 6.2.9 zeigt die DSC Thermogramme für die Reaktion von EN + IPDA, EbI 0/100 und dem EbI 30/70, sowie die Rheologiekurven des EbI 0/100 und EbI 30/70 für eine Vorvernetzungszeit (t_v) von bis zu 2 h.

Die in der DSC beobachteten Trends einer reduzierten Gesamtenthalpie der Reaktion (ΔH_R), einem verzögerten beobachteten Reaktionsbeginn (T_R) für das EbI 0/100 System, gekoppelt an die Zerfallstemperatur des B-IPDA (T_Z) und der moderaten Reaktionsrate des freigesetzten IPDA_C sowie höhere Temperaturen des Reaktionspeaks (T_P), sind vergleichbar mit denen der DGEBA basierten Systeme (siehe Kapitel 6.2.1). Dies lässt sich durch den vergleichbaren molekularen Aufbau erklären, der sich lediglich durch das Molekulargewicht und der Anzahl der Epoxidgruppen unterscheidet. Die Reaktivität der beiden Harze ist vergleichbar, erkennbar am ähnlichen T_R und vergleichbarer ΔH_R der Amin- und Blendsysteme. Die höhere Funktionalität im Vergleich zu DGEBA führt jedoch zu einem deutlichen Unterschied im rheologischen Verhalten, gekoppelt an den Netzwerkaufbau. Während der Vorvernetzung kann EN schneller zu größeren oligomeren Strukturen verknüpfen, wobei Unterschiede in den Abständen der Netzwerkpunkte erwartet werden.



Abbildung 6.2.9 a) DSC Thermogramme der Reaktion von EN + IPDA, Ebl 0/100 und Ebl 30/70 b) Rheologiekurven der Ebl 0/100 und Ebl 30/70 Systeme für t_v =1 bzw 2 h unter Angabe der Viskosität am Ende von t_v (η₁) und der minimalen Viskosität im Prozess (η₂) sowie der Gelzeit (t_{gel}). Für Ebl 30/70 2 h ist zusätzlich die Viskosität nach tV = 1 h (η1h) angegeben.

Dieser schnellere Netzwerkaufbau führt zu einem besseren Schäumverhalten mit EN bei kürzerer t_v. Ähnliche Effekte wurden in vergleichbaren Studien ohne Vorvernetzung beobachtet, bei denen eine geringere Heizrate verwendet wurde. Diese ermöglichte den Systemen während des Schäumvorgangs selbst einen besseren Netzwerkaufbau durch den langsameren Carbamatzerfall. Auch in dieser Studie wurde ein schnellerer Viskositätsanstieg bei EN beobachtet im Vergleich zu DGEBA. [Bet2019] Die Viskosität des EbI 30/70 nach t_v (η_1) ist nach 1 h mit 680 Pa*s, bereits deutlich höher als bei DbI 30/70 mit 214 Pa*s und nach 2 h mit 6871 Pa*s nochmals deutlich höher als bei DbI 30/70 mit 2435 Pa*s. Dies erklärt das gute Schäumverhalten für EbI 30/70 bei t_v =1 bis 2 h, die bei DbI 30/70 eher im Bereich t_v =2 bis 3 h liegt. Für EbI 0/100 lassen sich analog zu DbI 0/100 die latenten Eigenschaften des B-IPDA in EN feststellen, da hier kein Anstieg der Viskosität beobachtet werden kann. Somit wird die Vorvernetzung rein durch den IPDA-Anteil im Blend bestimmt. [Bet2021-2]

Die Probenherstellung im Rahmen dieser Arbeit wurde für die EbI 30/70 Systeme mit $t_v = 1$ h aufgrund der höheren Effizienz gewählt sowie der geringeren Ausprägung von Nebeneffekten im Prozess (siehe Anhang 9.6). Es wurden Proben mit unterschiedlichen Dichten, eingestellt über den Füllgrad (FG), je in der kleinen und großen Form (vgl. Kapitel 5.2.3) gefertigt. Die erhaltenen Proben sind in **Abbildung 6.2.10** gezeigt. Ähnlich den DbI 30/70 Proben sind bei Dichten bis 400 kg/m³ bei Probenform 1 gröbere Blasenstrukturen am Rand erkennbar, sowie bei Probenform 2 Blasen in der Probe verteilt.



Abbildung 6.2.10 Aufnahmen der Ebl 30/70 Proben mit $t_v = 2$ h und avisierten Probendichten (ρ_{Pa}) von 300 kg/m³ (a-c), 400 kg/m³ (d-f), 550 kg/m³ (g-i), 700 kg/m³ (j-l) und 860 kg/m³ (m-o). Die Helligkeit der Fotos wurde justiert um Oberflächeneffekte besser erkennen zu können. Sie zeigen jeweils die Probenunterseite. Die REM-Aufnahmen sind aus der Probenmitte der Schäume aus der Probenform 1.

Die relevanten numerischen Werte der einzelnen Proben sind in Tabelle 6.2.5 zusammengefasst.

 30 °C (G' ₃₀). Zusätzlich ist die tatsächlich erzielte mittlere Dichte aus mindestens drei Proben (ρ) angegeben.							
Probe	ρ *** [kg/m³]	Z _v * [10 ⁶ Zellen/cm ³]	Ζ _g * [μm]	T _g ** [°C]	Gʻ ₃₀ ** [MPa]		
EbI 30/70 300	347	0,15	164 ± 72	136	94		
EbI 30/70 400	445	0,52	96 ± 38	133	168		
EbI 30/70 550	625	0,36	75 ± 32	132	255		
EbI 30/70 700	665	0,44	80 ± 25	128	389		
EbI 30/70 860	903	0,79	39 ± 12	121	652		
EN + IPDA	1135 ^R	n.b.	n.b.	155 ^R	1300 ^R		

Tabelle 6.2.5 Zusammenfassung der Zahlenwerte für die Ebl 30/70 Schäume mit t_v = 1 h bei unterschiedlichen avisierten Dichten aus der Zellverteilung (Z_v) und Zellgröße (Z_g), sowie aus der DMA die Werte für den T_g (G" max.) und dem Speichermodul bei 30 °C (G'₃₀). Zusätzlich ist die tatsächlich erzielte mittlere Dichte aus mindestens drei Proben (ρ) angegeben.

Werte ermittelt von Proben aus *Probenform 1, geschnitten; **Probenform 2, geschnitten; *** Probenform 1, ganze Probe; ^R Referenz ungeschäumte Probe aus Platte

Die avisierten Probendichten konnten mit gewissen Abweichungen für alle Proben erreicht werden. Ursache hierfür sind prozessbedingte Effekte, z.B. durch Auslaufen oder Überdruck in der Form (siehe Anhang 9.6). Der erwartete Trend der abnehmenden Z_g sowie einem zunehmenden G'₃₀ mit der Dichte lässt sich anhand der Proben bestätigen. Die beobachteten Schwankungen im T_g zeigen einen Abfall mit zunehmender Dichte. Der allgemein niedrigere T_g und geringere G'₃₀ verglichen zur ungeschäumten EN + IPDA Probe deutet auf erwartete mögliche Störungen in der Netzwerkbildung während des Schäumvorgangs sowie mit der Dichte zunehmenden Spannungen im Netzwerkes aufgrund der im Prozess vorliegenden Drücke, hin.

6.2.2.2 Verschäumen von TGPAP mit (B-)-IPDA 30/70 Härterblend

Die höhere Funktionalität von 3 des Hochleistungsharzes Triglycidyl-*para*-Aminophenol (TGPAP) im Vergleich zu 2 des DGEBA bzw. 2,8 des EN lässt einen schnelleren Netzwerkaufbau und eine geringfügig höhere Netzwerkdichte erwarten. Zusätzlich unterscheidet sich die molekulare Struktur des TGPAP. Zum einen ist das Molekül kleiner im Volumen, wodurch eine bessere Diffusion und einfachere Netzwerkknüpfung ermöglicht wird, jedoch bei geringen Umsätzen zunächst sterisch kleinere oligomere Strukturen erwarten lässt. Das spätere Netzwerk weist kurze Abstände und ein geringes Molekulargewicht zwischen den Netzwerkpunkten (l_c) auf, wodurch sich der hohe zu erwartende T_g über 200 °C ableiten lässt. Zum anderen ist eine tertiäre Aminogruppe enthalten, die eine katalytische Wirkung auf die Härtungsreaktion ausüben kann. In vergleichbaren Studien zu Kapitel 6.2.2 wurde eine Vorvernetzungszeit (t_V) von 1 und 2 h für das System TbI 30/70 für eine gute Schäumbarkeit evaluiert. **Abbildung 6.2.11** zeigt die DSC Thermogramme für die Reaktion von TGPAP+ IPDA sowie TbI 0/100 und dem TbI 30/70, sowie die Rheologiekurven des TbI 0/100 und TbI 30/70 für eine Vorvernetzungszeit (t_V) von bis zu. 2 h im Vergleich.



Abbildung 6.2.11 a) DSC Thermogramme von TGPAP + IPDA, Tbl 0/100 und Tbl 30/70
b) Rheologiekurven der Tbl 0/100 und Tbl 30/70 Systeme für t_v =2 h unter Angabe der Viskosität am Ende von t_v (η₁) und der minimalen Viskosität im Prozess (η₂) sowie der Gelzeit (t_{gel}). Für Tbl 30/70 2 h ist zusätzlich die Viskosität nach t_v = 1 h (η_{1h}) angegeben.

In der DSC sind auch bei TGPAP die Trends einer reduzierten Reaktionsenthalpie (ΔH_R), einem verzögerten beobachteten Reaktionsbeginn (T_R), gekoppelt an die Zerfallstemperatur des B-IPDA (T_Z) und der moderaten Reaktionsrate des freigesetzten IPDA_c, sowie höheren Temperaturen des Reaktionspeaks (T_P) vergleichbar mit den DGEBA und EN basierten Systeme erkennbar. Die ΔH_R ist im Vergleich der Harzsysteme deutlich höher, was auf die höhere freiwerdende Reaktionsenergie durch die höhere Diffusionsrate des kleinen TGPAP-Moleküls zusammen mit der beschleunigenden Wirkung des tertiären Amins in der Molekülstruktur zurück zu führen ist. Die im Vergleich anfangs höhere T_R , auch im TGPAP + IPDA System, ist durch eine kinetische Hemmung zu erklären, die eine Reaktion erst bei höheren Temperaturen beobachten lässt. In den Rheologiekurven ist die geringe Viskosität des TGPAP allgemein an den geringeren Viskositäten der jeweiligen Systeme, im Vergleich zu den EN und DGEBA basierten Systemen, erkennbar. Die Abnahme der TbI 0/100 Kurve während t_V ist durch ein Auslaufen des Materials aus dem Messspalt zu erklären. Zusätzlich bestätigt dies die Latenz des B-IPDA in TGPAP, da keine Reaktion stattfindet, die zu einer

Viskositätserhöhung führt. Die sterisch kleineren Oligomere, im Vergleich zu denen der DGEBA und EN Systeme, führen zu einer geringeren Viskosität bei t_v , was zusammen mit dem in der DSC beobachteten Effekt der höheren T_R ebenfalls eine Rolle spielt. Eine höhere t_v kann hier zu höheren Viskositäten führen. Die t_{gel} als Indikator für die weitere Reaktion ist vergleichbar mit den anderen Systemen, was auf die schnellere Reaktion des TGPAP bei den steigenden Temperaturen zurück zu führen ist.

Die Probenherstellung im Rahmen dieser Arbeit wurde für die TbI 30/70 Systeme mit $t_v = 2 h$ gewählt. Diese ermöglicht ausreichend Vorvernetzung und eine geringere Ausprägung von Nebeneffekten im Prozess (siehe Anhang 9.6) die bei höheren t_v beobachtet wurde. Es wurden Proben mit unterschiedlichen Dichten, eingestellt über den Füllgrad (FG), je in der kleinen und großen Form (vgl. Kapitel 5.2.3) gefertigt. Bei der großen Form wurde eine Dicke von 4 mm, passend für die spätere Präparation der Drei-Punkt-Biegeproben, gewählt. Die erhaltenen Proben sind in **Abbildung 6.2.12** gezeigt. Bei Probenform 1 ist bis zu Dichten von 550 kg/m³ der bereits bei DbI 30/70 und EbI 30/70 zu beobachtende Effekt an den Rändern zu beobachten. Bei 400 und 550 kg/m³ ist zusätzlich eine Kreisähnliche Struktur in der Mitte der Probe erkennbar. Dieser ist durch bautechnische Wärmeleitung in der Form zu erklären, die bei diesem System den "initial spot"-Effekt (siehe Anhang 9.6) verstärkt. Ähnliches gilt für alle Proben aus der Probenform 1, bei der durch die großflächige Probenverteilung der "initial spot"-Effekt nochmals verstärkt wird. Die Reaktionskinetik des TbI 30/70 führt zu einer erhöhten Sensibilität im Bezug auf Schwankungen in der Wärmeverteilung innerhalb der Formen.



Abbildung 6.2.12 Aufnahmen der Tbl 30/70 Proben mit $t_v = 2$ h und avisierten Probendichten . (ρ_{Pa}) von 300 kg/m³ (a-c), 400 kg/m³ (d-f), 550 kg/m³ (g-i), 700 kg/m³ (j-l) und 860 kg/m³ (m-o). Die Helligkeit der Fotos wurde justiert um Oberflächeneffekte besser erkennen zu können. Sie zeigen jeweils die Probenunterseite. Die REM-Aufnahmen sind aus der Probenmitte der Schäume aus der Probenform 1.

Die relevanten numerischen Werte der einzelnen Proben sind in Tabelle 6.2.6 zusammengefasst.

30 °C (Gʻ ₃₀). Zusätzlich ist die tatsächlich erzielte mittlere Dichte aus mindestens drei Proben (ρ) angegeben.						
Probe	ρ *** [kg/m³]	Z _v * [10 ⁶ Zellen/cm ³]	Ζ _g * [μm]	T _g ** [°C]	Gʻ ₃₀ ** [MPa]	
ты 30/70 300	327	0,21	129 ± 120	199	144	
TbI 30/70 400	376	1,32	66 ± 32	202	217	
TbI 30/70 550	655	0,29	48 ± 17	187	323	
ты 30/70 700	784	8,68	8 ± 4	191	339	
ты 30/70 860	837	6,21	13 ± 6	188	894	
TGPAP + IPDA	1089 ^R	n.b.	n.b.	232 ^R	1417 ^R	

Tabelle 6.2.6 Zusammenfassung der Zahlenwerte für die Tbl 30/70 Schäume mit t_v = 2 h bei unterschiedlichen avisierten Dichten aus der Zellverteilung (Z_v) und Zellgröße (Z_g), sowie aus der DMA die Werte für den T_g (G" max.) und dem Speichermodul bei 30 °C (G'₃₀). Zusätzlich ist die tatsächlich erzielte mittlere Dichte aus mindestens drei Proben (o) angegeben

Werte ermittelt von Proben aus *Probenform 1, geschnitten; **Probenform 2, geschnitten; *** Probenform 1, ganze Probe; ^R Referenz ungeschäumte Probe aus Platte

Die avisierten Probendichten konnten mit geringen Abweichungen für alle Proben erreicht werden. Ursache hierfür sind prozessbedingte Effekte, z.B. durch Auslaufen oder Überdruck in der Form (siehe Anhang 9.6). Der erwartete Trend der abnehmenden Z_g sowie einem zunehmenden G_{30} mit der Dichte lässt sich anhand der Proben bestätigen. Die beobachteten Schwankungen im T_g zeigen einen leichten Abfall mit zunehmender Dichte. Der allgemein niedrigere T_g und geringere G_{30}^{*} verglichen zur ungeschäumten TGPAP+ IPDA Probe deutet auf erwartete mögliche Störungen in der Netzwerkbildung während des Schäumvorgangs, sowie mit der Dichte zunehmenden Spannungen im Netzwerkes aufgrund der im Prozess vorliegenden Drücke, hin. Für alle TGPAP Systeme wurde eine erhöhte Sprödigkeit festgestellt, sowie die Neigung zu Spannungsrissen aufgrund von thermischem Schrumpf beim Abkühlen.

6.2.3 Zwischenzusammenfassung zum Verschäumen von Epoxid-Carbamatsystemen

Im Rahmen dieses Kapitels wurde das Verschäumen von DGEBA mit den drei Carbamaten B-AEP, B-IPDA und B-DMC eingehend untersucht (Kapitel 6.2.1.1). Dabei wurden die Charakteristika des Schäumverhaltens in Abhängigkeit des Carbamats und dessen Basisamin herausgearbeitet. B-IPDA zeigt das vielversprechendste Verarbeitungs- und Eigenschaftsprofil für die gewählte Prozessroute und wurde in einer weiterführenden Studie in homologen Blendsystem mit IPDA zunächst in den Masseverhältnissen 0/100, 20/80, 30/70 und 50/50 IPDA/B-IPDA bei einer Vorvernetzungszeit (t_v) von 2 h zur Optimierung der Schaummorphologie durch Vorvernetzung untersucht (Kapitel 6.2.1.2). Das System DGEBA + 30/70 IPDA/B-IPDA (DbI 30/70) resultierte in den besten Schaumeigenschaften und wurde in einer weiteren Studie mit unterschiedlichen t_v von 0, 1, 2, 3 und 5 h betrachtet. Dabei konnte der Einfluss der Vorvernetzung gezielt herausgearbeitet werden und die latenten Eigenschaften des B-IPDA in DGEBA für bis zu 5 h bei 60 °C bestätigt werden. Eine t_v von 2 bis 3 h führt bei DbI 30/70 zu den besten Schaumergebnissen.

Das Konzept der Vorvernetzung mit dem IPDA/B-IPDA 30/70 Blend wurde auf die Harzsysteme auf Basis von Epoxid-Novolac (EN) (Kapitel 6.2.2.1) und Triglycidyl-*para*-Aminophenol (TGPAP) (Kapitel 6.2.2.2) übertragen. Beide Harze besitzen eine höhere Funktionalität, im Fall des TGPAP auch eine grundlegend andere Molekularstruktur. Eine t_V von 1 bis 2 h hat sich bei den Systemen EbI 30/70 und TbI 30/70 für ein optimales Prozessfenster aufgezeigt. Das Verschäumen von DbI 30/70, EbI 30/70 und TbI 30/70 in beiden Probenformen mit Zieldichten von 300, 400, 550, 700 und 860 kg/m³ ist mit allen Systemen gelungen. Abweichungen der Zieldichte konnten auf prozesstechnische Ursprünge zurückgeführt werden. Die Zellmorphologie und Zellgröße zeigte eine Abhängigkeit von der Zieldichte, sowie bei gleicher Zieldichte von den Harzsystemen. Dies konnte auf dessen entsprechende Reaktions- und Schäumeigenschaften zurück geführt werden. Die während der Verarbeitung und Charakterisierung beobachteten Effekte und Einflussfaktoren wurden ermittelt (siehe Anhang 9.6) und soweit möglich für Prozessoptimierungen herangezogen.

Die erarbeiteten Grundlagen im Rahmen dieses Kapitels zeigen, dass mit ECS durch einen gut eingestellten Prozess Schäume mit Dichten im Bereich von 300 bis über 860 kg/m³ und einer guten Morphologie dargestellt werden können ohne den Einsatz weiterer Additive - allein durch Vorvernetzung.

Im folgenden Kapitel 6.3 wird die Leistungsfähigkeit der hergestellten Schaumproben der drei Systeme DbI 30/70, EbI 30/70 und TbI 30/70 bei unterschiedlichen Temperaturen durch mechanische Tests ermittelt.

6.3 Mechanische Eigenschaften ausgewählter Schaumsysteme

In diesem Kapitel werden die drei im Rahmen des vorherigen Kapitel 6.2 optimierten und geschäumten ECS DbI 30/70 (2 h 60 °C +1 h 180 °C), EbI 30/70 (1 h 60 °C + 1 h 180 °C) und TbI 30/70 (2 h 60 °C + 1 h 180 °C) mit den Zieldichten im Bereich 300 - 860 kg/m³ verwendet. Zusätzlich werden zwei kommerzielle Referenzsysteme, ein Standard Epoxidschaumsystem Sicomin PB250 (Ref-S, Sicomin) sowie ein Hochleistungs PMI-Schaumsystem Rohacell-S[®] (Ref-R, Evonik). Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften erfolgt zunächst mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) im Temperaturbereich von 30 - 300 °C für ein allgemeines Screening, zusammen mit einer Analyse der Thermostabilität mittels TGA. Anschließend werden die Systeme quasistatisch im Druck- und Drei-Punkt-Biegeversuch bei den Temperaturstufen RT, 100, 150 und 200 °C mit Proben ausgewählter Dichten untersucht.

