Schlussbericht zum Vorhaben

„Fertigung von einfärbbaren & transluzenten Bauteilen für den Luftfahrtinterior-Bereich aus flammfesten SMC-Halbzeugen“

im Rahmen des Luftfahrtforschungsprogramm *LuFo VI-1* Projekts

20Q1902D TraNa

„Transluzente und einfärbbare, flammfeste Sheet Molding Compounds auf Basis neuartiger, nanoskaliger Flammschutzmittel für Anwendungen im Luftfahrt-Interiorbereich “

Dr. Mathias Köhler, Dr. Benedikt Schug, Jens Kürsten B.Sc.

Fraunhofer-Institut
für Silicatforschung ISC
Neunerplatz 2
97082 Würzburg

Fraunhofer-Institut für
angewandte Polymerforschung
Schmiedestraße 5
15745 Wildau

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

Förderkennzeichen: 20Q1902D
Projektlaufzeit: 01.11.2020 – 31.12.2023

Unterschrift (Dr. Mathias Köhler)

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

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 ... 8
2.1 Arbeitspaket 1 – Bauteildefinition und Lastenheft ... 8
2.1.1 AP1.2 Ableitung Werkstoffeigenschaften/Lastenheft ... 8
2.1.2 AP1.3 Ökobilanzierung ... 8
2.1.3 Arbeitspaket 2 – Nanopartikel- und Harzentwicklung ... 9
2.1.4 AP 2.1: Nanopartikelsynthese, -modifizierung und -optimierung ... 9
2.1.5 AP 2.2: Dispergierhilfsmittel ... 11
2.1.6 AP 2.3: Harzformulierung ... 12
2.1.7 AP 2.4: Flammschutz ... 17
2.1.8 AP 2.5: Einfärbung ... 22
2.2 Arbeitspaket 3 – Anlagenentwicklung ... 22
2.3 Arbeitspaket 4 – SMC-Entwicklung und -fertigung ... 22
2.4 Arbeitspaket 5 – SMC-Verarbeitung und Demonstrator ... 23
2.4.1 AP 5.4: Validierung Lastenheft ... 23
2.4.2 Zusammenfassung und Ausblick ... 24
3 Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises ... 25
4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten ... 25
5 Verwertbarkeit des Ergebnisses ... 25
6 Veränderung des Stands der Technik und relevante Ergebnisse von dritter Seite, welche die Projektverwertung signifikant beeinflussen ... 26
7 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse ... 26
8 Literatur ... 26

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

1 Projekthintergrund und -planung

1.1 Kurzfassung

Sheet Molding Compounds (SMC) bieten ein hohes Potenzial für Bauteile in der Flugzeugkabine, im Cargobereich sowie im Luftfahrtcatering aufgrund ihrer hohen Designfreiheit bei wirtschaftlichen Fertigungskosten, dem Verzicht auf umweltschädliche Phenolharze und effizienten Fertigungsprozessen. Jedoch weisen aktuelle am Markt etablierte SMC-Systeme häufig Schwächen in der optischen Erscheinung auf (Schlierenbildung, mangelnde Einfärbbarkeit). Da dadurch eine kostenintensive Lackierung notwendig ist, um die hohen Kundenanforderungen an die optische Erscheinung von Sichtbauteilen zu erfüllen, sind die Anwendungsmöglichkeiten aktueller SMCs in der Flugzeugkabine also begrenzt. Diese Aspekte stellen wesentliche Hemmnisse für die weitreichende Verwendung von SMC in der Kabine dar.

Im Verbundvorhaben „TraNa“ wurden SMC-Halbzeuge mit neuartigen Flammschutzmitteln auf Basis von Layered Double Hydroxides (LDH)-Nanopartikeln und weiteren Flammschutzmitteln (z.B. Aluminiumtrihydroxid, ATH) entwickelt. Die perfekte Dispergierung der Flammschutzpartikel und die Verarbeitung der hochviskosen Harzpaste zu einem Halbzeug mit vollständig imprägnierten Verstärkungsfasern stellen die Kernpunkte der Materialentwicklung dar. Die Herstellung und Verarbeitung von transluzenten Harzpasten zu ebenfalls transluzenten bzw. homogen eingefärbten SMC-Halbzeugen ermöglicht unter Einhaltung von Leichtbau- und Brandschutzanforderungen vollkommen neue Anwendungsbereiche im Luftfahrt-Interiorbereich. Dazu arbeitete das interdisziplinär entlang der Wertschöpfungskette aufgestellte Konsortium zusammen, um die definierten Projektziele zu erreichen, von der Anforderungsdefinition (CTEC), Bereitstellung und Modifikation alternativer Flammschutzmittel (FH) und Dispergierhilfen (FH, CTEC) über die Entwicklung einer SMC-Harzpaste (FH, IVW, CTEC) und eines modifizierten SMC-Prozesses (SH, IVW) hin zur Verarbeitung zu Bauteilen (CTEC).

Im innovativen Kern des Projektes lag insbesondere die Materialentwicklung FST-konformer, transluzenter und einfärbbarer SMCs sowie die Prozess- und Anlagenentwicklung zu deren Herstellung und Verarbeitung zu Luftfahrtinterior-Bauteilen. Dadurch werden neuartige Bauteile möglich, welche transluzente Bereiche aufweisen um bspw. Beleuchtungselemente oder Sicherheitshinweise direkt in Strukturen zu integrieren sowie ohne Lackierung optimal einfärbbare Sichtbauteile. Im Luftfahrt-Interiorbereich, aber auch darüber hinaus, bieten sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten.

1.2 Aufgabenstellung

Das Verbundvorhaben *„TraNa - Transluzente und einfärbbare, flammfeste Sheet Molding Compounds auf Basis neuartiger, nanoskaliger Flammschutzmittel für Anwendungen im Luftfahrt-Interiorbereich“* ist in partnerspezifische Vorhaben gegliedert.

Entsprechend der Gesamtprojektziele nehmen die Arbeitsschwerpunkte der beiden Fraunhofer-Institute IAP und ISC einen sehr hohen Stellenwert ein. Hierbei spielen die Partikelsysteme (ISC) und die Harzpaste bzw. das Matrixharz (IAP) eine zentrale Rolle in Bezug auf die Erreichung der Gesamtprojektziele. Insbesondere die möglichst perfekte Dispergierung der Partikel im Harz sichert die Transluzenz und Einfärbbarkeit der SMCs. Dies wird durch den hohen Füllgrad, der für die Erreichung der FST-Anforderungen erforderlich ist, erschwert und bedarf einer Dispergierstrategie, die zum einen für hochviskose Harze geeignet ist und zum anderen einen wirtschaftlichen, d.h. kontinuierlichen Prozess, erlaubt. Die Erfüllung dieser Anforderungen ist

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Grundvoraussetzung für die Verwertung der Materialien in der Luftfahrt. Eine intensive Zusammenarbeit nicht nur unter den beiden Fraunhofer-Instituten, sondern auch mit den Partnern ist zwingend erforderlich um die genannten Ziele vollumfänglich zu erreichen.

1.3 Stand der Wissenschaft und Technik

Unter SMC (Sheet Molding Compounds) versteht man Duromere faserverstärkte flächige Halbzeuge, welche in einem Fließpressprozess zu Formteilen verarbeitet werden können. Marktübliche Systeme werden bei Prozesstemperaturen von 130 bis 150 °C und mit Pressdrücken von 80 – 200 bar verarbeitet. Die Halbzeuge bestehen neben Fasern (zumeist Glas- oder Kohlenstofffasern mit einer Faserlänge von üblicherweise 25 bis 50 mm) aus duromeren Harzsystemen (zumeist ungesättigten Polyesterharzen oder Vinylesterharzen, in Einzelfällen Epoxidharzen) und Zuschlagstoffen wie Füllstoffen oder Flammschutzmitteln sowie Additiven (z.B. Verdickungshilfen wie MgO). Als Flammschutzmittel kommen zumeist Aluminiumtrihydroxid (ATH) oder Ammoniumpolyphosphat (APP) zum Einsatz.

Für Anwendungen mit hohen Brandschutzanforderungen, wie z. B. im Luftfahrtbereich, ist der Einsatz von SMC bislang auf einige wenige Glasfaser-verstärkte Komponenten in der Flugzeugkabine mit ungesättigten Polyesterharzen (UP) beschränkt. Für den Passagier sichtbare Kabinenkomponenten in Großraumflugzeugen werden heutzutage zwecks Leichtbaues überwiegend aus Sandwich-Strukturen hergestellt. Die Decklagen, welche einen Kern aus beispielsweise Aramidfaser-Honigwaben oder Polymerschäumen umschließend, werden vorwiegend aus Glasfaser-Phenolharz-Prepregs oder handlaminierten Glasfaser-Phenolharz-Schichten gefertigt.

Transluzente SMC-Systeme sind bis dato am Markt weitgehend unbekannt, in Verbindung mit Flammschutzeigenschaften sogar komplett unbekannt. Durch diese Zieleigenschaft wird ein zusätzliches Unterscheidungsmerkmal vom aktuellen Stand der Technik erzeugt, welche ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten eröffnet (z.B. Beleuchtungs-/Hinweiselemente). Wesentlich ist dabei, dass das generelle Potential von SMC in Hinblick auf die Abbildung komplexer 3D Geometrien mit hoher Designfreiheit mit der entwickelten Halbzeug-Zusammensetzung abgebildet werden kann.

Im Projekt TraNa wurden SMC-Halbzeuge mit Flammschutzmitteln auf Basis von Layered Double Hydroxides (LDH)-Nanopartikeln entwickelt. LDH wirken aufgrund einer endothermen Zersetzungsreaktion flammhemmend und geben sowohl H_2O als auch CO_2 ab. Weiterhin bilden sie eine anorganische O_2-Barriereschicht. Aufgrund ihrer geringen Größe brechen und reflektieren LDH das Licht nicht und ermöglichen, bei perfekter Dispergierung auch bei hohen Füllgraden die Herstellung von transluzenten FKV. Die erwartungsgemäß große Menge an LDH führte zu einem starken Viskositätsanstieg der Harzpaste auf das 3-4-fache gängiger SMCs. Die perfekte Dispergierung der Nanopartikel und die Verarbeitung der hochviskosen Harzpaste zu einem Halbzeug mit vollständig imprägnierten Verstärkungsfasern stellten die Kernpunkte des Projektes dar. Die Herstellung und Verarbeitung von transluzenten Harzpasten zu SMC-Halbzeugen ermöglicht unter Einhaltung von Leichtbau- und Brandschutzanforderungen vollkommen neue Anwendungsbereiche im Interiorbereich. Durch die interdisziplinäre Zusammenarbeit der Partner entlang der gesamten Prozesskette konnten die Projektziele, von der Anforderungsdefinition (CTEC), Bereitstellung und Modifikation der Partikel (FHG ISC, Nabaltec) und Dispergierhilfen (FHG, CTEC) über die Entwicklung einer SMC-Harzpaste (FHG IAP, IVW, CTEC) und eines modifizierten SMC-Prozesses (SH, IVW) hin zur Verarbeitung zu Bauteilen (CTEC), erreicht werden.

