This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

Schlussbericht zum Vorhaben

„Entwicklung partikelgefüllter Integralschäume für flammgeschützte Strukturbaueile“

im Rahmen des Eurostars Projekts

E! 11809 DiaPore

„Partikelgefüllte Epoxidharzschäume als neues Materialkonzept für Hochpräzisions-Schleifmittel und Strukturbauteile“

Dr.-Ing Christian Keun, Dipl.-Ing. Simon Kaysser

CompriseTec GmbH
Rödingsmarkt 20
20459 Hamburg

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin / beim Autor.

Förderkennzeichen: 01QE1816A
Projektlaufzeit: 01.06.2018 – 31.12.2021

Rechtsverbindliche Unterschrift

GEFÖRDERT VOM
Bundesministerium für Bildung und Forschung

Inhalt

1 Projekthintergrund und -planung 3
1.1 Kurzfassung 3
1.2 Aufgabenstellung 3
1.3 Stand der Wissenschaft und Technik 4
1.4 Zielsetzung 5
1.5 Projektplan 6
2 Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse 7
2.1 AP 1 – Projektkoordinierung 7
2.2 AP 2 – Definitionsphase 8
2.3 AP 3 – Prozessentwicklung für partikelgefüllte Epoxidharzsysteme 9
2.4 AP 4 – Entwicklung poröser Diamant-Schleifwerkzeuge 14
2.5 AP 5 – Entwicklung brandgeschützter epoxybasierter Integralstrukturschäume 15
2.6 AP 6 – Realisierung einer Demonstrationsanlage und Demonstrator-Trennscheiben 19
2.7 AP 7 – Realisierung brandgeschützter Demonstratoren für Epo-xy-Strukturschaumbauteile 19
3 Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 23
4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten 24
5 Verwertbarkeit des Ergebnisses 24
6 Veränderung des Stands der Technik und relevante Ergebnisse von dritter Seite, welche die Projektverwertung signifikant beeinflussen 25
7 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse 25
8 Literatur 26

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

1 Projekthintergrund und -planung

1.1 Kurzfassung

Im Rahmen des Vorhabens „DiaPore – Partikelgefüllte Epoxidharzschäume als neues Materialkonzept für Hochpräzisions-Schleifmittel und Strukturbauteil“ wurden durch das Konsortium, bestehend aus CompriseTec (CT), dem Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth (LPW) und dem Schweizer Partner Meister Abrasives (MA), Hochleistungsschäume auf Basis von Epoxidharzen und CO_2-geblockten Aminhärtern (sog. Carbamaten) entwickelt und anwendungsspezifisch modifiziert und optimiert.

Im Rahmen des Teilvorhabens „Teilvorhaben: Entwicklung partikelgefüllter Integralschäume für flammgeschützte Strukturbaueile“ entwickelte CT auf Basis der grundlegenden Auswahl an Epoxidharzen und Carbamaten flammgeschützte Schäume für mechanisch belastete Bauteile, z.B. im Luftfahrtinteriorbereich. Dabei wurde die gesamte Prozesskette von der Basisrohstoffherstellung, über die Materialformulierung, die Aufbereitung und Dispergierung zu einer verarbeitbaren Harzpaste und letztendlich der Schäumprozess und die gezielte Modifikation mit Additiven und Füllstoffen betrachtet.

Es wurden erfolgreich Schaumplatten entwickelt und in einen reproduzierbaren Fertigungsprozess überführt, welche sowohl die mechanisch-thermischen Anforderungen an die Zielapplikationen als auch Flammschutzanforderungen gemäß UL94 HB und V-0 erfüllen. Des Weiteren zeigen die entwickelten Schäume attraktive Eigenschaften in Bezug auf Wärmefreisetzung und Rauchgasbildung. Das Schäumen mittels Carbamaten bietet dabei insbesondere die Vorteile der thermischen Latenz des Gesamtsystem, wodurch eine Lagerung als Gesamtformulierung möglich wird, sowie den Verzicht auf zusätzliche umweltschädliche und gefährliche chemische Treibmittel. Der Schlüssel zur erfolgreichen Entwicklung der Schäume liegt in der Abstimmung der einzelnen Prozessschritte an die Schaumformulierung und die verwendeten Füllstoffe.

1.2 Aufgabenstellung

Hauptaufgabenstellung des Verbundvorhabens „DiaPore“ ist die gemeinsame Material- und Prozessentwicklung von Epoxidharz-Carbamat-Hochleistungsschäumen für Anwendungen in den Bereichen Schleifmittel und flammgeschützter Strukturbauteile. Dabei sollen die sich aus analogen Material- und Prozessanforderungen der partnerspezifischen Anwendungsfelder ergebenen Synergieeffekte bei der Entwicklung genutzt werden. Sowohl für die Entwicklung von Hochpräzisions-Schleifmittel als auch flammgeschützte Strukturbauteile sind Basisschäume mit hohen mechanisch-thermischen Eigenschaften erforderlich sowie eine Prozesskette, die es ermöglich ist Zielgeometrie feinzellige Schäume mit hohem Partikelfüllgrad und homogener Partikelverteilung effektiv herstellen zu können.

Auf Grundlage des Stands der Technik zu Projektbeginn (vgl. Abschnitt 1.3) sollten im Rahmen des Projektes DiaPore zunächst von Grund auf Epoxidharz-Carbamat-Schäume entwickelt werden, beginnend bei der Auswahl und Synthetisierung (Carbamat) der Basiskomponenten. In weitreichenden Parameterstudien wurden Harz- und Härterformulierungen erarbeitet, Prozessparameter, Anlagen und Werkzeuge analysiert und optimiert. Schlussendlich sollte eine umfassende Entwicklung der anwendungsspezifischen Modifikationen (CT: Flammschutz) der Schäume erfolgen in Vorbereitung auf eine abschließende Demonstratorphase.

Die wissenschaftliche-technische Zielsetzung ist in Abschnitt 1.4 näher erläutert. Zudem wurde im Rahmen des Projektes die Zusammenarbeit der Partner untereinander gefördert. CT hat

GEFÖRDERT VOM Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

somit auch MA und LPW bei der Erreichung Ihrer partnerspezifischen Ziele unterstützt und umgekehrt.

1.3 Stand der Wissenschaft und Technik

Aufgrund der wachsenden Bedeutung des Leichtbaus für verschiedene Anwendungen, insbesondere im Automobil- und Luftfahrtbereich, sind leichte Materiallösungen wie Polymerschäume und Sandwichstrukturen stark gefragt. Aufgrund der strengen FST (Fire, Smoke, Toxicity)-Richtlinien nach FAR 25.853 basieren die meisten Flugzeuginnenraum-komponenten wie Verkleidungen, Hutablagen, Bordküchen etc. auf glas- oder kohlefasergefülltem Phenolharz. Flammhemmend modifizierte Epoxidharzsysteme durch Partikelmodifizierung, z.B. Aluminiumhydroxid (ATH) oder Ammoniumpolyphosphat (APP) oder reaktive Phosphorverbindungen wie Dihydrooxaphosphaphenanthren (DOPO) sind Stand der Technik und eine vielversprechende Alternative zu Phenolharzen [1].

Epoxidschäume haben hervorragende Eigenschaften hinsichtlich mechanischer, thermischer und chemischer Beständigkeit sowie elektrischer Eigenschaften und Feuchtigkeitsbeständigkeit [2-4] und werden seit den frühen 1950er Jahren hauptsächlich in Elektronik-, Marine-, Luft- und Raumfahrtanwendungen eingesetzt [3,5-8]. Aufwändige Verarbeitung und gefährliche chemische Treibmittel verhindern jedoch den großtechnischen Einsatz von Epoxidschäumen in vielen Anwendungsbereichen. Gängige Vorschriften, zum Beispiel SNAP oder REACH, listen viele chemische Treibmittel auf, die in der Vergangenheit für Epoxidschaumsysteme verwendet wurden, und konzentrieren sich auf andere, die heute noch verwendet werden, da viele von ihnen und/oder ihre erhaltenen Nebenprodukte giftig, schädlich oder explosiv sind. Dadurch wird ein Schäumprozess, bei dem nur CO_2 als harmloses Treibmittel verwendet wird, attraktiver. Die größte Herausforderung beim Schäumen von Epoxid ist das Timing der Härtung und des Zellwachstums während des Schäumens. Aufgrund des Stufenpolymerisationsprozesses vom flüssigen Monomer zum festen dreidimensionalen molekularen Netzwerk fällt die Viskosität des Schaumsystems während des Schäumens und Aushärtens dramatisch ab, was die Anwendung von physikalischen Treibmitteln wie überkritischem CO_2, das in anderen Werkstoffsystemen am Markt gängig ist, schwierig macht. Chemische Treibmittel können eingesetzt werden, jedoch muss deren Zersetzung genau an das jeweilige Schaumharz- und Härtersystem angepasst werden, um eine feine Schaummorphologie und damit gute mechanische Eigenschaften zu erreichen. Diese weisen jedoch die o.g. Nachteile auf [4, 9]. Ein vielversprechender Ansatz um CO_2 als Treibmittel einzubringen, ist der Einsatz von Carbonaten (z. B. Natriumbicarbonat, $NaHCO_3$) oder Carbamatsalzen. Carbamate sind Produkte von CO_2, die mit bestimmten Aminhärtern reagieren. Sie sind bereits aus Anwendungen in Leichtbauklebstoffen für Hohlkammerstrukturen bekannt. [7,8]. Das Blocken der Aminhärter mit CO_2 (exotherm) erfolgt bei Raumtemperatur in einem einfachen 3-Phasen-Rührreaktor mit primären und sekundären Aminen.

Carbamate und Carbonate können als latente Härter und Treibmittel wirken. Die Verwendung von Carbamatsalzen ist besser geeignet, da keine Nebenprodukte (H_2O) beteiligt sind. Neuere Forschungen vor Projektbeginn zu Carbamaten zeigten verschiedene geeignete gängige Aminhärter wie N-Aminoethylpiperazin (AEP), m-Xylendiamin (mXDA) und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan (DDCM) für die Bildung von Carbamatsalzen [4,10,11]. Die Härtungs- und Schäumungsreaktion wird durch die spezifische Zersetzungstemperatur und -geschwindigkeit des Carbamatsalzes gesteuert. Daher kann die Viskosität des Epoxidharzsystems angepasst werden, was zu maßgeschneiderten homogenen Schaummorphologien führt. Es gibt mehrere Ansätze, um die Morphologie und damit die Eigenschaften von Epoxidschäumen weiter zu optimieren. Takiguchi [3] und Lyu et al. [9] zeigten, dass die Viskosität während des Schäumens durch Vorhärtung eingestellt werden kann, was zu einem besser kontrollierbaren Zellwachstum führt. Neben dem Ansatz der

Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

Vorhärtung kann die Zugabe von Partikeln mit nukleierender Wirkung von Vorteil sein, ebenso wie das im Gegensatz zum Freischäumen bevorzugte „limited Foaming“ Verfahren in geschlossenen Werkzeugen [12]. Epoxidschäume können auch unter Verwendung von Hohlpartikeln (z. B. Polymermikrokugeln oder Glashohlkugeln) hergestellt werden, um einen syntaktischen Schaum zu erhalten. Allerdings stellt die erhöhte Viskosität des Systems eine Herausforderung bei der Verarbeitung dar [13-15]. Ein wesentlicher Faktor für das mechanische Verhalten poröser Strukturen ist ihre Morphologie. Eine feinere Schaummorphologie führt zu einer höheren Druckfestigkeit und Steifigkeit.

Ein vielversprechender Ansatz für die Herstellung von Leichtbauteilen in mittleren und großen Stückzahlen ist die Verwendung der Sheet Molding Compound (SMC)-Technologie aufgrund ihres Potenzials zur Herstellung komplexer Geometrien, kurzer Zykluszeiten und Net Shape Curing für die Herstellung von Sandwichelementen. Frühere Veröffentlichungen zeigten die Machbarkeit der Integration von Hartschaumkernen zwischen SMC-Schichten während des Aushärtungsschritts in einem Heißpressprozess [16,17]. Für solche anspruchsvollen Anwendungen, bei denen hohe mechanische Anforderungen, insbesondere Druckfestigkeit und Steifigkeit bei hohen Temperaturen, Flammschutzvorschriften erfüllen, müssen neue Polymerschaumsysteme entwickelt werden, um die Anwendbarkeit moderner Leichtbautechnologien weiter zu erhöhen. Hochmoderne Epoxidschäume sind teuer, nicht flammhemmend und bieten schlechte thermische Eigenschaften (Betriebstemperatur 120 °C) oder lange Verarbeitungszeiten von mehreren Stunden. Alternative flammgeschützte Schaumsysteme für Sandwich-Anwendungen mit hoher Temperaturbeständigkeit (150-160 °C) basieren z. B. auf PET- (z. B. Airex T90) oder PMI (Evonik Rohacell). Diese weisen hohe Materialpreise auf und/oder stoßen im Sandwich-SMC Bereich bereits an ihre Verarbeitungsgrenzen. Die thermischen und mechanischen Eigenschaften sind jedoch wichtige Faktoren für die Anwendbarkeit eines Schaums in Sandwich-SMC-Prozessen. Versuche zeigten notwendige Belastungen von ca. 2,5 – 3,0 MPa und höher bei 135 - 155 °C, abhängig von Teilegeometrie und Materialzusammensetzung. Ein Schaumkompressionsmodul von mehr als 150 MPa ist geeignet, um ein Zusammenfallen des Schaums zu verhindern.

1.4 Zielsetzung

Die Projektziele des hier betrachteten Teilvorhabens können wie folgt zusammengefasst werden:

Verbundübergreifend: Materialentwicklung eines Hochleistungsschaumsystem auf Basis von Epoxidharzen und Carbamaten:

1) Hoher Partikelfüllgrad insbesondere mikroskaliger Partikel (0.2-100 µm)
2) Homogene Partikelverteilung
3) Variabler Porengehalt im Bereich 30-75 vol.%
4) Reproduzierbarkeit der Zellgrößenverteilung und Morphologie
5) Variable Steifigkeit
6) Temperaturstabilität > 200°C (für Anwendung CT: > 120°C)
7) Chemische Beständigkeit gegenüber Öl und wässrigen Medien
8) Endkonturnahe Fertigung
9) Reproduzierbarkeit für potenzielle Serienfertigung

Projektziele (partnerspezifisch) für das Teilvorhaben (CT) zur Entwicklung von Schäumen für flammgeschützte Bauteile:

a) Homogene Verteilung partikulärer Flammschutzmittel (z.B. ATH) und Füllstoffen
b) Verwendung von Phosphat-basierten Flammschutzmitteln

GEFÖRDERT VOM Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

c) Möglichst geringer Anteil an Flammschutzmitteln, orientiert an Flammschutzrichtlinien UL94 V-0 und FAR 25.853
d) Effektiver Produktionsprozess CO_2-geblockter Aminhärter (Carbamate) im Labormaßstab
e) Kosteneffektive Serienproduktionsverfahren, z.B. mittels Injektion
f) Integrale Schaumstruktur mit kompakten Deckschichten.