6.3.1 Dynamisch-mechanische Eigenschaften

Die durchgeführten Torsionsschwingversuche in der DMA geben einen Einblick in die mechanische Stabilität der ECS im untersuchten Temperaturbereich von 30 - 300 °C. Die Werte für den T_g aus G^{••}_{max} sowie G[•]₃₀ sind bereits aus Kapitel 6.2 für die eigenen Systeme bekannt und diskutiert. In diesem Kapitel werden die Trends der dynamisch-mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Schaumdichte und des grundlegenden ECS bei höheren Temperaturen näher betrachtet. Die DMA-Kurven ermöglichen, neben dem Erkennen des mechanischen Versagens der Probe, auch die Detektion von Nachvernetzungen der Systeme. Neben den in Kapitel 6.2 hergestellten Proben mit den Systemen DbI 30/70, EbI 30/70 und TbI 30/70 mit avisierten Dichten (ρ_{Pa}) von 300, 400, 550, 700 und 860 kg/m³ werden zusätzlich die beiden Referenzsysteme Ref-S und Ref-R auf ihre dynamisch-mechanischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 6.3.1 fasst die G-T-Diagramme der DMA-Messungen für alle Systeme zusammen.

Die DMA-Kurven bestätigen auch für höhere Temperaturen das bereits für RT beobachtete Phänomen, dass die Moduli mit der Dichte abnehmen. Die sonstigen Kurvenverläufe sind über alle Dichten im energieelastischen Zustand weitgehend parallel, was auf eine vergleichbare Netzwerkbildung bei allen Dichten schließen lässt. Eine Ausnahme bilden hier die TbI 30/70 Systeme, die eine leichte Wellenstruktur vor allem im G^{**}, mit unterschiedlicher Ausprägung bei den verschiedenen Dichten, aufweisen. Dies ist ein Indikator für einen inhomogenen Netzwerkaufbau und mögliche Nachreaktionen. Als Ursache wird hier die hohe Exothermie der Härtungsreaktion angesehen, die aufgrund der größeren Probenmasse bei zunehmender Dichte



einen stärkeren Einfluss nimmt. Dies kann zu Nebenreaktionen, wie einer teilweisen Homopolymerisation des TGPAP, führen und die finalen Netzwerke generell anders verknüpfen.

Abbildung 6.3.1 G-T-Diagramme der DMA Trorsionsschwingversuche für die Systeme

 a) Dbl 30/70, b) Ebl 30/70, c) Tbl 30/70 sowie d) der Referenzsysteme.
 Zusätzlich sind die Temperaturen für G["]_{max} und tan δ_{max} für die T_gs angegeben.
 Die mit gestrichelter Linie markierten Temperaturen sind für einen Vergleich mit den späteren quasistatischen Versuchen von Interesse.

Beim Erweichen im Glasübergangsbereich zeigen die Proben mit hoher Dichte einen schnelleren Abfall der Moduli, folgen anschließend aber weiter dem allgemeinen Trend, dass die Moduli mit der Dichte korrelierend abnehmen. Als Grund für den schnelleren Abfall wird der höhere Anteil an ungeschäumter Matrix mit den enthaltenen kleinen Zellen angesehen, wodurch die Temperatur schneller in die Probe gelangt und das System reagieren kann. Das einsetzende Signalrauschen oberhalb der T_gs, im G^{**} und tan δ bei DbI 30/70, EbI 30/70, Ref-S und Ref-R sind auf Probleme mit der Einspannung der Proben, aufgrund des Verlustes der mechanischen Festigkeit, zurück zu führen. Im Fall des TbI 30/70 Systems ist vor allem bei den geringen Dichten ein erneuter Anstieg

der Moduli erkennbar, was auf eine Nachreaktion hindeutet. Diese ist hier ausgeprägter, da wie vorher diskutiert, die exotherme Reaktion während des Schäumvorgangs weniger stark ausgeprägt ist und somit mögliche Nebenreaktionen noch nicht abgelaufen sind. Die Referenzproben sind beide reproduzierbar während der Messung vollständig kollabiert, wodurch die Messungen vorzeitig abgebrochen wurden. Dieses Phänomen wurde bei den eigenen Systemen nicht beobachtet. Um einen möglichen Abbau der Proben während der Messung zu überprüfen wurden jeweils die Schäume mit niedriger Dichte (LD; $\rho_{Pa} = 300 \text{ kg/m}^3$) und hoher Dichte (HD; $\rho_{Pa} = 860 \text{ kg/m}^3$) mittels TGA untersucht. Die verwendete synthetische Luft (sL) als Spülgas während der Messung stellt ein anwendungsnahes Szenario im Vergleich zu inertem Stickstoff dar. Die Zersetzungstemperatur (T_z) wurde an der 5 % Gewichtsverlustschwelle bestimmt. Abbildung 6.3.2 zeigt die TGA-Kurven der Schaumsysteme.



Abbildung 6.3.2 TGA-Kurven der hergestellten Schäume und Referenzproben mit angegebener Zersetzungstemperatur (T_z) bei 95% Restmasse.

Zunächst kann anhand der Ergebnisse eine Zersetzung der duromeren Netzwerke im jeweiligen Temperaturbereich der DMA-Messungen ausgeschlossen werden. Das Ausbleiben einer Massenzunahme zu Beginn lässt darauf schließen, dass keine Oxidationsreaktionen stattfinden. Auffällig sind die jeweils zweistufigen Abbauschritte, deren maximale Abbaurate bei den Epoxid-Systemen jeweils im Bereich von 300 - 400 °C und 500 - 600 °C liegen. Für das PMI-System Ref-R liegt die höchste Abbaurate im Bereich 400 °C. Auffällig ist bei Ref-R auch der Masseverlust von knapp 6 % vor dem eigentlichen Abbauschritt, der den Wert für T_z bei 5 % Abbau leicht verfälscht. Grund hierfür sind noch enthaltene flüchtige Bestandteile aus dem Herstellungsprozess. [Car2015] Bei den DbI 30/70, EbI 30/70 und TbI 30/70 Proben fällt auf, dass die T_z für LD-Proben geringer ist als für HD-Proben. Als Ursache ist das in der DMA beobachtete unterschiedlich aufgebaute Netzwerk anzusehen, welches als Konsequenz auch der thermischen Zersetzung unterschiedlich entgegen steht. Für das am stabilsten erwartete System TGPAP wurde die geringste T_z ermittelt. Als Ursache werden die im Gegensatz zu DGEBA und EN zusätzlichen Heteroatome N und O in der Molekularstruktur gesehen, die einen thermischen Abbau begünstigen. Die DMA Ergebnisse zeigen ein vergleichbares thermomechanisches Verhalten für Dbi 30/70 und EbI 30/70, welches auf den bereits diskutierten ähnlichen molekularen Aufbau von DGEBA und EN zurück zu führen ist. Die leicht höhere Netzwerkdichte des EN (mit Funktionalität 2,8) im Vergleich zu DGEBA (mit Funktionalität 2,0) zeigt dabei kaum Einfluss. Lediglich der G⁴₂₀₀ oberhalb des T_g zeigt einen leicht höheren Modul. Zu beachten ist hier die kürzer gewählte Vorvernetzungszeit der EbI 30/70 Proben von 1 h im Vergleich zu den 2 h bei DbI 30/70 die hier einen Einfluss auf den Netzwerkaufbau nimmt (siehe Ergebnisse am Beispiel des DbI 30/70 in Kapitel 6.2.1.2).

Die höhere Netzwerkdichte des TGPAP (mit Funktionalität 3,0) und geringere Kettenlänge zwischen den Netzwerkpunkten (l_c), bedingt durch die kleinste Molekülgröße des TGPAP unter den Harzen, zeigt bei den thermo-mechanischen Eigenschaften einen deutlichen Unterschied. Der T_g liegt etwa 60 °C über den DGEBA und EN basierten Systemen. Auch der Abfall in G' ist im untersuchten Temperaturbereich weniger stark ausgeprägt, was als Indikator für eine höhere Thermostabilität angesehen werden kann.

Das Epoxid-Schaum Referenzsystem Ref-S weist zwar den höchsten G'₃₀ auf, jedoch den geringsten T_g im Vergleich. Hinzu kommt der Kollaps der Probe(n), der eine Bestimmung weiterer G' nicht ermöglicht hat. Über die genaue Zusammensetzung des Systems konnten keine Details ermittelt werden. Bekannt ist die Zugabe von Additiven für den Flammschutz und Pigmente sowie DGEBF als Bestandteil der Harzformulierung. Die Additive können verstärkend auf den G'₃₀ wirken, während DGEBF zu einem niedrigen T_g beiträgt.

Das PMI-Schaum Referenzsystem Ref-R zeigt den geringsten Abfall in G' über die Temperatur. Dies bestätigt die hohe Thermostabilität von PMI im entropieelastischen Bereich. Nach Überschreiten des T_g verliert der Schaum jedoch schnell an Stabilität in seiner Struktur und kollabiert, was zu einem Abbruch der Messungen geführt hat. Grund hierfür ist, dass die Thermostabilität von PMI-Schäumen hauptsächlich auf den starren Imid-Gruppen beruht, weniger auf dem Vernetzungsgrad selbst mit hohem l_c . Wenn entsprechend oberhalb des T_g die molekulare Beweglichkeit der Imid-Gruppen einsetzt, bauen sich die prozessbedingten inneren Spannungen, die aus der Expansion der pre-polymerisierten Platten resultiert (siehe Kapitel 2.3.2), ab, wodurch der Schaum sich wieder zusammenzieht.

Die für die DMA relevanten und ermittelten Werte der Schaumproben bezüglich Dichte, Zersetzungstemperatur, T_g und des Spechermoduls bei 30, 100, 150 und 200 °C sind in Anhang 9.1 zusammengefasst. Die aus der DMA gewonnenen Erkenntnisse bieten eine Grundlage für die Beobachtungen und Ergebnisse der folgenden Kapitel, in denen die Schaumsysteme in quasistatischen Druck- (Kapitel 6.3.2) und Drei-Punkt-Biegetests (Kapitel 6.3.3) bei RT und Temperaturen bis 200 °C untersucht werden.

6.3.2 Druckeigenschaften

In einer möglichen Anwendung der Epoxid-Carbamat-Sschaumsysteme (ECS) als Strukturbauteile sind Belastungen unter Druck weit verbreitet. Die durchgeführten Drucktests umfassen zunächst ein Screening der Druckeigenschaften in Abhängigkeit der avisierten Probendichten (ρ_{Pa}) von 300, 400, 550, 700 und 860 kg/m³ bei RT in Kapitel 6.3.2.1. Nachfolgend in Kapitel 6.3.2.2 werden Proben mit niedriger Dichte (LD = ρ_{Pa} 300 kg/m³) und hoher Dichte (HD = ρ_{Pa} 860 kg/m³) in einem Temperaturscreening bei 100, 150 und 200 °C getestet. Die DMA-Ergebnisse aus Kapitel 6.3.1 geben bereits erste Hinweise auf das zu erwartende Verhalten der unterschiedlichen ECS [Den2007], welches hier mit konkreten Werten des Druck-E-Moduls (E_D) sowie der Druckfestigkeit (σ_D) bei nominaler Stauchung bei Druckfestigkeit (ε_D) näher bestimmt wird.

6.3.2.1 Abhängigkeit der Druckeigenschaften von der Dichte bei Raumtemperatur

Nachfolgend werden in **Abbildung 6.3.3** repräsentative Druck- σ - ϵ -Diagramme für die ECS DbI 30/70, EbI 30/70 und TbI 30/70 bei den untersuchten Dichten sowie den Zusammenhang der Dichte mit dem Druch-E-Modul. gezeigt. Eine vollständige Übersicht aller Zahlenwerte und σ - ϵ -Diagramme ist im **Anhang 9.2** aufgeführt. Durch den in der Literatur beschriebenen Zusammenhang des Druck-E-Moduls (E_D) mit der Dichte (ρ) nach **Gleichung 2-4-3** [Goo1999] [Ste2003] lässt sich unter Berücksichtigung des Vorfaktors (a) der Exponent aus dem Fit (b) auf den dichtebezogenen Exponent bei Druckbelastung (n_{DD}) übertragen nach **Gleichung 6-3-1** :

$$E_D = a \cdot (\rho)^b = a \cdot (\rho)^{n_{DD}} \tag{6-3-1}$$



Abbildung 6.3.3 Repräsentative Druck-σ-ε-Diagramme der Proben (a) Dbl 30/70, (c) Ebl 30/70 und (e) Tbl 30/70 bei den verschiedenen Dichten bei RT im Vergleich zu den Referenzsystemen. Des weiteren ist der Zusammenhang der E-Moduli und der Dichte mit Berücksichtigung der Referenzsysteme durch Extrapolation des Datenfits für alle Systeme jeweils in (b), (d) und (f) gezeigt.

Mittels Extrapolation der Fitkurven können die zu erwartenden Druck-E-Modul der eigenen Systeme bei geringeren Dichten abgeschätzt werden. Diese zeigen alle im Dichtebereich der Ref-S von 250 kg/m³ einen leicht besser (DbI 30/70 und EbI 30/70) oder vergleichbaren (TbI 30/70) zu erwartenden Druck-E-Modul für die eigenen Systeme. Als Grund wird hier das schwächere Netzwerk mit DGEBF Anteil bei Ref-S gesehen, welches durch Additive eine höhere Stabilität unter Druckbeanspruchung erhält, die im vergleichbaren Rahmen der eigenen Systeme liegt.

Der erwartete Trend einer Zunahme der Druck-E-Moduli und der Druckfestigkeit mit der Dichte konnte bestätigt werden. Während die Systeme DbI 30/70 und EbI 30/70 ähnliche Kurvenverläufe mit ausgeprägtem Plateau aufweisen, zeigt das TbI 30/70 aufgrund der hohen Sprödigkeit rasch ein totales Versagen der Probe nach dem Überschreiten der Druckfestigkeit. Dieses hat sich im Experiment durch Herausbrechen größerer Fragmente aus der Probe unter der Drucklast gezeigt.

Im Dichtebereich der Ref-R von 120 kg/m³ sind niedrigere Werte für den Druck-E-Modul bei den eigenen Systeme zu erwarten. Dies ist zum einen durch das additivierte und sehr stabile PMI- Netzwerk sowie die deutlich homogenere Morphologie und Netzwerkstruktur zu begründen.

Die Morphologie und Netzwerkstruktur spiegelt sich in der von der Dichte unabhängigen spezifischen Drucksteifigkeit wider. Dieser ist in Abbildung 6.3.4 aufgeführt.

Die ähnliche Netzwerkstruktur der DbI 30/70 und EbI 30/70 Systeme führt zu vergleichbaren spezifischen Drucksteifigkeiten. TbI 30/70 Systeme weisen erwartungsgemäß höhere Werte auf. Bei geringer Dichte von 300 kg/m³ spielt die hohe Expansion mit ein, die aufgrund des vergleichsweise hohen thermischen Schrumpf des TbI 30/70 Systems eine höhere interne Spannung auf molekularer Ebene erzeugt. Diese kann bereits zu Vorschäden in Form von Rissen führen oder dessen Ausbreitung begünstigen. Diese Effekte führen zu einem geringeren Modulwert im Vergleich zu den anderen Systemen bei dieser Dichte.



Abbildung 6.3.4 Spezifische Drucksteifigkeit (Φ_D) der Schaumsysteme mit unterschiedlichen Dichten im Vergleich zu den Referenzssystemen bei RT.

Die Druckfestigkeit (σ_D) zeigt ebenfalls den erwarteten Trend einer Zunahme mit der Probendichte. Das spröde TbI 30/70 System zeigt hier bis auf die Proben bei $\rho_{Pa} = 300 \text{ kg/m}^3$ die höchsten Werte, während die des DbI 30/70 und EbI 30/70 wieder in einem ähnlichen Bereich liegen. Für die nominale Stauchung bei Druckfestigkeit (ϵ_D) lässt sich kein eindeutiger Trend im Zusammenhang mit der Dichte erkennen. Die allgemeinen erkennbaren Trends sind auf andere Temperaturbereiche übertragbar, weshalb die Drucktests bei erhöhten Temperaturen (Kapitel 6.3.2.2) jeweils nur mit Proben der niedrigsten (LD) und höchsten (HD) avisierten Probendichte durchgeführt werden um Werte für die jeweiligen Randbereiche zu ermitteln.

6.3.2.2 Abhängigkeit der Druckeigenschaften von der Temperatur

Die in Kapitel 6.3.2.1erarbeiteten Zusammenhänge sind auch auf höhere Temperaturen übertragbar, weshalb für die folgenden Untersuchungen bei 100, 150 und 200 °C (HT) jeweils nur Proben mit der niedrigsten (LD, $\rho_{Pa} = 300 \text{ kg/m}^3$) und höchsten (HD, $\rho_{Pa} = 860 \text{ kg/m}^3$) Dichte untersucht werden um die jeweiligen Randbedingungen zu bestimmen. Abbildung 6.3.5 zeigt repräsentative Druck- σ - ϵ -Diagramme für die Referenzsysteme, Abbildung 6.3.6 für die eigenen LD- und HD-ECS bei den untersuchten Temperaturen. Eine vollständige Übersicht aller σ - ϵ -Diagramme ist im Anhang 9.3 aufgeführt.



Abbildung 6.3.5 Repräsentative Druck-σ-ε-Kurven bei den Temperaturen RT, 100, 150 und 200 °C der Referenzsysteme a) Ref-S und b) Ref-R.

Bei den Ref-S Proben sind oberhalb von 100 °C kaum mechanischen Eigenschaften vorhanden mit Druckspannungen unter 0,2 MPa. Während der Messung konnte bei 100 °C ein Zurückstellen der Probe nach Entlastung auf seine ursprüngliche Dicke beobachtet werden, was auf ein elastisches Verhalten des Netzwerks bei dieser Temperatur schließen lässt. Das in der überwiegend geschlossenen Zellstruktur gespeicherte Gas baut einen Gegendruck auf, der zum beobachteten Anstieg der Druckspannung führt und durch Relaxation bei Entlastung das Rückstellen ermöglicht. Bei 150 und 200 °C ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt. Dafür ist die Druckfestgkeit (σ_D) mit je 0,09 MPa höher als bei 100 °C mit 0,06 MPa, was auf einen höheren Zellinnendruck aufgrund des eingeschlossenen Gases bei den Temperaturen zurückgeführt wird. Die anschließend nahezu konstante Spannung lässt auf ein Entweichen des Zellgases durch Schädigung der Zellwände schließen. Die ermittelten Zahlenwerte sind im **Anhang 9.3** in **Tabelle 9.3.1** zusammengefasst.



Abbildung 6.3.6 Repräsentative Druck-σ-ε-Kurven aus den HT-Drucktests der ECS.
a) DbI 30/70 LD, b) DbI 30/70 HD, c) EbI 30/70 LD, d) DbI 30/70 HD,
e) TbI 30/70 LD sowie f) TbI 30/70 HD.
Das Limit der Messdose (σ) sowie das eingestellte ε_{max} sind markiert.

Für die Ref-R Proben ist mit steigender Temperatur eine Abfall der Kennwerte zu beobachten. Oberhalb der Druckfestigkeit wird bei 150 °C ein kurzer Abfall der Spannung beobachtet, was auf ein Fließen der Polymerketten hindeutet. In der Literatur werden hier auch Werte für die Druckfließspannung bestimmt. [Are2011] Aufgrund der vergleichsweise schwachen Vernetzung im PMI-Schaum kann ein Fließen ermöglicht werden. Bei 200 °C, oberhalb des T_g (189 °C), nehmen die mechanischen Eigenschaften im Hinblick auf die Druckspannung stark ab. Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen während der DMA-Messungen (Kapitel 6.3.1).