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Die Formulierung/Funktionalisierung neuer reaktiver Matrixharze, die Entwicklung von polymeren Halbzeugen und eine umfassende Charakterisierung, insbesondere der Brandeigenschaften, stellen mit Hinblick auf das Projekt TraNa die Kernkompetenzen des Forschungsbereich PYCO am Fraunhofer IAP dar und haben die Erreichung der Projektziele ermöglicht.

Das Fraunhofer ISC entwickelt und modifiziert maßgeschneiderte Kleinstpartikel. Das Angebot umfasst die Verarbeitung, das Upscaling und die Formulierung der Zusammensetzung entsprechender Partikelsysteme. Ein Schwerpunkt bildet die Entwicklung von Flammschutzpartikeln und Säurefängern, um mittelfristig halogenierte Kohlenwasserstoffe ersetzen zu können. Mit den vorhandenen Anlagen zum Upscaling konnten die entwickelten LDH auch in größeren Mengen, wie sie vom IVW für die Herstellung der SMC-Materialen erforderlich waren, vom ISC bereitgestellt werden.

1.4 Zielsetzung

Wie in Abschnitt 2.1 dieser Vorhabensbeschreibung näher erläutert wurde, weisen SMC ein hohes Potenzial zur Verwendung in der Flugzeugkabine als ressourceneffiziente, leichte und wirtschaftliche Werkstoffalternative zu anderen Faserverbunden und Metallen auf. Die Verbindung aus homogener beliebiger Einfärbbarkeit oder sogar Transluzenz unter Einhaltung der FST-Richtlinien ist bis dato jedoch noch nicht mit den am Markt verfügbaren Lösungen möglich. Hier setzt das Projekt „TraNa“ an. Ziel ist es, die Material-technische Grundlage für innovative Produkte zu entwickeln, welche beliebig eingefärbte Sichtoberflächen ohne Lackierung abbilden bzw. transluzente Bereiche aufweisen können. Es können somit nicht nur lackierte SMC-Bauteile substituiert werden, sondern auch attraktive Alternativen zu anderen Verfahren (bspw. Glasfaser-Phenolharz-Prepregs) geschaffen werden. Somit werden Markthemmnisse für den großflächigen Einsatz von SMC-Produkten im Luftfahrtinterior-/Cargobereich beseitigt und höhere Freiheitsgrade für ökoeffiziente, wirtschaftliche und passagiergerechte Kabinengestaltung geschaffen.

Die wissenschaftlich-technischen Projektziele des Vorhabens TraNa können wie folgt zusammengefasst werden

Verbundübergreifend:

- Erfüllen marktspezifischer Anforderungen für Anwendungen im Luftfahrt-Interior auf bauteilebene (insb. FST-Richtlinien gemäß FAR 25.853),
- Erfüllen anwendungsspezifischer Anforderungen an mechanische, chemische und thermische Werkstoffeigenschaften (bspw. Steifigkeit, Festigkeit, Wärmeformbeständigkeit, Spülmaschinenbeständigkeit)
- Erreichen einer hochwertigen Oberflächengüte der gefertigten Bauteile sowie einer homogenen schlierenfreien Einfärbung in beliebigen Farbtönen (Minimalziel) bzw. homogene Transluzenz (avisiertes Ziel)
- Entwicklung einer prozesssicheren und wirtschaftlichen Verfahrensroute zur Herstellung entsprechender SMC-Pressmassen
- Prozesssichere Weiterverarbeitung zu anforderungsrechten Bauteilen.
- Vorteilhafte Ökobilanz im Vergleich zu aktuellen Bauteilen nach dem Stand der Technik

Projektziele (partnerspezifisch) für das Teilvorhaben (Fraunhofer IAP und ISC):

- **AP 1.2:** Ableitung Werkstoffeigenschaften/Lastenheft

- **AP 1.3:** Ökobilanzierung Werkstoff/Anwendung
- **AP 2.1:** Nanopartikelsynthese, -modifizierung und -optimierung
- **AP 2.2:** Dispergierhilfsmittel
- **AP 2.3:** Harzformulierung
- **AP 2.4:** Flammschutz
- **AP 2.5:** Einfärbung
- **AP 3.2:** Konstruktion und Entwicklung „hochviskose Harzpastenverarbeitung“
- **AP 3.3:** Evaluation Verarbeitung
- **AP 4.1:** Fertigungsparameter und Muster
- **AP 4.3:** Fertigung und Evaluierung von Testkörpern
- **AP 5.4:** Validierung Lastenheft

1.5 Projektplan

Das Verbundvorhaben TraNa gliederte sich in 5 Hauptarbeitspakete (HAP). Während CompriseTec (CTEC) als Projektkoordinator (HAP0) fungierte, waren die beiden Fraunhofer Institute IAP und ISC maßgeblich für die Entwicklung der flammfesten, transluzenten Harzpaste und des nanoskaligen Flammschutzmittels verantwortlich. Folgende Abbildung zeigt den Projektstrukturplan des Verbundvorhabens TraNa.

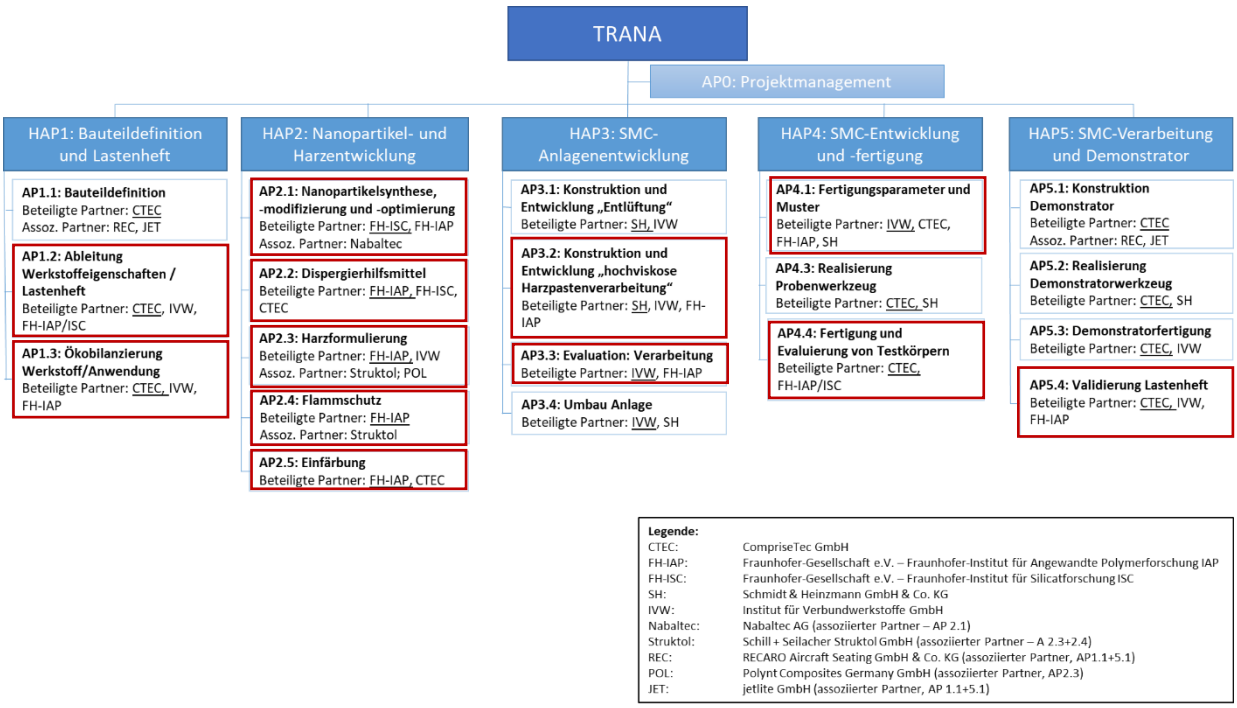

Abbildung 1 Projektstrukturplan TraNa

In HAP 1 „Bauteildefinition und Lastenheft“ (verantwortlich: CTEC) erfolgte zunächst die Marktanalyse und Definition passender Projektdemonstratoren. Anhand der anwendungsspezifischen Bauteilanforderungen konnten entsprechende Werkstoffeigenschaften abgeleitet und in einem Lastenheft verarbeitet werden – grundlegend für die Zielorientierung über das den gesamten

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Entwicklungsprozess. Dabei orientierten sich die Projektpartner insbesondere an den technischen Kenndaten von bekannten Referenzmaterialien nach dem Stand der Technik (z.B. Polynt HUP63). Zudem wurde im Rahmen von HAP1 die projektbegleitende Ökobilanzierung durchgeführt. Die entwicklungsbegleitende Bilanzierung dient dazu, schon während des Entwicklungsprozesses die Ziele der CO2-Ersparnis der angestrebten Entwicklung im Auge zu behalten. Die Ersparnis ergibt sich dabei aus der *cradle-to-gate* Bilanz des Materials bzw. der hergestellten Bauteile sowie dem Leichtbaueffekt in der Nutzungsphase. Dadurch kann ein bestmöglicher Beitrag zu den förderpolitischen Zielen der umweltfreundlichen Luftfahrt, und spezifisch der ökoeffizienten Kabine geleistet werden. HAP 1 wurde durch den Meilenstein M1 „Lastenheft SMC erstellt“ abgeschlossen.

In HAP 2 „Nanopartikel- und Harzentwicklung“ (verantwortlich: Fraunhofer) erfolgte die Entwicklung der flammgeschützten und transluzenten bzw. einfärbbaren Harzformulierung zur Herstellung von Epoxy-SMC. In diesem Arbeitspaket war CTEC primär beratend tätig sowie an der Entwicklung von Dispergierprozessen für die teilweise nanoskaligen Flammschutzmittel (Layered Double Hydroxides, LDH) und die Auswahl und Evaluierung entsprechender Einfärbemittel. HAP 2 wurde durch den Meilenstein M2 „Validierung Dispergierprozess“ sowie M3 „Fixierung Harzpastenformulierung, Validierung Eigenschaften“ abgeschlossen.

In HAP 3 „SMC-Anlagenentwicklung“ erfolgte die Entwicklung und Realisierung spezieller Komponenten für die SMC-Produktionsanlage am IVW durch den Projektpartner Schmidt & Heinzmann. Das HAP 3 wurde mit dem Meilenstein M4 „Prozessvalidierung SMC-Anlage“ abgeschlossen.

In HAP 4 „SMC-Entwicklung und -fertigung“ (verantwortlich: IVW & CTEC) erfolgte zunächst eine Prozessparameterstudie der SMC-Herstellung mittels der in HAP 3 realisierten Anlage am IVW. Die in diesem Rahmen hergestellten Muster wurden anschließend mittels bestehender Testplattenwerkzeuge am IVW zu Testkörpern und mittels einfacher Komponentenwerkzeuge für Paneele (SU3) bei CTEC verarbeitet und hinsichtlich ihrer Eigenschaften (mechanisch, thermisch, optisch, Brandverhalten) zur weiteren Optimierung der Formulierung, der Halbzeug Herstellung und der Parameter des Fließpressverfahrens charakterisiert. Das HAP 4 wurde durch den Meilenstein M5 „Validierung Anforderung Testkörper“ erfolgreich abgeschlossen. Im Vordergrund standen dabei neben den optischen Eigenschaften (Transluzenz, Einfärbbarkeit) insbesondere die Dichte, die mechanischen Eigenschaften sowie das Brandverhalten.