Insbesondere die Ziele e und f wurden im Rahmen des Vorhabens anhand der gewonnenen Erkenntnisse neu bewertet. So wurde im späteren Projektverlauf keine Integralschaumstruktur, sondern eine möglichst homogene geschlossenzellige Morphologie angestrebt um die Schäume für die Anwendung in Sandwich-(SMC)-Panelen zu befähigen. Ebenso wurde erkannt, dass eine Expansion in einer Raumrichtung zu signifikant verbesserten Schaumeigenschaften (Morphologie, Mechanik) führt und somit Injektionsverfahren (welche dennoch getestet wurden) kein vielversprechender Prozessansatz sind.

Am Ende des Projektes soll der Schaum in entsprechenden Sandwichkomponenten seine Tauglichkeit für derartige Anwendungen im Luftfahrtinterior-Bereich demonstrieren und somit den Grundstein für eine zukünftige Verwertung der Technologie in diesem Marktbereich legen.

1.5 Projektplan

Wie bereits erläutert, werden im Verbundvorhaben „DiaPore“ auf Basis einer gemeinsamen grundsätzlichen Material- und Prozessentwicklung zwei anwendungsspezifisch optimierte Materialsysteme entwickelt. Der entsprechende Projektplan (Abbildung 1) spiegelt dies wieder.

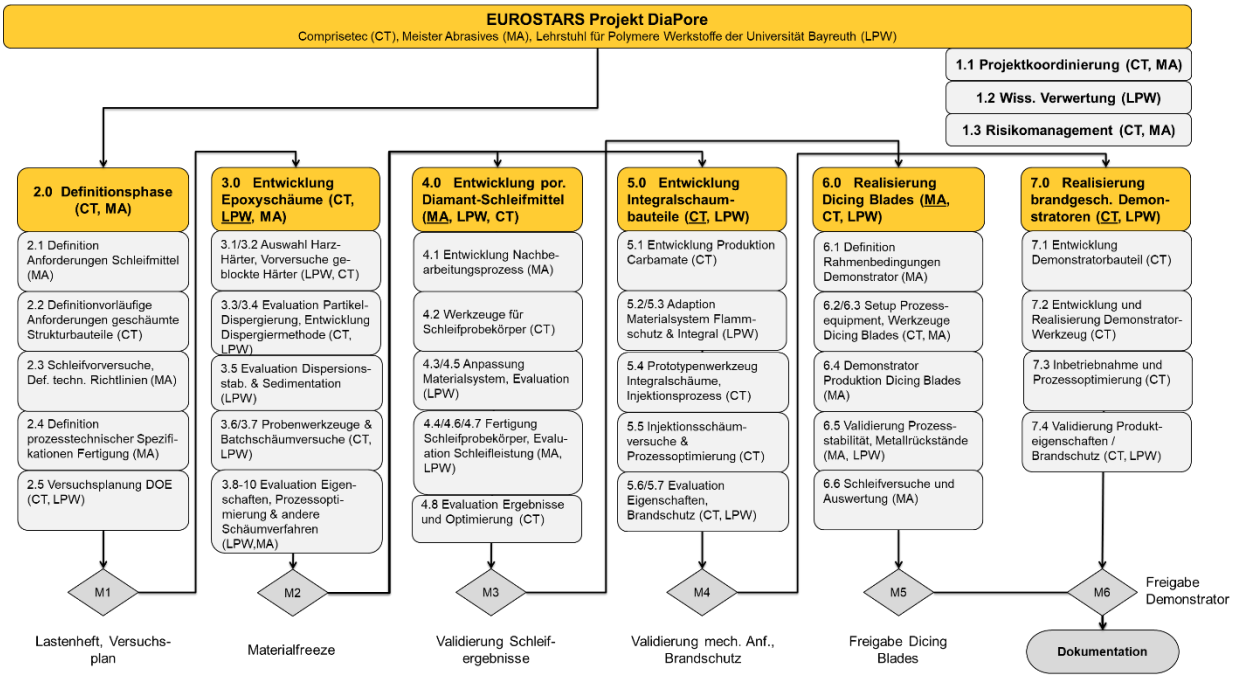

Abbildung 1: Projektstrukturplan DiaPore

Arbeitspaket (AP)1 stellt das Projektmanagement über die gesamte Projektlaufzeit dar.

Zunächst erfolgt in AP2 die Definition der Anforderungen der avisierten Anwendungsfelder auf die zu entwickelden Materialien und Prozesse. Meilenstein 1: Lastenhefte für die Anwendungen und Versuchspläne

Anschließend erfolgt in AP3 die grundlegende Entwicklung der Epoxidharz-Carbamat-Basisschäume. Dabei sollen zunächst unterschiedliche Harze und Härter auf Ihre Tauglichkeit

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

in einem solchen System untersucht werden. Es sollen geeignete Dispergiermethoden identifiziert und optimiert werden und die notwendigen Schäumwerkzeuge realisiert werden. Ebenso erfolgt die Betrachtung der Eigenschaften der Basisschäume. Meilenstein 2: Festlegung des Epoxidharzsystems und der Batch-Schäum Parameter

In AP4 erfolgt insbesondere die Entwicklung der Diamant-Schleifmittel auf Basis der in AP3 entwickelten Epoxidharz-Carbamat-Basisschäume. Dabei sollen bereits erste Prototypen umgesetzt werden und deren Schleifergebnisse analysiert und bewertet werden. Meilenstein 3: Validierung der tolerierbaren Schleifperformance

AP5 stellt den Entwicklungsschwerpunkt von CT da. In diesem Arbeitspaket werden auf Basis der in AP3 entwickelten Schaumformulierungen flammgeschützte Hochleistungsschäume für die Verwendung in strukturellen Bauteilen entwickelt (z.B. Integralschäume). Um die für die Entwicklung und spätere Verwertung notwendige Menge an Carbamat (bis dato nicht kommerziell erhältlich) bereitzustellen, soll ein entsprechender Produktionsprozess entwickelt und umgesetzt werden. Die notwendigen Werkzeuge zur Fertigung von Prototypen sollen realisiert werden. Schlussendlich soll eine Optimierung der Prozessparameter und der Formulierungen für flammgeschützte Bauteile erfolgen. Meilenstein 4: Validierung der mechanischen und Flammschutzeigenschaften der Integralschaumplatten

AP6 findet insbesondere beim Projektpartner MA statt. Im Fokus steht hierbei die Entwicklung, Realisierung und Charakterisierung erster Schleifkörper gemäß der in AP1 gestellten Lastenhefte. CT soll die notwendigen Werkzeuge konstruieren. Meilenstein 5: Erprobte Demonstrator-Trennscheiben und Herstellungsprozess

AP7 stellt das abschließende Arbeitspaket für CT dar. Im Fokus steht hierbei die Realisierung von Demonstratorkomponenten, welche die besonderen Eigenschaften des im Rahmen von DiaPore entwickelten Materialsystems abbilden und somit die Grundlage für eine Verwertung am Markt darstellen. Die Eigenschaften sollen dabei anhand flammgeschützter Komponenten für den Luftfahrtinterior-Bereich demonstriert und validiert werden. Meilenstein 6: Validierung der Produktspezifikationen des Demonstrators gemäß Lastenheft AP1

2 Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse

Im Folgenden werden die wichtigsten Arbeitsfortschritte bzw. wissenschaftlich-technischen Ergebnisse, aufgeteilt nach zugeordnetem Hauptarbeitspaket, aufgeführt.

2.1 AP 1 – Projektkoordinierung

Die Arbeiten an dem Projekt wurden planmäßig am 01.06.2018 gestartet. Im August 2018 fand in Andelfingen (Schweiz) bei Meister Abrasives (MA) ein Projektkickoffmeeting unter Anwesenheit aller Beteiligten statt.

Die Arbeitspakete des Projektes setzen teilweise eine enge Zusammenarbeit zwischen den Projektpartnern voraus. Eine regelmäßige Kommunikation und ein zuverlässiger Datenaustausch sind daher unmittelbare Voraussetzung für den Projekterfolg. Daher wurden, von Projektbeginn an, in einem 2-wöchig stattfindenden Regeltermin via Webkonferenz der operativ zuständigen Mitarbeiter die wesentlichen Erkenntnisse und Fragestellungen sowie Aufgaben ausgetauscht. Zum Datenaustausch wurde eine entsprechende Plattform seitens des Lehrstuhls für Polymere Werkstoffe (LPW) bereitgestellt und über die gesamte Projektlaufzeit genutzt. Zusätzlich zum Kickoff fanden die folgenden persönlichen Projekttreffen unter Beteiligung aller Projektpartner statt:

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

- August 2018, Kickoff, MA (Andelfingen)
- März 2019, LPW (Bayreuth)
- Juni 2019 , MA (Andelfingen)
- Oktober 2019, CompriseTec (CT, Hamburg)
- Juni 2020 (Covid-19 bedingt via Webmeeting)
- Mai 2021 (Covid-19 bedingt via Webmeeting)
- Dezember 2021, Abschlussmeeting mit Projektträger DLR (Covid-19 bedingt via Webmeeting)

Des Weiteren fanden zur Durchführung einzelner Versuchsreihen (insbesondere für AP3 in 2018, -19 und Anfang 2020) diverse Besuche vom CT am LPW in Bayreuth statt. Die Covid-19 Pandemie hatte jedoch ab Anfang 2020 signifikanten Einfluss auf die entsprechende Reisetätigkeit und somit die gemeinsame Durchführung von Versuchen. Gemeinsam betreute studentische Arbeiten konnten dennoch erfolgreich koordiniert und durchgeführt werden.

Die Entwicklungsergebnisse der Projektphasen werden in regelmäßigen Abständen verwertet und bspw. für die Veröffentlichung im Rahmen von Fachkonferenzen und -zeitschriften vorbereitet. So hat CT die Ergebnisse der Arbeitspakete 3 und insbesondere 5 auf den SAMPE US 2020 und SAMPE Europe 2021 Konferenzen vorgestellt. Zusätzlich wurden entsprechende Fachartikel in Zusammenarbeit mit dem LPW veröffentlicht (vgl. Abschnitt 8.2).

Im Rahmen der operativen Arbeitspakete 2-7 wurden regelmäßig die entsprechenden Entwicklungsrisiken und Risiken im Bezug auf den Umgang mit den entsprechenden Materialien und Prozessen betrachtet. Hierzu fanden bei CT regelmäßige Reviews der Einzelprozessschritte und Materialkomponenten statt. Es wurde dabei Wert darauf gelegt, Materialien und Prozesse, welche eine unnötige Gefahr in Bezug auf Arbeits- und/oder Umweltschutz darstellen, zu vermeiden. So wurde bereits im Projekt zum sicheren Versand und Umgang mit der Mischung aus Carbamat (B-IPDA) und Epoxidharz (DGEBA) ein entsprechendes Sicherheitsdatenblatt in Zusammenarbeit mit der Firma UMCO erstellt sowie die für den Export in die Schweiz notwendigen Dokumente. So war im Projektverlauf ein sicherer Versand des bei erhöhten Temperaturen reaktiven Gemischs in begrenzten Mengen möglich.

2.2 AP 2 – Definitionsphase

In der ersten Phase des Projektes wurden zusammen mit den Projektpartnern detaillierte „Product- & Process specification sheets“ für Schleifmittel auf Basis von Epoxidharzschäumen erarbeitet. CT hat dabei insbesondere bei der Erstellung eines entsprechenden Versuchsplans unterstützt. Dabei wurden insbesondere die Auswahl der Epoxidharze, zweitens die Auswahl und Studie der CO_2-geblockten Aminhärter und drittens die Evaluation der Dispergiermethoden aufgeplant. Auf einer analogen Basis wurden die Basisanforderungen an flammgeschützte Schäume für Strukturanwendungen im Luftfahrt Interiorbereich erarbeitet. Dieser baut sich so auf, dass zunächst in gezielten Vorversuchsreihen die grundlegenden Eigenschaften der recherchierten Harz- und Härtersysteme charakterisiert und auf den Schäumprozess angewendet werden. (Vorversuchsphase 1 und 2). Anschließend erfolgt eine Auswahl von Harz- und Härtersystemen, welche in einer dritten Vorversuchsphase im Hinblick auf den grundlegenden Einfluss von hohen Partikelfüllgraden anhand ausgewählter Modellpartikel untersucht wird. Die Vorversuchsreihen (AP3) zur Ermittlung grundlegender Eigenschaften ausgewählter Harz-Härtersysteme und deren Eignung im Schäumprozess wurden aufgrund der zahlreichen Einflussfaktoren und geringen Datenlage vollfaktoriell durchgeführt. In den darauffolgenden Versuchsreihen im Rahmen der Entwicklungsarbeitspakete von CT kamen wiederholt sog. *Design of Experiments (DOE)*-Methoden zum Einsatz.

Wesentliches Arbeitspaket im Rahmen von AP2 war die Recherche, Definition und Beschaffung der entsprechenden Harze, Härter, Additive und Partikel. Hier haben die Partner eng

GEFÖRDERT VOM Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

zusammengearbeitet. Zahlreiche Kontakte hierzu konnten beispielsweise auf der JEC 2019 in Paris geknüpft werden, von denen das gesamte Projekt profiziert hat.

Es wurde eine umfassende Marktanalyse, sowohl für flammgeschützte Schaum- und Sandwichsysteme als auch für Hochleistungsepoxidharzschäume, durchgeführt. Die Anforderungen wurden entsprechend angepasst und die Versuchsplanung angepasst und finalisiert. Testmethoden wurden in Abstimmung mit der Universität Bayreuth festgelegt. Meilenstein 1 wurde somit erreicht.