Für die Schaumsysteme DbI 30/70, EbI 30/70 und TbI 30/70 konnte bereits anhand der DMA-Ergebnisse (Kapitel 6.3.1) die zusätzliche Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften und des T_g von der Dichte festgestellt werden (**Anhang 9.3**). Als Ursache wurde der Einfluss des expandierenden Volumens auf die Netzwerkbildung identifiziert. Der in der DMA ermittelte geringere T_g für die HD-Schäume spielt vor allem bei den Messungen bei 150 °C für DbI 30/70 und EbI 30/70 bzw. 200 °C für TbI 30/70 eine Rolle, da die Messtemperatur entsprechend näher oder weiter vom jeweiligen T_g entfernt liegt. Die Schäume zeigen entsprechend mehr oder weniger Flexibilität auf molekularer Ebene. Dadurch wird vor allem die spezifische Drucksteifigkeit bei den HD-Systemen zusätzlich beeinflusst und im Vergleich zu den LD-Systemen stärker herabgesetzt. Dies zeigt sich auch bei den HT-Drei-Punkt-Biegetests (Kapitel 6.3.3.2).

Allgemein folgen alle Systeme dem erwarteten Trend einer Abnahme des Druck-E-Moduls, der spezifischen Drucksteifigkeit und Druckfestigkeit mit der Temperatur sowie einem Anstieg der ε_D aufgrund der zunehmenden Mobilität der Molekülketten. Im Fall der TbI-30/70-LD Systeme ($T_g = 199 \,^{\circ}$ C) sind Schwankungen bei Druckfestigkeit und ε_D im Temperaturbereich bis 150 $^{\circ}$ C auf Inhomogenitäten in der Probe zurückzuführen, da hier weit unterhalb des T_g gemessen wird, wodurch ein Einfluss der Temperatur gering ausfällt. Bei den TbI-30/70-HD Systemen ($T_g = 188 \,^{\circ}$ C) ist die Limitierung der Messdose von 2,5 kN bei Temperaturen unter 200 $^{\circ}$ C zu gering, sodass keine vollständiges σ - ε -Diagramm erstellt werden konnte. Erst bei 200 $^{\circ}$ C, oberhalb des T_g , ist der Temperatureinfluss ausreichend, um eine entsprechende Abnahme der Kennwerte für eine vollständige Aufzeichnung zu erreichen.

Anhand der ermittelten Kennwerte für die LD- und HD Systeme kann das Verhalten bei Druckbeanspruchung bei den untersuchten Temperaturen analog zur RT-Studie (Kapitel 6.3.2.1) auf andere Dichten übertragen werden. Weiterhin kann in Kombination mit den DMA-Ergebnissen (Kapitel 6.3.1) der jeweiligen Systeme ebenfalls das Verhalten für alle weiteren Temperaturen abgeschätzt werden. Eine nähere Ausarbeitung der Einflüsse von Dichte- und Morphologieschwankungen bei den einzelnen Proben hat im Rahmen dieser Arbeit nicht stattgefunden.

6.3.3 Drei-Punkt-Biege Eigenschaften

In der Anwendung als Strukturbauteile sind neben der Druck- auch Biegebeanspruchungen ein häufig auftretender Lastfall. Die durchgeführten Drei-Punkt-Biegetests in Kapitel 6.3.3.1 umfassen ein Screening der Biegeeigenschaften in Abhängigkeit der avisierten Probendichten (ρ_{Pa}) von 300, 400, 550, 700 und 860 kg/m³ bei RT. In Kapitel 6.3.3.2 werden Proben mit niedriger Dichte ($LD = \rho_{Pa} 300 \text{ kg/m}^3$) und hoher Dichte ($HD = \rho_{Pa} 860 \text{ kg/m}^3$) in einem Temperaturscreening bei 100, 150 und 200 °C getestet. Die DMA-Ergebnisse aus Kapitel 6.3.1 geben bereits erste Hinweise auf das zu erwartende Verhalten der unterschiedlichen ECS. [Den2007] Hier werden die experimentellen Werte des Biege-E-Moduls (E_B), der Biege-Bruchspannung (σ_B) und Biege-Bruchdehnung (ϵ_B) ermittelt.

6.3.3.1 Abhängigkeit der Biegeeigenschaften von der Dichte bei Raumtemperatur

Die Untersuchungen bei RT dienen der Analyse des Zusammenhangs zwischen dem mechanischen Verhalten und der Dichte (siehe Kapitel 2.4). Abbildung 6.3.7 zeigt repräsentative Biege- σ - ϵ -Diagramme für die ECS DbI 30/70, EbI 30/70 und TbI 30/70 bei den untersuchten Dichten. Eine vollständige Übersicht aller Zahlenwerte und Biege- σ - ϵ -Diagramme ist im Anhang 9.4 aufgeführt. Der Zusammenhang der Dichte (ρ) mit dem Biege-E-Modul (E_B) wird nach Gleichung 2-4-3 [Goo1999] [Ste2003] unter Berücksichtigung des Vorfaktors (a) durch den Exponent aus dem Fit (b) auf den dichtebezogenen Exponent bei Druckbelastung (n_{DB}) übertragen nach Gleichung 6-3-2:

$$E_{\rm B} = a \cdot (\rho)^b = a \cdot (\rho)^{n_{\rm DB}} \tag{6-3-2}$$

Mittels Extrapolation der Fitkurven können die zu erwartenden E_D der Systeme bei geringeren Dichten abgeschätzt werden. Die Morphologie und Netzwerkstruktur spiegelt sich in der von der Dichte unabhängigen spezifischen Biegesteifigkeit wider. Dieser ist in **Abbildung 6.3.8** aufgezeigt. Aus dem Vergleich der mechanischen Kennwerte aus den Biegeversuchen mit zunehmender Dichte zeigen sich klare Trends bei den DbI 30/70 und EbI 30/70 Systemen. Die Bruchspannung (σ_B) und die Bruchdehnung (ε_B) nimmt mit der Dichte zu. Hierbei kommt der Effekt der Zellverteilung und deren Größe zum Tragen. Mit zunehmender Dichte werden die Zellen kleiner und die Zellstege dicker, wodurch die Lastverteilung gleichmäßiger auf mehr Material erfolgt. Die großen Zellen und kleinen Zellstege bei geringer Dichte führen demzufolge zu einem schnelleren Versagen bei geringerem Kraftaufwand. Die Referenzproben Ref-R und Ref-S weisen kleine Zellen auf, die homogen in der Probe verteilt sind. Dies resultiert in ähnlichen Bruchspannungen und -dehnungen.



Abbildung 6.3.7 Repräsentative Biege-σ-ε-Diagramme der Proben (a) Dbl 30/70, (c) Ebl 30/70 und (e) Tbl 30/70 bei verschiedenen Dichten bei RT im Vergleich zu den Referenzsystemen. Des weiteren ist der Zusammenhang der E-Moduli und der Dichte mit Berücksichtigung der Referenzsysteme durch Extrapolation des Datenfits für alle Systeme jeweils in (b), (d) und (f) gezeigt.



Abbildung 6.3.8 Spezifische Biegesteifigkeit (Φ_B) der Schaumsysteme mit unterschiedlichen Dichten im Vergleich zu den Referenzssystemen bei RT.

Es gilt zu erwähnen, dass aufgrund der Probenpräparation die REF-Proben im Vergleich zu den eigenen Systemen ohne Außenhaut vermessen wurden, wodurch die Werte geringer erwartet werden als mit möglicher Außenhaut.

Für den Biege-E-Modul (E_B) lässt sich durch die extrapolation des Fits ein vergleichbarer Wert zur Ref S für die eigenen Systeme erwarten, im Fall des TbI 30/70 auch ein höherer. Als Grund wird für DbI 30/70 das ähnliche Netzwerk mit dem DGEBF-Anteil in Ref-S betrachtet sowie die homogene Probenstruktur. Die höhere Netzwerkdichte des EbI 30/70 im Vergleich zu DbI 30/70 würde auch bei der Extrapolation einen höheren Biege-E-Modul als das Ref-S System erwarten lassen. Durch Inhomogenitäten in den EbI 30/70 Proben sind jedoch die Netzwerkeigenschaften nicht ausreichend, um die erwartete Steifigkeit bieten zu können, bestätigt durch den geringsten R²-Wert als Maß für die für den Fit des EbI 30/70 Systems (**Abbildung 6.3.7d**), verglichen mit den anderen Proben. Auch die spezifische Biegesteifigkeit weist bei nicht allen Dichten einen erwarteten höheren Wert auf, was ebenfalls auf Inhomogenitäten in den Schaumeigenschaften schließen lässt. Die TbI 30/70 Proben zeigen einen klaren Trend zu einem höheren E_D in diesem Dichtebereich und heben sich auch bei der spezifischen Biegesteifigkeit deutlich von den anderen Systemen ab. Dies ist auf die höhere Netzwerkdichte sowie homogene Probeneigenschaften des Systems zurückzuführen.

123

Im Dichtebereich der Ref-R von 120 kg/m³ sind für alle Systeme schlechtere Biege-E-Moduli zu erwarten. Dies ist durch das additivierte, sehr stabile PMI- Netzwerk sowie die deutlich homogenere Morphologie und Netzwerkstruktur, zu begründen.

Die ermittelten Werte (siehe Anhang 9.4) lassen das allgemeine Verhalten der untersuchten Schäume unter Biegebeanspruchung bei RT für Dichten im Bereich 300 - 860 kg/m³ abschätzen.

Die allgemeinen Trends sind auf andere Temperaturbereiche übertragbar, weshalb die nachfolgenden Tests bei erhöhten Temperaturen (Kapitel 6.3.3.2) jeweils mit Proben der niedrigsten (LD) und höchsten (HD) avisierten Probendichte durchgeführt werden um Werte für die jeweiligen Randbereiche zu ermitteln.

6.3.3.2 Abhängigkeit der Biegeeigenschaften von der Temperatur

Die durchgeführten Drei-Punkt-Biegetests bei RT in Kapitel 6.3.3.1 zeigen den Zusammenhang der Biegeeigenschaften und der Dichte bei RT. Diese Zusammenhänge sind auch auf höhere Temperaturen übertragbar, weshalb für die folgenden Untersuchungen bei 100, 150 und 200 °C (HT) jeweils nur Proben aus der Reihe mit der niedrigsten (LD, $\rho_{Pa} = 300 \text{ kg/m}^3$) und höchsten (HD, $\rho_{Pa} = 860 \text{ kg/m}^3$) Dichte untersucht werden um die jeweiligen Randbedingungen zu bestimmen. Abbildung 6.3.9 zeigt repräsentative Biege- σ - ε -Diagramme für die Referenzsysteme, Abbildung 6.3.10 für die eigenen und LD- und HD-ECS bei den untersuchten Temperaturen. Um die Darstellung zu optimieren wurden die Kurven bis maximal $\varepsilon = 7 \%$ gezeigt. Die vollständigen Kurven und ermittelten Zahlenwerte aller Proben sind im Anhang 9.5 aufgeführt.

Für die Ref-S Proben ist oberhalb des T_g von 80 °C ein deutlicher Abfall der Biegespannung und des Biegemoduls festzustellen. Im Gegensatz zur Messung bei RT kann keine Biegefestigkeit mehr bestimmt werden. Während bei 100 °C die Proben im Test nicht beschädigt wurden, sind diese bei 150 und 200 °C gebrochen (siehe **Abbildung 6.3.11**). Dies stimmt mit den Beobachtungen aus der DMA (Kapitel 6.3.1) überein. Dort wurde die Messung bei etwa 130 °C aufgrund des Versagens der Probe abgebrochen. Die zeitlich kürzere Exposition bei Temperaturen > 130 °C im Biegetest hat die Proben nicht vollständig geschädigt, das Durchbrechen jedoch begünstigt.

Im Fall der Ref-R kann ein Verbiegen und Schrumpfen der 200 °C Proben, oberhalb des T_g (189 °C), beobachtet werden (siehe **Abbildung 6.3.11**). Der Schrumpf ist analog zu den Beobachtungen an den DMA-Proben, lediglich in geringerem Umfang. Bei Temperaturen knapp unterhalb des T_g konnten Kennwerte ermittelt werden, jedoch ohne finalen Bruch der Probe.



Abbildung 6.3.9 Repräsentative HT Biege- σ - ϵ -Kurven von a) Ref-S und b) Ref-R. Für eine Bessere Darstellung wurden die Plots auf ϵ = 7% beschränkt.

Der für die Schaumsysteme DbI 30/70, EbI 30/70 und TbI 30/70 erkennbare Unterschied im Biegemodul und der Biegefestigkeit von LD und HD ist bereits der aus den DMA Messungen (Kapitel 6.3.1) bekannt. Die zusätzliche Abhängigkeit der Festigkeit und Steifigkeit sowiedes T_g von der Dichte ist hier durch den Einfluss des expandierenden Volumens auf die Netzwerkbildung begründet. Der in der DMA ermittelte geringere T_g für die HD-Schäume spielt vor allem bei den Messungen bei 150 °C für DbI 30/70 und EbI 30/70 bzw. 200 °C für TbI 30/70 eine Rolle. Liegt die Messtemperatur entsprechend näher oder weiter vom jeweiligen T_g entfernt, zeigen die Schäume entsprechend mehr oder weniger Flexibilität auf molekularer Ebene. Dadurch wird vor allem die spezifische Biegesteifigkeit bei den HD-Systemen zusätzlich beeinflusst und im Vergleich zu den LD-Systemen stärker herabgesetzt. Vergleichbares wurde auch in den HT-Drucktests in Kapitel 6.3.2.2 beobachtet.

Allgemein folgen alle Systeme dem erwarteten Trend einer Abnahme des Biege-E-Moduls, der spezifischen Biegesteifigkeit und Druckfestigkeit mit der Temperatur sowie einer Zunahme der Bruchdehnung aufgrund der zunehmenden molekularen Mobilität. Die geringere Schädigung der Proben im Drei-Punkt-Biegetest im Vergleich zum Drucktest ermöglicht es die Proben nach dem Test weitgehend zu erhalten. **Abbildung 6.3.15** zeigt Aufnahmen der Proben nach den Tests.

Die 100 °C liegen unterhalb der T_g aller Systeme mit Ausnahme der Ref-S, weshalb hier spröde Brüche beobachtet und alle definierten Kennwerte bestimmt werden konnten. TbI 30/70 weist dabei einen geringeren spezifischen Biegesteifigkeit als die DbI 30/0 und EbI 30/70 Systeme auf, was auch hier auf mögliche Spannungen und Inhomogenitäten im Netzwerk durch den Schäumvorgang zurückgeführt werden kann, die den Biege-E-Modul herabsetzen. Ähnliches ist für das EbI 30/70 HD-System zu beobachten, welches sich deutlicher als erwartet vom DbI 30/70 unterscheidet. Für das Ref-S System sind die erhaltenen Messwerte nicht aussagekräftig, da das System bereits zu stark erweicht. Die höchste spezifische Biegesteifigkeit weist das TbI 30/70 HD System auf, gefolgt von EbI 30/70 HD und Ref-R.

Bei 150 °C ist der T_g der Systeme DbI 30/70 und EbI 30/70 um mindestens 8 °C überschritten und der Verlustfaktor (tan δ) ist hier deutlich erhöht. Die erweichten Systeme biegen sich unter geringem Kraftaufwand in eine "U"-Form, die durch rasches Abkühlen erhalten bleibt (siehe **Abbildung 6.3.15**). Auch das Ref-S System zeigt dieses Verhalten. Dieser Temperaturbereich kann demnach für Thermoformprozesse mit diesen Systemen genutzt werden. Ref-S ist hier bereits weit oberhalb des T_g, weshalb hier die Proben nahezu ohne Krafteinwirkung brechen. Ursache hierfür ist das hoch mobile Netzwerk, das an Fehlstellen während der Deformation reißen/brechen kann. Das TbI 30/70 System bricht hier weiterhin spröde aufgrund des höheren T_g (> 188 °C).

Bei 200 °C sind für die DbI 30/70 und EbI 30/70 Systeme ähnlich der Ref-S ebenfalls Brüche beobachtet worden, vor allem bei den HD-Systemen. Durch Defekte in den Proben und dem geringen tan δ ist ein Versagen bei diesen Temperaturen weit oberhalb des T_g begünstigt. Bei TbI 30/70 kommt der T_g unterschied von LD (199 °C) und HD (188 °C) zum Tragen. Die HD-Proben biegen sich zum Teil aufgrund den bereits deutlich überschrittenen T_g durch, während die LD-Proben knapp oberhalb des T_g liegen und somit weiterhin spröde brechen. Für Ref-R kann ebenfalls das Durchbiegen beobachtet werden. Für Thermoformen ist diese Temperatur jedoch zu hoch, da die Proben einen ersten Schrumpfeffekt aufzeigen. Dies ist in **Abbildung 6.3.11** anhand einer untemperierten REF-Probe veranschaulicht (roter Kreis). Die Probenbreite ist von ursprünglich 1 cm auf 0,94 cm geschrumpft.



Abbildung 6.3.10 Repräsentative HT Biege- σ - ϵ -Kurven der ECS a) Dbl 30/70 LD b) Dbl 30/70 HD, c) Ebl 30/70 LD, d) Dbl 30/70 HD, e) Tbl 30/70 LD sowie f) Tbl 30/70 HD. Für eine bessere Darstellung wurden die Plots auf ϵ = 7% beschränkt.


Abbildung 6.3.11 Aufnahmen der Drei-Punkt-Biegeproben (soweit vorhanden) nach der Messung.

6.3.4 Zwischenzusammenfassung der mechanischen Eigenschaften ausgewählter Schaumsysteme

Im Rahmen dieser Studien wurden die optimierten Epoxid-Carbamat-Schaumsysteme (ECS) DbI 30/70, EbI 30/70 und TbI 30/70 mittels DMA sowie Druck- und Drei-Punkt-Biegetests charakterisiert. Dabei wurden diese mit einem Epoxid-basierten (Ref-S) sowie einem PMI-basierten (Ref-R) Referenzschaumsystem verglichen.

Zunächst konnte anhand von Torsionsschwingversuchen in der DMA mit Proben im Dichtebereich 300 - 860 kg/m³ ein allgemeines Bild des thermomechanischen Verhaltens in Abhängigkeit der Temperatur und Dichte erhalten werden (Kapitel 6.3.1). Dabei wurde eine Zunahme des Moduls (G[•]) sowie eine Abnahme des T_g mit steigender Dichte bei allen Systemen festgestellt. Die Ursache für die Erhöhung des G' ist der zunehmende Anteil ungeschäumter Matrix. Die Abnahme des Tg ist durch zunehmende Defekte im Epoxid-Netzwerk aufgrund des geringeren zurückzuführen. thermische Zersetzung Eine konnte anhand Expansionsgrades von TGA-Untersuchungen ausgeschlossen werden. Für DbI 30/70 und EbI 30/70 wurde aufgrund der vergleichbaren molekularen Struktur, variiert durch einen leicht höheren Vernetzungsgrad bei EbI 30/70, ein ähnliches thermomechanisches Verhalten beobachtet. Das TbI 30/70 System weist neben einem nochmals höheren Vernetzungsgrad auch einen kürzeren Abstand zwischen den Netzwerkpunkten auf, was zu den höchsten G' und Tg Werten unter den Systemen führt.

Die dichteabhängigen Trends konnten bei RT anhand von Druck- (Kapitel 6.3.2.1) und Drei-Punkt-Biegetests (Kapitel 6.3.3.1) mit den unterschiedlichen Probendichten bestätigt werden. Unterschiede bei den spezifischen Steifigkeiten innerhalb der Systeme bestätigen die vermuteten Variationen im Netzwerkaufbau bei unterschiedlichen Dichten. Es konnte jeweils die Relation zwischen dem Druck- bzw. Biegemodul und der Dichte aufgezeigt werden, die es ermöglicht, die Modulwerte für weitere Dichten zu extrapolieren. Für die HT-Druck- (Kapitel 6.3.2.2) bzw. HT-Biegetests (Kapitel 6.3.3.2) wurden daher nur die Randbereiche mit Proben niedriger (LD) und hoher (HD) Dichte vermessen. Dabei konnte für DbI 30/70 und EbI 30/70 das Verhalten unterhalb (100 °C), knapp über (150 °C) und fern des Tg (200 °C) bestimmt werden. Bei 150 °C zeigen DbI 30/70 und EbI 30/70 im Biegeversuch eine hohe Flexibilität, wodurch eine "U"-Form gebogen wurde ohne zu brechen. Für das TbI 30/70 konnte bei 200 °C der Einfluss der Dichte auf den Tg gut beobachtet werden, der bei LD (Tg 199 °C) und HD (Tg 188 °C) zu leichten Unterschieden im Versagensbild bei dieser Temepratur führt. Das Ref-S System versagte bereits bei 100 °C komplett (Tg 80 °C). Ref-R (Tg 189 °C) zeigte bei allen HT-Temperaturen Flexibilität ohne Bruch. Bei 200 °C konnte ein einsetzendes Schrumpfen der Schaumstruktur beobachtet werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte das Potenzial von Carbamaten zur Herstellung von Epoxidharz basierten Hochleistungsschäumen aufgezeigt werden. Es wurden fundierte Ergebnisse zur Synthese und den Eigenschaften Carbamat-geschäumter Epoxidharze erarbeitet. Hierfür wurde der Prozess ausgehend von der Synthese verschiedener Carbamate und deren eingehender Charakterisierung, bis hin zum Verschäumen von drei Epoxidharzen mit optimierten Amin-Carbamat Blendsystemen betrachtet. Dabei wurden anhand der durchgeführten Studien in den drei Teilbereichen der Arbeit die wesentlichen Aspekte für die vier gesetzten Teilziele und Hypothesen ausgearbeitet.