In HAP 5 „SMC-Verarbeitung und Demonstrator“ (verantwortlich: CTEC) erfolgte schließlich die Umsetzung der SMC-Halbzeuge und der entwickelten Prozesse zu Bauteilen. Dabei wurden sowohl die Projektpartner (v.a. IVW zur SMC-Herstellung und Fraunhofer-IAP zur Analytik) einbezogen sowie die assoziierten Partner Recaro AS und Jetlite/SFS. Es wurden in diesem Rahmen prototypische Vorentwicklungsschritte für mögliche Demonstratorkomponenten (vgl. Ab-

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

schnitt 2.6) seitens CTEC durchgeführt. Es folgte die Realisierung von Demonstratorkomponenten für eine *Standard Unit SU3* Transportbox-Baugruppe. Somit konnte der Meilenstein M6 „Validierung Lastenheft Demonstrator“ abgeschlossen werden.

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 Arbeitspaket 1 – Bauteildefinition und Lastenheft

2.1.1 AP1.2 Ableitung Werkstoffeigenschaften/Lastenheft

Wesentlicher Bestandteil von AP 1 ist die Definition von Bauteilen, welche als mögliche Technologiedemonstratoren und potenzielle zukünftige Anwendungen der Entwicklung fungieren (AP1.1/1.2). Die beiden Fraunhofer Institute IAP/ISC haben aus den technischen Anforderungen der Demonstrator-Anwendung entsprechende Werkstoff- und Prozessanforderungen für die Herstellung und Verarbeitung der SMC-Halbzeuge abgeleitet. Dabei standen insbesondere auch die spezifischen Anforderungen an Flammschutz im Vordergrund.

Die Demonstratorbauteil-übergreifenden kritischen Anforderungen an das zu entwickelnde Material können wie folgt zusammengefasst werden:

- Transluzenz
- Homogene Einfärbbarkeit
- Hohe Oberflächengüte
- Gute Verarbeitbarkeit auf gängigen Anlagen und Werkzeugen
- Flammschutz: min. UL94 V-0 (sowie ggf. bauteilspezifische Anforderungen)
- Dichte: < 1,93 g/cm³
- Biegemodul > 9 GPa
- Biegefestigkeit > 150 MPa
- Elastizitätsmodul > 7 GPa
- Zugfestigkeit > 80 MPa
- Schlagzähigkeit > 60 kJ/m²
- Vorteilhafte CO_2-Bilanz im Demonstratorbauteil

2.1.2 AP1.3 Ökobilanzierung

Im Rahmen der Ökobilanzierung wurden durch das ISC und IAP die bereits zur Verfügung gestellten Kennwerte überprüft und entsprechend aktualisiert bzw. ergänzt. Nach finaler Rezepturdefinition wurden die Kennwerte erneut überprüft und entsprechend an den Projektpartner CTEC weitergegeben, um die Basis für die Ökobilanzierung der Partikel-, Harzsynthese und Harzpastenformulierung zu schaffen.

2.1.3 Arbeitspaket 2 – Nanopartikel- und Harzentwicklung

Projektübergreifender Entwicklungsschwerpunkt war die Materialentwicklung in Arbeitspaket 2 und dabei insbesondere die Entwicklung des Flammschutzmittels (AP2.1 – Nanopartikelsynthese, -modifizierung und -optimierung) und die Harzformulierung (AP2.3).

2.1.4 AP 2.1: Nanopartikelsynthese, -modifizierung und -optimierung

Schichtdoppelschicht-Hydroxid (LDH)-Partikel haben aufgrund ihrer Fähigkeit, bei hohen Temperaturen Wasser freizusetzen, das brennbare Gas verdünnen und die Wärmeabgabe reduzieren, ein großes Potenzial als Flammschutzmittel gezeigt. Die Herstellung dieser Partikel in großen Mengen kann jedoch herausfordernd sein, da herkömmliche Synthesemethoden zeitaufwendig und kostspielig sein können. Um diese Herausforderung zu bewältigen, wurden verschiedene Skalierungstechniken erforscht, darunter kontinuierliche Fällung und Sprühtrocknung. Diese Methoden ermöglichen die Produktion von LDH-Partikeln in größerem Maßstab, während ihre Flammschutzeigenschaften erhalten bleiben. Die kontinuierliche Fällung beinhaltet das kontinuierliche Mischen von Metallsalzen und einer Base in einem Reaktor, was die kontinuierliche Bildung von LDH-Partikeln ermöglicht. Die Sprühtrocknung umfasst das Vernebeln einer Lösung aus Metallsalzen und einer Base in eine heiße Kammer, was die Tropfen schnell trocknet und LDH-Partikel produziert. Diese Skalierungstechniken haben vielversprechende Ergebnisse bei der Produktion von LDH-Partikeln als effektive Flammschutzmittel im größeren Maßstab gezeigt.

Zur Optimierung der Flammschutzeigenschaften wurde als Syntheseroute letztendlich die kontinuierliche Fällung gewählt. Es wurden verschiedene Varianten an LDH synthetisiert. Zum einen wurden Carbonat Ionen in das Mg-AL-LDH Gerüst interkaliert, zum anderen wurde versucht Phosphonat haltige Substanzen an oder in das LDH zu binden. Die Eignung als Flammschutzmittel wurde mittels DSC Messungen (Abbildung 1) beurteilt. Es zeigte sich, dass bei Nano-LDH ein mit Carbonat Ionen interkaliertes LDH die ausgeprägtesten Endothermen Umwandlungsprozesse zeigt. Im Folgenden wurde diese Synthese der nano-LDHs skaliert.

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

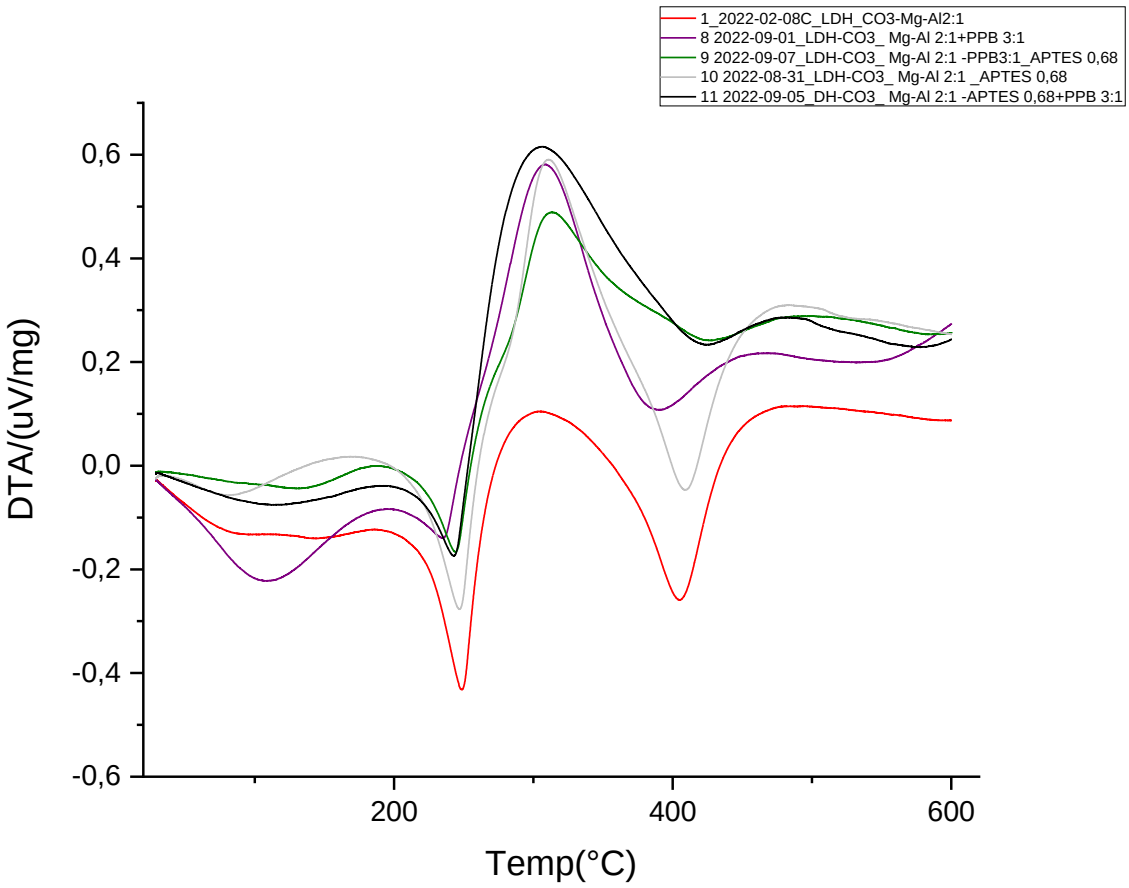

Abbildung 2 DSC-Messungen von LDH Partikeln verschiedener Ausführung.

Die Synthese von LDH-Partikeln im Nanometerbereich birgt mehrere Herausforderungen. Eine der Hauptschwierigkeiten bestand darin, die Größe und Morphologie der Partikel zu kontrollieren, da sie während des Syntheseprozesses tendenziell aggregieren und größere Partikel bilden. Dies kann insbesondere für LDH-Partikel schwierig sein, die von Natur aus geschichtet sind und leicht aggregieren. Eine weitere Herausforderung besteht darin, einen hohen Grad an Kristallinität und Reinheit zu erreichen, da Verunreinigungen die Eigenschaften der resultierenden Partikel signifikant beeinflussen können. Hierfür ist eine sorgfältige Kontrolle der Synthesebedingungen erforderlich, einschließlich der Reaktionstemperatur, des pH-Werts und der Reaktionszeit. Darüber hinaus erfordert die Synthese von LDH-Partikeln im Nanometerbereich häufig den Einsatz spezialisierter Geräte, wie Ultraschallreaktoren, um die gewünschte Partikelgröße und -morphologie zu erreichen. Dies kann den Syntheseprozess komplexer und zeitaufwendiger machen. Schließlich kann auch das Hochskalieren der LDH-Partikelsynthese vom Labor zur industriellen Produktion herausfordernd sein, da die Synthesebedingungen und Geräte möglicherweise angepasst werden müssen, um konsistente und reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

Für die Skalierung der Synthese konnte durch eine geschickte Wahl der Temperatur und des pH-Wertes auf die Einkopplung von Ultraschall verzichtet werden. Somit konnte die Synthese analog zum Reaktionsplan, welcher im ersten Zwischenbericht übermittelt wurde, erreicht werden. Die genutzten Geräte wurden nur etwas geändert (Abbildung 2). Die kontinuierliche Fällung erfolgte über Schlauchpumpen und statische Mischer. Die entstandene Suspension wurde in

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

einem gerührten 100l-Reaktor aufgefangen. Die Aufarbeitung und Separation erfolgte in halbkontinuierlichen Zentrifugen und durch Vakuumfilter. Das letztendliche Produkt wurde mittels Sprühtrocknung gewonnen.

Abbildung 3: Skalierung der Partikelsynthese von nano- LDH beginnend links, mit der kontinuierlichen Synthese aufgefangen in einem 100 l Rührreaktor; mitte, Separation in halbkontinuierlichen Zentrifugen (und/oder) Waschschritte durch Filternutschen; rechts, Sprühtrocknung im Technikums Maßstab.