Die Zielkriterien für die AP seitens CT wurden geschärft vor dem Hintergrund der parallelen Entwicklung des Sandwich-SMC Prozesses (25 bar Druck bei ca. 130-150°C). So wurde seitens CT festgelegt, dass ein flammgeschütztes Sandwich-SMC Panel aus dem Luftfahrt Interiorbereich als Demonstrator im Rahmen des Vorhabens für die DiaPore-Technologie verwendet werden soll. Hier werden seitens CT die größten direkten Verwertungschancen gesehen. Derartige Panele und Bauteile können z.B. im Sitzbereich (*Tray table*) sowie für Komponenten der Hatracks, Innenverkleidung sowie für Luftfahrtcatering-Equipment verwendet werden.

2.3 AP 3 – Prozessentwicklung für partikelgefüllte Epoxidharzsysteme

In AP3.1 wurden unter der Führung des LPW die in AP2 ausgewählten Harz- und Härtersysteme auf Ihre Tauglichkeit für die Anwendung in Hochleistungsschäumen auf Carbamat-Epoxidharz-Basis untersucht. Die Basiseigenschaften der so produzierten Schäume wurden analysiert. Diese Arbeiten fanden insbesondere in den Laboren vom LPW in Zusammenarbeit und gemeinsamer Abstimmung mit CT statt. Hierzu zählen DSC Messungen, mit deren Hilfe die Reaktions-Onset Temperatur und die Reaktionsenthalpie-Freisetzungsrate (RF) im Reaktionspeak betrachtet wird. Mittels rheologischer Untersuchungen wurde die optimale Viskosität für die Verarbeitung im Speed-Mixer, der aktuell verwendeten Dispergier Methode, evaluiert. Hier hat sich ein Wert von etwa 15 Pa*s als geeignet herausgestellt. Für höherviskose Harzsysteme wurde eine höhere Verarbeitungstemperatur von 80°C ermittelt, um eine vorzeitige Reaktion möglichst gering zu halten. Die Härter verringern die Viskosität der meisten Harzsysteme signifikant. Dieser Effekt hilft der erwarteten Viskositätserhöhung durch Füllstoffe zum Teil entgegen zu wirken. Bei niederviskosen Systemen wurde auch ein leichter Anstieg der Viskosität beobachtet.

Im Rahmen von AP3.2 wurden unterschiedliche Ansätze zur Optimierung des Syntheseaufbaus im Labormaßstab mit dem LPW diskutiert und dort evaluiert. Um eine Charakterisierung nach der Synthese der Carbamate durchführen zu können, wurden die Referenzspektren im FTIR aufgenommen.

Es fanden Vorversuche zur Dispergierung der Carbamate und Flammschutzmittel am LPW mit CT statt (AP 3.3/3.4). Hierzu wurden kleine Batchgrößen von Carbamat in niedrigviskosem (DGEBA) und hochviskosem Epoxidharz (EN-2/4) im Speedmixer, im Dissolver und im Dreiwalzwerk dispergiert. Die Temperatur der dispergierten Proben wurde gemessen und die Agglomeratgröße und -verteilung optisch mittels Mikroskopieproben bewertet. Aufgrund der besten Dispergierqualität bei geringster Temperatureinwirkung, wurde das Dreiwalzwerk Verfahren als vielversprechendstes Verfahren identifiziert. Im Rahmen von AP3.4 wurden hierzu zunächst am LPW (später bei CT) Versuche mit Unterstützung des Dreiwalzwerkherstellers EXAKT durchgeführt um eine effektive Parametereinstellung zur Dispergierung von Carbamat in Epoxidharzen zu ermöglichen. Eine entsprechende Anlage wurde durch CT beschafft zur Durchführung detaillierter Versuchsreihen. Es ist somit gelungen, eine effektive Partikel- und Carbamatdispergierung durch entsprechende Prozessoptimierung zu erreichen. Es konnte auch gezeigt werden, dass vergleichbar hochwertige Schäumergebnisse erzielt werden können bei Verwendung zuvor nicht aufwändig gemahlenem Carbamat. Im Rahmen von AP3 wurden

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

dazu sowohl seitens des LPW als auch CT analoge Aluminiumblockwerkzeuge (Kavität 30x30x10 mm³) verwendet gemäß folgender Abbildung 2.

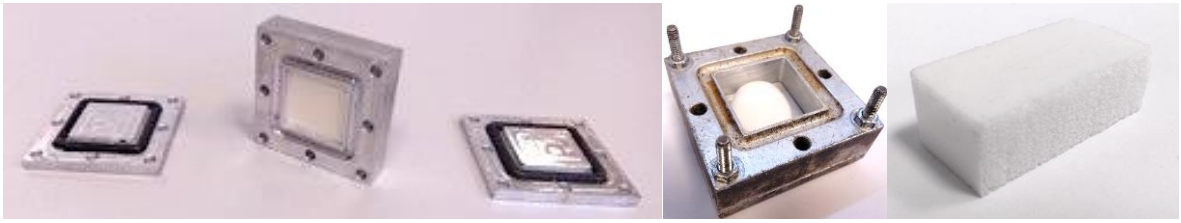

Abbildung 2: (von links nach rechts): Aluminiumform, Kavität 30x30x10 mm³, offene Form mit Epoxidharz-Carbamat-Dispersion, resultierende halbierte Schaumprobe [18]

Durch die Prozessentwicklung im Dreiwalzwerk konnte ein aufwändiger Aufbereitungsprozess (Kugelmahlverfahren mit nachträglicher Fraktionierung) eliminiert und die Prozesskette verschlankt werden. Die Analysefunktion des Dreiwalzwerk erlaubt es gezielt Dispergierprozessparameter zu optimieren. Gegenstand der Untersuchungen waren neben Carbamat-Epoxy Systemen auch solche Systeme, die bereits mit Partikeln (v.a. partikulären Flammschutzmitteln) modifiziert sind. Ziel war ein kompletter OnePack-Prozess, in dem möglichst alle Komponenten in möglichst wenigen Prozessschritten verarbeitet werden. So wurden die mit flammhemmenden Partikeln (ATH, APP) sowie funktionellen Füllstoffen (z. B. SiC) modifizierten Systeme unter verschiedenen Prozessparametern im Dreiwalzwerk dispergiert. Der Prozess wurde analysiert und optimiert. Bereits in den Vorstudien wurde der Einfluss der Drehzahl (vgl. folgende Abbildung) deutlich. Eine langsamere Drehzahl führte dabei zu einer gründlicheren Dispergierung. Insbesondere im ersten Dispergierschritt kann es hierzu zu signifikanten Separationseffekten kommen. Dies ist ebenfalls in der Live-Aufnahme der Linienpressung an einem Peak zum Ende der Linienpressungskurve zu erkennen (Abbildung 3 rechts beispielhaft dargestellt).

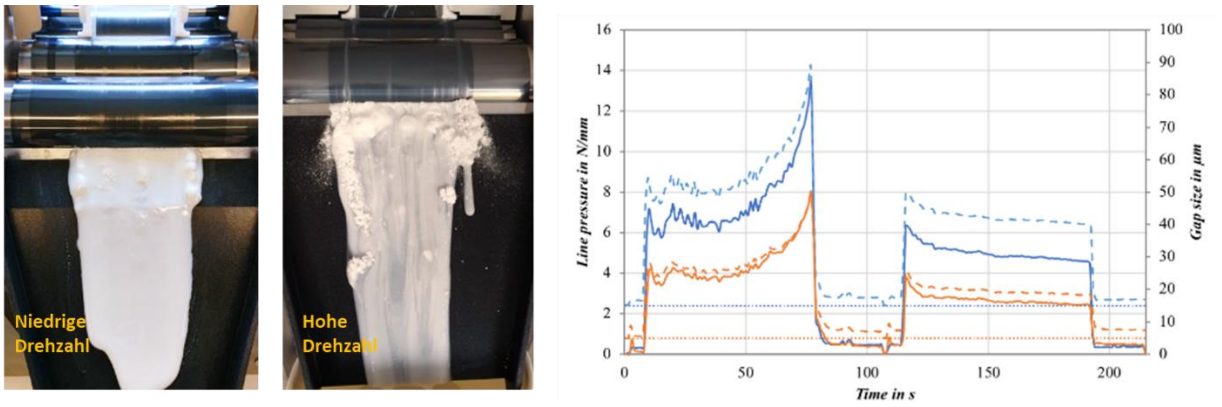

Abbildung 3: links: Epoxidharz-Carbamat-Dispersion im Dreiwalzwerkprozess mit niedriger vs. hoher Walzendrehzahl; rechts: Beispielhaftes Profil der Linienpressung über einen zweistufigen Dispergierprozess mit signifikantem Separationspeak im ersten Durchlauf

Die Walzenabstände und Anzahl der Zyklen haben ebenfalls großes Optimierungspotenzial aufgezeigt. Entscheidend für die resultierende Schaummorphologie dabei ist die Vereinzelung und homogene Verteilung der Carbamat- und Füllstoffpartikel gleichermaßen. Es wurden somit analoge Materialien (EN/B-IPDA sowie EN/B-IPDA mit 30 Gew.-% APP) im Dreiwalzwerkprozess mit variierenden Parametern dispergiert und die resultierenden Harzpasten zu Epoxidharzschäumen weiterverarbeitet (vgl. Abschnitt zu AP3.7). Durch das Hinzufügen einer zweiten Füllstoffkomponente ist eine Prozessadaption in der Dispergierung notwendig.

GEFÖRDERT VOM Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

Wesentliche Prozessparameter neben der Drehzahl (welche anhand o.g. Vorversuchsergebnisse konstant gelassen wurde) der Dispergierung im Dreiwalzwerk sind die eingestellten Walzenabstände und die Anzahl der Zyklen. Vorversuche hierzu haben gezeigt, dass die Durchführung von 2 Zyklen ausreichend ist um eine gute Dispergierqualität des Carbamats (B-IPDA) im Epoxy Novolac Harz (EN) zu erzielen. Die Durchführung eines dritten Dispergierschritts bietet nur geringfügige Vorteile. Bis dato wurden anhand von Voruntersuchungen am LPW in Zusammenarbeit mit der Firma Exakt Advanced Technologies 2 Zyklen mit eingestellten Walzenabständen von 15 µm im hinteren und 5 µm im vorderen Spalt verwendet. Jedoch wurde dieser Prozess für das niedrigviskosere DGEBA Harzsystem und das zuvor feinst gemahlene Carbamat entwickelt. Wie Abbildung 4 (links) zeigt, führt diese Einstellung bei EN und nicht gemahlenem B-IPDA und unter Zugabe von APP zu einer inhomogenen Schaummorphologie.

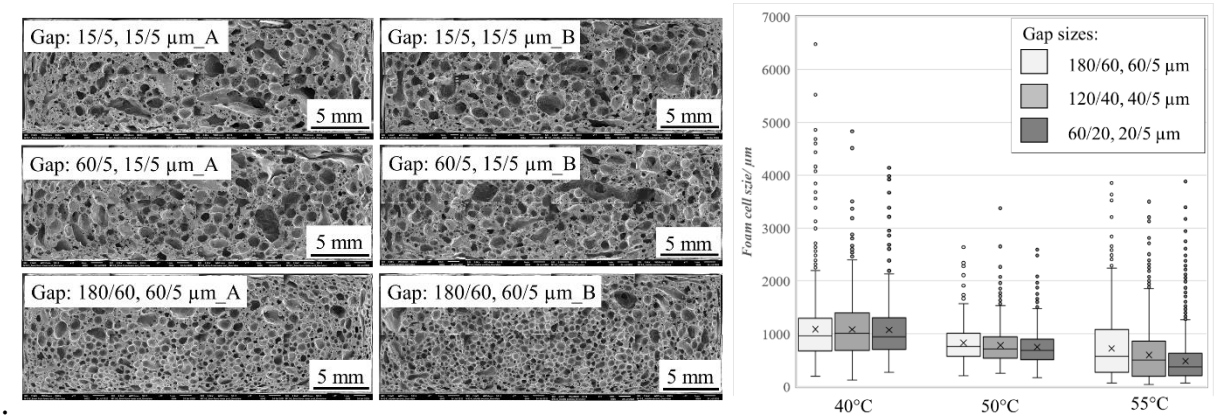

Abbildung 4: : Links: SEM-Querschnitte von mit 30 Gew.-% APP gefüllten Epoxidschäumen, unter Verwendung variabler Spaltgrößen in Dreiwalzenwerk-Dispersion, A: zeigt Kantenabschnitt der Probe, B: zeigt Mitte Abschnitt der Probe; Rechts: Box-Plot der Schaumzellgrößenverteilung derselben Epoxidschaumproben, abgeleitet von SEM, analysiert mit ImageJ.[18]

Begründet ist dies insbesondere durch signifikante Separationseffekte. Größere Agglomerate können den ersten (hinteren) Spalt nicht passieren. Es kommt zu einem mechanischen Zermahlen und somit einer festen Ablagerung auf den Walzen. Die Aufweitung der Spalten im ersten Dispergierschritt reduziert dieses Problem. Durch die geringere Linienpressung (wird von dem Dreiwalzwerk als Messwert prozessbegleitend ausgegeben) reduziert sich auch die reale Spaltweite. Es kommt zu einer feineren Dispergierung und somit einer besseren resultierenden Schaummorphologie und Druckeigenschaften. Dieser Effekt konnte für Systeme mit und ohne APP beobachtet werden.

Bei Betrachtung weiterer Prozessparameter wurde insbesondere die Prozesstemperatur bei der Dispergierung als signifikanter Einflussparameter identifiziert. Wie Abbildung 4 zeigt, ist eine erhöhte Prozesstemperatur zwar einen positiven Effekt auf die Zellgrößenverteilung. Wird jedoch eine Temperatur von 50°C überschritten, kommt es scheinbar zu einer ungewollten Zersetzung des Carbamats, wie Speichermodul G‘ Kurven (aus der dynamisch mechanischen Analyse der resultierenden Schaumproben) zeigen. Das resultierende Polymernetzwerk im ausgehärteten Epoxidharzschaum wird dadurch negativ beeinflusst. Das Absinken der durchschnittlichen Zellgröße (Abbildung 4) bei erhöhter Dispersionstemperatur kann ebenfalls auf eine leichte Zersetzung des Carbamats zurückzuführen sein, da hierdurch die Viskosität der Schaummasse erhöht wird, was bekanntermaßen zu einer feineren Morphologie führen kann. Aufgrund der reduzierten mechanisch-thermischen Eigenschaften wurde jedoch entschieden, 50°C als maximale Dispergierungstemperatur für die nachfolgenden Arbeitspakete festzulegen.