- 1. Die Annahme, dass die chemische Struktur der Aminhärter das Synthese- und Zersetzungsverhalten der entsprechenden Carbamate beeinflusst, wurde bestätigt. Für die Untersuchungen in Kapitel 6.1 wurden die gängigen Aminhärter N-Aminoethylpiperazin (AEP), 4-Methylcyclohexan-1,3-Diamin (DMC) und Isophorondiamin (IPDA) gewählt. Es konnte gezeigt werden, dass AEP mit einem primären, einem sekundären und einem tertiären Amin aufgrund der deutlichen Unterschiede in der Molekularstruktur ein abweichendes Verhalten zu DMC und IPDA aufzeigt. Letztere weisen eine gewisse Strukturähnlichkeit mit einem Cyclohexanring und je zwei primären Aminen auf, die jedoch unterschiedlich angebunden sind. Durch eine eingehende Charakterisierung konnte die molekulare Struktur der erhaltenen Carbamate B-AEP, B-DMC und B-IPDA detailliert aufgeklärt werden. Das Zersetzungsverhalten unterscheidet sich deutlich. Während B-DMC die geringste Zersetzungstemperatur und höchste Zerfallsrate aufweist, weist B-AEP die höchste Zersetzungstemperatur auf. Die geringste Zerfallsrate wurde für B-IPDA ermittelt. Die erarbeiteten Kennwerte für die Carbamate ermöglichen es, diese für den gezielten Einsatz in Epoxid-Carbamat-Schaumsystemen zu evaluieren.
- 2. Die Annahme, dass die unterschiedlichen Eigenschaften der Carbamate eine genaue Anpassung des Prozesses erfordern, wurde in den Versuchsreihen in Kapitel 6.2.1.1 bestätigt. Die drei Carbamate wurden mit Diglycidylether von Bisphenol-A (DGEBA) Harz bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 80 - 180 °C verschäumt. Für B-AEP wurden aufgrund der hohen Reaktivität des freigesetzten AEP_c Temperaturen oberhalb von 140 °C benötigt, um eine Expansion zu ermöglichen. B-DMC und B-IPDA hingegen zeigen im Temperaturbereich unter 120 °C die besten Resultate im Hinblick auf Expansion und

Morphologie. Durch eine Korrelation der Zerfallsraten der Carbamate mit den Reaktionsraten der freigesetzten Amine konnte, zusammen mit der Betrachtung der rheologischen Eigenschaften während des Schäumvorgangs, ein Zusammenhang mit den erhaltenen Schaumbildern hergestellt werden. Anhand der Ergebnisse aus den Versuchsreihen wurde B-IPDA als das Carbamat mit dem besten Eigenschaftsprofil aus Zersetzungstemperatur und Zerfallsrate in Kombination mit der anschließenden Reaktionsrate des IPDA_c für die nachfolgenden Versuche ausgewählt.

- 3. Der in der Literatur beschriebene positive Effekt einer Vorvernetzung auf die Schaummorphologie konnte in den Experimenten in Kapitel 6.2.1.2 mit DGEBA bestätigt werden. Durch unterschiedliche Härterblends aus IPDA und B-IPDA konnte ein definierter Anteil an IPDA für die Vorvernetzung genutzt werden, während das B-IPDA noch nicht zerfällt. Im Rahmen dieser Experimente konnte somit auch die Latenz der Carbamate bestätigt werden. In Abhängigkeit des Blendverhältnisses und der Vorvernetzungszeit konnte die Schaummorphologie gezielt modifiziert und ein Verständnis der grundlegenden Mechanismen erarbeitet werden. Der Härterblend mit dem Gewichtsverhältnis 30 % IPDA/70 % B-IPDA (kurz bI 30/70) wurde aufgrund der besten Resultate für die weiteren Versuche definiert und Schäume im Dichtebereich von 300 860 kg/m³ hergestellt. Ferner konnte das Konzept der Vorvernetzung in Kapitel 6.2.2 erfolgreich auf die weiteren Harze Epoxy-Novolac (EN) und Triglycidyl-*para*-Aminophenol (TGPAP) übertragen werden. Der für diese Versuche definierte Härterblend 30/70 wurde durch eine Optimierung der Vorvernetzungszeit sowohl für EN alsauch TGPAP adaptiert und gleichermaßen Schäume im Dichtebereich von 300 860 kg/m³ hergestellt.
- 4. Der in der Literatur beschriebene Einfluss von Dichte und Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften wurde, für die in den vorherigen Versuchen optimierten Schaumsysteme DbI 30/70, EbI 30/70 und TbI 30/70, bestätigt. Die thermomechanische Performance wurde im Vergleich zu zwei kommerziellen duromeren Schaumsystemen untersucht. Als Referenz-Systeme wurden ein Epoxidharz-Schaumsystem Sicomin PB250 (Ref-S) und ein Hochleistungs-PMI-Schaumsystem Rohacell-S 110 (Ref-R) in allen Experimenten parallel betrachtet. Zunächst wurden in Kapitel 6.3.1 DMA Untersuchungen mit unterschiedlichen Schaumdichten durchgeführt. Hierbei wurde ein Einfluss der Dichte auf die mechanischen Eigenschaften bestätigt. Der allgemeine Trend zeigt mit zunehmender Dichte höhere Modulwerte, was durch das zunehmend kompaktere Material begründet werden kann. Die

Abnahme des Tg (max. G") wurde auf die zunehmende Restriktion beim Aufschäumen zurückgeführt, die im hoch dynamischen System mehr Fehlstellen bedingt. Sowohl in den Druckversuchen in Kapitel 6.3.2 sowie den Drei-Punkt-Biegetests in Kapitel 6.3.3 wurden die Proben zunächst mit unterschiedlicher Dichte bei RT untersucht und die Trends der mechanischen Eigenschaften aus der DMA bestätigt. Der in der Literatur beschriebene Zusammenhang zwischen der Schaumdichte und den Modulwerten aus Druck- und Biegeversuchen konnte erfolgreich angewendet werden. Daraus wurde ein spezifischer Exponent für alle Schaumsysteme bestimmt. Dieser ermöglicht eine Extrapolation der Modulwerte für geringere Dichten und erlaubt dadurch einen direkten Vergleich mit der Performance der Referenzsysteme. Bei den folgenden Hochtemperaturtests wurden Druckund Biegeversuche bei 100, 150 und 200 °C mit Schäumen der höchsten (HD) und niedrigsten (LD) Dichte untersucht. Die Korrelation zu den DMA Ergebnissen ermöglichte eine Verknüpfung der Ergebnisse mit den unterschiedlichen Tgs der Systeme untereinander, aber auch zwischen HD und LD innerhalb eines Systems. Die Performance im Vergleich zum Referenzsystem REF-S ist bei den eigenen Systemen hinsichtlich der dichte spezifischen Steifigkeit bei RT besser. Die Performance des Ref-R konnte nur mit dem TbI 30/70 System annähernd erreicht werden. Der PMI-Schaum Ref-R ist im Vergleich zu den Basic-Systemen aus dieser Arbeit hochentwickelt und optimiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien zeigen, dass die Herstellung von leistungsstarken duromeren Epoxid-Carbamat-Schäumen (ECS) durch optimal eingestellte Systeme und angepasste Prozesse möglich ist. Die duale Funktionalität der Carbamate erfordert dabei ein genaues Verständnis des Systems sowie eine präzise Kontrolle des Prozesses, um die Schaumeigenschaften bestmöglich einzustellen. Carbamate bieten hohes Potenzial CO₂ als Treibmittel, ohne das Anfallen von Nebenprodukten, für Epoxidharzschäume zu nutzen. Die Performance der hergestellten ECS sind für zukunftsweisende Hochleistungsprozesse wie der Herstellung von Sandwich Sheet-Molding-Compounds geeignet, wodurch sich ein breites Anwendungsfeld eröffnet. Für eine Anwendung in Serienprodukten sind weitere Anpassungen der Systeme notwendig. Die erarbeiteten Grundlagen bieten hierfür eine ideale Basis.

7.2 Ausblick

Die durchgeführten Studien zur Herstellung von Carbamaten und Epoxid-Carbamat-Schaumsystemen (ECS) beschränken sich auf nur wenige, nicht additivierte Systeme und die Bestimmung ausgewählter mechanischer Eigenschaften. Diese bilden eine erste Grundlage für weitere Forschungsansätze.

Eine großtechnische kommerzielle Synthese von Carbamatsalzen, die zur Herstellung von ECS genutzt werden könnte, ist in der Literatur bisher nicht bekannt. Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurden bis zu 3 kg Amin pro Ansatz realisiert. Der hohe Einsatz von Lösungsmitteln während der Synthese muss sowohl aus wirtschaftlicher als auch umwelttechnischer Sicht optimiert werden. Hierfür könnte z.B. eine Lösemittelrückgewinnung zusammen mit einer speziell angepassten Anlagentechnik, welche die hier erkannten Besonderheiten während der Synthese berücksichtigt, genutzt werden. Erste Versuche mit alternativen Lösungsmitteln zu EtOH haben für IPDA auch mit Wasser zu einem vielversprechenden Syntheseprodukt geführt. Bei dessen Analyse wurde die Bildung einer Urea-Struktur anstelle des erwarteten Carbonats nachgewiesen. In ersten Studien konnte damit ebenfalls erfolgreich ein Epoxidharzschaum hergestellt werden. [Bet20XX]. Hier sind jedoch weitere Untersuchungen nötig um die Synthese selbst, aber auch die Eigenschaften währen des Schäumens näher zu erforschen. Durch den Einsatz von "recycling-CO2" könnte der ökologische Fußabdruck der Carbamate weiter reduziert und der Schäumprozess umweltfreundlicher werden. Die Terminologie "umweltfreundlich" bezieht sich aktuell auf die Tatsachen, dass nur Stoffe (Amine) verwendet werden, die das Epoxidsystem allgemein benötigt und rückstandsfrei einbaut sowie das CO2 welches als unbedenkliches Treibmittel als einziges "Nebenprodukt" auftritt. Eine genaue Betrachtung der Carbamate selbst im Bezug auf ihre toxikologischen Eigenschaften konnte bisher nicht erfolgen. Diese ist jedoch für eine großtechnische Anwendung erforderlich. Unter diesen Aspekten stellt die großtechnische Synthese aktuell die Limitierung für größere Forschungen und Anwendungen von Carbamaten für die Herstellung von ECS dar.

Um die entwickelten ECS für Bauteilanwendungen zu optimieren, sind Füllstoffe, vor allem Flammschutzmittel, notwendig. Erste parallele Studien zu diesem Aspekt zeigen, dass durch Füllstoffe nicht nur die Flammschutzeigenschaften verbessert werden können, sondern auch die mechanischen und morphologischen Eigenschaften. Die nukleierende Wirkung und erhöhte Viskosität des Systems aufgrund der Partikel ermöglicht beispielsweise bereits bei kürzerer Vorvernetzung eine homogenere Morphologie bei geringen Dichten. [Kay2020] [Kay2021-1] [Kay2021-2]

Der Einsatz von Härterblends auf Basis von Aminen und Carbamaten wurde im Rahmen dieser Arbeit nur für homogene Härterblends aus IPDA/B-IPDA näher betrachtet. Erste weiterführende Studien zum Einsatz heterogener Härterblends mit anderen Amin/Carbamat Kombinationen zeigen enormes Potenzial zur Anpassung der Schaumeigenschaften und der Verarbeitungsprozesse. Beispielsweise ermöglicht die Kombination AEP/B-IPDA durch die hohe Reaktivität des AEP eine Verkürzung der Vorvernetzungszeit und eine Modifikation der Netzwerkeigenschaften. [Lan2023] Der Einsatz von langkettigen Polyaminen, z.B. Ancamide 260A (Evonik), ermöglicht in einem Blend aus Ancamide/B-IPDA eine erhöhte Flexibilität des 3D-Netzwerks. Hierdurch können Schaumplatten im "solid-state" Prozess hergestellt werden. Diese werden durch eine definierte Vorvernetzung hergestellt und sind nach dem Abkühlen bei RT vitrifiziert. Bei hohen Temperaturen wird durch den Carbamatzerfall die Expansion und vollständige Aushärtung initiiert. [Lan2022-2] Dieses System kann auch genutzt werden, um vitrifizierte, expandierbare Epoxidpartikel herzustellen. Nach dem Expandieren können diese entweder als lose ECS-Beads oder als ganze ECS-Bead-Bauteile, angelehnt an verschweißte thermoplastische Partikelschäume aus z.B. EPS oder EPP, geformt werden. [Lan2022-1] Das Eigenschaftsprofil ist vielversprechend und kann durch weitere Forschung mit angepassten Systemen und Additiven ein großes Potenzial entfalten, vor allem im Bereich der HT-Partikelschäume. Auch die Herstellung von dünnen (<< 0,5 cm), sehr feinzelligen Hochleistungsschaumplatten auf ECS-Basis stellt eine Anwendungsperspektive dar.

Die beiden Probenformen die im Rahmen der Arbeit genutzt wurden zeigen bereits konstruktionstechnisch bedingte Unterschiede in der Schaumqualität. Für die Herstellung größerer Bauteile muss neben einer optimalen Verteilung der Schäummasse in der Form auch die homogene Temperierung gewährleistet sein. Erste weiterführende Studien zeigen hier, dass eine Anpassung der Temperaturschritte für die Ausbildung einer homogenen Morphologie über das gesamte Bauteil notwendig ist. Ursache hierfür ist die erhöhte Wärmeträgheit bei größerer Anlagentechnik, die eine geringere Heizrate bedingt. Aktuell lassen sich bereits hochskalierte Schaumplatten mit Maßen bis zu 400 x 400 x5 mm³, aber auch sehr dünne Platten im Bereich bei 8 x 8 x 1 mm³ herstellen.

Die in dieser Arbeit aufgezeigten Grundlagen zur Herstellung und den Eigenschaften von ECS finden bereits jetzt in vielen weiteren Forschungsansätzen Anwendung. Deren Fortführung erhöht die Chance für ECS als umweltfreundliche Epoxidharzschäume in Hochleistungsanwendungen eingesetzt werden zu können.

8 Literaturverzeichnis

- [AEP-1] N., N.; 2-Piperazino-ethylamin Sicherheitsdatenblatt, Sigma Aldrich, Steinheim, Deutschland, 2016
- [Alf1940] Alfonso, M.; Polymerization of Epoxy Compounds, US2187006, Veröffentlicht 1940
- [Als2021] Alsubari, S.; zuhri, M. Y. M.; Sapuan, S. M.; Ishak, M. R.; Ulyas, R. A.; Asyraf, M. R. M.; Potential of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites in Sandwich Structures: A Review on Its Mechanical Properties, Polymers, 13, 2021, DOI: 10.3390/polym13030423
- [Alt2010] Altstädt, V.; Mantey, A.; Thermoplast-Schaumsptritzgießen, 2010, ISBN: 978-3-446-41251-4
- [Alt2015] Altuna, F. I.; Ruseckaite, R. A.; Stefani, P., M.; Biobased Thermosetting Epoxy Foams: Mechanical and ThermalCharacterization, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 3, 2015, DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00114
- [Anu2018] Anusha, L.; Zakaria, Z.; Kahar, A. W. M.; DU, L. U. N.; Effect of Emulsion Temperature on Properties ofConductive Epoxy Porous Prepared by SingleEmulsion Technique, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 429, 2018, DOI: 10.1088/1757-899X/429/1/012061
- [Ara2016] Aram, E.; Mehdipour-Ataei, S.; A Review on the Micro- and Nanoporous PolymericFoams: Preparation and Properties, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 65, 2016, DOI: 10.1080/00914037.2015.1129948
- [Are2011] Arezoo, S.; Tangarielli, V. L.; Petrinic, N.; Reed, J. M.; The mechanical response of Rohacell foams at different lengthscales, Journal of Material Science, 46, 2011, DOI: 10.1007/s10853-011-5649-7
- [Ash1983] Ashby, M. F.; Medalist, R. F. M.; The mechanical properties of cellular solids, Metall Mater Trans A, 14, 1983, DOI: 10.1007/BF02645546
- [Ash2006] Ashby, M. F.; The Properties of foams and lattices, Philosophical Transactions aof the royal society A, 364, 2006, DOI: 10.1098/rsta.2005.1678
- [Ask1998] Askadskii, A. A.; Peculiarities of the structure and properties of highly crosslinkedpolymer networks - translated by A. M. Raevsky, Russian Chemical Reviews, 67, 1998, DOI: 10.1070/RC1998v067n08ABEH000387
- [Bac2018] Back, J.; Hwang, J.; Lee, Y.; Back, D.; Park, J.; Kim, H.; Kim, J.; Song, H.; Yoo, M.; Morphological study and mechanical property of epoxy-foam adhesives based on epoxy composites for automotive applications, Adhesion & Adhesives, 87, 2018, DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2018.09.010
- [Ban2012] Bankmann, D.; Barriau, E.; Renkel, M.; Wucherpfennig, S.; Lammerschop, O.; Braun, K.; Use of low-temperature foamable epoxide resins in hollow chamber structures, US2012/0156412A1, Veröffentlicht 2012

- [Bar2019] Bard, S.; Demleitner, M.; Weber, R.; Zeiler, R.; Altstädt, V.; Effect of Curing Agent on the Compressive Behavior at Elevated Test Temperature of CarbonFiber-Reinforced Epoxy Composites, Polymers, 11, 2019, DOI: 10.3390/polym11060943
- [Bet2019] Bethke, C.; Sanchez-Vanquez, S. A.; Raps, D.; Bakis, G.; Bard, S.; Du Ngoc, U. L.; Altstädt, V.; Effect of Resin and Blocked/Unblocked Hardener Mixture on the Production of Epoxy Foams with CO2 Blocked Hardener in Batch Foaming Process, Polymers, 11 (5), 2019, DOI: 10.3390/polym11050793
- [Bet2021-1] Bethke, C.; Kaysser, S. T.; Lan, D. N. U. L.; 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 Foam, Industrial and Engineering Chemistry Research, 60, 2021, DOI: 10.1021/acs.iecr.0c05262
- [Bet2021-2] Bethke, C.; Goller, S. M.; Lan, D. N. U. L.; Kaysser, S. T.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H.; Tailoring Epoxy Resin Foams by Pre-Curing with Neat Amine Hardeners and Its Derived Carbamates, Polymers, 13, 2021, DOI: 10.3390/polym13081348
- [Bet20XX] Bethke, C.; Van der Zwan, K. P.; Pongratz, A.; Schweser, D.; Endner, L.; Siegel, R.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H.; Senker, J.; Structural analysis of CO2 loaded diamines derived from aqueous synthesis route and its basic epoxy foaming performance, DRAFT in Review, , 20XX,
- [Bir2018] Birman, V.; Kardomatea, G. A.; Review of current trends in research and applications of sandwich structures, Composites Part B: Engineering, 142, 2018, DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.01.027
- [Buc2007] Buchmeister, M. R.; Polymeric monolithic materials: Syntheses, properties, functionalization and applications, Polymer, 48, 2007, DOI: 10.1016/j.polymer.2007.02.045
- [Buh2014] Bührig-Polaczek, A.; Michaeli, W.; Spur, G.; Handbuch Umformen, 2014, ISBN: 978-3-446-42035-9
- [But2019] Butler, S.; Fotsing, E. R.; Ross, A.; Acoustic thermoset open-cell foams producedby particulate leaching process, Journal of Material Science, 54, 2019, DOI: 10.1007/s10853-019-03790-4
- [Cae2009] Caeti, R.; Gupta, N.; Porfiri, M.; Processing and compressive response of functionally graded composites, Materials Letters, 63, 2009, DOI: 10.1016/j.matlet.2009.06.024
- [Cap1968] Caplow, M.; Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown, Journal of American Chemical Society, 90, 1968, DOI: 10.1021/ja01026a041
- [Car2015] Carrasco-Correa E. J.; Herrero-Martinetz, J. M.; Consuegra, L.; Raims-Ramos, G.; Sanz, R. M.; Martinze, B. G.; Esbert, V. E. B.; Gracia-Baquero, D. R.; Thermal desorption gas chromatography with mass spectrometry study of outgassing from polymethacrylimide foam (Rohacell), Journal of Separation Science, 38, 2015, DOI: 10.1002/jssc.201500311