Die Synthese wurde nach Rückmeldungen von unzureichenden Flammtest mehrmals angepasst, und auch Kombinationen hergestellt. Allerdings konnte abschließenden im Rahmen dieses Projektes kein LDH hergestellt werden, welches in Kombination mit dem letztendlich ausgewähltem Harzsystem die Anforderungen erfüllt haben.

2.1.5 AP 2.2: Dispergierhilfsmittel

Dispergierhilfsmittel spielen eine entscheidende Rolle bei der ordnungsgemäßen Dispergierung und Stabilität von Layered Double Hydroxide (LDH) Partikeln in Harzsystemen. Aufgrund ihrer Tendenz zur Agglomeration und Bildung größerer Partikel ist eine ordnungsgemäße Dispergierung eine Herausforderung. Dispergiermittel wirken, indem sie auf die Oberfläche der LDH-Partikel adsorbieren und eine sterische oder elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln erzeugen. Dies hilft, die Aggregation zu verhindern und stellt sicher, dass die Partikel gut im Harzmatrix dispergiert bleiben. Ein gut dispergiertes LDH-Partikelsystem verbessert nicht nur die flammhemmenden Eigenschaften, sondern erhöht auch andere Eigenschaften wie mechanische Festigkeit, thermische Stabilität und Barrierewirkung. Verschiedene Arten von Dispergierhilfsmitteln können für LDH-Partikel in Harzsystemen verwendet werden, einschließlich Tensiden, Polymeren und Kopplungsagenten.

Kopplungsagenten wie Silane wurden in einem ersten Ansatz getestet. Diese erzielten beim 1. Harz System herausragende Eigenschaften (siehe letzter Zwischenbericht). Für das neue Harzsystem zeigten die verwendeten Silane keine ausreichend gute Wirkung. Ein geeignetes Dispergiermittel musste somit für das spezifische LDH-Partikel und das Harzsystem neu ausgewählt werden. Faktoren wie Partikelgröße, Oberflächenladung und Harzchemie müssen hierbei berücksichtigt werden. Die Konzentration des Dispergiermittels und die Mischbedingungen spielen ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Erzielung einer optimalen Dispergierung. Es wurden mehrere kommerziell Dispergierhilfsmittel der Firma Byk getestet und auch die einbringungsformen variiert. Aufgrund der unzureichenden Eigenschaften der LDH im Gesamtsystem wurde

der Fokus, von einer nahezu transparenten Dispergierung hin zu einem möglichst hohen Füllstoffgehalt verschoben. Allerdings konnte auch hier die benötigten Eigenschaften nur durch LDH nicht erreicht werden.

2.1.6 AP 2.3: Harzformulierung

Für das Projekt sollte eine Harzformulierung auf Basis eines Epoxidharzes entwickelt werden, die für die Verwendung im SMC-Verfahren geeignet ist und die in den Projektzielen definierten Rahmenbedingungen (Transluzenz, Flammfestigkeit, …) erreicht. Charakteristisch für das SMC-Verfahren ist, dass das Harz zunächst in einer niedrigviskosen Form vorliegt und mittels Füllstoffen und anderen Additiven zur sogenannten Harzpaste formuliert wird. Die Harzpaste wird dann auf ein Trägerband aufgetragen und die Schnittglasfasern aufgerieselt. Nach entsprechender Homogenisierung und Entlüftung wird das SMC im Idealfall aufgerollt. Nach dem SMC-Prozess erfolgt die sogenannte Reifung der Harzpaste. Reifung bedeutet in diesem Fall, dass die Viskosität des Harzes durch chemische oder physikalische Prozesse ansteigt und so ein lagerstabiler Zwischenzustand erreicht wird (eine Vorhärtung oder B-Stage). Die gereiften SMCs werden dann zugeschnitten und in einem Heißpressprozess zum finalen Bauteil ausgehärtet. Für das zu entwickelnde Harzsystem bedeutet dies, dass das Harz zweistufig gehärtet werden können muss – Vorhärtung zum Viskositätsanstieg während der Reifung und finale Aushärtung im Heißpressprozess. Dies ist neben den technischen Anforderungen (transluzent und farblos bei gleichzeitig guten thermomechanischen Eigenschaften) Grundvoraussetzung für die Eignung.

Nachdem die umfangreiche Untersuchung und Modifizierung eines experimentellen Harzsystems viel Zeit beansprucht hat, dieses den Anforderungen letztendlich jedoch nicht genügte, mussten weitere kommerzielle Harzsysteme identifiziert und untersucht werden. Das IVW beteiligte sich hierbei und untersuchte ebenfalls Harzsysteme. Das finale Harzsystem konnte im Projektverlauf erst sehr spät festgelegt und beschafft werden. Bei diesem Harzsystem handelt es sich um ein kommerziell verfügbares Drei-Komponenten-Epoxidharz. Es besteht aus einem Bisphenol-A-diglycidylether-basierten Epoxidharz (BADGE), einem amischen Härter für die Eindickung (B-stage), einem Härter aus der Gruppe der Cyanamide für die Heißhärtung, sowie mehrerer Additive zur Optimierung von Viskosität, Entlüftung und Verbesserung der Trenneigenschaften. Die untersuchten Harzsysteme und ihre Komponenten sind im Erfolgskontrollbericht detailliert aufgeführt und hier aufgrund einer angestrebten Patentierung allgemein gehalten. Eine Basis-Rezeptur und Verarbeitungshinweise sind vom Hersteller mitgeliefert worden. Für die Verwendung dieses Harzsystems in einer SMC-Formulierung, die sowohl die Anforderungen der Luftfahrt erfüllt und transluzent/einfärbbar ist musste die Rezeptur angepasst werden. Für die Erreichung der Flammfestigkeit sollte das Harzsystem zunächst mit denen vom ISC entwickelten LDHs ausgestattet werden.

Bezüglich der Harzpastenentwicklung wurden im Berichtszeitraum folgende Teilaspekte und Themenkomplexe untersucht:

Untersuchungen und Entwicklungen am 1. Harzsystem

- Untersuchung alternativer Härter aus den Gruppen der Amine, Mercaptane und Cyanamiden am 1. Harzsystem. Die Katalyse mit Diaminen, Übergangsmetallkomplexen oder Organo-Zinnsalzen wurde ebenfalls betrachtet.
- Entwicklung eines Verfahrens zur Homogenisierung und weitestgehend vollständiger Entlüftung der Multikomponenten-Harzpaste unter Verwendungen der vom Fraunhofer ISC hergestellten LDH's. Dabei wurden das Anlegen von Vakuum, Auswirkungen einzelner Komponenten auf das Entlüftungsverhalten der Mischung, das stufenweise Mischen einzelner Komponenten und die Temperaturerhöhung zur Viskositätsminderung angewandt.
- Viskositätserhöhung der Harzpaste für eine optimale Verarbeitung auf der SMC-Anlage
- Erhöhung der Viskosität des SMC-Halbzeugs im B-Zustand für einen reduzierten Harzfluss und einen optimalen Fasertransport beim Pressprozess durch Auswahl eines geeigneten Härters und dessen Dosierung für den B-Zustand.

Untersuchungen und Entwicklungen am 2. Harzsystem

- Zugabe geeigneter Additive zur Entlüftung der Harzpaste und verbesserten Benetzung der Glasfasern.
- Optimierung der Verarbeitungsschritte zur Herstellung der Harzpaste mit den Erkenntnissen aus den Versuchen mit der 1. Harzpaste
- Mittels begleitender DSC-Messungen zu Härteversuchen bei verschiedenen Temperaturen konnte die Härtung optimiert und die durch den verwendeten Härter verursachte Gelbfärbung reduziert werden.
- Zugabe geeigneter Flammschutzmittel, um die in der Luftfahrt erforderliche Brandfestigkeit zu erreichen
- Cone-Kalorimeter-Messungen an im Labormaßstab herstellten Pressmassen, die in einem kleinen Tauchkantenwerkzeug hergestellt wurden
- Cone-Kalorimeter-Messungen an den vom IVM hergestellten und verpressten SMC-Formulierungen

Im Folgenden werden die durchgeführten Arbeiten detaillierter ausgeführt.

Untersuchung alternativer Härter am 1. Harzsystem

Ein Harzhersteller konnte als Unterstützer für das Projekt gewonnen werden und hat beratend bei der Auswahl und Verarbeitung unterstützt. Zu Beginn des Projekts wurden am 1. Harzsystem neben den mitgelieferten anhydridischen Härtern eine Vielzahl alternative Härter untersucht um die Eindickung (B-stage) und anschließende Härtung zu erzielen. Begleitend wurden Viskositätsmessungen, Brechungsindex-Bestimmungen, DSC-Messungen und potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung des Epoxy-Equivalents (EEW) durchgeführt.

Im Projektverlauf konnte für das 1. Harzsystem keine Formulierung gefunden werden, die die gewünschte Eindickung (B-stage) zeigt – ohne dabei vollständig zu härten, thermisch gehärtet werden kann und im ausgehärteten Zustand transluzent und farblos ist, obwohl verschiedene chemische Ansätze betrachtet und untersucht worden sind. Der Ansatz musste daher verworfen werden.

Entwicklung eines Verfahrens zur Homogenisierung der Multikomponenten-Harzpaste

Untersuchungen verschiedener Rezepturen im Labormaßstab erfolgte meist nach folgender Prozedur: Alle Komponenten in ein geeignetes Gefäß einwiegen, anschließend händische Homogenisierung mittels Rührspatel, Überführen der Harzpaste in eine Form zur Aushärtung. Bei den dünnflüssigen, hochviskosen und pulverförmigen Bestandteilen zeigte sich schnell, dass bei der händischen Homogenisierung viel Luft eingetragen wird. In mehreren Iterationen konnte ein Verfahren erarbeitet werden, bei dem für eine weitestgehend blasenfreie Harzpaste die Komponenten stufenweise zugegeben und vermischt werden und ein Speedmixer zur Homogenisierung eingesetzt wird. Zudem werden die Mischungen mittels Vakuums entlüftet und vorher, um die Viskosität etwas herabzusetzen, auf 40 °C oder bis zu kurzfristig 80 °C erwärmt. Zur Entlüftung der Harzpaste im Exsikkator wurde das Vakuum händisch eingestellt und so geregelt, dass ein Überlaufen der Paste im Mischbehälter verhindert werden konnte und so lange gehalten, bis ein Kollabieren des Schaums erreicht wurde. Die Optimierung der Homogenisierung war über den gesamten Berichtszeitraum hinweg ein stetiger Prozess, bei dem sich zeigte, dass Additive zur Entlüftung und besseren Benetzung der Glasfasern notwendig sind, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird. In einem letzten Entwicklungsschritt konnte die Entlüftung unter Vakuum mit dem Mischprozess im Speedmixer kombiniert werden.