In AP 3.6 wurde durch CT ein modulares Werkzeug zur Herstellung von Schaumprobekörpern am LPW konstruiert. Die Fertigung des Werkzeugs erfolgte 2019 durch die mechanische

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

Werkstatt der Universität Bayreuth. Das Werkzeug bietet die Möglichkeit der Verwendung im Umluftofen oder der Heizpresse. Zusätzlich ist ein Batchschäumprozess ebenso möglich wie eine Injektion der Schaummasse. Entsprechende modulare Entlüftungsöffnungen sind vorgesehen sowie Einleger für unterschiedliche Probenstärken (Abbildung 5).

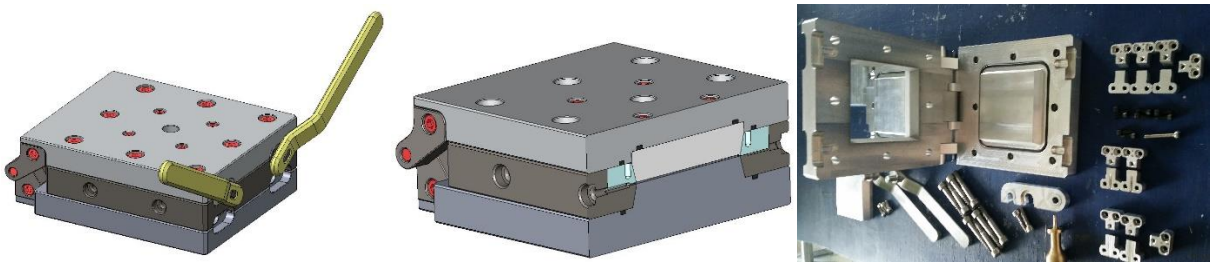

Abbildung 5: CAD Konstruktion (links, Mitte) und gefertigte Einzelkomponenten (rechts) des modularen Schäumwerkzeugs, Konstruktion: CT, Fertigung: LPW

IN AP 3.7 hat CT in enger Zusammenarbeit und mit Unterstützung (v.a. Analytik) seitens des LPW bereits erste Schritte zur Material- und Prozessentwicklung Flammgeschutzmittel-gefüllter Epoxidharzschäume durchgeführt. Auf Basis der Vorversuche wurden primär die Harzsysteme DGEBA und ein EN sowie das geblockte Härtersystem B-IPDA für die weitere Entwicklung ausgewählt. Es folgte eine grundlegende Material- und Prozessentwicklung mit ATH-Füllung (Aluminiumtrihydroxid) und die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Prozessparameter (Temperatur, Zeit, Dispergierung) sowie Partikeldimension und Füllgrad. Dabei wurde eine starke Abhängigkeit zwischen Partikeldimension und Füllgrad und der Schaummorphologie sowie den mechanischen Eigenschaften nachgewiesen (vgl. Abb. 5), welche zur gezielten Optimierung des Schaumsystems genutzt werden kann. Für die Probenherstellung wurden zunächst inhouse gefertigte Aluminiumwerkzeuge mit einer Kavität von 30x30x10 mm³ und einer Temperierung im Laborofen (analog zum LPW) verwendet. Zusätzlich wurde die Zugabe eines phosphatbasierten Flammschutzmittels (DOPO) untersucht.

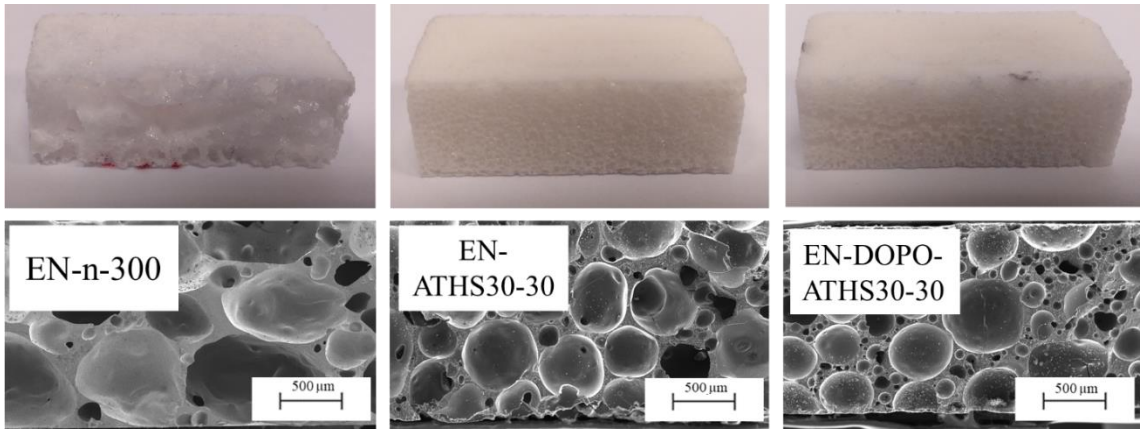

Abbildung 6: Vergleich von Querschnitten von bei CT hergestellten Schaumproben 30 x 30 x 10 mm³ EN / B-IPDA-Proben mit und ohne Flammschutzmittel; unten: entsprechende REM-Bilder (erstellt durch LPW) [19]

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

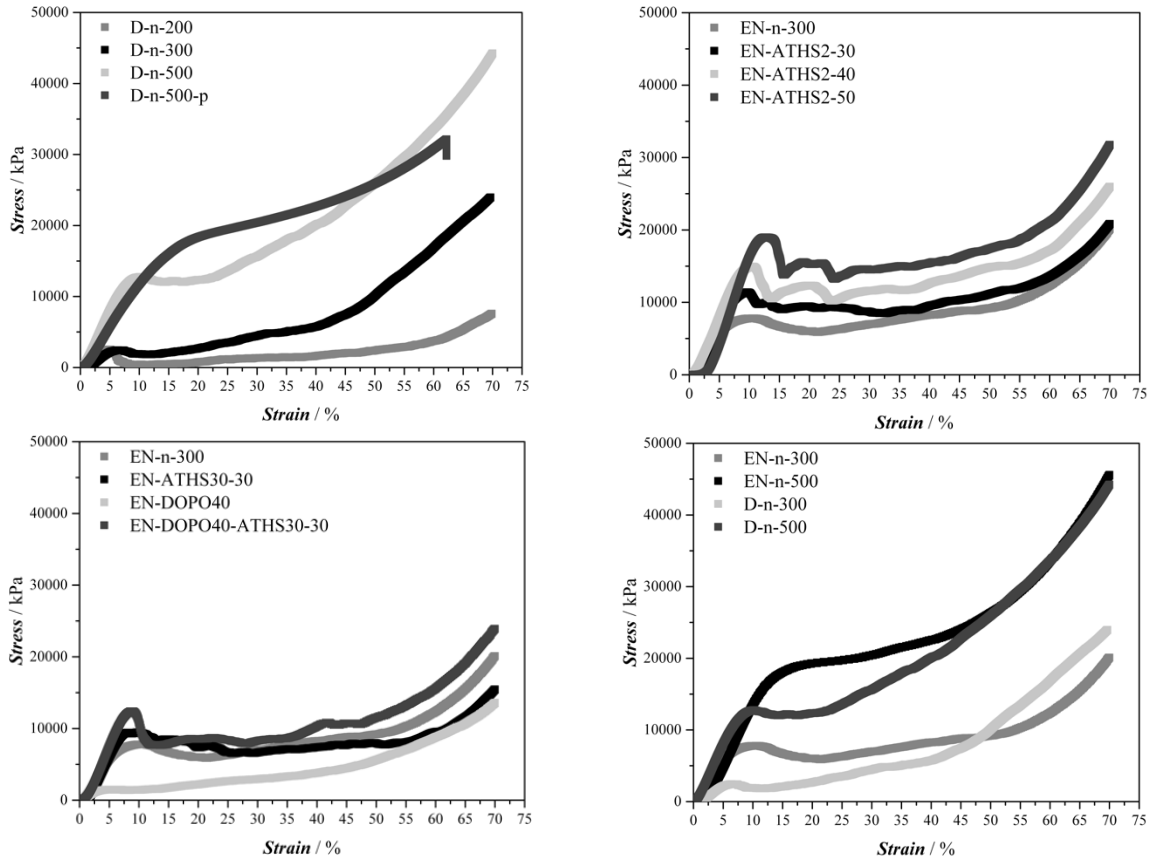

Abbildung 7: Exemplarischer Vergleich Druck-Dehnungs-Kurven (Tests Technikum CT) unterschiedlicher Schaumvarianten mit variabler Morphologie (p = Precuring), Harzsystem (DGEBA vs. EN) sowie Flammschutzmitteln und Füllgrad (ATH, DOPO) [19]

Es konnte somit gezeigt werden, dass die Zugabe von ATH eine sichtbare Reduktion der Schaumzellengröße nach sich zieht und dass sich dies auch mit steigendem Füllgrad in einer erhöhten Druckfestigkeit des Schaums bemerkbar macht (Abbildung 7, oben rechts). Ein entsprechender Versuchsaufbau für die Realisierung von Druckversuchen an Kleinschaumproben wurde bei CT inhouse realisiert. Des Weiteren konnte eine gute Korrelation zwischen Schaumdichte und Druckfestigkeit beobachtet werden (Abbildung 7, oben links). Da die Epoxy Novolac (EN, OLIN DEN 431) basierten Schäume im Vergleich zu den DGEBA basierten (OLIN DER 331) Schäumen eine höhere Druckfestigkeit aufwiesen (Abbildung 7, unten rechts), wurde entschieden diese Materialbasis für die weiteren AP seitens CT ausschließlich zu verwenden. Die Druckfestigkeit wird durch die Zugabe von DOPO scheinbar negativ beeinflusst (Abbildung 7, unten links).

Die Glasübergangstemperatur (T_g, ermittelt via dynamisch mechanischer Analyse, DMA) zeigt (außer bei DOPO-modifizierten Proben) einen hohen T_g des Systems über 150°C und somit oberhalb des für die Anwendung von CT im Sandwich-Prozess notwendigen Mindestanforderung von ca. 120-130°C.

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

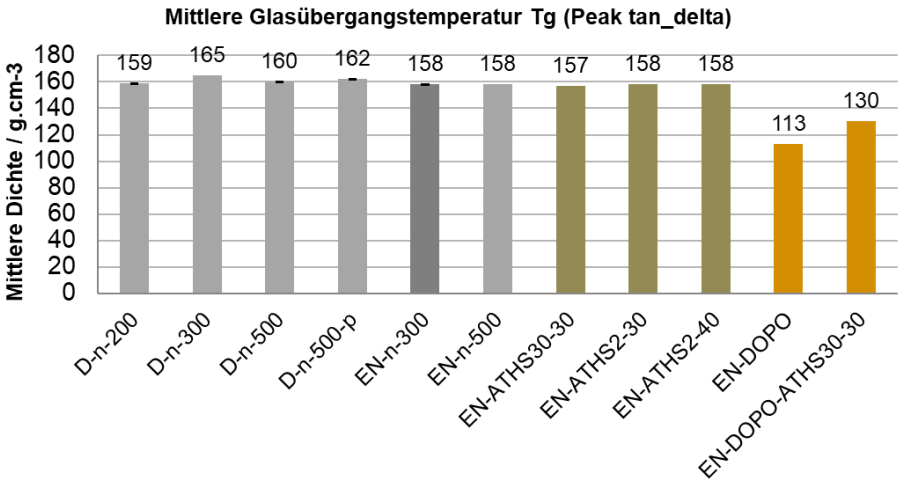

Abbildung 8: Exemplarischer Vergleich T_g (Peak tan σ aus DMA) unterschiedlicher Schaumvarianten mit variabler Morphologie (p = Precuring), Harzsystem (DGEBA vs. EN) sowie Flammschutzmitteln und Füllgrad (ATH, DOPO)

Ebenfalls wurde der evaluierte Fertigungsprozess mit einstufiger Härtung ohne Vorhärtung (vgl. Bericht LPW) auch für die nachfolgenden APs fixiert. Erste Cone Kalorimeter Versuche zeigten ebenfalls die vielversprechende Wirkung der Flammschutzmittel ATH und DOPO

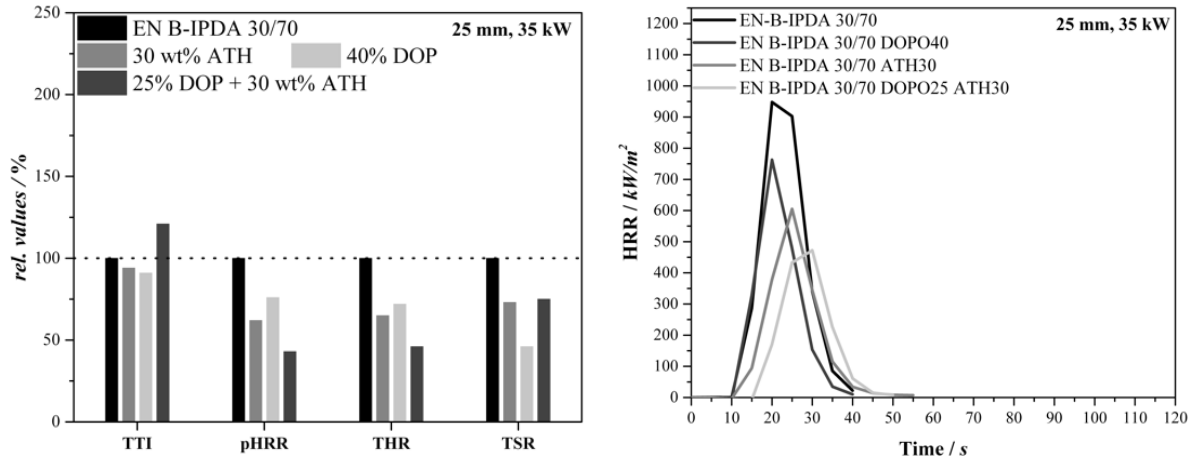

Abbildung 9: Ergebnisse Cone-Calorimeter Tests (am LPW) zur Flammschutzmodifikation von EN / B-IPDA mit deutlich Erkennbarem Vorteil durch flammgeschützt modifizierte Varianten (DOPO & ATH), Horizontal Burn Tests im Technikum von CT zeigen ähnliche Trends (Evaluierung aktuell in Arbeit) [19]

2.4 AP 4 – Entwicklung poröser Diamant-Schleifwerkzeuge

Für die Entwicklung poröser Diamant-Schleifwerkzeuge unterstützen CT und LPW intensiv durch die in AP3 gewonnenen Erkenntnisse. Wie bereits in AP3 beschrieben wurde das durch CT konstruierte Probenwerkzeug modular ausgelegt und kann mit entsprechenden Einlegern versehen werden um erste Prototypen herzustellen (AP4.2).