136	8 Literaturverzeichnis
[Cas1948]	Castan, P.; Process for the Manufacture of thermosetting synthetic resins by the polymerization of alkylene oxide derivates, US2444333, Veröffentlicht 1948
[Cel2012]	Celina, M.; Method for epoxy foam production using a liquid anhydride, US8193256B1, Veröffentlicht 2012
[Cha2019]	Chang, Y.; Luo, Y.; Xu, C.; Zhao, J.; Polysilazane as a newfoaming agent to preparehigh-strength, low-density epoxy foam, Royal Society open Science, 6, 2019, DOI: 10.1098/rsos.182119
[Chr2007]	Christensen, R. M.; A comparison of open cell and closed cell properties for low- density materials, Journal of Mechanics of Materials and Structures, 2, 2007, DOI: 10.2140/jomms.2007.2.1299
[Coa2006]	Coates, J.; R. A. Meyers; Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach - In: Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2006, DOI: 10.1002/9780470027318.a5606
[Col1987]	Colton, J. S.; Suh, N. P.; The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam With Additives: Part I: Theoretical Considerations, Polymer Engineering and Science, 27, 1987, DOI:10.1002/pen.760270702
[Cos2020]	Coste, G.; Negrell, C.; Caillol, S.; From gas release to foam synthesis, the second breath of blowing agents, European Polymer Journal, 140, 2020, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110029
[Dan2011]	Danon, A.; Stair, P. C.; Weitz, E.; FTIR Study of CO 2 Adsorption on Amine-Grafted SBA-15: Elucidation of Adsorbed Species, The Journal of Physical Chemistry, 115, 2011, DOI: 10.1021/jp200914v
[Den2007]	Deng, S.; Hou, M.; Ye, L.; Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured byDMA and their correlations to mechanical testing data, Polymer Testing, 26, 2007, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2007.05.003
[Det2015]	Dettloff, M. L.; Lowrey, J. R.; Naik, H. A.; Marks, M. J.; Curable composition containing cyclic diamine and cured products therefrom, US8980979 B2,Veröffentlicht 2015
[DGEBA-1]	N., N.; D.E.R. 331 Liquid Epoxy Resin - Product Information Sheet, Dow Chemical Company, Midland, USA, 2012
[Dia2018]	N., N.; guideline to Core and Sandwich, Diab Group, Laholm, Schweden, 2018
[Did2012]	Didas, S. A.; Kulkarni, A. R.; Sholl, D. S.; Jones, C. W.; Role of Amine Structure on Carbon Dioxide Adsorptionfrom Ultradilute Gas Streams such as Ambient Air, ChemSusChem, 5, 2012, DOI: 10.1002/cssc.201200196
[DIN844]	DIN Deutsches Institut für Normung e. V Harte Schaumstoffe –Bestimmung der Druckeigenschaften (ISO/FDIS 844:2014), Beuth Verlag GmbH, Berlin, , 2014
[Dix2012]	Dixit, A.; Dubey, P. K.; Laksanangam, T.; Epoxy Foam Resin, US8262955B2, Veröffentlicht 2012

- [DMC-2] N., N.; 2,4-Diamino-1-methyl-cyclohexan Produkt Beschreibung, (10.12.2020) https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty DE CB6942221.htm
- [Dod2015] Doddamani, M.; Kishore; Shunmugasamy, V. C.; Gupta, N.; Vijayakumar, H. B.; Compressive and Flexural Properties of FunctionallyGraded Fly Ash Cenosphere– Epoxy Resin SyntacticFoams, Polymer Composites, 36, 2015, DOI: 10.1002/pc.22987
- [Dom2015] Domun, N.; Hadavinia, H.; Zhang, T.; Sainsbury, t.; Liaghat, H. G.; Vahdi, S.; Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials – a review of the current status, Nanoscale, 7, 2015, DOI: 10.1039/c5nr01354b
- [Dom2018] Dominguez, J. C.; Guo, Q.; Chapter 4: Rheology and curing of thermosets In: Thermosets 2. Edition, 2018, DOI: 10.1016/B978-0-08-101021-1.00004-6
- [ECH2022] N., N.; European Chemicals Agency, (16.03.2022) https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals
- [Ehr2011] Ehrenstein, G. W.; Polymer Werkstoffe, 2011, ISBN: 978-3-446-42283-4
- [EN-1] N., N.; Epoxy Novolac Product Safety Data Sheet, Olin Blue Cube Chemicals, Birmingham, England, 2015
- [EN-2] N., N.; Epoxy Novolac Product Quality Certificate Sheet, Olin Blue Cube Chemicals, Birmingham, England, 2015
- [Enn1983] Enns, J. B.; Gillham, J. K.; Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram: Modeling the Cure Behavior of Thermosets, Journal of Applied Polymer Science, 28, 1983, DOI: 10.1002/app.1983.070280810
- [EPA2022] N., N.; United States Environmental Protection Agency, (16.03.2022) https://www.epa.gov/snap/substitutes-foam-blowing-agents
- [Esm2018] Esmaeili, N.; Salimi, A.; Zohuriaan-Mehr, M. J.; Vafayan, M.; Meyer, W.; Bio-based thermosetting epoxy foam: Tannic acid valorization toward dye-decontaminating and thermo-protecting applications, Journal of Hazardous Materials, 357, 2018, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.05.045
- [Evo2018] N., N.; Evonik for Composites, Evonik Industries, Essen, Deutschland, 2018
- [Evo2021] N., N.; Product information Rohacell S, Evonik Performance Materials , Darmstadt, Deutschland, 2021
- [Fer2017] Ferrer, N.; Serra, E.; Sempere, J.; Non-parametric kinetic analysis of autocatalytic reactions, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 49, 2017, DOI: 10.1016/j.jlp.2017.08.001
- [Fet2016] Fette, M.; Riess, M.; Hentschel, M.; Stöß, N.; Technologie für funktionale SMC-Schaum-Sandwichstrukturen, Leightweightdesign, 3, 2016, DOI: 10.1007/s35725-016-0017-9

[Fet2016-1]	Fette, M.; Riess, M.; Wulfsberg, J.; Stoess, N.; Hentschel, M.; New Approach for the Efficient Manufacturing of Sandwich Structures Based on Sheet Moulding Compounds, Advanced Material Research, 1140, 2016, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1140.264						
[Foo2017]	Foo, G. S.; Lee, J. J.; Chen, C.; Hayes, S. E.; Sievers, C.; Jones, C. W.; Elucidation of Surface Species through in Situ FTIR Spectroscopy of Carbon Dioxide Adsorption on Amine-Grafted SBA-15, ChemSusChem, 10, 2017, DOI: 10.1002/cssc.201600809						
[Fri1981]	Frisch, K. C.; History of Science and Technology of Polymeric Foams, Journal of Macromolecular Science - Chemistry, 15, 1981, DOI: 10.1080/00222338108066455						
[Fri2011]	Frick, A.; Stern, C.; Praktische Kunststoffprüfung, 2011, ISBN: 978-3-446-40942-2						
[Fun2000]	Fung, B. M.; Khitrin, A. K.; Ermolaev, K.; An Improved Broadband Decoupling Sequencefor Liquid Crystals and Solids, Journal of Magnetic Resonance, 142, 2000,						
[Gar1988]	Garg, A. C.; Mai, Y.; Failure Mechanisms in toughened Epoxy Resins - A Review, Composites Science and Technology, 31, 1988, DOI: 10.1016/0266-3538(88)90009-7						
[Gaz2016]	Gazzani, S.; Nassiet, V.; Habas, J.; Freydier, C.; Hilleshein, A.; High Temperature Epoxy Foam: Optimization of Process Parameters, Polymers, 8, 2016, DOI: 10.3390/polym8060215						
[Gha2016]	Ghanbaralizadeh, R.; Bouhendi, H.; Kabiri, K.; Vafayan, M.; A novel method for toughening epoxy resin through CO 2 fixation reaction, Journal of CO2 utilization, 16, 2016, DOI: 10.1016/j.jcou.2016.06.006						
[Glo1988]	Glover, D. J.; Duffy, J. V.; Hartmann, B.; Steric Hindrance in the Amine-Epoxide Reaction, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 26, 1988, DOI: 10.1002/pola.1988.080260108						
[Goo1999]	Goods, S. H.; Neuschwanger, C. L.; Whinnery, L. L.; Nix, W. D.; Mechanical Properties of a Particle-StrengthenedPolyurethane Foam, Journal of Applied Polymer Science, 74, 1999, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19991209)74:11<2724::AID-APP20>3.0.CO;2-1						
[Gra2007]	Gracia, F. G.; Soares, B. G.; Pita, v. J. R. R., Sanchez, R.; Rieumont, J.; Mechanical Properties of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines, Journal of Applied Polymer Science, 106, 2007, DOI: 10.1002/app.24895						
[Gup2007]	Gupta, N.; A functionally graded syntactic foam material for high energyabsorption under compression, Materials Letters, 61, 2007, DOI: 10.1016/j.matlet.2006.06.033						
[Gup2014]	Gupta, N.; Zeltmann, S. E.; Shunmugasamy, V. C.; Pinisetty, D.; Applications of Polymer Matrix Syntactic Foams, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 66, 2014, DOI: 10.1007/s11837-013-0796-8						
[Hai2020]	Haider, A.; Haider, S.; Kummara, M. R., Kamal, T.; Alghyamah, A. A.; Iftikhar, F. J.; Bano, B.; Khan, N.; Afridi, M. A.; Han, S. S., Alrahlah, A.; Khan, R.; Advances						

in the scaffolds fabrication techniquesusing biocompatible polymers and their biomedicalapplication: A technical and statistical review, Journal of Saudi Chemical Society, 24, 2020, DOI: 10.1016/j.jscs.2020.01.002

- [Haj1986] Hajimichael, M.; Lewis, A.; Scholey, D.; Simmonds, C.; Investigation and Development of Epoxy Foams, British Polymer Journal, 18, 1986, DOI: 10.1002/pi.4980180506
- [Hel2010] Hellerich, W.; Harsch, G.; Baur, E.; Werkstoffführer Kunststoffe Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte, 2010, ISBN: 978-3-446-42436-4
- [Him2022] Himmelsbach, A.; Standau, t.; Meuchelböck, J.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H.; Approach to quantify the resistance of polymericfoams against thermal load under compression, Journal of Polymer Engineering, 42, 2022, DOI: 10.1515/polyeng-2021-0312
- [Hör1980] Hörold, H.; Klemm, D.; Bellstedt, K.; Haase, L.; Klee, J.; Schubert, K.; Wachs, H.; Märtin, R.; Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen thermoplastischen Epoxid-Amin-Polyaddukten, DD141677 A1, Veröffentlicht 1980
- [Hua2019] Huang, X.; Yang, X.; Liu, H.; Shang, S.; Zhaosheng, C.; Wu, K.; Bio-based thermosetting epoxy foams from epoxidized soybean oil and rosinwith enhanced properties, Industrial Crops & Products, 139, 2019, DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111540
- [IPDA-1] N., N.; Aradur 22962 Sicherheitsdatenblatt, Huntsman Advanced Materials, Everberg, Belgien, 2017
- [IPDA-2] N., N.; 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamine SIDS Initial Assessment Report For SIAM 18, OECD SIDS, Paris, Frankreich, 2004
- [IPDA-3] Paseiro-Cerrato, R.; Rodríguez-Bernaldo de Quirós, A.; Sendón, R.; Bustos, J.; Santillana, M. I.; Cruz, J. M.; Paseiro-Losada, P.; Chromatographic Methods for the Determination of Polyfunctional Amines and Related Compounds Used as Monomers and Additives in Food Packaging Materials: A State-of-the-Art Review, Comprehensive Reviews in Food Scienceand Food Safety, 9, 2010,
- [Ish2013] Ishak, S. N.; Teh, P.; Du, N. U. L.; Yeoh, C.; Phua, J.; The Effects of Extraction Mediums on the Properties of Porous Epoxy Using Natural Rubber Latex as Void Template , Advanced Materials Research, 759, 2013, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.795.299
- [Ish2016] Ishak, S. N.; Teh, P. L.; Du, U. L. N.; Yeoh, C. K.; Porous Epoxy: Effect of Mixing Sequences (ELH versus EHL)Using Toluene as Extraction Medium via Ultrasonic Technique, International Journal od Polymer Science, , 2016, DOI: 10.1155/2016/4385626
- [Ito2014] Ito, A.; Semba, T.; Taki, K.; Oshima, M.; Effect of the Molecular Weight between Crosslinks of Thermally Cured Epoxy Resins on the CO 2 -Bubble Nucleation in a Batch Physical Foaming Process, Journal of Applied Polymer Science, 131, 2014, DOI: 10.1002/APP.40407

[Jaf2015]	Jafari, M.; Paknejad, Z.; Rad, M. Z.; Motamedian, S. R.; Eghbal, M. J.; Nadjmi, N.; Kohjasteh, A.; Polymeric scaffolds in tissue engineering: a literature review, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, , 2015, DOI: 10.1002/jbm.b.33547
[Jan2015]	Janik, H.; Marzec, M.; A review: Fabrication of porous pulyurethane scaffolds, Materials and Engineering C, 48, 2015, DOI: 10.1016/j.msec.2014.12.037
[Jin2015]	Jin, F.; Li, X.; Park, S.; Synthesis and application of epoxy resins: A review, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 29, 2015, DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026
[Jin2019]	Jin, F.; Zhao, M.; Park, M.; Park, S.; Recent Trends of Foaming in Polymer Processing: A Review, Polymers, 11, 2019, DOI: 10.3390/polym11060953
[Kae1954]	Kaess, F.; Vogel, E.; Herstellung und Verwendung von Melamin , Chemie-Ing Techn., 7, 1954, DOI: 10.1002/cite.330260703
[Kam1973]	Kamal, M. R.; Sourour, S.; Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure , Polymer Engineering and Science, 13, 1973, DOI: 10.1002/pen.760130110
[Kan2022]	Kandola, B. K.; Magnoni, F.; Ebdon, J. R.; Flame retardants for epoxy resins: Application-related challenges and solutions, Vinyl & Additive Technology, , 2022, DOI: 10.1002/vnl.21890
[Kat1951]	Katchalski, E.; Berliner-Klibanski, C.; Berger, A.; The Chemical Structure of Some Diamine Carbamates, Journal of the American Chemical Society, 73, 1951, DOI: 10.1021/ja01148a124
[Kay2020]	Kaysser, S. T.; Keun, C. A.; Bethke, C.; Altstädt, V.; Tailoring Epoxy Foam Properties With an Innovative Process Approach using CO2 as Blowing Agent, SAMPE 2020 Virtual Conference Proceedings in Manufacturing Technology, , 2020, ISBN: 978-1-934551-36-3
[Kay2021-1]	Kaysser, S. T.; Keun, C. A.; Wei, A. W. W.; Bethke, C., Altstädt, V.; Ruckdäschel, H.; Flame retardant modified rigid epoxy foams produced by an innovative process approach using CO2 as blowing agent, SAMPE Europe Conference 2021 Proceedings, , 2021, ISBN: 978-1-713844-28-0
[Kay2021-2]	Kaysser, S.T.; Bethke, C., Romero, I. F.; Wei, A. W. W.; Keun, C. A.; Ruckdäschel, H.; Altstädt, V.; Investigations on Epoxy-Carbamate Foams Modified with Different Flame Retardants for High-Performance Applications, Polymers, 13, 2021, DOI: 10.3390/polym13223893
[Kaz2021]	Kazantsev, O. A.; Shirshin, K. S.; Kornienko, P. V.; Sivokhin, A. P.; Achievements and prospectsfor the synthesis of poly(meth)acrylimide foams. Stage of the thermal imidisation of polymer precursors, Cellular Polymers, 40, 2021, DOI: 10.1177/0262489320934258
[Kel2014]	Keller, J.; Literature Review: An Overview of Epoxy Resin Syntactic Foams with Glass Microballoons, United States, , 2014, DOI: 10.2172/1123771

- [Kha2019] Khalina, M.; Beheshty, M. H.; Salimi, A.; The effect of reactive diluent on mechanical properties and microstructure of epoxy resins, Polymer Bulletin, 76, 2019, DOI: 10.1007/s00289-018-2577-6
- [Kie1996] Kiefer, J.; Hilborn, J. G., Hedrick, J. L.; Chemically induced phase separation: a new technique for the synthesis of macroporous epoxy networks, Polymer, 37, 1996, DOI: 10.1016/S0032-3861(96)00436-3
- [Kra2017] Krauklis, A. E.; Echtermeyer, A. T.; Mechanism of Yellowing: Carbonyl Formation during Hygrothermal Aging in a Common Amine Epoxy, Polymers, 10, 2017, DOI: 10.3390/polym10091017
- [Kre2017] Kreye, O.; Meier, M.; Herstellung von Carbamaten über eine basenkatalytisierte Lossen-Umlagerung, DE102012100127B4, Veröffentlicht 2017
- [Kue1968] Kühlkamp, A.; Mauz, O.; Göwecke, S.; Process for making epoxy resin foam plastics, US3406131, Veröffentlicht 1968
- [Kue2016] Küster, F. W.; Thiel, A.; Instrumentelle Analytik spektroskopische Methoden In: Analytik 108. Auflage, 2016, ISBN: 9783110414967
- [Kuh1968] Kühlkamp, A.; Mauz, O.; Göwecke, S.; Process for Making epoxy resin foam plastics, US3406131, Veröffentlicht 1968
- [Kur1994] Kurek, K.; Bledzki, A. K.; Fatigue Behavior of Composites with Foamed Matrix, Journal of Reinforced Plastic Composites, 13, 1994, DOI: 10.1177/073168449401301204
- [Lan2019] Du, L. U. N.; Fauzi, M. S.; Viet, C. X.; Raps, D.; Altstädt, V.; Viscoelastic epoxy foamsby an aqueous emulsionfoaming process, Journal of Cellular Plastics, 56, 2019, DOI: 10.1177/0021955X19864016
- [Lan2021] Du, L. U. N.; Bethke, C.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H.; New Insights on Expandability of Pre-Cured Epoxy Using a Solid-State CO2-Foaming Technique, Polymers, 13, 2021, DOI: 10.3390/polym13152441
- [Lan2022-1] 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
- [Lan2022-2] Lan, D. N. U.; Bethke, C.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H.; Preparation of poros-foam sheets and their epoxy foams using carbamate-foaming technique, Polymer, 254, 2022, DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125080
- [Lan2023] Du, L. U. N.; Bethke, C.; Gong, S.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H.; Foaming epoxyamine-carbamate: The effect of different neat amines on rheological and cellular morphology, Journal of Cellular Plastics, , 2023, DOI: 10.1177/0021955X231166007
- [Lee1967] Lee, H.; Neville, K.; Handbook of Epoxy Resins, 1967, ISBN: 9780070369979
- [Lee1968] Lee, H. L.; Marino, S.; Foamed Epoxy Resin Using Trialkoxyboroxanes as Catalytic Blowing Agents, US2278504, Veröffentlicht 1968

[Lee2004]	Lee, S. T.; Ramesh, N. S.; Polymeric Foams - Mechanisms and Materials, 2004,
	ISBN: 0-8493-1728-2