Zugabe geeigneter Additive zur Entlüftung der Harzpaste und verbesserten Benetzung der Glasfasern

Für ein transluzentes Bauteil, wie es im Vorhaben angestrebt wird, ist es zwingend notwendig, dass die Matrix im Bauteil keinerlei Luftblasen enthält und dass die Fasern vollständig vereinzelt vorliegen und mit Harz benetzt sind. Das 2. Harzsystem enthält überwiegend eine viskose Harzkomponente. Einer der Härter, sowie die LDH-Partikel liegen als feines Pulver vor. Eine blasenfreie Homogenisierung dieser Komponenten ist herausfordernd. Ebenso müssen im SMC-Herstellungsprozess die Glasfasern, welche als Rowing mit 2400 tex vorliegen, aufgerieselt werden, vollständig mit Harz benetzt und vereinzelt werden. Das Anpassen und Mischen der komplexen Rezeptur, mit dem Ziel ein blasenfreies Bauteil erhalten zu können, stellt somit einen weiteren wichtigen Entwicklungsschritt dar. Unter den am Markt verfügbaren Additiven konnten ein Entlüfter für transparente Systeme und Additiv für eine bessere Benetzung der Glasfasern ermittelt werden. Die Zugabe der Additive allein reicht jedoch nicht aus, auch eine Anpassung des Mischverfahrens war notwendig. Ausgehend vom händischen Vermischen konnte ein Verfahren, siehe Tabelle 1, gefunden werden mit dem im Labormaßstab weitestgehend blasenfreie Probekörper hergestellt werden konnten. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden mit den Projektpartnern ausgetauscht, sodass auch ein geeignetes Verfahren zur Herstellung der Harzpaste im Technikumsmaßstab am IVW entwickelt werden konnte.

Tabelle 1: Herstellungsprozess der Harzpaste im Labormaßstab

Prozessschritt		Komponente Paramter
1	Einwaage Komponenten	dünnflüssiger, aminischer Härter (für B-stage)
		pulverförmiger Härter (für Heißhärtung)
		Flammschutzmittel (LDH bzw. ATH)
		flüssiges phosphorhaltiges Flammschutzmittel
		Additiv A zur besseren Entlüftung der Harzpaste
		Additiv B zur besseren Benetzung der Glasfaser
2	Homogenisierung im Speedmixer	1min 800 U/min + 2min 2000 U/min
3	Entlüften im Vakuum	im Exiskator, Druck und Dauer manuell bis Blasenentwicklung geregelt
4	Einwaage Komponenten	Zähflüssiges Epoxydharz (BADGE)
5	Homogenisierung im Speedmixer	1min 800 U/min + 2min 2000 U/min
6	Erwärmen zur Viskositätserniedrigung	für 10min @ 70°C
7	Entlüften im Vakuum	im Exiskator, Druck und Dauer manuell bis Blasenentwicklung geregelt
8	Einwaage Komponenten	internes Trennmittel
9	Homogenisierung im Speedmixer	1min 800 U/min + 2min 2000 U/min

Der Projektpartner IVW hat mit einem Hersteller von Glasfasern zwei geeignete Glasfasertypen identifiziert und dem Fraunhofer IAP zur Verfügung gestellt. Die beiden Fasertypen wurden hinsichtlich ihrer Benetzung mit Harzpaste und der Entlüftung untersucht. Um die Entlüftung optimal erkennen zu können wurden diese Versuche mit einer Harzpaste durchgeführt, die keine LDH-Partikel enthält. Bei den Versuchen im Labormaßstab, bei denen nach dem Überschichten mit Harzpaste keine mechanisches Walk- bzw. Konsolidierungsarbeit, wie sie in den SMC-Anlage stattfindet, erbracht wurde, zeigt sich dass eine zusätzliche Entlüftung mittels Vakuum vorteilhaft ist, um die zwischen den Fasern haftenden Luftbläschen zu entfernen (Abbildung 4).

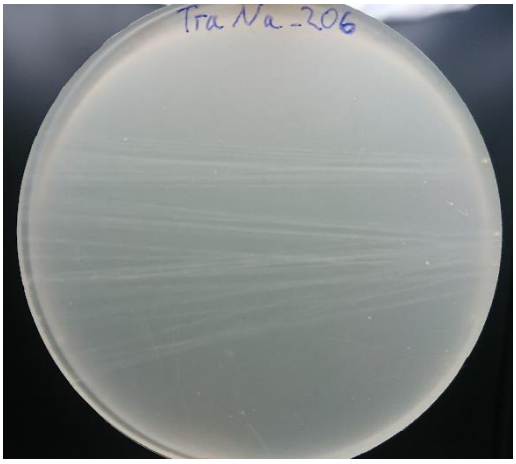

Abbildung 4: einzelne Rowings eines untersuchten Fasertyps in Harz eingebettet

Optimierung der Härtung und Untersuchung der Verfärbung

Ausgehend von den Herstellerinformationen wurde die Härtung bei 140 °C untersucht. Mit Hilfe mechanischer (DMA) und thermischer (DSC) Analysen konnte der Grad der Durchhärtung vergleichend bestimmt werden und durch Variation der Härtetemperatur und Härtezeit die Härtung optimiert werden. Eine höhere Härtungstemperatur erwies sich hinsichtlich der erreichbaren T_G als vorteilhaft, hat jedoch eine verstärkte Gelbfärbung der Probekörper hervorgerufen (Abbildung 5).

Abbildung 5: Reinharzplatten bei 120°C, 130°C und 140°C gehärtet

Die für Reinharzplatten ermittelten Härteparameter sind nicht eins zu eins auf mit Glasfasern gefüllte SMC-Halbzeuge, die im Tauchkantenwerkzeug verpresst werden, anwendbar. Daher mussten auch Versuche mit händisch im Labormaßstab hergestellten Halbzeugen durchgeführt werden. Die Halbzeuge wurden in einem 110 mm x 110 mm großen Tauchkantenwerkzeug, dass somit geeignet ist, um Probekörper für Branduntersuchungen zu erhalten, verpresst. Hierbei konnten erste hilfreiche Erkenntnisse für das Fließverhalten des Halbzeugs ermittelt werden. Die Gelbfärbung in Abhängigkeit der Presstemperatur wurde auch hier festgestellt.

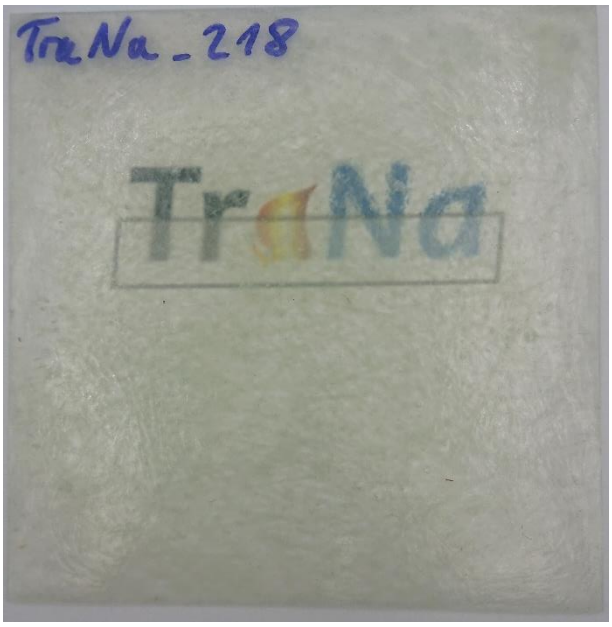

Abbildung 6: Im Labormaßstab hergestellte SMC-Platte

Viskositätserhöhung der Harzpaste für eine optimale Verarbeitung auf der SMC-Anlage

Das 2. Harzsystem ist vom Hersteller prinzipiell für SMC-Anwendungen vorgesehen. Für das Erreichen des B-Zustandes wird ein aminischer Härter eingesetzt. Die im B-Zustand erreichte Vernetzungsdichte hat maßgeblich Einfluss auf die Handhabbarkeit (Klebrigkeit) des SMC-Halbzeugs, den Fasertransport und die Fließfähigkeit im Pressprozess. Mit der Ausgangsrezeptur vom Hersteller wird eine zu geringe Vernetzungsdichte im Halbzeug erreicht. Unter verschiedenen Lagerbedingungen (Temperatur, Zeit), einer Variation des Amingehaltes und mit begleitenden DSC-Messungen (Abbildung 7) zur Verfolgung der Vernetzungsreaktion wurde eine geeigneter Aminanteil für die Rezeptur erarbeitet.

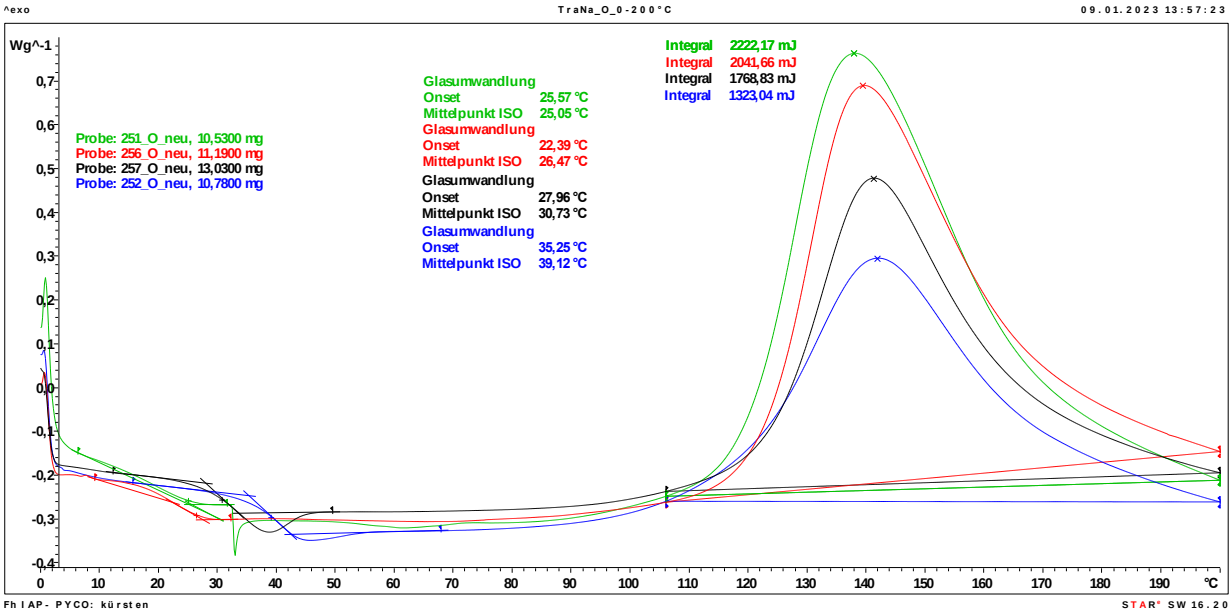

Abbildung 7: DSC-Untersuchungen zur Einstellung des Härtergehalts)

Mit der angepassten Rezeptur konnten bei einem Projekttreffen im Januar 2023 am IVW erfolgreich SMC-Platten mit einem guten Fasertransport und geringen Harzfluss hergestellt werden.

2.1.7 AP 2.4: Flammschutz

Zu Beginn wurden auch am Fraunhofer IAP SMC-Massen händisch hergestellt, in einem Werkzeug verpresst und brandtechnisch untersucht, um einen Vergleich verschiedener LDH-Typen zu erhalten. Die verschiedenen LDH-Typen des Fraunhofer ISC waren nur in geringen Mengen verfügbar, so dass eine Verarbeitung auf der SMC-Anlage des IVW nicht möglich war. Das händische Verfahren erwies sich jedoch als ungeeignet. Die hergestellten Platten enthielten sehr viel Luft. Entsprechend konnten nur bedingt aussagekräftige Brandwerte ermittelt werden. In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss des LDH-Gehalts auf das Brandverhalten untersucht. Vergleichend konnte hier festgestellt werden, dass eine Erhöhung des LDH-Gehalts zwischen 10 % und 20 % zu einer geringeren Wärmeemission (Abbildung 8) und Herabsetzung des Maximalwerts der mittleren Wärmefreisetzungsrate (Maximum of Average Rate of Heat Emission – MAHRE) führt.