CT unterstützt weiterhin die Entwicklung von LPW und MA in AP4. Dazu wurden mit Unterstützung des Dreiwalzwerkherstellers (Exakt) Dispergierversuche mit SiC-Partikeln durchgeführt. Die Studien wurden von CT vorbereitet und organisiert. Die Ergebnisse zeigten, dass der effizienteste Weg die Vordispergierung des Carbamats im Epoxidsystem und die spätere Dispergierung der Schleifpartikel in diesem unter Verwendung beispielsweise eines Speed-Mixer-Aufbaus ist.

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

2.5 AP 5 – Entwicklung brandgeschützter epoxybasierter Integralstrukturschäume

Nach der ursprünglichen Projektplanung war Gegenstand von AP5.1 die Entwicklung einer skalierbaren Carbamat-Produktion inhouse bei CT. Erste gemeinsame Versuche zur Carbamatsynthese von LPW und CT an der Universität Bayreuth im August 2018 haben aufgezeigt, dass die Entwicklung eines skalierbaren Reaktorsystems zur Carbamatsynthese einen höheren Komplexitätsgrad aufweisen wird als ursprünglich geplant. Dazu wurden umfassende Recherchen zum Stand der Technik durchgeführt sowie ein Anforderungskatalog definiert. Auf Basis dieser Anforderungen wurde ein methodischer Produktentwicklungsprozess in Anlehnung an VDI 2221 durchgeführt. CT avisiert eine weiterführende Kooperation zur Produktion der Carbamate im Rahmen einer wirtschaftlichen Verwertung. Dazu wurden Angebote von potenziellen Produzenten in Abstimmung mit MA eingeholt. Parallel erfolgt die Skalierung des Prozesses im Technikumsmaßstab am LPW.

Ziel von AP5 ist die Realisierung von Schaumkörpern, welche Flammschutzeigenschaften aufweisen. Wie bereits in AP3 gezeigt wurde, hat die Modifikation von Epoxidharzschäumen mit partikulären Flammschutzmitteln einen signifikanten Einfluss. Erste Brandtests in Anlehnung an UL94 HB (horizontale Brandtests) [20] mit ATH-modifizierten Proben gemäß AP3 zeigen gute Flammschutzeigenschaften ab einem Füllgrad von ca. 40-50 Gew.-% ATH. Dies geht jedoch mit einer hohen Dichte der Schäume einher.

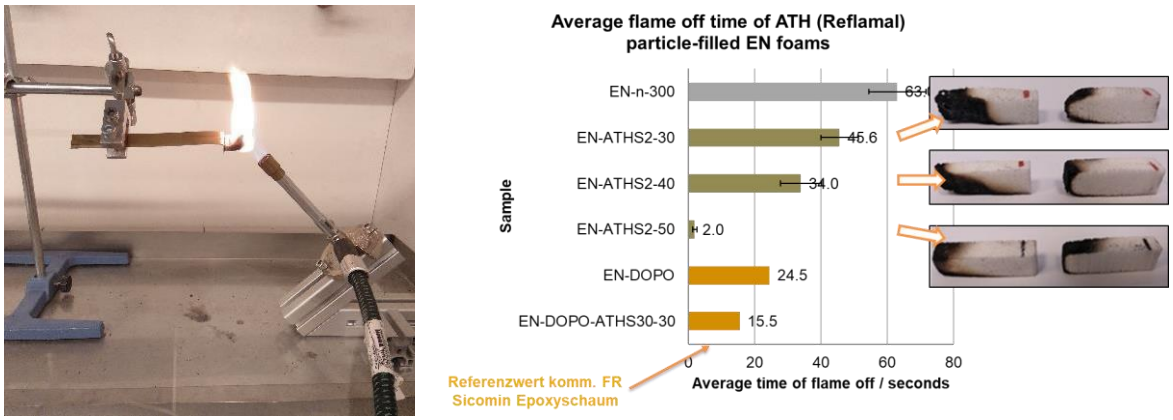

Abbildung 10: Horizontale Brandversuche (Aufbau links, Ergebnisse rechts) in Anlehnung an UL94 HB unterschiedlicher Schaumvarianten mit variierenden Flammschutzmitteln und Füllgrad (ATH, DOPO) [19]

Daher wurde ein breites Screening über unterschiedliche Flammschutzmittel durchgeführt:

- Aluminiumtrihydroxid (ATH): je 2 Typen (grob, fein) mit und ohne Oberflächenfunktionalisierung
- Ammoniumpolyphosphat (APP): je 1 Type mit und ohne Oberflächenfunktionalisierung
- Melaminphosphat (MP)
- 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) in Granulatform (in AP3 wurden ein DOPO-Epoxy Compound verwendet)

Die unterschiedlichen Flammschutztypen sowie Oberflächenmodifikationen, Partikelgrößen und Füllgrade wurden hierzu evaluiert. Die geschäumten Proben wurden hinsichtlich Dichte, Drucksteifigkeit und -festigkeit, Morphologie (Zellgröße und Zelldichte), Glasübergangstemperatur (mittels Dynamisch mechanischer Analyse) und in horizontalen Brandtests evaluiert. Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wurden die in die Abbildung 11 dargestellten Druckkurven herangezogen werden.

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

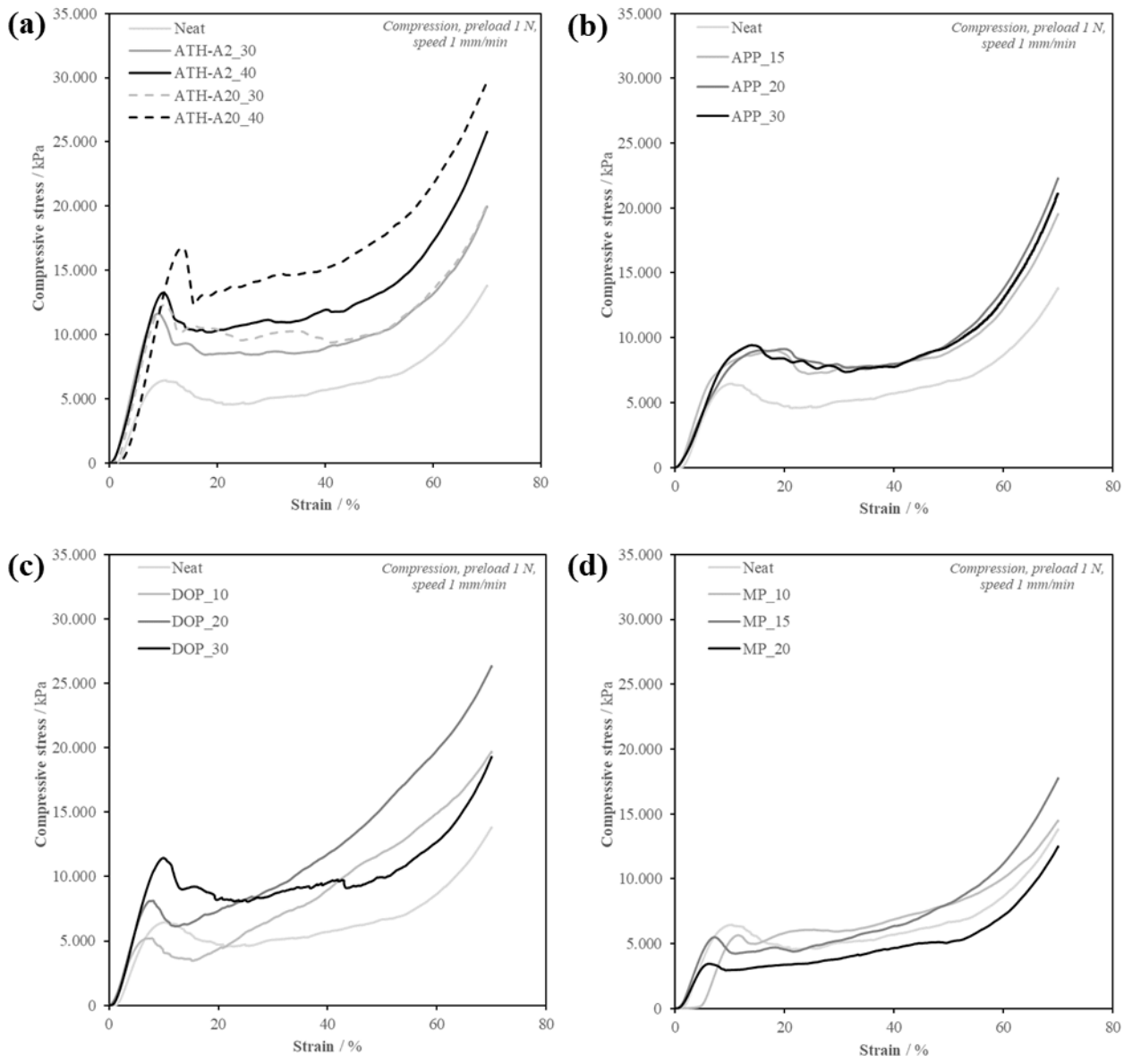

Abbildung 11: Druckkurven von EN-Carbamat-Schäumen, modifiziert mit ATH (a), APP (b), DOPO (c) oder MP (d) [21]

Wie deutlich zu erkennen ist, haben sowohl ATH als auch APP mit steigendem Füllgrad einen positiven Einfluss auf die Druckfestigkeit der resultierenden Schäume. DOPO, zugegeben in Granulatform, zeigt – im Gegensatz zur Zugabe im Epoxy-basierten Compound in AP3 – ebenfalls einen positiven Effekt auf die Druckeigenschaften. MP zeigt einen klar negativen Einfluss. Die ist durch die resultierende Schaummorphologie zu begründen. Folgende Abbildung 12 zeigt beispielhaft (links) die resultierende Schaummorphologie bei Zugabe erhöhter Anteile ATH und (rechts) MP. Wie deutlich zu erkennen ist, wird die Morphologie bei Zugabe von ATH tendenziell feiner und homogener. MP hat die gegenteilige Wirkung.

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

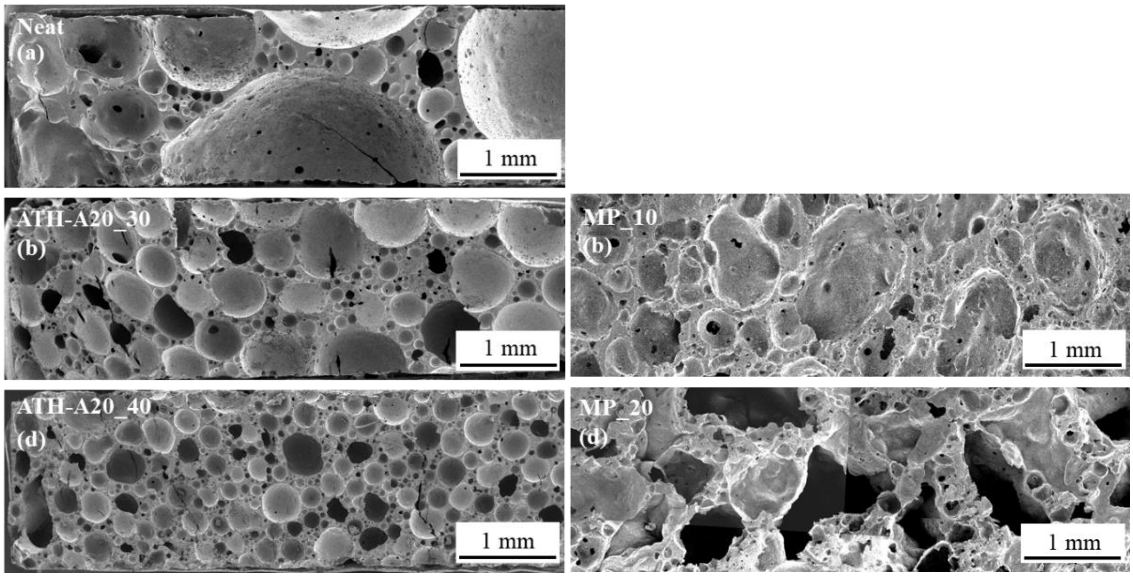

Abbildung 12: REM Aufnahmen von EN-Carbamat Schäumen mit Flammschutzmittel-Modifkation; ganz oben links: unmodifizierter Schaum, Mitte links: 30 Gew.-% ATH, Unten links: 40 Gew.-% ATH, Mitte rechts: 10 Gew.-% MP, Unten rechts: 20 Gew.-% MP [21]

Folgende Abbildung 13 zeigt als Zusammenfassung für die Flammschutzwirkung beispielhaft einen Vergleich der durchschnittlichen Erlöschenszeit der unterschiedlich flammschutzmodifizierten Epoxidharzschäume. Wie deutlich zu erkennen ist, zeigt APP hier mit Abstand die effektivste Wirkung aller betrachtete und singulär eingesetzten Flammschutzmittel.

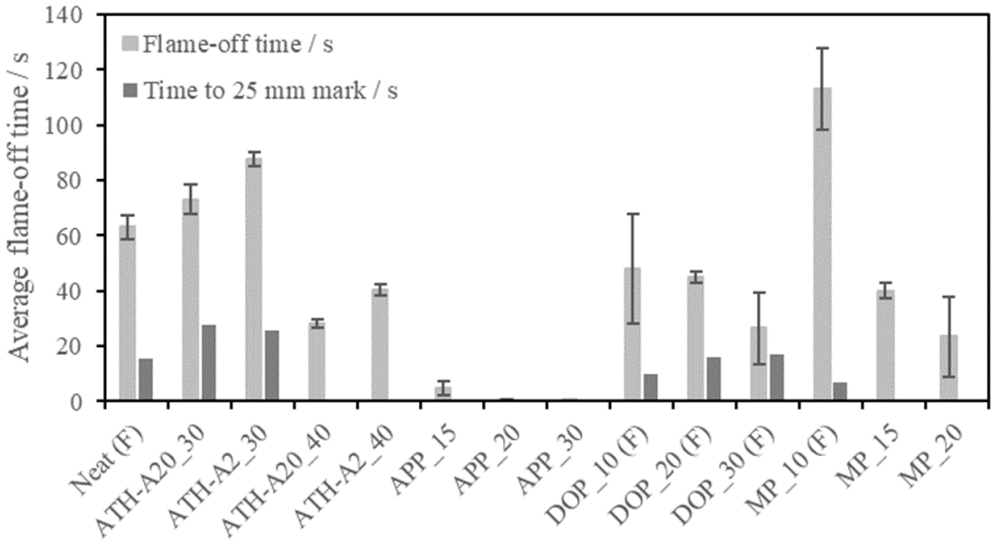

Abbildung 13: Zusammenfassung der Erlöschenszeit (grau) und der Brenndauer zur 25 mm im horizontalen Brandtest in Anlehnung an UL94 HB von unmodifierten Proben (NEAT) sowie Proben mit ATH, APP, DOPO (DOP) bzw. MP [21]

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass einige Flammschutzmittel eine positive bis neutrale Wirkung auf die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften haben (APP, ATH, teilweise DOPO). Mit unterschiedlichen Flammschutzmitteln konnten dabei die gewünschte Flammschutzwirkung erzielt werden. Die Modifikation mit Melaminphosphat führt jedoch zu einer signifikanten Degradation der Schaumeigenschaften. Zudem wurde durch die Kombination unterschiedlicher Flammschutzmittel die gezielte Nutzung von Synergieeffekten durch die Kombination mehrere Flammschutzmittel in einem System versucht. Hier konnten vielversprechende Ergebnisse insbesondere bei der Kombination von APP mit anderen

Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

Flammschutzmitteln erzielt werden. Synergetische sowie antagonistische Effekte konnten identifiziert werden und fließen in die Formulierung der finalen Flammschutzmodifikation mit ein.