- [Lee2019] Lee, D.; Kim, M.; Walsh, J.; Jang, H.; Kim, H.; Oh, E.; Nam, J.; Kim, M.; Suhr, J.; Experimental characterization of temperature dependent dynamic properties of glass fiber reinforced polyurethane foams, Polymer Testing, 74, 2019, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.12.013
- [Li2016] Li, K.; Kress, J. D.; Mebane, D. S.; The Mechanism of CO 2 Adsorption under Dry and Humid Conditionsin Mesoporous Silica-Supported Amine Sorbents, Journal of Physical Chemistry, 120, 2016, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08808
- [Lob1952] Lober, F.; Entwicklung und Bedeutung von Treibmitteln bei der Herstellung von Schaumstoffen aus Kautschuk und Kunststoffen, Angewante Chemie, 3, 1952, DOI: 10.1002/ange.19520640302
- [Lon2016] Long, Y.; Sun, F.; Huang, D.; Xie, X.; Climate-friendly polyurethane blowing agent based on a carbon dioxideadduct from palmitic acid grafted polyethyleneimine, Journal of Applied Polymer Science, 43874, 2016, DOI: 10.1002/app.43874
- [Lyu2017] Lyu, J.; Liu, T.; Xi, Z.; Zhao, L.; Effect of pre-curing process on epoxy resin foaming using carbon dioxide as blowing agent, Journal of Cellular Plastics, 53, 2017, DOI: 10.1177/0021955X16639235
- [Lyu2018] Lyu, J.; Hu, D.; Liu, T.; Zhao, L.; Non-isothermal kinetics of epoxy resin curing reaction under compressed CO2, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 131, 2018, DOI: 10.1007/s10973-017-6574-z
- [Mai2016] Maier, R. D.; Schiller, M.; Handbuch Kunststoff-Additive, 2016, ISBN: 978-3-446-22352-3
- [Mai2018] Di Maio, E.; Kiran, E.; Foaming of polymers with supercritical fluids and perspectives on the current knowledge gaps and challenges, The Journal of Supercritical Fluids, 134, 2018, DOI: 10.1016/j.supflu.2017.11.013
- [Mao2006] Mao, D.; Edwards, J. R.; Harvey, A.; Prediction of foam growth and its nucleation in free and limited expansion, Chemical Engineering Science, 61, 2006, DOI: 10.1016/j.ces.2005.07.026
- [Mar2020] N., N.; Polymer Foam Market Size, Share & Trends Analysis Report By Type (Polyurethane, Polystyrene, Polyolefin, Melamine, Phenolic, PVC), By Application, By Region, And Segment Forecasts, 2020 - 2027 - Auszug, Grand Review Inc., San Fransisco, CA, United States, 2020
- [Mon1996] Montserrat, S.; Andreu, G.; Cortes, P.; Calventus, Y.; Colomer, P.; Hutchinson, J. M.; Malek, J.; Addition of a Reactive Diluent to a Catalyzed Epoxy- Anhydride System. 1. Influence on the Cure Kinetics, Journal of Applied polymer Science, 61, 1996, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960906)61:10<1663::AID-APP6>3.0.CO;2-E

- [Mon2008] Mondy, L. A.; Rao, R. R.; Grillet, A. M.; Adolf, D. B.; Lechman, J. B.; Baer, T. A.; Russick, E. M.; Kraynik, A. M.; Mahoney, J.; PHYSICAL BLOWING OF AN EPOXY FOAM, 15.-19. Juni 2008
- [Mon2011] Mondy, L. A.; Celina, M.; Kropka, J. M.; Russick, E.; Rao, R. R.; Design of Chemically Blown Epoxy Foams, 10.-14. Mai 2011
- [Mor1971] Morehouse, D. S.; Tetreault, R. J.; Expansible thermoplastic polymer particles containing volatile fluid foaming agent and method of foaming the same, US3615972, Veröffentlicht 1971
- [Mor2009] Morgan, L. R.; Struck, R. F.; Waud, W. R.; LeBlanc, B., rodgers, A. H.; Jursic, B. S.; Carbonate and carbamate derivatives of 4-demethylpenclomedine as novel anticancer agents, Cancer Chemother Pharmacol, 64, 2009, DOI: 10.1007/s00280-009-0933-9
- [Mor2010] Mortimer, C. E.; Müller, U.; Chemie Das Basiswissen der Chemie, 2010, ISBN: 978-3-13-484310-1
- [Nar1980] Narkis, M.; Putermann, M.; Syntactic Foams II. Preparation and Characterization Of Three-Phase Systems, Journal of Cellular Plastics, 6, 1980, DOI: 10.1177/0021955X8001600603
- [Odi2004] Odian, G.; Principles of Polymerization, Fourth Edition, 2004, ISBN: 0-471-27400-3
- [Opr2020] Opreni, A.; Mariani, S.; Dossi, M.; Brennan, M.; Combined effects of temperature and humidity on the mechanical properties of polyurethane foams, Journal of Rheology, 64, 2020, DOI: 10.1122/1.5094849
- [Par1956] Parry, H. L.; Blackburn, B. O.; Foam-Forming composition containing glycidyl polyther of a dihydric phenol, US2739134, Veröffentlicht 1956
- [Pra2016] Prat, J.; Gille, D.; Herault, R.; Process for producing a plastic part having a foam core, US20160318262A1, Veröffentlicht 2016
- [Ram2003] Ramis, X.; Cadenato, A.; Morancho, J. M.; Salla, J. M.; Curing of a thermosetting powder coatingby means of DMTA, TMA and DSC, Polymer, 44, 2003, DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00059-4
- [Raq2010] Raquez, J. M.; Deléglise, M.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P.; Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources :A critical review, Progress in Polymer Science, 35, 2010, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.01.001
- [Ren2015-1] Ren, Q.; Zhu, S.; One-Pack Epoxy Foaming with CO2 as Latent Blowing Agent, ACS Macro Letters, 4, 2015,
- [Ren2015-2] Ren, Q.; Xu, H.; Yu, Q.; Zhu, S.; Development of Epoxy Foaming with CO2 as Latent Blowing Agent and Principle in Selection of Amine Curing Agent, Industrial and Engineering Chemistry Research, 54, 2015,
- [Res1969] Resnick, I.; Syntactic Foam, US3477967, Veröffentlicht 1969
- [Res2016] N., N.; Resoltech 3080 M35 ECO Technisches Datenblatt, Resoltech Advanced Technology Resins, Rousset, Frankreich, 2016

144	8 Literaturverzeichnis
[Ric2012]	Richner, G.; Puxty, G.; Assessing the Chemical Speciation during CO2 Absorption by Aqueous Amines Using in Situ FTIR, Industrial & Engineering Chemistry Research, 51, 2012, DOI: 10.1021/ie302056f
[Rie2011]	Riedel, E.; Janiak, C.; Anorganische Chemie - 8. Auflage, 2011, ISBN: 978-3-11-022566-2
[Roc2009]	Rochelle, G. T.; Amine scrubbing for CO2 capture, Science, 325, 2009, DOI: 10.1126/science.1176731
[Sae2013]	Baur, E.; Brinkmann, S.; Osswald, T. A.; Rudolph, N.; Schmachtenberg, E.; Saechtling Kunststofftaschenbuch 31. Auflage, 2013, ISBN: 978-3-446-43442-4
[Sai2017]	Saiev, S.; Bonnaud, L.; Dubois, P.; Beljonne, D.; Lazzaroni, R.; Modeling the formation and thermomechanicalproperties of polybenzoxazine thermosets, Polymer Chemistry, 0, 2017, DOI: 10.1039/c7py00995j
[Sak2000]	Sakellariou, D.; Lesage, A.; Hodkinson, P.; Emsley, L.; Homonuclear dipolar decoupling in solid-state NMR usingcontinuous phase modulation, Chemical Physics Letters, 319, 2000, DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00127-5
[Sam2011]	Samsudin, S. S.; Ariff, Z. M.; Bakar, A. A.; Development and characterization of epoxy syntactic foamfilled with epoxy hollow spheres, eXPRESS Polymer Letters, 5, 2011, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2011.63
[Sat2001]	Sato, Y.; Takikawa, T.; Takishima, S.; Masuoka, H.; Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide inpoly(vinyl acetate) and polystyrene, The Journal of Supercritical Fluids, 19, 2001, DOI: 10.1016/S0896-8446(00)00092-9
[Sch1938]	Schlack, P.; Manufacture of amines of high molecular weight, which are rich in nitrogen, US2136928, Veröffentlicht 1938
[Sch2014]	Scherble, J.; Geyer, W.; Seibert, H.; Maier, L.; Jahn, T.; Barthel, T.; Thermostable microporous Polymethacrylimide foams, US8722751B2, Veröffentlicht 2014
[Sci2022]	S. Thomas; Spectroscopic Tools, (18.05.2022) http://science-and-fun.de/tools/
[Ses1971]	Sesták, J.; Berggren, G.; Study of the Kinetics of the Mechanism of Solid-State Reactions at Increasing Temperatures, Thermochimica Acta, 3, 1971, DOI:10.1016/0040-6031(71)85051-7
[Sic2016]	N., N.; PB foaming Epoxy, Sicomin technical Datasheet, Châteauneuf les Martigues, Frankreich, 2014
[Sic2018]	N., N.; PB360 GS / DM 07 Sprayable epoxy foam 2k - technisches Datenblatt, Sicomin Epoxy Systems, Châteauneufnles Martigues, Frankreich, 2018
[Sii2015]	Siivola, J. T.; Minakuchi, S.; Takeda, N.; Effect of temperature and humidity conditions on polymethacrylimide(PMI) foam core materia land indentation response of its sandwich structures, Journal of Sandwich Structures and Materials, 17, 2015, DOI: 10.1177/1099636215570831

[Son2007] Sing, B.; Chen, W. W.; Lu, W.Y.; Mechanical characterization at intermediate strain rates for rate effectson an epoxy syntactic foam, International Journal of Mechanical Sciences, 49, 2007, DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2007.04.003 [Son2017] Song, W.; Barber, K.; Lee, K.; Heat-induced bubble expansion as a route to increase the porosity of foam-templated bio-based macroporous polymers, Polymer, 118, 2017, DOI: 10.1016/j.polymer.2017.04.058 [Sta2020] Standau, T.; Schreier, P.; Hilgert, K.; Properties of bead foams with increased heat stability made from the engineering polymer polybutylene terephthalate (E-PBT), AIP Conference Proceedings, 2205, 2020, DOI: 10.1063/1.5142954 [Ste2003] 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 [Syl2015] Dworakowska, S.; Cornille, A.; Bogdal, D.; Boutevin, B.; Caillol, S.; Formulation of bio-based epoxy foams from epoxidized cardanol and vegetable oil amine, European Journal of Lipid Schience Technology, 117, 2015, DOI: 10.1002/ejlt.201500232 [Tai2004] Franck, A. J.; Understanding Rheology of Thermosets, TA Instruments, , 2004, [Tak2008] Takiguchi, O.; Ishikawa, D.; Sugimoto, M.; Taniguchi, T.; Koyama, K.; Effect of Rheological Behavior of Epoxy duringPrecuring on Foaming, Journal of Applied Polymer Science, 110, 2008, DOI: 10.1002/app.28727 [Tek2011] Tekoglu, C.; Gibson, L. J.; Pardoen, T.; Onck, P. R.; Size effects in foams: Experiments and modeling, Progress in Materials Science, 56, 2011, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2010.06.001 [Ter2021] Terry, J. S.; Taylor, A. C.; The properties and suitability of commercial biobasedepoxies for use in fiber-reinforced composites, Journal of Applied Polymer Science, 138, 2021, DOI: 10.1002/app.50417 [TGPAP-1] N., N.; Araldite MY 0510 CH - Product Information Sheet, Huntsman Advanced Materials, Everberg, Belgien, 2015 [Tof2000] Toffol, D.; Method Od Manufacturing Syntactic Foam, US6476087B1, Veröffentlicht 2000 [Tom2021] Tominaga, R.; Nishimura, Y.; Suzuki, Y.; Takeda, Y.; Kotera, M.; Matsumoto, A.; Co-continuous network polymers using epoxy monolith for the design of tough materials, Nature Scientific Reports, 11, 2021, DOI: 10.1038/s41598-021-80978-2 [Tsu2008] Tsujioka, N.; Ishizuka, N.; Tanaka, N.; Kubo, T.; Hosoya, K.; Well-Controlled 3D Skeletal Epoxy-Based MonolithsObtained by Polymerization Induced Phase Separation, Journal of Polymer Science: Part A: POlymer Chemistry, 46, 2008, DOI: 10.1002/pola.22665 [Vaz2010] Vazquez, M.; Paull, B.; Review on recent and advanced applications of monoliths and related porouspolymer gels in micro-fluidic devices, Analytica Chimica Acta,

668, 2010, DOI: 10.1016/j.aca.2010.04.033

[Vin2001]	/inson, J. R.; Sandwich Structures, Applied Mechanics Reviews, 54, 2001, DC)I:
	0.1115/1.3097295	

- [Vya2011] Vyazovkin, S.; Burnham, A. K.; Criado, J. M.; Pérez-Maqueda, L. A.; Popescu, C.; Sbirrazzuoli, N.; ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kineticcomputations on thermal analysis data, Thermochimica Acta, 520, 2011, DOI: 10.1016/j.tca.2011.03.034
- [Wan2014] 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, Journal of Applied Polymer Science, 41175, 2014, DOI: 10.1002/APP.41175
- [Wan2018] Wang, L.; Ji, Y.; Peng, X.; A new two-step process to prepare microcellular epoxy foams based on kinetic analysis, Journal of Material Science, 53, 2018, DOI: 10.1007/s10853-017-1583-7
- [Wan2018-2] Wang, L.; Zhang, C.; Gong, W.; Ji, Y.; Quin, S.; He, L.; Preparation of Microcellular Epoxy Foams through a Limited-Foaming Process: A Contradiction with the Time– Temperature–Transformation Cure Diagram, Advanced Materials, 30, 2018, DOI: 10.1002/adma.201703992
- [Wei2017] Weißborn, O.; Geller, S.; Gude, M.; Post, F.; Praetorius, S.; Voigt, A.; Aland, S.; Deformation analysis of polymer foams under compression load using in situ computed tomography and finite element simulation methods, ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials. Munich, Germany, 26-30th June 2016, 2016,
- [Wel1966] Weller, E. E.; Plaganis, J.; Adhesive composition comprising an epoxy resin, an amine carbamate and water, US3275587, Veröffentlicht 1966
- [Wil2014] Wilfong, W. C.; Srikanth, C. S.; Chuang, S. S. C.; In Situ ATR and DRIFTS Studies of the Nature of Adsorbed CO 2 onTetraethylenepentamine Films, Applied Materials & Interfaces, 6, 2014, DOI: 10.1021/am5031006
- [Wri1948] Wright, H. B.; Moore, M. B.; Reactions of Alkyl Amines with Carbon Dioxide, Journal of the American Chemical Society, 70, 1948, DOI: 10.1021/ja01191a097
- [Wu2020] Wu, X.; Gao, Y.; Wang, Y; Fan, R.; Ali, Z.; Yu, J.; Yang, K.; Sun, K.; Li, X.; Lei, Y.; Shi, D.; Sao, W.; Recent developments on epoxy-based syntactic foamsfor deep sea exploration, Journal of Material Science, 56, 2021, DOI: 10.1007/s10853-020-05420-w
- [Yal1943] Yale, H. L.; The hydoxamic acids, Chemical Reviews, 33, 1943, DOI: 10.1021/cr60106a002
- [Zag1990] Zagidulin, R. N.; Piperazinophenols as stabilizers for unsaturated compounds and their chloro derivates, Chemistry of Heterocyclic Compounds, 26 (10), 1990,

[Zve2002] Zvetkov, V. L.; A Modified Kinetic Model of the Epoxy-Amine Reaction, Macromolecular Chemistry and Physics, 203, 2002, DOI: 10.1002/1521-3935(20020201)203:3<467::AID-MACP467>3.0.CO;2-Q

9 Anhang

Im folgenden Anhang werden ergänzende Messdaten und zusätzliche Informationen bereitgestellt.

9.1 Anhang zu Kapitel 6.3.1 – Dynamisch-Mechanische Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden in **Tabelle 9.1.1** die für die DMA relevanten und ermittelten Werte der Schaumproben bezüglich Dichte, Zersetzungstemperatur, T_G (G^{**}_{max}) und des Spechermoduls bei 30, 100, 150 und 200 °C zusammengefasst.

Tabelle 9.1.1 Zusammenfassung der in der DMA ermittelten Kennwerte für T_g (G"_{max}) und Speichermodul (G') bei 30, 100, 150 und 200 °C. Zusätzlich sind die Zersetzungstemperaturen (T_z) der LD und HD Schäume (5 % Masseverlust TGA), sowie die für die jeweilig vermessene Probe ermittelte Dichte (ρ) angegeben.

Probe	ρ [kg/m³]	T _g [⁰C]	T _z [°C]	Gʻ ₃₀ [MPa]	Gʻ ₁₀₀ [MPa]	Gʻ ₁₅₀ [MPa]	Gʻ ₂₀₀ [MPa]
DbI 30/70 300	279	142	288	91	70,8	10,2	0,6
DbI 30/70 400	386	137	n.b.	172	136	18,4	1,3
DbI 30/70 550	515	143	n.b.	256	210	29,7	2,5
DbI 30/70 700	689	134	n.b.	381	301	21,5	3,1
DbI 30/70 860	836	127	326	658	498	10,8	2,6
EbI 30/70 300	292	142	286	94	72	9,5	0,8
EbI 30/70 400	384	133	n.b.	167	128	20,4	1,4
EbI 30/70 550	532	132	n.b.	255	189	11,4	2,1
EbI 30/70 700	692	128	n.b.	388	292	13,1	3,2
EbI 30/70 860	850	121	341	650	477	9,2	4,0
TbI 30/70 300	294	199	274	144	97,1	77,7	25,0
TbI 30/70 400	392	202	n.b.	217	154	124	48,1
TbI 30/70 550	516	187	n.b.	323	218	201	43,4
TbI 30/70 700	685	191	n.b.	339	320	249	55,1
TbI 30/70 860	835	188	277	894	522	383	79,4
Ref-S ^R	227	80	289	262	1,1	n.b.	n.b.
Ref-R ^R	123	189	283 (326)*	68	56,4	47,6	2

^R Die Referenzen wurden jeweils aus dem vom Hersteller zur Verfügung gestellten Blockschaum präpariert.

* Ref-R Wert durch im Material vorhandene flüchtige Bestandteile > 5% beeinflusst, () Wert aus tangentialem Fit.

9.2 Anhang zu Kapitel 6.3.2.1 – Druckeigenschaften bei RT

In diesem Abschnitt wird in **Abbildung 9.2.1** eine vollständige Übersicht aller im Druckversuch bei RT gemessenen σ - ϵ -Kurven der Systeme DbI 30/70, EbI 30/70 und TbI 30/70 bei den avisierten Probendichten (ρ_{Pa}) 300, 400, 550, 750 und 860 kg/m³ sowie Ref-R (123 kg/m³) und Ref-S (227 kg/m³) gegeben. Messtechnisch ist die Stauchung auf maximal 70 % begrenzt. **Tabelle 9.2.1** fasst die relevanten Zahlenwerte der Drucktests bei RT zusammen.



Abbildung 9.2.1 Druckkurven der Schaumsysteme (a) Dbl 30/70, (b) Ebl 30/70, (c) Tbl 30/70 sowie (d) Ref-R und Ref-S gemessen bei RT aller Proben.

Tabelle 9.2.1 Zusammenfassung der im Druckversuch bei RT ermittelten Kennwerte bei unterschiedlichen Dichten für E_D , den ermittelten Φ_D Druckfestigkeit (σ_D) bei nominaler Stauchung (ϵ_D). Zusätzlich ist die durchschnittliche ermittelte Probendichte (ρ) und der Exponent aus dem E- ρ Fit (n_{DD})angegeben.