Tabelle 2: Übersicht Cone-Kalorimeter-Werte

	SMC 10% LDH	SMC 15% LDH	SMC 20% LDH
Entzündungszeit (sec)	47	68	45
Verlöschen (sec)	303	316	279
HRR_{peak} (kW/m²)	640	530	490
THRR (MJ/m²)	65,6	60,8	44,7
MAHRE (kW/m²)	269,8	233,7	205,3
TSR (m²/m²)	2670	2470	1610
Masseverlust (%)	60,2	64,1	56,6

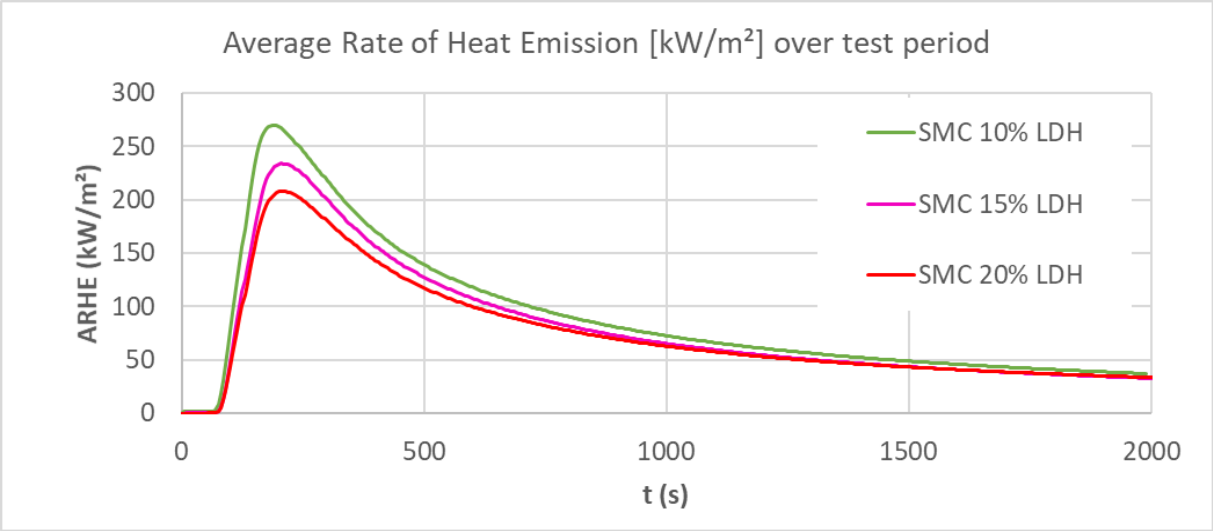

Abbildung 8: Cone-Kalorimeter - mittlere Wärmeemission von SMC-Platten mit verschiedenen LDH-Gehalten

Mit den LDH-Partikeln allein ließ sich kein ausreichender Flammschutz bei gleichzeitiger Beibehaltung der Transparenz erzielen. Ein weiteres phosphorhaltiges, flüssiges Flammschutzmittel, wurde in die Untersuchungen mit einbezogen. Mit dem Flammschutzmittel konnten klare, jedoch leicht gelblich verfärbte Reinharzprobekörper hergestellt werden. Aufgrund eines Gerätedefekts stand das Cone-Kalorimeter am Fraunhofer IAP mehrere Monate nicht zur Verfügung. Um dennoch einen Projektfortschritt erzielen zu können und die Wirkung des neuen Flammschutzmittels bewerten zu können, wurde alternativ auf eine UL94-V Branduntersuchung zurückgegriffen. Dafür wurden 2,5 mm dicke Reinharzplatten ohne Glasfasern angefertigt. Sie enthalten LDH-CO_3 (Mg-AL 2:1) und das flüssige phosphorhaltige Flammschutzmittel (Tabelle 3).

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Tabelle 3: Nach UL94-V untersuchte Reinharzformulierungen

			flüssiges P-haltiges Flammschutzmittel	
Nr.	Harzmischung	LDH [%]	bzgl. 100T EP-Harz	bzgl. Harzmischung
3	100	0	7,5	5,81
1	85	15	7,5	5,81
2	80	20	7,5	5,81
4	75	25	7,5	5,81
5	75	25	10	7,60
6	75	25	15	10,99
7	75	25	0	0,00
8	70	30	7,5	5,81

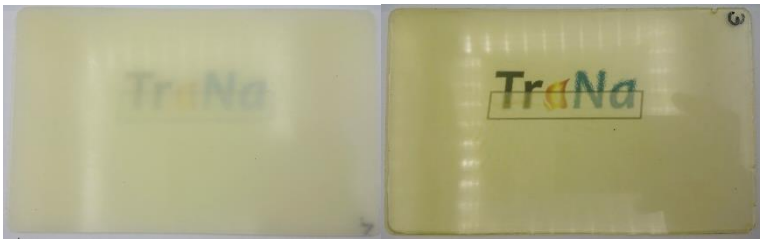

Abbildung 9: Platte 1 (links), Platte 3 (rechts)

Mit zunehmendem LDH-Anteil war eine Verlangsamung der Brandgeschwindigkeit zu beobachten. Platte 8, welche mit 30% die insgesamt höchste Konzentration an LDH enthielt, ist am langsamsten, mit relativ kleiner Flammenentwicklung verbrannt. Keine der untersuchten Materialien ist nach dem 1. bzw. dem 2. Beflammen von selbst verlöscht. Lediglich ein Probekörper der Platte 8 ist von selbst verlöscht, hat jedoch so lange gebrannt, dass eine V1-Klassifizierung nach UL94 (Abbildung 10) nicht erreicht wurde. Bei dem Material der Platte 3 ist zudem brennendes Material abgetropft. Somit hat sich auch hier gezeigt, dass eine Erhöhung der LDH-Konzentration das Brandverhalten positiv beeinflusst. Die Branduntersuchung nach UL94 haben die untersuchten Materialien nicht bestanden. Angemerkt sei an dieser Stelle jedoch, dass die untersuchten Reinharzplatten keine Glasfasern enthielten, die sich ebenfalls positiv auf die Brandfestigkeit des Werkstoffs auswirken würden.

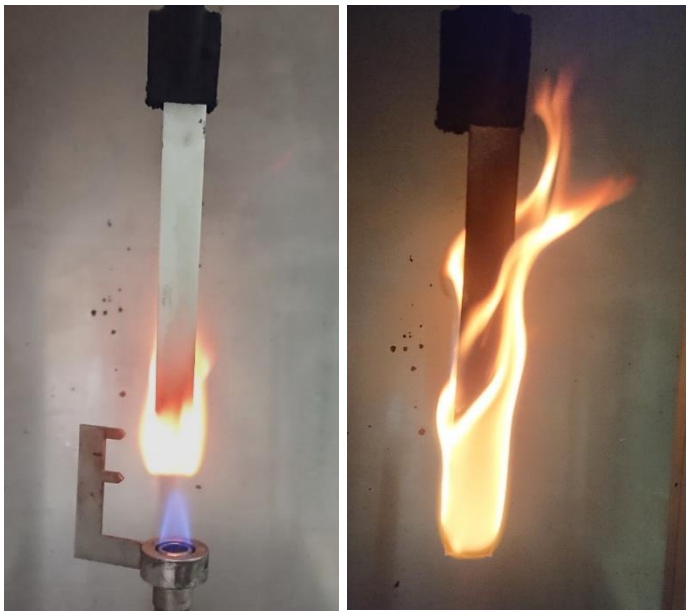

Abbildung 10: Branduntersuchung nach UL94-V zu Beginn (links) und gegen Ende (rechts) des Tests

Mit den am Fraunhofer IAP entwickelten Formulierungen wurden im weiteren Projektverlauf am IVW, als ausreichende Mengen an LDH-Partikeln zur Verfügung standen, auf der SMC-Anlage Halbzeuge hergestellt und im Heißpressverfahren zu Platten verarbeitet, mit denen wiederum Branduntersuchungen am Fraunhofer IAP durchgeführt werden konnten.

Mit den entwickelten und hergestellten LDHs, die weitestgehend auf eine Kompatibilität mit dem 1. Harzsystem hin optimiert wurden, zeigte sich, dass mit dem 2. Harzsystem keine ausreichende Kompatibilität und Flammfestigkeit in Kombination mit den Rahmenbedingungen (Transparenz und Verarbeitbarkeit) realisiert werden konnte. Demzufolge wurde der Fokus auf die Einfärbbarkeit gelegt und am IVW einige ATH-Typen hinsichtlich ihr Verarbeitbarkeit untersucht und Platten aus SMC-Formulierungen gepresst, die wiederum am Fraunhofer IAP auf die Brandfestigkeit untersucht wurden. Es wurden mehrere Reihen mit unterschiedlichen ATH-Gehalten untersucht, untereinander und in Bezug auf ein Referenzmaterial, dass bereits über eine Luftfahrtzulassung verfügt, verglichen. Auch die Dosierung des flüssigen phosphorhaltigen Flammschutzmittels (liq. P-FR) und seine brandhemmende Wirkung wurden mittels Cone-Messungen untersucht. Aufgrund der Gelbfärbung, die dieses Flammschutzmittel verursacht, ist kompromissbedingt (möglichst geringe Eigenfärbung des Materials) eine Konzentration bis max. 15% möglich.