Um die Eigenschaften der flammgeschützten Schaumsysteme in größerem Maßstab bewerten zu können und ebenfalls Tests durchführen zu können, die größere Probenabmaße erfordern (Vertikale Brandtests, Cone Kalorimeter, Biegeversuche) wurde ein entsprechendes Prototypenwerkzeug durch CT inhouse konstruiert und gefertigt. Dieses ermöglicht die Fertigung von Schaumplatten mit variabler Dicke zwischen 2 und 10 mm (Fläche der Kavität: 160x110 mm², vgl. Abbildung 14). Batchschäumen und Injektion sind durch die variable Anordnung von Entlüftungsöffnungen ebenfalls möglich.

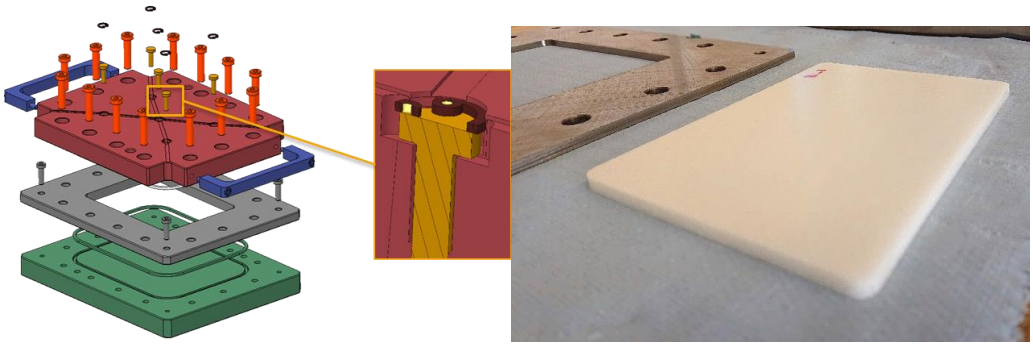

Abbildung 14: Links: Konstruktion Schaumplattenwerkzeug CT mit Injektions- und Entlüftungskonzept (Konstruktinsstand Nov. 2019); rechts: Proben-Schnittmuster für Biegeversuche (DIN EN ISO 178), Druckversuche (in Anlehnung an ISO 844) Brandversuche UL94 HB/VB

Mit den somit hergestellten Proben (Dicke 5mm) konnten Cone Kalorimetertests und vertikale Brandtests nach UL94 [20] durchgeführt werden. Die Ergebnisse zeigen hier signifikante Vorteile gegenüber Referenzsysteme (z.B. Rohacell S110). Cone Calorimeter Tests dieser Formulierung haben eine gute Leistung gemäß der Wärmefreisetzung gezeigt (Abbildung 15). Vergleichstests mit dem derzeit gängingen flammgeschützten Schaum (Rohacell S) haben eine etwas kürzere „Time to ignition“, aber eine vergleichbare oder niedrigere Werte für Heat Release, Rauchfreisetzung und peak Heat Release Rate gezeigt. In vertikalen Brandversuchen haben die entwickelten Formulierungen sogar bessere Ergebnisse erzielt als die etablierten Rohacell Schäume. Es wurde für mehrere Formulierungen eine Bewertung gemäß UL94 V-0 erzielt, die einen Standard für zahlreiche unterschiedliche Anwendungsfälle (z.B. Elektronikkomponenten) darstellt. M4 wurde daher erreicht.

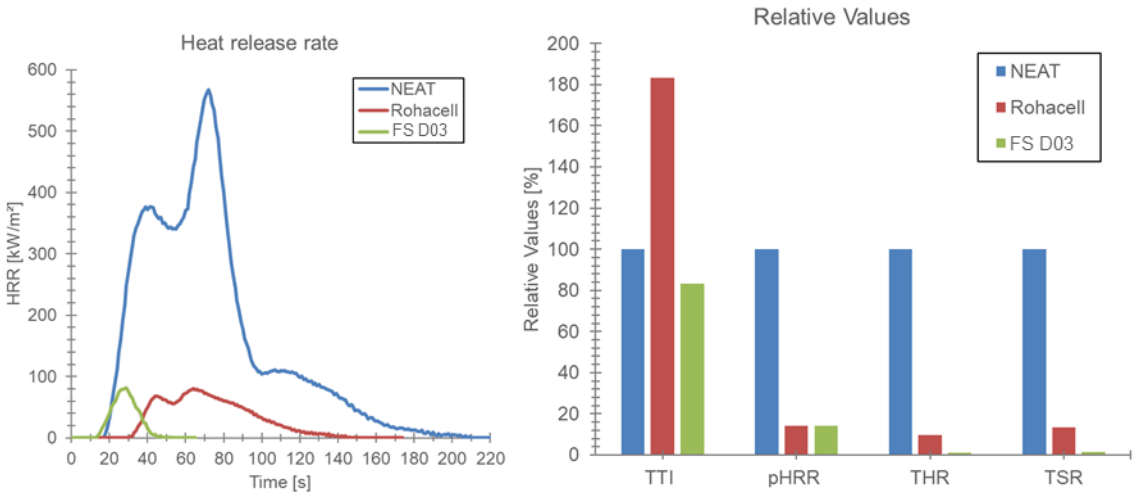

Abbildung 15: Links: Verlauf der Wärmefreisetzungsrate (HRR) von DiaPore Schäumen mit und ohne Flammschutzmodifikation im Vergleich zu kommerziellem Rohacell S110; rechts: Vergleich TTI (time to ignition), pHRR (peak heat release rate), THR (total heat release), TSR (total smoke release)

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

Zur weiteren Optimierung der Schaumeigenschaften (AP5.5-5.7) wurden im Anschluss an die Flammschutzformulierung weitere Versuchsreihen durchgeführt. Dabei wurden unterschiedliche Ansätze verfolgt:

- Die Modifikation der mechanischen Eigenschaften und der Nukleierung durch das Hinzufügen von plättchen- oder nadelförmigen mineralischen Füllstoffen
- Die Verwendung von oberflächenaktiven Additiven (Surfactants)

Die Modifikation mit mineralischen Füllstoffen erfolgt nach eingehender Recherche mit Talk, Miox, Mica und Wollastonit in unterschiedlichen Partikelgrößen und Aspektverhältnissen. In einer ersten Versuchsphase wurden dazu ausgewählte Typen Mica und Wollastonit in variierender Partikelgröße und Aspektverhältnisse ausgewählt und mit dem Epoxidharz-Carbamat-Masterbatch verschäumt. Dabei konnte bereits eine klare Tendenz zu feineren Geometrien bei der Verwendung plättchenförmiger Füllstoffe im Vergleich zu nadelförmigen Füllstoffen festgestellt werden.

Die Verwendung oberflächenaktiver Additive zeigt eine eher negative Auswirkung auf Schaummorphologie und mechanische Eigenschaften und wird daher nicht weiterverfolgt.

Aufgrund der sog. *Initial Spot*-Problematik (inhomogene Schaumstruktur in Bereichen, in denen horizontal und vertikal expandiert wird, vgl. Bericht LPW), beurteilt CT den Ansatz des Batch-Schäumens als vielversprechender für die zukünftige Produktion und wird sich auf diesen Prozessansatz statt auf die Injektion konzentrieren.

Die Entwicklung integraler Schaumstrukturen wurden aufgrund der in AP2 beschlossenen Demonstratoranwendungen nicht weiterverfolgt.

2.6 AP 6 – Realisierung einer Demonstrationsanlage und Demonstrator-Trennscheiben

In AP6.3 war CT hauptsächlich durch die Entwicklung und Konstruktion eines Demonstratorwerkzeugs zur Fertigung von Schleifmitteln beteiligt.

Des Weiteren produzierte CT den Epoxidharz-Carbamat Masterbatch für die letzte Projektphase von MA im kg-Maßstab. Daher wurde nicht nur der Dispergierprozess hochskaliert, sondern auch ein Sicherheitsdatenblatt und alle weiteren Dokumente für den internationalen Versand der Materialien erstellt. Das Material wurde erfolgreich bei MA angeliefert und die Qualität validiert.

Die übrigen Aktivitäten in AP6 fanden beim Projektpartner MA statt.

2.7 AP 7 – Realisierung brandgeschützter Demonstratoren für Epo-xy-Strukturschaumbauteile

Weitere Materialentwicklungen konzentrierten sich auf die Prozessadaption für größere Plattenproben für die Demonstratorphase (siehe WP7).

Wie bereits erwähnt, sieht CT aufgrund aktueller Kontakte zur Luftfahrt- und Automobilindustrie sowie zur Bahnindustrie, das größte Potenzial für die Projektverwertung im Anwendungsfall als Schaumkernmaterial für Sandwichanwendungen. Speziell für hochleistungsfähige und schwer entflammbare Sandwiches wie Prepreg- oder Sandwich-SMC (Sheet Moulding Compounds). Beide Verfahrensvarianten erfordern hohe thermomechanische Eigenschaften der Schaumkernmaterialien. Hier können die einzigartigen Eigenschaften der DiaPore-Schaumstoffe ihre Vorteile gegenüber meist thermoplastischen oder sogar anderen Epoxy-Schaumstoffen mit geringer thermischer Leistung voll ausspielen. Für die Demonstration der Ergebnisse des DiaPore-Projekts wurde ein Sandwich-SMC-Paneel, das zur Bewertung von

GEFÖRDERT VOM Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

Sandwichmaterialien für Flugzeuginnenanwendungen (Anwendung im Sitzbereich) verwendet wird, ausgewählt und angepasst (Größe: ca. 300 x 200 mm²). Der Schaumstoffkern muss geschlossenzellig und 10 mm dick sein. Da die erforderlichen Werkzeuge zum großen Teil bereits bei CT verfügbar waren, konnte eine erneute Werkzeugentwicklung (AP7.2) entfallen. Durch die Erhöhung der Plattendimensionen wurde eine erneute Anpassung der Prozessparameter notwendig (vgl. Erfolgskontrollbericht).

Auch wegen der hohen Temperaturanforderungen des Prozesses wurden in Zusammenarbeit mit LPW Kompressionsversuche bei hohen Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Grafik zusammengefasst. Wie deutlich zu erkennen ist, nimmt die Druckfestigkeit der Schäume mit erhöhter Temperatur erwartungsgemäß ab, liegt jedoch für die Schäume mit einer Dichte von 0,3 g/cm³ (*„D03“*) oberhalb der angenommenen Mindestanforderung für die Eignung im Sandwich-SMC Verfahren von ca. 2 MPa bei 100°C.

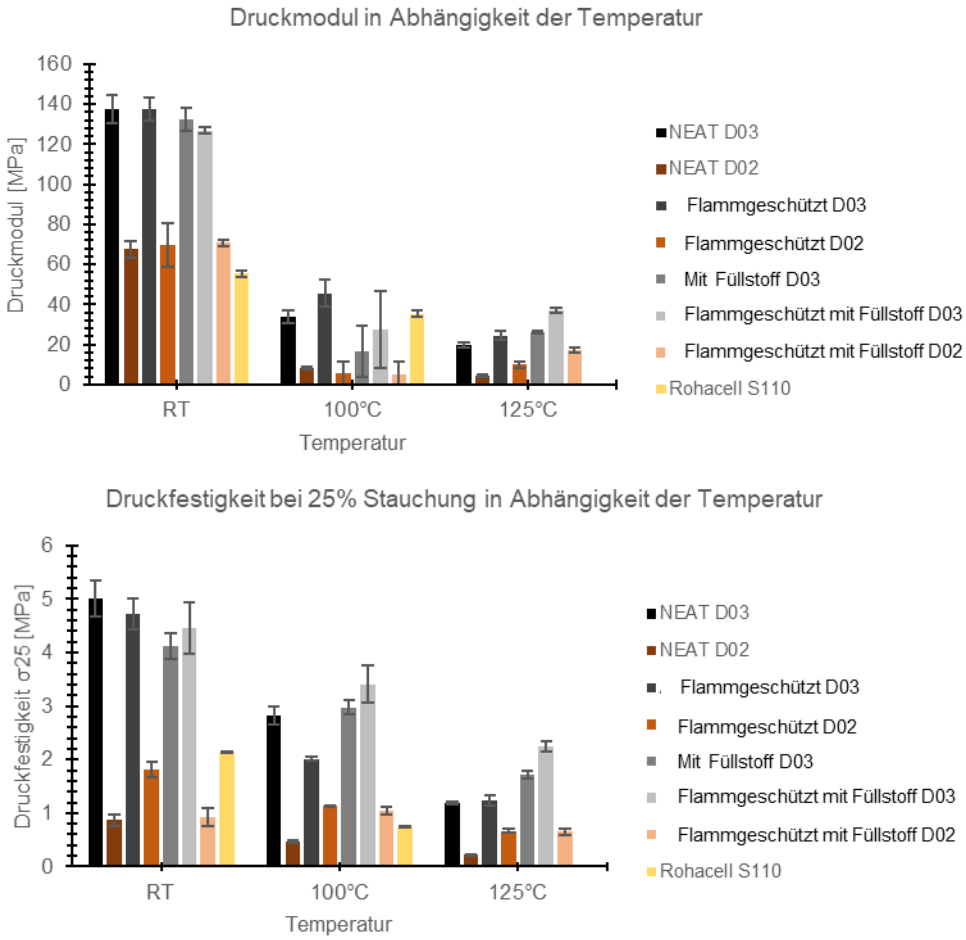

Abbildung 16: Oben: Druckmodul von Epoxidharz-Carbamat-Schäumen in Abhängigkeit der Temperatur, unten: Druckfestigkeit bei 25% Stauchung von Epoxidharz-Carbamat-Schäumen in Abhängigkeit der Temperatur,

Abschließend erfolgt die Fertigung von Demonstratorpanels im Sandwich-SMC Verfahren. Dabei kam das flammgeschützte und für den Einsatz im Luftfahrt Interiorbereich vorgesehene SMC HUP 63/25 RB-1090 (Fa. Polynt) zum Einsatz. Dabei wurde an der Rucks 100 to. Heizpresse, ausgerüstet mit dem modularen Tauchkantenwerkzeug, ein Hydraulikdruck von 30 bar eingestellt bei einer Prozesstemperatur von 140°C und einer Haltezeit von 4 min. Die Geometrie des Panels ist dabei angelehnt an die Geometrie eines sog. *Tray tables* aus dem Flugzeugsitzbereich. Es werden 2 SMC-Decklagen mit einer Dicke von 1,0 mm mit einer 10 mm Schaumlage auf eine Zieldicke von 10,5 mm komprimiert. Folgende Abbildung 21 zeigt die entsprechenden Testplatten und Querschnitte mit nicht-modifizierten Epoxidharzschäumen (NEAT) sowie mit flammgeschützten Schäumen mit und ohne die Zugabe von zusätzlichen

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

Verstärkungsstoffen. Für alle Formulierungen konnte eine Prozessfähigkeit im Sandwich-SMC Prozess erfolgreich nachgewiesen werden.