Probe	ρ* [kg/m³]	E _D [MPa]	Φ _D [MPa*m ³ /kg]	σ _D [MPa]	8 _D [%]	n _{DD} [-]
DbI 30/70 300	327 ± 10	142 ± 18	$0,\!44\pm0,\!06$	4 , 4 ± 1, 0	5,7 ± 2,2	
DbI 30/70 400	410 ± 4	213 ± 23	$0{,}52\pm0{,}05$	$12,2 \pm 1,3$	12,6 ± 0,8	
DbI 30/70 550	551 ± 6	363 ± 25	$0,\!66\pm0,\!04$	21,3 ± 0,6	13,3 ± 1,3	1,65
DbI 30/70 700	687 ± 6	602 ± 10	$0,\!88\pm0,\!02$	$35,6 \pm 0,7$	13,4 ± 0,6	
DbI 30/70 860	875 ± 7	789 ± 38	$0{,}90\pm0{,}04$	$61,2\pm1,4\pm$	$13,5 \pm 0,7$	
ЕЫ 30/70 300	315 ± 18	160 ± 25	$0{,}51\pm0{,}07$	$8,4 \pm 1,1$	$13,2 \pm 2,2$	
EbI 30/70 400	423 ± 13	222 ± 53	$0,\!52 \pm 0,\!12$	12,6 ± 1,4	12,5 ± 0,9	
EbI 30/70 550	548 ± 29	464 ± 27	$0,\!85\pm0,\!04$	$25,7 \pm 4,6$	$14,9 \pm 1,9$	1,68
EbI 30/70 700	696 ± 14	744 ± 53	$1,\!07\pm0,\!08$	37,3 ± 2,8	11,8 ± 1,8	
ЕЫ 30/70 860	868 ± 13	899 ± 94	$1,04 \pm 0,11$	$61,1 \pm 5,7$	13,0 ± 2,6	
ты 30/70 300	314 ± 9	107 ± 7	$0,\!34 \pm 0,\!03$	5,2 ± 1,0	6,4 ± 2,0	
TbI 30/70 400	445 ± 16	295 ± 66	$0,\!66\pm0,\!15$	17,6 ± 1,6	11,6 ± 1,3	
TbI 30/70 550	555 ± 17	503 ± 62	$0,\!91 \pm 0,\!12$	$24,8 \pm 4,3$	8,4 ± 1,6	2,08
ты 30/70 700	739 ± 26	966 ± 35	1,31 ± 0,01	$54,2 \pm 5,7$	10,3 ± 1,6	
TbI 30/70 860	871 ± 16	1243 ± 69	$1,\!43\pm0,\!07$	$73,5 \pm 6,5$	11,7 ± 1,4	
Ref-S ^R	228 ± 1	83 ± 10	$0,36 \pm 0,04$	3,9 ± 1,0	6,4 ± 2,3	n.b.
Ref-R ^R	120 ± 1	54 ± 1	$0,\!45\pm0,\!01$	8,1 ± 0,6	$2,2 \pm 0,1$	n.b.

* Mittelwert der Dichte für die vermessenen Proben, gebildet aus verschiedenen Würfeln der Probenform 1.

^R Die Referenzen wurden jeweils aus dem vom Hersteller zur Verfügung gestellten Blockschaum präpariert.

9.3 Anhang zu Kapitel 6.3.2.2 – Druckeigenschaften bei HT

In diesem Abschnitt wird eine vollständige Übersicht aller im Druckversuch bei 100, 150 und 200 °C (HT) gemessenen σ - ϵ -Kurven. **Abbildung 9.3.1** zeigt die Kurven der Ref-R (123 kg/m³) und Ref-S (227 kg/m³) Proben, **Abbildung 9.3.2** die der Systeme DbI 30/70, EbI 30/70 und TbI 30/70 bei den avisierten Probendichten ρ_{Pa} 300 kg/m³ (LD) und 860 kg/m³ (HD). Messtechnisch ist die Stauchung auf maximal 70 % begrenzt. **Tabelle 9.3.1** fasst die Werte für E_D , Φ_D und Druckfestigkeit (σ_D) bei nominaler Stauchung (ϵ_D) sowie die durchschnittlichen ermittelten Probendichten (ρ) zusammen.



Abbildung 9.3.1 Druckkurven der Referenz Schaumsysteme (a) Ref-R und (b) Ref-S, gemessen bei HT Bedingungen, sowie je einer Messung bei RT zum Vergleich soweit skalierbar gezeigt.



Abbildung 9.3.2 Druckkurven der Schaumsysteme Dbl 30/70 LD (a) und HD (b), Ebl 30/70 LD (c) und HD (d) sowie Tbl 30/70 LD (e) und HD (f) bei HT Bedingungen, zusätzlich ist jeweils eine RT Kurve zum Vergleich gezeigt.

Tabelle 9.3.1 Zusammenfassung der im Druckversuch bei HT ermittelten Kennwerte beidseitig unterschiedlichen Dichten für E_D , den ermittelten Φ_D und Druckfestigkeit (σ_D) bei nominaler Stauchung (ϵ_D). Zusätzlich ist die durchschnittliche ermittelte Probendichte (ρ) angegeben.

Probe	ρ* [kg/m³]	E _D [MPa]	Φ _D [MPa*m³/kg]	σ _D [MPa]	^Е D [%]
DbI 30/70 LD-100°C	370 ± 24	100 ± 4	$0,\!27\pm0,\!02$	$3,9 \pm 0,7$	$6,6 \pm 0,7$
DbI 30/70 LD-150°C	375 ± 7	53 ± 3	$0,\!14\pm0,\!01$	$2,7 \pm 0,2$	$16{,}5\pm0{,}6$
DbI 30/70 LD-200°C	333 ± 35	$1,5 \pm 0,1$	0 ± 0	$0,27 \pm 0,05$	$22,9 \pm 5,3$
DbI 30/70 HD-100°C	872 ± 21	343 ± 14	$0,\!39\pm0,\!02$	n.b.	n.b.
DbI 30/70 HD-150°C	868 ± 12	75 ± 38	$0{,}09\pm0{,}04$	5,8 ± 3,2	$9,3 \pm 2,8$
DbI 30/70 HD-200°C	829 ± 42	$14,3\pm0,3$	$0{,}02\pm0{,}01$	$4,9 \pm 0,3$	$27,9 \pm 1,2$
EbI 30/70 LD-100°C	381 ± 14	111 ± 4	$0,\!29\pm0,\!02$	5,4 ± 0,4	$10,6 \pm 0,7$
EbI 30/70 LD-150°C	377 ± 10	60 ± 12	$0,\!16 \pm 0,\!04$	$2,\!4 \pm 0,\!4$	$7,4 \pm 0,6$
EbI 30/70 LD-200°C	388 ± 8	$2,2 \pm 0,5$	$0,\!01 \pm 0,\!01$	$0,39 \pm 0,08$	17,7 ± 1,3
EbI 30/70 HD-100°C	$870\pm~5$	238 ± 34	$0,\!27 \pm 0,\!04$	n.b.	n.b.
EbI 30/70 HD-150°C	868 ± 12	75 ± 38	$0,\!09 \pm 0,\!04$	n.b.	n.b.
ЕЫ 30/70 HD-200°С	876 ± 18	15,7 ± 1,2	$0,\!02 \pm 0,\!01$	3,9 ± 0,6	$23,2 \pm 2,1$
TbI 30/70 LD-100°C	334 ± 4	72 ± 7	0,21 ± 0,02	5,1 ± 0,1	15,4 ± 2,1
TbI 30/70 LD-150°C	352 ± 16	86 ± 15	$0,\!24 \pm 0,\!04$	$5,6\pm0,9$	$16,7 \pm 2,8$
TbI 30/70 LD-200°C	321 ± 28	48 ± 15	$0,\!15 \pm 0,\!05$	3,1 ± 1,1	16,7±5,7
TbI 30/70 HD-100°C	893 ± 45	409 ± 4	$0,\!46 \pm 0,\!02$	n.b.	n.b.
TbI 30/70 HD-150°C	899 ± 39	318 ± 16	$0,35 \pm 0,02$	n.b.	n.b.
ТЫ 30/70 HD-200°С	905 ± 11	220 ± 25	$0,\!24 \pm 0,\!03$	11,6 ± 1,9	$9{,}3\pm0{,}7$
Ref-S ^R 100°C	227 ± 1	$0,77 \pm 0,02$	0 ± 0	$0,06 \pm 0,01$	$8,7\pm0,0$
Ref-S ^R 150°C	227 ± 1	$0,65 \pm 0,02$	0 ± 0	$0,09 \pm 0,01$	$17,6 \pm 0,6$
Ref-S ^R 200°C	228 ± 1	n.b,	n.b.	$0,09 \pm 0,01$	$12{,}3\pm0{,}9$
Ref-R ^R 100°C	120 ± 1	27,6 ± 1,3	$0,\!23 \pm 0,\!01$	0,8 ± 0,1	4,0 ± 0,1
Ref-R ^R 150°C	120 ± 1	$15,5 \pm 1,5$	$0,\!13 \pm 0,\!01$	$0,5 \pm 0,1$	$6,3 \pm 1,2$
Ref-R ^R 200°C	119 ± 2	$0,62 \pm 0,02$	0,01 ± 0,01	$0,08 \pm 0,01$	13,7 ± 1,4

* Mittelwert der Dichte für die vermessenen Proben, gebildet aus verschiedenen Würfeln der Probenform 1.

^R Die Referenzen wurden jeweils aus dem vom Hersteller zur Verfügung gestellten Blockschaum präpariert.

9.4 Anhang zu Kapitel 6.3.3.1 – Biegeeigenschaften bei RT

In diesem Abschnitt wird eine vollständige Übersicht aller im Drei-Punkt-Biegeversuch bei RT gemessenen σ - ϵ -Kurven der Systeme DbI 30/70, EbI 30/70 und TbI 30/70 bei den avisierten Probendichten ρ_{Pa} 300, 400, 550, 750 und 860 kg/m³ in **Abbildung 9.4.1** gegeben. Weiterhin sind die Kurven für die Referenzsysteme Ref-R (123 kg/m³) und Ref-S (227 kg/m³) gezeigt. **Tabelle 9.4.1** fasst die relevanten Zahlenwerte für E_B, Φ_B , Bruchspannung (σ B), Bruchdehnung (ϵ B) sowie der durchschnittlichen Probendichte (ρ) und dem Exponent für Biegebelastung (n_{DB}) zusammen.



Abbildung 9.4.1 Drei-Punkt-Biegekurven der Schaumsysteme (a) Dbl 30/70, (b) Ebl 30/70, (c) Tbl 30/70 sowie (d) Ref-R und Ref-S gemessen bei RT aller Proben.

Tabelle 9.4.1Zusammenfassung der im Drei-Punkt-Biegeversuch bei RT ermittelten Kennwerte
bei unterschiedlichen Dichten für EB, Φ B, Bruchspannung (σ B) und Bruchdehnung
(ϵ B). Zusätzlich ist die durchschnittliche ermittelte Probendichte (ρ) und der
Exponent aus dem E- ρ Fit (nDB)angegeben.

Probe	ρ* [kg/m³]	E _B [MPa]	Φ _B [MPa*m ³ /kg]	σ _B [MPa]	ε _B [%]	п _{DB} [-]
DbI 30/70 300	302 ± 1	258 ± 8	$0,\!86\pm0,\!03$	$6,14 \pm 0,75$	$2,\!23\pm0,\!30$	
DbI 30/70 400	378 ± 2	399 ± 10	$1,\!05\pm0,\!02$	$9,\!89\pm0,\!81$	$2,\!43\pm0,\!22$	
DbI 30/70 550	516 ± 9	689 ± 20	$1,\!33\pm0,\!02$	16 ± 6	$2,\!89\pm0,\!26$	1,84
DbI 30/70 700	651 ± 9	1028 ± 57	$1{,}58\pm0{,}08$	29 ± 2	$3,\!14\pm0,\!25$	
DbI 30/70 860	843 ± 12	1697 ± 42	$2,\!01\pm0,\!03$	57 ± 3	$3,\!90\pm0,\!23$	
ЕЫ 30/70 300	300 ± 2	271 ± 7	$0{,}90\pm0{,}02$	$5,\!40 \pm 0,\!22$	$1,70 \pm 0,13$	
EbI 30/70 400	378 ± 9	413 ± 22	$1,\!09\pm0,\!03$	$9,\!84\pm0,\!57$	2,31 ± 0,11	
ЕЫ 30/70 550	515 ± 17	687 ± 52	$1,\!33\pm0,\!06$	17 ± 2	$2,51 \pm 0,22$	1,88
EbI 30/70 700	664 ± 22	1015 ± 42	$1{,}53\pm0{,}07$	27 ± 2	$2,83 \pm 0,23$	
EbI 30/70 860	845 ± 12	1753 ± 48	$2,\!08\pm0,\!03$	49 ± 4	$2,\!91\pm0,\!29$	
TbI 30/70 300	301 ± 7	371 ± 21	1,23 ± 0,06	$4,76 \pm 0,48$	$1,32 \pm 0,17$	
TbI 30/70 400	397 ± 4	503 ± 28	$1,\!27\pm0,\!06$	$8,06\pm0,96$	$1,55 \pm 0,22$	
TbI 30/70 550	547 ± 7	959 ± 24	$1,\!75\pm0,\!03$	13 ± 1	$1,36 \pm 0,13$	1,78
ты 30/70 700	688 ± 12	1539 ± 64	$2,\!24\pm0,\!06$	24 ± 3	$1,\!57\pm0,\!17$	
ТЫ 30/70 860	843 ± 8	2083 ± 81	$2,\!47\pm0,\!08$	34 ± 7	$1,\!64 \pm 0,\!34$	
Ref-S ^R	229 ± 1	157 ± 1	$0,\!69\pm0,\!01$	$3,\!58\pm0,\!90$	$3,\!30\pm0,\!39$	n.b.
Ref-R ^R	125 ± 1	148 ± 11	1,19 ± 0,09	$3,93 \pm 0,06$	$3,\!38\pm0,\!27$	n.b.

* Mittelwert der Dichte für die vermessenen Proben, gebildet aus verschiedenen Platten der Probenform 2.

^R Die Referenzen wurden jeweils aus dem vom Hersteller zur Verfügung gestellten Blockschaum präpariert.

9.5 Anhang zu Kapitel 6.3.3.2 – Biegeeigenschaften bei HT

In diesem Abschnitt wird eine vollständige Übersicht aller im Drei-Punkt-Biegeversuch bei 100, 150 und 200 °C (HT) gemessenen σ - ϵ -Kurven gegeben. Abbildung 9.5.1 zeigt die Kurven der Referenzsysteme Ref-R (123 kg/m³) und Ref-S (227 kg/m³), Abbildung 9.5.2 die Kurven der Systeme DbI 30/70, EbI 30/70 und TbI 30/70 bei den beiden avisierten Probendichten ρ_{Pa} 300 kg/m³ und 860 kg/m³ gegeben.



Abbildung 9.5.1 Drei-Punkt-Biegekurven der Referenz Schaumsysteme (a) Ref-R und (b) Ref-S, gemessen bei HT Bedingungen, sowie je einer Messung bei RT zum Vergleich.

Wie in **Abbildung 9.5.1 b** erkennbar, sind für Ref-S teilweise negative Werte gemessen worden. Diese wurden für die Auswertung als ungültig betrachtet und die mechanischen Eigenschaften bei gegebenen Temperaturen als unzureichend gewertet.

In **Tabelle 9.5.1** sind die Werte für E_B , Φ_B , Bruchspannung (σ_B) und Bruchdehnung (ϵ_B) zusammen mit der durchschnittlichen ermittelten Probendichte (ρ) aufgeführt.



Abbildung 9.5.2 Drei-Punkt-Biegekurven der Schaumsysteme Dbl 30/70 LD (a) und HD (b), Ebl 30/70 LD (c) und HD (d) sowie Tbl 30/70 LD (e) und HD (f) bei HT Bedingungen, zusätzlich ist jeweils eine RT Kurve zum Vergleich gezeigt.

Tabelle 9.5.1Zusammenfassung der im Drei-Punkt-Biegeversuch bei HT ermittelten Kennwerte
bei unterschiedlichen Dichten für EB, Φ_B , Bruchspannung (σ_B) und Bruchdehnung
(ϵ_B). Zusätzlich ist die durchschnittliche ermittelte Probendichte (ρ) angegeben.

Probe	ρ* [kg/m³]	E _B [MPa]	Φ _B [MPa*m³/kg]	σ _B [MPa]	ε _B [%]
DbI 30/70 LD-100°C	280 ± 7	172 ± 19	$0,\!61 \pm 0,\!05$	$4,\!39\pm0,\!73$	$3,62 \pm 0,40$
DbI 30/70 LD-150°C	305 ± 10	65 ± 14	$0,\!21 \pm 0,\!05$	n.b.	n.b.
DbI 30/70 LD-200°C	304 ± 9	$7,53 \pm 0,15$	$0{,}02\pm0{,}01$	n.b.	n.b.
DbI 30/70 HD-100°C	757 ± 18	1030 ± 32	$1,\!36\pm0,\!05$	23 ± 3	4,43 ± 0,55
DbI 30/70 HD-150°C	804 ± 18	59 ± 6	$0,\!07\pm0,\!01$	n.b.	n.b.
DbI 30/70 HD-200°C	807 ± 10	$8,\!63\pm0,\!97$	n.b.	n.b.	n.b.
EbI 30/70 LD-100°C	297 ± 16	178 ± 20	$0,\!60 \pm 0,\!04$	$3,92 \pm 0,95$	3,71 ± 0,25
EbI 30/70 LD-150°C	310 ± 13	32 ± 2	$0,\!10\pm0,\!01$	n.b.	n.b.
EbI 30/70 LD-200°C	316 ± 7	$8,62 \pm 0,27$	$0{,}03\pm0{,}01$	n.b.	n.b.
EbI 30/70 HD-100°C	815 ± 8	1005 ± 40	$1,\!23 \pm 0,\!04$	23 ± 1	4,39 ± 0,29
EbI 30/70 HD-150°C	822 ± 12	33 ± 4	$0,\!04 \pm 0,\!01$	n.b.	n.b.
EbI 30/70 HD-200°C	838 ± 26	11 ± 2	0,01 ± 0,01	n.b.	n.b.
TbI 30/70 LD-100°C	301 ± 15	168 ± 11	$0,\!56 \pm 0,\!02$	3,36 ± 0,41	2,13 ± 0,15
TbI 30/70 LD-150°C	295 ± 8	146 ± 4	$0,\!49\pm0,\!02$	$1,88 \pm 0,11$	$4,\!46\pm0,\!10$
TbI 30/70 LD-200°C	316 ± 12	65 ± 7	$0,02\pm0,002$		
TbI 30/70 HD-100°C	825 ± 17	1026 ± 35	$1,\!24 \pm 0,\!02$	15 ± 4	$2,00 \pm 0,07$
TbI 30/70 HD-150°C	830 ± 37	756 ± 52	$0,\!91 \pm 0,\!03$	12 ± 3	$1,87 \pm 0,25$
TbI 30/70 HD-200°C	840 ± 19	152 ± 3	$0{,}18\pm0{,}01$	n.b.	n.b.
Ref-S ^R 100°C	218 ± 2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ref-S ^R 150°C	228 ± 1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ref-S ^R 200°C	226 ± 3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ref-R ^R 100°C	123 ± 3	86 ± 10	$0{,}70\pm0{,}09$	$1,44 \pm 0,32$	9,82 ± 4,39
Ref-R ^R 150°C	124 ± 1	64 ± 1	$0,\!52 \pm 0,\!01$	n.b.	n.b.
Ref-R ^R 200°C	123 ± 1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

* Mittelwert der Dichte für die vermessenen Proben, gebildet aus verschiedenen Platten der Probenform 2.

^R Die Referenzen wurden jeweils aus dem vom Hersteller zur Verfügung gestellten Blockschaum präpariert.

9.6 Wichtige Aspekte zur Beachtung bei Verarbeitung und Analyse von Epoxid-Carbamat-Systemen

Bei der Verarbeitung der Epoxid-Carbamatsysteme (ECS) im Rahmen dieser Arbeit sind mehrere Faktoren aufgefallen, die es hinsichtlich der Verarbeitung und der Analyse zu beachten gilt. Das nachfolgende Kapitel fasst die wesentlichen Punkte zusammen und zeigt mögliche Lösungswege. Bei der Verarbeitung mit Probenform 1 nehmen mehrere Faktoren auf das Schäumergebnis Einfluss, unabhängig vom verwendeten ECS. Zum einen ist hier aufgrund des dreiteiligen Aufbaus der Verschluss während des Schäumvorgangs nicht präzise kontrollierbar. Zwar wurde die Orientierung der Verschlussplatten markiert und der Verschluss durch spezielle Dichtung, Verschraubung und zusätzliche Platten optimiert, dennoch sind vereinzelt Materialaustritt, häufiger jedoch eine unvollständige Expansion durch Gasgegendruck aufgrund eines komplett luftdichten Versiegelns der Form beobachtet worden. **Abbildung 9.6.1** zeigt Beispiele verschiedener Proben.