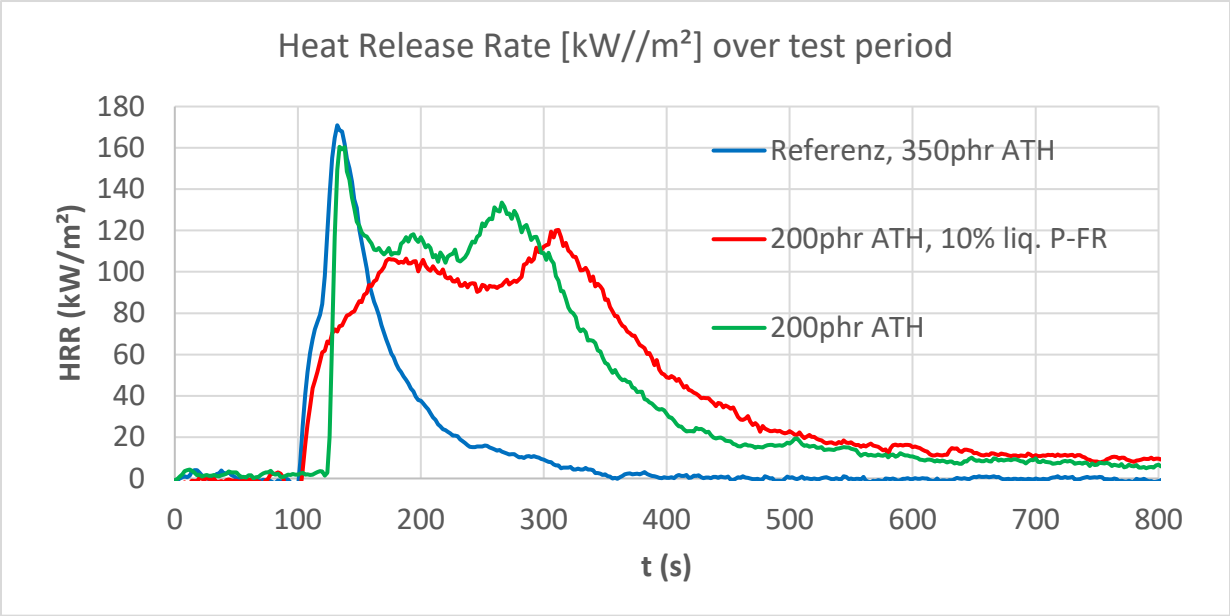

Abbildung 11 : Cone-Kalorimeter - Wärmeemission von SMC-Platten im Vergleich zur Referenz

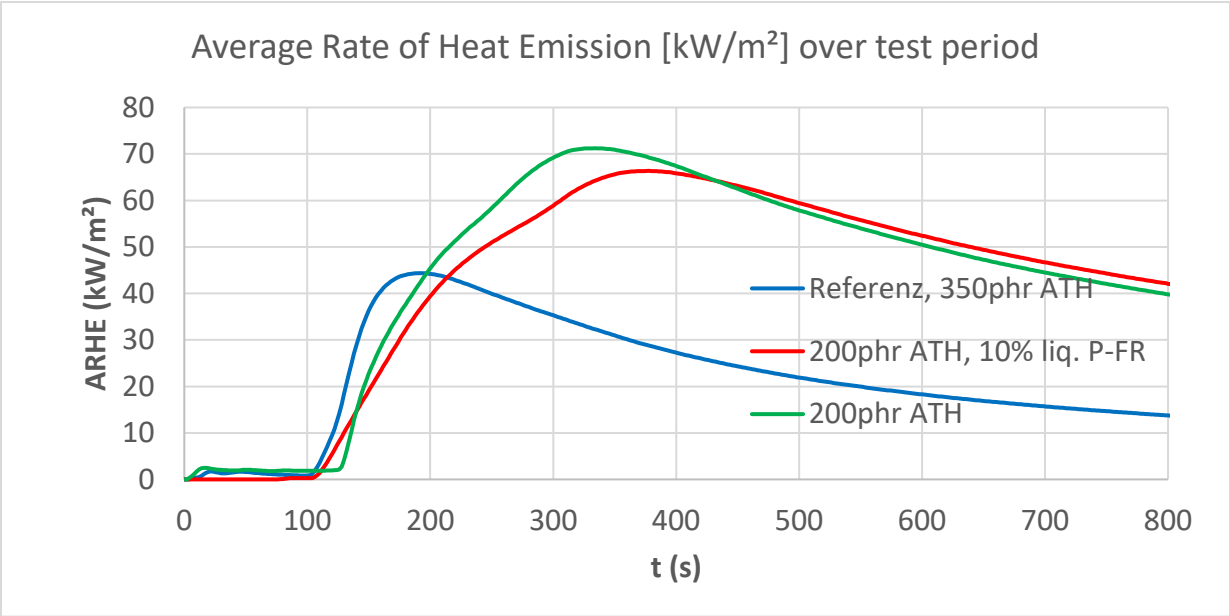

Abbildung 12 Cone-Kalorimeter - mittlere Wärmeemission von SMC-Platten im Vergleich zur Referenz

Tabelle 4 Cone-Kalorimeter - Übersicht Kennwerte von SMC-Platten im Vergleich zur Referenz

Zusammen-setzung	Masse (g)	$t_{Entzündung}$ (s)	$t_{Verlöschen}$ (s)	HRR_{peak} (kW/m²) (1./2.)	THR (MJ/m²)	MARHE (kW/m²)	Ext_{max} (m^{-1})	TSR (m²/m²)	Masse-verlust (%)
200phr ATH	48,18	119	499	161 / 133	28,9	71,2	2,1	810	40,9
200phr ATH, 10% liq. P-FR	52,74	89	435	106 / 120	27,9	66,3	2,9	640	35
Referenz, 350phr ATH	32,21	95	228	171 / -	9,6	44,4	2	250	33,5

Beispielhaft ist der Verlauf der Wärmefreisetzungsrate (HRR) und die mittlere Wärmefreisetzung in Abbildung 11 und Abbildung 12 von drei Messungen dargestellt und zugehörige Kennwerte in Tabelle 4 aufgeführt. Es lässt sich erkennen, dass mit einem geringeren ATH-Anteil (200 phr

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

vs. 350 phr) gegenüber der Referenz ein etwas geringerer Wert für den HRR_{peak} von 161 kW/m² im Vergleich zur Referenz erreicht wird. Wird das Material zusätzlich mit dem p-haltigen Flammschutzmittel ausgestattet lassen sich HRR_{peak} deutlich und MAHRE geringfügig reduzieren. Der Verlauf der mittleren Wärmefreisetzung und der MAHRE liegen jedoch deutlich höher als die Referenz. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Probe des verbrannten Referenzmaterials deutlich leichter (32 g vs. 48-52 g) ist und somit in Summe deutlich weniger Wärme freisetzt.

2.1.8 AP 2.5: Einfärbung

Um die Einfärbbarkeit und die geforderten RAL-Farbtöne RAL-Farbtöne der Demonstratoren (Lichtgrau → Servierwagen, Basaltgrau → SU3, rot → SFS/jetlite Demonstrator) gewährleisten zu können, ist es zwingend notwendig eine Harzformulierung zu haben, die nach dem Aushärten möglichst wenig Eigenfärbung aufweist. Die am Fraunhofer IAP durchgeführten Untersuchungen zielten darauf ab, Ursachen und Parameter für den Grad der Eigenfärbung herauszuarbeiten. Durch eine gezielte Auswahl von Härter, Additiven und Prozessparametern konnte die Eigenfärbung minimiert werden. Einige der verfolgten Ansätze zur Härtung mussten aufgrund sehr starker Eigenfärbung verworfen werden.

Die Gelbfärbung, die vom flüssigen phosphorhaltigen Flammschutzmittel hervorgerufen wurde, wurde bei einem Gehalt von bis zu 10% als akzeptabel eingestuft. Der Einsatz von blauen, transparenten Farbstoffen zur Gegensteuerung wurde diskutiert, stellte sich jedoch als nicht erforderlich heraus.

2.2 Arbeitspaket 3 – Anlagenentwicklung

Die Fraunhofer Institute ISC und IAP unterstützten im Rahmen des AP 3 die Partner CT, IVW, und S&H mit entsprechenden Werkstoffparametern und Materialmustern für die Anlagenerprobung. Im Wesentlichen wurden Rezepturen und Material für die Auslegung der Anlagentechnik bereitgestellt. Die Anlagenentwicklung wurde durch die Partner IVW und Schmidt & Heinzman abgeschlossen. An dieser Stelle sei daher auf die Schlussberichte der Projektpartner IVW sowie Schmidt & Heinzmann verwiesen.

2.3 Arbeitspaket 4 – SMC-Entwicklung und -fertigung

Im Rahmen von Arbeitspaket 4 war das Fraunhofer IAP an den Arbeitspaketen *AP4.1 Fertigungsparameter und Muster* und an dem Arbeitspaket *AP4.4 Fertigung und Evaluierung von Testkörpern* beteiligt. Am AP4.4 war das Fraunhofer ISC ebenfalls beteiligt.

Die Entwicklung der Harzpaste wurde im Rahmen des Arbeitspakets 2 durchgeführt. Ausgehend von diesen Rezepturen wurden durch den Partner IVW entsprechende SMCs entwickelt und auf der SMC-Anlage hergestellt und mittels Pressversuchen evaluiert. Hierdurch erfolgte eine weitere iterative Anpassung der Harzpastenformulierung. Ebenfalls die labortechnischen Untersuchungen und Entwicklungen zur Entlüftung der Harzpaste wurden durch das IVW aufgegriffen und zu einem technischen Verfahren weiterentwickelt. Die durch das IVW hergestellten Werk-

stoffe wurden gemeinsam mit den weiteren Projektpartnern charakterisiert. Besondere Herausforderung stellt die Brandfestigkeit der erhaltenen Werkstoffe dar, woraus eine weitere Anpassung der Rezeptur erforderlich wurde. Erst unter der Verwendung von ATH konnte die geforderte Brandfestigkeit, unter Beibehaltung der Transluzenz und Verarbeitbarkeit, erreicht werden. Das Fraunhofer IAP führte die Brandtechnischen Untersuchungen mittels Cone Kalorimeter und UL94-Test durch. Aus den Ergebnissen wurden hinsichtlich des Gehalts und Art des Flammschutzmittels neue Formulierungen und Versuchsreihen abgeleitet, welche mit den Projektpartnern diskutiert und vom IVW bei der Herstellung weiterer SMC-Bauteile angewandt wurden. Mit diesem iterativen Prozess konnte die finale Formulierung der flammgeschützte Harzpaste ermittelt werden. Die Evaluierung der Testkörper hinsichtlich Transluzenz und Farbwerte wurde vom Fraunhofer ISC durchgeführt.

2.4 Arbeitspaket 5 – SMC-Verarbeitung und Demonstrator

2.4.1 AP 5.4: Validierung Lastenheft

Abbildung 13 Vollständig zusammengesetzte SU3-Box mit Rahmen und Kleinteilen aus verschiedenen Perspektiven

Der Vergleich zum in Arbeitspaket 1 definierten Lastenheft zeigt, dass die meisten der avisierten Parameter erfüllt werden konnten:

- *Transluzenz* → bedingt erfüllt (Messergebnisse vgl. auch Bericht IVW)
- Homogene Einfärbbarkeit → erfüllt (vgl Bericht IVW)
- *Hohe Oberflächengüte* → erfüllt / stark abhängig von Fertigungsparametern und Werkzeugen (vgl. Bericht CTEC)
- *Gute Verarbeitbarkeit auf gängigen Anlagen und Werkzeugen* → erfüllt (vgl. Bericht CTEC)
- *Flammschutz: min. UL94 V-0* → erfüllt (vgl. Bericht CTEC)
- *Dichte: < 1,93 g/cm³* → 1,8 g/cm³ (vgl. Bericht CTEC)
- *Biegemodul > 9 GPa* → 17 GPa (vgl. Bericht CTEC)
- *Biegefestigkeit > 150 MPa* → 260 MPa (vgl. Bericht CTEC)
- *Elastizitätsmodul > 7 GPa* → 16 GPa (vgl. Bericht CTEC)
- *Zugfestigkeit > 80 MPa* → 120 MPa (vgl. Bericht CTEC)
- *Schlagzähigkeit > 60 kJ/m²* → 90 kJ/m² (vgl. Bericht CTEC)
- *Vorteilhafte CO_2-Bilanz im Demonstratorbauteil* → erfüllt (vgl. Bericht CTEC)

Lediglich bei der Transluzenz müssen Abstriche in Kauf genommen werden. Eine homogene Einfärbbarkeit bei guter Oberflächengüte ist jedoch gegeben. Bei Betrachtung der o.g. mechanischen Eigenschaften fällt auf, dass die Anforderungen im Lastenheft – welche sich an den Kenndaten von state-of-the-art Materialien wie z.B. Polynt HUP63 orientieren – teilweise signifikant überschritten werden konnten. So konnte die Dichte bspw. um 7 % reduziert werden bei gleichzeitig nahezu verdoppelter Steifigkeit (sowohl Biege- als auch Zugsteifigkeit) und einer Verbesserung der Biegefestigkeit von ca. 70 % (Zugfestigkeit 33 %). Somit resultieren zusätzliche Leichtbaupotenziale. Die für die Luftfahrt geforderte Brandfestigkeit UL94-V0 konnte mit einem niedrigen Anteil vom ATH gegenüber dem Referenzmaterial aufrechterhalten werden, was sich positiv auf die Verarbeitungseigenschaften und Oberflächengüte der erhaltene Bauteile auswirkt.