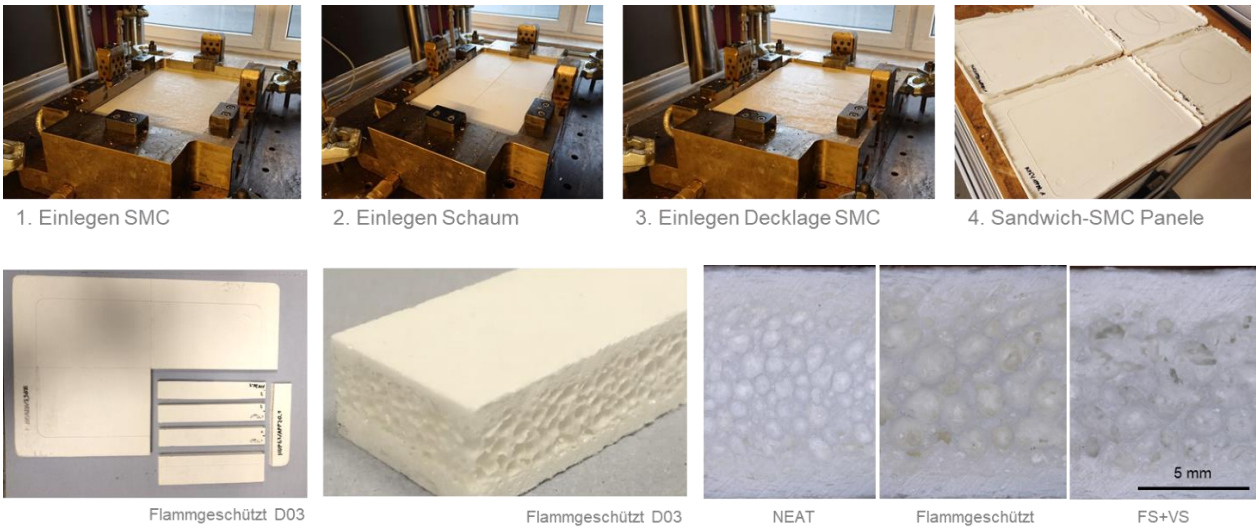

Abbildung 17: Oben: Aufnahmen aus dem Fertigungsprozess der Sandwich-SMC-Panele; unten: Ausschnitte und Querschnittsaufnahmen der Sandwichpanele (Lichtmikroskopie)

Die mechanische Charakterisierung der hergestellten Sandwich-SMC Panele zeigt eine vergleichbare Biegefestigkeit zu Panelen mit einem Rohacell-Schaumkern. Die Panele zeigen dabei ein Versagen im Schaum und/oder den Deckschichten, was auf eine hervorragende Anbindung der SMC-Decklagen (UP-Harz-Basis) mit den DiaPore-Epoxidharzschäumen schließen lässt.

Abbildung 18: Links: Vergleich Biegefestigkeit Sandwich-SMC Panele mit DiaPore und Referenz-Schäumen, rechts: Aufnahmen der versagten Proben

Eine weitere wichtige Fragestellung ist die Eignung des Materialsystems für die Herstellung von Sandwich-SMC-Bauteilen mit vollständig umschlossenen Seitenflächen und Ecken. Hierzu wurden Versuche in einem entsprechenden Werkzeug durchgeführt. Abbildung 19 zeigt einen Querschnitt eines der gefertigten Bauteile. Es konnte ein Fertigungsprozess entwickelt werden, der eine vollständige Umschließung des Schaumkerns ohne signifikante Beschädigung der Schaumstruktur ermöglicht.

GEFÖRDERT VOM Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

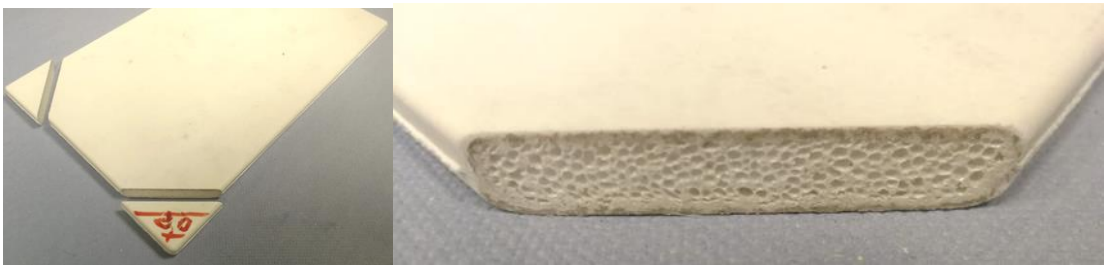

Abbildung 19: Sandwich-SMC Panele (flammgeschützt) mit DiaPore-Schaumkern und umschlossenen Seiten, Ausschnitt Eckenbereich

Im Folgenden sind zur Validierung der Branschutzeigenschaften die Ergebnisse der horizontalen und vertikalen Brandtests nach UL94 (horizontal burn = HB, vertical burn = VB) dargestellt. Abbildung 20 zeigt (links) die Erlöschenszeiten nach der Beflammung. Wie eindeutig zu erkennen ist, zeigt die Flammschutzmodifikation der Schäume bei Verwendung des analogen SMCs einen signifikanten Effekt. Die flammschutzmodifizierten DiaPore-SMC-Sandwiches sowie die Rohacell-SMC-Referenz bestehen sowohl die UL94 HB sowie UL94 V-0 Kriterien. Interessanterweise zeigt die zusätzlich Füllstoffmodifizierte Epoxidharzschaumvariante als Schaumkern Vorteile im HB-Test im Vergleich zu der nur Flammgeschützten Schaumvariante.

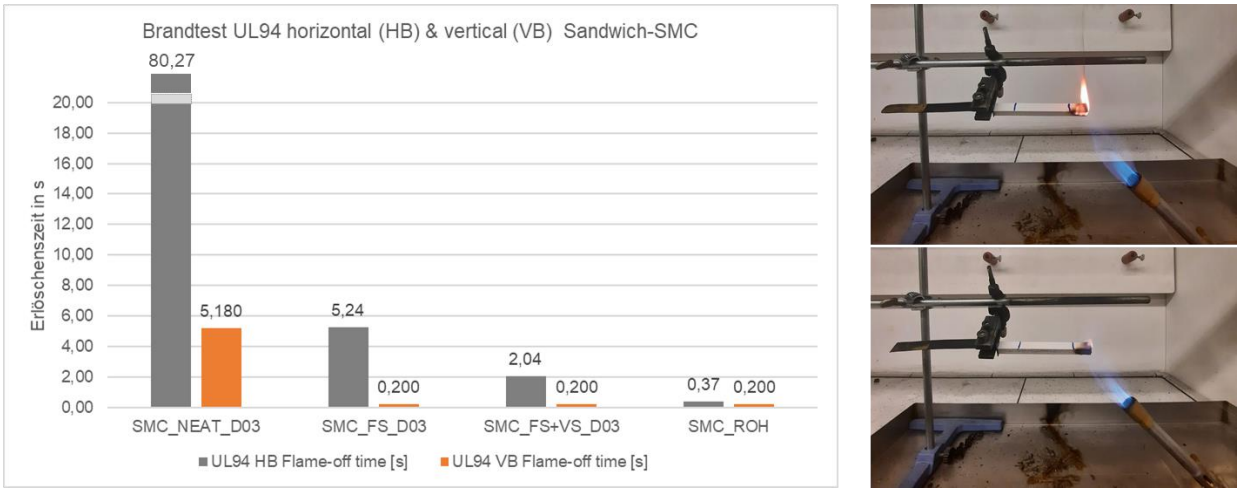

Abbildung 20: Links: Erlöschenszeit in s in UL94 HB & VB Tests, NEAT, Flammschutzmodifiziert (FS), Flammschutzmodifiziert und verstärkt (VS), Referenz (ROH); rechts: Beispielaufnahmen der Horizontalen Brandtests (oben: NEAT, unten: flammgeschützt und Füllstoffmodifiziert, FS+VS) nach 30s Beflammung

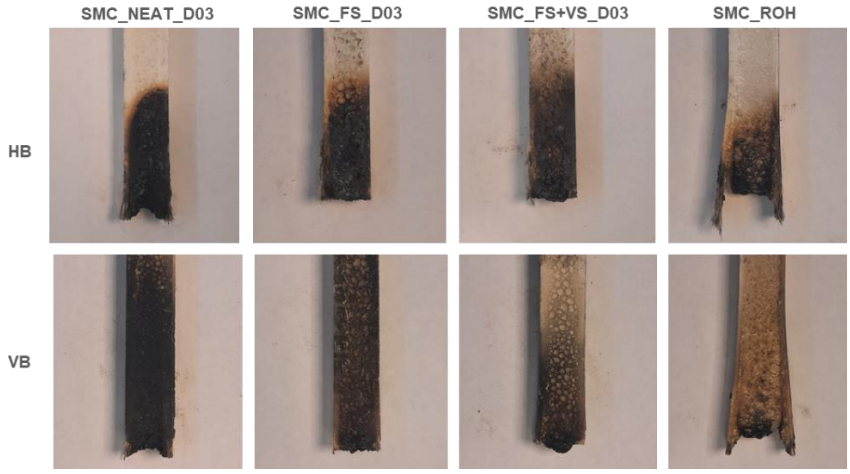

Abbildung 21: Proben UL94 Brandversuche nach Erlöschen; oben: horizontaler Brandtest, unten: vertikaler Brandtest

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

Abbildung 21 zeigt die entsprechenden Proben der horizontalen und vertikalen Brandversuche nach dem Erlöschen. Wie eindeutig zu erkennen ist, bewahren die flammgeschützten (FS) DiaPore-Schäume ihre strukturelle Integrität wesentlich besser als die Rohacell-basierten Sandwichplatten.

Es konnte somit im Rahmen von AP7 gezeigt werden, dass die im Rahmen des Vorhabens DiaPore entwickelten Carbamat-Epoxidharzschäume hervorragende Eigenschaften in Bezug auf Druckfestigkeit und Flammschutz bieten. Die Prozessfähigkeit zur Verarbeitung in Sandwich-SMC-Panels wurde validiert (M6). Es können sowohl Panels in der geforderten und mit den geforderten Eigenschaften, wie sie für im Sitzbereich (Tray table) verwendet werden, hergestellt werden und die geforderten Eigenschaften hinsichtlich Biegefestigkeit und Brandschutz erfüllen. Weiterhin zu prüfen sind neben der Brennbarkeit die weiteren FST-Eigenschaften (Fire, Smoke, Toxicity), welche aufgrund defekter Prüfeinrichtungen (Cone Kalorimeter) beim Projektpartner im Rahmen der Projektlaufzeit nicht durchgeführt werden konnten. Es ist geplant diese Tests nach Ende der Projektlaufzeit nachzuholen um den Weg des Materials hin zu neuen Anwendungen in flammgeschützten Sandwichbauteilen in der Luftfahrt zu bereiten.

3 Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Für die im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Entwicklungsarbeiten wurden insbesondere umfassende Personalkosten seitens CT aufgewendet. Der Gesamtbedarf an Personalmitteln hat den Umfang der ursprünglichen Vorkalkulation überschritten. Entsprechende Mittelumwidmungen wurden mit dem Projektträger kommuniziert und umgesetzt. Eine insgesamt verlängerte Projektlaufzeit sowie insbesondere der inhouse Werkzeugbau bei CT (Antrag: externer Werkzeugbau) sind die dabei insbesondere zu nennenden Gründen. Zur Nachwuchsförderung und zur Intensivierung der Zusammenarbeit mit der Universität Bayreuth, wurden im Rahmen des Vorhabens mehrere Studenten beschäftigt, bspw. im Rahmen von Bachelor- und Masterarbeiten.

Der inhouse Werkzeugbau bei CT wirkte sich auch auf die erforderlichen Materialkosten auf, da entsprechende Investitionen in Material- und Personalkosten umgewidmet werden mussten. Der Großteil der übrigen Materialkosten (neben Werkzeugkomponenten) wurde direkt für den Bedarf der experimentellen Arbeiten an Verbrauchs- und Hilfsmitteln sowie Basismaterial aufgewendet.

Aufgrund der anhaltenden Covid-19 Pandemie wurden die beantragten Reisemittel nur zu geringem Anteil benötigt und konnten für o.g. Positionen umgewidmet werden. Es fand eine Reise zur SAMPE EU 2021 Konferenz statt, um die Projektergebnisse zu präsentieren. Der Großteil der Reisekosten wurde für die Projekttreffen und den operativen Austausch zwischen CT und LPW aufgewendet.

Im Rahmen des Projektes hat CT eine Investition in ein Dreiwalzwerk der Fa. Exakt getätigt. Wie die hier dargestellten Ergebnisse zeigen hätten die Arbeiten ohne diese Anlage nicht zum Erfolg geführt. Die geplante Investition in einen Carbamatreaktor wurde aufgrund des notwendigen Umfangs und der höher als erwarteten Komplexität nicht getätigt (vgl. Abschnitt 2.5).

Zur Erstellung der Sicherheitsdatenblätter und Export-relevanten Dokumente für die Materialbereitstellung an den Schweizer Projektpartner Meister Abrasives und die sichere Handhabung und den Transport der Materialien im Projektteam wurde die Firma UMCO beauftragt.

GEFÖRDERT VOM Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Im Rahmen des Gesamtvorhabens DIAPORE wurde von Seiten der Projektpartner eine bis dato nur im akademischen Bereich bekannte Technologie zur Herstellung von Hochleistungs-Epoxidharzschäumen ohne zusätzliche chemische Treibmittel auf einen Entwicklungsstand gebracht, dass nunmehr ein breites Spektrum industrieller Anwendungen möglich ist. Es wurden also grundlegende Arbeiten, nicht nur der Material- und Prozessentwicklung, sondern auch in Vorbereitung auf eine weitere Industrialisierung einer innovativen und potenziell nachhaltigen Technologie für unterschiedliche Sektoren durchgeführt. Der dafür in Anspruch genommene Entwicklungsaufwand wurde von Seiten der Partner durch potenzielle Verwertungsperspektiven (vgl. Erfolgskontrollbericht) motiviert. Die technologische Tiefe des Projektes machte die durchgeführten Entwicklungsarbeiten unabdingbar. Der entsprechende Aufwand wird von Seiten von CT als angemessen bewertet vor dem Hintergrund des erreichten technologischen Fortschrittes sowie der ersten Schritte zur Dissemination der Projektergebnisse (vgl. Erfolgskontrollbericht) und dem potenziellen Anteil an einem neuen nachhaltigen Technologiefeld.

5 Verwertbarkeit des Ergebnisses

Im Rahmen des Vorhabens „DiaPore“ wurden umfassende Arbeiten im Bereich der Material- und Prozessentwicklung von Epoxidharzschäumen, welche mittels Carbamaten verschäumt werden, geleistet. Das Schäumen mittels Carbamaten stellt aus Sicht der Projektpartner einen innovativen und vielversprechenden Ansatz dar, der den steigenden Bedarf von Hochleistungsleichtbauwerkstoffen in diversen Märkten avisieren kann.

Im Rahmen des Teilprojektes von CT wurde der Fokus insbesondere auf flammgeschützte Schäume mit mittlerer Dichte und hohen mechanischen Eigenschaften gelegt. Wie im Laufe des Projektes festgestellt werden konnte, bieten dabei Batchschäumverfahren mit einer möglichst vollflächigen Harzpastenverteilung und die Herstellung von Schäumen für Sandwichapplikationen statt Integralschäumen ein wesentlich höheres Anwendungspotenzial. Insbesondere die Möglichkeit Schäume in dreidimensionalen Geometrien herzustellen ist hierbei attraktiv.

In Kombination mit dem innovativen Sandwich-SMC Verfahren sieht CT eine Verwertungsperspektive von DiaPore. Sandwich-SMC Verfahren sind äußerst anspruchsvoll in Bezug auf die mechanisch thermischen Anforderungen an den Schaumkern. Für das Abbilden feiner hochqualitativer und strukturierter Oberflächen sind dabei Prozessdrücke und -temperaturen notwendig, die mit kommerziell am Markt vorhandenen Schäumen nicht oder kaum darstellbar sind. Die Limitierungen aktuell verfügbarer Schäume begrenzen dabei nicht nur die Bauteilvielfalt in dem Verfahren sondern auch die Anwendbarkeit von z.B. Carbon-SMC in Sandwichbauteilen. CT wird diesbezüglich unterschiedliche Applikationen im Luftfahrtinterior und Catering Equipment Bereich betrachten.

Bereits während der Projektlaufzeit gab es Kontakte und Anfragen aus dem Bereich der Elektromobilität. Die im Rahmen des Vorhabens entwickelten flammgeschützten Schäumen bieten hierbei eine Möglichkeit aufgrund ihrer flexibel einstellbaren und hochwertigen Flammschutzmodifikationen und thermischen Isoliereigenschaften eingesetzt zu werden. CT wird nun nach Abschluss der Entwicklung entsprechende Kontakte wieder aufnehmen.

Weitere Anwendungen im Elektronikbereich können ebenfalls avisiert werden. Hier sind jedoch weitere Entwicklungsarbeiten notwendig. Hierzu arbeiten CT und LPW an einem weiteren Projekt (CT fungiert hierbei als assoziierter Partner und potenzieller Verwerter). Für weitere Details sei auf die Berichte des LPW verwiesen.

GEFÖRDERT VOM Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

Zusammen mit dem Projektpartner MA wurde eine Materiallösung für poröse polymergebundene Präzisionsschleifmittel entwickelt. Dabei konnten zahlreiche Synergieeffekte zwischen den Entwicklungssträngen genutzt werden, da beide Anwendungsfelder technisch ähnliche Grundlagen bedienen und auf einer Partikelmodifikation der Epoxidharzschäume aufbauen. Ein hoher Füllgrad, eine feine homogene Morphologie, gute mechanische und thermische Eigenschaften sind ebenso gemeinsame Anforderungen, die zum Vorteil beider Entwicklungsschienen betrachtet werden konnten. Dies gilt ebenso für die avisierte Lieferkette der Basismaterialien und Halbzeuge. Erste Entwicklungen industrieller Serienprodukte sollen zeitnah nach Projektende angegangen werden. Für weitere Details sei an dieser Stelle auf den Erfolgskontrollbericht verwiesen. Für die weitere Entwicklung, parallel zur Verwertung der Projektergebnisse, starten CT und LPW mit einem Entwicklungsprojekt „FST-FoamPreg“ (Technologietransferprogramm Leichtbau, FKZ: 03LB2025A, Laufzeit: 3 Jahre). Im Rahmen des Projektes wird auf eine Epoxidharz-Carbamat Basis zurückgegriffen, um vorvernetzte Schaummassenhalbzeuge zu entwickeln, welche in Kombination mit ebenfalls im Projektrahmen entwickelten thermisch latenten Prepregs als gesamtheitlich latentes Epoxy-Sandwichhalbzeug verarbeitet werden können. Im Vergleich zum finalen Projektstand von DiaPore sind hier die Reduzierung der Dichte auf unter 0,2 g/cm³, die Aufbereitung als handlingsfähiges und bei Raumtemperatur lagerfähiges Halbzeug und die Erarbeitung eines industriellen Prozesskette für Halbzeugherstellung und -verarbeitung die wesentlichen Schritte. Die avisierten Anwendungen im Bereich der Luftfahrt, des Bahnbereichs und des Automotivebereichs, welche durch wertvolle Projektpartner abgedeckt werden, decken dabei ein weites Spektrum flammgeschützter Bauteile ab. Zusammengefasst kann festgehalten werden, dass die Entwicklungen im Rahmen von DiaPore die Grundlage für ein weites Feld an Produkt-, Material- und Prozessentwicklungen gelegt haben, welche CT in den kommenden Jahren neue Marktfelder und Anwendungen erschließen werden.

6 Veränderung des Stands der Technik und relevante Ergebnisse von dritter Seite, welche die Projektverwertung signifikant beeinflussen

Im Berichtszeitraum sind keine relevanten Forschungs- und Entwicklungsergebnisse von dritter Seite bekannt geworden. Dies umfasst u.a. sowohl Ergebnisse, die den Inhalt einzelner Arbeitspakete signifikant beeinflussen können, als auch Ergebnisse die eine Anpassung der Zielsetzung erforderlichen machen oder die Verwertungsperspektive aus Sicht des Konsortiums signifikant beeinflussen. Einzig auf dem Gebiet der Polymergebundenen Schleifmittel sind relevante Weiterentwicklungen im Projektverlauf zu beobachten gewesen. Diese sind dem Projektpartner Meister Abrasives bekannt. Soweit möglich wurden entsprechende Konkurrenzprodukte bereits im Projekt betrachtet und erfolgreich mit der Leistung der im Rahmen von DiaPore entwickelten Lösung verglichen. Für nähere Details sei an dieser Stelle auf die Berichte von Meister Abrasives verwiesen. Es ist somit auch in dieser Hinsicht keine Ergebnisse von dritter Seite bekannt, welche die Verwertung des Projektes gefährden.

7 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Um neben der wirtschaftlichen Verwertung auch eine wissenschaftliche Dissimination der Ergebnisse zu erzielen, wurden im Rahmen des Vorhabens zwei Konferenzvorträge (SAMPE US Conference 2020 & SAMPE Europe Symposium 2021) durchgeführt und mehrere Veröffentlichungen in anerkannten internationalen Fachzeitschriften veröffentlicht:

- *Christian Bethke, Simon T. Kaysser, Du Ngoc Uy Lan, Sebastian M. Goller, Kasper P. van der Zwan, Jürgen Senker, Holger Ruckdäschel, and Volker Altstädt. Synthesis and*

GEFÖRDERT VOM Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

Characterization of Dual-Functional Carbamates as Blowing and Curing Agents for Epoxy Foam. Industrial & Engineering Chemistry Research 2021 60 (19), 7065-7080

- *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 and Exhibition 2021, Baden, Switzerland, 28-30 September 2021.*
- *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 US Conference Proceedings 2020.*
- *Bethke, C.; Goller, S.M.; Ngoc, U.L.D.; Kaysser, S.T.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H. Tailoring Epoxy Resin Foams by Pre-Curing with Neat Amine Hardeners and Its Derived Carbamates. Polymers 2021, 13, 1348.*
- *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 2021, 13, 3893.*

Für die Veröffentlichung der SAMPE US Conference 2020 erhielt das Projektteam den zweiten Preis für "*Outstanding Technical Paper Award*".

8 Literatur

[1]: Weil, E.D. & Levchik, S., "A Review of Current Flame Retardant Systems for Epoxy Resins." *JOURNAL OF FIRE SCIENCES,* 22 (2004): 25-40. doi: 10.1177/0734904104038107.

[2]: Pascalut, J.-P. & Williams, R.J.J., "Epoxy Polymers, New Materials and Innovations." Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

[3]: Takiguchi, O., Ishikawa, D. & Sugimoto, M., "Effect of Rheological Behavior of Epoxy during Precuring on Foaming." *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008): 657-662. doi: 10.1002/app28727.

[4]: Ren, Q. & Zhu, S., "One-Pack Epoxy Foaming with CO2 as Latent Blowing Agent." *ACS Macro Lett.* 4 (2015): 693-697. doi: 10.1021/acsmacrolett.5b00320.

[5]: Kurek, K. & Bledzki, A., "Fatigue Behavior of Composites with Foamed Matrix." *J. Reinf. Plast. Compos.* 13 (1994): 1116-1134. doi: 10.1177/073168449401301204.

[6]: Kurek, K. & Bledzki, A., "Mechanical Behavior of Polyurethane- And Epoxy Foams and Their Glass Fiber Composites." *Mech. Compos. Mater.* 30 (1994): 105-109. doi: 10.1007/BF00635839.

[7]: Hajimichael, M., Lewis, A. & Scholey, D., "Investigation and Development of Epoxy Foams." *Br. Polym. J.* 18 (1986): 307-311. doi: 10.1002/pi.4980180506.

[8]: Kühlkamp, A., Mauz, O. & S. Göwecke, "Process for Making Epoxy Resin Foam Plastics." *U.S. Patent* US3406131, 15 October 1968.

[9]: Lyu, J., Liu, T. & Xi, Z., "Effect of pre-curing process on epoxy resin foaming using carbon dioxide as blowing agent." *J. of cell. Plast.* 53 (2017): 181-197. doi: 10.1177/0021955X16639235

[10]: Ren, Q. & Zhu, S., "Development of Epoxy Foaming with CO2 as Latent Blowing Agent and Principle in Selection of Amine Curing Agent." *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015): 11056-11064. doi: 10.1021/acs.iecr.5b03069.

[11]: Bethke, C., Sanchez-Vazquez, S. A., Raps, D., Bakis, G., Bard, S., Ngoc, D. & Altstädt, V., "Effect of Resin and Blocked/Unblocked Hardener Mixture on the Production of Epoxy Foams with CO2 Blocked Hardener in Batch Foaming Process." *Polymers* 11 (2019): 793. doi: 10.3390/polym11050793.

[12]: Wang, L., Zhang, C., Gong, W., Ji, Y., Qin, S. & He, L., "Preparation of Microcellular Epoxy Foams through a Limited-Foaming Process: A Contradiction with the Time-Temperature-Transformation Cure Diagram." *Adv. Mater.* 30 (2018): 1703992. doi: 10.1002/adma.201703992

[13]: Yu, Q., Zhao, Y., Dong, A. & Y. Li, "Mechanical properties of EPS filled syntactic foams prepared by VARTM." *Composites Part B* 136 (2018): 126-134. doi: 10.1016/j.compositesb.2017.07.053

[14]: Gazzani, S.E., Nassiet, V. & Habas, J., "High Temperature Epoxy Foam: Optimization of Process Parameters." *Polymers* 8 (2016): 215. doi: 10.3390/polym8060215.

[15]: Gupta, N., "A Functionally Graded Syntactic Foam Material for High Energy Absorption under Compression." *Mater. Lett.* 61 (2007): 979-982. doi: 10.1016/j.matlet.2006.06.033.

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme

[16] Fette, M., Reiss, M., Hentschel, M. & Stöß, N., „Technologie zur Herstellung von komplexen und funktionalen SMC-Schaum-Sandwich-Strukturen für Luftfahrt- und Automobilindustrie.“ *LightweightDesign* 3 (2016): 52-55.

[17] Fette, M., Reiss, M., Stöß, N. & Hentschel, M., “New Approach for the Efficient Manufacturing of Sandwich Structures Based on Sheet Moulding Compounds.” *Advanced Materials Research* 1140 (2016): 264-271. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.1140.264.

[18] 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 and Exhibition 2021*, Baden, Switzerland, 28-30 September 2021.

[19] 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 US Conference Proceedings 2020*.

[20] Underwriters Laboratories Inc., „UL94 – Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances“, Sixth Edition, 2013, Northbrook, IL, USA.

[21] 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* 2021, 13, 3893.

GEFÖRDERT VOM
Bundesministerium für Bildung und Forschung
eurostars™
This project has received funding from the Eurostars-2 joint programme with co-funding from the European Union Horizon 2020 research and innovation programme