Abbildung 9.6.1 a) Beispiel einer übergelaufenen Probe in der Probenform 1 mit einem Dbl 0/100 System bei $\rho_{Pa} = 860 \text{ kg/m}^3$

b) Beispiele für unvollständig expandierte Proben mit Ebl 30/70 ρ_{Pa} = 300 kg/m³ c) Beispiel für Spannungsrisse eines Tbl 30/70 Systems bei ρ_{Pa} = 300 kg/m³.

In beiden Fällen wird die Probendichte beeinflusst und die avisierte Probendichte (ρ_{Pa}) mit der Bulk-Probe zunächst verfehlt. Bei unvollständig expandierten Proben können meist aus der mittleren, vollständig expandierten, Region noch Proben nahe ρ_{Pa} für weitere Analysen präpariert werden. Als weitere Ursache für die beobachtete Formgebung der unvollständig expandierten Proben werden Inhomogenitäten in der Temperaturverteilung angesehen. Während der Vorvernetzung ist die Probe nicht expandiert und befindet sich im unteren Bereich der Kavität. Hier wird die Wärme überwiegend durch die Seitenwände und dem Boden in die Probe eingebracht, wodurch die obere Schicht in der Mitte theoretisch geringer temperiert wird und die Vorvernetzung etwas langsamer erfolgt. In der Aufschäumphase während des Aufheizens kommt der hauptsächliche Temperatureintrag zunächst von unten, bis die Temperatur auf die Seitenwände übertragen wird. Dies induziert den Zerfall und die Reaktion auf der Unterseite und in der Probenmitte schneller, wodurch hier die Probe zuerst expandiert, begünstigt durch den leicht geringeren Vorvernetzungsgrad. Das dabei entweichende CO₂ sammelt sich im oberen Bereich der Kavität und wird von der mittig aufschäumenden Probe an den Rand gedrängt. Ist die Form zu dicht verschlossen, kann das CO₂ nicht entwichen und baut einen Gegendruck auf, der das charakteristische Probenbild in **Abbildung 9.6.1b** links ergibt. Ist die Entgasung nicht optimal, entweicht das CO₂ zu langsam und die Probe friert beim Ausfüllen der Kavität ein, was in einem Probenbild wie **Abbildung 9.6.1b** rechts resultiert. Mit höheren ρ_{Pa} nimmt dieses Fehlerbild ab, da der hohe Füllgrad die Probe schneller vollständig in die Kavität expandiert und weniger CO₂ aus der Probe in die Kavität entweichen kann, anstelle dessen durch Diffusion sich homogen in der Probe verteilt. Die inhomogene Temperierung wird im Probenbild **Abbildung 9.6.1c** am Beispiel der TbI 30/70 Probe deutlich, bei der durch ein inhomogenes oder teilweise zu stark vorvernetztes Netzwerk während der Expansion spannungsbedingte Risse entstehen. Im Rahmen der Studien konnten die Effekte nicht vollständig geklärt werden, da diese unregelmäßig aufgetreten sind und keine direkte Reproduzierbarkeit aufgewiesen haben.

Eine ordnungsgemäße Verschraubung der Kavität ist im durchgeführten Prozess notwendig, da die Probe nach Beenden der 180 °C Temperierstufe aus der Heiz- in die Kühlpresse umgesetzt wird. Dabei wird der Stempeldruck der Presse abgelassen und der Spalt öffnet sich. Durch den möglichen hohen Druck im System bei 180 °C durch das enthaltene CO₂ kann es bei einer nicht ausreichenden gesicherten Kavität zu einer Nachexpansion durch Aufdrücken der oberen Platte kommen, die zu einer Schädigung der Probe führen kann wie in **Abbildung 9.6.2** gezeigt.



Abbildung 9.6.2 Schaumproben von Dbl 30/70 Systemen bei $\rho_{Pa} = 860 \text{ kg/m}^3$ aus der Probenform 1 mit (unten) und ohne (oben) Verschraubung der Kavität während der Verarbeitung in der Heizpresse. Die obere Probe ist durch Nachexpansion während des Umsetzens der Form an der Oberseite beschädigt.

Die Möglichkeit der Nachexpansion am Ende des Prozesses kann bei gezielter Kontrolle genutzt werden, um in Anlehnung an das Prinzip des "atmenden Werkzeuges" beim Thermoplast-Schaumspritzguss die Schaummorphologie nochmals zu beeinflussen.

Bei der Verarbeitung mit der Probenform 2 zur Herstellung der Probenplatten wurde bei der Konstruktion gezielt auf eine homogene Temperaturverteilung geachtet. Die Problematik des Auslaufens konnte auch hier konstruktionsbedingt nicht vollständig vermieden werden. Das unvollständige Expandieren, aufgrund von Gegendruck, jedoch deutlich reduziert. Die größere Kavität erfordert eine sorgfältige Befüllung der Kavität. Eine unvollständig ausgeschäumte Kavität oder Effekte wie Fließrisse und Zellorientierung auf morphologischer Ebene sind bei mangelhafter Probenpräparation zu beobachten und exemplarisch in **Abbildung 9.6.3** gezeigt.



Abbildung 9.6.3 Schaumproben von Ebl 30/70 Systemen bei $\rho_{Pa} = 300 \text{ kg/m}^3$ mit mangelhafter Probenpräparation aus der Probenform 2:

- a) Material nur einseitig verteilt, hinzu kommt eine zu hohe Vorvernetzung die das Material beim fließen während der Expansion einreisen lässt.
- b) Material aus Mitte in alle Richtungen expandiert und vorzeitig "eingefroren" Einfüllbereich und Expansionsrichtung sind zur Veranschaulichung angedeutet.
- c) Erkennbare Fließfront in der Morphologie bei Probe (b).

Der sogenannte "initial spot"-Effekt beschreibt ein an der Probenoberfläche erkennbares Muster von der Einfüllstelle, von der ausgehend die Probe expandiert ist, wie in **Abbildung 9.6.3a** an der glatten Oberfläche im Einfüllbereich erkennbar. Zusätzlich sind, aufgrund nicht optimaler Prozessbedingungen, Fließrisse erkennbar, die durch eine zu hohe Viskosität bei $t_v = 2$ h begünstigt werden. Auch kann ein geringer Dichtegradient vom "initial spot" zum Rand festgestellt werden. In **Abbildung 9.6.3b** mit $t_v = 1$ h sind die Risse nicht erkennbar, jedoch aufgrund der ungünstigen Probenpräparation, die in diesem Beispiel kreisförmig in der Mitte der Kavität erfolgte, ist die Probe durch das "Einfrieren" während der Expansion in X-Y und Z-Richtung unvollständig

aufgeschäumt. Auf morphologischer Ebene ist eine Orientierung der Zellen zu beobachten, wie in **Abbildung 9.6.3c** gezeigt. Als Konsequenz lässt sich ableiten, dass bei großen Kavitäten eine flächige Verteilung des Materials notwendig ist, um die Expansion in möglichst nur eine Richtung, der Z-Achse, zu gewährleisten. In der XY-Achse sollten die Expansionswege nicht zu lange sein. Für mögliche Injektionsprozesse sind mehrere Einspritzpunkte denkbar, die eine gleichmäßige Verteilung des Materials ermöglichen und nur kurze Expansionswege in XY-Richtung bedingen. Ein Verbinden der Fließfronten zu einem mechanisch belastbaren Bauteil ist, bei optimal eingestellter Prozessführung, vergleichbar dem Thermoplast-Spritzgussverfahren, möglich. Dies wurde in einer separaten Studie mit ECS-Partikelschäumen gezeigt. [Lan2022-1]

Während der Verarbeitung ist die Exothermie der Härtungsreaktion ein nicht unwesentlicher Faktor, wenn es um die Einstellung der Prozesstemperaturen und Heizraten geht. Wie bereits in Kapitel 6.2.2.2 erwähnt ist das System auf Basis von TGPAP durch eine hohe Reaktivität gekennzeichnet. Entsprechend kann dies bei der Verarbeitung zur Überhitzung durch die schnelle Reaktion führen. Parallel steigt der Druck in der Kavität durch einen beschleunigten Carbamat-Zerfall und der temperaturbedingten Ausdehnung des CO₂, sodass CO₂ und eventuelles Material schlagartig durch ein Versagen der Dichtung entweichen kann. Abbildung 9.6.4 zeigt aus der Vorversuchsreihe das TbI 0/100 System nach dem Kick bis 180 °C, wobei bereits bei c.a. 140 °C durch die heftige Reaktion Material aus der Form entwichen ist. Die verbliebene Probe zeigt starke thermische Schäden und ist entsprechend für weitere Anwendungen unbrauchbar.



Abbildung 9.6.4 Durch übermäßige Temperaturentwicklung im Prozess zerstörte Tbl 0/100 Probe. Die weiße Markierung zeigt den durch Überdruck verursachten Bruch bei c.a. 140 °C.
Für hochreaktive Systeme bietet daher die Vorvernetzung einen weiteren Vorteil, da hier die Exothermie während des Schäumens durch die Vorabreaktion reduziert wird. Eine gezielte Steuerung der Heizrate oder kleinere Temperaturzwischenstufen können dem Phänomen ebenfalls entgegenwirken, jedoch auch nachteilig für die Morphologieentwicklung sein.

Für die durchgeführten Analysen der ECS gilt zu beachten, dass dabei simultan die hoch dynamischen Prozesse der Aushärtung von Epoxidharzen, Zerfall der Carbamate und der Schaumbildung simultan betrachtet werden. Dadurch sind vor allem die DSC und Rheologieuntersuchungen schwierig und nur bedingt zu 100 % reproduzierbar.

In der DSC führt die *in situ* Ausbildung der Schaummorphologie während der Messung zu einer nicht kontrollierbaren Veränderung des Kontaktes zwischen Tiegel und Probe sowie Isolationseffekten aufgrund der gebildeten Schaummorphologie. Dadurch wird der gemessene Wärmestrom beeinflusst und die erhaltenen Messwerte schwanken beim Vergleich von wiederholten Messung des gleichen Systems stärker als üblich. [Fri2011]

Bei rheologischen Messungen zeigt vor allem die CO_2 -Freisetzung, aber auch der Vorvernetzungsgrad einen Einfluss. Durch die zum Schutz des Rheometers aktive Normalkraftregelung $F_N = 0$ ist der Messpalt variabel. Bei niedrigviskosen Systemen kann es über die Zeit durch die Temperaturerhöhung zu einer $F_N < 0$ kommen, wodurch der Messspalt nachreguliert wird und zusammenfährt. Dies führt folglich zu einem Verdrängen des Materials aus dem Messspalt. Während des Aufschäumens gilt durch den Expansionsdruck entsprechend $F_N > 0$ und der Messspalt öffnet sich. Problematisch ist dabei, dass Probenmaterial welches neben der Messplatte verlaufen ist an dieser anhaften kann (Abbildung 9.6.5b) und mit vor vernetzt bzw. expandiert, wodurch dieser sogar komplett umschlossen werden kann (Abbildung 9.6.5c). Die gemessenen Kräfte werden entsprechend beeinflusst und der erhaltene Viskositätsverlauf kann bei wiederholten Messungen abweichen. [Fri2011] Diese Effekte führen beispielsweise in Abbildung 6.2.6b (Kapitel 6.2.1.2) zur Abweichung der 5 h Messkurve über die Zeit von den anderen Messkurven, wobei hier bereits die Messungen mit den geringsten Abweichungen gezeigt sind. Abbildung 9.6.5 zeigt exemplarisch verschiedene Rheologieproben nach der Messung.

Dieses seitlich anhaftende Material an der Messplatte resultiert zum einen von dem beschriebenen Herauslaufen aus dem Spalt, vor allem jedoch von weiterem Material das durch die CO₂-Freisetzung und einsetzende Blasenbildung aus dem Messspalt verdrängt wird, bevor dieser auffahren kann. Das Ausmaß der Verdrängung ist abhängig vom Viskositäts- bzw. Gelzustand der Probe zu diesem Zeitpunkt.



Abbildung 9.6.5 Rheologieproben nach der Messung mit

a) kaum Materialaustritt aus Messspalt, Material verbleibt unter der Platte

b) hoher Materialaustritt aus Messspalt und Anhaften an der Seite der Platte

c) hoher Materialaustritt mit Umschließen der Platte (schwarze Markierungen).

Die erwähnten Aspekte zur Beachtung bei der Analyse der Epoxid-Carbamat-Systeme sollen zeigen, dass diese durchaus mittels verschiedener gängiger Analysemethoden untersucht werden können. Mögliche Anpassungen im Messaufbau, vor allem bei der Rheologie, können die Effekte minimieren. Um eine hohe Aussagekraft der Analysen zu erhalten ist das Verständnis der möglichen Einflussfaktoren auf die Messung von großer Bedeutung, um vor allem bei wiederholten Messungen die möglichen Abweichungen zu verstehen und interpretieren zu können.

Lebenslauf

Persönliche Daten	Christian Jürgen Bethke geboren am 16. Juli 1990 in Coburg	
Familienstand	verheiratet, 2 Kinder	
Nationalität	deutsch	
Schulbildung	1997 bis 2001	Grund- und Teilhauptschule Sonnefeld
	2001 bis 2010	Arnold-Gymnasium Neustadt bei Coburg Abschluss: Abitur
Zivildienst	2010 bis 2011	BRK Lichtenfels
Studium	2011 bis 2016	
	Universität Bayreuth Abschluss: Master of Science (Polymer Science)	
Beruf	2017	
	Projektingenieur bei TuTech Innovation GmbH	
	2017 bis 2021	
	Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Projektingenieur am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth	
	$2022 \rightarrow \text{aktuell}$	
	Mitarbeiter im technischen Vertrieb bei Rottolin-Werk Julius Rotter & Co. KG 95448 Bayreuth	

Publikationen

Begutachtete Publikationen in Fachzeitschriften:

Erstautor:

- Hui Wang*, <u>Christian Bethke</u>*, Markus Hermann, Gernot Frenking, Seema Agawal; Structural Exploration of Phantom Oligoguanidine from Asymmetric Diamine and Guanidine Hydrochloride, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217, 1834-1841, DOI: 10.1002/ macp .201600154
- <u>Christian Bethke</u>*, Sandra A. Sanchez-Vazquez*, Daniel Raps, Gökhan Bakis, Simon Bard, Du N. U. Lan, Volker Altstädt; Effect of Resin and Blocked/Unblocked Hardener Mixture on the Production of Epoxy Foams with CO₂ Blocked Hardener in Batch Foaming Process, *Polymers*, 2019, 11, 739, DOI: 10.3390/polym11050793
- 3. <u>Christian Bethke</u>, Daniela Goedderz, Lais Weber, Tobias Standau, Manfred Döring, Volker Altstädt; **Improving the flame-retardant property of bottle-grade PETfoam made by reactive foam extrusion**, *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137, DOI: 10.1002/app.49042
- <u>Christian Bethke</u>, Lais Weber, Daniela Goedderz, Tobias Standau, Manfred Döring, Volker Altstädt; Fire behavior of flame retarded sandwich structures containing PET foam cores and epoxy face sheets, *Polymer Composites*, 2020, 41, 5195 – 5208, DOI: 10.1002/pc.25786
- <u>Christian Bethke</u>, 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
- <u>Christian Bethke</u>, 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
- Kasper P. van der Zwan*, <u>Christian Bethke*</u>, Annalena Pongratz, Denise Schweser, Lukas Endner, Renée Siegel, Volker Altstädt, Holger Ruckdäschel, Jürgen Senker; Structural analysis of CO 2 loaded diamines derived from aqueous synthesis route and its basic epoxy foaming performance; Manuskript in Review; [Bet20XX]

Bei den Publikationen 1, 2 und 7 liegt eine geteilte Erstautorenschaft mit einem weiteren Autor vor, der jeweils mit * markiert wurde,

Mitwirkend:

- Daniela Goedderz, Lais Weber, Daniel Markert, Alexander Schießer, Claudia Fasel, Ralf Riedel, Volker Altstädt, <u>Christian Bethke</u>, Olaf Fuhr, Florian Puchtler, Josef Breu, Manfred Döring; Flame retardant polyester by combination of organophosphorus compounds and an NOR radical forming agent, *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 47876, 1-11, DOI: 10.1002/APP.47876
- 2. Christopher Geschwindner, Daniela Goedderz, Tao Li, Jan Köser, Claudia Fasel, Ralf Riedel, Volker Altstädt, <u>Christian Bethke</u>, Florian Puchtler, Josef Breu, Manfred Döring, Andreas Dreizler, Benjamin Böhm; **Investigation of flame retarded polypropylene by high-speed planar laser-induced fluorescence of OH radicals combined with a thermal decomposition analysis**, *Experiments in Fluids*, 2020, 16, 30, 1-16, DOI: 10.1007/s00348-019-2864-5
- Simon T. Kaysser, Christian A. Keun, <u>Christian Bethke</u>, Volker Altstädt, Tailoring Epoxy Foam Properties with an innovative Process Approach Using CO₂ as Blowing Agent, Sampe US 2020 Conference Proceedings
- 4. Uy Lan Ngoc Du, <u>Christian Bethke</u>, Volker Altstädt, Holger Ruckdäschel; New Insights on Expandability of Pre-Cured Epoxy Using a Solid-State CO2-Foaming Technique, *Polymers*, 2021, 13, 2441
- 5. Simon T. Kaysser, Christian A. Keun, Angeline Wo Weng Wei, <u>Christian Bethke</u>, Volker Altstädt, Holger Ruckdäschel; Flame retardant modified rigid epoxy foams produced by an innovative process approach using CO₂ as blowing agent, Sampe EU 2021 Conference Proceedings
- Simon T. Kaysser, <u>Christian Bethke</u>, 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
- Du N. U. Lan; Christian Brütting, <u>Christian Bethke</u>, Johannes Meuchelböck, Tobias Standau, volker Altstädt, HolgerRuckdäschel; Novel Expandable Epoxy Beads and Epoxy Particle Foam, *Materials*, 2022, 15, 4250, 1-23, DOI: 10.3390/ma15124205
- 8. Du N. U. Lan; <u>Christian Bethke</u>, Volker Altstädt, Holger Ruckdäschel; **Preparation of pros-foam sheets and their epoxy foams using the solid-state carbamate-foaming technique**, *Polymer*, 2022, 254, 1-16, DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125080
- 9. Du N. U. Lan; <u>Christian Bethke</u>, Shuaiping Gong, Volker Altstädt, Holger Ruckdäschel; Foaming Epoxy-Amine-Carbamate: The Effect of Different Neat Amines on Rheological and Cellular Morphology, *Journal of Cellular Plastics*, 2023, 59, 231-247, DOI: 10.1177/0021955X231166007

Posterbeiträge auf nationalen und internationalen Konferenzen und Tagungen:

 <u>Christian Bethke</u>, Tobias Standau, Jan-Hendrik Keller, Daniela Goedderz, Manfred Döring, Volker Altstädt; Foaming of PET with Flameretardands, SPE Foams 2017, Bayreuth, 09. - 12.10.2017

Vorträge auf nationalen und internationalen Konferenzen und Tagungen:

- Christian Bethke, Daniela Goedderz, Lais Weber, <u>Thomas Neumeyer</u>, Manfred Döring, Volker Altstädt; **Transformation of a bottle grade PET to a high performance foam** material; Polymer Foam 2019, Hamburg, 26. - 27.11.2019
- <u>Christian Bethke</u>, Daniela Goedderz, Lais Weber, Manfred Döring, Volker Altstädt, Holger Ruckdäschel; Flammschutz von Sandwich-Verbundmaterialien mit PET-Kern, IKTR-Kolloquium 2021, Weißandt-Gölzau, 28.09.2021

Publikationen in Fachbüchern (Mitwirkend):

 Serhiy Yatsenko, <u>Christian Bethke</u>, Justus Kuhnigk, Johannes Rudolf, Benjamin Baudrit, Thomas Hochrein, Holger Ruckdäschel, Martin Bastian; Entwicklung von Leichtbau-Halbzeugen aus physikalisch geschäumten Wood Plastic Composites (WPC) auf Basis von Bio-Po-lyethylen (Bio-PE) und Polylactid (PLA) zum Einsatz im Möbelbau und Bausektor, Naturfaserverstärkte, bio-basierte Polymerschäume, 1. Auflage, SKZ – Das Kunststoffzentrum, Würzburg, 2022, 1-81, ISBN: 978-3-8440-8826-7