2.4.2 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der entwickelten Harzpastenformulierung konnte gezeigt werden, dass die Herstellung von flammgeschützten, transluzenten bzw. einfärbbaren SMC-Bauteilen auf Basis eines Epoxidharzes möglich ist und das entwickelte Material wie standardmäßiges SMC-Material, die meist aus ungesättigten Polyesterharzen bestehen, verarbeitet werden kann. Mit den nanoscaligen LDH konnte gezeigt werden, dass prinzipiell transluzente Formulierungen mit erhöhtem Füllstoffgehalt bei guter Dispergierbarkeit möglich sind. Auch erfüllen die LDH eine flammschützende Funktion. Die hohen Anforderungen an den Flammschutz aus der Luftfahrt bei gleichzeitiger Transluzenz und Verarbeitbarkeit weiterhin erfüllen zu können, war hingegen mit dem verwendeten Epoxydharzsystem nicht möglich.

Mit der Fertigung einer SU3-Box durch CTEC konnte gezeigt werden, dass das neu entwickelte SMC-Material wie ein standardmäßiges SMC-Material verarbeitet werden kann. Lediglich eine geringe Menge an Lufteinschlüssen haben einen negativen Einfluss auf die Ästhetik.

Durch weitere Optimierung der Harzpastenfomulierung sollte es möglich sein, mit einer besseren Benetzung des Fasermaterials und der Füllstoffe die Lufteinschlüsse reduzieren und die Transparenz erhöhen zu können.

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

3 Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Für die im Rahmen des Teilvorhabens seitens der Fraunhofer Institute IAP und ISC durchgeführten Entwicklungsarbeiten wurden die entstandenen Kosten entsprechend des zahlenmäßigen Nachweises abgerufen. Die Gesamtförderung belief sich auf ca. 500.000€. Ein Großteil der Kosten entfiel dabei auf personal, aufgrund der dargestellten aufwendigen Entwicklungsarbeiten. Infolge der Corona-Pandemie wurden die Reisekosten nicht in vollem Umfang ausgeschöpft. Durch zur Verfügung gestellte kostenlose Materialmuster verringerte sich zudem der Betrag für Materialkosten. Die genaue Kostenaufstellung kann dem eigereichten zahlenmäßigen Nachweis von Fraunhofer entnommen werden.

4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die vorgesehenen Arbeiten im Rahmen des Gesamtvorhabens TraNa waren im genannten Umfang erforderlich, weil dadurch ein essenzieller Beitrag zu einer innovativen Materialentwicklung im SMC-Bereich geleistet wurde. Die Ergebnisse zur Materialentwicklung stellen hierbei die Grundlage für alle anschließenden Arbeiten zur Bauteilentwicklung, Charakterisierung und finalen Testung dar. Bis dato war keine duromere Pressmasse bekannt, welche die optischen Eigenschaften (Transluzenz und dadurch optimale Einfärbbarkeit) mit Flammschutzeigenschaften und hoch-wertigen mechanischen Eigenschaften kombiniert. Weiterhin dient das Vorhaben der Erweiterung von Wissen und Kompetenzen im Feld der faserverstärkten Komposite im Bereich Komposit-Matrices sowie deren Verarbeitung und dem Flammschutz.

Dabei wurden vom Fraunhofer IAP Formulierungsversuche für eine transluzente, epoxidharzbasierte Harzpaste zur Herstellung transluzenter, flammgeschützter SMC-Materialien unternommen. Ein wesentlicher Bestandteil waren die brandtechnische Charakterisierung und Bewertung der vom Projektpartner IVW hergestellten SMC-Platten. Vom Fraunhofer ISC wurden Modifikationen an LDH zur Steigerung der Kompatibilität (Dispergierbarkeit, Entlüftung, Transluzenz und Herabsenken der Viskosität) mit dem verwendeten Epoxidharzsystem unternommen. Die gezeigten Arbeiten wurden dabei kontinuierlich über die gesamte Projektlaufzeit durchgeführt und entsprechende Zwischenergebnisse wurden regelmäßig mindestens im Abstand von 1 Monat mit allen Projektpartnern diskutiert. Somit konnten die Fördermittel aufgewendet werden, um effektiv an der Entwicklung eines neuen transluzenten/einfärbbaren, flammgeschützten SMC-Materials über die gesamte Projektlaufzeit hinweg zu arbeiten.

5 Verwertbarkeit des Ergebnisses

Innerhalb der Projektlaufzeit konnte das große Potenzial eines flammgeschützten, transluzenten SMC-Materials aufgezeigt werden und bildet die Grundlage für eine Vermarktung des Materials im Bereich Mobilität und flammgeschützter Composite.

Zusätzlich werden die gewonnenen wissenschaftlichen Ergebnisse mittelfristig hinsichtlich der Übertragbarkeit auf weitere Anwendungen geprüft, um eine Verwertung der Ergebnisse zu ermöglichen.

Weiterhin dienen die Projektergebnisse der Akquise weiterer Partner und Projekte. Dafür wurden die Ergebnisse bereits auf Messen und Konferenzen vorgestellt und sollen noch in Peer-Reviewed Journalen veröffentlicht werden, um die Sichtbarkeit des Fraunhofer IAP mit dem Know-how im Bereich funktionaler Matrixmaterialien für Faserverbundkunststoffe und entsprechenden Halbzeugen zu erhöhen. Die bei diesem Projekt gewonnenen Erkenntnisse aus dem AP2.1 Nanopartiokelsythese und -Optimierung werden vom Fraunhofer ISC im Anschluss in folgenden Projekten verwertet:

Flammschutz von LDH in elektronischen Bauteilen: **CircEl-Paper**-HORIZON-CL4-2021-DIGITAL-EMERGING

LDH als Li-Ionen Adsorber: **ReUse**-HORIZON-CL5-2023-D2-01-02 New processes for upcoming recycling fees

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.

7 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

In Zusammenarbeit erfolgte 2022 mit den Projektpartnern die Veröffentlichung eines Fachartikels und die Präsentation der bis dato aktuellen Projektergebnisse im Rahmen der SAMPE Europe Conference 2022 in Hamburg mit dem Titel „INNOVATIVE TRANSLUCENT EPOXY-SMC FOR APPLICATIONS WITH FLAME RETARDANT PROPERTIES“ [18]. Eine weitere Veröffentlichung fand im Rahmen der SAMPE US Konferenz 2023 mit dem Titel “DEVELOPMENT OF TRANSLUCENT AND FLAME RETARDANT EPOXY-SMC FOR AIRCRAFT CABIN APPLICATIONS” [19]. Ein SU3-Panel aus dem basaltgrau eingefärbten TraNa-SMC sowie einzelne Proben wurde auf der JEC World 2024 in Paris ausgestellt. Die Vorstellung der Projektergebnisse erfolgte auch auf der ILA 2024 in Berlin. Kurzfristig sind weitere insbesondere bilaterale Vorstellungen des Projektergebnisses bei potenziellen zukünftigen Kunden und Materialherstellern geplant.

8 Literatur

[1] FETTE, M.; WULFSBERG, J; HERRMANN, A.; STOESS, N.; RADEMACKER, T.; WITTE, T.: Hybride Faserverbundwerkstoffe mit Kohlenstofffaserrezyklaten für Luftfahrtanwendungen. In: ZWF (Zeitschrift für wirtschaftlichen Fabrikbetrieb), Jahrg. 109 (2014) Nr. 9, Carl Hanser, München, S. 663 – 668, 2014.

[2] STOESS, N.; FETTE, M.; SCHOKE, B.: New flame-retardant SMC for Aerospace Applications. In: Proceedings of the 15th European Meeting on Flame Retardancy and Protection of Materials (FRPM) 2015, BAM, Berlin, 2015.

[3] Offenlegungsschrift DE 199 13 994 A1, Anmelder: Menzolit-Fibron GmbH, Anmeldetag: 30.03.99.

[4] European Patent Application EP 1 816 178 A1, Anmelder: Polynt GmbH & Co. Kg, Anmeldetag: 01.02.06.

[5] European Patent Specification EP 2 046 859 B1, Anmelder: Polynt S.P.A., Bio-Composites And More GmbH, Anmeldetag: 27.07.07.

[6] United States Patent 5,104,604, Anmelder: Dexter Electronic Materials Div. of Dexter Corp., Anmeldetag: 28.09.90.

[7] Patent Abstracts of Japan, 02235919 A, Anmelder: Sumitomo Chem Co Ltd, Anmeldetag: 08.03.89.

[8] Patent Abstracts of Japan, 58191723 A, Anmelder: Dainippon Ink & Chem Inc, Anmeldetag: 04.05.82.

[9] Patent Abstracts of Japan, 2002012649 A, Anmelder: Matsushita Electric Works Ltd, Anmeldetag: 28.06.00.

[10] Korean Patent Abstracts, 1020100075790 A, Anmelder: Jeonju Machinery Research Center, Hanguk Mold Co Ltd, Anmeldetag: 26.05.10.

[11] Korean Patent Abstracts, 1020190044344 A, Anmelder: Hangukmold Kimje, Anmeldetag: 20.10.17.

[12] Offenlegungsschrift DE 10 2017 102 603 A1, Anmelder: CompriseTec GmbH, Anmeldetag: 09.02.17.

[13] https://www.sfs.com/ch/de/branchen/aircraft/light2fix

[14] https://twitter.com/airchive/status/736890546313007104/photo/3; 09.02.2023

[15] https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2021/06/PD21_N037_46.html.

[16] https://ecomat-bremen.de/wie-im-ecomat-nachhaltige-kunststoffe-fuer-die-flugzeuge-von-morgen-erforscht-werden/, abgerufen: 16.05.24

[17] https://positionreport.facc.com/news-detail-2020/innovation-neuentwicklungen-am-laufenden-band, abgerufen: 16.05.24

[18] Simon T. Kaysser, Christian A. Keun, Sebastian Steffen, Jens Kürsten, Benedikt Schug, Florian Gortner, Innovative translucent Epoxy-SMC for Applications with flame retardant Properties, SAMPE EU 2022 Conference Proceedings, ISBN/EAN: 978-90-829101-7-9

[19] Simon T. Kaysser, Christian A. Keun, Maximilian Ritschel, Sebastian Steffen, Jens Kürsten, Benedikt Schug, Florian Gortner, Development of translucent and flame retardant Epoxy-SMC for Aircraft Cabin Applications, SAMPE US 2023 Conference Proceedings, ISBN: 9781713874874

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages